

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra anorganické chemie**

---



**Nesymetrické dithiokarbamáty niklu**

Disertační práce

**Školitel:**

prof. RNDr. Richard Pastorek, CSc.

RNDr. Josef Husárek

**Olomouc 2010**

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil pouze citovanou literaturu.

Olomouc, srpen 2010

Josef Husárek

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Literární část.....</b>	<b>7</b>
2.1	Obsahová charakteristika dithiokarbamátových ligandů.....	7
2.2	Historie a současnost ve výzkumu dithiokarbamátových sloučenin.....	8
2.3	Přehled izolovaných nesymetrických nikelnatých dithiokarbamátů.....	9
2.4	Reakce s fosfanovými ligandy.....	20
2.4.1	Nesymetrické dithiokarbamáty niklu s monodentátními P-ligandy.....	22
2.4.2	Nesymetrické dithiokarbamáty niklu s polydentátními P-ligandy.....	47
2.5	Reakce s dusíkatými ligandy.....	54
2.6	Reakce s S-donorovými ligandy.....	60
2.7	Reakce s As- a Sb-ligandy.....	62
<b>3</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>64</b>
3.1	Použité chemikálie, experimentální metody a přístroje.....	64
3.2	Syntéza a charakteristika komplexů [Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> ] a [Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> ].....	67
3.3	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s monodentátními P-ligandy.....	70
3.4	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s bidentátními P-ligandy.....	88
3.5	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s tridentátními P-ligandy.....	101
3.6	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s tetradentátním ligandem Cyclamem.....	109
3.7	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s aromatickými S-ligandy.....	116
3.8	Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s ligandy AsI <sub>3</sub> a SbI <sub>3</sub> .....	120
3.9	Studium katalytického vlivu několika preparovaných komplexů na oxidaci grafitu.....	125
<b>4</b>	<b>Shrnutí.....</b>	<b>128</b>

<b>5</b>	<b>Seznam literatury.....</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Seznam symbolů a zkratk.....</b>	<b>139</b>
<b>7</b>	<b>Curriculum vitae.....</b>	<b>144</b>
<b>8</b>	<b>Přehled publikační činnosti autora disertační práce.....</b>	<b>147</b>
8.1	Seznam publikací v časopisech a příspěvků na odborných setkáních vztahujících se k tématu disertační práce.....	147
8.2	Přehled ostatní publikační činnosti.....	149
<b>9</b>	<b>Údaje o disertační práci.....</b>	<b>150</b>
<b>10</b>	<b>Příloha.....</b>	<b>154</b>

# 1 Úvod

Již po několik desetiletí vzrůstá zájem o chemii dithiolátových sloučenin, zvláště pak o dithiokarbamátové sloučeniny přechodných kovů. Přestože je zájem chemické veřejnosti hlavně zaměřen na jejich fyzikálně-chemické studium, díky kterému získáváme cenné a mnohdy zajímavé informace o vnitřní struktuře a vlastnostech studovaných sloučenin, byly také u některých objeveny významné aplikační vlastnosti využitelné v různých odvětvích průmyslu, lékařství nebo zemědělství. Tyto látky našly uplatnění například při vulkanizaci kaučuku, při vývoji léků na léčbu AIDS či jako pokusná karcenostatika.

V rámci literární rešerše, která předcházela syntetické práci, jsem v odborné literatuře našel mnoho publikací zabývajících se problematikou nikelnatých dithiokarbamátových sloučenin, ale jen nepatrná část z nich se věnovala nesymetrickým nikelnatým dithiokarbamátům. Proto jsem v literární části předložené disertační práce podal pokud možno úplný přehled o dosud známých sloučeninách tohoto typu včetně výčtu jejich reakčních možností s akcentem na problematiku řešenou v experimentální části.

V experimentální části jsem se intenzivně zaměřil na přípravu a reakce bis(*N*-cyklohexyl-*N*-ethyl-dithiokarbamáto)nikelnatého a bis(*N*-benzyl-*N*-butyl-dithiokarbamáto)nikelnatého komplexu s vybranými ligandy obsahujícími síru, arsen, antimon, dusík, popřípadě jeden či více donorových atomů fosforu. Hlavním cílem bylo rozšířit naše vědomosti o vlivu aniontů, resp. o vzájemném vlivu donorových ligandů ve vnitřní koordinační sféře centrálního atomu niklu, na strukturu a vlastnosti koordinačního polyedru.

Připravené koordinační sloučeniny byly charakterizovány standardními fyzikálně-chemickými metodami studia látek (elementární analýza, volumetrické stanovení niklu, magnetochemické a vodivostní měření, UV-VIS, IČ a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopie, termická analýza). Složení produktů termického rozkladu několika izolovaných komplexů bylo stanoveno práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Pokud se podařilo získat vhodné monokrystaly, byly sloučeniny studovány pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy. U vybraných komplexů byl rovněž studován vliv jejich přítomnosti na oxidaci grafitu.

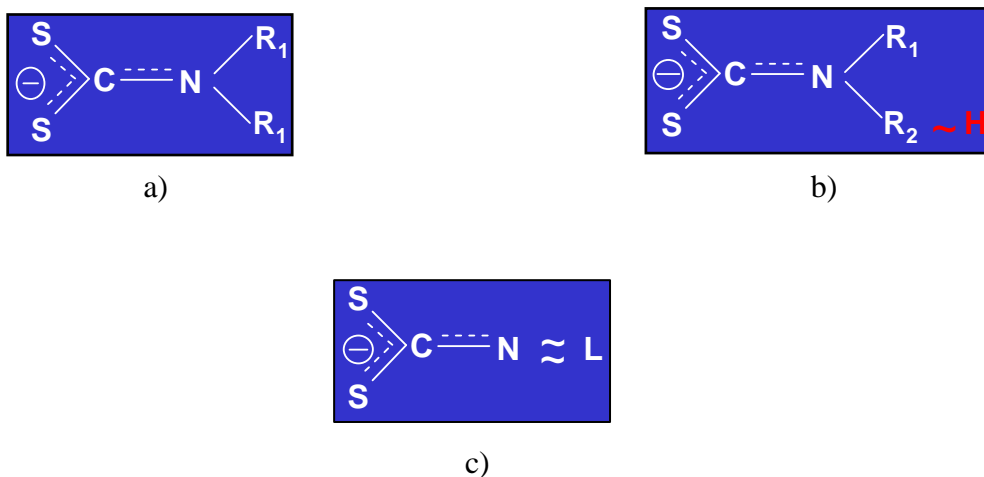
Je mi milou povinností poděkovat a vyjádřit hlubokou vděčnost jmenovitě prof. Zdenku Trávníčkovi a prof. Richardu Pastorkovi za vytrvalý, obětavý a profesionální přístup při vedení mé disertační práce a při přípravě rukopisu. Poděkování patří také všem členům Katedry anorganické chemie za pomoc při realizaci této práce, dále doc. Václavu Slovákovi z Katedry chemie PřF Ostravské Univerzity v Ostravě za studium katalytického vlivu izolovaných komplexů na oxidaci grafitu a dr. Janu Filipovi z Centra výzkumu nanomateriálů PřF UP v Olomouci za identifikaci několika produktů termického rozkladu prostřednictvím práškové rentgenové difrakční analýzy. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a všem přátelům za motivaci a projevenou podporu, bez kterých by tato práce nemohla být dokončena.

## 2 Literární část

### 2.1 Obecná charakteristika dithiokarbamátových ligandů

Dithiokarbamátové ligandy (*dtc*) jsou záporně jednomocné bidentátní ligandy, které patří spolu s dithiofosfáty, xantháty, dithiokarboxyláty, dithioarsenitany apod. do velké skupiny 1,1-dithiolátových ligandů. Jejich společnou vlastností jsou chelátotvorné účinky, které umožňují vytvářet poměrně stabilní čtyřčetné cykly s řadou přechodných kovů. Ty vznikají díky dvěma atomům síry, prostřednictvím kterých se mohou vázat ligandy na centrální atom kovu, obsažený v koordinační sloučenině.

Dithiokarbamáty se jako ligandy tradičně dělí na symetrické, nesymetrické a heterocyklické. Dělení spočívá ve způsobu navázání uhlovodíkových zbytků na atomu dusíku v rámci dithiokarbamátové skupiny (Obr.1). V případě symetrického strukturního typu jsou na atomu dusíku navázány dva stejné uhlovodíkové zbytky, u nesymetrického uspořádání dva rozdílné uhlovodíkové zbytky (popř. vodík a jeden uhlovodíkový zbytek) a u heterocyklického dithiokarbamátu je atom dusíku součástí heterocyklu.



**Obr. 1** Schematické znázornění strukturních typů dithiokarbamátového ligandu.

{ a) symetrický, b) nesymetrický, c) heterocyklický }

## 2.2 Historie a současnost ve výzkumu dithiokarbamátových sloučenin

V rámci této kapitoly bych rád zmínil několik publikací z oblasti dithiokarbamátových sloučenin, které se dle mého názoru významně podílely na vývoji dithiokarbamátové chemie.

První zmínky o dithiokarbamátech niklu pochází z počátku 20. století, kdy byly Delepinem [1,2] úspěšně izolovány jednoduché dithiokarbamátové komplexy, jejichž bližší charakteristika však v publikacích chyběla. S rozvojem přístrojového vybavení a fyzikálně-chemických metod byla studována spousta nových dithiokarbamátových sloučenin. Za zmínku stojí práce Whitbyho a Mathesona [3], ve které byly uveřejněny body tání několika nových dithiokarbamátů nebo publikace Cavella a Sugdena [4], ve které autoři jako první studovali magnetochemické vlastnosti, na základě kterých prokázali diamagnetické chování jednoduchých dithiokarbamátových komplexů. Tito autoři rovněž navrhli spolehlivou metodu pro jejich preparaci a také zkoumali jejich chování ve vodě a řadě organických rozpouštědel, ve kterých na základě ebullioskopického měření prokázali monomerní uspořádání koordinační sféry. V následujících letech pokračoval výzkum publikacemi o jejich elektronových spektrech [5], infračervených spektrech [6,7], dipólových momentech [8] či termickém chování [9].

Ze 30. a 40. let pochází první zmínky o krystalové struktuře nikelnatých dithiokarbamátů. Nejprve Cambi a Corisselli [10], na základě výsledků magnetochemického měření, předpověděli čtvercové uspořádání koordinační sféry atomu niklu. Avšak první pokus o určení krystalové struktury byl učiněn až v roce 1941 Peyronellem [11], který pro komplex  $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{dtc})_2]$  určil prostorovou grupu, polohu atomů a délku vazby Ni–S (2,46 Å). V roce 1960 byla provedena kompletní rentgenostrukturní analýza komplexu  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ , jehož strukturu řešili Vaciago [12], Shugam a Levina [13].

V současnosti existuje na světě mnoho akademických pracovišť, která se věnují systematickému studiu dithiokarbamátových sloučenin. Na základě tohoto výzkumu odpublikovaly stovky článků, které se věnovaly nejen syntéze komplexů rozmanitých struktur, ale i studiu jejich vlastností s využitím nejnovějších fyzikálně-chemických metod. Ve vsí skromnosti je třeba podotknout, že ve značném měřítku přispívá k řešení dané problematiky i pracoviště Katedry anorganické chemie PŘF UP v Olomouci, neboť za téměř pětadvacet let bylo vydáno na čtyřicet publikací věnujících se dithiokarbamátovým sloučeninám, které jsou stále citovány v zahraničních periodikách.

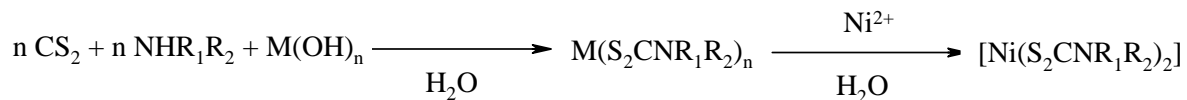


O dithiokarbamáty je v odborných kruzích velký zájem, neboť u některých byly objeveny zajímavé aplikační vlastnosti. Pozornost především zvyšuje jejich farmakologická, fungicidní a polymerační aktivita. Jsou známy práce, ve kterých autoři studovali biologickou aktivitu u diethyldithiokarbamátů zinku a mědi, u kterých byly zjištěny protinádorové účinky vůči mnoha typům rakovinných buněk [15]. Některé z komplexů byly navrženy jako účinné látky při léčbě onkologických onemocnění, zejména rakoviny prsu [16,17]. Dále se určité dithiokarbamáty využívají při léčbě virových onemocnění [19] nebo při hledání nových léků k léčbě AIDS u pacientů nakažených virem HIV [20].

Dithiokarbamátové sloučeniny zinku, manganu a železa se používají jako fungicidní látky v zemědělství při pěstování jablek, rajčat a brambor [21] (jsou známy pod obchodními názvy - Zineb, Maneb, Ferbam). Pro změnu jiné dithiokarbamáty mohou být účinné při radikálové polymeraci styrenu a methyl-methakrylátu při výrobě polymerů s předem stanovenou molekulovou hmotností [22], dále při přípravě sulfidů kovů a nanočástic využívaných v letectví a kosmonautice [23] nebo mohou najít uplatnění také jako vulkanizační urychlovače [24], flotační činidla [25], inhibitory koroze [26] nebo jako biosenzory [27].

### 2.3 Přehled izolovaných nesymetrických nikelnatých dithiokarbamátů

Dosud známé základní nesymetrické nikelnaté dithiokarbamáty jsem přehledně uspořádal do tabulek (Tab. 1, 2) podle typu *dtc* ligandu, tj.  $[\text{Ni}(\text{HRdte})_2]$  a  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dte})_2]$ . Všechny tyto sloučeniny byly izolovány na základě tří obecných postupů přípravy. V případě prvního postupu se vycházelo z alkalické nebo barnaté soli dithiokarbamátové kyseliny (Schéma 1). Protože je sůl snadno rozpustná v polárním rozpouštědle, mohla se srážet vodným roztokem nikelnaté soli za vzniku nikelnatého dithiokarbamátu. Tímto způsobem se s oblibou připravují dithiokarbamátové komplexy odvozené od aminokyselin [47-50]. Avšak tradiční je na našem pracovišti druhá metoda [39,43,62]. Ta spočívá v reakci ethanolického roztoku sirouhlíku a aminu s vodným roztokem nikelnaté soli (Schéma 2). Některé nikelnaté dithiokarbamáty se dají připravit také substitucí původního komplexu  $[\text{Ni}(\text{HRdte})_2]$  vhodnou elektrofilní částicí, odvozené od sekundárních amidů, sulfonamidů nebo esterů karboxylových kyselin [52,59]. Obecně lze tyto syntézy popsat mechanismem podle Schéma 3.



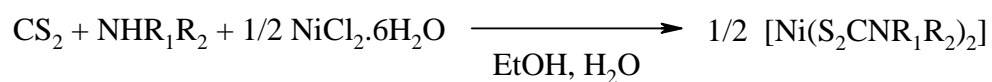
$\text{R}_1$  = uhl. zbytek

$\text{R}_2$  = uhl. zbytek, H

$\text{M}$  =  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ( $n = 1$ ),  $\text{Ba}^{2+}$  ( $n = 2$ )

$\text{S}_2\text{CN}^-$  = dtc

### Schéma 1 Příprava nikelnatých dithiokarbamátů (metoda č.1).

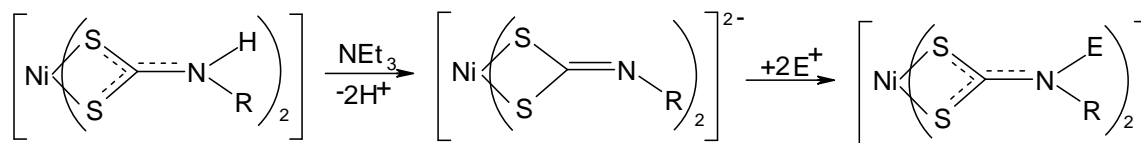


$\text{R}_1$  = uhl. zbytek

$\text{R}_2$  = uhl. zbytek, H

$\text{S}_2\text{CN}^-$  = dtc

### Schéma 2 Příprava nikelnatých dithiokarbamátů (metoda č.2).



$\text{E}^+$  = elektrofil

$\text{NEt}_3$  = triethylamin (deprotonací činidlo)

### Schéma 3 Příprava nikelnatých dithiokarbamátů substitucí (metoda č.3) [59].

**Tab. 1** Přehled nikelnatých dithiokarbamatů typu [Ni(HRdtc)<sub>2</sub>].

	Komplex	R-	Lit.
1.01	[Ni(H <sup>t</sup> Budtc) <sub>2</sub> ]	terc. butyl	29
1.02	[Ni(HPhdtc) <sub>2</sub> ]	fenyl	30
1.03	[Ni(HCphdtc) <sub>2</sub> ]	p-chlorfenyl	30
1.04	[Ni(H <sup>p</sup> Mphdtc) <sub>2</sub> ]	p-methylfenyl	30
1.05	[Ni(H <sup>i</sup> Hedtc) <sub>2</sub> ]	isohexyl	31
1.06	[Ni(HMedtc) <sub>2</sub> ]	methyl	32,67
1.07	[Ni(HAllydtc) <sub>2</sub> ]	allyl	32
1.08	[Ni(HEtdtc) <sub>2</sub> ]	ethyl	33
1.09	[Ni(HCallydtc) <sub>2</sub> ]	chlorallyl	34
1.10	[Ni(HPhetdtc) <sub>2</sub> ]	2-fenylethyl	35
1.11	[Ni(HCdtc) <sub>2</sub> ]	cyklohexyl	36
1.12	[Ni(H <sup>α</sup> Nfdtc) <sub>2</sub> ]	α-naftyl	37
1.13	[Ni(H <sup>β</sup> Nfdtc) <sub>2</sub> ]	β-naftyl	37
1.14	[Ni(H <sup>o</sup> Mphdtc) <sub>2</sub> ]	o-methylfenyl	37
1.15	[Ni(H <sup>m</sup> Mphdtc) <sub>2</sub> ]	m-methylfenyl	37
1.16	[Ni(H <sup>p</sup> Iphdtc) <sub>2</sub> ]	p-jodfenyl	38
1.17	[Ni(HPrdtc) <sub>2</sub> ]	propyl	39,68
1.18	[Ni(HBudtc) <sub>2</sub> ]	butyl	39
1.19	[Ni(HPadtc) <sub>2</sub> ]	palmytyl	39
1.20	[Ni(HEadtc) <sub>2</sub> ]	2-hydroxyethyl	39
1.21	[Ni(H <sup>m</sup> Aphdtc) <sub>2</sub> ]	m-hydroxyfenyl	39
1.22	[Ni(H <sup>p</sup> Anisdtc) <sub>2</sub> ]	p-methoxyfenyl	39
1.23	[Ni(HBzdtc) <sub>2</sub> ]	benzyl	39
1.24	[Ni(HAetdtc) <sub>2</sub> ]	2-aminoethyl	40
1.25	[Ni(HAprdtc) <sub>2</sub> ]	3-aminopropyl	41
1.26	[Ni(HDmaedtc) <sub>2</sub> ]	2-(N,N-dimethyl)aminoethyl	42
1.27	[Ni(HDmapdtc) <sub>2</sub> ]	3-(N,N-dimethyl)aminopropyl	42
1.28	[Ni(H4-aapdtc) <sub>2</sub> ]	2,3-dimethyl-1-fenyl-3-pyrazolin-5-on-4-yl	43
1.29	[Ni(HMethdtc) <sub>2</sub> ]	3-(methylthio)-1-karboxypropyl	44

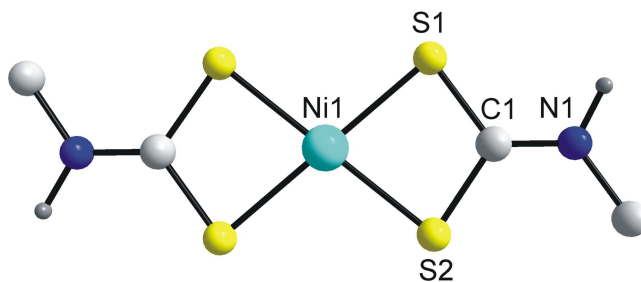
<b>Tab. 1 (pokračování)</b>			
	<b>Komplex</b>	<b>R-</b>	<b>Lit.</b>
<b>1.30</b>	[Ni(HTrydte) <sub>2</sub> ]	2-(2-indolyl)-1-karboxyethyl	44
<b>1.31</b>	[Ni(HGlydte) <sub>2</sub> ]	karboxymethyl	44
<b>1.32</b>	[Ni(H <sup>1</sup> Prdte) <sub>2</sub> ]	isopropyl	45
<b>1.33</b>	[Ni(HAladte) <sub>2</sub> ]	1-karboxyethyl	46,47
<b>1.34</b>	[Ni(HAbudte) <sub>2</sub> ]	1-karboxypropyl	47
<b>1.35</b>	[Ni(HNorvaldte) <sub>2</sub> ]	1-karboxybutyl	47
<b>1.36</b>	[Ni(HNorleudte) <sub>2</sub> ]	1-karboxypentyl	47
<b>1.37</b>	[Ni(HGludte) <sub>2</sub> ]	1,3-dikarboxypropyl	48
<b>1.38</b>	[Ni(HAspdte) <sub>2</sub> ]	1,2-dikarboxyethyl	48
<b>1.39</b>	[Ni(HPhglydte) <sub>2</sub> ]	karboxy-fenylmethyl	49
<b>1.40</b>	[Ni(HPhaladte) <sub>2</sub> ]	karboxy-benzylmethyl	49
<b>1.41</b>	[Ni(HValdte) <sub>2</sub> ]	1-karboxyisobutyl	50
<b>1.42</b>	[Ni(HLeudte) <sub>2</sub> ]	1-karboxyisopentyl	50
<b>1.43</b>	[Ni(H <sup>1</sup> Leudte) <sub>2</sub> ]	1-karboxy-2-methylbutyl	50
<b>1.44</b>	[Ni(H <sup>s</sup> Budte) <sub>2</sub> ]	sek. butyl	51
<b>1.45</b>	[Ni(HMkacdte) <sub>2</sub> ]	1-(methoxykarbonyl)cyklohexyl	64

**Tab. 2** Přehled nikelnatých dithiokarbamatů typu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ .

	<b>Komplex</b>	<b>R<sub>1</sub>-</b>	<b>R<sub>2</sub>-</b>	<b>Lit.</b>
<b>2.01</b>	$[\text{Ni}(\text{PhEt}^-\text{dtc})_2]$	fenyl	ethyl	53
<b>2.02</b>	$[\text{Ni}(\text{PhMe}^-\text{dtc})_2]$	fenyl	methyl	53,69
<b>2.03</b>	$[\text{Ni}(\text{Ph}^-\text{Amdtc})_2]$	fenyl	isoamyl	53
<b>2.04</b>	$[\text{Ni}(\text{CEt}^-\text{dtc})_2]$	cyklohexyl	ethyl	54,70
<b>2.05</b>	$[\text{Ni}(\text{MeHf}^-\text{dtc})_2]$	methyl	2-hydroxy-2-fenyl-isopropyl	55
<b>2.06</b>	$[\text{Ni}(\text{MeDma}^-\text{dtc})_2]$	methyl	2-(N,N-dimethyl)aminoethyl	42
<b>2.07</b>	$[\text{Ni}(\text{MeMa}^-\text{dtc})_2]$	methyl	2-(N-methyl)aminoethyl	42
<b>2.08</b>	$[\text{Ni}(\text{MeGly}^-\text{dtc})_2]$	methyl	karboxymethyl	44
<b>2.09</b>	$[\text{Ni}(\text{PhoBzy}^-\text{dtc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	5-fenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	benzoyl	56
<b>2.10</b>	$[\text{Ni}(\text{Pr}^-\text{dtc})_2]$	isopropyl	methyl	57
<b>2.11</b>	$[\text{Ni}(\text{C}^-\text{dtc})_2]$	cyklohexyl	methyl	54
<b>2.12</b>	$[\text{Ni}(\text{C}^-\text{Prdtc})_2]$	cyklohexyl	isopropyl	54
<b>2.13</b>	$[\text{Ni}(\text{MeEa}^-\text{dtc})_2]$	methyl	2-hydroxyethyl	58
<b>2.14</b>	$[\text{Ni}(\text{MeAc}^-\text{dtc})_2]$	methyl	acetyl	52
<b>2.15</b>	$[\text{Ni}(\text{EtAc}^-\text{dtc})_2]$	ethyl	acetyl	52
<b>2.16</b>	$[\text{Ni}(\text{Bu}^-\text{Ac}^-\text{dtc})_2]$	isobutyl	acetyl	52
<b>2.17</b>	$[\text{Ni}(\text{BzAc}^-\text{dtc})_2]$	benzyl	acetyl	52, 71
<b>2.18</b>	$[\text{Ni}(\text{PhAc}^-\text{dtc})_2]$	fenyl	acetyl	52
<b>2.19</b>	$[\text{Ni}(\text{pMphAc}^-\text{dtc})_2]$	p-methylfenyl	acetyl	52
<b>2.20</b>	$[\text{Ni}(\text{CphAc}^-\text{dtc})_2]$	p-chlorfenyl	acetyl	52
<b>2.21</b>	$[\text{Ni}(\text{MeBzy}^-\text{dtc})_2]$	methyl	benzoyl	52
<b>2.22</b>	$[\text{Ni}(\text{PhBzy}^-\text{dtc})_2]$	fenyl	benzoyl	52
<b>2.23</b>	$[\text{Ni}(\text{MePhk}^-\text{dtc})_2]$	methyl	N-fenylkarbamoyl	59
<b>2.24</b>	$[\text{Ni}(\text{MeDphk}^-\text{dtc})_2]$	methyl	N,N-difenylkarbamoyl	59
<b>2.25</b>	$[\text{Ni}(\text{MeEk}^-\text{dtc})_2]$	methyl	ethoxykarbonyl	59
<b>2.26</b>	$[\text{Ni}(\text{BuEk}^-\text{dtc})_2]$	butyl	ethoxykarbonyl	59
<b>2.27</b>	$[\text{Ni}(\text{BzEk}^-\text{dtc})_2]$	benzyl	ethoxykarbonyl	59
<b>2.28</b>	$[\text{Ni}(\text{MePhs}^-\text{dtc})_2]$	methyl	fenylsulfonyl	59
<b>2.29</b>	$[\text{Ni}(\text{Me}^-\text{pMphsdtc})_2]$	methyl	p-methylfenylsulfonyl	59

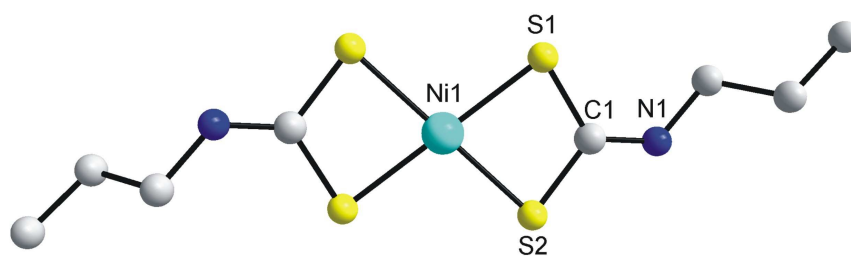
<b>Tab. 2 (pokračování)</b>				
	<b>Komplex</b>	<b>R<sub>1</sub>-</b>	<b>R<sub>2</sub>-</b>	<b>Lit.</b>
<b>2.30</b>	[Ni(Bu <sup>P</sup> Mphsdtc) <sub>2</sub> ]	butyl	p-methylfenylsulfonyl	59
<b>2.31</b>	[Ni(Bz <sup>P</sup> Mphsdtc) <sub>2</sub> ]	benzyl	p-methylfenylsulfonyl	59
<b>2.32</b>	[Ni(BzMedtc) <sub>2</sub> ]	benzyl	metyl	60, 61
<b>2.33</b>	[Ni(BzEtdtc) <sub>2</sub> ]	benzyl	ethyl	60
<b>2.34</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdte) <sub>2</sub> ]	benzyl	isopropyl	60, 62
<b>2.35</b>	[Ni(MeEtdtc) <sub>2</sub> ]	methyl	ethyl	63
<b>2.36</b>	[Ni(MeBudtc) <sub>2</sub> ]	methyl	butyl	63
<b>2.37</b>	[Ni(MeHedtc) <sub>2</sub> ]	methyl	hexyl	63
<b>2.38</b>	[Ni(PrEadtc) <sub>2</sub> ]	propyl	2-hydroxyethyl	65
<b>2.39</b>	[Ni(EtBudtc) <sub>2</sub> ]	ethyl	butyl	66
<b>2.40</b>	[Ni(DetpMedtc) <sub>2</sub> ]	diethylthiofosforyl	metyl	72
<b>2.41</b>	[Ni(PmBzdtc) <sub>2</sub> ]	2-pyrrolylmethyl	benzyl	73
<b>2.42</b>	[Ni(BzEadtc) <sub>2</sub> ]	benzyl	2-hydroxyethyl	84

V případě několika koordinačních sloučenin, na základě monokrystalové rentgenové strukturní analýzy, byla vyřešena molekulová struktura, která jednoznačně potvrdila výsledky fyz.-chemického studia a konkretizovala uspořádání koordinační sféry atomu niklu. V literatuře [45,65,67-73] byly odpublikovány výsledky rentgenostrukturní analýzy komplexů [Ni(HMedtc)<sub>2</sub>] (1.06), [Ni(HPrdte)<sub>2</sub>] (1.17), [Ni(H<sup>1</sup>Prdte)<sub>2</sub>] (1.32), [Ni(PhMedtc)<sub>2</sub>] (2.02), [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>] (2.04) , [Ni(BzAcedtc)<sub>2</sub>] (2.17), [Ni(PrEadtc)<sub>2</sub>] (2.38), [Ni(EtBudtc)<sub>2</sub>] (2.39), [Ni(DetpMedtc)<sub>2</sub>] (2.40) a [Ni(PmBzdtc)<sub>2</sub>] (2.41), podle kterých se jedná o sloučeniny s planárním uspořádáním čtyř atomů síry kolem centrálního atomu (molekulové struktury a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 2-11, atomy vodíku jsou u většiny struktur pro přehlednost vynechány).



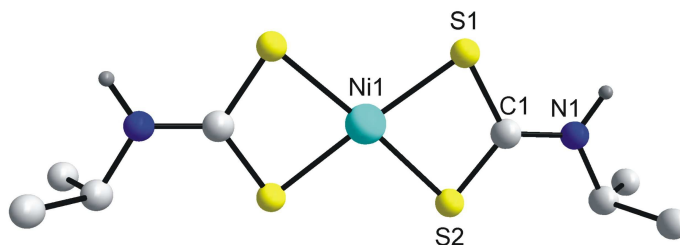
**Obr. 2 Molekulová struktura komplexu [Ni(HMedtc)<sub>2</sub>] (1.06).**

{P2<sub>1</sub>/a; a = 12,20(30), b = 9,37(30), c = 4,20(20) Å; β = 93,4(20)°}



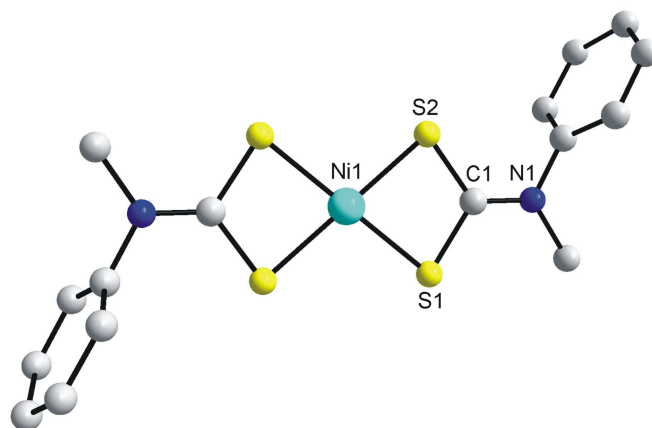
**Obr. 3 Molekulová struktura komplexu [Ni(HPrdtc)<sub>2</sub>] (1.17).**

{P2<sub>1</sub>/c; a = 9,483(2), b = 7,769(2), c = 11,674(2) Å; β = 125,14(2)°}



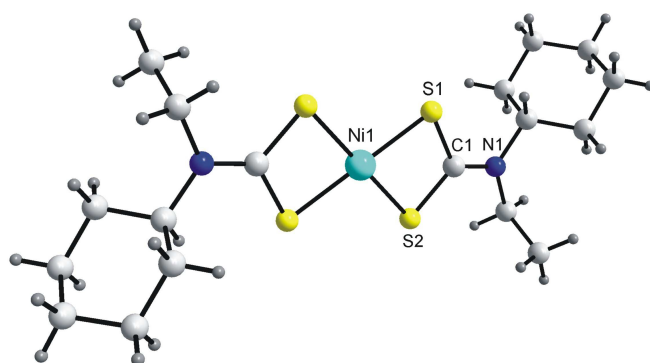
**Obr. 4 Molekulová struktura komplexu [Ni(H<sup>1</sup>Prdtc)<sub>2</sub>] (1.32).**

{R $\bar{3}$ c; a = 22,13(1), b = 22,13(1), c = 15,06(3) Å; γ = 120,00(2)°}



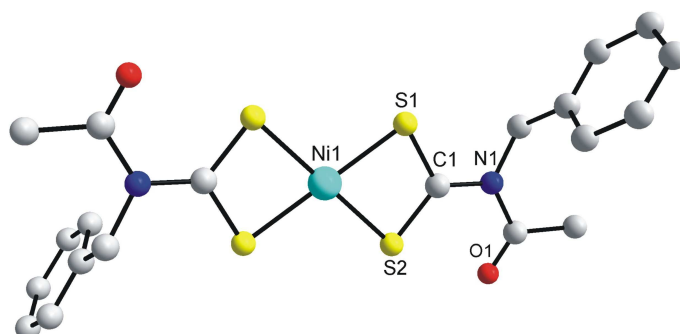
**Obr. 5 Molekulová struktura komplexu [Ni(PhMedtc)<sub>2</sub>] (2.02).**

{P2<sub>1</sub>/a; a = 19,30(2), b = 6,592(3), c = 7,658(3) Å; β = 107,8(1)°}



**Obr. 6 Molekulová struktura komplexu [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>] (2.04).**

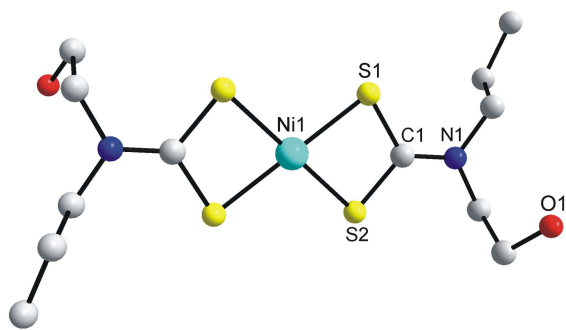
{P2<sub>1</sub>/c; a = 8,534(4), b = 12,087(4), c = 11,109(4) Å; β = 95,54(3)°}



**Obr. 7 Molekulová struktura komplexu [Ni(BzAcedtc)<sub>2</sub>] (2.17).**

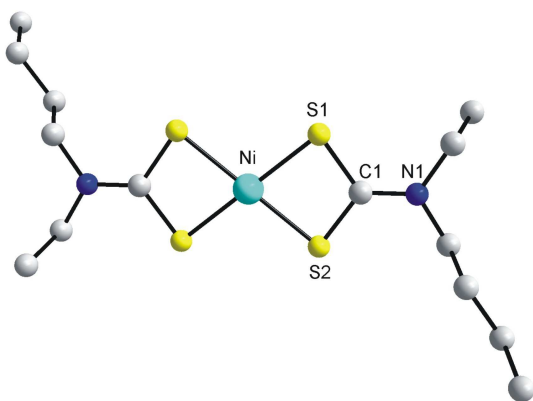
{P $\bar{1}$ ; a = 7,7881(8), b = 19,6134(23), c = 7,4784(23) Å; α = 90,78(1),  
β = 93,14(1), γ = 93,46(1)°}





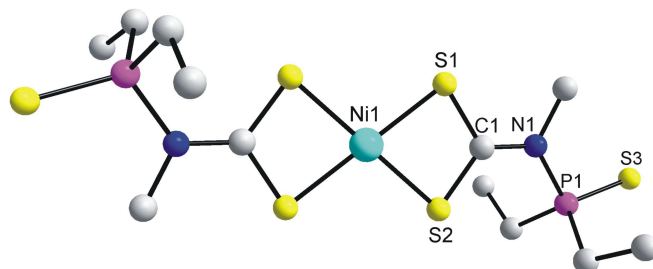
**Obr. 8 Molekulová struktura komplexu [Ni(PrEadtc)<sub>2</sub>] (2.38).**

{ $P\bar{1}$ ; a = 6,401(1), b = 11,480(2), c = 12,517(2) Å;  $\alpha$  = 88,021(2),  
 $\beta$  = 82,491(2),  $\gamma$  = 89,986(2)°}



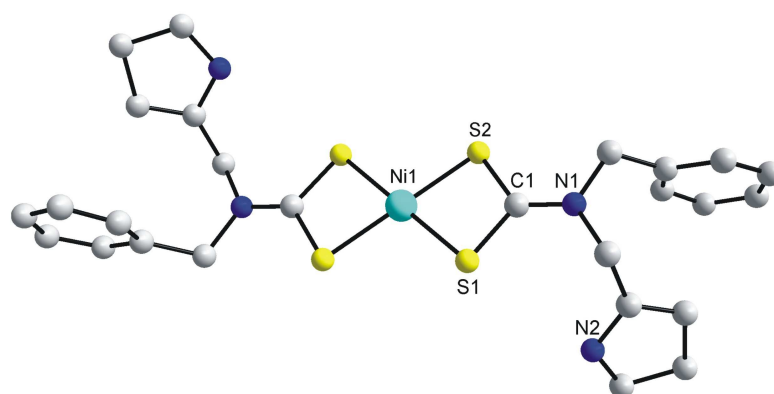
**Obr. 9 Molekulová struktura komplexu [Ni(EtBudtc)<sub>2</sub>] (2.39).**

{ $P2_1/n$ ; a = 8,5641(9), b = 8,6316(9), c = 13,6047(14) Å;  $\beta$  = 94,753(2)°}



**Obr. 10 Molekulová struktura komplexu [Ni(DetpMedtc)<sub>2</sub>] (2.40).**

{ $C2/c$ ; a = 25,634(6), b = 11,152(1), c = 7,913(2) Å;  $\beta$  = 99,95(2)°}



**Obr. 11** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{PmBzdtc})_2]$  (2.41).

$\{P \bar{1}; a = 6,294(10), b = 10,323(14), c = 10,909(17) \text{ \AA}; \alpha = 100,75(1),$   
 $\beta = 93,28(1), \gamma = 106,73(1)^\circ\}$

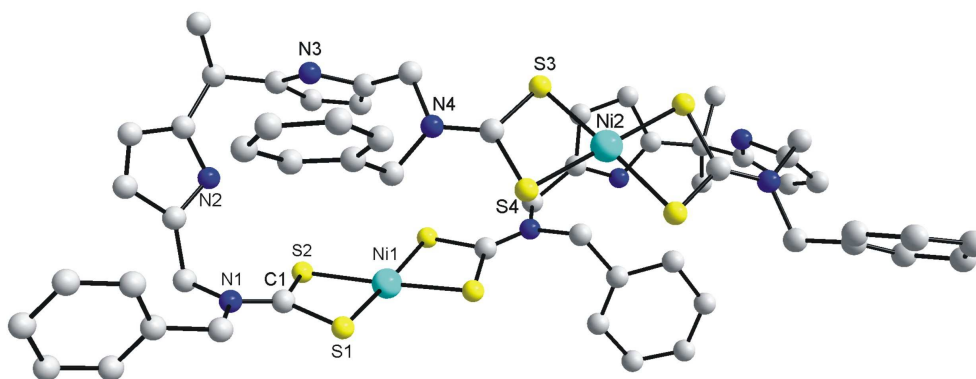
**Tab. 3** Srovnání některých vazebných délek u  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  ( $\text{R}_1 = \text{H}$ , uhl. zbytek).

	Ni(1)–S(1)	Ni(1)–S(2)	C(1)–N(1)	C(1)–S(1)	C(1)–S(2)
$[\text{Ni}(\text{HMedtc})_2]$	2,196(9)	2,203(9)	1,30(2)	1,72(1)	1,70(1)
$[\text{Ni}(\text{HPrdtc})_2]$	2,193 (1)	2,202(1)	1,295(7)	1,711(4)	1,719(4)
$[\text{Ni}(\text{H}^i\text{Prdtc})_2]$	2,202(4)	2,222(4)	1,38(2)	1,694(15)	1,721(15)
$[\text{Ni}(\text{PhMedtc})_2]$	2,198(3)	2,208(3)	1,30(1)	1,70(1)	1,74(1)
$[\text{Ni}(\text{CEdtc})_2]$	2,1965(7)	2,197(1)	1,314(3)	1,725(3)	1,723(3)
$[\text{Ni}(\text{BzAcedtc})_2]$	2,198(2)	2,199(2)	1,37(1)	1,695(8)	1,694(8)
$[\text{Ni}(\text{PrEadt})_2]$	2,1982(6)	2,2083(6)	1,311(3)	1,722(2)	1,729(2)
$[\text{Ni}(\text{EtBudtc})_2]$	2,2032(8)	2,2034(7)	1,319(3)	1,712(3)	1,716(3)
$[\text{Ni}(\text{DetpMedtc})_2]$	2,205(2)	2,218(2)	1,355(1)	1,703(2)	1,707(2)
$[\text{Ni}(\text{PmBzdtc})_2]$	2,202(3)	2,207(4)	1,291(3)	1,734(3)	1,728(3)

Prakticky u všech rentgenograficky studovaných sloučenin byl prokázán tetrakoordinovaný nikl v mírně deformovaném čtvercovém uspořádání koordinační sféry. V Tab. 3 jsou uvedeny jejich některé vazebné délky. U všech struktur byl zaznamenán nepatrný rozdíl v nalezených hodnotách vazebných délek Ni(1)–S(1) a Ni(1)–S(2). Rozdíly větší než 0,015 Å byly způsobeny existencí intramolekulárních interakcí mezi atomy síry a uhlovodíkovým zbytkem navázaným na atomu dusíku v dithiokarbamátové skupině [71]. V případě vazeb C(1)–N(1), C(1)–S(1) a C(1)–S(2) byla zjištěna delokalizace  $\pi$  elektronů, díky které měly tyto vazby částečně dvojný charakter. Jejich délky byly kratší než vazebné délky typické pro jednoduchou vazbu C–N (1,47 Å) resp. C–S (1,81 Å) a zároveň delší v porovnání s délkou vazby C=N (1,28 Å) resp. C=S (1,66 Å) [71,74]. Stejně závěry o značném podílu  $\pi$  elektronové hustoty v rámci dithiokarbamátové skupiny mohou poskytnout také výsledky z IČ spekter. Jednoduchá vazba C–N se projevuje maximem vibrace v rozmezí 1250 až 1350  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco dvojná vazba C=N signálem v intervalu vlnočtů 1640 až 1690  $\text{cm}^{-1}$ . V dithiokarbamátech však vazba C=N absorbuje při cca 1500  $\text{cm}^{-1}$  [75].

Za zmínku stojí také komplex  $[\text{Ni}(\text{PhoBzydte})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (2.09), který se liší od zbývajících komplexů uspořádáním ligandů v koordinační sféře. Na základě výsledků magnetochemického a vodivostního měření, elektronových spekter a termické analýzy bylo zjištěno, že tento paramagnetický komplex je oktaedrický, který má dvě molekuly vody koordinovány na atomu niklu [56].

Dithiokarbamátové ligandy jsou rovněž aktivní při tvorbě vícejaderných makrocyclických komplexů. V publikaci [73] se autoři zaměřili na syntézu dithiokarbamátových komplexů odvozených od derivátů pyrrolu. Podařilo se izolovat „acyklický“ jednojaderný komplex  $[\text{Ni}(\text{PmBzdtc})_2]$  (2.41), jehož molekulová struktura je uvedena výše (Obr. 11), a také dvojjaderný makrocyclický komplex  $\{[\text{Ni}(\text{PmBzdtc})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$  (Obr. 12). Tento komplex byl připraven obdobným způsobem jako jednojaderný komplex, ale s využitím strukturně složitější pyrrolové báze obsahující ve své struktuře čtyři dusíkové atomy. Autorům se tak naskytla možnost porovnat strukturní aspekty běžného jednojaderného komplexu s dvojjaderným cyklickým komplexem mající stejný *dte* ligand. Ukázalo se, že pyrrolová jádra propojila jednotlivé *dte* fragmenty v uzavřený makrocycklus (Obr. 12), aniž by jejich NH skupiny přímo ovlivnily složení dithiokarbamátového ligandu a koordinační sféru atomu niklu.



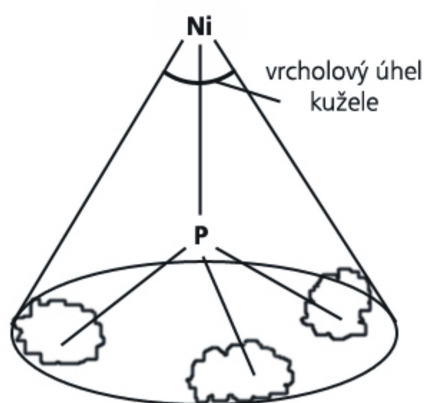
**Obr. 12** Molekulová struktura komplexu  $\{[\text{Ni}(\text{PmBzdtc})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ .

$\{\bar{P} \bar{1}; a = 12,996(17), b = 16,75(2), c = 17,05(2) \text{ \AA}; \alpha = 68,67(1), \beta = 83,41(1), \gamma = 80,28(1)^\circ; \text{molekuly vody a atomy vodíku pro přehlednost odstraněny}\}$

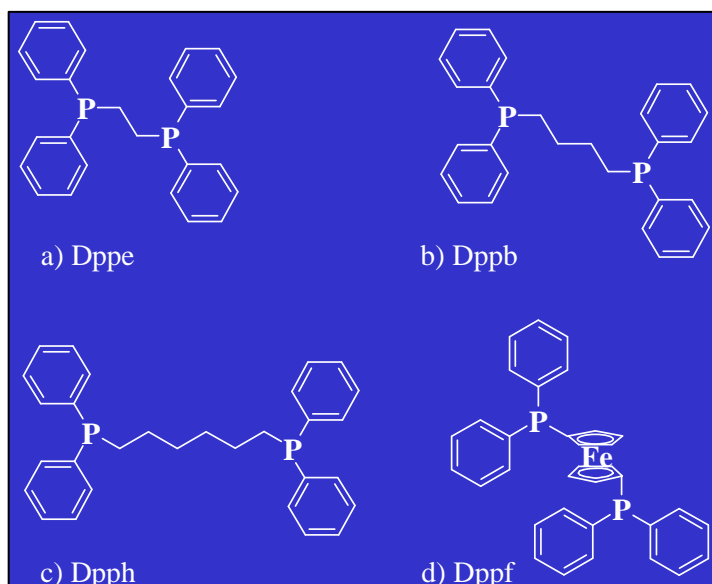
## 2.4 Reakce s fosfanovými ligandy

Nikelnaté dithiokarbamatové komplexy ochotně reagují s nábojově neutrálními ligandy obsahujícími jeden a více donorových atomů fosforu. Velmi často používanými monodentátními fosfanovými ligandy jsou terciární fosfany ( $\text{PR}'_3$ , kde  $\text{R}'$  je alkyl či aryl), které se mohou podílet na tvorbě  $\sigma$ -donor  $\pi$ -akceptorové vazby prostřednictvím volného elektronového páru a vakantního 3d-orbitálu na atomu fosforu. Vazebná interakce mezi atomem niklu a ligandem je  $d_\pi$ - $d_\pi$ . Ligandy tohoto typu v řadě případů rozhodují o průběhu chemických reakcí a zvláště v případě objemných P-ligandů také o konečné symetrii koordinační sloučeniny. Objemnější substituenty na atomu fosforu v terciárním P-ligandu způsobují zvětšení meziatomových úhlů, což se projeví změnou vrcholového úhlu kužele (tzv. Tolmanův úhel, Obr. 13) a změnou meziatomové vzdálenosti Ni–P. Souhrn těchto faktorů se může nejlépe objasnit na řadě komplexů typu  $[\text{NiX}_2(\text{PR}'_3)_2]$ . Diamagnetické planární formy připadají v úvahu, jestliže  $\text{R}' = \text{alkyl}$  a  $\text{X} = \text{I}$ . Je-li naopak  $\text{R}' = \text{aryl}$  a  $\text{X} = \text{Cl}$ , pak vzniklé komplexy jsou paramagnetické a mají tetraedrické uspořádání

koordinační sféry niklu [76]. Terciární P-ligandy rovněž můžeme považovat za účinná redoxní činidla vhodná pro stabilizaci nízkých [77], ale i vysokých oxidačních stavů niklu [78,79]. V mnoha syntézách nalézají využití bidentátní fosfanové ligandy, za pomoci kterých lze připravit jednojaderné nebo dvojjaderné můstkové komplexy čtvercové symetrie nebo také tridentátní fosfanové ligandy, které jeví naopak zcela ojedinělý sklon ke tvorbě komplexů s trigonálně bipyramidální či tetragonálně pyramidální strukturou.

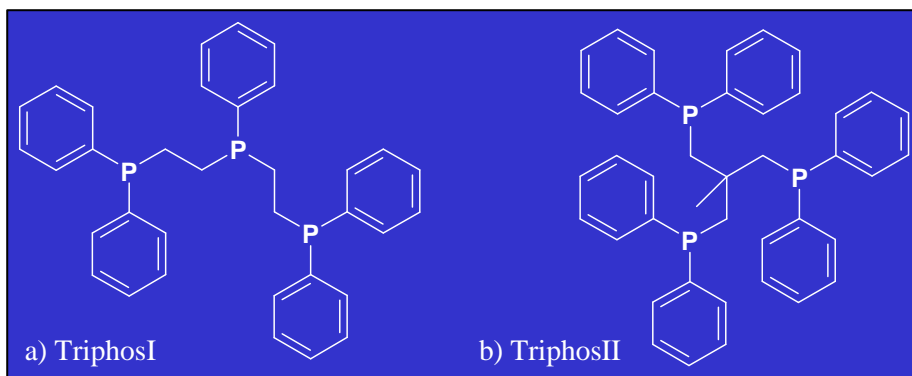


**Obr. 13** Znárodnění vrcholového “Tolmanova“ úhlu [76].



**Obr. 14** Konstituční vzorce některých bidentátních fosfanových ligandů.

- { a) 1,2-bis(difenylofosfan)ethan, b) 1,4-bis(difenylofosfan)butan,  
c) 1,6-bis(difenylofosfan)hexan, d) 1,1'-bis(difenylofosfan)ferrocen }



**Obr. 15** Konstituční vzorce některých tridentálních fosfanových ligandů.

{ a) bis(2-difenylofosfanoethyl)fenylfosfan, b) 1,1,1-tris(difenylofosfanoethyl)ethan }

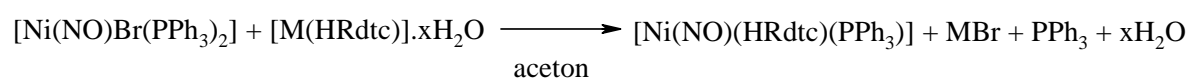
#### 2.4.1 Nesymetrické dithiokarbamáty niklu s monodentálními P-ligandy

**Tab. 4** Přehled dithiokarbamátových komplexů niklu s P-ligandy.

	Komplex	Lit.		Komplex	Lit.
<b>4.01</b>	[Ni(NO)(HMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.13</b>	[Ni(NO <sub>2</sub> )(H <sup>s</sup> Budtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51
<b>4.02</b>	[Ni(NO)(HEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.14</b>	[Ni(NO)(HMedtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51
<b>4.03</b>	[Ni(NO)(HBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.15</b>	[Ni(NO)(HEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51
<b>4.04</b>	[Ni(NO)(H <sup>t</sup> Budtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.16</b>	[Ni(NO)(H <sup>t</sup> Prdte)(PBu <sub>3</sub> )]	51
<b>4.05</b>	[Ni(NO)(H <sup>s</sup> Budtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.17</b>	[Ni(NO)(H <sup>s</sup> Budtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51
<b>4.06</b>	[Ni(NO)(H <sup>t</sup> Budtc)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.18</b>	[NiCl(HETdte)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.07</b>	[Ni(NO)(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.19</b>	[NiBr(HMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.08</b>	[Ni(NO)(HCphdte)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.20</b>	[NiBr(H <sup>t</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.09</b>	[Ni(NO)(H <sup>p</sup> Anisdte)(PPh <sub>3</sub> )]	80	<b>4.21</b>	[NiBr(H <sup>t</sup> Budtc)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.10</b>	[Ni(NO <sub>2</sub> )(HMedtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51	<b>4.22</b>	[NiBr(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.11</b>	[Ni(NO <sub>2</sub> )(HEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	51	<b>4.23</b>	[NiBr(HCphdte)(PPh <sub>3</sub> )]	29
<b>4.12</b>	[Ni(NO <sub>2</sub> )(H <sup>t</sup> Prdte)(PBu <sub>3</sub> )]	51	<b>4.24</b>	[NiBr(H <sup>p</sup> Mephdte)(PPh <sub>3</sub> )]	29

Tab. 4 (pokračování)					
	Komplex	Lit.	Komplex	Lit.	
4.25	[NiBr(H <sup>p</sup> Anisdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	29	4.50	[NiBr(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]	62
4.26	[NiCl(HEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	81	4.51	[NiI(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]	62
4.27	[Ni(HEadtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	81	4.52	[Ni(NCS)(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]	62
4.28	[Ni(MeEadtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	82,83	4.53	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	86
4.29	[NiCl(MeEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	83	4.54	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	86
4.30	[Ni(NCS)(MeEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	83	4.55	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	86
4.31	[NiCl(BzEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	84	4.56	[NiI(H4-aapdte)(PPh <sub>3</sub> )]	43
4.32	[Ni(NCO)(BzEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	84	4.57	[Ni(NCS)(H4-aapdte)(PPh <sub>3</sub> )]	43
4.33	[Ni(NCS)(BzEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	84	4.58	[NiCl(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.34	[Ni(CN)(BzEadtc)(PPh <sub>3</sub> )]	84	4.59	[NiBr(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CHCl <sub>3</sub>	87
4.35	[Ni(HGlydte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	44,85	4.60	[NiI(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.36	[Ni(HMethdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	44	4.61	[Ni(NCS)(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.37	[Ni(HTrydte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	44	4.62	[NiCl(HPhetdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.38	[Ni(MeGlydte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	44	4.63	[NiBr(HPhetdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.39	[Ni(H <sup>1</sup> Leudtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	85	4.64	[NiI(HPhetdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.40	[Ni(NCS)(HGlydte)(PPh <sub>3</sub> )]	85	4.65	[Ni(NCS)(HPhetdte)(PPh <sub>3</sub> )]	87
4.41	[Ni(NCS)(H <sup>1</sup> Leudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	85	4.66	[Ni(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	87
4.42	[Ni(CN)(HGlydte)(PPh <sub>3</sub> )]	85	4.67	[Ni(HPhdte)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	87
4.43	[Ni(CN)(H <sup>1</sup> Leudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	85	4.68	[NiCl(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	88
4.44	[Ni(NCS)(HBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	79	4.69	[NiBr(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	88
4.45	[Ni(NCS)(HEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	79	4.70	[NiI(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	88
4.46	[Ni(NCS)(HBudtc)(PPh <sub>3</sub> )Br]	79	4.71	[Ni(NCS)(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> )]	88
4.47	[Ni(NCS)(HEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )Br]	79	4.72	[Ni(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	88
4.48	[NiCl(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]·CHCl <sub>3</sub>	62	4.73	[Ni(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	88
4.49	[NiCl(Bz <sup>1</sup> Prdte)(PPh <sub>3</sub> )]	62	4.74	[Ni(BzMedtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	88

První souborná práce o komplexech s nesymetrickým dithiokarbamátovým ligandem a trifenylfosfanem byla odpublikována již v roce 1982. V této práci se autoři Tsipis a kol. [80] zaměřili na syntézu komplexních neelektrolytů o složení  $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{HRdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.01-4.09), které připravili reakcí bromo-nitrosyl-bis(trifenylfosfan)nikl komplexu (1 mmol) s amonnou nebo sodnou solí *N*-alkyldithiokarbamátové kyseliny (1 mmol, Schéma 4). Reakcí získali produkty modrozelené barvy, které poté přečistili rekrystalizací ve směsi rozpouštědel diethylether/methanol, aby filtrací odstranili reakční nečistoty včetně nerozpustného bromidu sodného (amonného).



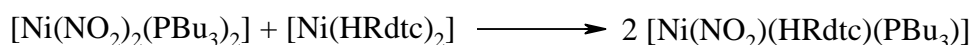
$\text{M} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ .

#### Schéma 4 Příprava dithiokarbamátů niklu o složení $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{HRdtc})(\text{PPh}_3)]$ .

Všechny izolované koordinační sloučeniny byly diamagnetické a rozpustné ve většině organických rozpouštědel (chloroform, aceton, benzen, dichlormethan aj., nerozpustné však v petroletheru a ve vodě). IČ spektra izolovaných sloučenin potvrdila koordinaci  $\{\text{NO}^+\}$  ligandu díky přítomnosti silných valenčních vibrací  $\nu(\text{NO})$  v oblasti  $1721\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že nebyly nalezeny vibrace při  $1100\text{ cm}^{-1}$  náležící ligandu  $\{\text{NO}^-\}$ , nebylo možné u komplexů očekávat čtvercovou symetrii s niklem v oxidačním stavu II. S odkazem na vyřešenou strukturu u analogického komplexu (*O*-cyklopentylidithiokarbonáto)-nitrosyl-(trifenylfosfan)nikl [89] učinili autoři závěr o pseudo-tetraedrickém uspořádání koordinační sféry  $\text{Ni}^0$ . Dále sledovali valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  v rozsahu  $941\text{-}998\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-H})$  v intervalu  $3160\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{Ni-N})$  při  $420\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti  $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  navíc našli intenzivní pásy, které potvrdily bidentátní koordinaci *N*-alkyldithiokarbamátového ligandu a částečně dvojný charakter vazby  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Tetraedrické uspořádání prokázala také elektronová spektra. V UV oblasti zaznamenali intenzivní pásy s vysokými extinkčními koeficienty (cca 500-800), jejichž poloha odpovídala intraligandovým  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  přechodům, zatímco pásy ve viditelné oblasti spektra byly málo intenzivní a pravděpodobně patřily CT přechodům.

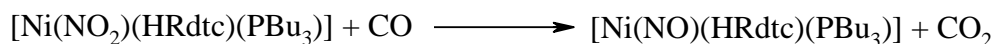


V navazující práci [51] tentýž pracovní tým připravil a studoval některé čtyřkoordinované nitro a nitrosylové komplexy. Při syntéze nitro komplexů  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{HRdte})(\text{PBU}_3)]$  (4.10-4.13) postupoval podle Schéma 5, na základě kterého nikelnatý dithiokarbamátový komplex  $[\text{Ni}(\text{HRdte})_2]$  (1 mmol) rozpustil v acetonu a smíchal za stálého míchání s acetonovým roztokem komplexu  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{PBU}_3)_2]$  (1 mmol). Reakční směs míchal čtyři hodiny za pokojové teploty, dokud se nezměnilo zbarvení roztoku ze zelenožluté na tmavě červenou. Poté roztok zahustil na malý objem a produkt vysrážel petroletherem. Za účelem přečištění rozpustil sloučeniny v malém objemu dichlormethanu a opětovně je získal přidavkem petroletheru. Komplexy (4.10-4.11) byly získány v podobě pevné soli, zatímco komplexy (4.12-4.13) se podařilo izolovat v olejovité formě. Všechny měly červenohnědé zbarvení, byly stabilní na vzduchu a rozpouštěly se ve většině organických rozpouštědel, jako je aceton, chloroform, dichlormethan a benzen, ale nerozpouštěly se v petroletheru a ve vodě.



**Schéma 5 Příprava nitro komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{HRdte})(\text{PBU}_3)]$ .**

Nitrosylové komplexy  $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{HRdte})(\text{PBU}_3)]$  (4.14-4.17) připravili podle Schéma 6 tak, že v dusíkové atmosféře sytili benzenový roztok  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{HRdte})(\text{PBU}_3)]$  oxidem uhelnatým. Během jedné hodiny změnila reakční směs barvu z tmavě červené na tmavě modrou, ale přívod oxidu uhelnatého neustal a pokračoval ještě dalších třicet minut, než se modrý roztok odpařil do sucha. Vzniklé olejovité produkty sušili ve vakuu a uchovávali v dusíkové atmosféře, aby nedocházelo k nežádoucí oxidaci vzdušným kyslíkem. Všechny nitrosylové komplexy byly izolovány jako tmavě modré látky olejovité konzistence velmi citlivé na vzdušný kyslík a rozpustné v mnoha organických rozpouštědlech.

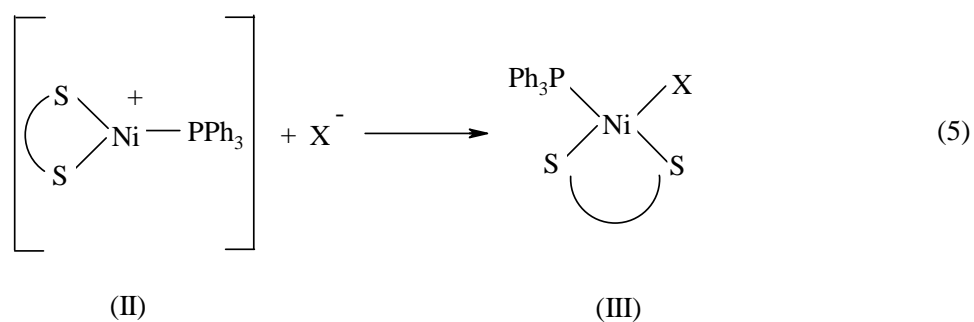
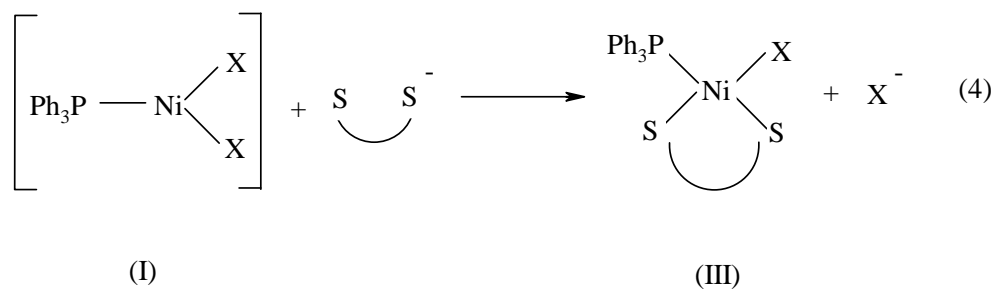
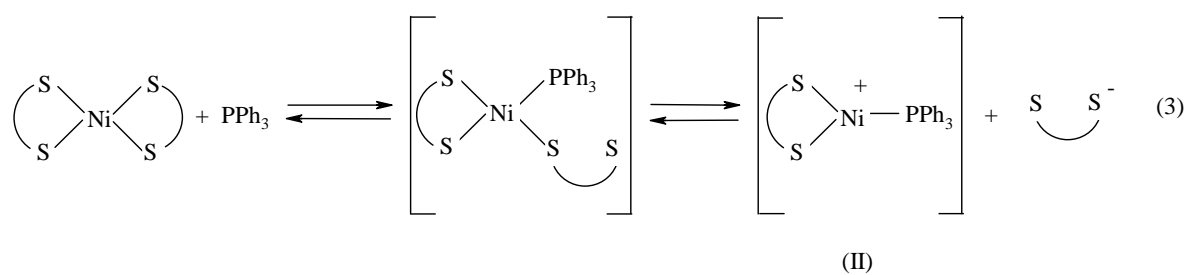
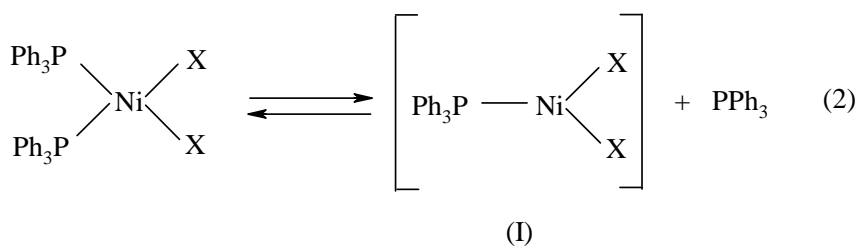
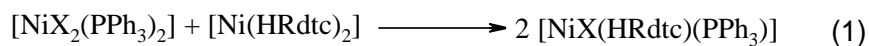


**Schéma 6 Příprava nitrosylových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{HRdte})(\text{PBU}_3)]$ .**

V IČ spektrech nitro komplexů (4.10-4.13) byly nalezeny dvě valenční a jedna deformační vibrace, které náležely ( $\text{NO}_2$ ) skupině. Hodnoty těchto vibrací  $\nu_{\text{sym.}}(\text{NO}_2)$  v intervalu  $1370\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asym.}}(\text{NO}_2)$  v oblasti  $1310\text{-}1332\text{ cm}^{-1}$  a  $\delta(\text{NO}_2)$  při  $817\text{-}823\text{ cm}^{-1}$  potvrdily koordinaci ( $\text{NO}_2$ ) ligandu přes atom dusíku. Dále byly zaznamenány valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v intervalu  $1535\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  typické pro dithiokarbamátovou skupinu. Předpokládané čtvercové uspořádání nitro komplexů bylo podloženo magnetochemickým měřením, které prokázalo u daných komplexů diamagnetický charakter. Existenci čtvercové symetrie koordinační sféry prokázala také elektronová spektra ve viditelné oblasti, ve které byly identifikovány pásy v oblasti  $23600\text{ cm}^{-1}$ ,  $21000\text{ cm}^{-1}$  a  $15800\text{ cm}^{-1}$  související s d-d přechody. Naopak intenzivnější pásy v UV oblasti spektra při  $41000\text{ cm}^{-1}$ ,  $34000\text{ cm}^{-1}$ ,  $31500\text{ cm}^{-1}$  a  $26700\text{ cm}^{-1}$  byly přiřazeny intraligandovým přechodům  $\pi\rightarrow\pi^*$  a  $n\rightarrow\pi^*$ .

U nitrosylových komplexů (4.14-4.17) byly nalezeny v IČ spektru velmi silné valenční vibrace  $\nu(\text{NO})$  při  $1700\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  dokládající koordinaci  $\{\text{NO}^+\}$  ligandu, která se projevuje deformací čtvercové symetrie koordinační sféry  $\text{Ni}^0$  do pseudo-tetraedrického uspořádání [89]. Potvrdila ho maxima nalezená v oblasti  $23600\text{ cm}^{-1}$ ,  $18000\text{ cm}^{-1}$  a  $21500\text{ cm}^{-1}$ , která se lišila od spekter nitro komplexů ve velikosti extinkčního koeficientu. V oblasti  $18000\text{ cm}^{-1}$  byl zaznamenán absorpční pás s vysokým extinkčním koeficientem charakterizující tetraedrickou strukturu. Také ve srovnání se čtvercovými nitro komplexy měly valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  nižší hodnoty v intervalu  $1500\text{-}1514\text{ cm}^{-1}$ .

Tsipis a kol. [29] se dále zabývali preparací komplexů  $[\text{NiX}(\text{HRdte})(\text{PPh}_3)]$  (4.18-4.25) s důrazem na ligandově-výměnnou reakci, jejíž průběh popsali reakčním mechanismem (Schéma 7). Podle autorů nastala na začátku reakční cesty disociace komplexu  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  za vzniku meziprojektu (I), který vzápětí snadno podlehnul nukleofilnímu ataku dithiokarbamátového ligandu (4) za vzniku konečného produktu (III) a  $\text{X}^-$ . Tento halogeno ligand atakuje opačně nabitou částici (II), která vznikla disociací tetrakoordinovaného aduktu s monodentátně/bidentátně navázaným dithiokarbamátovým ligandem (3), opět za vzniku konečného produktu (III) o složení  $[\text{NiX}(\text{HRdte})(\text{PPh}_3)]$ .



**Schéma 7** Reakční mechanismus ligandově-výměnné reakce [29].

Při syntéze koordinačních sloučenin o složení  $[\text{NiX}(\text{HRdte})(\text{PPh}_3)]$  bylo obecně postupováno tak, že diethyleterické roztoky příslušného dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{HRdte})_2]$  (1 mmol) a  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (1 mmol) byly míchány dvě hodiny v dusíkové atmosféře, při pokojové teplotě, za vzniku červenofialových produktů. K jejich rekrystalizaci bylo použito organické rozpouštědlo benzen, ze kterého byly opětovně vysráženy *n*-hexanem. Na základě tohoto postupu se podařilo připravit nikelnaté komplexy neobyčejně stálé na vzduchu a rozpustné ve většině organických rozpouštědlech (benzen, chloroform, dichlormethan, THF aj.).

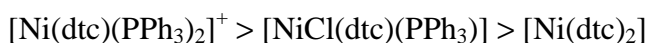
IČ spektra a diamagnetické chování navrhlo u zkoumaných komplexů čtvercové uspořádání koordinační sféry. V IČ spektrech byly zaznamenány signály v oblasti  $3180\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$ , které byly přiřazeny valenční vibraci  $\nu(\text{N--H})$  a signály při  $1388\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$  byly přiřazeny valenční vibraci  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . Signály mezi  $960\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$  odpovídaly valenční vibraci  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ . V elektronových spektrech bylo identifikováno šest absorpčních pásů. Nejintenzivnější pás v oblasti  $35800\text{--}36900\text{ cm}^{-1}$  byl způsoben  $\pi\rightarrow\pi^*$  intraligandovým přechodem  $\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{S}$  skupiny. Absorpční pás v oblasti  $30300\text{--}31200\text{ cm}^{-1}$  objevující se v záznamu jako rameno, byl taktéž způsoben intraligandovým přechodem  $\pi\rightarrow\pi^*$  související tentokrát se skupinou  $\text{S}\equiv\text{C}\equiv\text{S}$ . Třetí absorpční pás v intervalu vlnočtů  $25200\text{--}26300\text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen intraligandovému přechodu  $n\rightarrow\pi^*$  umístěnému na atomu síry a pásu přenosu náboje z ligandu na kov. Zbývající pásy ve viditelné oblasti spektra byly přiřazeny d-d přechodům  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ ,  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2g}$  a  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$  typických pro čtvercové nikelnaté komplexy. Na základě spektrochemického měření navrhli autoři spektrochemickou řadu nesymetrických *dte* ligandů podle klesající schopnosti štěpit d-orbitaly:



Syntézou a studiem IČ spekter dithiokarbamátových sloučenin se zabýval ve své práci [81] Ramalingam. Izoloval komplexy dvojího strukturního typu (4.26 a 4.27), které se lišily nejen ve způsobu preparace a ve složení, ale i v hodnotách valenčních vibrací nalezených v IČ spektru. Komplex  $[\text{NiCl}(\text{HEadte})(\text{PPh}_3)]$  (4.26) získal reakcí  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) s trifenylofosfanem (1 mmol) a s *N*-(2-hydroxyethyl)dithiokarbamátem sodným (1 mmol) v absolutního ethanolu refluxem při  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Naopak komplex o složení

[Ni(HEadtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (4.27) izoloval z reakční směsi [NiCl(HEadtc)(PPh<sub>3</sub>)] (4.26) (0,5 mmol), trifenylofosfanu (1 mmol) a chloristanu lithného (1 mmol) v methanolu, která byla za laboratorní teploty míchána tři hodiny.

V IČ spektrech izolovaných i dalších strukturně odlišných *dtc* sloučenin sledoval posuny hodnot valenčních vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . Ukázalo se, že hodnoty vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  jsou nejvyšší u komplexů s heterogenní koordinační sférou, neboť záměna jedné *dtc* skupiny za lepší  $\pi$ -akceptorové ligandy (např. PPh<sub>3</sub>) způsobuje posun elektronové hustoty od *dtc* skupiny směrem k niklu. Z hodnot valenčních vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  uvedených v Tab. 5 je tedy zřejmé, že hodnoty vibrací klesaly v tomto pořadí:



**Tab. 5 Valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] dithiokarbamatových komplexů.**

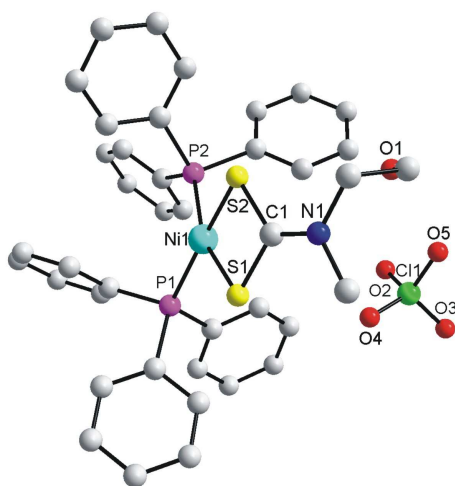
	Et <sub>2</sub> dtc <sup>-</sup>	Pipdtc <sup>-</sup>	Morphdtc <sup>-</sup>	Ea <sub>2</sub> dtc <sup>-</sup>	HEadtc <sup>-</sup>
[Ni(dt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1518	1513	1495	1500	1530
[NiCl(dt <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )]	1524	1515	1505	-	1540
[Ni(dt <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1530	1525	1530	1510	1545

(Pipdtc<sup>-</sup> a Morphdtc<sup>-</sup> ... heterocyklické *dtc* ligandy odvozené od piperidinu a morfolinu)

Manohar [82] preparoval a rentgenograficky studoval strukturu komplexu o složení [Ni(MeEadtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (4.28). Purpurověčervené krystaly komplexu připravil tak, že reakční směs výchozích látek [Ni(MeEadtc)<sub>2</sub>] (2.13) (1 mmol), trifenylofosfanu (2 mmol), NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,5 mmol) a chloristanu sodného (1 mmol) refluxoval tři hodiny ve směsi rozpouštědel methanol/dichlormethan (1:1). Poté reakční směs přefiltroval, zahustil na poloviční objem a nechal volně krystalovat.

