

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386+546.87+548.73+543.421/.424+544.016.2

НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III): ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ И $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

© 2023 г. Е. В. Новикова^а, К. Л. Исаковская^{б, с}, А. В. Иванов^{а, *}^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия^сРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Получены разнолигандные соединения висмута(III) с новым биядерным структурным типом, гексаметилендитиокарбамато(НмDtc)хлорид $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) и его сольватированная форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II), и изучены методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа. При идентичном химическом составе строение биядерных молекул в I и II существенно различается. В первом случае нецентросимметричная молекула включает два неэквивалентных фрагмента $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$, которые объединены лигандами $\mu_2\text{-Cl}$ с образованием металлоцикла $[\text{Bi}-(\mu_2\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ в конформации “бабочка”: $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(2)$ 4.0785(5) Å, $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(2)$ 3.936(2) Å. Напротив, в сольватированной форме II комплекс центросимметричный и четырехчленный цикл $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ стабилизирован в ромбической конфигурации: $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(1)^a$ 3.9592(9) Å и $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(1)^a$ 4.540(4) Å. По данным микронзондового метода, основным остаточным веществом после термолитизации комплексов является микрокристаллический Bi_2S_3 с включением частиц металлического висмута.

Ключевые слова: дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута(III), биядерные молекулярные структуры, ИК-спектроскопия, термические превращения веществ

DOI: 10.31857/S0044457X22601882, EDN: FLTIUR

ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии катионов висмута(III) с дитиокарбаматными лигандами в зависимости от условий синтеза образуются комплексы с гомогенной координационной сферой ($[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$) или многообразные разнолигандные соединения. К числу последних относятся и относительно немногочисленные дитиокарбаматно-хлоридные соединения двух типов, которым отвечают соотношения $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1 : 2 : 1$ ($[\text{Bi}(\text{Dtc})_2\text{Cl}]$) [1–6] и $1 : 1 : 2$ ($[\text{Bi}(\text{Dtc})\text{Cl}_2]$) [6–8]. Частичная координационная ненасыщенность висмута в рассматриваемых комплексах приводит к формированию ими 1D-полимерных структур, в которых атомы хлора выступают в роли мостиковых лигандов, связывающих соседние атомы металла. Кроме того, описан ионный псевдополимерный комплекс состава $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_3]$, в структуре которого присутствует разнолигандный ком-

плексный анион с соотношением $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1 : 1 : 3$ [9]. Следует отметить, что для соединений обсуждаемого типа установлены важные в практическом отношении свойства. Так, например, они являются удобными прекурсорами при получении наночастиц Bi_2S_3 [1], а также обнаруживают противораковую активность [2].

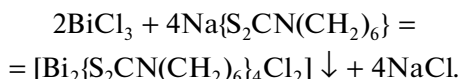
В настоящей работе препаративно выделен и методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа (СТА) изучен новый гексаметилендитиокарбаматно-хлоридный комплекс висмута(III) с нетипичной биядерной структурой $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I), а также его сольватированная биядерная форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). Несмотря на общее сходство двух этих биядерных молекул, между ними имеется ряд существенных различий.

Первая молекула включает два структурно неэквивалентных моноядерных фрагмента $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$, тогда как вторая является центросимметричной. При связывании атомов висмута двумя мостиковыми лигандами $\mu_2\text{-Cl}$ в первом случае четырехчленный металлоцикл $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ стабилизируется в конформации “бабочка” ($\text{Bi}(1)\text{—Bi}(2)$ 4.0785 Å), тогда как во втором случае реализуется ромбическая конфигурация плоского цикла с заметно меньшим расстоянием $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(1)^a$, равным 3.9592 Å. В обоих случаях термоллиз комплексов сопровождается образованием микрокристаллического Bi_2S_3 , включающего частицы восстановленного металлического висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N -гексаметилендитиокарбамат натрия $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] получали взаимодействием гексаметиленмина $\text{HN}(\text{CH}_2)_6$ (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [11].

Синтез I, II. Биядерный ди(μ_2 -хлор)тетра-*кис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- S,S')дивисмут(III) $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) получали по реакции:



Реакцию проводили в растворе ацетона при 3%-ном избытке BiCl_3 . Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся светло-желтый осадок растворяли при добавлении в реакционную смесь диметилсульфоксида или хлористого метилена (объемное отношение $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : (\text{CH}_3)_2\text{SO} / \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$). Затем растворы комплекса отделяли от осадка NaCl фильтрованием. Прозрачные желтые/светло-желтые призматические кристаллы I/II были получены в условиях медленного испарения органических растворителей при комнатной температуре. Выход 68.4/81.2%; $t_{\text{пл}} = 176\text{—}183^\circ\text{C} / 180\text{—}182^\circ\text{C}$.

ИК-спектр I (KBr; ν , см^{-1}): 2924 с, 2852 ср, 1504 о.с, 1454 сл, 1430 о.с, 1365 ср, 1349 ср, 1267 о.с, 1197 ср, 1161 ср, 1093 ср, 1056 сл, 1044 о.сл, 1000 сл, 990 о.сл, 976 ср, 950 ср, 902 ср, 858 о.сл, 850 сл, 620 ср, 568 сл, 494 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	28.5;	4.1;	5.0.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_2\text{Bi}_2$ (I)			
вычислено, %:	28.35;	4.08;	4.72.

