

На правах рукописи

**ИВАНОВ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ(V)  
С ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫМИ И ДИАЛКИЛДИТИО-  
ФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
(ПО ДАННЫМ MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  И РСА)**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2009

Работа выполнена в Благовещенском государственном педагогическом университете и Институте геологии и природопользования ДВО РАН.

**Научный руководитель:** заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор  
**Шарутин Владимир Викторович**

**Официальные оппоненты:** заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор  
**Давидович Рувен Лейзерович**

доктор химических наук, профессор  
**Захаров Алексей Васильевич**

**Ведущая организация:** **Иркутский государственный университет**

Защита состоится «29» сентября 2009 года в 10 часов на заседании Диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан « 25» августа 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Дитиореагенты (дитиокарбаматы, дитиофосфаты и ксантогенаты) находят широкое практическое применение во многих областях. Во флотационном обогащении полиметаллических сульфидных руд цветных металлов дитиореагенты ионного строения (и их смеси) используются в качестве коллективных и селективных реагентов собирателей. Поэтому исследование комплексообразования металлов с дитиореагентами представляет интерес для теории и практики флотации (при установлении способа закрепления ионных дитиореагентов на поверхности минеральных частиц).

Устойчивый интерес к комплексам металлов с дитиореагентами сохраняется на протяжении уже многих десятилетий, что обусловлено многообразием практически полезных свойств этих соединений, высокой реакционной способностью, доступностью исходных реагентов и относительной простотой синтеза. Дитиореагенты и комплексы на их основе находят широкое применение в органическом синтезе, в аналитической химии и химической технологии, в производстве резины, технике и медицине, в сельском хозяйстве, биологии и т.д. Комплексы металлов с дитиолигандами представляют практический интерес как технологические предшественники сульфидов переходных металлов в процессах получения полупроводниковых и люминесцентных пленок. Для дитиокарбаматов целого ряда металлов установлена способность к образованию с фуллеренами межмолекулярных донорно-акцепторных комплексов, которые являются перспективными соединениями при создании новых многофункциональных материалов для электронной промышленности. Поэтому синтез новых диалкилдитиокарбаматных и диалкилдитиофосфатных комплексов, исследование их строения и свойств является актуальной задачей.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования

использовались: рентгеноструктурный анализ и мультаядерная ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе (далее **MAS ЯМР**). Для дополнительной характеристики диалкилдитиофосфатных комплексов из полных MAS ЯМР спектров проводился расчет параметров анизотропии тензора хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ : анизотропия хим.сдвига,  $\delta_{\text{aniso}} = (\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$  и параметр асимметрии тензора хим.сдвига,  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$ .

Цель работы заключалась в синтезе, установлении структурной организации и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектральных характеристик кристаллических *N,N*-диалкилдитиокарбаматных и *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V),  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$  (включающей стерически экранированный металлический центр), выявлению зависимости между магниторезонансными параметрами и структурой полученных соединений. Для достижения поставленной в диссертационной работе цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать новые *N,N*-диэтилдитиокарбаматные и *O,O'*-диалкилдитиофосфатные комплексы тетрафенилсурьмы(V) и тетра-*пара*-толилсурьмы(V);
- исследовать строение и спектральные свойства полученных комплексов тетрафенилсурьмы(V) по данным мультаядерной ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) MAS ЯМР спектроскопии и РСА;
- выполнить анализ параметров анизотропии хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{aniso}}$  и  $\eta$ ) бидентатно-терминальных и монодентатно координированных *O,O'*-диалкилдитиофосфатных лигандов в составе комплексов тетрафенилсурьмы(V);
- провести отнесение резонансных сигналов  $^{15}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}$  к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах *N,N*-диэтилдитиокарбаматных комплексов.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- препаративно выделены и по данным MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектроскопии охарактеризован ряд новых кристаллических комплексов тетрафенилсурьмы(V) и тетратолилсурьмы(V) с *N,N*-диалкилдитиокарбаматными и *O,O'*-диалкилдитиофосфатными лигандами состава  $[\text{Sb}(\text{Ar})_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ ;  $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ) и  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *s*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), а также  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ;

- по данным РСА показано, что дитиокарбаматные комплексы тетраарилсурьмы(V) характеризуются искаженно-октаэдрическим строением с *S,S'*-бидентатной координацией дитиокарбаматных групп в экваториальной плоскости. Кристаллическая (*N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамато-*S,S'*)тетрафенилсурьма(V),  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}]$  одновременно существует в двух молекулярных формах, соотносящихся как конформационные изомеры;

- в структуре комплексов тетрафенилсурьмы(V) обнаружены принципиально различные способы координации *O,O'*-диалкилдитиофосфатных лигандов к комплексообразователю: *S,S'*-бидентатный и *S*-монодентатный. Выявленное отличие в координации лигандов обусловило формирование искаженно-октаэдрических, для  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ , *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), и тригонально-бипирамидальных, для  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *s*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) и  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ , молекулярных структур;

- расчеты анизотропии хим.сдвига ( $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$ ) и параметра асимметрии [ $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$ ] позволили выявить принципиально различный характер анизотропии хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  для монодентатно координированных и бидентатно-терминальных дитиофосфатных групп.

Практическая значимость результатов работы для химии и ЯМР спектроскопии заключается в том, что:

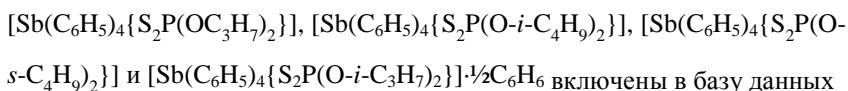
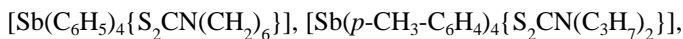
- систематизированные изотропные хим.сдвиги  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$  могут

быть использованы для идентификации координационных соединений, а параметры ( $\delta_{\text{aniso}}$  и  $\eta$ ), количественно характеризующие анизотропию хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ , для установления структурного состояния дитиофосфатных групп в составе комплексов сурьмы;

- на основе представлений о различном вкладе двоевязанности в формально ординарную связь  $=\text{N-C(S)S-}$  выполнено отнесение резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям атомов в разрешенных структурах конформеров  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}]$ ;

- из полных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров были построены диаграммы  $\chi^2$ -статистики для расчета параметров анизотропии хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  ( $\eta$  и  $\delta_{\text{aniso}}$ ). Установлено, что тензоры хим.сдвига  $S, S'$ -бидентатно координированных  $O, O'$ -дипропил- и  $O, O'$ -ди-цикло-гексилдитиофосфатных лигандов характеризуются симметрией близкой к ромбической:  $\eta = 0.98$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = -84.1$  м.д. и  $\eta = 0.65$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = 80.5$  м.д., соответственно. Для  $S$ -монодентатных  $O, O'$ -ди-изо-пропил-,  $O, O'$ -ди-изо-бутил- и  $O, O'$ -ди-втор-бутилдитиофосфатных лигандов тензоры хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  преимущественно аксиально-симметричные (для случая  $\delta_{xx}, \delta_{yy} > \delta_{zz}$ ):  $\eta = 0.12-0.38$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = -101.7-(-120.2)$  м.д.;

- данные РСА для структур шести новых соединений:



Кембриджского университета.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Благовещенского государственного педагогического университета и Института геологии и природопользования ДВО РАН, поддержана грантами РФФИ-ДВО РАН (программа «Дальний Восток», 2006-2007 гг.), проект № 06-03-96009 и Президиума ДВО РАН (по фундаментальным и прикладным исследова-

ниям молодых ученых, 2006-2008 гг.), проект № 06-III-B-04-099.

