

УДК 544.18:546.817

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОКОМПЛЕКСОВ СВИНЦА(II)  
С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**© 2012 **Е.И. Войт\***, **Р.Л. Давидович***Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 21 мая 2010 г.**С доработки — 2 июня 2011 г.*

В рамках теории функционала плотности исследованы модельные тиокомплексы Pb(II) с моно- и бидентатными лигандами состава  $[Pb(L^{1,2})_n]^{2-n}$  ( $L^1$  —  $(SC_6H_5)^-$  (тиофенолят-ион),  $L^2$  —  $(S_2CN(CH_3)_2)^-$  (дитиокарбамат-ион),  $n$ -число лигандов равно 2—6), моделирующие фрагменты кристаллических структур комплексных соединений Pb(II) с органическими лигандами. Определены геометрические и энергетические параметры модельных комплексов с разной координационной геометрией атома Pb и проведена оценка стереохимической активности неподеленной электронной пары (НЭП,  $E$ ) иона  $Pb^{2+}$  в них. Установлено, что наибольшая величина энергии связи Pb—S в исследованных комплексах реализуется при окружении атома Pb 2—4 лигандами, при этом координационная геометрия атома Pb донорными S-атомами может быть описана в терминах модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) со стереохимически активной НЭП. Координационное число (КЧ) атома Pb в наиболее энергетически выгодных комплексах  $[Pb(SC_6H_5)_n]^{2-n}$  имеет значение  $(3+E) - (4+E)$ , а в комплексах  $[Pb(S_2CN(CH_3)_2)_n]^{2-n}$  —  $(4+E)$  и  $(6+E)$ . Конфигурации с указанными координационными числами наиболее распространены в кристаллических структурах тиокомплексных соединений Pb(II).

**Ключевые слова:** квантовая химия, DFT, тиокомплексы, свинец(II), лиганды, неподеленная электронная пара.

**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексные соединения свинца(II) с органическими лигандами, содержащими донорные атомы серы, интенсивно исследуются в последние годы в связи с их важными практическими свойствами [1, 2], а также с интересными стереохимическими особенностями этого класса соединений [3]. Последнее в значительной степени обусловлено строением иона  $Pb^{2+}$  ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ), включающего неподеленную  $6s^2$  электронную пару (НЭП,  $E$ ). В тиокомплексных соединениях Pb(II) НЭП преимущественно стереохимически активна и проявляется в искажении координационного окружения атома Pb.

Методами квантовой химии исследованы, главным образом, комплексы Pb(II) с простыми по составу лигандами:  $[PbO_n]^{2-n}$  [4],  $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$  [5],  $[Pb(OH)_n]^{2-n}$  [6]. Сведения об исследованиях комплексных соединений Pb(II) с органическими S-донорными лигандами весьма немногочисленны [7—10].

В настоящей работе представлены результаты расчетов методом функционала локальной плотности модельных комплексов свинца(II)  $[Pb(L^{1,2})_n]^{2-n}$  с монодентатным  $L^1$  —  $(SC_6H_5)^-$  и бидентатным  $L^2$  —  $(S_2CN(CH_3)_2)^-$  ( $n = 2—6$ ) лигандами. Цель исследования — на примере расчетов модельных комплексов выявить основные закономерности образования комплексных соединений Pb(II) с S-донорными лигандами и определить влияние на координационную геомет-

---

\* E-mail: evoit@ich.dvo.ru

рию НЭП иона  $\text{Pb}^{2+}$ , количества лигандов и их состава (количества донорных атомов S). На основе сделанных выводов проанализировать структуры известных комплексных органических соединений  $\text{Pb}(\text{II})$  и сравнить закономерности изменения стереохимической активности НЭП  $\text{Pb}$  в структурах с рассчитанными для модельных тиокомплексов.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования стабильности модельных комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  ( $n = 2-6$  — число лигандов) использовали энергетический подход. Вычислена энергия комплексообразования  $\Delta E$  и средняя энергия присоединения одного лиганда  $\Delta E_L^{1,2} = \Delta E/n$ . Энергию комплексообразования  $\Delta E$  определяли как разность между полной энергией комплекса ( $E$ ) и энергий комплексообразующего иона  $\text{Pb}^{2+}$  и лигандов. Энергию отталкивания лигандов  $\Delta E_{\text{отт}}$  вычисляли как разность полной энергии лигандов в комплексе  $E(\text{L}_n^{2-n})$  и полных энергий отдельных лигандов  $E(\text{L}^2)$  согласно уравнению  $\Delta E_{\text{отт}} = E(\text{L}_n^{2-n}) - nE(\text{L}^2)$ . Расчет  $E(\text{L}_n^{2-n})$  проведен в полученных оптимальных конфигурациях  $[\text{Pb}(\text{L}^2)_n]^{2-n}$  ( $n = 2-6$ ) без иона  $\text{Pb}^{2+}$ .

Квантово-химические расчеты осуществляли с применением программного комплекса Gamess [11] на уровне теории функционала локальной плотности с использованием валентно-расщепленного псевдорелятивистского базиса SBKJCS для всех атомов [12], дополненного поляризационной  $p$ -функцией в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [13]. Выбор базиса проведен с учетом того, что валентные  $d$ -орбитали иона  $\text{Pb}^{2+}$  в формировании связей не участвуют [14]. Для интерпретации результатов расчетов использовали анализ натуральных связевых орбиталей (NBO) [15], включающий анализ натуральных атомных орбиталей (NAO) и их заселенностей (NPA) с применением программы NBO 5.9 [16].

Поиск оптимальных модельных конфигураций проводили с разной точечной симметрией, начиная от наивысшей до  $C_1$ . Стационарные точки, найденные на потенциальных поверхностях энергии, были проверены на соответствие минимумам энергии. Для каждой стехиометрии сохраняли низкоэнергетическую конфигурацию.

При оценке стереохимической деятельности НЭП  $\text{Pb}$  в кристаллических решетках реальных соединений  $\text{Pb}(\text{II})$  проведены расчеты их структурных фрагментов, геометрические параметры конфигураций получены из Кембриджской базы структурных данных [17]. Расчеты фрагментов реальных соединений проведены без оптимизации геометрических параметров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследованных модельных комплексов  $\text{Pb}(\text{II})$   $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  ( $\text{L}^1$  —  $(\text{SC}_6\text{H}_5)^-$ ,  $\text{L}^2$  —  $(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)^-$ ,  $n = 2-6$ ) найдены оптимальные конфигурации, определены их полные энергии ( $E$ ) и электронные параметры (рис. 1, табл. 1). Зависимости  $\Delta E$  и  $\Delta E_L^{1,2}$  от  $n$  представлены на рис. 2, а, в.

