

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.562

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАХЛОРОДИМЕРКУРАТА(II)
БИС(*l*-АРГИНИН)МЕДИ(II), [Cu(*l*-Arg)₂]₂Hg₂Cl₆© 2008 М. Цабель^{1*}, В.И. Павловский², А.Л. Позняк²¹Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Германия²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 5 октября 2007 г.

В кристаллах [Cu(*l*-Arg)₂]₂Hg₂Cl₆ (моноклинная сингония, $a = 10,2348(9)$, $b = 9,1386(7)$, $c = 14,8521(14)$ Å, $\beta = 97,455(11)^\circ$, пространственная группа $P2_1$) методом рентгеновской дифрактометрии найдены бесконечные цепочки, в которых атомы Cu плоско-квадратных комплексов Cu(*l*-Arg)₂²⁺ типа *транс*-[Cu(N)₂(O)₂] (*l*-Arg — цвиттер-ион аргинина, Cu—N 1,992 и 1,938(6) Å, Cu—O 1,953 и 1,967(4) Å) связаны с двумя соседними двухядерными ионами [Cl₂Hg(μ-Cl)₂HgCl₂]²⁻ посредством одного из мостиковых атомов Cl (Hg—Cl в пределах 2,34—2,78 Å). Вследствие этого координационное окружение атома Cu принимает форму удлинённого октаэдра с атомами Cl в апикальных положениях (Cu—Cl 2,961 и 3,064(3) Å).

Ключевые слова: кристаллическая структура, комплексы меди(II) с аргинином, хлормеркурат(II)-ионы.

В работе [1] опубликованы кристаллические структуры хлормеркуратов ряда комплексов меди(II), среди которых имеется комплекс [Cu(*l*-Lys)₂]²⁺ с цвиттер-ионом *l*-лизина (*l*-Lys, NH₂CH(CO₂⁻)CH₂(CH₂)₃NH₃⁺). В настоящей статье мы описываем строение кристаллов [Cu(*l*-Arg)₂]₂Hg₂Cl₆ (I), которые содержат другую двухосновную аминокислоту, а именно, цвиттер-ион *l*-аргинина (*l*-Arg, NH₂CH(CO₂⁻)CH₂(CH₂)₂NHC⁺(NH₂)₂).

Экспериментальная часть. Водный раствор аргинина гидрохлорида нагревали с избытком основного карбоната меди, фильтровали и добавляли раствор HgCl₂. Испарение смеси при комнатной температуре приводило к осаждению кристаллов I. Перекристаллизацию проводили медленным охлаждением горячего насыщенного раствора I. Состав кристаллов определен по результатам РСА.

Параметры элементарной ячейки и трехмерный набор интенсивностей отражений получены для монокристалла I размером 0,27×0,22×0,14 мм на дифрактометре STOE-IPDS (излучение MoK_α, графитовый монохроматор) при температуре 297(1) К. Кристаллы C₁₂H₂₈Cl₆CuHg₂N₈O₄ ($M = 1025,85$) моноклинные: $a = 10,2348(9)$, $b = 9,1386(7)$, $c = 14,8521(14)$ Å, $\beta = 97,455(11)^\circ$, $V = 1377,4(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,474$ г/см³, $\mu_{\text{Mo}} = 12,500$ мм⁻¹, $F(000) = 958$, пространственная группа $P2_1$. Всего зарегистрировано 21685 рефлексов (θ 2,01—26,89°, интервал индексов $-12 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 11$, $-18 \leq l \leq 18$), из них 5905 независимых рефлексов ($R_{\text{int}} = 0,0423$). Поправку на поглощение учитывали численным методом по форме кристалла ($T_{\text{min}} = 0,0885$, $T_{\text{max}} = 0,2788$).

Структура расшифрована прямым методом (SIR-97 [2]) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (SHELX-97 [3]). Атомы органического лиганда помещены

