

УДК 541.49+548.736

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $[\text{Pb}(\text{Phen})\{\text{изо-C}_4\text{H}_9\}_2\text{PS}_2\}_2$],
 $[\text{Pb}(2,2'\text{-Виру})\{\text{изо-C}_4\text{H}_9\}_2\text{PS}_2\}_2$ И ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНСАМБЛЕЙ В ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ**© 2008 Р.Ф. Клевцова^{1*}, Е.А. Санкова², Т.Е. Кокина¹, Л.А. Глинская¹, С.В. Ларионов¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 18 апреля 2007 г.

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения $[\text{Pb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)]_2$ (**I**) и $[\text{Pb}(2,2'\text{-Виру})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)]_2$ (**II**). По дифракционным рентгеновским данным определены их кристаллические структуры (дифрактометр X8 APEX, MoK_α -излучение, 6392 F_{hkl} , $R = 0,0233$ для **I** и 3937 F_{hkl} , $R = 0,0252$ для **II**). Кристаллы **I** триклинные: $a = 10,2662(3)$, $b = 12,3037(2)$, $c = 14,8444(4)$ Å; $\alpha = 92,054(1)$, $\beta = 103,473(1)$, $\gamma = 105,561(1)^\circ$, $V = 1746,89(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,532$ г/см³, пространственная группа $P\bar{1}$. Кристаллы **II** моноклинные: $a = 9,3462(3)$, $b = 26,3310(12)$, $c = 28,5345(13)$ Å; $\beta = 96,436(1)^\circ$, $V = 6977,9(5)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 1,489$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$. Структуры составлены из одноядерных молекул. Межмолекулярные контакты между атомами Pb и S соседних одноядерных молекул в обеих структурах приводят к образованию супрамолекулярных ансамблей из двух молекул. Окружение атомов Pb в ансамблях — пентагональные бипирамиды N_2S_{4+1} . Связь между ансамблями осуществляется посредством π — π -взаимодействий между циклами Phen в **I** и короткими контактами $\text{C}\dots\text{C}$ между атомами пиридиновых колец в **II**, что приводит к образованию лент.

Ключевые слова: синтез, разнолигандный комплекс, диизобутилдитиофосфинат, Pb, Phen, 2,2'-Виру, кристаллическая и молекулярная структура, супрамолекулярный ансамбль.

Сульфид свинца относится к полупроводниковым соединениям [1, 2]. Его особенностью является высокая чувствительность к инфракрасному излучению. Среди разнообразных методов получения PbS особое место занимает синтез из молекулярных предшественников — координационных соединений Pb(II) с серосодержащими органическими лигандами, в которых имеются "готовые" фрагменты Pb—S [3, 4]. В частности, в качестве таких предшественников выступают этилксантогенаты Pb(II) [5] и диалкилдитиокарбаматы Pb(II) [6, 7]. В качестве потенциального предшественника PbS мы синтезировали хелат Pb(II) с диизобутилдитиофосфинат-ионами состава $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ и исследовали его структуру методом рентгеноструктурного анализа [8]. В этой работе отмечена интересная особенность исследованных структур — образование супрамолекулярных ансамблей из четырех молекул за счет коротких контактов Pb—S. Большой интерес вызывают и разнолигандные соединения металлов на основе бидентатных серосодержащих лигандов и азотистых гетероциклов [9, 10].

Цель данной работы — синтез разнолигандных координационных соединений Pb(II) с ионами $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ и азотистыми гетероциклами 1,10-фенантролином (Phen) и 2,2'-бипиридином (2,2'-Виру), определение структуры соединений методом РСА, а также изучение на основе

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

структурных данных характера взаимодействия молекул комплексов и способов их упаковки в кристаллических структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$, полученный по методике [8], $\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ квалификации "ч.д.а.", 2,2'-Виру фирмы Merck, CHCl_3 квалификации "х.ч.", ацетон "ч."

Синтез $[\text{Pb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ (I). К раствору 0,31 г (0,5 ммоль) $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ в 7 мл CHCl_3 добавляли небольшими порциями при перемешивании раствор 0,10 г (0,5 ммоль) $\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл CHCl_3 . Полученный раствор испаряли при комнатной температуре до минимального объема. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали небольшим количеством охлажденного CHCl_3 , сушили на воздухе. Выход 0,31 г (80 %). $T_{\text{пл}}$ 136—138 °С. Найдено, %: С 41,9, Н 5,3, N 3,4, Pb 26,0. Для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_4\text{P}_2\text{Pb}$ вычислено, %: С 41,7, Н 5,5, N 3,5, Pb 25,7.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 413, 538, 599 (PS_2^-), 634, 721, 757, 809, 847, 1046, 1065, 1101, 1140, 1162, 1203, 1221, 1342, 1363, 1397, 1423, 1463, 1510, 1569, 1587, 1621, 1811, 2612, 2952, 3466.