IČ spektra vykazovala pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při 1550  $\text{cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  kolem 997  $\text{cm}^{-1}$ . Hodnoty  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , ve srovnání s  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  výchozího [Ni(MeEadtc)<sub>2</sub>], byly posunuty k vyšším vlnočtům, neboť došlo k odlivu elektronů z dithiokarbamatové skupiny k atomu niklu. V elektronových spektrech byla nalezena absorpční maxima při 17500  $\text{cm}^{-1}$ , 18200  $\text{cm}^{-1}$ , 21700  $\text{cm}^{-1}$  a při 25000  $\text{cm}^{-1}$ . Silný pás při 25000  $\text{cm}^{-1}$  pravděpodobně odpovídal CT přechodu, ostatní uvedená maxima náležela d-d přechodům Ni<sup>II</sup> ve čtvercové symetrii.

Výsledky monokrystalové rentgenové strukturní analýzy prokázaly tetrakoordinovaný nikl v deformovaném čtvercovém uspořádání. Odchylky od ideální planární geometrie prokázaly rozdílné délky vazeb v chromoforu NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> a příslušné vazebné úhly. Z nalezených vazebných délek a hodnot úhlů vyplynulo, že délka vazby Ni(1)–S(1) (2,213 Å) je kratší než Ni(1)–S(2) (2,232 Å) a vazebný úhel S(1)–Ni(1)–S(2) (78,4°) je menší v porovnání s úhlem P(1)–Ni(1)–P(2) (102,9°). Kratší vazebná délka C(1)–N(1) (1,31 Å), než je délka typická pro jednoduchou vazbu C–N (1,47 Å) [74], umožnila předpokládat částečně dvojný charakter této vazby a zároveň indikovala delokalizaci elektronové hustoty v rámci celé dithiokarbamátové skupiny. V krystalové struktuře komplexu byla navíc prokázána vodíková vazba O(1)...O(5) (2,746 Å) mezi kyslíkem *dtc* ligandu a chloristanovým aniontem. Molekulová struktura a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 16.



**Obr. 16 Molekulová struktura komplexu [Ni(MeEadtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (4.28).**

$$\{P2_1/n; a = 11,729(5), b = 20,697(6), c = 15,918(6) \text{ \AA}; \beta = 94,44(5)^\circ\}$$

V následující publikaci [83] pokračoval Manohar reakcemi výchozího nikelnatého dithiokarbamátu [Ni(MeEadtc)<sub>2</sub>] (2.13) s trifenylofosfanem a NiX<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (X = Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>). Reakční směs (v molárním poměru výchozích látek 1:1:1) refluxoval tři hodiny ve směsi methanol/dichlormethan (2:1) za vzniku purpurově zbarvených sloučenin o složení [NiX(MeEadtc)(PPh<sub>3</sub>)] (4.29-4.30). Produkty charakterizoval na základě IČ a elektronových spekter. V IČ spektrech identifikoval signály při 1530 cm<sup>-1</sup> a 990 cm<sup>-1</sup>, které přiřadil valenčním vibracím ν(C≡N) a ν(C≡S) prokazující bidentátně vázaný

dithiokarbamatový ligand na atomu niklu. Koordinace trifenylfosfanového a X ligandu se projevila odlivem elektronové hustoty z *dtc* skupiny směrem k atomu niklu. Hodnoty valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  byly u preparovaných komplexů vyšší než v případě vlnočtu vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  ( $1523\text{ cm}^{-1}$ ) výchozího komplexu  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})_2]$  (2.13). Koordinaci ( $\text{NCS}^-$ ) skupiny přes atom dusíku prokázalo maximum vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při  $2093\text{ cm}^{-1}$ . V elektronových spektrech našel absorpční maxima, která jsou typická pro d-d přechody nikelnatých *dtc* sloučenin se čtvercovou symetrií.

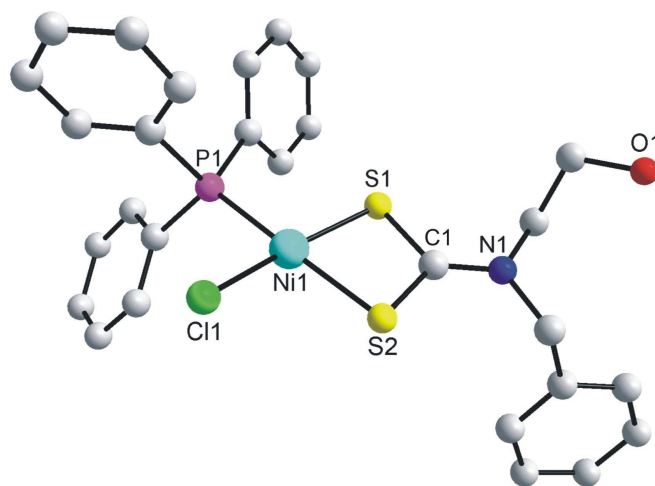
Ramalingam [84] ve své práci, u komplexů  $[\text{NiX}(\text{BzEadtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.31-4.34), studoval vliv ligandů ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  a  $\text{PPh}_3$ ) na strukturu koordinační sféry centrálního atomu. Všechny sloučeniny preparoval podle metody přípravy uvedené již v publikaci [83] a strukturně popsal na základě výsledků spektrálních metod a monokrystalové rentgenové strukturní analýzy.

IČ spektra ukázala signály v oblasti  $1514\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ , které byly přiřazeny vibraci  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . Vzhledem k tomu, že se jednalo o nikelnaté komplexy s heterogenní koordinační sférou, dosahovaly vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  vyšších hodnot, než tomu bylo v případě výchozího komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzEadtc})_2]$  ( $1497\text{ cm}^{-1}$ ). Navýšení bylo způsobeno posunem elektronové hustoty od *dtc* ligandu k niklu v důsledku koordinace  $\text{PPh}_3$  a X ligandů. Nerozštěpená maxima vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  při  $991\text{--}997\text{ cm}^{-1}$  prokázala existenci bidentátního *dtc* ligandu a jeho koordinaci na atomu niklu. Pásky při  $2253\text{ cm}^{-1}$  (4.32),  $2085\text{ cm}^{-1}$  (4.33) a  $2119\text{ cm}^{-1}$  (4.34) potvrdily koordinaci ( $\text{NCO}^-$ ) a ( $\text{NCS}^-$ ) ligandu přes atom dusíku a koordinaci ( $\text{CN}^-$ ) ligandu prostřednictvím atomu uhlíku. Diamagnetické chování všech látek a jejich elektronová spektra prokázala čtvercovou geometrii kolem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

V  $^1\text{H-NMR}$  spektrech byly objeveny singlety v oblasti  $3,48\text{--}3,85\text{ ppm}$ , které náležely ethylenovým protonům ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ). Protony v benzylové skupině ( $-\text{CH}_2-$ ) rezonovaly v oblasti  $4,76\text{--}4,99\text{ ppm}$ , protony aromatické fenylové skupiny při  $7,14\text{--}7,87\text{ ppm}$  a proton v ( $-\text{OH}$ ) skupině se projevovoval jako singlet v oblasti  $2,16\text{--}2,19\text{ ppm}$ . V  $^{13}\text{C-NMR}$  byl zaznamenán nižší chemický posun pro  $\text{N}^{13}\text{CS}_2$  ( $205,1\text{--}206,6\text{ ppm}$ ) než v  $^{13}\text{C-NMR}$  spektru výchozího komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzEadtc})_2]$  ( $207\text{ ppm}$ ). Tento jev opět souvisí s tokem elektronové hustoty v rámci *dtc* skupiny v souvislosti s koordinací strukturně odlišných ligandů na niklu. Neméně zajímavé výsledky související s koordinací  $\text{PPh}_3$  ligandu byly zjištěny v  $^{31}\text{P-NMR}$  spektrech. Volná molekula  $\text{PPh}_3$  se projevuje

singletem při -5 ppm, zatímco koordinovaný PPh<sub>3</sub> ligand signálem kolem 20 ppm. Nejvyšší hodnota chemického posunu byla zaznamenána u kyano komplexu (28,9 ppm), neboť (CN<sup>-</sup>) ligand má na rozdíl od (NCO<sup>-</sup>), (NCS<sup>-</sup>) a (Cl<sup>-</sup>) ligandů vyšší zpětnovazebnou aktivitu.

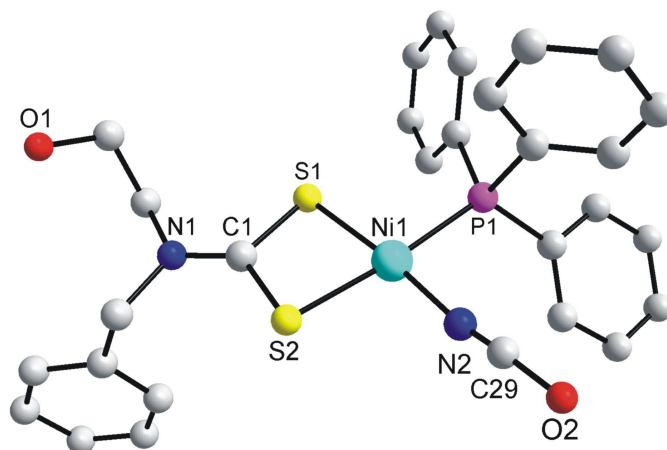
U tří rentgenograficky studovaných komplexů (4.31-4.33) potvrdila monokrystalová RTG strukturní analýza výsledky spektrálního studia a prokázala nikel v deformovaném čtvercovém uspořádání. Vazebné úhly P(1)–Ni(1)–X dosahovaly hodnot kolem 92°. Vazebné úhly S(1)–C(1)–S(2) (kolem 108°) a kratší vazebná délka C(1)–N(1) (cca 1,30 Å) navíc potvrdila delokalizaci elektronové hustoty v rámci celé *dtc* skupiny a částečně dvojný charakter C≡S a C≡N vazeb. Sterické vlivy PPh<sub>3</sub>, (Cl<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup> a NCS<sup>-</sup>) ligandů se projevíly změnou vazebných délek Ni–S v chromoforu NiS<sub>2</sub>PX. Ukázalo se, že nejsilnější účinek na tuto vazbu má PPh<sub>3</sub> ligand. Vazebné délky Ni(1)–P(1) (cca 2,20 Å) byly v porovnání s literární hodnotou pro jednoduchou vazbu Ni–P (2,40 Å) [92] kratší v důsledku zpětné donace Ni(1)→P(1). Molekulová struktura a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 17-19 (atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány).



**Obr. 17** Molekulová struktura komplexu [NiCl(BzEadtc)(PPh<sub>3</sub>)] (4.31).

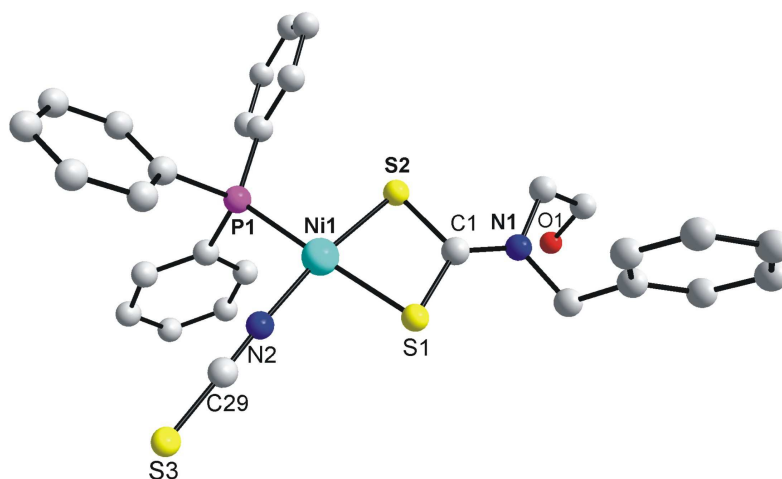
{P2<sub>1</sub>; a = 9,198(2), b = 14,563(3), c = 10,770(2) Å; β = 107,98(2)°}





**Obr. 18** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{BzEadtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.32).

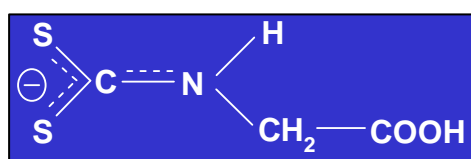
$\{\text{P } \bar{1}; a = 10,64(2), b = 13,81(2), c = 10,23(2) \text{ \AA}; \alpha = 96,65(2), \beta = 106,83(2), \gamma = 74,33(2)^\circ\}$



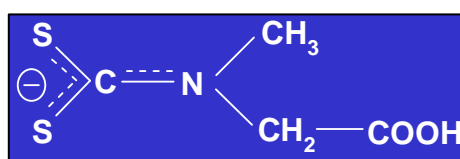
**Obr. 19** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzEadtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.33).

$\{\text{P } \bar{1}; a = 11,172(3), b = 14,647(2), c = 10,059(2) \text{ \AA}; \alpha = 107,430(3), \beta = 108,090(3), \gamma = 72,020(2)^\circ\}$

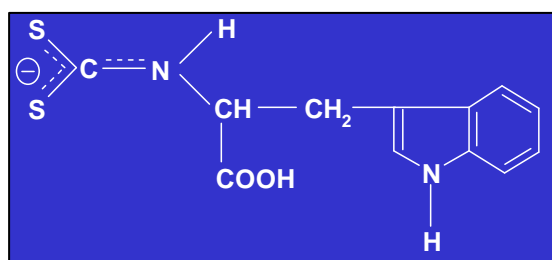
Syntézou nikelnatých dithiokarbamatových komplexů odvozených od aminokyselin s chromoforem  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  a  $\text{NiS}_2\text{PX}$  se zabývaly autorské kolektivy v publikacích [44,85]. Koordinační sloučeniny  $[\text{Ni}(\text{AAdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (4.35-4.38) připravily ze směsi  $[\text{Ni}(\text{AAdtc})_2]$  (1 mmol),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol), trifenylfosfanu (2 mmol) a chloristanu sodného (1 mmol) v rozpouštědlech chloroform/ethanol (10:1). Reakční směs refluxovaly tři hodiny, pak purpurové roztoky zfiltrovaly a nechaly volně odpařit. Po dvou dnech se vyloučily purpurověčervené substance, které navíc rekrystalovaly z chloroformu.



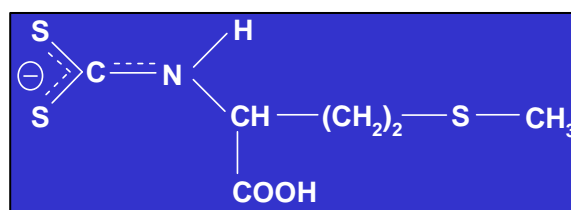
a)



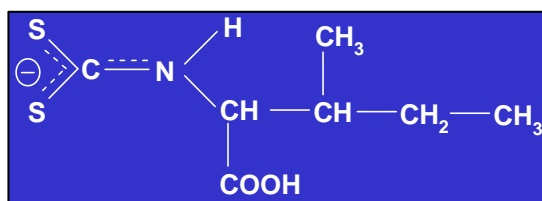
b)



c)



d)



e)

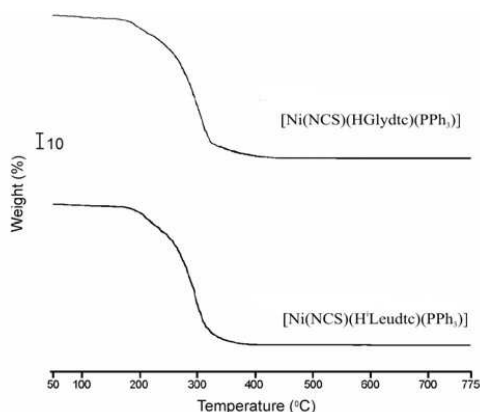
**Obr. 20** Schematické znázornění dithiokarbamatových derivátů aminokyselin [44,85].

{a) glycine ( $\text{HGlydtc}^-$ ), b) sarkosin ( $\text{MeGlydtc}^-$ ), c) tryptofan ( $\text{HTrydtc}^-$ ),  
d) methionin ( $\text{HMethodc}^-$ ), e) isoleucin ( $\text{H}^1\text{Leudtc}^-$ )}

Komplexy  $[\text{NiX}(\text{AAAdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.40-4.43) získaly tříhodinovým refluxem acetonitrilové suspenze obsahující  $[\text{Ni}(\text{AAAdtc})_2]$  (1 mmol),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol), trifenylofosfan (2 mmol) a KCN (resp.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) (1 mmol). Purpurové až oranžové substance navíc rekrystalovaly z chloroformu ( $\text{X} = \text{SCN}^-$ ) a acetonu ( $\text{X} = \text{CN}^-$ ).

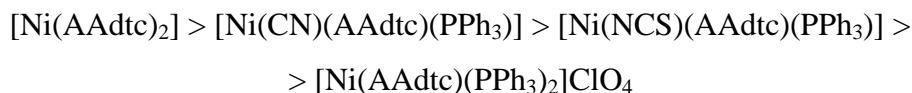
V IČ spektrech autoři sledovali především maxima vibrací typických pro dithiokarbamáty. Valenční vibrace  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$  se projevily v oblasti  $1525\text{--}1542\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C} \equiv \text{S})$  kolem  $1000\text{ cm}^{-1}$ . V IČ spektrech všech komplexů, kromě derivátu sarkosinu, našli signály při  $2950\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ , které přiřadili vibraci  $\nu(\text{N-H})$ . Dále zaznamenali intenzivní maxima kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  identifikující přítomnost nekoordinované karboxylové skupiny. Na základě výsledků IČ, EAS a magnetochemického měření navrhli autoři u izolovaných sloučenin čtvercové uspořádání koordinační sféry  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

Studium termické analýzy potvrdilo jejich chemické složení a jednoznačně vyvrátilo pochybnosti o přítomnosti solventu. Komplexy (4.36-4.38) se začaly rozkládat při teplotě cca  $210\text{ }^\circ\text{C}$ . Konečný produkt byl analyzován jako  $\text{NiSO}_4$ . V případě komplexů (4.40-4.43) byl na TG křivce zaznamenán hmotnostní úbytek při teplotě cca  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , který probíhal spojitě (Obr. 21) přibližně do teploty  $390\text{ }^\circ\text{C}$  za vzniku konečného produktu, který byl popsán na základě praktického a vypočteného úbytku jako  $\text{NiS}$ .



**Obr. 21 Termogram komplexů 4.40 a 4.41 (převzato z [85]).**

V publikaci [85] byla navíc studována elektrochemická redukce cyklickou voltametrií. Všechny komplexy vykázaly jednoelektronovou redukci s redukčními potenciály v intervalu  $-0,645$  až  $-1,092\text{ V}$ . Obdržené hodnoty byly nižší než v případě  $[\text{Ni}(\text{AAAdtc})_2]$  ( $-1,3\text{ V}$ ). Pokles hodnot redukčních potenciálů souvisel s koordinací  $\text{PPh}_3$ ,  $(\text{NCS}^-)$  a  $(\text{CN}^-)$  ligandů. Redukční potenciály klesaly v tomto pořadí:



V roce 1994 autorský tým z domácího pracoviště vydal první publikaci [79], ve které byly uvedeny výsledky fyzikálně-chemického studia nikelnatých a niklitých sloučenin s nesymetrickými dithiokarbamáty, isothiokyanato ( $\text{NCS}^-$ ), bromo a fosfanovými ligandy. Nikelnaté komplexy  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{HBudtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.44) a  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{HEtdtc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4.45) získal z chloroformové suspenze výchozího nikelnatého dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{HRdte})_2]$  (2 mmol) a komplexního neelektrolytu  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (2 mmol), kterou míchal přibližně čtyřicetpět minut, než se výchozí látky rozpustily. Poté reakční směs přefiltroval a z roztoku vysrážel diethyletherem červenofialovou krystalickou látku komplexu (4.44). Naopak roztok komplexu (4.45) nechal volně odpařit do fáze červenofialového odparu, který následně dekantoval *n*-hexanem.

Oba připravené komplexy byly diamagnetické a v roztoku nitromethanu se chovaly jako neelektrolyty. Jejich elektronová spektra vykazovala středně silná maxima při  $21000 \text{ cm}^{-1}$ , která souvisela s elektronovým d-d přechodem  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$  či  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$  charakteristickým pro čtvercové nikelnaté koordinační sloučeniny. Absorpční maxima zaznamenaná v oblasti vlnočtů kolem  $30000 \text{ cm}^{-1}$  autoři přiřadili přechodům  $n \rightarrow \pi^*$  na atomu síry uvnitř dithiokarbamátové skupiny, zatímco maxima absorpčních pásů v blízkosti  $40000 \text{ cm}^{-1}$  přisoudili  $\pi \rightarrow \pi^*$  přechodům v  $\text{N} \equiv \text{C} \equiv \text{S}$  skupině. Taktéž u obou komplexů v IČ spektru byly prokázány pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$  při  $1535 \text{ cm}^{-1}$  (resp.  $1552 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $\nu(\text{C} \equiv \text{S})$  při  $995 \text{ cm}^{-1}$ . Jednalo se o komplexy obsahující vazbu N–H, proto byly nalezeny i valenční vibrace  $\nu(\text{N}–\text{H})$  při  $3140 \text{ cm}^{-1}$ . Koordinaci ( $\text{NCS}^-$ ) skupiny přes atom dusíku potvrdila existence valenčních vibrací  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$  při  $2124 \text{ cm}^{-1}$  (resp.  $2120 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $\nu(\text{C}–\text{S})$  při  $828 \text{ cm}^{-1}$ . Studium termické analýzy izolovaných sloučenin dovolila autorům vyslovit závěr o jejich termické stabilitě. Záměna dvou atomů síry za P a N v chromoforu  $\text{NiS}_4$  výchozích nikelnatých komplexů vedla ke snížení termické stability. Oba komplexy se začaly rozkládat v rozmezí  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ , tedy mnohem dříve než jejich mateřské výchozí dithiokarbamáty. Počátek termického rozkladu při  $70^\circ\text{C}$  u komplexu (4.45) a jeho malý endoeffekt při  $90^\circ\text{C}$  souvisel také s odštěpením jedné molekuly krystalové vody.

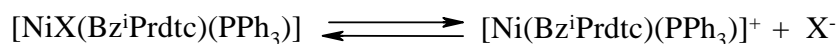
Niklité komplexy  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{HBudtc})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  (4.46) a  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{HEtdtc})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  (4.47) získal oxidací suspenze  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{HRdte})(\text{PPh}_3)]$  (1,5 mmol v  $10 \text{ cm}^3$  *n*-hexanu) bromem (1,6 mmol v  $5 \text{ cm}^3$  *n*-hexanu). V obou případech se vyloučila hnědá substance, kterou několikrát dekantoval *n*-hexanem.

Komplexy byly paramagnetické, neboť jejich magnetické momenty nabývaly hodnot  $\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}/\mu_B = 1,79$  (resp. 1,98). Vzhledem k tomu, že molární vodivosti nedosáhly hodnot uváděných pro elektrolyty typu 1:1, bylo možné předpokládat, že u těchto komplexů došlo nejen ke zvýšení oxidačního čísla, ale i ke zvýšení koordinačního čísla ze čtyř na pět. V elektronových spektrech nebyla rovněž nalezena žádná absorpční maxima související s d-d přechody typickými pro čtvercové nikelnaté komplexy. IČ spektra oxidačních produktů a IČ spektra nikelnatých komplexů si byla podobná, neboť se při oxidaci dithiokarbamátový ani trifenylfosfanový ligand neměnil.

Pastorek a kol. se dále zaměřili v publikacích [62,86] na reakce bis(*N*-benzyl-*N*-isopropylidithiokarbamát) nikelnatého s komplexy obsahující trifenylfosfanový ligand s cílem izolovat sloučeniny o složení  $[\text{NiX}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.48-4.52). Tyto produkty dále posloužily jako výchozí látky pro přípravu strukturně odlišných komplexů mající složení  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  (4.53-4.55).

První sérii nikelnatých komplexů (4.48-4.52) [62] získali z chloroformové suspenze výchozího nikelnatého dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})_2]$  (1 mmol) a  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (1 mmol), kterou míchali za laboratorní teploty, dokud se výchozí látky nerozpustily. Reakční směs přefiltrovali, přidali diethylether do slabého zákalu a nechali roztok volně krystalovat. Volnou krystalizací se vyloučily fialové a červené polykrystalické látky, které rekrystalovali ze směsi rozpouštědel chloroform/diethylether.

Uvedené komplexy byly diamagnetické a v nitromethanovém roztoku se chovaly jako komplexní neelektrolyty. Porovnáním hodnot molárních vodivostí jednotlivých komplexů (Cl: 6,4; Br: 12,5; I: 13,2; NCS: 4,5 S·cm<sup>2</sup>/mol) dospěli autoři publikace k závěru, že disociace rostla v pořadí komplexů (NCS<Cl<Br<I). Mírné zvýšení hodnoty molární vodivosti v použitém rozpouštědle zřejmě způsobila částečná disociace, kterou popsali rovnováhou (Schéma 8).



**Schéma 8 Částečná disociace komplexu v nitromethanu.**

Kromě výsledků magnetochemického a vodivostního měření potvrdila čtvercové uspořádání koordinační sféry (chromoforu NiS<sub>2</sub>PX) také IČ spektra a elektronová difuzně-reflexní spektra [90]. U všech sloučenin byly v IČ spektru nalezeny pro dithiokarbamáty

charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  v rozsahu  $988\text{--}998\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v intervalu  $1511\text{--}1526\text{ cm}^{-1}$ . V případě komplexu  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.52) bylo navíc objeveno středně silné maximum vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při  $2080\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\text{--}\text{S})$  při  $835\text{ cm}^{-1}$ . Z těchto nalezených hodnot vyplynulo, že skupina  $(\text{NCS}^-)$  se koordinuje na centrální atom niklu prostřednictvím atomu dusíku. Elektronová spektra vykázala absorpční maxima v oblasti  $19200\text{--}24400\text{ cm}^{-1}$ , která odpovídala elektronovým d-d přechodům charakteristickým pro čtvercové nikelnaté komplexy. Další absorpční maxima objevená při vyšších vlnočtech pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody v *dtc* skupině. Všechny izolované sloučeniny byly studovány také termickou analýzou (kromě komplexu  $[\text{NiCl}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CHCl}_3$ , který nebyl studován pro malý výtěžek). Termicky se začaly rozkládat při teplotách  $130\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ , tedy mnohem později než tomu bylo u výchozího dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})_2]$ , který se začal termicky rozkládat při  $80\text{ }^\circ\text{C}$  [62]. To svědčí o jejich vyšší termické stabilitě, která rostla v řadě komplexů  $(\text{NCS} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I})$ .

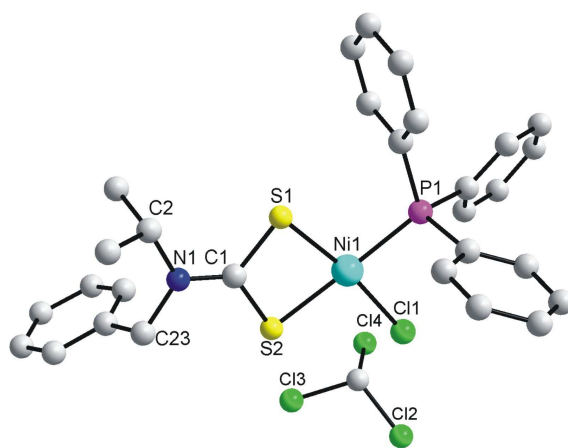
Výsledky monokrystalové rentgenové strukturní analýzy komplexů (4.48, 4.50, 4.51) potvrdily výsledky fyzikálně-chemického studia a jednoznačně prokázaly tetrakoordinovaný nikl v deformovaném čtvercovém uspořádání. Svědčí o tom rozdílné délky vazeb v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{PX}$ , příslušné vazebné úhly a odchylky poloh atomů od roviny  $\text{Ni}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{P}(1)\text{X}(1)$  (Tab. 6, 7). V souvislosti se změnou donorového atomu (X) v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{PX}$  byl pozorován pokles hodnot vazebných úhlů  $\text{S}(1)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{X}(1)$  a  $\text{S}(2)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{X}(1)$  v řadě  $(\text{Cl} > \text{Br} > \text{I})$ . Naopak délka vazby  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{X}(1)$  se s rostoucím atomovým poloměrem atomu (X) prodlužuje v pořadí  $(\text{Cl} < \text{Br} < \text{I})$ . Ve stejném pořadí (X) ligandů se prodlužuje také délka vazby  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{P}(1)$ . V případě vazeb  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{S}(1)$  a  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{S}(2)$  byla u všech tří struktur zpozorována zajímavá skutečnost. Z nalezených hodnot vazebných délek totiž vyplynulo, že vzdálenost atomů  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{S}(1)$  je ve srovnání se vzdáleností  $\text{Ni}(1)\text{--}\text{S}(2)$  kratší. U vazeb  $\text{C}(1)\text{--}\text{N}(1)$ ,  $\text{C}(1)\text{--}\text{S}(1)$  a  $\text{C}(1)\text{--}\text{S}(2)$  byl prokázán značný podíl  $\pi$ -vazby v porovnání s teoretickou hodnotou pro jednoduché  $\sigma$ -vazby  $(\text{C}\text{--}\text{N})$  a  $(\text{C}\text{--}\text{S})$ , která činí  $1,47\text{ \AA}$  a  $1,81\text{ \AA}$  [91]. U všech tří struktur byly identifikovány intramolekulární vodíkové interakce typu  $\text{C}\text{--}\text{H}\dots\text{S}$  vždy mezi atomy  $\text{S}(1)$  a  $\text{C}(2)$ , resp.  $\text{S}(2)$  a  $\text{C}(23)$ . Rentgenostrukturní analýza také prokázala u komplexu  $(\text{X} = \text{Cl})$  molekulu rozpouštědla (chloroformu) mimo koordinační sféru niklu. Molekulová struktura a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 22-24 (atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány).

**Tab. 6** Odchytky poloh atomů od roviny Ni(1)S(1)S(2)P(1)X(1) v komplexech [NiX(Bz<sup>i</sup>Prdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I) [Å].

Atom	Cl	Br	I
Ni(1)	0,045(4)	-0,025(5)	0,005(6)
S(1)	0,023(8)	-0,001(14)	-0,029(13)
S(2)	-0,108(8)	0,051(11)	0,021(14)
P(1)	-0,107(9)	0,049(11)	0,012(12)
X(1)	0,012(9)	0,002(6)	-0,003(4)

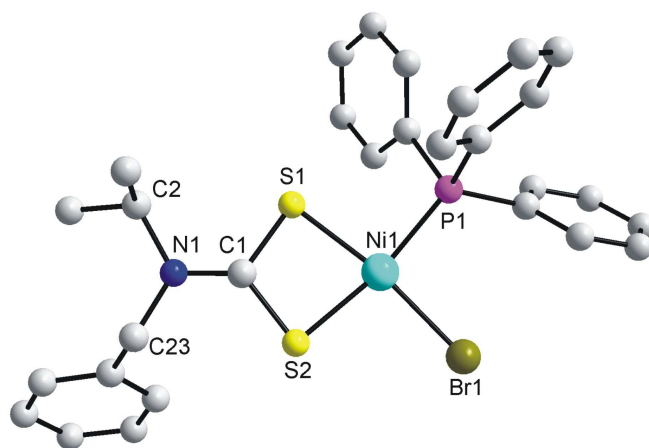
**Tab. 7** Vybrané vazebné délky [Å] a úhly [°] komplexů [NiX(Bz<sup>i</sup>Prdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I).

	Cl	Br	I
Ni(1)–S(1)	2,176(3)	2,1851(10)	2,1882(12)
Ni(1)–S(2)	2,215(3)	2,2205(8)	2,2087(12)
Ni(1)–X(1)	2,189(3)	2,3153(7)	2,5257(8)
Ni(1)–P(1)	2,195(3)	2,2023(9)	2,2094(12)
C(1)–S(1)	1,722(10)	1,720(3)	1,724(4)
C(1)–S(2)	1,714(11)	1,711(3)	1,709(5)
C(1)–N(1)	1,326(14)	1,316(4)	1,325(5)
	Cl	Br	I
S(1)–Ni(1)–X(1)	171,80(13)	170,87(3)	169,13(3)
S(2)–Ni(1)–X(1)	93,02(12)	92,87(3)	91,06(4)
S(1)–Ni(1)–S(2)	78,83(12)	78,05(3)	78,13(5)
P(1)–Ni(1)–X(1)	92,66(12)	96,84(3)	94,96(4)
S(1)–Ni(1)–P(1)	95,29(12)	92,14(3)	95,86(5)



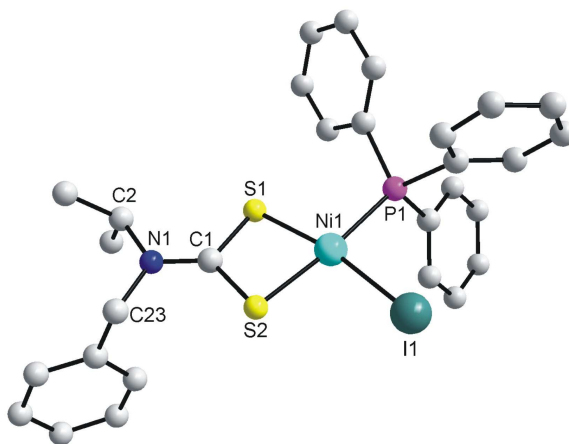
**Obr. 22 Molekulová struktura komplexu  $[\text{NiCl}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CHCl}_3$  (4.48).**

{ $P2_1/n$ ;  $a = 11,975(2)$ ,  $b = 10,001(2)$ ,  $c = 26,698(5)$  Å;  $\beta = 96,080(3)^\circ$ }



**Obr. 23 Molekulová struktura komplexu  $[\text{NiBr}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.50).**

{ $P\bar{1}$ ;  $a = 10,1391(13)$ ,  $b = 10,851(2)$ ,  $c = 14,105(2)$  Å;  $\alpha = 109,08(2)$ ,  
 $\beta = 91,512(12)$ ,  $\gamma = 105,52(2)^\circ$ }



**Obr. 24 Molekulová struktura komplexu  $[\text{NiI}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.51).**

{ $P2_1/c$ ;  $a = 8,969(2)$ ,  $b = 19,356(4)$ ,  $c = 16,960(3)$  Å;  $\beta = 96,460(3)^\circ$ }

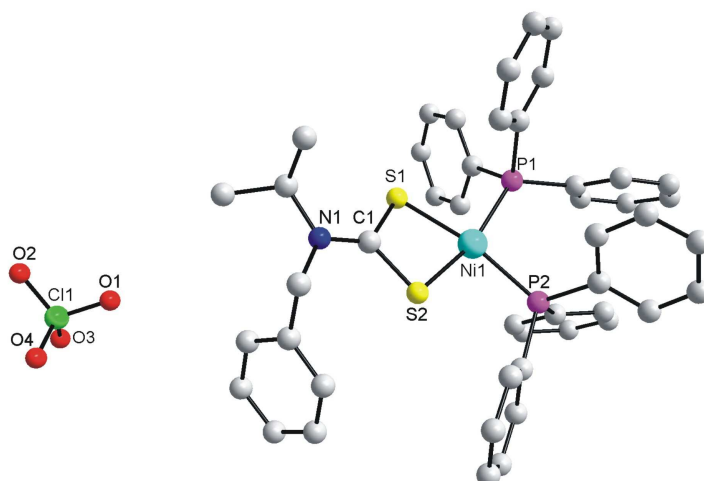


V další publikaci Pastorek uveřejnil syntézu a výsledky studia trojice látek [86], ve kterých se koordinovaly na atomu niklu *N*-benzyl-*N*-isopropylidithiokarbamát ligand a dva trifenylfosfanové ligandy (4.53-4.55). Sloučeniny izoloval z methanoloové suspenze [NiCl(Bz<sup>1</sup>Prdtc)(PPh<sub>3</sub>)], trifenylfosfanu a příslušné soli (LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, Na[BPh<sub>4</sub>], K[PF<sub>6</sub>]), kterou ponechal čtyřhodinového refluxu.

Na rozdíl od předchozí skupiny látek [62] se tyto komplexy chovaly v acetonovém roztoku jako elektrolyty typu 1:1. Předpokládané čtvercové uspořádání jejich koordinační sféry niklu potvrdily výsledky spektroskopického a magnetochemického měření (všechny tři izolované sloučeniny byly diamagnetické). IČ spektra prokázala přítomnost dithiokarbamátové skupiny nalezením charakteristických valenčních vibrací  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{S})$  a  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{N})$  a také iontově vázané anionty (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) {nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  při 1076 cm<sup>-1</sup> a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při 622 cm<sup>-1</sup>, velmi silné maximum vibrace  $\nu(\text{PF}_6^-)$  při 832 cm<sup>-1</sup>}. Elektronová difuzně-reflexní spektra vykázala absorpční maxima kolem 19500 cm<sup>-1</sup> a 31000 cm<sup>-1</sup>. Maxima při nižších vlnočtech souvisela s d-d přechody typickými pro planární nikelnaté komplexy, zatímco maxima při vyšších vlnočtech souvisela s intraligandovými přechody v *dtc* skupině.

Existenci tří molekul krystalové vody u komplexu [Ni(Bz<sup>1</sup>Prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (4.54) potvrdila termická analýza. Látka se začala rozkládat při 58 °C. Ztráta všech molekul vody se projevila na DTA křivce dvěma endoefekty při 66 °C a 79 °C, třetí endoeffekt při 109 °C souvisel s táním sloučeniny. Bezvodý komplex charakterizovalo plato v intervalu 96-111 °C ( $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 4,1/4,5\%$ ).

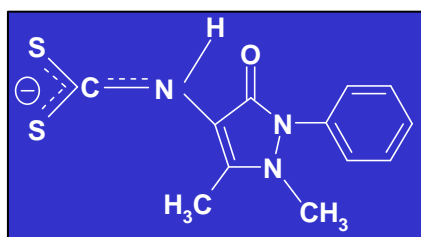
Monokrystalová rentgenová strukturní analýza [Ni(Bz<sup>1</sup>Prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (4.53) potvrdila výsledky fyzikálně-chemického studia a jednoznačně prokázala nikl v deformovaném čtvercovém uspořádání koordinační sféry s rozdílnými vazebnými délkami Ni-S, Ni-P a vazebnými úhly (odchylky od ideální roviny chromoforu NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> činily pro Ni(1) 0,007; S(1) 0,137; S(2) -0,139; P(1) -0,124; P(2) 0,107 Å). Vzdálenost mezi chlorem a niklem (10,51 Å) prokázala chloristanový anion mimo koordinační sféru niklu. Molekulová struktura a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 25 (atomy vodíku a solvent jsou pro přehlednost vynechány).



**Obr. 25** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzPrdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (4.53).

{ $P\bar{1}$ ;  $a = 12,655(3)$ ,  $b = 12,884(3)$ ,  $c = 13,924(3)$  Å;  $\alpha = 92,80(3)$ ,  $\beta = 107,01(3)$ ,  
 $\gamma = 94,60(3)^\circ$ }

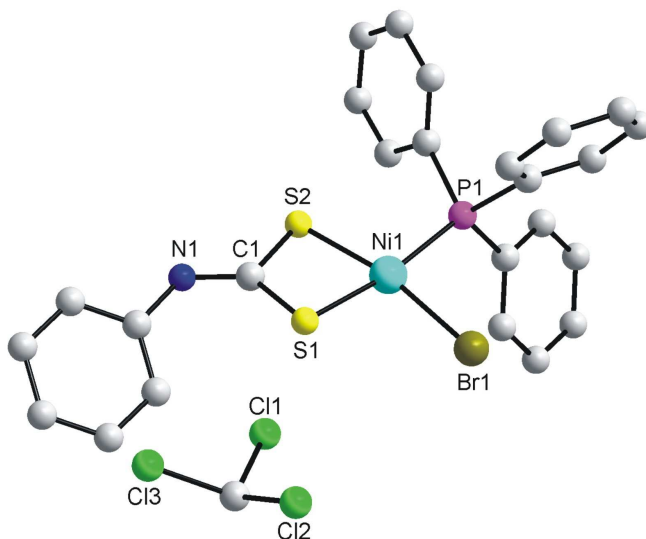
V publikaci [43] byly syntetizovány dva nikelnaté 4-aminoantipyrindithiokarbamátové komplexy o složení  $[\text{NiI}(\text{H4-aapdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.56) a  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{H4-aapdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.57) (Obr. 26), které byly připraveny podobně jako v práci [62] a u kterých byla na základě výsledků fyzikálně-chemického studia navržena struktura s tetrakoordinovaným atomem niklu ve čtvercové symetrii.



**Obr. 26** Schematické znázornění 4-aminoantipyrindithiokarbamátového ligandu (H4-aapdtc).

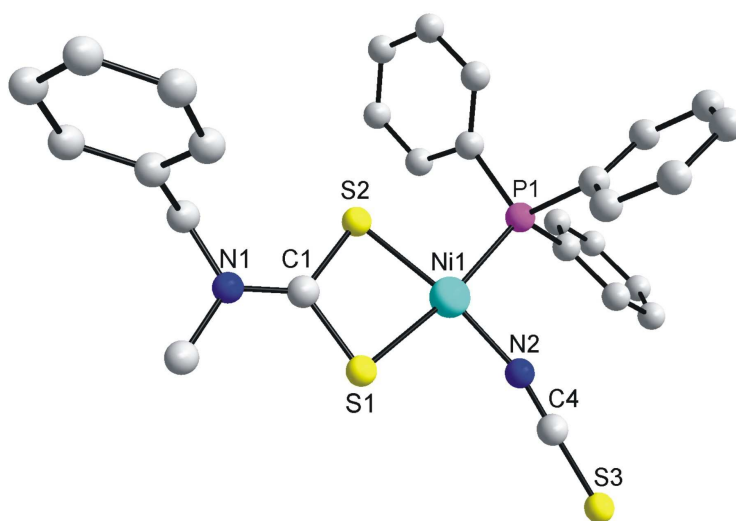
V následujících publikacích [87,88] se autoři z našeho pracoviště opět zabývali syntézou a strukturní charakteristikou nikelnatých komplexů o složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.58-4.65, 4.68-4.71) a  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  (4.66-4.67, 4.72-4.74) obsahujících *N*-fenyldithiokarbamát, *N*-(2-fenylethyl)dithiokarbamát a *N*-benzyl-*N*-metyldithiokarbamátový ligand. Sloučeniny připravili podle návodů u syntéz uvedených v publikacích [62,82].

V případě  $[\text{NiBr}(\text{HPhdtc})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CHCl}_3$  (4.59) [87] a  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.71) [88] vyřešili molekulovou strukturu (Obr. 27, 28), která jednoznačně potvrdila výsledky základního fyzikálně-chemického studia a prokázala tetrakoordinovaný nikl ve čtvercové symetrii chromoforu  $\text{NiS}_2\text{PX}$ . Rozdílné vazebné délky Ni–S, Ni–Br(N) a vazebné úhly P–Ni–Br(N), S–Ni–Br(N) prokázaly nepatrné odchylky od ideální roviny čtverce, podobně jako tomu bylo u několika komplexů stejného strukturního typu již dříve popsanych v odborné literatuře [62,86]. K podobnému závěru dospěli i v případě molekulové struktury komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (4.72) [88] mající atom niklu v deformovaném čtvercovém uspořádání koordinační sféry (chromofor  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ ; Obr. 29, atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány).



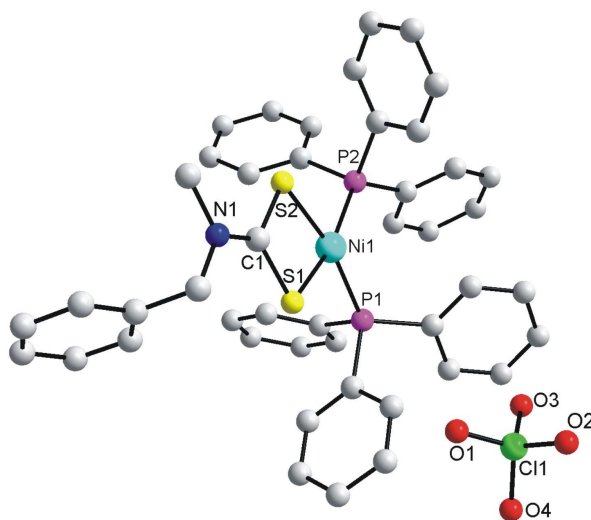
**Obr. 27 Molekulová struktura komplexu  $[\text{NiBr}(\text{HPhdtc})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CHCl}_3$  (4.59).**

{  $P2_1/c$ ;  $a = 13,697(3)$ ,  $b = 22,216(4)$ ,  $c = 9,672(2)$  Å;  $\beta = 109,45(3)^\circ$  }



**Obr. 28** Molekulová struktura komplexu [Ni(NCS)(BzMedtc)(PPh<sub>3</sub>)] (4.71).

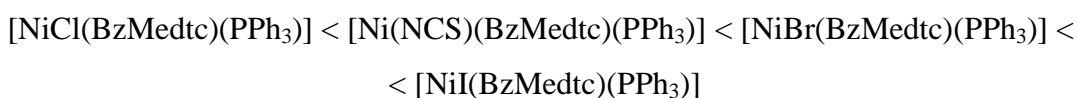
{P2<sub>1</sub>/n; a = 13,6177(3), b = 10,3556(2), c = 19,1287(4) Å; β = 92,4015(18)°}



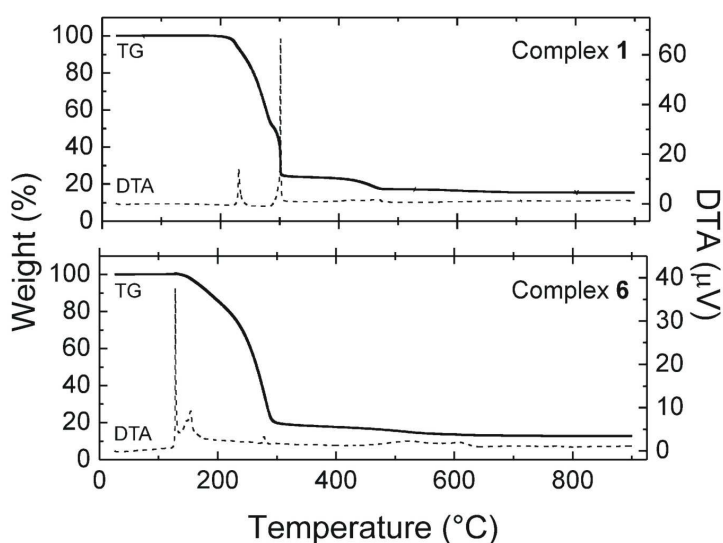
**Obr. 29** Molekulová struktura komplexu [Ni(BzMedtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (4.72).

{P $\bar{1}$ ; a = 11,47995(13), b = 13,24049(16), c = 15,02884(19) Å; α = 70,3319(11),  
β = 84,5683(10), γ = 87,3995(9)°}

V publikaci [88] byly komplexy také studovány pomocí  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spekter. Ve spektru volného nekoordinovaného ligandu  $\text{PPh}_3$  byl nalezen singlet s chemickým posunem  $-4,52$  ppm. Ve spektrech izolovaných komplexů byly rovněž nalezeny singlety, ale s výrazně vyššími hodnotami chemického posunu ( $21,1$ - $32,0$  ppm) vzhledem k volnému ligandu  $\text{PPh}_3$ . Tento jev souvisel se změnami v rozložení elektronové hustoty kolem atomu fosforu, kterou vyvolala koordinace  $\text{PPh}_3$  ligandu na centrální atom niklu přes atom fosforu. Porovnáním hodnot chemických posunů u série komplexů  $[\text{NiX}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  bylo zjištěno, že jeho hodnoty rostou v pořadí uvedeného níže, pravděpodobně v důsledku rozdílné elektronegativity a objemu ligandu X:



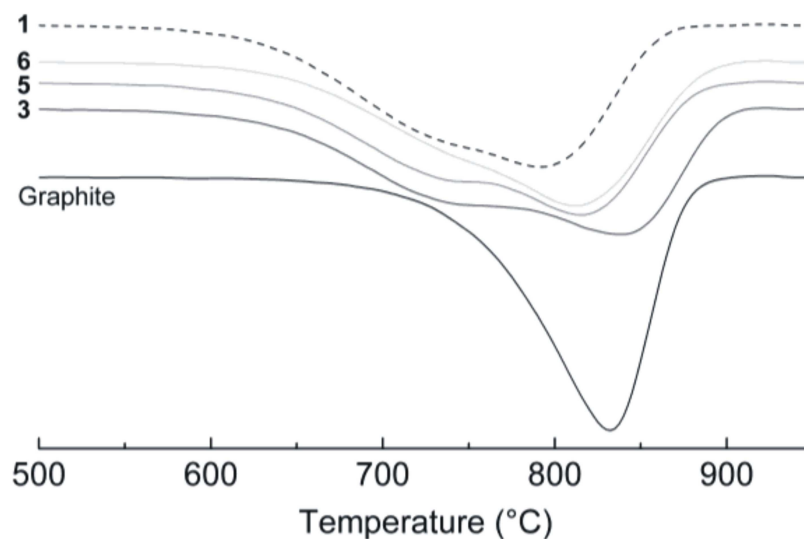
Porovnáním TG křivek charakterizujících termické chování komplexů vyplynulo, že průběh rozkladů byl velmi podobný bez ohledu na původní složení studovaných látek (Obr. 30). Termické rozklady probíhaly bez vzniku stabilních meziproductů a byly doprovázeny na DTA křivkách výraznými exoefekty. U několika komplexů byla na DTA křivce zaznamenána maxima v teplotním intervalu  $188$ - $193$  °C, která se projevila na TG křivkách mírným nárůstem hmotnosti. U ostatních komplexů nárůst hmotnosti zaznamenán nebyl, protože se zřejmě překrýval s velkými hmotnostními úbytky doprovázejícími rozklad organické části komplexu. Nárůst hmotnosti na TG křivkách zřejmě souvisel se vstupem kyslíku do vazby Ni–P [93].



**Obr. 30** TG/DTA křivky komplexů  $[\text{NiCl}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  (Complex 1) a  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  (Complex 6) (převzato z [88]).

Konečné produkty termického rozkladu byly studovány práškovou rentgenovou difrakcí. V případě komplexních neelektrolytů  $[\text{NiX}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  (4.68-4.71) byl produkt rozkladu identifikován jako NiO, zatímco v případě  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  (4.73, 4.74) jako směs  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  nebo NiS,  $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$  s dominantní příměsí NiO.

V publikaci [88] se také autoři věnovali katalytickému vlivu několika preparovaných komplexů  $[\text{NiX}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) a  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ) na oxidaci grafitu. Z DTG křivek (Obr. 31) oxidace vzorků (komplex + grafit) vyplynulo, že přítomnost velmi malého množství testovaných komplexů výrazně ovlivňuje průběh oxidace grafitu. Ve všech případech bylo pozorováno snížení teploty počátku oxidace o 64 až 99 °C. Z kinetických parametrů (Tab. 8) vyplynulo, že v přítomnosti testovaných komplexů probíhala oxidace grafitu dvoustupňovým procesem. První stupeň probíhal při nižší teplotě než oxidace čistého grafitu, kdežto druhý stupeň odpovídal právě jeho oxidaci. Nejvíce grafitu se oxidovalo v průběhu druhého stupně s vyššími hodnotami  $E$  a  $A$ .



**Obr. 31** DTG křivky oxidace čistého grafitu a jeho směsi s  $[\text{NiCl}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  (křivka 1),  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)]$  (křivka 3),  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (křivka 5) a  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  (křivka 6) (převzato z [88]).

**Tab. 8 Charakteristické teploty a kinetické parametry oxidace grafitu a jeho směsi s testovanými komplexy [88].**

Vzorek	T [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	Krok	n	A [s <sup>-1</sup> ]	E [kJ mol <sup>-1</sup> ]	w [%]
<b>Grafit</b>	778-859	832		0,7	1,97·10 <sup>9</sup>	247	
<b>1</b>	679-838	792	I	1,3	3,62·10 <sup>7</sup>	190	43,58
			II	0,9	1,09·10 <sup>9</sup>	235	56,42
<b>3</b>	696-879	838	I	0,9	4,08·10 <sup>6</sup>	174	34,48
			II	0,9	9,10·10 <sup>7</sup>	220	65,52
<b>5</b>	693-860	815	I	1,0	1,47·10 <sup>7</sup>	183	36,06
			II	1,0	4,08·10 <sup>9</sup>	250	63,94
<b>6</b>	714-861	812	I	0,8	5,88·10 <sup>6</sup>	176	23,48
			II	1,1	1,17·10 <sup>9</sup>	238	76,52

(T = teplotní interval oxidace, T<sub>m</sub> = teplota maxima oxidace, n = řád reakce, A = frekvenční faktor, E = aktivační energie, w = hmotnostní podíl oxidovaného vzorku)

#### 2.4.2 Nesymetrické dithiokarbamáty niklu s polydentátními P-ligandy

**Tab. 9 Přehled dithiokarbamátových komplexů niklu s polydentátními P-ligandy.**

	Komplex	Lit.		Komplex	Lit.
<b>9.01</b>	[Ni(HGlydtcNa)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	44	<b>9.15</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(Bz <sup>1</sup> Prdtc) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	95
<b>9.02</b>	[Ni(HMethdtcNa)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	44	<b>9.16</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(H4-aapdtc) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	95
<b>9.03</b>	[Ni(HTrydtcNa)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	44	<b>9.17</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(H4-aapdtc) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	95
<b>9.04</b>	[Ni(MeGlydtcNa)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	44	<b>9.18</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(H4-aapdtc) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	95
<b>9.05</b>	[Ni(BzEadtc)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	84	<b>9.19</b>	[NiCl(H4-aapdtc)(Dppe)]	43
<b>9.06</b>	[Ni(MeEadtc)(Dppe)]BPh <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	82,83	<b>9.20</b>	[NiBr(H4-aapdtc)(Dppe)]	43
<b>9.07</b>	[Ni(MeEadtc)(Dppm)]ClO <sub>4</sub>	83	<b>9.21</b>	[NiI(H4-aapdtc)(Dppe)]	43
<b>9.08</b>	[Ni(MeEadtc)(Dppp)]ClO <sub>4</sub>	83	<b>9.22</b>	[Ni(NCS)(H4-aapdtc)(Dppe)]	43
<b>9.09</b>	[Ni(MeEadtc)(Dppb)]ClO <sub>4</sub>	83	<b>9.23</b>	[Ni(NO <sub>3</sub> )(H4-aapdtc)(Dppe)]·H <sub>2</sub> O	43
<b>9.10</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Dppf)]ClO <sub>4</sub>	94	<b>9.24</b>	[Ni(ClO <sub>4</sub> )(H4-aapdtc)(Dppe)]	43
<b>9.11</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Dppf)]I	94	<b>9.25</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(TriphosI)]Cl·H <sub>2</sub> O	96
<b>9.12</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Dppf)]NCS	94	<b>9.26</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(TriphosI)]ClO <sub>4</sub>	96
<b>9.13</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(Bz <sup>1</sup> Prdtc) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	95	<b>9.27</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(TriphosI)]BPh <sub>4</sub>	96
<b>9.14</b>	[Ni <sub>2</sub> (μ-Dpph)(Bz <sup>1</sup> Prdtc) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	95	<b>9.28</b>	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(TriphosI)]PF <sub>6</sub>	96

Koordináčnım sloučeninám o složení  $[\text{Ni}(\text{AAdtcNa})(\text{Dppe})]\text{ClO}_4$  (9.01-9.04) se věnovala publikace [44]. Tyto komplexy byly připraveny ve směsi rozpouštědel ethanol/chloroform (1:1) obsahující  $[\text{Ni}(\text{AAdtc})_2]$ , Dppe {1,2-bis(difenyfosfan)ethan} a  $\text{NaClO}_4$  v poměru 1:1:1. Po tříhodinovém refluxu byly roztoky zahuštěny na poloviční objem a ponechány volně krystalizaci.

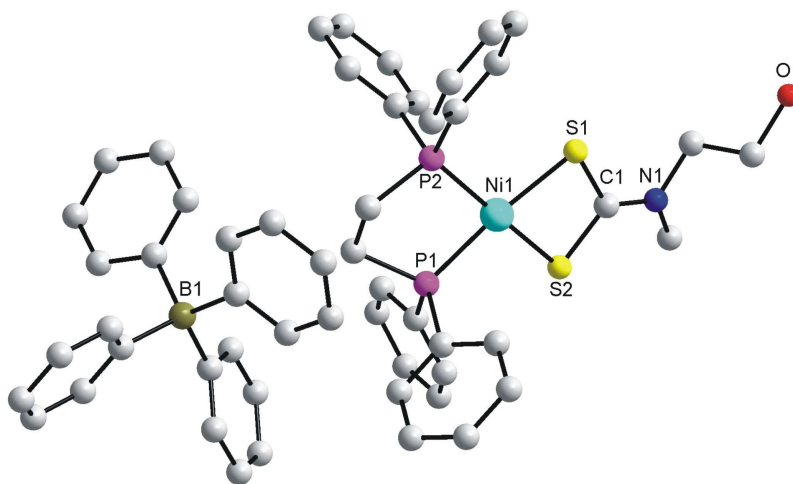
Produkty měly oranžovožluté zbarvení, byly diamagnetické a v IČ spektrech vykazovaly valenční vibrace typické pro dithiokarbamátové sloučeniny, tj.  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při  $1540\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  kolem  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Vazbu N–H v dithiokarbamátové skupině odvozené od aminokyseliny prokázalo v IČ spektru maximum vibrace  $\nu(\text{N–H})$  nalezeného při  $3000\text{ cm}^{-1}$  (kromě 9.04, Obr. 20) a karboxylovou skupinu v podobě její sodné soli potvrdila vibrace v oblasti  $1618\text{--}1622\text{ cm}^{-1}$ . V Elektronových spektrech byly objeveny pásy kolem  $21000\text{ cm}^{-1}$ , které souvisely s d-d přechody čtvercově  $\text{Ni}^{\text{II}}$  komplexů s chromoforem  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ . Termický rozklad u komplexů začal přibližně při  $230\text{ }^\circ\text{C}$  a probíhal spojitě do cca  $730\text{ }^\circ\text{C}$  (konečný produkt byl analyzován jako  $\text{NiSO}_4$ ).

Syntézou a spektrální charakteristikou  $[\text{Ni}(\text{BzEadtc})(\text{Dppe})]\text{ClO}_4$  (9.05) se zabývala publikace [84]. Výsledky IČ a EAS poukázaly na čtvercové uspořádání koordinační sféry  $\text{Ni}^{\text{II}}$  s bidentátně vázaným *N*-benzyl-*N*-(2-hydroxyethyl)dithiokarbamátovým ligandem a Dppe ligandem (chromofor  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ ). Koordinaci Dppe ligandu na atomu niklu přesvědčivě prokázala  $^{31}\text{P}$ -NMR spektra. Na rozdíl od  $^{31}\text{P}$ -NMR spektra volné molekuly Dppe s hodnotou signálu při  $-13\text{ ppm}$ , byl pozorován v souvislosti s koordinací u studovaného komplexu jednoduchý signál s chemickým posunem  $61,1\text{ ppm}$ .

Manohar se ve svých dvou publikacích [82,83] cíleně zaměřil na přípravu jednojaderných dithiokarbamátových komplexů s P,P-ligandy, které se lišily délkou uhlíkového řetězce {Dppm = 1,1-bis(difenyfosfan)methan, Dppe = 1,2-bis(difenyfosfan)ethan, Dppp = 1,3-bis(difenyfosfan)propan a Dppb = 1,4-bis(difenyfosfan)butan}. Všechny komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{P,P})]\text{Y}$  (9.06-9.09) získal v souladu s návodem popsáním v publikaci [44]. Izolované nikelnaté koordinační sloučeniny byly diamagnetické, u kterých na základě výsledků spektrálního studia navrhl tvar polyedru se čtvercově uspořádanými ligandy.



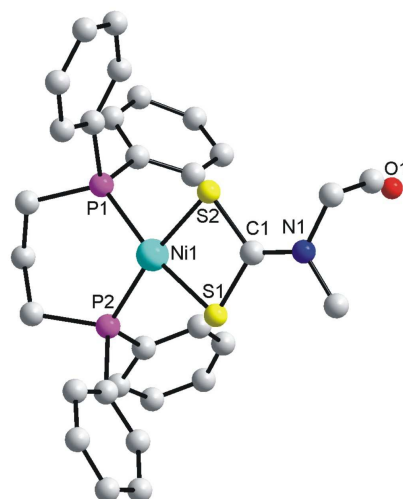
V případě komplexů  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{Dppe})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9.06) a  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{Dppp})]\text{ClO}_4$  (9.08) vyřešil strukturu (Obr. 32, 33), díky které mohl potvrdit výše uvedené závěry o symetrii a porovnat vazebné dispozice bidentátních fosfanových ligandů (Dppe, Dppp). Nepatrné odchylky od ideální roviny čtverce prokázaly rozdílné vazebné délky v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ . Vazebné délky Ni–P (cca 2,18 Å) byly kratší v porovnání s délkou pro jednoduchou vazbu Ni–P (2,40 Å) [92]. V případě vazebných úhlů P(1)–Ni(1)–P(2) byla zjištěna zajímavá skutečnost. V souvislosti s délkou uhlíkového řetězce v molekule koordinovaného fosfanového ligandu byla zpozorována disproporce v hodnotách vazebných úhlů P(1)–Ni(1)–P(2). Z nalezených hodnot vazebných úhlů vyplynulo, že s rostoucí délkou uhlíkového řetězce mezi dvěma atomy fosforu rostla hodnota úhlu P(1)–Ni(1)–P(2). U komplexu s Dppe ligandem (9.06) činila hodnota tohoto úhlu 86,6°, zatímco v případě komplexu s Dppp ligandem (9.08) již 95,5°. Růstový trend byl zjištěn i v případě podobného komplexu se symetrickým dithiokarbamátu a Dppb ligandem, u kterého hodnota úhlu P(1)–Ni(1)–P(2) byla dokonce 101,4° [97]. Podobně jako u molekulových struktur jiných nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s fosfanovými ligandy byla prokázána delokalizace  $\pi$ -elektronové hustoty v rámci celé *dtc* skupiny a částečně dvojný charakter  $\text{C}^{\equiv}\text{S}$  a  $\text{C}^{\equiv}\text{N}$  vazeb.



**Obr. 32 Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{Dppe})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9.06).**

{  $P2_1/c$ ;  $a = 9,559(5)$ ,  $b = 14,652(6)$ ,  $c = 37,080(7)$  Å;  $\beta = 91,08(5)^\circ$ ;

molekula  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a atomy vodíku pro přehlednost odstraněny }



**Obr. 33** Struktura  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{Dppp})]^+$  (9.08).

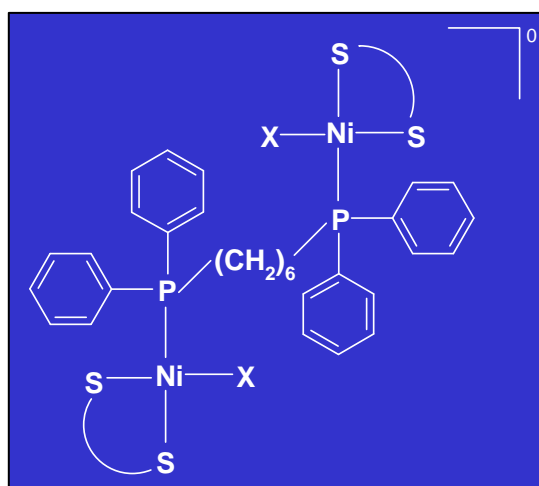
{ $P2_1/n$ ;  $a = 14,933(2)$ ,  $b = 21,263(3)$ ,  $c = 10,552(3)$  Å;

$\beta = 90,51(4)^\circ$ ; atomy vodíku pro přehlednost odstraněny}

Syntéze a charakteristice koordinačních sloučenin s bidentátními fosfanovými ligandy se také věnoval autorský kolektiv z našeho pracoviště. V publikaci [94] preparoval jednojaderné komplexy  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{Dppf})]\text{Y}$  (9.10-9.12), zatímco v práci [95] dvojjaderné komplexy o složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  (9.13-9.18) s můstkově vázaným Dpph ligandem a aniontem ( $\text{X}^-$ ) přímo koordinovaným na atomu niklu (Obr. 34). V obou publikacích postupoval při syntéze komplexů stejným způsobem. Suspenzi výchozího dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  (1 mmol), P,P-ligandu (1 mmol) a příslušné soli  $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) v absolutním ethanolu ( $50 \text{ cm}^3$ ) refluxoval 4-6 hodin. V případě série jednojaderných komplexů reakční směs přefiltroval a ponechal volné krystalizaci. Stáním se vyloučily purpurově zbarvené látky, které odfiltroval a promyl diethyletherem. Naopak dvojjaderné komplexy se vyloučily již v průběhu refluxu. Fialově zbarvené komplexy byly následně odfiltrovány a promyty absolutním ethanolem a diethyletherem.

Komplexy obou strukturních typů byly diamagnetické a společně v elektronových difuzně-reflexních spektrech vykazovaly absorpční maxima kolem  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , která souvisela s elektronovými d-d přechody typickými pro čtvercově nikelnaté komplexy. Další maxima při vyšších vlnočtech (cca  $30000 \text{ cm}^{-1}$ ) autoři přiřadili intraligandovým přechodům v rámci *dtc* skupiny. V IČ spektrech našli píky v oblasti  $990\text{-}1008 \text{ cm}^{-1}$  a  $1512\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$ , které příslušely valenčním vibracím  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{S})$  a  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{N})$ .

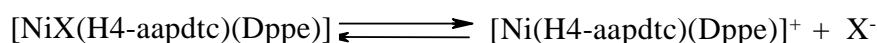
charakteristických pro koordinovaný dithiokarbamátový ligand. Odlišné výsledky však byly zaznamenány až při konduktometrickém měření a při analýze jejich IČ spekter v souvislosti s polohou maxim iontově nebo koordinačně vázaných iontů. Jednojaderné komplexy se v acetonovém roztoku chovaly jako elektrolyty typu 1:1, zatímco dvojjaderné komplexy v chloroformovém roztoku jako komplexní neelektrolyty. V IČ spektrech komplexů (9.10 a 9.12), iontově vázaný chloristanový nebo thiokyanatanový anion prokázala nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  při 1084 a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při 625  $\text{cm}^{-1}$  nebo maxima vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při 2092  $\text{cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}-\text{S})$  při 740  $\text{cm}^{-1}$ . Naopak koordinačně vázaný chloristanový anion u dvojjaderného komplexu (9.18) potvrdilo rozštěpené maximum vibrace  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  při 1096 a 1065  $\text{cm}^{-1}$ . V případě komplexů (9.15 a 9.17) byla identifikována maxima vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při 2080  $\text{cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}-\text{S})$  při 840  $\text{cm}^{-1}$ , která vypovídala o koordinaci skupiny  $(\text{NCS}^-)$  přes donorový atom dusíku.



**Obr. 34** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  [95].

Reakcím 4-aminoantipyrindithiokarbamátu nikelnatého s Dppe ligandem se věnovala publikace [43]. Reakce byly realizovány podobně jako v publikaci [94], v rámci kterých se podařilo izolovat produkty hnědé barvy. Tyto sloučeniny byly diamagnetické, ale na rozdíl od elektronových difuzně-reflexních spekter čtvercových nikelnatých komplexů neposkytovaly v intervalu 13000-30000  $\text{cm}^{-1}$  žádná absorpční maxima. Molární vodivosti změřené v nitromethanu, acetonu a *N,N*-dimethylformamidu byly vyšší

než u neelektrolytů, ale nedosahovaly hodnot typických pro elektrolyty typu 1:1. Vyšší hodnoty mohly být způsobeny částečnou disociací komplexů v použitém rozpouštědle, což ukazovalo na iontový charakter vazby Ni–X:



### Schéma 9 Částečná disociace komplexů v roztoku.

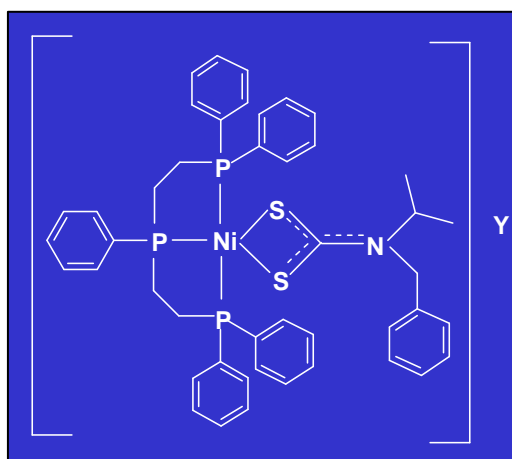
V IČ spektru komplexu (9.22) byla nalezena středně silná maxima  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při 2080  $\text{cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}-\text{S})$  při 816  $\text{cm}^{-1}$ , která souvisela s koordinací skupiny ( $\text{NCS}^-$ ) přes atom dusíku. Taktéž u komplexu (9.24) byla prokázána koordinace ( $\text{ClO}_4^-$ ) skupiny na základě rozštěpeného maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  s vrcholy při 1085  $\text{cm}^{-1}$  a 1100  $\text{cm}^{-1}$  a slabého maxima  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při 620  $\text{cm}^{-1}$ . Dále byly v IČ spektru nalezeny pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  a vibrace  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  náležící 4-aminoantipyrinu, který je součástí *dtc* ligandu. Tyto skutečnosti umožnily předpokládat u komplexů  $[\text{NiX}(\text{H4-aapdtc})(\text{Dppe})]$  (9.19-9.24) pentakoordinovaný  $\text{Ni}^{\text{II}}$  mající uspořádání tetragonální pyramidy. K podobnému závěru dospěli autoři v citované literatuře [98], kterým se podařilo strukturně popsat komplex o složení  $[\text{NiI}(\text{Bu}_2\text{dtc})(\text{Dppe})]$ .

Syntézou dithiokarbamátových komplexů obsahující tentokrát tridentátní fosfanový ligand (TriphosI; Obr. 15, s. 22) se zabývala publikace [96]. Komplex  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{TriphosI})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (9.25) byl izolován ze suspenze (dichlormethan, 20  $\text{cm}^3$ ) výchozího dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})_2]$  (1 mmol) a triphosI ligandu (1 mmol) míchané dvacet hodin za laboratorní teploty. Následně byla suspenze přefiltrována a filtrát zahuštěn na malý objem. Z tohoto roztoku byla diethyletherem vysrážena fialová sraženina, která byla poté odfiltrována a několikrát dekantována diethyletherem.

Na syntézu fialových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{TriphosI})]\text{Y}$  (9.26-9.28, Obr. 35) bylo zapotřebí roztoku sloučeniny  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{TriphosI})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) rozpuštěné v 10  $\text{cm}^3$  methanolu. Roztok byl přefiltrován a smíchan s roztoky příslušných solí (1 mmol), jako byly  $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  rozpuštěný ve 20  $\text{cm}^3$  ethanolu,  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  v 10  $\text{cm}^3$  ethanolu nebo  $\text{K}[\text{PF}_6]$  ve 2  $\text{cm}^3$  vody.

Všechny komplexy byly diamagnetické, u kterých molární vodivosti změřené v acetonu dosáhly hodnot typických pro elektrolyty typu 1:1. V jejich IČ spektrech byly nalezeny pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}=\text{S})$  při  $982\text{-}992\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  v intervalu  $1518\text{-}1538\text{ cm}^{-1}$ . Iontově vázaný chloristanový anion (9.26) prokázala nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  při  $1080\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při  $615\text{ cm}^{-1}$ , zatímco hexafluorofosforečnanový anion (9.28) potvrdila intenzivní vibrace  $\nu(\text{PF}_6^-)$  při  $830\text{ cm}^{-1}$ . V elektronových difuzně-reflexních spektrech byla nalezena absorpční maxima v oblasti  $17800\text{-}18500\text{ cm}^{-1}$  a  $28700\text{-}32800\text{ cm}^{-1}$ , která náležela elektronovým d-d přechodům charakteristickým pro nikelnaté komplexy s koordinačním číslem pět mající uspořádání nízkospinové trojboké dipyramidy (symetrie  $D_{3h}$ ) a intraligandovým přechodům v *dtc* skupině.

Přítomnost jedné molekuly krystalové vody u komplexu (9.25) prokázala termická analýza. Dehydratace nastala již při  $64\text{ }^\circ\text{C}$ , která se na DTA křivce projevila malým endoeffektem při  $87\text{ }^\circ\text{C}$ . Na TG křivce bylo zachyceno plato v teplotním intervalu  $110\text{-}176\text{ }^\circ\text{C}$ , jenž odpovídalo dle hmotnostních úbytků bezvodé látky ( $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 2,85/2,07\%$ ).



**Obr. 35** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{Bz}^1\text{Prdtc})(\text{TriphosI})]\text{Y}$  [90].

## 2.5 Reakce s dusíkatými ligandy

Tab. 10 Přehled nesymetrických nikelnatých dithiokarbamatů s dusíkatými ligandy.

