

На правах рукописи

РОДИОНОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
О,О'-ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КАДМИЯ**

02.00.01 - неорганическая химия



АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Владивосток - 2005

Работа выполнена в Благовещенском государственном педагогическом университете.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
Иванов Александр Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
Земнухова Людмила Алексеевна

доктор химических наук,
профессор
Захаров Алексей Васильевич

Ведущая организация: Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
СО РАН.

Защита состоится «10» февраля 2005 года в И) часов на заседании
Регионального диссертационного совета Д 005.001.01 в
Дальневосточном отделении 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 «12» декабря 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.С. Блищенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производные дитиокислот фосфора(V) находят применение в различных областях практической деятельности. Прежде всего, они широко используются в качестве селективных реагентов собирателей в практике флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов. Натриевые соли ряда O,O'-диалкилдитиофосфорных кислот являются главными компонентами ряда коммерческих «Аэрофлотов», используемых в промышленности. В аналитической химии диалкилдитиофосфаты применяются для обнаружения и количественного определения переходных и постпереходных металлов, а в химической технологии - для концентрирования и разделения элементов. Координационные соединения переходных металлов с дитиофосфатными лигандами проявляют антибактериальную активность, используются в качестве пестицидов, антиоксидантов и ингибиторов коррозии. Диалкил- и диарилдитиофосфатные комплексы используются в качестве технологических добавок при вулканизации каучуков и присадок к смазочным маслам, существенно снижающих износ в парах трения. Диалкилдитиофосфатные комплексы используются в качестве технологических предшественников пленочных сульфидов переходных металлов - полупроводниковых материалов для электронной промышленности. Поэтому синтез диалкилдитиофосфатных комплексов переходных металлов, исследование их строения и физико-химических свойств является одним из актуальных направлений современной координационной химии.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования использовались: рентгеноструктурный анализ, ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных [$^{63}\text{Cu} - 99.3(1)$ и $^{65}\text{Cu} - 99.2(1)$ ат.%%] комплексов меди(II) и ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе на ядрах. ^{13}C , ^{31}P и ^{113}Cd (при естественном содержании нуклидов), элементный анализ. Компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР проводилось во втором приближении теории возмущений с

использованием программы WIN-EPR SimFonia, версия 1.2 (программный продукт компании «Bruker»).

Цель работы состояла в синтезе, установлении структурной организации, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектральных свойств кристаллических комплексов никеля(II), меди(II) и кадмия с O,O'-диалкиламмонийными производными дитиофосфорных кислот. Для решения поставленной в диссертационной работе задачи необходимо было:

- синтезировать гомологические ряды комплексов меди(II), никеля(II) и кадмия (включающие изотопно-замещенные и изомерные формы) с O,O'-диалкиламмонийными производными дитиофосфорной кислоты;
- исследовать структурную организацию и спектральные свойства диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II), никеля(II) и кадмия(II) по данным ЭПР, мультядерной (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) MAS ЯМР спектроскопии и РСА;
- провести моделирование экспериментальных спектров ЭПР изотопно-замещенных дитиофосфатных комплексов меди(II) во втором приближении теории возмущений;
- провести сравнительный анализ параметров анизотропии хим сдвига ^{31}P ($\delta_{\text{анизо}}$ и η) для бидентатно-терминальных и бидентатно-мостиковых дитиофосфатных лигандов;
- провести отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах дитиофосфатных комплексов.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- установлено, что кристаллический *бис*-(O,O'-дипропилдитиофосфато-S,S')никель(II) одновременно существует в форме двух изомерных centrosymmetric молекул, а *бис*-(O,O'-ди-изо-бутилдитиофосфато-S,S')никель(II) образует две кристаллические модификации: одна из которых

характеризуется неэквивалентностью дитиофосфатных групп, тогда как для второй отмечается структурная равноценность лигандов;

- диалкилдитиофосфатные комплексы кадмия состава $[Cd\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$ ($R = C_3H_7, C_4H_9, i-C_4H_9$) характеризуются структурами типа бесконечных полимерных цепей, в которых отмечается уникальное альтернирование конформационно различающихся («седло»-«кресло») восьмичленных металлоциклов $[Cd_2S_4P_2]$. Циклы различной конфигурации образованы при участии пар структурно-неэквивалентных мостиковых лигандов;

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

- для изотопно-замещенных дитиофосфатных комплексов меди(II), структурно стабилизированных в матрице соединений никеля(II), установлено преимущественно плоско-квадратное строение хромофоров $[CuS_4]$; некоторое искажение геометрии обнаружено в комплексах, включающих дитиофосфатные лиганды с объемными алкильными заместителями.

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

- получены гомологические ряды изотопно-замещенных диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II), $[^{63/65}Cu\{S_2P(OR)_2\}_2]$ ($R = C_2H_5, C_3H_7, i-C_4H_7, i-C_4H_9, s-C_4H_9, i-C_5H_{11}, c-C_6H_{11}$), охарактеризованных по данным ЭПР (включая моделирование экспериментальных спектров во втором приближении теории возмущений). Для структурной стабилизации диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II) была использована матрица соответствующих соединений никеля(II);

- синтезированы и по данным независимых методов (ЯМР ^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd и РСА) детально охарактеризованы гомологические ряды O, O'-диалкилдитиофосфатных комплексов никеля(II), $[Ni\{S_2P(OR)_2\}_2]$ и кадмия,

[Cd{S₂P(OR)₂}₂]_n:

- для комплекса состава [Ni{S₂P(O-*i*-C₄H₉)₂}₂] получены две кристаллические модификации, для которых определены температурные области устойчивости;

- обнаружены полиядерные комплексы кадмия нового типа структуры, для которого характерно уникальное чередование конформационно различающихся («седло»-«кресло») восьмичленных металлоциклов [Cd₂S₄P₂] по длине полимерных цепей;

- параметры ($\delta_{\text{анис}}$ и η), характеризующие анизотропию хим.сдвига ³¹P количественно, могут быть использованы для идентификации структурных функций дитиофосфатных лигандов;

- предложен концептуальный подход отнесения резонансных сигналов ЯМР ³¹P дитиофосфатных групп к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах кристаллических комплексов никеля(II) и кадмия;

- данные PCA для структур пяти новых веществ: α -[Ni{S₂P(O-*i*-C₄H₉)₂}₂], [Ni{S₂P(OC₃H₇)₂}₂], [Cd{S₂P(OC₃H₇)₂}₂]_n, [Cd{S₂P(OC₄H₉)₂}₂]_n, [Cd{S₂P(O-*i*-C₄H₉)₂}₂] включены в базу данных Кембриджского университета.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Благовещенского государственного педагогического университета и поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (грант E02-5.0-150 по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук, 2003-2004 гг.).

