

ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ МОРФОЛИНДИТИОКАРБАМАТ РТУТИ(II), [Hg{S₂CN(CH₂)₄O₂}]_n: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ СВЯЗЕЙ Hg...S), MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2019 г. О. В. Лосева¹, Т. А. Родина², А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

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

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 19.04.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Препаративно выделен новый представитель дитиокарбаматных комплексов ртути(II) – кристаллическая бис-(морфолиндитиокарбамато-S,S')ртути(II) с псевдо-1D-полимерной структурой, охарактеризованная методами MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопии и PCA (CIF file CCDC № 1821609). Пары симметричных вторичных связей Hg...S 3.400 Å объединяют моноядерные молекулы [Hg{S₂CN(CH₂)₄O₂}]_n, включающие плоские полигоны [HgS₄], в линейную псевдополимерную цепочку. Исследование термического поведения показало, что двухстадийный процесс потери массы, регистрируемый кривой ТГ, обусловлен термической деструкцией комплекса с образованием HgS и его последующей сублимацией.

Ключевые слова: алкилендитиокарбаматы ртути(II), структурная организация, вторичные связи Hg...S, PCA, мультиядерная (¹³C, ¹⁵N) MAS ЯМР спектроскопия, синхронный термический анализ

DOI: 10.1134/S0132344X19010067

Дитиокарбаматные комплексы ртути(II) – удобные прекурсоры при получении пленочных и нанокристаллических сульфидов ртути в различного рода одностадийных термохимических процессах [1–3]. Последние, благодаря малой ширине запрещенной зоны, входят в число перспективных материалов для полупроводниковой промышленности при создании ультразвуковых датчиков, фотоэлектрических преобразователей, инфракрасных детекторов, катализаторов и др. Кроме того, дитиокарбаматы ртути(II) обнаруживают способность к люминесценции, как в кристаллическом состоянии, так и в растворах [4, 5], а также эффективному хемосорбционному связыванию золота(III) из растворов [6, 7]. В связи с высоким химическим сродством ртути к сере ряд дитиореагентов предложен для эффективного связывания токсичной элементной ртути, которое включает окисление и формирование устойчивых комплексов Hg(II) в качестве индивидуальных форм ее фиксации [8].

С диалкил(арил)дитиокарбаматными (симметрично и несимметрично замещенными) и алкилендитиокарбаматными лигандами ртути(II) в основном формирует два типа молекулярных

комплексов: моноядерные [Hg(S₂CNR₂)₂] и биядерные [Hg₂(S₂CNR₂)₄]. Первые включают по два S,S'-бидентатно-хелатных лиганда и характеризуются квадратным (R = CH₃ [9], C₂H₅ [10, 11], CH₂CH₂OH [12]) или искаженно-тетраэдрическим (R = *изо*-C₃H₇ [13, 14], *изо*-C₄H₉ [15], C₉H₁₀ [2], *цикло*-C₆H₁₁ [16]; R₂ = *изо*-C₃H₇, *цикло*-C₆H₁₁ [15], C₂H₅, C₆H₅ [17], CH₂-C₄H₃N-CH₃, CH₂-C₆H₅ [4], CH₂-C₄H₃N-CH₃, CH₂-C₅H₄N [5]) строением координационного узла [HgS₄]. В составе вторых имеется два бидентатно-хелатных и два тридентатно-мостиковых лиганда (R = C₂H₅ [10], *изо*-C₃H₇ [7, 14], C₄H₉ [15], R₂ = (CH₂)₄ [18], (CH₂)₆ [19], CH₃, C₆H₅ [20], C₂H₅, *цикло*-C₆H₁₁ [15], *изо*-C₃H₇, CH₂CH₂OH [21]). Формально биядерные молекулы можно было бы рассматривать как сдвоенные, за счет двух дополнительных связей Hg–S, моноядерные фрагменты. Однако в последних у мостиковых лигандов одна из связей Hg–S существенно ослаблена, тогда как прочность связи, образуемой с атомом ртути в соседнем моноядерном фрагменте, сопоставима с таковой для концевых лигандов. Центральный восьмичленный цикл [Hg₂S₄C₂] в биядерных молекулах стабилизирован в конфор-

магии кресло при единственном известном включении – $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (конформация ванны) [15]. Проявление полиморфизма в обсуждаемых комплексах ртути (например, для ди-*изо*-пропилдителиокарбаматного комплекса описано три модификации: α [13], β [14] и γ [7]) обусловлено именно участием в построении кристаллической решетки мономерных или/и бидерных молекул.

