

УДК 54-386 + 543.429.23

М.А. Иванов, Т.А. Родина, А.В. Иванов

## ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИТИОФОСФАТНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ MAS ЯМР $^{31}\text{P}$

*По результатам совместного анализа данных РСА и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе для широкого круга дитиофосфатных комплексов металлов выявлены зависимости анизотропных параметров химического сдвига  $^{31}\text{P}$  от структурных функций дитиофосфатных лигандов.*

*Ключевые слова: дитиофосфаты переходных металлов, MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопия, анизотропные параметры химического сдвига  $^{31}\text{P}$ .*

## CHARACTERISATION OF STRUCTURAL STATES OF DITHIOPHOSPHATE LIGANDS IN TRANSITION METAL COMPLEXES ON $^{31}\text{P}$ MAS NMR DATA

*On the basis of a joint analysis of XRD and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR data for a wide range of dithiophosphate metal complexes, useful correlations between  $^{31}\text{P}$  chemical shift anisotropy parameters and structural functions of dithiophosphate ligands have been discovered.*

*Key words:  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopy, dithiophosphate transition metal complexes,  $^{31}\text{P}$  chemical shift anisotropy parameters.*

Производные дитиокислот фосфора(V) находят применение в различных областях практической деятельности. Они широко используются в качестве селективных реагентов собирателей во флотационном обогащении сульфидных руд цветных металлов, в том числе и включающих металлы платиновой группы [1, 2]. Натриевые соли ряда О,О'-диалкилдитиофосфорных кислот являются главными компонентами ряда коммерческих «Аэрофлотов», используемых в промышленных масштабах. 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 успешно используются в качестве антиоксидантов полиолефинов [3] и добавок к смазочным и моторным маслам, существенно повышая износостойкость деталей в парах трения [4–8].

Для координационной химии дитиофосфатные лиганды (Dtph) представляют интерес в связи с их способностью к образованию моно-, би- и, в общем случае, полиядерных комплексов, что определяется координацией дитиофосфатных групп к комплексообразователю. При этом в составе комплексов они выполняют различные структурные функции: монодентатную, хелатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или смешанную (терминально-мостиковую).

Оценка параметров ЯМР  $^{31}\text{P}$  дитиофосфатных лигандов с различными структурными функциями в сопоставлении с данными прямых структурных методов представляет несомненный практический интерес для исследования возможности использования данных ЯМР  $^{31}\text{P}$  в целях надежной структурной идентификации дитиофосфатных групп в составе новых координационных соединений металлов. В настоящей работе выполнен сравнительный анализ параметров тензора химического сдвига  $^{31}\text{P}$  дитиофосфатных комплексов металлов с различными типами структурной организации: моноядерной (соединения тетрафенилсурьмы(V), сурьмы(V), никеля(II) и платины(II)), биядерной (соединения цинка, кадмия и свинца(II)), тетраядерной (соединения цинка) и полиядерной (соединения цинка, кадмия, свинца(II), таллия(I) и золота(I)), включающих в различных сочетаниях все структурные типы Dtpf лигандов.

Анализ данных ЯМР (таблица) показывает, что значения изотропных хим. сдвигов  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{iso}$ ) дитиофосфатных комплексов переходных и постпереходных металлов, включающих лиганды с различными структурными функциями, лежат в относительно узком диапазоне 85.9-108.5 м.д. Тогда как различия в анизотропных параметрах хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  обсуждаемых соединений значительно более существенны и достигают нескольких десятков м.д. (рисунок). Отсюда ясно, что анизотропные параметры хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  гораздо более чувствительны к структурным функциям дитиофосфатных групп в составе комплексов различных металлов.

