

УДК 541.49:548.736

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ
РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ CdPhen(*iso*-C₄H₉OCS₂)₂ И CdPhen(*n*-C₄H₉OCS₂)₂**

© 2007 Р.Ф. Клевцова*, Т.Г. Леонова, Л.А. Глинская, С.В. Ларионов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Статья поступила 11 декабря 2006 г.

Синтезированы разнолигандные комплексы CdPhen(*i*-BuOCS₂)₂ (I) и CdPhen(*n*-BuOCS₂)₂ (II). По дифракционным рентгеновским данным (дифрактометр X8 APEX, MoK_α-излучение, 1641 и 2497 F_{hkl} , $R = 0,0359$ и $0,0389$) решены их структуры. Кристаллы комплекса I отнесены к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,5883(3)$, $b = 19,7123(10)$, $c = 20,1936(11)$ Å, $V = 2622,6(2)$ Å³; $Z = 4$, пространственная группа $Pbcn$, а кристаллы комплекса II — к моноклинной сингонии: $a = 6,5845(2)$, $b = 19,1522(6)$, $c = 20,7091(7)$ Å, $\beta = 97,106(1)$, $V = 2591,5(1)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $C2/c$. Основу структур составляют дискретные одноядерные молекулы, в которых координационный полиэдр атома Cd — искаженный октаэдр N₂S₄. Рассмотрены способы упаковки молекул и характер их взаимодействия в исследованных структурах.

Ключевые слова: синтез, разнолигандный комплекс, Cd(II), алкилксантогенат-ион, 1,10-фенантролин, структура.

Хелаты Cd(II) с алкилксантогенат-ионами (ROCS₂⁻), а также разнолигандные комплексы на основе алкилксантогенатов Cd(II) и азотистых гетероциклов рассматриваются как потенциально молекулярные предшественники CdS [1–3]. Среди азотистых гетероциклов наибольшее внимание обращают на 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин (Phen). Ранее синтезированы и исследованы методом PCA разнолигандные комплексы CdPhen(EtOCS₂)₂ [4] и CdPhen(*i*-PrOCS₂)₂ [5].

Цель данной работы — синтез разнолигандных соединений CdPhen(*i*-BuOCS₂)₂ и CdPhen(*n*-BuOCS₂)₂, содержащих нормальную и разветвленную алкильную группу, а также определение их кристаллических и молекулярных структур методом PCA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали CdCl₂·2,5H₂O, гексан, CH₂Cl₂ квалификации "ч.д.а.", *i*-BuOCS₂K, *n*-BuOCS₂K, 1,10-фенантролин·H₂O — "ч".

Синтез CdPhen(*i*-BuOCS₂)₂ (I). Раствор 1,88 г (10 ммоль) *i*-BuOCS₂K в 20 мл воды добавляли через бумажный фильтр к суспензии, полученной при прибавлении к раствору 1,14 г (5 ммоль) CdCl₂·2,5H₂O в 5 мл воды раствора 1,0 г (5 ммоль) Phen·H₂O в 10 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем оставляли стоять 2 ч. Выделившийся осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали водой, сушили на воздухе, затем в вакууме. Выход 2,8 г (95 %). Соединение очищали путем растворения в 50 мл CH₂Cl₂, последующего испарения растворителя до объема 2 мл и добавления 10 мл гексана. Выделившийся белый осадок отфильтровывали с отсасыванием, сушили на воздухе, затем в вакууме над NaOH. Выход 1,2 г (40 %). $T_{пл}$ 180 °С. Найдено, %: С 43,8, Н 4,8, N 4,0, S 21,8, Cd 19,1. Для C₂₂H₂₆N₂O₂S₄Cd вычислено, %: С 44,6, Н 4,4, N 4,7, S 21,7, Cd 19,0.

* E-mail: klev@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения для комплексов CdPhen(*i*-BuOCS₂)₂ (I) и CdPhen(*n*-BuOCS₂)₂ (II)