Среди бидерных молекулярных форм дителиокарбаматов ртути(II) комплекс состава $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R}_2 = \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) выделяется особым способом димеризации – за счет двух симметричных связей $\text{Hg}-\text{N}$ при участии гетероциклических атомов азота в периферической части лигандов [5]. Кроме мономерных и бидерных форм, для ртути(II) известен единственный трехядерный комплекс $[\text{Hg}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_9\text{H}_{10})\}_6] \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)$, включающий 1,2,3,4-тетрагидрохиолиндителиокарбаматный лиганд и внешнесферную молекулу пиридина [2], а также полиядерные катионные комплексы, например $[\text{Hg}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]^{2+}$ и $[\text{Hg}_5\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_8]^{2+}$ [22].

Проявление в кристаллических дителиокарбаматах ртути(II) вторичных взаимодействий невалентного типа ($\text{Hg}\cdots\text{S}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$) приводит к формированию различного рода супрамолекулярных структур, систематика которых подробно обсуждается в [12, 21].

В настоящей работе получена и детально охарактеризована кристаллическая *бис*-(морфолиндителиокарбамато-*S,S'*)ртути(II), $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (I) – новый представитель дителиокарбаматов ртути(II) с редкой псевдо-1D-полимерной структурой, формирование которой обеспечивают парные вторичные взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{S}$ между соседними молекулами. Спектральные характеристики, структурная организация и термическое поведение комплекса I установлены методами MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) PCA и синхронного термического анализа (СТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Морфолиндителиокарбамат натрия, полученный взаимодействием сероуглерода (Merck) и морфолина (Aldrich) в щелочной среде [23], охарактеризован по данным MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N (δ , м.д.): $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 204.8 ($-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$), 67.6, 67.2 ($-\text{OCH}_2-$), 54.6, 53.9, 53.5 ($=\text{NCH}_2-$); 130.8 ($=\text{N}-$) [24].

Синтез комплекса I. Ионы Hg^{2+} осаждали из водной фазы морфолиндителиокарбаматом натрия, взятым в стехиометрическом отношении. К раствору, содержащему 0.0651 г (0.190 ммоль) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) в 10 мл воды, приливали

раствор, содержащий 0.0841 г (0.380 ммоль) $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Для подавления гидролиза раствор нитрата ртути(II) подкисляли азотной кислотой до pH 2. Образовавшийся мелкий творожистый осадок белого цвета с желтоватым оттенком многократно промыли дистиллированной водой и высушили на фильтре. Выход 99.3%. Для дифрактометрического эксперимента порошок комплекса растворяли в *N,N*-диметилформамиде при нагревании. Остывание раствора сопровождалось выделением мелких игольчатых желтоватых кристаллов I.

По данным MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N (δ , м.д.): $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$: 200.4 (48)* ($-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$), 65.8, 65.3 (1 : 1, $-\text{OCH}_2-$), 54.4, 53.1 (1 : 1, $=\text{NCH}_2-$); 121.9 (60)** ($=\text{N}-$) (* асимметричный дублет $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$, в Гц; ** константа спин-спиновой взаимодействия $^3J(^{15}\text{N}-^{199}\text{Hg})$, в Гц).