ИК-спектр II (KBr; ν , см^{-1}): 2927 с, 2854 ср, 1497 о.с, 1454 сл, 1430 о.с, 1366 ср, 1353 ср, 1267 с, 1198 ср, 1162 ср, 1098 ср, 1057 сл, 1046 сл, 1006 сл,

993 сл, 975 ср, 952 ср, 903 ср, 857 о.сл, 850 сл, 734 с, 702 ср, 625 сл, 618 сл, 569 ср, 536 сл, 490 сл, 470 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	26.7;	3.8;	4.2.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Bi}_2$ (II)			
вычислено, %:	26.57;	3.87;	4.13.

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (программный продукт FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО “Мониторинг”, Россия). Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Рентгенодифракционные исследования призматических монокристаллов I и II проводили на дифрактометре Bruker D8 Quest при 100 К (CMOS-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ Å}$, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [12] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [13] в анизотропном приближении по F^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2. Структурные данные для полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2215739 (I) и 2215737 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I и II в атмосфере аргона изучали методом синхронного термического анализа, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор STA 449C Jupiter фирмы Netzsch, исследуемые образцы помещали в корундовые тигли под крышкой с отверстием, что обеспечивало давление паров в процессе термоллиза, равное 1 атм. Скорость нагрева исследуемых образцов до 600°C составляла 5 град/мин. Масса навесок 3.828—4.877 (I)/3.558—4.986 (II) мг. Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При записи кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образовавшегося в результате термоллиза комплексов, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LV Jeol (Япония) с аналитической системой рентгено-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{28}H_{48}N_4S_8Cl_2Bi_2$	$C_{30}H_{52}N_4S_8Cl_6Bi_2$
M	1186.04	1355.89
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	Cc	$P-1$
Z	4	1
$a, \text{\AA}$	12.8257(2)	10.2942(7)
$b, \text{\AA}$	19.1855(4)	10.7876(7)
$c, \text{\AA}$	15.9655(4)	10.9471(7)
α , град	90	108.669(5)
β , град	99.7160(10)	90.185(4)
γ , град	90	95.071(5)
$V, \text{\AA}^3$	3872.24(14)	1146.56(13)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.034	1.964
$\mu, \text{см}^{-1}$	9.673	8.406
$F(000)$	2288	656
Размер кристалла, мм^3	$0.19 \times 0.17 \times 0.16$	$0.20 \times 0.15 \times 0.15$
Область сбора данных по θ , град	1.929–26.998	1.965–24.999
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	21223	5927
Независимых отражений (R_{int})	7368	3810
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7179	3081
Переменных уточнения	397	233
GOOF	0.800	1.079
R -факторы по $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0.0174, wR_2 = 0.0384$	$R_1 = 0.0551, wR_2 = 0.1266$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0182, wR_2 = 0.0387$	$R_1 = 0.0730, wR_2 = 0.1352$
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e/\AA}^3$	–0.533/0.983	–1.911/3.998

спектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные ИК-спектры соединений I/II, запрессованных в таблетки с KBr, характеризуются довольно близкими значениями частот поглощения, обусловленными колебаниями ряда соответствующих структурных фрагментов в HmDtc-лигандах:

а) слабо- и среднеинтенсивные полосы при 1056/1057 см^{-1} и 976/975 см^{-1} , отнесенные соответственно к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ [14];

б) полосы поглощения, отражающие валентные колебания связей $\text{C}-\text{N}$: $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ при 2924/2927 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ при 2852/2854 см^{-1} [15];

в) слабые полосы деформационных (ножничных) колебаний (δ_{s}) $-\text{CH}_2-$ групп при 1454/1454 см^{-1} [15];

Таблица 2. Длины связей (d , Å), валентные (ω , град) и торсионные (ϕ , град) углы в I и II

Связь	d , Å	Связь	d , Å
I			
Bi(1)–Cl(1)	2.9808(13)	Bi(2)–Cl(1)	2.8755(14)
Bi(1)–Cl(2)	2.9981(13)	Bi(2)–Cl(2)	3.0878(13)
Bi(1)–S(1)	2.8691(13)	Bi(2)–S(5)	2.6838(13)
Bi(1)–S(2)	2.6345(14)	Bi(2)–S(6)	2.6783(13)
Bi(1)–S(3)	2.6327(12)	Bi(2)–S(7)	2.6134(13)
Bi(1)–S(4)	2.6578(13)	Bi(2)–S(8)	2.8644(14)
N(1)–C(1)	1.359(7)	N(3)–C(15)	1.325(6)
N(2)–C(8)	1.317(6)	N(4)–C(22)	1.324(7)
II			
Bi(1)–Cl(1)	2.994(3)	Bi(1)–S(3)	2.728(4)
Bi(1)–Cl(1) ^a	3.030(3)	Bi(1)–S(4)	2.637(3)
Bi(1)–S(1)	2.734(4)	N(1)–C(1)	1.315(16)
Bi(1)–S(2)	2.624(3)	N(2)–C(8)	1.304(16)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
I			
Cl(1)Bi(1)Cl(2)	82.34(4)	Cl(1)Bi(2)Cl(2)	82.51(4)
Bi(1)Cl(1)Bi(2)	88.27(4)	Bi(2)Cl(2)Bi(1)	84.15(3)
II			
Cl(1)Bi(1)Cl(1) ^a	97.82(8)	Bi(1)Cl(1)Bi(1) ^a	82.18(8)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
I			
Bi(1)S(1)S(2)C(1)	164.5(4)	Bi(2)S(5)S(6)C(15)	168.8(4)
Bi(1)S(3)S(4)C(8)	–178.5(3)	Bi(2)S(7)S(8)C(22)	–177.4(4)
S(1)Bi(1)C(1)S(2)	167.1(3)	S(5)Bi(2)C(15)S(6)	170.6(3)
S(3)Bi(1)C(8)S(4)	–178.7(3)	S(7)Bi(2)C(22)S(8)	–177.8(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–0.7(6)	S(5)C(15)N(3)C(16)	–168.9(4)
S(1)C(1)N(1)C(7)	–178.1(4)	S(5)C(15)N(3)C(21)	3.9(7)
S(2)C(1)N(1)C(2)	178.1(4)	S(6)C(15)N(3)C(16)	9.9(7)
S(2)C(1)N(1)C(7)	0.7(6)	S(6)C(15)N(3)C(21)	–177.3(4)
S(3)C(8)N(2)C(9)	–180.0(4)	S(7)C(22)N(4)C(23)	175.8(4)
S(3)C(8)N(2)C(14)	–2.2(7)	S(7)C(22)N(4)C(28)	6.5(7)
S(4)C(8)N(2)C(9)	–1.4(7)	S(8)C(22)N(4)C(23)	–3.4(7)
S(4)C(8)N(2)C(14)	176.4(4)	S(8)C(22)N(4)C(28)	–172.8(4)
II			
Bi(1)S(1)S(2)C(8)	–174.9(9)	S(2)C(8)N(2)C(9)	177.5(9)
Bi(1)S(3)S(4)C(1)	–176.6(8)	S(2)C(8)N(2)C(14)	1.8(17)
S(1)Bi(1)C(8)S(2)	–175.6(7)	S(3)C(1)N(1)C(2)	–4.2(16)
S(3)Bi(1)C(1)S(4)	–177.1(7)	S(3)C(1)N(1)C(7)	178.5(8)
S(1)C(8)N(2)C(9)	–2.3(17)	S(4)C(1)N(1)C(2)	174.7(9)
S(1)C(8)N(2)C(14)	–178.0(10)	S(4)C(1)N(1)C(7)	–2.5(15)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – x , 1 – y , 2 – z (II).

