

УДК 546.831.16

## ОПТИЧЕСКИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $\text{TiF}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}]_2$ В $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

© 2019 г. Е. Г. Ильин<sup>1</sup>, \*, А. С. Паршаков<sup>1</sup>, В. В. Данилов<sup>1</sup>, Е. И. Горюнов<sup>2</sup>, Э. Е. Нифантьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

После доработки 16.08.2018 г.

Принята к публикации 24.08.2018 г.

Установлены особенности влияния энантиомеров монодентатного лиганда на стереоизомерию смешанных октаэдрических тетрафторокомплексов  $d^0$ -переходных металлов на примере изучения методами ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплексообразования  $\text{TiF}_4$  с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$  (L), имеющим ассиметрический атом углерода в алифатическом углеводородном радикале и представляющем собой рацемическую смесь энантиомеров, в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Определен состав образующихся в растворе комплексов и на основе анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , с применением концепции гетеротропности, сделано заключение об относительной стереохимической конфигурации хиральных и мезо-стереоизомеров геометрических изомеров октаэдрического комплекса  $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

*Ключевые слова:* тетрафторид титана, комплексообразование, ЯМР, оптическая стереоизомерия

**DOI:** 10.1134/S0132344X19030034

Ранее методом ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  мы изучили реакции  $\text{TiF}_4$  с простейшими представителями нового класса фосфорорганических лигандов – дифенилфосфорилалканонов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  ( $\text{L}^1$ ) [1] и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  ( $\text{L}^2$ ) [2] в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Было показано, что при введении в раствор двукратного избытка лигандов последние координируются к центральному иону через группу  $\text{P}=\text{O}$  с образованием октаэдрических тетрафторокомплексов, имеющих *цис*-конфигурацию. В эквимольном растворе  $\text{TiF}_4 : \text{L}^2$  образуются димерные и полиядерные комплексы, содержащие фрагменты с тремя концевыми *цис*-атомами фтора, а в качестве мостиков выступают ионы фтора. При двукратном избытке  $\text{TiF}_4$  в качестве мостиков, наряду с ионами  $\text{F}^-$ , выступает  $\text{L}^2$ , использующий группы  $\text{P}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . Рассчитана термодинамическая стабильность и структура изомеров  $\text{TiF}_4\text{L}_2^2$  и  $[(\mu\text{-F})(\mu\text{-L}^2_2)(\text{TiF}_3)_2]^+$  [2]. Что касается близкого к ним класса соединений – карбамоилфосфиноксидов, то методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  было исследовано взаимодействие  $\text{TiF}_4$  с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$  ( $\text{L}^3$ ) в толуоле и хлористом

метиле [3] и установлено, что  $\text{TiF}_4$  может координировать одну молекулу этого лиганда хелатно с образованием  $(\eta^2\text{-L}^3)\text{TiF}_4$  или две монодентатно через более сильную по основности группу  $\text{P}=\text{O}$  с образованием *цис*- $\text{Ti}(\text{L}^3)_2\text{F}_4$ . Наряду с молекулярными комплексами, были обнаружены стереоизомеры димерного катиона  $\{(\mu\text{-F})[(\eta^2\text{-L}^3)\text{TiF}_3]_2\}^+$ , представляющие собой два фрагмента  $[(\eta^2\text{-L}^3)\text{TiF}_3]^+$  с лигандом, координированным хелатно, связанные мостиковым ионом фтора [3]. С увеличением длины углеводородного мостика при переходе к  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$  ( $\text{L}^4$ ) высокая хелатирующая способность лиганда сохранялась. Методами ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$  удалось наблюдать в растворе конформационную изомерию семичленного гетероцикла  $\text{TiOPCCSO}$  в комплексе  $(\eta^2\text{-L}^4)\text{TiF}_4$  при низких температурах [4], что подтверждено кристаллической структурой [5]. В монокристалле обнаружены четыре кристаллографически независимых молекулы  $(\eta^2\text{-L}^4)\text{TiF}_4$ , незначительно отличающиеся длинами связей лигандов с ионом  $\text{Ti}^{4+}$ , различающиеся геометрией семичленного металлоцикла  $\text{TiOPCCSO}$ . Анализ отклонений металлоцикла от плос-