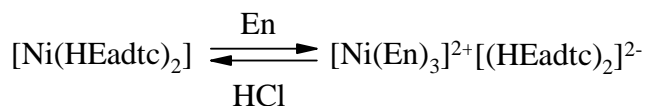
	Komplex	Lit.		Komplex	Lit.
10.01	[Ni(HCphdtc) <sub>2</sub> (γ-pic) <sub>2</sub> ]	30	10.08	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	102
10.02	[Ni(En) <sub>3</sub> ][(HEadt) <sub>2</sub> ]	99	10.09	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Cyclam)]ClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	102
10.03	[Ni(Phen) <sub>2</sub> (HGlydtc)]	101	10.10	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub>	102
10.04	[Ni(Phen) <sub>2</sub> (HPhaladt)]	101	10.11	[Ni(Bz <sup>1</sup> Prdtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub> ·CHCl <sub>3</sub>	102
10.05	[Ni(Phen) <sub>2</sub> (HALadt)]	101	10.12	[Ni(BzMedtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	61
10.06	[Ni(Phen) <sub>2</sub> (HMethdtc)]	101	10.13	[Ni(BzMedtc)(Phen) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	61
10.07	[Ni(Phen) <sub>2</sub> (HTrydtc)]	101	10.14	[Ni(BzMedtc)(Bpy) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	61

Nesymetrické nikelnaté dithiokarbamáty nereagují s N-ligandy příliš ochotně, proto můžeme v odborné literatuře nalézt jen několik publikací věnujících se těmto reakcím. V jedné z nich Coucouvanis [30] připravil komplex [Ni(HCphdtc)<sub>2</sub>(γ-pic)<sub>2</sub>] (10.01), který izoloval z acetonového roztoku [Ni(HCphdtc)<sub>2</sub>] (1.03) a 4-methylpyridinu. Tento světle zelený produkt vysrážel z roztoku přidávkem vody, který následně odfiltroval a promyl směsí *n*-pentan/4-methylpyridin (1:1).

Komplex byl paramagnetický s absorpčními maximy v elektronových spektrech, které odpovídaly přechodům typickým pro Ni<sup>II</sup> komplexy v oktaedrické symetrii. Pás při 10000 cm<sup>-1</sup> odpovídal elektronovému přechodu <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub> a pás s maximem při 15950 cm<sup>-1</sup> náležel přechodu <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>.

Také Ramalingam [99] sledoval interakci dithiokarbamatového komplexu [Ni(HEadt)<sub>2</sub>] (1.20) s pyridinem a ethylendiaminem. Reakce s pyridinem neprobíhala a v obecném měřítku poukázala na neochotu nikelnatých dithiokarbamatů tvořit adukty s dusíkatou monodentátní Lewisovskou bází. Zato po smíchání [Ni(HEadt)<sub>2</sub>] s methanolickým roztokem ethylendiaminu vznikl růžový roztok. U tohoto roztoku Ramalingam změřil elektronové spektrum se třemi absorpčními maximy (11100 cm<sup>-1</sup>,

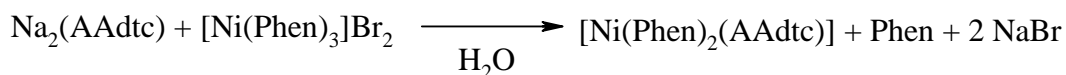
18200 cm<sup>-1</sup> a 29400 cm<sup>-1</sup>) charakterizující oktaedrickou koordinaci niklu a prokazující existenci kationtu [Ni(En)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> v roztoku. Přídavkem kyseliny chlorovodíkové zpětně vysrážel výchozí nikelnatý dithiokarbamát a pro oba tyto děje navrhl schéma rovnováhy.



**Schéma 10 Příklad rovnováhy nikelnatých *dtc* komplexů v roztoku (čtverec - oktaedr).**

Rajendiran ve své práci [100] navázal na publikaci [99] a studoval reakce několika výchozích nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s dimethylglyoximem (Dmg). V případě dithiokarbamátů o složení [Ni(HEadtc)<sub>2</sub>] a [Ni(Ea<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>], obsahujících uhlovodíkový zbytek 2-hydroxyethyl (Ea), reakce s (Dmg) neprobíhaly podle předpokládaného scénáře za vzniku komplexů [Ni(dtc)(Dmg)], ale pouze za vzniku červené sraženiny dimethylglyoximátu nikelnatého. Na této skutečnosti měl zřejmě podíl 2-hydroxyethyl (Ea), jehož –OH skupina vyvolala záporný indukční efekt mající vliv na posun elektronové hustoty v rámci *dtc* ligandu a na výrazné oslabení Ni–S vazeb.

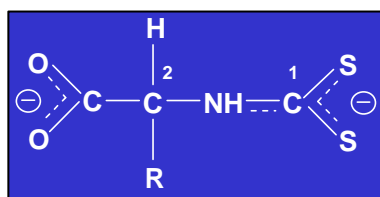
Syntéze nikelnatých oktaedrických komplexů o složení [Ni(Phen)<sub>2</sub>(AAdtc)] (10.03-10.07) se věnovala publikace [101]. Koordinační sloučeniny byly připraveny podle Schéma 11 reakcí vodného roztoku bromidu tris(1,10-fenantrolin)nikelnatého s vodným roztokem disodné soli dithiokarbamátové kyseliny. V průběhu šestihodinového míchání při teplotě 0 °C se vyloučily oranžovožluté látky, které byly odfiltrovány a dekantovány vodou.



**Schéma 11 Příprava komplexů o složení [Ni(Phen)<sub>2</sub>(AAdtc)].**

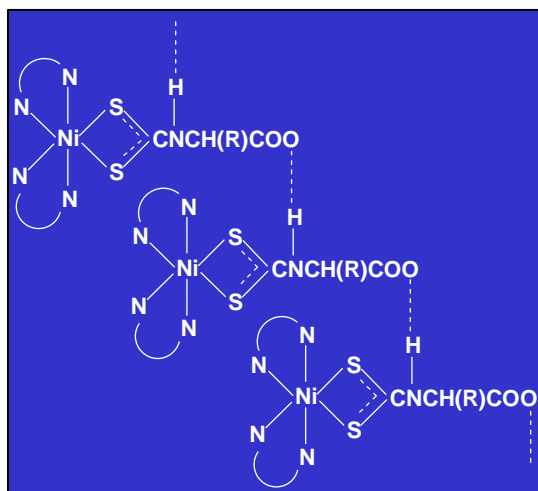
Komplexy byly stabilní na vzduchu a rozpustné v mnoha organických rozpouštědlech jako byl například ethanol, aceton nebo *N,N*-dimethylformamid. Hodnoty jejich molárních vodivostí v ethanolu dosahovaly hodnot (5,9-8,7 S·cm<sup>2</sup>/mol) odpovídajících komplexním neelektrolytům. V elektronových spektrech komplexů

změřených v ethanolu byla identifikována maxima s vlnočty kolem  $21000\text{ cm}^{-1}$ , která jsou charakteristická pro d-d elektronové přechody niklu v oxidačním stavu II a v koordinačním čísle šest. Absorpční maxima vyšší než  $30000\text{ cm}^{-1}$  souvisela s intraligandovými přechody v rámci *dtc* skupiny a 1,10-fenanthrolinu. Na základě studia IČ spekter navrhli autoři publikace skelet dithiokarbamátového ligandu a předpokládanou strukturu nikelnatých komplexů (Obr. 36, 37), kde má *dtc* ligand v důsledku existence karboxylátového aniontu výjimečně náboj (2-), a kde se uplatňují intramolekulární vodíkové vazby mezi -NH a karboxylátovou skupinou. Koordinaci *dtc* ligandu a delokalizaci  $\pi$ -elektronové hustoty (částečně násobný charakter vazby) potvrdily valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  při  $980\text{-}995\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v intervalu  $1505\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ . Hodnoty vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  byly dle očekávání vyšší (Obr. 36) než vibrace  $\nu(\text{C}\text{-N})$  ( $1100\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ ). Koordinaci 1,10-fenanthrolinu prokázaly vibrace  $\nu(\text{Ni-N})$  při  $420\text{ cm}^{-1}$ , zatímco přítomnost vazby N-H a karboxylátového aniontu identifikovaly vibrace  $\nu(\text{N-H})$  při  $3400\text{ cm}^{-1}$  a symetrické vibrace  $\nu_s(\text{COO}^-)$  při  $1420\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 36** Skelet dithiokarbamátového derivátu aminokyseliny ( $\text{HAAdtc}^{2-}$ ) [101].

{R = H,  $\text{PhCH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2$ -,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N-}$ }



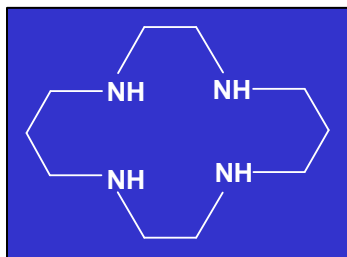
**Obr. 37** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{AAdtc})]$  [101].



U vybraných komplexů (10.05-10.07) byl také sledován mikrobiologický scríning, na základě kterého se ukázalo, že testované komplexy měly antibakteriální a antifungicidní vlastnosti vůči některým bakteriím a plísním (např. *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Penicillium oxaliaum* a *Aspergillus niger*).

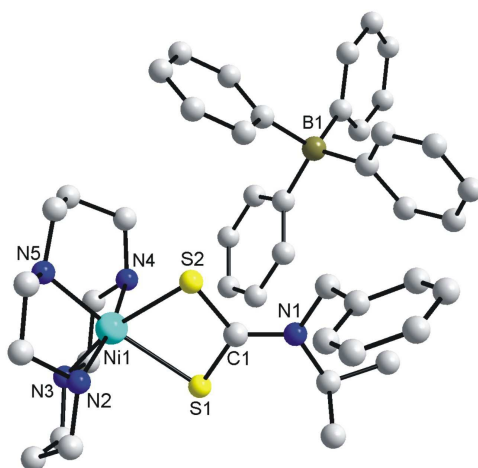
Oktaedrické nikelnaté komplexy s 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanem (Cyclam, Obr. 38) izolovali a charakterizovali v publikaci [102]. Autorům publikace se podařilo izolovat paramagnetické komplexy dvojího strukturního typu. Nejprve fialový komplex  $[\text{Ni}(\text{Bz}^{\text{I}}\text{Prdtc})_2(\text{Cyclam})]$  (10.08) připravili smícháním chloroformového roztoku  $[\text{Ni}(\text{Bz}^{\text{I}}\text{Prdtc})_2]$  (2.34) s ethanolickým roztokem Cyclamu v molárním poměru výchozích látek 1:1. U této koordinační sloučeniny efektivní magnetický moment nabýval hodnoty  $\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}/\mu_{\text{B}} = 3,20$  a molární vodivost v roztoku acetonu odpovídala hodnotě typické pro komplexní neelektrolyt ( $13,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ). Proto se autoři v souladu s publikací [103] přiklonili k závěru, že v tomto případě je nikel koordinován čtyřmi dusíky Cyclamu a dvěma *dtc* ligandy, které se pravděpodobně váží na centrální atom monodentátně.

Dále získali sérii komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{Bz}^{\text{I}}\text{Prdtc})(\text{Cyclam})]\text{Y}$  (10.09-10.11), kterou izolovali z roztoku výchozího dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^{\text{I}}\text{Prdtc})_2]$  (2.34), Cyclamu a příslušné soli  $\text{NiY}_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1, chloroform/ethanol). Komplexy měly fialovou barvu, jejich efektivní magnetické momenty nabývaly hodnot v intervalu  $\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}/\mu_{\text{B}} = 2,75\text{-}3,20$ , které potvrdily přítomnost dvou nepárových elektronů a prokázaly u studovaných komplexů oktaedrické uspořádání koordinační sféry niklu. Molární vodivosti změřené v acetonu dosáhly hodnot typických pro elektrolyty typu 1:1 ( $105,5\text{-}123,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ). Iontově vázaný chloristanový anion také potvrdila IČ spektra, ve kterých byla identifikována nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  při  $1080 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při  $618 \text{ cm}^{-1}$ . V difuzně-reflexních spektrech byla nalezena absorpční maxima v intervalu  $17600\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$ , která odpovídala elektronovým d-d přechodům charakteristickým pro oktaedrickou symetrii. Komplex  $[\text{Ni}(\text{Bz}^{\text{I}}\text{Prdtc})(\text{Cyclam})]\text{BPh}_4\cdot\text{CHCl}_3$  (10.11) byl studován také termickou analýzou. Existenci molekuly  $\text{CHCl}_3$  prokázal endoeffekt na DTA křivce při  $146 \text{ }^\circ\text{C}$ . Termický rozklad probíhal spojitě bez vzniku termicky stabilních meziproduktů. Konečný produkt termické analýzy identifikovala prášková rentgenová difrakční analýza jako NiO.



**Obr. 38** Konstituční vzorec 1,4,8,11-tetraazacyclotetradekanu (Cyclam).

Monokrystalová rentgenostrukturní analýza  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{Cyclam})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CHCl}_3$  (10.11) potvrdila výsledky fyzikálně-chemického studia a prokázala nikl v deformovaném oktaedrickém uspořádání koordinační sféry (chromofor  $\text{NiS}_2\text{N}_4$ ). Z nalezených vazebných délek vyplynulo, že délka vazby  $\text{Ni}(1)\text{--S}(1)$  je kratší než  $\text{Ni}(1)\text{--S}(2)$ , a také že vzdálenosti  $\text{Ni--N}$  se mění v intervalu 2,085-2,135 Å. U vazeb  $\text{C}(1)\text{--N}(1)$ ,  $\text{C}(1)\text{--S}(1)$  a  $\text{C}(1)\text{--S}(2)$  byl navíc prokázán značný podíl  $\pi$ -vazby v porovnání s teoretickými hodnotami pro jednoduché  $\sigma$ -vazby ( $\text{C--N}$ ) a ( $\text{C--S}$ ), které podle [91] činí 1,47 Å a 1,81 Å. Rentgenostrukturní analýza také prokázala molekulu rozpouštědla ( $\text{CHCl}_3$ ) mimo koordinační sféru niklu a potvrdila iontový charakter komplexu, neboť vzdálenost atomů  $\text{Ni}(1)$  a  $\text{B}(1)$  činila 6,80 Å. Molekulová struktura a vybraná krystalografická data jsou znázorněna na Obr. 39 (atomy vodíku a solvent jsou pro přehlednost vynechány).



**Obr. 39** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{Cyclam})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CHCl}_3$  (10.11).

{ $\text{P}\bar{1}$ ;  $a = 12,056(2)$ ,  $b = 13,836(3)$ ,  $c = 15,295(3)$  Å;  $\alpha = 66,98(3)$ ,  $\beta = 86,84(3)$ ,  
 $\gamma = 82,62(3)^\circ$ }

Trávníček a kol. [61] se věnovali reakcím  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})_2]$  (2.32) s Cyclamem, 1,10-fenanthrolinem (Phen) a 2,2'-bipyridinem (Bpy). Fialový komplex  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})_2(\text{Cyclam})]$  (10.12) získali desetihodinovým refluxem suspenze (chloroform/ethanol, 1:2) obsahujícím nikelnatý dithiokarbamat (1 mmol) a Cyclam (1 mmol).

Koordinační sloučeniny žluté barvy mající složení  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{Phen})_2]\text{ClO}_4$  (10.13) a  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})(\text{Bpy})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10.14) obdrželi dvacetihodinovým refluxem suspenze (chloroform/ethanol, 1:1), kterou tvořily výchozí látky v molárním poměru 0,5:0,5:1:2, tj.  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})_2]$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a příslušný N,N-ligand (Phen, Bpy).

Všechny komplexy byly paramagnetické látky s efektivními magnetickými momenty v intervalu  $\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}/\mu_B = 3,02\text{--}3,07$ , které prokázaly přítomnost dvou nepárových elektronů a tudíž oktaedrické uspořádání koordinační sféry niklu. Komplex (10.12) se choval v roztoku acetonu jako komplexní neelektrolyt, zatímco sloučeniny (10.13 a 10.14) jako elektrolyty 1:1. V IČ spektrech všech studovaných látek byly nalezeny signály valenčních vibrací  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{N})$  v intervalu  $1514\text{--}1522\text{ cm}^{-1}$  a nerozštěpená maxima valenčních vibrací  $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{S})$  při  $992\text{--}996\text{ cm}^{-1}$  charakterizující bidentátně koordinující se *dtc* ligand. Oktaedrickou geometrii v okolí niklu také podpořila elektronová difuzně-reflexní spektra a roztoková spektra v *N,N*-dimethylformamidu, ve kterých byla zaznamenána absorpční maxima v intervalu  $10500\text{--}11700\text{ cm}^{-1}$ ,  $16100\text{--}16700\text{ cm}^{-1}$  a  $22400\text{--}26200\text{ cm}^{-1}$ , která odpovídala elektronovým d-d přechodům  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  a  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ . Maxima nad  $30000\text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně souvisela s CT přechody. Na základě výsledků magnetochemického, konduktometrického a spektrálního studia by atom niklu v komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzMedtc})_2(\text{Cyclam})]$  (10.12) dosahoval neobvyklého koordinačního čísla osm. Stejný problém řešili autoři publikace [102], ve které u komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdte})_2(\text{Cyclam})]$  (10.08) předpokládali nikl v koordinačním čísle šest v důsledku tetradentátní koordinace Cyclamu a monodentátní koordinace dvou *dtc* ligandů. K vyřešení toho problému výrazně přispěla monokrystalová rentgenostrukturní analýza, která u podobného komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dte})_2(\text{Cyclam})]$  [61] prokázala oktaedrickou geometrii dvou centrosymetrických polovin  $\text{Ni}_{1/2}(\text{Bz}_2\text{dte})(\text{Cyclam})_{1/2}$  s částečně deformovaným Cyclamem. V této publikaci se také autoři věnovali studiu katalytického vlivu komplexu (10.12) na oxidaci grafitu, která probíhala dvoustupňovým mechanismem a nastala o  $73\text{ }^\circ\text{C}$  dříve než v případě čistého grafitu.

## 2.6 Reakce s S-donorovými ligandy

Tab. 11 Přehled nesymetrických nikelnatých dithiokarbamatů s S-ligandy.

	Komplex	Lit.
<b>11.01</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{H4-aapdtc})]_2$	104
<b>11.02</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{H4-aapdtc})]_2$	104
<b>11.03</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{H4-aapdtc})]_2$	104
<b>11.04</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{Bz}^i\text{Prdtc})]_2$	105
<b>11.05</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{Bz}^i\text{Prdtc})]_2$	105
<b>11.06</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{Bz}^i\text{Prdtc})]_2$	105
<b>11.07</b>	$[\text{Ni}(\mu\text{-SMe})(\text{HMedtc})]_2$	106

Reakce nesymetrických nikelnatých dithiokarbamatových komplexů s aromatickými monothioly popsali v publikacích [104,105] autoři z našeho pracoviště. Koordinační sloučeniny obecného složení  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}^i)(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$  (11.01-11.06) připravili podle Schéma 12 reakcí chloroformového roztoku  $[\text{NiCl}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$  s aromatickým monothiolem (Obr. 40) a triethylaminem.

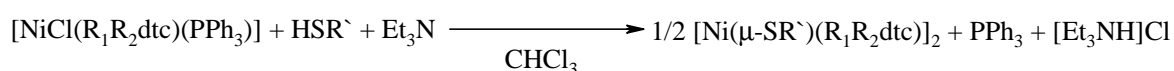
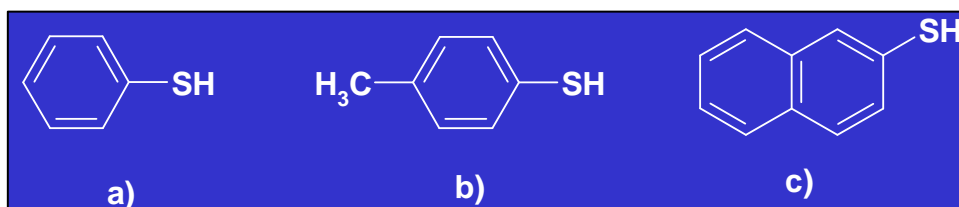


Schéma 12 Příprava komplexů o složení  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}^i)(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$ .

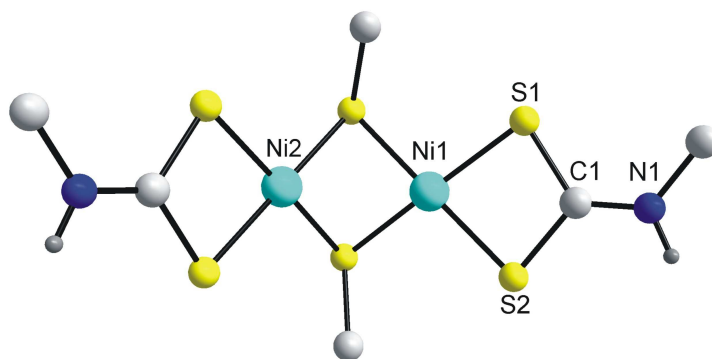


Obr. 40 Konstituční vzorce aromatických monothiolů.

{ a) benzenthionol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ), b) 4-methylbenzenthionol ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{SH}$ ),  
c) 2-naftalenthionol ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$ ) }

Izolované komplexy měly zelenou barvu a byly nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Velmi malé hodnoty molárních vodivostí (0,2-7,2 S·cm<sup>2</sup>/mol) v *N,N*-dimethylformamidových a acetonových roztocích poukázaly na neelektrolytický charakter připravených komplexů. Magnetochemická měření prokázala u všech látek jejich diamagnetismus, což bylo v dobrém souladu s předpokladem čtvercového uspořádání donorových atomů síry kolem centrálních atomů niklu(II). Tyto závěry byly také potvrzeny výsledky difuzně-reflexních spekter. Absorpční maxima se nacházela v intervalech 15600-15900 cm<sup>-1</sup> a 21000-21800 cm<sup>-1</sup> a byla charakteristická pro d-d přechody (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> a <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>B<sub>1g</sub>) čtvercově nikelnatých komplexů. Další maxima, která se nacházela v oblasti 27700-35800 cm<sup>-1</sup>, pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody lokalizovanými v *dtc* skupině. V IČ spektrech byly identifikovány vibrace ν(C≡N) a ν(C≡S) charakteristické pro sloučeniny s *dtc* ligandem koordinovaným na atomu niklu. Hodnoty těchto vibrací se nacházely v intervalech 1500-1512 cm<sup>-1</sup> a 990-1016 cm<sup>-1</sup>. Signály kolem 1642 cm<sup>-1</sup> odpovídaly vibraci ν(C=O) typické pro 4-aminoantipyrin-dithiokarbamátové ligandy (11.01-11.03) a signály kolem 740 cm<sup>-1</sup> souvisely s přítomností aromatického monothiolu v koordinační sloučenině.

Na základě experimentálních výsledků dospěli autoři v publikacích [104,105] k závěru, že se jedná o dvojjaderné nikelnaté komplexy s atomy niklu ve čtvercové symetrii, ve kterých má aromatický monothiol funkci můstkového ligandu. Tyto předpoklady potvrdila molekulová struktura analogického komplexu [Ni(μ-SMe)(HMedtc)]<sub>2</sub> [106] zobrazená na Obr. 41.



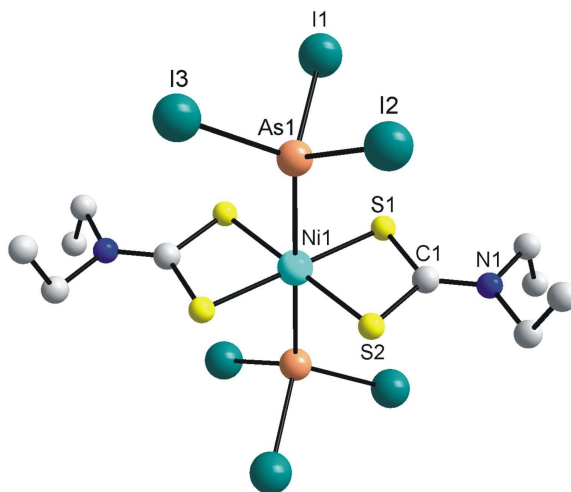
**Obr. 41 Molekulová struktura komplexu [Ni(μ-SMe)(HMedtc)]<sub>2</sub> (11.07).**

{P2<sub>1</sub>/n; a = 9,861(2), b = 13,081(3), c = 12,286(2) Å; β = 96,07(3)°;  
atomy vodíku v methylu pro přehlednost odstraněny }

## 2.7 Reakce s As- a Sb-ligandy

V chemii nikelnatých dithiokarbamátů se příliš často neseťkáváme s komplexy obsahujícími koordinované molekuly jodidu arsenitého nebo jodidu antimonitého. V literatuře byly nalezeny některé informace o těchto látkách, nicméně látky nepatřily do skupiny nesymetrických dithiokarbamátů. V rámci literární rešerše se proto zmíním o publikaci [107], která přinesla zajímavé informace o jejich syntéze a především o molekulové struktuře, která se stala vzorem ke konstrukci pravděpodobné struktury sloučenin popsanych v experimentální části disertační práce.

Willemsse a kol. v této publikaci syntetizovali oktaedrické nikelnaté komplexy purpurové barvy o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}$ ) a zelený komplex  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{SbI}_3)_2]$ . Získali je reakcí příslušného nikelnatého dithiokarbamátu (1 mmol) rozpuštěného v chloroformu s  $\text{AsI}_3$  resp.  $\text{SbI}_3$  (2 mmol) rozpuštěného v sirouhlíku. Monokrystal komplexu  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$  vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu obdrželi po přidavku malého množství *n*-hexanu. Studie monokrystalové rentgenové analýzy prokázala téměř oktaedrickou symetrii (Obr. 42) v okolí niklu(II). Spojnice atomů  $\text{As}(1)\text{--Ni}(1)\text{--As}(2)$  nebyla kolmá na *dtc* rovinu ( $\text{NiS}_4$ ) a svírala s ní úhel  $82,6^\circ$ .



**Obr. 42** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$ .

{ $\text{P}2_1/\text{c}$ ;  $a = 8,428(1)$ ,  $b = 19,692(2)$ ,  $c = 9,194(1)$  Å;  $\beta = 102,24(2)^\circ$ ;

atomy vodíku pro přehlednost odstraněny}

Z literární rešerše vyplynulo, že málo pozornosti bylo věnováno reakcím s nesymetrickými dithiokarbamáty strukturního typu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ . Je také zřejmé, že nikelnaté dithiokarbamáty odvozené od *N*-cyklohexyl-*N*-ethylaminu nebyly studovány téměř vůbec, až na výjimku základního komplexu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$  (2.04), jehož syntéza a molekulová struktura byla popsána celkem ve dvou publikacích [54,70]. O nikelnatých komplexech s *N*-benzyl-*N*-butyldithiokarbamátovým ligandem nebyla v odborné literatuře nalezena žádná informace. Jak již bylo zmíněno v úvodu disertační práce, zaměřil jsem se v experimentální části blíže na reakční možnosti těchto dvou nesymetrických nikelnatých dithiokarbamátů a podrobil je reakcím s vybranými ligandy obsahujícími síru, arsen, antimon, dusík, popřípadě jeden či více donorových atomů fosforu.

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité chemikálie, experimentální metody a přístroje

##### fa Aldrich:

benzenthionol (97%)

*N*-benzyl-*N*-butylamin (98%)

1,1'-bis(difenylfosfan)ferrocen (97%)

*N*-cyklohexyl-*N*-ethylamin (98%)

deuterizovaný chloroform (CDCl<sub>3</sub>, 99,8% D)

4-methylbenzenthionol (98%)

2-naftalenthionol (97%)

trifenylfosfan (90%)

1,1,1-tris(difenylfosfanomethyl)ethan (98%)

##### fa Fluka:

1,4-bis(difenylfosfan)butan (98%)

1,2-bis(difenylfosfan)ethan (98%)

bis(2-difenylfosfanoethyl)fenylfosfan (97%)

1,6-bis(difenylfosfan)hexan (97%)

hexafluorofosforečnan draselný (98%)

chloristan sodný monohydrát (p.a.)

nitromethan p.a.

sirouhlík p.a.

1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan (98%)

tributylfosfan (85%)

##### fa Lachema:

aceton p.a.

amoniak p.

*n*-butanol p.a.

diethylether p.a.

dichlormethan p.a.



*N,N*-dimethylformamid p.a.  
dusičnan stříbrný p.a.  
1,10-fenanthrolin monohydrát p.a.  
*n*-hexan p.a.  
hydroxid sodný p.a.  
chelaton 3 dihydrát p.a.  
chlorid nikelnatý hexahydrát p.a.  
chloroform p.a.  
karborafin p.a.  
kyselina dusičná (65%) p.a.  
methanol p.a.  
murexid p.a.  
petrolether  
tetafenylboritan sodný p.a.  
toluen p.a.

**fa Seliko:**

ethanol p.

**fa DCL:**

triethylamin p.

$\text{AsI}_3$ ,  $\text{SbI}_3$ ,  $[\text{NiX}_2(\text{PR}'_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ;  $\text{R}' = \text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ),  $\text{Na}(\text{CEtdtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{NiY}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ;  $n = 2, 3, 6$ ) byly připraveny podle postupů popsaných v literatuře [108,109,120,124]. Obsah niklu ve vzorcích byl stanoven chelatometricky za použití indikátoru murexidu [110], procentuální obsah chloru a bromu byl stanoven Schönigerovou metodou [111]. Elementární analýza uhlíku, vodíku, dusíku a síry byla realizována na přístroji EA 1108 (fa Fisons). K měření molární vodivosti při 25 °C byl použit konduktometr LF 330/SET (WTW GmbH). Magnetické susceptibility byly měřeny za laboratorní teploty Faradayovou metodou na laboratorní sestavě obsahující mikrováhy Sartorius 4434 MP-8, která byla vyvinuta na Katedře anorganické chemie ve spolupráci s Vývojovými laboratořemi a dílnami Univerzity Palackého v Olomouci. Jako kalibrantu bylo použito  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Elektronová difuzně-reflexní spektra v nujolu byla měřena na UV/VIS spektrometru Specord M40 (fa Carl Zeiss, Jena) nebo na přístroji

Lambda 35 (fa Perkin-Elmer) v rozsahu vlnočtů 9000-40000  $\text{cm}^{-1}$ . Infračervená spektra byla měřena v nujolu na spektrometru Specord M80 (fa Carl Zeiss, Jena) nebo na zařízení Spectrum One FT-IR za použití KBr techniky v rozsahu vlnočtů 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektra byla získána pomocí NMR spektrometrů Bruker Avance 300 MHz a Varian 400 MHz, jenž měřily při frekvenci 121,49 MHz a termodynamické teplotě 300 K resp. 320 K (rozpuštědlo  $\text{CDCl}_3$ , vnější standard 85%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Termická analýza byla provedena na přístroji TG/DTA 6200 ExStar<sup>TM</sup> (fa Seiko) s teplotním gradientem 2,5 popř. 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  a navážkami kolem 10 mg. K identifikaci produktů termického rozkladu bylo použito zařízení XRD 7 (fa Seifert) za využití  $\text{CuK}\alpha$  záření ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ) nebo přístroje X'Pert Pro (fa Panalytical) za využití  $\text{CoK}\alpha$  záření ( $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ ). Data z práškové rentgenové difrakční analýzy byly zpracovány programy HighScore Plus (verze 2.2c, fa Panalytical), Match (verze 1.10, fa Crystal Impact) a vyhodnoceny dle databáze PDF-4 + 2008 RDB 4.0804. Teploty tání byly určeny pomocí bodotávku Melting Point B-545 (fa Büchi). Katalytická oxidace grafitu byla studována na přístroji Netzsch STA 449 C (kelímek z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , rychlost ohřevu 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , dynamická atmosféra - vzduch, 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , navážka vzorku 5,0-5,2 mg). Data pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu byla změřena na přístroji KUMA KM-4 s  $\kappa$ -osou vybaveném grafitovým monochromátorem a CCD detektorem nebo na difraktometru Xcalibur<sup>TM</sup>2 (fa Oxford Diffraction) vybaveném CCD detektorem Sapphire2 a monochromátorem Enhance. Difrakční experimenty byly realizovány při teplotě 100 a 120 K za využití  $\text{MoK}\alpha$  záření ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Experimentální data a struktura byly řešeny za pomoci programů SHELXS-97, SHELXL-97 a PARST 95 [112-114]. CIF soubory struktur zobrazených v této disertaci byly získány z CSD databáze (Crystallographic Structural Database, verze 5.30, September 2009) [146].

### 3.2 Syntéza a charakteristika komplexů [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>] a [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>]

V rámci literární rešerše, která předcházela syntetické práci, jsme v odborné literatuře našli pouze dvě publikace [54,70] věnující se přípravě a studiu struktury výchozího komplexu o složení [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>] (Tab. 2, s. 13). Autoři publikace [54] připravili komplex reakcí roztoku sodné soli *N*-cyklohexyl-*N*-ethylthiokarbamátové kyseliny s vodným roztokem chloridu nikelnatého (Schéma 1, s. 10) a popsali ho jako diamagnetickou nikelnatou koordinační sloučeninu s planárním uspořádáním chromoforu NiS<sub>4</sub> [70] (Obr. 6, s. 16). O existenci komplexu [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] jsme v literatuře žádnou informaci nenalezli.

Vzhledem k našim bohatým zkušenostem souvisejícími se syntézou podobných sloučenin (Schéma 2, s. 10) získali jsme oba komplexy z reakční směsi obsahující ethanol (50 cm<sup>3</sup>), sirouhlík (100 mmol) a sekundární amin (100 mmol). Oba komplexy se vyloučily až po přidavku teplého roztoku NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (50 mmol v 100 cm<sup>3</sup> vody). Po jedné hodině stání jsme produkty odfiltrovali, důkladně promyli teplou vodou do negativní reakce filtrátu na chloridové anionty a vysušili pod infralampou při 40 °C {praktické výtěžky: 47% (1), 43% (2)}.

Výsledky elementární analýzy a základního fyzikálně-chemického studia jsou uvedeny v Tab. 12 a Tab. 13. Oba komplexy byly izolovány v podobě tmavě zelených látek, které se v roztoku *N,N*-dimethylformamidu (1) a acetonu (2) chovaly jako komplexní neelektrolyty [115]. Magnetochemické měření prokázalo u studovaných komplexů diamagnetické chování, což bylo v souladu s předpokládaným planárním uspořádáním donorových atomů síry v okolí centrálního atomu niklu(II).

**Tab. 12** Výsledky elementární analýzy dithiokarbamátových komplexů o složení [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>].

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]				Příloha
			Ni	C	H	N	
1	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> ]	463,42	13,0/12,7	46,3/46,7	7,3/7,0	6,0/6,0	–
2	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> ]	535,49	10,9/11,0	53,8/53,8	6,1/6,0	5,3/5,2	P.9

**Tab. 13** Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamatových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ .

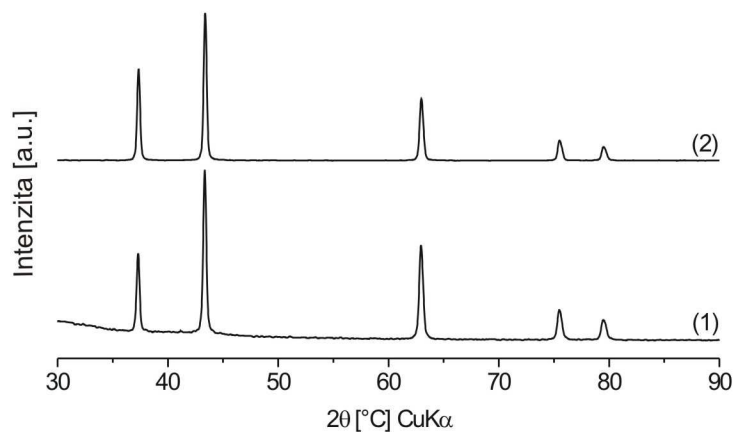
	Komplex	$\lambda_M$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>c</sup>		IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]
			[·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]		$\nu(\text{C}\equiv\text{S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$			
1	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> ]	3,35 <sup>a</sup>	15,6; 20,4; 23,0; 25,8; 29,4	1002 <sub>m</sub>	1518 <sub>w</sub>	155	220 730	332; 392; 515	
2	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> ]	0,9 <sup>b</sup>	15,8; 20,2; 24,6; 25,6; 31,0	1008 <sub>w</sub>	1512 <sub>m</sub>	237	132 733	313; 332 445; 508	

(<sup>a</sup> měřeno v *N,N*-dimethylformamidu, <sup>b</sup> měřeno v acetonu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>c</sup> měřeno v nujolu; intenzita vibrace: *m* = střední, *w* = slabá; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoefektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoefektu).

V IČ spektrech komplexů byly nalezeny pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  při 1518 cm<sup>-1</sup> (resp. 1512 cm<sup>-1</sup>) a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  při 1002 cm<sup>-1</sup> (resp. 1008 cm<sup>-1</sup>), které prokázaly koordinaci dithiokarbamatové skupiny a částečně násobný charakter C≡N a C≡S vazeb [29,116]. Také elektronová difuzně-reflexní spektra potvrdila naše představy o složení připravených látek. Absorpční maxima nalezená v oblasti 15600-25600 cm<sup>-1</sup> mohla souviset s elektronovými d-d přechody <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>B<sub>1g</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>B<sub>2g</sub> nebo <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>E<sub>g</sub> typickými pro čtvercové nikelnaté komplexy [51,117], zatímco další maxima zaznamenaná při vlnočtech vyšších než 29000 cm<sup>-1</sup> pravděpodobně odpovídala intraligandovým přechodům v rámci dithiokarbamatové skupiny [29].

Průběh termické analýzy u studovaných komplexů byl velmi podobný. Lišil se pouze teplotou počátku termického rozkladu. Jestliže porovnáme tyto teploty, zjistíme, že komplex (2) je termicky stabilnější (jeho rozklad začal o 82 °C později). Na DTA křivkách obou látek byl zaznamenán endoeffekt při 220 °C (1) a 132 °C (2), který souvisel s táním sloučeniny. Teplota tání stanovená na bodotávku činila pro komplex (1) 220 °C a pro (2) 131 °C. Dále byl rozklad doprovázen několika exoefekty souvisejícími s rozkladem organické složky ligandu, jejichž maxima byla identifikována v teplotním intervalu 313-515 °C. Plato na TG křivkách bylo zjištěno v intervalu 640-680 °C, u kterého na základě hmotnostního úbytku lze předpokládat existenci NiS<sub>2</sub> { $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 72,7/73,5$  % (1) a  $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 76,2/77,1$  % (2)}. Jeho rozklad je doprovázen malým endoeffektem při 730 °C (1) a 733 °C (2). Produktem tohoto termického rozkladu byl stanoven NiS { $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 80,8/80,4$  % (1) a  $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 82,9/83,0$  % (2)}.

Dále bylo zjištěno, že při pozvolném zahřívání komplexů v elektrické peci na teplotu 1100 °C vzniká jako produkt termického rozkladu NiO, což bylo ověřeno pomocí práškové rentgenové difrakce (Obr. 43).



**Obr. 43 Záznamy RTG práškové difrakce konečného produktu termického rozkladu (NiO, PDF-4 č. 01-089-7130) u komplexů (1, 2).**

### 3.3 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s monodentátními P-ligandy

Koordinační sloučeniny o složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$  (3-17; Tab. 14) jsme získali z chloroformové suspenze ( $25 \text{ cm}^3$ ) výchozího nikelnatého dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  (1, 2) (1 mmol) a  $[\text{NiX}_2(\text{PR}'_3)_2]$  (1 mmol) [109]. Reakční směs jsme intenzivně míchali za pokojové teploty, dokud se všechny výchozí látky nerozpustily. Vzniklé roztoky jsme přefiltrovali, přidali diethylether do slabého zákalu a nechali volně krystalovat. V případě komplexů s  $\text{PPh}_3$  ligandem se vyloučily barevné polykrystalické látky (Tab. 15), které jsme následně odfiltrovali, několikrát promyli diethyletherem a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou. Monokrystal komplexu (11) vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu jsme získali rekrystalizací ze směsi rozpouštědel chloroform/diethylether. Komplexy s  $\text{PBU}_3$  ligandem se volnou krystalizací vyloučily v podobě látek s olejovitou konzistencí, které se podařilo převést po přidavku petroletheru do práškovitého stavu. Produkty jsme odfiltrovali, promyli petroletherem a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

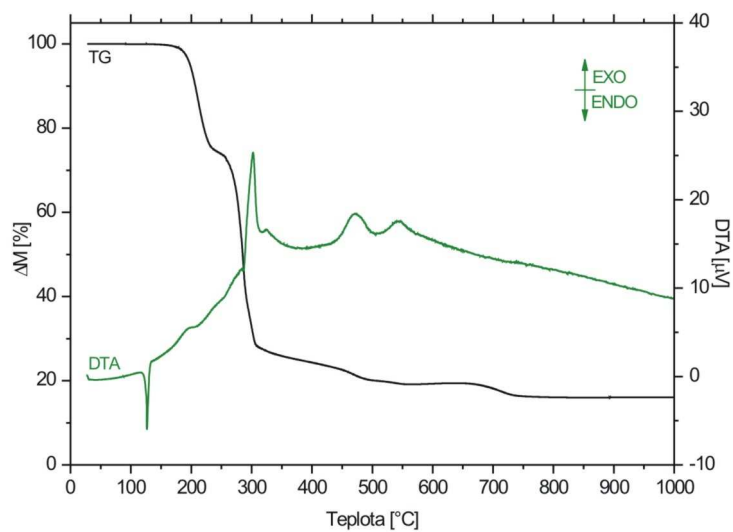
Všechny izolované koordinační sloučeniny byly diamagnetické a v nitromethanovém roztoku se chovaly jako komplexní neelektrolyty [115]. Kromě výsledků magnetochemického a vodivostního měření potvrdila čtvercové uspořádání koordinační sféry (chromoforu  $\text{NiS}_2\text{PX}$ ) také IČ spektra a elektronová difuzně-reflexní spektra. Při vyhodnocování IČ spekter jsme si všimli především vibrací, které jsou charakteristické pro dithiokarbamátovou skupinu. Byla to maxima valenčních vibrací  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  [29,116], která jsme našli při vlnočtech v intervalu  $990\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ . U komplexních sloučenin (6, 10, 14, 17) jsme také sledovali vibrace (NCS) skupiny, které mohou poskytnout cenou informaci o tom, zda-li je tato skupina vázána iontově nebo se přímo koordinuje na atom niklu ve vnitřní koordinační sféře komplexu. Maxima objevená v intervalu vlnočtů  $2080\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$  a  $830\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$  byla přiřazena vibracím  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  a  $\nu(\text{C}\text{-S})$ , které potvrdily přítomnost (NCS) skupiny ve vnitřní koordinační sféře centrálního atomu a její koordinaci přes donorový atom dusíku [118]. Výsledky měření elektronových difuzně-reflexních spekter jsou v dobrém souladu s literárními údaji o nikelnatých komplexech, které mají atom niklu obklopený čtyřmi donorovými atomy ve čtvercové symetrii. Všechny izolované koordinační sloučeniny vykazaly intenzivní pásy v oblasti  $18400\text{-}21500 \text{ cm}^{-1}$ , které mohou být přiřazeny dle literatury [51,117] elektronovým d-d přechodům  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2g}$  a  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ . Další

absorpční maxima objevená při vyšších vlnočtech pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody v dithiokarbamátové skupině. Byla to maxima nalezená v oblasti 28100-33300  $\text{cm}^{-1}$  zřejmě související s intraligandovými přechody  $n \rightarrow \pi^*$  a  $\pi \rightarrow \pi^*$ , které jsou lokalizovány na atomech síry ve skupině  $\text{S} \cdots \text{C} \cdots \text{S}$  [29]. Maxima nalezená poblíž 37000  $\text{cm}^{-1}$  mohla odpovídat přechodům  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve skupině  $\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{S}$  [29].

V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektru volného nekoordinovaného  $\text{PR}'_3$  ligandu ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ) jsme našli singlet s chemickým posunem -4,52 ppm ( $\text{PPh}_3$ ) a -30,07 ppm ( $\text{PBu}_3$ ). Ve spektrech všech izolovaných komplexů (Tab. 16) jsme rovněž našli singlety, ale s výrazně vyššími hodnotami chemického posunu vzhledem k volnému ligandu  $\text{PPh}_3$  (20,88-31,52 ppm) a  $\text{PBu}_3$  (7,50-13,04 ppm). Tento jev souvisel se změnami v rozložení elektronové hustoty kolem atomu fosforu, kterou vyvolala koordinace  $\text{PR}'_3$  ligandu na centrální atom niklu přes atom fosforu [84,119]. Porovnáním hodnot chemických posunů u série komplexů s  $\text{PPh}_3$  ligandem bylo zjištěno, že jeho hodnoty rostou v pořadí ( $\text{Cl}^- < \text{NCS}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ). Pořadí v hodnotách chemických posunů u série komplexů s  $\text{PBu}_3$  ligandem bylo velmi podobné ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{I}^-$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR spektra ukázala, že na koordinaci fosfanového ligandu a tím pádem na výši hodnoty chemického posunu má patrně vliv objem ligandu ( $\text{X}^-$ ) vázaného na centrálním atomu niklu [88]. Toho jsou důkazem komplexy s objemným jodo ligandem ( $\text{I}^-$ ), u kterých byly zaznamenány vždy nejvyšší hodnoty chemického posunu. Za pozornost stojí také výrazný rozdíl mezi chemickými posuny komplexů s  $\text{PPh}_3$  a  $\text{PBu}_3$  ligandem. Vyšší hodnoty chemického posunu byly pozorovány u komplexů s koordinovaným  $\text{PPh}_3$  ligandem, u kterého se projevuje větší odstínění fosforu patrně v důsledku mezomérního efektu okolních benzenových jader.

Počátek termického rozkladu nastal mezi 140-204  $^\circ\text{C}$  a poukázal u všech studovaných sloučenin na jejich vysokou termickou stabilitu. Průběh termického rozkladu si byl u všech komplexů velmi podobný, tudíž ho můžeme pro ilustraci ztotožnit s termickou analýzou komplexu  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$  (10) na Obr. 44. Endoefekty zaznamenané na DTA křivkách komplexů (6-10, 15-17) v intervalu teplot 66-163  $^\circ\text{C}$  nebyly na TG křivkách doprovázeny hmotnostními úbytky a souvisely s jejich táním. Tato skutečnost byla potvrzena měřením na bodotávku, kde byly přímo stanoveny teploty tání (Tab. 15). Dále byly pozorovány na DTA křivkách exoefekty s vrcholy v teplotním intervalu 181-545  $^\circ\text{C}$ , které byly na TG křivkách doprovázeny hmotnostními úbytky

bez vzniku termicky stabilních meziproduktů. Hmotnostní úbytky a tvorba exoeftů byly pravděpodobně způsobeny celkovou termickou destrukcí komplexů.



**Obr. 44 TG/DTA křivky komplexu [Ni(NCS)(CEtdtc)(PBu<sub>3</sub>)] (10).**



Tab. 14 Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$ .

	Komplex	$M_r$	Nalezeno / Vypočteno [%]					Příloha
			Ni	C	H	N	$X^a$	
3	$[\text{NiCl}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	558,80	10,2/10,5	57,8/58,0	5,4/5,6	2,5/2,5	6,5/6,3	P.5
4	$[\text{NiBr}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	603,25	9,9/9,7	53,8/53,8	5,2/5,2	2,2/2,3	13,9/13,3	P.5
5	$[\text{NiI}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	650,25	9,4/9,0	49,0/49,9	4,9/4,8	2,3/2,2	–	P.5
6	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	581,43	10,0/10,1	58,0/57,8	5,3/5,4	4,8/4,8	–	P.5
7	$[\text{NiCl}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	498,83	11,8/11,8	50,0/50,6	8,8/8,7	2,8/2,8	7,8/7,1	P.5
8	$[\text{NiBr}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	543,28	10,9/10,8	45,9/46,4	8,2/8,0	2,3/2,6	14,2/14,7	P.5
9	$[\text{NiI}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	590,28	9,8/9,9	43,2/42,7	7,5/7,3	2,8/2,4	–	P.5
10	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	521,46	11,1/11,3	50,9/50,7	8,6/8,3	5,1/5,4	–	P.5
11	$[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	594,83	10,1/9,9	60,6/60,6	5,2/5,3	2,4/2,4	6,4/6,0	P.9
12	$[\text{NiBr}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	639,28	9,3/9,2	56,0/56,4	5,1/4,9	2,2/2,2	12,6/12,5	P.9
13	$[\text{NiI}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	686,28	8,4/8,6	52,2/52,5	4,8/4,6	2,1/2,0	–	P.9
14	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	617,46	9,8/9,5	59,9/60,3	5,1/5,1	4,5/4,5	–	P.9
15	$[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	534,86	10,6/11,0	54,2/53,9	8,2/8,1	2,6/2,6	5,9/6,6	P.7
16	$[\text{NiBr}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	579,31	10,3/10,1	49,3/49,8	7,6/7,5	2,6/2,4	14,2/13,8	P.7
17	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	557,49	10,6/10,5	53,6/53,9	7,8/7,8	5,1/5,0	–	P.7

$X^a = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Tab. 15 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$ .

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_M^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>b</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]
						$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$				
3	[NiCl(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	60	6,3	19,0; 28,4	992 <sub>w</sub>	1505 <sub>m</sub>	164	–	315; 424; 483	202 <sup>c</sup>
4	[NiBr(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	58	8,2	18,9; 32,7	990 <sub>s</sub>	1510 <sub>m</sub>	170	–	304; 421; 447	201 <sup>c</sup>
5	[NiI(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	75	11,8	18,4; 28,9	992 <sub>m</sub>	1520 <sub>w</sub>	140	–	291; 445; 490	166 <sup>c</sup>
6	[Ni(NCS)(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> )]	oranžová	68	3,9	20,7; 36,4	995 <sub>m</sub>	1508 <sub>vs</sub>	173	163	272; 309; 439; 538	165
7	[NiCl(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	červená	86	3,8	19,9; 33,3; 36,4	995 <sub>m</sub>	1520 <sub>w</sub>	179	126	252; 298; 328; 463	126
8	[NiBr(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	fialová	83	6,5	19,6; 30,2; 35,0	998 <sub>m</sub>	1522 <sub>w</sub>	177	123	224; 264; 335; 494	123
9	[NiI(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	fialová	75	6,7	19,5; 32,6	1000 <sub>m</sub>	1525 <sub>w</sub>	179	99	196; 255; 415; 462	100
10	[Ni(NCS)(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> )]	oranžová	84	1,5	21,5; 31,0; 37,2	990 <sub>m</sub>	1530 <sub>w</sub>	164	127	192; 302; 471; 545	128
11	[NiCl(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	68	2,7	19,4; 28,8	998 <sub>w</sub>	1500 <sub>m</sub>	175	206	240; 249; 319; 428; 475	208 <sup>c</sup>
12	[NiBr(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	62	2,3	19,1; 28,1	995 <sub>w</sub>	1512 <sub>s</sub>	204	210	208; 221; 265; 437; 463	212 <sup>c</sup>
13	[NiI(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	fialová	55	3,2	18,6; 31,1	1000 <sub>m</sub>	1510 <sub>s</sub>	173	–	181; 244; 476	192 <sup>c</sup>
14	[Ni(NCS)(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]	červená	69	2,8	20,8; 30,3; 35,0	996 <sub>w</sub>	1508 <sub>m</sub>	171	181	223; 305; 422; 533	181 <sup>c</sup>
15	[NiCl(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> )]	fialová	65	1,8	19,5; 31,2; 36,1	990 <sub>m</sub>	1520 <sub>w</sub>	153	66	219; 286; 389; 465	66
16	[NiBr(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> )]	růžová	64	2,1	19,2; 30,3; 35,0	1010 <sub>w</sub>	1510 <sub>m</sub>	170	72	225; 275; 335; 410; 458	72
17	[Ni(NCS)(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> )]	oranžová	61	2,6	21,2; 30,0; 36,9	1000 <sub>w</sub>	1510 <sub>vs</sub>	163	84	251; 303; 458; 538	85

(<sup>a</sup> měřeno v nitromethanu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>b</sup> měřeno v nujolu; intenzita vibrace: *w* = slabá, *m* = střední, *s* = silná, *vs* = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoefektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoefektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>c</sup> látka taje za současného rozkladu).

**Tab. 16**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data komplexů o složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$   
a fosfanových ligandů ( $\text{PR}'_3$ ).

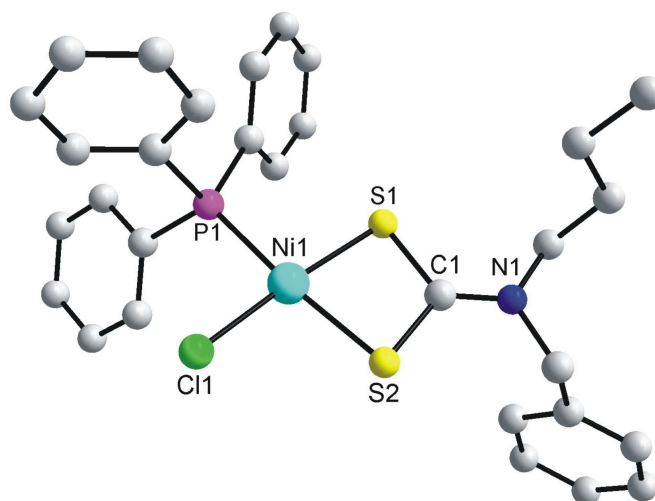
	Komplex	$\delta$ [ppm]
3	$[\text{NiCl}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	21,70 (s)
4	$[\text{NiBr}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	25,12 (s)
5	$[\text{NiI}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	31,52 (s)
6	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)]$	23,13 (s)
7	$[\text{NiCl}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	7,50 (s)
8	$[\text{NiBr}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	8,95 (s)
9	$[\text{NiI}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	13,04 (s)
10	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)]$	12,46 (s)
11	$[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	20,88 (s)
12	$[\text{NiBr}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	24,48 (s)
13	$[\text{NiI}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	31,08 (s)
14	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$	22,53 (s)
15	$[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	7,67 (s)
16	$[\text{NiBr}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	9,20 (s)
17	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$	12,54 (s)
–	$\text{PPh}_3$	-4,52 (s)
–	$\text{PBu}_3$	-30,07(s)

<sup>a</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (300 K), (s) - singlet.

Výsledky monokrystalové rentgenové strukturní analýzy komplexu  $[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$  (11) potvrdily výsledky fyzikálně-chemického studia a jednoznačně prokázaly tetrakoordinovaný nikl v mírně deformovaném čtvercovém uspořádání koordinační sféry. Potvrdily to nestejně délky vazeb v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{PCl}$ , příslušné vazebné úhly a odchylky poloh atomů od roviny  $\text{Ni}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{P}(1)\text{Cl}(1)$ . Odchylky atomů od této roviny byly následující:  $\text{Ni}(1)$  0,000(4);  $\text{S}(1)$  0,000(8);  $\text{S}(2)$  0,000(8);  $\text{P}(1)$  -0,115(8);  $\text{Cl}(1)$  0,231(8) Å. Z nalezených vazebných délek a velikostí úhlů vyplynulo, že délka vazby  $\text{Ni}(1)\text{--S}(1)$  je kratší než  $\text{Ni}(1)\text{--S}(2)$  a vazebný úhel

S(1)–Ni(1)–S(2) je menší v porovnání s úhlem P(1)–Ni(1)–Cl(1) (Tab. 18). Na této skutečnosti se významně podepsala vazebná interakce s chloro ligandem a především strukturně objemným PPh<sub>3</sub> ligandem. Ukázalo se, že sterický vliv PPh<sub>3</sub> ligandu na blízké okolí nikelnatého iontu je silnější než v případě chloro ligandu [84]. Vazebná délka Ni(1)–P(1) byla kratší v porovnání s literární hodnotou pro jednoduchou vazbu Ni–P (2,40 Å) patrně v důsledku zpětné donace Ni(1)→P(1) [84]. Vazebné délky C(1)–N(1), C(1)–S(1) a C(1)–S(2) potvrdily delokalizaci elektronové hustoty v rámci dithiokarbamátové skupiny a částečně dvojný charakter C=N a C=S vazeb. Jejich délky byly kratší než vazebné délky typické pro jednoduchou vazbu C–N (1,47 Å) resp. C–S (1,81 Å) [91] a zároveň delší v porovnání s délkou vazby C=N (1,28 Å) resp. C=S (1,66 Å) [74]. Molekulová struktura komplexu (11) je znázorněna na Obr. 45 (atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány) a vybraná krystalografická data, vazebné délky a úhly jsou uspořádány v Tab. 17 a 18.

Závěrem lze konstatovat, že monokrystalová rentgenová difrakční analýza diskutovaného komplexu (11) potvrdila naše představy o složení a struktuře všech izolovaných komplexů (3-17), které obsahují ve vnitřní koordinační sféře niklu příslušný dithiokarbamátový ligand, molekulu monodentátního fosfanového ligandu a příslušný anion (X<sup>-</sup>) doplňující tuto sféru na koordinační číslo čtyři.



**Obr. 45 Molekulová struktura komplexu [NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] (11).**

**Tab. 17 Krystalografická a rentgenostrukturní data komplexu  
[NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] (11).**

Sumární vzorec	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> ClNiPS <sub>2</sub>
Molární hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	594,83
Teplota [K]; Vlnová délka [Å]	100(2); 0,71069
Krystalografická soustava	P $\bar{1}$
Prostorová grupa symetrie	Trojklonná
Parametry elementární buňky [Å, °]	$a = 11,006(5)$
	$b = 11,396(5)$
	$c = 12,533(5)$
	$\alpha = 73,830(5)$
	$\beta = 88,390(5)$
	$\gamma = 71,370(5)$
Objem buňky [Å <sup>3</sup> ]	1427,4(11)
Z; D <sub>vyp.</sub> [Mg·m <sup>-3</sup> ]	2; 1,384
F(000); Absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	620; 0,966
Velikost monokrystalu [mm]	0,4 x 0,3 x 0,3
Oblast $\theta$ pro sběr dat [°]	2,94-32,07
Intervaly indexů ( $h, k, l$ )	$-16 \leq h \leq 15$
	$-16 \leq k \leq 16$
	$-14 \leq l \leq 18$
Počet naměřených reflexí	14249
Počet nezávislých reflexí	8735 ( $R_{\text{int.}} = 0,0390$ )
Data / omezení / parametry	8735 / 0 / 325
Goodness-of-fit on $F^2$	1,019
$R$ (fin.) [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0442$
	$wR_2 = 0,1087$
$R$ (všechna data)	$R_1 = 0,0564$
	$wR_2 = 0,1178$
Difrakční max. a min. [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,97; -0,57

**Tab. 18 Vybrané vazebné délky [Å] a úhly [°] pro komplex  
[NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] (11).**

Ni(1)–S(1)	2,1745(10)	S(1)–Ni(1)–S(2)	79,02(3)
Ni(1)–S(2)	2,2224(11)	P(1)–Ni(1)–Cl(1)	92,49(3)
Ni(1)–Cl(1)	2,1952(10)	S(1)–Ni(1)–P(1)	94,23(2)
Ni(1)–P(1)	2,1849(11)	Cl(1)–Ni(1)–S(2)	94,53(3)
C(1)–S(1)	1,737(2)	S(1)–Ni(1)–Cl(1)	171,20(2)
C(1)–S(2)	1,723(2)	P(1)–Ni(1)–S(2)	172,62(2)
C(1)–N(1)	1,309(3)	C(1)–S(1)–Ni(1)	87,12(7)
		C(1)–S(2)–Ni(1)	85,93(7)
		S(2)–C(1)–S(1)	107,93(11)

V disertační práci jsme se také věnovali reakcím s cílem získat komplexy s iontově vázaným aniontem situovaným vně koordinační sféry niklu, ve které se kromě nesymetrického dithiokarbamátového ligandu také monodentátně koordinují dva fosfanové ligandy. Celkem se podařilo izolovat jedenáct koordinačních sloučenin majících složení [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (18-28, Tab. 19), jak vyplynulo z výsledků fyzikálně-chemické charakteristiky nebo z monokrystalového difrakčního experimentu komplexů (22, 25).

Komplexy o složení [Ni(CEtdtc)(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (18-22) jsme získali z methanolové suspenze (30 cm<sup>3</sup>) sodné soli *N*-cyklohexyl-*N*-ethyl-dithiokarbamátové kyseliny Na(CEtdtc)·2H<sub>2</sub>O (1 mmol) [120], PR'<sub>3</sub> (2 mmol) a NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mmol). Reakční směs jsme refluxovali půl druhé hodiny a po uplynutí tohoto času přidali příslušnou sůl, tj. NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Na[BPh<sub>4</sub>] nebo K[PF<sub>6</sub>] (1 mmol). Refluxem jsme pokračovali další jednu hodinu, následně jsme reakční roztok zfiltrovali a ponechali volně krystalizaci. Po odpaření veškerého rozpouštědla jsme odparek dekantovali *n*-hexanem, produkt odfiltrovali a promyli malým množstvím destilované vody a po vysušení na vzduchu také diethyletherem. V případě komplexu (20) se vytvořil produkt olejovité konzistence, který byl petroletherem převeden do pevného stavu. Naopak u komplexu (19) se vyloučila pevná substance již v průběhu refluxu, kterou jsme odfiltrovali, promyli *n*-hexanem, toluenem a diethyletherem. Všechny izolované sloučeniny jsme sušili při 40 °C pod infralampou.

Monokrystal komplexu (22) vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu jsme získali rekrytalizací z methanolu.

Komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$  (23-28) jsme získali dvouhodinovým refluxem methanolvé suspenze ( $30 \text{ cm}^3$ ) výchozího nikelnatého dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$  (2) (1 mmol),  $\text{PR}'_3$  (2 mmol) a  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol), do které byl po jedné hodině míchání přidán  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  nebo  $\text{K}[\text{PF}_6]$  (1 mmol). Poté jsme reakční směs zfiltrovali s karborafinem a ponechali volné krystalizaci. Stáním se vytvořil odparek, který jsme dekantovali malým množstvím destilované vody, odfiltrovali a po vysušení na vzduchu promyli petroletherem. Všechny izolované sloučeniny jsme sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou. Monokrystal komplexu (25), který byl podroben difrakčnímu experimentu jsme obdrželi rekrytalizací malého množství této látky v methanolu. Pro malý výtěžek krystalizace nebyly krystaly tohoto komplexu více studovány.

Magnetochemické měření prokázalo u studovaných látek (18-28) diamagnetický charakter. Na rozdíl od předchozí skupiny dithiokarbamátových sloučenin s koordinovaným fosfanovým a halogeno ligandem se tyto komplexy chovaly v acetonovém roztoku jako elektrolyty typu 1:1 [115] (Tab. 20). Výsledky IČ a elektronových difuzně-reflexních spekter byly v dobrém souladu s literárními údaji o nikelnatých dithiokarbamátových komplexech, ve kterých nikl dosahuje koordinačního čísla čtyři a je součástí planárně uspořádaného chromoforu  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ . V IČ spektrech jsme se hlavně zaměřili na valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  charakterizující bidentátně koordinovaný dithiokarbamátový ligand a rovněž prokazující částečně dvojný charakter  $\text{C}\equiv\text{S}$  a  $\text{C}\equiv\text{N}$  vazeb v důsledku delokalizace  $\pi$ -elektronové hustoty v rámci celé *dtc* skupiny [29,116]. Tato skutečnost byla jednoznačně prokázána výsledky monokrystalové difrakční analýzy u komplexů (22, 25). Valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  byly nalezeny v oblasti  $1500\text{-}1525 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  při  $970\text{-}1012 \text{ cm}^{-1}$ . Kromě těchto hodnot jsme objevili u komplexů s chloristanovým aniontem (18, 21, 23, 26) nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  v oblasti  $1065\text{-}1090 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  v intervalu  $615\text{-}622 \text{ cm}^{-1}$ , která potvrzovala iontově vázaný  $(\text{ClO}_4^-)$  anion [121]. V IČ spektrech komplexů (20, 25, 28) bylo navíc identifikováno ještě velmi silné maximum vibrace  $\nu(\text{PF}_6^-)$  při  $830\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající iontově vázanému  $(\text{PF}_6^-)$  aniontu [135]. V elektronových difuzně-reflexních spektrech jsme zaznamenali absorpční maxima v intervalu vlnočtů  $18800\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$  související s elektronovými d-d přechody charakteristickými pro čtvercové nikelnaté komplexy patrně typu  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{2g}$

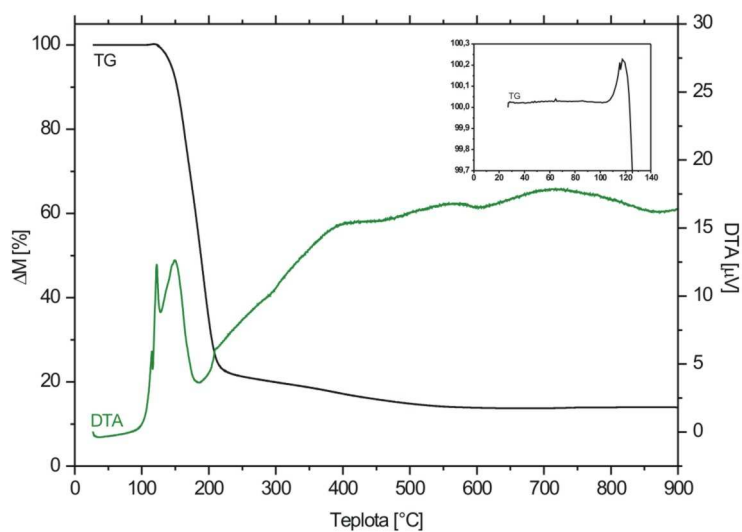
a  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$  [51,117], zatímco další maxima zaznamenaná při vlnočtech vyšších než  $30000\text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně odpovídala intraligandovým přechodům  $n \rightarrow \pi^*$  a  $\pi \rightarrow \pi^*$  v rámci dithiokarbamátové skupiny [29].

Neméně zajímavých výsledků bylo dosaženo také studiem  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spekter nekoordinovaných fosfanových ligandů a všech izolovaných nikelnatých komplexů (Tab. 21). Nekoordinovaný  $\text{PPh}_3$  ligand se projevil ve spektru jednoduchým signálem při  $-4,52\text{ ppm}$  podobně jako  $\text{PBu}_3$  ligand signálem při  $-30,07\text{ ppm}$ . Ve spektrech komplexů jsme rovněž našli singlety, ale s výrazně vyššími hodnotami chemického posunu vzhledem k nekoordinovanému ligandu  $\text{PPh}_3$  ( $27,91\text{--}31,61\text{ ppm}$ ) a  $\text{PBu}_3$  ( $11,52\text{--}23,74\text{ ppm}$ ). Posun signálů do oblasti slabých polí a tedy k vyšším hodnotám chemického posunu souvisel se změnami v rozložení elektronové hustoty kolem atomů fosforu v důsledku jejich koordinace.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektra komplexů s koordinovaným *N*-benzyl-*N*-butyldithiokarbamáto ligandem (23-28) jsme měřili při teplotě 300 K a 320 K. Při první uvedené teplotě byly zachyceny signály jako dublety, což si můžeme vysvětlit přítomností dvou forem izomerů patrně v důsledku pomalé rotace dithiokarbamátové skupiny kolem  $\text{C}\equiv\text{N}$  vazby. Při teplotě 320 K byla tato rotace zřejmě intenzivnější a tudíž byla ve spektru rozeznatelná pouze jedna forma izomeru, která se projevila již nerozštěpeným signálem [122]. U komplexů (20, 25, 28) byl navíc identifikován septet v intervalu  $-143,74$  až  $-143,98\text{ ppm}$  charakterizující  $(\text{PF}_6^-)$  anion.

Termická analýza byla studována pouze u koordinačních sloučenin s  $(\text{PF}_6^-)$  a  $(\text{BPh}_4^-)$  aniontem. V případě chloristanových komplexů jsme neprováděli termickou analýzu z důvodu jejich potenciálně možné exploze. Studium termické stability ukázalo, že komplexy s  $(\text{PF}_6^-)$  aniontem jsou přibližně o  $40\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$  stabilnější než analogické komplexy s  $(\text{BPh}_4^-)$  aniontem. Jak ukazuje Tab. 20 byly na DTA křivkách komplexů (22, 27, 28) v intervalu teplot  $85\text{--}116\text{ }^\circ\text{C}$  zaznamenány endoefekty, jenž nebyly na TG křivkách doprovázeny hmotnostními úbytky. Mohli jsme se proto domnívat, že vznik endoefektů souvisel s procesem tání. Tuto domněnku jsme prokázali změřením teplot tání na bodotávku, kde stanovené hodnoty kopírovaly teploty (maximálně s rozdílem jednoho stupně Celsia), které příslušely vrcholům endoefektů. Na Obr. 46 je znázorněn průběh termické analýzy komplexu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$  (22), kde si lze povšimnout mírného nárůstu hmotnosti při teplotě  $123\text{ }^\circ\text{C}$  na TG křivce, který doprovází při stejné teplotě exoeffekt na DTA křivce. Tento jev pravděpodobně souvisel s inzercí kyslíku do vazby Ni-P [93]. Stejnou anomálii jsme pozorovali také u dalších dvou tetrafenylboritanových



komplexů (19, 27), zatímco v případě zbývajících komplexů nebyl na TG křivkách pozorován žádný nárůst hmotnosti, jelikož se překrýval s velkými hmotnostními úbytky způsobenými pravděpodobně celkovou destrukcí komplexů. Složení konečných produktů termického rozkladu, díky poměrně velkému zastoupení různých prvků ve sloučenině, se nepodařilo pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy korektně a přesvědčivě určit.



**Obr. 46 TG/DTA křivky komplexu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$  (22).**

**Tab. 19** Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$ .

	Komplex	$M_r$	Nalezeno / Vypočteno [%]					Příloha
			Ni	C	H	N	Cl	
18	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	885,08	7,0/6,6	61,0/61,1	5,6/5,2	1,3/1,6	4,0/4,0	P.1
19	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$	1104,86	5,7/5,3	74,1/75,0	6,5/6,0	1,3/1,3	–	P.1
20	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	930,60	6,4/6,3	57,4/58,1	5,1/5,0	1,3/1,5	–	P.1
21	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{ClO}_4$	765,14	7,2/7,7	51,8/51,8	9,6/9,2	1,5/1,8	4,4/4,6	P.1
22	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$	984,92	6,1/6,0	69,6/69,5	9,7/9,2	1,4/1,4	–	P.1
23	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	921,11	6,1/6,4	62,5/62,6	5,6/5,0	1,6/1,5	3,3/3,9	P.9
24	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$	1140,89	5,2/5,1	75,2/75,8	5,6/5,8	1,3/1,2	–	P.9
25	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	966,63	6,1/6,1	58,9/59,6	4,8/4,8	1,5/1,5	–	P.9
26	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{ClO}_4$	801,18	7,1/7,3	53,4/54,0	8,7/8,8	1,9/1,8	4,3/4,4	P.9
27	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$	1020,96	5,7/5,8	70,0/70,6	9,1/8,9	1,5/1,4	–	P.9
28	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{PF}_6$	846,69	6,7/6,9	51,0/51,1	8,3/8,3	2,1/1,7	–	P.9

Tab. 20 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$ .

Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_{\text{M}}^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>b</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]	
					$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$					
18	[Ni(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	oranžová	58	132,9	19,2; 31,4	992 <sub>s</sub>	1508 <sub>s</sub>	*	*	*	*
19	[Ni(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	oranžová	56	103,3	19,2; 31,2	995 <sub>m</sub>	1522 <sub>m</sub>	113 <sup>c</sup>	119	115; 131; 167	121 <sup>d</sup>
20	[Ni(CEtdtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	oranžová	57	122,9	19,0; 30,8; 36,0	995 <sub>m</sub>	1525 <sub>m</sub>	142	–	197; 217; 226; 279	193 <sup>d</sup>
21	[Ni(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	oranžová	33	127,8	20,2; 23,9; 33,3	1005 <sub>m</sub>	1508 <sub>s</sub>	*	*	*	*
22	[Ni(CEtdtc)(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	oranžová	39	104,3	19,5; 23,4; 33,1	970 <sub>m</sub>	1512 <sub>s</sub>	116 <sup>c</sup>	116	123; 148	117
23	[Ni(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	fialová	35	127,5	19,0; 31,1	1008 <sub>vs</sub>	1515 <sub>vs</sub>	*	*	*	*
24	[Ni(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	červená	36	105,3	18,8; 25,0; 31,2	995 <sub>w</sub>	1500 <sub>w</sub>	95	–	117; 138; 537	72
25	[Ni(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	fialová	32	118,6	19,2; 31,0	1011 <sub>m</sub>	1512 <sub>s</sub>	170	–	187; 200; 285; 556	203 <sup>d</sup>
26	[Ni(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	světle hnědá	35	112,6	19,7; 24,6; 30,4	992 <sub>m</sub>	1500 <sub>m</sub>	*	*	*	*
27	[Ni(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	oranžová	31	126,4	19,6; 33,1	1010 <sub>w</sub>	1520 <sub>w</sub>	117 <sup>c</sup>	113	122; 144; 210; 551	114
28	[Ni(BzBudtc)(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	světle hnědá	28	108,8	19,6; 24,5; 32,1	1012 <sub>w</sub>	1505 <sub>m</sub>	140	85	184; 275; 342	84

(<sup>a</sup> měřeno v acetonu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>b</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace:  $w$  = slabá,  $m$  = střední,  $s$  = silná,  $vs$  = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoefektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoefektu, <sup>c</sup> počátek nárůstu hmotnosti na TG křivce; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>d</sup> látka taje za současného rozkladu; \* nestudováno).