В ряду модельных комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  ( $n = 2-6$ ) наибольшей энергией образования  $\Delta E$  обладают комплексы с  $n = 2-4$  (см. рис. 2, а). Конфигурации с  $n = 2, 3$  отвечают истинным минимумам. Увеличение числа лигандов более трех приводит к нестабильности комплексов, и их распаду с отщеплением лигандов [18]. При  $n = 5$  (симметрия  $C_1$ ) на поверхности потенциальной энергии комплекса минимумы не выявлены, а при  $n = 4$  и 6 найдены оптимальные конфигурации с закрепленной симметрией ( $C_2$ ,  $C_3$ ), соответствующие локальным энергетическим минимумам. Для исследованных комплексов при увеличении числа лигандов энергия связи, приходящаяся на один лиганд ( $\Delta E_L^{1,2}$ ), последовательно снижается (см. рис. 2, в). Комплексы с числом лигандов более 6 при любой симметрии не стабильны.

В комплексах  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  с ростом  $n$  наблюдается последовательное увеличение длин связей  $\text{Pb}-\text{S}$  и снижение соответствующих им порядков (см. табл. 1). Рассчитанные длины связей  $\text{Pb}-\text{S}$  в  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]^-$  ( $C_3$ ) равны  $2,672 \text{ \AA} \times 3$ , при симметрии  $C_S$  два расстояния  $\text{Pb}-\text{S}$  имеют такое же значение ( $2,671 \text{ \AA} \times 2$ ), а третье расстояние  $\text{Pb}-\text{S}$  несколько больше —  $2,692 \text{ \AA}$ , что хоро-

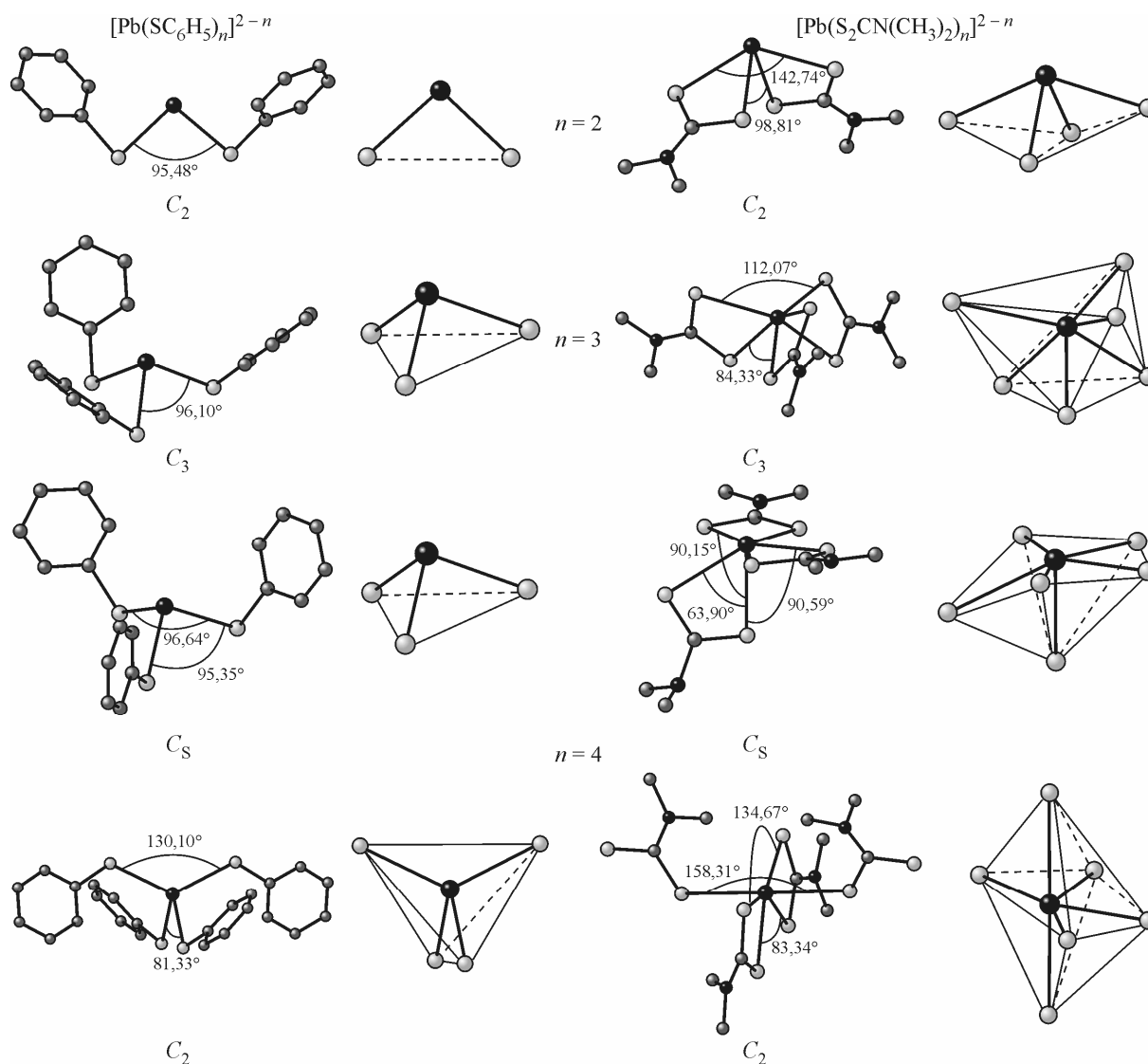


Рис. 1. Оптимальные конфигурации модельных комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  ( $n = 2-4$ ) со стереохимически активной НЭП РЬ

шо согласуется с вычисленными длинами связей РЬ—S для трехкоординированного модельного комплекса  $[\text{PbS}_3\text{E}]^-$  со стереохимически активной НЭП РЬ, лиганд которого минимизирует концевую часть молекулы цистеина [7].

При переходе к комплексу  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$  длины связей РЬ—S увеличиваются и различаются между собой: два расстояния РЬ—S равны  $2,738 \text{ \AA} \times 2$ , а два на  $0,25 \text{ \AA}$  больше. Модельный комплекс  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]^{4-}$  (симметрии  $S_6$ ) характеризуется сравнительно большими расстояниями РЬ—S ( $3,130 \text{ \AA}$ ), которые несколько больше суммы ионных радиусов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  ( $3,03 \text{ \AA}$  [19]).

В молекулярном комплексе  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2]$  вычисленные длины связей РЬ—S попарно равны  $2,694 \times 2$  и  $2,878 \text{ \AA} \times 2$ , а в комплексе с тремя лигандами (симметрия  $C_3$ ) они составляют  $2,857 \times 3$  и  $3,095 \text{ \AA} \times 3$ . При дальнейшем увеличении  $n$  рассчитанные длины связей РЬ—S лежат в интервале  $3,037-3,141 \text{ \AA}$  (см. табл. 1).