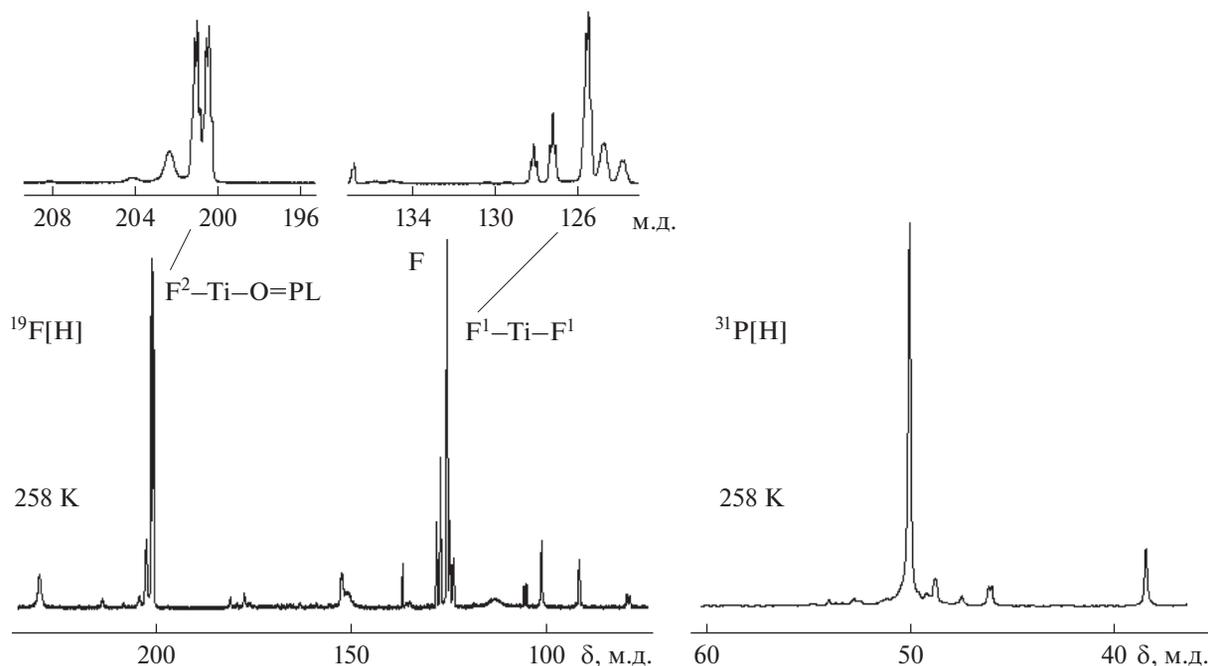


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора с соотношением  $\text{L} : \text{TiF}_4 > 2 : 1$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 258 К.