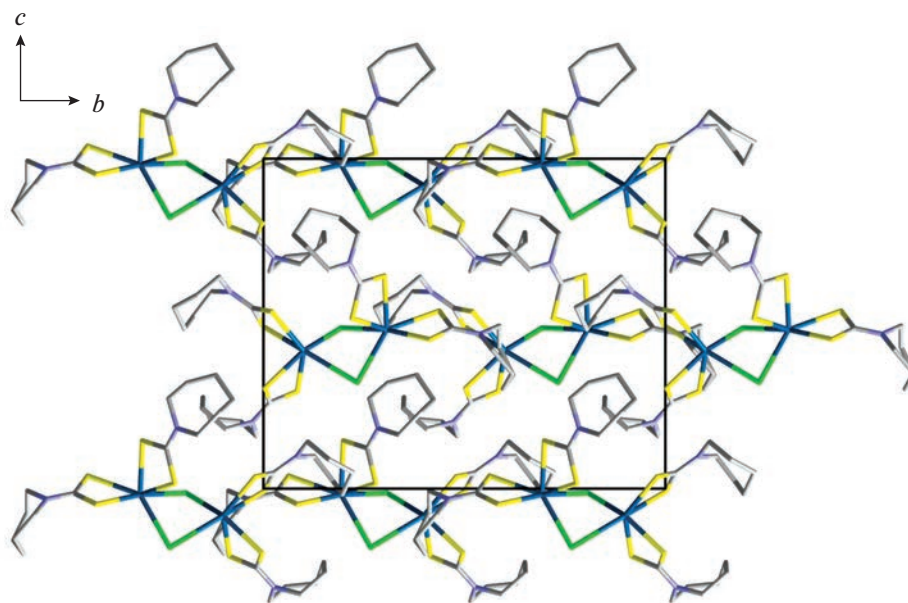


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I на плоскость bc .

г) полосы средней интенсивности при $1161/1162\text{ см}^{-1}$, связанные с характеристическими частотами колебаний связей $\text{N}-\text{CH}_2$ [16].

Более значимые различия отмечены в случае валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ лигандов HmDtc: $1504/1497\text{ см}^{-1}$. При этом в обоих случаях существенное смещение обсуждаемых полос поглощения высокой интенсивности в высокочастотную область (в сравнении с частотными характеристиками связей $\text{N}-\text{CH}_2$) прямо указывает на большую прочность формально ординарных связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ за счет вклада двоевязанности [17]. Кроме того, ИК-спектр II включает полосы поглощения в области $\sim 700\text{ см}^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям полярных связей $\text{C}-\text{Cl}$ в сольватных молекулах CH_2Cl_2 : $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 734 см^{-1} (высокой интенсивности) и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 702 см^{-1} (средней интенсивности) [18]. Дополнительная регистрация ИК-спектра хлористого метилена методом жидкой пленки [19] позволила выявить заметное смещение полос поглощения сольватных молекул CH_2Cl_2 по сравнению с индивидуальным растворителем: $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 746 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 706 см^{-1} .

Молекулярные структуры кристаллических комплексов висмута установлены методом РСА. В состав элементарных ячеек I/II входят 4/1 формульные единицы $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2-\text{Cl})_2]/[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2-\text{Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (табл. 1, рис. 1, 2). В структурной организации биядерных молекул $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4\text{Cl}_2]$ комплексов I, II прослежива-

ется ряд общих признаков. Так, каждый из атомов металла формирует шестерное окружение $[\text{BiS}_4\text{Cl}_2]$ при участии двух бидентатно-терминальных гексаметилендитиокарбаматных и двух мостиковых лигандов $\mu_2-\text{Cl}$. Дитиокарбаматные группы всех HmDtc-лигандов характеризуются заметным вкладом двоевязанности, поэтому связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, лежащие в диапазоне $1.304\text{--}1.359\text{ \AA}$, существенно короче связей $\text{N}-\text{CH}_2$ ($1.461(7)\text{--}1.514(16)\text{ \AA}$), а структурные фрагменты $\text{C}_2\text{N}-\text{CS}_2$ практически плоские (см. значения соответствующих торсионных углов CNCS в табл. 2). Хотя семичленные гетероциклические фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ неэквивалентных HmDtc-лигандов обнаруживают различия в геометрических характеристиках (длина связей, значения валентных и торсионных углов), их геометрия в целом соответствует конформации “скошенного кресла” [20–22].