| СОЕДИНЕНИЕ  | Тип лиганда* | ** $\delta_{iso}$ , м.д. | ** $\delta_{aniso}$ , м.д. | ** $\eta$    | $\delta_{xx}$ , м.д. | $\delta_{yy}$ , м.д. | $\delta_{zz}$ , м.д. | SPS, ° |
|---|--------------|--------------------------|----------------------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 1   | 2            | 3                        | 4                          | 5            | 6                    | 7                    | 8                    | 9      |
| Ионные соли   |              |                          |                            |              |                      |                      |                      |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 108.7<br>108.0           | -95.8<br>-137.2            | 0.00<br>0.17 | 156.6<br>188.2       | 156.6<br>165.0       | 12.9<br>-29.2        |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 114.9<br>114.2           | -94.5<br>-121.6            | 0.00<br>0.28 | 162.2<br>192.0       | 162.2<br>158.0       | 20.4<br>-7.4         |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 112.1<br>103.9           | -108.8<br>-121.3           | 0.32<br>0.00 | 183.9<br>164.6       | 149.1<br>164.6       | 3.3<br>-17.4         |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 115.6<br>115.0           | -93.6<br>-119.8            | 0.00<br>0.30 | 162.4<br>192.9       | 162.4<br>157.0       | 22.0<br>-4.8         |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 111.7                    | -118.2                     | 0.06         | 174.3                | 167.3                | -6.5                 |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(O- <i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | MT           | 114.2                    | -116.3                     | 0.28         | 188.6                | 156.1                | -2.1                 |        |
| [K{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]   | MT           | 109.1<br>104.9           | -112.6<br>-110.9           | 0.08<br>0.17 | 169.9<br>169.8       | 160.9<br>150.9       | -3.5<br>-6.0         |        |
| Моноядерные комплексы   |              |                          |                            |              |                      |                      |                      |        |
| [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> {S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }] • ½C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [10]               | MT           | 106.6                    | -117.0                     | 0.15         | 173.9                | 156.3                | -10.4                | 116.66 |
| [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> {S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] [11]  | BT           | 107.6                    | -84.1                      | 0.98         | 190.9                | 108.4                | 23.5                 | 116.39 |
| [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] • ½C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [12] | MT           | 103.4                    | -120.2                     | 0.16         | 173.1                | 153.9                | -16.8                | 117.95 |
| [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] [11]                                  | MT           | 106.8                    | -117.0                     | 0.12         | 172.3                | 158.3                | -10.2                | 117.62 |
| [Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] [13]                                  | MT           | 105.5                    | -107.3                     | 0.38         | 179.5                | 138.8                | -1.8                 | 118.23 |
| [Sb{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] [14]  | BT           | 88.0                     | 80.5                       | 0.26         | 37.3                 | 58.1                 | 168.4                | 111.2  |
|   |              | 86.2                     | 73.0                       | 0.58         | 28.4                 | 71.0                 | 159.2                | 111.6  |
|   |              | 85.9                     | 78.8                       | 0.35         | 32.7                 | 60.4                 | 164.7                | 111.2  |
| [Sb{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] [14]   | BT           | 92.6                     | 82.5                       | 0.20         | 43.0                 | 59.7                 | 175.1                | 111.71 |
|   |              | 90.5                     | 82.2                       | 0.29         | 37.6                 | 61.2                 | 172.7                | 111.76 |
|   |              | 89.3                     | 80.8                       | 0.13         | 43.7                 | 54.2                 | 170.1                | 111.03 |
| [Sb{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] [14]  | BT           | 94.1                     | 69.3                       | 0.34         | 47.6                 | 71.3                 | 163.4                |        |
|   |              | 93.4                     | 69.0                       | 0.29         | 49.0                 | 69.0                 | 162.0                |        |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]   | BT           | 93.6                     | 60.8                       | 0.47         | 48.9                 | 77.5                 | 154.4                | 101.7  |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]  | BT           | 90.6                     | 56.2                       | 0.54         | 47.3                 | 77.7                 | 146.8                | 101.74 |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] [9]   | BT           | 94.4                     | 55.8                       | 0.40         | 55.3                 | 77.6                 | 150.2                | 102.02 |
|   |              | 93.5                     | 54.3                       | 0.40         | 55.5                 | 77.2                 | 147.8                | 102.09 |