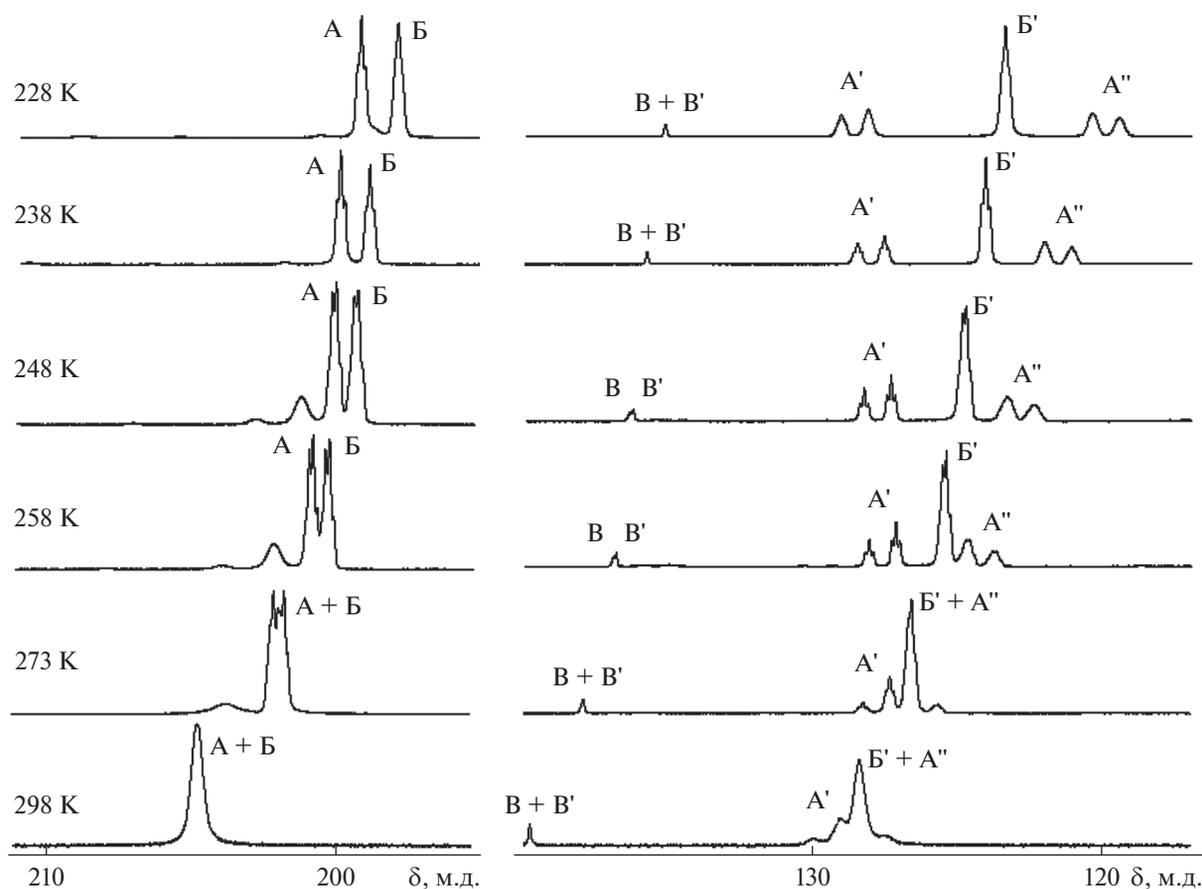
кости ОТiO показал, что в парах молекул геометрия хелатных циклов практически совпадает и, следовательно, в кристалле, как и в растворе, существуют два конформационных изомера. Квантово-химические расчеты относительной термодинамической стабильности и оптимизация структур всех четырех молекул привели к одной теоретической структуре, практически совпадающей с одним из конформеров [5].

Цель настоящей работы – изучение влияния на стереоизомерию смешанных фторокомплексов  $d^0$ -переходных металлов, наличия в алифатическом углеводородном радикале координированного лиганда хирального центра и установление возможности идентификации оптических изомеров фторидных комплексов на примере комплексообразования  $\text{TiF}_4$  с 1-дифенилфосфорилпропан-2-олом  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$  (L), имеющим в углеводородном радикале ассиметрический атом углерода. Поскольку преимущественное образование молекулярных комплексов  $\text{TiF}_4\text{L}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдается при введении двух лигандов на моль тетрафторида [1, 2], соответствующий раствор с незначительным избытком лиганда L был приготовлен и изучен.

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  этого раствора при 258 К (рис. 1) основные сигналы – две группы линий в областях 123–129 и 200–201.5 м.д., проявляю-

щие тонкую структуру. Положение этих сигналов [1, 2] и равенство их суммарных относительных интенсивностей, по нашему мнению, указывает на присутствие различных *цис*-тетрафторокомплексов титана  $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . На основании сопоставления областей химических сдвигов с полученными ранее данными [1, 2] мы отнесли линии в сильном поле к резонансным сигналам атомов фтора  $\text{F}^1$ , расположенных в *транс*-положении друг к другу, на ординате  $\text{F}-\text{Ti}-\text{F}$ . Сигналы в более слабом поле области 200–201.5 м.д. – к атомам фтора  $\text{F}^2$ , находящимся в *транс*-положении к группам  $\text{P}=\text{O}$  на ординатах  $\text{F}-\text{Ti}-\text{OP}\cdots\text{L}$ . В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  при 258 К (рис. 1) атомом фосфора лигандов, координированным в комплексах *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , отвечала интенсивная синглетная линия при 50 м.д.

