

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС(μ<sub>2</sub>-ХЛОРО)ГЕКСАХЛОРО-  
ДИМЕРКУРАТА(II) БИС(α,α'-ДИТИО-БИС(ФОРМАМИДИНИУМА))

© 2013 г. А. Д. Васильев\*, \*\*, Н. Н. Головнев\*

\*Сибирский федеральный университет, Красноярск

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Поступила в редакцию 12.02.2013 г.

Определена кристаллическая и молекулярная структура бис(μ<sub>2</sub>-хлоро)гексахлородимеркурата(II) бис(α,α'-дитио-бис(формамидиниума)), C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (I), где α,α'-дитио-бис(формамидин) – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Кристаллы моноклинные: *a* = 8.6417(6), *b* = 14.648(1), *c* = 10.2111(8) Å, β = 104.949(1)°, *V* = 1248.8(2) Å<sup>3</sup>, пр. гр. *P*2<sub>1</sub>/*n*, *Z* = 4. Структура кристалла состоит из ионов HgCl<sub>2</sub><sup>2-</sup>, связанных центрами инверсии в пары [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, и катионов C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Анионы [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> и катионы C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> образуют чередующиеся слои, которые связаны водородными связями N–H...Cl в каркасную структуру.

DOI: 10.7868/S0044457X1311024X

Все формы ртути(II) токсичны. При их взаимодействии с тиольными и дисульфидными группами происходит окислительный стресс и нарушение метаболизма гема [1]. Органические соединения ртути ускоряют разрыв дисульфидной связи. Поведение дисульфидов в присутствии неорганических комплексов Hg(II) изучено мало [2]. Можно предположить, что они также могут способствовать разрушению связи –SS– или образовывать координационные связи Hg–S.

Одним из известных дисульфидов является α,α'-дитио-бис(формамидин), или просто формамидиндисульфид (FDS, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>). В дипротонированной форме (FDSH<sub>2</sub><sup>2+</sup>) он образуется при окислении тиомочевины, одного из универсальных органических реагентов. Кислые растворы тиомочевины рассматриваются в качестве реальной альтернативы цианистым растворам в гидрометаллургии золота, а иону FDSH<sub>2</sub><sup>2+</sup> приписывается каталитическая активность в реакции растворения золота [3]. При использовании производных FDSH<sub>2</sub><sup>2+</sup> получены новые препараты Pt(IV), обладающие потенциальными лекарственными свойствами [4]. В литературе мы не обнаружили данных об устойчивости дисульфидной связи и реакционной способности FDSH<sub>2</sub><sup>2+</sup> в присутствии ртути, а также о структуре их соединений.

В настоящей работе получены монокристаллы комплекса бис(μ<sub>2</sub>-хлоро)гексахлородимеркурата(II) бис(α,α'-дитио-бис(формамидиниума)) (FDSH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>] (I) и методом PCA установлена его структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты марки “х.ч.”: тиомочевина, HCl, HgO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Исходным веществом для синтеза целевого продукта служил дигидрохлорид формамидиндисульфида [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CSSC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> · 2Cl<sup>-</sup> (FDSH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), который получали по реакции окисления тиомочевины перекисью водорода в солянокислой среде [5].

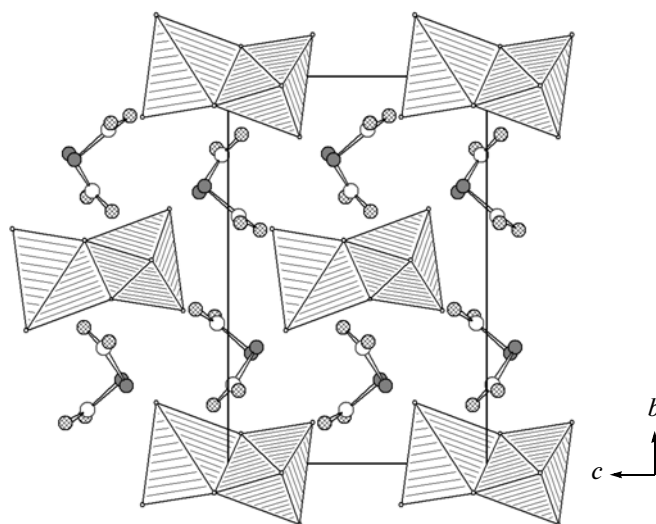
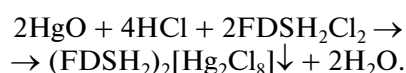


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в I (проекция на плоскость *cb*). Анионы [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> показаны в форме полиэдров. Атомы серы затемнены, атомы азота заштрихованы, атомы водорода для упрощения не показаны.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры I