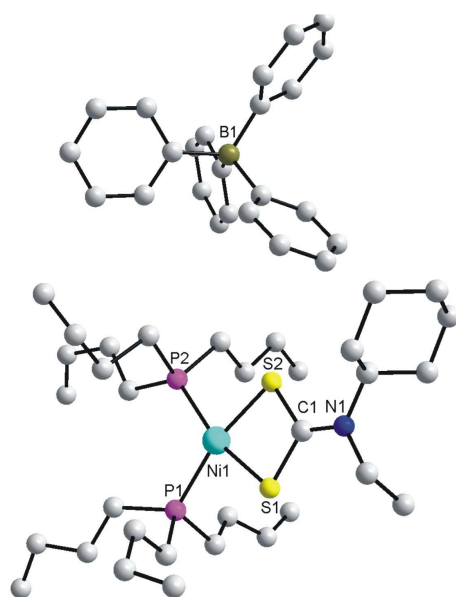
**Tab. 21**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$  a fosfanových ligandů ( $\text{PR}'_3$ ).

	Komplex	$\delta$ [ppm]
18	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	31,61 (s)
19	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$	29,14 (s)
20	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	27,91 (s) -143,86 (sept.)
21	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{ClO}_4$	23,24 (s)
22	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$	11,52 (s)
23	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	31,20 (s) <sup>b</sup>
24	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$	29,25 (s) <sup>b</sup>
25	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	31,21 (s) <sup>b</sup> -143,74 (sept.)
26	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{ClO}_4$	23,74 (s) <sup>b</sup>
27	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$	11,67 (s) <sup>b</sup>
28	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{PF}_6$	11,80 (s) <sup>b</sup> -143,98 (sept.)
–	$\text{PPh}_3$	-4,52 (s)
–	$\text{PBu}_3$	-30,07(s)

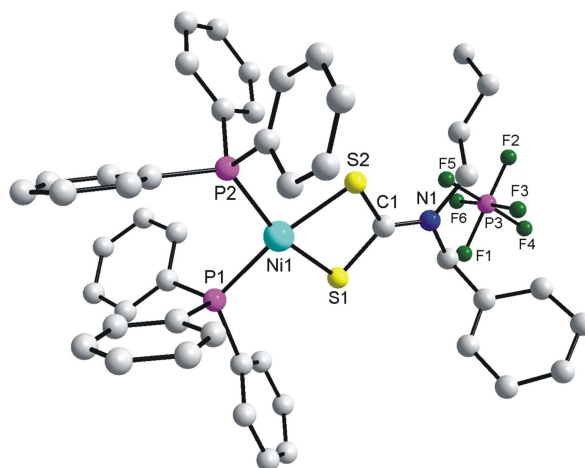
<sup>a</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (300 K), <sup>b</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (320 K), (s) - singlet, (sept.) - septet.

U rentgenograficky studovaných komplexů (22, 25) potvrdila monokrystalová difrakční analýza výsledky magnetochemického i spektrálního studia a prokázala deformované čtvercové uspořádání donorových atomů v koordinační sféře niklu. Odchyly od ideální planární geometrie prokázaly rozdílné délky vazeb v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  a příslušné vazebné úhly, podobně jako tomu bylo u několika komplexů stejného strukturního typu již dříve popsanych v odborné literatuře [86,88]. Na této skutečnosti se významně podepsala koordinace strukturně objemným  $\text{PR}'_3$  ligandů ( $\text{PPh}_3$  nebo  $\text{PBu}_3$ ). Můžeme se proto domnívat, že sterický vliv dvou koordinovaných  $\text{PR}'_3$  ligandů výrazně ovlivnil rozložení elektronové hustoty v blízkém okolí nikelnatého iontu a tedy i v rámci

celé dithiokarbamátové skupiny [123]. Vazebné délky Ni(1)–P(1) a Ni(1)–P(2) byly kratší v porovnání s literární hodnotou pro jednoduchou vazbu Ni–P (2,40 Å) patrně v důsledku zpětné donace Ni→P [84]. Kratší vazebné délky C(1)–N(1), C(1)–S(1) a C(1)–S(2) potvrdily delokalizaci elektronové hustoty v rámci dithiokarbamátové skupiny a částečně dvojný charakter C=S a C=N vazeb (dle literárního údaje [91] činí vazebná délka pro jednoduchou vazbu C–N 1,47 Å a vazbu C–S 1,81 Å). Jistou asymetrii vůči ideální čtvercové geometrii potvrdily také vazebné úhly v chromoforu NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Například vazebný úhel S(1)–Ni(1)–S(2) byl menší v porovnání s protilehlým úhlem P(1)–Ni(1)–P(2). Vzdálenost Ni(1)–B(1) (8,09 Å) a Ni(1)–P(3) (8,43 Å) prokázala existenci tetrafenylboritanového (22) a hexafluorofosforečnanového aniontu (25) mimo koordinační sféru niklu. V krystalové struktuře komplexu (25) byla navíc prokázána přítomnost půl molekuly methanolu. Nutno poznamenat, že v případě tohoto komplexu dosahovala hodnota *R*-faktoru poměrně vysokého čísla (*R*<sub>1</sub> = 0,1030). Strukturu se ani přes veškerou snahu nepodařilo lépe vypřesnit, přestože byla aplikována korekce na absorpci (XABS22) a ani přepočítání struktury v prostorové grupě P $\bar{1}$  nevedl ke zlepšení výsledků. Molekulové struktury komplexů (22, 25) jsou znázorněny na Obr. 47, 48 (atomy vodíku popř. molekula solventu jsou pro přehlednost vynechány). Vazebné délky a úhly jsou uspořádány v Tab. 22, vybraná krystalografická a rentgenostrukturní data jsou uvedena v Tab. 23.



**Obr. 47** Molekulová struktura komplexu [Ni(CEtdtc)(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (22).



Obr. 48 Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$  (25).

Tab.22 Vybrané vazebné délky [Å] a úhly [°] komplexů  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBU}_3)_2]\text{BPh}_4$  (22) a  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$  (25).

	22	25
Ni(1)–S(1)	2,2208(13)	2,1890(14)
Ni(1)–S(2)	2,2141(14)	2,2468(15)
Ni(1)–P(1)	2,2052(15)	2,1989(14)
Ni(1)–P(2)	2,2056(14)	2,2188(14)
C(1)–S(1)	1,722(5)	1,760(6)
C(1)–S(2)	1,719(5)	1,710(5)
C(1)–N(1)	1,306(6)	1,295(7)
	22	25
S(1)–Ni(1)–S(2)	78,15(5)	78,60(6)
P(1)–Ni(1)–P(2)	106,28(6)	99,77(5)
S(1)–Ni(1)–P(1)	88,57(5)	94,52(6)
S(1)–Ni(1)–P(2)	165,12(5)	163,65(6)
P(2)–Ni(1)–S(2)	87,04(5)	88,10(6)
P(1)–Ni(1)–S(2)	166,47(6)	170,15(5)
C(1)–S(1)–Ni(1)	86,43(17)	86,79(17)
C(1)–S(2)–Ni(1)	86,7(2)	86,2(2)
S(2)–C(1)–S(1)	108,7(3)	108,2(3)

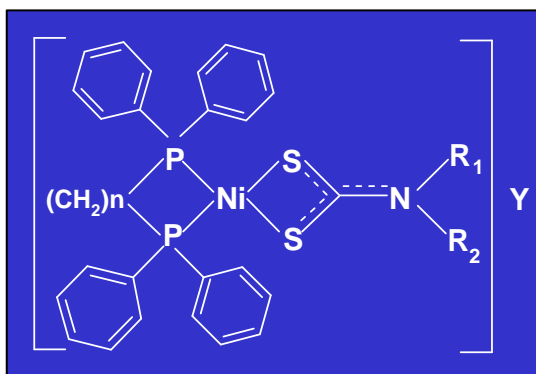
**Tab. 23 Krystalografická a rentgenostrukturní data komplexů**

**[Ni(CEtdtc)(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (22) a [Ni(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·0,5CH<sub>3</sub>OH (25).**

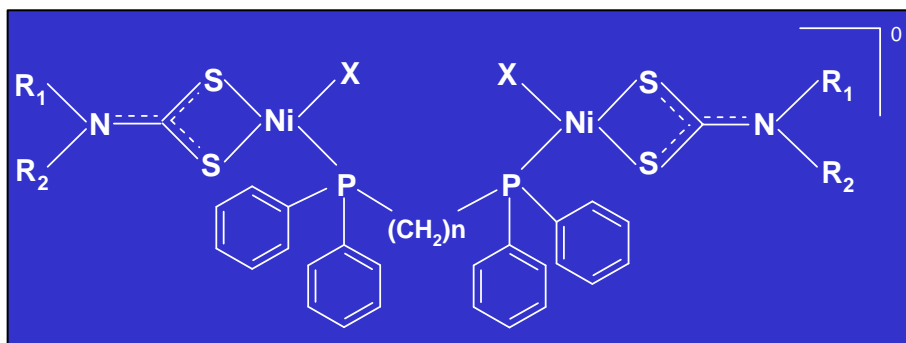
	<b>22</b>	<b>25</b>
Sumární vzorec	C <sub>57</sub> H <sub>90</sub> BNNiP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>48,5</sub> H <sub>48</sub> F <sub>6</sub> NNiO <sub>0,5</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Molární hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	984,92	982,65
Teplota [K]; Vlnová délka [Å]	120(2); 0,71073	100(2); 0,71069
Krystalografická soustava	P2 <sub>1</sub>	P $\bar{1}$
Prostorová grupa symetrie	Jednoklonná	Trojklonná
Parametry elementární buňky [Å, °]	$a = 9,8874(2)$	$a = 13,063(3)$
	$b = 23,7183(6)$	$b = 13,176(3)$
	$c = 12,1939(3)$	$c = 14,981(3)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 95,83(3)$
	$\beta = 100,001(2)$	$\beta = 111,49(3)$
	$\gamma = 90$	$\gamma = 92,63(3)$
Objem buňky [Å <sup>3</sup> ]	2816,17(11)	2377,2(9)
Z; D <sub>vyp.</sub> [Mg·m <sup>-3</sup> ]	2; 1,161	2; 1,370
F(000); Absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	1068; 0,511	1014; 0,656
Velikost monokrystalu [mm]	0,3 x 0,3 x 0,2	0,4 x 0,3 x 0,3
Oblast $\theta$ pro sběr dat [°]	2,60-25,00	3,15-32,20
Intervaly indexů ( $h, k, l$ )	$-8 \leq h \leq 11$	$-19 \leq h \leq 19$
	$-28 \leq k \leq 28$	$-18 \leq k \leq 17$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-22 \leq l \leq 21$
Počet naměřených reflexí	23521	23696
Počet nezávislých reflexí	9835 ( $R_{\text{int.}} = 0,0312$ )	14650 ( $R_{\text{int.}} = 0,0555$ )
Data / omezení / parametry	9835 / 0 / 571	14650 / 0 / 558
Goodness-of-fit on $F^2$	1,058	1,105
$R$ (fin.) [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0591$	$R_1 = 0,1030$
	$wR_2 = 0,1469$	$wR_2 = 0,2811$
$R$ (všechna data)	$R_1 = 0,0782$	$R_1 = 0,1363$
	$wR_2 = 0,1550$	$wR_2 = 0,3184$
Difrakční max. a min. [e·Å <sup>-3</sup> ]	1,05; -0,67	2,50; -1,42

### 3.4 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamatových komplexů s bidentátními P-ligandy

Reakcemi výchozího nikelnatého dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$  resp.  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$  s bidentátními P,P-ligandy {tj. 1,2-bis(difenylfosfan)ethan (Dppe), 1,4-bis(difenylfosfan)butan (Dppb), 1,1'-bis(difenylfosfan)ferrocen (Dppf) nebo 1,6-bis(difenylfosfan)hexan (Dpph); Obr. 14, s. 21} jsme připravili sloučeniny s dvojitým uspořádáním koordinační sféry. V prvním případě to byly jednojaderné komplexy typu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P},\text{P})]\text{Y}$  (Obr. 49), ve kterých má vazba aniontu ( $\text{Y}^-$ ) iontový charakter a ve druhém případě dvojjaderné komplexy typu  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P},\text{P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  (Obr. 50) s můstkově vázaným P,P-ligandem, kde je anion ( $\text{X}^-$ ) přímo koordinován na atom niklu.



Obr. 49 Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P},\text{P})]\text{Y}$ .



Obr. 50 Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P},\text{P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$ .



Při syntéze nikelnatých komplexů s P,P-ligandy jsme obecně postupovali tak, že do suspenze výchozího komplexu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  (1, 2) (1 mmol) v  $50 \text{ cm}^3$  absolutního ethanolu jsme přidali P,P-ligand (Dppe, Dppb, Dpph nebo Dppf) (1 mmol) a rovněž příslušnou sůl  $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NCS}^-$ ;  $n = 2, 3, 6$ ) (1 mmol). Tuto suspenzi jsme za stálého míchání refluxovali pět hodin.

V případě jednojaderných komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P,P})]\text{Y}$  (29-33, 35-46; Tab. 24, 25) jsme reakční směs přefiltrovali a ponechali volné krystalizaci. Po odpaření veškerého rozpouštědla jsme odparek rozpustili v minimálním množství ethanolu, roztok přefiltrovali s karborafinem a filtrát sráželi destilovanou vodou. Poté jsme sraženinu odfiltrovali a po vysušení na vzduchu promyli petroletherem (29-33, 35-37) nebo *n*-hexanem (38-46). Výjimkou byla koordinační sloučenina (34), která se vyloučila během refluxu. Odsáli jsme ji, rozpustili ji v chloroformu, roztok přefiltrovali a filtrát ponechali volné krystalizaci. Stáním se vytvořil produkt olejovité konzistence, který jsme petroletherem převedli do práškového stavu. Všechny izolované sloučeniny jsme sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

V případě dvojjaderných nikelnatých komplexů o složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  (47-55; Tab. 26) se vyloučila substance již v průběhu refluxu, kterou jsme poté odfiltrovali, promyli ethanolem nebo navíc *n*-hexanem (47, 52-55). Produkty komplexů (48-51) jsme dále rekrystalovali z důvodu přečištění ve směsi rozpouštědel chloroform/dichlormethan (1:1). Všechny izolované sloučeniny jsme sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

Celkem jsme izolovali dvacet sedm nových koordinačních sloučenin s bidentátními P,P-ligandy, u kterých byl v osmnácti případech prokázán iontově vázaný anion a v devíti případech byl anion navázán přímo na atomu niklu. Zajímavé je, že v těchto dvojjaderných komplexech se můstkově vázal především Dpph ligand a ve dvou případech v komplexech s ( $\text{NCS}^-$ ) aniontem také Dppb ligand. S Dppe a Dppf ligandy se nepodařilo získat žádný dvojjaderný nikelnatý dithiokarbamátový komplex. Dá se tedy usuzovat na preferenci můstkového komplexu s rostoucí délkou řetězce  $-(\text{CH}_2)_n-$  bidentátního fosfanu. Ale ne vždy musí mít v komplexech daný P,P-ligand můstkový charakter. Tak například u komplexů s Dpph ligandem nedošlo ke tvorbě můstku jen u chloristanových komplexů (34, 43). Příčinu, proč právě v těchto dvou případech se Dpph ligand nenavázal můstkově, lze pravděpodobně vysvětlit sterickými a objemovými vlastnostmi ( $\text{ClO}_4^-$ ) aniontu.

Výsledky elementární analýzy všech komplexů s P,P-ligandy jsou uvedeny v Tab. 24-26 a výsledky základního fyzikálně-chemického studia v Tab. 27-29. V souladu s magnetochemickým chováním, které je typické pro planární nikelnaté komplexy, byl u všech preparovaných sloučenin prokázán diamagnetický charakter. O možné variabilitě ve složení komplexů s bidentátními fosfanovými ligandy nás přesvědčily hodnoty molárních vodivostí změřených v jejich roztocích. Hodnoty molárních vodivostí jednojaderných komplexů se v acetonových roztocích pohybovaly v intervalu 107,7-133,8 S·cm<sup>2</sup>/mol (z důvodu malé rozpustnosti komplexu 43 v acetonu jsme změřili molární vodivost v *N,N*-dimethylformamidu, jenž činila 77,6 S·cm<sup>2</sup>/mol). Tyto hodnoty jsou typické pro elektrolyty 1:1 [115], z čehož můžeme vyvodit závěr o přítomnosti aniontu (Y<sup>-</sup>) mimo koordinační sféru niklu. Hodnoty molárních vodivostí dvojjaderných komplexů změřených v roztoku *N,N*-dimethylformamidu dosáhly hodnot v intervalu 14,6-29,4 S·cm<sup>2</sup>/mol, které jsou charakteristické pro komplexní neelektrolyty [115]. Je tedy pravděpodobné, že v tomto případě se anion (X<sup>-</sup>) nachází ve vnitřní koordinační sféře, kde se společně s bidentátním dithiokarbamátovým ligandem přímo koordinuje na každý z dvojice atomu niklu a kde můstkově vázaný P,P-ligand doplňuje koordinační číslo na čtyři (Obr. 50).

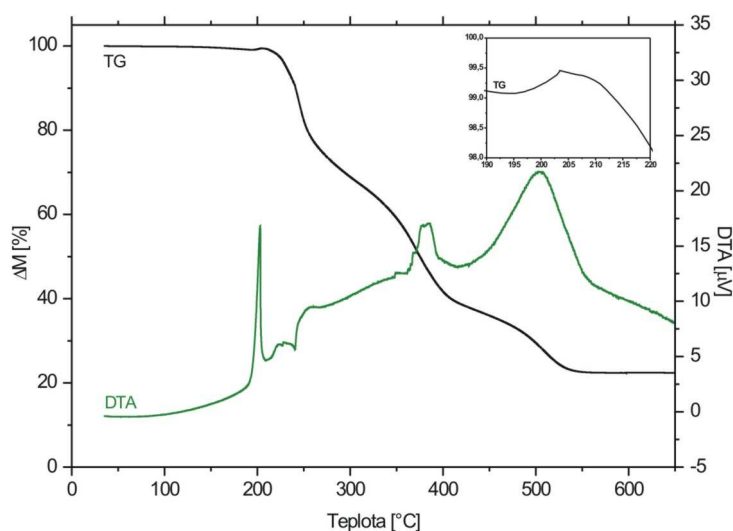
Nejen výsledky konduktometrického měření potvrdily naše představy o složení látek. Také analýzou IČ spekter jsme obdrželi informace o iontově nebo koordinačně vázaných iontech. V případě chloristanových komplexů (30, 33, 34, 36, 39, 42, 43, 45) jsme objevili nerozštěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  v oblasti 1076-1094 cm<sup>-1</sup> a  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  v intervalu 612-623 cm<sup>-1</sup>, která poukázala na iontově vázaný (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) anion [121]. U komplexů (31, 37, 40, 46) s iontově vázanou skupinou (NCS<sup>-</sup>) jsme našli vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v rozsahu 2050-2092 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{C}-\text{S})$  v intervalu 740-744 cm<sup>-1</sup> [118,125]. Naopak u komplexních neelektrolytů (47, 51, 52, 55) byly nalezeny hodnoty vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v rozsahu 2080-2090 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{C}-\text{S})$  v intervalu 798-840 cm<sup>-1</sup>, které v souladu s literaturou [118,125] identifikují skupinu (NCS<sup>-</sup>) jako ligand koordinující se přes donorový atom dusíku. V IČ spektrech všech studovaných koordinačních sloučenin jsme našli valenční vibrace obvyklé pro dithiokarbamátové komplexy, které prokázaly existenci bidentátního dithiokarbamátového ligandu a jeho koordinaci na atomu niklu. Byly to valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  v intervalu 990-1008 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v oblasti 1505-1529 cm<sup>-1</sup> [29,116]. V elektronových difuzně-reflexních spektrech jsme sledovali pásy v oblasti 15300-24600 cm<sup>-1</sup>, které mohou podle [51,117] souviset s elektronovými d-d přechody  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ ,

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$  nebo  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$  typickými pro nikelnaté komplexy se čtvercově uspořádaným chromoforem  $NiS_2P_2$  či  $NiS_2PX$ . Další maxima nalezená při vlnočtech kolem  $30000\text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody  $n \rightarrow \pi^*$  a  $\pi \rightarrow \pi^*$ , které jsou lokalizovány na atomech síry ve skupině  $S \cdots C \cdots S$  [29].

${}^{31}P\{^1H\}$ -NMR spektra byla studována u všech izolovaných komplexů s cílem prokázat koordinaci bidentátního fosfanového ligandu na atomu niklu. Na rozdíl od spekter s nekoordinovanými P,P-ligandy, ve kterých byl zaznamenán singlet při nízkých hodnotách chemického posunu, jsme pozorovali ve spektrech komplexů výrazný posun signálu do oblasti slabých polí a tedy k vyšším hodnotám chemického posunu (Tab. 30-31). Změna polohy signálu v  ${}^{31}P\{^1H\}$ -NMR spektru souvisela s koordinací chemicky ekvivalentní dvojice fosforových atomů fosfanového ligandu [84].

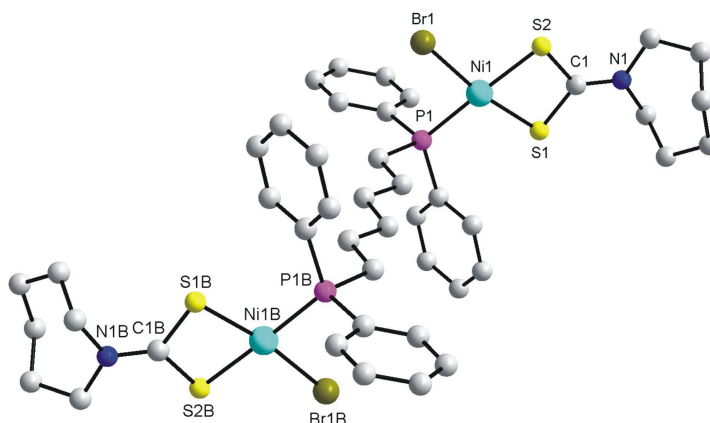
Studium termické analýzy poukázalo na vyšší termickou stabilitu dvojjaderných nikelnatých komplexů (47-55, Tab. 29) jejichž termický rozklad začal v teplotním intervalu  $184\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco jednojaderné komplexy (29-43, 45, 46; Tab. 27, 28) se počaly rozkládat dříve v intervalu teplot  $45\text{--}153\text{ }^\circ\text{C}$  (pouze komplex 44 se začal termicky rozkládat později při  $211\text{ }^\circ\text{C}$ ). V případě bromidových komplexů (29, 32, 38) byl počátek rozkladu spojen s dehydratací, která byla doprovázena na DTA křivkách malými endoeffekty s vrcholy při  $48\text{ }^\circ\text{C}$  (29),  $107\text{ }^\circ\text{C}$  (32) a  $111\text{ }^\circ\text{C}$  (38). V těchto třech případech odpovídal hmotnostní úbytek předpokládanému odštěpení jedné molekuly krystalové vody  $\{\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 2,6/2,4\text{ \%}$  (29),  $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 1,9/2,3\text{ \%}$  (32) a  $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 1,9/2,3\text{ \%}$  (38)}. Na DTA křivkách komplexů (31, 51, 53, 55) byly zaznamenány endoeffekty s vrcholy při  $98\text{ }^\circ\text{C}$  (31),  $202\text{ }^\circ\text{C}$  (51),  $166\text{ }^\circ\text{C}$  (53) a  $165\text{ }^\circ\text{C}$  (55), které nebyly na TG křivkách doprovázeny žádnými hmotnostními úbytky. Endoeffekty souvisely s procesem tání, což jsme uspokojivě potvrdili změřením teplot tání na bodotávku  $\{99\text{ }^\circ\text{C}$  (31),  $202\text{ }^\circ\text{C}$  (51),  $168\text{ }^\circ\text{C}$  (53) a  $167\text{ }^\circ\text{C}$  (55)}. Na Obr. 51 je znázorněn průběh termické analýzy komplexu  $[Ni_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEt}d\text{tc})_2I_2]$  (50), kde si lze povšimnout ostrého exoeffektu při teplotě  $203\text{ }^\circ\text{C}$ , který na TG křivce doprovází mírný nárůst hmotnosti. Takový jev je u komplexů s fosfanovými ligandy známý [93] a souvisí s inzercí kyslíku do vazby Ni–P. U zbývajících komplexů jsme našli exoeffekty v teplotním intervalu  $143\text{--}505\text{ }^\circ\text{C}$ , které nebyly na TG křivkách doprovázeny žádným nárůstem hmotnosti, jelikož se překrýval s velkými hmotnostními úbytky způsobenými pravděpodobně celkovou tepelnou destrukcí komplexů. Termický rozklad probíhal ve všech případech bez vzniku stabilních

meziproduktů, byl značně komplikovaný a námi nebyl dále studován. Komplexy obsahující  $(\text{ClO}_4^-)$  anion nebyly z bezpečnostních důvodů termicky studovány.



**Obr. 51 TG/DTA křivky komplexu  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{I}_2]$  (50).**

Bohužel se nepodařilo vypěstovat od některého z komplexů monokrystal vhodný pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu, na základě které by se podařilo jednoznačně potvrdit naše experimentální výsledky. Na druhou stranu je nutné poznamenat, že jsme dospěli v rámci našeho studia ke stejným závěrům jako autoři publikací [82,83,126], kteří se věnovali syntéze typově podobných komplexů s P,P-ligandy a jednoznačně prokázali jejich strukturu pomocí monokrystalové RTG strukturní analýzy (Obr. 32, s. 49; Obr. 33, s. 50; Obr. 52).



**Obr. 52 Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{Hmidtc})_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{CHCl}_3$ .**

{ $\text{P}2_1/n$ ;  $a = 9,131(2)$ ,  $b = 19,702(4)$ ,  $c = 15,096(3)$  Å;  $\beta = 90,84(3)^\circ$ ; atomy vodíku a solvent pro přehlednost odstraněny, Hmi = hexamethylenimin }

**Tab. 24** Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení [Ni(CEtdtc)(P,P)]Y.

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]				
			Ni	C	H	N	X <sup>a</sup>
29	[Ni(CEtdtc)(Dppe)]Br·H <sub>2</sub> O	757,40	8,1/7,8	55,0/55,5	5,3/5,6	1,9/1,9	10,3/10,6
30	[Ni(CEtdtc)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	758,93	7,5/7,7	55,0/55,4	5,4/5,3	2,0/1,9	4,0/4,7
31	[Ni(CEtdtc)(Dppe)](NCS)	717,56	7,9/8,2	59,8/60,3	5,8/5,6	3,8/3,9	–
32	[Ni(CEtdtc)(Dppb)]Br·H <sub>2</sub> O	785,45	7,4/7,5	57,2/56,6	5,4/5,9	1,8/1,8	10,2/10,4
33	[Ni(CEtdtc)(Dppb)]ClO <sub>4</sub>	786,98	7,8/7,5	56,9/56,5	5,1/5,6	1,7/1,8	4,4/4,5
34	[Ni(CEtdtc)(Dpph)]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	851,06	7,2/6,9	55,5/55,0	6,1/6,2	2,2/1,7	3,8/4,2
35	[Ni(CEtdtc)(Dppf)]Br	895,34	6,3/6,6	57,4/57,7	5,01/5,0	1,5/1,6	9,4/8,9
36	[Ni(CEtdtc)(Dppf)]ClO <sub>4</sub>	914,89	6,0/6,4	56,7/56,5	4,5/4,9	1,7/1,5	3,4/3,9
37	[Ni(CEtdtc)(Dppf)](NCS)	873,52	7,0/6,7	60,2/60,5	4,8/5,1	3,2/3,2	–

X<sup>a</sup> = Cl, Br.

Tab. 25 Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení [Ni(BzBudtc)(P,P)]Y.

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]				
			Ni	C	H	N	X <sup>a</sup>
38	[Ni(BzBudtc)(Dppe)]Br·H <sub>2</sub> O	793,43	7,8/7,4	58,2/57,5	4,9/5,3	1,8/1,8	10,3/10,1
39	[Ni(BzBudtc)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	794,96	7,1/7,4	57,9/57,4	5,0/5,1	1,9/1,8	4,1/4,5
40	[Ni(BzBudtc)(Dppe)](NCS)	753,59	7,5/7,8	61,9/62,2	5,3/5,4	3,7/3,7	–
41	[Ni(BzBudtc)(Dppb)]Br	803,47	7,2/7,3	60,0/59,8	5,7/5,5	1,8/1,7	9,7/9,9
42	[Ni(BzBudtc)(Dppb)]ClO <sub>4</sub>	823,01	7,2/7,1	58,9/58,4	4,9/5,4	2,1/1,7	4,0/4,3
43	[Ni(BzBudtc)(Dpph)]ClO <sub>4</sub>	851,07	6,8/6,9	58,8/59,3	5,4/5,7	1,5/1,7	4,0/4,2
44	[Ni(BzBudtc)(Dppf)]Br	931,38	6,0/6,3	59,2/59,3	4,4/4,8	1,4/1,5	8,9/8,6
45	[Ni(BzBudtc)(Dppf)]ClO <sub>4</sub>	950,92	6,1/6,2	58,5/58,1	4,8/4,7	1,3/1,5	3,9/3,7
46	[Ni(BzBudtc)(Dppf)](NCS)	909,56	6,2/6,5	61,6/62,1	5,0/4,9	3,6/3,1	–

X<sup>a</sup> = Cl, Br.

**Tab. 26** Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$ .

	Komplex	$M_r$	Nalezeno / Vypočteno [%]					Příloha
			Ni	C	H	N	$\text{X}^a$	
47	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	1064,76	10,7/11,0	53,7/54,2	5,8/5,7	5,1/5,3	–	–
48	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Cl}_2]$	1047,55	11,0/11,2	55,2/55,0	6,3/6,2	2,7/2,7	6,2/6,8	P.2
49	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Br}_2]$	1136,45	10,2/10,3	51,0/50,7	5,9/5,7	2,5/2,5	14,1/14,1	P.2
50	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{I}_2]$	1230,45	9,6/9,5	46,8/46,9	5,1/5,2	2,2/2,3	20,8/20,6	P.2
51	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	1092,81	10,6/10,7	54,1/55,0	6,1/5,9	5,3/5,1	–	P.2
52	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	1136,82	10,0/10,3	57,0/57,1	5,4/5,3	5,0/4,9	–	–
53	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{Cl}_2]$	1119,61	10,2/10,5	58,2/57,9	5,5/5,8	2,6/2,5	5,7/6,3	–
54	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{I}_2]$	1302,51	8,9/9,0	50,6/49,8	4,9/5,0	2,4/2,2	–	–
55	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	1164,87	9,9/10,1	57,2/57,7	5,9/5,5	4,8/4,8	–	–

$\text{X}^a = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Tab. 27 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení [Ni(CEtdtc)(P,P)]Y.

	Komplex	Barva	Výtěžek	$\lambda_M^a$	UV/VIS <sup>b</sup>	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>		T <sub>a</sub>	E <sub>n</sub>	E <sub>x</sub>	T <sub>t</sub>
			[%]	[S·cm <sup>2</sup> /mol]	[-10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
29	[Ni(CEtdtc)(Dppe)]Br·H <sub>2</sub> O	hnědá	35	115,6	20,5; 32,6	990 <sub>w</sub>	1510 <sub>w</sub>	45	48; 120	243; 386; 482	122 <sup>c</sup>
30	[Ni(CEtdtc)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	žlutá	42	120,6	20,6; 24,3; 32,4	996 <sub>m</sub>	1505 <sub>m</sub>	*	*	*	*
31	[Ni(CEtdtc)(Dppe)](NCS)	hnědá	48	112,8	18,0; 21,9; 29,0	990 <sub>w</sub>	1522 <sub>w</sub>	103	98	230; 360; 457	99
32	[Ni(CEtdtc)(Dppb)]Br·H <sub>2</sub> O	žlutá	55	118,2	21,4; 32,1	991 <sub>w</sub>	1505 <sub>vs</sub>	70	107	144; 235; 390; 479	115 <sup>c</sup>
33	[Ni(CEtdtc)(Dppb)]ClO <sub>4</sub>	oranžová	42	121,9	21,3; 32,0	992 <sub>w</sub>	1522 <sub>w</sub>	*	*	*	*
34	[Ni(CEtdtc)(Dpph)]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	hnědá	52	107,7	19,5; 22,6; 31,2	994 <sub>s</sub>	1508 <sub>s</sub>	*	*	*	*
35	[Ni(CEtdtc)(Dppf)]Br	růžová	59	115,0	18,8; 32,0	990 <sub>w</sub>	1510 <sub>vs</sub>	153	–	163; 240; 369; 466	136
36	[Ni(CEtdtc)(Dppf)]ClO <sub>4</sub>	oranžová	51	118,4	19,0; 31,2	1000 <sub>m</sub>	1505 <sub>m</sub>	*	*	*	*
37	[Ni(CEtdtc)(Dppf)](NCS)	oranžová	43	114,0	20,2; 31,1	1008 <sub>w</sub>	1528 <sub>w</sub>	89	–	180; 270; 443	112 <sup>c</sup>

(<sup>a</sup> měřeno v acetonu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>b</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace: *w* = slabá, *m* = střední, *s* = silná, *vs* = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoeffektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoeffektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>c</sup> látka taje za současného rozkladu; \* nestudováno).



Tab. 28 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení [Ni(BzBudtc)(P,P)]Y.

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_M^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>c</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]
						$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$				
38	[Ni(BzBudtc)(Dppe)]Br·H <sub>2</sub> O	žlutá	34	128,5	15,3; 22,5; 28,7	997 <sub>w</sub>	1526 <sub>vs</sub>	48	111	211; 255; 373; 493	118 <sup>d</sup>
39	[Ni(BzBudtc)(Dppe)]ClO <sub>4</sub>	hnědá	42	133,8	21,0; 28,3; 35,0	992 <sub>w</sub>	1520 <sub>s</sub>	*	*	*	*
40	[Ni(BzBudtc)(Dppe)](NCS)	žlutá	51	125,9	18,5; 23,9; 30,0	990 <sub>s</sub>	1518 <sub>vs</sub>	109	–	220; 423; 457; 502	156 <sup>d</sup>
41	[Ni(BzBudtc)(Dppb)]Br	hnědá	54	123,2	18,0; 29,0	990 <sub>w</sub>	1510 <sub>m</sub>	67	107	143; 234; 391; 484	106 <sup>d</sup>
42	[Ni(BzBudtc)(Dppb)]ClO <sub>4</sub>	oranžová	43	119,6	22,5; 29,1; 30,8	998 <sub>w</sub>	1529 <sub>s</sub>	*	*	*	*
43	[Ni(BzBudtc)(Dpph)]ClO <sub>4</sub>	oranžová	56	77,6 <sup>b</sup>	19,9; 28,1; 36,9	1000 <sub>m</sub>	1525 <sub>s</sub>	*	*	*	*
44	[Ni(BzBudtc)(Dppf)]Br	růžová	45	109,6	18,6; 30,0	996 <sub>w</sub>	1524 <sub>vs</sub>	211	–	160; 377; 471	118
45	[Ni(BzBudtc)(Dppf)]ClO <sub>4</sub>	oranžová	49	110,4	19,9; 24,0; 30,6	998 <sub>w</sub>	1507 <sub>s</sub>	*	*	*	*
46	[Ni(BzBudtc)(Dppf)](NCS)	oranžová	42	121,8	18,8; 22,8; 30,6	998 <sub>w</sub>	1505 <sub>vs</sub>	107	–	188; 276; 478	83

(<sup>a</sup> měřeno v acetonu (c = 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>), <sup>b</sup> měřeno v *N,N*-dimethylformamidu (c = 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>); <sup>c</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace: *w* = slabá, *m* = střední, *s* = silná, *vs* = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoeffektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoeffektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>d</sup> látka taje za současného rozkladu; \* nestudováno).

Tab. 29 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$ .

Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_M^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>c</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]	
					$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$					
47	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	červená	51	18,7 <sup>b</sup>	21,1; 28,8	990 <sub>s</sub>	1520 <sub>m</sub>	198	–	218; 366; 496	215 <sup>d</sup>
48	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Cl}_2]$	fialová	58	21,2 <sup>b</sup>	19,5; 24,6; 29,9	995 <sub>w</sub>	1528 <sub>vw</sub>	225	–	248; 255; 397	248 <sup>d</sup>
49	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Br}_2]$	fialová	63	24,7 <sup>b</sup>	19,0; 28,8	992 <sub>w</sub>	1510 <sub>m</sub>	218	–	229; 388; 445	240 <sup>d</sup>
50	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{I}_2]$	fialová	39	25,8 <sup>b</sup>	18,5; 30,3	990 <sub>w</sub>	1508 <sub>w</sub>	185	–	203; 223; 385; 503	202 <sup>d</sup>
51	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	červenohnědá	70	18,8 <sup>b</sup>	20,2; 30,5	992 <sub>w</sub>	1505 <sub>vs</sub>	213	202	219; 295; 363; 483	202
52	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	červená	48	14,6	20,7; 27,0; 32,9	990 <sub>m</sub>	1512 <sub>s</sub>	224	–	244; 325; 456	238 <sup>d</sup>
53	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{Cl}_2]$	růžová	52	26,8 <sup>b</sup>	19,4; 29,3	1004 <sub>w</sub>	1505 <sub>s</sub>	205	166	228; 314; 383; 489	168
54	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{I}_2]$	fialová	56	29,4	18,6; 26,8; 33,8	992 <sub>w</sub>	1508 <sub>m</sub>	184	–	228; 275; 391; 505	196 <sup>d</sup>
55	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	červenohnědá	43	16,0	20,7; 26,8; 30,9	1006 <sub>w</sub>	1512 <sub>m</sub>	218	165	351; 428; 489	167

<sup>a</sup> měřeno v *N,N*-dimethylformamidu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), <sup>b</sup> měřeno v *N,N*-dimethylformamidu ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>c</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace:

*w* = slabá, *m* = střední, *s* = silná, *vs* = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoeffektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoeffektu; T<sub>t</sub> = teplota tání,

<sup>d</sup> látka taje za současného rozkladu).

**Tab. 30**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P},\text{P})]\text{Y}$   
a bidentátních fosfanových ligandů.

Komplex		$\delta$ [ppm]
29	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppe})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	61,55 (s)
30	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppe})]\text{ClO}_4$	61,84 (s)
31	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppe})](\text{NCS})$	62,12 (s)
32	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppb})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	28,67 (s)
33	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppb})]\text{ClO}_4$	29,24 (s)
34	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dpph})]\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24,22 (s)
35	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppf})]\text{Br}$	31,79 (s)
36	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppf})]\text{ClO}_4$	31,76 (s)
37	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{Dppf})](\text{NCS})$	31,48 (s)
38	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppe})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	61,54 (s)
39	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppe})]\text{ClO}_4$	61,59 (s)
40	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppe})](\text{NCS})$	61,60 (s)
41	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppb})]\text{Br}$	28,32 (s)
42	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppb})]\text{ClO}_4$	28,60 (s)
43	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dpph})]\text{ClO}_4$	24,22 (s)
44	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppf})]\text{Br}$	31,48 (s)
45	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppf})]\text{ClO}_4$	31,52 (s)
46	$[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{Dppf})](\text{NCS})$	30,90 (s)
–	Dppe	-11,86 (s)
–	Dppb	-15,43 (s)
–	Dpph	-15,42 (s)
–	Dppf	-16,55 (s)

<sup>a</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (300 K), (s) - singlet.

**Tab. 31**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data komplexů o složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$   
a bidentátních fosfanových ligandů.

Komplex		$\delta$ [ppm]
47	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	19,64 (s)
48	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Cl}_2]$	16,24 (s)
49	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{Br}_2]$	18,82 (s)
50	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2\text{I}_2]$	19,15 (s)
51	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{CEtdtc})_2(\text{NCS})_2]$	18,89 (s)
52	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dppb})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	19,88 (s)
53	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{Cl}_2]$	16,94 (s)
54	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2\text{I}_2]$	19,06 (s)
55	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-Dpph})(\text{BzBudtc})_2(\text{NCS})_2]$	19,48 (s)
–	Dppb	-15,43 (s)
–	Dpph	-15,42 (s)

<sup>a</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (300 K), (s) - singlet.

### 3.5 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s tridentátními P-ligandy

Jako zajímavé se ukázaly reakce nikelnatých *N*-cyklohexyl-*N*-ethyl-dithiokarbamátových sloučenin s tridentátními fosfanovými ligandy (TriphosI a TriphosII; Obr. 15, s. 22) v rámci kterých se podařilo připravit komplexy obecného složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})]\text{Y}$  (Tab. 32) s pentakoordinovaným niklem v chromoforu  $\text{NiS}_2\text{P}_3$ .

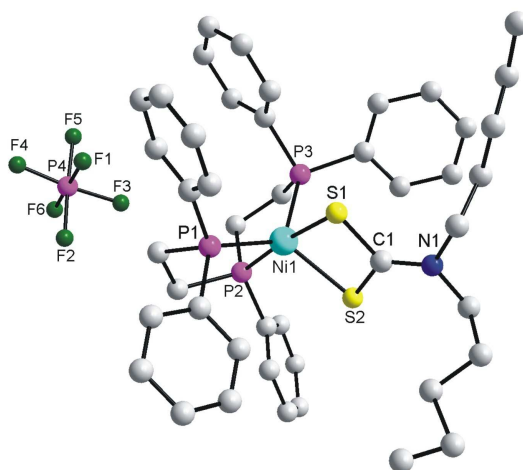
Komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (56, 60) jsme izolovali z dichlormethanové suspenze ( $20\text{ cm}^3$ ) výchozího dithiokarbamátu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$  (1) (1 mmol) a P,P,P-ligandu (TriphosI nebo TriphosII) (1 mmol), kterou jsme míchali desítky hodin za laboratorní teploty. V případě komplexu (56) jsme po dvaceti hodinách míchání reakční směs přefiltrovali, filtrát zahustili na malý objem, ze kterého jsme vysráželi produkt diethyletherem. Naopak suspenzi komplexu (60) jsme míchali čtyřicet hodin, poté přefiltrovali a filtrát ponechali volné krystalizaci. Po odpaření rozpouštědla jsme převedli produkt olejovité konzistence mícháním v petroletheru na práškovitou látku. Oba komplexy (56, 60) jsme odfiltrovali a sušili při  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

Při syntéze komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{Y}$  (57, 58) jsme vycházeli ze suspenze  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$  (1) (0,5 mmol) a TriphosI ligandu (0,5 mmol) v  $10\text{ cm}^3$  dichlormethanu (57) resp. ve směsi rozpouštědel *n*-butanol/acetone (1:1,  $20\text{ cm}^3$ ) (58). Obě reakční směsi jsme míchali dvě hodiny za laboratorní teploty a po uplynutí této doby jsme k nim přidali roztok příslušné soli (0,5 mmol), jako byl  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  rozpuštěný v  $5\text{ cm}^3$  methanolu nebo  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  v  $5\text{ cm}^3$  *n*-butanolu. V případě chloristanového komplexu (57) jsme roztok po jedné hodině míchání přefiltrovali, zahustili na malý objem a sráželi petroletherem. Tetrafenylboritanový komplex (58), který se vyloučil v průběhu míchání, jsme odfiltrovali, promyli ethanolem a petroletherem. Z důvodu přečištění jsme oba produkty rozpustili v minimálním objemu methanolu (57), resp. v chloroformu (58), následně přefiltrovali s karborafinem a vysráželi petroletherem. Oba produkty jsme sušili při  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

Komplex  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{PF}_6$  (59) jsme připravili smícháním roztoku chloridového komplexu (56) (0,5 mmol) rozpuštěného v  $10\text{ cm}^3$  methanolu s vodným roztokem ( $10\text{ cm}^3$ )  $\text{K}[\text{PF}_6]$  (0,5 mmol). Ihned po smíchání roztoků se vyloučil produkt, který jsme odfiltrovali, promyli petroletherem a sušili při  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou. Konečný produkt jsme navíc rekrystalovali v methanolu.

Komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{Y}$  (61-63) jsme získali reakcí chloridového komplexu (60) (0,5 mmol) rozpuštěného v  $10 \text{ cm}^3$  methanolu s roztokem příslušné soli (tj.  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $25 \text{ cm}^3$  ethanolu,  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  v  $10 \text{ cm}^3$  ethanolu nebo  $\text{K}[\text{PF}_6]$  v  $5 \text{ cm}^3$  destilované vody). Smícháním roztoků se ihned vyloučily produkty, které jsme odfiltrovali, promyli petroletherem a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

Všechny studované komplexy (56-63) byly diamagnetické, u kterých molární vodivosti změřené v acetonu dosáhly hodnot ( $108,4\text{-}125,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ) typických pro elektrolyty typu 1:1 [115]. V jejich IČ spektrech jsme našli valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  při  $990\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v intervalu  $1502\text{-}1531 \text{ cm}^{-1}$  související s bidentátní koordinací dithiokarbamátového ligandu a delokalizací  $\pi$ -elektronové hustoty v rámci celé *dtc* skupiny [29,116], v důsledku které mají  $\text{C}\equiv\text{S}$  a  $\text{C}\equiv\text{N}$  vazby částečně dvojný charakter. Iontově vázaný chloristanový anion (57, 61) prokázala neroztěpená maxima  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  s vrcholy při  $1088$  (57) a  $1076 \text{ cm}^{-1}$  (61) a slabá maxima  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při  $620 \text{ cm}^{-1}$  (57) a  $610 \text{ cm}^{-1}$  (61) [121], zatímco hexafluorofosforečnanový anion (59, 63) potvrdila intenzivní vibrace  $\nu(\text{PF}_6^-)$  při  $830 \text{ cm}^{-1}$  [135]. V elektronových difuzně-reflexních spektrech jsme našli absorpční maxima kolem  $14000$ ,  $18000$  a  $23000 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 33), která náležela elektronovým d-d přechodům charakteristickým pro nízkospinové pentakoordinované nikelnaté komplexy. Nedá se však přesvědčivě určit, zda elektronové d-d přechody náležely nikelnatým komplexům majícím uspořádání nízkospinové trojboké dipyramidy (symetrie  $D_{3h}$ ) nebo nízkospinové čtvercové pyramidy (symetrie  $C_{4v}$ ) [138]. Nepodařilo se od žádné ze studovaných sloučenin vypěstovat monokrystal pro rentgenovou strukturní analýzu, na základě které by se mohl jednoznačně určit tvar koordinačního polyedru. K dispozici máme pouze literární údaje, kde autoři popsali podobná spektra například u nikelnatých xanthátů s TriphosI ligandem  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COR})(\text{TriphosI})]^+$  [135] nebo u komplexů  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{TriphosI})]\text{PF}_6$  a  $[\text{Ni}(\text{Pe}_2\text{dtc})(\text{TriphosI})]\text{PF}_6$  (Obr. 53) [122], u kterých se rentgenograficky prokázalo deformované trigonálně bipyramidální uspořádání koordinační sféry niklu. Další maxima nalezená při vlnočtech vyšších než  $28000 \text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody v rámci dithiokarbamátové skupiny [29].



**Obr. 53 Molekulová struktura komplexu [Ni(Pe<sub>2</sub>dtc)(TriphosI)]PF<sub>6</sub>.**

{P2<sub>1</sub>/n; a = 11,797(2), b = 21,685(4), c = 19,044(4) Å; β = 94,31(3)°;

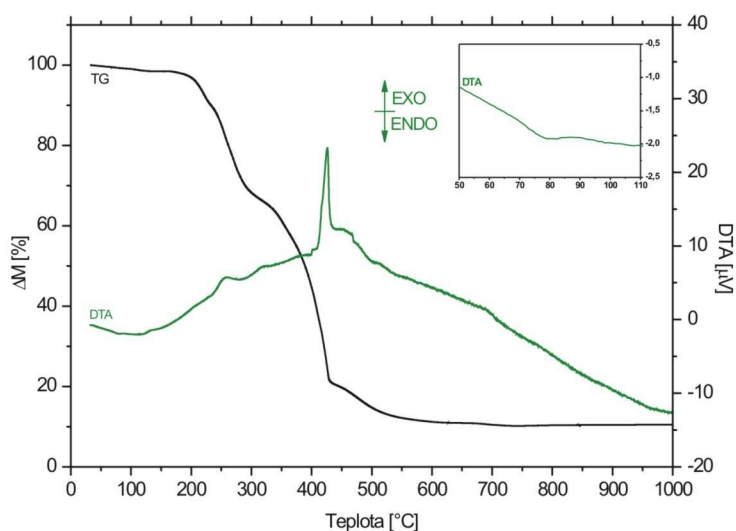
atomy vodíku pro přehlednost odstraněny, Pe = pentyl}

Studiem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spekter jsme dospěli k závěru, že TriphosI i TriphosII ligand se ve studovaných komplexech koordinoval na atom niklu prostřednictvím všech tří fosforových atomů. Důkaz o koordinaci poskytly signály, které ve slabých polích měly vyšší hodnoty chemických posunů narozdíl od signálů ve spektrech nekoordinovaného TriphosI a TriphosII ligandu.

V <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spektru volného TriphosI ligandu jsme zaznamenali dublet při -11,84 ppm náležící dvěma chemicky ekvivalentním fosforovým atomům a méně intenzivní triplet při -15,58 ppm patřící „centrálnímu“ fosforovému atomu uprostřed molekuly v TriphosI ligandu. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spektra komplexů s TriphosI ligandem (56-59) jsme měřili při teplotě 300 K a 320 K. Při obou teplotách jsme zaznamenali signály ve stejné oblasti chemických posunů, jen při teplotě 300 K měly signály charakter multipletu. Tento jev si můžeme pravděpodobně vysvětlit přítomností dvou forem izomerů patrně v důsledku pomalé rotace dithiokarbamátové skupiny kolem C≡N vazby. Při teplotě 320 K byla tato rotace zřejmě intenzivnější a tudíž byla ve spektru rozeznatelná pouze jedna forma izomeru, která se projevila již jasným dubletem kolem 41 ppm a tripletem kolem 109 ppm (Tab. 34) [122].

Volný TriphosII ligand se projevil v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spektru singletem při -25,69 ppm. Ve spektru komplexů (60-63) jsme pozorovali již tři singlety v oblasti chemických posunů při 27, 15 a 0 ppm, patrně jako důsledek koordinace tří chemicky neekvivalentních fosforových atomů. U komplexů (59, 63) byl navíc identifikován septet kolem -143 ppm charakterizující existenci (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) aniontu.

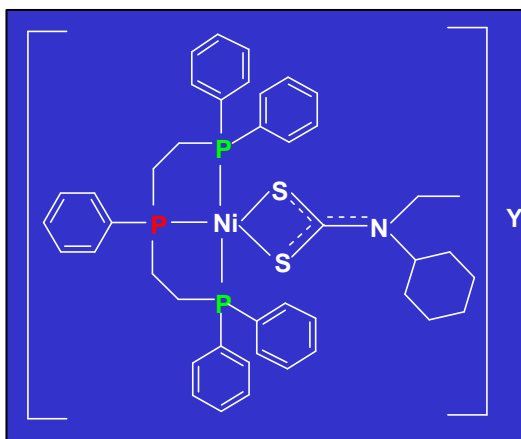
Studium termické stability ukázalo, že nejméně stabilní byly komplexy obecného složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (56, 60). Jejich rozklad začínal dehydratací při teplotě 49 °C (56) a 48 °C (60). Dehydratace byla doprovázena na DTA křivkách malým endoeffektem při 62 °C (56) a 81 °C (60). U komplexu (60) bylo na TG křivce zachyceno plato mezi 124-167 °C (Obr. 54) odpovídající existenci bezvodého komplexu (hmotnostní úbytek souvisel s odštěpením jedné molekuly krystalové vody,  $\Delta M_{\text{prakt./teoret.}} = 1,4/1,9 \%$ ). U komplexu (56) plato zaznamenáno nebylo, poněvadž konec dehydratace se překrýval s rozkladem vnitřní sféry komplexu. Termicky nejstabilnější byly hexafluorofosforečnanové komplexy (59, 63). V případě komplexu (59) jsme zaznamenali endoeffekt s vrcholem při 236 °C, který nebyl na TG křivce doprovázen žádným hmotnostním úbytkem. Endoeffekt způsobil proces tání, který nastal před počátkem termického rozkladu komplexu (240 °C). Teplotu tání jsme ověřili na bodotávku a její hodnota činila 236 °C. V intervalu teplot 121-276 °C jsme na DTA křivkách u všech komplexů zaznamenali exoeffekty, které pravděpodobně souvisely s insercí kyslíku do vazby Ni–P [93]. Mírný nárůst hmotnosti jsme na TG křivkách nezpozorovali, jelikož se překrýval s velkými hmotnostními úbytky způsobenými celkovou destrukcí komplexů (složení konečných produktů jsme z důvodu velkého zastoupení různých prvků nestudovali). Komplexy (57, 61) obsahující anion ( $\text{ClO}_4^-$ ) nebyly z bezpečnostních důvodů termicky studovány.



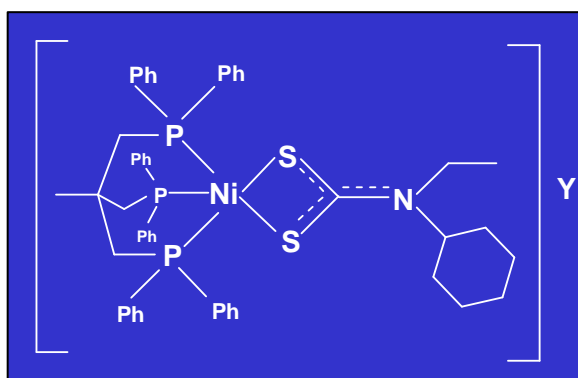
**Obr. 54 TG/DTA křivky komplexu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (60).**



Zatím se nepodařilo připravit monokrystal u žádného z izolovaných komplexů a tudíž ani určit jeho přesnou molekulovou strukturu pomocí monokrystalové rentgenové analýzy. Pouze byla navržena na základě výsledků magnetochemických, vodivostních a spektrálních měření předpokládaná struktura, která je uvedena na Obr. 55, 56. V souladu s literárními údaji [122], které se týkají strukturně podobných dithiokarbamátových komplexů, můžeme předpokládat pentakoordinovaný atom niklu s chromoforem  $\text{NiS}_2\text{P}_3$ , v rámci kterého se P,P,P-ligand váže všemi fosforovými atomy na centrální atom niklu, přičemž koordinační číslo pět doplňuje příslušný dithiokarbamátový ligand.



**Obr. 55** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{Y}$ .



**Obr. 56** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{Y}$ .

**Tab. 32** Výsledky elementární analýzy dithiokarbamatových komplexů o složení [Ni(CEtdtc)(P,P,P)]Y.

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]					Příloha
			Ni	C	H	N	Cl	
56	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]Cl·H <sub>2</sub> O	849,08	6,7/6,9	60,3/60,8	6,4/6,1	2,1/1,7	3,7/4,2	P.4
57	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]ClO <sub>4</sub>	895,06	6,5/6,6	57,1/57,7	5,3/5,5	2,1/1,6	3,7/4,0	P.4
58	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]BPh <sub>4</sub>	1114,84	5,2/5,3	71,8/72,2	6,5/6,2	1,4/1,3	–	P.4
59	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]PF <sub>6</sub>	940,57	6,1/6,2	54,4/54,9	5,1/5,3	1,5/1,5	–	P.4
60	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]Cl·H <sub>2</sub> O	939,20	6,4/6,3	63,9/63,9	6,5/6,1	2,0/1,5	3.1/3.8	P.3
61	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]ClO <sub>4</sub>	985,18	6,0/6,0	60,4/61,0	5,6/5,6	1,6/1,4	3.3/3.6	P.3
62	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]BPh <sub>4</sub>	1114,84	4,8/5,3	71,8/72,2	6,6/6,2	1,6/1,3	–	P.3
63	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]PF <sub>6</sub>	1030,70	5,8/5,7	57,6/58,3	6,1/5,4	1,3/1,4	–	P.3

Tab. 33 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení [Ni(CEtdtc)(P,P,P)]Y.

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_M^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>b</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]
						$\nu(\text{C}\equiv\text{S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$				
56	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]Cl·H <sub>2</sub> O	světle fialová	78	113,0	18,5; 36,0; 39,0	996 <sub>m</sub>	1510 <sub>m</sub>	49	62	208; 241; 466	141 <sup>c</sup>
57	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]ClO <sub>4</sub>	fialová	52	125,8	18,2; 27,9; 35,9; 39,1	995 <sub>m</sub>	1515 <sub>w</sub>	*	*	*	*
58	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]BPh <sub>4</sub>	modrofialová	58	117,6	14,5; 18,0; 33,2	998 <sub>m</sub>	1508 <sub>w</sub>	84	–	121; 188; 500	109 <sup>c</sup>
59	[Ni(CEtdtc)(TriphosI)]PF <sub>6</sub>	tmavě fialová	78	113,3	14,2; 18,1; 32,9	992 <sub>w</sub>	1508 <sub>w</sub>	240	236	276; 328; 532	236
60	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]Cl·H <sub>2</sub> O	hnědá	86	119,2	18,6; 32,1; 35,8	990 <sub>w</sub>	1502 <sub>w</sub>	48	81	260; 324; 426	128 <sup>c</sup>
61	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]ClO <sub>4</sub>	žlutá	62	118,2	21,2; 31,2; 36,0	998 <sub>m</sub>	1520 <sub>w</sub>	*	*	*	*
62	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]BPh <sub>4</sub>	světle hnědá	51	108,4	18,6; 23,1; 32,0	990 <sub>w</sub>	1531 <sub>w</sub>	174	–	226; 370; 474	132
63	[Ni(CEtdtc)(TriphosII)]PF <sub>6</sub>	světle hnědá	48	111,6	18,5; 32,2; 36,1	1000 <sub>w</sub>	1528 <sub>w</sub>	176	–	252; 410; 475	148

<sup>a</sup> měřeno v acetonu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>b</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace: *w* = slabá, *m* = střední; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu,

E<sub>n</sub> = vrchol endoefektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoefektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>c</sup> látka taje za současného rozkladu; \* nestudováno).

**Tab. 34**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})]\text{Y}$   
a P,P,P-ligandů.

	Komplex	$\delta$ [ppm]
56	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	41,41 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz) <sup>b</sup> 109,03 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz)
57	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{ClO}_4$	40,82 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz) <sup>b</sup> 108,47 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz)
58	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{BPh}_4$	41,18 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz) <sup>b</sup> 107,37 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz)
59	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosI})]\text{PF}_6$	-143,77 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712,72$ Hz) <sup>b</sup> 40,76 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz) 108,02 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33,69$ Hz)
–	TriphosI	-15,58 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 28,51$ Hz) <sup>b</sup> -11,84 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 28,51$ Hz)
60	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	27,25 (s), 15,48 (s), 0,14 (s)
61	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{ClO}_4$	27,31 (s), 15,34 (s), 0,01 (s)
62	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{BPh}_4$	26,90 (s), 15,97 (s), -0,07 (s)
63	$[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{TriphosII})]\text{PF}_6$	-143,92 (sept.) 27,67 (s), 15,51 (s), 1,01 (s)
–	TriphosII	-25,69 (s)

<sup>a</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (300 K), <sup>b</sup> měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (320 K); (s) - singlet, (d) - dublet, (t) - triplet, (sept.) - septet.

### 3.6 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s tetradentátním ligandem Cyclamem

Koordinální sloučeniny o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  (64, 68; Tab. 35) jsme připravili smícháním chloroformového ( $5 \text{ cm}^3$ ) roztoku výchozího komplexu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  (1, 2) (1 mmol) s ethanolickým roztokem ( $5 \text{ cm}^3$ ) Cyclamu (1 mmol). Poté jsme reakční směs míchali pět hodin za laboratorní teploty, přefiltrovali a filtrát ponechali volné krystalizaci. Po odpaření veškerého rozpouštědla jsme odparek dekantovali *n*-hexanem, následně produkt odfiltrovali a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou.

Koordinální sloučeniny  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})]\text{Y}$  (65-67, 69-71; Tab. 35) jsme připravili podobným způsobem jako sloučeniny předešlého strukturního typu. Opět jsme smíchali přefiltrované roztoky tří výchozích látek v molárním poměru 1:1:1 (tj.  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  v  $5 \text{ cm}^3$  chloroformu, ligand Cyclam v  $5 \text{ cm}^3$  ethanolu a příslušná sůl  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v  $5 \text{ cm}^3$  ethanolu,  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  v  $5 \text{ cm}^3$  ethanolu nebo  $\text{K}[\text{PF}_6]$  v  $5 \text{ cm}^3$  acetonu). Reagující roztok jsme míchali pět hodin za laboratorní teploty, po uplynutí této doby přefiltrovali a filtrát ponechali volné krystalizaci. Vzniklý odparek jsme dekantovali *n*-hexanem a petroletherem, následně produkt odfiltrovali a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou. Všechny produkty jsme navíc rekrystalovali s karborafinem v chloroformu.

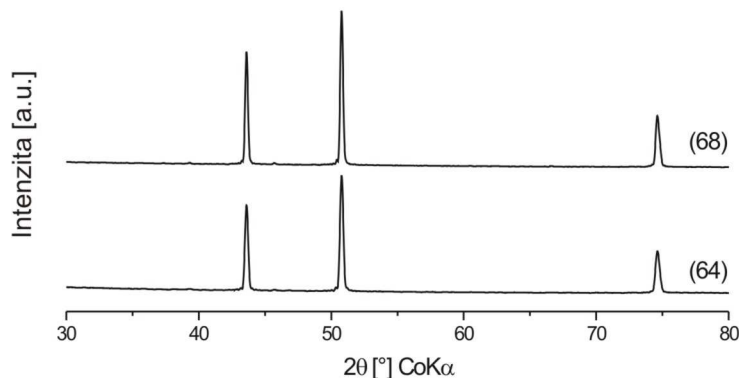
Výsledky elementární analýzy a základního fyzikálně-chemického studia jsou uvedeny v Tab. 35 a Tab. 36. Iontový charakter komplexů (66, 67, 69-71) prokázaly hodnoty molárních vodivostí změřených v roztocích nitromethanu ( $78,2\text{-}82,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ) a v případě komplexu (65) v roztoku *N,N*-dimethylformamidu ( $75,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ). Naopak komplexy (64, 68) se chovaly v roztoku *N,N*-dimethylformamidu jako komplexní neelektrolyty ( $25,9$  a  $19,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ) [115]. Výsledky magnetochemického měření u všech izolovaných látek prokázaly paramagnetické vlastnosti. Z hodnot efektivních magnetických momentů ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}/\mu_{\text{B}} = 2,79\text{-}3,06$ ) vyplynula přítomnost dvou nepárových elektronů  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [102,127] a tedy možné oktaedrické uspořádání jeho koordináční sféry.

Tuto představu potvrdila také elektronová difuzně-reflexní spektra změřená v nujolu. Ve spektrech jsme našli dvě významná absorpční maxima v intervalu  $11200\text{-}11300 \text{ cm}^{-1}$  a  $18000\text{-}18200 \text{ cm}^{-1}$ , která pravděpodobně odpovídala elektronovým d-d přechodům  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  a  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  [134] charakteristickým pro nikelnaté oktaedrické komplexy. Ve spektrech komplexů (64, 66-68 a 71) bylo navíc

identifikováno třetí absorpční maximum v oblasti 23000-26100  $\text{cm}^{-1}$  zřejmě odpovídající elektronovému d-d přechodu  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  [134]. Další maxima nalezená při vlnočtech vyšších než 29700  $\text{cm}^{-1}$  pravděpodobně souvisela s intraligandovými přechody v rámci dithiokarbamátové skupiny [29]. Ve snaze potvrdit oktaedrické uspořádání koordinační sféry niklu(II) jsme rovněž změřili absorpční spektra v roztoku *N,N*-dimethylformamidu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ). V roztokových spektrech jsme zachytili výraznější maximum pouze v intervalu 25400-27200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 120\text{-}588 \text{ dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ), které bychom mohli přiřadit elektronovému d-d přechodu  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  [134]. V IČ spektrech všech studovaných látek jsme našli signály vibrací  $\nu(\text{C-N})$  v intervalu 1480-1520  $\text{cm}^{-1}$  a maxima vibrací  $\nu(\text{C-S})$  při 990-1010  $\text{cm}^{-1}$  charakteristické pro dithiokarbamátový ligand. Kromě těchto signálů jsme objevili u komplexů s chloristanovým aniontem (65, 69) nerozštěpené maximum  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$  s vrcholem při 1089  $\text{cm}^{-1}$  (65) a 1107  $\text{cm}^{-1}$  (69) a intenzivní maximum vibrace  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$  při 624  $\text{cm}^{-1}$  [121], zatímco v IČ spektrech komplexů (67, 71) jsme našli intenzivní maximum vibrace  $\nu(\text{PF}_6^-)$  při 840  $\text{cm}^{-1}$  prokazující existenci hexafluorofosforečnanového aniontu [135]. V IČ spektrech všech studovaných látek jsme dále objevili maximum vibrace  $\nu(\text{N-H})$  v intervalu 3150-3265  $\text{cm}^{-1}$  [128], které souviselo s koordinací ligandu Cyclamu (Obr. 38, s. 58).

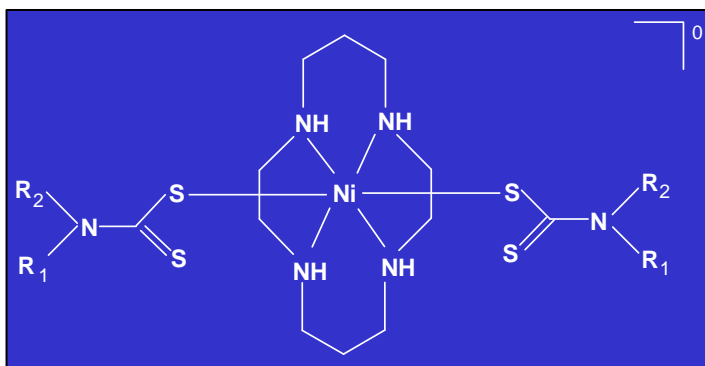
Počátek termického rozkladu začal v rozmezí teplot 59-125  $^\circ\text{C}$ . Od tohoto okamžiku probíhal rozklad spojitě bez vzniku termicky stabilních meziproductů a byl na TG křivkách doprovázen značným hmotnostním úbytkem. Na DTA křivce komplexu (70) byl zaznamenán malý endoeffekt při 58  $^\circ\text{C}$ , který nebyl na TG křivce doprovázen žádným hmotnostním úbytkem. Změřením teploty tání na bodotávku ( $T_t = 59 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jsme dospěli k názoru, že endoeffekt souvisel s procesem tání. V případě komplexu (66) jsme také zachytili malý endoeffekt s vrcholem při 140  $^\circ\text{C}$ , ale v tomto případě již termický rozklad probíhal. Teplota tání změřená na bodotávku činila 139  $^\circ\text{C}$ , proto se můžeme domnívat, že endoeffekt souvisel s procesem tání, který současně doprovázel jeho termický rozklad. Pro změnu výrazné exoeffekty zachycené na DTA křivkách v intervalu teplot 184-505  $^\circ\text{C}$  souvisely s totální destrukcí organických složek ve studovaných komplexech. Chloristanové komplexy jsme z bezpečnostních důvodů termicky nestudovali. U komplexních neelektrolytů (64, 68) jsme prokázali pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy jako konečný produkt termického rozkladu NiO (PDF-4 č. 01-075-0269) (Obr. 57). V případě komplexů s ( $\text{BPh}_4^-$ ) a ( $\text{PF}_6^-$ ) aniontem (66, 67, 70, 71) jsme zjistili

jako konečné produkty směsi s výraznou převahou NiO. Celkové složení těchto produktů se nepodařilo ani za použití rentgenové difrakce jednoznačně prokázat.

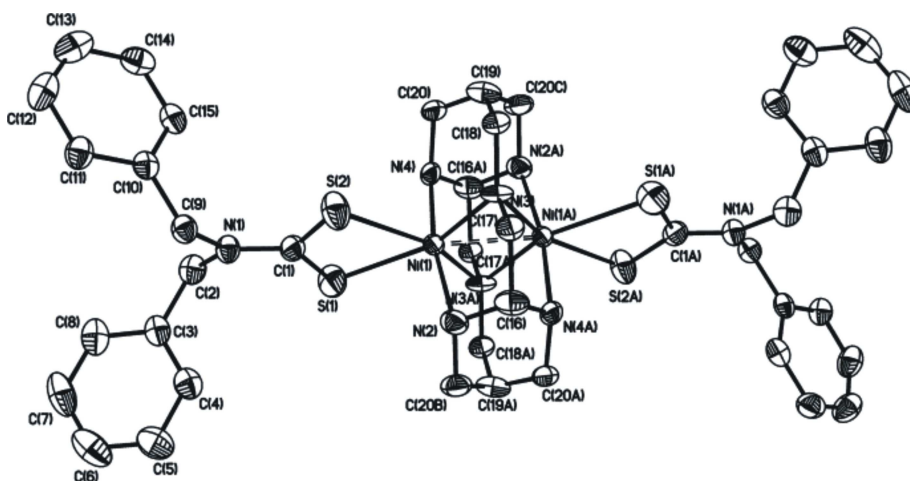


**Obr. 57 Záznamy RTG práškové difrakce konečného produktu termického rozkladu (NiO, PDF-4 č. 01-075-0269) u komplexů (64, 68).**

V rámci reakcí nikelnatých dithiokarbamátů s ligandem Cyclamem jsme připravili oktaedrické komplexy dvou strukturálních typů  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  a  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})]\text{Y}$ , od kterých se přes veškerou snahu nepodařilo získat kvalitní monokrystal vhodný pro rentgenostrukturní analýzu. V případě komplexů  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  (64, 68) bychom mohli v souladu s publikací [102] navrhnout strukturu (Obr. 58), kde je nikl koordinován čtyřmi dusíky Cyclamu a dvěma *dtc* ligandy, které se pravděpodobně váží na centrální atom monodentátně. V publikaci [61] byla však vyřešena struktura podobného komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  (Obr. 59), která prokázala oktaedrickou geometrii dvou centrosymetrických polovin  $\text{Ni}_{1/2}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})_{1/2}$  s částečně deformovaným Cyclamem a bidentátně koordinovaným *dtc* ligandem. Nutno poznamenat, že k vyřešení našeho problému by výrazně přispěla monokrystalová rentgenostrukturní analýza, která by jednoznačně prokázala naše představy o struktuře komplexů typu  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$ .



Obr. 58 Hypotetická struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  s monodentátně koordinujícím se *dtc* ligandem.

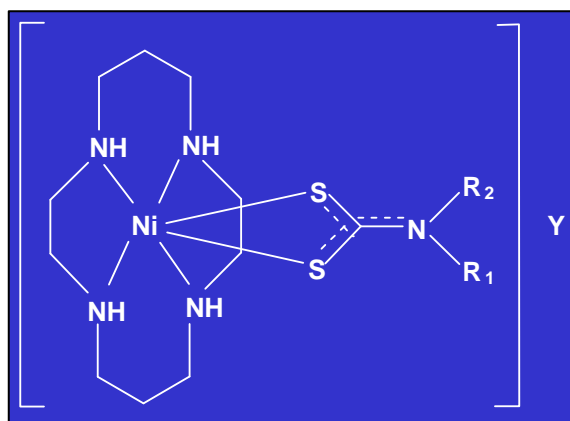


Obr. 59 Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  (převzato z [61]).

{ $P2_1/c$ ;  $a = 9,2729(3)$ ,  $b = 19,7667(5)$ ,  $c = 10,8490(4)$  Å;  $\beta = 97,151(3)$ , atomy vodíku a některé atomy Cyclamu pro přehlednost vynechány, Bz = benzyl}



Komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dte})(\text{Cyclam})]\text{Y}$  (65-67, 69-71) byly paramagnetické a v roztocích se chovaly jako elektrolyty 1:1. Proto můžeme předpokládat, že v tomto případě je nikl koordinován čtyřmi dusíky Cyclamu a dvěma atomy síry *dte* ligandu, přičemž anion ( $\text{Y}^-$ ) je situován mimo koordinační sféru niklu (Obr. 60). Ke stejnému závěru dospěli i autoři publikace [102], kteří rentgenograficky prokázali u komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdte})(\text{Cyclam})]\text{BPh}_4 \cdot \text{CHCl}_3$  nikl v deformovaném oktaedrickém uspořádání koordinační sféry (chromofor  $\text{NiS}_2\text{N}_4$ ; Obr. 39, s. 58). Komplex (65) byl již syntetizován v bakalářské práci [129] jako modelová látka v rámci přípravy koordinačních sloučenin niklu s akcentem na metody jejich fyzikálně-chemického studia.



**Obr. 60** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dte})(\text{Cyclam})]\text{Y}$ .

**Tab. 35** Výsledky elementární analýzy nikelnatých dithiokarbamatových komplexů s Cyclamem.

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]				
			Ni	C	H	N	Cl
64	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	663,75	8,6/8,8	50,3/50,7	9,1/8,5	12,6/12,7	–
65	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]ClO <sub>4</sub>	560,83	10,0/10,5	40,1/40,7	7,4/7,2	12,9/12,5	5,8/6,3
66	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub>	780,61	7,2/7,5	66,7/66,2	8,3/7,8	9,0/9,0	–
67	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]PF <sub>6</sub>	606,35	10,1/9,7	37,9/37,6	7,3/6,7	11,2/11,6	–
68	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	735,81	7,7/8,0	54,9/55,5	7,7/7,7	11,2/11,4	–
69	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]ClO <sub>4</sub>	596,87	9,3/9,8	44,3/44,3	7,5/6,8	11,5/11,7	5,2/5,9
70	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub>	816,66	7,5/7,2	67,1/67,7	7,6/7,4	9,1/8,6	–
71	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]PF <sub>6</sub>	642,38	9,0/9,1	41,0/41,1	7,0/6,3	11,2/10,9	–

Tab. 36 Výsledky fyzikálně-chemického studia nikelnatých dithiokarbamatových komplexů s Cyclamem.