Обычно, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  первого порядка *цис*-тетрафторокомплексов с монодентатными лигандами  $\text{TiF}_4\text{X}_2$  представляют собой два триплета равной интенсивности, отвечающие двум парам неэквивалентных атомов фтора – на ординатах  $\text{F}^1-\text{Ti}-\text{F}^1$  и  $\text{F}^2-\text{Ti}-\text{X}$  октаэдра [1, 2, 5]. Появление большего числа мультиплетных резонансных линий в областях, отвечающих неэквивалентным атомам фтора, по нашему мнению, указывает на присутствие в растворе стереоизомеров тетрафторокомплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Их образование может быть связано с существованием лиганда L, имею-



**Рис. 2.** Температурная зависимость спектров ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  раствора с отношением  $L : \text{TiF}_4 > 2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : А, А', А'' –  $\text{F}^2$ ,  $\text{F}^1$ ,  $\text{F}^1$  от *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$ ; Б, Б' –  $\text{F}^2$ ,  $\text{F}^1$  от *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$ ; В –  $\text{F}^1$  от *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$ , В' –  $\text{F}^1$  от *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$  и *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$ .

шего ассимметрический атом углерода, в виде рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров. Нельзя исключить также и возможность присутствия конформационных изомеров комплекса вследствие заторможенного вращения координированных лигандов. Для отнесения наблюдаемых резонансных линий и установления природы появления необычных групп резонансных сигналов представлялось целесообразным изучить температурную зависимость спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого раствора (рис. 2).

При комнатной температуре, в области резонансных линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов фтора  $\text{F}^1$ , находящихся в *транс*-положении друг к другу, комплексов *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , наблюдалась группа широких перекрывающихся резонансных линий А', Б' и А'', в области сигналов атомов фтора  $\text{F}^2$ , находящихся в *транс*-положении к группам  $\text{P}=\text{O}$  – широкий обменный сигнал при 204.8 м.д. (рис. 2). Это указывало на протекание в растворе процессов внутри-

молекулярного обмена лигандов. При снижении температуры до 273 К резонансные линии начали разделяться и некоторые из них проявлять тонкую структуру (рис. 2).

При 258 К и дальнейшем снижении температуры в области сигналов атомов фтора  $\text{F}^1$  проявились пять мультиплетных резонансных линий: две пары мультиплетов А' и А'' равной интенсивности и мультиплет Б', интенсивность которого в пределах погрешности была равна сумме интенсивностей А' и А'' (рис. 2). Мультиплеты А' представляли собой триплеты (или дублеты дублетов) в результате спин-спинового взаимодействия ядер фтора  $\text{F}^1$  с ядрами двух атомов фтора  $\text{F}^2$  ( $J_{\text{F}^1\text{F}^2} = 39.0$  Гц), а мультиплеты А'' претерпевали дополнительное дублетное расщепление ( $J_{\text{F}^1\text{F}^2} = 36.6$  Гц). Обращают внимание особенности температурного поведения пар сигналов А' и А'': сдвиг в противоположных направлениях с понижением температуры при сохранении величины

разности резонансных частот  $\Delta\nu = 260.1$  Гц между мультиплетами в парах А' и А'' и уменьшение различий в их относительной интенсивности. Эти факторы, а также равенство суммарных интегральных интенсивностей пар линий А' и А'' позволяют отнести их к резонансным линиям компонент ХУ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  второго порядка типа  $\text{A}_2\text{XY}$  или АВХУ октаэдрического тетрафторокомплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , в котором атомы фтора, находящиеся в *транс*-положении друг к другу неэквивалентны  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$ . Мы гипотетически обозначили его как стереоизомер I комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Отнесение пар мультиплетов А' и А'' к компонентам спектра второго порядка подтверждается также наблюдаемым уменьшением различий (выравниванием) относительной интенсивности “внешних” и “внутренних” компонент пар мультиплетов А' и А'' с увеличением разности химических сдвигов между ними, т.е. приближение к спектру первого порядка — двум дублетам равной интенсивности. Не меняющуюся при снижении температуры величину разности резонансных частот между мультиплетами в парах А' и А'', мы отнесли к константе спин-спинового взаимодействия (КССВ) ядер неэквивалентных атомов фтора, расположенных на одной ординате  $J_{\text{F}^1\text{F}^1} = 260.1$  Гц. Таким образом, две пары мультиплетов А' и А'' мы отнесли к неэквивалентным атомам фтора  $\text{F}^1$  и  $\text{F}^{1'}$  стереоизомера I комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

