

УДК 548.736:546.733

И.Ф. БУРШТЕЙН, А.Л. ПОЗНЯК

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИХЛОРО-  
МЕРКУРАТА(II)ЦИАНО(ЭТИЛЕНДИАМИН)[ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-  
ДИАЦЕТАТО(1-)]КОБАЛЬТА(III) [Co(HEdda)En(CN)]HgCl<sub>3</sub>**

Рентгеноструктурный анализ кристаллов [Co(HEdda)En(CN)]HgCl<sub>3</sub> ( $a = 6,664(4)$ ,  $b = 16,613(13)$ ,  $c = 16,684(7)$  Å, пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ) показывает, что в их составе имеются искаженные тетраэдры HgCl<sub>4</sub>, объединенные одной из вершин в бесконечные цепочки [HgCl<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup>. В изолированных комплексных катионах три донорных атома иона NO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (HEdda) занимают грань координационного октаэдра вокруг атома кобальта; противоположную грань занимают цианид-ион и атомы азота молекулы этилендиамина (En), причем последние расположены в *транс*-позициях к конечным донорным атомам лиганда HEdda.

Этилендиамин-N,N'-диуксусная кислота (H<sub>2</sub>Edda) является одним из распространенных линейных тетрадентатных лигандов, используемых при решении многих вопросов химии координационных соединений. В частности, рентгеноструктурным анализом было изучено строение комплексов лиганда Edda с такими ионами металлов, как кобальт(III) [1–10], хром(III) [11–13], ванадий(IV) и (V) [14, 15]. Однако практически неизвестны случаи, когда лиганд Edda занимал бы три координационных места. Сведения о строении двух таких комплексов Co(III) содержатся в диссертационной работе И.М. Безрукавниковой [16], но до сих пор они не опубликованы в широкой печати. В настоящей статье мы описываем строение нового соединения с трехдентатным ионом Edda, состав которого выражается формулой [Co(HEdda)En(CN)]HgCl<sub>3</sub> (I), где En — этилендиамин.

Для синтеза I раствор [Co(Edda)En]ClO<sub>4</sub> (симметричный изомер [17]) и KCN, взятых в соотношении 1:1, размешивали с активированным углем при комнатной температуре в течение 1 ч, в результате чего цвет раствора изменился от красно-фиолетового к желтому. Смесь отфильтровали и пропустили через колонку с катионитом Sephadex SP-25 в H<sup>+</sup>-форме. Две близко расположенные зоны катионов [Co(HEdda)En(CN)]<sup>+</sup> — желтую и оранжевую — вымыли из колонки раствором 0,05 М HCl. Элюат второй зоны сконцентрировали на вакуумном испарителе практически досуха и затем остаток растворили в небольшом объеме воды. Комплекс I осажден добавлением по каплям концентрированного раствора хлорида ртути(II). Полученный осадок перекристаллизовали для рентгеноструктурного анализа медленным охлаждением насыщенного раствора в горячей воде.

Кристаллы I орторомбические,  $a = 6,664(4)$ ,  $b = 16,613(13)$ ,  $c = 16,684(7)$  Å,  $V = 1786(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (формульная единица C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>CoHgN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>), пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,325$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 99,85$  см<sup>-1</sup>. Интенсивность отражений измеряли на автоматическом дифрактометре Siemens P4 (излучение MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,

$\omega/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\max} = 22,5^\circ$ ). Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (число параметров 212) до значений  $R = 0,0672$ ,  $wR_2 = 0,1655$  для 2455 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  ( $GooF = 1,086$ ). На окончательном этапе в изотропном приближении учтено присутствие атомов водорода. Атом водорода H(O3) локализован из разностного фурье-синтеза. Все расчеты выполнены по программам комплексов XP [18] и SHELXTL [19, 20]. Координаты атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 1.

С атомом кобальта в катионах  $[\text{Co}(\text{HEdda})\text{En}(\text{CN})]^+$  связан цианид-ион посредством атома C(9) и молекула этилендиамина посредством двух атомов азота N(3) и N(4). Таким образом, для лиганда Edda в координационном октаэдре остаются три места. Они заняты двумя атомами азота N(1) и N(2) и атомом кислорода O(1) одной из ацетатных групп; вторая ацетатная группа свободна от координации (см. рисунок).