На защиту выносятся:

- синтез и структурная организация диалкилдитиофосфатных комплексов никеля(II), кадмия и меди(II) моно-, би- и полиядерного строения;

- результаты ЭПР и MAS ЯМР (¹³C, ³¹P, ¹¹³Cd) спектральных исследований гомологических рядов полученных соединений;

- отнесение резонансных сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001 г. Тезисы докладов, С. 47-48); докладывались на I Амурской межрегиональной научно-практической конференции (Благовещенск, 19-21 ноября 2001 г. Материалы конференции, С. 38-40), 52-ой (Благовещенск, 25 апреля 2002 г.) и 53-ей научно-практических конференциях преподавателей и студентов БГПУ (Благовещенск, 24 апреля 2003 г. Материалы конференции. Ч. 3. С. 122-128).

Личный вклад автора и публикации. Диссертация выполнена под научным руководством д.х.н. А.В. Иванова, которому принадлежит постановка цели и задач исследования. Личный вклад автора заключается в синтезе комплексных соединений; исследовании их строения и спектральных свойств методами ЭПР и ЯМР спектроскопии (большинство измерений MAS ЯМР было выполнено автором в Университете технологий г. Лулео (Швеция) в июне-сентябре 2002 г.); моделировании экспериментальных спектров ЭПР; получении монокристаллов для РСА; в обработке и интерпретации полученных данных. Экспериментальная часть исследования выполнена при участии к.х.н. А.В. Герасименко и д-ра Д. Бострёма (РСА), д-ра О.Н. Анцуткина, д-ра А.-К. Ларссон, проф. В. Форшлинга и проф. Ёина Егао (ЯМР).

Основное содержание работы отражено в 6 публикациях, в том числе в 3 статьях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы, включающего 89 источников; изложена на 133 страницах, содержит 11 таблиц в тексте, 10 таблиц в приложении и 31 рисунок.

Содержание работы

В первой главе проведен анализ периодической научной литературы по

вопросам исследования строения и свойств O,O'-диалкилзамещенных производных дитиоокислот фосфора(V), включая комплексы переходных металлов. По результатам литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методики получения координационных соединений, приведены используемые реагенты, а также изложены методики рентгеноструктурных, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектральных измерений.

Третья глава посвящена изучению структурной организации комплексов никеля(II) и меди(II) с восемью O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и РСА.

Поскольку DtpH комплексы меди(II) в индивидуальном состоянии не существуют, при их получении использовался прием искусственной стабилизации в матрице соответствующих соединений никеля(II). Спектры ЭПР магнитноразбавленных никелем(II) изотопно-замещенных DtpH комплексов меди(II), $[\text{}^{63/65}\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ соответствуют или близки случаю аксиальной симметрии (рис. 1, табл. 1). Каждая из ориентации анизотропных спектров ЭПР характеризуется наличием квартета компонент сверхтонкой структуры (СТС) от ядра меди ^{63}Cu или ^{65}Cu , а также пика дополнительного поглощения (ДП) в высокопольной области. Все компоненты СТС и пик ДП, кроме того, дополнительно разрешаются на триплет (1:2:1) дополнительной СТС от атомов фосфора ^{31}P двух структурно эквивалентных дитиофосфатных лигандов. В ряде случаев компьютерное моделирование экспериментальных спектров показало существование некоторой анизотропии g- и A-тензоров в плоскости xy (рис. 1, табл. 1). Моделировались как первые, так и третьи производные экспериментальных спектров.

Известно, что DtpH комплексы никеля(II) характеризуется плоскоквадратным строением хелатного узла $[\text{NiS}_4]$. Поэтому для комплексов меди(II) в решетке никеля ожидаемыми представляются экстремальные зна-

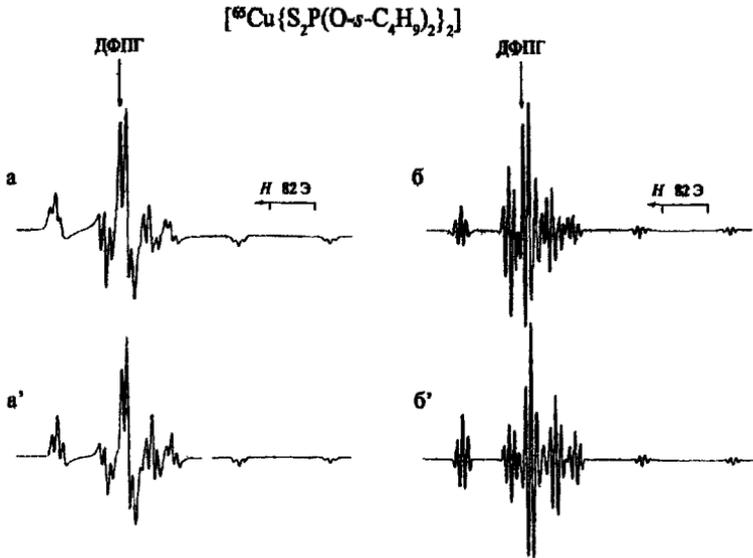


Рис. 1. Спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса меди(II)-экспериментальные (а, б); теоретически построенные (а', б'); первые производные (а, а'); третьи производные (б, б').

Таблица 1. Параметры ЭПР магнитноразбавленных никелем(II) изотопно-замещенных комплексов меди общего состава $[^{63/65}\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$

КОМПЛЕКС	g_{\perp}	$*A_{\perp}^{\text{Cu}}$	A_{\perp}^{P}	g_{\parallel}	$*A_{\parallel}^{\text{Cu}}$	A_{\parallel}^{P}
I. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	2.083	164/175	9.5	2.025	37/40	9.2
II. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$	2.089	150/161	9.1	2.027	36/39	9.3
III. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$	2.082	165/176	9.6	2.024	39/42	9.4
IV. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	2.094	150/161	9.5	2.027 2.031	33/35 35/38	9.4 9.4
V. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	2.089	152/163	9.3	2.026	37/40	9.2
VI. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\}_2]$	2.090	149/160	9.5	2.027	37/40	9.7
VII. $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$	2.087	154/165	9.5	2.026	36/39	9.3

* Значение констант СТС даны для ядер ^{63}Cu / ^{65}Cu .