На защиту выносятся:

- синтез и строение *N,N*-диалкилдитиокарбаматных и *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V) и тетра-*para*-толилсурьмы(V);

- MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектральное исследование кристаллических *N,N*-диалкилдитиокарбаматных и *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V);

- отнесение резонансных сигналов ЯМР  $^{15}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}$  к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VI и VII региональных межвузовских научно-практических конференциях “Молодежь XXI века: шаг в будущее” (Благовещенск, 27-28 апреля 2005 г., Тезисы докл. С. 87-88 и 16-17 мая 2006 г., Тезисы докл. С. 92-93).

Личный вклад автора. Диссертация выполнена под научным руководством д.х.н. проф. В.В. Шарутина, которому принадлежит постановка цели и задач исследования. Личный вклад автора заключается в синтезе комплексных соединений; исследовании их строения и спектральных свойств методами ЯМР спектроскопии (большинство измерений MAS ЯМР было выполнено автором в Университете технологий г. Лулео (Швеция) в июле-августе 2006 г.); получении монокристаллов для РСА; в обработке и интерпретации полученных данных. Экспериментальная часть исследования выполнена при участии к.х.н. А.В. Герасименко (РСА), проф. О.Н. Анцуткина и проф. В. Форшлинга (MAS ЯМР).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Достоверность результатов работы определяется взаимной согла-

сованностью данных независимых методов (ЯМР и РСА), надежной воспроизводимостью результатов, совместным использованием современных методов исследования: мультиядерной ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) MAS ЯМР спектроскопии и РСА, пофрагментным математическим моделированием спектров ЯМР и расчетом параметров анизотропии хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ .

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 137 страницах, включает 19 таблиц и 26 рисунков; состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы, включающего 113 источников.

#### Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ периодической научной литературы по вопросам синтеза, строения и свойств *N,N*-диалкилдитиокарбаматных и *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов сурьмы в различных состояниях окисления. По результатам литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методики получения комплексов тетрафенилсурьмы(V) и тетратолилсурьмы(V), приведены используемые реагенты, а также изложены методики рентгеноструктурных и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектральных измерений.

Третья глава посвящена исследованию разнолигандных комплексов тетрафенил- и тетратолилсурьмы,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ , где R =  $\text{CH}_3$  (соединение **I**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**II**),  $\text{C}_3\text{H}_7$  (**III**),  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$  (**IV**) и  $[\text{Sb}(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}]$  (**V**) по данным MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопии и РСА. Молекулярные и кристаллические структуры IV и V разрешены по данным РСА. Для соединения IV, существующего в форме двух кон-



формационных изомеров проведено отнесение резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям атомов  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$  групп в молекулярных структурах конформеров.

Кристаллические соединения I–IV и соответствующие диалкилдитиокарбаматы натрия Ia–IVa были охарактеризованы по данным MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$ , м.д.): **I** – 201.7 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 47.3, 46.1 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 166, 147.1, 139.9, 135.3, 131.4, 128.8, 125.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ). **Ia** – 209.7, 207.4 (1:1,  $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 47.5, 47.0 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 116.7 ( $-\text{N}=\$ ). **II** – 198.9 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 49.3 ( $=\text{NCH}_2-$ ); 14.4, 12.8 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 163, 144.5, 143.2, 136.4, 134.0, 130.2, 129.8, 128.47, 128.1, 126.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ); 127.3 ( $-\text{N}=\$ ). **IIa** – 206.5 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 48.6 ( $=\text{NCH}_2-$ ); 13.2 ( $-\text{CH}_3$ ); 139.1 ( $-\text{N}=\$ ). **III** – 201.2 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 57.4, 56.7 (1:1,  $=\text{NCH}_2-$ ); 20.9, 20.1 (1:1,  $-\text{CH}_2-$ ); 12.2, 11.3 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 147.1, 143.8, 135.9, 134.0, 132.2, 129.8, 129.0, 128.3, 126.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ); 123.3 ( $-\text{N}=\$ ). **IIIa** – 208.3 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 59.4, 57.9 (1:1,  $=\text{NCH}_2-$ ); 22.3, 21.5 (1:1,  $-\text{CH}_2-$ ); 12.6, 11.5 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ). **IV** – 201.9, 201.4 (1:1,  $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 59.1, 58.5, 56.8, 55.7 (1:1:1:1,  $=\text{NCH}_2-$ ); 28.4, 27.4, 26.4, 24.5, 23.9 (1:1:2:2:2,  $-\text{CH}_2-$ ); 163, 146.9, 146.6, 145.2, 140.5, 136.6, 135.8, 134.3, 131.3, 130.7, 130.0, 129.0, 128.4, 127.2, 126.8, 126.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ); 123.0, 120.0 (1:1,  $-\text{N}=\$ ). **IVa** – 206.3 ( $-\text{S}_2\text{CN}=\$ ); 60.3, 55.5 (1:1,  $=\text{NCH}_2-$ ); 29.8, 27.0, 26.2, 24.9 (1:1:1:1,  $-\text{CH}_2-$ ); 135.2 ( $-\text{N}=\$ ).

В спектрах MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов сурьмы I–IV (рис. 1) присутствуют резонансные сигналы дитиокарбаматных (**Dtc**) лигандов (в области  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$  групп и алкильных заместителей при атоме азота), а также  $=\text{CH}-$  и  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  групп ароматических колец  $\text{C}_6\text{H}_5-$ . Значительное уширение, наблюдаемое для резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  атомов углерода, непосредственно связанных с металлом (163 – 166 м.д.), обусловлено взаимодействием с «квадрупольными» ядрами  $^{121}\text{Sb}$  ( $I = 5/2$ ; 57.25 ат.%) и  $^{123}\text{Sb}$  ( $I = 7/2$ ; 42.75 ат.%). Сопоставление хим.сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$   $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$  групп в комплексах сурьмы и соответствующих Dtc натрия позволяет отметить, что ковалент-

ное связывание Dtc лигандов приводит к повышению степени электронного экранирования ядер и углерода и азота. Наиболее информативной является область групп =NC(S)S-. В спектрах соединений I – III они представлены единственными резонансными сигналами  $^{13}\text{C}$  (рис. 1 а – в), тогда как для соединения IV характерно присутствие дублета (1:1) сигналов (рис. 1 г).