Все HmDtc-лиганды обнаруживают S,S' -анизобидентатно-терминальную координацию. Однако в нецентросимметричном димере I длина связей $\text{Bi}-\text{S}$ лежит в довольно широком интервале $2.613\text{--}2.869\text{ \AA}$ и характер связывания лигандов варьируется от практически изобидентатного ($\text{Bi}(2)-\text{S}(5/6)$ $2.684/2.678\text{ \AA}$) до выраженного анизобидентатного ($\text{Bi}(2)-\text{S}(7/8)$ $2.613/2.864\text{ \AA}$, $\text{Bi}(1)-\text{S}(1/2)$ $2.869/2.635\text{ \AA}$). Тогда как в комплексе II различия такого рода проявляются в значительно меньшей степени: с каждым из неэквивалентных HmDtc-лигандов атом висмута образует одну относительно короткую связь $\text{Bi}(1)-\text{S}(2/4)$ ($2.624/2.637\text{ \AA}$) и вторую несколько более длин-

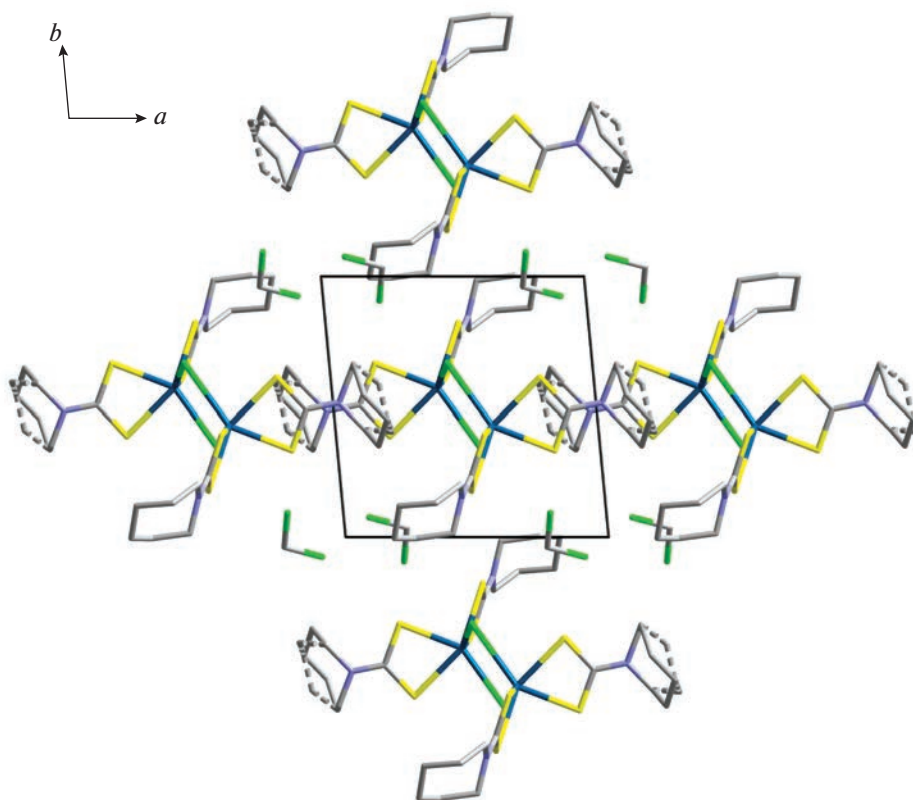


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость ab . Пунктиром показаны связи с атомами углерода C(11)' и C(13)' минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.56(2) и 0.44(2).

ную связь Bi(1)—S(1/3) (2.734/2.728 Å). Результатом обсуждаемой координации является формирование металлоциклов $[\text{BiS}_2\text{C}]$, геометрия которых в различной степени отклоняется от плоскостной (наибольшую степень отклонения обнаруживает металлоцикл $[\text{Bi}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)]$ (I), см. значения торсионных углов BiSSC и SBiCS в табл. 2). В комплексах I/II соответствующие двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями четырехчленных циклов близки к прямому: $95.65(4)^\circ$ и $84.39(3)^\circ/93.89(11)^\circ$.

Вместе с тем обсуждаемые структуры имеют и весьма существенные различия. Так, в составе нецентросимметричной биядерной молекулы I моноядерные фрагменты $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ структурно неэквивалентны (рис. 3) и включают четыре неравноценных лиганда HmDtc, тогда как в соединении II биядерная молекула $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ центросимметрична (рис. 4). В обоих случаях моноядерные структурные фрагменты $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ объединяются двумя неэквивалентными (I) или эквивалентными (II) лигандами $\mu_2\text{-Cl}$: длина связей Bi(1)—Cl(1/2) 2.9808/2.9981 Å, Bi(2)—Cl(1/2) 2.8755/3.0878 Å (I) и Bi(1)/(1)^a—Cl(1) 2.994/3.030 Å