Формула	(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ]
<i>M</i>	989.29
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>Z</i>	2
2θ <sub>max</sub> , град	57
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> ; Å	8.6417(6); 14.648(1); 10.2111(8)
β, град	104.949(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1248.8(2)
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	2.631
μ, мм <sup>-1</sup>	13.48
Всего измерено отражений	11614
Независимых отражений	3148
Число отражений с <i>F</i> > 4σ( <i>F</i> )	2794
Пределы по <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11; -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Результаты уточнения	
Весовое уточнение по <i>F</i> <sup>2</sup>	$w = [\sigma^2 + (0.0168P)^2 + 1.0000P]^{-1}$ , где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	120
<i>R</i> 1 [ <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> )]	0.0217
<i>wR</i> 2	0.0491
<i>GOOF</i>	1.036
(Δρ) <sub>max</sub> , е/Å <sup>3</sup>	1.15
(Δρ) <sub>min</sub> , е/Å <sup>3</sup>	-0.79
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.001

**Синтез I.** В 3 мл 12 М HCl растворяли 0.38 г (1.8 ммоль) HgO, затем к полученному раствору добавляли 0.20 г (0.9 ммоль) кристаллической соли FDSH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ртуть(II) в солянокислых растворах не приводила к заметному разрушению дисульфидной связи в катионе C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Реакция протекала согласно уравнению:



Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе.

	C	H	N	S	Hg
Найдено, %:	4.57;	1.73;	11.06;	13.06;	39.89.
Для C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> HgN <sub>4</sub> S <sub>2</sub>					
вычислено, %:	4.86;	1.63;	11.33;	12.97;	40.55.

Монокристалл для РСА отбирали из общей массы синтезированного продукта. Кристалло-

**Таблица 2.** Некоторые межатомные расстояния *d* (Å) и углы ω (град) в структуре I

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Hg–Cl1	2.654(1)	S1–C1	1.782(3)
Hg–Cl2	2.3858(8)	C1–N11	1.298(5)
Hg–Cl3	2.3624(9)	C1–N12	1.301(5)
Hg–Cl4	2.7782(9)	S2–C2	1.773(4)
Hg–Cl2 <sup>i</sup>	3.292(1)	C2–N21	1.303(5)
S1–S2	2.027(1)	C2–N22	1.302(5)
Угол	ω	Угол	ω
Cl1HgCl2	94.37(3)	Cl2HgCl4	93.79(3)
Cl1HgCl3	107.07(4)	Cl2HgCl2 <sup>i</sup>	80.67(3)
Cl1HgCl4	113.30(3)	Cl3HgCl4	92.93(3)
Cl1HgCl2 <sup>i</sup>	92.90(3)	Cl3HgCl2 <sup>i</sup>	81.64(3)
Cl2HgCl3	152.77(4)	Cl4HgCl2 <sup>i</sup>	153.62(3)
C1S1S2	102.6(1)	S1C1N12	114.3(3)
S1S2C2	103.9(1)	S2C2N12	114.1(3)
S1C1N11	123.5(3)	S2C2N22	123.4(3)
N11C1N12	122.2(3)	N21C2N22	122.5(4)

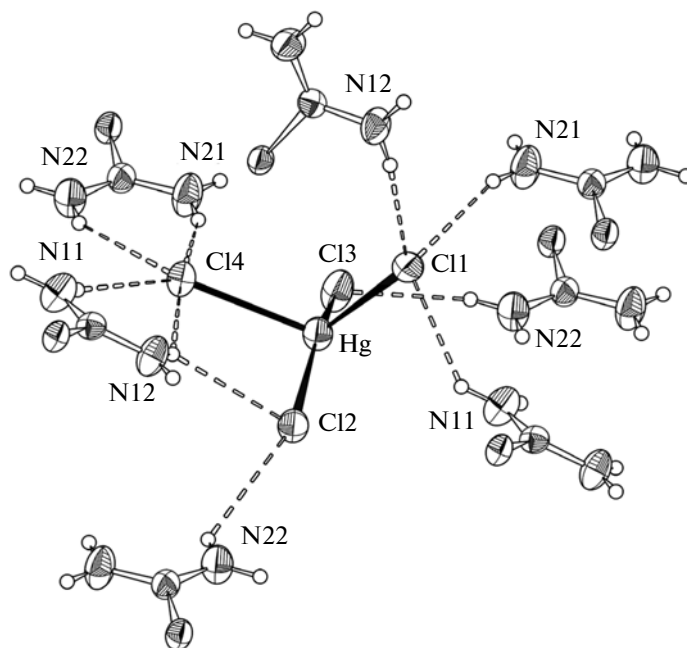
графические данные монокристалла и порошкообразных образцов идентичны.

