

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

ИЗОМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ ПСЕВДОБИЯДЕРНОГО ДИТИОКАРБАМАТА ВИСМУТА СОСТАВА $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$: ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ЕГО СОЛЬВАТАЦИИ ДМСО, $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

© 2023 г. Е. В. Новикова^а, И. В. Егорова^б, К. Л. Исаковская^{с, д}, А. В. Иванов^{а, *}^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия^бБлаговещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 104, Благовещенск, 675000 Россия^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия^дРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Получен гексаметилендитиокарбамат (HmDtc) висмута(III) $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ (I) и его сольватированная диметилсульфоксидом форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). В кристаллической структуре первого соединения отмечается необычное чередование двух несимметричных изомерных псевдобиядерных молекул $[\text{Bi}^{1/1\text{B}}(\text{HmDtc})_3] \cdot [\text{Bi}^{1\text{A}/1\text{C}}(\text{HmDtc})_3]$, каждая из которых включает по два неэквивалентных моноядерных фрагмента, объединенных вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Сольватация комплекса I приводит к структурной унификации изомерных молекул $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ с их последующей самоорганизацией в centrosymmetric псевдодимеры в составе II. Все HmDtc-лиганды координируют S, S'-анизобидентатно, образуя четыре изомерные (в I) или структурно уникальные молекулы $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ (в II), искаженные полиэдры которых могут быть аппроксимированы пентагональной пирамидой или октаэдром. Сольватные молекулы ДМСО удерживаются в структуре II водородными связями $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. Анализ энергодисперсионных спектров позволил идентифицировать полученное при термоллизе комплексов остаточное вещество как Bi_2S_3 с примесью Bi^0 .

Ключевые слова: соединения висмута(III), диалкилдитиокарбаматные комплексы, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия, термическое поведение

DOI: 10.31857/S0044457X23600548, EDN: NLZMXC

ВВЕДЕНИЕ

С дитиокарбаматными лигандами (Dtc) висмут(III) образует комплексы состава $[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$, которые обнаруживают ряд практически значимых свойств, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров при получении пленочных и нанокристаллических материалов на основе Bi_2S_3 (Bi_2O_3) [1–6], а также в медицине вследствие их антибактериального (и фунгицидного), противовоспалительного, противоопухолевого и антипролиферативного действия [4, 5, 7–13].

К настоящему времени получено и структурно охарактеризовано значительное число диалкил(алкилен)дитиокарбаматов висмута(III) – $[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$, для которых в кристаллическом состоянии отмечается самоорганизация биядерных образований за счет парных вторичных взаимодействий $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [1–5, 9, 10, 14–16]. (Хотя известно, по крайней мере, одно соединение, в котором объединение моно-

мерных структурных фрагментов осуществляется за счет единственной вторичной связи $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [17]). Наиболее типичны centrosymmetric димерные молекулы $[\text{Bi}_2(\text{Dtc})_6]$, которые включают структурно-эквивалентные моноядерные фрагменты, связанные равноценными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Однако в ряде случаев отмечается асимметрия биядерных образований как за счет неэквивалентности мономерных структурных фрагментов, так и за счет участвующих в их связывании вторичных связей $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [3, 18–20]. Более того, структурная организация дитиокарбаматов висмута может существенно усложняться присутствием в кристаллической структуре нескольких неэквивалентных моноядерных молекул. Так, например, в построении кристаллической структуры $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$ одновременно участвуют шесть неэквивалентных моноядерных молекул (A, B, C, D, E и F), которые формируют четыре вида би-

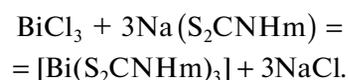
ядерных образований: два однородных centrosymmetric (A–A и E–E) и два неcentrosymmetric (B–C и D–F) в соотношении 1 : 1 : 2 : 2 [18]. Дитиокарбаматы висмута также склонны к образованию кристаллических модификаций. Для дибутилдитиокарбаматного комплекса известны три кристаллические модификации, одна из которых представлена двумя неcentrosymmetric биядерными молекулами [19], тогда как каждая из двух других построена из centrosymmetric молекул [9, 19].

В продолжение исследований дитиокарбаматов висмута [18–20] в настоящей работе получен и детально охарактеризован методами ИК-спектроскопии, РСА и синхронного термического анализа (СТА) сложноорганизованный в структурном отношении комплекс состава $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ (I), а также его сольватированная форма $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). Кристаллическая структура первого включает четыре изомерные молекулы $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$, попарно объединенные межмолекулярными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$ с формированием двух неэквивалентных асимметричных псевдодимеров $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6]$, которые относятся как конформеры. Для сольватированной формы II также характерна самоорганизация псевдобиядерной молекулы $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, которая, в отличие от I, centrosymmetric. Проанализирован характер структурной реорганизации комплекса I при его сольватации ДМСО с формированием соединения II. Исследование термического поведения I и II методом СТА в атмосфере аргона позволило выявить области их термической устойчивости, а также после проведения термолиза получить остаточное вещество. Последнее, по данным рентгеноэлектронной спектроскопии, в обоих случаях представляет собой микрокристаллический Bi_2S_3 с включением частиц восстановленного висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение *N,N*-гексаметилендитиокарбамата натрия $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили по стандартной методике взаимодействием гексаметиленмина (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [21]. Гидрат хлорида висмута(III) получали стандартным методом растворения металлического висмута в царской водке с последующим упариванием раствора.

Синтез I, II. Трис(*N,N*-гексаметилендитиокарбамато-*S,S'*)висмут(III) $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (I) получали взаимодействием растворов 45.5 мг (0.137 ммоль) $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 95.6 мг (0.410 ммоль) дигидрата гексаметилендитиокарбамата натрия в смеси (в объемном соотношении 1 : 1; 10 мл) ацетона (Вектон) и хлористого метилена (Вектон):



Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, после чего образовавшийся осадок оставляли для созревания в маточном растворе на сутки при комнатной температуре. Затем в раствор для повышения растворимости комплекса добавляли 0.5 мл диметилсульфоксида (Экос-1) и нагревали ($\sim 50^\circ\text{C}$) до полного растворения желтого осадка целевого продукта; осадок хлорида натрия отделяли фильтрованием раствора. Оранжевые призматические кристаллы псевдобиядерного комплекса $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ (I) получали медленным испарением органических растворителей при комнатной температуре. Выход составил 84%, $T_{\text{пл}} = 176\text{--}178^\circ\text{C}$.

Псевдобиядерную сольватированную форму комплекса состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II) получали осаждением Bi^{3+} из водной фазы анионами HmNCS_2^- . Использовали водные растворы 66.3 мг (0.137 ммоль) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и 95.6 мг (0.410 ммоль) $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся осадок желтого цвета отфильтровывали, промывали 5 мл дистиллированной воды и сушили на фильтре при комнатной температуре. Затем порошок растворяли в 10 мл диметилсульфоксида; при кристаллизации из этого раствора получены прозрачные желтые призмы II. Выход 86%, $T_{\text{пл}} = 174\text{--}176^\circ\text{C}$.

ИК-спектр I (KBr; ν , cm^{-1}): 2920 о.с, 2850 с, 1489 о.с, 1473 сл, 1446 ср, 1417 о.с, 1365 ср, 1350 ср, 1286 сл, 1264 о.с, 1194 с, 1162 с, 1094 ср, 1056 сл, 1047 сл, 1003 сл, 994 сл, 975 ср, 953 ср, 902 ср, 858 сл, 848 сл, 821 сл, 742 ср, 620 ср, 568 сл, 491 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	34.33;	4.88;	5.96.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{S}_6\text{Bi}$ (I)			
вычислено, %:	34.46;	4.96;	5.74.