(II). Нужно сказать, что реализация молекулярных и анионных биядерных структурных фрагментов подобного строения — $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4(\mu_2\text{-I})_2]$ и $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-I})_2]^{2-}$ — ранее была отмечена для дитиокарбаматно-иодидного комплекса висмута [23], а также в 2D-полимерной структуре ксантогенатно-иодидного соединения кадмия состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_3\text{I}]_n$ [24, 25]. Однако важно отметить, что при таком способе связывания геометрия четырехчленных металлоциклов $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$, сформированных в биядерных молекулах I и II, существенно различается. Так, в первой структуре металлоцикл имеет конформацию “бабочки”: двугранный угол $130.55(3)^\circ$; все углы при атомах висмута и хлора острые (табл. 2 и рис. 3); а межатомное расстояние между атомами хлора (3.936 Å) короче, чем между атомами висмута (4.0785 Å). Напротив, в структуре II реализуется плоская ромбическая конфигурация металлоцикла $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ (рис. 4): углы при атомах хлора острые (Bi(1)Cl(1)Bi(1)^a 82.18°), а при атомах висмута тупые (Cl(1)Bi(1)Cl(1)^a 97.82°). Поэтому короткая ось ромба определяет расстояние между атомами металла Bi(1)—Bi(1)^a (3.9592 Å), а длинная — меж-

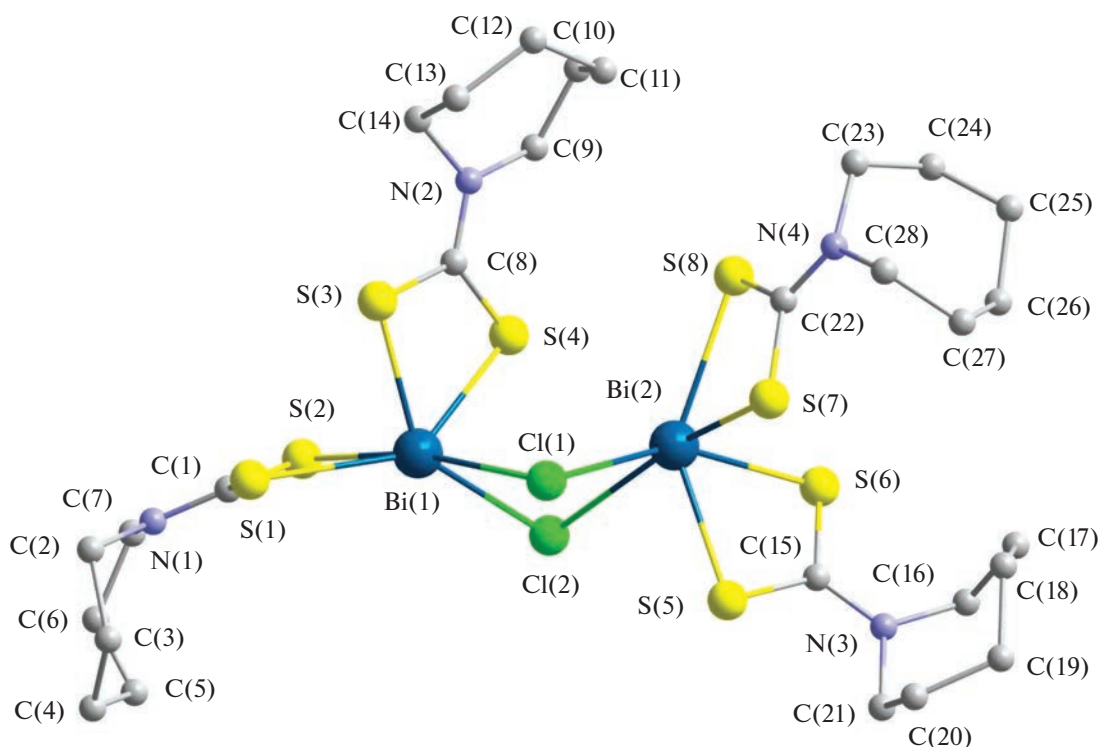


Рис. 3. Молекулярная структура нецентросимметричного димера состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I); атомы водорода не показаны.

атомное расстояние $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(1)^a$ (4.540 Å). Следует отметить, что расстояние между атомами металла в обсуждаемом димере существенно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута¹, что в совокупности с ромбической геометрией цикла может указывать на проявление металлофильного взаимодействия.

Термическое поведение разнолигандного комплекса I и его сольватированной формы II изучено методом СТА в атмосфере аргона с регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в условиях программируемого повышения температуры. Соединения I/II термически устойчивы до $\sim 120/84^\circ\text{C}$ с последующей потерей массы при повышении температуры (рис. 5, 6). При этом кривая ТГ II (рис. 6) характеризуется наличием в низкотемпературной области ступени десольватации ($84\text{—}126^\circ\text{C}$): потеря массы составляет 11.43%, что несколько ниже расчетного значения (12.53%) для двух сольватных молекул CH_2Cl_2 . (Кривая ДСК (рис. 6) в этом температурном диапазоне обнаруживает соответствующий эндоэффект при 107.5°C , определяющий экстра-

полированную температуру процесса в 101.5°C .) Далее масса образца стабилизируется, и следующий участок потери массы, обусловленный термоллизом десольватированного комплекса II, начинается только при 210°C . При этом последующий ход кривой ТГ II (рис. 6) в качественном отношении очень близок к кривой I (рис. 5). Основная потеря массы I/II (42.03%/35.16%) приходится на крутопадающие ступени кривых ТГ ($\sim 220\text{—}287^\circ\text{C}/220\text{—}281^\circ\text{C}$) с последующим выходом на пологие участки постепенной десорбции летучих продуктов термоллиза.