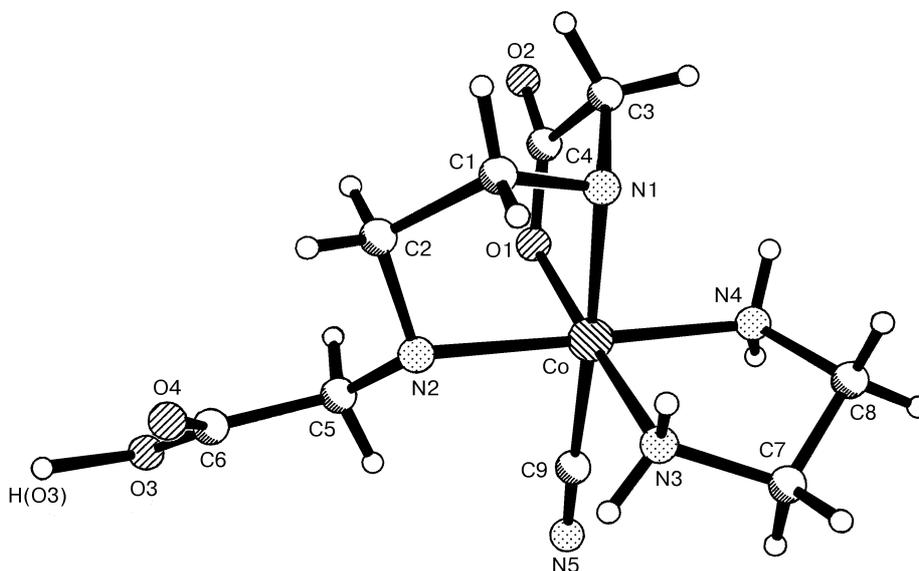
Лиганд Edda образует два металлоцикла: диаминовый и аминокетатный. Они расположены в одной грани координационного октаэдра; к тому же концевые донорные атомы, т.е. N(2) и O(1), находятся в *транс*-позициях к атомам N молекулы этилендиамина. Поэтому изученный нами геометрический изомер комплекса  $[\text{Co}(\text{HEdda})\text{En}(\text{CN})]^+$  следует обозначить как симметричный граневый (*s-fac*). Кроме него могут существовать два несимметричных граневых изомера (*u-fac*) и один меридиальный изомер (*mer*), в котором атомы N(2) и O(1) занимают *транс*-позиции, а не *цис*-позиции, как в *fac*-изомерах. Каждый из четырех геометрических изомеров может существовать в виде двух зеркально симметричных форм. Дополнительным источником диссимметрии служат атомы азота лиганда Edda, так как они имеют четыре различных заместителя. Кристаллы I принадлежат к хиральной пространственной группе и, поскольку специально оптического разделения комплексов не проводили, следует говорить о спонтанном разделении при кристаллизации. Абсолютная конфигурация кристаллов I не определялась и она выбрана произвольной.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ( $\times 10^4$  для Co, Hg, Cl и  $\times 10^3$  для остальных атомов) и эквивалентные изотропные температурные параметры\* ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в структуре  $[\text{Co}(\text{HEdda})\text{En}(\text{CN})]\text{HgCl}_3$

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co	13717(4)	1499(2)	8532(2)	26(1)	C(3)	1240(4)	77(2)	708(2)	35(7)
O(1)	1095(2)	142(1)	823(1)	37(5)	C(4)	1062(4)	110(2)	758(1)	37(7)
O(2)	885(3)	93(1)	734(1)	44(5)	C(5)	1236(5)	321(2)	850(2)	55(9)
O(3)	1127(3)	459(1)	858(1)	50(5)	C(6)	1266(6)	414(2)	830(2)	45(9)
O(4)	1405(4)	442(1)	786(1)	52(5)	C(7)	1698(4)	82(2)	937(2)	54(9)
N(1)	1430(4)	120(2)	738(1)	35(6)	C(8)	1598(4)	7(2)	907(2)	62(8)
N(2)	1377(3)	270(1)	814(1)	31(5)	C(9)	1292(2)	180(1)	962(1)	17(5)
N(3)	1652(2)	154(1)	882(1)	22(5)	Hg	9131(2)	3281(1)	5499(1)	54(1)
N(4)	1380(3)	34(2)	888(1)	34(5)	Cl(1)	9534(12)	4549(6)	4757(5)	53(2)
N(5)	1248(4)	195(2)	1024(1)	44(6)	Cl(2)	8531(12)	3628(6)	6909(5)	57(2)
C(1)	1482(5)	190(2)	694(2)	42(8)	Cl(3)	9977(13)	1889(5)	5135(6)	63(2)
C(2)	1366(5)	269(3)	725(2)	60(11)					

\*  $U_{\text{eq}}$  определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора  $U_{ij}$ .

