

УДК 541.49:548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДВУХ МОДИФИКАЦИЙ  
ВНУТРИКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $\text{Pb}[(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{PS}_2]_2$** © 2007 Р.Ф. Клевцова<sup>1\*</sup>, Е.А. Санкова<sup>2</sup>, Л.А. Глинская<sup>1</sup>, Т.Е. Кокина<sup>1</sup>, С.В. Ларионов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 6 декабря 2006 г.

Синтезировано внутрикомплексное соединение  $\text{Pb}[(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{PS}_2]_2$ . По дифракционным рентгеновским данным определены кристаллические структуры двух модификаций этого соединения (дифрактометр X8 APEX,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, 14169  $F_{hkl}$ ,  $R = 0,0480$  для низкотемпературной  $\alpha$ -модификации и 6261  $F_{hkl}$ ,  $R = 0,0387$  для  $\beta$ -модификации, изученной при комнатной температуре). Кристаллы триклинные:  $a = 11,047(2)$ ,  $b = 14,486(3)$ ,  $c = 32,048(6)$  Å;  $\alpha = 91,30(3)$ ,  $\beta = 99,73(3)$ ,  $\gamma = 101,61(3)^\circ$ ,  $V = 4942,9(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,682$  г/см<sup>3</sup> (для  $\alpha$ -модификации) и  $a = 11,2124(5)$ ,  $b = 14,6989(7)$ ,  $c = 17,1644(6)$  Å;  $\alpha = 109,393(1)$ ,  $\beta = 94,989(2)$ ,  $\gamma = 101,649(1)^\circ$ ,  $V = 2576,83(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,613$  г/см<sup>3</sup> (для  $\beta$ -модификации), пространственная группа  $P\bar{1}$  для обеих модификаций. Структуры молекулярные, координационные узлы  $\text{PbS}_4$  — тетрагональные пирамиды с атомами Pb в их вершинах и атомами S в основании. Межмолекулярные контакты между атомами Pb и S в обеих структурах приводят к образованию супрамолекулярных ансамблей из четырех молекул, в которых узлы  $\text{PbS}_{4+2}$  образуют плоские группировки из октаэдров, соединяющихся по ребрам. Ансамбли связаны между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями S...S, которые приводят к образованию полимерных цепочек вдоль оси  $a$ .

**Ключевые слова:** синтез, диизобутилдитиофосфинат, Pb, кристаллическая и молекулярная структура, фазовый переход, супрамолекулярный ансамбль.

Внутрикомплексные соединения металлов с дирадикалдитиофосфинат-ионами  $\text{R}_2\text{PS}_2^-$  являются перспективным классом координационных соединений [1–3]. Эти соединения привлекают внимание при решении задач аналитической химии и экстракции, применяются в качестве присадок к автомобильным маслам. Большой интерес вызывает возможность использования летучих хелатов с ионами  $\text{R}_2\text{PS}_2^-$  в качестве молекулярных предшественников для получения важных неорганических материалов — сульфидов металлов в виде пленок методом газофазного химического осаждения [4, 5]. Для этих целей наиболее перспективными являются хелаты, содержащие в составе анионов  $\text{R}_2\text{PS}_2^-$  разветвленные алкильные группы, которые способствуют повышению летучести хелатов. Известно, что сульфид свинца обладает полупроводниковыми свойствами [6]. В связи с этим актуален синтез диалкилдитиофосфинатов свинца(II), имеющих разветвленные алкильные группы, и исследование их свойств. В литературе описан синтез и строение лишь трех соединений  $\text{Pb}(\text{R}_2\text{PS}_2)_2$ , где  $\text{R} = \text{Me}$  [7],  $\text{Et}$  [8],  $\text{Ph}$  [9].

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

Цель данного исследования — синтез и определение кристаллической и молекулярной структуры двух модификаций диизобутилдитиофосфината свинца(II)  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали 50%-й водный раствор  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$  фирмы Fluka и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  квалификации "х.ч."

**Синтез  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ .** К раствору 0,99 г (3 ммоль)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 10 мл воды при перемешивании добавили 3 мл (6 ммоль) водного раствора  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$ . В результате образовалось желтоватое масло, которое через 3 ч закристаллизовалось. Полученный осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 1,99 г (99 %). Для очистки перекристаллизацией осадок растворяли в 20 мл смеси ацетон—ацетонитрил (1:1 по объему), затем раствор фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат испаряли на 2/5 от первоначального объема. Выпавшие кристаллы светло-желтого цвета отфильтровывали с отсасыванием, сушили на воздухе. Выход 1,30 г (69 %),  $T_{\text{пл}}$  66—68 °С. Найдено, %: Pb 33,1, C 29,5, H 5,8. Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4\text{Pb}$  вычислено, %: Pb 33,1, C 30,7, H 5,8.

ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 512, 583 ( $\text{PS}_2$ ), 706, 765, 810, 842, 923, 1067, 1105, 1162, 1203, 1233, 1334, 1363, 1381, 1395, 1462, 2624, 2866, 2953, 3458.

Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. Для определения содержания свинца пробы разлагали "царской водкой", затем хлорной кислотой, смесь выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 10 мл конц. HCl, раствор переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, в которую предварительно прибавили 20 мл 5%-го водного раствора виннокислого натрия и 1 мл 1%-го водного раствора желатина, полученную смесь разбавляли водой до метки и тщательно перемешивали, затем снимали полярограммы образцов на полярографе РА-2 (Чехия). Расчет результатов анализа проводили по калибровочному графику.