чения g_{\parallel} (min) и $A_{\parallel}^{\text{Cu}}$ (max). Анализ экспериментальных данных позволяет к такому отнести комплексы (со значениями $g_{\parallel} = 2.083$ и $A_{\parallel}^{\text{Cu}} = 164/175$ Э) с лигандами, включающими алкильные заместители с 2 и 3 атомами углерода. Комплексы с более объемными лигандами ($\text{C}_4 - \text{C}_6$) отличают большие значения g_{\parallel} (2.089 ÷ 2.094) и меньшие $A_{\parallel}^{\text{Cu}}$ (154/165 ÷ 149/160 Э). Проявление трехосной анизотропии параметров ЭПР, а также антибатное изменение значений g_{\parallel} и $A_{\parallel}^{\text{Cu}}$ при переходе от соединений I и III к IV ÷ VII свидетельствует об отклонении в последних комплексах геометрии хромофора $[\text{CuS}_4]$ от плоско-квадратной. Эффекты искажения, вероятно, обусловлены стерическим влиянием объемных алкоксильных заместителей при атоме фосфора.

Все полученные комплексы никеля(II), также как и использованные при их получении DtpH калия и натрия, были охарактеризованы по данным твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии:

VIII. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_2]$: (1:1) – 65.0 (-OCH₂-), 17.6 м.д. (-CH₃).

IX. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$: (1:1:1) – 70.9, 70.8, 70.5 (2:1:1, -OCH₂-), 24.1, 23.8 (1:1, -CH₂-), 12.1, 11.7, 11.5, 11.4 м.д. (1:1:1:1, -CH₃).

X. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$: (1:2) – 73.9, 73.7 (1:1, -OCH=), 26.7, 25.9, 25.8, 25.1 м.д. (1:1:1:1, -CH₃).

XI. α - $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$: (1:1:2) – 74.2, 73.8 (1:3, -OCH₂-), 29.6, 29.4, 28.7 (5:1:2, -CH=), 20.6, 20.3, 19.8, 19.7 м.д. (2:5:4:5, -CH₃).

XI. β - $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$: (1:1:2) – 74.7, 74.5 (1:1, -OCH₂-), 29.3, 29.2 (1:1, -CH=), 21.0, 20.5, 20.4, 20.2, 20.1, 19.9, 19.8 м.д. (2:1:1:1:1:1, -CH₃).

XII. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$: (1:1:1:1) – 78.1 (-OCH-), 32.8, 31.3 (1:1, -CH₂-), 24.5, 23.2 (1:1, -CH₃), 12.7, 11.5 м.д. (1:1, -CH₃).

XIII. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\}_2]$: (1:1:1:2) – 66.9 (-OCH₂-), 39.1 (-CH₂-), 24.6 (-CH=), 23.0 м.д. (-CH₃).

XIV. $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$: (1:1:1:1:1:1) – 75.8 (-OCH=), 33.1, 32.3 (1:1, *o*-CH₂-), 26.1 (*p*-CH₂-), 21.4, 21.0 м.д. (1:1, *m*-CH₂-).

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений VIII - XIV присутствуют резонансные сигналы от атомов углерода в составе $-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}-$ групп и периферической части лигандов. Большинство комплексов характеризуется единственным сигналом ЯМР ^{13}C алкоксильных групп (рис. 2), что отражает высокую степень симметричности обсуждаемых молекул. Исключение составляют комплексы состава $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$) с более сложной структурой соответствующих резонансных сигналов ^{13}C (рис. 2), что свидетельствует о структурной неэквивалентности $-\text{OCH}_2-$ и $-\text{OCH}-$ групп. В спектрах ЯМР ^{31}P (рис. 2) прослеживается определенное соответствие спектрам ^{13}C . Так, большинство Dtrp комплексов обнаруживает синглетные сигналы ЯМР ^{31}P , которые отражают структурную эквивалентность лигандов.

Спектр ЯМР ^{31}P $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ характеризуется присутствием дублета (1:1) резонансных сигналов (рис. 2, табл. 2). Качественно обсуждаемая спектральная картина может быть объяснена как внутри- (а), так и межмолекулярной (б) неэквивалентностью лигандов [1].

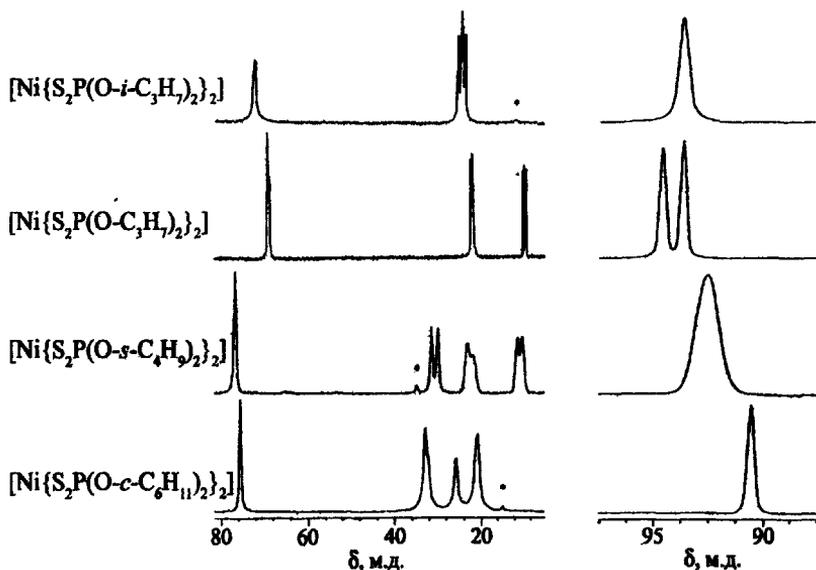


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{31}P поликристаллических комплексов никеля(II).

Таблица 2. Параметры ЯМР ^{31}P - δ_{iso} , $^*\delta_{\text{aniso}}$ (м.д.) и $^*\eta$ - комплексов никеля(II) состава $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ относительно 85 % H_3PO_4

R	δ_{iso}			$^*\delta_{\text{aniso}}$	$^*\eta$
	Кристаллы	Жидкости	**Растворы		
C_2H_5	93.1		93.2	58.5	0.35
C_3H_7	94.4		93.6	55.8	0.40
	93.5 (1:1)			54.3	0.40
<i>i</i> - C_3H_7	93.6		89.9	60.8	0.47
C_4H_9		93.0	93.5		
<i>i</i> - C_4H_9	98.0			57.6	0.00
	96.2 (1:1)			54.6	0.00
<i>i</i> - C_4H_9	94.4		93.5	54.5	0.37
<i>s</i> - C_4H_9	92.4		90.2	63.8	0.44
<i>i</i> - C_5H_{11}	94.7	***92.4	93.3	54.6	0.31
<i>c</i> - C_6H_{11}	90.6		89.2	56.2	0.54

* $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}$; $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$. ** C = 0.002 M, хлороформ.

*** Фазовый переход в роторе (7.5 мм) при частоте вращения 5500 Гц.

Первый вариант предполагает существование единственной молекулярной формы комплекса с различной прочностью связывания Dtrp лигандов. Второй основывается на представлении о существовании комплекса в двух молекулярных формах.