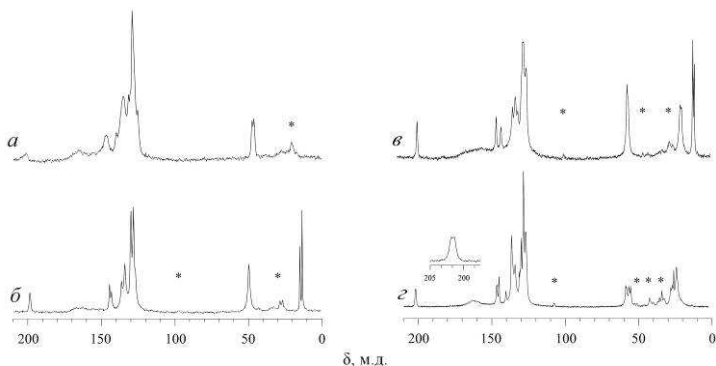


Рис. 1 Спектры MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ : а)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; б)  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; в)  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; г)  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ .

Полученные данные позволяют сделать вывод, что первые существуют в единственных молекулярных формах, а соединение IV в кристаллическом состоянии представлено двумя изомерными формами. Поэтому присутствие в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединений II и III одного резонансного сигнала (рис. 2 а, б) и двух сигналов равной интенсивности для IV (рис. 2 в) представляется вполне ожидаемым.

Для проверки вывода о существовании изомерных молекулярных форм IV, его структура была установлена по данным РСА. Элементарная ячейка IV включает 8 молекул  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}]$ , 4 из которых структурно-неэквивалентны по отношению к 4 другим. В обоих случаях атомы сурьмы находятся в искаженно октаэдрическом окружении  $[\text{C}_4\text{S}_2]$ . В экваториальной плоскости металл координирует Dtc лиганд (посредством двух атомов серы) и два наиболее прочно связанных циклических

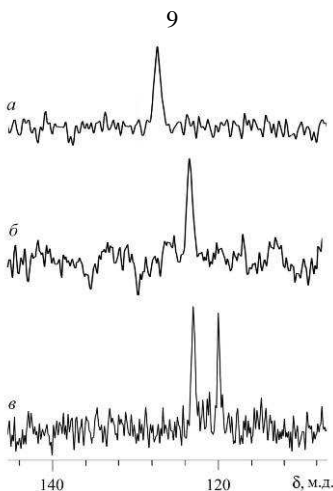


Рис 2. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  комплексов состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ :  
а)  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; б)  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; в)  $(\text{CH}_2)_6$ .

фрагмента  $\text{C}_6\text{H}_5$ - (рис. 3). Два других фенильных фрагмента, с меньшей прочностью связывания, занимают аксиальные положения. Прочность связывания Dtc лигандов в изомерных молекулах заметно различается:  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1) - 2.7169 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sb}(1)\text{-S}(2) - 2.741 \text{ \AA}$  и  $\text{Sb}(2)\text{-S}(3) - 2.7211 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sb}(2)\text{-S}(4) - 2.7238 \text{ \AA}$ . В обеих молекулах аксиальный угол  $\text{C-Sb-C}$  отклоняется от  $180^\circ$  также различно:  $169.0$  и  $169.6^\circ$ . Бидентатная координация Dtc лигандов приводит к образованию четырехчленных металлоциклов  $[\text{SbS}_2\text{C}]$ . Хотя, обычно металлоциклы данного типа характеризуются плоскостным строением, значения торсионных углов  $\text{Sb-S-S-C}$  ( $160.9$  и  $-166.1^\circ$ ) в обеих молекулах свидетельствуют о заметном отклонении атомов обсуждаемой группировки от плоскости.

В Dtc лигандах связь  $\text{N-C(S)S}$  заметно короче связей  $\text{N-CH}_2$ , что свидетельствует о вкладе двоевязанности в формально ординарную связь (или, что, то же самое, о примешивании  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридному состоянию атома азота). Проведенный сравнительный анализ позволяет выявить значительное структурное подобие молекул «А» (Sb1) и «В» (Sb2)

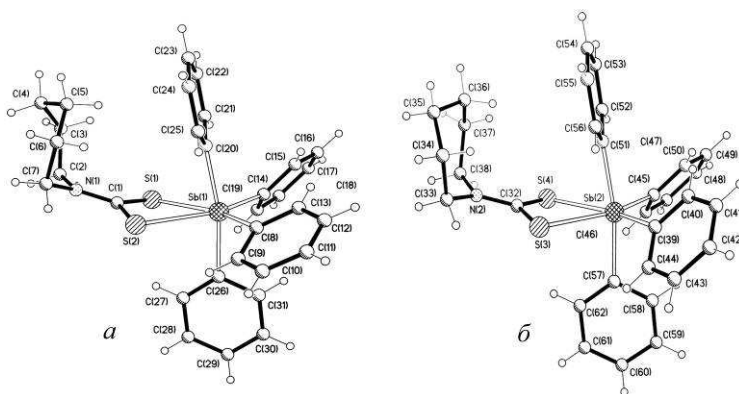


Рис 3. Молекулярные структуры двух конформеров комплекса IV. и классифицировать их как конформационные изомеры (когда равновесное состояние многоатомной молекулярной системы достигается в двух или нескольких близких по энергии конфигурациях).

Отнесение резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям атомов в конформерах IV основывалось на представлении о различном вкладе двоевязанности в  $=\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  группах. Вклад двоевязанности приводит к переносу электронной плотности с атома азота в направлении  $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  группы, в результате чего электронное экранирование ядра азота понижается, а углерода повышается. Прочность связи  $\text{N}(1)-\text{C}(1) - 1.330 \text{ \AA}$  - в молекуле «А» выше, чем в молекуле «В»,  $\text{N}(2)-\text{C}(32) - 1.338 \text{ \AA}$ . Следовательно, в первом случае вклад двоевязанности выше, так же как и смещение электронной плотности  $=\text{N} \rightarrow \text{C}(\text{S})\text{S}-$ . Таким образом, резонансный сигнал  $^{15}\text{N}$  с большим значением хим.сдвига ( $\delta = 123.0$  м.д.) следует отнести к менее экранированному ядру атома  $\text{N}(1)$ , а сигнал с  $\delta(^{15}\text{N}) = 120.0$  м.д. к атому  $\text{N}(2)$ . Аналогично, сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$  с меньшим (201.4 м.д.) и большим (201.9 м.д.) хим.сдвигами отнесены, соответственно, к более ( $\text{C}1$ ) и менее ( $\text{C}32$ ) экранированным ядрам углерода.

Соединение V, в отличие от IV, существует в единственной молекулярной форме. Элементарная ячейка V включает 8 структурно-эквива-

лентных молекул  $[\text{Sb}(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}]$  (рис. 4).

Полиэдр комплексообразователя  $[\text{SbC}_4\text{S}_2]$  характеризуется искаженно октаэдрическим строением, с бидентатной координацией в экваториальной плоскости N,N-дипропилдитиокарбаматного лиганда и двух наиболее прочно связанных циклических фрагментов  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ . Менее прочно связанные толильные циклы находятся в аксиальных положениях. Аксиальный угол C-Sb-C в октаэдре заметно отклоняется от идеального ( $180^\circ$ ) и составляет  $167.0^\circ$ .