Синтез $[\text{Pb}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ (II). К раствору 0,31 г (0,5 ммоль) $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ в смеси 5 мл EtOH и 10 мл ацетона добавляли небольшими порциями при перемешивании раствор 0,23 г (1,5 ммоль) 2,2'-Виру в 5 мл ацетона. Полученный раствор испаряли при комнатной температуре до минимального объема. Выпавший светло-желтый кристаллический осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали небольшим количеством охлажденного $i\text{-PrOH}$, сушили на воздухе. Выход 0,23 г (69 %). $T_{\text{пл}}$ 62—63 °С. Найдено, %: С 39,6, Н 5,5, N 3,5, Pb 27,4. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Pb}$ вычислено, %: С 39,9, Н 5,7, N 3,6, Pb 26,5.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 540, 600 (PS_2^-), 625, 641, 710, 768, 810, 845, 1009, 1065, 1105, 1165, 1246, 1277, 1315, 1364, 1380, 1395, 1436, 1472, 1488, 1590, 2869, 2929, 2954, 3466.

Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. Содержание свинца определяли на полярографе РА-2, фон — 5%-й раствор винно-кислого натрия, расчеты результата анализа проводили по калибровочной кривой. Пробы разлагали "царской водкой", хлорной кислотой, раствор выпаривали досуха, добавляли HCl. ИК спектры в области 400—4000 cm^{-1} снимали на спектрофотометре Scimitar FTS2000.

Монокристаллы соединения **I** вырастили при медленном испарении раствора этого комплекса в ацетоне. Монокристаллы комплекса **II** были выбраны из осадка, полученного при синтезе.

Для РСА отобрали кристаллы обоих комплексов светло-желтого цвета в форме призмы (для **I**) и пластинки (для **II**). Параметры элементарных ячеек и интенсивность рефлексов измеряли при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оснащенном двухкоординатным детектором, по стандартной методике (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структур обоих соединений приведены в табл. 1. Пространственные группы кристаллов **I** и **II** выбраны на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELX-97 [11]. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2 и 3. Полные таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных тепловых параметров базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-649217, 649218) и могут быть получены у авторов.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур комплексов I и II

Соединение	I	II
Эмпирическая формула	C ₂₈ H ₄₄ N ₂ P ₂ PbS ₄	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ P ₂ PbS ₄
Молекулярный вес	806,02	782,00
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a, b, c, \text{Å}$	10,2662(3), 12,3037(2), 14,8444(4)	9,3462(3), 26,3310(12), 28,5345(13)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	92,054(1), 103,473(1), 105,561(1)	96,436(1)
$V, \text{Å}^3$	1746,89(8)	6977,9(5)
$Z; \rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2; 1,532	8; 1,489
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5,179	5,184
Размеры кристалла, мм	0,46 × 0,16 × 0,12	0,55 × 0,11 × 0,05
Область сканирования, $\theta, \text{град.}$	2,12—26,50	1,63—25,00
Число измерен. / независ. отражений, $R(\text{int})$	12673 / 7104, 0,0154	37624 / 12269, 0,0338
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6392	9017
Число уточняемых параметров	381	702
GOOF по F^2	1,079	1,020
R -фактор, $I > 2\sigma(I)$		
R_1	0,0233	0,0313
wR_2	0,0623	0,0691
R -фактор (по всем I_{hkl})		
R_1	0,0287	0,0581
wR_2	0,0641	0,0767