Кривая ДСК I (рис. 5) включает эндоэффекты при 183.1 и 257.1°C , обусловленные соответственно плавлением (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 177.8^\circ\text{C}$) и термоллизом комплекса (экстраполированная t процесса 249.3°C — точка, в которой скорость потери массы принимает максимальное значение). Тогда как кривая ДСК II (рис. 6) отражает более сложный характер термических превращений вещества. Так, в низкотемпературной области присутствует эндоэффект, связанный с десольватацией комплекса (см. выше). Далее, в условиях стабилизации массы образца, фиксируются два близко лежащих эндоэффекта при 183.5 и 187.2°C , первый из которых относится к плавлению образца (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 181.8^\circ\text{C}$); независимое определение в стеклянном капилля-

¹ Для ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута предложен ряд заметно различающихся значений: 2.3 [26], 2.38 [27] и 2.54 Å [28].

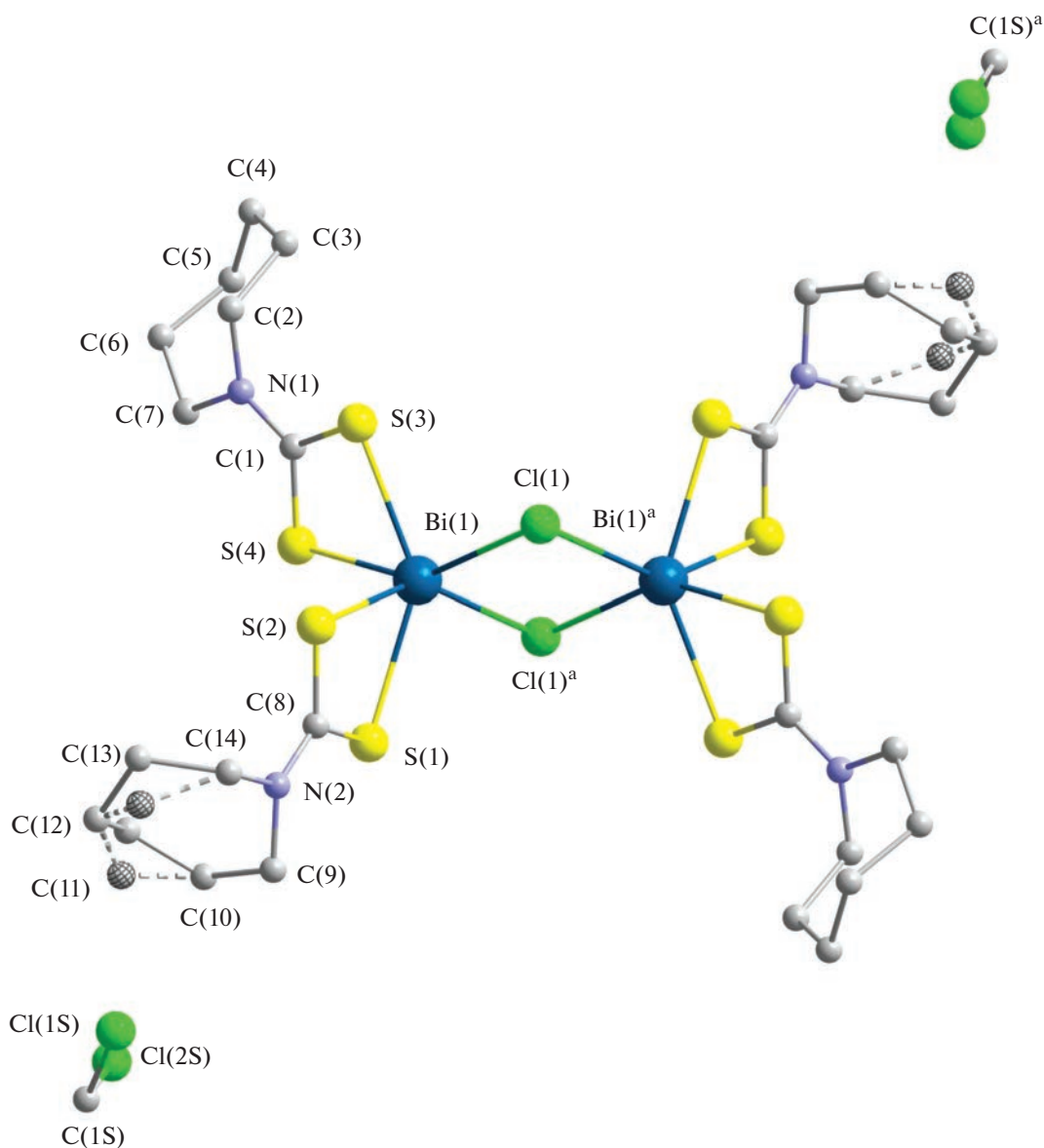


Рис. 4. Молекулярная структура centrosимметричного димера состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). Пунктиром показаны связи с атомами углерода C(11)' и C(13)' минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.56(2) и 0.44(2).

ре показало, что образец плавится в диапазоне температур 180–182°C. При последующем нагреве оранжевого расплава его цвет быстро (184–188°C) изменяется на темно-коричневый с соответствующим эндоэффектом, что можно объяснить диссоциацией межмолекулярных связей в расплаве. Наконец, при 255.4°C фиксируется эндоэффект термической деструкции несольватированного комплекса.

Использование сканирующей электронной микроскопии позволило установить, что основная масса остаточного вещества, полученного в результате термолитиз исследуемых комплексов I/II, представляет собой игольчатые микрокри-

сталлы, собранные в пучки, с включением некоторого количества округлых и сферических частиц (рис. 7а/а'). Качественное определение химического состава этих двух типов микрочастиц методом микрозонда (с применением энергодисперсионного спектрометра) показало присутствие висмута и серы в веществе кристаллов, что подтверждает ожидаемое образование Bi_2S_3 (рис. 7б/б'); тогда как округлые частицы полностью представлены восстановленным висмутом (рис. 7в/в'). Здесь важно отметить, что композитные материалы, включающие сочетание Bi_2S_3 и Bi^0 , представляют несомненный практический интерес [29].