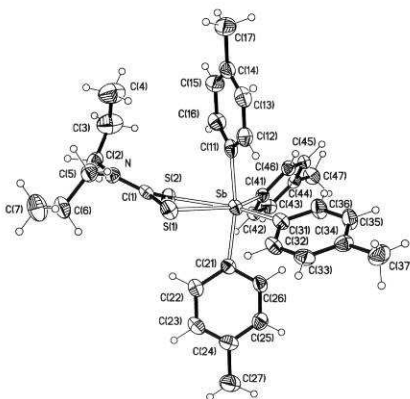


Рис 4. Молекулярная структура  $[\text{Sb}(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}]$ .

В четвертой главе приводятся данные по синтезу, структурному и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектральному исследованию разнолигандных комплексов тетрафенилсурьмы(V) общего состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  (VI - R =  $\text{C}_3\text{H}_7$ , VII -  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ , VIII -  $s\text{-C}_4\text{H}_9$ , IX -  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ , X -  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ), а также сольватированной формы XI –  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ , структура которых включает симметрично замещенные O,O'-диалкилдитиофосфатные (Dtph) лиганды. В полученных соединениях обнаружены принципиально различные способы координации Dtph групп: S,S'-бидентатно-хелатный (для O,O'-дипропил- и O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатного лигандов) и S-монодентатный (для O,O'-ди-изо-пропил-,

*O,O'*-ди-*изо*-бутил- и *O,O'*-ди-*втор*-бутилдитиофосфатного лигандов). Различная координация Dtrh лигандов предопределяют различную геометрию молекулярных структур комплексов (искаженную октаэдрическую и тригонально-бипирамидальную). Форма полных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров комплексов, включающих бидентатно-хелатные дипропил- и ди-*цикло*-гексилдитиофосфатный лиганды, соответствует преимущественно ромбическим тензорам хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ . Тогда как MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры ди-*изо*-пропил-, ди-*изо*-бутил- и ди-*втор*-бутилдитиофосфатных комплексов указывают на аксиально-симметричные тензоры хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  монодентатно координированных Dtrh групп. Для количественной характеристики структурных состояний фосфора в составе Dtrh лигандов с различными структурными функциями, из MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров были рассчитаны параметры анизотропии тензора хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ : анизотропия хим.сдвига -  $\delta_{\text{aniso}} = (\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$  и параметр асимметрии,  $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$ . (Значение  $\eta = 0$  соответствует аксиально-симметричному тензору хим.сдвига. Возрастание  $\eta$  в диапазоне 0–1 отражает рост вклада ромбической компоненты.) Обсуждается взаимосвязь между данными MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  и разрешенными молекулярными структурами дитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V).

Кристаллические комплексы VI–XI и соответствующие диалкилдитиокарбаматы натрия VIa–XIa были охарактеризованы по данным MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): **VI** – 66.7, 65.7 (1:1,  $-\text{OCH}_2-$ ); 25.3, 24.8 (1:1,  $-\text{CH}_2-$ ); 11.9, 10.0 (1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 149.4, 136.6, 134.9, 132.9, 131.6, 130.5, 129.5, 128.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ). **VIa** – 71.7, 68.9, 68.8 (2:1:1,  $-\text{OCH}_2-$ ); 25.0, 24.1 (1:1,  $-\text{CH}_2-$ ); 10.2, 9.9, 8.9 (1:2:1,  $-\text{CH}_3$ ). **VII** – 73.1, 71.2 (1:1,  $-\text{OCH}_2-$ ); 30.1, 29.5 (1:1,  $-\text{CH}=\text{}$ ); 20.6, 20.1, 19.6, 17.9 (1:1:1:1,  $-\text{CH}_3$ ); 138.4, 135.3, 133.1, 130.8, 130.1, 129.7 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ). **VIIa** – 75.1, 74.2, 73.5, 73.2, 72.9 ( $-\text{OCH}_2-$ ); 29.9, 29.8, 29.7 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 21.1, 21.0, 20.9, 20.8, 20.7, 20.6, 20.4, 20.3, 20.2, 20.1 ( $-\text{CH}_3$ ). **VIII** – 76.1, 74.4, 73.3

( $-\text{OCH}=\text{}$ ); 21.6, 19.0 ( $-\text{CH}_3$ ); 30.8 ( $-\text{CH}_2-$ ); 11.7, 10.5, 9.3 ( $-\text{CH}_3$ ); 137.6, 136.3, 134.3, 132.8, 131.4, 127.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ). **VIIIa** – 77.5 ( $-\text{OCH}=\text{}$ ); 22.0, 21.2 ( $-\text{CH}_3$ ); 31.7, 31.5, 31.1 ( $-\text{CH}_2-$ ); 12.0 ( $-\text{CH}_3$ ). **IX** – 74.8, 73.7 ( $-\text{OCH}=\text{}$ ); 35.5 ( $o\text{-CH}_2-$ ); 26.1 ( $m\text{-CH}_2-$ ); 25.1 ( $p\text{-CH}_2-$ ); 158.7, 141.0, 137.5, 135.4, 131.2, 130.0, 129.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ); **IXa** – 79.9, 78.8, 78.1, 77.1 (1:1:1:1,  $-\text{OCH}=\text{}$ ); 35.7, 35.2, 34.7, 33.9 ( $o\text{-CH}_2-$ ); 26.2 ( $m,p\text{-CH}_2-$ ). **X** – 70.7, 69.9, 69.8 ( $-\text{OCH}=\text{}$ ); 26.2, 25.3, 24.8, 24.2, 22.0 ( $-\text{CH}_3$ ); 137.9, 134.7, 134.0, 133.2, 130.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ). **XI** – 70.8, 69.9, 68.7, 68.2 ( $-\text{OCH}=\text{}$ ); 25.6, 25.1, 25.0, 23.0 (1 : 1 : 1 : 1,  $-\text{CH}_3$ ); 140.1, 138.3, 135.3, 133.0, 130.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ); 129.3 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). **Xa** – 73.0, 72.8, 70.5, 69.9 (1:1:1:1,  $-\text{OCH}=\text{}$ ), 27.0, 26.7, 26.3, 25.4, 25.0, 24.1 (1:1:2:6:2:4,  $-\text{CH}_3$ ).

В экспериментальных MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах кристаллических *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы (V) VI – XI присутствуют резонансные сигналы от алкильных заместителей, входящих в состав DtpH лигандов, а также от  $=\text{C}=\text{}$  и  $=\text{CH}-$  групп четырех ароматических колец  $\text{C}_6\text{H}_5-$  (рис. 5). Хим.сдвиги сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  групп  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{OCH}=\text{}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{}$  и  $-\text{CH}_3$  лежат в диапазоне 9.3 – 76.1 м.д. Сигналы менее экранированных структурных положений  $^{13}\text{C}$  в ароматических  $\text{C}_6\text{H}_5-$  группах лежат в диапазоне 127.9 – 158.7 м.д. На рис. 6 приведены полные MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры кристаллических комплексов VI и VII при двух частотах вращения образцов. В центре тяжести каждого из спектров присутствует единственный резонансный сигнал (с изотропным хим.сдвигом  $^{31}\text{P}$ ), что свидетельствует о структурной эквивалентности DtpH лигандов в составе каждого из комплексов тетрафенилсурьмы(V).