Т а б л и ц а 2

Основные межзатомные расстояния $d, \text{Å}$ и валентные углы $\omega, \text{град.}$ в структуре комплекса I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pb(1)—N(2f)	2,534(3)	N(1f)—C(5f)	1,351(4)	C(8f)—C(9f)	1,360(5)
Pb(1)—N(1f)	2,656(3)	N(2f)—C(10f)	1,330(4)	C(9f)—C(10f)	1,383(5)
Pb(1)—S(2)	2,955(1)	N(2f)—C(6f)	1,367(4)	C(11f)—C(12f)	1,342(6)
Pb(1)—S(4)	2,993(1)	C(1f)—C(2f)	1,386(6)	P(1)—C(11)	1,815(4)
Pb(1)—S(1)	3,040(1)	C(2f)—C(3f)	1,359(6)	P(1)—C(51)	1,828(4)
Pb(1)—S(3)	3,206(1)	C(3f)—C(4f)	1,409(5)	P(2)—C(52)	1,816(4)
Pb(1)—S(3')	3,364(1)	C(4f)—C(5f)	1,412(4)	P(2)—C(12)	1,820(4)
S(1)—P(1)	2,004(1)	C(4f)—C(11f)	1,430(6)	C(11)—C(21)	1,535(6)
S(2)—P(1)	2,011(1)	C(5f)—C(6f)	1,445(4)	C(51)—C(61)	1,524(8)
S(3)—P(2)	2,002(1)	C(6f)—C(7f)	1,400(4)	C(12)—C(22)	1,533(6)
S(4)—P(2)	2,005(1)	C(7f)—C(8f)	1,399(5)	C(52)—C(62)	1,524(6)
N(1f)—C(1f)	1,328(4)	C(7f)—C(12f)	1,424(5)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(2f)—Pb(1)—N(1f)	63,80(8)	C(1f)—N(1f)—Pb(1)	124,5(2)	C(11)—P(1)—S(2)	108,6(1)
S(2)—Pb(1)—S(4)	79,74(3)	C(5f)—N(1f)—Pb(1)	116,9(2)	C(51)—P(1)—S(2)	108,1(1)
S(2)—Pb(1)—S(1)	67,73(3)	C(10f)—N(2f)—C(6f)	118,2(3)	S(1)—P(1)—S(2)	112,63(6)
S(4)—Pb(1)—S(1)	146,60(3)	C(10f)—N(2f)—Pb(1)	120,8(2)	C(52)—P(2)—C(12)	105,9(2)
P(1)—S(1)—Pb(1)	85,67(4)	C(6f)—N(2f)—Pb(1)	120,6(2)	C(52)—P(2)—S(3)	107,7(1)
P(1)—S(2)—Pb(1)	87,90(4)	C(11)—P(1)—C(51)	109,1(2)	C(12)—P(2)—S(3)	111,8(1)
P(2)—S(4)—Pb(1)	91,23(4)	C(11)—P(1)—S(1)	108,1(1)	C(52)—P(2)—S(4)	111,1(1)
C(1f)—N(1f)—C(5f)	118,2(3)	C(51)—P(1)—S(1)	110,1(1)	C(12)—P(2)—S(4)	107,1(1)
				S(3)—P(2)—S(4)	113,03(6)

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

Молекула 1					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pb(1)—N(1p)	2,503(4)	S(1)—P(1)	2,014(3)	P(2)—C(52)	1,794(7)
Pb(1)—N(2p)	2,584(4)	S(2)—P(1)	2,004(2)	P(2)—C(12)	1,826(7)
Pb(1)—S(2)	2,924(2)	S(3)—P(2)	2,003(2)	N(1p)—C(1p)	1,335(7)
Pb(1)—S(1)	2,961(1)	S(4)—P(2)	2,000(2)	N(1p)—C(5p)	1,356(7)
Pb(1)—S(3)	3,065(2)	P(1)—C(51)	1,796(7)	N(2p)—C(10p)	1,321(7)
Pb(1)—S(4)	3,167(2)	P(1)—C(11)	1,826(6)	N(2p)—C(6p)	1,340(6)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(1p)—Pb(1)—N(2p)	64,2(1)	C(51)—P(1)—C(11)	101,9(3)	C(52)—P(2)—C(12)	107,5(4)
S(2)—Pb(1)—S(1)	69,35(5)	C(51)—P(1)—S(2)	111,9(3)	C(52)—P(2)—S(4)	112,6(3)
N(1p)—Pb(1)—S(3)	85,1(1)	C(11)—P(1)—S(2)	111,6(3)	C(12)—P(2)—S(4)	106,6(2)
N(2p)—Pb(1)—S(3)	72,3(1)	C(51)—P(1)—S(1)	109,4(3)	C(52)—P(2)—S(3)	106,7(2)
S(2)—Pb(1)—S(3)	147,40(4)	C(11)—P(1)—S(1)	108,5(3)	C(12)—P(2)—S(3)	109,9(3)
S(1)—Pb(1)—S(3)	139,99(5)	S(2)—P(1)—S(1)	112,9(1)	S(4)—P(2)—S(3)	113,4(1)
Молекула 2					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pb(2)—N(3p)	2,515(4)	S(5)—P(3)	1,996(2)	P(4)—C(14)	1,821(6)
Pb(2)—N(4p)	2,571(4)	S(6)—P(3)	2,014(2)	P(4)—C(54)	1,831(6)
Pb(2)—S(5)	2,948(1)	S(7)—P(4)	2,011(2)	N(3p)—C(11p)	1,340(6)
Pb(2)—S(6)	2,979(1)	S(8)—P(4)	2,001(2)	N(3p)—C(15p)	1,358(7)
Pb(2)—S(7)	3,027(1)	P(3)—C(13)	1,813(6)	N(4p)—C(20p)	1,328(7)
Pb(2)—S(8)	3,149(2)	P(3)—C(53)	1,814(5)	N(4p)—C(16p)	1,339(7)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(3p)—Pb(2)—N(4p)	64,0(1)	C(13)—P(3)—C(53)	101,9(3)	C(14)—P(4)—C(54)	108,1(3)
S(5)—Pb(2)—S(6)	68,94(4)	C(13)—P(3)—S(5)	110,5(2)	C(14)—P(4)—S(8)	107,8(2)
N(3p)—Pb(2)—S(7)	84,3(1)	C(53)—P(3)—S(5)	111,6(2)	C(54)—P(4)—S(8)	111,4(2)
N(4p)—Pb(2)—S(7)	73,3(1)	C(13)—P(3)—S(6)	109,2(2)	C(14)—P(4)—S(7)	109,0(3)
S(5)—Pb(2)—S(7)	146,73(4)	C(53)—P(3)—S(6)	109,4(2)	C(54)—P(4)—S(7)	106,9(2)
S(6)—Pb(2)—S(7)	141,89(4)	S(5)—P(3)—S(6)	113,53(9)	S(8)—P(4)—S(7)	113,48(9)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В подобранных органических растворителях и концентрациях реагентов к молекуле Pb(*i*-Bu₂PS₂)₂ присоединяется одна молекула Phen и 2,2'-Виру. При синтезе комплекса II потребовался избыток 2,2'-Виру.