ИК спектры в области 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  снимали на спектрофотометре Scimitar FTS2000. Рентгенофазовый анализ выполнен на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Для РСА из продукта, синтезированного по вышеприведенной методике, отобрали кристалл светло-желтого цвета в форме призмы размером 0,25×0,20×0,16 мм. Полученный при комнатной температуре массив экспериментальных данных использовали для определения структуры. Однако уточнение полученной модели по этому массиву проходило нестабильно, с введением дополнительных ограничений. Для получения более точных результатов мы решили провести съемку кристалла при низкой температуре. Для этого отобрали второй образец из монокристаллов, полученных путем перекристаллизации продукта синтеза из смеси ацетон—ацетонитрил (1:1 по объему), так как в процессе съемки первый кристалл частично разрушился.

Сопоставление дифрактограммы кристаллов, полученных при перекристаллизации продукта синтеза, и дифрактограммы, рассчитанной по данным РСА монокристалла продукта синтеза, показало их идентичность.

При низкотемпературном исследовании (150 К) второго образца (также призматической формы) размером 0,26×0,24×0,10 мм выявлено, что размеры его элементарной ячейки отличаются от размеров ячейки первого кристалла, вследствие чего объем элементарной ячейки получили увеличенным в 2 раза. По-видимому, при понижении температуры произошел структурный фазовый переход (полиморфное превращение) с изменением размеров элементарной ячейки и понижением симметрии кристалла: "исчезло" одно положение центра симметрии в увеличенной (также триклинной) ячейке по сравнению с ячейкой кристалла при комнатной температуре. При этом переходе общее изменение в структуре проявляется в небольшом сжатии кристалла от  $V/Z = 644,2 \text{ \AA}^3$  при комнатной температуре до  $V/Z = 617,9 \text{ \AA}^3$  при температуре 150 К. Преобразование элементарной ячейки кристалла, изученного при комнатной температуре (далее обозначенного нами как  $\beta$ -модификация), в элементарную ячейку кристалла низкотемпературной  $\alpha$ -модификации можно описать с помощью матрицы:  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ .

Дальнейший анализ кристаллических структур показал, что произошедшие при фазовом переходе сдвиги атомов не носят реконструктивного характера. Координационные узлы, основные строительные блоки и их взаимодействие в структурах обеих модификаций аналогичны. Медленное нагревание кристалла от 150 К до комнатной температуры произошло без заметного механического разрушения, поскольку измеренные при комнатной температуре параметры элементарной ячейки совпадали с таковыми для первого кристалла. Следовательно, можно считать, что структурный фазовый переход между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  является обратимым, т.е. относится к энантиотропным превращениям.

Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структур обеих модификаций приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [10]. Положения атомов H рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Заключительные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 2, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры комплексов  $\alpha\text{-Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  и  $\beta\text{-Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$*

Соединение	$\alpha$ -Модификация	$\beta$ -Модификация
Эмпирическая масса	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{PbS}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{PbS}_4$
Молекулярная масса	625,82	625,82
Температура, К	150(2)	293(2)
Дифрактометр	X8 APEX	X8 APEX
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Монохроматор	Графит	Графит
Метод съемки	$\varphi$ -Сканирование с интервалом 0,5°	$\varphi$ -Сканирование с интервалом 0,5°
Сингония	Триклинная	Триклинная
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	$a = 11,047(2)$ , $\alpha = 91,30(3)$ $b = 14,486(3)$ , $\beta = 99,73(3)$ $c = 32,048(6)$ , $\gamma = 101,61(3)$	$a = 11,2124(5)$ , $\alpha = 109,393(1)$ $b = 14,6989(7)$ , $\beta = 94,989(2)$ $c = 17,1644(6)$ , $\gamma = 101,649(1)$
Объем, Å <sup>3</sup>	4942,9(17)	2576,8(2)
Z; $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	8; 1,682	4; 1,613
Кэф. погл., см <sup>-1</sup>	72,92	69,94
$F(000)$	2464	1232
Размер кристалла, мм	0,26×0,24×0,10	0,25×0,20×0,16
Диапазон $\theta$ , град.	1,88–25,00	1,88–25,00
$N_{hkl}$ измер. / $N_{hkl}$ независ.	29420 / 17128 [R(int)=0,0190]	16826 / 8853 [R(int)=0,0206]
Метод уточнения	МНК полноматр. по $F^2$	МНК полноматр. по $F^2$
$N_{hkl} / N_{\text{огр}} / N_{\text{пар}}$	17128 / 16 / 983	8853 / 19 / 431
GOOF для $F^2$	1,111	1,049
R-фактор, $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0480$ , $wR2 = 0,1220$ $N_{hkl} = 14169$	$R1 = 0,0387$ ; $wR2 = 0,0998$ $N_{hkl} = 6261$
R-фактор (по всем $I_{hkl}$ )	$R1 = 0,0615$ , $wR2 = 0,1296$	$R1 = 0,0649$ ; $wR2 = 0,1098$