Спектры CP-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ регистрировали на спектрометре Ascend Aeon (Bruker) с рабочей частотой 100.64/40.56 МГц, сверхпроводящим магнитом ($B_0 = 9.4$ Тл) с замкнутым циклом конденсации гелия через внешний компрессор и Фурье-преобразованием. Применяли кросс-поляризацию (CP) с протонов, а для подавления взаимодействий $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ и $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ эффект декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов [25]. Образец комплекса массой ~60 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO_2 . При измерениях MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ использовали вращение образцов под магическим углом на частоте 10000(1) Гц; число накоплений 656/20360; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 2.7/2.5 мкс; контактное время $^1\text{H}-^{13}\text{C}/^1\text{H}-^{15}\text{N}$ 3.0/3.0 мс; интервал между импульсами 3.0/3.0 с. Изотропные хим. сдвиги ядер $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ (м.д.) даны относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана ($\delta = 38.48$ м.д., относительно $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)/кристаллического NH_4Cl ($\delta = 0.0$ м.д., -341 м.д. в абсолютной шкале [26]) с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.025/0.09 Гц/ч.

PCA выполнен с игольчатых монокристаллов I на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: ϕ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по комплексу про-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{10}H_{16}N_2O_2S_4Hg$
<i>M</i>	525.08
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	4.2660(7)
<i>b</i> , Å	11.616(2)
<i>c</i> , Å	14.999(3)
α , град	90.00
β , град	94.067(5)
γ , град	90.00
<i>V</i> , Å ³	741.4(2)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	2.352
μ , мм ⁻¹	10.941
<i>F</i> (000)	500
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.02 × 0.02
Область сбора данных по θ , град	2.22–27.61
Интервалы индексов отражений	$-5 \leq h \leq 5, -15 \leq k \leq 15, -1 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	5366
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	1668 (0.0489)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1229
Переменных уточнения	89
GOOF	1.012
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0347, wR_2 = 0.0666$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0590, wR_2 = 0.0718$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.065/1.320

грамм SHELXTL [27]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1821609; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I изучали методом СТА на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 600°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.972–7.295 мг. Точность измерения температуры $\pm 0.7^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое

определение температуры плавления I проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлаборприбор).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Резонансные сигналы ¹³C в MAS ЯМР спектре поликристаллического образца I отнесены к группам =NC(S)S–, –OCH₂– и =NCH₂– (рис. 1a). Пáры сигналов равной интенсивности от каждой из двух последних групп указывают на их структурную неэквивалентность в циклическом фрагменте –N(CH₂–CH₂)₂O лиганда. В дитиокарбаматной группе атом углерода напрямую связан с азотом короткой связью N–C(S)S, характеризующейся значительным вкладом двоевязанности. Поэтому группа =NC(S)S– представлена в спектре асимметричным дублетом с соотношением интенсивностей 1 : 2 (рис. 1a), вследствие диполь-дипольного взаимодействия ядра ¹³C с квадрупольным ядром ¹⁴N (*I* = 1) [28, 29]. Единственный

Таблица 2. Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Hg(1)–S(1)	2.4028(16)	N(1)–C(2)	1.470(8)
Hg(1)–S(2)	2.9041(18)	N(1)–C(5)	1.462(7)
Hg(1)⋯S(1) ^b	3.400(2)	O(1)–C(3)	1.425(8)
S(1)–C(1)	1.763(6)	O(1)–C(4)	1.417(8)
S(2)–C(1)	1.681(7)	C(2)–C(3)	1.512(8)
N(1)–C(1)	1.335(7)	C(4)–C(5)	1.521(7)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Hg(1)S(2)	67.45(5)	Hg(1)S(2)C(1)	78.9(2)
S(1)Hg(1)S(2) ^a	112.55(5)	S(1)C(1)S(2)	119.5(3)
S(1) ^a Hg(1)S(1) ^b	86.96(5)	S(1)C(1)N(1)	116.8(5)
S(1)Hg(1)S(1) ^b	93.04(5)	S(2)C(1)N(1)	123.7(5)
S(2)Hg(1)S(1) ^b	94.77(5)	C(1)N(1)C(2)	124.0(5)
S(2) ^a Hg(1)S(1) ^b	85.23(5)	C(1)N(1)C(5)	121.8(5)
Hg(1)S(1)C(1)	93.4(2)	C(2)N(1)C(5)	113.3(5)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Hg(1)S(1)S(2)C(1)	170.2(4)	S(1)C(1)N(1)C(5)	171.9(4)
S(1)Hg(1)C(1)S(2)	171.8(4)	S(2)C(1)N(1)C(2)	–176.7(5)
S(1)C(1)N(1)C(2)	3.3(8)	S(2)C(1)N(1)C(5)	–8.1(8)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – *x*, 1 – *y*, –*z*; ^b *x* – 1, *y*, *z*.