Основу кристаллических структур разнолигандных комплексных соединений I и II составляют одноядерные молекулы, все атомы которых занимают общие позиции (рис. 1).

В координационную сферу атома Pb комплекса I (см. рис. 1, а) входят два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen на расстояниях Pb—N = 2,534(3), 2,656(3) Å и четыре атома S бидентатно-циклических лигандов *i*-Bu₂PS₂⁻, что приводит к замыканию пятичленного хелатного цикла PbN₂C₂ и двух четырехчленных хелатных циклов PbS₂P. Расстояния Pb—S до трех атомов S близки между собой (интервал 2,993(1)—3,040(1) Å), а четвертый атом S(3) удален от

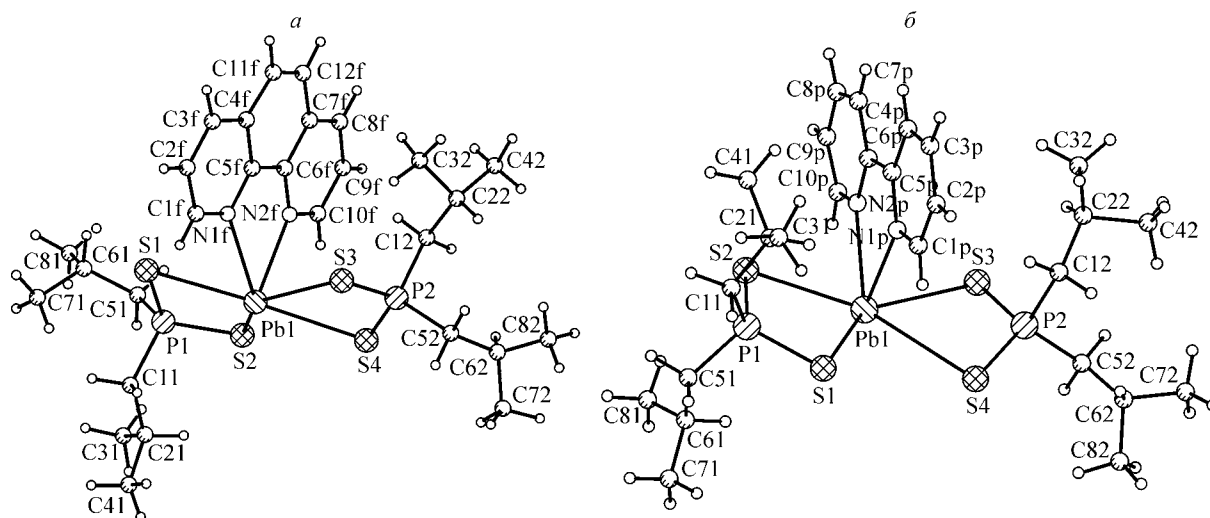


Рис. 1. Строение одноядерных молекул комплексов **I** и **II** с нумерацией неводородных атомов: *a* — молекула комплекса **I**, *б* — молекула комплекса **II**

атома Pb на 3,206(1) Å (см. табл. 2). Подобная асимметрия хелатных циклов PbS_2P имеет место в структурах $\text{Pb}\{(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\}_2$, где расстояния Pb—S равны 2,761 и 3,232 Å [12], а также $\text{Pb}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2$ с расстояниями Pb—S , равными 2,749 и 3,196 Å [13].

Атом Pb располагается вне полиэдра, образованного донорными атомами (4S+2N), т.е. имеет место его зонтичная координация, что объясняется, по-видимому, влиянием стереохимически активной неподеленной пары электронов Pb(II). Чтобы получить более изометричный полиэдр вокруг атома Pb, мы сочли возможным дополнительно включить в координационную сферу атома Pb седьмой атом — атом S(3') соседней молекулы, находящийся на расстоянии Pb—S , равном 3,364 Å (рис. 2, *a*). Семь атомов (5S+2N) образуют вокруг атома Pb искаженную пентагональную бипирамиду с атомами S(1)S(2)S(3)S(4)N(1f) в экваториальной плоскости и атомами N(2f) и S(3') в аксиальных позициях. Это приводит к образованию координационного узла $\text{PbN}_2\text{S}_{4+1}$. Среднее отклонение четырех атомов S в экваториальной плоскости равно 0,003 Å, при этом наиболее сильно отклоняется от нее атом N(1f). Атом Pb(1) выходит из этой плоскости на 0,264 Å по направлению к атому S(3'). Угол между атомами в аксиальной позиции N(2f)Pb(1)S(3') равен 172,3°.