К атомам фтора  $\text{F}^2$  стереоизомера I, находящимся в *транс*-положении к группам  $\text{P=O}$  лигандов L, из двух сигналов в слабом поле А и Б, равной интенсивности и одинаковой мультиплетности, на основании изучения температурного поведения резонансных линий (рис. 2), был отнесен сигнал А. Этот мультиплет представляет собой, по нашему мнению, дублет дублетов дублетов, вместо предполагаемого дублета дублетов в результате спин-спинового взаимодействия ядер атомов фтора  $\text{F}^2$  с ядрами  $\text{F}^1$  и  $\text{F}^{1'}$  ( $J_{\text{F}^2\text{F}^1} = J_{\text{F}^2\text{F}^{1'}} = 39.0$  Гц). Дополнительное расщепление линии А ( $J_{\text{F}^2\text{F}^2} = 39.0$  Гц), указывает на стерическую неэквивалентность атомов фтора  $\text{F}^2$  и  $\text{F}^{2'}$ , находящихся в *транс*-положении к лигандам L, что может быть связано с конформационной изомерией L вследствие возможности заторможенного вращения, либо с различиями в геометрии хиральных центров  $\text{L}_R$  или  $\text{L}_S$ . Поскольку атомы фтора  $\text{F}^2$  и  $\text{F}^{2'}$  находятся в *цис*-положении друг к другу и по отношению к атомам фтора  $\text{F}^1$  и  $\text{F}^{1'}$ , КССВ между ними —  $J_{\text{F}^2\text{F}^2}$ ,  $J_{\text{F}^2\text{F}^1}$ ,  $J_{\text{F}^2\text{F}^{1'}}$ ,  $J_{\text{F}^2\text{F}^1}$  и  $J_{\text{F}^2\text{F}^{1'}}$  — существенно ниже, чем между концевыми неэк-

вивалентными атомами фтора, находящимися на одной ординате —  $J_{\text{F}^1\text{F}^1}$ . Последняя существенно превышает КССВ, наблюдаемые между мостиковым и расположенными к нему в *транс*-положении концевыми атомами фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  димерных комплексов  $[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$  ( $\text{M} = \text{Nb, Ta, Sb, Ti}$ ) [6–9] и  $\text{M}_2\text{F}_{10}\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ) [10], величины которых лежат в интервале 150–175 Гц. Это подтверждает преимущественный характер межлигандных взаимодействий в октаэдрических комплексах  $d^0$ -переходных металлов между лигандами, находящимися в *транс*-положении друг к другу, через центральный атом [11].

К стереоизомеру II комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  мы отнесли две мультиплетные линии Б и Б' равной интенсивности и одинаковой мультиплетности, представляющие собой дублеты дублетов дублетов (дублеты триплетов). Мультиплет Б в слабом поле отвечает атомам фтора  $\text{F}^2$  в *транс*-положении к группе  $\text{P=O}$  лиганда  $\text{F}^2\text{—Ti—OP}\cdots\text{L}$ , а Б' — атомам  $\text{F}^1$  на ординате  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$ . Дополнительное расщепление линий Б и Б' вместо предполагаемых двух триплетов в результате спин-спинового взаимодействия между ядрами неэквивалентных атомов  $\text{F}^1$  и  $\text{F}^2$  может быть связано, как уже отмечалось выше, с конформационной изомерией L, возможностью их заторможенного вращения, либо с образованием группой ОН лиганда водородной связи с атомом фтора. Образование в растворе стереоизомеров I и II комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , по нашему мнению, связано с существованием лиганда L в виде рацемической смеси двух оптических активных R- и S-изомеров.

Комплекс *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  может образовывать три оптических стереоизомера: *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$ , *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$  (схема 1). Принимая во внимание присутствие лиганда как рацемической смеси энантиомеров, наблюдаемое равенство суммарных интенсивностей резонансных линий в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  изомеров I и II, а следовательно, и равенство их концентраций, является косвенным подтверждением существования в растворе трех стереоизомеров комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . В соответствии с теорией равновероятного распределения лигандов [12], статистическая вероятность образования оптических стереоизомеров, содержащих две правовращающие или левовращающие молекулы лиганда, *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$  в два раза ниже, чем *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$ , и, следовательно, суммарная концентрация первых двух должна быть равной концентрации последнего, что и наблюдается экспериментально (рис. 2).