резонансный сигнал ¹⁵N в спектре MAS ЯМР (рис. 1б) указывает на эквивалентность MfDtc-лигандов (с унифицированной структурной функцией) в комплексе I, что согласуется с данными ЯМР ¹³C. Обсуждаемый сигнал характеризуется уширением с двух сторон за счет перекрывания с двумя спутными линиями, симметрично расположенными относительно основного сигнала ¹⁵N, с соотношением интенсивностей близким к 1 : 10 : 1 (рис. 1б). Это довольно типично для дитиокарбаматов ртути(II) [19], поскольку природная ртуть включает нуклид ¹⁹⁹Hg ($\mu = 0.5058852 \mu_N$, $I = 1/2$). Поэтому мультиплетная структура резонансного сигнала ¹⁵N проявляется за счет спин-спинового взаимодействия между ядрами ¹⁵N и ¹⁹⁹Hg с константой ³*J*(¹⁵N–¹⁹⁹Hg) = 60 Гц. Природное содержание нуклида ¹⁹⁹Hg (16.87 ат. %) определяет вклад эквидистантных спутных сигналов в общую интенсивность сигнала ¹⁵N.

Структурная организация комплекса I установлена методом РСА. В состав элементарной ячейки входят две формульные единицы (упаковку структурных единиц см. на рис. 2). Структурная единица I – центросимметричная молекула состава [Hg{S₂CN(CH₂)₄O}₂] (рис. 3), в которой ртуть(II) S, S'-анизобидентатно координирует два MfDtc-лиганда, формируя прямоугольный хелат-

ный узел [HgS₄]. Внутрелигандные расстояния S(1)⋯S(2) 2.976 Å намного короче межлигандных, S(1)⋯S(2)^a 4.423 Å. Строго плоская конфигурация последнего (диагональные валентные углы S(1)Hg(1)S(1)^a и S(2)Hg(1)S(2)^a равны 180°) обусловлена внешнеорбитальным *sp*²*d*-гибридным состоянием комплексообразователя. Связи Hg–S существенно неэквивалентны: Hg(1)–S(1) 2.4028, Hg(1)–S(2) 2.9041 Å (табл. 2). Однако, если первая из связей согласуется с суммой ковалентных/эмпирических ковалентных радиусов атомов серы и ртути (2.37/2.51 Å [30]), длина второй намного превосходит эти значения. Тем не менее это межатомное расстояние значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.35 Å [30]), что позволяет считать вторую связь также ковалентной, хотя и существенно ослабленной. Диагональное расположение однородных связей Hg–S определяет длинную (S(2)–S(2)^a 5.808 Å) и короткую ось (S(1)–S(1)^a 4.806 Å) ромбического искажения узла [HgS₄], а также отклонение углов, образуемых атомами серы, от прямого угла: S(1)S(2)S(1)^a 78.34°, S(2)S(1)S(2)^a 101.66°.