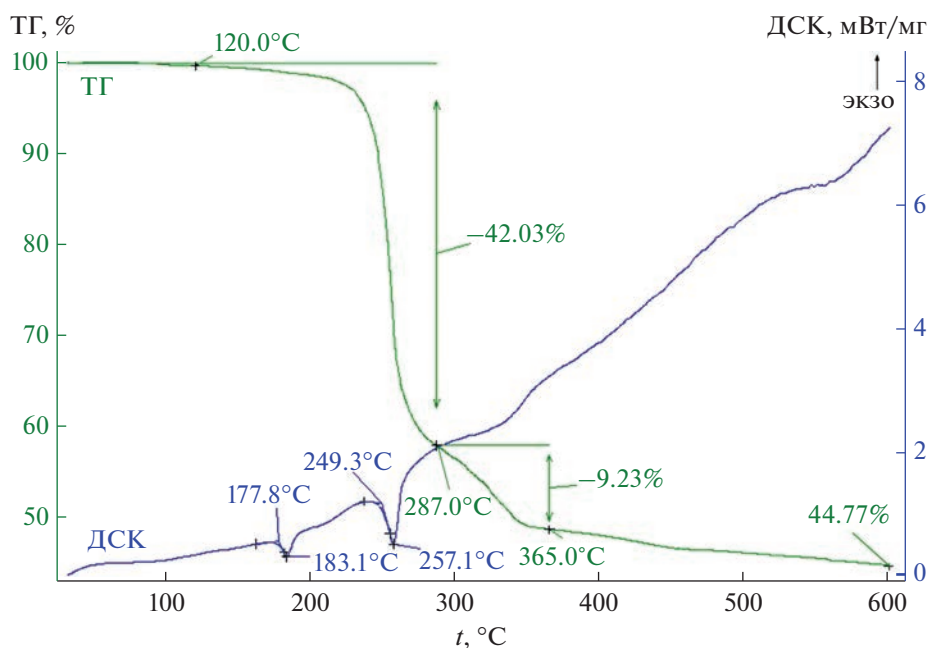


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК комплекса I.

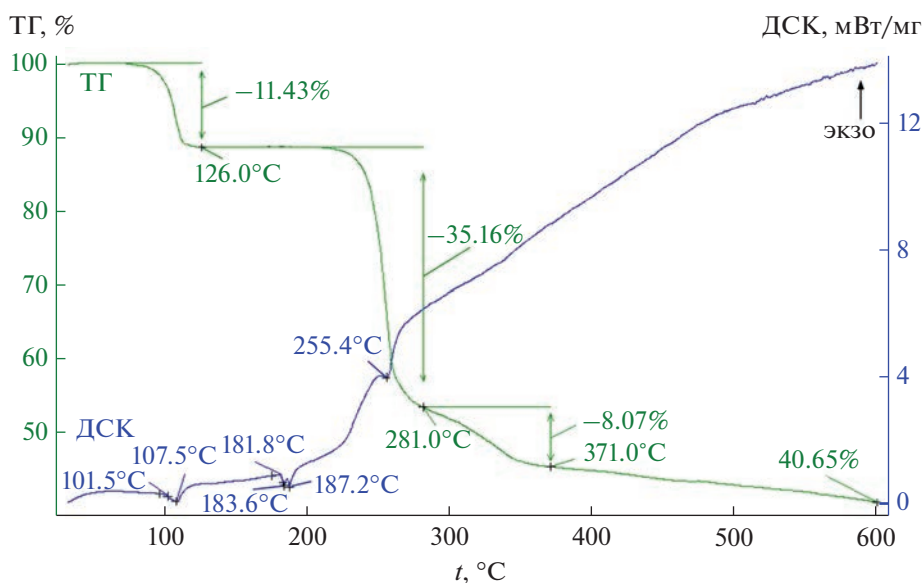


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК комплекса II.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Препаративно выделены кристаллические комплексы состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) и $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) – первые представители биядерных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов висмута(III). В полученных соединениях геометрия узла связывания мономерных структурных фрагментов $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ существенно различается: центральный четырехчлен-

ный металлоцикл $[\text{Bi}-(\mu\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ представлен конформацией “бабочка” (в I) или плоско-ромбической конфигурацией (в II). Эти структурные особенности I/II определяют заметное различие межатомных расстояний Bi–Bi (4.0785/3.9592 Å) в димерных нецентросимметричных/центросимметричных молекулах $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4\text{Cl}_2]$. Термическое поведение комплекса I и его сольватированной формы II изучено методом СТА, что позволило выявить условия протекания их термолиза и полу-