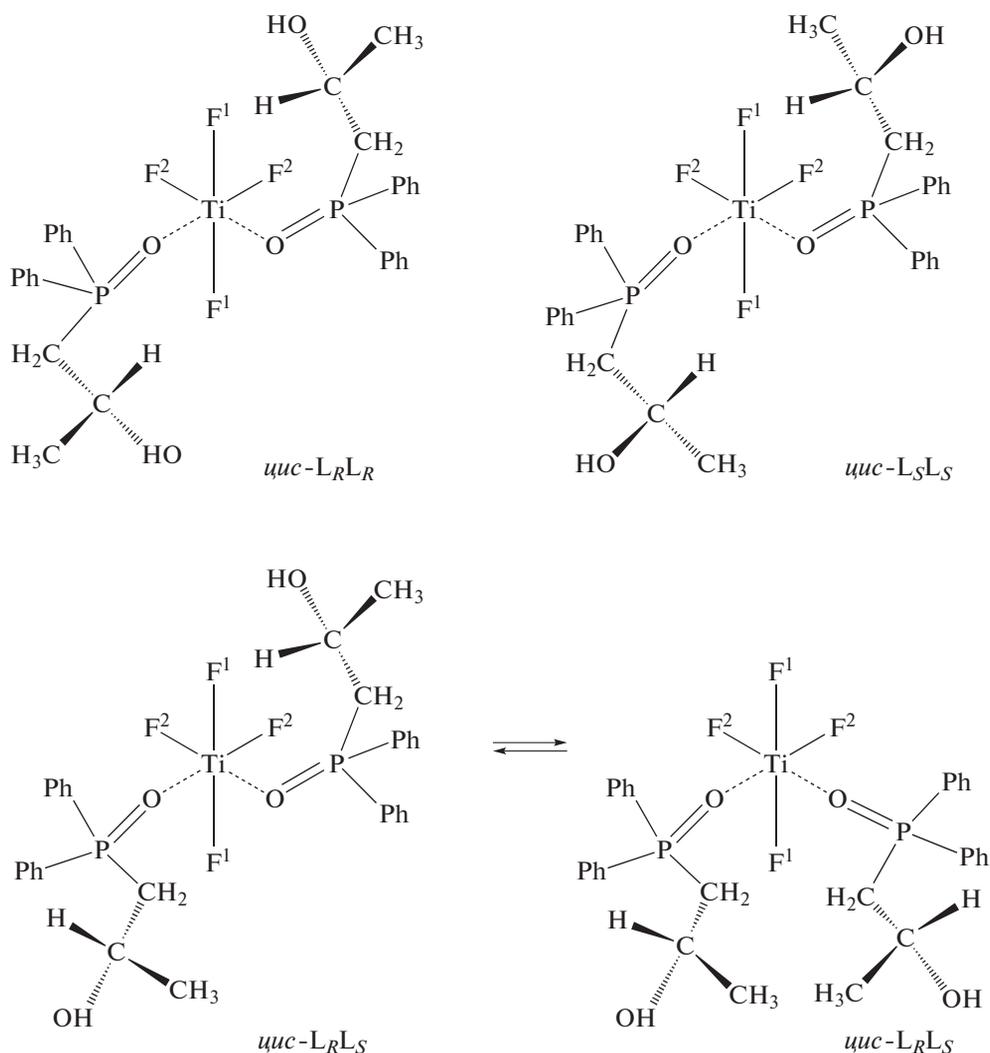
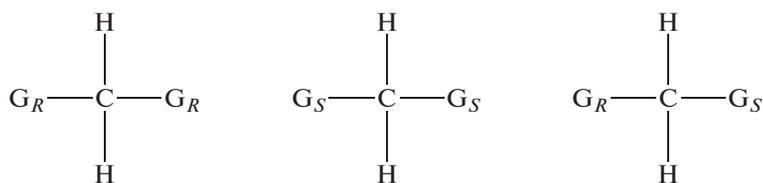


Схема 1.

