

УДК 54-386 + 546.683 + 543.429.23 + 548.73 + 544.016.2 + 543.427.34

ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ ДИ-ИЗО-АМИЛДИТИОФОСФАТ ТАЛЛИЯ(I), $[Ti\{S_2P(O-изо-C_5H_{11})_2\}]$: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $Ti\cdots S$ И $Ti\cdots O$ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2024 г. О. А. Бредюк¹, И. А. Луценко², Ю. В. Нелюбина³, С. В. Зинченко⁴,
А. В. Иванов^{1, *}

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Получен кристаллический псевдополимерный ди-изо-амилдитиофосфат (Dtph) таллия(I) состава $[Ti\{S_2P(O-изо-C_5H_{11})_2\}]$ (I), детально охарактеризованный методами PCA (CIF file CCDC № 2296421), СТА, ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) и ИК-спектроскопии. В построении структуры соединения I участвует два вида неэквивалентных молекул (1 : 1), включающих атомы $Ti(1)$ и $Ti(2)$, далее молекулы *A* и *B* соответственно. В обеих молекулах S_2S' -анизобидентатная координация лигандов Dtph (длина связей $Ti-S$ 3.006–3.092 Å) приводит к формированию малоразмерных четырехчленных металлациклов $[TiS_2P]$ (конформации «бабочка») с существенно усредненными длинами связей $P-S$ 1.966–1.985 Å. Структурное упорядочение молекул *A* и *B* реализуется при построении двух видов супрамолекулярных цепей $(\cdots A\cdots A\cdots A\cdots)_n$ и $(\cdots B\cdots B\cdots B\cdots)_n$, по длине которых чередуются противоположно направленные структурные единицы, объединяемые парными вторичными взаимодействиями $Ti\cdots S$ и $Ti\cdots O$. В свою очередь, между молекулами *A* и *B*, принадлежащими двум соседним псевдополимерным цепям, также проявляются парные вторичные (но более слабые) взаимодействия $Ti\cdots S$, множественность которых обеспечивает формирование сдвоенных супрамолекулярных лент. Термическое поведение I изучено методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона. В качестве единственного финального продукта термоллиза I идентифицирован тетратиофосфат таллия(I), Ti_3PS_4 . Для изучения остаточного вещества был использован метод рентгено-спектрального микроанализа и растровая электронная микроскопия.

Ключевые слова: ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I), кристаллическая структура, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия ($Ti\cdots S$, $Ti\cdots O$), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X24080063, **EDN:** MQYTHS

В целом для соединений таллия характерна высокая токсичность [1]. Однако у ряда комплексов таллия(III) с производными дикарбоновых кислот была обнаружена селективная противораковая активность [2]. В связи с высоким сродством к сере таллий проявляет склонность к образованию устойчивых соединений с дитиореагентами, в частности с дитиокарбаматными и дитиофосфатными лигандами. При этом дитиокарбаматы как таллия(I), так и таллия(III) характеризуются

высокой степенью изученности, обнаруживая свойства перспективных прекурсоров различного рода микрокристаллических и пленочных сульфидов таллия при получении в одностадийных термических процессах [например, 3–5]. Однако, в отличие от дитиокарбаматов, дитиофосфатные комплексы таллия(I) изучены в значительно меньшей степени: структурная информация, имеющаяся в научной периодике, ограничивается всего лишь несколькими публикациями [6–10].

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24080063

В продолжение этих исследований в настоящей работе препаративно выделен и детально

охарактеризован (методами РСА, ИК- и ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии) новый кристаллический псевдополимерный комплекс *катена*-поли-[(О,О'-ди-изо-амилдитиофосфато- $\text{S}_2\text{S}'\text{S}'$)-таллий(I)], $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (I). Показано, что в структуре I неэквивалентные молекулы комплекса, A — Ti(1) и B — Ti(2), за счет вторичных взаимодействий $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{Ti}\cdots\text{O}$ выстраивают два вида псевдополимерных цепей, попарное объединение которых приводит к формированию супрамолекулярных лент. Термическое поведение полученного соединения изучено методом синхронного термического анализа (СТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (I). К раствору, содержащему 0.281 г (1.055 ммоль) TiNO_3 (Merck) в 10 мл воды, при перемешивании приливали раствор 0.342 г (1.109 ммоль) $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (Ia) (CHEMINOVA AGRO A/S) в 20 мл воды при комнатной температуре. Мелкокристаллический осадок белого цвета, созревающий в течение суток, отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 97%. Для проведения РСА кристаллы I (бесцветные прозрачные иглы, $T_{\text{пл}} = 73\text{--}74^\circ\text{C}$) получали из раствора в ацетоне—этанол (1 : 1).

ИК-спектр I (ν , см^{-1}): 2952, 2900, 2870 $\nu(\text{C-H})$, 954 $\nu[(\text{P})\text{—O—C}]$, 780 $\nu[\text{P—O—(C)}]$, 665 $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$, 571 $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$.

Спектр ПМР I (CDCl_3 ; δ , м. д.): 4.08 т. (д., $^3J_{\text{H-P}} = 8.8$ Гц; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 1.83–1.69 м. (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 1.62–1.57 кв. (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 0.93 д. (12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м. д.): 65.28 (д., $^2J_{\text{C-P}} = 8.2$ Гц, $-\text{OCH}_2-$); 38.99 (д., $^3J_{\text{C-P}} = 8.4$ Гц, $-\text{CH}_2-$); 24.96 ($-\text{CH}<$); 22.64 ($-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ): 97.89 м. д.

Найдено, %: C 25.43; H 4.73; S 12.91.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{PTl}$ (I)

вычислено, %: C 25.35; H 4.68; S 13.54.

Использованный в синтезе $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (Ia) также был сравнительно охарактеризован по данным ИК- и ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P) спектроскопии.

ИК-спектр Ia (ν , см^{-1}): 2955, 2905, 2874 $\nu(\text{C-H})$, 973 $\nu[(\text{P})\text{—O—C}]$, 780 $\nu[\text{P—O—(C)}]$, 693 $\nu(\text{P=S})$, 583 $\nu(\text{P—S})$.

Спектр ПМР Ia (CDCl_3 ; δ , м. д.): 4.00 т. (д., $^3J_{\text{H-P}} = 8.4$ Гц; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 1.76–

1.63 м. (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 1.61–1.56 кв. (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 0.93 д. (12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м. д.): 65.73 (д., $^2J_{\text{C-P}} = 7.8$ Гц, $-\text{OCH}_2-$); 39.30 (д., $^3J_{\text{C-P}} = 8.0$ Гц, $-\text{CH}_2-$); 25.18 ($-\text{CH}<$), 22.79 ($-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ): 110.98 м. д.