Продолжение таблицы

| 1  | 2       | 3   | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|--|---------|---|--|--|--|--|--|--|
| $\alpha$ -[Ni{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [9]         | БТ      | 98.0<br>96.2                                    | 57.6<br>54.6                                       | 0.00<br>0.00                                 | 69.2<br>68.9                                     | 69.2<br>68.9                                       | 155.6<br>150.8                             | 102.91<br>102.78                                     |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [15]                       | БТ      | 93.1  | 58.4   | 0.35   | 53.7   | 74   | 151.5                                      | 103.1  |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [9]                   | БТ      | 92.4  | 63.8   | 0.44   | 46.4   | 74.6   | 156.2                                      |  |
| [Ni{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [9]                   | БТ      | 94.7  | 54.6   | 0.31   | 58.9   | 75.9   | 149.3                                      |  |
| [Pt{S <sub>2</sub> P(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [16]                  | БТ      | 104.1   | -43.3  | 0.89   | 152.8  | 98.7   | 60.8                                       | 101.47   |
| [Pt{S <sub>2</sub> P(O-cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [16]               | БТ      | 99.0  | -30.8  | 0.98   | 129.5  | 99.3   | 68.2                                       | 101.79   |
| [Pt{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [17]                  | БТ      | 108.5   | -42.7  | 0.75   | 145.9  | 113.8  | 65.8                                       | 101.9  |
| [Pt{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] [18]                  | БТ      | 104.3   | -38.1  | 0.73   | 137.3  | 109.4  | 66.2                                       | 102.39   |
| Биядерные комплексы  |         |   |  |  |  |  |  |  |
| [Zn{S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [15]          | БТ<br>М | 95.6<br>99.7                                    | 58.9<br>46.0                                       | 0.29<br>0.76                                 | 58<br>59   | 75<br>94   | 154.5<br>145.7                             | 109.7<br>108.0                                       |
| [Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [15] | БТ<br>М | 97.3<br>99.7<br>99.5                            | 61.4<br>-47.9<br>-49.4                             | 0.23<br>0.41<br>0.50                         | 59.5<br>134<br>137                               | 74<br>114<br>112                                   | 158.7<br>51.8<br>50.1                      | 109.11<br>115.73                                     |
| [Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [15]    | БТ<br>М | 93.0<br>97.2<br>97.0                            | 51.6<br>-54.2<br>-47                               | 0.2<br>0.2<br>0.4                            | 63<br>129<br>130                                 | 72<br>120<br>111                                   | 144.6<br>43.0<br>50                        | 109.7<br>117.3                                       |
| [Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [15]    | БТ<br>М | 99.5<br>100.1<br>103.1<br>103.7                 | 57.0<br>57.1<br>-54.6<br>-57.0                     | 0.1<br>0.1<br>0.41<br>0.34                   | 69<br>69<br>142<br>142                           | 73<br>75<br>119<br>122                             | 156.5<br>157.2<br>48.5<br>46.6             |  |
| [Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [15]    | БТ<br>М | 95.4<br>95.9<br>97.5<br>98.0                    | 48.2<br>50<br>-48.6<br>-48.5                       | 0.2<br>0.1<br>0.29<br>0.42                   | 67<br>70<br>129<br>132.3                         | 75<br>72<br>115<br>112                             | 143.6<br>146<br>49<br>49.5                 |  |
| [Cd <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [19]    | БТ<br>М | 99.8<br>98.9                                    | -42.7<br>-47.9                                     | 0.92<br>0.47                                 | 140.8<br>134.1                                   | 101.5<br>111.6                                     | 57.1<br>51.0                               | 112.5<br>116.0                                       |
| [Cd{S <sub>2</sub> P(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [20]                  | БТ<br>М | 102.3<br>100.3                                  | -43.1<br>-45.7                                     | 0.90<br>0.51                                 | 143.2<br>134.8                                   | 104.4<br>111.5                                     | 59.2<br>54.6                               | 113.0<br>114.33                                      |
| [Cd <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O-cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [19] | БТ<br>М | 101.8<br>98.2                                   | 48.8<br>-58.4                                      | 0.74<br>0.00                                 | 150.6<br>127.4                                   | 95.4<br>127.4                                      | 59.3<br>39.8                               | 113.0<br>114.2                                       |
| [Pb{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] [21]                  | БТ<br>М | 94.5<br>98.1                                    | 61.3<br>-63.1                                      | 0.38<br>0.91                                 | 52.1<br>158.5                                    | 76<br>101  | 155.8<br>35.0                              | 112.0<br>113.9                                       |
| Тетраядерные комплексы   |         |   |  |  |  |  |  |  |
| [Zn <sub>4</sub> O{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> ] [22]   | М       | 99.2<br>98.7<br>99.0<br>100.0<br>100.3<br>100.5 | -54.4<br>-57.5<br>-58.7<br>-60.3<br>-60.4<br>-64.5 | 0.85<br>0.67<br>0.78<br>0.66<br>0.68<br>0.62 | 149.5<br>146.7<br>151.2<br>150<br>151.1<br>152.8 | 103.3<br>108.2<br>105.4<br>110.2<br>109.9<br>112.7 | 44.8<br>41.2<br>40.4<br>39.8<br>39.9<br>36 | 116.25<br>116.3<br>116.49<br>116.9<br>118.2<br>119.3 |
| [Zn <sub>4</sub> O{S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> ] [15]        | М       | 102.2<br>100.9<br>100.0                         | -58<br>-58<br>-64                                  | 0.82<br>0.79<br>0.76                         | 155<br>152<br>156                                | 108<br>107<br>108                                  | 44<br>43<br>36                             |  |
| [Zn <sub>4</sub> O{S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> ] [15]        | М       | 102.7   | -59.1  | 0.74   | 154  | 110  | 43.7                                       |  |
| [Zn <sub>4</sub> O{S <sub>2</sub> P(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>6</sub> ] [15]        | М       | 103.7<br>103.2<br>101.5                         | -60<br>-61<br>-60                                  | 0.68<br>0.65<br>0.74                         | 154<br>154<br>153                                | 113<br>114<br>109                                  | 44<br>42<br>42                             |  |
| Полиядерные комплексы  |         |   |  |  |  |  |  |  |
| [Cd{S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [23]          | М       | 105.2<br>103.3                                  | -73.0<br>-74.9                                     | 0.00<br>0.08                                 | 141.7<br>143.7                                   | 141.7<br>137.8                                     | 32.2<br>28.4                               | 114.34<br>118.24                                     |
| [Cd{S <sub>2</sub> P(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [23]          | М       | 105.8<br>103.0                                  | -72.3<br>-74.2                                     | 0.00<br>0.00                                 | 142.0<br>140.0                                   | 142.0<br>140.0                                     | 33.5<br>28.8                               | 114.65<br>118.60                                     |
| [Cd{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [24]     | М       | 106.9<br>102.3                                  | -71.5<br>-76.5                                     | 0.00<br>0.04                                 | 142.6<br>142.1                                   | 142.6<br>139.0                                     | 35.4<br>25.8                               | 114.24<br>119.63                                     |
| [Pb{S <sub>2</sub> P(O-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [21]     | М       | 96.2<br>96.5                                    | -57.7<br>-60.1                                     | 0.86<br>0.83                                 | 149.7<br>151.6                                   | 100<br>102   | 38.4<br>36.4                               | 113.8<br>114.6                                       |