ИК-спектр II (KBr; ν , cm^{-1}): 2926 с.ш, 2851 с, 1489 с, 1470 ср, 1444 ср, 1419 о.с, 1366 ср, 1348 ср, 1288 сл, 1264 с, 1195 с, 1162 с, 1103 о.сл, 1094 сл, 1064 с, 1055 сл, 1015 сл, 998 сл, 973 ср, 952 ср, 905 ср, 873 сл, 846 сл, 822 сл, 744 сл, 688 сл, 662 сл, 616 ср, 571 о.сл, 565 сл, 511 сл, 475 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	34.04;	5.28;	5.42.
Для $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OS}_7\text{Bi}$ (II)			
вычислено, %:	34.10;	5.23;	5.19.

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразо-

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

Параметр	I	II
Брутто-формула	C ₂₁ H ₃₆ N ₃ S ₆ Bi	C ₂₃ H ₄₂ N ₃ OS ₇ Bi
<i>M</i>	731.87	809.99
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	16	4
<i>a</i> , Å	10.8007(2)	10.2610(2)
<i>b</i> , Å	40.0591(7)	16.5315(3)
<i>c</i> , Å	25.4536(5)	18.6682(3)
α, град	90	90
β, град	101.8920(10)	105.3250(10)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	10776.6(3)	3054.08(10)
ρ _{выч} , г/см ³	1.804	1.762
μ, мм ⁻¹	7.025	6.274
<i>F</i> (000)	5792	1616
Размер кристалла, мм ³	0.16 × 0.15 × 0.08	0.18 × 0.17 × 0.14
Область сбора данных по θ, град	1.712–25.997	2.262–27.994
Интервалы индексов отражений	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –49 ≤ <i>k</i> ≤ 48, –31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Измерено отражений	114608	37765
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	21198	7366
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	18100	6737
Переменных уточнения	1121	318
GOOF	1.024	1.045
<i>R</i> -факторы по <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> ₁ = 0.0261, <i>wR</i> ₂ = 0.0508	<i>R</i> ₁ = 0.0183, <i>wR</i> ₂ = 0.0379
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0355, <i>wR</i> ₂ = 0.0537	<i>R</i> ₁ = 0.0218, <i>wR</i> ₂ = 0.0389
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–1.085/1.466	–0.650/0.501

ванием ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при комнатной температуре (программное обеспечение FSрес, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО “Мониторинг”, Россия).

РСА призматических монокристаллов I и II проводили при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Quest (CMOS-детектор, MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [22] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [23] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных дан-

ных (CCDC № 2241278 (I) и 2241277 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I, II в атмосфере аргона изучали методом СТА, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор STA 449C Jupiter (Netzsch), исследуемые образцы помещали в корундовые тигли под крышкой с отверстием, которое обеспечивало давление паров в процессе термолиты 1 атм. Скорость нагрева исследуемых образцов до 700°C составляла 5 град/мин. Масса навесок 3.910–6.071 мг (I), 3.122–5.723 мг (II). Точность измерения температуры ±0.6°C, изменения массы ±1 × 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.

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å
I			
Bi(1)–S(1)	2.9357(10)	Bi(1C)–S(1C)	2.8984(11)
Bi(1)–S(2)	2.6017(10)	Bi(1C)–S(2C)	2.8833(10)
Bi(1)–S(3)	2.9750(10)	Bi(1C)–S(3C)	2.8556(10)
Bi(1)–S(4)	2.8391(10)	Bi(1C)–S(4C)	2.6256(10)
Bi(1)–S(5)	2.7107(10)	Bi(1C)–S(5C)	2.8250(11)
Bi(1)–S(6)	2.8632(10)	Bi(1C)–S(6C)	2.7565(10)
Bi(1A)–S(1A)	2.8803(10)	N(1)–C(1)	1.331(5)
Bi(1A)–S(2A)	2.7768(10)	N(2)–C(8)	1.323(5)
Bi(1A)–S(3A)	2.8145(11)	N(3)–C(15)	1.334(5)
Bi(1A)–S(4A)	2.9058(10)	N(1A)–C(1A)	1.338(5)
Bi(1A)–S(5A)	2.8704(11)	N(2A)–C(8A)	1.326(5)
Bi(1A)–S(6A)	2.6279(10)	N(3A)–C(15A)	1.332(5)
Bi(1B)–S(1B)	2.7924(10)	N(1B)–C(1B)	1.330(5)
Bi(1B)–S(2B)	2.7977(11)	N(2B)–C(8B)	1.316(5)
Bi(1B)–S(3B)	2.8485(11)	N(3B)–C(15B)	1.310(5)
Bi(1B)–S(4B)	2.6478(11)	N(1C)–C(1C)	1.328(5)
Bi(1B)–S(5B)	2.7960(11)	N(2C)–C(8C)	1.325(5)
Bi(1B)–S(6B)	3.0201(11)	N(3C)–C(15C)	1.322(5)
II			
Bi(1)–S(1)	2.8844(6)	N(1)–C(1)	1.327(3)
Bi(1)–S(2)	2.8602(6)	N(2)–C(8)	1.328(3)
Bi(1)–S(3)	2.8307(5)	N(3)–C(15)	1.325(3)
Bi(1)–S(4)	2.7929(6)	S(1S)–O(1S)	1.495(2)
Bi(1)–S(5)	2.6077(5)	S(1S)–C(1S)	1.796(3)
Bi(1)–S(6)	2.8194(5)	S(1S)–C(2S)	1.777(3)
Угол	ω , град	Угол	ϕ , град
I			
S(1)Bi(1)S(2)	64.92(3)	S(1)C(1)S(2)	120.0(2)
S(3)Bi(1)S(4)	61.14(3)	S(3)C(8)S(4)	117.7(2)
S(5)Bi(1)S(6)	64.39(3)	S(5)C(15)S(6)	119.4(2)
S(1A)Bi(1A)S(2A)	63.24(3)	S(1A)C(1A)S(2A)	119.0(2)
S(3A)Bi(1A)S(4A)	62.62(3)	S(3A)C(8A)S(4A)	118.5(2)
S(5A)Bi(1A)S(6A)	65.06(3)	S(5A)C(15A)S(6A)	118.7(2)
S(1B)Bi(1B)S(2B)	64.38(3)	S(1B)C(1B)S(2B)	119.1(2)
S(3B)Bi(1B)S(4B)	65.34(3)	S(3B)C(8B)S(4B)	118.7(2)
S(5B)Bi(1B)S(6B)	61.66(3)	S(5B)C(15B)S(6B)	118.8(2)
S(1C)Bi(1C)S(2C)	61.97(3)	S(1C)C(1C)S(2C)	119.0(2)
S(3C)Bi(1C)S(4C)	65.73(3)	S(3C)C(8C)S(4C)	119.9(2)
S(5C)Bi(1C)S(6C)	64.52(3)	S(5C)C(15C)S(6C)	119.1(2)
II			
S(1)Bi(1)S(2)	62.253(15)	S(5)C(15)S(6)	119.15(12)
S(3)Bi(1)S(4)	63.849(16)	O(1S)S(1S)C(1S)	106.23(13)
S(5)Bi(1)S(6)	66.442(16)	O(1S)S(1S)C(2S)	106.25(13)
S(1)C(1)S(2)	118.01(13)	C(2S)S(1S)C(1S)	96.80(13)
S(3)C(8)S(4)	118.73(13)		

Таблица 3. Основные частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах I, II

Соединение	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\delta_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	$\nu_s(\text{CS}_2)$
I	2920	2850	1473	1162	1489	1047	975
II	2919	2851	1470	1162	1489	1055	973
ДМСО							
	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		$\nu(\text{S}=\text{O})$		$\nu_{as}(\text{C}-\text{S})$		$\nu_s(\text{C}-\text{S})$
	2926		1064		688		662

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образующегося в результате термолитического разложения, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LV JEOL (Япония) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры полученных соединений ожидаемо включают характеристические полосы, отвечающие валентным колебаниям связей C–N [21], –C(S)S– [15], N–CH₂ [24, 25]¹ и C–H [26] в HmDtc-лигандах, положение которых в спектрах I и II весьма близко (табл. 3). Для наиболее характерных интенсивных полос поглощения в области частично двойной связи C=N Dtc-групп они даже совпадают: $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1489 см^{-1} . Поэтому основные различия в экспериментальных ИК-спектрах I и II определяются присутствием в структуре последнего внешних сольватных молекул ДМСО, которые представлены целым рядом полос поглощения [29]. Наиболее интенсивная полоса при 1064 см^{-1} отражает валентные колебания связи S=O; незначительное изменение частоты $\nu(\text{S}=\text{O})$ в сравнении с индивидуальным ДМСО² (1047 см^{-1}) указывает на отсутствие значимого взаимодействия молекул растворителя с комплексообразователем [31]. Слабые полосы при 688 и 662 см^{-1} относятся к асимметричным ν_{as} и симметричным ν_s валентным колебаниям связей C–S соответственно, а полоса поглощения при 2926 см^{-1} обусловлена асимметричными валентными колебаниями метильных групп, при этом полосы $\nu_s(\text{CH}_3)$, вероятно, накладываются на полосы $\nu_s(\text{C}-\text{S})$ от гексаметиленовых циклов

HmDtc-лигандов и поэтому в ИК-спектре не различимы.