ИК-спектры регистрировали с кристаллов исследуемых соединений I и Ia на ИК-спектрометре PerkinElmer Spectrum 65 с Фурье-преобразованием методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Спектры ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса I и исходной соли Ia в растворе CDCl_3 –99.8% (х.ч., Сольвекс) регистрировали на спектрометре BRUKER Avance 400 с рабочими частотами 400.13/100.62/161.98 МГц, сверхпроводящим магнитом — $B_0 = 9.4$ Тл и Фурье-преобразованием. Изотропные хим. сдвиги (δ , м. д.) ядер ^1H , $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ даны относительно TMS/85% H_3PO_4 .

РСА монокристаллов I проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [11, 12] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [13] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . В структуре I значительная часть атомов статистически распределена между двумя структурными положениями. Так, для атомов $\text{Ti}(1)/\text{Ti}(1)'$, $\text{S}(1)/\text{S}(1)'$, $\text{S}(2)/\text{S}(2)'$, $\text{O}(1)/\text{O}(1)'$, $\text{O}(2)/\text{O}(2)'$, $\text{C}(6)/\text{C}(6)'$ – $\text{C}(9)/\text{C}(9)'$ характерны одинаковые заселенности позиций (0.5). Тогда как для атомов углерода $\text{C}(17)$ – $\text{C}(20)$ и $\text{C}(17)'$ – $\text{C}(20)'$ заселенности составляют 0.706(9) и 0.294(9) соответственно. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели «наездника».

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I представлены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей и валентные углы структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2296421; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{зо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{PTi}$
M	473.73
T , К	100
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Z	8
a , Å	16.4794(4)
b , Å	26.0884(6)
c , Å	7.36360(10)
α , град	90
β , град	91.7150(10)
γ , град	90
V , Å ³	3164.35(11)
ρ (выч.), г/см ³	1.989
μ , см ⁻¹	105.6
$F(000)$	1808
Размер кристалла, мм	0.22×0.08×0.07
Область сбора данных по θ , град	1.991–25.997
Интервалы индексов отражений h/k	$-16 \leq h \leq 20, -32 \leq k \leq 32, -9 \leq l \leq 9$
Измерено отражений	29576
Независимых отражений (R_{int})	6193 (0.0457)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5236
Переменных уточнения	343
GOOF	1.067
R_1, wR_2 (по $F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0358, 0.0839
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.0459, 0.0886
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–1.125/1.881

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Молекула A			
Ti(1)–S(1)′	3.089(4)	Ti(1)′–S(1)	3.074(4)
Ti(1)–S(2)′	3.062(4)	Ti(1)′–S(2)	3.092(4)
Ti(1)⋯S(1) ^b	3.317(5)	Ti(1)′ ^b ⋯S(2)′	3.189(4)
Ti(1)⋯S(2) ^a	3.409(4)	Ti(1)′ ^a ⋯S(1)′	3.408(5)
Ti(1)⋯O(1) ^a	3.04(2)	Ti(1)′ ^b ⋯O(1)′	3.04(2)
S(1)′–P(1)′	1.976(6)	S(1)–P(1)	1.985(6)
S(2)′–P(1)′	1.984(6)	S(2)–P(1)	1.970(6)
P(1)′–O(1)′	1.588(2)	P(1)–O(1)	1.59(2)
P(1)′–O(2)′	1.631(12)	P(1)–O(2)	1.61(1)
O(1)′–C(1)	1.53(2)	O(1)–C(1)	1.43(3)
O(2)′–C(6)′	1.45(2)	O(2)–C(6)	1.43(2)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Молекула В			
Tl(2)–S(3)	3.063(2)	S(3)–P(2)	1.978(2)
Tl(2)–S(4)	3.006(2)	S(4)–P(2)	1.966(2)
Tl(2)⋯S(3) ^a	3.2410(15)	P(2)–O(3)	1.607(4)
Tl(2)⋯S(4) ^b	3.2996(15)	P(2)–O(4)	1.595(5)
Tl(2)⋯O(3) ^a	3.259(5)	O(3)–C(11)	1.458(8)
Tl(2)⋯O(4) ^b	3.290(4)	O(4)–C(16)	1.443(8)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Молекула А			
S(2)'Tl(1)S(1)'	66.13(11)	S(1)Tl(1)'S(2)	65.64(10)
P(1)'S(1)'Tl(1)	85.9(2)	P(1)S(1)Tl(1)'	84.1(2)
P(1)'S(2)'Tl(1)	86.5(2)	P(1)S(2)Tl(1)'	83.9(2)
S(1)'P(1)'S(2)'	115.9(3)	S(2)P(1)S(1)	115.4(3)
O(1)'P(1)'S(1)'	112.1(9)	O(1)P(1)S(1)	112.4(9)
O(1)'P(1)'S(2)'	105.8(9)	O(1)P(1)S(2)	106.0(9)
O(2)'P(1)'S(1)'	111.5(5)	O(2)P(1)S(1)	110.6(5)
O(2)'P(1)'S(2)'	110.1(5)	O(2)P(1)S(2)	113.1(5)
O(1)'P(1)'O(2)'	100.2(6)	O(1)P(1)O(2)	98.0(6)
C(1)O(1)'P(1)'	121.8(16)	C(1)O(1)P(1)	121.8(17)
C(6)'O(2)'P(1)'	119.8(9)	C(6)O(2)P(1)	123.9(9)
Молекула В			
S(4)Tl(2)S(3)	67.79(4)	O(4)P(2)S(3)	111.3(2)
P(2)S(3)Tl(2)	85.20(7)	O(4)P(2)S(4)	104.8(2)
P(2)S(4)Tl(2)	86.99(7)	O(4)P(2)O(3)	104.2(2)
S(4)P(2)S(3)	118.22(11)	C(11)O(3)P(2)	118.4(4)
O(3)P(2)S(3)	105.1(2)	C(16)O(4)P(2)	122.6(5)
O(3)P(2)S(4)	112.4(2)		
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
Молекула А			
Tl(1)S(2)'S(1)'P(1)'	152.9(3)	Tl(1)'S(2)S(1)P(1)	141.8(3)
S(2)'Tl(1)P(1)'S(1)'	156.5(3)	S(2)Tl(1)'P(1)S(1)	147.6(3)
Молекула В			
Tl(2)S(4)S(3)P(2)	164.4(1)	S(4)Tl(2)P(2)S(3)	166.8(1)

* Симметрические преобразования: ^a $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^b $x, 3/2 - y, -1/2 + z$.

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (фирмы 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 700°C в атмосфере аргона. Масса исследуемых образцов 4.832–11.352 мг. Точность измерения температуры $\pm 0.9^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ 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»).

