

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, А. Ю. КОН, И. Ф. БУРШТЕЙН,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, З. Г. ЛЕВИЦКАЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА $Pb(ClO_4)_2 \cdot 4 phen$

Комплексные соли щелочных и щелочноземельных металлов с *o*-фенантролином описаны Пфейфером (1). Продукты присоединения этого гетероциклического амина к перхлоратам кальция, стронция, бария, а также свинца могли быть перекристаллизованы из водного метанола, а некоторые даже из воды. Все они содержали на один атом металла 4 молекулы фенантролина. Центральному атому в этих соединениях было приписано координационное число восемь $[M phen_4](ClO_4)_2$ и кубическая координация. В своей статье Пфейфер даже обсуждал вопрос о возможной изомерии комплексов, у которых атом металла координирует 4 симметричных бидентат-

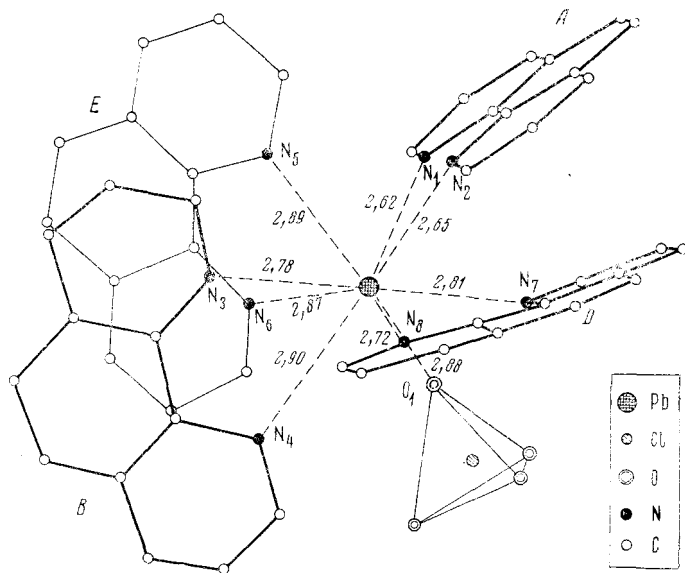


Рис. 1. Конфигурация катиона $[Pb phen_4 OClO_3]^+$

ных лиганда. Однако кубическая координация, требующая для гибридизации использования *f*-орбиталей, маловероятна (2). В обзорной статье (3) ставилось под сомнение, что все четыре молекулы фенантролина связаны с металлом, высказывалось мнение, что в $Pb(ClO_4)_2 \cdot 4 phen$ может содержаться и свободный фенантролин.

С целью определения структуры соединения $Pb(ClO_4)_2 \cdot 4 phen$ было предпринято рентгеноструктурное исследование кристаллов данного соединения. Бесцветные, хорошо ограниченные кристаллы были синтезированы по несколько измененной методике Пфейфера. Результаты гониометрического и рентгенографического исследования приведены в (4). Параметры элементарной ячейки: $a=14,95$, $b=10,65$, $c=27,1$ Å, $\beta=97^\circ 20'$, $Z=4$. По система-

Координаты базисных атомов структуры $Pb(ClO_4)_2 \cdot 4phen$ и индивидуальные температурные факторы B_j