Структурная организация кристаллических комплексов висмута была установлена прямым методом PCA. В состав элементарной ячейки I/II входят 16/4 формульных единиц $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]/[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (табл. 1, рис. 1, 2). Однако в первом случае комплекс представлен четырьмя структурно-неэквивалентными молекулами $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (1 : 1 : 1 : 1), соответствующие геометрические параметры которых достоверно различаются (табл. 2, рис. 3а, 3б), что позволяет классифицировать их как конформеры, тогда как соответствующая молекула в сольватированной форме II структурно уникальна (табл. 2, рис. 3в, 3г). В каждой из обсуждаемых молекул комплексообразователь S, S'-бидентатно координирует по три неэквивалентных HmDtc-лиганда. Характер координации варьируется от выражено анзобидентатного до практически изобидентатного при длине связей Bi–S, лежащих в диапазоне 2.6017–3.0201 Å (табл. 2). Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, в HmDtc-лигандах значительно меньшая длина связей N–C(S)S (1.310–1.338 Å (I)/1.325–1.328 Å (II)) по сравнению со связями N–CH₂ (1.460–1.498 Å (I)/1.472–1.477 Å (II)) прямо указывает на существенный вклад двоевязанности в формально ординарные связи N–C(S)S. По этой причине структурные фрагменты C₂NCS₂ практически плоские: отклонения торсионных углов CNCS от 0° или 180° составляют 0.0°–12.8°/0.3°–8.4°. Во всех лигандах семичленные гетероциклы –N(CH₂)₆ могут быть аппроксимированы конформацией “скошенного кресла” [32, 33].

В результате связывания HmDtc-лигандов формируются четырехчленные металлоциклы $[\text{BiS}_2\text{C}]$, геометрия которых в структуре I изменяется от почти плоской до конформации “бабочка”, торсионные углы BiSSC/SBiCS лежат в диапазоне 0.8°–33.1°/0.7°–28.2°. Значения обсуждаемых углов в металлоциклах структуры II (0.2°–9.5°/0°–8.2°) указывают на значительно меньшее отклонение атомов от копланарной конфигурации.

¹ Положение полос поглощения N–CH₂-групп было выявлено в результате сравнительного анализа ИК-спектров комплексов I и II, а также гексаметиленмина C₆H₁₂NH [27] и циклогептана C₇H₁₄ [28].

² Для регистрации ИК-спектра ДМСО ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2997, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2913, $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1047, $\nu_{as}(\text{C}-\text{S})$ 702, $\nu_s(\text{C}-\text{S})$ 670 см^{-1}) использовали метод жидкой пленки [30].

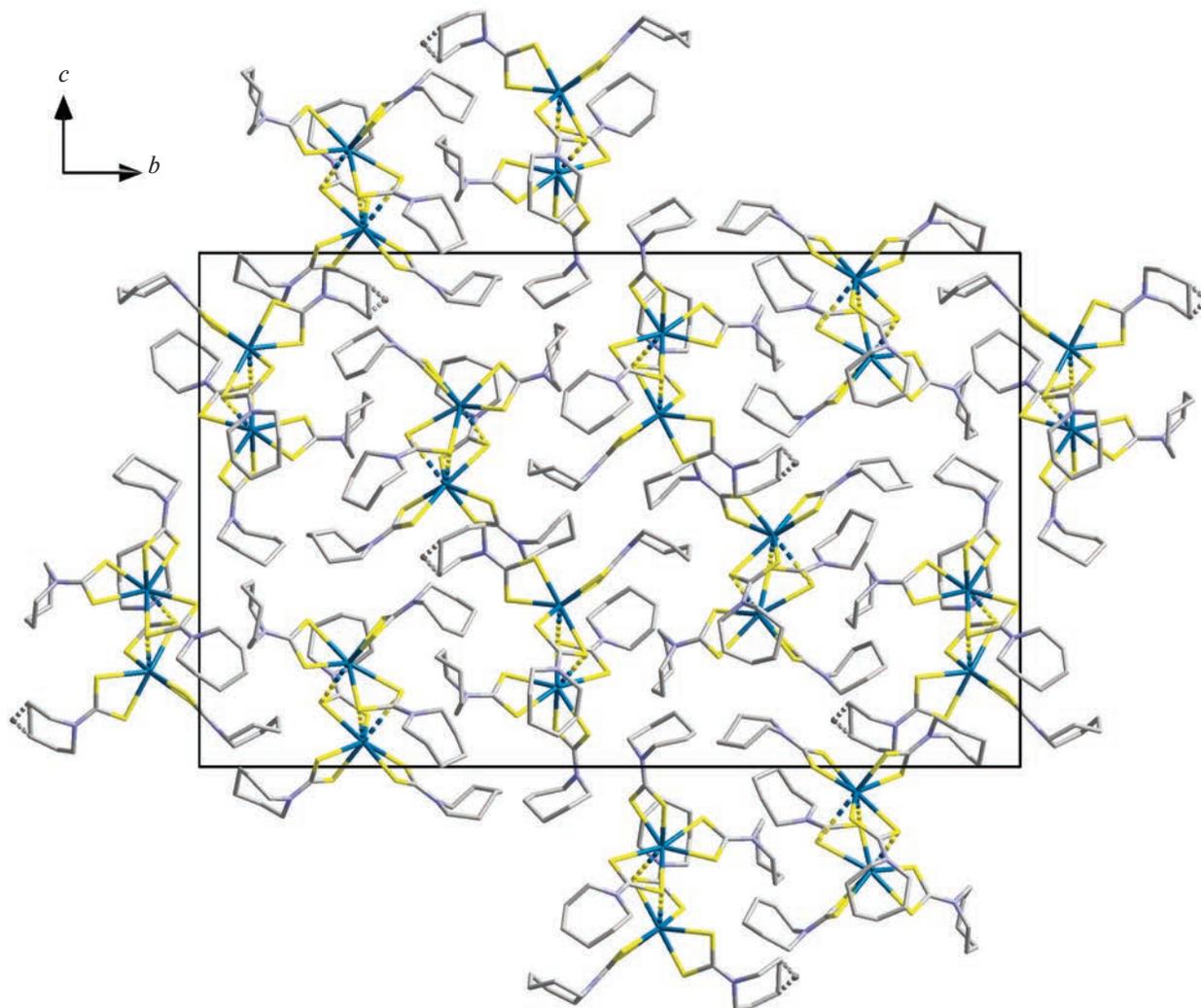


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I на плоскость bc . Пунктиром показаны межмолекулярные вторичные взаимодействия $\text{Bi} \cdots \text{S}$, а также связи с атомами углерода C(10B) и C(12B) минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.752(8) и 0.248(8).