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ( $\times 10^4$ ) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в структуре комплекса  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha$ -Модификация									
Pb(1)	5856(1)	7807(1)	2678(1)	30(1)	Pb(2)	8855(1)	7237(1)	2269(1)	28(1)
Pb(3)	6966(1)	6491(1)	3766(1)	32(1)	Pb(4)	7851(1)	8407(1)	1185(1)	60(1)
S(1)	4394(2)	6183(2)	3004(1)	32(1)	S(5)	11045(2)	6835(2)	2641(1)	40(1)
S(2)	5625(2)	6266(2)	2113(1)	32(1)	S(6)	8325(2)	6072(2)	2979(1)	41(1)
S(3)	3712(2)	8269(2)	2267(1)	46(1)	S(7)	9097(2)	8722(2)	2873(1)	36(1)
S(4)	6499(2)	8886(2)	1955(1)	34(1)	S(8)	10290(2)	8904(2)	1971(1)	43(1)
S(9)	8699(3)	8088(2)	4108(1)	51(1)	S(13)	6580(2)	9776(2)	771(1)	49(1)
S(10)	5710(2)	8136(2)	3693(1)	34(1)	S(14)	8846(3)	8836(2)	459(1)	56(1)
S(11)	6073(2)	6118(2)	4516(1)	48(1)	S(15)	6168(3)	6792(4)	820(1)	89(1)
S(12)	8331(2)	5173(2)	4200(1)	40(1)	S(16)	9131(2)	6747(2)	1291(1)	41(1)
P(1)	4529(2)	5468(2)	2473(1)	27(1)	P(3)	10204(2)	6203(2)	3106(1)	37(1)
P(2)	4622(2)	8781(2)	1796(1)	37(1)	P(4)	10159(2)	9560(2)	2517(1)	39(1)
P(5)	7356(2)	5302(2)	4667(1)	42(1)	P(7)	7598(2)	9676(2)	313(1)	41(1)
P(6)	7326(2)	8832(2)	4041(1)	35(1)	P(8)	7518(3)	6029(3)	953(1)	61(1)
C(11)	5194(8)	4435(6)	2621(3)	36(2)	C(13)	10789(8)	6911(7)	3599(3)	35(2)
C(21)	4809(10)	3905(7)	3003(4)	52(3)	C(23)	12208(9)	7196(7)	3761(3)	40(2)
C(31)	5687(14)	3269(9)	3150(4)	67(4)	C(33)	12806(10)	6409(9)	3951(4)	56(3)
C(41)	3489(15)	3374(17)	2921(8)	202(16)	C(43)	12454(11)	8008(9)	4091(4)	62(3)
C(51)	2958(8)	5117(6)	2160(3)	32(2)	C(53)	10694(16)	5075(8)	3147(5)	114(8)
C(61)	2802(9)	4857(7)	1685(3)	41(2)	C(63)	10280(20)	4344(13)	3450(5)	310(30)
C(71)	3263(16)	3977(11)	1592(4)	80(5)	C(73)	9023(18)	3805(14)	3217(11)	950(130)
C(81)	1422(10)	4750(8)	1487(3)	52(3)	C(83)	10990(30)	3670(20)	3368(12)	900(140)
C(12)	4074(8)	8003(7)	1322(3)	37(2)	C(14)	11752(10)	9913(8)	2817(4)	52(3)
C(22)	2663(9)	7634(8)	1178(3)	48(3)	C(24)	11943(11)	10128(8)	3297(4)	58(3)
C(32)	1943(10)	8380(9)	1014(4)	61(3)	C(34)	11432(14)	10988(10)	3422(5)	76(4)
C(42)	2467(11)	6844(9)	832(4)	61(3)	C(44)	13346(12)	10263(12)	3479(6)	84(4)
C(52)	4300(12)	9935(7)	1653(4)	60(3)	C(54)	9477(11)	10597(7)	2404(4)	52(3)
C(62)	4580(20)	10710(10)	2007(5)	136(10)	C(64)	10050(20)	11267(12)	2091(8)	172(14)
C(72)	3630(30)	11387(17)	1828(10)	192(14)	C(74)	10360(40)	12247(16)	2302(8)	450(50)
C(82)	5920(20)	11259(19)	2022(12)	227(17)	C(84)	9030(30)	11510(18)	1763(7)	340(30)
C(15)	6629(10)	4158(9)	4817(3)	56(3)	C(17)	6627(9)	9249(8)	-199(3)	45(2)
C(25)	5912(12)	3399(9)	4469(4)	63(3)	C(27)	5931(10)	8210(9)	-239(4)	57(3)
C(35)	4701(13)	3624(11)	4244(4)	73(4)	C(37)	4699(12)	8091(12)	-79(5)	87(5)
C(45)	5675(19)	2452(12)	4669(7)	103(6)	C(47)	5710(15)	7831(11)	-691(5)	82(4)