* E-mail: manfred.zabel@chemie.uni-regensburg.de

Координаты атомов ($\times 10^4$) и тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экр}}^*$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экр}}^*$
Hg(1)	6326(1)	-652(1)	3449(1)	62(1)	N(11)	3812(5)	3121(10)	3485(4)	39(2)
Hg(2)	3626(1)	-1797(1)	1513(1)	62(1)	N(12)	-613(7)	2067(10)	4847(5)	47(2)
Cu(1)	4902(1)	3789(2)	2557(1)	38(1)	N(13)	-1149(7)	1372(10)	6241(5)	52(2)
Cl(1)	5232(2)	177(3)	4658(1)	50(1)	N(14)	-2477(6)	2937(10)	5344(5)	51(2)
Cl(2)	8401(2)	-1200(5)	3021(2)	85(1)	C(1)	7601(6)	3975(9)	2954(4)	36(2)
Cl(3)	5216(2)	630(3)	1929(2)	52(1)	C(2)	7390(5)	4121(6)	1914(4)	32(2)
Cl(4)	4724(2)	-3083(3)	3047(1)	52(1)	C(3)	8343(7)	5174(11)	1561(5)	41(2)
Cl(5)	1538(2)	-1343(5)	1945(2)	76(1)	C(4)	8247(7)	5184(11)	519(5)	46(2)
Cl(6)	4753(2)	-2648(3)	324(1)	51(1)	C(5)	9305(8)	6079(11)	160(6)	54(3)
O(1)	6579(4)	3659(8)	3345(3)	42(2)	C(6)	11352(7)	5203(9)	-409(5)	34(2)
O(2)	8726(4)	4103(9)	3360(3)	52(2)	C(11)	2281(6)	3186(9)	2098(5)	38(2)
O(11)	3197(4)	3864(8)	1776(3)	44(2)	C(12)	2600(5)	2417(8)	3011(4)	37(2)
O(12)	1139(5)	3102(9)	1683(4)	51(2)	C(13)	1432(8)	2325(14)	3537(6)	57(3)
N(1)	5969(5)	4461(10)	1606(4)	37(2)	C(14)	1711(9)	1843(14)	4479(7)	70(4)
N(2)	10564(6)	5293(10)	241(5)	45(2)	C(15)	560(10)	1121(14)	4893(8)	77(4)
N(3)	12445(6)	4385(11)	-242(5)	53(2)	C(16)	-1392(7)	2100(10)	5474(5)	38(2)
N(4)	11096(7)	5914(10)	-1196(5)	48(2)					

* $U_{\text{экр}}$ определены как одна треть следа ортогонализованного тензора U_{ij} .

в соответствии с геометрией и уточнены по модели "наездника" [3]. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0,0267$, $wR_2 = 0,0647$ для 4644 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0375$, $wR_2 = 0,0676$ для всех отражений (298 уточняемых параметров), GOOF = 0,923. Абсолютный структурный параметр -0,006(9). Максимальная и минимальная остаточная электронная плотность составляют 0,787 и -0,591 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно.

Координаты и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1, некоторые длины связей и валентные углы — в табл. 2. Молекулярная графика выполнена с помощью программы PLATON [4].

Результаты и их обсуждение. В кристалле **I** присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома Hg и шесть атомов Cl, которые образуют изолированные дивалентные ионы $[\text{Cl}_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{HgCl}_2]^{2-}$ (см. рисунок). Катионной частью кристаллов являются комплексы $[\text{Cu}(l\text{-Arg})_2]^{2+}$, в которых катион Cu^{2+} связан с атомами O(1), N(1) и O(11) и N(11), расположенными примерно в вершинах квадрата (одноименные атомы в *транс*-позициях по отношению друг к другу). Эти атомы принадлежат двум кристаллографически неэквивалентным, в целом электрически нейтральным цвиттер-ионам аргинина. Атомы Cl(3) и Cl(4) дополняют координационное окружение до удлиненного октаэдра (координация 4+2). С помощью этих атомов хлора, входящих также в состав хлоромеркуратных анионов, формируются бесконечные цепочки. Таким образом, строительными блоками кристаллов являются одномерные координационные полимеры. Отдельные цепочки объединяются в трехмерный каркас водородными связями N—H...Cl и N—H...O (табл. 3).

Геометрические параметры плоско-квадратного координационного узла $[\text{Cu}(\text{N})_2(\text{O})_2]$ в структуре **I** близки к таковым для структур $[\text{Cu}(l\text{-Arg})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5] и $[\text{Cu}(l\text{-Arg})_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Отличие структуры **I** состоит в *транс*-расположении одноименных атомов N или O в координационном узле.