Бидентатная координация MfDtc-лигандов приводит к образованию двух металлоциклов [HgS₂C] (объединяемых общим атомом ртути), малые размеры которых отражают межатомные расстояния Hg–C 3.064 и S–S 2.976 Å. Взаимное

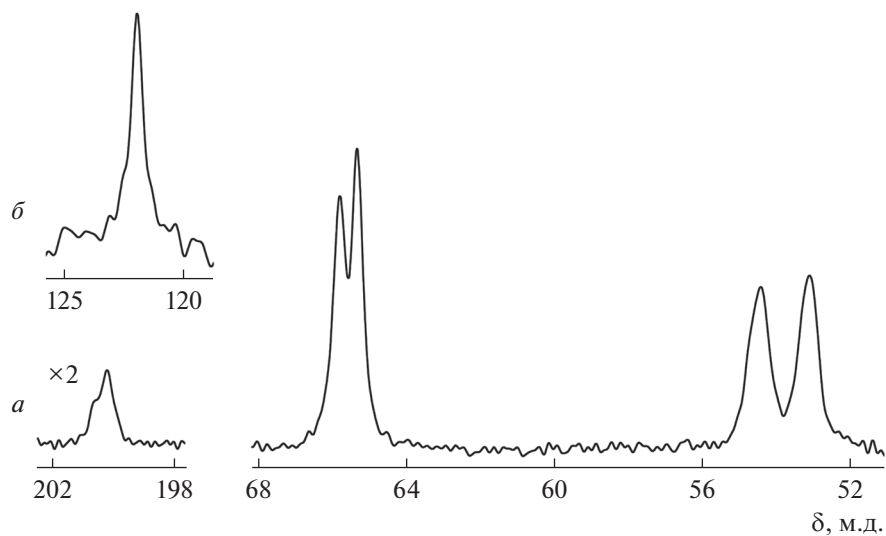


Рис. 1. Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) комплекса I. Частота вращения образца 10 кГц; число накоплений: 656 (а) и 20360 (б).

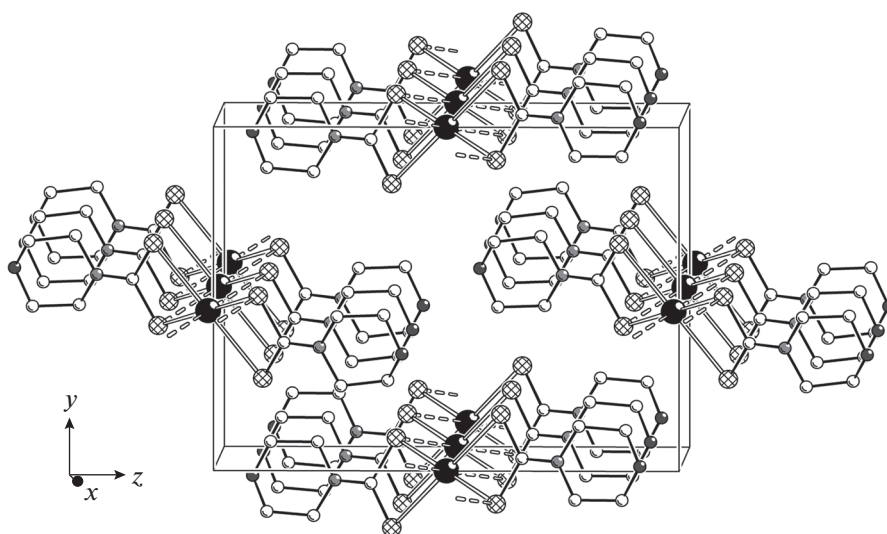


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле I (проекция на плоскость yz).

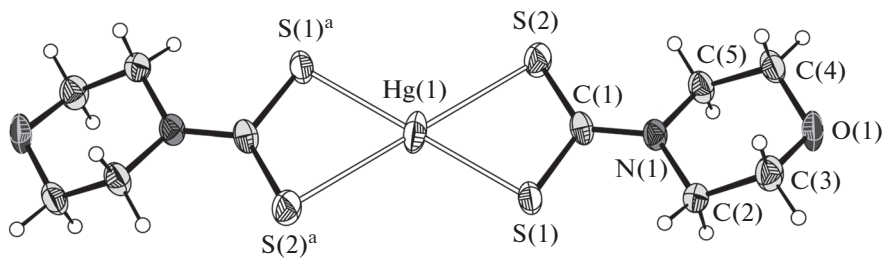


Рис. 3. Молекулярная структура $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (эллипсоиды 50%-ной вероятности).