Анализ изотропных хим.сдвигов  $^{31}\text{P}$  разнолигандных комплексов сурьмы(V) VI и VII и кристаллических DtpH калия (табл. 1) позволяет в первом случае отметить более экранированные положения  $^{31}\text{P}$  (меньшие значения хим.сдвигов  $^{31}\text{P}$  в  $\delta$ -шкале). Таким образом, формирование ковалентной связи DtpH групп с сурьмой лежит в основе дополнительного

экранирования ядер фосфора. Несмотря на близкие значения  $\delta(^{31}\text{P})$  обсуждаемых комплексов сурьмы(V), форма их полных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров

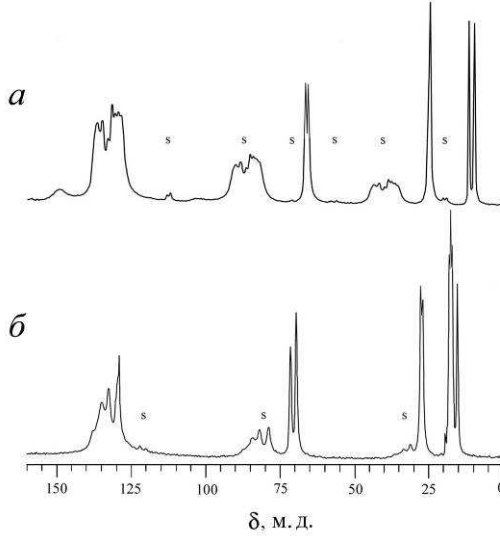


Рис 5. MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры кристаллических комплексов состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$ : а)  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; б)  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ .

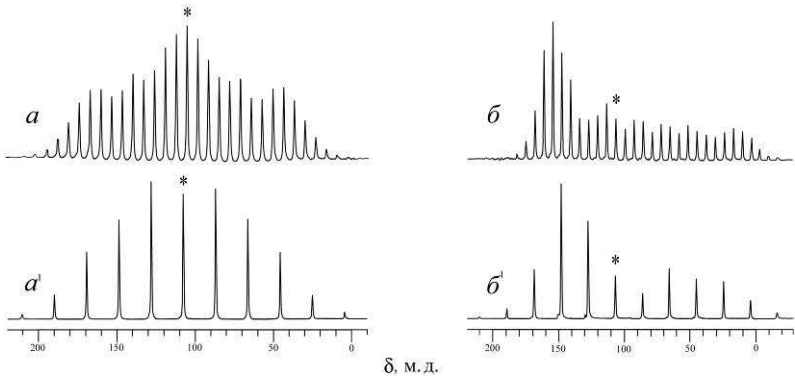


Рис. 6. Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов общего состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$ : а, а')  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ; б, б')  $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$ . Частоты вращения образцов: а, б) 1000 Гц и а', б') 3000 Гц.



ров (рис. 6) абсолютно различна и отражает преимущественно ромбический -  $\eta = 0.98$  (VI) и аксиально-симметричный -  $\eta = 0.12$  (VII) характер тензоров хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ . MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектральное исследование [1] кристаллических *O, O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов цинка, никеля(II), кадмия и свинца(II) позволяют сделать вывод, что именно способ координации Dtrp групп в комплексах определяет тип тензора хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ . Для проверки структурных выводов, сделанных на основе данных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$ , молекулярные структуры  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$ ) были разрешены по данным прямого структурного метода РСА. Внутренняя сфера комплекса VII,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$  включает 4 фенильных группы и S-монодентатно координированный *O, O'*-ди-*изо*-бутилдитиофосфатный лиганд (рис. 7):

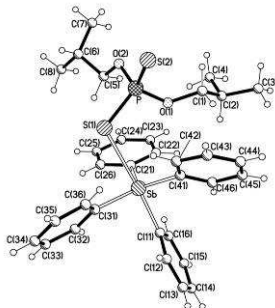


Рис. 7. Молекулярная структура  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$ .

По совокупности они образуют искаженное тригонально-бипирамидальное (ТБП) окружение комплексообразователя с КЧ сурьмы равным 5. Три фенильные группы, образующие наиболее прочные связи с металлом:  $\text{Sb}-\text{C}(21, 31, 41)$  (2.104 – 2.115 Å), входят в состав экваториальной плоскости ТБП. Тогда как четвертая, менее прочно связанная  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группа  $\text{Sb}-\text{C}(11)$  2.147 Å, и дибутилдитиофосфатный лиганд  $\text{Sb}-\text{S}(1)$  2.9092 Å занимают аксиальные положения. В искаженном ТБП полиэдре сурьма выходит из экваториальной плоскости (образованной тремя ато-

мами серы) на  $0.2706 \text{ \AA}$  в направлении аксиально координированного атома углерода C(11). Аксиальный угол C(11)-Sb-S(1) составляет  $176.23^\circ$ , что довольно близко к значению соответствующего угла идеальной тригональной бипирамиды –  $180^\circ$ . Однако, наблюдаемое отклонение обсуждаемого угла от  $180^\circ$  указывает на вклад тетрагонально-пирамидальной (ТП) составляющей в геометрию полиэдра сурьмы  $[\text{SbC}_4\text{S}]$ . Для количественной характеристики геометрии полиэдра был использован параметр  $\tau$ , задаваемый как  $(\alpha - \beta)/60$  (в нашем случае  $\alpha$  и  $\beta$  – два наибольших угла LSbL,  $\alpha > \beta$ ). В идеальной ТП ( $C_{4v}$ ),  $\tau = 0$ , так как  $\alpha = \beta$ . В правильной ТБП ( $C_{3v}$ ) аксиальный угол ( $\alpha$ ) LSbL равен  $180^\circ$ , тогда как экваториальный ( $\beta$ ) составляет  $120^\circ$ , определяя значение  $\tau = 1$ . Все множество полиэдров с вкладами от 100% ТБП до 100% ТП может быть охарактеризовано значениям  $\tau$  в диапазоне от 1 до 0. В молекуле VII,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$  два наибольших угла LSbL: C(11)-Sb-S(1) и C(21)-Sb-C(41) равны  $176.23^\circ$  и  $121.90^\circ$ , соответственно. Значения этих углов определяют  $\tau = 0.9055$ , что свидетельствует о формировании сурьмой ТБП полиэдра, искаженного в направлении ТП (вклад ТП компоненты относительно невелик и составляет лишь 9.45%).