При рассмотрении геометрии каждой из комплексных молекул $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (рис. 3а, 3в), которые можно представить трилистником, важной представляется взаимная пространственная ориентация трех его сегментов (металлоциклов). Во всех обсуждаемых молекулах, кроме молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$, углы между среднеквадратичными плоскостями верхнего и боковых сегментов близки к 90° (82.19° – 93.48°), а между плоскостями боковых сегментов – к 180° (167.41° – 173.90°). Для молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$ углы между сегментами близки к прямому (98.29° , 81.56° и 92.81°). Отсюда можно сделать вывод, что координационные полиэдры висмута могут быть аппроксимированы искаженной пентагональной пирамидой с различной степенью искажения или искажен-

ным октаэдром в случае молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$ (рис. 3б, 3г).

Последующая структурная самоорганизация комплексов обусловлена кратным числом вторичных связей $\text{Bi} \cdots \text{S}^3$ между моноядерными молекулами $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$. В структуре I попарное объединение четырех таких изомерных молекул приводит к формированию двух нецентросимметричных псевдодимеров состава $[\text{Bi}^{1/\text{I}}\text{B}(\text{HmDtc})_3 \cdots \text{Bi}^{1\text{A}/1\text{C}}(\text{HmDtc})_3]$ – димеры А/В (рис. 4). В обсуждаемых биядерных образованиях неэквивалентные моноядерные фрагменты асимметрично

³ Концепция вторичных связей была предложена для характеристики взаимодействий между атомами, находящимися на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [34].

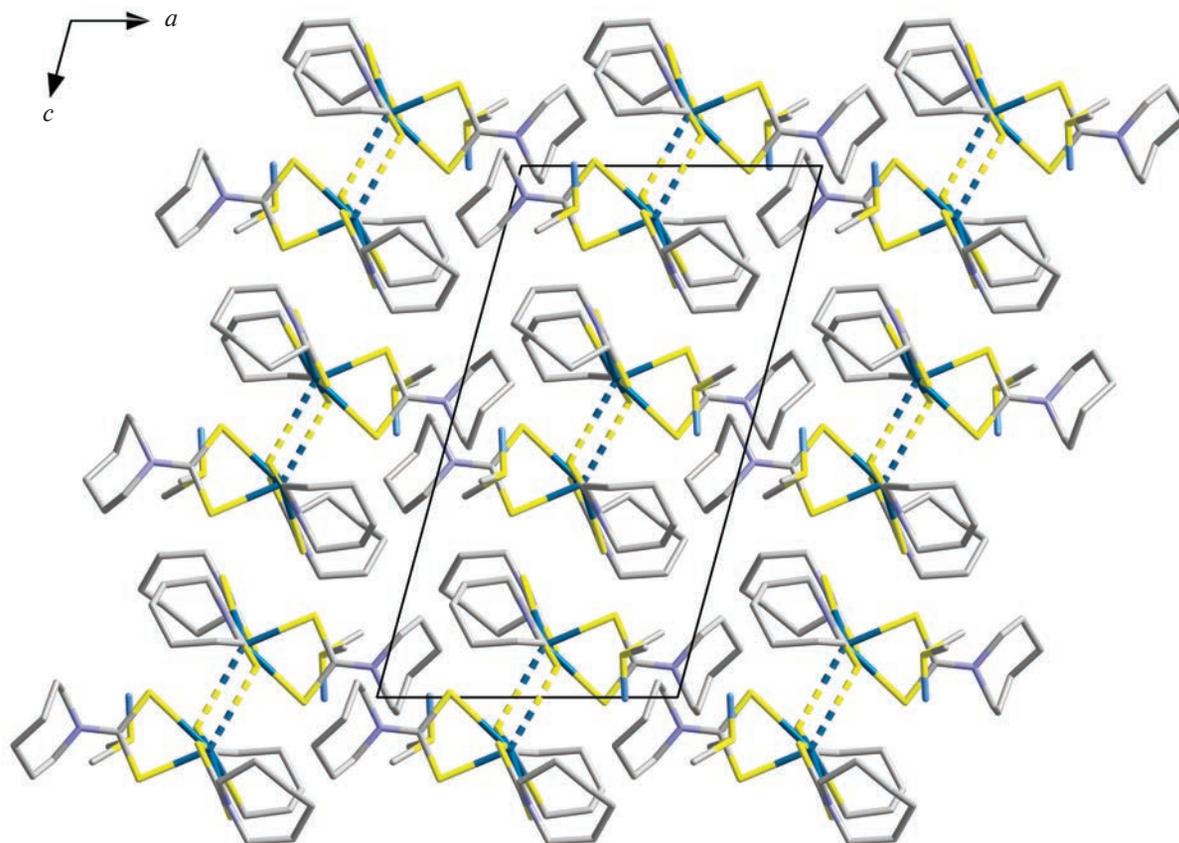


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость ac . Пунктиром показаны внутримолекулярные взаимодействия $\text{Bi}\cdots\text{S}$.

связаны неравноценными вторичными связями $\text{Bi}\cdots\text{S}$. Так, в димере В (межатомное расстояние $\text{Bi}(1\text{B})\cdots\text{Bi}(1\text{C})$ 4.0863(7) Å) каждый из атомов висмута образует дополнительную межмолекулярную вторичную связь с атомом серы в соседнем моноядерном фрагменте: $\text{Bi}(1\text{B})\cdots\text{S}(1\text{C})$ 3.4038(10) Å и $\text{Bi}(1\text{C})\cdots\text{S}(6\text{B})$ 3.1908(10) Å (рис. 4б). Димер А (межатомное расстояние $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1\text{A})$ 4.1608(6) Å) обнаруживает более сложный характер связывания, при котором один из атомов металла участвует во вторичных взаимодействиях с двумя атомами серы: $\text{Bi}(1\text{A})\cdots\text{S}(3)$ 3.2987(11) Å и $\text{Bi}(1\text{A})\cdots\text{S}(4)$ 3.4697(10) Å, тогда как второй образует одну наиболее прочную межмолекулярную вторичную связь $\text{Bi}(1)\cdots\text{S}(4\text{A})$ 3.1805(10) Å (рис. 4а). Таким образом, характер выявленных структурных различий между псевдодимерами А и В, чередование которых отмечается в кристаллической структуре I, позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

В сольватированной форме комплекса II псевдоядерная молекула $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ включает эквивалентные моноядерные фрагменты, объеди-

ненные парными вторичными связями $\text{Bi}(1)\cdots\text{S}(1)^{\text{a}}$ и $\text{Bi}(1)^{\text{a}}\cdots\text{S}(1)$ 3.2604(7) Å (рис. 5). Нужно отметить, что длина любой из обсуждаемых здесь вторичных связей $\text{Bi}\cdots\text{S}$ существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута⁴ и серы (1.80 Å [39]). При этом межатомное расстояние $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1)^{\text{a}}$ 4.7879(5) Å в centrosymmetric димере II значительно превышает соответствующие характеристики в изомерных димерах А и В. В структуре II сольватные молекулы ДМСО, попарно объединенные симметричными водородными связями $\text{C}(2\text{S})^{\text{b}}\cdots\text{H}(2\text{SA})^{\text{b}}\cdots\text{O}(1\text{S})$, удерживаются водородными связями $\text{C}(13)\cdots\text{H}(13\text{A})\cdots\text{O}(1\text{S})$, образуемыми с комплексом (табл. 4).

Таким образом, сольватация комплекса I ДМСО сопровождается структурной унификацией его изомерных моноядерных молекул $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ с построением единственного centrosymmetric псевдодимера. Следует отметить, что ранее описан-

⁴ Значения ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута, приведенные в различных литературных источниках: 2.3 [35], 2.07 [36], 2.38 [37] и 2.54 Å [38], существенно различаются.