C(55)	8369(12)	5791(10)	5161(3)	66(4)	C(57)	8373(10)	10841(8)	190(3)	47(3)
C(65)	9071(13)	6806(12)	5168(4)	82(5)	C(67)	9108(11)	11547(10)	553(4)	62(3)
C(75)	10308(14)	6879(10)	5034(5)	76(4)	C(77)	10337(15)	11297(18)	742(5)	118(9)
C(85)	9230(20)	7300(20)	5606(7)	170(13)	C(87)	9331(17)	12533(12)	395(5)	90(5)
C(16)	7930(9)	9917(6)	3803(3)	42(2)	C(18)	7926(16)	5680(20)	451(4)	260(20)
C(26)	7002(10)	10533(7)	3650(3)	48(3)	C(28)	6900(20)	5702(12)	77(4)	710(80)
C(36)	7300(40)	11480(16)	3885(10)	360(40)	C(38)	7360(17)	5860(11)	-334(5)	115(7)
C(46)	7140(40)	10850(20)	3218(7)	280(30)	C(48)	6670(20)	4639(14)	22(7)	440(50)
C(56)	6914(17)	9074(9)	4561(4)	77(4)	C(58)	6861(10)	5032(8)	1237(5)	70(4)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(66)	7900(30)	9508(18)	4915(7)	212(17)	C(68)	7736(12)	4407(8)	1440(5)	74(4)
C(76)	8490(40)	10540(16)	4898(10)	214(16)	C(78)	7890(30)	3630(20)	1179(10)	250(20)
C(86)	7370(30)	9590(30)	5300(7)	310(30)	C(88)	7090(30)	3934(18)	1761(12)	390(40)
β-Модификация									
Pb(1)	6727(1)	2211(1)	2549(1)	78(1)	C(22)	7023(17)	387(12)	4782(8)	205(8)
Pb(2)	6721(1)	-88(1)	390(1)	70(1)	C(32)	7780(30)	942(18)	5605(9)	380(20)
S(1)	5865(2)	3958(2)	3382(1)	96(1)	C(42)	6710(40)	-602(16)	4880(17)	610(40)
S(2)	8399(2)	3347(2)	3997(2)	103(1)	C(52)	5822(9)	-1113(7)	2545(7)	110(3)
S(3)	5419(2)	967(2)	3255(2)	104(1)	C(62)	6547(10)	-1892(7)	2230(8)	128(4)
S(4)	7932(2)	542(2)	2398(1)	88(1)	C(72)	6170(40)	-2724(17)	2521(19)	570(40)
S(5)	5452(2)	-1908(2)	-1002(1)	84(1)	C(82)	6240(30)	-2461(19)	1330(9)	410(30)
S(6)	8476(2)	-860(2)	-383(2)	95(1)	C(13)	7524(15)	-3080(9)	-1407(11)	207(9)
S(7)	6324(2)	838(2)	-743(1)	77(1)	C(23)	6750(20)	-4076(14)	-1597(16)	337(19)
S(8)	8435(2)	1863(2)	1010(1)	81(1)	C(33)	7640(20)	-4738(13)	-1610(18)	460(30)
P(1)	7314(2)	4309(2)	4286(1)	86(1)	C(43)	6400(40)	-4080(20)	-790(30)	640(50)
P(2)	6686(2)	154(2)	3065(1)	85(1)	C(53)	7214(7)	-1740(7)	-2261(5)	90(2)
P(3)	7160(2)	-1923(2)	-1274(1)	81(1)	C(63)	8445(8)	-1591(8)	-2590(6)	100(3)
P(4)	7750(2)	2003(2)	-51(1)	72(1)	C(73)	8881(11)	-2509(10)	-2931(8)	156(5)
C(11)	8158(9)	5566(7)	4557(6)	115(3)	C(83)	8328(11)	-1135(11)	-3250(8)	160(5)
C(21)	8573(10)	5941(10)	3849(7)	132(4)	C(14)	8990(7)	2031(7)	-670(5)	94(2)
C(31)	9614(13)	5537(13)	3472(9)	203(7)	C(24)	8702(10)	1842(10)	-1596(7)	124(4)
C(41)	8935(18)	7071(12)	4206(13)	244(10)	C(34)	9908(13)	1777(13)	-1968(9)	199(7)
C(51)	6844(9)	4367(8)	5305(6)	114(3)	C(44)	8148(16)	2535(13)	-1835(9)	195(7)
C(61)	6125(12)	3411(10)	5330(8)	131(4)	C(54)	7210(8)	3136(6)	201(6)	93(2)
C(71)	4796(14)	3232(12)	5123(11)	188(6)	C(64)	7964(13)	4081(8)	908(11)	161(5)
C(81)	6419(19)	3408(18)	6210(12)	271(12)	C(74)	9060(19)	4551(14)	676(17)	350(20)
C(12)	7646(11)	393(10)	4070(7)	144(4)	C(84)	7200(18)	4803(11)	1213(14)	252(11)