Строение комплексного катиона  $[\text{Co}(\text{HEdda})\text{En}(\text{CN})]^+$ 

Изомер *s-fac*- $[\text{Co}(\text{HEdda})\text{En}(\text{CN})]^+$  в составе I, как и два других изомера, отличается таким взаимным расположением донорных атомов, что ион цианида находится в *транс*-положении к какому-либо атому N, и только в одном из *u-fac*-изомеров *транс*-позицию к иону  $\text{CN}^-$  занимает атом O карбоксильной группы. Такой единственный комплекс *транс*-(O, CN) типа содержится в элюате первой зоны из катионита Sephadex SP-25 (см. выше описание синтеза), как показывает рассмотрение электронного спектра поглощения этого элюата (одиночная полоса поглощения при 454 нм, соответствующая  $d-d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1g}$ ) и выполненный И.М. Безрукавниковой [16] рентгеноструктурный анализ желтых кристаллов  $[\text{Co}(\text{Edda})\text{En}(\text{CN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выделенных из элюата. Комплексы типа *транс*-(N, CN) имеют расщепленную  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1g}$  полосу (максимум при 466 нм и плечо в области 500 нм).

Длины связей Co—N с участием лиганда Edda в комплексе I (табл. 2) увеличены по сравнению с обычными значениями, характерными для родственных комплексов Co(III) [1—10]. К числу последних следует отнести еще комплексы с ионом этилендиаминмоноацетата (Edma), координированным также посредством двух атомов N и атома O. Так, например, в комплексе  $\text{Co}(\text{Edma})\frac{1}{2}$  с граневым расположением лиганда Edma длины связей Co—N находятся в пределах 1,94(1)—1,95(1) Å [21]. Удлинение связи Co—N(1) в I можно объяснить *транс*-влиянием цианид-иона, а удлинение связи Co—N(2) — наличием при атоме N(2) некоординированной ацетатной группы. Остальные длины связей, а также валентные углы в координационном октаэдре атома Co в I имеют обычные значения.

Атомы хлора Cl(1), Cl(2) и Cl(3), расположенные наиболее близко к атому ртути, образуют с ним почти плоский ион  $\text{HgCl}_3^-$  (атом Hg отстоит на 0,19 Å от плоскости трех атомов Cl). Атом Cl(3)' соседнего иона  $\text{HgCl}_3^-$  оказывается на расстоянии 2,968(8) Å от атома Hg(1) (см. табл. 2) и поэтому можно утверждать, что группы  $\text{HgCl}_3^-$  объединены в бесконечные цепочки  $[\text{HgCl}_3]_n^{n-}$  вдоль оси *a*, в которых каждый атом Hg имеет искаженную тетраэдрическую координацию

Т а б л и ц а 2

Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в структуре [Co(HEdda)En(CN)]HgCl<sub>3</sub>

Связь*	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол*	$\omega$
Hg—Cl(1)	2,403(8)	O(1)—C(4)	1,22(3)	C(9)Co(1)N(4)	88,5(9)	O(1)Co(1)N(2)	89,5(9)
Hg—Cl(2)	2,452(8)	O(2)—C(4)	1,28(3)	C(9)Co(1)O(1)	90,1(7)	N(3)Co(1)N(1)	93,5(9)
Hg—Cl(3)	2,391(8)	O(3)—C(6)	1,28(4)	C(9)Co(1)N(3)	91,3(8)	N(3)Co(1)N(2)	91,9(9)
Hg—Cl(3')	2,968(8)	O(4)—C(6)	1,26(4)	C(9)Co(1)N(1)	175,2(9)	N(1)Co(1)N(2)	85,2(9)
Co—N(1)	2,02(2)	N(5)—C(9)	1,11(3)	C(9)Co(1)N(2)	94,1(9)	Cl(1)HgCl(3)	129,9(3)
Co—N(2)	2,04(2)			N(4)Co(1)O(1)	92,5(9)	Cl(1)HgCl(3)'	89,9(2)
Co—N(3)	1,93(2)			N(4)Co(1)N(3)	86,0(9)	Cl(2)HgCl(3)	119,7(3)
Co—N(4)	1,96(2)			N(4)Co(1)N(1)	92,5(9)	Cl(2)HgCl(3)'	102,2(3)
Co—C(9)	1,95(2)			N(4)Co(1)N(2)	176,7(9)	Cl(3)HgCl(3)'	92,4(2)
Co—O(1)	1,91(2)			O(1)Co(1)N(3)	177,9(8)	HgCl(3)Hg'	113,3(3)
				O(1)Co(1)N(1)	85,2(8)		

\* Операция симметрии:  $x - 1/2$ ,  $1/2 - y$ ,  $1 - z$  для атома Cl(3)' и  $x + 1/2$ ,  $1/2 - y$ ,  $1 - z$  для атома Hg'.