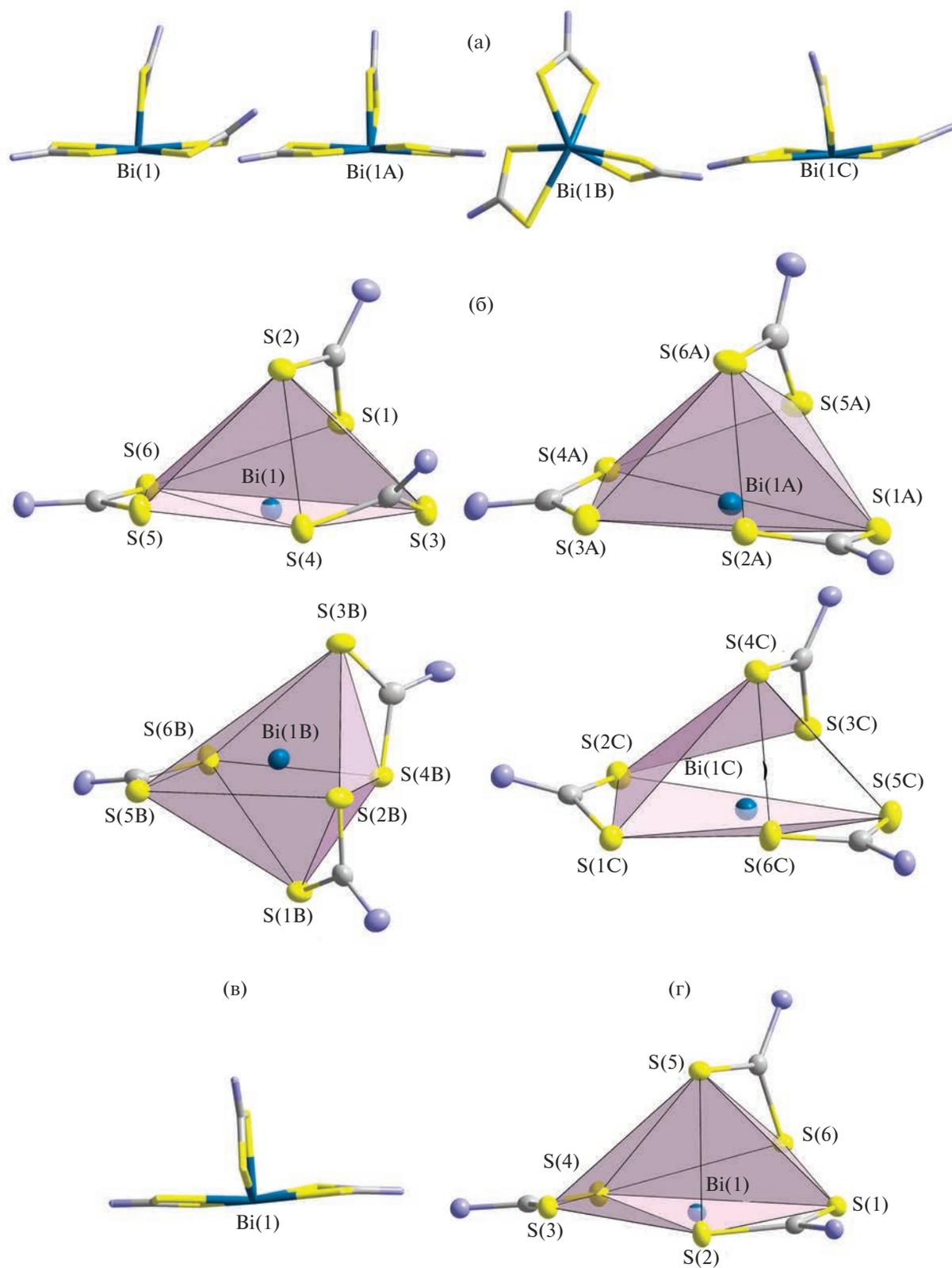


Рис. 3. Взаимная пространственная ориентация металлоциклов $[\text{BiS}_2\text{C}]$ (а, в) и полиэдры (б, г) изомерных молекул $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ с атомами Bi(1), Bi(1A), Bi(1B) и Bi(1C) в I (а, б) и с атомом Bi(1) в II (в, г).

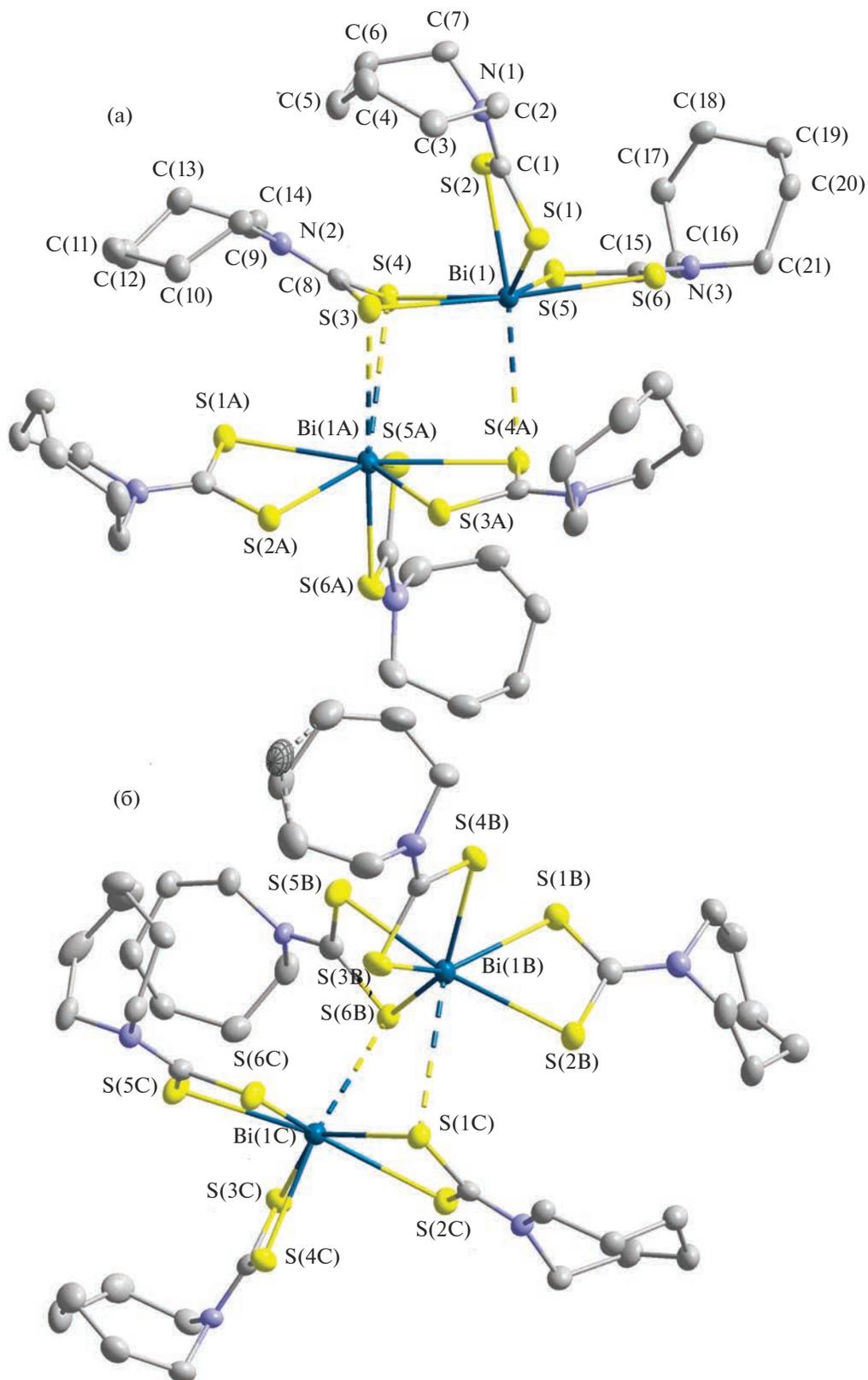


Рис. 4. Молекулярные структуры изомерных псевдодимеров состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CnHm})_6]$ комплекса I: А (а) и В (б). Пунктиром показаны внутридимерные вторичные взаимодействия $\text{Bi} \cdots \text{S}$, а также связи атомов углерода $\text{C}(10\text{B})$ и $\text{C}(12\text{B})$ минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.752(8) и 0.248(8). Эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены.