Т а б л и ц а 3

Основные межзатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.) в структуре комплекса

Связь	$d$	Связь	$d$
1	2	3	4
α-Модификация			
Pb(1)—S(3)	2,723(3)	Pb(2)—S(5)	2,690(2)
Pb(1)—S(2)	2,786(2)	Pb(2)—S(7)	2,803(3)
Pb(1)—S(1)	2,895(2)	Pb(2)—S(8)	2,887(3)
Pb(1)—S(4)	2,932(2)	Pb(2)—S(6)	2,932(2)
Pb(3)—S(9)	2,759(3)	Pb(4)—S(14)	2,771(3)
Pb(3)—S(11)	2,773(3)	Pb(4)—S(15)	2,773(5)
Pb(3)—S(12)	2,902(2)	Pb(4)—S(13)	2,877(3)
Pb(3)—S(10)	2,984(2)	Pb(4)—S(16)	3,023(3)
S(1)—P(1)	2,012(3)	S(5)—P(3)	2,026(4)
S(2)—P(1)	2,027(3)	S(6)—P(3)	2,016(4)
S(3)—P(2)	2,024(3)	S(7)—P(4)	2,025(3)
S(4)—P(2)	2,024(3)	S(8)—P(4)	2,012(4)
S(9)—P(6)	2,016(4)	S(13)—P(7)	2,014(3)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
S(10)—P(6)	2,000(3)	S(14)—P(7)	2,021(4)
S(11)—P(5)	2,027(3)	S(15)—P(8)	2,025(5)
S(12)—P(5)	2,012(3)	S(16)—P(8)	1,995(4)
P(1)—C(51)	1,819(9)	P(3)—C(13)	1,814(9)
P(1)—C(11)	1,834(9)	P(3)—C(53)	1,82(1)
P(2)—C(12)	1,81(1)	P(4)—C(14)	1,82(1)
P(2)—C(52)	1,83(1)	P(4)—C(54)	1,83(1)
P(5)—C(15)	1,80(1)	P(7)—C(57)	1,82(1)
P(5)—C(55)	1,81(1)	P(7)—C(17)	1,82(1)
P(6)—C(16)	1,82(1)	P(8)—C(58)	1,82(1)
P(6)—C(56)	1,85(1)	P(8)—C(18)	1,828(8)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
S(3)—Pb(1)—S(2)	92,70(8)	S(5)—Pb(2)—S(7)	91,44(8)
S(3)—Pb(1)—S(1)	90,44(8)	S(5)—Pb(2)—S(8)	87,82(8)
S(2)—Pb(1)—S(1)	72,45(7)	S(7)—Pb(2)—S(8)	72,59(7)
S(3)—Pb(1)—S(4)	72,67(7)	S(5)—Pb(2)—S(6)	73,10(8)
S(2)—Pb(1)—S(4)	83,01(7)	S(7)—Pb(2)—S(6)	82,87(7)
S(1)—Pb(1)—S(4)	149,56(7)	S(8)—Pb(2)—S(6)	148,52(8)
S(9)—Pb(3)—S(11)	94,1(1)	S(14)—Pb(4)—S(15)	94,8(1)
S(9)—Pb(3)—S(12)	95,20(8)	S(14)—Pb(4)—S(13)	72,95(7)
S(11)—Pb(3)—S(12)	72,53(7)	S(15)—Pb(4)—S(13)	98,0(1)
S(9)—Pb(3)—S(10)	71,48(7)	S(14)—Pb(4)—S(16)	90,08(8)
S(11)—Pb(3)—S(10)	88,38(7)	S(15)—Pb(4)—S(16)	71,17(9)
S(12)—Pb(3)—S(10)	156,15(7)	S(13)—Pb(4)—S(16)	159,31(7)
$\beta$ -Модификация			
Связь	$d$	Связь	$d$
Pb(1)—S(2)	2,766(2)	Pb(2)—S(6)	2,698(2)
Pb(1)—S(3)	2,767(3)	Pb(2)—S(7)	2,773(2)
Pb(1)—S(1)	2,893(2)	Pb(2)—S(8)	2,906(2)
Pb(1)—S(4)	2,982(2)	Pb(2)—S(5)	2,918(2)
S(1)—P(1)	2,001(3)	S(5)—P(3)	2,012(3)
S(2)—P(1)	2,016(3)	S(6)—P(3)	2,012(3)
S(3)—P(2)	2,015(3)	S(7)—P(4)	2,028(3)
S(4)—P(2)	1,996(3)	S(8)—P(4)	2,004(3)
P(1)—C(11)	1,781(10)	P(3)—C(13)	1,775(10)
P(1)—C(51)	1,850(10)	P(3)—C(53)	1,806(8)
P(2)—C(52)	1,795(10)	P(4)—C(54)	1,817(8)
P(2)—C(12)	1,837(10)	P(4)—C(14)	1,823(8)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
S(2)—Pb(1)—S(3)	94,84(8)	C(52)—P(2)—C(12)	114,4(5)
S(2)—Pb(1)—S(1)	72,22(6)	C(52)—P(2)—S(4)	111,0(3)
S(3)—Pb(1)—S(1)	97,35(8)	C(12)—P(2)—S(4)	102,4(4)
S(2)—Pb(1)—S(4)	88,70(6)	C(52)—P(2)—S(3)	105,5(3)
S(3)—Pb(1)—S(4)	71,50(7)	C(12)—P(2)—S(3)	109,7(4)
S(1)—Pb(1)—S(4)	157,29(6)	S(4)—P(2)—S(3)	114,0(1)

## О к о н ч а н и е т а б л. 3

1	2	3	4
S(6)—Pb(2)—S(7)	92,58(7)	C(13)—P(3)—C(53)	106,7(6)
S(6)—Pb(2)—S(8)	89,11(7)	C(13)—P(3)—S(6)	107,4(7)
S(7)—Pb(2)—S(8)	72,31(6)	C(53)—P(3)—S(6)	109,8(3)
S(6)—Pb(2)—S(5)	72,94(6)	C(13)—P(3)—S(5)	112,7(5)
S(7)—Pb(2)—S(5)	84,26(6)	C(53)—P(3)—S(5)	107,8(3)
S(8)—Pb(2)—S(5)	149,86(6)	S(6)—P(3)—S(5)	112,3(1)
C(11)—P(1)—C(51)	99,7(5)	C(54)—P(4)—C(14)	111,7(4)
C(11)—P(1)—S(1)	111,1(3)	C(54)—P(4)—S(8)	109,5(3)
C(51)—P(1)—S(1)	112,4(3)	C(14)—P(4)—S(8)	107,0(3)
C(11)—P(1)—S(2)	112,3(3)	C(54)—P(4)—S(7)	108,5(3)
C(51)—P(1)—S(2)	108,3(4)	C(14)—P(4)—S(7)	107,8(3)
S(1)—P(1)—S(2)	112,3(1)	S(8)—P(4)—S(7)	112,4(1)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение Pb : лиганд в синтезированном соединении аналогично соотношению, найденному в соединениях Pb(II) с другими дирадикалдитиофосфинат-ионами [ 7—9 ].

Исследование двух модификаций хелата  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  методом PCA показало, что основой их структур являются одноядерные комплексы. Структура  $\beta$ -модификации построена из двух кристаллографически независимых молекул, а структура  $\alpha$ -модификации — из четырех. Все молекулы имеют аналогичное строение, поэтому на рис. 1 представлено строение одной из них, а именно молекулы  $\beta$ -модификации  $\text{Pb}(1)(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ .

В ближайшую координационную сферу каждого атома Pb обеих модификаций входят четыре атома S двух бидентатно-циклических лигандов  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$  на расстояниях Pb—S, изменяющихся в интервале 2,690(2)—3,023(3) Å (см. табл. 3). В результате координации замыкаются два четырехчленных хелатных цикла  $\text{PbS}_2\text{P}$ . Атомы Pb располагаются в вершинах искаженных тетрагональных пирамид, основания которых образованы атомами S, т.е. имеется зонтичная (пирамидальная) геометрия координационного узла  $\text{PbS}_4$ . Стороны деформированных четырехугольников  $\text{S}_4$  основания изменяются от 3,336 до 4,264 Å. Углы при атомах Pb в циклах  $\text{PbS}_2\text{P}$  близки между собой и изменяются в интервале 71,2—73,1°. На больших расстояниях от атомов Pb (3,220—3,538 Å, что все же значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Pb и S [ 11 ]), располагаются атомы S соседних молекул, которые достраивают координационный полиэдр Pb до искаженного октаэдра. Большую разницу расстояний Pb—S в образованном октаэдре можно объяснить наличием стереохимически активной неподеленной пары электронов свинца(II), условно располагающейся по другую сторону от атомов S, ближайших к атому Pb, и тем самым отталкивающей атомы S соседних молекул.

Расчет плоскостей, проходящих через атомы циклов  $\text{PbS}_2\text{P}$ , показал, что они имеют небольшой перегиб по линиям S...S. Так, для  $\beta$ -модификации максимальное значение двугранных углов между плоскостями  $\text{SPbS}$  и  $\text{SPS}$  равно 9,1°, а для  $\alpha$ -модификации — 13,2°. Рассчитанные значения двугранных углов для каждого цикла показали, что один из циклов практически плоский, а другой деформиро-

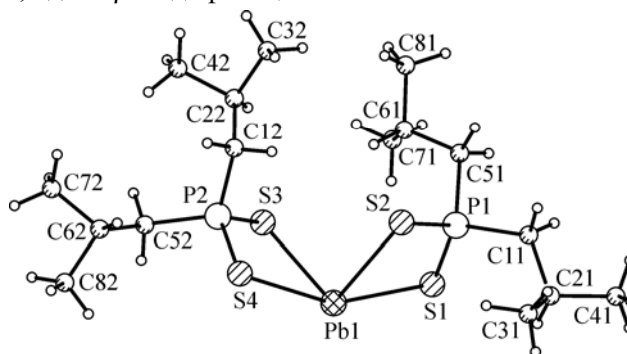


Рис. 1. Строение молекулы  $\beta$ -модификации  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  с нумерацией неводородных атомов

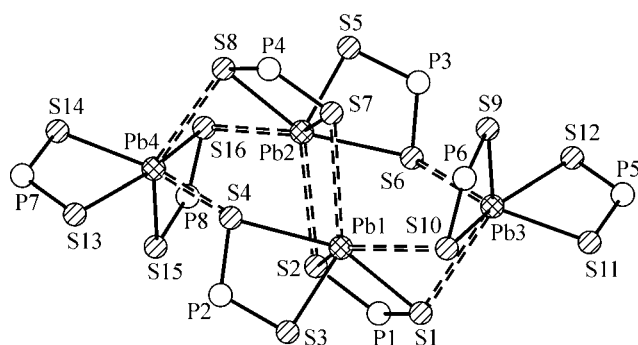


Рис. 2. Ансамбль из четырех кристаллографически независимых молекул  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  в структуре  $\alpha$ -модификации. Атомы изобутильных групп не показаны

Некоторое различие длин связей  $\text{P—S}$  нашло отражение в значительной разнице частот асимметричного ( $583\text{ см}^{-1}$ ) и симметричного ( $512\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний группы  $\text{PS}_2$  в ИК спектре хелата.

Значения длин связей и величины валентных углов в исследованных структурах сопоставимы с аналогичными значениями в структурах хелатов  $\text{Pb}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2$  [ 7 ],  $\text{Pb}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2$  [ 8 ],  $\text{Pb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2$  [ 9 ].

Рассмотренные выше межмолекулярные контакты между атомами  $\text{Pb}$  и  $\text{S}$  в структурах обеих модификаций приводят к образованию супрамолекулярных ансамблей из четырех молекул, в которых узлы  $\text{PbS}_{4+2}$  образуют плоские группировки из октаэдров, соединяющихся по ребрам  $\text{S}\dots\text{S}$ . Атомы  $\text{Pb}$  в них располагаются в вершинах искаженного ромба с минимальными расстояниями  $\text{Pb}\dots\text{Pb}$ , равными  $3,986$ ,  $3,988$ ,  $4,134\text{ \AA}$  в  $\alpha$ - и  $4,061$ ,  $4,102\text{ \AA}$  в  $\beta$ -модификациях. Нужно отметить, что в структуре  $\beta$ -модификации образующиеся ансамбли имеют центр симметрии, а в структуре  $\alpha$ -модификации он отсутствует. Структурный ансамбль  $\alpha$ -модификации показан на рис. 2. Взаимное расположение ансамблей в структурах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций представлено на рис. 3 в проекциях на плоскость  $(010)$ . Видно, что между собой ансамбли связаны слабыми межмолекулярными взаимодействиями  $\text{S}\dots\text{S}$ , равными  $3,644$  и  $3,650\text{ \AA}$  (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов  $3,70\text{ \AA}$ ), которые приводят к образованию полимерных цепочек вдоль оси  $a$ .