Для уточнения роли отталкивания лигандов была приближенно оценена энергия отталкивания лигандов  $\Delta E_{\text{отт}}$  в комплексах  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  (см. рис. 2, б, кривая 3), рассчитана гипотетическая энергия образования  $\Delta E - \Delta E_{\text{отт}}$  без учета энергии отталкивания лигандов (см. рис. 2, б, кривая 4), которая изменяется аналогично энергии связи в комплексах с незаря-

Рассчитанные электронные и геометрические параметры оптимальных конфигураций модельных комплексов  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  и  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  ( $n = 2-6$ )

Лиганд, модельный комплекс	Число лигандов, $n$	$E$ , а.е.	Симметрия	КЧ Pb ( $k+E$ )	Заселенность АО Pb, е	Вклад в НЭП 6p-АО Pb, %	$R(\text{Pb}-\text{S})$ , Å	Порядок связи Pb-S
$\text{Pb}^{2+}$		-2,670	$O_h$		6s(2,00)		—	—
$(\text{SC}_6\text{H}_5)^-$		-46,886	$C_1$	—	—	—	—	—
$[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$	2	-97,245	$C_2$	(2+E)	6s(1,91)6p(1,14)	5,36	2,569×2	0,92
	3	-144,211	$C_3, C_1$	(3+E)	6s(1,89)6p(1,20)	6,36	2,672×3	0,64
	3	-144,202	$C_S$	(3+E)	6s(1,89)6p(1,24)	6,94	2,671×2, 2,692	0,68, 0,65
	4	-191,037	$C_2, C_1$	(4+E)	6s(1,94)6p(1,00)	1,95	2,738×2, 2,987×2	0,58, 0,29
	6	-284,413	$D_2, C_2$	6	6s(1,96)6p(0,88)	0	3,134×4, 3,135×2	0,27, 0,18
	6	-284,455	$C_3$	6	6s(1,98)6p(0,85)	0	3,094×3, 3,133×3	0,25, 0,23
$(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)^-$ $\text{Pb}[(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$	1	-53,868	$C_2, C_1$	(2+E)	6s(1,94)6p(0,89)	3,52	2,630×2	0,76
	2	-104,704	$C_2, C_1$	(4+E)	6s(1,91)6p(1,12)	5,35	2,694×2, 2,878×2	0,55, 0,33
	3	-155,347	$C_3, C_1$	(6+E)	6s(1,96)6p(0,89)	1,51	2,857×3, 3,095×3	0,33, 0,16
	3	-155,320	$C_S$	(6+E)	6s(1,95)6p(0,99)	2,56	2,900×2, 2,049×2, 2,737, 3,119	0,29, 0,19, 0,51, 0,13
	4	-205,887	$C_2$	(6+E)	6s(1,97)6p(0,90)	1,14	2,901×2, 3,037×2, 3,067×2	0,28, 0,20, 0,28
	4	-205,856	$C_2$	8	6s(1,99)6p(0,82)	0,02	3,073×2, 3,144×2, 3,077×2, 3,134×2	0,20, 0,18, 0,19, 0,18
	6	-306,772	$S_6$	6	6s(1,98)6p(0,88)	0,32	3,130×6	0,24
	6	-306,772	$C_3$	6	6s(1,98)6p(0,88)	0,33	3,125×3, 3,141×3	0,24, 0,23

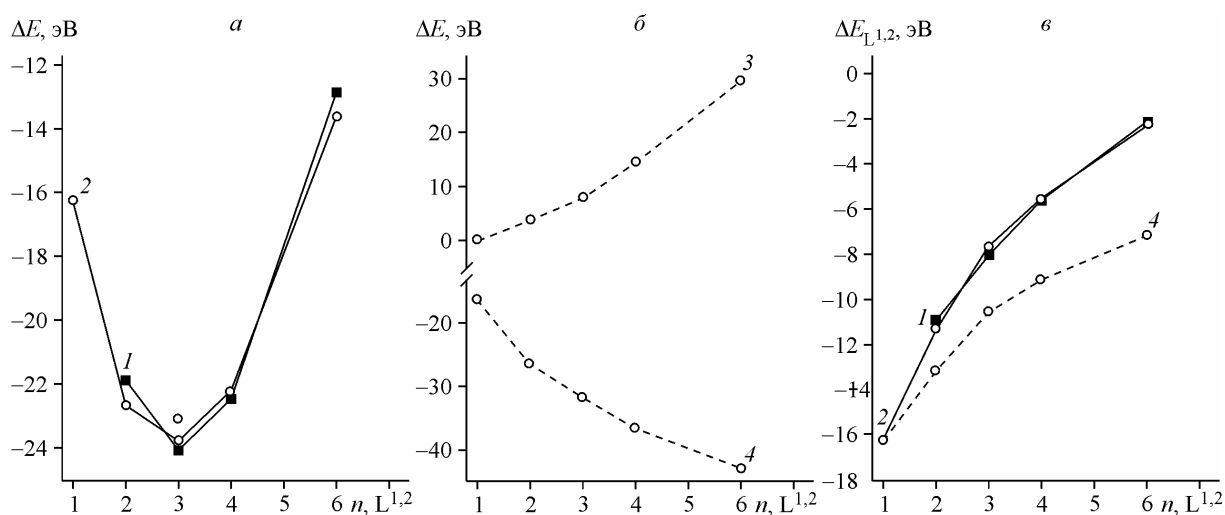


Рис. 2. Зависимость  $\Delta E$  (а),  $\Delta E_{\text{отт}}$ ,  $\Delta E - \Delta E_{\text{отт}}$  (б) и  $\Delta E_L^{1,2}$  (в) от числа лигандов для модельных комплексов: 1 —  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$ , 2, 3, 4 —  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  ( $n = 2-6$ )

женными лигандами [20]. Отталкивание лигандов значительно противодействует комплексообразованию, что определяет наличие энергетического минимума при  $n = 3$  на кривой зависимости  $\Delta E$  от  $n$   $L^{1,2}$  (см. рис. 2, а).

Оптимальные конфигурации комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  со стереохимически активной НЭП РЬ могут быть описаны в терминах модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [21]. В соответствии с [3] КЧ атома РЬ может быть представлено в виде  $(k+E)+m$ , где  $k$  — число донорных атомов S, входящих в первичную координационную сферу атома РЬ,  $m$  — находящихся во вторичной сфере,  $E$  — стереохимически активная НЭП. Рассчитанное для комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  с  $n = 6$  предельное расстояние 3,130—3,140 Å (см. табл. 1), определяющее химическую связь РЬ—S, согласуется с эмпирическим определением первичной координационной сферы в [3].