Продолжение таблицы

| 1   | 2 | 3                              | 4                                | 5                            | 6                                | 7                                | 8                            | 9                                    |
|---|---|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| [Pb{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub><br>[25]               | M | 99.6<br>95.6                   | -59.0<br>-64.4                   | 0.83<br>0.88                 | 153.6<br>156.1                   | 104.6<br>99.5                    | 40.6<br>31.2                 | 114.14<br>114.35                     |
| [Pb{S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> [25]                                   | M | 98.1<br>97.3                   | -66.6<br>-78.6                   | 0.64<br>0.22                 | 152.7<br>145.3                   | 110.1<br>127.9                   | 31.5<br>18.7                 | 114.91<br>116.16                     |
| [Pb{S <sub>2</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> [21]                                   | M | 97.2<br>98.5                   | -66.0<br>-76.4                   | 0.69<br>0.38                 | 153.0<br>151                     | 107<br>122                       | 31.2<br>22.1                 | 115.4<br>116.2                       |
| [Tl{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub><br>(форма «a») [26]   | M | 93.5                           | -71.5                            | 0.69                         | 153.9                            | 104.6                            | 22                           |                                      |
| [Tl{S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub><br>(форма «b») [26]   | M | 96.7                           | -94.7                            | 0.35                         | 160.6                            | 127.5                            | 2                            | 117.8                                |
| [Tl{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> [27]                     | M | 92.9                           | -81.6                            | 0.22                         | 142.7                            | 124.7                            | 11.3                         | 115.96                               |
| [Tl{S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub>                          | M | 98.5                           | -75.6                            | 0.48                         | 154.6                            | 118.0                            | 22.9                         | 100.0                                |
| [Au <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub>            | M | 103.0<br>102.0<br>97.3<br>96.2 | -56.4<br>-54.7<br>-50.6<br>-47.9 | 0.54<br>0.50<br>0.43<br>0.30 | 146.5<br>142.9<br>133.6<br>127.4 | 115.9<br>115.8<br>111.7<br>112.9 | 46.6<br>47.3<br>46.7<br>48.3 | 117.48<br>117.39<br>117.35<br>117.16 |
| [Au <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub><br>[28] | M | 94.8                           | -44.6                            | 0.82                         | 135.4                            | 98.8                             | 50.2                         | 116.42                               |
| [Au <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(O- <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> [29]       | M | 103.4                          | -55.9                            | 0.06                         | 133.0                            | 129.8                            | 47.5                         | 118.20<br>118.88                     |
| [Au <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> [30]                     | M | 104.8<br>104.1                 | -56.2<br>-53.4                   | 0.12<br>0.05                 | 136.2<br>132.1                   | 129.5<br>129.5                   | 48.5<br>50.7                 | 118.47<br>118.48<br>118.52<br>118.75 |

\* МТ – монодентатно-терминальный лиганд, БТ – бидентатно-терминальный лиганд, М – мостиковый лиганд.

\*\*  $\delta_{iso} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3$ ;  $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$ ;  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$ .

Из данных таблицы следует, что исходные кристаллические калиевые соли преимущественно ионного строения характеризуются большими значениями изотропных хим. сдвигов <sup>31</sup>P ( $\delta_{iso}$ ) в сравнении с дитиофосфатами переходных и постпереходных металлов. В результате ковалентного связывания Dtrp лигандов приведенными в таблице металлами отмечается систематическое понижение экспериментальных значений  $\delta_{iso}$  (<sup>31</sup>P): для комплексов тетрафенилсурьмы(V) в среднем на 2–9 м.д., платины(II) – 4–10 м.д., золота(I) – 8–12 м.д., кадмия – 5–14 м.д., свинца(II) – 5–17 м.д., цинка – 5–19 м.д., таллия(I) – 8–19 м.д., никеля(II) – 10–22 м.д. и сурьмы(V) – 13–24 м.д. Это обстоятельство отражает систематическое возрастание степени электронного экранирования ядер фосфора в комплексах, что можно объяснить дополнительным участием электронной плотности комплексообразователей, которая частично смещается с металлов в направлении более электроотрицательных атомов Dtrp лигандов по системе ковалентных связей металл – сера и сера – фосфор. Кроме того, для бидентатно-терминальных лигандов следует также иметь в виду проявление *транс*-аннулярного эффекта, когда электронная система металла может эффективно участвовать в дополнительном экранировании ядра атома фосфора непосредственно через пространство малоразмерных четырехчленных металлоциклов [MS<sub>2</sub>P]. Таким образом, сигналы ЯМР с меньшими значениями изотропных хим. сдвигов <sup>31</sup>P следует относить к атомам фосфора в составе лигандов, характеризующихся большей степенью ковалентного связывания с комплексообразователем (т.е. с меньшей длиной связи М–S).