Кристаллические структуры исследованных ранее соединений  $\text{Pb}(\text{R}_2\text{PS}_2)_2$  [ 7—9 ] при аналогичной квадратно-пирамидальной геометрии координационного узла  $\text{PbS}_4$  существенно отличаются друг от друга. Так, основой структуры хелата  $\text{Pb}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2$  являются двухъядерные молекулы, которые за счет коротких контактов  $\text{Pb}\dots\text{S}$   $3,298(3)\text{ \AA}$  (значительно меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) соединяются с соседними, образуя супрамолекулярные полимерные цепочки. Расстояния  $\text{Pb}\dots\text{Pb}$  в цепочке равны  $4,099$  и  $5,021\text{ \AA}$  (рис. 4, *a*).

Кристаллические структуры  $\text{Pb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2$  и  $\text{Pb}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2$  составлены из одноядерных комплексов. Для обеих структур характерно образование несколько отличающихся цепочек. В структуре  $\text{Pb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2$  две молекулы посредством контактов  $\text{Pb}\dots\text{S}$   $3,270\text{ \AA}$  образуют "димерные" фрагменты. Последние, взаимодействуя с соседними фрагментами через более длинные контакты  $\text{Pb}\dots\text{S}$   $3,448\text{ \AA}$ , образуют полимерные цепочки с расстояниями  $\text{Pb}\dots\text{Pb}$   $4,481$  и  $4,597\text{ \AA}$  (см. рис. 4, *b*).

Фрагмент цепочки в структуре  $\text{Pb}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2$  составлен из трех молекул, объединенных контактами  $\text{Pb}\dots\text{S}$ , равными  $3,091$ ,  $3,198$ ,  $3,269$ ,  $3,434\text{ \AA}$ . Расстояния  $\text{Pb}\dots\text{Pb}$  в этом фрагменте равны  $4,575$ ,  $5,754$ ,  $6,177\text{ \AA}$ . Соседние фрагменты соединяются в цепочку через короткий контакт  $\text{Pb}\dots\text{S}$   $3,099\text{ \AA}$ . Расстояния  $\text{Pb}\dots\text{Pb}$  в цепочке, параллельной оси  $a$ , равны  $5,754$  и  $6,058\text{ \AA}$ . Две цепочки при  $z \approx 0,25$  и  $0,75$  соединяются между собой через контакт  $\text{Pb}\dots\text{S}$   $3,316\text{ \AA}$  в широкую ажурную ленту (см. рис. 4, *в*). В изученных нами структурах хелата  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  имеются ансамбли из четырех молекул, которые связаны слабыми контактами  $\text{S}\dots\text{S}$ . Наличие лишь слабых межмолекулярных взаимодействий может способствовать летучести этого хелата.

Таким образом, для хелатов  $\text{Pb}(\text{R}_2\text{PS}_2)_2$  строение заместителя  $\text{R}$  оказывает существенное влияние на тип образующихся структур, имеющих различного вида фрагменты из молекул и связывающие их межмолекулярные контакты.