В отличие от **I** в структуре комплекса **II** (см. рис. 1, *б*) имеются две кристаллографически независимые молекулы $\text{Pb}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$, строение координационных узлов которых близко к описанному выше для молекулы комплекса **I**, за исключением величин расстояний (см. табл. 3). В координационную сферу каждого атома Pb комплекса **II** также входят два атома N бидентатно-циклического лиганда 2,2'-Bipy и четыре атома S бидентатно-циклических лигандов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$. Три расстояния Pb—S в хелатных циклах обеих молекул находятся в интервале 2,924(2)—3,065(2) Å, а четвертые атомы серы — S(4) и S(8) — удалены от атома Pb на 3,149(2) и 3,167(2) Å (см. табл. 3). Расстояния Pb—S до атомов S(3) и S(7) двух соседних молекул равны 3,431 и 3,415 Å (см. рис. 2, *б*). Как и в **I**, при допущении ввода этих атомов в координационную сферу атомов Pb, вокруг атомов Pb образуются семивершинники, близкие по форме к искаженным пентагональным бипирамидам. Углы между атомами в апикальных позициях N(1p)Pb(1)S(7') и N(3p)Pb(2)S(3') равны 156,7 и 157,6° соответственно для каждой молекулы.

Все атомы P в структурах **I** и **II** имеют тетраэдрическое окружение, при этом расстояния P—S изменяются в интервале 1,996—2,014 Å, а расстояния P—C — в интервале 1,794—1,828 Å (см. табл. 2, 3).

Расчет плоскостей, проходящих через атомы хелатных циклов PbS_2P комплексов **I** и **II**, показал, что они значительно деформированы. Так, двугранные углы между плоскостями SPbS

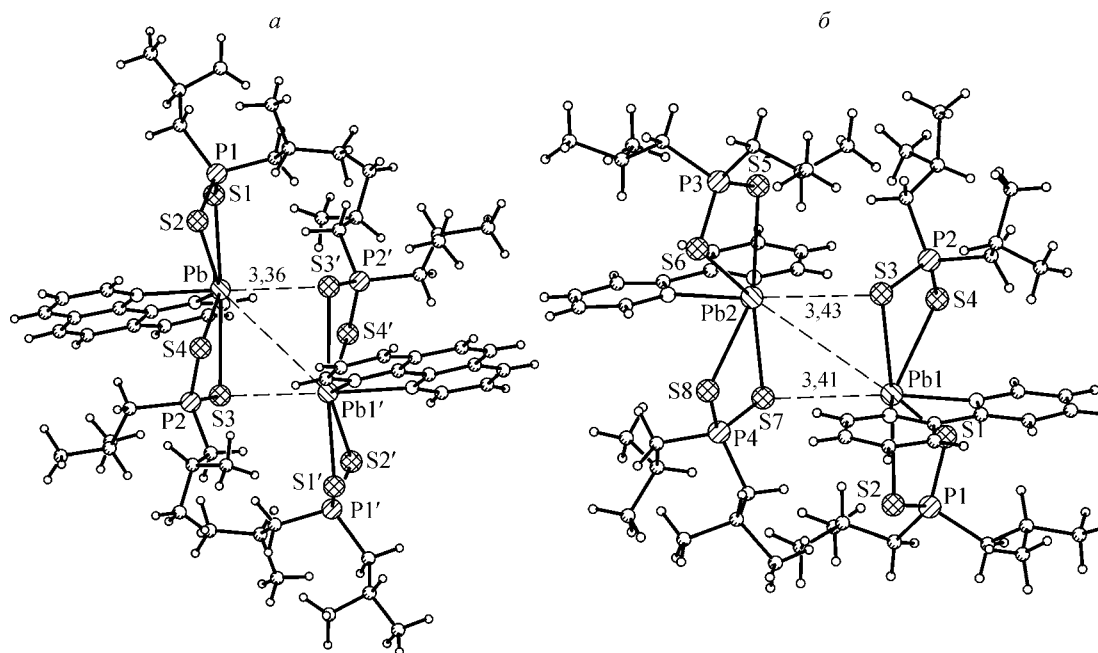


Рис. 2. Супрамолекулярные ансамбли в кристаллических структурах комплекса **I** — *a*, комплекса **II** — *б*

и SPS в обоих хелатных циклах молекулы **I** равны 25,8 и 27,8° соответственно. В каждой из двух молекул **II** деформирован один из хелатных циклов (углы 21,4 и 9,5°), а второй можно считать плоским (углы 3,5 и 1,7°).