| Соединение | I | II |
|---|--|---|
| Эмпирическая формула | C ₂₂ H ₂₆ CdN ₂ O ₂ S ₄ | C ₂₂ H ₂₆ CdN ₂ O ₂ S ₄ |
| Молекулярный вес | 591,09 | 591,09 |
| Температура, К | 293(2) | 293(2) |
| Дифрактометр | X8 APEX | X8 APEX |
| Длина волны, Å | 0,71073 | 0,71073 |
| Монохроматор | Графит | Графит |
| Метод съемки | φ-Сканирование с интервалом 0,5° | φ-Сканирование с интервалом 0,5° |
| Сингония | Ромбическая | Моноклинная |
| Простр. группа | <i>Pbcn</i> | <i>C2/c</i> |
| Параметры эл. ячейки, Å | <i>a</i> = 6,5883(3), <i>b</i> = 19,7123(10), <i>c</i> = 20,1936(11) | <i>a</i> = 6,5845(2), <i>b</i> = 19,1522(6), <i>c</i> = 20,7091(7), β = 97,106(1)° |
| Объем, Å ³ | 2622,6(2) | 2591,5(1) |
| <i>Z</i> ; <i>d</i> _{выч.} , г/см ³ | 4; 1,497 | 4; 1,515 |
| Козф. погл., см ⁻¹ | 11,72 | 11,86 |
| <i>F</i> (000) | 1200 | 1200 |
| Размер кристалла, мм | 0,65×0,06×0,05 | 0,50×0,20×0,16 |
| Диапазон θ, град. | 2,02—25,00 | 2,35—27,00 |
| <i>N</i> _{<i>hkl</i>} измер. / <i>N</i> _{<i>hkl</i>} независ. | 13241 / 2312 [<i>R</i> (int) = 0,0284] | 9080 / 2786 [<i>R</i> (int) = 0,0153] |
| Метод уточнения | МНК полноматр. по <i>F</i> ² | МНК полноматр. по <i>F</i> ² |
| <i>N</i> _{<i>hkl</i>} / <i>N</i> _{пар} | 2312 / 150 | 2786 / 146 |
| GOOF для <i>F</i> ² | 1,098 | 1,076 |
| <i>R</i> -фактор, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | <i>R</i> 1 = 0,0359; <i>wR</i> 2 = 0,0989 <i>N</i> _{<i>hkl</i>} = 1641 | <i>R</i> 1 = 0,0389; <i>wR</i> 2 = 0,1069 <i>N</i> _{<i>hkl</i>} = 2497 |
| <i>R</i> -фактор (по всем <i>I</i> _{<i>hkl</i>}) | <i>R</i> 1 = 0,0581; <i>wR</i> 2 = 0,1096 | <i>R</i> 1 = 0,0435; <i>wR</i> 2 = 0,1104 |

Синтез CdPhen(*n*-BuOCS₂)₂ (II) проводили так же, как и синтез I. Выход 2,7 г (91 %). После переосаждения выход 1,7 г (57 %), *T*_{пл} 115 °С. Найдено, %: С 43,3, Н 4,5, N 4,1, S 21,8, Cd 18,9. Для C₂₂H₂₆N₂O₂S₄Cd вычислено, %: С 44,6, Н 4,4, N 4,7, S 21,7, Cd 19,0.

Элементный анализ на содержание С, Н, N, S выполнили в аналитической лаборатории НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Содержание Cd определяли комплексонометрическим титрованием.

Монокристаллы были выращены в холодильнике при медленном испарении растворов соединений I и II в смеси CH₂Cl₂:гексан (1:1).

Для РСА отобрали прозрачные кристаллы обоих соединений. Детали эксперимента и их кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Кристаллы комплексов характеризуются ромбической и моноклинной симметрией и пространственными группами *Pbcn* (I) и *C2/c* (II). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [6]. Положения всех атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 2 и 4, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3 и 5. Таблицы координат атомов Н и анизотропных тепловых параметров, а также таблицы значений структурных факторов можно получить у авторов.

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре комплекса I

| Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ | Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ |
|-------|-----------|---------|---------|------------------|-------|----------|----------|---------|------------------|
| Cd(1) | 5000 | 1810(1) | 7500 | 70(1) | C(5) | 2157(16) | 4254(3) | 5275(6) | 210(5) |
| S(1) | 6103(2) | 2556(1) | 6482(1) | 74(1) | N(1f) | 6672(5) | 813(2) | 7105(2) | 69(1) |
| S(2) | 1778(2) | 2193(1) | 6727(1) | 79(1) | C(1f) | 8304(8) | 807(2) | 6741(3) | 90(1) |
| C(1) | 3610(6) | 2602(2) | 6302(2) | 64(1) | C(2f) | 9328(8) | 214(3) | 6538(3) | 101(2) |
| O(1) | 3179(5) | 2986(2) | 5778(2) | 92(1) | C(3f) | 8523(8) | -391(2) | 6734(3) | 94(2) |
| C(2) | 1093(8) | 3088(3) | 5574(3) | 109(2) | C(4f) | 6793(7) | -413(2) | 7109(2) | 71(1) |
| C(3) | 933(11) | 3672(3) | 5153(4) | 148(3) | C(5f) | 5899(6) | 209(2) | 7297(2) | 60(1) |
| C(4) | -1255(12) | 3785(4) | 4958(4) | 154(3) | C(6f) | 5847(9) | -1037(2) | 7318(3) | 90(2) |