Дисперсность и морфологические особенности частиц финального вещества, образовавшегося в результате термоллиза комплекса I, исследовали на растровом электронном микроскопе SIGMA (Zeiss) с аналитическим модулем рентгеноспектрального микроанализа Aztec X-Max 80 с дисперсией по энергиям (разрешение 124 эВ). Микроснимки получены при напряжении 20 кэВ, изображение в режиме обратно рассеянных электронов (BEI). Образцы размещались на токопроводящем покрытии специализированных столиков с нанесением углеродного слоя методом вакуумного термического распыления на установке ВУП-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах комплекса I и исходной соли Ia, полосы в области 2955–2870 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей С–Н в алкильных заместителях Dtph лиганда [14]. Высокоинтенсивные полосы поглощения при 954/973 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связей (P)–O–C в соединениях I/Ia [15, 16]. Полоса средней интенсивности $\nu[\text{P}=\text{O}(\text{C})]$ проявляется в спектрах обоих обсуждаемых соединений при 780 см^{-1} [17]. Тогда как узкий интенсивный пик при 693 см^{-1} , связанный с колебаниями связи P=S тиофосфорильной группы, а также полоса средней интенсивности $\nu(\text{P}=\text{S})$ при 583 см^{-1} регистрируются только в ИК-спектре калиевой соли, указывая на преимущественно ионный характер соединения Ia [15, 17, 18]. В спектре комплекса I, напротив, присутствуют только колебания $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{S})/\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{S})$ при 665/571 см^{-1} [9, 10, 15, 18], что может объясняться усреднением длины связей P–S в Dtph лиганде при связывании с таллием(I).

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса I (рис. S1–S3) в растворе CDCl_3 (см. дополнительные материалы к статье; на рис. S4–S6 также приведены соответствующие спектры ЯМР исходной соли Ia) прямо подтверждают индивидуальность исследуемого соединения и отсутствие примесей. Химические группы алкильных заместителей ди-изо-амилдитиофосфатного лиганда ($-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}<$, $-\text{CH}_3$) в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ представлены ожидаемыми группами резонансных сигналов. При этом протонные сигналы характеризуются соответствующей

мультиплетностью; дополнительное расщепление триплетов (1 : 2 : 1) $-\text{OCH}_2-$ групп обусловлено дополнительным ССВ этих протонов с ядром ^{31}P ($I=1/2$): константы $^3J_{\text{H-P}}=8.8/8.4$ Гц (I/Ia). По этой же причине группы $-\text{OCH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соединений I/Ia обнаруживают дублетные (1 : 1) сигналы: $^2J_{\text{C-P}}=8.2/7.8$ Гц; $^3J_{\text{C-P}}=8.4/8.0$ Гц. Для I значение $\delta(^{31}\text{P})=97.89$ м.д. согласуется с соответствующими данными для диэтил- и ди-изо-пропилдитиофосфатов таллия(I), опубликованными ранее [18]. При этом сравнительный анализ значений хим. сдвигов ^{31}P и ^{13}C соответственных химических групп в исследуемых соединениях (I и Ia) позволяет отметить систематически меньшие значения для комплекса таллия. Можно сделать вывод, что связывание ди-изо-амилдитиофосфатного лиганда атомом металла приводит к смещению электронной плотности последнего на лиганд Dtph, в направлении группы из пяти высоко электроотрицательных атомов серы, фосфора и кислорода $[\text{S}_2\text{PO}_2]$. Следствием такого перераспределения электронной плотности является повышение степени электронного экранирования ядра ^{31}P , проявляющееся в уменьшении значения $\delta(^{31}\text{P})$, что отмечалось нами и ранее в диалкилдитиофосфатных комплексах таких металлов как, золото(I) [19], платина(II) [20], свинец(II) [21], кадмий [22] и никель [23]. По этой же причине в комплексе таллия(I) эффективность смещения электронной плотности с атомов углерода алкильных заместителей в направлении кислорода понижается, что сопровождается систематическим уменьшением значений хим. сдвигов ^{13}C (в сравнении с исходной солью Ia).

В состав элементарной ячейки комплекса I входит восемь формульных единиц $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (табл. 1, рис. 1). Молекулы, включающие атомы Ti(1) и Ti(2), структурно неэквивалентны (далее молекулы **A** и **B** соответственно). При этом в молекуле **A** большинство атомов, кроме C(1)–C(5) и C(10), разупорядочены между двумя структурными положениями с одинаковой заселенностью (рис. 2а, 2б). В молекуле **B** эффект структурного разупорядочения проявляется только для части атомов углерода, C(17)–C(20), в одной из цепей алкильных заместителей (рис. 2в). В обсуждаемых молекулах лиганды Dtph координированы таллием S,S'-анизобидентатно, длина связей Ti–S лежит в диапазоне 3.006(2)–3.092(4) Å с образованием четырехчленных металлоциклов $[\text{TiS}_2\text{P}]$, хотя различие в длине связей Ti–S вну-

три каждого из циклов относительно невелико (0.018–0.057 Å). Необходимо отметить, что приведенные для связей $\text{TI} \cdots \text{S}$ значения занимают промежуточное положение между длиной идеальной ковалентной связи (как суммы ковалентных радиусов атомов таллия и серы — 2.45 Å) и вторичной связи¹ (как суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов — 3.76 Å [25, 26]²), что может отражать пониженный вклад ковалентной составляющей в эти связи.

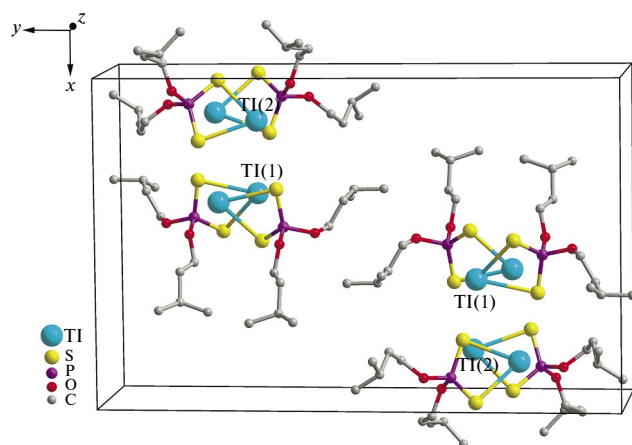


Рис. 1. Упаковка молекулярных структурных единиц в кристалле I.

Малые размеры металлоциклов $[\text{TiS}_2\text{P}]$ определяются расстояниями между противоположными атомами: $\text{TI} \cdots \text{P}$ (3.485(5)–3.545(5) Å) и $\text{S} \cdots \text{S}$ (3.342(6)–3.385(2) Å). В свою очередь, значения торсионных углов TISSP и STIPS , весьма существенно отклоняющиеся от 180° (см. табл. 2), свидетельствуют о некопланарной конфигурации атомов в обсуждаемых циклах. При этом наименьшими значениями характеризуются углы между плоскостями полуциклов $[\text{TISS}]$ и $[\text{SSP}]$, поэтому геометрию металлоциклов $[\text{TiS}_2\text{P}]$ следует аппроксимировать конформацией «бабочка» (с перегибом цикла по оси $\text{S} \cdots \text{S}$).