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j
Pb	0,239	0,389	0,373	1,34	C ₂₆	0,046	0,010	0,326	2,56
N ₁	0,315	0,169	0,389	1,46	C ₂₇	-0,042	0,057	0,321	3,47
N ₂	0,292	0,270	0,296	2,15	C ₂₈	-0,057	0,175	0,315	1,98
N ₃	0,110	0,327	0,434	2,07	C ₂₉	-0,150	0,221	0,310	1,97
N ₄	0,152	0,578	0,428	2,07	C ₃₀	-0,159	0,344	0,304	2,87
N ₅	0,103	0,220	0,326	1,99	C ₃₁	-0,090	0,440	0,304	1,54
N ₆	0,075	0,470	0,315	1,09	C ₃₂	-0,104	0,575	0,296	2,13
N ₇	0,427	0,420	0,380	1,99	C ₃₃	-0,026	0,657	0,301	2,88
N ₈	0,342	0,400	0,463	1,38	C ₃₄	0,050	0,589	0,306	2,23
C ₁	0,428	0,362	0,469	1,57	C ₃₅	0,001	0,392	0,313	0,99
C ₂	0,475	0,368	0,424	1,45	C ₃₆	0,013	0,267	0,319	1,35
C ₃	0,470	0,422	0,341	2,36	C ₃₇	0,089	0,206	0,443	2,67
C ₄	0,560	0,373	0,341	2,36	C ₃₈	-0,001	0,166	0,447	3,12
C ₅	0,607	0,331	0,383	2,24	C ₃₉	-0,070	0,254	0,444	2,93
C ₆	0,566	0,326	0,427	2,23	C ₄₀	-0,048	0,384	0,438	1,17
C ₇	0,299	0,408	0,506	1,85	C ₄₁	-0,116	0,484	0,430	2,54
C ₈	0,347	0,370	0,553	2,24	C ₄₂	-0,089	0,607	0,432	3,20
C ₉	0,438	0,334	0,558	3,66	C ₄₃	0,001	0,645	0,430	1,52
C ₁₀	0,479	0,336	0,514	1,08	C ₄₄	0,023	0,733	0,426	4,35
C ₁₁	0,570	0,291	0,517	2,89	C ₄₅	0,112	0,795	0,424	2,46
C ₁₂	0,612	0,287	0,476	2,23	C ₄₆	0,177	0,695	0,424	2,14
C ₁₃	0,276	0,325	0,249	3,90	C ₄₇	0,065	0,544	0,430	1,20
C ₁₄	0,331	0,289	0,212	4,95	C ₄₈	0,042	0,418	0,435	1,42
C ₁₅	0,340	0,189	0,221	4,61	Cl ₁	0,324	0,726	0,314	1,76
C ₁₆	0,415	0,152	0,269	3,06	O ₁	0,277	0,600	0,313	5,60
C ₁₇	0,491	0,066	0,287	4,41	O ₂	0,398	0,722	0,354	6,18
C ₁₈	0,508	0,016	0,329	4,87	O ₃	0,357	0,760	0,265	6,64
C ₁₉	0,448	0,053	0,367	2,99	O ₄	0,259	0,825	0,319	6,96
C ₂₀	0,458	-0,009	0,415	3,05	Cl ₂	0,239	0,473	0,073	2,43
C ₂₁	0,399	0,031	0,449	2,07	O ₅	0,240	0,580	0,103	7,31
C ₂₂	0,331	0,117	0,435	2,79	O ₆	0,318	0,426	0,057	7,71
C ₂₃	0,369	0,127	0,353	2,01	O ₇	0,171	0,482	0,030	7,82
C ₂₄	0,353	0,188	0,305	1,97	O ₈	0,215	0,380	0,113	8,04
C ₂₅	0,113	0,107	0,330	4,12					

тическим погасаниям однозначно установлена федоровская группа $C_{2h}^5 = P2_1/c$. Исходным экспериментальным материалом служили рентгенгонометрические снимки, снятые на Си-излучении с обточенного в виде сферы кристалла. Интенсивность пятен с разверток $0kl$, $h0l$ — $h7l$ оценивалась визуально по маркам почернения, снятым с этого кристалла (5). При расчете структурных факторов вносились поляризационные и кинематические поправки. Поглощение не учитывалось.

Расшифровка структуры проводилась методом тяжелого атома, координаты которого были определены из трехмерной функции Патерсона. Позиционные параметры всех атомов (за исключением водорода) определены из ряда последовательных приближений трехмерной функции электронной плотности. Уточнение структуры методом наименьших квадратов в изотропном приближении проводилось до $R=0,132$ с привлечением 4232 независимых ненулевых рефлексов. Координаты базисных атомов приводятся в табл. 1. Вычисления выполнены по комплексу программ «Кристалл» (6).