Преимущественно ионные калиевые соли и моноядерные дитиофосфатные комплексы тетрафенилсурьмы(V) характеризуются близкими значениями параметров тензора химического сдвига <sup>31</sup>P (рисунки). В обсуждаемых соединениях дитиофосфатные лиганды проявляют S-монодентатный тип координации, а спектры ЯМР <sup>31</sup>P, близкие к аксиально-симметричным (для случая  $\delta_{xx}, \delta_{yy} > \delta_{zz}$ ), имеют одинаковую направленность с отрицательной величиной  $\delta_{aniso}$ . При этом и величина  $\delta_{zz}$  также характеризуется отрицательным знаком, что отличает обсуждаемые соединения от всех остальных групп дитиофосфатов.

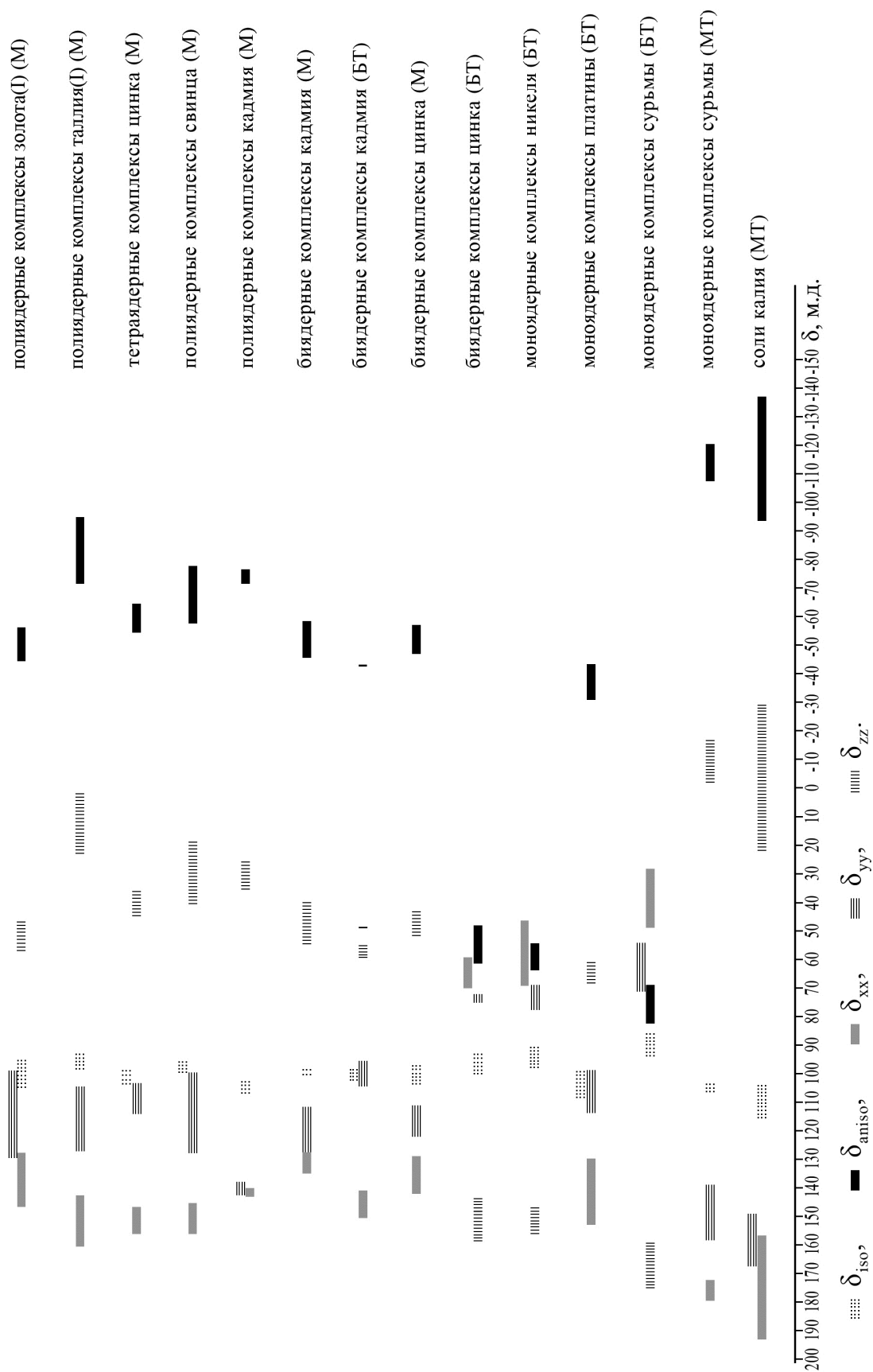


Диаграмма параметров тензора химического сдвига  $^{31}\text{P}$  кристаллических диалкилдитиофосфатов.