В каждом из неэквивалентных лигандов Dtph атом фосфора находится в искаженно тетраэдрическом окружении $[\text{S}_2\text{O}_2]$. Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, длина связей $\text{P} \cdots \text{S}$ лежит в узком диапазоне 1.966(2)–1.985(6) Å, что указывает на их эффективное усреднение в результате связывания лигандов Dtph таллием за счет высокой степени делокализации π -электронной плотности внутри образующихся мало-размерных металлоциклов $[\text{TiS}_2\text{P}]$. Длина связей $\text{C} \cdots \text{C}$ в алкильных заместителях лигандов Dtph в составе молекул *A/B*: 1.33(3), 1.48(3), 1.496(18)–1.576(18), 1.68(3)/1.455(12)–1.570(16) Å (без минорной компоненты разупорядочения).

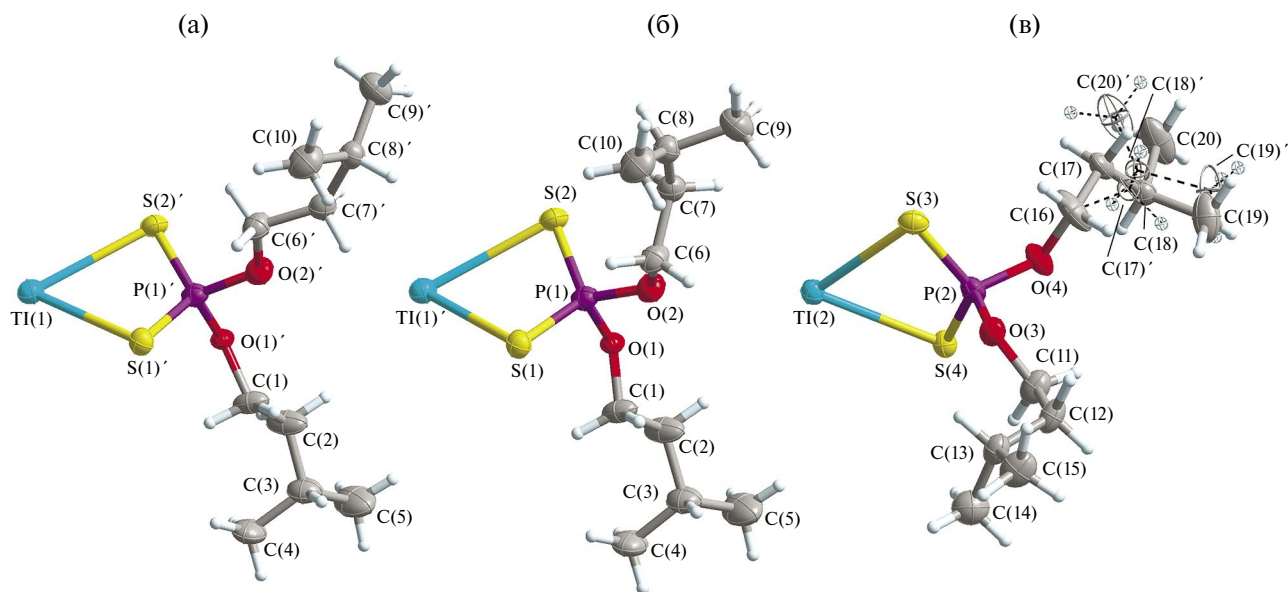


Рис. 2. Неэквивалентные молекулы комплекса I: *A* с атомами $\text{TI}(1)$ и $\text{TI}(1)'$ (а, б) и *B* (в). Эллипсоиды 50% вероятности.

¹ Концепция вторичных связей (secondary bonds) была предложена [24] для описания взаимодействий между атомами на расстояниях близких к суммам их ван-дер-ваальсовых радиусов.

² При этом нужно иметь в виду, что в целом ряде работ обоснована объективная потребность в коррекции ван-дер-ваальсова радиуса атома таллия с 1.96 Å [25] в сторону существенно больших значений: 2.47 Å [27], 2.27 Å [28], 2.59 Å [29].

Последующее структурное упорядочение неэквивалентных молекул (*A* и *B*) комплекса I осуществляется при участии межмолекулярных парных вторичных взаимодействий $\text{TI} \cdots \text{S}$ и $\text{TI} \cdots \text{O}$. Каждый вид обсуждаемых молекул выстраивает псевдополимерные цепи, по длине которых отмечается чередование молекул *A* (с атомами $\text{TI}(1)$ и $\text{TI}(1)'$) или *B*, характеризующихся противоположной пространственной направленностью (рис. 3). Поскольку в обоих случаях принципы структурной организации цепей практически одинаковы, рассмотрим их построение более подробно на примере молекулы *B*, у которой разупорядочение проявляется только в периферической части одного из алкильных

заместителей. Имея единственный лиганд Dtph и будучи координационно ненасыщенным, каждый атом таллия $\text{TI}(2)$ образует неэквивалентные вторичные связи $\text{TI} \cdots \text{S}$ с двумя ближайшими соседями: $\text{TI}(2) \cdots \text{S}(3)^a/\text{S}(4)^b$ 3.2410/3.2996 Å (табл. 2, рис. 3); оба приведенных значения заметно превышают длину связей $\text{TI}-\text{S}$ в металлоциклах, но существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этой пары атомов — 3.76 Å [25, 26]. При этом атомы $\text{S}(3)/\text{S}(4)$ участвуют в таких же взаимодействиях с атомами таллия $\text{TI}(2)^b/\text{TI}(2)^a$ соседних молекул *B*, что приводит к их симметричному взаимному связыванию в трехзвенный фрагмент бесконечной супрамолекулярной цепи (рис. 3б). Дополнительная структурная стаби-