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\mu_{eff}^{cor.}/\mu_B$	$\lambda_M^a$ [S·cm <sup>2</sup> /mol]	UV/VIS <sup>d</sup> [·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>e</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]
							v(C-S)	v(C-N)				
64	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	fialová	34	3,00	25,9 <sup>c</sup>	11,3; 18,1; 24,9; 30,4	995 <sub>s</sub>	1493 <sub>s</sub>	87	–	184; 308; 466	166 <sup>f</sup>
65	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]ClO <sub>4</sub>	růžová	38	2,93	75,0 <sup>c</sup>	11,3; 18,2; 33,7	990 <sub>s</sub>	1480 <sub>vs</sub>	*	*	*	*
66	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub>	fialová	40	2,79	82,4 <sup>b</sup>	11,2; 18,0; 26,1; 30,3	991 <sub>w</sub>	1520 <sub>vw</sub>	80	140	186; 255; 505	139 <sup>f</sup>
67	[Ni(CEtdtc)(Cyclam)]PF <sub>6</sub>	růžová	42	2,89	79,0 <sup>b</sup>	11,4; 18,1; 25,8; 33,0	992 <sub>w</sub>	1482 <sub>s</sub>	84	–	218; 310; 475	215 <sup>f</sup>
68	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (Cyclam)]	fialová	42	3,06	19,3 <sup>c</sup>	11,2; 18,0; 23,0; 31,0	990 <sub>s</sub>	1494 <sub>s</sub>	115	–	240; 277; 449	95
69	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]ClO <sub>4</sub>	růžová	35	2,92	78,2	11,3; 18,0; 30,7	990 <sub>s</sub>	1495 <sub>s</sub>	*	*	*	*
70	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]BPh <sub>4</sub>	růžová	41	2,97	81,3	11,3; 18,1; 29,7; 30,4	1010 <sub>w</sub>	1494 <sub>s</sub>	125	58	242; 262; 452	59
71	[Ni(BzBudtc)(Cyclam)]PF <sub>6</sub>	šedá	32	3,06	78,8	11,2; 18,1; 25,4; 30,3	997 <sub>s</sub>	1495 <sub>s</sub>	59	–	256; 276; 464	89 <sup>f</sup>

(<sup>a</sup> měřeno v nitromethanu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>); <sup>b</sup> měřeno v nitromethanu ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>), <sup>c</sup> měřeno v *N,N*-dimethylformamidu ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), <sup>d</sup> měřeno v nujolu; <sup>e</sup> KBr tablety, intenzita vibrace: vw = velmi slabá, w = slabá, s = silná, vs = velmi silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoeffektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoeffektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>f</sup> látka taje za současného rozkladu; \* nestudováno).

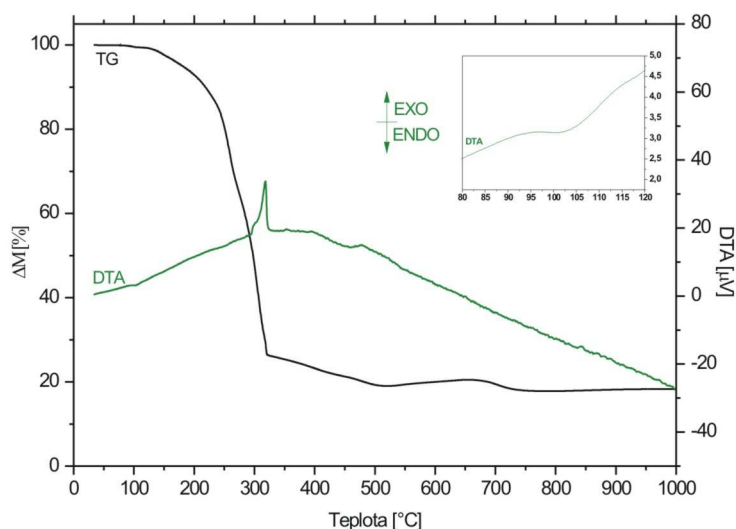
### 3.7 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamatových komplexů s aromatickými S-ligandy

V rámci studia reakčních možností nesymetrických nikelnatých dithiokarbamatů, kterému se věnuje také tato disertační práce, jsme se zaměřili na reakce s vybranými aromatickými monothioly (benzenthiool, 4-methylbenzenthiool nebo 2-naftalenthiool; Obr. 40, s. 60). Reakce jsme prováděli v chloroformovém roztoku ( $10 \text{ cm}^3$ ), ve kterém se za stálého míchání rozpouštěly výchozí látky, tj. komplex  $[\text{NiCl}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$  (3, 11) (1 mmol) a příslušný aromatický monothioly (1 mmol). Přibližně po pěti minutách míchání za standardní laboratorní teploty jsme reakční směs zfiltrovali a přidali po kapkách triethylamin (1 mmol). Roztok okamžitě změnil barvu na zelenou a byl ponechán volně krystalizaci. Po několika dnech se vytvořil pevný odparek, který jsme několikrát dekantovali petroletherem. Zelené produkty jsme odfiltrovali, promyli petroletherem a sušili při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pod infralampou. Komplexy (74, 76) jsme navíc přečistili rekrystalizací v dichlormethanu.

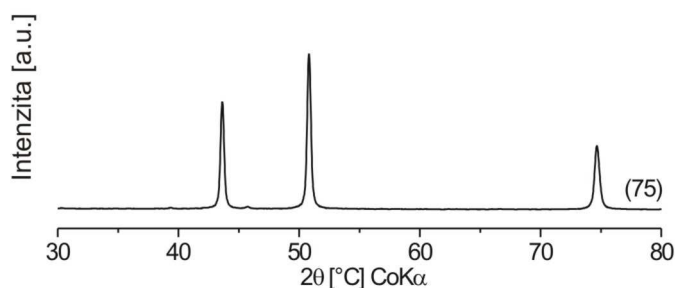
Celkem jsme úspěšně izolovali pět tmavě zelených látek (Tab. 37, 38), u kterých magnetochemické měření prokázalo jejich diamagnetismus a hodnoty molárních vodivostí ( $2,2\text{-}6,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ) jednoznačně potvrdily jejich neiontovou povahu v acetonovém roztoku [115]. S výsledky magnetochemického a vodivostního měření, které předpokládají čtvercové uspořádání chromoforu  $\text{NiS}_4$ , dobře korespondují také hodnoty IČ spekter a elektronových difuzně-reflexních spekter. U všech izolovaných komplexů byly v IČ spektrech nalezeny pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\cdots\text{S})$  v rozsahu  $1005\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\cdots\text{N})$  mezi  $1514\text{-}1525 \text{ cm}^{-1}$  [29,116] a také valenční vibrace  $\nu(\text{C}\text{-S})$  v oblasti  $730\text{-}742 \text{ cm}^{-1}$  související s přítomností aromatického monothioly v koordinační sloučenině [130]. V elektronových difuzně-reflexních spektrech byla objevena absorpční maxima v intervalu  $15000\text{-}16000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $21300\text{-}25100 \text{ cm}^{-1}$  a  $29200\text{-}35400 \text{ cm}^{-1}$ , která mohou v pořadí odpovídat elektronovým d-d přechodům  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ ,  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$  [51,117] a intraligandovým přechodům  $n \rightarrow \pi^*$  a  $\pi \rightarrow \pi^*$  v rámci dithiokarbamatové skupiny [29].

Počátky termického rozkladu byly zaznamenány u těchto komplexů v rozmezí teplot  $86\text{-}122 \text{ }^\circ\text{C}$ . Od této teploty probíhal rozklad spojitě bez vzniku termicky stabilních meziproductů a byl na TG křivkách doprovázen značným hmotnostním úbytkem. Pouze v případě komplexu  $[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{BzBudtc})]_2$  (75) byl na DTA křivce zaznamenán malý

endoefekt při 103 °C (Obr. 61), který pravděpodobně souvisel s procesem tání, což bylo uspokojivě potvrzeno na bodotávku ( $T_f = 101$  °C). Na DTA křivkách všech látek byly také identifikovány exoefekty v teplotním intervalu 219-499 °C, které byly pravděpodobně způsobeny totální destrukcí organických složek ve studovaných komplexech. Termické rozklady byly ukončeny při teplotách cca 750 °C (konečným produktem termického rozkladu byl práškovou rentgenovou difrakční analýzou stanoven NiO, Obr. 62).

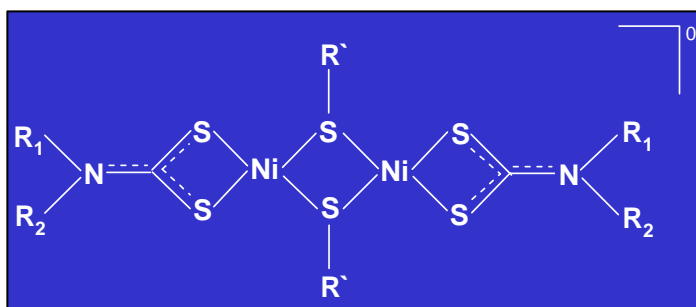


**Obr. 61 TG/DTA křivky komplexu  $[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{BzBudtc})_2$  (75).**



**Obr. 62 Záznam RTG práškové difrakce konečného produktu termického rozkladu (NiO, PDF-4 č. 01-075-0269) u komplexu (75).**

Nepodařilo se nám izolovat u žádného z izolovaných komplexů monokrystal vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu, která by jednoznačně potvrdila všechny experimentální výsledky a také naši představu o struktuře studovaných sloučenin. Nicméně, na základě monokrystalové RTG analýzy podobného komplexu  $[\text{Ni}(\mu\text{-SMe})(\text{HMedtc})]_2$  [106] (Obr. 41, s. 61) předpokládáme, že jsme připravili dvojjaderné nikelnaté koordinační sloučeniny, ve kterých se monothioly koordinují přes atom síry a vytváří můstky mezi dvěma atomy niklu (existence dvou čtvercově uspořádaných chromoforů  $\text{NiS}_4$ , Obr. 63).



**Obr. 63** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$ .

Tab. 37 Výsledky elementární analýzy dithiokarbamátových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$ .

	Komplex	$M_r$	Nalezeno / Vypočteno [%]					Příloha
			Ni	C	H	N	S	
72	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{CEtdtc})]_2$	768,51	14,9/15,3	50,7/50,0	6,5/6,0	3,5/3,7	24,5/25,0	P.6
73	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{CEtdtc})]_2$	840,58	13,7/14,0	4,9/54,3	5,9/5,5	3,0/3,3	23,1/22,9	P.6
74	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{BzBudtc})]_2$	812,52	14,1/14,5	52,8/53,2	5,2/5,2	3,8/3,5	24,2/23,7	P.6
75	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{BzBudtc})]_2$	840,58	14,1/14,0	54,1/54,3	6,0/5,5	3,3/3,3	23,2/22,9	P.6
76	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{BzBudtc})]_2$	912,64	12,4/12,9	57,4/57,9	5,4/5,1	3,4/3,1	21,4/21,1	P.6

Tab. 38 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů o složení  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$ .

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	$\lambda_M^a$ [ $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ]	UV/VIS <sup>b</sup> [ $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]	IČ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>b</sup>		$T_a$ [°C]	$E_n$ [°C]	$E_x$ [°C]	$T_t$ [°C]
						$\nu(\text{C}\equiv\text{S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$				
72	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{CEtdtc})]_2$	zelená	15	4,5	16,0; 21,6; 24,9; 35,4	1001 <sub>w</sub>	1514 <sub>w</sub>	86	–	219; 310	104 <sup>c</sup>
73	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{CEtdtc})]_2$	zelená	16	4,4	15,0; 21,3; 25,1; 29,7	1008 <sub>s</sub>	1522 <sub>m</sub>	103	–	312; 490	84
74	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{BzBudtc})]_2$	zelená	23	6,5	15,8; 22,6; 24,8; 29,4	1005 <sub>m</sub>	1525 <sub>w</sub>	98	–	242; 273; 340	192 <sup>c</sup>
75	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_7\text{H}_7)(\text{BzBudtc})]_2$	zelená	18	2,2	15,7; 22,0; 24,9; 29,2	1005 <sub>m</sub>	1521 <sub>w</sub>	122	103	318; 477	101
76	$[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_7)(\text{BzBudtc})]_2$	zelená	19	3,3	15,2; 22,7; 24,8; 30,0	1010 <sub>m</sub>	1522 <sub>w</sub>	115	–	306; 395; 499	241 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> měřeno v acetonu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ); <sup>b</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace:  $w$  = slabá,  $m$  = střední,  $s$  = silná;  $T_a$  = počátek termického rozkladu,

$E_n$  = vrchol endoefektu,  $E_x$  = vrchol exoefektu;  $T_t$  = teplota tání, <sup>c</sup> látka taje za současného rozkladu).

### 3.8 Syntéza a charakteristika nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s ligandy AsI<sub>3</sub> a SbI<sub>3</sub>

V této kapitole bude věnována pozornost koordinačním sloučeninám, se kterými se příliš často nesečkáváme v chemii nikelnatých dithiokarbamátů. Jedná se o komplexy, které kromě dithiokarbamátového ligandu obsahují také koordinované molekuly jodidu arsenitého nebo jodidu antimonitého. V literatuře byly nalezeny nějaké informace o těchto látkách, nicméně tyto látky nepatřily do kategorie nesymetrických dithiokarbamátů. Cíleně jsme se proto zaměřili na přípravu nových komplexů s těmito As- a Sb- ligandy ve snaze připravit komplexy s méně častým koordinačním číslem 5 nebo 6. Bohužel se nepodařilo získat od těchto komplexů s nesymetrickými dithiokarbamáty monokrystal, který by byl vhodný pro monokrystalový difrakční experiment. Vzhledem k tomu, že se podařila úspěšně vyřešit molekulová struktura u analogických sloučenin se symetrickými dithiokarbamáty [107,131], mohli jsme tyto výsledky porovnat s naší představou o struktuře námi izolovaných koordinačních sloučenin a navrhnout jejich předpokládanou strukturu.

Komplex [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (77) jsme získali z chloroformového roztoku (15 cm<sup>3</sup>) výchozího dithiokarbamátu [Ni(CEtdtc)<sub>2</sub>] (1) (1 mmol) a AsI<sub>3</sub> (2 mmol). Reakční roztok jsme míchali za laboratorní teploty tři hodiny. Po této době jsme roztok zfiltrovali s karborafinem a ponechali volné krystalizaci. Vytvořila se práškovitá látka, kterou jsme odfiltrovali, promyli *n*-hexanem a vysušili při 40 °C pod infralampou.

Komplexy o složení [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] (78) a [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)]·2CHCl<sub>3</sub> (79) jsme obdrželi reakcí [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] (2) (1 mmol) s AsI<sub>3</sub> resp. SbI<sub>3</sub> (1 mmol) rozpuštěných ve směsi rozpouštědel chloroform/sirouhlík (20 cm<sup>3</sup>, 1:1). Reakční směs jsme míchali za laboratorní teploty tři hodiny, následně přefiltrovali s karborafinem a filtrát odpařili do sucha. Odparek jsme rozpustili v 10 cm<sup>3</sup> chloroformu a konečný produkt vysráželi *n*-hexanem. Sraženiny obou látek jsme dále odfiltrovali, promyli *n*-hexanem, petroletherem a vysušili při 40 °C pod infralampou (komplexy stejného složení jsme získali také reakcí výchozích látek v molárním poměru 1:2).

Výsledky elementární analýzy a základního fyzikálně-chemického studia všech látek jsou uvedeny v Tab. 39 a 40. Hodnoty molárních vodivostí změřených v nitromethanových a acetonových roztocích ukázaly, že všechny izolované látky se chovaly jako komplexní neelektrolyty [115]. Koordinaci dithiokarbamátového ligandu s delokalizovaným systémem elektronů u preparovaných látek potvrdila IČ spektra.



U všech byly nalezeny pro dithiokarbamáty charakteristické valenční vibrace  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  v oblasti  $1520\text{-}1524\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  v intervalu  $935\text{-}992\text{ cm}^{-1}$  [29].

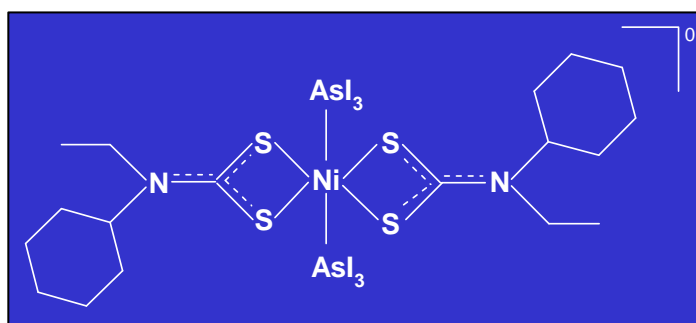
U komplexu  $[\text{Ni}(\text{CETdte})_2(\text{AsI}_3)_2]$  (77) jsme očekávali paramagnetické chování vzhledem k přítomnosti dvou nepárových elektronů. Magnetochemické měření však ukázalo, že hodnota molární magnetické susceptibility je pro tento komplex překvapivě velmi nízká ( $\chi_M = 2,3 \cdot 10^{-4}$  c.g.s.). Vypočtená korekce na diamagnetismus přítomných atomů činila  $-6,27 \cdot 10^{-4}$  c.g.s. [132]. Tato neočekávaně nízká hodnota  $\chi_M$  pro oktaedrický nikelnatý komplex byla již dříve pozorována u podobného komplexu  $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{dte})_2(\text{AsI}_3)_2]$  (tj.  $\chi_M = 3,0 \cdot 10^{-4}$  resp.  $-5,79 \cdot 10^{-4}$  c.g.s.), jehož složení a molekulová struktura byla popsána v publikaci [107]. Jak jsem se již částečně zmínil v literární části disertační práce (kap. 2.7, s. 62), předpokládali autoři v této publikaci u výše uvedeného komplexu silně deformovanou oktaedrickou strukturu (Obr. 42), kde atom niklu vykazoval singletový základní elektronový stav. Slabý paramagnetismus byl rovněž pozorován autory publikace [133], kteří v rámci magnetochemického studia zaznamenali pro komplex  $[\text{Ni}(\text{Diars})_3](\text{ClO}_4)_2$  {Diars = *o*-fenylen-bis(dimethylarsan)} také nízkou hodnotu molární magnetické susceptibility ( $\chi_M = 1,46 \cdot 10^{-4}$  c.g.s.). V elektronovém difuzně-reflexním spektru komplexu (77) byla zachycena absorpční maxima v intervalu  $15600\text{-}25100\text{ cm}^{-1}$ , která zřejmě odpovídala elektronovým d-d přechodům  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  a  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  [134] charakteristickým pro oktaedrickou symetrii. Absorpční maximum nacházející se při vlnovce  $30600\text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně souviselo s intraligandovým přechodem  $\pi \rightarrow \pi^*$  v rámci dithiokarbamátové skupiny [29].

Komplexy (78, 79) byly diamagnetické, což je v souladu s doposud známými literárními údaji o nízkospinových pentakoordinovaných nikelnatých komplexech ( $S = 0$ ) [135,136]. Také výsledky měření elektronových difuzně-reflexních spekter prokázaly předpokládanou hodnotu koordinačního čísla pět. Nalezená absorpční maxima odpovídala spíše tetragonálně pyramidálnímu uspořádání koordinační sféry niklu (symetrie  $C_{4v}$ ). Maxima nalezená v oblasti  $17000\text{-}18800\text{ cm}^{-1}$  (78, 79) a při  $25000\text{ cm}^{-1}$  (78) mohla být způsobena elektronovými d-d přechody v pořadí  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_2$  ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) a  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}_1$  ( $d_{xy}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) [137,138]. Absorpční maximum, které souviselo s přechodem  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_1$  ( $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) nebylo ve spektrech nalezeno. Podobné spektrum jsme našli u nikelnaté koordinační sloučeniny  $[\text{Ni}(\text{trans}[14]\text{diene})(\text{SCN})]\text{ClO}_4$  (*trans*[14]diene = 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dien) [137]. Absorpční maxima kolem

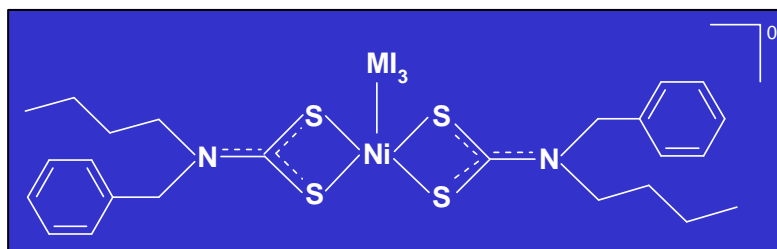
30000  $\text{cm}^{-1}$  zřejmě souvisela s intraligandovým přechodem  $\pi \rightarrow \pi^*$  v rámci *dtc* skupiny [29].

Termický rozklad začal u všech tří preparovaných látek (77-79, Tab.40) v teplotním intervalu 60-70 °C a probíhal nepřetržitě bez tvorby termicky stabilních meziproduktů až do teploty 440 °C (77), 400 °C (78) a 500 °C (79). Malý endoeffekt zaznamenaný na DTA křivce při 108 °C u komplexu (79) patrně souvisel se ztrátou dvou molekul chloroformu. Nepodařila se však prokázat v případě této látky existence nesolvatovaného komplexu, z důvodu chybějícího plata na TG křivce, neboť se desolvatace překrývala zřejmě s rozkladem organické složky komplexu. Endoeffekt v případě komplexu (78) s vrcholem při 110 °C odpovídal tání sloučeniny za jeho současného rozkladu. Tání komplexu bylo ověřeno na bodotávku, na kterém byla změřena teplota tání při 108 °C. Výrazné exoeffekty zachycené v intervalu teplot 238-264 °C souvisely s termickým rozkladem dithiokarbamátového ligandu (konečný produkt termického rozkladu nebyl blíže charakterizován).

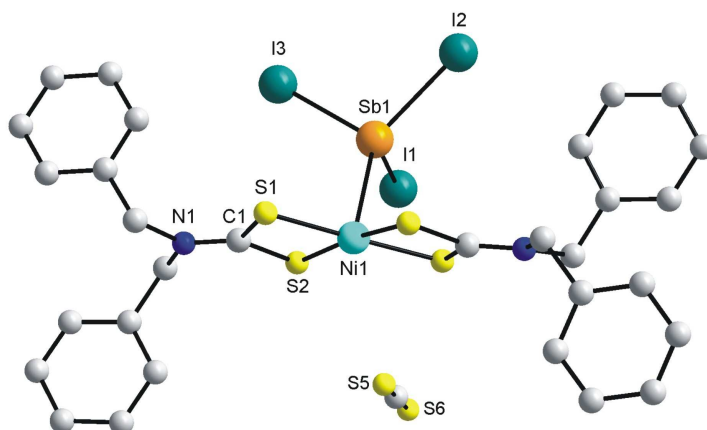
Na základě výše uvedených výsledků fyzikálně-chemického studia jsme si dovolili u tohoto typu dithiokarbamátových sloučenin s ligandy  $\text{AsI}_3$  resp.  $\text{SbI}_3$  navrhnout předpokládané struktury (Obr. 64, 65), které jsou v souladu s molekulovými strukturami analogických látek (Obr. 42, s. 62; Obr. 66), které byly vyřešeny pomocí monokrystalové rentgenové difrakční analýzy [107,131].



**Obr. 64** Předpokládaná struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$  (77).



**Obr. 65** Předpokládaná struktura komplexů  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2(\text{MI}_3)]$ .  
(M = As, Sb)



**Obr. 66** Molekulová struktura komplexu  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2(\text{SbI}_3)] \cdot \text{CS}_2$ .

{ $P2_1/n$ ;  $a = 9,7112(4)$ ,  $b = 19,2818(9)$ ,  $c = 20,2253(9)$  Å,  $\beta = 91,150(4)^\circ$ ;  
atomy vodíku pro přehlednost odstraněny, Bz = benzyl}

Tab. 39 Výsledky elementární analýzy nikelnatých dithiokarbamátových komplexů s ligandy AsI<sub>3</sub> a SbI<sub>3</sub>.

	Komplex	M <sub>r</sub>	Nalezeno / Vypočteno [%]				Příloha
			Ni	C	H	N	
77	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> (AsI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1374,69	4,8/4,3	15,9/15,7	2,8/2,4	2,5/2,0	P.8
78	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (AsI <sub>3</sub> )]	991,12	5,7/5,9	29,2/29,1	3,0/3,3	2,7/2,8	P.8
79	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (SbI <sub>3</sub> )]·2CHCl <sub>3</sub>	1276,71	4,4/4,6	24,4/24,5	2,7/2,7	2,3/2,2	P.8

Tab. 40 Výsledky fyzikálně-chemického studia dithiokarbamátových komplexů s ligandy AsI<sub>3</sub> a SbI<sub>3</sub>.

	Komplex	Barva	Výtěžek [%]	λ <sub>M</sub> <sup>a</sup> [S·cm <sup>2</sup> /mol]		UV/VIS <sup>c</sup> [ $\cdot 10^3$ cm <sup>-1</sup> ]	IČ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>		T <sub>a</sub> [°C]	E <sub>n</sub> [°C]	E <sub>x</sub> [°C]	T <sub>t</sub> [°C]
				A	B		ν(C=S)	ν(C=N)				
77	[Ni(CEtdtc) <sub>2</sub> (AsI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	tmavě hnědá	31	12,7	85,3	15,6; 19,4; 25,1; 30,6	935 <sub>m</sub>	1520 <sub>m</sub>	65	–	246	190 <sup>d</sup>
78	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (AsI <sub>3</sub> )]	černá	46	6,5 <sup>b</sup>	51,3	17,0; 25,0; 30,8	992 <sub>m</sub>	1522 <sub>w</sub>	70	110	238	108 <sup>d</sup>
79	[Ni(BzBudtc) <sub>2</sub> (SbI <sub>3</sub> )]·2CHCl <sub>3</sub>	černá	45	12,1 <sup>b</sup>	58,0	18,8; 30,6	992 <sub>s</sub>	1524 <sub>s</sub>	60	108	264	136 <sup>d</sup>

(A měřeno v nitromethanu (<sup>a</sup> c = 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> nebo <sup>b</sup> c = 5·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>), B měřeno v acetonu (<sup>a</sup> c = 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>); <sup>c</sup> měřeno v nujolu, intenzita vibrace: w = slabá, m = střední, s = silná; T<sub>a</sub> = počátek termického rozkladu, E<sub>n</sub> = vrchol endoefektu, E<sub>x</sub> = vrchol exoefektu; T<sub>t</sub> = teplota tání, <sup>d</sup> látka taje za současného rozkladu).

### 3.9 Studium katalytického vlivu několika preparovaných komplexů na oxidaci grafitu

V disertační práci jsme se také věnovali studiu katalytického vlivu několika preparovaných komplexů na oxidaci grafitu. Je známo, že oxidace a oxidační pyrolýza uhlíkatých látek (např. uhlí) v přítomnosti anorganických sloučenin je průmyslově často využívaný proces. Z tohoto důvodu má výzkum vlivu katalyzátorů na oxidaci uhlí velký význam, neboť základem chemického zpracování a energetického využití uhlí je jeho úplná nebo částečná oxidace, která může probíhat efektivněji právě v přítomnosti katalyzátorů [139].

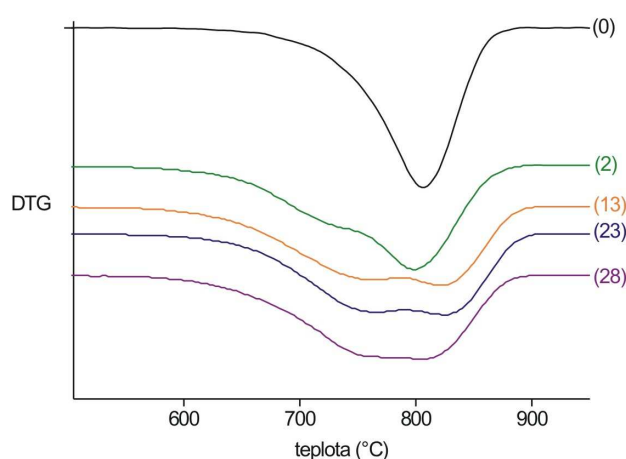
Na oxidaci koksu a jeho interakci se sloučeninami kovů je založena větší část hutnického průmyslu. Pochopení mechanismu této interakce mezi uhlíkatým a anorganickým materiálem má význam nejen při vlastní výrobě kovů, ale i při zpracování hutnických odpadů. Rovněž saze a jiné formy uhlíku vznikající pyrolýzou kapalných nebo plynných organických sloučenin mají rozsáhlé průmyslové použití. Jejich odolnost vůči oxidaci je obvykle jedna z jejich významných charakteristik. Naopak v některých případech jsou saze nežádoucím faktorem a je nutné jejich odstranění (např. při regeneraci katalyzátorů). Oxidace s použitím katalyzátorů je z tohoto pohledu rozšířenou metodou [140].

Ukázalo se, že výborným technickým a současně ideálním uhlíkatým materiálem je grafit, u kterého studium oxidace v přítomnosti anorganických látek poskytuje relativně dobře reprodukovatelné výsledky a často umožňuje činit závěry aplikovatelné i na jiné uhlíkaté materiály [141]. Studium oxidace grafitu v přítomnosti dithiokarbamatových komplexů niklu jsme se zabývali také na našem pracovišti [61,88,142,143]. U všech sledovaných komplexů byly v této souvislosti prokázány katalytické účinky.

K experimentům byly použity grafit (0), aceton a vybrané komplexy  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$  (2),  $[\text{NiI}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$  (13),  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (23),  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{PF}_6$  (28). Vzorky pro termickou analýzu byly připraveny smícháním 0,6 g grafitu (velikost částic  $< 0,1$  mm, popel  $< 0,2\%$ , ztráta sušením  $< 0,2\%$ ) a  $2 \text{ cm}^3$  acetonového roztoku komplexní sloučeniny ( $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) nebo vytvořením suspenze ze stejného množství grafitu a čistého acetonu (0). Vzorky byly homogenizovány mícháním a sušeny dvacet čtyři hodin na vzduchu při laboratorní teplotě.

Z DTG křivek oxidace vzorků vyplynulo, že přítomnost již velmi malého množství testovaných komplexů poměrně výrazně ovlivňuje průběh oxidace grafitu (Obr. 67,

Tab. 41). Ve všech případech bylo pozorováno snížení teploty počátku oxidace o 50-70 °C, které však nebylo doprovázeno současným snížením teploty ukončení reakce. Celý oxidační proces tedy v přítomnosti komplexů probíhal v širším teplotním intervalu (při konstantní rychlosti ohřevu). Z tvarů získaných DTG křivek a z určených kinetických parametrů vyplynulo, že v přítomnosti testovaných komplexů probíhala oxidace grafitu minimálně dvoustupňovým procesem. První stupeň probíhal při nižší teplotě než oxidace samotného grafitu, kdežto druhý stupeň odpovídal svou polohou na teplotní ose přibližně právě jeho oxidaci. Kinetické parametry byly vypočteny metodou přímé nelineární regrese [144]. Vypočtené hodnoty aktivačních energií ( $E$ ) a frekvenčních faktorů ( $A$ ) ukázaly, že oba pozorované stupně oxidace grafitu v přítomnosti sledovaných komplexů niklu se jednoznačně liší svou kinetikou. Pro první stupeň byly typické hodnoty aktivační energie pod 200 kJ/mol a frekvenčního faktoru řádově  $10^6 \text{ s}^{-1}$ . Tyto hodnoty se výrazně odlišovaly od hodnot určených pro oxidaci čistého grafitu. Těm spíše odpovídaly kinetické parametry druhého oxidačního stupně v přítomnosti komplexů. Tyto závěry platí bez ohledu na použitý komplex a je tedy pravděpodobné, že vliv všech čtyř použitých sloučenin lze vysvětlit existencí společné katalyticky účinné látky, na kterou se komplexy při zahřívání přeměňují. Rozdíly v účinku komplexů pak mohou být dány různou kinetikou rozkladu příslušného komplexu a různým “fyzikálním” stavem vznikající účinné látky. V přítomnosti komplexů bylo zjištěno výraznější zvýšení reakčního řádu vzhledem k samotnému grafitu. To může svědčit o vlivu komplexu na mechanismus probíhající oxidace. S podobnými výsledky jsme se také setkali například v publikaci [88].



**Obr. 67 DTG křivky oxidace čistého grafitu (0) a jeho směsi s komplexem [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] (2), [NiI(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] (13), [Ni(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (23) a [Ni(BzBudtc)(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (28).**

**Tab. 41 Charakteristické teploty a kinetické parametry oxidace grafitu (0) a jeho směsi s testovanými komplexy.**

Vzorek	T [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	Krok	<i>n</i>	A [s <sup>-1</sup> ]	E [kJ mol <sup>-1</sup> ]	w [%]
<b>0</b>	751-838	803		0,9	1,40·10 <sup>10</sup>	254	
<b>2</b>	703-841	796	I	1,0	4,36·10 <sup>6</sup>	171	25,84
			II	1,0	1,63·10 <sup>9</sup>	238	74,16
<b>13</b>	677-861	819	I	0,9	2,23·10 <sup>6</sup>	166	38,44
			II	0,9	1,24·10 <sup>8</sup>	216	61,56
<b>23</b>	686-863	822	I	1,5	6,00·10 <sup>6</sup>	198	60,85
			II	0,6	3,31·10 <sup>8</sup>	219	39,15
<b>28</b>	684-849	803	I	1,3	2,05·10 <sup>6</sup>	180	55,39
			II	1,0	1,67·10 <sup>10</sup>	262	44,61

T = teplotní interval oxidace, T<sub>m</sub> = teplota maxima oxidace, *n* = řád reakce, A = frekvenční faktor, E = aktivační energie, w = hmotnostní podíl oxidovaného vzorku)

## 4 Shrnutí

V disertační práci jsem se zaměřil na sloučeniny niklu s nesymetrickými dithiokarbamáty. Vzhledem k tomu, že se jednalo o velmi rozsáhlé téma, pokusil jsem se v literární části zpracovat přehled o dosud známých sloučeninách tohoto typu s ohledem na reakce s vybranými ligandy, kterým se blíže věnuje experimentální část této práce. V experimentální části jsem studoval reakční možnosti dvou dithiokarbamátových koordinačních sloučenin, jako byl bis(*N*-cyklohexyl-*N*-ethyl-dithiokarbamát)nikelnatý a bis(*N*-benzyl-*N*-butyl-dithiokarbamát)nikelnatý komplex, s ligandy obsahujícími síru, arsen, antimon, dusík, popřípadě jeden či více donorových atomů fosforu.

Koordinační sloučeniny jsme charakterizovali prostřednictvím standardních metod studia látek, jako byla elementární analýza, volumetrické stanovení niklu a halogenů, magnetochemické a vodivostní měření, UV-VIS, IČ a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopie, termická analýza. U tří sloučenin jsme vyřešili molekulovou strukturu pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy a u několika produktů termického rozkladu studovaných komplexů stanovili chemické složení práškovou rentgenovou difrakční analýzou. U vybraných komplexů jsme také studovali vliv jejich přítomnosti na oxidaci grafitu.

I. První skupinu izolovaných látek tvořily základní nikelnaté dithiokarbamáty o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$  a  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$ , u kterých jsme se snažili cíleně měnit homogenní koordinační sféru niklu za jiné ligandy a tím připravovat komplexy různého složení a vlastností. Oba komplexy jsme získali reakcí ethanolického roztoku sirouhlíku s příslušným sekundárním aminem a vodným roztokem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v molárním poměru 2:2:1 [P.9].

II. Druhou početnější skupinu tvořily dithiokarbamátové komplexy s fosfanovými ligandy. Nejprve jsme se věnovali reakcím s monodentátními  $\text{PR}'_3$  ligandy ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ), jejichž výsledkem byly sloučeniny obecného složení  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$  a  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{R}_1$  = cyklohexyl, benzyl;  $\text{R}_2$  = ethyl, butyl;  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ;  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ). Z výsledků fyzikálně-chemického studia vyplynulo, že se jedná o jednojaderné planární komplexy, ve kterých je centrální atom v oxidačním stavu II s chromoforem  $\text{NiS}_2\text{PX}$ , resp.  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  [P.1, P.5, P.7, P.9]. Naše představy o struktuře potvrdila monokrystalová rentgenová strukturní analýza komplexů  $[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{PBu}_3)_2]\text{BPh}_4$  a  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ .



Reakcemi základních nikelnatých dithiokarbamátů  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$   $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$  s bidentátními P,P-ligandy (Dppe, Dppb, Dpph, Dppf) jsme obdrželi diamagnetické sloučeniny s dvojím uspořádáním koordinační sféry. V prvním případě to byly jednojaderné komplexy obecného vzorce  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P},\text{P})]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), ve kterých má vazba aniontu ( $\text{Y}^-$ ) iontový charakter a ve druhém případě to byly dvojjaderné komplexy obecného složení  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P},\text{P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), kde je anion ( $\text{X}^-$ ) přímo koordinován na atom niklu [P.2]. U sloučenin obou strukturálních typů lze tak usuzovat na čtvercové uspořádání chromoforů  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  resp.  $\text{NiS}_2\text{PX}$ . Bohužel se nám nepodařilo připravit od některé z těchto látek vhodný monokrystal a tak jednoznačně potvrdit prostorové uspořádání donorových atomů v koordinační sféře centrálního atomu niklu. Naše představa o stereochemii látek vzešla z výsledků základní fyz-chem. charakteristiky a také ze znalosti molekulových struktur, zcela analogických sloučenin s jiným typem dithiokarbamátového ligandu, studovaných na našem pracovišti [94,126].

Jako velmi zajímavé se ukázaly reakce s tridentátními fosfanovými ligandy (TriphosI, TriphosII). Reakcemi, které probíhaly mnohdy i desítky hodin, se podařilo získat diamagnetické nikelnaté komplexy o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P},\text{P},\text{P})]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ). Stereochemie těchto látek byla určena především na základě magnetochemických, vodivostních a spektrálních měření, která nám dovolila předpokládat pentakoordinovaný atom niklu s chromoforem  $\text{NiS}_2\text{P}_3$ . Proto se můžeme domnívat, že se P,P,P-ligand váže všemi fosforovými atomy na centrální atom niklu, přičemž koordinační číslo pět doplňuje příslušný dithiokarbamátový ligand [P.3,P.4].

III. Rovněž jsme se věnovali studiu nikelnatých dithiokarbamátových sloučenin s tetradentátním dusíkatým ligandem Cyclamem. Podařilo se izolovat paramagnetické komplexy  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$  a  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ), u kterých magnetochemické měření prokázalo existenci dvou nepárových elektronů a spolu se spektrálními metodami navrhlo oktaedrické uspořádání koordinační sféry niklu (chromofor  $\text{NiS}_2\text{N}_4$ ).

IV. V další fázi příprav dithiokarbamátových komplexů jsme se zaměřili na reakce  $[\text{NiCl}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$  s aromatickými monothioly (benzenthiool, 4-methylbenzenthiool, 2-naftalenthiol) v prostředí chloroformu za přítomnosti triethylaminu. Izolovali jsme diamagnetické sloučeniny o složení  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}^*)(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})]_2$ , které se chovaly v acetonovém roztoku jako komplexní neelektrolyty. Můžeme se proto domnívat, že jsme preparovali

dvojjaderné sloučeniny, ve kterých se monothiol koordinuje přes atom síry na oba atomy niklu jako můstkující ligand [P.6].

V. Poněkud netradiční koordinační číslo pět a šest se nám také podařilo prokázat u nikelnatých komplexů s dithiokarbamáty, v jejichž koordinační sféře se vyskytuje  $\text{AsI}_3$  nebo  $\text{SbI}_3$ . Tyto látky, u kterých předpokládáme složení odpovídající vzorcům  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$  resp.  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2(\text{MI}_3)]$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ), byly připraveny reakcemi výchozího nikelnatého dithokarbamátu s příslušným jodidem [P.8]. Výsledky fyz.-chem. studia izolovaných sloučenin byly v dobré shodě s výsledky studia identických látek se symetrickými dithiokarbamáty, které se podařilo získat v krystalické podobě a vyřešit jejich molekulovou strukturu pomocí monokrystalové rentgenostrukturní analýzy [107,131].

V rámci výzkumu reakčních možností nesymetrických dithiokarbamatů, kterému se věnuje tato disertační práce, jsme připravili sedmdesát osm v literatuře nepopsaných koordinačních sloučenin, z nichž valnou většinu jsme již odpublikovali v chemických periodikách (viz. Kap. 8). Podařilo se připravit komplexy mající atom niklu v oxidačním stavu II v různém koordinačním čísle (4, 5, 6) s rozmanitým složením koordinační sféry (chromofory  $\text{NiS}_4$ ,  $\text{NiS}_2\text{PX}$ ,  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ ,  $\text{NiS}_2\text{P}_3$ ,  $\text{NiS}_4\text{As}$ ,  $\text{NiS}_4\text{Sb}$ ,  $\text{NiS}_4\text{As}_2$ ,  $\text{NiS}_2\text{N}_4$ ). Bohužel se nepodařilo u vybraných látek od všech strukturních typů vypěstovat monokrystal vhodný pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu, na základě které by se podařilo jednoznačně potvrdit naše experimentální výsledky. U vybraných komplexů byly rovněž úspěšně zkoumány katalytické účinky na oxidaci grafitu. Oxidace nastala v přítomnosti našich látek přibližně o 50-70 °C dříve, než v případě oxidace čistého grafitu [P.9]. Ukázalo se, že v přítomnosti testovaných komplexů probíhala oxidace grafitu dvoustupňovým procesem. První stupeň probíhal při nižší teplotě než oxidace čistého grafitu, kdežto druhý stupeň odpovídal právě jeho oxidaci. Nejvíce grafitu se oxidovalo v průběhu druhého stupně s vyššími hodnotami  $E$  a  $A$ .

## 5 Seznam literatury

- [1] Delepine M.: *Compt. Rend.*, 144, 1125 (1907).
- [2] Delepine M.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 643 (1908).
- [3] Whitby G. S., Matheson G. L.: *Trans. Roy. Soc. Can. (Sec. III)*, 18, 111 (1924).
- [4] Cavell H. J., Sugden S.: *J. Chem. Soc.*, 621 (1935).
- [5] Jörgensen C. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1571 (1962).
- [6] Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.: *Suom. Kemistilehti*, 29B, 75 (1956).
- [7] Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.: *Nature*, 177, 1042 (1956).
- [8] Malatesta L.: *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 541 (1940).
- [9] Malatesta L., Mella A. A.: *Gazz. Chim. Ital.*, 67, 738 (1937).
- [10] Cambi L., Corisselli S.: *Gazz. Chim. Ital.*, 66, 779 (1936).
- [11] Peyronell G.: *Z. Kristallogr.*, 103, 139 (1940).
- [12] Vaciago A., Cabrini A., Mariani C.: *Ric. Sci. Suppl.*, 30, 2519 (1960).
- [13] Shugam E. A., Levina V. M.: *Kristallografiya*, 5, 257 (1960).  
- citace [1-13] převzaty z [14].
- [14] Coucouvanis D.: *Prog. Inorg. Chem.*, 11, 233 (1970).
- [15] Viola-Rhenals M., Rieber M. S., Rieber M.: *Biochem. Pharmacol.*, 71, 722 (2006).
- [16] Milacic V, Chen D., Ronconi L., Landis-Piwowar K. R., Fregona D., Dou Q. P.: *Cancer. Res.*, 66, 10478, (2006).
- [17] Viola-Rhenals M., Rieber M. S., Rieber M.: *Biochem. Pharmacol.*, 74, 841 (2007).
- [18] Cvek B., Milacic V., Taraba J., Duo Q. P.: *J. Med. Chem.*, 51, 6256 (2008).  
- citace [16,17] převzaty z [18].
- [19] Si X., McManus B. M., Zhang J. et al.: *Journal of Virology*, 79, 8014 (2005).
- [20] Takamune N., Misumi S., Shoji S.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 272, 351 (2000).
- [21] Rathore H. S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S. C.: *J. Therm. Anal. Cal.*, 94, 75 (2008).
- [22] Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Thang S. H.: *Macromolecules*, 32, 6977 (1999).
- [23] Cowen J. E., Hepp A. F., Duffy N. V., Baird M. J., Gaier J. R., Kulis M. J., Duraj S. A., Williams J. N.: Central Regional Meeting of the American Chemical Society (Cleveland, USA), s. 225, 20.-23.5. (2009).

- [24] Ondrušová D., Jóna E., Šimon P.: *J. Therm. Anal. Cal.*, 67, 147 (2002).
- [25] Cordova R., Gomez H., Brovelli F., Grez P., Riveros G., Schrebler R., Real S. G., Vilche J. R.: *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 42, 175 (1997).
- [26] Aljinovic L. J., Gudic S., Smith M.: *J. Appl. Electrochem.*, 30, 973 (2000).
- [27] Marty J. L., Leca B., Noguer T.: *Analisis*, 26, M144 (1998).
- [28] Lieder M., Schlapfer C. W.: *J. Appl. Electrochem.*, 31, 1321 (2001).  
- citace [25-27] převzaty z [28].
- [29] Tshipis C. A., Kessissoglou D. P., Katsoulos G. A.: *Chim. Chron., New Series*, 14, 195 (1985).
- [30] Coucouvanis D., Fackler J. P. Jr.: *Inorg. Chem.*, 6, 2047 (1967).
- [31] Malatesta L.: *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 729 (1940).
- [32] Compin L. M.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 27, 464 (1920).  
- citace [30-32] převzaty z [14].
- [33] Cambi L., Szegö L.: *Chem. Ber.*, 64, 2594 (1931).
- [34] Monsanto CH.Co., D'Amico J. J.: *Chem. Abstr.*, 57, 16412 (1962).
- [35] Sjöberg B., Backstrom R.: *Acta Chem. Scand.*, 16, 786 (1962).
- [36] Prodinger W.: *Mikrochim. Acta*, 180 (1962).
- [37] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Lieferung 2, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, s. 987 (1969).  
- citace [33-36] převzaty z [37].
- [38] Kosareva L. A., Larionov S. V., Cheremisina I. M.: *Ser. Khim. Nauk*, 3, 34 (1974).  
- citace [38] převzata z *Chem. Abstr.*, 81, 44777k (1974.)
- [39] Pastorek R., Březina F., Pokludová J.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 91, 17 (1988).
- [40] Salam M. A., Begum A. J.: *Chittagong Univ. Stud. Part. II*, 14, 9 (1990).  
- citace [40] převzata z *Chem. Abstr.*, 117, 61440z (1992).
- [41] Salam M. A., Alauddin M., Begum A. J.: *Nucl. Sci. Appl. (Dhaka)*, 3, 77 (1991).  
- citace [41] převzata z *Chem. Abstr.*, 118, 115325g (1993).
- [42] Kim In Sik, Kim Chan Woo, Kim Chang Su: *J. Korean Chem. Soc.*, 37, 206 (1993).  
- citace [42] převzata z *Chem. Abstr.*, 118, 265405x (1993).
- [43] Pastorek R., Kameníček J., Krystýnková P., Šindelář Z.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 39, 63 (2000).
- [44] Thirumaran S., Ramalingam K.: *Transition Met. Chem.*, 25, 60 (2000).
- [45] Raston C. L., White A. H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1790 (1974).
- [46] Musil A., Irgolic K.: *Z. Anal. Chem.*, 208, 352 (1965).

- [47] Castillo M., Criado J. J., Macías B., Vaquero M. V.: *Inorg. Chim. Acta*, 124, 127 (1986).
- [48] Macías B., Villa M. V., Martín-Simón M., Rodríguez L. J.: *Transition Met. Chem.*, 24, 533 (1999).
- [49] Macías B., Villa M. V., Rodríguez-Gallego M. R.: *Transition Met. Chem.*, 20, 347, (1995).
- [50] Castillo M., Criado J. J., Macías B., Vaquero M. V.: *Transition Met. Chem.*, 11, 476 (1986).
- [51] Tsipis C. A., Kessissoglou D. P., Manoussakis G. E.: *Inorg. Chim. Acta*, 65, L137 (1982).
- [52] Hadjikostas C. C., Katsoulos G. A., Sigalas M. P., Tsipis C. A.: *Can. J. Chem.*, 67, 902 (1989).
- [53] Whitby G. S., Matheson G. L.: *Trans. Roy. Soc. Can.*, 18, 111 (1924).  
- citace [53] převzata z [14].
- [54] Sangari H. S., Sodhi G. S., Kaur J.: *Indian J. Chem.*, 32, 730 (1993).
- [55] Pohloudek-Fabiny R., Neuffen W., Koenig K., Schmidt G.: *Arzneim.-Forsch.*, 13, 549 (1963).
- [56] Singh H., Srivastava V. K., Shukla S. N., Upadhyaya M. K.: *Indian J. Chem.*, 31, 472 (1992).
- [57] Beinrohr E., Garaj J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 45, 1785 (1980).
- [58] Newman P. W. G., White A. H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2239 (1972).
- [59] Hadjikostas C. C., Katsoulos G. A., Sigalas M. P., Tsipis C. A.: *Inorg. Chim. Acta*, 163, 173 (1989).
- [60] Pandeya K. B., Waraich T. S., Gaur R. C., Singh R. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 3159 (1981).
- [61] Trávníček Z., Pastorek R., Slovák V.: *Polyhedron*, 27, 411 (2008).
- [62] Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Duffy N.V.: *Polyhedron*, 18, 2879 (1999).
- [63] O'Brien P., Park J. H., Waters J.: *Thin Solid Films*, 431, 502 (2003).
- [64] Nomura R., Ishihara K., Shimomura O.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 31, 1057 (2006).
- [65] Tiekink E. R. T., Wardell J. L., Wardell S. M. S. V.: *J. Chem. Crystallogr.*, 37, 439 (2007).
- [66] Wan Juhari W. N. S., Baba I., Farina Y., Ng S. W.: *Acta Cryst.*, E66, m339 (2010).

- [67] Newman P.W.G., White A.H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1460 (1972).
- [68] Kameníček J., Pastorek R., Březina F., Kratochvíl B., Trávníček Z.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55, 1010 (1990).
- [69] Martin J. M., Newman P. W. G., Robinson B. W., White A. H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2233 (1972).
- [70] Cox M. J., Tiekink E. R. T.: *Z. Kristallogr.*, 214, 242 (1999).
- [71] Christidis P. C.: *Acta Crystallogr.*, C42, 781 (1986).
- [72] Kuchen W., Fuchs M., Keck H., Wunderlich H.: *Z. Kristallogr.*, 183, 123 (1988).
- [73] Beer P. D., Cheetham A. G., Drew M. G. B., Fox O. D., Hayes E. J., Rolis T. D.: *Dalton Trans.*, 603 (2003).
- [74] Oliveira M., R., L., Jr J. A., Soares I. A., De Bellis V. M., Simone C. A., Novais C., Guilardi S.: *Polyhedron*, 27, 727 (2008).
- [75] Maxfield P. L.: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 693 (1970).
- [76] Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků I (II)*, Informatorium, Praha 1993, s. 595, s. 1436.
- [77] Bowmaker G. A., Boyd P. D. W., Campbell G. K.: *Inorg. Chem.*, 21, 2403 (1982).
- [78] Březina F., Pastorek R.: *Chem. Listy*, 88, 760 (1994).
- [79] Pastorek R., Kameníček J., Březina F., Šindelář Z., Jehlářová E., Duffy N.V., Glowiak T.: *Chem. Papers*, 48, 317 (1994).
- [80] Tsipis C. A., Kessissoglou D. P., Manoussakis G. E.: *Chim. Chron., New Series*, 11, 235 (1982).
- [81] Ramalingam K., Aravamudan G.: *Inorg. Chim. Acta*, 128, 231 (1987).
- [82] Manohar A., Venkatachalam V., Ramalingam K., Casellato U., Graziani R.: *Polyhedron*, 16, 1971 (1997).
- [83] Manohar A., Ramalingam K., Thiruneelakandan R., Bocelli G., Righi L.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 461 (2006).
- [84] Ramalingam B., Ramalingam K., Thiruneelakandan R., Prakasam B. A., Bocelli G., Cantoni A.: *J. Coord. Chem.*, 62, 1076 (2009).
- [85] Geetha N., Thirumaran S.: *J. Serb. Chem. Soc.*, 73, 169 (2008).
- [86] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: *Polish J. Chem.*, 76, 1545 (2002).
- [87] Pastorek R., Kameníček J., Vrbová H., Slovák V., Pavlíček M.: *J. Coord. Chem.*, 59, 437 (2006).

- [88] Trávníček Z., Pastorek R., Štarha P., Popa I., Slovák V.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (přijato do tisku).
- [89] Fanariotis P., Christidis P. C., Rentzeperis P. J.: *Z. Kristallogr.*, 164, 109 (1983).  
- citace převzata z [51,80].
- [90] Husárek J.: *Diplomová práce (Reakce benzyliisopropyldithiokarbamátu nikelnatého)*, UP v Olomouci (2001).
- [91] Lide D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Ed., CRC Boca Ralton (1992).  
- citace převzata z [62, 102].
- [92] Hope H., Olmstead M. M., Power P. P., Viggiano M.: *Inorg. Chem.*, 23, 326 (1984).  
- citace převzata z [83,84].
- [93] Březina F., Benátská E.: *J. Thermal. Anal.*, 22, 75 (1981).  
- citace převzata z [88].
- [94] Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: *J. Coord. Chem.*, 55, 1301 (2002).
- [95] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Šindelář Z.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 40, 53 (2001).
- [96] Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 41, 37 (2002).
- [97] Manohar A., Ramalingam K., Bocelli G., Righi L.: *Inorg. Chim. Acta*, 314, 172 (2001).  
- citace převzata z [83].
- [98] McCleverty J. A., Morrison N. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 451 (1976).  
- citace převzata z [43].
- [99] Ramalingam K., Aravamudan G., Venkatachalam V.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 1554 (1993).
- [100] Rajendiran N., Ramalingam K., Thiruneelakandan R.: *Indian J. Chem.*, 40, 1001 (2001).
- [101] El-Said A. I., Zidan A. S. A., El-Meligy M. S., Aly A. A. M., Mohammed O. F.: *Transition Met. Chem.*, 26, 13 (2001).
- [102] Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 40, 57 (2001).
- [103] Trávníček Z., Pastorek R., Šindelář Z., Kašpárek F., Marek J.: *Polyhedron*, 16, 2573 (1997).  
- citace převzata z [102].

- [104] Pastorek R., Trávníček Z., Šindelář Z., Březina F.: *Transition Met. Chem.*, 24, 304 (1999).
- [105] Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: *Acta Univ. Palack. Olom.*, 43, 80 (2004).
- [106] Schulbert K., Mattes R.: *Z. Naturforsch.*, 49, 770 (1994).
- [107] Willemse J., Cras J. A., Bosman W. P., Steggerda J. J.: *Recueil J. Royal Netherlands Chem. Soc.*, 99, 65 (1980).
- [108] Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Band, F. Enke Verlag, Stuttgart, s. 533, 546 (1960).
- [109] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Lieferung 2, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, s. 1043 (1969).
- [110] Přebil R.: *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha, s. 22 (1955).
- [111] Jureček M.: *Organická analýza II.*, ČSAV, Praha, s. 140 (1957).
- [112] Sheldrick G. M.: *Acta Crystallogr.*, A46, 467 (1990).
- [113] Sheldrick G. M.: *SHELXL-97 (Program for Crystal Structure Refinement)*, University of Göttingen (1997).
- [114] Nardelli M.: *J. Appl. Crystallogr.*, 28, 659 (1995).
- [115] Geary J. W.: *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).
- [116] Larionov S. V., Patrina L. A., Oglezněva I. M., Uskov E. M.: *Koord. Chim*, 10, 92 (1984).
- [117] Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, s. 534 (1984).
- [118] Černikova I. E., Chartonik I. A., Umrejko D. S., Kavrikov A. B., Afanov V. I.: *Koord. Chim.*, 15, 1695 (1989).
- [119] Prakasam B. A., Ramalingam K., Bocelli G., Cantoni A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 113 (2006).
- [120] Coucouvanis D.: *Prog. Inorg. Chem.*, 11, 240 (1970).
- [121] Scholer R. P., Merbach A. E.: *Inorg. Chim. Acta*, 15, 15 (1975).
- [122] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M., Šindelář Z.: *Polish J. Chem.*, 78, 623 (2004).
- [123] Thiruneelakandan R., Ramalingam K., Bocelli G., Righi L.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 187 (2005).
- [124] Kameníček J., Šindelář Z., Pastorek R., Kašpárek F.: *Anorganická chemie*, UP v Olomouci, s. 274 (2006).



- [125] Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.: *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Academia Press, New York, London, s. 204 (1964).
- [126] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: *Polish J. Chem.*, 77, 805 (2003).
- [127] Nejdin A. B.: *Magnetokhimiya kompleksnykh soyedinenij perekhodnykh metallov*, Izd. Mir, Moskva, s. 165 (1970).
- [128] Sovilj S. P., Vučković G., Babić K., Sabo T. J., Macura S., Juranić N.: *J. Coord. Chem.*, 41, 19 (1997).
- [129] Hampala V.: *Bakalářská práce (Příprava modelových koordinačních sloučenin niklu s akcentem na metody jejich fyzikálně-chemického studia)*, UP v Olomouci (2008).
- [130] Horák M., Papoušek D.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha, s. 340 (1976).
- [131] Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Pavlíček M., Cvek B., Husárek J., Šindelář Z.: *Polish J. Chem.*, 79, 637 (2005).  
- citace [132,133,135-137] převzaty ze [131].
- [132] Boudreaux E. A., Mulay L. N.: *Theory and Application of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, s. 491 (1976).
- [133] Bosnich B., Bramley R., Nyholm R. S., Tobe M. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3926 (1966).
- [134] Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, s. 507 (1984).
- [135] Ballester L., Gutierrez A., Perpignan M. F., Ruiz-Valero C.: *Polyhedron*, 15, 1103 (1996).
- [136] Nejdin A. B.: *Magnetokhimiya kompleksnykh soyedinenij perekhodnykh metallov*, Izd. Mir, Moskva, s. 174 (1970).
- [137] Shen H. Y., Liao D. Z., Jiang Z. H., Yan S. P.: *Transition Met. Chem.*, 24, 581 (1999).
- [138] Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, s. 521 (1984).
- [139] Domazetis G., Liesegang J., James B. D.: *Fuel Process. Tech.*, 86, 463 (2005).
- [140] Wu X. D., Ran R., Weng D.: *Catalysis Letters*, 131, 494 (2009).
- [141] Guenbour A., Iken H., Kebkab N., Bellaouchou A., Boulif R., Ben Bachir A.: *Applied Surface Science*, 252, 8710 (2006).

- [142] Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Slovák V., Pavlíček M.: *J. Coord. Chem.*, 59, 911 (2006).
- [143] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Slovák V., Pavlíček M.: *J. Coord. Chem.*, 60, 485 (2007).
- [144] Slovák V.: *Thermochim. Acta*, 372, 175 (2001).
- [145] Brandenburg K.: *DIAMOND 3.1 (program pro vizualizaci CIF souborů)*, Crystal Impact GbR, Bonn, SRN (2005).
- [146] Allen F. A.: *Acta Cryst., Struct. Sci. (Sect. B)*, 58, 380 (2002).

## 6 Seznam symbolů a zkratek

A .... frekvenční faktor

AA<sub>dtc</sub><sup>-</sup> .... nesymetrický dithiokarbamátový derivát aminokyseliny

4-aap .... 2,3-dimethyl-1-fenyl-3-pyrazolin-5-on-4-yl

Abu .... 1-karboxypropyl

Ace .... acetyl

Aet .... 2-aminoethyl

AIDS ... z angl. Acquired Immune Deficiency Syndrome (Syndrom získaného selhání imunity)

Ala .... 1-karboxyethyl

Aly .... allyl

<sup>i</sup>Am .... isoamyl

<sup>p</sup>Anis .... p-methoxyfenyl

<sup>m</sup>Aph .... m-hydroxyfenyl

Apr .... 3-aminopropyl

Asp .... 1,2-dikarboxyethyl

Bpy .... 2,2'-bipyridin

Bu .... butyl

<sup>i</sup>Bu .... isobutyl

<sup>s</sup>Bu .... sekundární butyl

<sup>t</sup>Bu .... terciární butyl

Bz .... benzyl

Bzy .... benzoyl

C .... cyklohexyl

Caly .... chlorallyl

cca .... přibližně

Cph .... p-chlorfenyl

Cyclam .... 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan

CT .... charge-transfer

č. .... číslo

*D*<sub>vyp.</sub> .... hustota (vypočtená)

(d) .... dublet

Detp .... diethylthiofosforyl  
Diars .... *o*-fenylen-bis(dimethylarsan)  
Dmae .... 2-(N,N-dimethyl)aminoethyl  
Dmap .... 3-(N,N-dimethyl)aminopropyl  
Dmg .... dimethylglyoxim  
Dphk .... N,N-difenylkarbamoyl  
Dppb .... 1,4-bis(difenylfosfan)butan  
Dppe .... 1,2-bis(difenylfosfan)ethan  
Dppf .... 1,1'-bis(difenylfosfan)ferrocen  
Dpph .... 1,6-bis(difenylfosfan)hexan  
DTA .... diferenční termická analýza  
*dtc* .... dithiokarbamát  
DTG ..... derivační termogravimetrie  
*E* .... aktivační energie  
 $E^+$  .... elektrofil  
*Ea* .... 2-hydroxyethyl  
EAS .... elektronové absorpční spektrum  
 $E_n$  .... vrchol endoefektu  
 $E_n$  .... 1,2-ethylendiamin  
*Et* .... ethyl  
*Eka* .... ethoxykarbonyl  
 $E_x$  .... vrchol exoefektu  
*fin.* .... finální  
*Glu* .... 1,3-dikarboxypropyl  
*Gly* .... karboxymethyl  
*He* .... hexyl  
 $^i\text{He}$  .... isohexyl  
*Hfi* .... 2-hydroxy-2-fenyl-isopropyl  
HIV .... z angl. Human Immunodeficiency Virus (virus lidské imunitní nedostatečnosti)  
 $\text{Hmidtc}^-$  .... hexamethylenimindithiokarbamáto ligand  
*IF* .... impaktní faktor časopisu (2009)  
*IČ* .... infračervené spektrum  
 $^p\text{Iph}$  .... p-jodfenyl  
*Kap.* .... kapitola

kol. .... kolektiv  
Leu .... 1-karboxyisopentyl  
<sup>i</sup>Leu .... 1-karboxy-2-methylbutyl  
Lit. .... literatura  
m .... střední (intenzita vibrace)  
M .... centrální atom  
 $\Delta M$  .... hmotnostní úbytek (prakt./teoret.)  
Mae .... 2-(N-methyl)aminoethyl  
max. .... maximum  
Me .... methyl  
min. .... minimum  
Mkac .... 1-(methoxykarbonyl)cyklohexyl  
Morphdtc<sup>-</sup> .... morfolindithiokarbamátový ligand  
<sup>m</sup>Mph .... m-methylfenyl  
<sup>o</sup>Mph .... o-methylfenyl  
<sup>p</sup>Mph .... p-methylfenyl  
<sup>p</sup>Mephs .... p-methylfenylsulfonyl  
Meth .... 3-(methylthio)-1-karboxypropyl  
M<sub>r</sub> .... relativní molekulová hmotnost  
*n* .... řád reakce  
*n* →  $\pi^*$  .... intraligandový přechod v rámci dithiokarbamátové skupiny  
 <sup>$\alpha$</sup> Nf ....  $\alpha$ -naftyl  
 <sup>$\beta$</sup> Nf ....  $\beta$ -naftyl  
NMR .... nukleární magnetická resonance  
Norleu .... 1-karboxypentyl  
Norval .... 1-karboxybutyl  
Obr. .... obrázek  
P. .... příloha  
p. .... čistá látka  
P,P .... bidentátní fosfanový ligand  
P,P,P .... tridentátní fosfanový ligand  
p.a. .... pro analýzu  
Pa .... palmityl

Pe .... pentyl  
Ph .... fenyl  
Phala .... karboxy-benzylmethyl  
Phen .... 1,10-fenanthrolin  
Phet .... 2-fenylethyl  
Phgly .... karboxy-fenylmethyl  
Phk .... N-fenylkarbamoyl  
Pho .... 5-fenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl  
Phs .... fenylsulfonyl  
 $\gamma$ -pic .... 4-methylpyridin  
Pipdtc<sup>-</sup> .... piperidindithiokarbamáto ligand  
Pm .... 2-pyrrolylmethyl  
Pr .... propyl  
<sup>i</sup>Pr .... isopropyl  
*R* .... R-faktor  
RTG .... rentgenovo záření  
*R*<sub>1,2</sub> .... uhlovodíkový zbytek  
*R'* .... alkyl, aryl  
*s*. .... strana  
(*s*) .... singlet  
*s* .... silná (intenzita vibrace)  
(sept.) .... septet  
(*t*) .... triplet  
*T*<sub>a</sub> .... počátek termického rozkladu  
Tab. .... tabulka  
THF .... tetrahydrofuran  
TG .... termogravimetrie  
*T*<sub>m</sub> .... teplota maxima oxidace  
TriphosI .... bis(2-difenylfosfanoethyl)fenylfosfan  
TriphosII .... 1,1,1-tris(difenylfosfanomethyl)ethan  
Try .... 2-(2-indolyl)-1-karboxyethyl  
*T*<sub>t</sub> .... teplota tání  
UV .... ultrafialová spektra  
Val .... 1-karboxyisobutyl

VIS .... viditelné spektrum

$\nu_s$  .... velmi silná (intenzita vibrace)

$\nu_w$  .... velmi slabá (intenzita vibrace)

$w$  .... slabá (intenzita vibrace)

$Z$  .... počet vzorcových jednotek přítomných v jednotkové buňce

$\epsilon$  .... molární absorpční koeficient

$\mu_{\text{eff}}^{\text{cor.}}$  .... efektivní magnetický moment s korekcí na diamagnetismus

$\mu_B$  .... Bohrov magneton

$\lambda_M$  .... molární vodivost

$\chi_M$  .... molární magnetická susceptibilita

$\pi \rightarrow \pi^*$  .... intraligandový přechod v rámci dithiokarbamátové skupiny

## 7 Curriculum vitae

**JMÉNO A PŘÍJMENÍ:** Josef Husárek  
**DATUM NAROZENÍ:** 6.1.1978  
**E-MAIL:** josef.husarek@upol.cz  
**RODINNÝ STAV:** svobodný

**DOSAŽENÉ VZDĚLÁNÍ:** 2001: Mgr.- PřF UP v Olomouci, obor: anorganická chemie  
2002: RNDr.- PřF UP v Olomouci, obor: anorganická chemie

**STUDIUM:** 2001-2004: PřF UP v Olomouci, prezenční doktorské studium  
v oboru anorganická chemie  
2004-dosud: PřF UP v Olomouci, kombinované doktorské  
studium v oboru anorganická chemie

**DALŠÍ VZDĚLÁVÁNÍ:** 2004-2008: kurzy DVPP (P modul - uživatelské ICT znalosti a  
dovednosti; Respektovat, být respektován; Nové trendy  
v chemii – výuce chemie v ČR a EU; Použití,  
modifikace a tvorba multimediálních prostředků  
v rámci ICT technologie - modelový příklad chemie;  
Implementace rámcových vzdělávacích programů ve  
výuce chemie na ZŠ a SŠ s ohledem na použití ICT  
technologie)  
2008: pětítýdenní kurz anglického jazyka (Hansa Language  
Centre, Toronto, Kanada)  
2010: kurz a zkouška z odborné způsobilosti týkající se přímé  
odpovědnosti za radiační ochranu na pracovišti



- OCENĚNÍ:** 2000: 1. místo v soutěži PřF UP v Olomouci o nejlepší studentskou práci v oboru chemie (sekce nediplomních prací)  
2004: 2. místo v soutěži PřF UP v Olomouci o nejlepší studentskou práci v oboru chemie (sekce doktorských prací)
- ČLENSTVÍ  
V ORGANIZACÍCH:** 2002-dosud: Česká společnost chemická  
2006-dosud: Register of European Chemists (EurChem)  
2007-dosud: Liga proti rakovině
- ZAMĚSTNÁNÍ:** 2004 (IX)-2008(VIII): asistent (úvazek 0,2), Katedra anorganické chemie PřF UP v Olomouci  
2004 (IX)-2008(VIII): učitel chemie, Gymnázium Šternberk  
2008 (IX)-dosud: asistent, Katedra anorganické chemie PřF UP v Olomouci
- PEDAGOGICKÁ ČINNOST (PŘF UP V OLOMOUCI):** 2001-dosud: Cvičení z laboratorní techniky  
Cvičení z anorganické chemie  
2005-dosud: Seminář z anorganické chemie  
2006-dosud: Přednáška z obecné a anorganické chemie  
Přednáška z chemie pro geology  
Obecná a anorganická chemie pro biology  
2008-dosud: Přednáška z anorganické chemie X 1, 2  
Seminář z anorganické chemie X 2  
Seminář z obecné chemie  
Seminář z chemického názvosloví  
2009-dosud: Přednáška a seminář z průmyslových havárií
- OPONENTSKÁ ČINNOST:** diplomová práce (2005), bakalářská práce (2009, 2010)
- ŠKOLÍCÍ ČINNOST:** bakalářská práce (2008)
- VÝZKUMNÉ ZAMĚŘENÍ:** dithiokarbamáty přechodných kovů, prášková rentgenová difrakční analýza

**PROJEKTOVÁ ČINNOST** 1999: Koordinační sloučeniny prvků triády železa a mědi,  
**(PŘF UP v OLOMOUCI):** (Fond rozvoje vysokých škol) - řešitel

**PROJEKTOVÁ ČINNOST** 2005-2007: Další vzdělávání pedagogických pracovníků se  
**(GYMNÁZIUM ŠTERNBERK):** zaměřením na implementace rámcových vzdělávacích  
programů ve výuce chemie na ZŠ a SŠ s ohledem na  
použití ICT technologie a environmentální výchovu  
(OP RLZ, ESF) - spoluautor, řešitel, koordinátor  
kurzů DVPP, spolujednatel s partnery projektu  
(katedry chemie PřF UP v Olomouci, Katedra  
učitelství a didaktiky chemie PřF UK v Praze)

**PUBLIKAČNÍ ČINNOST:** 1999-dosud: autor či spoluautor 14 původních vědeckých prací  
a 9 příspěvků na sjezdech a odborných seminářích

**JAZYKOVÉ ZNALOSTI:** anglický jazyk

**ZÁJMY A AKTIVITY:** studium, výuka, sport, společenský a kulturní život

## 8 Přehled publikační činnosti autora disertační práce

### 8.1 Seznam publikací v časopisech a příspěvků na odborných setkáních vztahujících se k tématu disertační práce

Publikace v časopisech (jsou součástí přílohy disertační práce):

- P.1 Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: Non-Symmetrical Nickel(II)dithiocarbamates with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Chromophore, *Polish J. Chem.*, 76, 1545 (2002).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,523)
- P.2 Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: Cyclohexylethyl- and Hexamethyleneimine Nickel(II)dithiocarbamates with 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane, *Polish J. Chem.*, 77, 805 (2003).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,523)
- P.3 Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: Nickel(II) cyclohexylethyl and di(pentyl)dithiocarbamate complexes with 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane in the coordination sphere, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 42, 7 (2003).  
- recenzovaný časopis
- P.4 Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M., Šindelář Z.: Nickel(II)dithiocarbamates with bis(2-diphenylphosphinoethyl)-phenylphosphine, *Polish J. Chem.*, 78, 623 (2004).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,523)
- P.5 Husárek J., Pastorek R., Maloň M., Šindelář Z., Pavlíček M.: Nickel(II) cyclohexylethyl dithiocarbamate complexes with monodentate P-donor ligands in the coordination sphere, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69, 1053 (2004).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,820)
- P.6 Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: Binuclear nickel(II) dithiocarbamate complexes with selected aromatic monothiols as bridging ligands, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 43, 80 (2004).  
- recenzovaný časopis
- P.7 Cvek B., Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z.: Dibenzyl and benzylbutyl dithiocarbamates of nickel(II) with P-ligands, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 43, 68 (2004).  
- recenzovaný časopis

- P.8 Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Pavlíček M., Cvek B., Husárek J., Šindelář Z.: Ni(II) dithiocarbamates with AsI<sub>3</sub> and SbI<sub>3</sub> as mixed ligands, *Polish J. Chem.*, 79, 637 (2005).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,523)
- P.9 Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Slovák V., Pavlíček M.: Ni(II) benzylbutyldithiocarbamates containing monodentate phosphines, *J. Coord. Chem.*, 60, 485 (2007).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,825)

Příspěvky v rámci odborných setkání:

1. Husárek J., Pastorek R., Pavlíček M.: 54. Sjezd chemických společností: Cyklohexylethyldithiokarbamatové komplexy niklu(II) s P-ligandy, Brno, 30.6.-4.7. 2002, *Chem. Listy*, 96, 369 (2002).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,593)
2. Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: IV. Seminář: „Pokroky v anorganické chemii“: Syntéza a studium koordinačních sloučenin odvozených od cyklohexylethyldithiokarbamátu nikelnatého, Vranov u Brna, 16.9.-19.9. 2002, Sborník příspěvků, s. 31.
3. Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: 55. Sjezd chemických společností: Příprava a studium koordinačních sloučenin benzylbutyldithiokarbamatu nikelnatého s P-ligandy, Košice (Slovensko), 8.9.-12.9. 2003, *Chem. Listy*, 97, 652 (2003).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,593)
4. Husárek J.: Soutěž PřF UP o nejlepší studentskou práci za rok 2004 v oboru chemie (sekce doktorských prací): Nickel(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complexes with monodentate P-donor ligands in the coordination sphere, Olomouc (2004).
5. Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M., Maloň M.: V. Seminář: „Pokroky v anorganické chemii“: Fyzikálně-chemické studium koordinačních sloučenin obdržených reakcemi nesymetrických Ni(II)-dithiokarbamatů s vybranými P-, S-, As-, Sb-ligandy, Modra-Piesok (Slovensko), 22.6.-25.6. 2004, Sborník příspěvků, s. 46.
6. Husárek J., Pastorek R., Pavlíček M., Maloň M., Šindelář Z.: 56. Sjezd chemických společností: Reakce Ni(II) cyklohexylethyldithiokarbamátu s P,P-ligandy, Ostrava, 6.9.-9.9. 2004, *Chem. Listy*, 98, 653 (2004).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,593)

---

Pozn.: IF .... impaktní faktor časopisu (2009)

## 8.2 Přehled ostatní publikační činnosti

### Publikace v časopisech:

1. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Duffy N.: Benzylisopropylidithiocarbamate complexes of nickel with triphenylphosphine in the coordination sphere, *Polyhedron*, 18, 2879 (1999).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 2,207)
2. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Šindelář Z.: Binuclear dithiocarbamate complexes of nickel with 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane as bridging ligand, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 40, 53 (2001).  
- recenzovaný časopis
3. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: Nickel(II) dithiocarbamates with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane in the coordination sphere, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 40, 57 (2001).  
- recenzovaný časopis
4. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z.: Nickel(II)dithiocarbamates with polydentate P-ligands in the coordination sphere, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 41, 37 (2002).  
- recenzovaný časopis
5. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: Dithiocarbamate complexes of nickel(II) with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene, *J. Coord. Chem.*, 55, 1301 (2002).  
- recenzovaný, impaktovaný časopis (IF = 0,825)

### Příspěvky v rámci odborných setkání:

1. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Soklová L.: 51. Sjezd chemických společností: Ni(II)-dithiokarbamaty s P- resp. P,P- ligandy v koordinační sféře, Nitra (Slovensko), 6.9.-9.9. 1999, Sborník příspěvků, B-PO27.
2. Husárek J.: Soutěž o cenu děkana PŘF UP za nejlepší studentskou práci v oboru chemie (sekce diplomových prací): Reakce benzylisopropylidithiokarbamátu nikelnatého s P-; P,P- a P,P,P-ligandy, Olomouc (2000).
3. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J.: 53. Sjezd chemických společností: Benzylisopropylidithiokarbamaty niklu s polydentátními N,P-ligandy, Banská Bystrica (Slovensko), 3.9.-6.9. 2001, Sborník příspěvků, s.174.