Фенантролиновый лиганд практически плоский, среднее отклонение атомов от его плоскости равно 0,032 Å. Плоское строение имеют также хелатные циклы PbN₂C₂: средние отклонения атомов от плоскостей циклов равны 0,029 Å в **I** и 0,037, 0,034 Å в **II**. Углы разворота плоских пиридиновых циклов молекулы 2,2'-Виру вокруг связей C(5p)—C(6p) и C(15p)—C(16p) в двух молекулах различаются. Если в одной молекуле он равен 3,5° и оба цикла можно рассматривать как одну плоскую систему, то в другой молекуле угол 9,5° не позволяет этого сделать.

Рассмотренные выше межмолекулярные контакты между атомами Pb и S в структурах **I** и **II** приводят к образованию супрамолекулярного centrosимметричного (в **I**) и ацентричного (в **II**) супрамолекулярного ансамбля из двух молекул (см. рис. 2). Расстояния Pb...Pb в ансамблях, равные 4,443 Å в **I** и 4,653 Å в **II**, больше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, т.е. взаимодействие атомов Pb маловероятно. Координационные полиэдры атомов Pb в ансамблях имеют общие ребра S(3)—S(3') в **I** и S(3)—S(7) в **II**.

В результате анализа межмолекулярных расстояний в структуре **I** выявлены наиболее короткие контакты между атомами С фенантролиновых колец соседних молекул, связанных центром симметрии: C(10f)...C(12f) = 3,357(5), C(9f)...C(11f) = 3,391(6), C(6f)...C(8f) = 3,395(4) Å. Плоскости этих колец находятся на расстоянии $d = 3,33$ Å друг от друга, а центры колец Phen — на достаточно большом расстоянии $r = 4,75$ Å. Эти данные говорят о слабых π—π-взаимодействиях молекул Phen двух соседних ансамблей [17, 18]. В результате параллельного расположения этих молекул имеет место их перекрытие при значении Δ r (сдвиге центров тяжести молекул Phen относительно друг друга в проекции на их среднестатистические плоскости), равном 3,39 Å (рис. 4, б).

Анализ межмолекулярных расстояний в структуре **II** показал, что значительного перекрытия пиридиновых циклов и, следовательно, условий для π—π-взаимодействия соседних ансамблей не выявлено. Вероятно, и значительный разворот пиридиновых циклов не способствует такому взаимодействию. Короткие контакты между атомами С пиридиновых колец соседних ансамблей (C(9p)...C(18p) = 3,539, C(10p)...C(18p) = 3,553, C(8p)...C(19p) = 3,571,

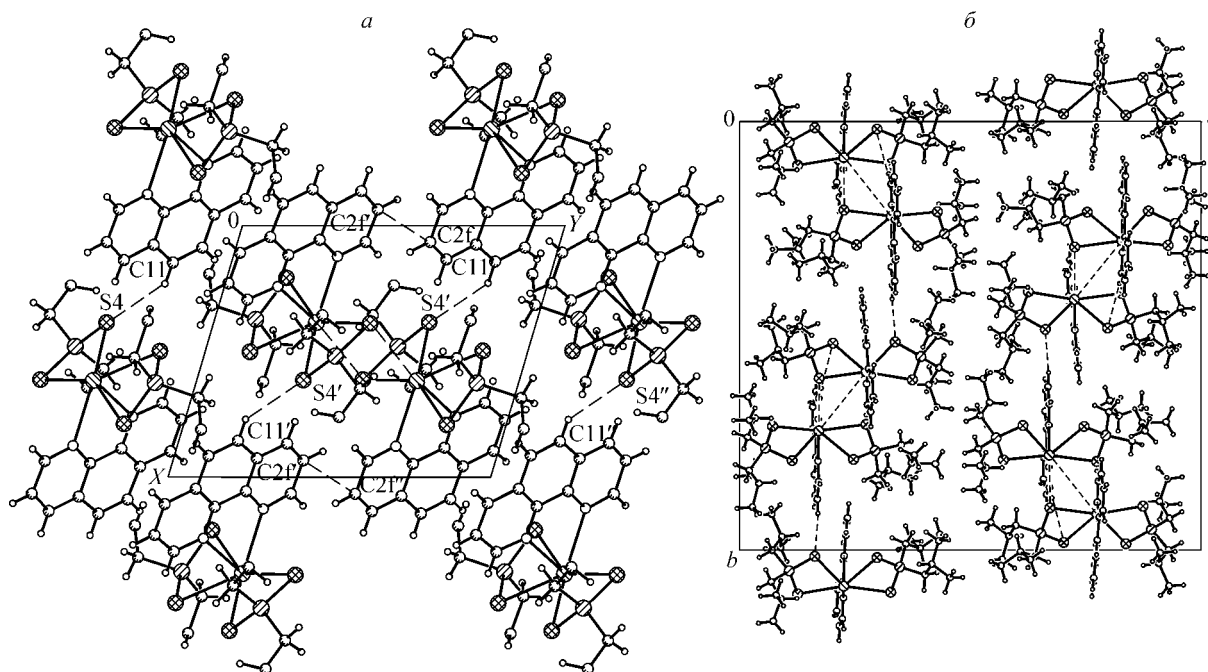


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры **I** вдоль направления [001] — *a*, проекция кристаллической структуры **II** на плоскость (100) — *б*.