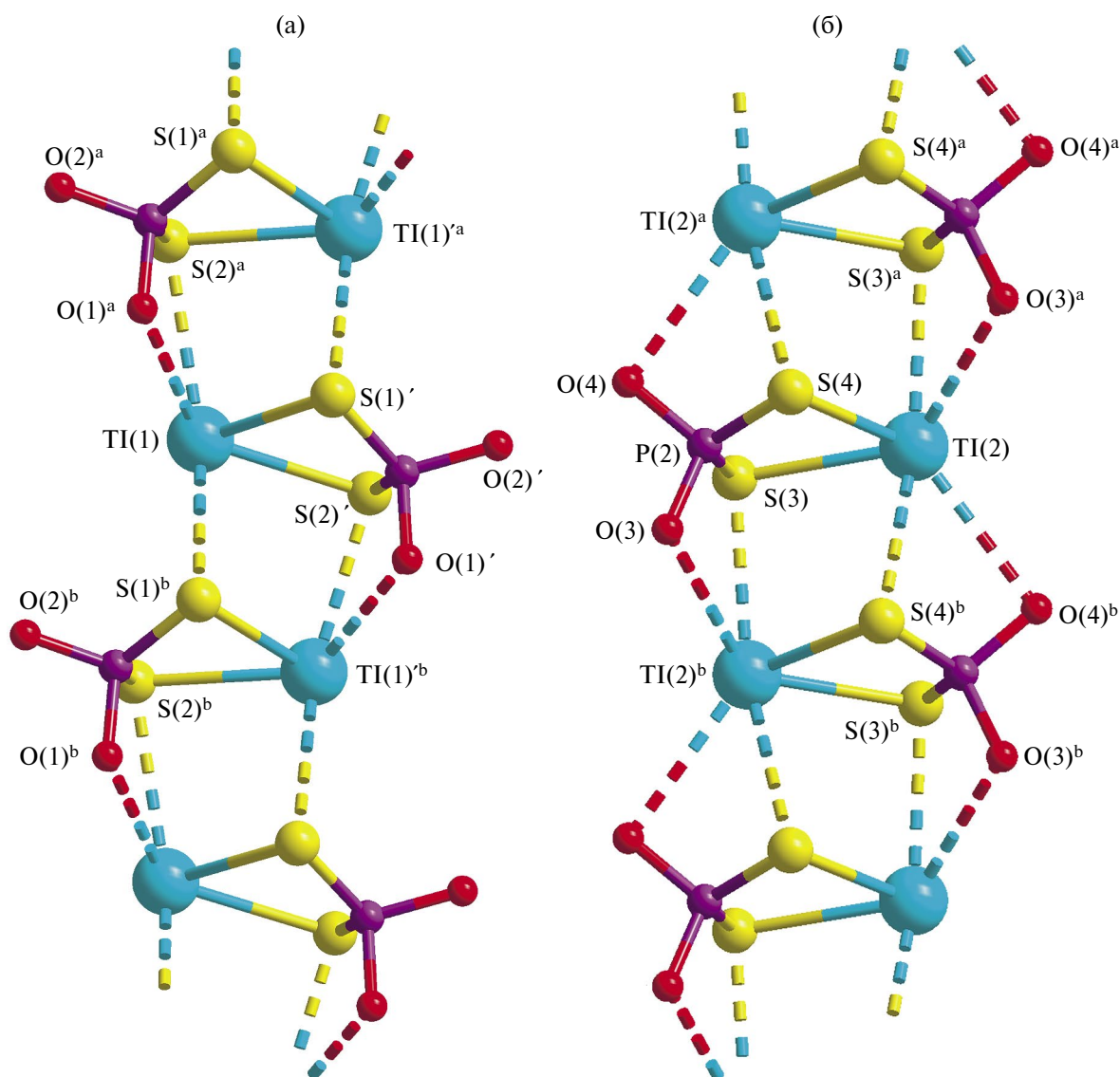


Рис. 3. Способ построения супрамолекулярных псевдополимерных цепей молекулами *A* (а) и *B* (б). Пунктиром показаны межмолекулярные вторичные взаимодействия $\text{TI} \cdots \text{S}$ и $\text{TI} \cdots \text{O}$; симметрические преобразования: $^a x, 3/2 - y, 1/2 + z$; $^b x, 3/2 - y, -1/2 + z$. Алкильные заместители не приведены.

лизация обсуждаемой псевдополимерной цепи достигается за счет парных вторичных взаимодействий $\text{Ti}(2) \cdots \text{O}(3)^a/\text{O}(4)^b$ и $\text{O}(3)/\text{O}(4) \cdots \text{Ti}(2)^b/\text{Ti}(2)^a$ 3.259/3.290 Å (для сравнения сумма ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов составляет 3.48 Å [25, 26]). Для псевдополимерной цепи, образованной чередующимися молекулами *A*, которые включают атомы $\text{Ti}(1)$ и $\text{Ti}(1)'$, характерны следующие различия: а) большее разнообразие неэквивалентных вторичных связей $\text{Ti} \cdots \text{S}$ (табл. 2, рис. 3а); б) только половина атомов кислорода принимают участие во вторичных, но более значимых взаимодействиях $\text{Ti}(1)/\text{Ti}(1)' \cdots \text{O}(1)^a/\text{O}(1)'$ 3.04(2) Å; расстояние двух других атомов кислорода $\text{O}(2)'$ и $\text{O}(2)^b$ до ближайших атомов таллия составляет уже 4.469(12) и 4.554(11) Å соответственно. Следует отметить, что ранее совместное проявление вторичных взаимодействий $\text{Ti} \cdots \text{S}$ и $\text{Ti} \cdots \text{O}$ было установлено нами также в структуре морфолиндитиокарбамата таллия(I), при супрамолекулярной самоорганизации его 3D-псевдополимерного каркаса [30].

Кроме того, между псевдополимерными цепями типа $(\cdots A \cdots A \cdots A \cdots)_n$ и $(\cdots B \cdots B \cdots B \cdots)_n$ дополнительно реализуются множественные парные вторичные взаимодействия $\text{Ti} \cdots \text{S}$, что приводит к формированию сдвоенной супрамолекулярной ленты. На рис. 4 показан способ объединения разнородных цепей при участии молекул *A*, включающих атомы $\text{Ti}(1)$ и $\text{Ti}(1)'$. В первом случае молекулы *A* и *B* из соседних цепей образуют две неэквивалентные вторичные связи: $\text{Ti}(1) \cdots \text{S}(3)^b$ 3.335(2) Å и $\text{Ti}(2)^b \cdots \text{S}(2)'$ 3.338(3) Å. На втором участке также образуются две неэквивалентные связи: $\text{Ti}(1)' \cdots \text{S}(3)$ 3.427(2) Å и $\text{Ti}(2) \cdots \text{S}(2)^a$ 3.559(3) Å. Хотя это самые слабые вторичные взаимодействия $\text{Ti} \cdots \text{S}$, их многочисленность обеспечивает связывание двух псевдополимерных цепей в супрамолекулярную ленту. В сравнении с ранее опубликованными структурами дитиофосфатов таллия(I) [7–10], особенность супрамолекулярных цепей, образуемых комплексом I, состоит в полной унификации характера связывания между соседними молекулярными структурными единицами.

Термическое поведение соединения I (прозрачные тонкие иглы со средним размером 2.280×0.124 мм) в атмосфере аргона изучено методом СТА, который предусматривает параллельную регистрацию кривых ТГ и ДСК (рис. 5). Ход кривой ТГ свидетельствует о термической устойчивости комплекса до ~170°C. Интенсивный термолиз вещества формально