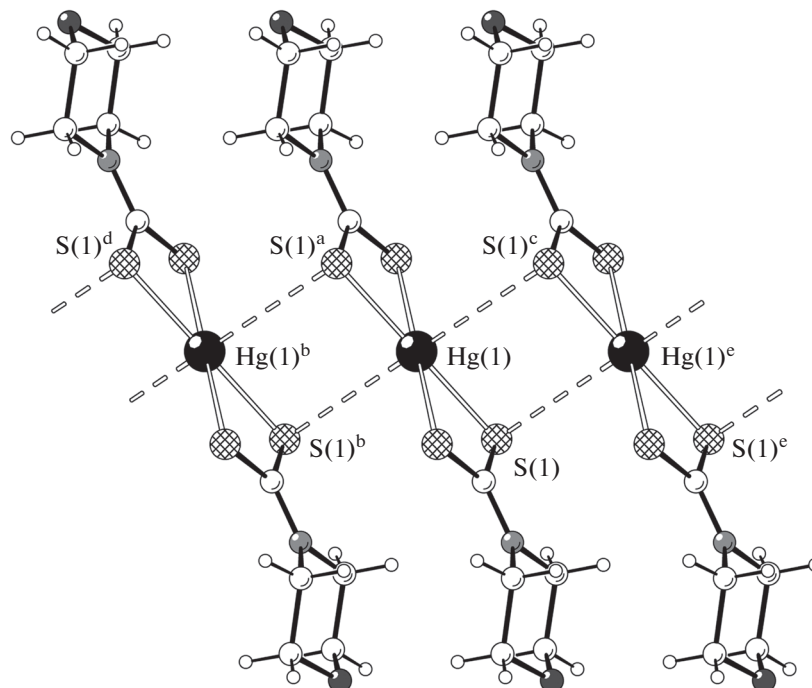


Рис. 4. Фрагмент псевдополимерной цепочки комплекса I, ориентированной вдоль кристаллографической оси x ; вторичные взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{S}$ показаны пунктиром. Симметрические преобразования: $^a 1-x, 1-y, -z$; $^b x-1, y, z$; $^c 2-x, 1-y, -z$; $^d -x, 1-y, -z$; $^e 1+x, y, z$.

расположение атомов в циклах несколько отклоняется от копланарного, на что указывают значения торсионных углов $\text{Hg}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)$ 170.2° и $\text{S}(1)\text{Hg}(1)\text{C}(1)\text{S}(2)$ 171.8° (табл. 2). Прочность связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ заметно выше, чем $\text{N}-\text{CH}_2$ (табл. 2). Валентные углы при атомах углерода и азота близки к 120° , что отражает вклад двоевязанности в формально одинарную связь $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ (за счет примешивания sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода). Небольшие отклонения (на 3.3° и 8.1°) торсионных углов SCNC от 0° или 180° указывают на преимущественно плоскую геометрию группировок $\text{C}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}$ в MfDtc -лигандах. (табл. 2). Шестичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ стабилизированы в конформации кресла и располагаются по разные стороны плоскости хелатного узла $[\text{HgS}_4]$ (*транс*-ориентация).

Формирование супрамолекулярной структуры I осуществляется за счет парных вторичных взаимодействий невалентного типа, в которых принимают участие атомы $\text{Hg}(1)$ и диагонально ориентированные менее прочно связанные с комплексообразователем атомы $\text{S}(1)$ (рис. 4). Поэтому каждая молекула $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ образует две пары вторичных связей с ближайшими соседями, в результате чего формируются линейные псевдополимерные цепочки $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ (межатомное расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ 4.266 \AA), ориентированные вдоль кристаллографической