Для отнесения групп линий А, А', А'' и Б, Б' в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  к возможным стереоизомерам комплекса  $\text{cis-TiF}_4\text{L}_2$  мы взяли за основу фундаментальные работы по определению стереохимической конфигурации хиральных молекул органических соединений методом спектроскопии ЯМР [13, 14], в частности, рассмотрение органических молекул, имеющих два асимметрических центра, разделенных одним атомом углерода. Молекулы, содер-

жащие симметрично расположенные хиральные группы ( $\mathbf{G}_R$ ,  $\mathbf{G}_S$ ), могут существовать в двух формах, называемых *мезо*- или оптически неактивным изомером и рацемическими изомерами (схема 2) [13]. Для таких молекул предполагалось [15], что соотношения симметрии между протонами позволят различать *мезо*- и рацемические изомеры методом ЯМР.



Рацемические изомеры молекулы

*мезо*-изомер

Схема 2.

В рацемических изомерах две хиральные группы ( $G_R$  или  $G_S$ ) имеют одинаковую абсолютную конфигурацию, тогда как в *мезо*-форме они имеют противоположную конфигурацию [13]. Из этого следует, что в рацемических изомерах два протона мостикового атома углерода могут поменяться операцией симметрии  $C_2$  и поэтому должны быть изохронными [13].

В *мезо*-изомере протоны у мостикового атома углерода не могут быть совмещены никакой операцией симметрии, они являются диастереотопными и должны быть анизохронными [13].

По нашему мнению, такое рассмотрение можно применить и к возможным оптическим стереоизомерам I и II октаэдрических комплексов *цис*- $TiF_4L_2$ , если атом углерода заменен на атом титана, а атомы водорода – на аксиальные атомы фтора  $F^1$  (схема 3).



Схема 3.

В рацемических стереоизомерах октаэдрического комплекса *цис*- $TiF_4L_RL_R$  и *цис*- $TiF_4L_SL_S$ , содержащих симметрично расположенные лиганды  $L_R$  или  $L_S$ , аксиальные атомы фтора можно совмещать путем вращения вокруг оси  $C_2$  – биссектрисы угла  $O-Ti-O$  (схема 1), лежащей в экваториальной плоскости октаэдра перпендикулярно ординате  $F^1-Ti-F^1$ . Из этого следует, что в рацемических изомерах при условии одинаковой абсолютной конфигурации координированных лигандов  $L$  атомы фтора  $F^1$  должны быть изохронными и их химические сдвиги в спектрах ЯМР не различаются.

В *мезо*-стереоизомере октаэдрического комплекса *цис*- $TiF_4L_RL_S$  лиганды, координированные к центральному иону, имеют противоположные конфигурации и аксиальные атомы фтора не связаны никакой операцией симметрии, поэтому анизохронны и могут различаться по химическим сдвигам.

Учитывая вышесказанное, стереоизомер I, в котором аксиальные атомы фтора  $F^1$  и  $F^{1'}$ , находящиеся в *транс*-положении друг к другу стерически неэквивалентны и различаются по химическим сдвигам и которому в спектре ЯМР  $^{19}F$  отвечают линии А, А', А'', по нашему мнению, является *мезо*-стереоизомером октаэдрического тетрафторокомплекса *цис*- $TiF_4L_RL_S$  (схема 3).

Два мультиплета Б и Б' равной интенсивности и одинаковой мультиплетности мы отнесли к атомам фтора  $F^1$  и  $F^2$  рацемических стереоизомеров II. Поскольку аксиальные атомы  $F^1$  эквивалентны и геометрическое расположение лигандов  $L$  относительно них симметрично, они изохронны и в спектре ЯМР  $^{19}F$  не различаются. По нашему мнению, мультиплеты Б и Б' отвечают атомам  $F^1$  и  $F^2$  оптически активных рацемических стереоизомеров *цис*- $TiF_4L_RL_R$  и *цис*- $TiF_4L_SL_S$ , присутствующих в растворе в равных концентрациях, т.е. в виде рацемической смеси. Их суммарная концентрация, в соответствии с теорией статистического распределения лигандов [12], должна быть равна концентрации *мезо*-*цис*- $TiF_4L_RL_S$ , что и наблюдается.