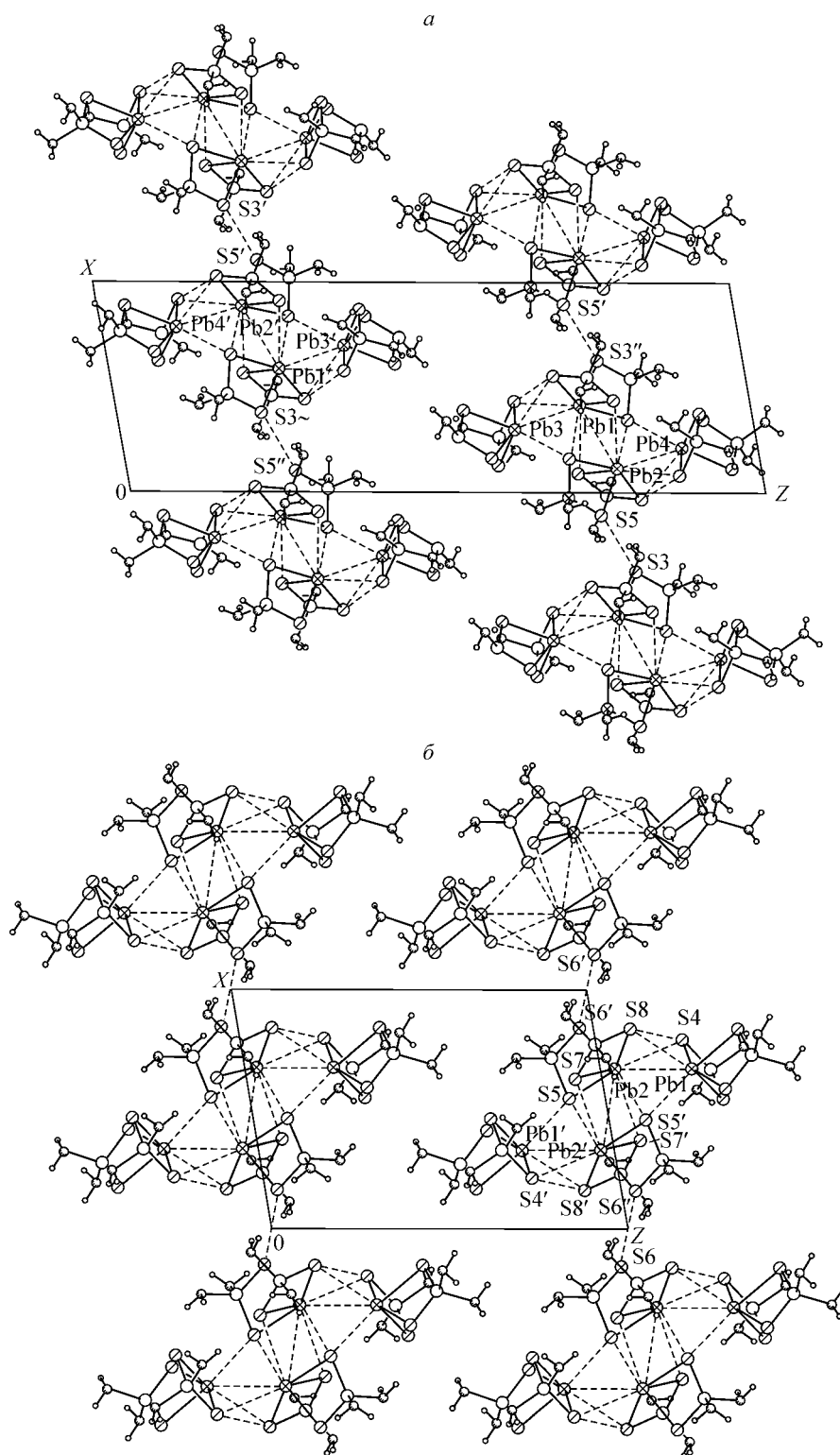


Рис. 3. Объединение супрамолекулярных ансамблей в цепочки в кристаллических структурах  $\text{Pb}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  (проекции на плоскость (010)): а — структура  $\alpha$ -модификации, б — структура  $\beta$ -модификации

Авторы благодарят В.Л. Варанда за помощь в проведении полярографического анализа, Д.Ю. Наумова, Н.В. Куратьеву, А.И. Смоленцева — за съемку монокристаллов на автодифрактометре X8 АРЕХ.

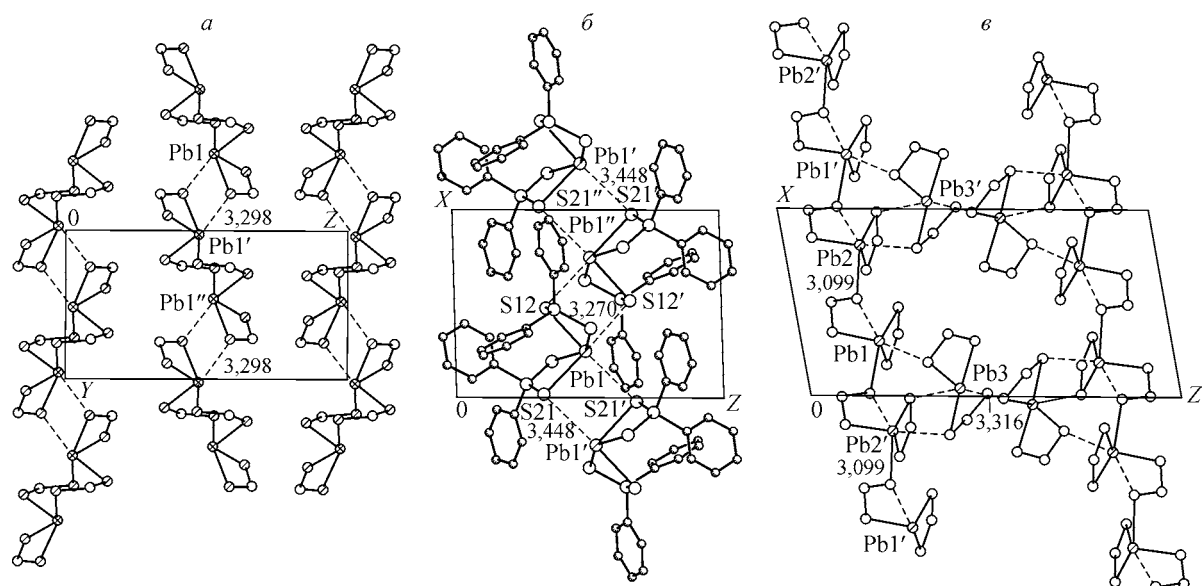


Рис. 4. Типы полимерных цепочек в структурах хелатов  $\text{Pb}(\text{R}_2\text{PS}_2)_2$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}, \text{Et}$ ) (рисунки выполнены по координатам, приведенным в работах [7—9], атомы алкильных групп не показаны: а — проекция структуры  $\text{Pb}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2$  на плоскость (001), б — проекция структуры  $\text{Pb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2$  на плоскость (010), в — проекция структуры  $\text{Pb}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2$  на плоскость (010)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuchen W., Hertel H. // *Angew Chem. Int. Ed.* – 1969. – **8**, N 2. – P. 89 – 97.
2. Wasson J.R., Wolterman G.M., Stoklosa H.J. // *Top. Curr. Chem.* – 1973. – **35**, N 3–4. – P. 65 – 129.
3. Haiduc I., Sowerby D.B. // *Polyhedron.* – 1995. – **15**, N 15. – P. 2469 – 2521.
4. Takahashi Y., Yuki R., Sugiura M. et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1980. – **50**. – P. 491 – 497.
5. Byrom C., Malik M.A., O'Brien P. et al. // *Polyhedron.* – 2000. – **19**, N 2. – P. 211 – 215.
6. Угай А.Я. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975.
7. Silvestru C., Haiduc I., Cea-Olivares R., Hernandez-Ortega S. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – **233**, N 1–2. – P. 151 – 154.
8. Svensson G., Albertsson J. // *Acta Chem. Scand.* – 1991. – **45**. – P. 820 – 827.
9. Ebert K.H., Breunig H., Silvestru C. et al. // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**, N 8. – P. 1695 – 1699.
10. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
11. Бацанов С.С. // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.