**РСА.** Экспериментальные данные с образца призматической формы размерами 0.431 × 0.334 × 0.297 мм были собраны при 298 К с помощью монокристаллического дифрактометра SMART APEX II (Bruker AXS) (CCD детектор, MoK<sub>α</sub>-излучение). Поскольку образец представляет собой двойник из двух доменов, развернутых на 3.6° друг относительно друга, для обработки данных использована программа Cell\_pow из комплекса SADABS [6]. Поправки на поглощение введены на основе их вычисления методом multi-scan. Найденная прямыми методами при использовании данных с одного домена модель структуры далее уточнена с учетом вклада обоих доменов (вклад второго домена в дифракционную картину составляет 16.5(3)%). Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода заданы геометрически, их положения уточнены по модели “наездника” (SHELXTL [7]). Кристаллографические и экспериментальные данные, а также параметры уточнения приведены в табл. 1.

Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 919829). Данные можно получить через сайт [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные единицы кристалла I – анионы HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионы C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Ионы HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, свя-



**Рис. 2.** Геометрия водородных связей с участием ионов  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Для наглядности вместо ионов  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2^{2+}$  представлены их фрагменты.

занные центром инверсии в пары  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ , далеки от тетраэдрической геометрии: углы  $\text{ClHgCl}$  варьируют от  $92.9^\circ$  до  $152.8^\circ$  (табл. 2). Более того, геометрическое строение иона  $\text{HgCl}_4^{2-}$  не отвечает ни одному из типичных координационных полиэдров ртути(II). При этом их centrosymmetrichные “антиподы” находятся в такой ориентации, что расстояние  $\text{Hg}-\text{Hg}^i$  составляет  $4.3673(4)$  Å, а расстояние между атомом Hg исходной группы и атомом  $\text{Cl}2^i$  преобразованной центром симметрии соседней группы равно  $3.292(1)$  Å. Анализ расстояний в группах  $\text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}$ , приведенных в

КБСД [8], показывает, что близкое расстояние  $\text{Hg}-\text{Cl}$ , равное  $3.298$  Å, учитывалось при выборе формы координационного полиэдра в соединении  $(\text{Hg}_4(\text{DMPY})_2\text{Cl}_8)_n$ , где DMPY – 3,5-диметилпиридин [9]. Если включить атом  $\text{Cl}2^i$  в окружение ртути, то получившийся полиэдр  $\text{HgCl}_5$  будет являться тетрагональной пирамидой с аксиальным (акс) атомом  $\text{Cl}1$ . Общее ребро  $\text{Cl}2-\text{Cl}2^i$  связывает полиэдры (рис. 1). При этом углы  $\text{ClHgCl}$  в основании пирамиды (экв) имеют значения от  $80.7^\circ$  до  $93.8^\circ$ , а углы  $\text{Cl}1_{\text{акс}}\text{HgCl}_{\text{экв}}$  – от  $92.9^\circ$  до  $107.1^\circ$  (табл. 2). Отклонение атома ртути от сред-

**Таблица 3.** Геометрические характеристики водородных и кратчайших молекулярных контактов в структуре I

D–H...A	Расстояние, Å			Угол ДНА, град	Преобразование для атома А
	D–H	H...A	D...A		
N11–H11a...Cl4	0.86	2.49	3.274(3)	152.1	$1 + x, y, z$
N11–H11b...Cl1	0.86	2.57	3.217(3)	132.3	$x, y, z$
N12–H12a...Cl4	0.86	2.71	3.440(4)	144.0	$1 + x, y, z$
N12–H12a...Cl2	0.86	2.77	3.368(3)	127.7	$1 + x, y, z$
N12–H12b...Cl1	0.86	2.32	3.166(4)	167.4	$1/2 + x, 1/2 - y, z - 1/2$
N21–H21a...Cl4	0.86	2.41	3.226(4)	157.6	$1/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$
N21–H21b...Cl1	0.86	2.45	3.245(4)	154.2	$x - 1/2, 1/2 - y, z - 1/2$
N22–H22a...Cl4	0.86	2.69	3.435(3)	145.5	$1/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$
N22–H22a...Cl2	0.86	2.78	3.319(4)	122.1	$1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$
N22–H22b...Cl3	0.86	2.55	3.353(4)	156.0	$3/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$