## 9 Údaje o disertační práci

<b>Příjmení a jméno autora:</b>	RNDr. Josef Husárek
<b>Instituce:</b>	Katedra anorganické chemie PřF UP v Olomouci
<b>Název práce:</b>	Nesymetrické dithiokarbamáty niklu
<b>Školitel:</b>	prof. RNDr. Richard Pastorek, CSc.

### **Anotace:**

Cílem disertační práce byla příprava a fyzikálně-chemické studium nových (*N*-cyklohexyl-*N*-ethyl-dithiokarbamáto)nikelnatých a (*N*-benzyl-*N*-butyl-dithiokarbamáto)nikelnatých komplexů. U těchto koordinačních sloučenin, které patří do skupiny nesymetrických dithiokarbamátů, jsme se snažili cíleně měnit koordinační sféru niklu a tím připravovat komplexy různých vlastností. Připravili jsme celkem sedmdesát osm nových koordinačních sloučenin mající atom niklu v oxidačním stavu II a v různém koordinačním čísle (4, 5, 6). Skupinu nikelnatých komplexů s koordinačním číslem čtyři tvořily základní nikelnaté dithiokarbamáty  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ , komplexy s fosfanovými ligandy  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P,P})\text{Y}]$ ,  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  a komplexy s S-ligandy  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  ( $\text{R}_1$  = cyklohexyl, benzyl;  $\text{R}_2$  = ethyl, butyl,  $\text{R}'$  = fenyl, butyl; HSR' = benzen-thiol, 4-methylbenzen-thiol, 2-naftalenthionol; P,P = Dppe, Dppb, Dpph, Dppf; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ; Y =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ). Koordinační číslo pět bylo prokázáno u nikelnatých komplexů o složení  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})\text{Y}]$  a  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2(\text{MI}_3)]$  (P,P,P = TriphosI, TriphosII; M = As, Sb). Rovněž byly izolovány nikelnaté oktaedrické komplexy  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})\text{Y}]$  (Y =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) a  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$ . V poslední řadě jsme se také zaměřili na studium katalytického vlivu několika preparovaných komplexů na oxidaci grafitu. Oxidace probíhala dvoustupňovým procesem a nastala v přítomnosti našich látek přibližně o 50-70 °C dříve než v případě oxidace čistého grafitu.

<b>Klíčová slova:</b>	nikelnaté dithiokarbamátové komplexy, <i>N</i> -cyklohexyl- <i>N</i> -ethylthiokarbamát ligand, <i>N</i> -benzyl- <i>N</i> -butylthiokarbamát ligand, syntéza, fyzikálně-chemické studium, oxidace grafitu
<b>Počet stran:</b>	233
<b>Počet příloh:</b>	9
<b>Jazyk práce:</b>	cz

**Author:** RNDr. Josef Husárek  
**Institute:** Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science,  
 Palacký University  
**Theme:** Non-Symmetrical Nickel Dithiocarbamates  
**Supervisor:** prof. RNDr. Richard Pastorek, CSc.

**Annotation:**

The thesis reports on the synthesis and physico-chemical study of new Ni(II) *N*-cyclohexyl-*N*-ethylthiocarbamate and Ni(II) *N*-benzyl-*N*-butylthiocarbamate complexes. All isolated coordination compounds belongs to the group of non-symmetrical dithiocarbamates, in which we intentionally tried to alter the coordination sphere of central nickel atom and thus prepare complexes of various properties. It was prepared a total of new seventy-eight coordination compounds with atom of nickel in the oxidation state II and in the different coordination number (i.e. 4, 5, 6). The nickel(II) complexes with coordination number four formed basic nickel(II) dithiocarbamates of composition  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ , complexes with phosphine ligands  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{P,P})]\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2\text{X}_2]$  and coordination compounds with aromatic monothiols  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  ( $\text{R}_1 = \text{cyclohexyl, benzyl; R}_2 = \text{ethyl, butyl, R}' = \text{phenyl, butyl; HSR}' = \text{benzenethiol, 4-methylbenzenethiol, 2-naphthalenethiol; P,P} = \text{Dppe, Dppb, Dpph, Dppf; X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-; \text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$ ). The coordination number five was demonstrated in the nickel complexes of composition  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{P,P,P})]\text{Y}$  and  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2(\text{MI}_3)]$  ( $\text{P,P,P} = \text{TriphosI, TriphosII; M} = \text{As, Sb}$ ). Nickel(II) octahedral complexes  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2(\text{Cyclam})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{Cyclam})]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) and  $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$  were also isolated. Furthermore, the catalytic influence of selected complexes on graphite oxidation was studied. The results of this study has shown that presence of small amount of nickel(II) dithiocarbamate evidently affects the course of graphite oxidation. The graphite oxidation proceeded in two steps and occurred in a presence of our compounds approximately 50-70 °C earlier than in the case of pure graphite oxidation.



**Key words:** nickel(II) dithiocarbamate complexes,  
*N*-cyclohexyl-*N*-ethyldithiocarbamate ligand,  
*N*-benzyl-*N*-butyldithiocarbamate ligand,  
synthesis, physico-chemical study,  
graphite oxidation

**Pages:** 233

**Appendices:** 9

**Language:** written in Czech

## 9 Příloha

### P.1

Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.:  
Non-Symmetrical Nickel(II)dithiocarbamates with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Chromophore, *Polish J. Chem.*, 76, 1545 (2002).

## Non-Symmetrical Nickel(II)dithiocarbamates with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Chromophore

by R. Pastorek<sup>1</sup>, J. Kameníček<sup>1\*</sup>, J. Husárek<sup>1</sup>, M. Pavlíček<sup>1</sup>,  
Z. Šindelář<sup>1</sup> and Z. Žák<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Inorganic and Physical Chemistry, Palacký University, 771 47 Olomouc, Czech Republic

<sup>2</sup>Department of Inorganic Chemistry, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

(Received June 6th, 2002; revised manuscript July 18th, 2002)

Non-symmetrically substituted Ni(II)dithiocarbamate complexes with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore of composition [Ni(bz<sup>1</sup>prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X, [Ni(bz<sup>1</sup>prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (bz<sup>1</sup>prdtc<sup>-</sup> = benzylisopropylidithiocarbamate, PPh<sub>3</sub> = triphenylphosphine, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> = tetraphenylborate, X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), [Ni(cetdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X, [Ni(cetdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, [Ni(cetdtc)(PBut<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X (cetdtc<sup>-</sup> = cyclohexylethylidithiocarbamate, PBut<sub>3</sub> = tributylphosphine, X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) have been isolated. These complexes have been characterized by elemental analysis, IR and UV-VIS spectroscopy, thermal analysis, magnetochemical and conductivity measurements. X-ray structural analysis of [Ni(bz<sup>1</sup>prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O confirms the NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore with a slightly distorted square arrangement around the central atom.

**Key words:** non-symmetrical dithiocarbamate nickel(II) complexes, synthesis, physico-chemical study, X-ray structural analysis

There is only little information about non-symmetrically substituted Ni(II) dithiocarbamates with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore available. For instance, complexes with a bidentate P-ligand 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane (dppe) of the type [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Nadtc)(dppe)]ClO<sub>4</sub> [1] have been described. Dithiocarbamates were derived from glycine (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), methionine (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sup>-</sup>), tryptophan (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and sarcosine (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>); dtc<sup>-</sup> = S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup>. By X-ray structural analysis of [Ni(MeEadtc)(dppe)]BPh<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [2] (Me = methyl, Ea = 2-hydroxyethyl) it was confirmed a distorted square arrangement of NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore. As for monodentate ligands, only PPh<sub>3</sub> was used and complexes of the [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> type (R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>) [1] have been isolated and X-ray structural analysis of [Ni(MeEadtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> [2] confirmed a distorted square coordination sphere as well.

We focused on nickel(II) benzylisopropyl- and cyclohexylethylidithiocarbamates and their reaction with monodentate P-ligands with the aim to study the influence of the dithiocarbamate, type of P-ligand and anion X on the structure and properties of newly synthesized complexes.

\*Author for correspondence.

## EXPERIMENTAL

**Materials and methods:** Triphenylphosphine (99%) and  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  were from Aldrich Co., tributylphosphine (85%),  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}[\text{PF}_6]$  were from Fluka Co., the others from Lachema Co (p.a. purity). The content of nickel was determined by chelatometric titration using murexide as an indicator [3]; chlorine was determined by Schöniger method [4]. The elemental analyses (C, H, N, S) were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities of all compounds were measured using Faraday method with  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$  as a calibrant. Conductivities were measured using a Conductivity Hand-Held Meter LF330 (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra (45000–11000  $\text{cm}^{-1}$ ) were carried out on a Specord M40 (Carl Zeiss, Jena), IR spectra (4000–300  $\text{cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M80 (Carl Zeiss, Jena) using nujol technique. The thermal analysis was performed on a Exstar 6000, TG/DTA 6200 (Seiko, Japan; sample weight 9.5–10.3 mg, temperature range 20–1150°C, gradient 2.5°C/min). Melting points were determined by Boëtius Rapido melting point apparatus (Wägetechnik PHMK 79/2106).

**Syntheses:**  $[\text{Ni}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ , ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{PF}_6^-$ ): In the case of  $\text{ClO}_4^-$  salt the suspension of fine powdered initial complex  $[\text{NiCl}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{PPh}_3)]$  [5] (1 mmol),  $\text{PPh}_3$  (2 mmol) and  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2 mmol) in 25  $\text{cm}^3$  methanol was stirred under reflux for 3 h. The resulting orange-colored crystalline substance was filtered, washed with n-hexane and dried at 40°C under an infra-lamp; yield 29%. In the case of  $\text{BPh}_4^-$  salt:  $[\text{NiCl}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (1 mmol),  $\text{PPh}_3$  (2 mmol) in 5  $\text{cm}^3$   $\text{CHCl}_3$  and  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  (1 mmol) in 5  $\text{cm}^3$  methanol were used; in the case of  $\text{PF}_6^-$  salt – as above, but instead  $\text{Na}[\text{BPh}_4] - \text{K}[\text{PF}_6]$  (1 mmol) and  $\text{PPh}_3$  in 5  $\text{cm}^3$  acetone was used. After mixing appropriate solutions a slight dimness was observed that disappeared by adding  $\text{CHCl}_3$ . After reflux (4 h) red solutions were filtered and orange-brown ( $\text{X} = \text{BPh}_4^-$ ), resp. red-violet ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ) substances were obtained by free crystallization over two days. The resulting compounds were washed with n-hexane and dried at 40°C. Yield: 28% and 26%, respectively.

$[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ , ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{PF}_6^-$ ): The complexes were synthesized by the reaction of a suspension of fine powdered  $\text{Na}(\text{cetdtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6] (1 mmol),  $\text{PPh}_3$  (2 mmol),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) in 30  $\text{cm}^3$  methanol. The mixture was stirred under reflux for 1.5 h and  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  or  $\text{K}[\text{PF}_6]$  (1 mmol) was added. After of 1 h reflux, red solutions ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) were filtered and crystals were obtained by evaporation of solvent and decantation with n-hexane, filtration and washing with water and (after drying by air) with ether. In the case of  $\text{X} = \text{BPh}_4^-$  an orange substance appeared during stirring under reflux; it was filtered, washed with n-hexane, toluene and ether. All samples were dried at 40°C. Yield: 58%, 56% and 57%, respectively.

$[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2]\text{X}$ , ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-$ ): The molar ratio of components is the same as above ( $\text{P}^i\text{Bu}_3$  instead of  $\text{PPh}_3$  was used). Dark-red solutions were filtered; in the case  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  an oily product was formed and an addition of petroleum ether was necessary to obtain an orange powder. The final product was obtained by re-crystallization from methanol. For  $\text{X} = \text{BPh}_4^-$  orange colored crystals precipitated. Both products were washed with methanol and dried at 40°C. Yield: 33% and 39%, respectively.

**X-ray crystallography:** X-ray measurements were performed on a KUMA KM-4 diffractometer with graphite monochromated  $\text{MoK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) using an area sensitive detector. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-97 program [7]. The structures were refined anisotropically by the full-matrix least-square procedure on  $F^2$  using a SHELXL-97 program [8]. Most H-atoms were found from difference Fourier maps and they were refined isotropically. Additional calculations were made using PARST 95 program [9]. Important crystallographic parameters are summarized in Table 2.

## RESULTS AND DISCUSSION

Important results from physico-chemical measurements are given in Table 1. All compounds are diamagnetic and electrolytes 1:1 in acetone [10], which is in line with the assumption of the square coordination of  $\text{NiS}_2\text{P}_2$ . The complexes (1), (4) and (7) exhibit non-split maxima due to ionic character of  $\text{ClO}_4^-$  group:  $\nu_3$  (in interval 1076–1090  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $\nu_4$  (620–622  $\text{cm}^{-1}$ ) [11]. The assumption of square polyhedron

Table 1. Results of physico-chemical studies.

Complex* Color	$\lambda_M^*$ ( $\text{nm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	UV/VIS ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )				TA ( $^\circ\text{C}$ )					
			$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_3(\text{ClO}_4^-)$	$\nu_4(\text{ClO}_4^-)$	T	$E_m$	$E_x$			
(1) orange	124.9	15.4	19.8	29.4	31.2	995w	1510w	1076m	622w	no study	no study	
(2) orange-brown	101.8	19.5	19.5	31.2	992m	1520m	—	—	—	58	66	133 159 254
(3) red-violet	120.0	19.6	19.6	31.0	995m	1525m	—	—	—	101	—	241 294
(4) orange	132.9	19.2	19.2	31.4	992s	1508s	1090vs	622m	—	no study	no study	
(5) orange	103.3	19.2	19.2	31.2	995m	1522m	—	—	—	113 <sup>b</sup>	119	115 131 167
(6) dark-orange	122.9	19.0	30.8	36.0	995m	1525m	—	—	—	142	—	197 217 226 279
(7) orange	127.8	20.2	23.9	33.3	1005m	1508s	1090vs	620m	—	no study	no study	
(8) orange	104.3	19.5	23.4	33.1	970m	1512s	—	—	—	116 <sup>b</sup>	116	123 148

\*In acetone solution ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); T – begin of thermal decomposition; <sup>b</sup>begin of mass increasing;  $E_m$  – endo-effect;  $E_x$  – exo-effect.  
 \*(1)  $[\text{Ni}(\text{bz}^{\text{prdtc}})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; (2)  $[\text{Ni}(\text{bz}^{\text{prdtc}})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; (3)  $[\text{Ni}(\text{bz}^{\text{prdtc}})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ; (4)  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ ;  
 (5)  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ ; (6)  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ; (7)  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ ; (8)  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ .

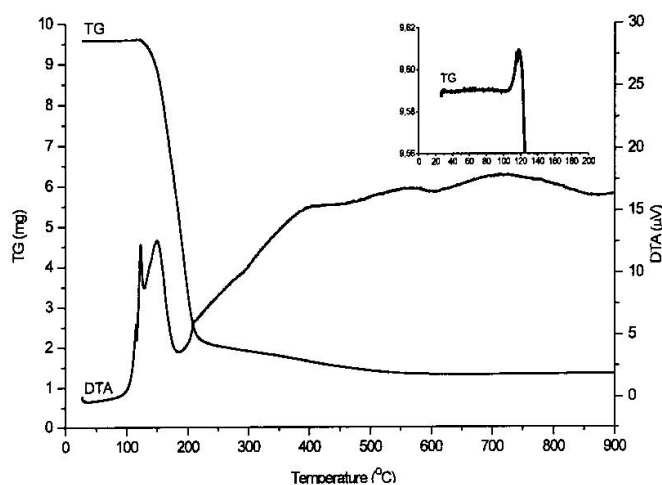


Figure 1. Thermal analysis of  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PBut}_3)_2]\text{BPh}_4$ .

is supported also by electronic spectra in nujol – all compounds exhibit d-d absorptions ( $15400\text{--}23900\text{ cm}^{-1}$ ) characteristic for  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$  transitions of low-spin square Ni(II) complexes [12]. The maxima over  $30000\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to intra-ligand transitions in the  $\text{S}_2\text{CN}^-$  group [13]. IR-vibrations  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  ( $1508\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  ( $970\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$ ) typical of dithiocarbamates [13] were also observed in all complexes. Samples (3) and (6) exhibit very strong  $\text{PF}_6^-$  vibrations near  $832\text{ cm}^{-1}$  and  $830\text{ cm}^{-1}$ , respectively [14].

Thermal analysis was studied only for (2), (3), (5), (6) and (8); complexes with  $\text{ClO}_4^-$  were not examined for safety reasons.  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PBut}_3)_2]\text{BPh}_4$  (Fig. 1) exhibits a small sharp endo-effect at  $116^\circ\text{C}$  (melting point is  $117^\circ\text{C}$ ). TG-curve recorded a slight mass increasing connected with a large exo-effect on DTA-curve (top at  $123^\circ\text{C}$ ). This phenomenon was described for complexes containing Ni–P bonds [15] and can be explained by incorporation of oxygen into these bonds. Mass increasing is overlapped with decomposition of the organic part of the compound (exo-effect at  $148^\circ\text{C}$ ). Complex  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  exhibits a sharp exo-effect at  $115^\circ\text{C}$  (insertion of oxygen), followed by a melting point (endo-effect at  $119^\circ\text{C}$ ; apparatus:  $121^\circ\text{C}$ ). Decomposition of the organic part is connected with a mass decreasing and two exo-effects ( $131^\circ\text{C}$  and  $167^\circ\text{C}$ ). Thermal behavior of  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  complex is similar. Dehydration of  $[\text{Ni}(\text{bz}^i\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  starts at  $58^\circ\text{C}$  and is connected with two endo-effects (the smaller at  $66^\circ$ ; the bigger at  $79^\circ$ ); the endo-effect at  $109^\circ\text{C}$  is due to the melting. A water-free complex is on TG-curve characterized by a plateau in interval  $96\text{--}111^\circ\text{C}$  ( $\Delta M_{\text{found/calcd}} = 4.1/4.5\%$ ). A sharp exo-effect (insertion of oxygen) at  $133^\circ$  was also recorded, but no mass increasing appeared due to the fast thermal decomposition of the compound (exo-effects at  $159^\circ\text{C}$  and  $254^\circ\text{C}$ ).  $[\text{Ni}(\text{bz}^i\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  decomposes differently – neither

exo-effect (incorporation of oxygen) nor endo-effect (melting of sample) were detected, only exo-effects (241°C and 294°C, decomposition of organic part) were found.

X-ray structural analysis of the  $[\text{Ni}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 2) confirms the above conclusions (basic crystallographic data are collected in Table 2). The obtained results show that central atom of nickel possesses a distorted square coordination with nonequal Ni–S and Ni–P bond lengths and belonging angles. The deviations of ideal  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  plane (in Å) are calculated [9] for Ni: 0.007, S1: 0.137, S2: -0.139, P1: -0.124, P2: 0.107. Existence of  $\pi$ -bonds system in dithiocarbamate is illustrated by smaller bond distances of C1–N1 (1.304 Å), C1–S1 (1.720 Å) and C1–S2 (1.719 Å) as compared to the literature values [16] for simple  $\sigma$ -bonds (C–N: 1.47 Å and C–S: 1.81 Å) (Table 3). The distance between chlorine and nickel (10.51 Å) shows that  $\text{ClO}_4^-$  is out of the nickel coordination sphere, which is in good agreement with physico-chemical measurements. No significant possible hydrogen bonds [9] were confirmed; one molecule of water has been found in the elemental cell.

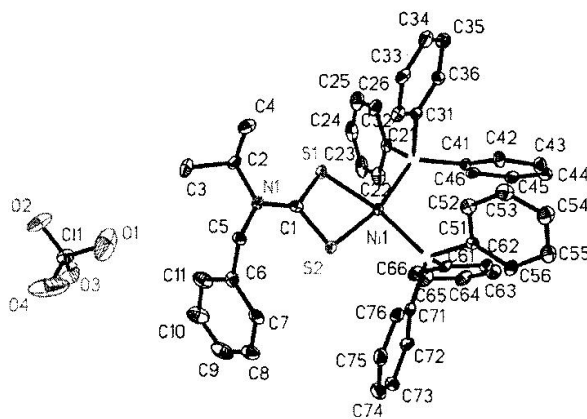


Figure 2. Molecule of  $[\text{Ni}(\text{bz}^1\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (solvent and H-atoms are omitted).

Thus, we can conclude that the type of dithiocarbamate,  $\text{PR}_3$  and anion  $\text{X}^-$  exhibit a significant influence on the thermal behavior of complexes, but practically no influence on the shape of the coordination polyhedron.

**Supplementary data:** Material involving structure data has been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre, Registry No. CCDC 186674. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

**Table 2.** Basic crystallographic data for  $[\text{Ni}(\text{bz}^{\text{I}}\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Molecular formula	$\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{ClNiO}_{4.5}\text{P}_2\text{S}_2$
Formula weight	916.06
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 12.655(3)$ Å $\alpha = 92.80(3)^\circ$ $b = 12.884(3)$ Å $\beta = 107.01(3)^\circ$ $c = 13.924(3)$ Å $\gamma = 94.60(3)^\circ$
Volume; Z; density	$2157.7(9)$ Å <sup>3</sup> ; 2; $1.410$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.729$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	954
Crystal size	$0.35 \times 0.25 \times 0.05$ mm
$\theta$ range for data collection	$3.35$ to $28.46^\circ$
Index ranges	$-16 \leq h \leq 10$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-17 \leq l \leq 18$
Reflections collected/unique	16390 / 9399 [R(int) = 0.0413]
Completeness to $2\theta = 28.46^\circ$	86.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	9399/0/576
Goodness-of-fit on $F^2$	0.967
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0868
R indices (all data)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0944
Largest diff. peak and hole	0.611 and $-0.444$ e.Å <sup>-3</sup>

**Table 3.** Important bond distances (Å) and angles (°) for  $[\text{Ni}(\text{bz}^{\text{I}}\text{prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Bond distances		Bond angles	
Ni(1)–S(2)	2.1823(9)	S(2)–Ni(1)–P(2)	93.35(4)
Ni(1)–P(2)	2.1892(8)	S(2)–Ni(1)–P(1)	164.92(2)
Ni(1)–P(1)	2.2070(9)	P(2)–Ni(1)–P(1)	100.20(4)
Ni(1)–S(1)	2.2182(8)	S(2)–Ni(1)–S(1)	78.50(4)
P(1)–C(31)	1.813(2)	P(2)–Ni(1)–S(1)	169.53(3)
P(1)–C(21)	1.814(2)	P(1)–Ni(1)–S(1)	88.73(4)
P(1)–C(41)	1.818(2)	C(1)–S(1)–Ni(1)	85.75(8)
P(2)–C(51)	1.803(2)	C(1)–S(2)–Ni(1)	86.93(8)
P(2)–C(61)	1.812(2)	N(1)–C(1)–S(2)	124.97(18)
P(2)–C(71)	1.813(2)	N(1)–C(1)–S(1)	126.87(18)
S(1)–C(1)	1.720(2)	S(2)–C(1)–S(1)	108.13(12)
S(2)–C(1)	1.719(2)		
C(1)–N(1)	1.304(3)		



## Acknowledgment

This work was supported by the grant project No. 203/02/0436 from the Grant Agency of the Czech Republic.

## REFERENCES

1. Thirumaran S. and Ramalingam K., *Trans. Met. Chem.*, **25**, 60 (2000).
2. Manohar A., Venkatachalam V., Ramalingam K., Casellato U. and Graziani R., *Polyhedron*, **16**, 1971 (1997).
3. Pfištil R., Komplexometrické titrace, SNTL Praha 1955, p. 22.
4. Jureček M., *Organická analýza II*, ČSAV Praha 1957, p. 140.
5. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J. and Duffy N., *Polyhedron*, **18**, 2879 (1999).
6. Coucouvanis D., *Progr. Inorg. Chem.*, **11**, 240 (1970).
7. Sheldrick G.M., SHELXS-97; enhanced version of SHELX-S. *Acta Cryst.*, **A46**, 467 (1990).
8. Sheldrick G.M., SHELXL-97; Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, 1997.
9. Nardelli M., PARST 95, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659 (1995).
10. Geary W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
11. Scholer R.P. and Merbach A.E., *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 15 (1975).
12. Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam, Elsevier 1984, p. 535.
13. Tsipis C.A., Kessissoglou D.P. and Katsoulos G.A., *Chim. Chron., New Ser.*, **14**, 195 (1985).
14. Ballester L., Gutierrez A., Perpina M.F. and Ruiz-Valero C., *Polyhedron*, **15**, 1103 (1996).
15. Březina F. and Benátská E., *J. Thermal Anal.*, **22**, 75 (1981).
16. Lide D.R., in: D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.

P.2

Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.:  
Cyclohexylethyl- and Hexamethyleneimine Nickel(II)dithiocarbamates with  
1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane, *Polish J. Chem.*, 77, 805 (2003).

## Cyclohexylethyl- and Hexamethyleneimine Nickel(II)dithiocarbamates with 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane

by R. Pastorek<sup>1</sup>, J. Kameníček<sup>1\*</sup>, J. Husárek<sup>1</sup>, M. Pavlíček<sup>1</sup>,  
Z. Šindelář<sup>1</sup> and Z. Žák<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Inorganic and Physical Chemistry, Palacký University,  
Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic

<sup>2</sup>Department of Inorganic Chemistry, Masaryk University, Kottlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

(Received January 20th, 2003)

A binuclear diamagnetic Ni(II) dithiocarbamates with 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane (dpph) as a bidentate bridging P,P-ligand of composition  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{X}_2]$  (hmidtc = hexamethyleneiminedithiocarbamate,  $\text{dtc} = \text{S}_2\text{CN}^-$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{NCS}$ );  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{cetdte})_2\text{X}_2]$  (cetdte = cyclohexylethyldithiocarbamate,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ) and also the mononuclear diamagnetic complex  $[\text{Ni}(\text{cetdte})(\text{dpph})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  have been synthesized. The complexes have been studied by elemental analysis, IR and UV-VIS spectroscopy, thermal analysis, magnetochemical and conductivity measurements. X-ray structural analysis was solved for the  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$  and confirmed the presence of two  $\text{NiS}_2\text{PBr}$  chromophores bonded by the P-donor atoms of 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane.

**Key words:** Ni(II)dithiocarbamate, synthesis, X-ray structure, physico-chemical study, X-ray structural analysis

Ni(II)-dithiocarbamates with 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane as a bidentate P,P-ligand were recently studied only in our department. The diamagnetic square complexes with  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  chromophore of the composition  $[\text{Ni}(\text{Ldte})(\text{dpph})]\text{ClO}_4$  [1,2] (Ldte = thiazolidine- or piperidinedithiocarbamate) were prepared. In most cases, dpph acts as a bidentate bridging P,P-ligand and the binuclear diamagnetic complexes  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{Ldte})_2\text{X}_2]$  (Ldte = piperidine-, morpholine-, benzylisopropyl-, 4-aminoantipyrine- or pyrrolidinedithiocarbamate,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{NCS}$ ) [2–4] are formed. We suppose, 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane in these compounds is coordinated to the nickel atoms by the P-donor atoms and the dpph puts two square  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophore into one diamagnetic species together. Conclusions above are proposed on the basis of the physico-chemical measurements. In this work there are confirmed also by the X-ray structure analysis results for  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ .

---

\* Author for correspondence.

## EXPERIMENTAL

**Materials and methods:** 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane was supplied by Fluka Co.; all remaining reagents were obtained from Lachema Co. and were of p.a. purity. The content of nickel was determined by chelatometric titration using murexid as an indicator [5]. Chlorine and bromine were determined by the Schröniger method [6]. The C, H, N, S analyses were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities were measured by Faraday method using  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_6]$  as a calibrant on a laboratory designed instrument with the Sartorius 4434 MP-8 microbalance. Conductivities were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra ( $45000\text{--}11000\text{ cm}^{-1}$ ) were carried out on a Specord M 40 and IR spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. The thermal analysis was performed on a Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko, Japan) with gradient 2.5°C/min, sample weight 9.3–18.2 mg, temperature range 20–1150°C. Melting points were determined by the Bötius Rapido melting point apparatus (Wägetechnik PHMK 79/2106).

**Syntheses:**  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{Ldtc})_2\text{X}_2]$  (Ldtc = hmidtc, cetdctc; X = Cl, Br, I,  $\text{ClO}_4$ , NCS).

The suspension of fine powdered  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$ , resp.  $[\text{Ni}(\text{cetdctc})_2]$  [7] (1 mmol) in 50  $\text{cm}^3$  absolute ethanol was mixed with powdered  $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) and 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane (1 mmol) and stirred under reflux for 5 hours. The product was filtered, washed with ethanol and dried under an infra-lamp at 40°C. Complexes (1–5) were recrystallized from  $\text{CHCl}_3$ , compounds (6–9) from  $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$  mixture (1:1). For  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ , it was possible to obtain a single crystal appropriate for X-ray analysis. Yields: 85% (1), 78% (2), 76% (3), 89% (4), 91% (5), 58% (6), 63% (7), 39% (8) and 70% (9), respectively.

$[\text{Ni}(\text{cetdctc})(\text{dpph})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : The appropriate reaction components were used in the 1:1:1 ratio. During 5 h the solid substance appeared. The compound was filtered, washed by 96% ethanol and the crystallization was performed from chloroform solution using petrolether. The final product was dried at 40°C. Yield: 52%.

**X-ray crystallography:** X-ray data collection was performed on a KUMA KM-4 diffractometer with graphite monochromatized  $\text{MoK}_\alpha$  radiation and area sensitive CCD-4 detector. The structure was solved by the direct methods using SHELXS-97 program [8]. No absorption corrections were applied. The structure was refined anisotropically by the full-matrix least-squares procedures using program SHELXL-97 [9]. Additional calculations were made using PARST program [10]. The X-ray results are given in Tables 2–4.

## RESULTS AND DISCUSSION

Important physico-chemical results are summarized in Table 1. In accordance with the assumption of a square arrangement of the  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophore, all compounds are diamagnetic. The mononuclear complex (10) is a 1:1 electrolyte in the acetone; the binuclear complexes (1–9) behave as non-electrolytes [11]. The compounds (6–9) are insoluble in the nitromethane; the molar conductivity values obtained in the dimethylformamide are slightly higher than it should be for non-electrolytes, but still lower than the values for 1:1 electrolytes in the literature ( $65\text{--}90\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) [11]. This fact can be explained by the partial dissociation of complexes in the dimethylformamide solution.

IR-spectra exhibit the vibrations typical for dithiocarbamates [12]:  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  at  $1505\text{--}1528\text{ cm}^{-1}$  and  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  at  $982\text{--}998\text{ cm}^{-1}$ , which were observed for all complexes. For the complex  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2(\text{ClO}_4)_2]$ , the split maximum ( $\nu_3$  at  $1080$  and  $1093\text{ cm}^{-1}$ ) was recorded, which indicates the coordination of  $\text{ClO}_4^-$  group to the central atom, while for the  $[\text{Ni}(\text{cetdctc})(\text{dpph})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  the maximum is non-split due to the ionic character of this bond [13]. For complexes (5) and (9) with

Table 1. Results of physico-chemical studies.

Com- plex*	Colour	$\lambda_{\text{M}}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )				UV/VIS ( $\cdot 10^3$ cm <sup>-1</sup> )		TA (°C)				
			$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_2(\text{ClO}_2)$	$\nu_1(\text{ClO}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	T	P	E <sub>n</sub>	E <sub>x</sub>	
(1)	violet	6.4 <sup>a</sup>	998 w	1516 m	—	—	—	19.6	30.0	69.5	157–213	138	221
(2)	violet	8.2 <sup>a</sup>	984 m	1526 m	—	—	—	19.4	29.2	85	129–190	107, 152	218
(3)	violet	4.8 <sup>a</sup>	990 w	1520 m	—	—	—	18.6	31.0	45.5	—	70, 110	186
(4)	dark violet	7.6 <sup>a</sup>	982 m	1514 m	1080 m 1093 m	615 m	—	19.8	31.2	—	not studied	—	—
(5)	light red	5.5 <sup>a</sup>	997 m	1520 s	—	—	2088 s	20.7	29.0	72	133–205	88, 174	215
(6)	violet	21.2 <sup>b</sup>	995 w	1528 vw	—	—	—	19.5	24.6	225	—	—	248
(7)	violet	24.7 <sup>b</sup>	992 w	1510 m	—	—	—	19.0	28.8	218	—	—	229
(8)	violet	25.8 <sup>b</sup>	990 w	1508 w	—	—	—	18.5	30.3	185	—	—	203
(9)	red-brown	18.8 <sup>b</sup>	992 w	1505 vs	—	—	2080 vs	20.2	30.5	213	—	202	219
(10)	brown	107.7 <sup>c</sup>	994 s	1508 s	1076 vs	620 s	—	19.5	22.6	31.2	—	not studied	—

<sup>a</sup>In nitromethane solution (10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>); <sup>b</sup>In dimethylformamide solution (5·10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup>); <sup>c</sup>In acetone solution (10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>).

T – begin of thermal decomposition; P – plateau; E<sub>n</sub> – endo-effect; E<sub>x</sub> – exo-effect.

\* (1) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(hmidc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·2CHCl<sub>3</sub>; (2) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(hmidc)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]·2CHCl<sub>3</sub>; (3) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(hmidc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·CHCl<sub>3</sub>; (4) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(hmidc)<sub>2</sub>(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; (5) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(hmidc)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O; (6) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(cetdte)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; (7) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(cetdte)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]; (8) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(cetdte)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]; (9) [Ni<sub>2</sub>(μ-dpph)(cetdte)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]; (10) [Ni(cetdte)(dpph)]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

NCS<sup>-</sup> were found the vibrations  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  at 2080–2088 cm<sup>-1</sup> and  $\nu(\text{C}-\text{S})$  at 830–840 cm<sup>-1</sup> typical for coordination of the NCS<sup>-</sup> group to nickel *via* the nitrogen atom [14]. All results above confirm the square arrangement of the coordination sphere.

Results above are in line with the electronic spectra results. The middle maxima between 18500–24600 cm<sup>-1</sup> were found for all complexes, which can be assigned to the d-d electron transitions for Ni(II) complexes with square coordination [15]. The maxima over 30000 cm<sup>-1</sup> can be assigned to intra-ligand transitions in the S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> group [12].

Thermal analysis of complexes containing hmidtc shows that the decomposition starts between 45.5–85°C with removing of chloroform (compounds 1–3) or water (5), which is accompanied by small endo-effects at 138°C (1), 107°C (2), 70°C, 110°C (3) and 88°C (5); the plateau on the TG-curve for complexes (1, 2, 5) are assigned to the non-solvated species. The endo-effects at 152°C (2) and 174°C (5) are without a mass loss on the TG-curve and could be connected with some structural changes. The complexes with cetdtc are thermally more stable – the beginning of decomposition is between 185–225°C. The endo-effect at 202°C (9) was observed, due to the melting of compound (confirmed by the Bötius apparatus). All complexes exhibit a sharp exo-effect between 186–248°C connected with a mass increasing (Fig. 1). This fact is described in [17] and can be attributed to the oxygen insertion into Ni–P bond. The insertion is combined with the decomposition of organic part of molecule without thermal stable intermediates. Complexes with perchlorate were not studied for safety reasons.

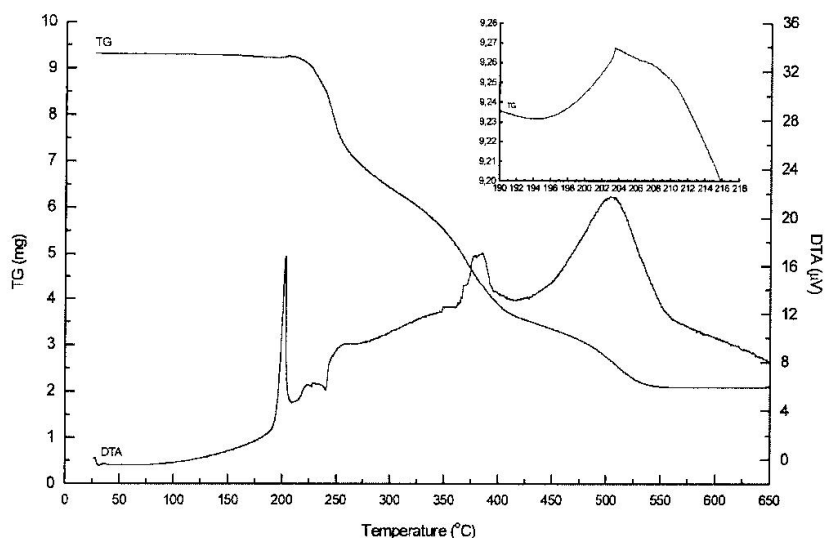


Figure 1. Thermal analysis of  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{cetdtc})_2\text{I}_2]$ .

The X-ray structure of the complex  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$  has been solved. The crystal is monoclinic and the basic crystallographic data are summarized in Table 2. The obtained results (see Table 3, Fig. 2) confirmed a distorted square coordination around central nickel atom. The Ni–S bond lengths are not equal and bond angles in the chromophore significantly differ from  $90^\circ$ . The deviations of atoms from an “ideal” LSQ plane  $\text{NiS}_2\text{PBr}$  are calculated [10]:

$$\text{Ni}(1): -0.024(7), \text{S}(1): 0.056(14), \text{S}(2): -0.008(15), \text{P}(1): 0.001(13), \text{Br}(1): 0.009(6) \text{ \AA}.$$

A significant shortening of bond lengths in the  $\text{S}_2\text{CN}^-$  group typical for dithiocarbamates (see Table 3) was found. The common bond distances for  $\sigma$ -bond are [16]: C–N (1.47 Å); C–S (1.81 Å). This fact can be explained by a significant contribution of the  $\pi$ -interactions in these bonds. Two solvent molecules of  $\text{CHCl}_3$  are not in the coordination sphere of central atom (distance Ni–C is about 4.72 Å). 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane is coordinated *via* two P-donor atoms to the nickel atoms and provides the connection of both  $\text{NiS}_2\text{PBr}$  chromophores into one species. The distance between both nickel atoms is so large (10.92 Å) that no magnetic Ni–Ni exchange interaction was observed and the complex is diamagnetic. Four possible hydrogen bonds were calculated [10] and they are given in Table 4.

**Table 2.** Basic crystallographic data for  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ .

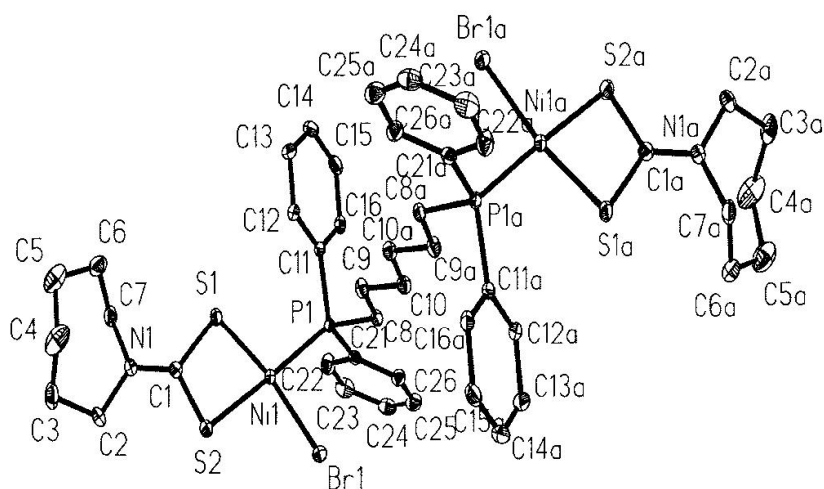
Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_4$
Formula weight	1319.06
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9.131(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.702(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.84(3)^\circ$ $c = 15.096(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2715.5(10) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	2; 1.613 $\text{Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$2.707 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1340
Crystal size	$0.35 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}$
Theta range for data collection	$3.34$ to $28.45^\circ$
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11$ ; $-25 \leq k \leq 26$ ; $-12 \leq l \leq 20$
Reflections collected/unique	21273/6281 [R(int) = 0.0494]
Completeness to $2\Theta = 28.45^\circ$	89.1%
Max. and min. transmission	0.5509 and 0.4508
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	6281/0/317

Table 2 (continuation)

Goodness-of-fit on $F^2$	1.036
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0558$ , $wR2 = 0.1160$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0686$ , $wR2 = 0.1216$
Largest diff. peak and hole	3.808 and $-3.362 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 3. Selected bond lengths and angles for  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ .

Bond distances (Å)		Bond angles (°)	
Ni(1)–S(1)	2.1707(12)	S(1)–Ni(1)–P(1)	98.34(5)
Ni(1)–P(1)	2.1741(12)	S(1)–Ni(1)–S(2)	78.97(4)
Ni(1)–S(2)	2.2032(12)	P(1)–Ni(1)–S(2)	177.13(5)
Ni(1)–Br(1)	2.3020(7)	S(1)–Ni(1)–Br(1)	171.15(4)
S(1)–C(1)	1.726(4)	P(1)–Ni(1)–Br(1)	89.98(4)
S(2)–C(1)	1.709(4)	S(2)–Ni(1)–Br(1)	92.65(4)
N(1)–C(1)	1.302(5)	C(1)–S(1)–Ni(1)	86.65(15)
		C(1)–S(2)–Ni(1)	86.04(14)

Figure 2. Molecule of  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$  (solvent and H-atoms are omitted).



**Table 4.** Possible hydrogen bonds for  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ .

Donor-H (Å)	Donor...Acceptor (Å)	H...Acceptor (Å)	$\angle$ Donor-H...Acceptor (°)
C2 -H2A	C2 ...S2 (0)	H2A ...S2 (0)	C2 -H2A ...S2 (0)
.975(.169)	3.076(.007)	2.618(.042)	108.99( .22)
1.080		2.585	106.78 (**)
C7 -H7A	C7 ...S1 (0)	H7A ...S1 (0)	C7 -H7A ...S1 (0)
.933(.106)	3.053(.010)	2.720(.027)	101.94( .22)
1.080		2.694	98.89 (**)
C8 -H8A	C8 ...Br1 (0)	H8A ...Br1 (0)	C8 -H8A ...Br1 (0)
1.017(.198)	3.416(.012)	2.847(.160)	115.93( .33)
1.080		2.820	114.78 (**)
C12 -H12	C12 ...S1 (0)	H12 ...S1 (0)	C12 -H12 ...S1 (0)
.995(.111)	3.231(.008)	2.795(.149)	107.09( .25)
1.080		2.771	105.41 (**)

(\*\*) Values normalized following G.A. Jeffrey & L. Lewis, *Carbohydr. Res.*, (1978), 60, 179; R.Taylor, O.Kennard, *Acta Cryst.*, (1983), B39, 133.

Equivalent positions:

(0) x, y, z

(1) x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2.

**Supplementary data:** Material involving structure data has been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre, Registry No. CCDC 201015. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### Acknowledgment

Authors thank the Grant Agency of the Czech Republic for financial support (grant No. 203/99/0067).

#### REFERENCES

- Pastorek R., Trávníček Z., Kvapilová E., Šindelář Z., Březina F. and Marek J., *Polyhedron*, **18**, 151 (1999).
- Pastorek R., Trávníček Z., Marek J., Dastyh D. and Šindelář Z., *Polyhedron*, **19**, 1713 (2000).
- Pastorek R., Kameníček J., Šindelář Z. and Žák Z., *Polish J. Chem.*, **75**, 363 (2001).
- Pastorek R., Kameníček J., Husárek J. and Šindelář Z., *Acta Univ. Palack. Olom., Chemica*, **40**, 53 (2001).
- Pfibil R., *Komplexometrické titrace*, SNTL Praha 1955, p. 22.
- Jureček M., *Organická analýza II*, ČSAV Praha 1957, p. 140.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, 1969, p. 996.
- Sheldrick G.M., SHELXS-97; enhanced version of SHELX-S, *Acta Cryst.*, **A46**, 467 (1990).
- Sheldrick G.M., SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, 1997.

10. Nardelli M., PARST 95, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659 (1995).
11. Geary W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
12. Tsipis C.A., Kessissoglou D.P. and Katsoulos G.A., *Chim. Chron., New Series*, **14**, 195 (1985).
13. Scholer R.P. and Merbach E.A., *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 15 (1975).
14. Černikova I.E., Charonik I.A., Umrejko D.S., Kavrikov A.B. and Afanov V.I., *Koord. Chim.*, **15**, 1695 (1989).
15. Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984, p. 534.
16. Lide D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Edition CRC Press Boca Raton, FL 1992.
17. Březina F. and Benátská E., *J. Thermal Anal.*, **22**, 75 (1981).

P.3

Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: Nickel(II) cyclohexylethyl and di(pentyl)dithiocarbamate complexes with 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane in the coordination sphere, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 42, 7 (2003).

**NICKEL(II) CYCLOHEXYLETHYL  
AND DI(PENTYL)DITHIOCARBAMATE COMPLEXES  
WITH 1,1,1-TRIS(DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL)ETHANE  
IN THE COORDINATION SPHERE**

Josef Husárek\*, Boris Cvek, Richard Pastorek,  
Zdeněk Šindelář and Marek Pavlíček

*Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10,  
771 47 Olomouc, Czech Republic  
e-mail: johus@email.cz*

*Received June 30, 2003  
Revised manuscript July 28, 2003*

**Abstract**

A new coordination compounds of composition  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosII})]\text{X}$  (cetdtc = cyclohexylethyldithiocarbamate; dtc =  $\text{S}_2\text{CN}^-$ ; triphosII =  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3$  = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ; Ph = phenyl) and  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})(\text{triphosII})]\text{X}$  ( $\text{pe}_2\text{dtc}$  = di(pentyl)dithiocarbamate; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) have been synthesised. The isolated complexes have been characterised by elemental analysis, IR and UV/VIS spectroscopy, thermal analysis, magnetochemical and conductivity measurements. All complexes are diamagnetic, 1 : 1 electrolytes, with penta-coordinated nickel in the  $\text{NiS}_2\text{P}_3$  chromophore.

**Key words:** *Nickel(II) dithiocarbamate complexes; tridentate P-ligand; synthesis; physico-chemical study.*

---

\* Author for correspondence

## Introduction

Ni(II) dithiocarbamates with the tridentate P-ligands were recently studied by our department only. The coordination compounds of composition  $[\text{Ni}(\text{Ldtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  (Ldtc = benzylisopropyl-, thiazolidine-, hexamethyleneiminedithiocarbamate; triphosI =  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_3$  = bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine;  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) and  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{triphosII})]\text{X}$  (hmidtc = hexamethyleneiminedithiocarbamate;  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) were synthesised<sup>1</sup>. The results of physico-chemical study shown that all compounds are diamagnetic, 1 : 1 electrolytes, with pentacoordinated nickel in the  $\text{NiS}_2\text{P}_3$  chromophore.

In this work we report on the synthesis and characterization of the novel nickel(II) cyclohexylethyldithiocarbamate and di(pentyl)dithiocarbamate complexes with 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane (triphosII) as a tridentate P-ligand.

## Materials and methods

Di(pentyl)amine (97 %), 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{PF}_6]$  were purchased from Fluka Co.; N-cyclohexylethylamine (98 %),  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  were products of Aldrich Co. All other chemicals were obtained from Lachema Co. and were of p. a. purity.

The content of nickel was determined by chelatometric titration on murexide as an indicator<sup>2</sup>. Chlorine was determined by the Schöniger's method<sup>3</sup>. The elemental analyses (C, H, N, S) were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities of all compounds were measured using Faraday's method with  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$  as a calibrant on a laboratory designed instrument with the Sartorius 4434 MP-8 microbalance. Conductivities were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25 °C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra ( $45\,000\text{--}11\,000\text{ cm}^{-1}$ ) were carried out on a Specord M 40 and IR spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. The thermal analysis was performed on an Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko, Japan; sample weight 8.2–10.2 mg, temperature range 20–1100 °C, gradient 2.5 °C/min; it was made in an air atmosphere). The melting point was determined on a Boëtius instrument (VEB Wägetechnik Rapido, PHMK 79/2122).

## Syntheses of complexes

$[\text{Ni}(\text{Ldtc})(\text{triphosII})]\text{Cl}$  (L = cet,  $\text{pe}_2$ )

The coordination compounds were isolated by the reaction of a suspension of fine pulverised parent complex  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})_2]$  (ref.<sup>4</sup>),  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})_2]$  (ref.<sup>5</sup>), respectively (1 mmol) with pulverised triphosII (1 mmol) in  $20\text{ cm}^3\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . The reaction mixture was stirred for 40 h at room temperature and filtered. The resulting brown I or dark violet V solution was evaporated. In both cases an oily product was obtained, which was treated with petroleum ether I or n-hexane V. The formed brown I and violet V powder was filtered off, washed with petroleum ether I, diethyl ether V and dried under an IR lamp at 40 °C. Yields: 86 % I, 64 % V.

[Ni(cetdtc)(triphosII)]X (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

A solution of complex [Ni(cetdtc)(triphosII)]Cl.H<sub>2</sub>O (0.5 mmol) in 10 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH was combined with a solution of appropriate salt (K[PF<sub>6</sub>] in 5 cm<sup>3</sup> water; Na[BPh<sub>4</sub>] in 10 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; NaClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O in 25 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (0.5 mmol). Complexes II, III were formed after stirring immediately, the IV after a short time. Light brown II, III and yellow IV compounds were filtered off, washed with petroleum ether and dried under an IR lamp at 40 °C. Yields: 48–62 %.

[Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphosII)]ClO<sub>4</sub>

A suspension of fine pulverised complex [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>] (ref.<sup>5</sup>) (1 mmol), triphosII (1 mmol) and LiClO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (1 mmol) in 20 cm<sup>3</sup> acetone/CH<sub>3</sub>OH (1 : 1) mixture was stirred for 40 h at room temperature. The brown solution was filtered and evaporated. The obtained oily product was then decanted with diethyl ether. Brown powder was filtered off and dried under an IR lamp at 40 °C. Yield: 41 %.

## Results and discussion

The composition and analytical data for all complexes are given in Table 1; the important results of physico-chemical studies are summarised in Table 2.

All compounds are diamagnetic; the values of molar conductivities (106.8–119.2 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) in acetone solution correspond to a 1 : 1 electrolytes<sup>6</sup>. IR spectra of all complexes exhibit the ν(C–S) and ν(C–N) vibrations in the interval 990–1000 cm<sup>-1</sup> and 1502–1531 cm<sup>-1</sup> typical for the dithiocarbamate complexes<sup>7</sup>. The complexes IV and VI containing ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> exhibit in IR spectrum non-splitting ν<sub>3</sub> and ν<sub>4</sub> maxima, which are typical of ionic bond in perchlorate<sup>8</sup> (IV: ν<sub>3</sub> = 1076 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>4</sub> = 610 cm<sup>-1</sup>; VI: ν<sub>3</sub> = 1080 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>4</sub> = 620 cm<sup>-1</sup>). For complex II with the ionic PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, the very strong maximum vibration ν(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) at 830 cm<sup>-1</sup> was found<sup>9</sup>.

Electronic diffuse-reflectance spectra of all compounds exhibit d-d transitions typical of Ni(II) complexes with coordination number five<sup>10</sup> in the range 18 500–25 400 cm<sup>-1</sup>; maxima over 30 000 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the intraligand transitions in the S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> group<sup>7</sup>. We suppose on the bases of X-ray analysis of similar complex [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphosI)]PF<sub>6</sub> (triphosI = bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine)<sup>11</sup> that triphosII in our complexes I–VI is coordinated to the nickel atom by three P-donor atoms (the pentacoordinated nickel in the NiS<sub>2</sub>P<sub>3</sub> chromophore). We were not able to prepare single crystal suitable for X-ray analysis, which can confirm our experimental results. However, the predicted structure for the coordination compounds of general composition [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(triphosII)]X is depicted in Fig. 1.

The thermal analysis was studied for selected compounds only; complexes with ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> were not examined for safety reasons. The thermal decomposition of the complexes starts between 48–176 °C. Dehydration of [Ni(cetdtc)(triphosII)]Cl.H<sub>2</sub>O (Fig. 2) starts at 48 °C and it is connected with a small endo-effect at 81 °C on the DTA-curve. A water-free complex is on the TG-curve characterised by a plateau in the interval 124–167 °C (Δm calcd./found = 1.92/1.35 %). [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphosII)]Cl shows a small endo-effect at 202 °C, which is in good agreement with the result obtained by

the melting point apparatus (203 °C). All compounds exhibit an exo-effects in the range 252–475 °C, which are connected with a mass loss on the TG-curve. This fact can be probably explain by total destruction of the complex. The thermal decomposition is in all cases not complete till 1100 °C, therefore the composition of final products is uncertain.

**Table 1.** Results of elemental analyses

Compound		Ni	C	Found/Calcd. (%)			
				H	N	S	Cl
I	[Ni(cetdtc)(triphosII)]Cl·H <sub>2</sub> O	6.4/6.3	63.9/63.9	6.5/6.1	2.0/1.5	7.4/6.8	3.1/3.8
II	[Ni(cetdtc)(triphosII)]PF <sub>6</sub>	5.8/5.7	57.6/58.3	6.1/5.4	1.3/1.4	7.1/6.2	–
III	[Ni(cetdtc)(triphosII)]BPh <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.7/4.7	71.8/71.6	6.6/6.4	1.6/1.1	5.9/5.2	–
IV	[Ni(cetdtc)(triphosII)]ClO <sub>4</sub>	6.0/6.0	60.4/61.0	5.6/5.6	1.6/1.4	7.3/6.5	3.3/3.6
V	[Ni(pe <sub>2</sub> dtc)(triphosII)]Cl	6.3/6.2	64.9/65.7	6.4/6.5	1.4/1.5	6.0/6.7	3.3/3.7
VI	[Ni(pe <sub>2</sub> dtc)(triphosII)]ClO <sub>4</sub>	5.6/5.8	62.3/61.5	6.8/6.1	1.4/1.4	5.4/6.3	2.8/3.5

**Table 2.** Results of physico-chemical study

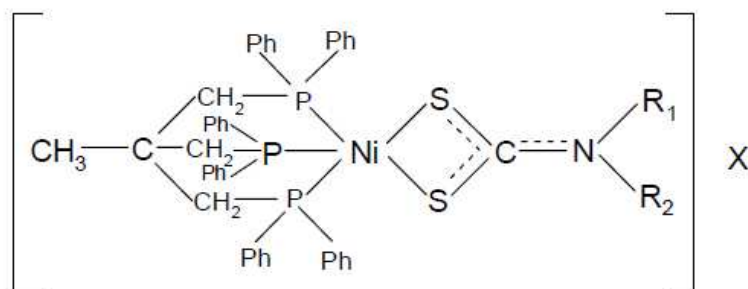
Cmpd.	Colour	$\lambda_{M}^a$ [S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	$\nu(C-S)$	IR [cm <sup>-1</sup> ]			UV/VIS <sup>b</sup> [.10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	T	TA [°C]	
				$\nu(C-N)$	$\nu_3(ClO_4^-)$	$\nu_4(ClO_4^-)$			E <sub>x</sub>	E <sub>x</sub>
I	brown	119.2	990 w	1502 w	–	–	18.6; 32.1; 35.8	48	260; 324; 426	
II	light brown	111.6	1000 w	1528 w	–	–	18.5; 32.2; 36.1	176	252; 410; 475	
III	light brown	108.4	990 w	1531 w	–	–	18.6; 23.1; 32.0	–	–	
IV	yellow	118.2	998 m	1520 w	1076 s	610 w	21.2; 32.1; 36.0	–	–	
V	violet	106.8	995 w	1520 vs	–	–	19.0; 25.4; 32.8	160	273; 441	
VI	brown	110.0	995 m	1520 m	1080 s	620 m	18.6; 24.4; 31.5	–	–	

<sup>a</sup> In acetone solution, [Ni<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup>

<sup>b</sup> In nujol

T begin of thermal decomposition

E<sub>x</sub> exo-effect



**Fig. 1.** Predicted structure for the complexes of composition [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(triphosII)]X (R<sub>1</sub> = cyclohexyl, pentyl; R<sub>2</sub> = ethyl, pentyl; X = Cl<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Ph = phenyl)

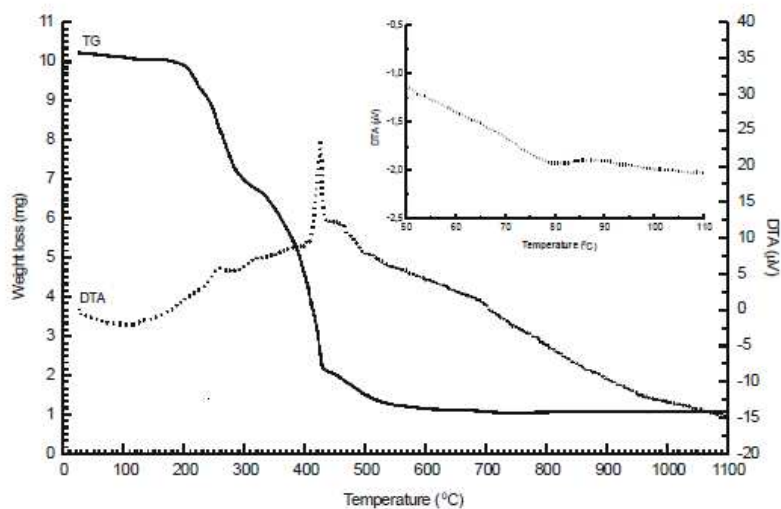


Fig. 2. Thermal analysis of  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosII})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

## References

1. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J. and Šindelář Z.: *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica* **41**, 37 (2002).
2. Příbil R.: *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha 1955, p. 22.
3. Jureček M.: *Organická analýza II*, ČSAV, Praha 1957, p. 140.
4. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 996.
5. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z.: *J. Coord. Chem.* (in press).
6. Geary W. J.: *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
7. Tshipis C. A., Kessissoglou D. P. and Katsoulos G. A.: *Chim. Chron., New Ser.* **14**, 195 (1985).
8. Scholer R. P. and Merbach A. E.: *Inorg Chim. Acta* **15**, 15 (1975).
9. Ballester L., Gutierrez A., Perpina M. F. and Ruiz-Valero C.: *Polyhedron* **15**, 1103 (1996).
10. Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy* (second edition), Elsevier, Amsterdam 1984, p. 527.
11. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M. and Šindelář Z.: Nickel(II) Dithiocarbamates with Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine (unpublished results).



Acta Univ. Palacki. Olomuc.  
Fac. rer. nat. 2003  
Chemica 42, 7–11



P.4

Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M., Šindelář Z.: Nickel(II)dithiocarbamates with bis(2-diphenylphosphinoethyl)-phenylphosphine, *Polish J. Chem.*, 78, 623 (2004).

## Nickel(II) Dithiocarbamates with Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine

by R. Pastorek, J. Kameníček\*, J. Husárek, B. Cvek, M. Maloň,  
M. Pavlíček and Z. Šindelář

Department of Inorganic Chemistry, Palacký University,  
Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic

(Received July 21st, 2003; revised manuscript December 5th, 2003)

A Ni(II) dithiocarbamates with the tridentate P,P,P-ligand of composition  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{triphosI} = \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_3 = \text{bis}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{phenylphosphine}$ ,  $\text{pe}_2\text{dtc} = \text{dipentylidithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{ClO}_4$ ),  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{bz}_2\text{dtc} = \text{dibenzylidithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ ) and  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{cetdtc} = \text{cyclohexylethylidithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BPh}_4, \text{ClO}_4$ ) have been synthesized and studied by thermal analysis, IR and UV/VIS spectroscopy,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy, magnetochemical and conductivity measurements. All complexes are diamagnetic, 1:1 electrolytes. X-ray structural analysis was solved for the  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})(\text{triphosI})]\text{PF}_6$  and  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})(\text{triphosI})]\text{PF}_6$ ; the presence of  $\text{NiS}_2\text{P}_3$  chromophore with penta-coordinated central nickel atom was confirmed.

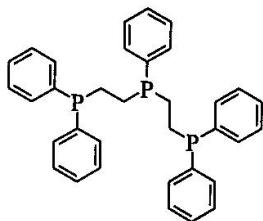
**Keywords:** Ni(II) dithiocarbamate, synthesis, physico-chemical study, X-ray structural analysis,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy

The reactions of basic Ni(II) dithiocarbamates  $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]$  with polydentate P-ligands have been recently studied with the aim of replacement of the sulfur atoms in the  $\text{NiS}_4$  chromophore by the phosphorus and other atoms, including physico-chemical measurements. The diamagnetic square complexes of composition  $[\text{Ni}(\text{dtc})(\text{P,P})]\text{X}$  [1–16] with  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  chromophore ( $\text{dtc} = \text{dithiocarbamate}$ ,  $\text{P,P} = \text{bidentate P,P-ligand}$ ,  $\text{X} = \text{anion}$ ) have been isolated. In some cases, the square-pyramidal diamagnetic compounds containing  $\text{NiS}_2\text{P}_2\text{X}$  chromophore of composition  $[\text{NiX}(\text{dtc})(\text{P,P})]$  [1,17] have been also prepared. For 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane as a bidentate ligands, the diamagnetic binuclear complexes  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P,P})(\text{dtc})_2\text{X}_2]$  with two square  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophores and bridging P,P-ligand were synthesized [7,9,11,16,18].

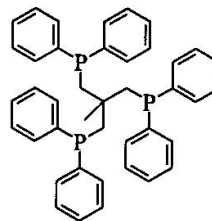
The nickel dithiocarbamates with tridentate P,P,P-ligands in the coordination sphere were studied by our team only. In our previous papers [19,20] we published synthesis and physico-chemical study of the complexes  $[\text{Ni}(\text{bz}^i\text{prdtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{bz}^i\text{prdtc} = \text{benzylisopropylidithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BPh}_4, \text{ClO}_4$ ),  $[\text{Ni}(\text{tzdtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{tzdtc} = \text{thiazolidinedithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ ),  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{triphosI})]\text{X}$  ( $\text{hmidtc} = \text{hexamethyleneiminedithiocarbamate}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ ),  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{triphosII})]\text{X}$

\* Author for correspondence; E-mail: kamen@prfnw.upol.cz

(triphosII =  $C_{41}H_{39}P_3$  = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane, X = Cl,  $PF_6$ ),  $[Ni(cetdtc)(triphosII)]X$  (X = Cl,  $PF_6$ ,  $BPh_4$ ,  $ClO_4$ ) and  $[Ni(pe_2dtc)(triphosII)]X$  (X = Cl,  $ClO_4$ ).



triphosI



triphosII

All compounds are diamagnetic, 1:1 electrolytes with  $NiS_2P_3$  chromophore (coordination number five for nickel atom).

The aim of this paper is to enlarge this study for other types of dithiocarbamates with triphosI ligand, including physico-chemical study of newly synthesized complexes and solving of X-ray structures of selected compounds to confirm the proposed coordination around the central atom.

## EXPERIMENTAL

**Materials and methods:** Dibenzylamine (97%), N-cyclohexylethylamine (98%),  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$  and  $CDCl_3$  (99.8%D) were supplied by Aldrich Co.; dipentylamine (97%), bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine (97%),  $K[PF_6]$ ,  $NaClO_4 \cdot H_2O$  and  $CS_2$  were obtained from Fluka Co. and all remaining reagents were products of Lachema Co. of p.a. purity.

The content of nickel was determined by chelatometric titration, using murexide as an indicator [21]. Chlorine was determined by the Schöniger method [22]. The C, H, N, S analyses were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities were measured by Faraday method, using  $Co[Hg(NCS)_4]$  as a calibrant on a laboratory designed instrument with the Sartorius 4434 MP-8 microbalance. Conductivities were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra ( $45000\text{--}11000\text{ cm}^{-1}$ ) were carried out on a Specord M 40 and IR spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena), using nujol mulls. The thermal analysis was performed on a Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko, Japan) with gradient 2.5°C/min, sample weight 9.2–11.6 mg, between 20–1150°C. Melting points were determined by the Boëtius Rapido melting point apparatus (Wägetechnik PHMK 79/2122).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR spectra were measured on a Bruker Avance 300 spectrometer, operating at frequency of 121.44 MHz. Measurements were performed at 300 and 320 K. All samples were prepared by dissolving of compounds in  $CDCl_3$ . 85%  $H_3PO_4$  was used as an external reference.

**Syntheses:**  $[Ni(Ldtc)(triphosI)]Cl$  {L =  $pe_2$ (1),  $bz_2$ (4),  $cet$ (6)}: The suspension of fine powdered  $[Ni(pe_2dtc)_2]$  [23],  $[Ni(bz_2dtc)_2]$  [24],  $[Ni(cetdtc)_2]$  [24], respectively (1 mmol) and triphosI (1 mmol) in 20  $cm^3$  dichloromethane was mixed at room temperature about 20 hours. The resulted violet colored solution was combined with active carbon and the mixture was filtered. During solvent evaporation and addition of diethyl ether, a violet solid substance appeared; it was isolated and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 44% (1); 40% (4) and 78% (6).

$[Ni(Ldtc)(triphosII)]X$  (L =  $pe_2$ ,  $bz_2$ ; X =  $PF_6$ ,  $ClO_4$ ): The suspension of fine powdered  $[Ni(pe_2dtc)_2]$  [23] or  $[Ni(bz_2dtc)_2]$  [24] (1 mmol) with triphosII (1 mmol) was stirred in 20  $cm^3$  methanol/acetone mixture (1:1). Resulted mixture was combined with fine powdered  $K[PF_6]$  (2), (5),  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$  (3), respec-

tively (1 mmol). After 40 hours of stirring under reflux at room temperature, active carbon was added and the mixture was filtered. For  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})(\text{triphosl})]\text{PF}_6$  (2) and  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})(\text{triphosl})]\text{PF}_6$  (5) violet colored crystals, suitable for X-ray analysis were obtained. In the case of the perchlorate complex (3), a viscose substance resulted and the final violet product was obtained using ethanol. All compounds were washed by diethyl ether and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 25% (2), 25% (3), 30% (5).

$[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosl})]\text{PF}_6$  (7): The solution of  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosl})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 10 cm<sup>3</sup> methanol (0.5 mmol) was stirred with solution of  $\text{K}[\text{PF}_6]$  (0.5 mmol) in 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. A dark violet substance was formed; it was washed by petroleum ether, filtered through active carbon, crystallized from methanol and dried under an infra-lamp at 40°C. Yield: 78%.

$[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{triphosl})]\text{X}$  {X = BPh<sub>4</sub> (8), ClO<sub>4</sub> (9)}: The suspension of fine powdered  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})_2]$  [24] (0.5 mmol) and triphosl (0.5 mmol) was mixed for 2 hours at room temperature in 10 cm<sup>3</sup> of dichloromethane (for X = ClO<sub>4</sub>) or in 20 cm<sup>3</sup> of *n*-butanol/acetone (1:1) mixture (for X = BPh<sub>4</sub>). The resulted solution was combined with the 0.5 mmol of appropriate salt (NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in 5 cm<sup>3</sup> methanol or Na[BPh<sub>4</sub>] in 5 cm<sup>3</sup> *n*-butanol). For X = BPh<sub>4</sub> (8), during one hour a blue-violet substance appeared; it was filtered, washed by ethanol and petroleum ether. The violet perchlorate complex (9) was obtained after evaporation to a small volume and addition of petroleum ether. Both compounds were purified with active carbon, filtered and re-crystallized, using chloroform (8) or methanol (9) and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 58% (8) and 52% (9).

**X-ray crystallography:** X-ray data collection of  $[\text{Ni}(\text{pe}_2\text{dtc})(\text{triphosl})]\text{PF}_6$  (2) was performed on a KUMA KM-4 diffractometer with graphite monochromatized MoK<sub>α</sub> radiation and area sensitive CCD-4 detector. The structure was solved by the heavy atom methods, using SHELXS-97 program [25]. No absorption corrections were applied. The structure was refined anisotropically by the full-matrix least-squares procedures, using program SHELXL-97 [26].

X-ray data of  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})(\text{triphosl})]\text{PF}_6$  (5) were collected by omega-scan technique on a four-circle κ-axis Xcalibur™2 diffractometer (Oxford Diffraction), equipped with Sapphire2 CCD detector, monochromator Enhance and Cryojet cooler system. Data collection for the complex was performed using MoK<sub>α</sub> radiation at 100 K. CrysAlis program package (version 1.171.7, Oxford Diffraction) was used for data reduction. The structure of (5) was solved using direct methods [25]. Atoms forming the NiS<sub>2</sub>P<sub>3</sub> chromophore and PF<sub>6</sub> anions were refined anisotropically on *F*<sup>2</sup>, using full-matrix least-squares procedure [26], while all the remaining atoms were refined isotropically. The structure was solved in the chiral space group P2<sub>1</sub>, as a racemic twin. The final *R*<sub>int</sub>-factor is equal to 0.1874. An application of anisotropic refinement of all non-hydrogen atoms did not lead to reduction of *R*-factors. We tried to measure several crystals of this complex, as well as to solve the structure in several different space groups and we always obtained comparable results. This fact may probably relate with a twinning of the crystals, which can be also evident from the value of  $|E^2 - 1| = 0.591$  (expected values are 0.968 for centrosymmetric and 0.736 for non-centrosymmetric space groups). The low quality of twinned data did not allow us to add hydrogen atoms to the model. The largest peak and hole on the final difference map were 2.56 [0.628 Å from Ni(1a)] and -2.30 [0.57 Å from Ni(1)] e.Å<sup>-3</sup>. Nevertheless, in spite of bad statistical results, we assume that a manner of ligands coordination was unambiguously proved by X-ray analysis. Additional calculations were made using PARST program [27]. The X-ray results are given in Tables 2–5.

## RESULTS AND DISCUSSION

All complexes exhibit the same coordination sphere with the uncommon NiS<sub>2</sub>P<sub>3</sub> chromophore and coordination number five. This fact was confirmed by the physico-chemical measurements, namely by the X-ray structure analysis.

Composition and important physico-chemical results of complexes are summarized in Table 1. All compounds are diamagnetic, which is in good accord with the literature about low-spin penta-coordinated Ni(II) complexes [32,35]. The conductivity measurements show that λ<sub>M</sub> values are in interval 104.7–146.3 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. This fact

Table 1.