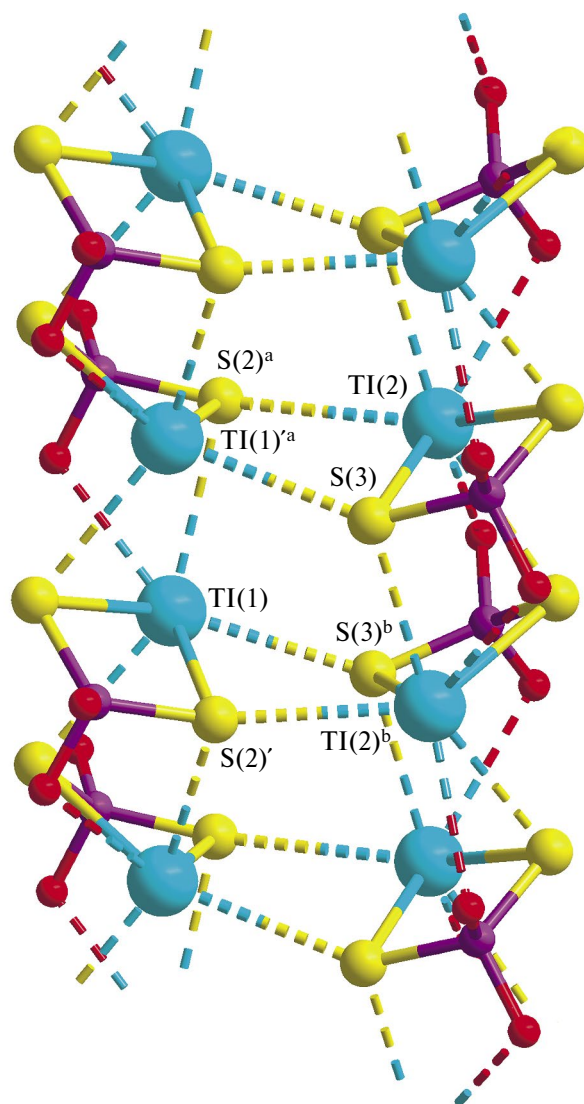


Рис. 4. Объединение соседних псевдополимерных цепей с формированием двойной супрамолекулярной ленты. Приведены все неэквивалентные вторичные взаимодействия, реализуемые между цепями. Симметрические преобразования: ^a $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^b $x, 3/2 - y, -1/2 + z$.

протекает в одну стадию в узком температурном диапазоне 170–270°C, где кривая ТГ фиксирует основную ступень потери массы в 39.41% (рис. 5а) с максимальной скоростью ее потери при 222.2°C. Последующий пологий участок кривой ТГ (270–465°C) обусловлен плавной десорбцией продуктов термолиза (3.00%), после чего масса остаточного вещества стабилизируется (57.42%) и остается неизменной до завершения измерений при 700°C. При анализе данных ТГ важно отметить, что термическая диссоциация двух алкоксильных групп $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ лиганда Dtpf в комплексе I обеспечивает потерю массы в 36.79%. Поэтому несколько большее значение

экспериментально наблюдаемой потери массы (42.41%) прямо указывает на вовлеченность в термолит и неорганической части комплекса.

Кривая ДСК фиксирует ряд последовательных эндоэффектов (рис. 5б). Наиболее интенсивный низкотемпературный эндоэффект с экстремумом при 76.4°C, который проявляется еще до начала потери массы, обусловлен плавлением образца (экстраполированная $T_{пл} = 74.4^\circ\text{C}$). При независимом определении (в стеклянном капилляре) плавление установлено в интервале 73–74°C. Три последующих эндоэффекта, низкоинтенсивные и слабовыраженные (с экстремумами при 220.7, 231.9 и 243.0°C), проецируются на крутопадающую ступень кривой ТГ, связанную с основной потерей массы. Это указывает на сложный характер протекания термолита, который включает ряд последовательных термических превращений вещества.

При вскрытии тигля, после остывания, на дне обнаружен темно-серый блестящий мелкокристаллический остаток, для исследования которого были использованы растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. На рис. 6а и 6б приведены укрупненный план дна тигля со сростками макроагрегатов остаточного вещества и размер, форма, микроструктура его частиц соответственно. Несмотря на очевидные морфологические и размерные различия между частицами исследуемого вещества (рис. 6б), использование метода рентгеноспек-

трального микроанализа не позволило выявить каких-либо вариаций в их химическом составе. Экспериментальные энергодисперсионные спектры практически идентичны (рис. 6в) и включают характеристические пики таллия, серы и фосфора. (Присутствие пика алюминия, вероятно, обусловлено тем, что исследование термического поведения I проводилось в корундовом тигле.)

Для идентификации вещества, полученного в результате термолита комплекса I в атмосфере аргона и содержащего только атомы Тl, Р и S, важными представляются данные по исследованию фазовой диаграммы двойной системы $\text{Tl}_2\text{S}-\text{P}_4\text{S}_{10}$ [31], в которой было зафиксировано образование двух тиофосфатов таллия(I) состава Tl_3PS_4 и $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Оба эти соединения были также препаративно выделены и структурно охарактеризованы [32, 33]. Кроме того, для Tl_3PS_4 , проявляющего полупроводниковые свойства [34], были выполнены экспериментальные и теоретические исследования (включая квантово-механические расчеты [35]) электронной и электронно-энергетической структур [36, 37].

Расчет остаточной массы вещества при термолите комплекса I с формированием тетратиофосфата таллия(I) приводит к значению 54.35%. При этом экспериментально полученная величина (57.42%) лишь незначительно превышает расчетное значение. Отмеченное превышение массы может быть обусловлено частичным выделением

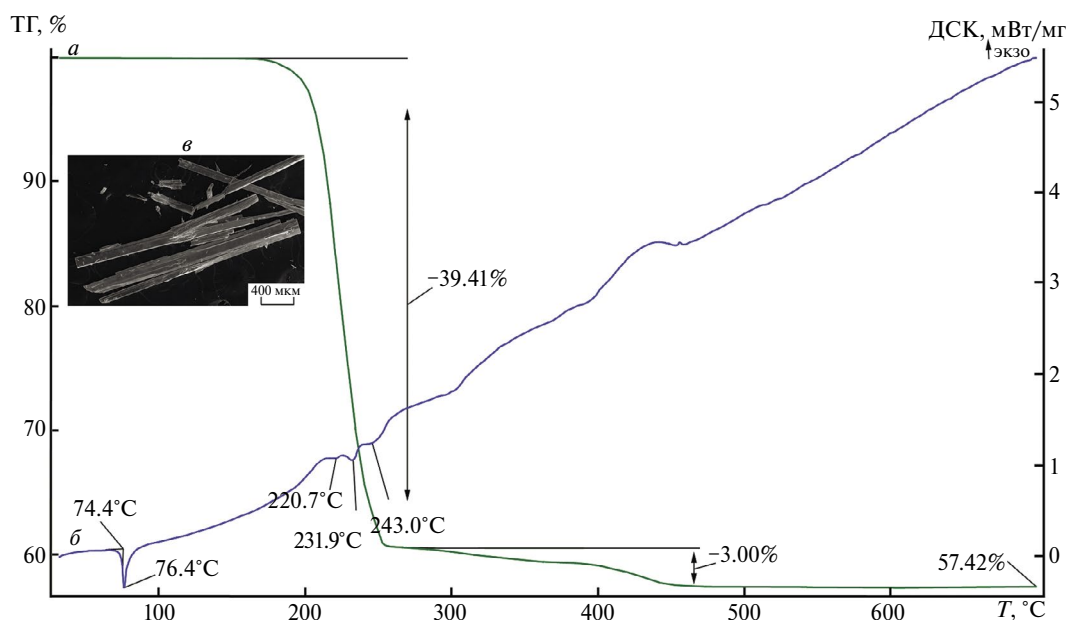


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (б); размер и форма кристаллов I (в).