Т а б л и ц а 3

Возможные водородные связи в структуре [Co(HEdda)En(CN)]HgCl<sub>3</sub>

Атомы A...B	$d(A...B)$ , Å	Операция симметрии для атома B
O(3)...O(2)	2,65(3)	$2 - x$ , $y + 1/2$ , $3/2 - z$
N(1)...O(2)	3,05(3)	$x - 1$ , $y$ , $z$
N(1)...O(4)	3,10(3)	$3 - x$ , $y - 1/2$ , $3/2 - z$
N(3)...O(2)	3,08(3)	$x + 1$ , $y$ , $z$
N(3)...N(5)	2,97(3)	$x + 1/2$ , $1/2 - y$ , $2 - z$
N(4)...Cl(1)	3,42(2)	$2 - x$ , $y + 1/2$ , $3/2 - z$
N(4)...Cl(2)	3,42(2)	$2 - x$ , $y + 1/2$ , $3/2 - z$

и тетраэдры сопряжены по вершинам, занимаемым атомом Cl(3).

По соображениям электронейтральности этилендиаминдиацетатный лиганд в составе I является однозарядным анионом HEdda<sup>-</sup>. "Подвижный" протон H(O3) в этом анионе расположен на расстоянии 1,38 Å от атома O(3) некоординированной карбоксильной группы одного комплексного катиона и на расстоянии 1,54 Å от атома O(2) координированной карбоксильной группы соседнего катиона. Поэтому следует говорить о водородной связи O(3)—H...O(2), посредством которой отдельные комплексные катионы объединены в цепочку вдоль оси  $b$ . Помимо этой водородной связи в кристалле имеются другие связи типа N—H...O и N—H...Cl, создающие трехмерный каркас из анионных и катионных цепочек (табл. 3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Halloran L.J., Caputo R.E., Willet R.D., Legg J.I. // Inorg. Chem. – 1975. – 14, N 8. – P. 1762 – 1768.
- Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А., Позняк А.Л. // Координац. химия. – 1990. – 16, № 7. – С. 955 – 957.
- Безрукавникова И.М., Бурштейн И.Ф., Польшова Т.Н. и др. // Там же. – 1990. – 16, № 10. – С. 1378 – 1382.

4. Чужланова Е.Б., Польшова Т.Н., Соболев А.В., Порай-Кошиц И.А. // Там же. – 1984. – **10**, № 2. – С. 255 – 261.
5. Das K., Sinha U.C., Phulambrikar A. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1989. – **C45**, N 3. – P. 398 – 400.
6. Billing D.G., Dobson S.M., Patrick G. et al. // Ibid. – 1991. – **C47**, N 9. – P. 1964 – 1966.
7. Okamoto K., Hidaka J., Ama T., Yasui T. // Ibid. – 1991. – **C47**, N 10. – P. 2099 – 2101.
8. Bernal I., Cetrulo J., Myrczek J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1993. – N 11. – P. 1771 – 1776.
9. Bernal I., Cai J.W., Jordan W.T. // J. Coord. Chem. – 1996. – **37**, N 4. – P. 283 – 298.
10. Bernal I., Cai J.W., Somoza F. et al. // Ibid. – 1996. – **40**, N 2. – P. 1 – 26.
11. Srdanov G., Herak R., Radanovic D.J., Veselinovic D.S. // Inorg. Chim. Acta. – 1980. – **38**, N 1. – P. 37 – 42.
12. Green C.A., Place H., Willet R.D., Legg J.I. // Inorg. Ghem. – 1986. – **25**, N 26. – P. 4672 – 4677.
13. Sakagami N., Nakahanada M., Ito K. et al. // Ibid. – 1996. – **35**, N 3. – P. 683 – 688.
14. Kanamori K., Ino K., Okamoto K. // Acta Grystallogr. Sect. C. – 1997. – **C53**, N 6. – P. 672 – 673.
15. Crans D.C., Keramidis A.D., Mahroof-Tahir M. et al. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 12. – P. 3599 – 3606.
16. Безрукавникова И.М. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: Ин-т общей и неорганической химии АН СССР, 1990.
17. Kuroda K., Watanabe K. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – **44**, N 4. – P. 1034 – 1039.
18. XP, Interactive Molecular Graphics Program, Version 5.03. Siemens Analytical X-ray Instrumentation Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 1994.
19. Sheldrick G.M. Program for the Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1993.
20. Sheldrick G.M. SHELXTL, Version 5.0. Reference Manual. Siemens Analytical X-ray Instrumentation Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 1994.
21. Ama T., Kowagachi Я., Yasui T. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1985. – **58**, N 9. – P. 2561 – 2568.

Отделение аналитического рентгеновского  
оборудования концерна Сименс  
Мэдисон, Висконсин, США  
Институт молекулярной и атомной физики  
АН Республики Беларусь  
пр. Ф. Скорины, 70  
Минск 220072  
Беларусь  
E-mail: lphm@imaph.bas-net.by

Статья поступила  
5 января 1998 г.