В соединении VI,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}]$  (рис. 8) сурьма образует связи с атомами углерода 4 фенильных групп и обоими атомами серы Dtrp лиганда, определяя шестерную координацию сурьмы и искаженно октаэдрическую молекулярную структуру. Таким образом, в противоположность комплексу VII, *O,O'*-дипропилдитиофосфатный лиганд в молекуле VI проявляет бидентатный способ координации. В состав экваториальной плоскости искаженного октаэдра, наряду с металлом, входят три наиболее прочно связанные  $\text{C}_6\text{H}_5$ - группы: Sb–C(11, 21, 41) (2.123 – 2.128  $\text{ \AA}$ ) и относительно слабо связанный атом серы Sb-S(2) 3.5571  $\text{ \AA}$ . Четвертая, менее прочно связанная фенильная группа Sb–C(31) 2.149  $\text{ \AA}$  и второй атом серы Sb-S(1)

Таблица 1 – Данные MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  для  $O, O'$ -диалкилдитиофосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V) VI – XI

СОЕДИНЕНИЕ	$^{31}\text{P}$		
	$\delta_{\text{iso}}$ , М.Д.	$\delta_{\text{aniso}}$ , М.Д.*	$\eta^*$
VI. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}]$	107.6	$-84.1 \pm 0.4$	$0.98 \pm 0.01$
VII. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$	106.8	$-117.0 \pm 0.7$	$0.12 \pm 0.03$
VIII. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$	105.5	$-107.3 \pm 0.9$	$0.38 \pm 0.02$
IX. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\}]$	99.2	$80.5 \pm 0.2$	$0.65 \pm 0.01$
X. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]$	101.4 99.2	$-105.5 \pm 0.3$ $-101.7 \pm 0.7$	$0.20 \pm 0.01$ $0.37 \pm 0.01$
XI. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]$ $\cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$	103.4	$-120.2 \pm 0.4$	$0.16 \pm 0.01$
VIa. $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}$ [1]	114.7 114.5 (1:1)	$-106 \pm 3$ $-109 \pm 4$	$0.1 \pm 0.1$ $0.23 \pm 0.14$
VIIa. $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}$ [1]	110.9	$-123.0 \pm 2.0$	$0.0 \pm 0.1$
VIIIa. $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}$ [1]	114.8 113.8 (1:1)	$-112.4 \pm 1.7$ $-114.0 \pm 1.0$	$0.33 \pm 0.04$ $0.28 \pm 0.03$
IXa. $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\}$ [1]	109.3 105.0 (1:1)	$-110.6 \pm 1.5$ $-109.1 \pm 1.7$	$0.14 \pm 0.10$ $0.21 \pm 0.06$
Xa. $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}$ [1]	111.7 103.8 (1:1)	$-104.7 \pm 1.3$ $-116.7 \pm 1.1$	$0.32 \pm 0.03$ $0.07 \pm 0.07$

$$* \delta_{\text{aniso}} = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}; \eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}).$$

3.0060 Å занимают аксиальные положения. Атомы S(1) и C(31) образуют с металлом угол S-Sb-C 172.27°, что заметно отклоняется от 180° (значение аксиального угла в правильном октаэдре):

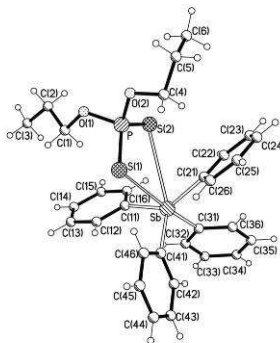


Рис. 8. Молекулярная структура  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}]$ .

Бидентатный способ координации  $O, O'$ -дипропилдитиофосфатного лиганда ведет к образованию четырехчленного хелатного металлцикла  $[\text{SbS}_2\text{P}]$ . Цикл характеризуется практически плоскостной геометрией, что подтверждается значениями торсионных углов P-S-Sb и S-Sb-P-S близкими к 180° (178.2° и 178.3°, соответственно). Dtpf группа проявляет выражено анизобидентатную координацию: один из атомов серы образует более прочную связь – S(1)-Sb 3.0060 Å, тогда как второй относительно слабо связан комплексообразователем – S(2)-Sb 3.5571 Å.

Таким образом, принципиально различные способы координации  $O, O'$ -дипропилдитиофосфатного и  $O, O'$ -ди-*изо*-бутилдитиофосфатного лигандов (то есть,  $S, S'$ -бидентатно хелатный и  $S$ -монодентатный, соответственно) лежат в основе всех главных структурных различий между химически родственными комплексами VI и VII,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$ .

MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры комплексов VIII и IX (рис. 9) соотносятся также как и обсуждавшиеся выше спектры VI и VII:

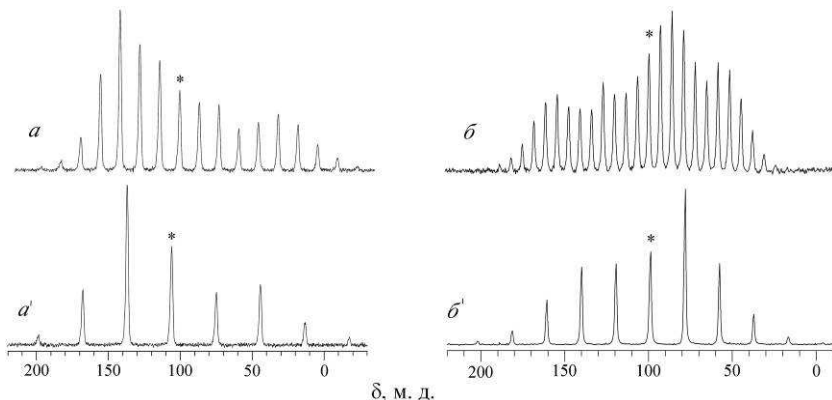


Рис. 9. Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов общего состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$ : а, а')  $\text{R} = s\text{-C}_4\text{H}_9$ , б, б')  $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ .  
Частоты вращения образцов: а) 2000, а') 4500, б) 1000, б') 3000 Гц.

Так для VIII (рис. 9 а, а') MAS спектры ближе к случаю аксиальной симметрии ( $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$ ), тогда как для IX (рис. 9 б, б') они отражают преимущественно ромбический характер тензора хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{zz} > \delta_{yy} > \delta_{xx}$ ). Отмеченные признаки и параметры анизотропии хим.сдвигов  $^{31}\text{P}$ , рассчитанные для соединений VIII и IX, (табл. 1) позволяют предположить для этих комплексов (аналогично VII и VI) *S*-монодентатную и *S,S'*-бидентатную координацию Dtpf лигандов с образованием тригонально-бипирамиданой и октаэдрической молекулярных структур.