Complex*	Color	$\lambda_M$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\mu_{eff}/\mu_B$	IR (cm <sup>-1</sup> )				UV/VIS ( $\times 10^3$ cm <sup>-1</sup> )	TA(°C)		
				$\nu(C=S)$	$\nu(C=N)$	$\nu_3(ClO_4)$	$\nu_4(ClO_4)$		$\nu(PF_6)$	T	E <sub>h</sub>
(1)	violet	125.5	dia	995w	1510w	-	-	18.0	41.8	81.2	236.0
(2)	violet	140.0	dia	995m	1510s	-	-	840vs	234.6	210.6	264.6
(3)	violet	146.3	dia	995m	1510w	1075vs	625m	-	18.3	24.5	30.0
(4)	violet	104.7	dia	1000m	1510w	-	-	14.3	18.3	24.6	31.2
(5)	violet	114.4	dia	990w	1490m	-	-	18.3	24.3	29.5	41.5
(6)	light-violet	113.0	dia	996m	1510m	-	-	830m	18.0	24.3	251.8
(7)	dark-violet	113.3	dia	992w	1508w	-	-	18.5	36.0	39.0	49.1
(8)	blue-violet	117.6	dia	998m	1508w	-	-	830s	18.1	32.9	240.0
(9)	violet	125.8	dia	995m	1515w	1088s	620w	-	14.5	18.0	33.2
								18.2	27.9	35.9	39.1

$\lambda_M$ , Molar conductivity in acetone solution ( $10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup>); T - start of thermal decomposition; E<sub>h</sub> - endo-effect; E<sub>x</sub> - exo-effect.

\* (1) [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphos)]Cl·H<sub>2</sub>O; (2) [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphos)]PF<sub>6</sub>; (3) [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphos)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O;

(4) [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)(triphos)]Cl·H<sub>2</sub>O; (5) [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)(triphos)]PF<sub>6</sub>; (6) [Ni(ce<sub>2</sub>dtc)(triphos)]Cl·H<sub>2</sub>O;

(7) [Ni(ce<sub>2</sub>dtc)(triphos)]PF<sub>6</sub>; (8) [Ni(ce<sub>2</sub>dtc)(triphos)]BPh<sub>4</sub>; (9) [Ni(ce<sub>2</sub>dtc)(triphos)]ClO<sub>4</sub>.

can be interpreted, according [30] as 1:1 electrolytes in acetone solution. Thus, we can conclude that the inorganic X anion is in all compounds out of the coordination sphere (see also IR spectroscopy).

**Table 2.** Crystallographic data for [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphos)]PF<sub>6</sub>.

Molecular formula	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> F <sub>6</sub> NNiP <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	970.61
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 11.797(2) Å α = 90° b = 21.685(4) Å β = 94.31(3)° c = 19.044(4) Å γ = 90°
Volume; Z; Calculated density	4858.0(16) Å <sup>3</sup> ; 4; 1.327 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.671 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2024
Crystal size	0.40 × 0.40 × 0.20 mm
Θ range for data collection	2.55 to 28.59°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -25 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected/unique	34170 / 8541 [R(int) = 0.0785]
Completeness to Θ = 25°	99.8%
Max. and min. transmission	0.8774 and 0.7750
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	8541/0/418
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.114
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0933, wR2 = 0.2843
R indices (all data)	R1 = 0.1330, wR2 = 0.3169
Largest diff. peak and hole	1.18 and -1.50 e·Å <sup>-3</sup>

**Table 3.** Crystallographic data for [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)(triphos)]PF<sub>6</sub>.

Molecular formula	C <sub>49</sub> H <sub>47</sub> F <sub>6</sub> NNiP <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	1010.59
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 16.0394(5) Å α = 90° b = 17.7755(4) Å β = 90.086(3)° c = 16.0828(4) Å γ = 90°
Volume; Z; Calculated density	4885.3(2) Å <sup>3</sup> ; 4; 1.464 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.715 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2088
Crystal size	0.40 × 0.40 × 0.30 mm
Θ range for data collection	3.42 to 25.00°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 20, -11 ≤ l ≤ 19
Reflections collected/unique	31343 / 16066 [R(int) = 0.0285]
Completeness to Θ = 25°	99.6%
Max. and min. transmission	0.8141 and 0.7630
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	16066/1/432
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.172
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1874, wR2 = 0.4176
R indices (all data)	R1 = 0.1881, wR2 = 0.4179
Largest diff. peak and hole	2.559 and -2.296 e·Å <sup>-3</sup>
Absolute structure parameter	0.18(5)

**Table 4.** Selected bond distances and angles for [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphosI)]PF<sub>6</sub>.

Bond distances (Å)		Bond angles (°)	
Ni(1)–P(2)	2.1534(18)	P(2)–Ni(1)–P(1)	86.87(7)
Ni(1)–P(1)	2.1948(18)	P(2)–Ni(1)–S(1)	174.49(8)
Ni(1)–P(3)	2.254(2)	P(1)–Ni(1)–S(1)	95.29(7)
Ni(1)–S(1)	2.2388(19)	P(2)–Ni(1)–P(3)	88.28(7)
Ni(1)–S(2)	2.3035(19)	P(1)–Ni(1)–P(3)	121.82(7)
S(1)–C(1)	1.723(8)	S(1)–Ni(1)–P(3)	94.86(8)
S(2)–C(1)	1.708(7)	P(2)–Ni(1)–S(2)	97.69(7)
C(1)–N(1)	1.316(8)	P(1)–Ni(1)–S(2)	128.82(8)
		S(1)–Ni(1)–S(2)	77.01(7)
		P(3)–Ni(1)–S(2)	109.30(8)
		C(1)–S(1)–Ni(1)	86.6(2)
		C(1)–S(2)–Ni(1)	84.9(2)
		N(1)–C(1)–S(2)	126.3(6)
		N(1)–C(1)–S(1)	122.6(6)
		S(2)–C(1)–S(1)	111.0(4)

**Table 5.** Selected bond distances and angles for [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)(triphosI)]PF<sub>6</sub>.

Bond distances (Å)		Bond angles (°)	
Ni(1)–P(2)	2.148(6)	P(2)–Ni(1)–P(1)	86.3(2)
Ni(1)–P(1)	2.222(7)	P(2)–Ni(1)–P(3)	89.7(2)
Ni(1)–P(3)	2.222(6)	P(1)–Ni(1)–P(3)	118.2(2)
Ni(1)–S(1)	2.250(5)	P(2)–Ni(1)–S(1)	175.7(3)
Ni(1)–S(2)	2.324(6)	P(1)–Ni(1)–S(1)	96.3(2)
S(1)–C(1)	1.752(18)	P(3)–Ni(1)–S(1)	92.1(2)
S(2)–C(1)	1.634(18)	P(2)–Ni(1)–S(2)	99.8(2)
Ni(1A)–P(2A)	2.165(6)	P(1)–Ni(1)–S(2)	124.2(2)
Ni(1A)–P(3A)	2.185(6)	P(3)–Ni(1)–S(2)	117.3(2)
Ni(1A)–P(1A)	2.200(6)	S(1)–Ni(1)–S(2)	75.89(19)
Ni(1A)–S(1A)	2.248(5)	P(2A)–Ni(1A)–P(3A)	87.9(2)
Ni(1A)–S(2A)	2.321(7)	P(2A)–Ni(1A)–P(1A)	86.8(2)
S(1A)–C(1A)	1.722(16)	P(3A)–Ni(1A)–P(1A)	124.0(3)
S(2A)–C(1A)	1.735(16)	P(2A)–Ni(1A)–S(1A)	177.8(2)
C(1)–N(1)	1.33(2)	P(3A)–Ni(1A)–S(1A)	92.2(2)
C(1A)–N(1A)	1.26(2)	P(1A)–Ni(1A)–S(1A)	95.0(2)
		P(2A)–Ni(1A)–S(2A)	101.6(2)
		P(3A)–Ni(1A)–S(2A)	114.8(2)
		P(1A)–Ni(1A)–S(2A)	120.9(2)
		S(1A)–Ni(1A)–S(2A)	6.46(19)

The X-ray structures of two complexes [Ni(pe<sub>2</sub>dtc)(triphosI)]PF<sub>6</sub> (2) and [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)(triphosI)]PF<sub>6</sub> (5) have been solved. The final R-values for (2) are somewhat higher, probably in connection with the bad quality of experimental data (R<sub>int</sub> = 0.0785). The basic crystallographic data are summarized in Tables 2, 3. The results obtained for both structures confirmed a five-coordinated central nickel atom in the distorted triangular bipyramid polyhedron. From Fig. 1, 2 it is apparent, that the axial positions are occupied by the S1 atom from dithiocarbamate ligand and by P2 atom from triphosI. The Ni1, S2, P1 and P3 atoms are nearly co-planar; the calculated [27] deviations from ideal LSQ-Ni1S2P1P3 plane are smaller than 0.02(1) Å (for 2), resp. 0.05(1) Å, (for 5). The assumption of the distorted triangular bipyramid coordination

is in good agreement with calculations of angle structure parameter  $\tau = (\beta - \alpha)/60 = 0.76$  (2), resp.  $0.85$  (5) ( $\tau = 1$  for triangular bipyramid;  $\tau = 0$  for tetragonal pyramid coordination) [28]. The Ni–S and Ni–P bond lengths are not equal (the axial bond lengths are smaller than the remaining ones). A significant shortening of bond lengths in the  $S_2CN^-$  group, typical for dithiocarbamates (see Table 4, 5), was found. The common bond distances for  $\sigma$ -bond are [29]: C–N (1.47 Å); C–S (1.81 Å). This fact can be explained by a significant deal of the  $\pi$ -interactions in these bonds. The  $PF_6^-$  ion is placed out of the coordination sphere; Ni1–P4 distance is about 6.68 Å for (2), resp. 9.42 Å and 7.35 for (5).

IR-spectra exhibit typical vibrations for dithiocarbamates:  $\nu(C=N)$  at 1490–1515  $cm^{-1}$  and  $\nu(C=S)$  at 990–1000  $cm^{-1}$  [33]. For the complexes (3), (9) with  $ClO_4^-$  the non-split maximum  $\nu_3(ClO_4^-)$  at 1075 and 1088  $cm^{-1}$ ;  $\nu_4(ClO_4^-)$  at 620 and 625  $cm^{-1}$  were recorded, which indicates the ionic coordination of the  $ClO_4^-$  group [31]. For complexes (2), (5) and (7) with hexafluorophosphate, the  $\nu(PF_6^-)$  vibrations in the 830–840  $cm^{-1}$  range were found [32].

The results of electronic diffuse-reflectance spectroscopy show absorption maxima near 14000, 18000 and 24000  $cm^{-1}$ . Similar data were obtained by Ballester *et al.* [32] for low-spin penta-coordinated dithiocarbonates and xanthates of nickel(II) with triphosI of  $[Ni(S_2COR)(triphosI)]^+$  and  $[Ni(S_2COR)(triphosI)]$  types. These results are in good accord with [34]. The maxima over 30000  $cm^{-1}$  can be assigned to intra-ligand transitions in the  $S_2CN^-$  group [33].

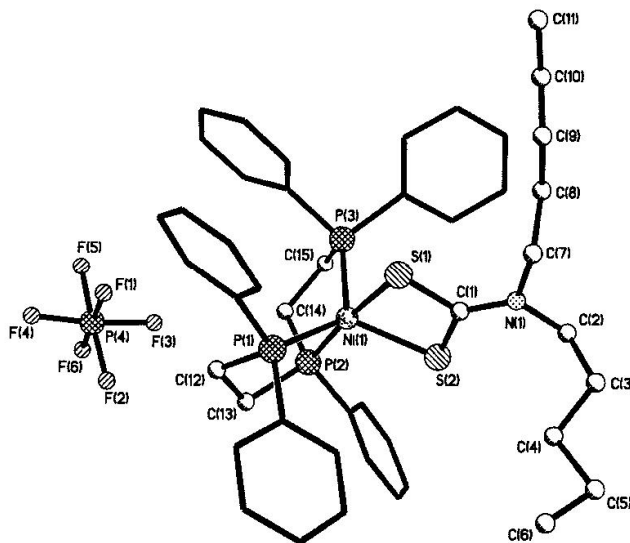


Figure 1. Molecule of  $[Ni(pe_2dtc)(triphosI)]PF_6$ .



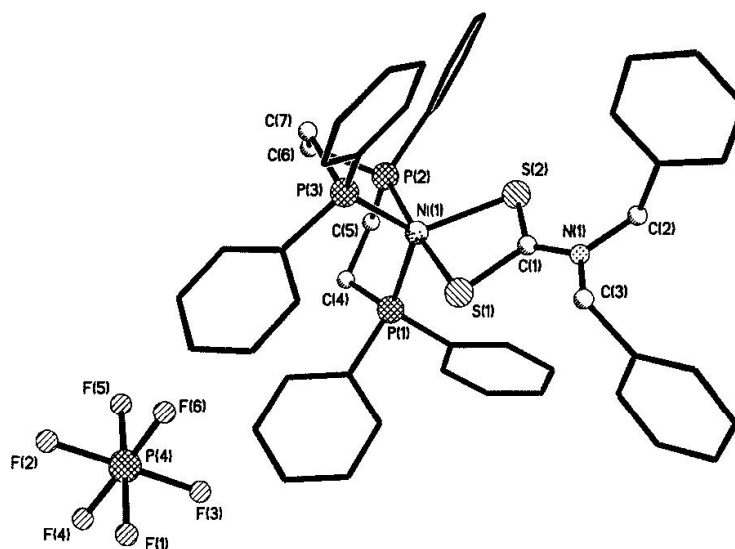


Figure 2. Molecule of  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})(\text{triphosI})]\text{PF}_6$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the complexes, as well as the triphosI ligand, recorded at 300 and 320 K, are listed in Table 6. The free triphosI is characterized by the triplet at  $-15.85$  ppm (central P atom) and by the doublet at  $-12.14$  ppm (two terminal P atoms) at 300 K. The coordinated triphosI is characterized by the triplet in the  $108.12$ – $111.44$  ppm range and by the doublet in the  $41.33$ – $42.35$  ppm range [32]. These significant changes in chemical shifts for both signals confirm the coordination of all phosphorus atoms to nickel. Two overlapped doublets and two overlapped triplets were observed for the complexes (6)–(9), containing asymmetrical dithiocarbamate ligand cetdtc, in spectra at 300 K. For this reason, we have measured  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra at 320 K. This temperature increasing caused, that only one triplet and one doublet were observed. We suppose that this unusual behavior could be connected with a slow rotation of dithiocarbamate group along  $\text{C}=\text{N}$  bond, bearing particular multiple-character, which results in the formation of two isomers. At 320 K, the rotation is fast enough and only one form of the complex can be distinguished. This conclusion could be supported by the fact, that spectra of the complexes with coordinated symmetrical dithiocarbamates  $\text{pe}_2\text{dtc}$  and  $\text{bz}_2\text{dtc}$ , recorded at 300 and 320 K, did not vary from each other. A presence of the  $\text{PF}_6$  anion in the complexes (2), (5) and (7) is evident from typical septet near  $-143$  ppm ( $^1J_{\text{P},\text{F}} = 713$  Hz).

Table 6.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data.

Compound	300 K	320 K
triphosI	-15.85 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 28.22$ Hz) -12.14 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 29.70$ Hz)	-15.58 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 28.51$ Hz) -11.84 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 28.51$ Hz)
(1)	42.07 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 110.40 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)	41.32 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 109.61 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)
(2)	-143.64 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.82$ Hz) 41.33 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz) 109.38 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz)	-143.76 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.82$ Hz) 40.62 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 108.52 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz)
(3)	41.42 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz) 109.87 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz)	40.69 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz) 108.95 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz)
(4)	42.35 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz) 111.44 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz)	41.79 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz) 110.77 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.41$ Hz)
(5)	-143.63 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.82$ Hz) 41.50 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 110.23 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz)	-143.74 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.82$ Hz) 40.96 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 109.49 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz)
(6)	41.97 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 42.23 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 109.74 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 110.00 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)	41.41 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 109.03 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)
(7)	-143.64 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.72$ Hz) 41.42 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz) 41.50 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz) 108.84 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz) 109.06 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 35.64$ Hz)	-143.77 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 712.72$ Hz) 40.76 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 108.02 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)
(8)	41.82 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 41.95 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 108.12 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 108.33 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)	41.18 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 107.37 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)
(9)	41.50 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 41.55 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 109.24 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz) 109.44 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 34.16$ Hz)	40.82 (d, 2P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz) 108.47 (t, 1P, $^3J_{\text{P-P}} = 33.69$ Hz)

<sup>a</sup>In  $\text{CDCl}_3$  solution ( $\delta$  in ppm); d – doublet; t – triplet; sept – septet.

Thermal analysis of complexes shows that very unstable are the  $[\text{Ni}(\text{Ldtc})(\text{triphosI})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  compounds (1), (4) and (6) containing triphosI ligand. The decomposition starts between 41.5–49.1°C. Dehydration is accompanied by small endo-effects between 61.8–81.2°C; the plateau on the TG-curve for complexes (1), (4) in interval 88.0–149.5°C and 96.9–158.6°C were recorded, and can be assigned to non-solvated species. The complex (6) exhibits no plateau, due to continual decomposition. Thermally more stable are complexes (2), (5) and (7) with  $\text{PF}_6$  ligand, which decomposed between 234.6–251.8°C. The endo-effects in interval 210.6–270.3°C are connected with melting (confirmed by estimation of melting points by Boëtius apparatus). All complexes exhibit exo-effects (between 121.1–279.2°C), which are connected with a mass increase. This fact is described in [36] and can be attributed to the oxygen-insertion into the Ni–P bond. The insertion is combined with the decomposition of the organic part of the molecule, without thermal stable intermediates [37] and this process was not studied. Complexes (3) and (9) with perchlorate were not studied, due to safety reasons (danger of explosion).

**Supplementary data:** Structure data has been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre, Registry No. CCDC 215298 (2) and 225409 (5). These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

#### Acknowledgment

Authors would like to thank to Mr. Zdeněk Trávníček for X-ray data collection of the complex (5) and structure determinations of the complexes (2) and (5). Authors would like to thank also the Grant Agency of the Czech Republic for financial support (grant No. 203/02/0436).

#### REFERENCES

1. Mc Cleverty J.A. and Morrison N.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 541 (1976).
2. Akilan R., Sivakumar K., Venkatachalam V., Ramalingam K., Chinnakali K. and Hoong-Kun Fun, *Acta Cryst., C51*, 368 (1995).
3. Venkatachalam V., Ramalingam K., Thomas C.W. Mak and Luo Bao-Sheng, *Polyhedron*, **15**, 1295 (1996).
4. Pastorek R., Trávníček Z., Šindelář Z., Březina F. and Marek J., *Polyhedron*, **15**, 3691 (1996).
5. Venkatachalam V., Ramalingam K., Bocelli G. and Cantoni A., *Inorg. Chim. Acta*, **257**, 49 (1997).
6. Manohar A., Venkatachalam V., Ramalingam K., Casellato U. and Graziani R., *Polyhedron*, **16**, 1971 (1997).
7. Pastorek R., Trávníček Z., Ptošek P., Šindelář Z., Březina F. and Marek J., *J. Coord. Chem.*, **44**, 247 (1998).
8. Pastorek R., Trávníček Z., Kvapilová E., Šindelář Z., Březina F. and Marek J., *Polyhedron*, **18**, 151 (1999).
9. Pastorek R., Trávníček Z., Marek J., Dastyh D. and Šindelář Z., *Polyhedron*, **19**, 1713 (2000).
10. Thirumaran S. and Ramalingam K., *Trans. Met. Chem.*, **25**, 60 (2000).
11. Pastorek R., Kameníček J., Šindelář Z. and Žák Z., *Polish J. Chem.*, **75**, 363 (2001).
12. Manohar A., Ramalingam K., Thiruneelakandan R., Bocelli G. and Righi L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 1103 (2001).
13. Manohar A., Ramalingam K., Bocelli G. and Righi L., *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 172 (2001).
14. Thiruneelakandan R., Ramalingam K., Manohar A., Bocelli G. and Righi L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 685 (2002).
15. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z. and Žák Z., *J. Coord. Chem.*, **55**, 1301 (2002).
16. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z., *Polish J. Chem.*, **77**, 805 (2003).
17. Pastorek R., Kameníček J., Krystýnková P. and Šindelář Z., *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica*, **39**, 63 (2000).
18. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J. and Šindelář Z., *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica*, **40**, 53 (2001).
19. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J. and Šindelář Z., *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica*, **41**, 37 (2002).
20. Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z. and Pavlíček M., *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica*, **42**, 7 (2003).
21. Přibil R., *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha 1955, p. 22.
22. Jureček M., *Organická analýza II*, ČSAV, Praha 1957, p. 140.
23. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z., *J. Coord. Chem.*, **56**, 1123 (2003).

24. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 996.
25. Sheldrick G.M., SHELXS-97; enhanced version of SHELX-S, *Acta Cryst.*, **A46**, 467 (1990).
26. Sheldrick G.M., SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, 1997.
27. Nardelli M., PARST 95, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659 (1995).
28. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J. and Verschoor G.C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).
29. Lide D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Edit., CRC Press Boca Raton, FL 1992.
30. Geary W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
31. Scholer R.P. and Merbach E.A., *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 15 (1975).
32. Ballester L., Gutierrez A., Perpiñan M.F. and Ruiz-Valero C., *Polyhedron*, **15**, 1103 (1996).
33. Tshipis C.A., Kessissoglou D.P. and Katsoulos G.A., *Chim. Chron., New Series*, **14**, 195 (1985).
34. Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984, p. 534.
35. Nejdning A.B., *Magnetochemija kompleksnych sojedinenij perechodnych metallov*, Izd. Mir, Moskva 1970, p. 174.
36. Březina F. and Benátská E., *J. Thermal Anal.*, **22**, 75 (1981).
37. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z., *Polish J. Chem.*, **76**, 1545 (2002).

P.5

Husárek J., Pastorek R., Maloň M., Šindelář Z., Pavlíček M.: Nickel(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complexes with monodentate P-donor ligands in the coordination sphere, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69, 1053 (2004).

## Nickel(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complexes with monodentate P-donor ligands in the coordination sphere

JOSEF HUSÁREK\*, RICHARD PASTOREK, MICHAL MALOŇ, ZDENĚK ŠINDALÁŘ and MAREK PAVLÍČEK

*Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křižkovského 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic(e-mail: johus@email.cz.)*

(Received 12 January, revised 12 May 2004)

**Abstract:** A series of new Ni(II) dithiocarbamate compounds of the composition  $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ; cetdtc = cyclohexylethyldithiocarbamate;  $\text{R} = \text{phenyl}, n\text{-butyl}$ ) has been synthesized. All the isolated complexes have been characterized by elemental analysis, IR and UV/VIS spectroscopy,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy, thermal analysis, magnetochemical and conductivity measurements. On the basis of the results of the physico-chemical study, all complexes are diamagnetic, non-electrolytes, with a square-planar  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophore.

**Keywords:** nickel(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complexes, monodentate P-donor ligands, synthesis,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy.

### INTRODUCTION

For several years considerable attention has been paid to dithiocarbamate compounds. Firstly, their biological effects have been researched, including anti-alkylation<sup>1</sup> anti-HIV properties<sup>2</sup> and antitumor activity against leucemic cells.<sup>3</sup> Some dithiocarbamate complexes also have some practical applications. For example, they are used in agriculture as fungicides and pesticides.<sup>4</sup>

Furthermore, dithiocarbamates have been studied on account of their interesting coordination behaviour. In spite of the fact that many dithiocarbamate compounds with different transition metals are described in the chemical literature, we have only considered Ni(II) coordination compounds with non-symmetrical dithiocarbamates. We have principally searched for information on the synthesis and physico-chemical studies of the coordination compounds, such as the basic Ni(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complex and Ni(II) dithiocarbamate complexes with monodentate P-donor ligands. Two relevant articles concerning the synthesis<sup>5</sup> and structural characterization<sup>6</sup> of  $[\text{Ni}(\text{cetdtc})_2]$  ( $\text{c} = \text{cyclohexyl}$ ;  $\text{et} = \text{ethyl}$ ;  $\text{dtc}$

\* Author for correspondence.

= S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> = dithiocarbamate) have been found. X-Ray structural analysis of this complex confirmed a four-coordinated nickel atom, which is bound by two dithiocarbamate ligands. Square-planar Ni(II) dithiocarbamate complexes of the general formula [Ni(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (R<sub>1</sub> = H, methyl, benzyl, cyclohexyl; R<sub>2</sub> = 2-hydroxyethyl, carboxymethyl, 3-(methylthio)-1-carboxypropyl, 2-(3-indolyl)-1-carboxyethyl, isopropyl, ethyl; R = phenyl, *n*-butyl; Y = ClO<sub>4</sub>, BPh<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>),<sup>7-10</sup> in which one of the dithiocarbamate ligand is replaced by two monodentate P-donor ligands, have been extensively studied. X-Ray structural analysis of [Ni(meadtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (m = methyl; ea = 2-hydroxyethyl)<sup>8</sup> and [Ni(bz<sup>i</sup>prdtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (bz = benzyl; <sup>i</sup>pr = isopropyl)<sup>10</sup> confirmed a slightly distorted square-planar coordination of the NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore. In addition to these compounds, complexes containing the dithiocarbamate ligand, monodentate P-donor ligand and a simple inorganic anion (Cl, Br, I or NCS) as an additional ligand in the Ni(II) coordination sphere have also been studied. Recently, square-planar coordination compounds of the general composition [NiX(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc)(PR<sub>3</sub>)] (X = Cl, NO<sub>2</sub>, NO, Br, NCS, I; R<sub>1</sub> = H, benzyl; R<sub>2</sub> = 2-hydroxyethyl, methyl, ethyl, isopropyl, *sec*-butyl, *n*-butyl, isobutyl, *tert*-butyl, phenyl, *p*-chlorophenyl, *p*-methoxyphenyl, *p*-methylphenyl, 1-phenyl-2,3-dimethyl-1,5-dihydro-5-oxo-pyrazol-4-yl; R = phenyl, *n*-butyl)<sup>7,11-16</sup> have been prepared and characterized. In the case of [NiX(bz<sup>i</sup>prdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I; bz = benzyl; <sup>i</sup>pr = isopropyl)<sup>15</sup> X-ray structural analysis showed the existence of a nickel atom with a coordination number four in a square-planar arrangement (NiS<sub>2</sub>PX chromophore). However, no information on complexes of this type with the cyclohexylethyldithiocarbamate ligand were found in the literature.

In this paper, the synthesis and a physico-chemical study of several new Ni(II) cyclohexylethyldithiocarbamate complexes of the formula [NiX(cetdtc)(PR<sub>3</sub>)] containing a monodentate P-donor ligand (PPh<sub>3</sub>, P<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>) and a simple inorganic ligand (Cl, Br, I, NCS) in the nickel coordination sphere are reported. This work was also aimed at studying the influence of the cyclohexylethyldithiocarbamate ligand, monodentate P-donor ligands and simple X-inorganic ligands on the structure and properties of the newly synthesized complexes.

## EXPERIMENTAL

### Materials

*N*-cyclohexylethylamine (98 %), triphenylphosphine (99 %) and CDCl<sub>3</sub> (99.8 Atom % D) were purchased from Aldrich Co. Tributylphosphine (85 %) was from Fluka Co. The other reagents were supplied by Lachema Co. and were all of p.a. purity. The starting compounds [Ni(cetdtc)<sub>2</sub>], [NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [NiX<sub>2</sub>(P<sup>*n*</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] were synthesized according to the procedures described in the literature.<sup>17,18</sup>

### Synthesis of [NiX(cetdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I, NCS)

The complexes were synthesized by the reaction of a suspension of fine pulverized parent complex [Ni(cetdtc)<sub>2</sub>] (1 mmol) with pulverized [NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1 mmol) in chloroform (25 cm<sup>3</sup>). The mixture was intensively stirred at room temperature until dissolution of all the reaction compo-

nents. In all cases, the resulting solution was filtered and an excess of diethyl ether was added to the filtrate. The formed orange-violet precipitates were filtered off, washed with diethyl ether and dried under an IR lamp at 40 °C.

*Synthesis of [NiX(cetdtc)(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I, NCS)*

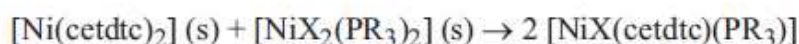
These complexes were prepared by the same procedure. To a suspension of finely pulverized [Ni(cetdtc)<sub>2</sub>] (1 mmol) in chloroform (25 cm<sup>3</sup>), [NiX<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature until all the components had dissolved. The solution was filtered and left to crystallize at room temperature. In all cases, an oily product was obtained, which transformed into a powdered substance after addition of petroleum ether. The final orange-violet product was then filtered off, washed with petroleum ether and dried under an IR lamp at 40 °C.

*Analytical methods and physical measurements*

The content of nickel was determined by chelatometric titration using murexide as the indicator.<sup>19</sup> Chlorine and bromine were determined according to the Schöniger method.<sup>20</sup> Elemental analyses (C, H, N, S) were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities of all compounds were measured using the Faraday method with Co[Hg(NCS)<sub>4</sub>] as a calibrant on a laboratory designed instrument with a Sartorius 4434 MP-8 microbalance. The molar conductivities of 10<sup>-3</sup> M solutions of all the complexes were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25 °C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra (45000–11000 cm<sup>-1</sup>) were carried out using a Specord M 40 instrument and IR spectra (4000–400 cm<sup>-1</sup>) were recorded on a Specord M 80 instrument (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. Thermal analysis was performed on an Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko, Japan; sample weight 6.8–17.9 mg, temperature range 20–1100 °C, heating rate 2.5 °C/min; an air atmosphere). Melting points were determined by means of Boëtius instrument (VEB Wägetechnik Rapido, PHMK 79/2122). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR spectra were measured on a Bruker Avance 300 spectrometer operating at a frequency of 121.49 MHz. The measurement were performed at 300 K. All samples were prepared by dissolving the compounds in CDCl<sub>3</sub>. 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was used as an external reference.

## RESULTS AND DISCUSSION

The new coordination compounds were prepared by reaction between the parent Ni(II) dithiocarbamate, *i.e.*, [Ni(cetdtc)<sub>2</sub>], and Ni(II) complexes of the type [NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in a chloroform suspension according to the following general scheme:



where X = Cl, Br, I, NCS and R = phenyl, *n*-butyl.

The complexes having PPh<sub>3</sub> ligand were obtained in form of orange-violet solids while the complexes bearing a P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> ligand separated from chloroform solution as oils. On account of this, petroleum ether was used in order to transform the oily products into orange-violet powdered substances. It is notable that the isolated coordination compounds were stable in air and soluble in most common organic solvents, such as chloroform, dichloromethane, nitromethane and acetone. They were insoluble in petroleum ether, diethyl ether and water. The colours, yields, analytical data and composition of all the complexes are given in Table I. The molar conductivities, spectral data, melting points (m.p.) and the results of the thermal analysis are summarized in Table II.



TABLE I. Colours, yields and chemical compositions of the isolated complexes

No.	Complex	Colour	Yield/%	Found (Calcd.)/%						X <sup>a</sup>
				Ni	C	H	N	S		
1	[NiCl(cectic)(PPh <sub>3</sub> )] C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	violet	60	10.2 (10.5)	57.8 (58.0)	5.4 (5.6)	2.5 (2.5)	11.1 (11.5)	6.5 (6.3)	
2	[NiBr(cectic)(PPh <sub>3</sub> )] C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> BrN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	violet	58	9.9 (9.7)	53.8 (53.8)	5.2 (5.2)	2.2 (2.3)	10.1 (10.6)	13.9 (13.3)	
3	[Ni(cectic)(PPh <sub>3</sub> )] C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> IN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	violet	75	9.4 (9.0)	49.0 (49.9)	4.9 (4.8)	2.3 (2.2)	9.7 (9.9)	–	
4	[Ni(NCS)(cectic)(PPh <sub>3</sub> )] C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> NiPS <sub>3</sub>	orange	68	10.0 (10.1)	58.0 (57.8)	5.3 (5.4)	4.8 (4.8)	16.7 (16.6)	–	
5	[NiCl(cectic)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )] C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> ClN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	red	86	11.8 (11.8)	50.0 (50.6)	8.8 (8.7)	2.8 (2.8)	12.8 (12.9)	7.8 (7.1)	
6	[NiBr(cectic)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )] C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> BrN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	violet	83	10.9 (10.8)	45.9 (46.4)	8.2 (8.0)	2.3 (2.6)	11.0 (11.8)	14.2 (14.7)	
7	[Ni(cectic)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )] C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> IN <sub>2</sub> iPS <sub>2</sub>	violet	75	9.8 (9.9)	43.2 (42.7)	7.5 (7.3)	2.8 (2.4)	10.4 (10.9)	–	
8	[Ni(NCS)(cectic)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )] C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> N <sub>2</sub> NiPS <sub>3</sub>	orange	84	11.1 (11.3)	50.9 (50.7)	8.6 (8.3)	5.1 (5.4)	17.9 (18.5)	–	

<sup>a</sup>X = Cl, Br

TABLE II. Molar conductivities, UV/Vis and IR spectral data, results of thermal analysis and melting points of the isolated complexes

No.	Complex	$\lambda_M^a/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	UV/Vis <sup>b</sup> /10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	IR <sup>b</sup> /cm <sup>-1</sup>		TA/ <sup>o</sup> C		M.p./ <sup>o</sup> C
				$\nu(\text{C}\cdots\text{S})$	$\nu(\text{C}\cdots\text{N})$	$T_d$	$T_{en}$	
1	[NiCl(ceidtc)(PPh <sub>3</sub> )]	6.3	19.0 28.4	992 w	1505 m	164	—	—
2	[NiBr(ceidtc)(PPh <sub>3</sub> )]	8.2	18.9 32.7	990 s	1510 m	170	—	—
3	[NiI(ceidtc)(PPh <sub>3</sub> )]	11.8	18.4 28.9	992 m	1520 w	140	—	—
4	[Ni(NCS)(ceidtc)(PPh <sub>3</sub> )]	3.9	20.7 36.4	995 m	1508 w	173	163	165
5	[NiCl(ceidtc)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )]	3.8	19.9 33.3 36.4	995 m	1520 w	179	126	126
6	[NiBr(ceidtc)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )]	6.5	19.6 30.2 35.0	998 m	1522 w	177	123	123
7	[NiI(ceidtc)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )]	6.7	19.5 32.6	1000 m	1525 w	179	99	100
8	[Ni(NCS)(ceidtc)(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> )]	1.5	21.5 31.0 37.2	990 m	1530 w	164	127	128

<sup>a</sup>Measured in nitromethane solution, [Ni<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, <sup>b</sup>Measured in nujol;  $T_d$  – beginning of the thermal decomposition;  $T_{en}$  – endo-effect

### *Magnetochemical and conductivity measurements*

All the isolated complexes are diamagnetic substances. The values of the molar conductivities ( $1.5 - 11.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) in nitromethane solution correspond to non-electrolytes<sup>21</sup>. In view of this fact, it is supposed that Cl, Br, I and NCS anions are coordinated to the Ni(II), which was also confirmed by IR spectroscopy in the case of the NCS anion. The slightly higher values of the molar conductivities (Table II) can probably be explained by the partial dissociation of the complexes in the employed solvent. An identical phenomenon was encountered in a previous work,<sup>15</sup> where the dissociation also increased in the order  $\text{NCS} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . The results of the magnetochemical and conductivity measurements allow the assumption of a square-planar arrangement of the  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophore.

### *Spectroscopic characterization of the complexes*

The IR spectra of the prepared compounds were not studied in detail. Only the bands characteristic for the dithiocarbamate ligand and NCS anion, which can coordinate to nickel *via* the nitrogen atom or *via* the sulfur atom, were monitored. In the IR spectrum of all of the complexes, maxima were found in the region  $1505-1530 \text{ cm}^{-1}$  and  $990-1000 \text{ cm}^{-1}$ . They are typical for dithiocarbamates and can be attributed to  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  and  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  vibrations, respectively.<sup>13,22</sup> In the case of  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$  (4) and  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$  (8) intensive bands were observed at  $2080-2090 \text{ cm}^{-1}$  and  $830-838 \text{ cm}^{-1}$ , which correspond to  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , and  $\nu(\text{C}-\text{S})$  vibrations, respectively. There is no doubt that the NCS anion is coordinated to nickel *via* the nitrogen atom.<sup>23</sup>

The diffuse-reflectance electronic spectra of the complexes also support the assumption of a square-planar arrangement of the donor atoms around the central nickel atom. The absorption maxima in the region  $18400-21500 \text{ cm}^{-1}$  may be assigned to the  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$  transition,<sup>24</sup> which is characteristic for square-planar Ni(II) complexes. The maxima between  $28400-37200 \text{ cm}^{-1}$  are probably connected with intraligand transitions in the  $\text{S}_2\text{CN}^-$  group.<sup>13</sup>

The  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the complexes were recorded in order to confirm the existence and coordination of the P-donor ligands ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ). In the  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the free phosphorus ligands, only a single signal was found at  $-4.52 \text{ ppm}$  (for  $\text{PPh}_3$ ) and  $-30.07 \text{ ppm}$  (for  $\text{P}^n\text{-Bu}_3$ ). The  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of compounds (1–8) consisted of singlets with large chemical shifts (Table III). In fact the shifts of the singlet signals were observed downfield from these of the corresponding free phosphorus ligands. This phenomenon is connected with the coordination of the phosphorus ligands and it has already been described in previous works.<sup>25,26</sup>

It was not possible to prepare a single crystal suitable for X-ray structural analysis, from which all the experimental results as well as our general idea about the structure of the studied compounds could be unambiguously confirmed. However, on

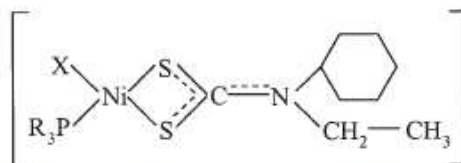


Fig. 1. Predicted structure of the complexes  $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)]$  (1–8).

the basis of X-ray structural analysis of similar complexes  $[\text{NiX}(\text{bz}^i\text{prdtc})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{bz} = \text{benzyl}$ ,  $^i\text{pr} = \text{isopropyl}$ )<sup>15</sup> it can be assumed that Ni(II) coordination compounds of the composition  $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)]$  were synthesized (Fig. 1), in which the central nickel atom is coordinated by two sulfur atoms from one cyclohexylethylidithiocarbamate ligand, one phosphorus atom from the monodentate P-donor ligand and one atom from the X-inorganic ligand ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ) (the tetra-coordinated Ni(II) in the  $\text{NiS}_2\text{PX}$  chromophore).

TABLE III.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>a</sup> data of the isolated complexes

No.	Complex	$\delta/\text{ppm}$
1	$[\text{NiCl}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$	21.70 ( <i>s</i> )
2	$[\text{NiBr}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$	25.12 ( <i>s</i> )
3	$[\text{NiI}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$	31.52 ( <i>s</i> )
4	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$	23.13 ( <i>s</i> )
5	$[\text{NiCl}(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$	7.50 ( <i>s</i> )
6	$[\text{NiBr}(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$	8.95 ( <i>s</i> )
7	$[\text{NiI}(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$	13.04 ( <i>s</i> )
8	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$	12.46 ( <i>s</i> )

<sup>a</sup>Measured in  $\text{CDCl}_3$  solution at 300 K; *s*-singlet

### Thermal analysis

All the prepared complexes were examined by thermal analysis. Their thermal decomposition starts in the temperature interval 140–179 °C. In general terms, the course of the thermal decomposition of all the compounds is very similar; we depict the thermal analysis of  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$  (8) for illustration in Fig. 2 as an example. In all cases, the decomposition is continuous without the formation of thermally stable intermediates. Hence it is not possible to obtain any reliable information about the course of the degradation. The existence of a small sharp endo-effect on the DTA-curves of the complexes (4 – 8) only is probably connected with the melting process. This observation was confirmed by the melting points determined on a Boëtius instrument (Table II).

The results of the physico-chemical study of the new Ni(II) cyclohexylethylidithiocarbamate complexes are in good agreement with the experimental data re-

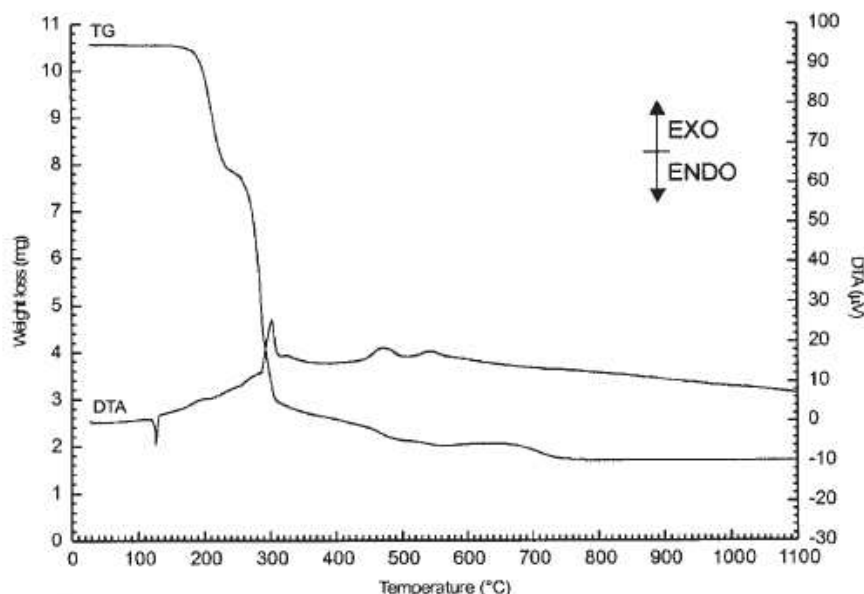


Fig. 2. Thermal analysis of  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{cetdtc})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$  (8).

ported in previous articles,<sup>13–16,27</sup> which were aimed at the synthesis and structural characterization of coordination compounds with the same general formula  $[\text{NiX}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})(\text{PR}_3)]$  containing different dithiocarbamate ligands. It can be concluded that the cyclohexylethyldithiocarbamate ligand, monodentate P-donor ligands and X-inorganic ligands have no significant influence on the shape of the coordination polyhedron.

#### ИЗВОД

### НИКАЛ(II) ЦИКЛОHEКСИЛEТИЛДИТИОКАРБАМАТНИ КОМПЛЕКСИ СА МОНОДЕНТАТНИМ P-ДОНОРСКИМ ЛИГАНДИМА У КООРДИНАТНОЈ СФЕРИ

JOSEF HUSÁREK, RICHARD PASTOREK, MICHAL MALOŇ, ZDENĚK ŠINDALÁŘ и MAREK PAVLIČEK

*Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic*

Синтелизован је нов низ Ni(II) дитиокарбаматних једињења састава  $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ; cetdtc = циклохексилетилдитиокарбамат; R = фенил, *n*-бутил). Сви изоловани комплекси карактерисани су елементарном анализом, IR и UV/VIS спектроскопијом,  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR спектроскопијом, термичком анализом, магнетохемијским мерењима и мерењима проводљивости. На основу физичкохемијске анализе закључује се да су сви комплекси дијамагнетични, не-електролити и да имају квадратно-планарне хромофоре.

(Примљено 12. јануара, ревидирано 12. маја 2004)

#### REFERENCES

1. I. M. Pannacciulli, R. A. Lerza, G. U. Bogliolo, M. P. Mencoboni, *Brit. J. Cancer* **59** (1989) 371
2. E. M. Hersh, G. Brewton, D. Abrams, J. Barlett, J. Galpin, P. Gill, R. Gorter, M. Gottlieb, J. J.

- Jonikas, S. Landesman, A. Levine, A. Marcel, E. A. Petersen, M. Whiteside, J. Zahradnik, C. Negron, F. Boutitie, J. Caraux, J. M. Dupuy, L. R. Salmi, *J. Am. Med. Assoc.* **265** (1991) 1538
3. R. Mital, N. Jain, T. S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **166** (1989) 135
4. J. H. Montgomery, *Agrochemical Desk Reference Environmental Data*, Lewis Publishers, Michigan, 1993, p. 261
5. H. S. Sangari, G. S. Sodhi, J. Kaur, *Indian J. Chem.* **32A** (1993) 730
6. M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **214** (1999) 242
7. K. Ramalingam, G. Aravamudan, M. Seshasayee, *Inorg. Chim. Acta* **128** (1987) 231
8. A. Manohar, V. Venkatachalam, K. Ramalingam, U. Casellato, R. Graziani, *Polyhedron* **16** (1997) 1971
9. S. Thirumaran, K. Ramalingam, *Transition Met. Chem.* **25** (2000) 60
10. R. Pastorek, J. Kameníček, J. Husárek, M. Pavlíček, Z. Šindelář, Ž. Žák, *Polish. J. Chem.* **76** (2002) 1545
11. C. A. Tsipis, D. P. Kessissoglou, G. E. Manoussakis, *Inorg. Chim. Acta* **65** (1982) L137
12. C. A. Tsipis, D. P. Kessissoglou, G. E. Manoussakis, *Chim. Chron. New Series* **11** (1982) 235
13. C. A. Tsipis, D. P. Kessissoglou, G. A. Katsoulos, *Chim. Chron., New Series* **14** (1985) 195
14. R. Pastorek, J. Kameníček, F. Březina, Z. Šindelář, E. Jehlářová, N. V. Duffy, T. Glowiak, *Chem. Papers* **48** (1994) 317
15. R. Pastorek, J. Kameníček, Z. Trávníček, J. Husárek, N. V. Duffy, *Polyhedron* **18** (1999) 2879
16. R. Pastorek, J. Kameníček, P. Krystýnková, Z. Šindelář, *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica* **39** (2000) 63
17. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1969, p. 996
18. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1969, p. 1043
19. R. Přibil, *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha, 1955, p. 22
20. M. Jureček, *Organická analýza II*, ČSAV, Praha, 1957, p. 140
21. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81
22. S. V. Larionov, L. A. Patrina, I. M. Oglezneva, E. M. Uskov, *Koord. Chim.* **10** (1984) 92
23. I. E. Černikova, I. A. Chartonic, D. S. Umrejko, A. B. Kavrikov, V. I. Afanov, *Koord. Chim.* **15** (1989) 1695
24. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 534
25. B. A. Prakasam, K. Ramalingam, G. Bocelli, R. Olla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 301
26. B. A. Prakasam, K. Ramalingam, M. Saravanan, G. Bocelli, A. Cantoni, *Polyhedron* **23** (2004) 77
27. R. Pastorek, J. Kameníček, B. Cvek, M. Pavlíček, Z. Šindelář, Z. Žák, *J. Coord. Chem.* **56** (2003) 1123.

## P.6

Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: Binuclear nickel(II) dithiocarbamate complexes with selected aromatic monothiols as bridging ligands, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 43, 80 (2004).

## **BINUCLEAR NICKEL(II) DITHIOCARBAMATE COMPLEXES WITH SELECTED AROMATIC MONOTHIOLS AS BRIDGING LIGANDS**

Josef Husárek\*, Boris Cvek, Richard Pastorek,  
Zdeněk Šindelář and Marek Pavlíček

*Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10, 771 47  
Olomouc, Czech Republic.  
E-mail: johus@email.cz*

*Received June 25, 2004  
Accepted August 30, 2004*

### **Abstract**

The work reports on the synthesis and physico-chemical study of binuclear Ni(II) dithiocarbamate compounds of the composition  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{Rdtc})_2]$  (HSR' = benzenethiol, 4-methylbenzenethiol, 2-naphthalenethiol; Rdtc = benzylisopropyl-, benzylbutyl-, cyclohexylethyl-, dipentyl-, dibenzylidithiocarbamate). All the synthesized coordination compounds have been characterized by means of elemental analysis, complexometric titrations with chelator 3, IR and UV/VIS spectroscopy, thermal analysis, magnetochemical and conductivity measurements. These methods have shown that coordination compounds are diamagnetic, non-electrolytes, with two square-planar  $\text{NiS}_4$  chromophores.

**Key words:** *Nickel(II) dithiocarbamate complexes; aromatic monothiols; synthesis; physico-chemical study.*

### **Introduction**

The wide attention is paid to study of the dithiocarbamate compounds at present, not only for their interesting coordination behaviour but also for their potential

---

\* Author for correspondence



use in applied investigation<sup>1-3</sup>. For example, they are used in agriculture as fungicides and pesticides. In view of this work we have searched for information on binuclear Ni(II) dithiocarbamate complexes with monothiols in the literature, where the monothiols coordinate *via* sulfur atom and they create bridges between the two nickel atoms. We have found several articles<sup>4,9</sup>, in which the authors have focused on synthesis and physico-chemical study Ni(II) coordination compounds of the general type  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{Rdtc})]_2$ . For example, McCleverty *et al.*<sup>4</sup> and Darkwa *et al.*<sup>5,6</sup> have studied Ni(II) compounds  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{Rdtc})]_2$  (HSR' = methanethiol, 2-propanethiol, 2-methyl-2-propanethiol,  $\alpha$ -toluenethiol, benzenethiol, 4-methylbenzenethiol, ethanethiol, 4-chlorobenzenethiol, 4-chlorobenzenemethanethiol; Rdtc = dibutyl-, dimethyl-, diethyldithiocarbamate). Schulbert *et al.*<sup>7</sup> has prepared and structurally characterized the complex  $[\text{Ni}(\mu\text{-Sme})(\text{Hmedtc})]_2$  (me = methyl). It is notable that similar compounds have been also isolated and characterized in our department. In our previous works<sup>8,9</sup> we have systematically studied Ni(II) dithiocarbamate complexes of the composition  $[\text{Ni}(\mu\text{-SR}')(\text{Rdtc})]_2$  (HSR' = benzenethiol, 4-methylbenzenethiol, 2-naphthalenethiol, thiosalicylic acid, 1-hexanethiol, 1-butanethiol; Rdtc = morpholine-, piperidine-, pyrrolidine-, 4-aminoantipyrine-, hexamethyleneiminedithiocarbamate). The results of physico-chemical study have shown that all these coordination compounds are diamagnetic, non-electrolytes, with binuclear arrangement of coordination sphere (two square-planar  $\text{NiS}_4$  chromophores).

In this paper we are reporting on synthesis and physico-chemical study of new Ni(II) coordination compounds containing the symmetrical or non-symmetrical dithiocarbamate ligand and aromatic monothiol (Fig. 1) in the coordination sphere of two nickel atoms.

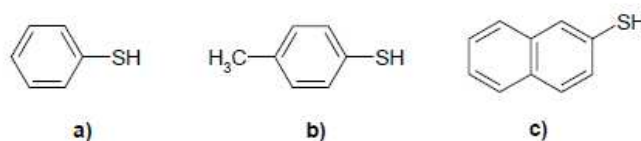


Fig. 1. The used aromatic monothiols and their structural formulae {a) benzenethiol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ), b) 4-methylbenzenethiol ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{SH}$ ), c) 2-naphthalenethiol ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$ )}

## Materials and methods

All chemicals purchased from commercial sources were of high purity. Benzenethiol (97 %), 4-methylbenzenethiol (98 %), 2-naphthalenethiol (97 %), N-cyclohexylethylamine (98 %), N-benzylbutylamine (98 %), dibenzylamine (97 %) were obtained from Aldrich Co.; dipentylamine (97 %) was product of Fluka Co.; N-benzylisopropylamine (97 %) was procured from Lancaster Co. and triethylamine was purchased from Downs Development Chemicals Limited. The other reagents were supplied by Lachema Co. and all were of p.a. purity. The starting compounds  $[\text{NiX}(\text{Rdtc})(\text{PPh}_3)]$  (X = Cl or Br) were synthesized according to the procedures described in the literature<sup>10-14</sup>.

The content of nickel was determined by chelatometric titration on murexide as an indicator<sup>15</sup> after dissolving of sample in HNO<sub>3</sub>. The elemental analyses (C, H, N, S) were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities of all compounds were measured using Faraday's method with Co[Hg(NCS)<sub>4</sub>] as a calibrant on a laboratory designed instrument with a Sartorius 4434 MP-8 microbalance. The molar conductivities of 10<sup>-3</sup> M acetone solutions of all complexes were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25 °C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra (45000–11000 cm<sup>-1</sup>) were carried out on a Specord M 40 and IR spectra (4000–400 cm<sup>-1</sup>) were recorded on a Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. The thermal analysis was performed on an Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko, Japan; sample weight 5.9–11.3 mg, temperature range 20–1000 °C, gradient 5.0 °C/min; an air atmosphere). The melting points were determined by means of Boëtius apparatus (VEB Wägetechnik Rapido, PHMK 79/2122).

### Syntheses of the complexes

[Ni(μ-SR')(Rdtc)]<sub>2</sub> (**I–VIII**, see Table 1)

To a solution of [NiCl(Rdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (Rdtc = benzylisopropyl-, benzylbutyl- or cyclohexylethyldithiocarbamate) (1 mmol) in chloroform (10 cm<sup>3</sup>) aromatic monothiol (1 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for *ca.* 5 min. and filtered. Triethylamine (1 mmol) was then added, dropwise with stirring, to the violet filtrate. The solution turned green immediately and it was left to evaporate at room temperature. After a few days the solid evaporation residue was obtained, which was several times decanted with ethanol for complexes **I–III**, petroleum ether for **IV–VI**, **VIII** or methanol for **VII**. The green product was filtered off, washed with *n*-hexane for **I–III**, petroleum ether for **IV–VIII** and dried under an IR lamp at 40 °C. The complexes **I–IV** and **VI** were moreover purified by recrystallization in dichloromethane.

[Ni(μ-SR')(Rdtc)]<sub>2</sub> (**IX–XII**, see Table 1)

These complexes were prepared by the same procedure, but starting compound [NiBr(Rdtc)(PPh<sub>3</sub>)] (Rdtc = dipentyl- or dibenzylidithiocarbamate) (1 mmol) was used. In all cases an oily product was obtained, which was transformed into a powdered substance after the addition of methanol. The final green product was then filtered off, washed with methanol and dried under an IR lamp at 40 °C.

### Results and discussion

The green Ni(II) complexes were synthesized in moderate yields by the reaction [NiX(Rdtc)(PPh<sub>3</sub>)] with aromatic monothiol and triethylamine in chloroform according to the following general scheme:



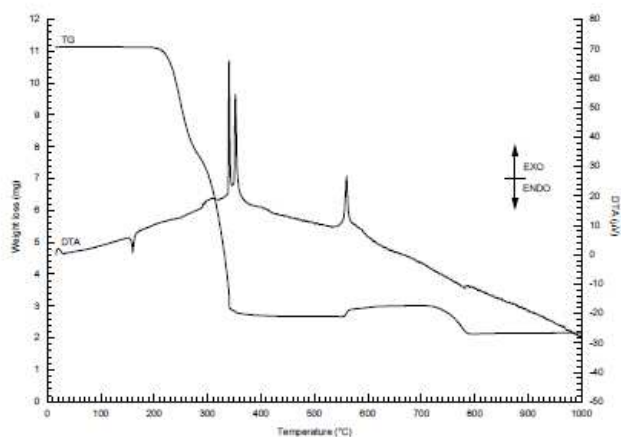
where X = Cl or Br, HSR' = benzenethiol, 4-methylbenzenethiol, 2-naphthalenethiol and Rdtc = benzylisopropyl-, benzylbutyl-, cyclohexylethyl-, dipentyl- or dibenzylthiocarbamate.

The isolated coordination compounds are stable on air; they are soluble in chloroform, dichloromethane, acetone and insoluble in n-hexane, petroleum ether, ethanol, methanol and water. The composition and elemental analyses of the new Ni(II) complexes are given in Table 1; yields, molar conductivities, spectral data, melting points (M.p.) and results of the thermal analysis are summarized in Table 2.

All compounds are diamagnetic. The values of the molar conductivities ( $0.1\text{--}6.5\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) clearly showed their non-ionic nature in acetone solution<sup>16</sup>. The results of the magnetochemical and conductivity measurements allow us to assume a square-planar coordination around Ni(II) atoms. IR and UV/VIS spectroscopy also supported this conclusion. IR spectra of isolated compounds were not studied in detail. The bands were monitored only, which appertain to vibrations characteristic for dithiocarbamate ligand and aromatic monothiol. In IR spectrum of all complexes the maxima were observed in the region  $1500\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$  and  $990\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ . These maxima are typical for dithiocarbamates and can be attributed to  $\nu(\text{C}=\text{N})$  and  $\nu(\text{C}=\text{S})$  vibrations, respectively<sup>17,18</sup>. The maximum of the  $\nu(\text{C}=\text{S})$  vibration<sup>19</sup> was also found in the interval  $730\text{--}742\text{ cm}^{-1}$ , which suggestive of presence of the aromatic monothiol in our coordination compounds. Diffuse-reflectance electronic spectra exhibited the absorption maxima in the region  $15000\text{--}16000\text{ cm}^{-1}$  and  $21300\text{--}25600\text{ cm}^{-1}$ . All these maxima are characteristic for square-planar Ni(II) complexes and may be assigned to  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$  and  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$  transitions, respectively<sup>20,21</sup>. The intensive maxima between  $28500\text{--}36200\text{ cm}^{-1}$  are probably connected with the intraligand transitions in the  $\text{S}_2\text{CN}$  group<sup>17</sup>.

Thermal analysis was applied to all prepared compounds. The thermal decomposition of the complexes **I–VIII** containing non-symmetrical dithiocarbamate ligands started in the temperature interval  $86\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$  while the beginning of the decomposition for complexes **IX–XII** with symmetrical dithiocarbamate ligands was between  $192\text{--}229\text{ }^\circ\text{C}$ . It follows that the coordination compounds **IX–XII** are thermally more stable. In the case of complexes **II**, **V**, **IX** and **X** endo-effect was observed in the interval  $103\text{--}161\text{ }^\circ\text{C}$  on the DTA-curves, which was not accompanied by a mass loss on the TG-curves. The endo-effects are probably connected with the melting process. This affirmation was satisfactorily confirmed by melting points determined on a Boëtius apparatus (Table 2). The exo-effects were also identified in the temperature interval  $219\text{--}561\text{ }^\circ\text{C}$  on the DTA-curves, which are probably caused by a total destruction of the organic parts in the studied complexes. The destruction influences course of the thermal decomposition significantly and induces mass changes on the TG-curves. In general terms, the course of the thermal decomposition of all compounds is very similar. We depict thermal analysis of  $[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{pe}_2\text{dtc})_2]$  (**IX**) for illustration in Fig. 2.

We were not able to prepare a single crystal suitable for X-ray structural analysis, which could unambiguously confirm all experimental results as well as our general idea about the structure of the studied compounds. However, on the basis of X-ray structural analysis of the similar complex  $[\text{Ni}(\mu\text{-Sme})(\text{Hmedtc})_2]$  (me = methyl)<sup>7</sup> we



**Fig. 2.** Thermal analysis of  $[\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)(\text{pe}_2\text{dtc})]_2$  (IX)

assume that we have synthesized binuclear Ni(II) coordination compounds, in which the monothiols coordinate *via* sulfur atom and they create bridges between the two nickel atoms (two square-planar  $\text{NiS}_4$  chromophores, Fig. 3).



**Fig. 3.** The predicted square-planar arrangement of the  $\text{NiS}_4$  chromophores for binuclear Ni(II) complexes I–XII ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc}$  = non-symmetrical dithiocarbamate ligand,  $\text{dtc} = \text{S}_2\text{CN}$ )

**Table 1.** Chemical composition, molecular weight and elemental analyses of the complexes

Complex	M.W.	Found/Calcd. [%]					
		Ni	C	H	N	S	
I	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	784.47	14.9/15.0	51.7/52.1	4.5/4.9	3.6/3.6	24.1/24.5
II	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	812.52	14.2/14.5	52.8/53.2	5.5/5.2	3.9/3.5	23.1/23.7
III	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub> C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	884.59	13.4/13.3	56.6/57.0	5.2/4.8	3.3/3.2	21.0/21.8
IV	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	812.52	14.1/14.5	52.8/53.2	5.2/5.2	3.8/3.5	24.2/23.7
V	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub> C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	840.58	14.1/14.0	54.1/54.3	6.0/5.5	3.3/3.3	23.2/22.9
VI	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub> C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	912.64	12.4/12.9	57.4/57.9	5.4/5.1	3.4/3.1	21.4/21.1
VII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(cetdtc)] <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	768.51	14.9/15.3	50.7/50.0	6.5/6.0	3.5/3.7	24.5/25.0
VIII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(cetdtc)] <sub>2</sub> C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	840.58	13.7/14.0	54.9/54.3	5.9/5.5	3.0/3.3	23.1/22.9
IX	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	800.60	14.9/14.7	51.4/51.0	6.9/6.8	3.5/3.5	23.1/24.0
X	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	828.65	14.0/14.2	52.2/52.2	7.0/7.1	3.4/3.4	23.0/23.2
XI	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub> C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	900.71	12.9/13.0	56.8/56.0	6.3/6.5	2.9/3.1	21.5/21.4
XII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub> C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	908.61	12.3/12.9	58.0/58.2	4.2/4.7	3.1/3.1	20.5/21.2

bz<sup>1</sup>prdtc = benzylisopropylthiocarbamate, bzbudtc = benzylbutylthiocarbamate, cetdtc = cyclohexylethylthiocarbamate, pe<sub>2</sub>dtc = dipentylthiocarbamate, bz<sub>2</sub>dtc = dibenzylthiocarbamate.

**Table 2.** The physico-chemical properties of the complexes

Complex	Yield [%]	$\lambda_M^a$ [S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	UV/VIS <sup>b</sup> [ $\times 10^3$ cm <sup>-1</sup> ]	IR [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>			TA [°C]		M.p. [°C]	
				$\nu(C-S)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-S)$	T <sub>d</sub>	T <sub>en</sub>		
I	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub>	26	0.5	15.8; 21.8; 28.8; 35.6	990w	1512w	740s	140	–	116
II	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub>	27	6.5	15.9; 21.8; 28.5; 35.3	992w	1512m	735w	160	124	124
III	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sup>1</sup> prdtc)] <sub>2</sub>	18	0.2	15.6; 21.5; 28.8; 35.8	995w	1510w	738w	106	–	102
IV	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub>	23	6.5	15.8; 22.6; 24.8; 29.4	1005m	1525w	742s	98	–	192 <sup>c</sup>
V	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub>	18	2.2	15.7; 22.0; 24.9; 29.2	1005m	1521w	740m	122	103	101
VI	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(bzbudtc)] <sub>2</sub>	19	3.3	15.2; 22.7; 24.8; 30.0	1010m	1522w	730m	115	–	241 <sup>c</sup>
VII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(cetdtc)] <sub>2</sub>	15	4.5	16.0; 21.6; 24.9; 35.4	1001w	1514w	735s	86	–	104 <sup>c</sup>
VIII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(cetdtc)] <sub>2</sub>	16	4.4	15.0; 21.3; 25.1; 29.7	1008s	1522m	732s	103	–	84
IX	[Ni( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub>	36	1.2	15.6; 21.6; 25.0; 36.0	998m	1500m	740m	197	161	160
X	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub>	31	0.4	15.6; 21.6; 25.0; 36.2	1010m	1500s	730w	206	154	153
XI	[Ni( $\mu$ -SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(pe <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub>	35	0.2	15.4; 21.5; 25.6; 35.0	995w	1500s	738w	229	–	201
XII	[Ni( $\mu$ -SC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(bz <sub>2</sub> dtc)] <sub>2</sub>	31	0.1	15.8; 21.7; 24.2; 34.5	998m	1510m	742m	192	–	187

<sup>a</sup> Measured in acetone solution, [Ni<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup>.

<sup>b</sup> Measured in nujol.

T<sub>d</sub> – beginning of the thermal decomposition.

T<sub>en</sub> – endo-effect.

M.p. – melting point, <sup>c</sup> Complex melts with decomposition.

## References

1. Tiexeira M., Moura I., Xavier A. V., DerVartanian D. V., LeGall J., Peck, Jr. H. D., Huynh B. H. and Moura J. J. G.: *Eur. J. Biochem.* **130**, 481 (1983).
2. Hersh E. M., Brewton G., Abrams D., Barlett J., Galpin J., Gill P., Gorter R., Gottlieb M., Jonikas J. J., Landesman S., Levine A., Marcel A., Petersen E. A., Whiteside M., Zahradnik J., Negron C., Boutitie F., Caraux J., Dupuy J. M. and Salmi L. R.: *J. Am. Med. Assoc.* **265**, 1538 (1991).
3. Montgomery J. H.: *Agrochemical Desk Reference Environmental Data*, Lewis Publishers, Michigan 1993, p. 261.
4. McCleverty J. A. and Morrison N. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 541.
5. Darkwa J., Koczon L. M. and Rost J. M.: *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **23**, 509 (1993).
6. Darkwa J., Osei-Twum E. Y. and Litorja, Jr. L. A.: *Polyhedron* **18**, 1115 (1999).
7. Schulbert K. and Mattes R.: *Z. Naturforsch.* **49b**, 770 (1994).
8. Pastorek R., Trávníček Z., Šindelář Z. and Březina F.: *Transition Met. Chem.* **24**, 304 (1999).
9. Pavlíček M., Pastorek R. and Šindelář Z.: *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica* **41**, 43 (2002).
10. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J. and Duffy N. V.: *Polyhedron* **18**, 2879 (1999).
11. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z.: *J. Coord. Chem.* **56**, 1123 (2003).
12. Husárek J., Pastorek R., Maloň M., Šindelář Z. and Pavlíček M.: *J. Serb. Chem. Soc.* (in press).
13. Cvek B., Husárek J., Pastorek R., Maloň M., Šindelář Z. and Pavlíček M.: Dibenzyl and benzylbutyl dithiocarbamates of nickel(II) with P-ligands (unpublished results).

14. Husárek J.: Synthesis and structural characterization of the Ni(II) benzylbutyldithiocarbamate complexes with triphenylphosphine in the coordination sphere (unpublished results).
15. Příbil R.: *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha 1955, p. 22.
16. Geary W. J.: *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
17. Tsipis C. A., Kessissoglou D. P. and Katsoulos G. A.: *Chim. Chron., New Ser.* **14**, 195 (1985).
18. Larionov S. V., Patrina L. A., Oglezneva I. M. and Uskov E. M.: *Koord. Chim.* **10**, 92 (1984).
19. Horák M. and Papoušek D.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha 1976, p. 340.
20. Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd edit), Elsevier, Amsterdam 1984, p. 534.
21. Tsipis C. A., Kessissoglou D. P. and Manoussakis G. E.: *Inorg. Chim. Acta* **65**, L137 (1982).



Acta Univ. Palacki. Olomuc.  
Fac. rer. nat. 2004  
Chemica 43, 80-87

P.7

Cvek B., Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z.: Dibenzyl and benzylbutyl dithiocarbamates of nickel(II) with P-ligands, *Acta Univ. Palack. Olom.*, 43, 68 (2004).



## DIBENZYL AND BENZYL BUTYL DITHIOCARBAMATES OF NICKEL(II) WITH P-LIGANDS

Boris Cvek\*, Josef Husárek, Richard Pastorek and Zdeněk Šindelář

*Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10, 771 47  
Olomouc, Czech Republic.  
E-mail: cvekb@seznam.cz*

*Received June 10, 2004*

*Accepted September 13, 2004*

### Abstract

Some novel Ni(II) dithiocarbamates with P ligands have been prepared. Syntheses arose from  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2]$  and eventuated in following complexes:  $[\text{NiX}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PR}_3)]$  and  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$ ; complex type  $[\text{NiX}(\text{BzButdtc})(\text{PBu}_3)]$  was synthesised too (Bz = benzyl; Bu = butyl; dtc =  $\text{S}_2\text{CN}$ ; X = Cl, Br, I, NCS; R = phenyl, butyl; Y =  $\text{ClO}_4$  and  $\text{PF}_6$ ). Obtained compounds have been characterised by elemental analysis, IR and UV/VIS spectroscopy, magnetochemical and conductivity measurements and also by melting points. The used methods have indicated that the compounds are diamagnetic, non-electrolytes except (IX-X) (1:1 electrolytes) with square planar  $\text{NiS}_2\text{PX}$  or  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  (IX-X) chromophores.

**Key Words:** *Nickel(II) dithiocarbamate complexes; P-ligands; synthesis; physico-chemical study*

### Introduction

Within the framework of our quest for new Ni(II) dithiocarbamates with P ligands in the coordination sphere, some new compounds have been prepared. This type of compounds was studied not only by our department and also by authors.<sup>1-15</sup> X-ray structure analyses of  $[\text{NiCl}(\text{Et}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$ <sup>5,7</sup>,  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{Bu}_2\text{dtc})(\text{PEt}_3)]$ <sup>8</sup>,  $[\text{NiI}(\text{Am}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$ <sup>11</sup> (Et = ethyl, Ph = phenyl, Bu = butyl, Am = amyl, dtc =  $\text{S}_2\text{CN}$ )

---

\* Author for correspondence

confirmed distorted square coordination of NiS<sub>2</sub>PX polyhedron (X = Cl, N, I). Compounds with NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophore, such as [Ni(Et<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub><sup>6</sup>, [Ni(*i*-Pr<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·CHCl<sub>3</sub><sup>9</sup> (*i*-Pr = isopropyl) and [Ni(Am<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub><sup>11</sup> were also studied by X-ray structure analyses that confirmed a distorted square arrangement around nickel atom in these compounds. Similar data were obtained for non-symmetrical dithiocarbamates (with R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>dtc, R<sub>1</sub> ≠ R<sub>2</sub>).<sup>15,16</sup>

No data for Ni(II) di(benzyl)dithiocarbamates and Ni(II) benzylbutyldithiocarbamates with P-ligands have been reported. The main purpose of this work was the synthesis and physico-chemical characterization of these compounds.

## Materials and methods

Di(benzyl)amine (97%), benzylbutylamine (98%), LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, PPh<sub>3</sub> and PBu<sub>3</sub> were purchased from Aldrich Co., CS<sub>2</sub> and K[PF<sub>6</sub>] from Fluka Co. All other chemicals were obtained from Lachema Co.

Nickel content was determined by chelatometric titration<sup>17</sup> and chlorine (bromine) by the Schöniger method.<sup>18</sup> C, H, N and S analyses were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). Room temperature magnetic susceptibilities were measured by the Faraday method using Co[Hg(NCS)<sub>4</sub>] as calibrant on a laboratory-designed instrument employing a Sartorius 4434 MP-8 microbalance. Conductivities were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse-reflectance electronic spectra (45000 – 11000 cm<sup>-1</sup>) were obtained by a Specord M 40 and IR spectra (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>) by a Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. The melting points were determined on a Boëtius instrument (VEB Wägetechnik Rapido, PHMK 79/2122).

## Syntheses of compounds

[NiX(Bz<sub>2</sub>dtc)(PR<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I, NCS; R = phenyl, butyl)

The compounds were obtained by the reaction of a suspension of finely powdered complexes [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]<sup>19</sup> (1 mmol) and [NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>20</sup> (1 mmol), in chloroform (10 cm<sup>3</sup>). The mixture was properly stirred (2 hours) and after filtration the solutions were left to crystallize at room temperature. For complex of the [NiX(Bz<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)] type, mixtures of green powder [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>] and novel compound formed; the mixtures were dissolved in CHCl<sub>3</sub> and after filtration left to crystallize at room temperature. Resulted violet (red, orange) powders were dried at room temperature. The same method was used for [NiCl(Bz<sub>2</sub>dtc)(PBu<sub>3</sub>)], but complexes [NiBr(Bz<sub>2</sub>dtc)(PBu<sub>3</sub>)] and [Ni(NCS)(Bz<sub>2</sub>dtc)(PBu<sub>3</sub>)] were only washed with diethyl ether and *n*-hexane, dried at room temperature and powdered.

[NiX(BzButdtc)(PBU<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, NCS)

A suspension [Ni(BzButdtc)]<sup>16</sup> (1 mmol) and [NiX<sub>2</sub>(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>20</sup> (1 mmol) in chloroform (25 cm<sup>3</sup>) was thoroughly stirred (30 minutes). Reaction eventuated in solutions, which were filtered and left to crystallize at room temperature. Products were washed with petrol ether and dried by using an IR-lamp at 40°C.

[Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (Y = ClO<sub>4</sub> and PF<sub>6</sub>)

A suspension of powdered [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)]<sub>2</sub> (1 mmol), PPh<sub>3</sub> (2 mmol) and NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mmol) in methanol (25 cm<sup>3</sup>) was stirred under reflux. After 1 hour, powdered LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 mmol) or K[PF<sub>6</sub>] (1 mmol) was added and the mixture was refluxed for 1 hour. Resulted red powders were filtered, washed with CHCl<sub>3</sub> and diethyl ether and dried at room temperature.

## Results and discussion

Chemical formulas and analytical data for all these compounds are given in Table 1; results of physico-chemical studies are mentioned in Table 2.

It was found that all compounds are diamagnetic. [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)]<sub>2</sub>, [NiX(Bz<sub>2</sub>dtc)(PR<sub>3</sub>)] and [NiX(BzButdtc)(PBU<sub>3</sub>)] are non-electrolytes; [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (Y = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) are 1:1 electrolytes.<sup>21</sup> This is consistent with assumption of a square planar arrangement of NiS<sub>4</sub>, NiS<sub>2</sub>PX and NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Ionic character of Y in [Ni(Bz<sub>2</sub>dtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y is indicated by IR spectroscopy: a singlet ν<sub>3</sub> at 1090 cm<sup>-1</sup> and ν<sub>4</sub> at 620 cm<sup>-1</sup> for ClO<sub>4</sub> group<sup>22</sup> and single vibration at 840 cm<sup>-1</sup> for PF<sub>6</sub><sup>23</sup> were found. Complexes V, VIII and XIII with NCS anion exhibit coordination of this group to the nickel atom via nitrogen<sup>24</sup>: ν(C≡N) is in the range 2100-2080 cm<sup>-1</sup> and ν(C-S) is for all complexes discussed at 840 cm<sup>-1</sup>.

IR spectra of all reported compounds exhibit ν(C≡N) and ν(C≡S) vibrations at 1520-1495 cm<sup>-1</sup> and 1010-990 cm<sup>-1</sup> typical for dithiocarbamate complexes.<sup>25,26</sup> Square planar coordination is supported by electronic spectroscopy results: bands in the 15800-25800 cm<sup>-1</sup> region are typical of square planar Ni(II) compounds.<sup>27,28</sup> Bands above 30000 cm<sup>-1</sup> are likely connected with intra-ligand transitions in the S<sub>2</sub>CN group.<sup>29</sup>

Proposed structure formulas of prepared complexes based on literature data listed above and our experimental results are given in figures 1 and 2.