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , \AA и валентные углы ω , град. в структуре комплекса I

| Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|--------------------|-----------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Cd(1)—N(1f) | 2,390(3) | O(1)—C(2) | 1,449(6) | C(1f)—C(2f) | 1,410(7) |
| Cd(1)—S(1) | 2,630(1) | C(2)—C(3) | 1,435(6) | C(2f)—C(3f) | 1,364(7) |
| Cd(1)—S(2) | 2,741(1) | C(3)—C(5) | 1,424(6) | C(3f)—C(4f) | 1,369(6) |
| S(1)—C(1) | 1,685(4) | C(3)—C(4) | 1,511(9) | C(4f)—C(5f) | 1,413(5) |
| S(2)—C(1) | 1,686(4) | N(1f)—C(1f) | 1,302(6) | C(4f)—C(6f) | 1,441(6) |
| C(1)—O(1) | 1,333(5) | N(1f)—C(5f) | 1,352(5) | C(5f)—C(5f') | 1,440(8) |
| | | | | C(6f)—C(6f') | 1,337(10) |
| Угол | ω | Угол | ω | Угол | ω |
| N(1f)—Cd(1)—N(1f)' | 69,4(2) | S(1)—Cd(1)—S(2) | 67,35(3) | S(2)—C(1)—S(1) | 124,2(2) |
| N(1f)—Cd(1)—S(1) | 94,07(8) | S(1)—Cd(1)—S(2)' | 94,46(4) | C(1)—S(2)—Cd(1) | 82,4(1) |
| N(1f)—Cd(1)—S(1)' | 147,99(9) | S(2)′—Cd(1)—S(2) | 148,07(5) | C(1)—O(1)—C(2) | 120,4(3) |
| S(1)′—Cd(1)—S(1) | 112,05(5) | C(1)—S(1)—Cd(1) | 85,9(1) | C(3)—C(2)—O(1) | 110,4(4) |
| N(1f)—Cd(1)—S(2) | 113,13(9) | O(1)—C(1)—S(2) | 121,6(3) | C(5)—C(3)—C(2) | 120,2(6) |
| N(1f)—Cd(1)—S(2)′ | 93,41(8) | O(1)—C(1)—S(1) | 114,1(3) | C(2)—C(3)—C(4) | 110,1(6) |

Т а б л и ц а 4

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре комплекса II

| Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ | Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ |
|-------|----------|----------|----------|------------------|-------|----------|----------|---------|------------------|
| Cd(1) | 10000 | 698(1) | 7500 | 60(1) | C(5) | 4229(15) | -1759(5) | 9579(5) | 217(6) |
| S(1) | 11702(2) | -179(1) | 8402(1) | 76(1) | N(1f) | 8148(4) | 1713(1) | 7133(1) | 57(1) |
| S(2) | 7663(2) | 487(1) | 8465(1) | 79(1) | C(1f) | 6316(5) | 1709(2) | 6784(2) | 75(1) |
| C(1) | 9525(6) | -79(2) | 8742(2) | 64(1) | C(2f) | 5244(7) | 2318(3) | 6609(2) | 91(1) |
| O(1) | 9323(5) | -502(2) | 9239(2) | 86(1) | C(3f) | 6076(7) | 2943(3) | 6781(2) | 88(1) |
| C(2) | 7488(10) | -477(4) | 9565(3) | 121(2) | C(4f) | 8029(6) | 2976(2) | 7139(2) | 66(1) |
| C(3) | 7490(15) | -996(5) | 10050(5) | 194(5) | C(5f) | 9006(5) | 2334(1) | 7309(1) | 50(1) |
| C(4) | 6330(20) | -1632(6) | 9894(7) | 326(12) | C(6f) | 9059(8) | 3607(2) | 7330(2) | 88(1) |

Т а б л и ц а 5

Основные межзатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структуре комплекса **II**

| Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|--------------------|-----------|------------------|-----------|----------------|-----------|
| Cd(1)—N(1f) | 2,370(3) | O(1)—C(2) | 1,457(7) | C(1f)—C(2f) | 1,387(6) |
| Cd(1)—S(1) | 2,6549(9) | C(2)—C(3) | 1,414(9) | C(2f)—C(3f) | 1,346(7) |
| Cd(1)—S(2) | 2,700(1) | C(3)—C(4) | 1,451(7) | C(3f)—C(4f) | 1,404(6) |
| S(1)—C(1) | 1,684(4) | C(4)—C(5) | 1,476(8) | C(4f)—C(5f) | 1,411(4) |
| S(2)—C(1) | 1,683(4) | N(1f)—C(1f) | 1,328(4) | C(4f)—C(6f) | 1,418(6) |
| C(1)—O(1) | 1,329(5) | N(1f)—C(5f) | 1,347(4) | C(5f)—C(5f') | 1,443(6) |
| | | | | C(6f)—C(6f') | 1,348(10) |
| Угол | ω | Угол | ω | Угол | ω |
| N(1f)—Cd(1)—N(1f') | 69,8(1) | S(1)—Cd(1)—S(2) | 101,33(4) | O(1)—C(1)—S(1) | 115,2(3) |
| N(1f)—Cd(1)—S(1) | 154,21(7) | S(1)—Cd(1)—S(2)' | 67,28(3) | S(2)—C(1)—S(1) | 123,5(2) |
| N(1f)—Cd(1)—S(1)' | 97,93(7) | S(2)—Cd(1)—S(2)' | 162,75(5) | C(1)—O(1)—C(2) | 120,5(4) |
| S(1)—Cd(1)—S(1)' | 101,48(5) | C(1)—S(1)—Cd(1) | 85,2(1) | C(3)—C(2)—O(1) | 112,2(7) |
| N(1f)—Cd(1)—S(2) | 101,74(7) | C(1)—S(2)—Cd(1) | 83,7(1) | C(2)—C(3)—C(4) | 118,5(8) |
| N(1f)—Cd(1)—S(2)' | 92,43(7) | O(1)—C(1)—S(2) | 121,2(3) | C(3)—C(4)—C(5) | 132(1) |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав новых комплексов **I** и **II** аналогичен составу комплексов Phen с другими алкилксантогенатами Cd(II) [4, 5].

Основу кристаллических структур комплексов **I** и **II** составляют дискретные одноядерные молекулы. Центральный атом Cd в обоих комплексах расположен на поворотных осях 2, проходящих в плоскостях фенантролиновых колец через центры связей C(5f)—C(5f)' и C(6f)—C(6f)'. Вследствие этого все составляющие атомы подчиняются этой симметрии (рис. 1).

В координационную сферу центрального атома Cd в оба комплекса входят два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen на расстояниях 2,390(3) (в **I**) и 2,370(3) Å (в **II**) и четыре атома S двух ксантогенатных ионов, выполняющих функцию бидентатных циклообразующих лигандов, на расстояниях 2,630(1), 2,741(1) Å (в **I**) и 2,6549(9), 2,700(1) Å (в **II**). Эти атомы образуют вокруг атомов Cd искаженные октаэдрические полиэдры (см. табл. 3 и 5). Длины связей Cd—S в образовавшихся четырехчленных металлоциклах CdS₂C несколько различаются, что указывает на неэквивалентность этих связей. Последняя может быть вызвана упаковочными эффектами, поскольку атом S(2) (с наибольшим расстоянием Cd—S) дополнительно участвует в образовании контакта с атомом C(1f) молекулы Phen соседнего комплекса.

Фенантролиновые кольца молекул Phen имеют практически плоское строение. Среднее отклонение атомов от их среднеквадратичной плоскости равно 0,021 в **I** и 0,023 Å в **II**. При расчете плоскостей, проходящих через атомы металлоциклов CdS₂C, мы получили среднее значение отклонения атомов 0,020 в молекуле **I** и 0,031 Å — в молекуле **II**, при этом двугранные углы между плоскостями SCdS и SCS равны 4,3 и 6,6° соответственно. Следовательно, имеет место незначительная деформация рассмотренных металлоциклов.

Длины связей и величины валентных углов одинаковых октаэдрических координационных узлов CdN₂S₄ обоих комплексов аналогичны соответствующим параметрам в структурах разнолигандных координационных соединений на основе Phen и алкилксантогенатов, диизобутилдитиофосфината и диалкилдитиокарбаматов Cd(II), имеющих узел CdN₂S₄ [4, 5, 7—9].