В ряду  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  оптимальные конфигурации с  $n = 2—4$  имеют КЧ РЬ (2+E), (3+E), (4+E), и соответствующую им координационную геометрию атома РЬ можно описать как  $\psi$ -плоский треугольник,  $\psi$ -тетраэдр ( $\psi$ -Td),  $\psi$ -тригональную бипирамиду ( $\psi$ -ТБП) с НЭП РЬ в одной из вершин (см. рис. 1). Комплекс  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]^{4-}$  в оптимальной геометрии имеет КЧ 6 и принимает конфигурацию, близкую к правильному октаэдру без координационного места для НЭП РЬ.

Оптимальная конфигурация комплекса  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2]$  имеет геометрию  $\psi$ -ТБП с КЧ РЬ (4+E) с НЭП РЬ в одной из вершин экваториальной плоскости. Для  $n = 3$  было найдено два близких по энергии минимума — истинный и локальный (отличие их полных энергий  $\sim 0,75$  эВ), отвечающих двум конфигурациям с КЧ (6+E) ( $C_3$ ,  $C_S$ ). Конфигурация с симметрией  $C_S$  соответствует пентагональной бипирамиде с НЭП в одной из аксиальных позиций ( $\psi$ -ПБП<sub>акс</sub>). Конфигурацию симметрии  $C_3$  можно описать как скрученный моношапочный октаэдр с вакантной позицией для НЭП РЬ, в котором действие НЭП РЬ проявляется в отличии расстояний РЬ—S ( $2,857 \times 3$ ,  $3,095 \text{ Å} \times 3$ , см. табл. 1), расположенных по разные стороны от атома РЬ. Для  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_4]^{2-}$  оптимальной является геометрия с КЧ РЬ (6+E), которую можно представить как пентагональную бипирамиду с НЭП в экваториальной позиции ( $\psi$ -ПБП<sub>эк</sub>). В этой конфигурации два лиганда связываются с атомом РЬ бидентатно, а два лиганда — монодентатно, что в реальных структурах должно приводить к формированию полимерных мостиковых структур. Метастабильная конфигурация с  $n = 4$  ( $C_2$ ) и КЧ 8 менее энергетически устойчива (см. табл. 1). Комплекс  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_6]^{4-}$  ( $S_6$ ,  $C_3$ ) принимает близкую к октаэдрической геометрию, в которой НЭП РЬ еще имеет незначительную активность (см. табл. 1).

Механизм образования химических связей в комплексах РЬ(II) неоднократно обсуждался [22—25]. По результатам NBO анализа при образовании комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^{1,2})_n]^{2-n}$  электронная плотность с  $3p$ -АО S поступает на вакантные валентные  $6p$ -АО РЬ. НЭП атома РЬ(II) ( $6s^2$ ) заселяет преимущественно несвязывающую молекулярную орбиталь (в дальнейшем орбиталь НЭП РЬ), которая располагается близко к уровню Ферми. Участие в связывающих взаимодействиях  $6s$ -АО РЬ незначительное и ослабевает с увеличением числа лигандов. При образовании конфигураций, описываемых ОЭПВО моделью, орбиталь НЭП РЬ частично поляризуется  $6p$ -поляризационным вкладом атома РЬ, что увеличивает участие НЭП РЬ в образовании химических связей РЬ—S и приводит к изгибу конфигурации. Таким образом  $6p$ -поляризационный вклад уменьшает антисвязывающее действие орбитали НЭП РЬ [25] и дополнительно к непосредственным  $6p$  РЬ— $3p$  S взаимодействиям стабилизирует образованную конфигурацию.

Анализ (NPA, NAO) показал, что при образовании комплексов  $[\text{PbL}_n^{1,2}]^{(2-n)}$  ( $n = 2—6$ ) происходит перераспределение электронной плотности на атоме РЬ. Заселенность  $6p$ -АО РЬ значительно увеличивается (рис. 3, а) преимущественно за счет переноса электронной плотности с  $3p$ -АО атома S. Заселенность  $6s$ -АО РЬ при  $n$  до двух для  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  и до трех для  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  уменьшается до 1,91 и 1,89e соответственно, вследствие переноса ее также на  $6p$ -АО РЬ (поляризационный вклад), а затем с возрастанием  $\Delta E_{\text{отт}}$  увеличивается до 1,99e при  $n = 6$  (см. рис. 3, а). Точка минимальной  $6s$ -АО РЬ заселенности совпадает с наибольшей заселенностью  $6p$ -АО РЬ, так как в ней стабилизация комплекса за счет изгиба конфигурации превосходит отталкивание заряженных лигандов. Увеличение электронной плотности на атоме РЬ определяет снижение его положительного заряда в комплексах (см. рис. 3, б). С увеличением  $n$  в комплексах возрастает отталкивание лигандов (см. рис. 1, б, кривая 3) и соответственно уве-