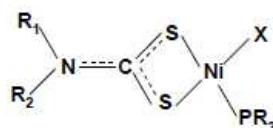


Fig. 1. Predicted structural formula for the complexes of [NiX(Bz<sub>2</sub>dtc)(PR<sub>3</sub>)] and [NiX(BzButdtc)(PBU<sub>3</sub>)] types (X = Cl, Br, I, NCS; R = phenyl, butyl)

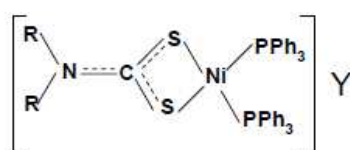


Fig. 2. Predicted structural formula for the complexes of  $[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  type (R = benzyl, Ph = phenyl, Y =  $\text{ClO}_4$  or  $\text{PF}_6$ )

Table 1. Elemental analyses

Compound		Ni	C	Found/Calcd. (%)			Cl (Br)
				H	N	S	
I	$[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2]$	10.3/9.7	59.3/59.7	4.6/4.7	4.7/4.6	20.5/21.3	-
II	$[\text{NiCl}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$	9.4/9.3	62.3/63.0	4.8/4.7	2.4/2.2	9.4/10.2	6.1/5.6
III	$[\text{NiBr}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$	9.0/8.7	58.6/58.9	4.4/4.3	2.2/2.1	9.0/9.5	12.6/11.9
IV	$[\text{NiI}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)]$	8.6/8.2	54.6/55.0	4.1/4.1	2.0/1.9	7.5/8.9	-
V	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)] \text{CHCl}_3$	8.0/7.6	55.3/54.5	3.5/3.9	3.7/3.6	12.5/12.5	12.9/13.8
VI	$[\text{NiCl}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PBut}_3)]$	9.7/10.3	56.1/57.0	7.9/7.3	2.3/2.5	8.8/11.3	5.5/6.2
VII	$[\text{NiBr}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PBut}_3)]$	9.9/9.6	51.7/52.3	7.1/6.7	2.3/2.3	7.2/8.2	13.5/13.0
VIII	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PBut}_3)]$	10.3/9.9	55.7/56.9	7.8/7.0	4.8/4.7	15.7/16.3	-
IX	$[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	6.4/6.2	63.4/64.1	4.4/4.6	1.4/1.5	6.2/6.7	4.2/3.7
X	$[\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	5.8/5.9	60.3/61.2	4.1/4.4	1.4/1.4	5.4/6.4	-
XI	$[\text{NiCl}(\text{BzButdtc})(\text{PBut}_3)]$	10.6/11.0	54.2/53.9	8.2/8.1	2.6/2.6	12.3/12.0	5.9/6.6
XII	$[\text{NiBr}(\text{BzButdtc})(\text{PBut}_3)]$	10.3/10.1	49.3/49.8	7.6/7.5	2.6/2.4	11.0/11.1	14.2/13.8
XIII	$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{BzButdtc})(\text{PBut}_3)]$	10.6/10.5	53.6/53.9	7.8/7.8	5.1/5.0	17.3/17.3	-

Table 2. Physico-chemical study

Compd.	Colour	Yield (%)	$\lambda_M^a$ [ $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ]	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>c</sup>		UV/VIS <sup>c</sup> [ $10^4 \text{cm}^{-1}$ ]	T <sub>f</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	
				$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$			
I	green	80	1.1	990 m	1495 s	-	15.8; 20.5; 24.4; 25.8	241
II	violet	38	2.1	995 m	1500 m	-	19.2; 29.5	188
III	violet	41	2.6	995 m	1500 m	-	18.8; 24.3; 27.5	197
IV	violet	40	2.5	995 m	1510 m	-	18.4; 24.0; 30.0	204
V	red	25	4.4	990 m	1510 m	$\nu(\text{C}-\text{S}): 840 \text{ m}$ $\nu(\text{C}=\text{N}): 2080 \text{ m}$	20.5; 30.0	190
VI	red	54	11.3	1000 m	1500 m	-	19.5; 25.0; 30.5	156
VII	red	65	9.2	1000 m	1500 m	-	19.4; 25.0; 30.0	160
VIII	orange	32	10.4	1000 m	1500 m	$\nu(\text{C}-\text{S}): 840 \text{ m}$ $\nu(\text{C}=\text{N}): 2090 \text{ s}$	21.5; 25.6; 28.8	74
IX	red	27	132.4	995 m	1500 m	$\nu_3(\text{ClO}_4): 1090 \text{ s}$ $\nu_4(\text{ClO}_4): 620 \text{ m}$	19.5; 31.2	-
X	red	16	98.0	995 m	1510 m	$\nu(\text{PF}_6): 840 \text{ s}$	20.0; 30.4	220
XI	violet	65	1.8 <sup>b</sup>	990 m	1520 w	-	19.5; 31.2; 36.1	66
XII	pink	64	2.1 <sup>b</sup>	1010 w	1510 m	-	19.2; 30.3; 35.0	72
XIII	orange	61	2.6 <sup>b</sup>	1000 w	1510 vs	$\nu(\text{C}-\text{S}): 840 \text{ w}$ $\nu(\text{C}=\text{N}): 2100 \text{ vs}$	21.2; 30.0; 36.9	85

<sup>a</sup> In acetone solution,  $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

<sup>b</sup> In nitromethane solution,  $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

<sup>c</sup> In nujol

T<sub>f</sub>, Melting point

## References

1. Maxfield P. L.: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 693 (1970).
2. McCleverty J. A. and Morrison N. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 541.
3. Fackler J. P., Lin I. J. B. and Andrews J.: *Inorg. Chem.* **16**, 450 (1977).
4. Chan L. T., Chen H. W., Fackler J. P., Masters A. F. and Pan W. H.: *Inorg. Chem.* **21**, 4291 (1982).
5. Ramalingam K., Aravamudan G., Seshasayee M. and Subramanyan Ch.: *Acta Crystallogr.* **C40**, 965 (1984).
6. Ramalingam K., Aravamudan G. and Seshasayee M.: *Inorg. Chim. Acta* **128**, 231 (1987).
7. Pastorek R., Kameníček J., Březina F., Lasovský J., Šindelář Z. and Ondráček J.: *Acta Univ. Palacki. Olom. Chemica* **32**, 7 (1993).
8. Pastorek R., Kameníček J., Březina F., Šindelář Z., Jehlářová E., Duffy N. V. and Glowiak T.: *Chem. Papers* **48**, 317 (1994).
9. Venkatachalam V., Ramalingam K., Mak T. C. W. and Bao-Sheng L.: *Polyhedron* **15**, 1295 (1996).
10. Venkatachalam V., Ramalingam K., Bocelli G. and Cantoni A.: *Inorg. Chim. Acta* **257**, 49 (1997).
11. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z. and Žák Z.: *J. Coord. Chem.* **56**, 1123 (2003).
12. Kameníček J., Pastorek R., Cvek B. and Taraba J.: *Z. Kristallogr. NCS* **218**, 205 (2003).
13. Prakasam B. A., Ramalingam K., Bocelli G. and Olla R.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 301 (2004).
14. Prakasam B. A., Ramalingam K., Saravanan M., Bocelli G. and Cantoni A.: *Polyhedron* **23**, 77 (2004).
15. Husárek J., Pastorek R., Maloň M., Šindelář Z. and Pavlíček M.: *J. Serb. Chem. Soc.* (in press, the references therein).
16. Husárek J. and co-authors: Synthesis and structural characterization of the Ni(II) benzyldithiocarbamate complexes with triphenylphosphine in the coordination sphere (unpublished results).
17. Příbil R.: *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha 1955, p. 22.
18. Jureček M.: *Organická analýza II*, ČSAV, Praha 1957, p. 140.
19. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 996.
20. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 997.
21. Geary W. J.: *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
22. Scholer R. P. and Merbach E. A.: *Inorg. Chim. Acta* **15**, 15 (1975).
23. Ballester L., Gutierrez A., Perpignan M. F. and Ruiz-Valero: *Polyhedron* **15**, 1103 (1996).
24. Černikova I. E., Chartonik I. A., Umrejko D. S., Kavrikov A. B. and Afanov V. I.: *Koord. Chim.* **15**, 1695 (1989).
25. Tsipis C. A., Kessissoglou D. P. and Katsoulos G. A.: *Chim. Chron, New Series* **14**, 195 (1985).
26. Larionov S. V., Patrino L. A., Oglezneva I. M. and Uskov E. M.: *Koord. Chim.* **10**, 92 (1984).
27. Lever A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 1984), p. 534.
28. Tsipis C. A., Kessissoglou D. P. and Manoussakis G. E.: *Inorg. Chim. Acta* **65**, L137 (1982).
29. Tsipis C. A., Meleziadis I. J., Kessissoglou D. P. and Katsoulos G. A.: *Inorg. Chim. Acta* **90**, L19 (1984).



Acta Univ. Palacki. Olomuc.  
Fac. rer. nat. 2004  
Chemica 43, 68-72

P.8

Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Pavlíček M., Cvek B., Husárek J., Šindelář Z.:  
Ni(II) dithiocarbamates with AsI<sub>3</sub> and SbI<sub>3</sub> as mixed ligands, *Polish J. Chem.*, 79, 637  
(2005).

## Nickel(II) Dithiocarbamates with AsI<sub>3</sub> and SbI<sub>3</sub> as Mixed Ligands

by R. Pastorek, J. Kameníček\*, Z. Trávníček, M. Pavlíček, B. Cvek, J. Husárek and Z. Šindelář

Department of Inorganic Chemistry, Palacký University,  
Křížkovského 10, CZ-771 47 Olomouc, Czech Republic

(Received July 14th, 2004; revised manuscript October 11th, 2004)

Ni(II) dithiocarbamates with AsI<sub>3</sub> or SbI<sub>3</sub> as ligands of the composition [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] (1), [Ni(bzbutdtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] (2), [Ni(bzbutdtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · 2CHCl<sub>3</sub> (3), [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] (4), [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · CS<sub>2</sub> (5), [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · CHCl<sub>3</sub> (6), [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7) and [Ni(cetdtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8), (hmidtc = hexamethyleneimine dithiocarbamate, bzbutdtc = benzylbutyldithiocarbamate, bz<sub>2</sub>dtc = dibenzyl dithiocarbamate, cetdtc = cyclohexylethyldithiocarbamate, dtc = S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup>) have been synthesized. The complexes have been characterized by elemental analyses, thermal analysis, IR and UV/VIS spectroscopies, magnetochemical and conductivity measurements as square-pyramidal (1–5) and octahedral (6–8) complexes. X-ray analysis of [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] and [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · CS<sub>2</sub> confirmed square-pyramidal arrangement around nickel in both complexes with the NiS<sub>4</sub>As and NiS<sub>4</sub>Sb chromophore, respectively.

**Key words:** Nickel(II), dithiocarbamate, AsI<sub>3</sub>, SbI<sub>3</sub>, synthesis, X-ray structures

Many square-planar Ni(II) dithiocarbamates of the [Ni(dtc)<sub>2</sub>] type were prepared previously and extensively studied from several aspects. The study was focused on practical role of these compounds in vulcanization, high-pressure lubricant agents and fungicides [1]. Surprisingly, a few studies were performed on Ni(II) dithiocarbamates of [Ni(dtc)<sub>2</sub>(L)] and [Ni(dtc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] compositions (L = PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub> or SbR<sub>3</sub>). For example, the former types were investigated recently by Ali *et al.* [2]. Authors prepared complexes of the composition [Ni(et<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(L)], where L = PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub> or py. The latter type of complexes of compositions [Ni(R<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Ni(et<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = et, but) was described by Willemse *et al.* [3].

In this work we describe preparation and characterization of square-pyramidal and octahedral Ni(II)-hexamethylenimine- and benzylbutyldithiocarbamate complexes of the above mentioned types having the NiS<sub>4</sub>Y and NiS<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> chromophores (Y = As or Sb). The complexes were prepared by the reaction of the starting [Ni(dtc)<sub>2</sub>] complex with AsI<sub>3</sub> or SbI<sub>3</sub> in a different molar ratio of reactants.

### EXPERIMENTAL

**Materials and methods:** Dibenzylamine (97%), N-cyclohexylethylamine (98%), benzylbutylamine (98%) and hexamethyleneimine (99%) were supplied by Aldrich Co.; CS<sub>2</sub> was obtained from Fluka Co. and all remaining reagents were products of Lachema Co.; all of p.a. purity. AsI<sub>3</sub> and SbI<sub>3</sub> were prepared according to the literature method [4].

The nickel content was determined by complexometric titration using murexide as an indicator [5]. Iodine was determined by the Schöniger method [6]. The C, H, N, S analyses were performed on an EA 1108 instrument (Fisons). The room temperature magnetic susceptibilities were measured by the Faraday method on a laboratory designed instrument with the Sartorius 4434 MP-8 microbalance using  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$  as a calibrant. Conductivities were measured with a Conductivity Hand-Held Meter LF 330 (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse-reflectance electronic absorption spectra ( $40000\text{--}11000\text{ cm}^{-1}$ ) were carried out on a Specord M40 spectrometer. IR spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M80 spectrometer (Carl Zeiss, Jena) using nujol mulls. Thermal analyses were performed on an Exstar 6000, TG/DTA 6200 device (Seiko) with gradient 2.5°C/min, sample weight 9.5–12.0 mg, temperature ranges 20–1150°C (for 1, 3, 5 and 8) and 20–400°C (for 2, 4, 6 and 7). Melting points were determined by the Boëtius Rapido apparatus (Wägetechnik PHMK 79/2122).

**Syntheses:**  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2(\text{AsI}_3)]$  (1): The suspension of fine pulverized  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$  [7] (1 mmol) in  $20\text{ cm}^3$  of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{AsI}_3$  (1 mmol) was stirred at room temperature for 3 hrs. The resulted solution was filtered with the active carbon. After 3 days, the dark brown substance appeared after addition of diethylether ( $5\text{ cm}^3$ ) to the filtrate. It was isolated, washed with ethanol and diethylether and dried under an infra-lamp at 40°C. Yield: 87%.

$[\text{Ni}(\text{bzbutdc})_2(\text{AsI}_3)]$  (2),  $[\text{Ni}(\text{bzbutdc})_2(\text{SbI}_3)] \cdot 2\text{CHCl}_3$  (3):  $[\text{Ni}(\text{bzbutdc})_2]$  [8] (1 mmol) in  $10\text{ cm}^3$  of  $\text{CHCl}_3$  was mixed with  $\text{AsI}_3$  (or  $\text{SbI}_3$ ) (1 mmol) in  $10\text{ cm}^3$  of  $\text{CS}_2$  and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 hrs. The resulted solution was filtered with the active carbon and the filtrate evaporated to dryness. The product was redissolved in  $\text{CHCl}_3$  ( $10\text{ cm}^3$ ) and a small amount of *n*-hexane was added. The precipitate, which formed, was filtered off, washed with *n*-hexane and petroleum ether and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 46% (2) and 45% (3). The same result was obtained when a 1:2 molar ratio of the reactants was used.

$[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dte})_2(\text{AsI}_3)]$  (4),  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dte})_2(\text{SbI}_3)] \cdot \text{CS}_2$  (5): The suspension of fine pulverized  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dte})_2]$  (1 mmol) [9] in  $20\text{ cm}^3$  of  $\text{CS}_2$  and  $\text{AsI}_3$  (or  $\text{SbI}_3$ ) (1 mmol) was stirred at room temperature for 3 hrs. After filtration with the active carbon, the filtrate was slowly evaporated at room temperature. The solid substance, in the form of single crystals suitable for X-ray analysis, appeared during 2 days. It was filtered and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 68% (4) and 38% (5).

$[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2(\text{AsI}_3)_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (6)  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2(\text{SbI}_3)_2]$  (7): The mixture of pulverized  $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$  (1 mmol) in  $20\text{ cm}^3$  of  $\text{CHCl}_3$  with  $\text{AsI}_3$  (or  $\text{SbI}_3$ ) (2 mmol) was stirred at room temperature. A microcrystalline product appeared while stirring for 3 hrs in the case of (7). In the case of (6), the reaction mixture was filtered with the active carbon and the microcrystalline product was obtained by evaporation of the solvent at room temperature. Both solids were filtered, washed with diethylether and dried under an infra-lamp at 40°C. Yields: 89% (6) and 85% (7).

$[\text{Ni}(\text{cetdte})_2(\text{AsI}_3)_2]$  (8): The mixture of  $[\text{Ni}(\text{cetdte})_2]$  (1 mmol) [7] in  $15\text{ cm}^3$  of  $\text{CHCl}_3$  with  $\text{AsI}_3$  (2 mmol) was stirred at room temperature for 3 hrs. After this period, the solution was filtered with active carbon. A solid product was obtained by free evaporation of the solvent at room temperature. The powdery product was obtained. It was filtered, washed with *n*-hexane and dried under an infra-lamp at 40°C. Yield: 31%.

**X-ray crystallography:** X-ray data collection for (4) and (5) was performed on a four-circle  $\kappa$ -axis Xcalibur<sup>TM</sup>2 diffractometer (Oxford Diffraction) equipped with the Sapphire2 CCD detector, using  $\text{MoK}_\alpha$  radiation at 100 K. CrysAlis program package (ver. 1.171.7, Oxford Diffraction) was used for data collection and reduction. Both structures (4) and (5) were solved by the direct methods using SHELXS-97 program [10] and refined anisotropically by the full-matrix least-squares procedures using program SHELXL-97 [11], except for the C1, C4 and C34 atoms of (4), which were refined isotropically. A correction for absorption, DIFABS [12], was applied in the case of (4).  $R_{\text{obs}}$  value before/after application was 15.26/14.72 for (4). In the case of (5), an application of the correction did not lead to reduction of R-factors and it was neglected for that reason. Unfortunately, statistical data and refinement parameters relating to the structure of (4) are low, although we tried to measure several crystals of (4). However, we always obtained comparable results. The above-mentioned may be ascribed to poor quality of the crystal ( $R_{\text{int}} = 0.1203$ ). Hydrogen atoms belonging to both structures were positioned theoretically and refined using a "riding" model. Additional calculations were made using the PARST program [13]. The largest peak and hole on the final difference map for (4) and (5) were 2.731 [1.18 Å from I(1)] and -2.119 [0.91 Å from I(2)], and 1.766 [0.97 Å from I(1)] and -1.051 [1.14 Å from I(2)] e.Å<sup>-3</sup>, respectively. Compositions and important physical



data for complexes (1–8) are summarized in Table 1. Crystal data and structure refinement are given in Table 2 while selected interatomic parameters are summarized in Table 3.

**Table 1.** Color, conductivity, IR, electronic and thermal data for the complexes.

Complex <sup>a</sup>	Color	$\lambda_M^a$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )		IR (cm <sup>-1</sup> )		UV/VIS			TA (°C)			
		A	B	$\nu(C\equiv S)$	$\nu(C\equiv N)$	(x10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )			T	E <sub>n</sub>	E <sub>x</sub>	
(1)	dark brown	I	8.2	982w	1530w	19.0	26.4	34.0	71	160	235	
(2)	black	6.5 <sup>b</sup>	51.3	992m	1522w	17.0	25.0	30.8	70	110	238	
(3)	black	12.1 <sup>b</sup>	58.0	992s	1524s	18.8	–	30.6	60	108	264	
(4)	brown	I	56.4	1000w	1510w	18.2	26.5	35.7	70	–	241	
(5)	brown	I	35.0	990m	1520s	15.8	20.3	26.7	73	94	235	
										176	294	
										570	426	
(6)	red-brown	I	7.9	994w	1530w	15.6	26.4	34.8	65	155	238	
(7)	red-brown	I	6.1	990w	1538w	–	23.0	26.6	33.6	95	150	230
(8)	dark brown	12.7	85.3	935m	1520m	15.6	19.4	25.1	30.6	65	–	246

$\lambda_M^a$  Molar conductivity in nitromethane (A), acetone (B) solution ([Ni<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> or 5 · 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>);

I – insoluble; T – beginning of thermal decomposition; E<sub>n</sub> – endo-effect; E<sub>x</sub> – exo-effect.

\* (1) [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)]; (2) [Ni(bzbutdte)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)]; (3) [Ni(bzbutdte)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · 2CHCl<sub>3</sub>; (4) [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)]; (5) [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · CS<sub>2</sub>; (6) [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · CHCl<sub>3</sub>; (7) [Ni(hmidtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; (8) [Ni(cetdte)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**Table 2.** Crystal data and structure refinement for [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] and [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)] · CS<sub>2</sub>.

Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> AsI <sub>3</sub> N <sub>2</sub> NiS <sub>4</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> NiS <sub>6</sub> Sb
Formula weight	1059.11	1182.07
Temperature	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 18.831(4) Å, α = 90° b = 14.446(3) Å, β = 91.51(3)° c = 12.629(3) Å, γ = 90°	a = 9.7112(4) Å, α = 90° b = 19.2818(9) Å, β = 91.150(4)° c = 20.2253(9) Å, γ = 90°
Volume	3434.3(13) Å <sup>3</sup>	3786.4(3) Å <sup>3</sup>
Z, Density (calculated)	4, 2.048 Mg/m <sup>3</sup>	4, 2.074 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.485 mm <sup>-1</sup>	4.013 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2024	2248
Crystal size	0.2 × 0.2 × 0.1 mm	0.3 × 0.3 × 0.25 mm
Theta range for data collection	2.82 to 32.26°	3.20 to 25.00°
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 27, -21 ≤ k ≤ 21, -12 ≤ l ≤ 18	-7 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	31371	25011
Independent reflections	11192 [R(int) = 0.1203]	6659 [R(int) = 0.0787]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	11192 / 0 / 360	6659 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1280, wR2 = 0.2862	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1172
R indices (all data)	R1 = 0.1819, wR2 = 0.3123	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1183
Largest diff. peak and hole	2.731 and -2.119 e.Å <sup>-3</sup>	1.766 and -1.051 e.Å <sup>-3</sup>

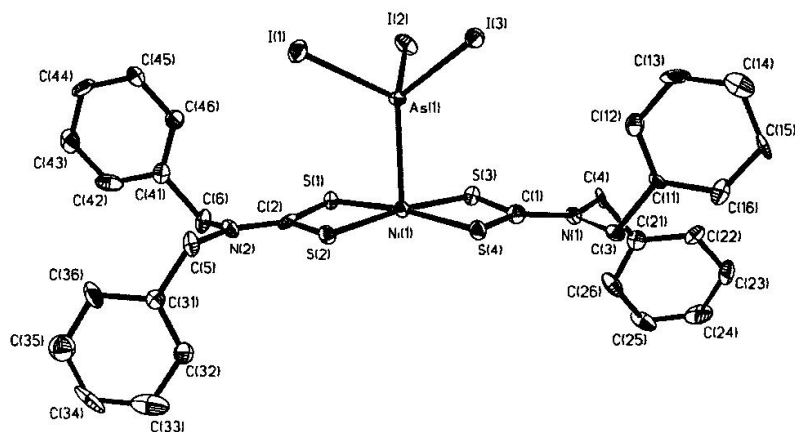
**Table 3.** Selected bond lengths (Å) and angles (°).

[Ni(bz <sub>2</sub> dtc) <sub>2</sub> (AsI <sub>3</sub> )] (4)				[Ni(bz <sub>2</sub> dtc) <sub>2</sub> (SbI <sub>3</sub> )]·CS <sub>2</sub> (5)			
Ni(1)-S(1)	2.210(5)	S(1)-Ni(1)-S(3)	100.33(17)	Ni(1)-S(1)	2.1996(18)	S(1)-Ni(1)-S(3)	99.45(6)
Ni(1)-S(2)	2.216(5)	S(1)-Ni(1)-S(2)	78.93(17)	Ni(1)-S(2)	2.2212(17)	S(1)-Ni(1)-S(2)	79.02(6)
Ni(1)-S(3)	2.220(5)	S(3)-Ni(1)-S(2)	173.5(2)	Ni(1)-S(3)	2.2005(17)	S(3)-Ni(1)-S(2)	178.33(7)
Ni(1)-S(4)	2.229(5)	S(1)-Ni(1)-S(4)	173.1(2)	Ni(1)-S(4)	2.2085(17)	S(1)-Ni(1)-S(4)	172.61(7)
Ni(1)-As(1)	2.565(3)	S(3)-Ni(1)-S(4)	79.18(17)	Sb(1)-Ni(1)	2.9345(9)	S(3)-Ni(1)-S(4)	79.17(6)
S(1)-C(2)	1.704(19)	S(2)-Ni(1)-S(4)	100.76(18)	S(1)-C(2)	1.710(6)	S(2)-Ni(1)-S(4)	102.43(6)
S(2)-C(2)	1.710(18)	S(1)-Ni(1)-As(1)	98.73(15)	S(2)-C(2)	1.730(6)	S(1)-Ni(1)-Sb(1)	107.28(5)
S(3)-C(1)	1.763(17)	S(2)-Ni(1)-As(1)	89.06(14)	S(3)-C(1)	1.723(6)	S(2)-Ni(1)-Sb(1)	79.84(5)
S(4)-C(1)	1.683(19)	S(3)-Ni(1)-As(1)	97.44(14)	S(4)-C(1)	1.735(6)	S(3)-Ni(1)-Sb(1)	100.04(5)
As(1)-I(1)	2.594(2)	S(4)-Ni(1)-As(1)	88.14(14)	Sb(1)-I(1)	2.7451(6)	S(4)-Ni(1)-Sb(1)	80.11(5)
As(1)-I(2)	2.604(2)	C(1)-S(3)-Ni(1)	84.3(6)	Sb(1)-I(2)	2.7986(6)	C(1)-S(3)-Ni(1)	86.3(2)
As(1)-I(3)	2.604(2)	C(1)-S(4)-Ni(1)	85.8(6)	Sb(1)-I(3)	2.7494(6)	C(1)-S(4)-Ni(1)	85.8(2)
N(1)-C(1)	1.35(2)	C(2)-S(1)-Ni(1)	85.2(6)	C(1)-N(1)	1.300(8)	C(2)-S(1)-Ni(1)	86.2(2)
N(2)-C(2)	1.34(2)	C(2)-S(2)-Ni(1)	84.9(6)	C(2)-N(2)	1.327(8)	C(2)-S(2)-Ni(1)	85.1(2)

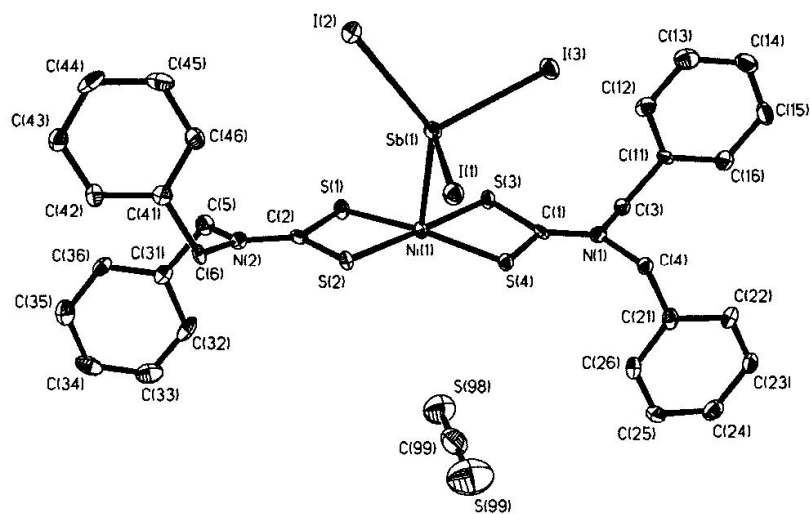
## RESULTS AND DISCUSSION

Based on magnetochemical and spectral data, we assume a square-pyramidal geometry around the nickel atom in the complexes (1) – (5) with the NiS<sub>4</sub>As (1, 2, and 4) and NiS<sub>4</sub>Sb (3 and 5) chromophores. On the other hand, the coordination geometry is probably octahedral in the complexes (6–8). The conclusion relating to the square-pyramidal arrangement in the vicinity of the central atom was confirmed by results of single crystal X-ray analyses of [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(AsI<sub>3</sub>)] (4) and [Ni(bz<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>(SbI<sub>3</sub>)]·CS<sub>2</sub> (5). The coordination polyhedron can be described as a slightly distorted square-pyramid for both complexes (see Figs. 1 and 2 and Table 3). This conclusion can be supported by a value of the structural parameter  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ . The value is 0.007 for (4) and 0.096 for (5) ( $\tau = 1$  for triangular bipyramid,  $\tau = 0$  for tetragonal pyramid,  $\alpha$  and  $\beta$  – the two greatest angles in the vicinity of the central atom [14]). The distortion from an ideal square-pyramidal geometry is greater for (5) than for (4). The NiS<sub>4</sub> chromophore differs significantly from planarity in (4) as well as in (5). The deviations from the least-square plane formed by the Ni(1), S(1), S(2), S(3), S(4) atoms are:  $-0.1036(1)$ ,  $0.0298(1)$ ,  $0.0221(1)$ ,  $0.0220(1)$ ,  $0.0297(1)$  for (4) and  $-0.0322(8)$ ,  $0.1078(16)$ ,  $-0.0418(16)$ ,  $0.1067(16)$  Å for (5). The dihedral angles between two phenyl rings of the bz<sub>2</sub>dtc group are  $12.97(2)$  and  $17.73(2)^\circ$  for (4), and  $6.1(2)$  and  $5.4(2)^\circ$  for (5). A significant shortening of the C–S and C–N bond lengths was found in the S<sub>2</sub>CN<sup>−</sup> moiety. The typical distances for single C–S and C–N

$\sigma$ -bonds are 1.81 Å (C–S) and 1.47 Å (C–N), respectively [15]. This bond shortening is typical for dithiocarbamates and can be explained by a significant share of  $\pi$ -electron density in these bonds. The solvent molecule of  $CS_2$  in (5) is situated in an outer coordination sphere of the central atom. The Ni(1)...C(99) and Ni(1)...S(98) interatomic distances are equal to 6.557(9) and 5.784(3) Å, respectively.



**Figure 1.** ORTEP drawing of  $[Ni(bz_2dtc)_2(AsI_3)]$  with the atom labeling scheme. Non-hydrogen atoms are drawn as ellipsoids at the 50% probability level, except for the C1, C4 and C34 atoms which are depicted as circles.



**Figure 2.** ORTEP drawing of  $[Ni(bz_2dtc)_2(SbI_3)] \cdot CS_2$  with the atom labeling scheme. Non-hydrogen atoms are drawn as ellipsoids at the 50% probability level.

Conductivity measurements performed in nitromethane and acetone solutions (see Table 1) indicate that all prepared complexes behave as non-electrolytes [18]. Somewhat higher values of  $\lambda_M$  for complexes (2–5 and 8) in acetone can be explained by partial dissociation of the complex in this solvent.

The complexes (1) – (5) are diamagnetic, which is consistent with literature data about low-spin penta-coordinated Ni(II) complexes ( $S = 0$ ) [16, 17]. Surprisingly, molar magnetic susceptibility values,  $\chi_M$ , of the complexes (6) – (8) are very low:  $3.2 \cdot 10^{-4}$  (6),  $2.5 \cdot 10^{-4}$  (7) and  $2.3 \cdot 10^{-4}$  (8), (in c.g.s. units). The calculated diamagnetic corrections for discussed complexes are as follows:  $-6.49 \cdot 10^{-4}$  (6),  $-6.86 \cdot 10^{-4}$  (7) and  $-6.27 \cdot 10^{-4}$  (8) [20]. These unacceptable low values of  $\chi_M$  for octahedral Ni(II) complexes are comparable to those recently found for  $[\text{Ni}(\text{et}_2\text{dtc})_2(\text{AsI}_3)_2]$ , *i.e.*  $3.0 \cdot 10^{-4}$  and  $-5.79 \cdot 10^{-4}$ , respectively, as published by Willemse *et al.* [3]. Despite the low values of  $\chi_M$  found for the complexes, the X-ray analysis confirmed distorted octahedral coordination in the latter complex [3]  $\{\text{Ni-S} = 2.216\text{--}2.226(3) \text{ \AA}; \text{Ni-As} = 2.736(3) \text{ \AA}; \text{angle between AsNiAs line and nickel dithiocarbamate plane is about } 82.6^\circ\}$ . Slightly paramagnetic behaviour was also reported for octahedral complexes of the  $[\text{Ni}(\text{diars})_3]^{2+}$  type. As an example, the  $\chi_M$  value determined for  $[\text{Ni}(\text{diars})_3](\text{ClO}_4)_2$ , (diars = *o*-phenylene-bis(dimethylarsine)), is equal to  $1.46 \cdot 10^{-4}$  (c.g.s) [21] although the geometry around nickel is nearly octahedral.

All compounds (1) – (8) exhibit maxima above  $30600 \text{ cm}^{-1}$  which are probably due to intra-ligand transitions in the  $\text{S}_2\text{CN}^-$  group [22]. Assuming the  $C_{4v}$  symmetry of the complexes (1) – (5) and following the electron energy level for square-pyramidal Ni(II) complexes [*i.e.*  $d_{xy}d_{yz}$  ( $e$ ),  $d_{xy}$  ( $b_2$ ),  $d_{z^2}$  ( $a_1$ ),  $d_{x^2-y^2}$  ( $b_1$ )], the ground state can be described as  $^1A_1$  ( $e^4b_2^2a_1^2$ ). Thus, two bands observed in the electronic spectra of the complexes (1) – (5) at  $15800\text{--}19000$  and  $20300\text{--}26500 \text{ cm}^{-1}$  can be probably attributed to the  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  ( $xy \rightarrow x^2-y^2$ ) and  $^1A_1 \rightarrow ^1E_1$  ( $xz, yz \rightarrow x^2-y^2$ ) transition, respectively [23]. The bands belonging to the  $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$  ( $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ ) transition were not observed. In general, the maxima observed in diffuse-reflectance spectra of the discussed complexes are similar to those found for low-spin square-pyramidal Ni(II) complexes as reported earlier in the literature for  $[\text{Ni}(\text{trans}[14]\text{diene})(\text{SCN})]\text{ClO}_4$ , where *trans*[14]diene = 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene [23,19]. Provided that the coordination geometry is a distorted octahedron, the bands observed in spectra of the complexes (6) – (8) at  $15600$  and  $25100\text{--}26600 \text{ cm}^{-1}$  may be assigned to the  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  and  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$  transitions, respectively [19].

Although IR spectra of the complexes were not studied in detail, the presence of dithiocarbamate anion in the complexes was confirmed by means of IR spectroscopy. The peaks at  $1510\text{--}1538 \text{ cm}^{-1}$  and  $982\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$  were observed in IR spectra of all complexes. These maxima can be connected with  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  and  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  vibrations, respectively [22].

Thermal behaviour of the complexes was studied in the  $20\text{--}1150^\circ\text{C}$  (for 1, 3, 5 and 8) and  $20\text{--}400^\circ\text{C}$  (for 2, 4, 6 and 7) temperature ranges. The most interesting is the thermal decomposition of  $[\text{Ni}(\text{bz}_2\text{dtc})_2(\text{SbI}_3)] \cdot \text{CS}_2$  (5). As follows from Fig. 3, the elimination of  $\text{CS}_2$  begins at  $73^\circ\text{C}$  (*endo*-effect at  $94^\circ\text{C}$ ). The activation energy

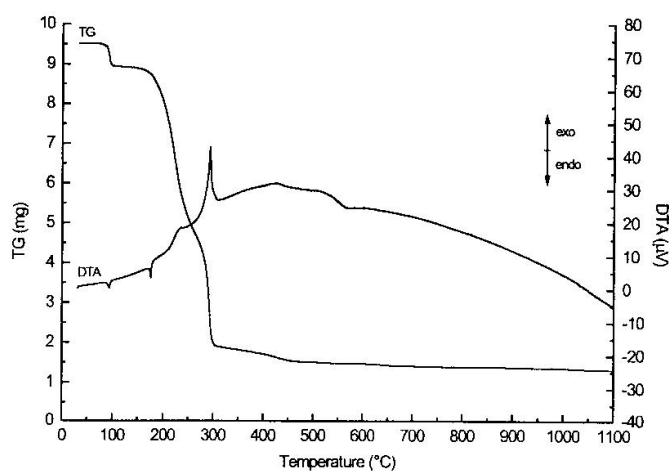


Figure 3. TG and DTA curves for  $[Ni(bz_2dtc)_2(SbI_3)] \cdot CS_2$  (5).

associated with the elimination was determined by Pilojan-Novikova method from TG ( $E_A = 321 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) as well as from DTA curve ( $E_A = 289 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [24]. The plateau observed on the TG curve in the interval of 105–134°C can be connected with the existence of non-solvated complex, *i.e.*  $[Ni(bz_2dtc)_2(SbI_3)]$  (a weight loss calcd./found: 6.4/6.1%). The next *endo*-effect observed on the DTA curve at 176°C can be associated with the melting of the non-solvated complex or more specifically with elimination and melting of  $SbI_3$ . Main weight loss appears between 134 and 315°C and is accompanied by two *exo*-effects on the DTA curve with maxima at 235 and 294°C. These *exo*-effects probably relate to decomposition of dithiocarbamate ligands. The next weight loss (*ca.* 4%) is observed in the 320–480°C temperature interval and is accompanied by a small *exo*-effect on the DTA curve with the maximum at 426°C. Consequently, a weight of the sample is decreased about 1% in the interval of 480–650°C. The sample weight decrease is accompanied by *endo*-effect at 570°C. The thermal decay was finished at *ca.* 700°C. The product of the decomposition was determined using the Bede ZDS program package [25] and PDF-2 database [26] as a mixture of  $NiSb_2O_4$  and  $NiO$  (PDF-2 card numbers: 38–1083 and 47–1049, respectively).

Thermal decompositions of the remaining complexes are very similar and begin between 60–95°C. A course of thermal decay of (2), (4) – (7) was studied for comparative study in the 20–400°C temperature interval only and is not finished at 400°C. In all cases, the decays proceed in several steps without formation of thermally stable intermediates up to 400°C (for 2, 4–7), 500°C (for 3) and 440°C (for 8). *Endo*-effects observed on each of DTA curves with maxima at 94–160°C

can be assigned to the melting points of the complexes (it was verified by Boëtius apparatus), whilst *endo*-effects with maxima at 230–264°C relate to decompositions of intermediate products, in this case to the decay of dithiocarbamate ligands.

**Supplementary data:** Material involving structure data has been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre, Registry Nos. CCDC 241982 for (4) and 241983 (for 5). These data can be obtained free of charge via (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### Acknowledgment

Authors would like to thank the Grant Agency of the Czech Republic for financial support of crystallographic part of this work (a grant no. 203/02/0436).

#### REFERENCES

1. Coucouvanis D., *Progress in Inorganic Chemistry*, Edited by S.J. Lippard, Interscience Publishers, New York, 1970, p. 233.
2. Ali B.F., Al-Akramawi W.S., Al-Obaidi K.H. and Al-Karbolli A.S., *Thermochim. Acta*, (2004), in press.
3. Willemsse J., Cras J.A., Bosman W.P. and Steggerda J.J., *Recueil, J. Royal Netherlands Chem. Soc.*, **99**, 65 (1980).
4. Brauer G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Band, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, p. 533, 546.
5. Přebil R., *Komplexometrické titrace*, SNTL, Praha 1955, p. 22.
6. Jureček M., *Organická analýza II*, ČSAV, Praha 1957, p. 140.
7. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 997.
8. Husárek J., unpublished results
9. Cambi L. and Szegö L., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **64**, 2594 (1931).
10. Sheldrick G.M., SHELXS-97; Enhanced version of SHELX-S, *Acta Cryst.*, **A46**, 467 (1990).
11. Sheldrick G.M., SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, 1997.
12. Walker N. and Stuart D., *Acta Cryst.*, **A39**, 158 (1983).
13. Nardelli M., PARST 95, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659 (1995).
14. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J. and Verschoor G.C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).
15. Lide D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Edit., CRC Press Boca Raton, FL 1992.
16. Ballester L., Gutierrez A., Perpignan M.F. and Ruiz-Valero C., *Polyhedron*, **15**, 1103 (1996).
17. Nejdning A.B., *Magnetokhimiya kompleksnykh soyedinenij perekhodnykh metallov*, Izd. Mir, Moscow 1970, p. 174.
18. Geary W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
19. Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984, p. 521.
20. Boudreaux E.A. and Mulay L.N., *Theory and Application of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York 1976, p. 491.
21. Bosnich B., Bramley R., Nyholm R.S. and Tobe M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3926 (1966).
22. Tsipis C.A., Kessissoglou D.P. and Katsoulos G.A., *Chim. Chron., New Series*, **14**, 195 (1985).
23. Shen H.Y., Liao D.Z., Jiang Z.H. and Yan S.P., *Trans. Met. Chem.*, **24**, 581 (1999).
24. Pilojan G.O. and Novikova O.S., *Zh. Neorg. Khim.*, **12**, 602 (1967).
25. Bede ZDS Search/Match for Windows, Ver. 4.53, (2000). Bede Scientific Instruments Ltd., Durham, United Kingdom.
26. PDF-2 Database Sts 1-47, (1997). ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.

P.9

Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Slovák V., Pavlíček M.:  
Ni(II) benzylbutyldithiocarbamates containing monodentate phosphines, *J. Coord. Chem.*,  
60, 485 (2007).

## Ni(II) benzylbutyldithiocarbamates containing monodentate phosphines

RICHARD PASTOREK†, JIŘÍ KAMENÍČEK\*†, JOSEF HUSÁREK†,  
VÁCLAV SLOVÁK‡ and MAREK PAVLÍČEK†

†Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10,  
77147 Olomouc, Czech Republic

‡Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Ostrava,  
30. dubna 22, 70103 Ostrava, Czech Republic

(Received in final form 5 March 2006)

Ni(II) benzylbutyldithiocarbamate complexes containing monodentate phosphines of composition  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$ ,  $[\text{NiX}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2\text{Y}]$  and  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)_2\text{Y}]$  {X = Cl, Br, I, NCS; Y =  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BPh}_4$ ; BzBudtc = benzylbutyldithiocarbamate,  $\text{PPh}_3$  = triphenylphosphine,  $\text{PBu}_3$  = tributylphosphine} have been synthesized. They were characterized by elemental and thermal analysis, IR, electronic and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy, magnetochemical and conductivity measurements. Single crystal X-ray analyses of  $[\text{NiCl}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$  and  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}]$  confirmed coordination number four for nickel with distorted square coordination spheres for  $\text{NiS}_2\text{PCl}$  and  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  chromophores. For selected samples, their catalytic influence on graphite oxidation was studied.

**Keywords:** Nickel(II); Dithiocarbamate; X-ray structure; Graphite oxidation

### 1. Introduction

In the past literature, there are only two references describing unsymmetrical Ni(II) dithiocarbamates of the  $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$  type containing monodentate phosphines,  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (MeEadtc = methyl-2-hydroxyethylthiocarbamate) [1] and  $[\text{Ni}(\text{MeGlydtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  (MeGlydtc = methylcarboxymethylthiocarbamate) [2]. Recently, we reported the complexes  $[\text{NiX}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$ , (X = Cl, Br, I, NCS;  $\text{Bz}^i\text{Prdtc}$  = benzylisopropylthiocarbamate) [3],  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)_2\text{Y}]$  (Y =  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BPh}_4$ ) [4],  $[\text{Ni}(\text{CyEtdtc})(\text{PPh}_3)_2\text{Y}]$  (Y =  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BPh}_4$ ; CyEtdtc = cyclohexylethylthiocarbamate) [4];  $[\text{Ni}(\text{CyEtdtc})(\text{PBu}_3)_2\text{Y}]$  (Y =  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{BPh}_4$ ) [4],  $[\text{NiX}(\text{BzBudtc})(\text{PBu}_3)]$  (X = Cl, Br, NCS; BzBudtc = benzylbutyldithiocarbamate) [5] and  $[\text{NiX}(\text{CyEtdtc})(\text{PR}_3)]$  (X = Cl, Br, I, NCS; R = Ph, Bu) [6]. Single crystal X-ray analysis of  $[\text{Ni}(\text{MeEadtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  [1],  $[\text{NiX}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)]$  (X = Br, I) [3],  $[\text{NiCl}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CHCl}_3$  [3] and  $[\text{Ni}(\text{Bz}^i\text{Prdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [4] confirmed that  $\text{NiS}_2\text{PX}$

\*Corresponding author. Email: kamen@prfnw.upol.cz



and NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophores are approximately square planar. As for Ni(II) benzylbutyldithiocarbamates, no literature data are available.

Here, the syntheses of of [NiX(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] and [Ni(BzBudtc)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y complexes (BzBudtc = benzylbutyldithiocarbamate; R = Ph, Bu) are described. For selected samples, we used thermal analysis to study their catalytic influence on graphite oxidation. Application possibilities of these results have been discussed elsewhere [7, 8].

## 2. Experimental

All chemicals used were commercially available, of analytical quality and used as supplied.

### 2.1. Syntheses

**2.1.1. [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] (I).** The complex was obtained by reaction of CS<sub>2</sub> (100 mmol) with benzylbutylamine (100 mmol) in ethanol (96%, 50 cm<sup>3</sup>). After addition of a warm solution of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (50 mmol in 100 cm<sup>3</sup> water) during 1 h, the dark green precipitate of [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] was separated by filtration, washed with warm water to remove Cl<sup>-</sup>, and dried at 40°C under an infrared lamp (Yield: 43%).

**2.1.2. [NiX(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] {X = Cl(II), Br(III), I(IV), NCS(V)}.** A suspension of finely powdered [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] (1 mmol) and [NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1 mmol) [9] in chloroform (10 cm<sup>3</sup>) was stirred at room temperature until all components dissolved. The red-violet solutions were filtered and addition of excess amount of diethylether lead to the formation of solid phases during 2 days. They were separated by filtration, washed with diethylether, and dried under an infrared lamp at 40°C. Yields: 68% (II); 62% (III); 55% (IV); 69% (V). Crystals of complex II suitable for X-ray analysis were obtained by recrystallization from diethylether.

**2.1.3. [Ni(BzBudtc)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y {Y = ClO<sub>4</sub>(VI, IX); PF<sub>6</sub>(VII, X); BPh<sub>4</sub>(VIII, XI); R = Ph, Bu}.** A suspension of finely powdered [Ni(BzBudtc)<sub>2</sub>] (1 mmol), PR<sub>3</sub> (2 mmol) and NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5 mmol) in 30 cm<sup>3</sup> of methanol was stirred under reflux for 2 h. Finely powdered NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (alternatively KPF<sub>6</sub> or NaBPh<sub>4</sub>; 1 mmol) was then added and the mixture stirred under reflux for 1 h. For VIII, an orange solid was recrystallized from methanol and washed with water and petroleum ether. For VI and VII, filtration through active carbon was necessary and during two days, red crystals formed (for VII, a crystal suitable for X-ray analysis was selected). The final products were washed with water and petroleum ether. For IX, X, XI, evaporation to near dryness gave solids that were redissolved in water and precipitated by addition of petroleum ether. All samples were dried under an infrared lamp at 40°C. Yields: 35% (VI); 32% (VII); 36% (VIII); 35% (IX); 28% (X); 31% (XI).

### 2.2. Physical measurements

Nickel contents were determined by chelatometric titration using murexide as indicator [10]. Chlorine, bromine and iodine were determined by the

Schöniger method [11]. CHNS analyses were performed on an Fisons EA 1108 instrument. Satisfactory analyses for all complexes were obtained. Room temperature magnetic susceptibilities were measured by the Faraday method using  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$  as calibrant on a laboratory-designed instrument using a Sartorius 4434 MP-8 balance. Conductivities were measured with an LF 330 meter (WTW GmbH) at 25°C. Diffuse reflectance electronic spectra (40,000–11,000  $\text{cm}^{-1}$ ) were recorded on a Specord M 40 spectrophotometer and IR spectra (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) on a Specord M 80 instrument using nujol mulls.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were measured on a Bruker Avance 300 spectrometer, operating at frequency of 121.44 MHz. All samples were prepared by dissolving the compounds in  $\text{CDCl}_3$  and measurements were performed at 300 K; 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was used as external standard. Thermal analysis was performed on a Seiko 6200 TG/DTA instrument; heating rate 2.5°C  $\text{min}^{-1}$ , sample weight 9–11 mg, temperature range 20–1000°C.

Catalytic graphite oxidation studies were carried out on a Netzsch STA 449C device with a standardless  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crucible and with a heating rate of 10°C  $\text{min}^{-1}$ , a sample weight of 5.0–5.2 mg and in dynamic atmosphere (air, 100  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ). Samples were obtained by mixing graphite (0.6 g, diameter of particles less than 0.1 mm, ash residue max. 0.2%, mass drying loss max. 0.2%) and an acetone solution (2  $\text{cm}^3$ ) of the appropriate complexes I, IV, VI, and X;  $[\text{Ni}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  and pure acetone (sample 0; see below). All samples were homogenized by stirring and dried at room temperature for 24 h. Kinetic parameters were calculated by a direct non-linear regression method [12].

### 2.3. Crystal structure

X-ray data collection for II and VII was performed on an Oxford Diffraction Xcalibur<sup>TM</sup>2 four circle  $\kappa$ -axis diffractometer equipped with a Sapphire2 CCD detector, monochromator Enhance and a Cryojet cooler system, using Mo-K $\alpha$  radiation at 100 K. The CrysAlis program package (V 1.171.7, Oxford Diffraction) was used for data reduction. Both structures were solved by heavy atom methods using SHELXS-97 [13] and refined anisotropically for all non-hydrogen atoms by full-matrix least-squares procedures using SHELXL-97 [14]. For VII, a DIFABS absorption correction [15] was applied. All hydrogen atoms and disordered C and O atoms of VII were refined isotropically. Additional calculations were performed using the PARST program [16]. X-ray data are summarized in tables 1–3.

## 3. Results and discussion

Important physical data for all complexes are summarized in table 4. All complexes are diamagnetic. Compounds  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})_2]$  and  $[\text{NiX}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)]$  are non-electrolytes and complexes  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$  are 1 : 1 electrolytes. This is in accord with the assumption of a square planar arrangement of the coordination sphere ( $\text{NiS}_4$ ,  $\text{NiS}_2\text{PX}$  and  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  chromophores). The ionic nature of the  $\text{Y}^-$  anion in  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$  was supported by IR spectra. For VI and IX with  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  non-split peaks ( $\nu_3$ ) appeared at 1089 and 1065  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  at 615 and 620  $\text{cm}^{-1}$  [17]; for  $\text{Y} = \text{PF}_6^-$  (VII, X) bands at 835 and 830  $\text{cm}^{-1}$  were found [18]. For V, the coordination of NCS to the central nickel atom *via* nitrogen atom  $\{\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  at 2090  $\text{cm}^{-1}$  and  $\nu(\text{C}-\text{S})$

Table 1. Crystal data and structure refinement details for [NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] and [Ni(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·0.5CH<sub>3</sub>OH.

Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> ClNiPS <sub>2</sub>	C <sub>48.5</sub> H <sub>46</sub> F <sub>6</sub> NNiO <sub>0.5</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	594.81	980.60
Temperature (K)	100(2)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71069	0.71069
Crystal system, space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions (Å, °)		
<i>a</i>	11.006(5)	13.063(3)
<i>b</i>	11.396(5)	13.176(3)
<i>c</i>	12.533(5)	14.981(3)
$\alpha$	73.830(5)	95.83(3)
$\beta$	88.390(5)	111.49(3)
$\gamma$	71.370(5)	92.63(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1427.4(11)	2377.2(9)
Z; Calculated density (Mg m <sup>-3</sup> )	2; 1.384	2; 1.370
<i>F</i> (000); Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	620; 0.996	1014; 0.656
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.4 × 0.3 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.3
Theta range for data collection (°)	2.94–32.07	3.15–32.20
Index ranges	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected/unique	14249/8735 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0390)	23696/14650 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0555)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	8735/0/325	14650/0/558
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.019	1.105
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0442, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1087	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1030, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2811
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0564, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1178	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1363, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3184
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.97 and –0.57	2.50 and –1.42

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)] and [Ni(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·0.5CH<sub>3</sub>OH.

[NiCl(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> )]			
Ni(1)–S(1)	2.1745(10)	S(1)–Ni(1)–P(1)	94.23(2)
Ni(1)–P(1)	2.1849(11)	S(1)–Ni(1)–Cl(1)	171.20(2)
Ni(1)–Cl(1)	2.1952(10)	P(1)–Ni(1)–Cl(1)	92.49(3)
Ni(1)–S(2)	2.2224(11)	S(1)–Ni(1)–S(2)	79.02(3)
S(1)–C(1)	1.737(2)	P(1)–Ni(1)–S(2)	172.62(2)
S(2)–C(1)	1.723(2)	Cl(1)–Ni(1)–S(2)	94.53(3)
C(1)–N(1)	1.309(3)	C(1)–S(1)–Ni(1)	87.12(7)
		C(1)–S(2)–Ni(1)	85.93(7)
		S(2)–C(1)–S(1)	107.93(11)
[Ni(BzBudtc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ·0.5CH <sub>3</sub> OH			
Ni(1)–S(1)	2.1890(14)	S(1)–Ni(1)–P(1)	94.52(6)
Ni(1)–P(1)	2.1989(14)	S(1)–Ni(1)–P(2)	163.65(6)
Ni(1)–P(2)	2.2188(14)	P(1)–Ni(1)–P(2)	99.77(5)
Ni(1)–S(2)	2.2468(15)	S(1)–Ni(1)–S(2)	78.60(6)
S(1)–C(1)	1.760(6)	P(1)–Ni(1)–S(2)	170.15(5)
S(2)–C(1)	1.710(5)	P(2)–Ni(1)–S(2)	88.10(6)
C(1)–N(1)	1.295(7)	C(1)–S(1)–Ni(1)	86.79(17)
		C(1)–S(2)–Ni(1)	86.2(2)
		S(2)–C(1)–S(1)	108.2(3)

at 840 cm<sup>-1</sup>] was indicated [19]. IR spectra of all complexes exhibit typical dithiocarbamate  $\nu(\text{C}=\text{S})$  vibrations at 992–1011 cm<sup>-1</sup> and  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vibrations at 1500–1520 cm<sup>-1</sup> [20, 21]. Square planar coordination of the nickel is supported also by electronic reflectance spectroscopy in nujol; the strong bands in the

Table 3. Possible hydrogen bonds for [NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)].

Donor-H	Donor... Acceptor	H... Acceptor	Donor-H... Acceptor
C2-H2A	C2... S1	H2A... S1 (0)	C2-H2A... S1
0.975(4)	3.108(5)	2.565(2)	115.2(2)
1.080*		2.522*	113.1*
C4-H4B	C4... N1	H4B... N1	C4-H4B... N1
0.927(3)	3.095(38)	2.723(26)	104.9(3)
1.080*		2.688*	101.8*
C6-H6B	C6... S2	H6B... S2	C6-H6B... S2
0.943(6)	3.105(4)	2.530(1)	119.5(1)
1.080*		2.466*	116.7*
C21-H21	C21... Cl1	H21... Cl1	C21-H21... Cl1
0.923(2)	3.431(2)	2.761(6)	130.3(2)
1.080*		2.663*	127.7*
C6-H6A	C6... Cl1(1) <sup>a</sup>	H6A... Cl1(1) <sup>a</sup>	C6-H6A... Cl1(1) <sup>a</sup>
0.968(21)	3.818(27)	2.926(6)	153.7(2)
1.080*		2.826*	152.65*

\*Values normalized following G.A. Jeffrey, L. Lewis, *Carbohydr. Res.*, **60**, 179 (1978); R. Taylor, O. Kennard, *Acta Cryst.*, **B39**, 133 (1983). <sup>a</sup>Equivalent position (1) is at  $-x+1, -y+2, -z$ .

15,800–25,000 cm<sup>-1</sup> region can be assigned to d-d transitions typical of square planar nickel(II) [22, 23]. Bands over 28,000 cm<sup>-1</sup> are probably intraligand transitions of the S<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> group [24].

<sup>31</sup>P NMR spectra (table 5) of free PPh<sub>3</sub> and PBu<sub>3</sub> ligands exhibit a singlet with chemical shifts -4.5 and -30.07 ppm, respectively. These singlets were also recorded for most complexes (only VI, VII and XI exhibit doublets), but with larger values of chemical shift due to the electron density changes around P probably with coordination of PR<sub>3</sub>. This effect was recently described in the literature [25, 26]. The spectra of VII and X exhibit a septet near -144 ppm, typical of PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Comparison of  $\delta$  values of II–V shows that changes of the anion (electronegativity, volume) cause significant differences in chemical shift, increasing as  $\delta(\text{Cl}^-) < \delta(\text{NCS}^-) < \delta(\text{Br}^-) < \delta(\text{I}^-)$ .

The X-ray structures of II {[NiCl(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)], figure 1} and VII {[Ni(BzBudtc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·0.5CH<sub>3</sub>OH, figure 2} confirm previous conclusions about the slightly distorted square planar coordination of nickel in this type of compound. This is apparent from values of Ni–S, Ni–P and Ni–Cl bond lengths and angles in the NiS<sub>2</sub>PCl and NiS<sub>2</sub>P<sub>2</sub> chromophores (table 2). Deviations of the chromophore atoms from ideal LSQ planes are II: Ni(1) 0.000(4); S(1) 0.000(8); S(2) 0.000(8); P(1) -0.115(8); Cl(1) 0.231(8) Å; VII: Ni(1) 0.00(1); S(1) 0.00(2); S(2) 0.01(3); P(1) 0.27(2); P(2) -0.37(2) Å. A significant  $\pi$ -bond component in C(1)–N(1), C(1)–S(1) and C(1)–S(2) for both structures was found (table 2); bond lengths are shorter than the published values of simple  $\sigma$ (C–N) and  $\sigma$ (C–S) bonds (1.47 and 1.81 Å) [27]. For VII, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> is positioned out of the coordination sphere with Ni(1)–P(3) = 8.43 Å. The quality of diffraction data for VII was not high, but all attempts to obtain a better single crystal were unsuccessful. Significant disorder of the butyl group C(4), C(5) and CH<sub>3</sub>OH solvate and high residual electron density values situated near sulphur atoms in the final electron density map were observed. The best convergence was reached by using 0.5 occupancy factors for disordered atoms and the methanol molecule. Therefore, only for II were possible hydrogen bonds calculated (table 3).

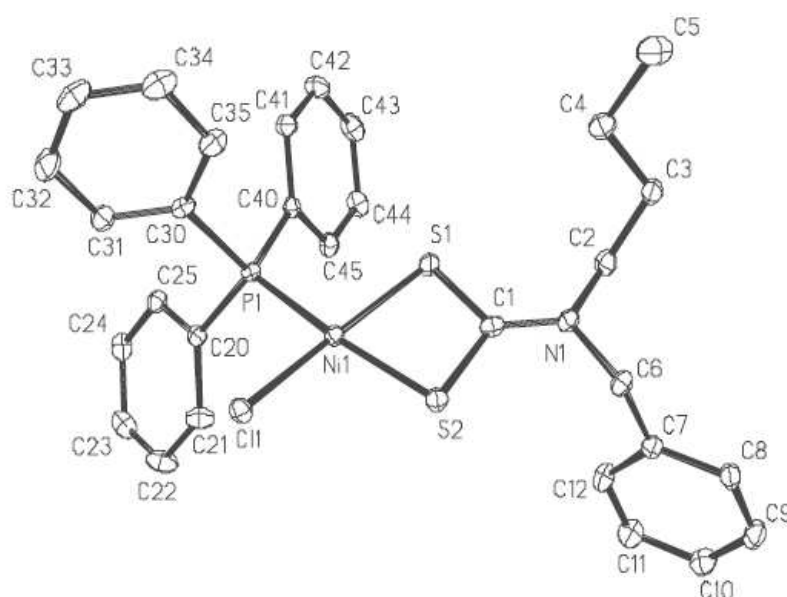
Table 4. Characterization data for the complexes.

	Colour	$\lambda_M$ ( $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c</sup>		Abs. max. $\times 10^3 \text{cm}^{-1}$	(°C)			
			$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$		B	$E_n$	$E_x$	$T_i$
I	Green	0.9 <sup>a</sup>	1008w	1512m	15.8; 20.2; 24.6; 25.6; 31.0	236.9	131.6 733.1	313.0; 331.9 445.4; 507.5	131
II	Violet	2.7 <sup>b</sup>	998w	1500m	19.4; 28.8	174.5	206.3	240.4; 248.9 318.5; 428.4; 475.2	208
III	Violet	2.3 <sup>b</sup>	995w	1512s	19.1; 28.1	204.0	210.6	207.7; 221.4 264.5; 437.1; 463.0	212
IV	Violet	3.2 <sup>b</sup>	1000m	1510s	18.6; 31.1	172.6	—	180.7; 243.9; 476.1	192
V	Red	2.8 <sup>b</sup>	996w	1508m	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2090m; $\nu(\text{C}-\text{S})$ : 840w	171.4	181.4	222.9; 304.8	181
VI	Violet	127.5 <sup>a</sup>	1008vs	1515vs	$\nu_3(\text{ClO}_4^-)$ : 1089s; $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$ : 615s	—	—	422.1; 533.2	—
VII	Violet	118.6 <sup>a</sup>	1011m	1512s	$\nu(\text{PF}_6^-)$ : 835vs	169.6	—	187.4; 199.5 285.0; 444.1; 556.4	203
VIII	Red	105.3 <sup>a</sup>	995w	1500w	18.8; 25.0; 31.2	—	—	116.6; 138.3; 537.3	72
IX	Light brown	112.6 <sup>a</sup>	992m	1500m	19.7; 24.6; 30.4	95.4	—	—	—
X	Light brown	108.8 <sup>a</sup>	1012w	1505m	$\nu_3(\text{ClO}_4^-)$ : 1065s; $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$ : 620m	138.9	84.6	183.9; 275.2; 341.9	84
XI	Orange	126.4 <sup>a</sup>	1010w	1520w	$\nu(\text{PF}_6^-)$ : 830vs	116.5	112.5	121.5; 143.5 209.8; 551.2	114

<sup>a</sup>In acetone. <sup>b</sup>In nitromethane solution;  $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ . <sup>c</sup>Maxima in nujol. B = start of thermal decomposition,  $E_x$  = peak of exotherm,  $E_n$  = peak of endotherm,  $T_i$  = melting point.

Table 5.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR data for the complexes.

Complex	$\delta$ (ppm, 300 K)	$\delta$ (ppm, 320 K)		
I	[Ni(BzBudtc) $_2$ ]			
II	[NiCl(BzBudtc)(PPh $_3$ )]	20.88(s)		
III	[NiBr(BzBudtc)(PPh $_3$ )]	24.48(s)		
IV	[NiI(BzBudtc)(PPh $_3$ )]	31.08(s)		
V	[Ni(NCS)(BzBudtc)(PPh $_3$ )]	22.53(s)		
VI	[Ni(BzBudtc)(PPh $_3$ ) $_2$ ]ClO $_4$	31.46(d)	31.20(s)	
VII	[Ni(BzBudtc)(PPh $_3$ ) $_2$ ]PF $_6$	31.44(d)	-143.98 (septet)	31.21(s)
VIII	[Ni(BzBudtc)(PPh $_3$ ) $_2$ ]BPh $_4$	29.25(s)		29.25(s)
IX	[Ni(BzBudtc)(PBu $_3$ ) $_2$ ]ClO $_4$	23.76(s)		23.74(s)
X	[Ni(BzBudtc)(PBu $_3$ ) $_2$ ]PF $_6$	11.81(s)	-144.07(septet)	11.80(s)
XI	[Ni(BzBudtc)(PBu $_3$ ) $_2$ ]BPh $_4$	11.63(d)		11.67(s)

Figure 1. ORTEP drawing of [NiCl(BzBudtc)(PPh $_3$ )] with the atom labelling scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms are omitted for clarity.

Thermal analyses (table 4) show that the most stable complex is I. Its melting point is connected with a small sharp endotherm at 132°C. Decomposition starts at 237°C and is accompanied by three small exotherms. The exotherm at 508°C is caused by the formation of NiS $_2$  (thermally stable in the range 640–668.3°C). The following reaction gives NiS (mass loss Calcd/found: 83.0/82.9%, endotherm at 733°C), which is thermally stable to 1050°C (max. temperature of instrument). These results are comparable with data for similar complexes [28]. Compounds II–V, VII, VIII, X and XI decompose in the range 95–204°C without thermally stable intermediates. Endotherms at 85 to 211°C are connected with melting with decomposition. The most interesting is the last compound, XI. In this case, a small mass increase in TG at 120°C and an exotherm at 122°C were recorded. This is known for Ni(II) dithiocarbamates with phosphines [4, 30] and is explained by insertion of oxygen into the Ni–P bond [29]. This reaction can be probably assumed (see sharp exotherms, table 4) for remaining complexes but mass increase was not observed due to simultaneous decomposition. Compounds VI and IX containing perchlorate were not studied for safety reasons.

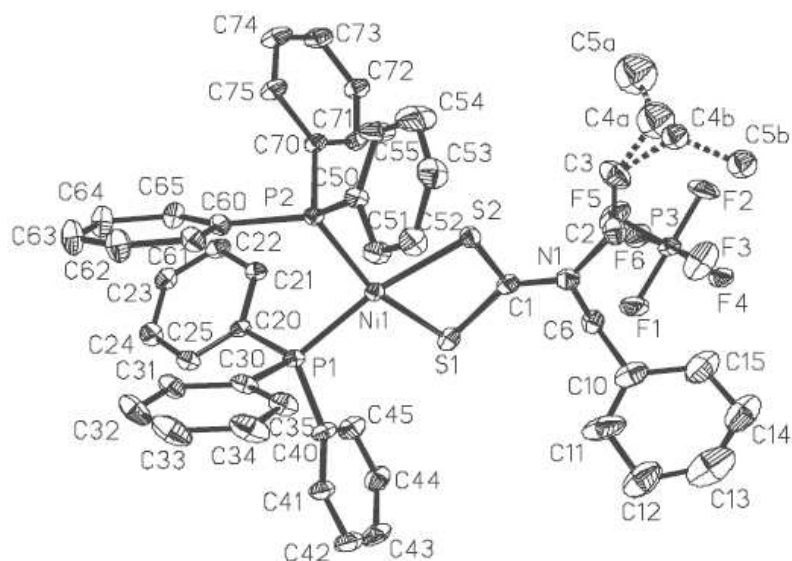


Figure 2. ORTEP drawing of  $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$  with the atom labelling scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms and included solvent molecules are omitted for clarity.

Table 6. Characteristic temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ) and kinetic parameters for graphite oxidation using selected complexes.

Complex	$T_p$	$T_m$	$T_k$	$T_k - T_p$	
0	751	803	838	87	
I	703	796	841	138	
IV	677	819	861	184	
VI	686	822	863	177	
X	684	803	849	165	
Complex	Step	$n$	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$w$ (%)
0		0.9	$1.40 \cdot 10^{10}$	254	
I	I	1.0	$4.36 \cdot 10^6$	171	25.8
	II	1.0	$1.63 \cdot 10^9$	238	74.1
IV	I	0.9	$2.23 \cdot 10^6$	166	38.4
	II	0.9	$1.24 \cdot 10^8$	216	61.6
VI	I	1.5	$6.00 \cdot 10^6$	198	60.8
	II	0.6	$3.31 \cdot 10^8$	219	39.1
X	I	1.3	$2.05 \cdot 10^6$	180	55.4
	II	1.0	$1.67 \cdot 10^{10}$	262	44.6

$T_p$  = start of oxidation,  $T_m$  = oxidation speed maximum,  $T_k$  = end of oxidation,  $n$  = reaction order,  $A$  = frequency factor,  $E$  = activation energy,  $w$  = mass of sample oxidized.

The influence on graphite oxidation was studied. From DTG curves and characteristic temperatures on TG curves (table 6) it is apparent that the presence of small amounts of Ni(II) complexes exerts a significant influence on graphite oxidation. All complexes cause a significant decrease (50 to 70 $^{\circ}\text{C}$ ) in oxidation start (but not end) temperature in comparison to pure graphite (0). Graphite oxidation proceeds with complexes in two continuous steps. In the first, the maximum reaction speed is at lower temperature. In the second, the maximum rate corresponds to that of pure graphite

(see  $T_m$  values), but  $T_k$  values for samples with complexes are a little higher than for pure graphite and the oxidation process is characterized by a larger temperature interval ( $T_k - T_p$ ). The ratio of the first/second step for **I** is lower than for **IV**, **VI** and **X**. Kinetic parameters (table 6) were calculated for one-step oxidation (sample **0**, pure graphite) and two-step oxidation (samples with complexes **I**, **IV**, **VI**, **V** and **X**). For all complexes, the results show that the mechanism of oxidation for the first and second step is different. The first is characterized by  $E$  values less than  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $A$  about  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , which are quite different to the pure graphite parameters (these values correspond rather to the parameters of the second step). The catalytic influence can be probably explained by formation of common species with all complexes. Different catalytic effects are connected with kinetic factors. The increase of reaction order of the first step in the presence of complexes **VI** and **X** shows that the presence (even of a trace amount) of complex exhibits a remarkable catalytic influence on the mechanism of graphite oxidation. This is in accord with previous results for unsymmetrical Ni(II) dithiocarbamates [8].

### Supplementary data

Crystallographic data are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre, No. CCDC 298862 (**II**) and 299795 (**VII**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +441223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Acknowledgements

The authors would like to thank the Ministry of Education, Youth and Sports (grant No. MSM 6198959218) for financial support of this work. We also thank Prof. Zdeněk Trávníček for X-ray measurements and data reduction, Dr. Igor Popa for NMR spectra and Assoc. Prof. Zdeněk Šindelář for magnetochemical measurements.

### References

- [1] A. Manohar, V. Venkatachalam, R. Ramalingam, U. Casellato, R. Graziani. *Polyhedron*, **16**, 1971 (1997).
- [2] S. Thirumaran, K. Ramalingam. *Trans. Met. Chem.*, **25**, 60 (2000).
- [3] R. Pastorek, J. Kameníček, Z. Trávníček, J. Husárek, N. Duffy. *Polyhedron*, **18**, 2879 (1999).
- [4] R. Pastorek, J. Kameníček, J. Husárek, M. Pavlíček, Z. Šindelář, Z. Žák. *Polish J. Chem.*, **76**, 1545 (2002).
- [5] B. Cvek, J. Husárek, R. Pastorek, Z. Šindelář. *Acta Univ. Palacki. Olom. Chem.*, **43**, 68 (2004).
- [6] J. Husárek, R. Pastorek, M. Maloň, Z. Šindelář, M. Pavlíček. *J. Serb. Chem. Soc.*, **69**, 1053 (2004).
- [7] R. Pastorek, J. Kameníček, B. Cvek, V. Slovák, M. Pavlíček. *J. Coord. Chem.*, **59**, 911 (2006).
- [8] R. Pastorek, J. Kameníček, H. Vrbová, V. Slovák, M. Pavlíček. *J. Coord. Chem.*, **59**, 437 (2006).
- [9] In *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel*, C. Teil (Ed.), Lief. 2, p. 1043, Verlag Chemie, Weinheim (1969).
- [10] R. Příbil. *Komplexometrické Titrace*, p. 22, SNTL, Praha (1955).
- [11] M. Jureček. *Organická Analýza II*, p. 140, ČSAV, Praha (1957).
- [12] V. Slovák. *Thermochim. Acta*, **372**, 175 (2001).
- [13] G.M. Sheldrick. *SHELXS-97, Acta Crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).



- [14] G.M. Sheldrick. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany (1997).
- [15] N. Walker, D. Stuart. *Acta Crystallogr.*, **A39**, 158 (1983).
- [16] M. Nardelli. *PARST 95, J. Appl. Cryst.*, **28**, 659 (1995).
- [17] R.P. Scholer, E.A. Merbach. *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 15 (1975).
- [18] L. Ballester, A. Gutierrez, M.F. Perpinan, C. Ruiz-Valero. *Polyhedron*, **15**, 1103 (1996).
- [19] I.E. Čemikova, I.A. Chartonik, D.S. Umrejko, A.B. Kavrikov, V.I. Afanov. *Koord. Chim.*, **15**, 1695 (1989).
- [20] C.A. Tsipis, D.P. Kessissoglou, G.A. Katsoulos. *Chim. Chron., New Series*, **14**, 195 (1985).
- [21] S.V. Larionov, L.A. Patrîna, I.M. Oglezneva, E.M. Uskov. *Koord. Chim.*, **10**, 92 (1984).
- [22] A.B.P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, p. 534, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [23] C.A. Tsipis, D.P. Kessissoglou, G.E. Manoussakis. *Inorg. Chim. Acta*, **65**, L137 (1982).
- [24] C.A. Tsipis, I.E. Meleziadis, D.P. Kessissoglou, G.A. Katsoulos. *Inorg. Chim. Acta*, **90**, L19 (1984).
- [25] B.A. Prakasam, K. Ramalingam, G. Bocelli, R. Olla. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 301 (2004).
- [26] B.A. Prakasam, K. Ramalingam, M. Saravanan, G. Bocelli, A. Cantoni. *Polyhedron*, **23**, 77 (2004).
- [27] D.R. Lide (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edn, CRC Press, Boca Raton, FL (1992).
- [28] R. Pastorek, F. Březina, J. Pokludová. *Acta Univ. Palacki. Olom.*, **91**, 17 (1988).
- [29] F. Březina, E. Benátská. *J. Thermal Anal.*, **22**, 75 (1981).
- [30] R. Pastorek, J. Kameníček, B. Cvek, M. Pavlíček, Z. Šindelář, Z. Žák. *J. Coord. Chem.*, **56**, 1123 (2003).