Спектры ЯМР $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ отличает заметное уширение резонансных сигналов ^{13}C и ^{31}P . Так, например сигнал ЯМР ^{31}P , в сравнении с другими комплексами, уширен в ~4 раза.

Поскольку в состав ди-втор-бутилдитиофосфатного лиганда входит 2 хиральных центра, отмеченное уширение можно объяснить существованием нескольких изомерных форм комплекса, во внутренней сфере которых различным образом сочетаются лево-, правовращающие, а также оптически недейательные лиганды. Следствием одновременного присутствия этих близких в структурном отношении изомерных форм и является наблюдаемая дисперсия хим.сдвигов ^{13}C и ^{31}P . В пользу этого вывода свидетельствует преобладающий вклад (93%) гауссовой составляющей в форму сигнала ЯМР ^{31}P .

По данным ЯМР ^{31}P , ^{13}C установлено, что ди-изо-бутилдитиофосфатный комплекс образует две кристаллические модификации (табл. 2). При медленной кристаллизации выделена форма, характеризующаяся присутствием двух (1:1) резонансных сигналов ^{31}P (рис. 3б). Быстрое испарение растворителя приводит к **β -форме**, в спектре которой отмечается единственный сигнал ЯМР ^{31}P (рис. 3а).

Отсюда следует, что **β -модификация** существует в виде высокосимметричной молекулярной формы, включающей структурно равноценные DtpH лиганды. Напротив, в составе α -формы лиганды обнаруживают структурную неэквивалентность. Исследование температурной зависимости спектров ЯМР комплекса XI показало существование в системе подвижного равновесия между « α » и « β » формами.

Методические подходы работ [2, 3] позволили для всех комплексов никеля(II) провести оценку характера анизотропии хим.сдвигов ^{31}P DtpH лигандов.

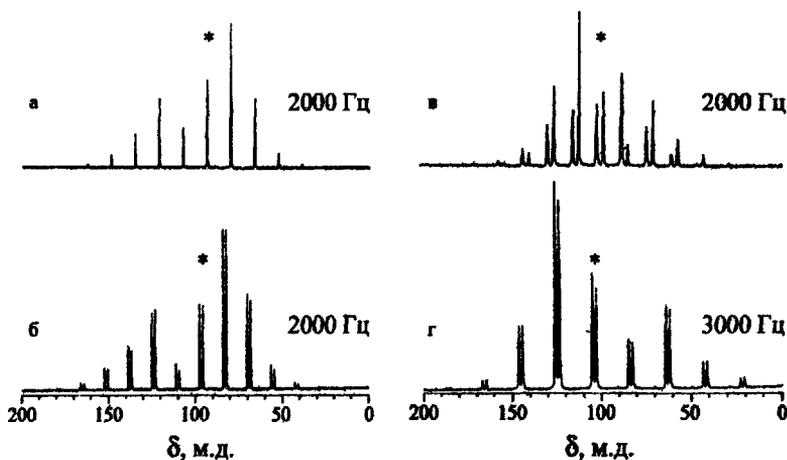


Рис. 3. MAS ЯМР ^{31}P спектры комплексов состава β -(а) и α -[Ni{S₂P(O-*i*-C₄H₉)₂]₂] (б), [Cd₂{S₂P(O-*c*-C₆H₁₁)₂]₄] (в) и [Cd{S₂P(OC₃H₇)₂]₂] (г).

Для количественной характеристики последней были рассчитаны анизотропия хим.сдвига, задаваемая как $\delta_{\text{анизо}} = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{изо}}$, и параметр асимметрии - $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{изо}})$. (При этом $\eta = 0$ соответствует случаю аксиально-симметричного тензора хим.сдвига. Тогда как, возрастание n в диапазоне 0-1 отражает рост вклада ромбической составляющей.) Из данных табл. 2 можно видеть, что все исследованные комплексы никеля(II) обнаруживают близкий характер анизотропии хим.сдвига ^{31}P : $\delta_{\text{анизо}} = 54.3 \div 63.8$ м.д. и $\eta = 0.31 \div 0.54$, что является отражением одинакового бидентатно-терминального способа координации.

Для выявления характера структурной неэквивалентности Dtpf лигандов в дипропил- и ди-изо-бутилдитиофосфатном комплексах никеля(II) был использован метод РСА. При 203 К элементарная ячейка комплекса IX включает две структурно-неэквивалентные молекулы $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ (рис. 4, табл. 3). В обеих молекулах IX Dtpf лиганды анизобидентатны, так как одна из связей Ni-S несколько короче другой. Диагональные углы S-Ni-S равны 180° , что свидетельствует о плоскостной геометрии хромофоров $[\text{NiS}_4]$ (состояние dsp^2 -гибридизации атомов Ni). Парная эквивалентность транс-ориентированных связей Ni-S сочетается с их неэквивалентностью в *цис*-положениях. Таким образом, за счет растяжения вдоль одной из молекулярных осей создается ромбическое искажение плоскостных хромофоров $[\text{NiS}_4]$. Атомы фосфора находятся в окружении O_2S_2 , геометрия которого близка к тетраэдрической.

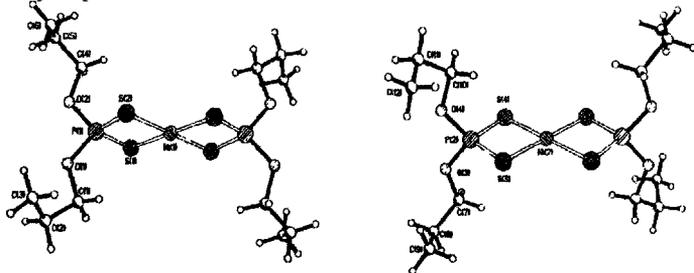


Рис. 4. Молекулярные структуры двух изомерных форм комплекса IX.