При переходе от ионных калиевых солей к моноядерным комплексам сурьмы (V), платины(II) и никеля(II) с возрастанием прочности связи металл–сера наблюдается закономерное уменьшение значений изотропных хим. сдвигов. Одновременно с этим отмечается возрастание значений анизотропии хим. сдвига с изменением знака  $\delta_{aniso}$  (с минуса на плюс) для комплексов сурьмы(V) и никеля(II). Средние значения длин связей M–S в дитиофосфатах платины(II), никеля(II) и соответствующих значений  $\delta_{iso}$  и  $\delta_{aniso}$  составляют 2.324 Å / 104 м.д. / –38.7 м.д. и 2.241 Å / 94 м.д. / 57.3 м.д. При этом однотипные комплексы платины(II), с одной стороны, и сурьмы(V) и никеля(II), с другой, – обнаруживают весьма сходный характер анизотропии хим. сдвига  $^{31}\text{P}$ , что является отражением одинакового бидентатно-терминального способа координации дитиофосфатных лигандов.

При рассмотрении биядерных комплексов цинка и кадмия, включающих лиганды с различной структурной функцией – бидентатно-терминальной и мостиковой, необходимо отметить меньшую прочность связывания терминальных лигандов в сравнении с мостиковыми. С позиции теории молекулярной механики это различие может быть объяснено высокой напряженностью плоских четырехчленных металлоциклов  $[\text{MS}_2\text{P}]$  в противоположность стерически ненапряженному (неплоскому) центральному восьмичленному циклу  $[\text{M}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ . Таким образом, ковалентность связывания терминальных лигандов ниже, чем мостиковых, чему должно соответствовать большее значение изотропного хим. сдвига  $^{31}\text{P}$ . Однако четырехчленные металлоциклы характеризуются необычно короткими расстояниями металл–фосфор; поэтому подходящие по симметрии электронные облака цинка или кадмия участвуют в дополнительном электронном экранировании атомов фосфора терминальных лигандов непосредственно через пространство малоразмерных четырехчленных металлоциклов (для атомов фосфора мостиковых лигандов *транс*-аннулярное взаимодействие такого рода представляется невозможным). Таким образом, несмотря на меньшую прочность связи терминальных лигандов с комплексообразователем, атомам фосфора в их составе отвечают сигналы с меньшими значениями изотропных хим. сдвигов  $^{31}\text{P}$ . Важно также отметить, что MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры терминальных дитиофосфатных групп в комплексах никеля(II) и цинка соответствуют случаю аксиальной симметрии, характеризуются одинаковой направленностью и обнаруживают одинаковое соотношение между главными значениями тензора хим. сдвига  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{xx}, \delta_{yy} < \delta_{zz}$ . (т.е.  $\delta_{aniso} > 0$ ).

Кроме того, из данных таблицы и рисунка следует, что значения  $\delta_{aniso}$  для терминальных дитиофосфатных групп в биядерных комплексах цинка лежат практически в том же диапазоне (48.2–61.4 м.д.), что и для моноядерных комплексов никеля(II) (54.3–63.8 м.д.), включающих только  $\text{S}, \text{S}'$ -бидентатно-терминальные лиганды. Характер анизотропии хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  для мостиковых лигандов как в составе биядерных, так и полимерных комплексов цинка, кадмия, свинца, а также таллия(I) и золота(I) существенно отличается от лигандов с терминальной структурной функцией. Так, тензор хим. сдвига  $^{31}\text{P}$  мостиковых лигандов характеризуется преобладанием ромбической составляющей, а значения  $\delta_{aniso}$  лежат в области отрицательных значений, (–44.6) – (–94.7) м.д. (таблица, рисунок); т.е. в этом случае аксиально-симметричные MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры имеют противоположную направленность, определяемую условием  $\delta_{xx}, \delta_{yy} < \delta_{zz}$ . Близкий характер анизотропии хим. сдвигов  $^{31}\text{P}$  (как в части  $\eta$ , так и  $\delta_{aniso}$ ) отражает однотипную структурную функцию дитиофосфатных групп.

Необходимо отметить, что отрицательный знак  $\delta_{aniso}$  для мостиковых дитиофосфатных групп сочетается с большими значениями углов S–P–S: 113.8 – 119.63° (в сравнении с 101.47 – 113.0° для бидентатно-терминальных лигандов). При этом в полимерных комплексах кадмия, свинца(II), таллия(I) и золота(I) большему значению угла S–P–S соответствует большая прочность связей M–S (а также большая прочность связей P–S и меньшая прочность связей P–O), т.е. большая степень ковалентного связывания лиганда с металлом, а, следовательно, меньшее значение  $\delta_{iso}$  и большее значение  $|\delta_{aniso}|$ .

Таким образом, сравнительный анализ данных рентгеноструктурного анализа и параметров анизотропии тензора химического сдвига  $^{31}\text{P}$  позволяет заключить, что дитиофосфатные лиганды с различными структурными функциями характеризуются индивидуальным набором параметров анизотропии химического сдвига  $^{31}\text{P}$ . При этом определяющий вклад в характер анизотропии химического сдвига  $^{31}\text{P}$  вносит величина валентного угла S–P–S дитиофосфатных лигандов. При малых значениях угла S–P–S, характерных для лигандов S,S'-бидентатно-терминальной координации, величина  $\delta_{\text{aniso}}$  также принимает небольшие положительные значения ( $\delta_{zz} > \delta_{yy}, \delta_{xx}$ ). При больших значениях угла S–P–S, имеющих место в случае ионных соединений или в комплексах с монодентатной или мостиковой координацией лигандов, величина  $\delta_{\text{aniso}}$  отрицательна ( $\delta_{zz} < \delta_{yy}, \delta_{xx}$ ) и  $|\delta_{\text{aniso}}| > +\delta_{\text{aniso}}$ .