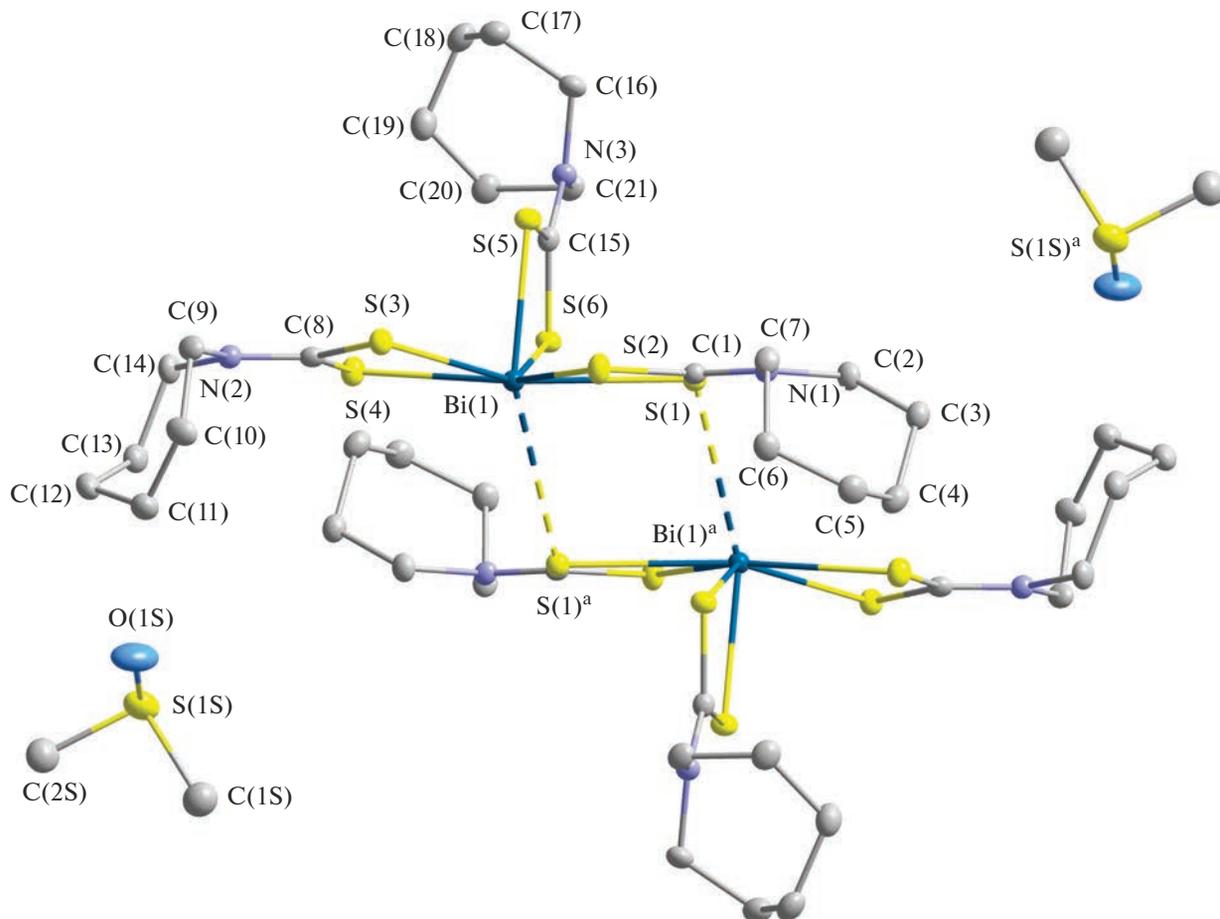


Рис. 5. Молекулярная структура сольватированной ДМСО формы комплекса II. Пунктиром показаны вторичные взаимодействия Bi...S в центросимметричном псевдодимере $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$. Эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены.

ная сольватированная хлороформом форма псевдодимерного комплекса $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{Cl}$ характеризуется весьма сходным строением (расстояние Bi...Bi 4.7222 Å) [14].

При изучении термического поведения комплексов в атмосфере аргона использовали метод СТА, а именно совместную регистрацию кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме программируемого повышения температуры (рис. 6, 7). Соеди-

нения I/II термически устойчивы до $\sim 250/90^\circ\text{C}$. Для соединений I и II ход кривых ТГ и ДСК довольно близок. Различие проявляется в низкотемпературной области обеих кривых сольватированного комплекса (рис. 7), что объясняется десольватацией образца с повышением температуры. В диапазоне $91\text{--}121^\circ\text{C}$ кривая ТГ (рис. 7а) фиксирует степень потери массы ДМСО в 8.01%, которую на кривой ДСК (рис. 7б) отражает соответствующий уширенный эндоэффект при 102.0°C

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в структуре II

Контакт D–X...A	Расстояние, Å			$\angle\text{D–X...A}$, град
	D–X	X...A	D...A	
C(2S) ^b –H(2SA) ^b ...O(1S)	0.98	2.47	3.413(3)	162
C(13)–H(13A)...O(1S)	1.00	2.66	3.183(3)	113

Симметрическое преобразование: ^b 1 – x, –y, 1 – z.

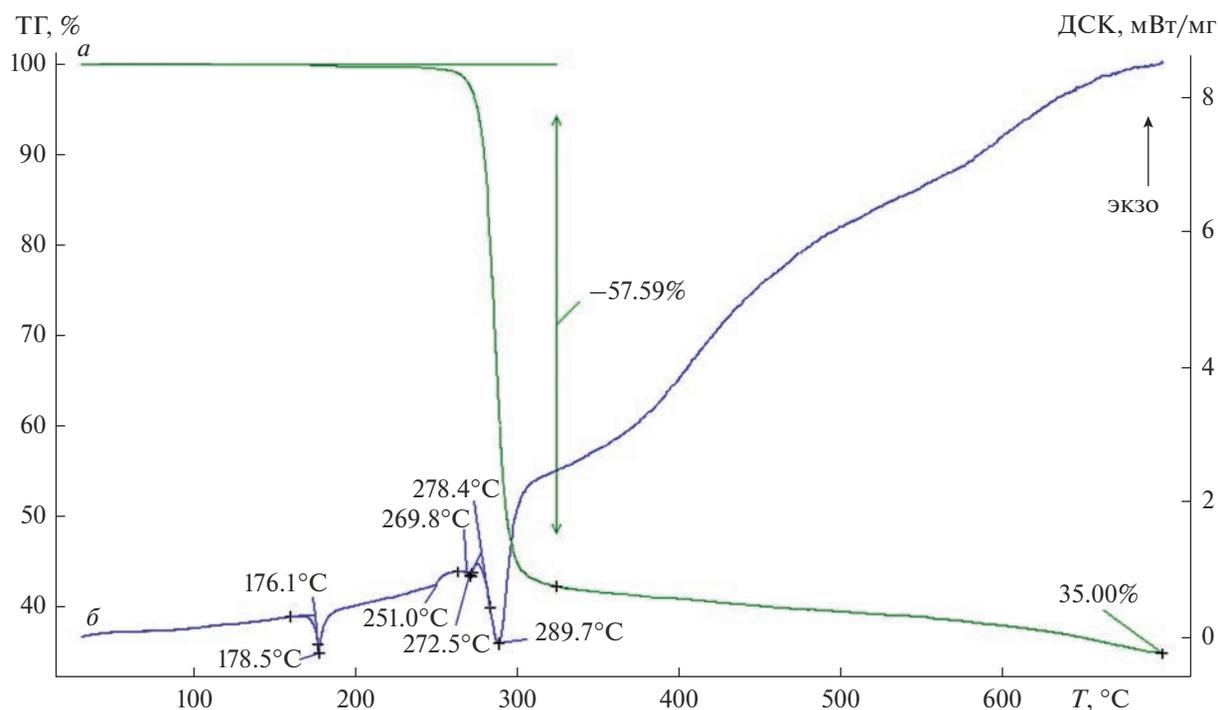


Рис. 6. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I.