Т а б л и ц а 2

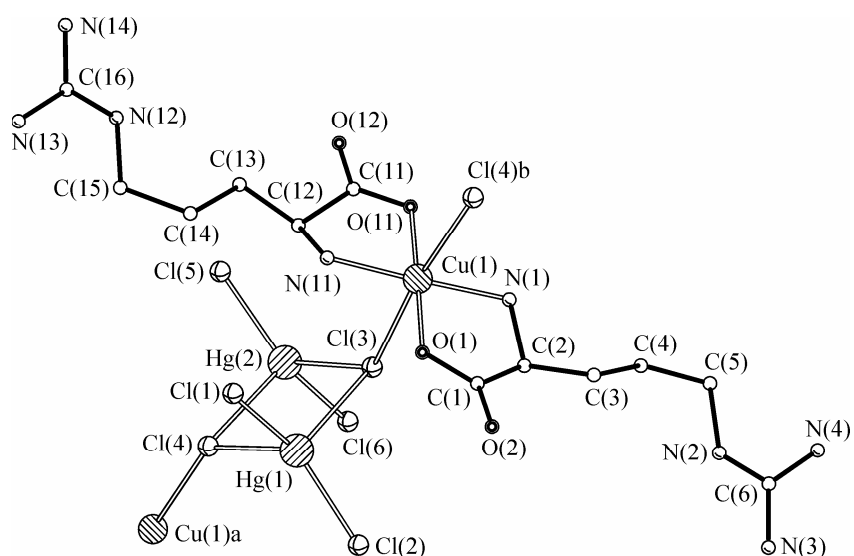
Длины связей d , Å и валентные углы ω , град.

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Hg(1)—Cl(1)	2,361(2)	Hg(2)—Cl(3)	2,772(3)	Cu(1)—O(1)	1,952(4)
Hg(1)—Cl(2)	2,348(2)	Hg(2)—Cl(4)	2,678(2)	Cu(1)—O(11)	1,967(4)
Hg(1)—Cl(3)	2,663(2)	Hg(2)—Cl(5)	2,347(2)	Cu(1)—N(1)	1,992(6)
Hg(1)—Cl(4)	2,780(3)	Hg(2)—Cl(6)	2,363(2)	Cu(1)—N(11)	1,978(6)
		Cu(1)—Cl(3)	3,064(3)	Cu(1)—Cl(4) ^b	2,961(3)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Cl(1)—Hg(1)—Cl(2)	143,99(9)	Cl(5)—Hg(2)—Cl(6)	144,35(9)	O(11)—Cu(1)—N(11)	83,4(2)
Cl(1)—Hg(1)—Cl(3)	108,14(8)	Cl(3)—Cu(1)—O(1)	90,4(2)	Cl(4) ^b —Cu(1)—O(11)	91,9(2)
Cl(1)—Hg(1)—Cl(4)	95,44(8)	Cl(3)—Cu(1)—O(11)	88,5(2)	N(1)—Cu(1)—N(11)	178,9(2)
Cl(2)—Hg(1)—Cl(3)	99,56(9)	Cl(3)—Cu(1)—N(1)	89,2(3)	Cl(4) ^b —Cu(1)—N(1)	86,2(3)
Cl(2)—Hg(1)—Cl(4)	107,49(11)	Cl(3)—Cu(1)—N(11)	90,7(3)	Cl(4) ^b —Cu(1)—N(11)	94,0(3)
Cl(3)—Hg(1)—Cl(4)	89,70(7)	Cl(3)—Cu(1)—Cl(4) ^b	175,33(7)	Hg(1)—Cl(3)—Hg(2)	90,60(8)
Cl(3)—Hg(2)—Cl(4)	89,56(7)	O(1)—Cu(1)—O(11)	178,4(3)	Hg(1)—Cl(3)—Cu(1)	101,90(8)
Cl(3)—Hg(2)—Cl(5)	109,07(11)	O(1)—Cu(1)—N(1)	85,6(2)	Hg(2)—Cl(3)—Cu(1)	137,71(8)
Cl(3)—Hg(2)—Cl(6)	95,78(8)	O(1)—Cu(1)—N(11)	95,5(2)	Hg(1)—Cl(4)—Hg(2)	90,14(8)
Cl(4)—Hg(2)—Cl(5)	98,13(9)	Cl(4) ^b —Cu(1)—O(1)	89,4(2)	Hg(1)—Cl(4)—Cu(1) ^a	140,45(8)
Cl(4)—Hg(2)—Cl(6)	107,45(8)	O(11)—Cu(1)—N(1)	95,6(2)	Hg(2)—Cl(4)—Cu(1) ^a	104,31(8)

Примечание. Операции симметрии для эквивалентных атомов приведены в табл. 3.