Структура построена из островных комплексных катионов $[Ph\ phen_4 OSiO_3]^+$ и анионов $[ClO_4]^-$. Вид комплексного катиона дан на рис. 1. Особенностью строения комплексного катиона является девятая координация тяжелого атома Pb. Координационный многогранник — девятивершинник, составленный из восьми атомов азота четырех молекул фенантролина и атома кислорода перхлорат-группы, приводится на рис. 2. Молекулы фенантролина A, B, E, D плоские (средние отклонения атомов

С и N от плоскости не превосходит 0,05 Å), средние расстояния С—С и С—N в молекулах фенантролина равны соответственно 1,41 и 1,36 Å. Каждая из четырех молекул фенантролина связана с центральным атомом посредством двух атомов азота, расстояния Pb—N колеблются в пределах 2,62—2,90 Å, причем каждая молекула координируется своеобразно. Молекула *A* присоединяется так, что расстояния Pb—N₁ и Pb—N₂ практически равны, то же самое для молекулы *E* (Pb—N₅ и Pb—N₆). Однако эти две пары расстояний сильно отличаются между собой (2,62—2,65 и 2,87—2,89 Å). Две другие молекулы лиганда (*B* и *D*) присоединяются менее симметрично, расстояния Pb—N₃ и Pb—N₄, а также Pb—N₇ и Pb—N₈ неодинаковы (2,78 и 2,90; 2,81 и 2,72 Å).

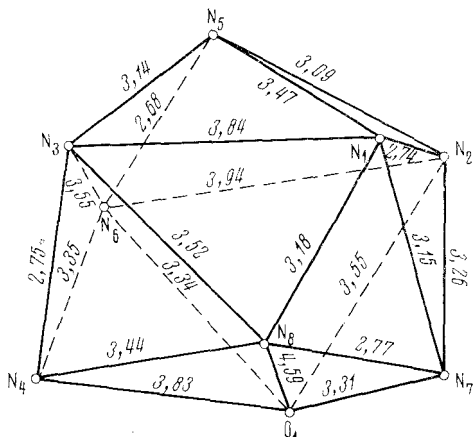


Рис. 2. Координационный многогранник атома Pb

Следует отметить, что различие в расстояниях от атомов азота координированных молекул фенантролина до центрального атома установлено и в других координационных соединениях (⁷⁻¹¹).

Молекулы фенантролина *B* и *E* почти параллельны (отклонение от параллельности 9°), касаются друг друга и контактируют с подобными им молекулами соседних комплексных катионов. При этом образуется бесконечная стенка из молекул *B* и *E* параллельно плоскости (100). Расстояние между параллельными стенками (ширина «коридора») равно периоду идентичности *a*. В этом «коридоре» размещаются остальные две молекулы *A*, *D* и перхлорат-группа, примыкающая к центральному атому, а в образовавшихся пустотах находятся анионы [ClO₄]⁻.

Своеобразная конфигурация комплексного катиона обусловлена, по-видимому, стремлением к образованию плотной упаковки и к уменьшению возможных стерических затруднений, неизбежно возникающих при образовании комплексов с такими лигандами, как фенантролин.

Институт химии
Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев
Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Поступило
24 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Pfeiffer, W. Christeleit, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 239, 133 (1938). ² G. E. Kimball, J. Chem. Phys., v. 8, 188 (1940). ³ W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Chem. Rev., v. 54, 959 (1954). ⁴ А. Ю. Кон, Т. И. Малиновский, В сб. Теоретические и экспериментальные исследования физических свойств полупроводниковых материалов и других кристаллов, Кишинев, 1965. ⁵ А. Ю. Кон, Изв. АН МССР, т. 10, 102 (1961). ⁶ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ВЦ МГУ, М., 1968. ⁷ А. В. Аблов, А. Ю. Кон, Т. И. Малиновский, ДАН, т. 167, 1051 (1966). ⁸ K. R. Butler, M. R. Snow, J. Chem. Soc., A, 1971, 565. ⁹ A. L. Beauchamp, B. Saperas, R. Rivest, Canad. J. Chem., v. 49, 3575 (1971). ¹⁰ A. D. Redhouse, Chem. Commun., 1972, 1119. ¹¹ D. L. Hughes, M. R. Truter, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 2214.