Для полимерных комплексов отрицательный знак  $\delta_{\text{aniso}}$  резонансных сигналов  $^{31}\text{P}$  отражает однотипный, преимущественно мостиковый (или смешанный терминально-мостиковый), характер координации дитиофосфатных лигандов комплексообразователем. В области отрицательных значений  $\delta_{\text{aniso}}$  для дитиофосфатных лигандов существует взаимозависимость абсолютной величины (модуля)  $\delta_{\text{aniso}}$  и валентного угла S–P–S: большему углу S–P–S соответствует большее значение  $|\delta_{\text{aniso}}|$ .

**Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект № 15–I–3–001) и Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).**

1. Wiese, J., Harris, P., Bradshaw D. Investigation of the role and interactions of a dithiophosphate collector in the flotation of sulphides from the Merensky reef // *Miner. Eng.* – 2005. – V. 18. – P. 791–800.
2. Bulatovic, S. Evaluation of alternative reagent schemes for the flotation of platinum group minerals from various ores // *Miner. Eng.* – 2003. – V. 16. – P. 931–939.
3. Al-Malaika, S., Coker, M., Scott, G. Mechanism of antioxidant action: Nature of transformation products of dithiophosphates. – Part 1. Their role as antioxidants in polyolefins // *Polymer Degrad. Stabil.* – 1988. – V. 22. – P. 147–159.
4. Barnes, A.M., Bartle, K.D., Thibon, V.R.A. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil // *Tribol. Int.* – 2001. – V. 34. – P. 389–395.
5. Spikes, H.A. The history and mechanisms of ZDDP // *Tribol. Lett.* – 2004. – V. 17. – P. 469–489.
6. Shah, F.U., Glavatskih, S., Antzutkin, O.N. Synthesis, physicochemical, and tribological characterization of S-di-n-octoxyboron-O,O'-di-n-octyldithiophosphate // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2009. – V. 1. – P. 2835–2842.
7. Shah, F.U., Glavatskih, S., Höglund, E., Lindberg, M., Antzutkin, O.N. Interfacial antiwear and physicochemical properties of alkylborate-dithiophosphates // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011. dx.doi.org/10.1021/am101203t.
8. Kim, B.H., Mourhatch, R., Aswath, P.B. Properties of tribofilms formed with ashless dithiophosphate and zinc dialkyl dithiophosphate under extreme pressure conditions // *Wear.* – 2010. – V. 268. – P. 579–591.
9. 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 O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами по данным РСА, ЭПР и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорганической химии.* – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 423–436.
10. Иванов, М.А., Герасименко, А.В., Иванов, А.В., Соложенкин, П.М., Шарутин, В.В., Ларссон, А.-К., Анцуткин, О.Н., Пушилин, М.А. Диэтилдитиофосфатный комплекс тетрафенилсурьмы(V) и его сольватированная форма  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ : синтез, кристаллическая структура и СР/MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) – пример монодентатной координации дитиолигандов // *Журн. неорганической химии.* – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 234–242.
11. Ivanov, M.A., Antzutkin, O.N., Sharutin, V.V., Ivanov, A.V., Pakusina, A.P., Pushilin, M.A., Forsling, W. Preparation and structural organisation 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. – V. 360, № 9. – P. 2897–2904.
12. Иванов, М.А., Шарутин, В.В., Иванов, А.В., Герасименко, А.В., Анцуткин, О.Н. Синтез, строение и СР/MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) комплекса тетрафенилсурьмы(V) с O,O'-ди-изо-пропильдитиофосфатным лигандом,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}]$ , и его сольватированной формы,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ : пример монодентатной координации дитиолигандов // *Журн. неорганической химии.* – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 766–774.
13. 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'-диалкилдитиофосфатных 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>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) // *Коорд. химия.* – 2008. – Т. 34, № 7. – С. 533–542.
14. Larsson, A.-C., Ivanov, M.A., Gerasimenko, A.V., Ivanov, A.V. Synthesis of four different antimony(III) O,O'-dialkyldithiophosphates: Characterization by  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR, single-crystal X-ray diffraction, and adsorption at a stibnite surface (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) // *J. Colloid and Interface Science.* – 2012. – V. 368. – P. 488–495.