оси x . Длина парных вторичных связей $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(1)^b$ и $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(1)^c$ 3.400 \AA близка сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и серы: 3.35 \AA [30]. За счет дополнительных вторичных связей $\text{Hg}\cdots\text{S}$ в аксиальных положениях атом ртути достраивает свой полиэдр до искаженного октаэдра $[\text{HgS}_6]$ (угол $\text{S}(1)^b\text{Hg}(1)\text{S}(1)^c$ 180°). Таким образом, среди множества известных к настоящему времени дитиокарбаматов ртути(II) для моноядерного соединения I характерно сочетание двух структурных особенностей: плоский полигон $[\text{HgS}_4]$ и самоорганизация псевдополимерной цепочки, что установлено еще только для двух комплексов общего состава $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ [10, 11] и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [12]).

Термическое поведение I изучено методом синхронного термического анализа с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Соединение термически устойчиво до $\sim 210^\circ\text{C}$. На кривой ТГ две основные стадии потери массы определяются диапазонами $210-315^\circ\text{C}$ и $315-405^\circ\text{C}$ (рис. 5a). При этом первый, круто падающий участок, делится на две части точкой перегиба при 291.0°C . Потеря массы до точки перегиба (26.76%) дает основание предположить, что начальный этап термоллиза комплекса I связан с отщеплением алкоксильных фрагментов лигандов ($=\text{CHCH}_2)_2\text{O}$ (расч. 26.70%), чему может

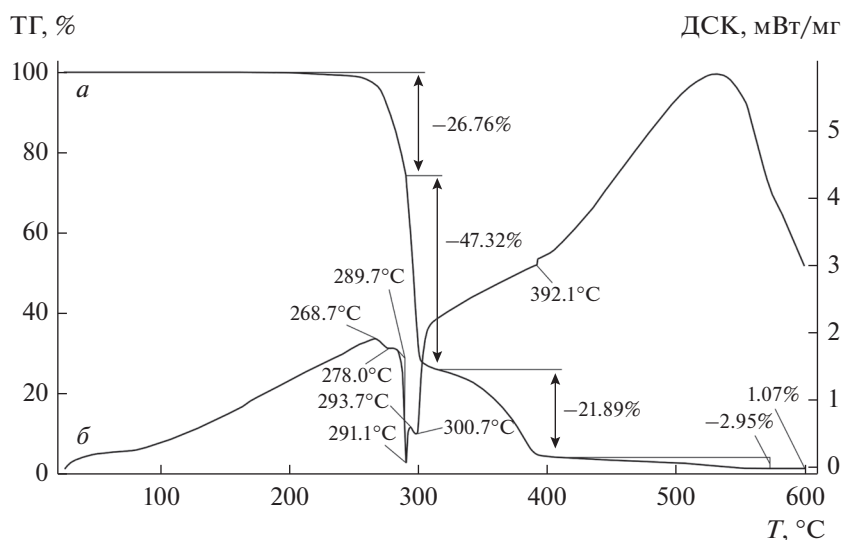


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I.

соответствовать образованию промежуточного соединения $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2]$. Дальнейшее повышение температуры сопровождается возрастанием скорости термоллиза, результатом которого является высвобождение HgS [7, 20]. Здесь важно отметить, что потеря массы после точки перегиба, составляющая 47.32%, значительно превышает расчетную величину 28.99%.

Вторая, более пологая, ступень кривой ТГ (315–405°C) связана с сублимацией HgS [7, 20]. Однако потеря массы, регистрируемая на этой ступени (21.89%), занижена более чем вдвое по сравнению с расчетным значением для HgS (44.31%). Принимая во внимание завышение потери массы на первой ступени кривой ТГ (после 291°C), можно сделать вывод, о том, что значительная часть HgS (18.33%) сублимирует еще до начала второй ступени, накладываясь на первый этап термоллиза. Ранее исследование термического поведения компактного порошка HgS позволило установить начало его сублимации уже при 225°C [7]. С 405°C и до стабилизации массы тигля при 570°C на кривой ТГ представлен участок финальной десорбции (2.95%) летучих продуктов термоллиза. По окончании термоллиза при 600°C на дне тигля обнаружены следы светло-серого налета (1.07%), что может быть связано с выделением элементарного углерода.