Пунктирными линиями показаны контакты, соединяющие молекулы в слои, параллельные (001)

C(8p)...C(20p) = 3,590 Å) позволяют объединить димерные ансамбли в ленты, параллельные оси *a*.

Взаимное расположение ансамблей в структурах представлено на рис. 3, *a* (для **I**) в проекции на плоскость (001) и на рис. 3, *б* (для **II**) в проекции вдоль направления [100]. Связь между ансамблями осуществляется посредством π—π-взаимодействий между циклами Phen в **I** (рис. 4) и короткими контактами C...C между атомами пиридиновых колец в **II** (рис. 5). Это приводит к образованию цепочек, параллельных направлению [110] в соединении **I** и направлению [100] — в **II**. В свою очередь, цепочки соединяются между собой посредством контактов S(4)...C(11f) = 3,703, C(2f)...C(2f)' = 3,316 Å (для **I**) и S(6)...C(2p) = 3,642, S(4)...C(12p) = 3,768 Å (для **II**), образуя слои, параллельные плоскости (001).

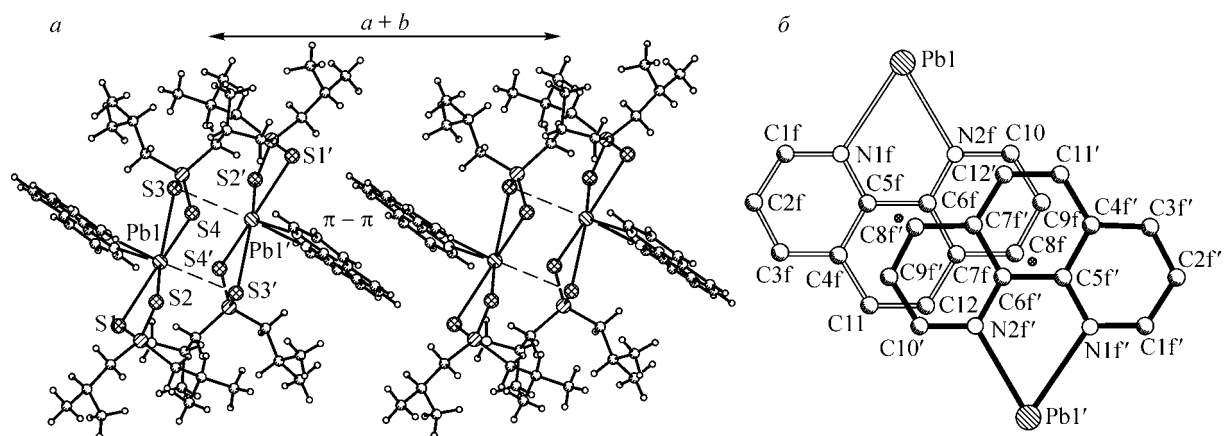


Рис. 4. Звено непрерывной цепочки супрамолекулярных ансамблей комплекса **I**, объединенных π—π-взаимодействиями молекул Phen, — *a*, степень перекрытия Phen-гетероциклов соседних молекул **I** в проекции на их среднестатистическую плоскость — *б*