Таблица 3. Основные длины связей $d(\text{Å})$ и валентные углы ω (град.) для комплексов IX и XI (α -форма)

[Ni{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂ }] ₂ (203 K)			
Молекула «А»		Молекула «В»	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Ni(1)-S(1)	2.2255(6) (×2)	Ni(2)-S(4)	2.2275(5) (×2)
Ni(1)-S(2)	2.2344(5) (×2)	Ni(2)-S(3)	2.2325(5) (×2)
S(1)-P(1)	1.9966(6)	S(3)-P(2)	2.0022(6)
S(2)-P(1)	2.0037(6)	S(4)-P(2)	2.0046(6)
P(1)-O(1)	1.5656(9)	P(2)-O(3)	1.568(1)
P(1)-O(2)	1.569(1)	P(2)-O(4)	1.5705(9)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)-Ni(1)-S(2)	91.55(2) (×2)	S(4)-Ni(2)-S(3)'	91.43(2) (×2)
S(1)-Ni(1)-S(2)	88.45(2) (×2)	S(4)-Ni(2)-S(3)	88.57(2) (×2)
S(1)-Ni(1)-S(1)'	180.00(2)	S(3)-Ni(1)-S(3)'	180.000(9)
S(2)-Ni(1)-S(2)'	180.00(2)	S(4)-Ni(1)-S(4)'	180.000(9)
α -[Ni{S ₂ P(O- <i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ }] ₂ (296 K)			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Ni-S(1)	2.218(1)	Ni-S(3)	2.224(1)
Ni-S(2)	2.228(1)	Ni-S(4)	2.231(1)
S(1)-P(1)	1.985(2)	S(3)-P(2)	1.989(2)
S(2)-P(1)	1.992(2)	S(4)-P(2)	1.988(2)
P(1)-O(1)	1.561(3)	P(2)-O(3)	1.562(3)
P(1)-O(2)	1.565(3)	P(2)-O(4)	1.565(3)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)-Ni-S(2)	88.69(5)	S(2)-Ni-S(4)	177.82(5)
S(1)-Ni-S(3)	178.42(6)	S(3)-Ni-S(2)	91.67(5)
S(1)-Ni-S(4)	91.15(5)	S(3)-Ni-S(4)	88.55(5)

Длины связей P-S лежат в диапазоне $1.9966 \div 2.0046 \text{ Å}$ и являются промежуточными между идеальными значениями ординарной (2.14 Å) и двойной (1.94 Å) связей фосфор-сера, что прямо указывает на делокализацию π -электронной плотности в структурных фрагментах PS_2 .

Обе изомерные молекулы IX centrosимметричны: значения длин связей и углов в одной половине молекул совпадают с соответствующими характеристиками в другой. Сопоставление данных табл. 3 позволяет отметить, что в молекуле «А» (по сравнению с «В») более прочными являются все связи P-S

и две связи Ni-S. По совокупности это определяет большую прочность четырехчленных металлоциклов $[\text{NiS}_2\text{P}]$ в молекуле «А». Таким образом, молекулы «А» и «В» соотносятся как конформационные изомеры, когда равновесное состояние молекулярной системы достигается в двух близких по уровню энергии конфигурациях (каждой из которых на поверхности потенциальной энергии соответствует локальный минимум).

По данным РСА в α -форме XI, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ достоверно установлено существование внутримолекулярной неэквивалентности дитиофосфатных лигандов. Хотя оба лиганда характеризуются анизобидентатным способом координации, различия отмечаются в длине всех связей Ni-S и P-S.

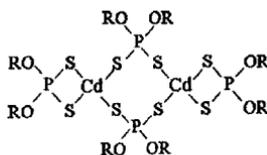
Для комплексов IX и α -XI было проведено отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных молекулярных структурах. При решении этого вопроса важно отметить, что в составе кристаллических калиевых солей преимущественно ионного строения $=\text{O}_2\text{PS}_2-$ группы характеризуются значениями изотропных хим.сдвигов ^{31}P в области $103.9 \div 115.6$ м.д. Ковалентное связывание Dtrp лигандов в составе комплексов никеля(II) приводит к систематическому понижению (на $-15-20$ м.д.) значений δ (^{31}P) до $90.6 \div 94.7$ м.д., что свидетельствует о возрастании электронного экранирования ядер фосфора. (Последнее может объясняться проявлением транс-аннулярного эффекта, когда электронная система металла может эффективно участвовать в дополнительном экранировании ядра фосфора через пространство малоразмерного металлоцикла $[\text{NiS}_2\text{P}]$). Данные табл. 3 позволяют в молекуле α -XI отметить более высокую прочность связывания одного из ди-изо-утилдитиофосфатных лигандов (включающего атом P(1)). Длина связей Ni-S в этом случае составляет 2.218 и 2.228 Å. Для сравнения, второй лиганд, с атомом P(2) - характеризуется длинами связей Ni-S равными 2.224 и 2.231 Å. Отсюда ясно, что сигнал ЯМР ^{31}P с меньшим значением хим.сдвига (96.2 м.д.) следует отнести к атомам P(1) в составе более прочно связанных лигандов, а резонансный сигнал с δ

(^{31}P) - 98.0 м.д. - к P(2) в менее прочно связанных лигандах. С позиций этих представлений меньшее значение хим.сдвига ^{31}P в случае β -формы (94.4 м.д.) отражает большую прочность связывания Dtrh лигандов.

Несколько сложнее обстоит дело с комплексом IX. Дело в том, что усредненная длина связей Ni-S в обеих изомерных молекулах $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ совпадает (то есть, прочность связывания лигандов одинакова). Однако, в молекуле «А» все связи P-S заметно короче, чем в молекуле «В» (табл. 3). Поэтому общая прочность связывания в группировке $[\text{Ni}(1)\text{S}_2\text{P}]$ выше. В пользу этого свидетельствуют и меньшие значения межатомных расстояний Ni(1)-P(1) (2.8543 Å) и S(1)-S(2) (3.1107 Å), в сравнении с Ni(2)-P(2) (2.8568 Å) и S(3)-S(4) (3.1142 Å). Таким образом, вышеизложенное позволяет сигнал ЯМР ^{31}P с меньшим значением хим.сдвига (93.5 м.д.), отнести к молекуле «А», а сигнал, характеризующийся большим значением хим.сдвига (94.4 м.д.) - к молекуле «В».

В четвертой главе проведено сравнительное исследование би- и полиядерных Dtrh комплексов кадмия. Поскольку кадмий является одним из наиболее опасных экотоксикантов, нарушая работу систем репарации ДНК даже в следовых концентрациях, в последнее время возрос интерес к соединениям, эффективно связывающим кадмий в устойчивые водонерастворимые формы.

Для ранее описанных ди-изо-пропил- и ди-цикло-гексилдитиофосфатных комплексов кадмия характерны биядерные молекулярные структуры:



включающие пары терминальных и мостиковых лигандов.

Мультиплетный характер резонансных сигналов ЯМР ^{13}C -OCH- групп соответствует представлению о существовании структурной неэквивалентности Dtrh лигандов в составе обсуждаемых комплексов кадмия (рис. 5, табл. 4).