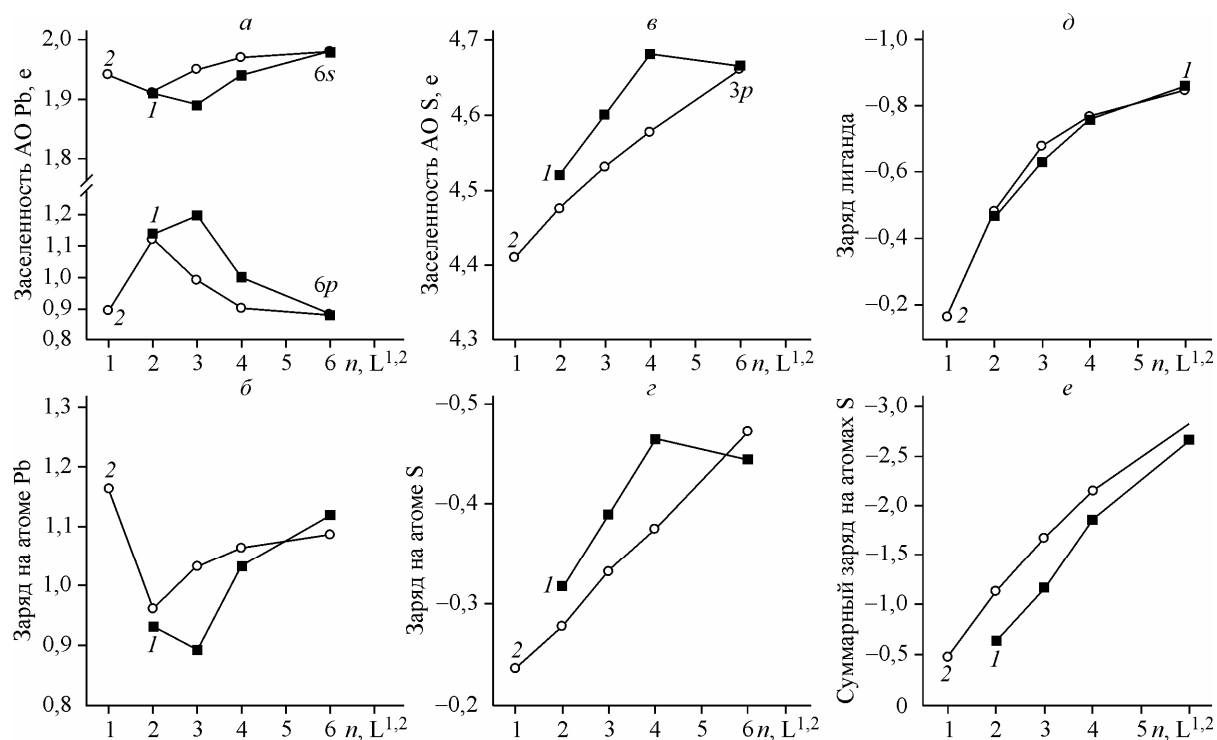


Рис. 3. Заселенность атомных орбиталей Pb (а), S (в) и заряды на атомах Pb (б), S (г), на лиганде (д), суммарный заряд на атомах S (е) в модельных комплексах:  
 1 —  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$ , 2 —  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$ , ( $n = 2-6$ )

личивается заселенность  $3p$ -АО S каждого лиганда (см. рис. 3, в). Наблюдается рост заряда на атомах S (см. рис. 3, г, е) и на лигандах (см. рис. 3, д).

Для оценки стереохимической активности НЭП Pb в комплексах  $[\text{PbL}_n^{1,2}]^{2-n}$  методом NBO были рассчитаны натуральные заселенности АО Pb и заселенности орбитали НЭП (см. табл. 1). Чем меньше заселенность  $6s$ -АО Pb в комплексе, тем больше  $6p$ -вклад в орбиталь НЭП Pb. Заселенность  $6p$ -АО Pb состоит из двух вкладов: только небольшую часть электронной плотности  $6p$ -АО Pb составляет поляризационный вклад с  $6s$ -АО Pb, а большая часть  $6p$ -электронной плотности поступает с  $3p$ -АО S. Величина  $6p$ -поляризационного вклада пропорциональна степени участия НЭП Pb в химической связи Pb—S, ее можно рассматривать как меру искажения геометрии за счет связывания с НЭП Pb [23].

Из рассчитанных заселенностей  $6p$ -АО Pb в  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  следует (см. табл. 1), что при  $n = 3$  наблюдается наибольшее связывание Pb—S ( $sp^3$ -гибридизация, заселенность  $6p$ -АО Pb наивысшая) и  $6p$ -вклад в НЭП (6,36%). При дальнейшем увеличении  $n$  в комплексе происходит ослабление связи Pb—S вследствие снижения степени  $sp$ -гибридизации и возрастающего отталкивания лигандов, внешний угол в конфигурации резко уменьшается (см. рис. 1). Заметно также снижение поляризационного вклада, и при  $n = 6$  он равен нулю. В ряду  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  наибольший  $6p$ -поляризационный вклад (5,35%) и низкая заселенность  $6s$ -АО Pb наблюдается при  $n = 2$ , образуется одна из наиболее энергетически выгодных конфигураций, что согласуется с наибольшим суммарным порядком связи Pb—S (см. табл. 1).

Таким образом, проведенные исследования модельных тиокомплексов Pb(II) показали, что геометрия окружения атома Pb определяется связывающими взаимодействиями Pb—S и отталкиванием лигандов. Искаженное окружение возникает вследствие участия валентных  $6s$ ,  $6p$ -АО Pb в связывании Pb—S. Степень стереохимической активности НЭП Pb определяется заселенностью молекулярной орбитали НЭП Pb и пропорциональна  $6p$ -поляризационному вкладу в нее.

В модельных комплексах  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  и  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  наибольшая энергия связи Pb—S реализуется при окружении атома Pb 2—4 лигандами, при этом координационная геомет-

рия атома РЬ донорными атомами S может быть описана в терминах модели ОЭПВО со стереохимически активной НЭП. КЧ атома РЬ в наиболее энергетически выгодных комплексах  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_n]^{2-n}$  имеют значения  $(3+E) - (4+E)$ , а в комплексах  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_n]^{2-n}$  —  $(4+E)$  и  $(6+E)$ . Конфигурации с указанными координационными числами должны быть наиболее распространены в кристаллических структурах тиокомплексных соединений РЬ(II).

#### АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЬ(II)

С целью проверки сделанных выводов из модельных расчетов был привлечен результат анализа структур известных комплексных соединений РЬ(II) с S-донорными атомами в составе лигандов, проведенный в обзоре [3]. Рассмотренные в [3] соединения РЬ(II) были разделены на группы исходя из количества S-донорных атомов в составе лиганда и сорта лиганда (табл. 2). В рассмотрение были включены соединения, имеющие только однозарядные лиганды с одним и двумя атомами серы, большинство соединений со смешанными лигандами не рассматривались. Соответствующие выбранным соединениям КЧ РЬ и расстояния РЬ—L приведены в табл. 2.

В группе монотиокомплексов обнаружено четыре соединения со стехиометрическим соотношением  $n/\text{Pb} = 2-3$ . В структурах соединений с  $n/\text{Pb} = 3$  лиганды монодентатно связаны с атомом РЬ, образуются островные структуры с КЧ РЬ  $(3+E)+m$  (рис. 4). Длины связей РЬ—S удовлетворительно согласуются с расчетными для модельных комплексов  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]^-$ . При соотношении  $n/\text{Pb} = 2$  образуются полимерные структуры также с КЧ РЬ  $(3+E)$ , так как конфигурация с КЧ РЬ  $(2+E)$  является координационно ненасыщенной и менее выгодной (см. рис. 1). Таким образом, при любом соотношении L/Pb в соединениях РЬ(II) с монодентатными лигандами в решетке реализуется конфигурация с КЧ РЬ  $(3+E)+m$ , что соответствует наибольшей энергии комплексообразования.