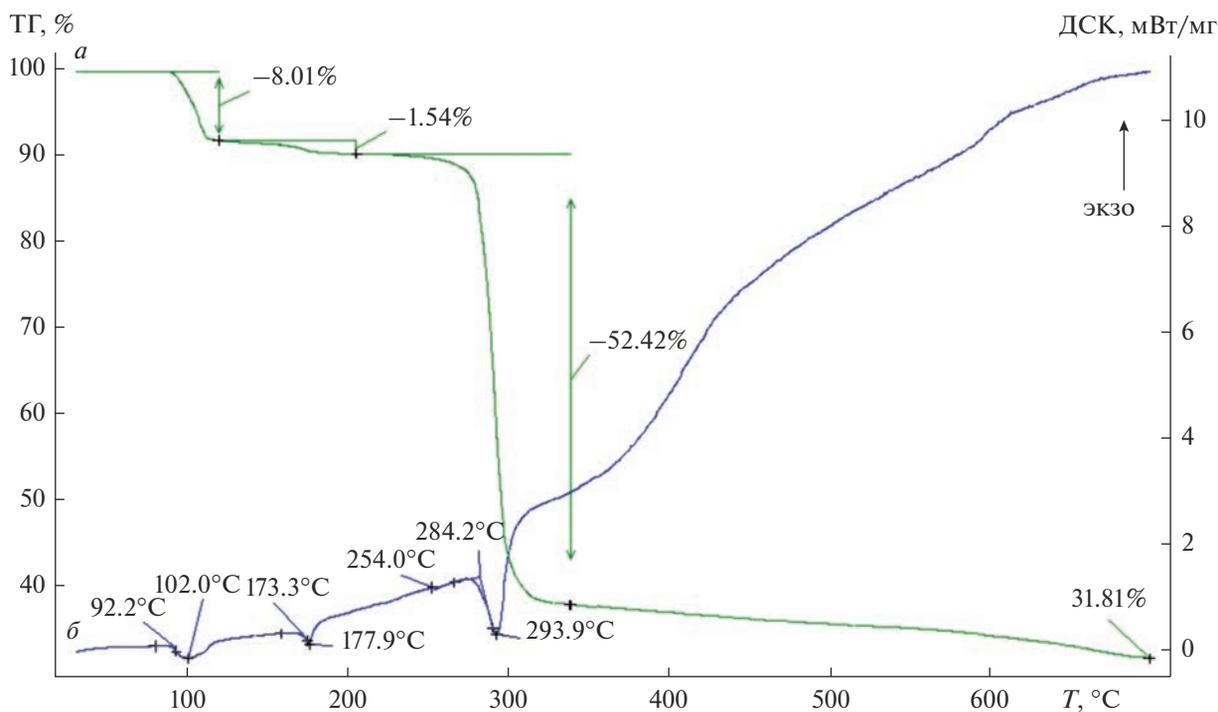


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса II.

(экстраполированная t процесса 92.2°C). Кроме того, с ростом температуры (примерно в области плавления образца) на кривой ТГ проявляется еще один участок небольшой потери массы в

1.54%. Таким образом, суммарная потеря массы в низкотемпературной области составляет 9.55%, что хорошо согласуется с расчетным значением массы ДМСО (9.65%). При этом важно отметить, что для

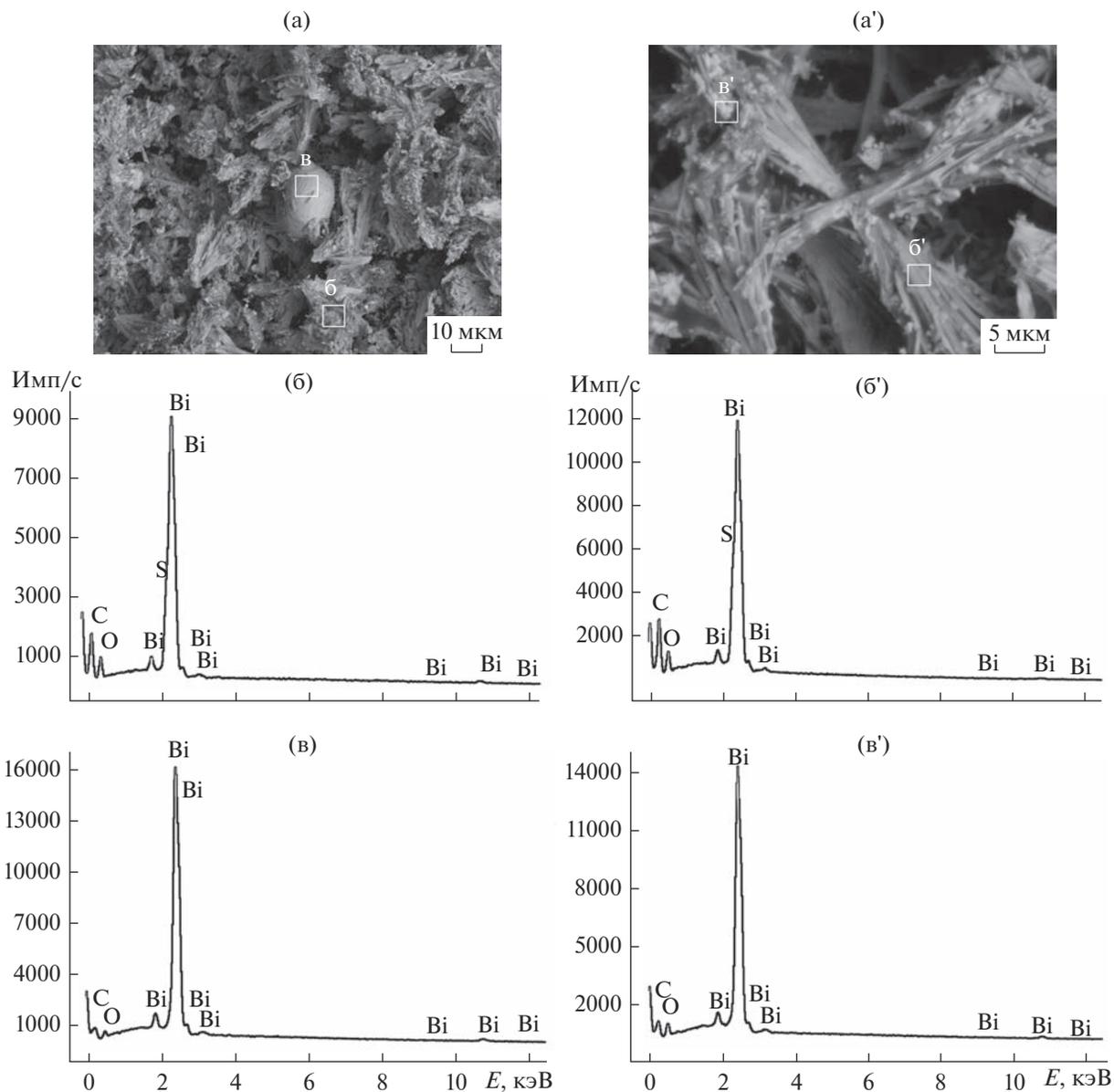


Рис. 8. Размер, форма частиц (а/а') и энергодисперсионные спектры остаточного вещества после термолиза (700°C) комплексов I/II: Bi_2S_3 (б/б') и Bi^0 (в/в').

соединения II экстраполированная $t_{\text{пл}}$ (173.3°C ; рис. 7б) заметно ниже, чем для I (176.1°C ; рис. 6б), что можно объяснить присутствием следов растворителя в II на момент плавления образца.