Для проверки этих выводов строение  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$  (VIII) было установлено по данным PCA. (Монокристаллы IX пригодные для PCA получить не удалось.) В структуре VIII (рис. 10) сурьма координирует 4 циклические группы  $\text{C}_6\text{H}_5$ - и *S*-монодентатный *O,O'*-ди-втор-бутилдитиофосфатный лиганд (при значении угла SPS 118.23°):

Полиэдр сурьмы  $[\text{SbC}_4\text{S}]$  может быть аппроксимирован искаженной ТБП, в экваториальной плоскости которой металл образует три наиболее прочные связи с циклическими группами  $\text{C}_6\text{H}_5$ -:  $\text{Sb}-\text{C}(21) 2.096 \text{ \AA}$ ,

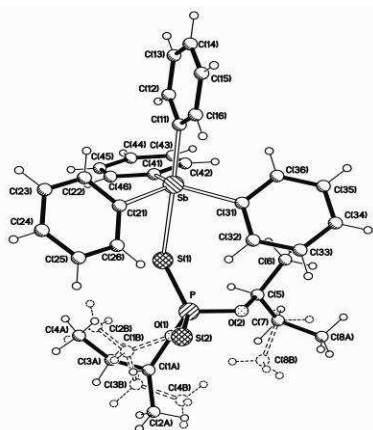


Рис. 10. Молекулярная структура  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}]$ .

$\text{Sb}-\text{C}(31)$  2.101 Å и  $\text{Sb}-\text{C}(41)$  2.101 Å. Аксиальные положения занимают менее прочно связанный фрагмент  $\text{C}_6\text{H}_5-$  и S-монодентатно координированная Dtpg группа:  $\text{Sb}-\text{C}(11)$  2.134 Å и  $\text{Sb}-\text{S}(1)$  3.0833 Å. Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости отклоняются от  $120^\circ$ :  $\text{C}(21)\text{SbC}(31)$   $117.49^\circ$ ,  $\text{C}(21)\text{SbC}(41)$   $115.36^\circ$ ,  $\text{C}(31)\text{SbC}(41)$   $119.52^\circ$ , так же как и аксиальный угол от  $180^\circ$ :  $\text{S}(1)\text{SbC}(11)$   $169.34^\circ$ . Значения этих углов были использованы для расчета параметра  $\tau = (\alpha - \beta)/60$ , который характеризует геометрию полиэдра сурьмы количественно. Поскольку для комплекса VIII угол  $\alpha - \text{C}(11)\text{SbS}(1)$  равен  $169.54^\circ$ , а  $\beta - \text{C}(31)\text{SbC}(41)$   $119.51^\circ$ ,  $\tau = 0.834$ . Это соответствует преимущественному вкладу ТБП-составляющей в геометрию полиэдра сурьмы с примесью 16.6% ТП.

Длина связей P–S существенно различается: 1.991 Å – P–S(1) и 1.946 Å – P–S(2). Одна из них близка к идеальному значению двойной связи (1.94 Å), тогда как вторая занимает промежуточное положение между двойной и ординарной (2.14 Å). Для структурно разупорядоченных атомов C(1)–C(4) и C(8) характерны высокие тепловые параметры, что связано с присутствием в составе лиганда двух хиральных центров (асим-

метрические атомы углерода –ОСН– групп). Исходный лиганд не является стереоспецифическим и представляет собой, в соответствии с нормальным статистическим распределением *l*- и *d*- групп, смесь трех оптических изомеров: *ld* (50 %), *ll* (25 %) и *dd* (25 %). Следовательно, комплекс I также существует в трех изомерных формах. Одновременное присутствие этих близких в структурном отношении форм и является причиной отмеченного эффекта, а также наблюдаемого уширения сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  в экспериментальных MAS ЯМР спектрах (рис. 9 а, а').

Взаимодействие тетрафенилсурьмы(V) с ди-*изо*-пропилдитиофосфатным лигандом позволяет, наряду с комплексом X,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]$ , получить и его сольватированную форму  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  (XI). В ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре присутствует дополнительный резонансный сигнал ( $\delta = 129.3$  м.д.) =СН– групп сольватных молекул бензола. В центре тяжести MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектра XI (рис. 11а, а') отмечаются три резонансных сигнала, характеризующихся изотропными хим. сдвигами (табл. 1). Важно отметить примерно одинаковую форму и направленность полных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров трех обсуждаемых структурных состояний Dtpf лигандов, тензоры хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  которых близки к аксиально-симметричным (для случая  $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$ ), отражая одинаковый (как и для комплексов VII и VIII), S-монодентатный способ их координации. При установлении их природы важно отметить, что проведение MAS ЯМР экспериментов обычно сопровождается частичной десорбцией слабо связанных внешнесферных сольватных молекул за счет разогрева образца и накоплением несольватированных форм соединений. Для проверки этого предположения был исследован образец X (осажденный из водной фазы), спектр MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  которого (рис. 11б, б') отражает присутствие двух резонансных сигналов – с меньшими хим. сдвигами. Отсюда ясно, что собственно сольватированной форме XI отвечает сигнал с

$\delta = 103.4$  м.д., тогда как два другие ( $\delta = 101.4$  и  $99.2$  м. д.) обусловлены несольватированной формой (или формами). Выполненными расчетами установлено, что  $\delta_{\text{aniso}}$  всех трех резонансных сигналов имеют отрицательный знак, а значения  $\eta$  лежат в диапазоне  $0.16\text{--}0.37$  (табл. 1), что отвечает представлению о S-монодентатной координации Dtpf лигандов в комплексах X и XI. Для проверки этого заключения структура сольватированной формы XI была разрешена по данным РСА.

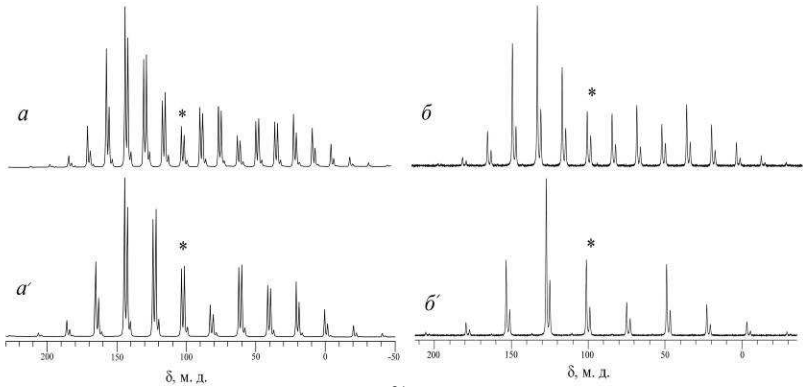


Рис. 11. Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов состава:

$[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  (а, а') и  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]$  (б, б'). Частоты вращения: а) 2000, а') 3000, б) 2300, б') 3800 Гц.