15. Larsson, A.-C., Ivanov, A.V., Forsling, W., Antzutkin, O.N., Abraham, A.E., de Dios, A.C. Correlations between  $^{31}\text{P}$  chemical shift anisotropy and molecular structure in polycrystalline O,O'-dialkyldithiophosphate zinc(II) and nickel(II) complexes:  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR and ab-initio quantum mechanical calculation studies // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – V. 127, № 7. – P. 2218–2230.
16. Rodina, T.A., Ivanov, A.V., Gerasimenko, A.V., Lutsenko, I.A., Ivanov, M.A., Hanna, J.V., Antzutkin, O.N., Sergienko, V.I. Crystalline O,O'-di-*sec*-butyl and O,O'-diethyldithiophosphate platinum(II) complexes: synthesis,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR, single-crystal X-ray diffraction studies and thermal behaviour // Polyhedron. – 2011. – V. 30, № 13. – P. 2210–2217.
17. Иванов, А.В., Луценко, И.А., Иванов, М.А., Герасименко, А.В., Анцуткин, О.Н. Синтез, структура и мультиядерная ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) MAS ЯМР спектроскопия кристаллических O,O'-диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II) // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 8. – С. 591–600.
18. Родина, Т.А., Луценко, И.А., Герасименко, А.В., Иванов, А.В. Получение, строение, термические свойства и мультиядерный ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) MAS ЯМР O,O'-ди-*изо*-бутилдитиофосфата платины(II): модель структурного состояния платины в куперите // Коорд. химия. – 2009. – Т. 35, № 7. – С. 543–549.
19. Иванов, А.В., Анцуткин, О.Н., Форшлинг, В., Родионова, Н.А. ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ) спектральное исследование кристаллических дитиофосфатных комплексов кадмия биядерного строения // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 323–329.
20. Иванов, А.В., Лосева, О.В., Иванов, М.А., Конфедератов, В.А., Герасименко, А.В., Анцуткин, О.Н., Форшлинг, В. Кристаллические диалкилдитиофосфатные комплексы кадмия: получение и структурная организация (по данным мультиядерной  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$  MAS ЯМР спектроскопии и РСА) // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 10. – С. 1697–1704.
21. Larsson, A.-C., Ivanov, A.V., Pike, K.J., Forsling, W., Antzutkin, O.N. Solid State  $^{31}\text{P}$  and  $^{207}\text{Pb}$  MAS NMR Studies on Polycrystalline O,O'-Dialkyldithiophosphate Lead(II) Complexes // J. Magn. Reson. – 2005. – V. 177, № 1. – P. 56–66.
22. Родина, Т.А., Иванов, А.В., Лаврентьева, С.И., Герасименко, А.В., Анцуткин, О.Н. Структурная организация тетраядерного диизопротилдитиофосфатного комплекса цинка,  $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$  по данным РСА и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектроскопии // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1182–1193.
23. Ivanov, A.V., Gerasimenko, A.V., Antzutkin, O.N., Forsling, W. The unique alternation of conformationally different ('chair' – 'saddle') eight-membered metallocycles  $[\text{Cd}_2\text{S}_4\text{P}_2]$  in the chains of cadmium dialkyldithiophosphates:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$  CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – V. 358. – P. 2585–2594.
24. Иванов, А.В., Анцуткин, О.Н., Форшлинг, В., Бострём, Д., Ёин Егао, Родионова, Н.А. Структурная организация и спектральные свойства O,O'-ди-*изо*-бутилдитиофосфатных комплексов кадмия и никеля(II) по данным РСА и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Докл. Акад. наук. – 2002. – Т. 387, № 4. – С. 500–505.
25. Larsson, A.-C., Ivanov, A.V., Antzutkin, O.N., Gerasimenko, A.V., Forsling, W. Complexation of lead(II) with O,O'-dialkyldithiophosphate ligands:  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V. 357, № 9. – P. 2510–2518.
26. Родина, Т.А., Иванов, А.В., Конфедератов, В.А., Митрофанова, В.И., Герасименко, А.В., Анцуткин, О.Н. Синтез, строение и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) кристаллических модификаций полядерного O,O'-ди-*цикло*-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I),  $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{цикло}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$  // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1858–1867.
27. Иванов, А.В., Конфедератов, В.А., Герасименко, А.В., Ларссон, А.-К. Синтез, структура и MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) полимерного O,O'-ди-*изо*-пропилдитиофосфата таллия(I),  $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}]_n$  // Коорд. химия. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 867–873.
28. Ivanov, A.V., Korneeva, E.V., Lutsenko, I.A., Gerasimenko, A.V., Antzutkin, O.N., Larsson, A.-C., Sergienko, V.I. A fixation mode of gold from solutions using heterogeneous reaction of cadmium dicyclohexyl dithiophosphate with  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ . Structural and ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) CP/MAS NMR studies and thermal behaviour of crystalline polymeric gold(I) dicyclohexyl dithiophosphate and bis(dicyclohexylthiophosphoryl) disulphide // J. Mol. Struct. – 2013. – V. 1034. – P. 152–161.
29. Корнеева, Е.В., Родина, Т.А., Иванов, А.В., Герасименко, А.В., Ларссон, А.-К. Полимерный ди-*изо*-бутилдитиофосфат золота(I),  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}]_n$ : получение, супрамолекулярная самоорганизация (роль ауофильного взаимодействия), MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) и термическое поведение // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 631–640.
30. Rodina, T.A., Korneeva, E.V., Ivanov, A.V., Antzutkin, O.N. Supramolecular self-organisation and conformational isomerism of a binuclear O,O'-dipropyl dithiophosphate gold(I) complex,  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}]_2$ : Synthesis,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction study and thermal behavior // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – № 149. – P. 881–888.