Для исследуемых образцов I/II основная потеря массы в 57.59/52.42% отмечена в диапазоне температур $\sim 250\text{--}325/\sim 250\text{--}339^{\circ}\text{C}$ на крутопадающих ступенях кривых ТГ (рис. 6а, 7а), обусловленных интенсивным термолизом веществ, с последующим выходом на пологие участки постепенной десорбции летучих продуктов термолиза. По завершению процесса термолиза при 700°C масса остаточного вещества (35.00/31.81%) хоро-

шо согласуется с расчетными значениями для Bi_2S_3 (расч. 35.12/31.74%).

Кривые ДСК I/II (рис. 6б, 7б) отражают сложный характер термических превращений веществ и, помимо вышеупомянутых эндоэффектов, обусловленных плавлением комплексов и десольватацией II, включают низкоинтенсивные эндоэффекты при 251.0 и $272.5/254.0^{\circ}\text{C}$, которые приходятся на самое начало процесса термолиза, и эндоэффекты при $289.7/293.9^{\circ}\text{C}$, связанные с термолизом исследуемых соединений. Эндоэффект при 272.5°C (I) относится к плавлению восстановленного элементного висмута (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 269.8^{\circ}\text{C}$; для компактного металла $t_{\text{пл}} = 271.442^{\circ}\text{C}$ [40]).

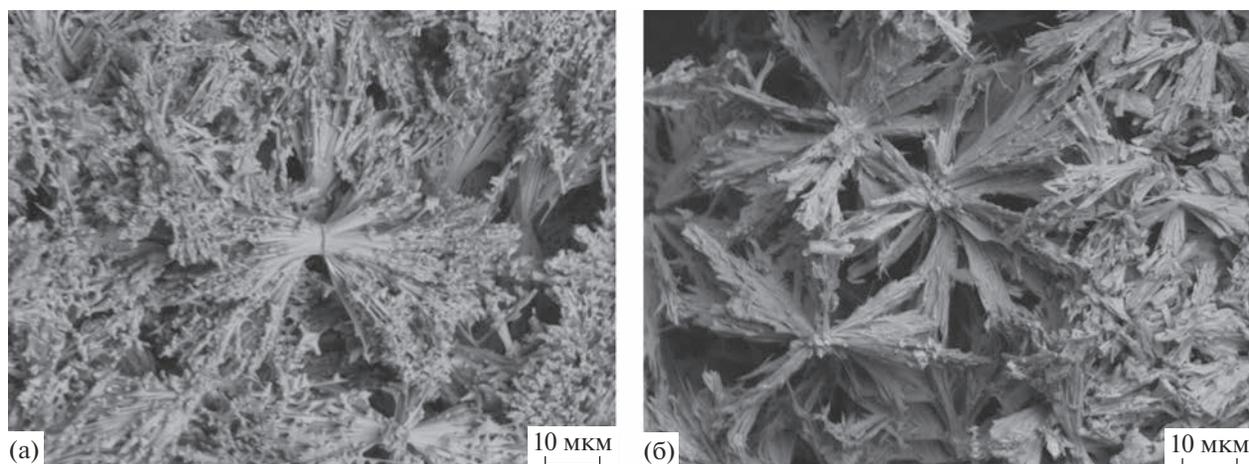


Рис. 9. Размер и форма частиц остаточного вещества после термолиза комплексов I (а) и II (б) до 600°C.

По данным сканирующей электронной микроскопии, остаточное серо-черное вещество после термолиза комплексов в обоих случаях представляет собой совокупность игольчатых микрокристаллов, собранных в пучки, с включениями округлых металлических частиц (рис. 8, 9). Энергодисперсионный микроанализ позволил установить их качественный элементный состав. Так, энергодисперсионные спектры микрокристаллов указывают на присутствие висмута и серы (рис. 8б, 8б'), тогда как в спектрах округлых частиц регистрируются характеристические пики только висмута (рис. 8в, 8в'). При этом ранее было установлено, что использование Bi_2S_3 в комбинации с частицами Bi^0 повышает эффективность функциональных композитных материалов [41, 42]. Нужно отметить, что при конечной температуре термолиза 600°C игольчатые и листовидные микрокристаллы остаточного вещества характеризуются более совершенной формой (рис. 9). Поэтому при получении структурно упорядоченных наноматериалов на основе частиц Bi_2S_3 и $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}^0$ необходим подбор оптимального температурного режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены кристаллические гексаметиленди-тиокарбаматные комплексы висмута(III) состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ (I) и $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). В кристаллической структуре первого соединения отмечается чередование двух неэквивалентных псевдодимеров (A/B), которые по совокупности включают четыре изомерные моноядерные молекулы $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_3]$, попарно объединенные тремя/двумя существенно неравноценными межмолекулярными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Сольватация сложноорганизованного комплекса I ДМСО приводит к структурной

унификации его изомерных моноядерных молекул с формированием centrosymmetric псевдодимера в структуре II. При исследовании термического поведения полученных соединений методом СТА установлены стадии и характер протекания термолиза, а также получено остаточное вещество. Для характеристики последнего использовали сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным микроанализом, что позволило идентифицировать микрокристаллический Bi_2S_3 , допированный частицами металлического висмута ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}^0$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-03-2023-642). Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные эксперименты выполнены в ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований» (лаб. Микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivasekar S., Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N. // *Inorg. Chim. Acta*. 2014. V. 419. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.04.042>
2. Chauhan R., Chaturvedi J., Trivedi M. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2015. V. 430. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.007>

3. *Kun W.N., Mlowe S., Nyamen L.D. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.055>
4. *Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S.* // Polyhedron. 2017. V. 121. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.09.038>
5. *Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S.* // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.026>
6. *Abdullah N.H., Zainal Z., Silong S. et al.* // Thermochem. Acta. 2016. V. 632. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.001>
7. *Li H., Lai C.S., Wu J. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. № 5. P. 809.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.010>
8. *Ishak D.H.A., Ooi K.K., Ang K.-P. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 130. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.018>
9. *Sun R.-Z., Guo Y.-C., Liu W.-M. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2012. V. 31. № 5. P. 655.
10. *Ferreira I.P., de Lima G.M., Paniago E.B. et al.* // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. № 6. P. 1097.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2014.908188>
11. *Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.052>
12. *Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C.* // Molecules. 2020. V. 25. № 2. P. 305.
<https://doi.org/10.3390/molecules25020305>
13. *Chan P.F., Ang K.P., Hamid R.A.* // Biometals. 2021. V. 34. № 2. P. 365.
<https://doi.org/10.1007/s10534-021-00286-0>
14. *Lai C.S., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. № 10. P. 532.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2007.222.10.532>
15. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
<https://doi.org/10.1080/00958970601008846>
16. *Baba I., Karimah K., Farina Y. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. 2002. V. 58. № 12. P. m756.
<https://doi.org/10.1107/S1600536802021256>
17. *Battaglia L.P., Corradi A.B.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. № 8. P. 1513.
<https://doi.org/10.1039/DT9860001513>
18. *Иванов А.В., Егорова И.В., Иванов М.А. и др.* // Докл. РАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 190.
19. *Gowda V., Sarma B., Laitinen R.S. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 123.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001692>
20. *Новикова Е.В., Заева А.С., Денисов Г.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 103.
21. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
23. *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>
24. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
25. *Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260.
26. *Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707.
27. SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 09.02.2023).
28. SpectraBase Compound ID=DiJQuAXLpJE John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; <https://spectrabase.com/compound/DiJQuAXLpJE> (дата обращения 09.02.2023).
29. *Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 10. P. 1534.
<https://doi.org/10.1021/j100839a046>
30. *Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
31. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
32. *Vocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
<https://doi.org/10.1021/ja00837a001>
33. *Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1/2. P. 11.
<https://doi.org/10.1007/BF01209549>
34. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60016-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60016-3)
35. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
<https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>
36. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
37. *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>
38. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
<https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>
39. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
40. *Lin J.-C., Sharma R.C., Chang Y.A.* // J. Phase Equilib. 1996. V. 17. № 2. P. 132.
<https://doi.org/10.1007/BF02665790>
41. *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>
42. *Zeynali H., Mousavi S.B., Hosseinpour-Mashkani S.M.* // Mater. Lett. 2015. V. 144. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.023>