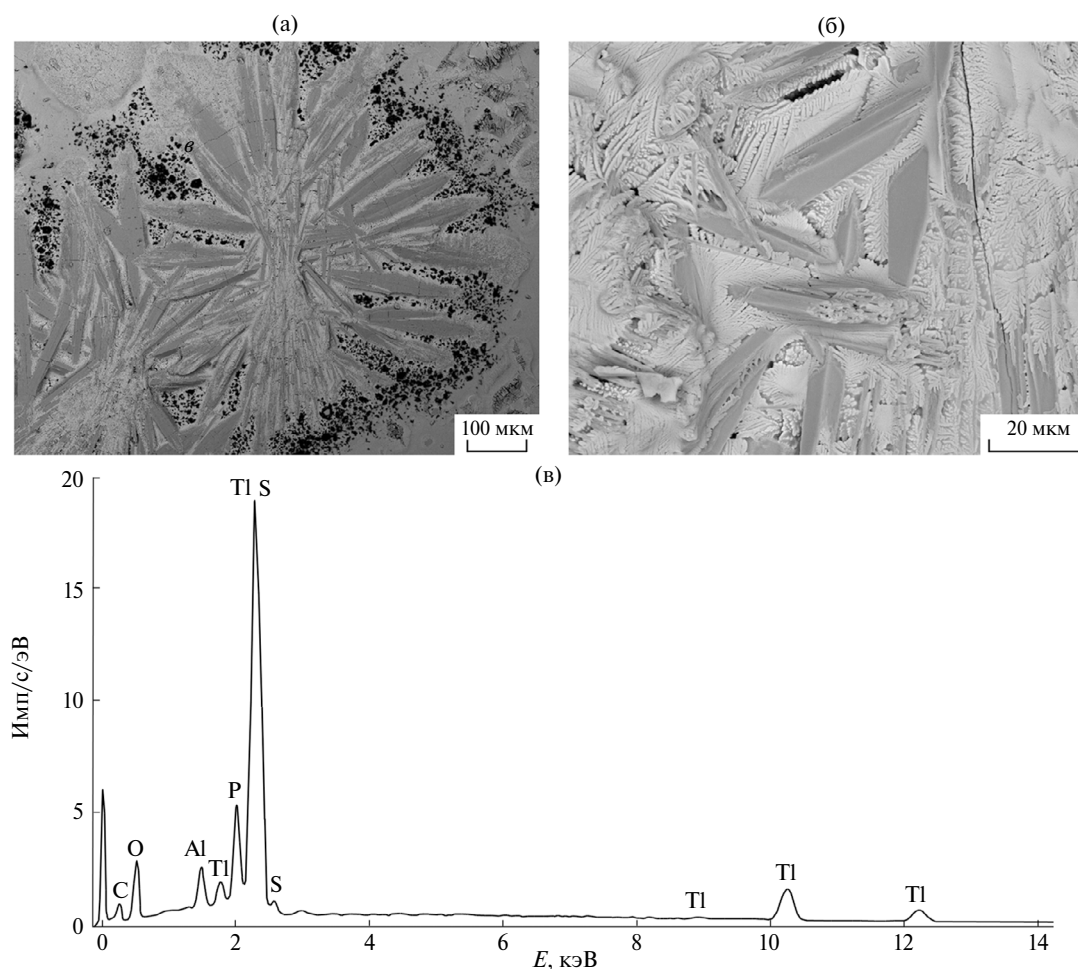


Рис. 6. Укрупненный фрагмент дна тигля с остаточным веществом после термоллиза I (а), размер, форма и микро-структура частиц вещества (б) и его энергодисперсионный спектр (в).

элементного углерода, которое нередко наблюдается при термическом разложении веществ, включающих органические группы, в инертной атмосфере.

В настоящем исследовании препаративно выделен новый ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I), $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$, подробно охарактеризованный по данным методов РСА, СТА, ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P) и ИК-спектроскопии. В кристаллическом состоянии комплекс представлен двумя (1 : 1) видами структурно-неэквивалентных молекул (A и B), в которых атом металла анизобидентатно координирует единственный лиганд Dtph с образованием малоразмерного четырехчленного металлоцикла $[\text{TiS}_2\text{P}]$ в конформации «бабочка». За счет межмолекулярных парных вторичных связей $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{Ti}\cdots\text{O}$ каждая из молекул выстраивает псевдополимерную цепь типа $(\cdots\text{A}\cdots\text{A}\cdots\text{A}\cdots)_n$ или $(\cdots\text{B}\cdots\text{B}\cdots\text{B}\cdots)_n$. Между этими разнородными цепями, в свою очередь, также реализуются множественные неэквивалентные вторичные

взаимодействия $\text{Ti}\cdots\text{S}$ (но более слабые), в результате чего формируется sdвоенная супрамолекулярная лента. Таким образом, несмотря на относительно простой состав, полученный ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I) демонстрирует способность к самоорганизации сложной супрамолекулярной структуры. При изучении термического поведения комплекса установлено, что его термоллиз в инертной атмосфере аргона проходит в относительно мягких условиях и узком температурном интервале. По данным методов микрозонда и термогравиметрии остаточным веществом после термоллиза является тетратиофосфат таллия(I), Ti_3PS_4 .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные данные получены с использованием научного оборудова-