Участок кривой ДСК, проецируемый на первую ступень кривой ТГ, включает три тепловых эффекта (рис. 5б). Первый, слабовыраженный эндоэффект с экстремумом при 278.0°C (экстраполированная температура 268.7°C) отражает начальный этап потери массы. Второй эндоэффект при 291.1°C следует отнести к плавлению вещества в процессе разложения (экстраполированная температура 289.7°C). Независимым определением в

стеклянном капилляре плавление образца с разложением установлено при 289–290°C. Третий эндоэффект при 300.7°C с экстраполированной температурой 293.7°C отражает термоллиз вещества после точки перегиба. Завершению сублимации HgS (вторая ступень потери массы) на кривой ДСК соответствует слабо выраженный тепловой эффект при 392.1°C.

Авторы выражают признательность проф. О.Н. Анцуткину и докт. В. Говда (Университет технологий г. Лулео, Швеция) за предоставленную возможность и помощь в съемке спектров MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dar S.H., Thirumaran S., Selvanayagam S. // Polyhedron. 2015. V. 96. P. 16.
2. Srinivasan N., Thirumaran S., Ciattini S. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 44. P. 22971.
3. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. // Mat. Lett. 2011. V. 65. № 21–22. P. 3258.
4. Yadav M.K., Rajput G., Gupta A.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 421. P. 210.
5. Rajput G., Yadav M.K., Thakur T.S. et al. // Polyhedron. 2014. V. 69. P. 225.
6. Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 683. (Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 11. P. 719. doi 10.1134/S1070328416110063).
7. Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 238.
8. Mercuri M.L., Serpe A., Marchiò L. et al. // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 39. P. 47.
9. Cox M.J., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. № 7. P. 542.

10. *Iwasaki H.* // Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. № 10. P. 2115.
11. *Healy P.C., White A.H.* // Dalton Trans. 1973. № 3. P. 284.
12. *Howie R.A., Tiekink E.R.T., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V.* // J. Chem. Crystallogr. 2009. V. 39. № 4. P. 293.
13. *Ito M., Iwasaki H.* // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. № 11. P. 2720.
14. *Iwasaki H., Ito M., Kobayashi K.* // Chem. Lett. 1978. V. 7. P. 1399.
15. *Cox M.J., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 1999. V. 214. № 9. P. 571.
16. *Cox M.J., Tiekink E.R.T.* // Main Group Met. Chem. 2000. V. 23. № 12. P. 793.
17. *Onwudiwe D.C., Ajibade P.A.* // J. Chem. Crystallogr. 2011. V. 41. № 7. P. 980.
18. *Altaf M., Stoeckli-Evans H., Batool S.S. et al.* // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. № 7. P. 1176.
19. *Иванов А.В., Корнеева Е.В., Буквецкий Б.В. и др.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 1. С. 61 (*Ivanov A.V., Korneeva E.V., Bukvetskii B.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 1. P. 59. doi 10.1134/S1070328408010107).
20. *Onwudiwe D.C., Ajibade P.A.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. № 3. P. 1964.
21. *Jotani M.M., Tan Y.S., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 2016. V. 231. № 7. P. 403.
22. *Bond A.M., Colton R., Hollenkamp A.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 7. P. 1969.
23. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
24. *Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 52 (*Ivanov A.V., Ivakhnenko E.V., Gerasimenko A.V., Forsling W.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 1. P. 45).
25. *Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
26. *Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. № 2. P. 177.
27. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
28. *Hexem J.G., Frey M.H., Opella S.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 7. P. 3847.
29. *Harris R.K., Jonsen P., Packer K.J.* // Magn. Res. Chem. 1985. V. 23. № 7. P. 565.
30. *Winter M.* Web Elements Periodic Table of the Elements, <http://www.webelements.com> (accessed January 2010).