Двухданный ион $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ сильно искажен по сравнению с идеальной бис-тетраэдрической геометрией. В частности, это касается углов Cl—Hg—Cl с участием концевых атомов Cl. Значения этих углов (см. табл. 2) лежат примерно посередине между углом в правильном тетраэдре ($109,47^\circ$) и углом 180° в линейной группе ClHgCl . Это дает основание описывать ион $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ в структуре I как две молекулы HgCl_2 , связанные двумя мостиковыми хлорид-ионами. При этом взаимодействие атомов Hg с мостиковыми атомами Cl искажает линейные молекулы HgCl_2 (изгиб и увеличение расстояний Hg—Cl). Такое описание было использовано, например, для аддуктов хлорокомплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{PtCl}_4]_2^-$ с хлоридом ртути(II) [7], а также для

Фрагмент цепочки $[\text{Cu}(\text{Arg})_2]\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ в структуре I. Операции симметрии для эквивалентных атомов приведены в примечании к табл. 3



Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H—A, град.
	D—H	H...A	D...A	
N(1)—H(1A)...Cl(6) ^c	0,90	2,56	3,453(7)	170
N(1)—H(1B)...Cl(6) ^b	0,90	2,65	3,397(8)	142
N(2)—H(2A)...O(12) ^d	0,86	2,12	2,935(11)	158
N(3)—H(3D)...O(11) ^d	0,86	2,25	3,034(9)	152
N(4)—H(4C)...O(12) ^c	0,86	2,20	3,054(11)	170
N(4)—H(4D)...Cl(2) ^c	0,86	2,81	3,422(9)	129
N(11)—H(11A)...Cl(1)	0,90	2,55	3,425(8)	165
N(11)—H(11B)...Cl(1) ^f	0,90	2,70	3,376(7)	133
N(12)—H(12A)...O(2) ^g	0,86	2,04	2,900(10)	175
N(13)—H(13C)...O(2) ^h	0,86	2,37	3,228(10)	172
N(14)—H(14C)...O(1) ^g	0,86	2,29	3,072(9)	152

Примечание. Операции симметрии для атомов А: ^a $x, y-1, z$; ^b $x, y+1, z$; ^c $1-x, 0,5+y, -z$; ^d $x+1, y, z$; ^e $2-x, 0,5+y, -z$; ^f $1-x, 0,5+y, 1-z$; ^g $x-1, y, z$; ^h $1-x, y-0,5, 1-z$.

кристаллов CsHg₅Cl₁₁ [8]. Ионы Hg₂Cl₆²⁻ аналогичного строения присутствуют в кристаллах [Cu(En)₂]Hg₂Cl₆ [1] (En — этилендиамин). Здесь они связывают плоско-квадратные катионы [Cu(En)₂]²⁺ в бесконечные цепочки благодаря слабым связям Cu—Cl. Однако в отличие от структуры I мостиками между атомами Hg и Cu служат концевые атомы хлора иона Hg₂Cl₆²⁻.

Ранее [1] нами были получены кристаллы Cu(*l*-Lys)₂]Hg₃Cl₈. Как показал их РСА, они состоят из катионов [Cu(*l*-Lys)₂]²⁺, бис-тетраэдрических анионов Hg₂Cl₆²⁻ и квазимолекул HgCl₂. В этих кристаллах катионы связаны в бесконечные цепочки с помощью квазимолекул HgCl₂, атомы Hg которых взаимодействуют с атомами кислорода двух соседних катионов. Атом Cu каждого катиона взаимодействует с концевым атомом Cl одного аниона Hg₂Cl₆²⁻.

Таким образом, на примере комплексов I и родственных соединений видно разнообразие в строении хлоромеркуратных групп и их роли в построении структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Журн. неорганической химии. — 2005. — **50**, № 12. — С. 1991 — 2001.
2. Altomare A., Burla M.C., Carnalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — **32**, N 1. — P. 115 — 119.
3. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. — University of Göttingen, Germany, 1997.
4. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. — 2003. — **36**, N 1. — P. 7 — 13.
5. Masuda H., Odani A., Yamasaki T. et al. // Inorg. Chem. — 1993. — **32**, N 7. — P. 1111 — 1118.
6. Duarte M.T.L.S., de C.T. Carrondo M.A.A.F., Simões Gonçalves M.L.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 1986. — **124**, N 1. — P. 41 — 47.
7. Miller S.E., Wen H., House D.A., Robinson W.T. // Ibid. — 1991. — **184**, N 1. — P. 111 — 118.
8. Пахомов В.И., Горюнов А.В. // Журн. неорганической химии. — 1994. — **39**, N 4. — С. 550 — 551.