Сравнение показало, что кристаллы **I** и **II** имеют близкие параметры элементарных ячеек (см. табл. 1). В их кристаллических структурах наиболее короткими являются межмолекулярные контакты S(2)...C(1f) = 3,565(6) Å (**I**) и S(2)...C(1f) = 3,504(4) Å (**II**). Между атомами

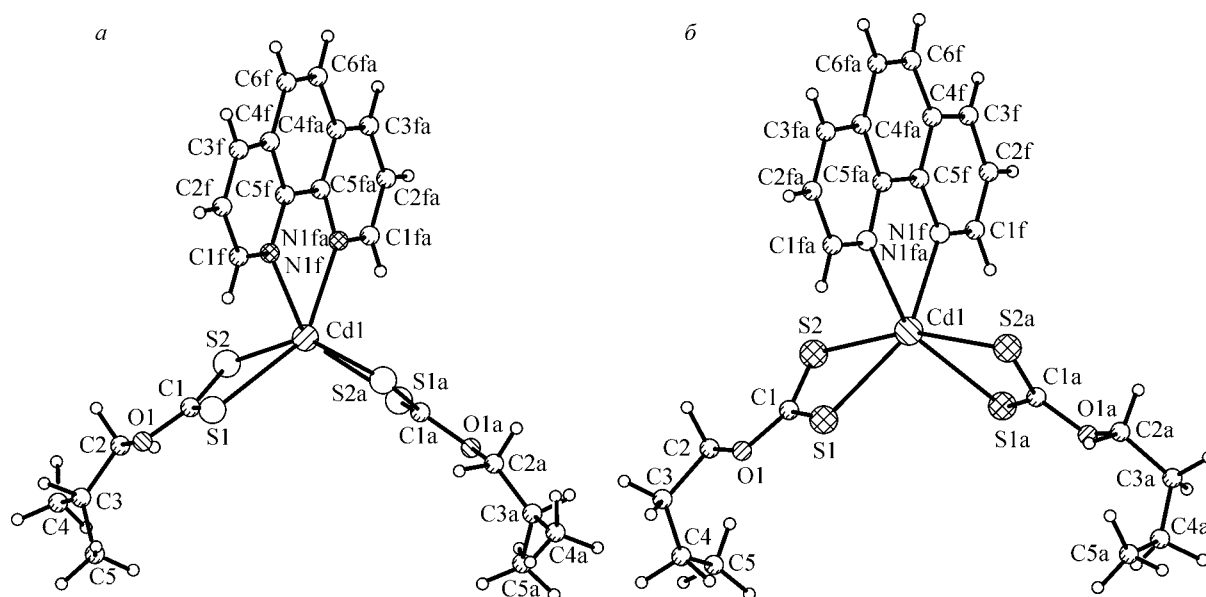
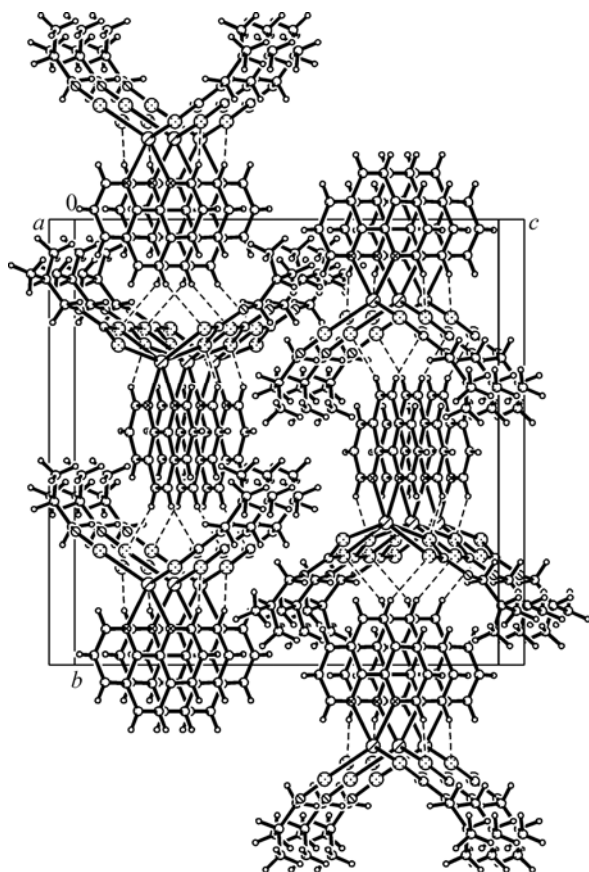


Рис. 1. Структура симметричных молекул комплексов **I** (а) и **II** (б) с нумерацией неводородных атомов

молекул Phen, размноженных центрами симметрии (или короткими трансляциями *a*) кратчайшие контакты следующие: C(3f)...C(3f)' = 3,653(8); C(1f)...C(1f)' = 3,793(8); C(3f)...C(4f) = 3,871(7) Å в **I** и C(3f)...C(3f)' = 3,452(6); C(1f)...C(1f)' = 3,616(6); C(2f)...C(2f)' = 3,744(6) Å в **II**. Учет этих контактов в обоих комплексах показал, что их упаковки мало отличаются друг от друга. Отметим, что для обеих структур характерно размещение координированных молекул Phen параллельными стопками вдоль коротких осей элементарных ячеек (рис. 2).