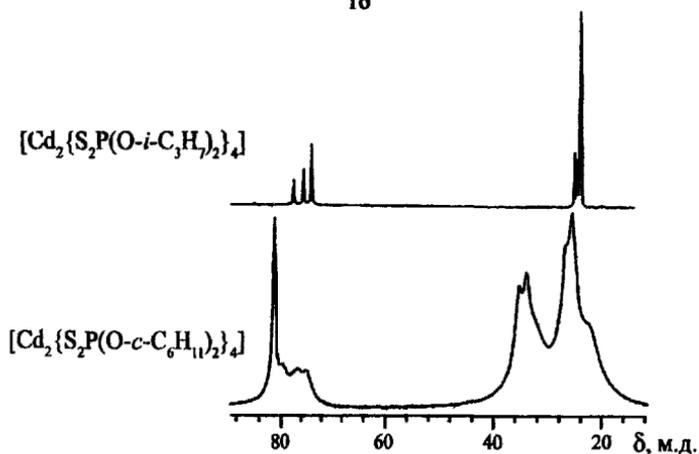


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C поликристаллических биядерных комплексов кадмия.

Спектры MAS ЯМР ^{31}P также корректно отражают присутствие пар DtpH лигандов с различными структурными функциями (рис. 3в). Исследование температурных зависимостей обсуждаемых спектров позволило выявить триплетную структуру [$^2J^{31}\text{P} - ^{111}, ^{113}\text{Cd} = 100 \div 105$ (XV) и $97 \div 99$ (XVI) Гц] резонансных сигналов с большими значениями хим.сдвигов - $\delta(^{31}\text{P}) = 99.6$ (XV) и 99.8 (XVI) м.д. (рис. 6, табл. 4).

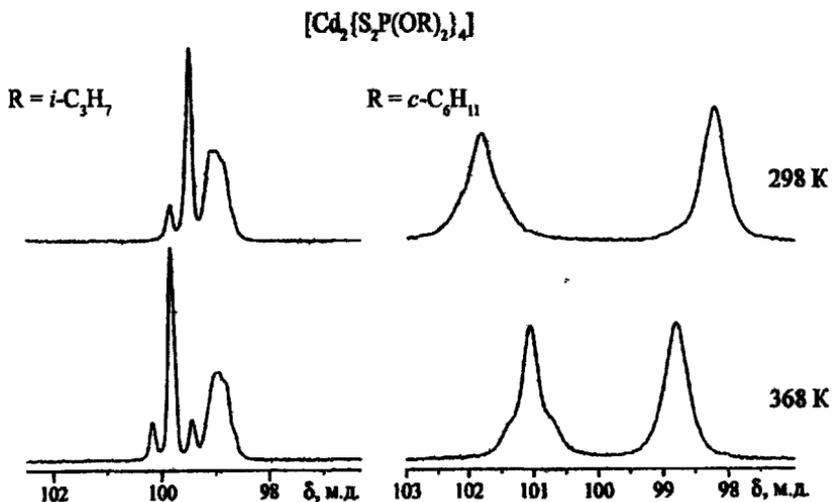


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{31}P поликристаллических биядерных комплексов кадмия.

Таблица 4. Параметры ЯМР ^{13}C , ^{31}P и ^{113}Cd - δ_{iso} , δ_{aniso} (м.д.) и η - биядерных комплексов кадмия относительно TMS, 85% H_3PO_4 и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

КОМПЛЕКС	^{13}C			T, K	^{31}P			^{113}Cd		
	-OCH=	-CH ₂ -	-CH ₃		δ_{iso}	δ_{aniso}	η	δ_{iso}	δ_{aniso}	η
[Cd ₂ {S ₂ P(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ } ₄] (XV)	78.0		25.6	295	99.6 (105)*			424.2 (108)**	365.1	0.64
	76.0		25.2		99.1 (1:1)					
	74.4 (1:1:2)		24.6 24.4 (1:1:6)	368	99.8 (100)* 98.9 (1:1)	-42.7 -47.9	0.92 0.47			
[Cd ₂ {S ₂ P(O- <i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ } ₄] (XVI)	81.4	35.4;		295	101.8 (97)*	48.8	0.74	395.9	381.6	0.46
	79.7	34.0			98.2 (1:1)	-58.4	0.00			
	77.0	26.9;		363	101.1 (99)*					
	75.2 (3:2: 1:2)	25.8 22.4 (1:1:1 :1:1)			98.8 (1:1)					

* Константа спин-спинового взаимодействия $^2J^{31}_{\text{P}} - ^{111, 113}_{\text{Cd}}$ (в Гц)

** Константа спин-спинового взаимодействия $^2J^{113}_{\text{Cd}} - ^{31}_{\text{P}}$ (в Гц)

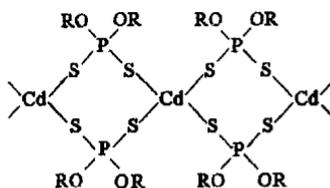
Как и для соединений никеля(II), отнесение резонансных сигналов на ядрах ^{31}P основывалось на различной прочности связывания лигандов. Поэтому в обоих биядерных комплексах кадмия более экранированные положения атомов фосфора были отнесены к мостиковым лигандам, характеризующимся большей прочностью связывания. Проявление спин-спиновых взаимодействий ^{31}P - $^{111,113}\text{Cd}$ только для терминальных лигандов можно объяснить малыми размерами четырехчленных металлоциклов $[\text{CdS}_2\text{P}]$, когда межатомное расстояние Cd-P лишь на -15-20% превышает длину связи Cd-S. Поэтому для ядер атомов кадмия и фосфора, разделенных двумя связями, существует канал более эффективного взаимодействия - через пространство малоразмерных четырехчленных металлоциклов (транс-аннулярный эффект).

Параллельно, для независимого отнесения резонансных сигналов ^{31}P , была проведена оценка характера анизотропии хим.сдвигов ^{31}P терминальных и мостиковых DtpH лигандов. При этом полагалось, что DtpH группы с различными структурными функциями будут проявлять отличие и в характере анизотропии хим.сдвигов ^{31}P . Из данных таблицы 4 следует, что характер анизотропии хим.сдвигов ^{31}P двух резонансных сигналов в спектрах ЯМР комплекса XVI существенно различается. Так, тензор хим.сдвига ^{31}P одного из сигналов ($\delta_{\text{iso}} = 98.2$ м.д.) соответствует случаю аксиальной симметрии ($\eta = 0.00$) с отрицательным знаком анизотропии хим.сдвига. Для второго ($\delta_{\text{iso}} = 101.8$ м.д.) - доминирует вклад ромбической составляющей ($\eta = 0.74$) и характерен положительный знак δ_{anis} , как и в комплексах никеля(II). Эти данные независимым образом подтверждают правильность выполненного отнесения сигналов ЯМР ^{31}P .

Поданным ЯМР ^{113}Cd атомы металла в обоих соединениях занимают единственное структурное положение. При этом в обоих случаях отмеча-

ется значительный вклад ромбической составляющей в тензоры хим.сдвига ^{113}Cd : $\eta = 0.64$ и 0.46 .