В группе дитиокарбаматов, имеющих два атома S в составе лиганда, найдены соединения только с соотношением L/Pb = 2.  $\psi$ -ТБП является характерным многогранником окружения атома РЬ, например в структуре соединения  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$  (см. рис. 4). Рассчитанные расстояния РЬ—S в комплексе  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2]^{2-}$  ( $C_2$ ) (см. табл. 1) имеют хорошее согласие с экспери-

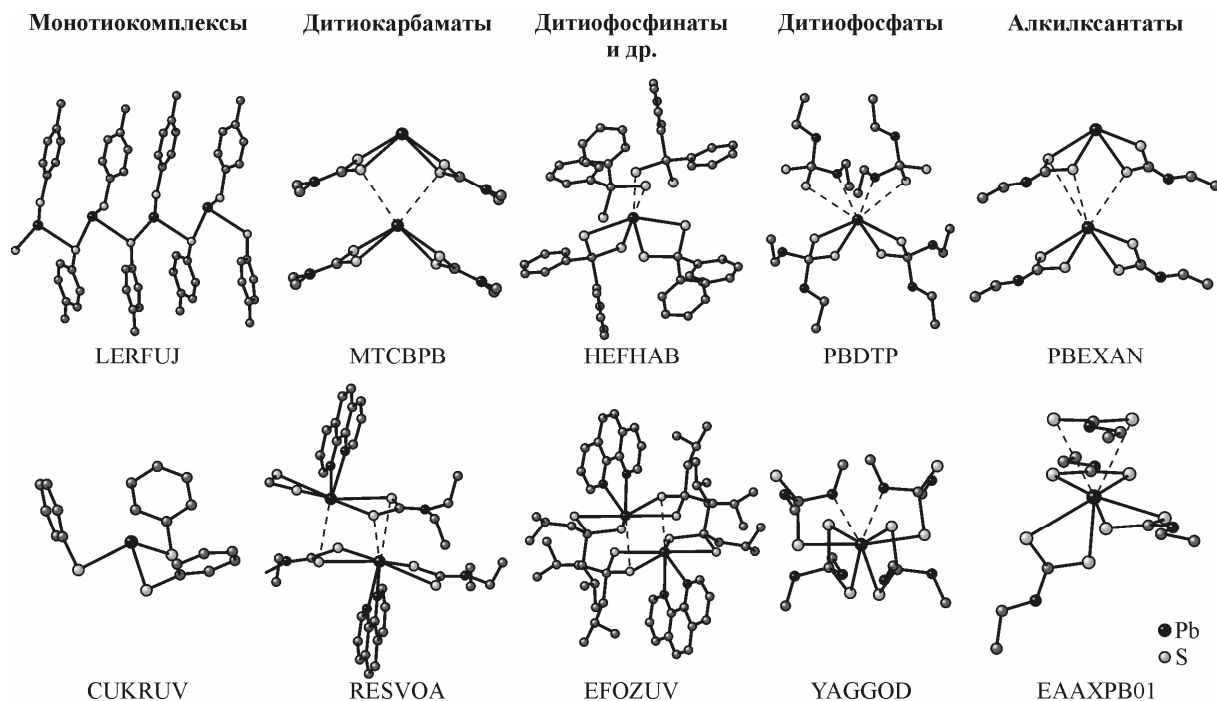


Рис. 4. Примеры координационного окружения атома РЬ в группах тиокомплексных соединений РЬ(II). Штриховыми линиями обозначены связи с атомами S, находящимися во вторичной сфере координации

Экспериментальные геометрические параметры тиокомплексов соединений Pb(II)  
и результаты NBO расчетов

Соединение	КЧ Pb ( $k+E$ )+ $m$	Длина связи Pb—L, Å первичные/ вторичные	Заселенность Pb, е первичная сфера/общая	Вклад в НЭП бр-АО Pb, % первичная сфера/общая	РЕФКОД КСБД
1	2	3	4	5	6
Монотиокомплексы					
Pb(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(3+E)	<u>2.671—2.837</u>	<u>6s(1.89)6p(1.30)</u>	<u>6.90</u>	RAVZET
	(3+E)+2	3.373, 3.519	6s(1.92)6p(0.93)	3.46	
Pb(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Me) <sub>2</sub>	(3+E)	<u>2.650—2.874</u>	<u>6s(1.88)6p(1.32)</u>	<u>7.24</u>	LERFUJ
	(3+E)+2	3.292, 3.689	6s(1.94)6p(0.80)	2.11	
[AsPh <sub>4</sub> ][Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	(3+E)	<u>2.619—2.647</u>	<u>6s(1.87)6p(1.32)</u>	<u>8.35</u>	CUKRUV
[N <sup>m</sup> Pr <sub>4</sub> ][Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	(3+E)	<u>2.633—2.696</u>	<u>6s(1.89)6p(1.20)</u>	<u>6.36</u>	DELFOF
Дитиокарбаматы					
Pb(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.779—2.873</u>	<u>6s(1.92)6p(1.12)</u>	<u>5.61</u>	MTCBPB
	(4+E)+2	3.361×2	6s(1.95)6p(0.92)	2.25	
Pb(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.744—2.940</u>	<u>6s(1.92)6p(1.12)</u>	<u>5.24</u>	PBETCA01
	(4+E)+2	3.445, 3.553	6s(1.95)6p(0.90)	2.37	
Pb{S <sub>2</sub> CN <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> }	(4+E)	<u>2.673—2.859</u>	<u>6s(1.90)6p(1.18)</u>	<u>6.22</u>	IPTCPB
	(4+E)+2	3.513, 3.541	6s(1.92)6p(1.02)	3.16	
Pb(S <sub>2</sub> CN <sup>m</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.711—2.960</u>	<u>6s(1.93)6p(1.02)</u>	<u>4.35</u>	JADJH
Pb(A)	(4+E)+2	3.155—3.652	6s(1.94)6p(0.89)	2.04	
Pb(S <sub>2</sub> CNCy <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.647—2.870</u>	<u>6s(1.90)6p(1.19)</u>	<u>6.25</u>	BEQWUQ
	(4+E)+1	3.654	6s(1.91)6p(1.14)	5.74	
Pb{S <sub>2</sub> CN(Et)( <sup>i</sup> Pr)} <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.675—2.880</u>	<u>6s(1.91)6p(1.16)</u>	<u>6.14</u>	NAYNUW
	(4+E)+2	3.488, 3.497	6s(1.94)6p(0.95)	2.81	
Pb{S <sub>2</sub> CN(Et)(Cy)} <sub>2</sub>	(4+E)	<u>2.700—2.883</u>	<u>6s(1.91)6p(1.15)</u>	<u>6.20</u>	XAVYAU
	(4+E)+2	3.457, 3.508	6s(1.93)6p(0.99)	3.12	
[Pb(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (phen)] <sub>2</sub>	(6+E)	<u>2.937—3.022</u>	<u>6s(1.94)6p(0.83)</u>	<u>2.66</u>	RESVOA
	(6+E)+2	<u>2N 2.584, 2.769</u> 3.378, 3.630	6s(1.95)6p(0.77)	0.96	
Дитиофосфаты					
Pb{S <sub>2</sub> P(OEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }	(4+E)	<u>2.754—3.022</u>	<u>6s(1.94)6p(1.00)</u>	<u>3.58</u>	PBEDTP
	(4+E)+4	3.469, 3.478	6s(1.98)6p(0.78)	0.51	
		2O* 3.00, 3.04			
Pb{S <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> }	(4+E)	<u>2.732—3.215</u>	<u>6s(1.95)6p(0.96)</u>	<u>3.02</u>	VEWREU
	(4+E)+1	3.323	6s(1.95)6p(0.86)	1.55	
Pb{S <sub>2</sub> P(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> }	(6+E)	<u>2.761—3.232</u>	<u>6s(1.96)6p(0.85)</u>	<u>1.13</u>	PBIPPS10
	(6+E)+2	2O* 3.426, 3.558	6s(1.98)6p(0.82)	0.92	
Pb{S <sub>2</sub> P(OMe) <sub>2</sub> }	(6+E)	<u>2.860—3.145</u>	<u>6s(1.95)6p(0.83)</u>	<u>0.83</u>	YAGGOD
	(6+E)+2	2O* 3.013	6s(1.98)6p(0.79)	0.32	
Pb{S <sub>2</sub> P(OPr) <sub>2</sub> }	(6+E)	<u>2.801—3.213</u>	<u>6s(1.97)6p(0.83)</u>	<u>0.90</u>	EBEDUL
	(6+E)+2	2O* 3.050, 3.428	6s(1.98)6p(0.81)	0.74	
Pb{S <sub>2</sub> P(OCy) <sub>2</sub> }	(6+E)	<u>2.754—3.324</u>	<u>6s(1.97)6p(0.84)</u>	<u>0.97</u>	EBEFAT
	(6+E)+1	O* 3.260	6s(1.97)6p(0.81)	0.90	
Дитиофосфинаты, дитиофосфонаты и имидодитиофосфинаты					
Pb{Fc(EtO)PS <sub>2</sub> }	(4+E)	<u>2.737—2.854</u>	<u>6s(1.94)6p(1.02)</u>	<u>3.71</u>	HALYID
	(4+E)+1	3.703	6s(1.96)6p(0.83)	1.79	