В обоих комплексах плоскости трансляционно-идентичных молекул Phen находятся друг от друга на расстояниях $d(hkl) = 3,72$ (**I**) и $3,52$ Å (**II**), а их центры — на расстояниях $r = 6,59$ и $6,58$ Å (табл. 6). Степень перекрытия Δr соседних молекул Phen ($5,44$ и $5,57$ Å) практически одинакова. Однако значения r и Δr , согласно [10, 11], выходят за рамки параметров, обеспечивающих π — π -взаимодействия молекул Phen двух соседних комплексов. В качестве примера на рис. 3, *a* представлена проекция структуры комплекса **II** вдоль оси *b*, а на рис. 3, *б* — схема перекрытия циклов Phen в проекции на их среднестатистические плоскости. Поскольку взаимодействие молекул Phen возможно только посредством слабых контактов периферийных атомов, то они обеспечивают лишь образование непрерывных зигзагообразных цепочек в обеих структурах, более "прочных" в комплексе **II**.

В табл. 6 систематизированы основные структурные характеристики молекул четырех

Рис. 2. Упаковка молекул комплекса **I** в проекции на плоскость (100)

Т а б л и ц а 6

Кристаллоструктурные данные разнолигандных координационных соединений CdPhen(ROCS₂)₂ (R = Et, *i*-Pr, *i*-Bu, *n*-Bu) и параметры межмолекулярных взаимодействий в них

| Соединение, литература | Пр. гр., <i>V</i> , <i>Z</i> | Узел | Cd—N (Å) | Cd—S (Å) | χ | <i>r</i> , Δr | <i>d</i> (<i>hkl</i>) |
|---|-------------------------------|--|------------|---------------------|--------|-----------------------|-------------------------|
| CdPhen(EtOCS ₂) ₂ [4] | <i>Pbcn</i> 2217(1) 4 | Октаэдр CdN ₂ S ₄ | 2,386(8)·2 | 2,647(3); 2,727(3) | 2,8 | 5,14 | 3,39 |
| | | | | | | 3,86 | Колонки |
| CdPhen(<i>i</i> -PrOCS ₂) ₂ [5] | <i>I</i> -1 2388,8(1) 4 | Октаэдр CdN ₂ S ₄ | 2,374(13) | 2,634(5); 2,725(5) | 2,6 | 4,68 | 3,43 |
| | | | 2,386(14) | 2,664(6); 2,732(6) | 2,7 | 3,18 6,21 | <u>Димеры</u> 3,34 |
| CdPhen(<i>i</i> -BuOCS ₂) ₂ [Наст. работа] | <i>Pbcn</i> 2622,6(2) 4 | Октаэдр CdN ₂ S ₄ | 2,390(3)·2 | 2,630(1); 2,741(1) | 4,3 | 6,59 | 3,72 |
| | | | | | | 5,44 | Цепочки |
| CdPhen(<i>n</i> -BuOCS ₂) ₂ [Наст. работа] | <i>C2/c</i> 2591,5(1) 4 | Октаэдр CdN ₂ S ₄ | 2,370(3)·2 | 2,6549(9); 2,700(1) | 6,6 | 6,58 | 3,52 |
| | | | | | | 5,57 | Цепочки |

Примечания. *d*(*hkl*) — расстояние между параллельными плоскостями молекул Phen; *r* — расстояние между центрами тяжести молекул Phen; Δr — сдвиг центров тяжести молекул Phen относительно друг друга; χ — углы в хелатных циклах между плоскостями SCdS и SCS.

разнолигандных комплексов алкилксантогенатов Cd(II) с Phen и параметры межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах. Анализ кристаллических структур показал, что все они имеют молекулярное одноядерное строение, а координационные узлы CdN₂S₄ — искаженные октаэдры. Видно, что в этих соединениях при замене R геометрические параметры координационных узлов остаются практически неизменными, однако характер межмолекулярных взаимодействий заметно изменяется. Результаты работ [4, 5] и настоящего исследования показывают, что во всех четырех структурах координированные молекулы Phen располагаются вдоль коротких осей элементарных ячеек параллельно друг другу.