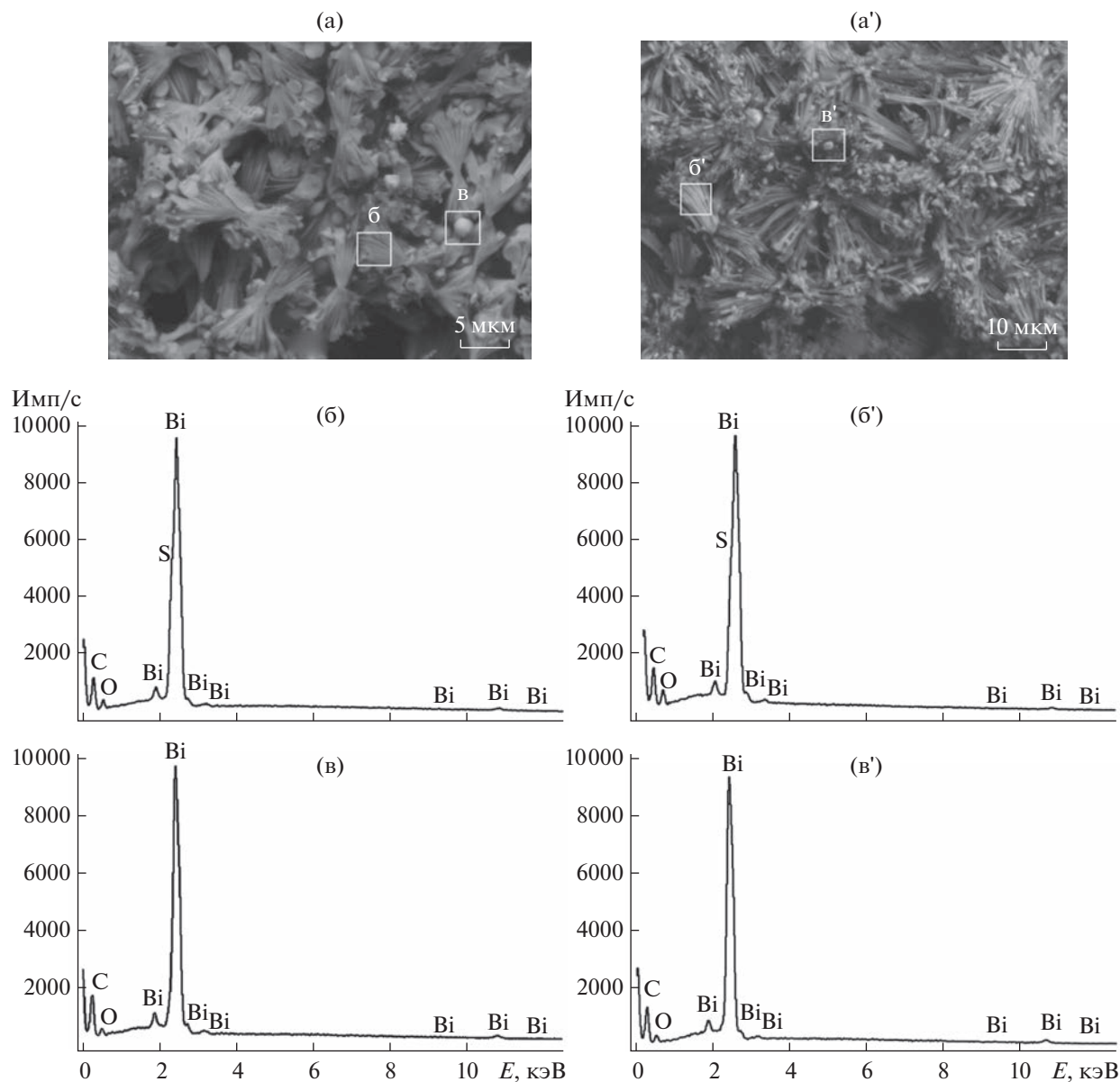


Рис. 7. Размер, форма частиц (а/а') и энергодисперсионные спектры остаточного вещества после термолиза комплексов I/II: Bi_2S_3 (б/б') и Bi^0 (в/в').

чить остаточное вещество. Показано, что исследуемые соединения могут использоваться в качестве прекурсоров при получении микрокристаллического Bi_2S_3 , включающего частицы восстановленного Bi^0 , термохимическими методами. Для идентификации остаточного вещества комплексов I, II использовали методы рентгенодисперсионного микроанализа и электронной микроскопии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН. Электронно-микроскопические и рент-

геноспектральные эксперименты проведены в ЦКП "Амурский центр минералого-геохимических исследований" (лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koh Y.W., Lai C.S., Du A.Y. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 24. P. 4544. <https://doi.org/10.1021/cm021813k>

2. *Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkouvelis N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.052>
3. *Jamaluddin N.A., Baba I., Halim S.N.A., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. NCS. 2015. V. 230. № 3. P. 239.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2015-0008>
4. *Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 599.
5. *Teske C.L., Terraschke H., Mangelsen S., Bensch W.* // Z. Naturforsch. 2022. V. 77. № 4–5. P. 203.
<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0176>
6. *Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Аницуткин О.Н., Иванов А.В.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 1. С. 48.
7. *Bharadwaj P.K., Lee A.M., Skelton B.W. et al.* // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. № 2. P. 405.
<https://doi.org/10.1071/CH9940405>
8. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1379.
<https://doi.org/10.1039/DT9810001379>
9. *Новикова Е.В., Заева А.С., Денисов Г.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 103.
10. *Иванов А.В., Конзелко А.А., Герасименко А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1827.
11. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
14. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
<https://doi.org/10.1080/00958970601008846>
15. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
16. *Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707.
17. *Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форилинг В.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 52.
18. *Гремлик Г.У.* Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО “Брукер Оптик”, 2002. 93 с.
19. *Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
20. *Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010077>
21. *Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
<https://doi.org/10.1007/BF01209549>
22. *Entrena A., Campos J., Gomez J.A. et al.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
<https://doi.org/10.1021/jo951950j>
23. *Arda M., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 29026.
<https://doi.org/10.1039/C6RA01181K>
24. *Abrahams B.F., Hoskins B.F., Winter G.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. № 3. P. 391.
<https://doi.org/10.1107/S0108270189007420>
25. *Mensforth E.J., Hill M.R., Batten S.R.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 403. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.02.019>
26. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031.
27. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1158>
28. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
<https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>
29. *Ge Z.-H., Qin P., He D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. № 5. P. 4828.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b14803>