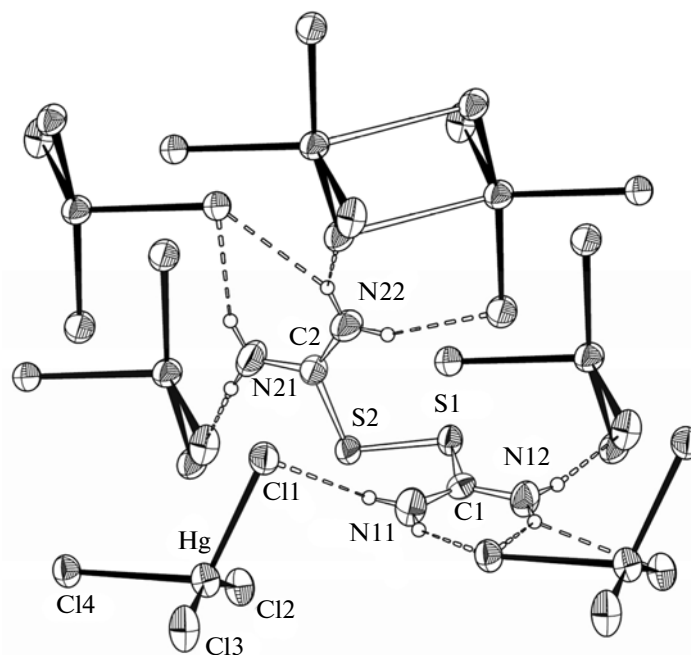


Рис. 3. Геометрия водородных связей вокруг иона  $C_2H_8N_4S_2^{2+}$ .

ней экваториальной плоскости равно  $0.5888(4)$  Å. Отклонения атомов основания C13, C14, C12 и C12<sup>i</sup> от их плоскости составляют  $\pm 0.0987(6)$  Å. При учете слабого контакта Hg–Cl2<sup>i</sup>  $3.292$  Å структура I содержит изолированный анион бис( $\mu_2$ -хлоро)гексахлоридимеркурата(II). Нам известна структура только одного соединения, в состав которого входит дискретный димерный анион [10]. В  $(H_2PyVIm)_2[Hg_2Cl_8]$  (II), где PyVIm – 2-(3-пиридил)бензимидазол, атомы ртути(II) образуют две связанные общим ребром тригональные бипирамиды. Самое длинное расстояние Hg–Cl в анионе  $[Hg_2Cl_8]^{4-}$  структуры II равно  $2.946$  Å, что на  $0.35$  Å меньше найденного в I.

В катионе  $\alpha,\alpha'$ -дитио-бис(формамина)  $C_2H_8N_4S_2^{2+}$  структуры I связь S–S одинарная, ее длина ( $2.027$  Å) близка к найденной в других солях этого катиона [11]. Два структурных фрагмента  $SCN_2H_4$  плоские. Двугранный угол между их плоскостями составляет  $88.59(9)^\circ$ , торсионный угол C1S1S2C2 равен  $101.4(2)^\circ$ .

Структура кристалла I стабилизирована сеткой межмолекулярных водородных связей (ВС) N–H...Cl (табл. 3, рис. 2, 3) с участием всех атомов водорода. ВС замыкают 6-членные циклы C–N–H–Cl–H–N (супрамолекулярный мотив  $R_2^1(6)$  [11]) и 4-членный цикл Hg–Cl–H–Cl ( $R_1^2(4)$ ).

Ионы  $[Hg_2Cl_8]^{4-}$  образуют слои перпендикулярные оси  $b$ , катионы  $C_2H_8N_4S_2^{2+}$  также распределены послойно между слоями анионов (рис. 1). Эти слои связаны ВС N–H...Cl с формированием трехмерной каркасной структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carranza-Rosales, Said-Fernandez S., Sepulveda-Saavedra J. // Toxicology. 2005. V. 210. P. 111.
2. Bhara M.S., Parkin S., Atwood D.A. // Main Group Chem. 2005. V. 4. № 3. P. 217.
3. Yang X., Moats M.S., Miller J.D. // Miner. Engin. 2010. V. 23. P. 698.
4. Bierbach U., Hambley T.W., Roberts J.D., Farrell N. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 17. P. 4865.
5. Preisler P.W., Berger L. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 322.
6. Sheldrick G.M. SADABS. Germany, Göttingen: Univ. of Göttingen, 1997.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64 A. № 1. P. 112.
8. Cambridge Structural Database. Version 5.33. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2011.
9. Xia Chang-Kun, Wu Xiao-Yuan, Wu Ding-Ming, Lu Can-Zhong // Chin. J. Struct. Chem. 2011. V. 30. № 3. P. 318.
10. Рудницкая О.В., Култышкина Е.А., Сташ А.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 646.
11. Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1, 2. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 895 с.