О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6
Pb(S <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	2.785—2.981	6s(1.95)6p(0.99)	3.15	HEFHAB
	(4+E)+2	3.270, 3.448	6s(1.96)6p(0.81)	0.90	
Pb(S <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(4+E)	2.692—3.065	6s(1.92)6p(0.93)	3.06	ZAXWOK
	(4+E)+2	3.298, 3.485	6s(1.94)6p(0.90)	1.74	
Pb{Fc( <sup>i</sup> PrO)PS <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	(4+E)	2.721—3.008	6s(1.93)6p(1.04)	4.20	BAZWOP
Pb{(p-MeO)Ph( <sup>i</sup> PrO)PS <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	(4+E)	2.736—2.895	6s(1.94)6p(1.03)	3.80	HANFIG
	(4+E)+1	3.45	6s(1.96)6p(0.86)	1.66	
Pb{(SPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub>	(4+E)	2.695—2.943	6s(1.94)6p(0.86)	2.54	YEYUW
Pb(S <sub>2</sub> P <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (phen)	(6+E)	2.917—3.206	6s(1.95)6p(0.80)	2.25	EFOZUV
	(6+E)+1	2N 2.534, 2.656 3.364	6s(1.96)6p(0.75)	0.74	
Алкилксантаты					
Pb(S <sub>2</sub> COEt) <sub>2</sub>	(4+E)	2.74—2.95	6s(1.93)6p(1.13)	4.84	PBEXAN
	(4+E)+3	3.32—3.50	6s(1.93)6p(0.96)	2.61	
(Et <sub>4</sub> N)[Pb(S <sub>2</sub> COEt) <sub>3</sub> ]	(6+E) (6+E)+2	2.754—3.126	6s(1.95)6p(1.04)	2.68	EAEXPB01
		3.545, 3.555	6s(1.95)6p(0.95)	0.96	

\* Первичная координационная сфера для атомов O ограничена расстоянием 2,70 Å [ 26 ].

ментальными расстояниями для всех соединений группы. Геометрия комплекса [Pb(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(phen)]<sub>2</sub>, имеющего в составе два карбаматных лиганда и один незаряженный лиганд фенолтролина, отвечает конфигурации ψ-ПБП<sub>ак</sub> с КЧ (6+E)+m, незаряженный лиганд располагается в зеркальной плоскости координационного многогранника.

В структурах комплексов дитиофосфинатов, дитиофосфонатов и имидодитиофосфинатов наиболее распространенную координацию атома Pb донорными атомами S можно описать как ψ-ТБП. В то же время в группе дитиофосфатов многогранник окружения с КЧ Pb (4+E)+m найден в структуре единственного соединения Pb{S<sub>2</sub>P(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}. В составе лиганда, кроме атомов S, есть дополнительные донорные атомы O, входящие в координацию атома Pb, что определяет переизбыток отрицательного заряда на лигандах. Несмотря на то, что стехиометрическое соотношение L/Pb = 2, наиболее распространенный мотив строения комплексного аниона ψ-ПБП<sub>экв</sub> с КЧ Pb (6+E)+m, аналогичный оптимальной конфигурации иона [Pb(S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (C<sub>2</sub>) (см. рис. 1). В реальных комплексах также четыре лиганда образуют химическую связь с атомом Pb: два связаны с атомом Pb бидентатно, два — монодентатно, образуются полимерные структуры.

Соединение из группы алкилксантатов [(Et<sub>4</sub>N)[Pb(Etxan)<sub>3</sub>] с соотношением L/Pb = 3 в окружении атома Pb имеет три идентичных однозарядных бидентатных лиганда. Строение комплексного аниона [Pb(Etxan)<sub>3</sub>] соответствует найденному в структуре многограннику ПБП<sub>акс</sub> с КЧ (6+E)+2 и совпадает с конфигурацией модельной группировки [Pb(S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (C<sub>S</sub>). В этой же группе присутствует соединение Pb(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub> с КЧ Pb (4+E)+3 и L/Pb = 2.

Таким образом, в структурах рассмотренного класса органических тиокомплексных соединений Pb(II) конфигурации с КЧ Pb (3+E)+m встречаются в группе монотиокомплексов и КЧ Pb (4+E)+m и (6+E)+m — в группах дитиокомплексов. Наибольшее распространение имеют структуры с КЧ Pb (4+E)+m и геометрией ψ-ТБП, так как большинство соединений с органическими лигандами содержат два атома S в своем составе, а стереохимическое соотношение L/Pb = 2 — самое распространенное из-за требования нейтральности зарядов в решетке.