В сольватированной форме XI,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}]\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  металл присоединяет четыре фенильных цикла и ди-*изо*-пропилдитио-фосфатный лиганд через один из атомов серы (рис. 12). Таким образом, как и ожидалось из данных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$ , для Dtpf группы установлена монодентатная координация (значение угла SPS  $117.95^\circ$ ). Для сольватной молекулы бензола, находящейся во внешней сфере, характерно Альтернирование связей С–С: 1.345, 1.382 и 1.389 Å. Полиэдр сурьмы  $[\text{SbC}_4\text{S}]$  может быть аппроксимирован искаженной ТБП, в экваториальной плоскости которой металл образует три наиболее прочные связи с циклическими группами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}$ : Sb–C(21) 2.1158 Å, Sb–C(31) 2.1148 Å и



Sb–C(41) 2.1059 Å. Аксиальные положения занимают слабо связанный фрагмент C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>–</sup> и S-монодентатно координированная Dtrp группа: Sb–C(11) 2.147 Å и Sb–S(1) 2.9488 Å. Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости ТБП отклоняются от 120°: C(21)SbC(31) 125.66°, C(21)SbC(41) 115.90°, C(31)SbC(41) 113.34°, так же как и аксиальный угол от 180°: S(1)SbC(11) 176.38°. Рассчитанный параметр τ = 0.854, что соответствует 85.4% вкладу ТБП в геометрию полиэдра сурьмы с примесью 14.6% ТП-составляющей. Атом фосфора находится в тетраэдрическом окружении атомов серы и кислорода [S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Длина связей P–S существенно различна: 1.9503 Å – P–S(2) и 2.0041 Å – P–S(1). Первая близка к идеальной двойной связи P=S (1.94 Å), тогда как вторая промежуточна между двойной и ординарной (2.14 Å) связями фосфор–сера.

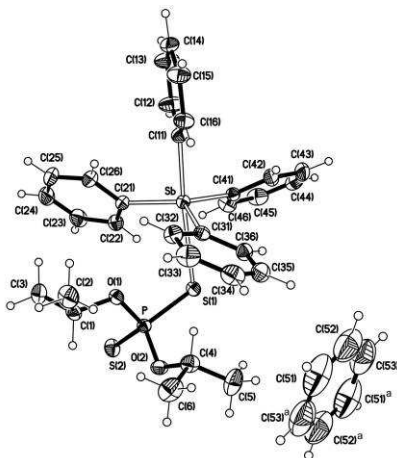


Рис. 12. Молекулярная структура [Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>{S<sub>2</sub>P(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>}]·½C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Таким образом, на примере комплексов VI–XI была установлена принципиальная возможность как S-монодентатной, так и S,S'-бидентатной координации ионных Dtrp реагентов-сборителей в комплексах тетрафенилсурьмы(V).

Значения длин связей Sb–S в диалкилдитиофосфатных комплексах

тетрафенилсурьмы(V) VI (2.9092 Å), VII (3.0833 Å) и XI (2.9488 Å) довольно близки. Более прочные связи Sb–S (2.717–2.854 Å) характерны для диалкилдитиокарбаматных комплексов тетрафенилсурьмы(V). Вероятно, именно это обстоятельство лежит в основе принципиально различного способа координации DtpH (преимущественно S-монодентатный) и Dtc групп (S,S'-бидентатно-хелатный).

### **Основные выводы**

1. Синтезированы и по данным MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопии детально охарактеризованы комплексы тетрафенилсурьмы и тетратолилсурьмы с *N,N*-диалкиламещенными дитиокарбаматными лигандами общего состава  $[\text{Sb}(\text{Ar})_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ , где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$  (соединение I),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (II),  $\text{C}_3\text{H}_7$  (III),  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$  (IV); *p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  (V).

2. Все полученные комплексы имеют октаэдрическое строение с S,S'-бидентатной координацией дитиокарбаматных лигандов в экваториальной плоскости.

3. Комплекс состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}]$  существует в двух молекулярных формах, соотносящихся как конформационные изомеры. На основе представлений о различном вкладе двоевязанности в формально ординарную связь  $=\text{N-C(S)S-}$  проведено отнесение резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных структурах конформеров  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}]$ .

4. Препаративно выделены и по данным MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектроскопии охарактеризованы новые кристаллические *O, O'*-диалкилдитиофосфатные комплексы тетрафенилсурьмы(V) общего состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  (VI -  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ , VII -  $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$ , VIII -  $\text{R} = s\text{-C}_4\text{H}_9$ , IX -  $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ , X -  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ), а также сольватированная форма XI -  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ .

5. По данным PCA в структуре комплексов VI – XI установлены принципиально различные способы координации *O, O'*-дипропилдитио-

фосфатного и *O,O'*-ди-*изо*-бутил-, *O,O'*-ди-*втор*-бутил-, *O,O'*-ди-*изо*-пропилдитиофосфатных лигандов к комплексообразователю: *S,S'*-бидентатный и *S*-моодентатный, соответственно. Выявленное отличие в координации лигандов обусловило формирование искаженно-октаэдрических – для  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ , *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), и тригонально-бипирамидальных молекулярных структур – для  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  ( $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$ , *s*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) и  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ .

6. Полные MAS ЯМР спектры  $^{31}\text{P}$  были использованы для построения диаграмм  $\chi^2$ -статистики и расчета параметров анизотропии хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  ( $\eta$  и  $\delta_{\text{aniso}}$ ). Установлено, что тензоры хим.сдвига *S,S'*-бидентатно координированных *O,O'*-дипропил- и *O,O'*-ди-*цикло*-гексилдитиофосфатных лигандов в структуре характеризуются симметрией близкой к ромбической: VI –  $\eta = 0.98$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = -84.1$  м.д. и IX –  $\eta = 0.65$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = 80.5$  м.д. Тогда как для *S*-моодентатных *O,O'*-ди-*изо*-бутил-, *O,O'*-ди-*втор*-бутил- и *O,O'*-ди-*изо*-пропилдитиофосфатных лигандов тензоры хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  преимущественно аксиально-симметричные (для случая  $\delta_{xx}, \delta_{yy} > \delta_{zz}$ ):  $\eta = 0.12 - 0.38$ ,  $\delta_{\text{aniso}} = -101.7 - (-120.2)$  м.д.

#### Список статей по теме диссертации

1. Иванов А.В., Пакусина А.П., Иванов М.А., Шарутин В.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н, Гребнер Г., Форшлинг В. Синтез, структурное и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с *N,N*-диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление конформационной изомерии // *Докл. Акад. наук.* – 2005. – Т. 401, № 5. – С. 643-647.

2. Шарутин В.В., Иванов М.А., Герасименко А.В., Иванов А.В., Пакусина А.П., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Гребнер Г. Синтез, структурное и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектральное исследование строения комплексов тетрафенил- и тетратолилсурьмы с *N,N*-диалкилдитиокарбамат-

ными лигандами // *Коорд. химия.* – 2006. – Т. 32, № 6. – С. 403-412.

3. Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Sharutin V.V., Ivanov A.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Forsling W. Preparation and structural organization of heteroleptic tetraphenylantimony(V) complexes comprising unidentately and bidentately coordinated O,O –dialkyldithiophosphate groups: Multinuclear ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360, № 9. – PP. 2897-2904.

4. Иванов М.А., Шарутин В.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез, структура и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) O,O'-диалкилдифосфатных комплексов тетрафенилсурьмы(V),  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  (R = *s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) // *Коорд. химия.* – 2008. – Т. 34, № 7. – С. 533-542.

#### Литературные ссылки

1. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Forsling W. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 7. – P. 2218-2230.