Малоинтенсивный узкий при комнатной температуре сигнал В при 139.4 м.д. (рис. 2) мы отнесли к присутствию в незначительной концентрации *транс*- $TiF_4L_2$ . При снижении температуры этот сигнал разделяется на две перекрывающиеся резонансные линии: при 248 К наблюдаются узкая (136.12 м.д.) и широкая (136.24 м.д.) компоненты, которые мы отнесли к присутствию в растворе возможных стереоизомеров – рацемической смеси *транс*- $TiF_4L_RL_R$  и *транс*- $TiF_4L_SL_S$  и *мезо*-*транс*- $TiF_4L_RL_S$  соответственно (схема 4).

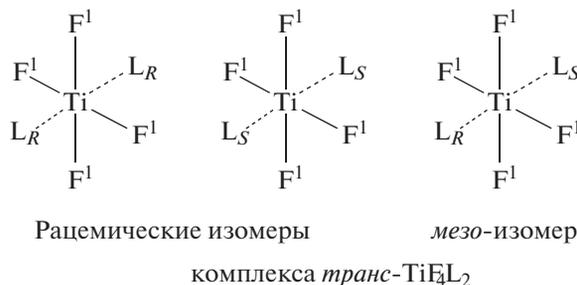


Схема 4.

Неэквивалентность экваториальных атомов фтора в спектрах ЯМР  $^{19}F$  стереоизомеров *транс*- $TiF_4L_2$ , присутствующего в растворе лишь в незначительной концентрации, наблюдать не удалось. Это может быть связано с высокой скоростью вращения хиральных лигандов  $L$  при их геометрическом расположении на одной ординате октаэдра в *транс*-положении друг к другу.

Таким образом, на основе анализа спектров ЯМР  $^{19}F$  с применением концепции гетеротропности сделано заключение об относительной стереохимической конфигурации присутствующих в растворе хиральных и оптических *мезо*-стереоизомеров геометрических изомеров октаэдрического комплекса  $TiF_4L_2$ . В *мезо*-стереоизомере *цис*- $TiF_4L_RL_S$  (I), атомы фтора, расположенные на одной ординате октаэдра, в *транс*-положении друг к другу –  $F^1$  и  $F^{1'}$  стерически неэквивалент-

ны, различаются по величинам химических сдвигов и между ними наблюдается КССВ  $J_{\text{FIFr}}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

TiF<sub>4</sub> получали фторированием порошка металла элементарным фтором в кварцевой системе. 1-Дифенилфосфорилпропан-2-ол, Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH(OH)Me (L) синтезировали в ИНЭОС РАН. Для исследования готовили раствор с отношением L : TiF<sub>4</sub> > 2 : 1 в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, чтобы основной формой в растворе был комплекс TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>. Расчетное количество TiF<sub>4</sub> вводили в раствор L в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре. При этом наблюдали полное растворение TiF<sub>4</sub>. Все операции проводили в атмосфере сухого азота. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} в области 298–213 К регистрировали на спектрометре “Bruker” AVANCE 300 (ЦКП ИОНХ РАН). Химические сдвиги ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>31</sup>P измеряли относительно CCl<sub>3</sub>F и 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (номер государственной регистрации 01201353365).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Яржемский В.Г. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 314.
2. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Данилов В.В. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163.
3. Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Нестерова Н.П. // Докл. Акад. наук. 2008. Т. 423. № 4. С. 493.
4. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Александров Г.Г. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 470. № 2. С. 176.
5. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Ягодин В.Г., Буслаев Ю.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 7. С. 1179.
6. Edwards A.J., Jones G.R. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1491.
7. Brownstein S. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 584.
8. Dean P.A.W., Fergusson B.J. // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. P. 667.
9. Ilyin E.G., Buslaev Yu.A. // J. Fluor. Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 57.
10. Ilyin E.G., Buslaev Yu.A., Ignatov M.E. et al. // J. Fluor. Chem. 1978. V. 12. P. 381.
11. Buslaev Yu.A., Ilyin E.G. // Soviet Sci. Rev. B. 1987. V. 1. P. 1.
12. Calingaert G., Beatty H.A. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 2748.
13. Stereochemistry Fundamentals and Methods. V. 1 / Ed. Kagan H.B. Stuttgart GTB, 1977. P. 73.
14. Eliel E.L., Wilen S.H., Doile M.P. Basic Organic Stereochemistry. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 704 p.
15. Mislow K., Raban M. Topics in Stereochemistry. V. I. N.Y.: Interscience Publishers, 1967. P. 73.