Зависимость бp-вклада в орбиталь НЭП Pb от числа лигандов (n) и КЧ атома Pb с учетом первичных (k) и всех связей (k+m) как для модельных комплексов Pb(II), так и для реальных (рис. 5) показывает, что наиболее высокий поляризационный вклад, и, соответственно, наибо-

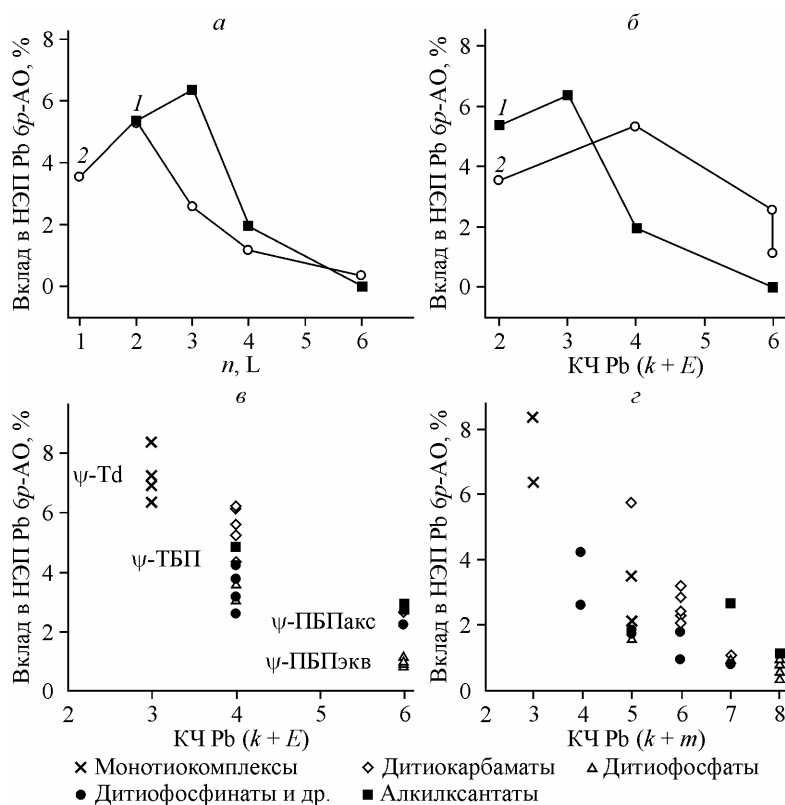


Рис. 5. Вклад 6p-АО Pb в орбиталь НЭП по результатам NBO расчетов:

для модельных группировок  $[\text{PbL}_n^{1,2}]^{2-n}$  ( $L^1 = \text{SC}_6\text{H}_6^-$ ,  $L^2 = \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^-$ ) (а, б), для комплексных соединений Pb(II) (в, г)

лее стереохимически активная НЭП в решетке соединений с КЧ Pb (3+E) для лигандов с одним атомом S в составе и КЧ (4+E) — с двумя атомами S. С ростом КЧ Pb снижается вклад 6p в составе НЭП Pb и растет заселенность 6s-АО Pb (см. табл. 2). Снижение стереохимической активности НЭП Pb подтверждает тот факт, что при больших значениях КЧ Pb направленные эффекты НЭП становятся менее очевидными. Анализ структур реальных соединений из проведенных модельных расчетов подтверждает вывод о наибольшей устойчивости комплексов с наиболее стереохимически активной парой Pb—S.

Зависимость 6p-вклада в орбиталь НЭП Pb от  $k$  для реальных комплексов Pb(II) показывает, что для каждого типа координационного многогранника характерен определенный диапазон 6p-вклада в орбиталь НЭП (см. рис. 5, в). Это соответствует общим закономерностям формирования связей в многогранниках и их сходной энергии образования, что подтверждает адекватность выбранной классификации по типам полиэдров, проведенной в [3].

Учитывая сделанные выводы из модельных расчетов и строение комплексных соединений Pb(II) с S-содержащими органическими лигандами, можно предположить, что в кристаллической решетке при любом стехиометрическом соотношении L/Pb при формировании первичной координационной сферы атом Pb образует наиболее энергетически выгодное координационное окружение в зависимости от сорта лиганда (с КЧ Pb (3+E) для моно- и (4+E) – (6+E) для бидентатных лигандов) со стереохимически активной НЭП. Из-за требований плотнейшей упаковки в решетке формируется вторичная сфера координации атома Pb за счет дополнительных лигандов, которые могут быть привлечены от соседних комплексов или от внешнесферных противоионов. Дополнительные лиганды связаны со Pb слабой ионной связью или межмолекулярными взаимодействиями и незначительно изменяют первичную координационную сферу. В результате формальное КЧ Pb(II) увеличивается и в структурах комплексных соединений Pb чаще встречаются искаженные полиэдры с большими КЧ Pb(II), строение которых всегда можно описать как  $\text{PbS}_{k+m}$  ( $k \leq 6$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claudio E.S., Godwin H.A., Magyar J.S. // *Progr. Inorg. Chem.* – 2003. – **51**. – P. 1.
2. Needleman H. // *Annu. Rev. Med.* – 2004. – **55**, N 1. – P. 209.
3. Davidovich R.L., Stavila V., Whitmire K.H. // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – **254**. – P. 2193.
4. Benjelloun A.T., Daoudi A., Chermette H. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **122**, N 15. – P. 154304 (12p).
5. Wander M.C.F., Clark A.E. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**, N 18. – P. 8233.
6. Šoralová S., Breza M. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2008. – **73**, N 1. – P. 59.
7. Jarzęcki A.A. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**, N 18. – P. 7509.
8. Fleischer H., Schollmeyer D. // *Inorg. Chem.* – 2004. – **43**, N 18. – P. 5529.
9. Iglesias C.P., Gomez D.E., Perez T.E. et al. // *Inorg. Chem.* – 2005. – **44**, N 7. – P. 2224.
10. Gourlaouen C., Parisel O. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – **46**. – P. 553.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347.
12. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // *Canad. J. Chem.* – 1992. – **70**, N 2. – P. 612.
13. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
14. Kutzelnigg W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1984. – **23**, N 4. – P. 272.
15. Reed A.E., Curtis L.A., Weinhold F. // *Chem. Rev.* – 1988. – **88**, N 6 – P. 899.
16. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. et al. <http://www.chem.wisc.edu/~nbo>
17. Cambridge Structural Database. Version 5.28. University of Cambridge, UK.
18. Severen M.C., Gourlaouen C., Parisel O. // *J. Comput. Chem.* – 2009. – **31**, N 1. – P. 185.
19. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751.
20. Gourlaouen C., Gérard H., Piquemal J.P., Parisel O. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – **14**, N 9. – P. 2730.
21. Gillespie R.J., Hargittai I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon: Boston, 1991.
22. Watson G.W., Parker S.C. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – **103**, N 8. – P. 1258.
23. Shimoni-Livny L., Glusker J.P., Bock C.W. // *Inorg. Chem.* – 1998. – **37**, N 8. – P. 1853.
24. Walsh A., Watson G.W. // *J. Solid State Chem.* – 2005. – **178**, N 5. – P. 1422.
25. Mudring A.-V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – N 6. – P. 882.
26. Davidovich R.L., Stavila V., Marinin D.V. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – **253**, N 9-10. – P. 1316.