В структуре комплекса CdPhen(EtOCS₂)₂, содержащего небольшой радикал Et, молекулы Phen располагаются на одинаковом расстоянии друг от друга. Возникающее при перекрытии

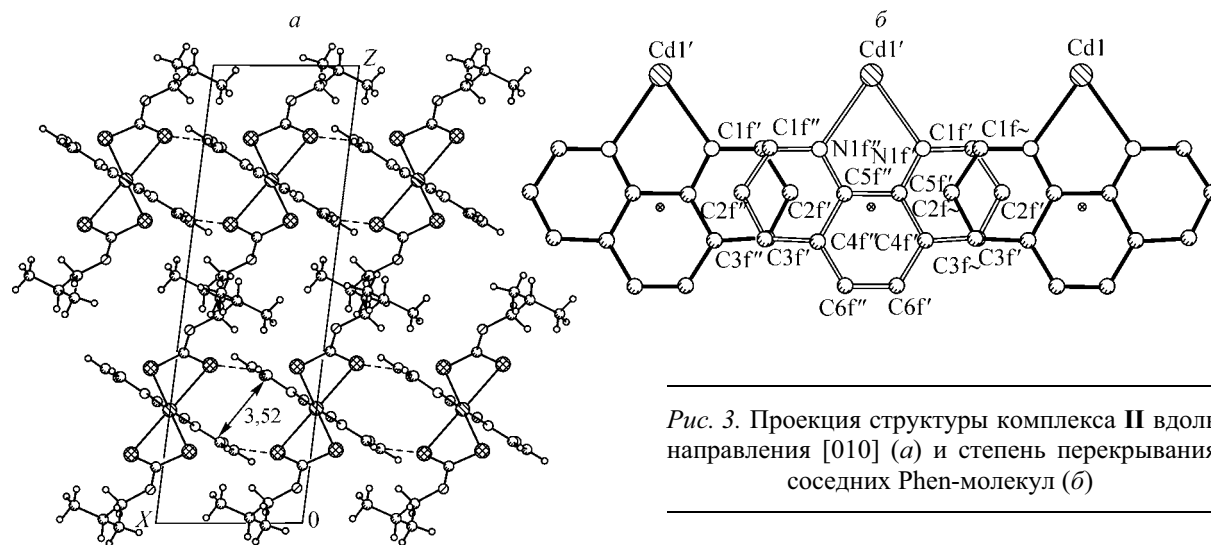


Рис. 3. Проекция структуры комплекса II вдоль направления [010] (а) и степень перекрытия соседних Phen-молекул (б)

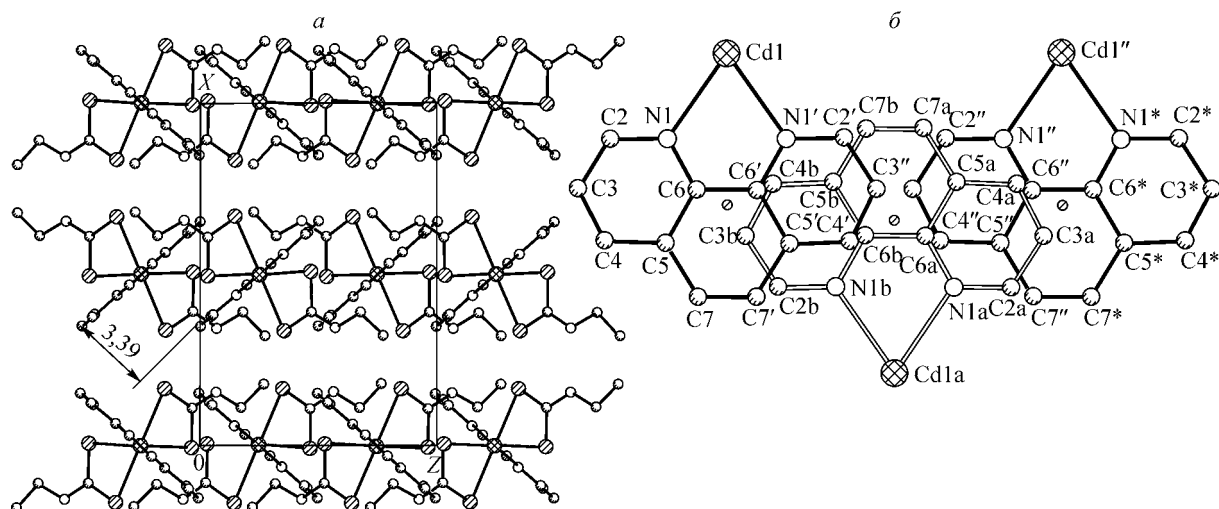


Рис. 4. Проекция структуры комплекса $\text{CdPhen}(\text{EtOCS}_2)_2$ вдоль направления $[010]$ (а) и степень перекрывания соседних Phen-молекул (б)