С дипропил-, дибутил- и ди-изо-бутилдитиофосфатным лигандами для кадмия были получены комплексы (XVII - XIX) со структурами типа бесконечных полимерных цепей:



Спектры ЯМР ^{13}C всех обсуждаемых соединений характеризуются присутствием квартетов резонансных сигналов в области $-\text{OCH}_2$ -групп, что отражает структурную неэквивалентность дитиофосфатных лигандов в их составе (рис. 7).

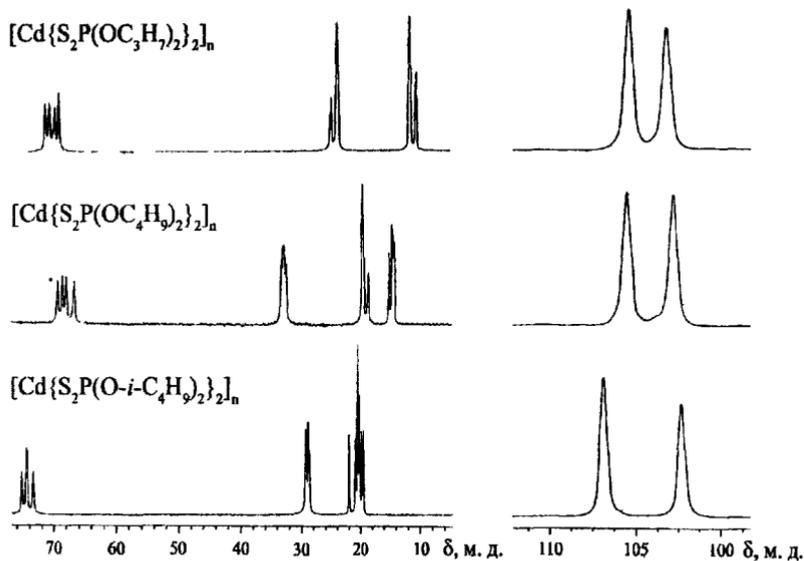


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{31}P поликристаллических комплексов кадмия.

Таблица 5. Параметры ЯМР ^{31}P и ^{113}Cd полиядерных комплексов кадмия состава $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]_n$ относительно 85% H_3PO_4 и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

КОМПЛЕКС	^{31}P			^{113}Cd		
	δ_{iso}	$^*\delta_{\text{aniso}}$	$^*\eta$	δ_{iso}	$^*\delta_{\text{aniso}}$	$^*\eta$
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ (XVII)	105.2	-73.0	0.00	505.3	171.6	0.84
	103.1 (1:1)	-74.9	0.08			
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (XVIII)	105.8	-72.3	0.00	509.2	169.6	0.80
	103.0 (1:1)	-74.2	0.00			
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (XIX)	106.9	-71.5	0.00	532.1	166.0	0.91
	102.3 (1:1)	-76.5	0.04			

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

В свою очередь, присутствие дублета резонансных сигналов (1:1) в спектрах ЯМР ^{31}P (рис. 3а, 7, табл. 5) позволяет сделать более определенный вывод о присутствии двух структурно-неэквивалентных DtpH групп. Для установления типа структурной функции неэквивалентных лигандов в составе комплексов кадмия была проведена оценка характера анизотропии хим.сдвига ^{31}P . Из полученных данных следует, что, несмотря на существенное различие в значениях изотропных хим.сдвигов ^{31}P двух неэквивалентных DtpH групп в составе исследованных комплексов, идентичный характер анизотропии их хим.сдвигов ^{31}P (как в части δ_{aniso} , так и η) свидетельствует об однотипной (мостиковой) структурной функции.

Атомы кадмия в структурах XVII - XIX, по данным ЯМР ^{113}Cd (табл. 5, рис. 8), занимают единственное структурное положение. Тензор хим.сдвига ^{113}Cd близок случаю ромбической симметрии: $\eta = 0.80 \div 0.91$.

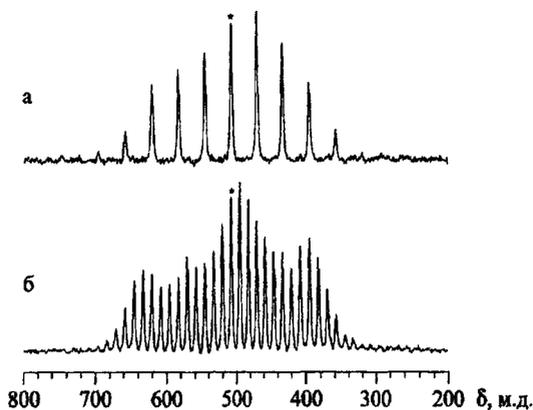


Рис. 8. Спектры ЯМР MAS ^{133}Cd поликристаллического комплекса кадмия состава $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$. Частоты вращения составляли 3000 (а) и 1000 Гц (б).

По данным PCA для полиядерных комплексов кадмия характерен структурный тип бесконечной зигзагообразной полимерной цепи (рис. 9). Как и ожидалось, структура комплексов формируется в результате связывания соседних атомов кадмия парами мостиковых DtpH лигандов с образованием чередующихся по длине цепи восьмичленных металлоциклов $[\text{Cd}_2\text{S}_4\text{P}_2]$. Мостиковая структурная функция лигандов сочетается с анизобидентатным характером их координации: с одним из атомов кадмия каждая из DtpH групп образует более, а с другим менее прочную связь. Кадмий координирует четыре лиганда монодентатно и по совокупности находится в искаженно тетраэдрическом окружении $[\text{S}_4]$. При одинаковом характере координации, DtpH лиганды в комплексах XVII - XIX обнаруживают структурную неэквивалентность. Один из них, далее лиганд «В», (табл. 6) более прочно связан с комплексообразователем, чем лиганд «А». То есть, лиганд «В» характеризуется более высокой ковалентностью связывания.

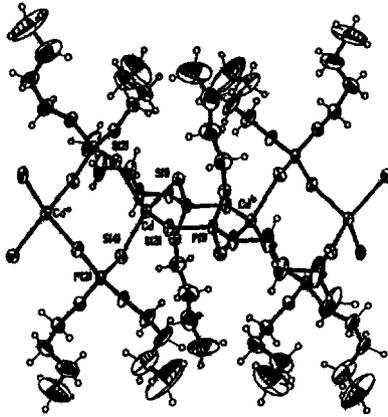


Рис. 9. Трехзвенный фрагмент полиядерной цепи комплекса кадмия состава $[Cd\{S_2P(OC_4H_9)_2\}_2]_n$ (эллипсоиды 50%-ной вероятности).

Уникальность структурного распределения Dtph групп состоит в парном чередовании структурно-неэквивалентных лигандов по длине цепи (рис. 10), когда каждый из восьмичленных металлоциклов формируется при участии двух эквивалентных лигандов («2А» или «2В»). Поэтому в структуре отмечается чередование и двух типов восьмичленных металлоциклов, которые в конформационном отношении существенно различаются. Для гетероциклов, образованных при участии менее прочно связанных лигандов «А», характерна конформация «кресло». Пространственная конфигурация гетероциклов второго типа (включающих более прочно связанные лиганды «В») может быть аппроксимирована конформацией «седло».