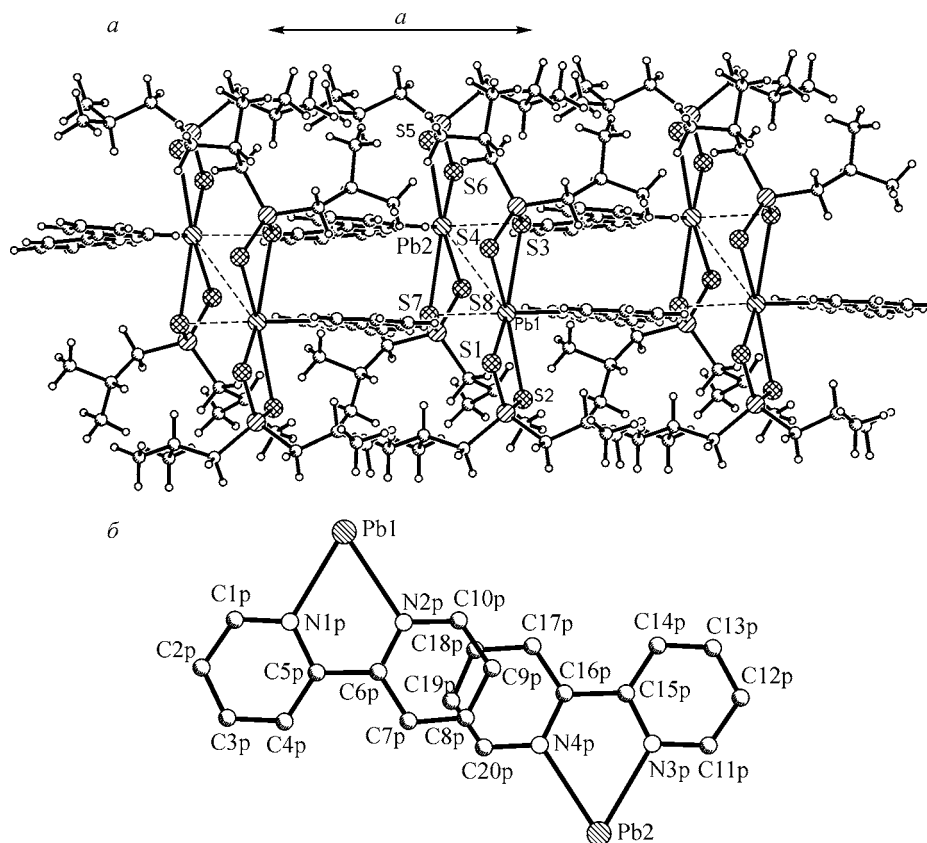


Рис. 5. Звено непрерывной цепочки супрамолекулярных ансамблей комплекса II, объединенных контактами атомов углерода пиридиновых колец, — а, степень перекрытия пиридиновых колец соседних молекул II в проекции на их среднестатистическую плоскость — б

Ранее проведенное исследование двух модификаций хелата $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ [8] показало, что в их структурах короткие межмолекулярные контакты $\text{Pb}\dots\text{S}$ (3,220—3,538 Å) приводят к образованию супрамолекулярных ансамблей из четырех одноядерных молекул. Следовательно, координация молекул Phen и 2,2'-Bipy к хелату $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ привела к получению комплексов I и II, образующих супрамолекулярные ансамбли лишь из двух молекул комплексов.

В кристаллической структуре $\text{Pb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2$ одноядерные молекулы посредством контакта $\text{Pb}\dots\text{S} = 3,270$ Å образуют димеры, а более длинные контакты — 3,448 Å — объединяют эти димеры в полимерные цепочки.

Анализируя структурные исследования координационных соединений Pb(II), приведенные нами в данной работе и в [8, 15], а также другими авторами [12—14, 16], можно сделать вывод, что в тех соединениях, где проявляется влияние стереохимически активной неподеленной пары Pb(II), образуются супрамолекулярные ансамбли в результате объединения двух или более одноядерных молекул, связанных между собой межмолекулярными контактами $\text{Pb}\dots\text{S}$. Последние во всех рассмотренных структурах больше длин ковалентных и ионных связей, но значительно меньше ван-дер-ваальсовых. Заслуживает внимания дальнейшее изучение влияния природы азотистых гетероциклов, способных координироваться к молекуле $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$, на состав и строение ансамблей.

Авторы благодарят В.Л. Варанда за помощь в определении содержания Pb(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967.
2. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972.
3. Ларионов С.В. // Журн. неорганической химии. – 1993. – **38**, № 10. – С. 1616 – 1624.
4. Ларионов С.В., Земскова С.М. // Рос. хим. журн. – 1996. – **40**, № 4-5. – С. 171 – 178.
5. Шульман В.М., Ларионов С.В., Федоров В.Е., Патрина Л.А. // Журн. неорганической химии. – 1973. – **18**, № 11. – С. 2985 – 2988.
6. Косарева Л.А., Ларионов С.В. // Там же. – 1979. – **24**, № 10. – С. 2834 – 2836.
7. Косарева Л.А., Ларионов С.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 4. – С. 33 – 36.
8. Клевова Р.Ф., Санкова Е.А., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 985 – 994.
9. Ларионов С.В., Клевова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – **7**, № 4. – С. 451 – 461.
10. Larionov S.V. // Rus. J. Inorg. Chem. – 2001. – **46**, Suppl. 1. – P. S66 – S85.
11. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
12. Lauton S.L., Kokotailo G.T. // Inorg. Chem. – 1972. – **11**, N 2. – P. 363 – 368.
13. Svensson G., Albertsson J. // Acta Chem. Scand. – 1991. – **45**. – P. 820 – 827.
14. Harrison P.G., Begley M.G., Kikobhai Th. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1989. – P. 2443 – 2448.
15. Глинская Л.А., Львов П.Е., Клевова Р.Ф., Ларионов С.В. // Журн. неорганической химии. – 1990. – **35**, № 4. – С. 911 – 917.
16. Ebert K.H., Breunig H., Silvestru C. et al. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**, N 8. – P. 1695 – 1699.
17. Hunter C.A., Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5525 – 5534.
18. Janiak C. // Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3885 – 3896.