соседних молекул Phen π — π -взаимодействие приводит к образованию непрерывных колонок (рис. 4). В структуре комплекса $\text{CdPhen}(i\text{-PrOCS}_2)_2$ молекулы Phen вдоль оси c образуют систему пар с различными $d(hkl)$: а) для пар с $d = 3,43 \text{ \AA}$ перекрывание ($\Delta r = 3,18 \text{ \AA}$) молекул Phen таково, что возможно образование димерных ансамблей за счет π — π -взаимодействия; б) для пар с $d = 3,34 \text{ \AA}$ и перекрыванием $\Delta r = 5,23 \text{ \AA}$ взаимодействие молекул Phen возможно лишь посредством контактов периферийных атомов, в результате которых димерные ансамбли объединяются в непрерывные колонки (рис. 5). В соединениях **I** и **II**, содержащих более крупные алкильные группы, расстояние между центрами тяжести молекул Phen настолько большое, что, как указывалось выше, взаимодействие молекул Phen возможно лишь посредством слабых контактов периферийных атомов С, вследствие чего образуются зигзагообразные цепочки. Молекулы комплексов в структуре **II** расположены плотнее, чем в **I**, по-видимому, за счет более "гибкого" нормального строения группы R иона $n\text{-BuOCS}_2^-$ по сравнению с "жесткой" разветвленной алкильной группой иона $i\text{-BuOCS}_2^-$ в комплексе **I**.

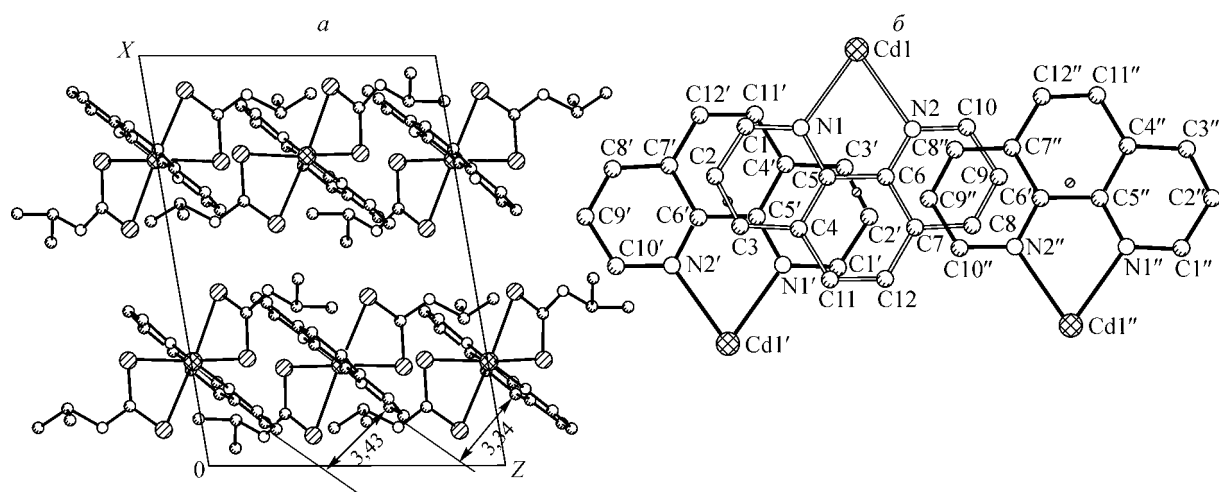


Рис. 5. Проекция структуры комплекса $\text{CdPhen}(i\text{-PrOCS}_2)_2$ вдоль направления $[010]$ (а) и степень перекрывания соседних Phen-молекул (б)

Таким образом, в исследованных нами структурах CdPhen(ROCS₂)₂ замена R не приводит к заметному изменению структуры координационных узлов, но существенно влияет на характер взаимодействия молекул Phen соседних комплексов. Это приводит к различию в кристаллических структурах данного типа разнолигандных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов С.В., Земскова С.М. // Росс. хим. журн. – 1996. – **40**, № 4—5. – С.171 – 178.
2. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. // Химия в интересах уст. развития. – 1999. – **7**, № 4. – С. 451 – 461.
3. Larionov S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2001. – **46**, Suppl. iss. 1. – P. S66 – S85.
4. Raston C.L., White A.H. // Austr. J. Chem. – 1976. – **29**, N 4. – P. 739 – 742.
5. Глинская Л.А., Львов П.Е., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Журн. неорган. химии. – 1990. – **35**, № 4. – С. 911 – 917.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
7. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 721 – 729.
8. Иванченко А.В., Громилов С.А., Земскова С.М. и др. // Там же. – 1998. – **39**, № 4. – С. 682 – 687.
9. Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М. // Там же. – 1992. – **33**, № 1. – С. 106 – 114.
10. Hunter C.A., Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5525 – 5534.
11. Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3885 – 3896.