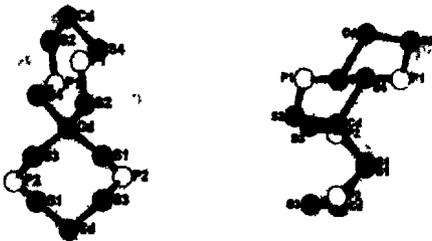


Рис. 10. Проекция двухзвенного фрагмента полимерной цепи комплекса XIX.

При этом гетероциклы первого типа centrosимметричны, тогда как вторые характеризуются наличием оси симметрии второго порядка.

Таблица 6. Основные длины связей $d(\text{Å})$ для комплексов кадмия состава $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]_{\text{II}}$: R = C₃H₇ (XVII), C₄H₉ (XVIII), *i*-C₄H₉ (XIX)

Связь	XVII	XVIII	XIX
Cd-S(2) «А»	2.538(1)	2.539(7)	2.567(2)
Cd-S(4) «А»	2.568(1)	2.565(7)	2.541(1)
Cd-S(1) «В»	2.507(1)	2.512(7)	2.509(1)
Cd-S(3) «В»	2.586(1)	2.587(7)	2.570(2)
S(2)-P(1) «А»	1.989(1)	1.995(8)	1.990(2)
S(4)-P(1) «А»	1.985(1)	1.987(8)	1.981(2)
S(1)-P(2) «В»	1.980(2)	1.984(8)	1.991(2)
S(3)-P(2) «В»	1.988(2)	1.988(9)	1.973(2)
P(1)-O(1) «А»	1.571(3)	1.571(2)	1.579(4)
P(1)-O(2) «А»	1.571(3)	1.587(2)	1.571(4)
P(2)-O(3) «В»	1.571(3)	1.573(2)	1.581(5)
P(2)-O(4) «В»	1.581(3)	1.594(2)	1.568(4)

Основные выводы

1. Синтезированы гомологические ряды изотопно-замещенных диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II), $[\text{}^{63/65}\text{Cu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ (R = C₂H₅, C₃H₇, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *s*-C₄H₉, *i*-C₅H₁₁, *c*-C₆H₁₁). Для структурной стабилизации диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II) была использована матрица соответствующих соединений никеля(II).

2. Спектры ЭПР магнитноразбавленных никелем(II) изотопно-замещенных O,O'-диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II) соответствуют или близки случаю аксиальной симметрии. Моделирование спектров ЭПР показало существование анизотропии g- и A-тензоров в плоскости xy. Искажения геометрии плоско-квадратных хромофоров $[\text{CuS}_4]$ обнаружены только в комплексах с дитиофосфатными лигандами, включающими объемные алкильные заместители.

3. Установлено, что бис-(O,O'-дипропилдитиофосфато-S,S')никель(II)

в кристаллическом состоянии одновременно представлен двумя структурно-неэквивалентными центросимметричными молекулами, соотносящимися как конформационные изомеры.

4. Найдены условия формирования и области устойчивости двух кристаллических модификаций бис-(O,O'-ди-изо-бутилдитиофосфато-S,S')никеля(II). Для α -модификации показано существование внутримолекулярной неэквивалентности дитиофосфатных лигандов, тогда как β -модификацию характеризует их структурная равноценность.

5. Обнаружен новый структурный тип полиядерных 0,0'-диалкилдитиофосфатных комплексов кадмия, $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$), в полимерных цепях которых проявляется уникальное альтернирование конформационно различающихся («седло»-«кресло») восьмичленных металлоциклов $[\text{Cd}_2\text{S}_4\text{P}_2]$. При этом пары структурно-неэквивалентных лигандов, входящие в состав металлоциклов, характеризуются одинаковым анизобидентатно-мостиковым способом координации, но различной прочностью связывания.

6. Из анализа значений $\delta_{\text{мисо}}$ и η выявлен различный характер анизотропии хим.сдвига ^{31}P O,O'-диалкилдитиофосфатных лигандов, выполняющих в составе комплексов никеля(II) и кадмия бидентатно-терминальную и бидентатно-мостиковую структурные функции.

7. Проведено отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных, молекулярных структурах комплексов никел(II) и кадмия,

8. В экспериментальных спектрах ЯМР ^{31}P и ^{113}Cd спин-спиновые взаимодействия ^{31}P - $^{111,113}\text{Cd}$, ^{113}Cd - ^{31}P проявляются только в случае терминальных лигандав, что объясняется малыми размерами четырехчленных металлоциклов $[\text{CdS}_2\text{P}]$.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Бострём Д., Йин Егао, Родионова Н.А. Структурная организация и спектральные свойства 0,0'-ди-изо-бутилдитиофосфатных комплексов кадмия и никеля(II) по данным РСА и ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Докл. Акад. наук*. 2002. Т. 387, № 4. С. 500-505.

2. Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Родионова Н.А. Исследование методом ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) кристаллических дитиофосфатных комплексов кадмия биядерного строения // *Коорд. химия*. 2003. Т. 29, № 5. С. 323-329.

3. Иванов А.В., Ларссон А.-К., Родионова Н.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация комплексов никеля(II) и меди(II) с 0,0'-диалкилдитиофосфатными лигандами по данным РСА, ЭИР и ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Журн, неорганической химии*. 2004. Т. 49, № 3. С. 423-436.

Литературные ссылки

1. Johnson B.B., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. *Langmuir*. 2002. Vol. 18, № 3. P. 1104-1111.

2. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Gerasimenko A.V., Forsling W. *Inorg. Chim. Ada*. 2004. Vol. 357, № 9. P. 2510-2518.

3. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Forsling W., Antzutkin O.N., Abraham A.E., de Dios A.C. *J. Amer. Chem. Soc.* 2004, accepted.

02.00

Родионова Наталья Александровна

**Структурная организация кристаллических
О,О'-диалкилдитиофосфатных комплексов меди(II),
никеля(II) и кадмия**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Лицензия ЛР № 040326 от 19 декабря 1997 г.

Формат бумаги 60x 84 1/16

Бумага тип. N1

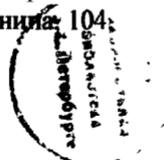
уч.-изд. л. 1,6

Тираж 100 экз.

Заказ №1283

Издательство Благовещенского государственного
педагогического университета.

Типография Благовещенского гос.пед. университета 675000,
Амурская обл., г.Благовещенск, **Ленина, 104**



22 ФЕВ 2005