ния Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-03-2023-642). Элементный анализ и ИК-спектральные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Аналитические исследования остаточного вещества проведены в ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований» ИГиП ДВО РАН (лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M. et al.* // Front. Genet. 2023. V. 14. Art. 1168713.
2. *Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. Art. 15699.
3. *Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C.* // Polyhedron. 2013. V. 65. P. 316.
4. *Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S.* // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 424.
5. *Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K. et al.* // ChemistrySelect. 2016. V. 1. № 18. P. 5733.
6. *Liu X.Z., Xue H., Zhao J. et al.* // Rare Metals. 1998. V. 17. № 3. P. 232.
7. *Иванов А.В., Конфедератов В.А., Герасименко А.В., Ларссон А.-К.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 11. С. 867 (*Ivanov A.V., Konfederatov V.A., Gerasimenko A.V., Larsson A.-C.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 11. P. 857).
<https://doi.org/10.1134/S1070328409110116>
8. *Родина Т.А., Иванов А.В., Конфедератов В.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1858 (*Rodina T.A., Ivanov A.V., Konfederatov V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 11. P. 1779).
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110138>
9. *Firdoos T., Kumar P., Radha A. et al.* // New J. Chem. 2022. V. 46. № 2. P. 832.
10. *Firdoos T., Kumar P., Sharma N. et al.* // CrystEngComm. 2023. V. 25. № 26. P. 3777.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
14. *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.
15. *Rockett J.* // Appl. Spectrosc. 1962. V. 16. № 2. P. 39.
16. *Mehrotra R.C., Srivastava G., Chauhan B.P.S.* // Coord. Chem. Rev. 1984. V. 55. № 3. P. 207.
17. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
18. *Ahmad R., Srivastava G., Mehrotra R.C.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 89. № 1. P. 41.
19. *Rodina T.A., Korneeva E.V., Antzutkin O.N., Ivanov A.V.* // Spectrochim. Acta. A. 2015. V. 149. P. 881.
20. *Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 13. P. 2210.
21. *Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 327. № 2. P. 370.
22. *Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форилинг В., Родионова Н.А.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 323 (*Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W., Rodionova N.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 301).
<https://doi.org/10.1023/A:1023611415080>
23. *Иванов А.В., Ларссон А.-К., Родионова Н.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 423 (*Ivanov A.V., Larsson A.-C., Rodionova N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 373).
24. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
25. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
26. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
27. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
28. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
29. *Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM.) 1994. V. 312. № 1. P. 69.
30. *Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 10. С. 602 (*Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 10. P. 638).
<https://doi.org/10.1134/S1070328417100013>
31. *Andrae H., Blachnik R.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. № 2. P. 209.
32. *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1981. № 11/12. P. 429.
33. *Wibbelmann C., Brockner W., Eisenmann B., Schäfer H.* // Z. Naturforsch. B. 1983. V. 38. № 12. P. 1575.
34. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // Phys. Scripta. 2005. V. T115. P. 162.
35. *Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву В.Т. и др.* // Изв. АН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 888 (*Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 802).
<https://doi.org/10.3103/S1062873815060179>
36. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 12. P. 2479.
37. *Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву В.Т. и др.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 6. С. 1268 (*Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // J. Struct. Chem. V. 58. № 6. P. 1220).
<https://doi.org/10.1134/S002247661706021X>

Pseudopolymeric Thallium(I) Di-*iso*-pentyl Dithiophosphate, $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$: Synthesis, Structural Organization (Role of Secondary $\text{Ti}\cdots\text{S}$ and $\text{Ti}\cdots\text{O}$ Interactions in Supramolecular Self-Assembly), and Thermal Behavior

O. A. Bredyuk^a, I. A. Lutsenko^b, Yu. V. Nelyubina^c, S. V. Zinchenko^d, and A. V. Ivanov^{a,*}

^a Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^d Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

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

Crystalline pseudopolymeric thallium(I) di-*iso*-pentyl dithiophosphate (Dtph), $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (**I**), is synthesized and characterized in detail by single-crystal XRD (CIF file CCDC no. 2296421), simultaneous thermal analysis (STA), multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR and IR spectroscopy. Nonequivalent molecules of two types containing $\text{Ti}(1)$ and $\text{Ti}(2)$ atoms (hereinafter molecules *A* and *B*, respectively) are involved (1 : 1) in the formation of the structure of compound **I**. In both molecules, the S,S' -anisobidentate coordination of the Dtph ligands (Ti-S bond lengths 3.006–3.092 Å) results in the formation of small-size four-membered metalocycles $[\text{TiS}_2\text{P}]$ (a 'butterfly' conformation) with significantly averaged P–S bond lengths (1.966–1.985 Å). Molecules *A* and *B* are structurally ordered upon the construction of supramolecular chains of two types $(\cdots A \cdots A \cdots)_n$ and $(\cdots B \cdots B \cdots)_n$ with oppositely directed structural units combined by paired secondary $\text{Ti}\cdots\text{S}$ and $\text{Ti}\cdots\text{O}$ interactions alternating over the chain length. In turn, paired secondary (but weaker) $\text{Ti}\cdots\text{S}$ interactions occur between molecules *A* and *B* belonging to two neighboring pseudopolymeric chains. The multiplicity of these interactions provides the formation of double supramolecular ribbons. The thermal behavior of compound **I** is studied by the STA technique under an argon atmosphere. Thallium(I) tetrathiophosphate Ti_4PS_4 is identified as the only end product of the thermolysis of compound **I**. Electron probe microanalysis (EPMA) and scanning electron microscopy (SEM) are used to study the residual substance.

Keywords: thallium(I) di-*iso*-pentyl dithiophosphate, crystal structure, supramolecular self-assembly, secondary interactions ($\text{Ti}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{O}$), thermal behavior

REFERENCES

1. Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M. et al. // *Front. Genet.* 2023. V. 14. Art. 1168713.
2. Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. Art. 15699.
3. Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C. // *Polyhedron*. 2013. V. 65. P. 316.
4. Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S. // *Polyhedron*. 2015. V. 102. P. 424.
5. Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K. et al. // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1. № 18. P. 5733.
6. Liu X.Z., Xue H., Zhao J. et al. // *Rare Metals*. 1998. V. 17. № 3. P. 232.
7. Ivanov A.V., Konfederatov V.A., Gerasimenko A.V., Larsson A.-C. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. № 11. P. 857.
<https://doi.org/10.1134/S1070328409110116>
8. Rodina T.A., Ivanov A.V., Konfederatov V.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 11. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110138>
9. Firdoos T., Kumar P., Radha A. et al. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. № 2. P. 832.
10. Firdoos T., Kumar P., Sharma N. et al. // *CrystEngComm*. 2023. V. 25. № 26. P. 3777.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
14. Kazitsyna L.A. and Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii* (Applicatin of UV, IR, NMR, and Mass Spectroscopy), Moscow: Mosk. Univ., 1979.
15. Rockett J. // *Appl. Spectrosc.* 1962. V. 16. № 2. P. 39.
16. Mehrotra R.C., Srivastava G., Chauhan B.P.S. // *Coord. Chem. Rev.* 1984. V. 55. № 3. P. 207.
17. Bellamy L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York: Wiley, 1958.
18. Ahmad R., Srivastava G., Mehrotra R.C. // *Inorg. Chim. Acta*. 1984. V. 89. № 1. P. 41.
19. Rodina T.A., Korneeva E.V., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // *Spectrochim. Acta. A*. 2015. V. 149. P. 881.
20. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // *Polyhedron*. 2011. V. 30. № 13. P. 2210.
21. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 327. № 2. P. 370.

22. *Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W., Rodionova N.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 301. <https://doi.org/10.1023/A:1023611415080>
23. *Ivanov A.V., Larsson A.-C., Rodionova N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 373.
24. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
25. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
26. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
27. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
28. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
29. *Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM.) 1994. V. 312. № 1. P. 69.
30. *Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 10. P. 638. <https://doi.org/10.1134/S1070328417100013>
31. *Andrae H., Blachnik R.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. № 2. P. 209.
32. *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1981. № 11/12. P. 429.
33. *Wibbelmann C., Brockner W., Eisenmann B., Schäfer H.* // Z. Naturforsch. B. 1983. V. 38. № 12. P. 1575.
34. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // Phys. Scripta. 2005. V. T115. P. 162.
35. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 802. <https://doi.org/10.3103/S1062873815060179>
36. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 12. P. 2479.
37. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // J. Struct. Chem. V. 58. № 6. P. 1220. <https://doi.org/10.1134/S002247661706021X>