

УДК 546.185;547.551.2;547.53.024;548.312.3

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

© 2019 г. А. Р. Ткачёва*, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина

Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия
*e-mail: aesyua@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июля 2018 г.
После доработки 26 июля 2018 г.
Принято к печати 31 июля 2018 г.

Взаимодействием хлоридов тетраорганилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в смеси ацетонитрил–диэтилсульфоксид синтезированы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$, состоящие из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония (аммония) и диэтилсульфоксидопентахлорплатинатных октаэдрических анионов.

Ключевые слова: трифенилэтилфосфонийхлорид, тетраэтиламмонийхлорид, гексахлороплатиноводородная кислота, диэтилсульфоксид, диэтилсульфоксидопентахлорплатинат-анион

DOI: 10.1134/S0044460X19020185

Платина имеет малое сродство к кислородным лигандам и легко связывается с аминами, сульфидами и фосфинами [1–3]. Важное место в химии платиновых металлов занимают комплексы платины с органическими лигандами, которые могут быть эффективными катализаторами многих химических процессов и удобными объектами для изучения реакций лигандного обмена. В присутствии комплексов платины происходит окисление алкинов кислородом воздуха по тройной связи до дикарбонильных соединений [4, 5], а в растворах тетрахло- и гексахлороплатинатов тетраорганилфосфония в диметилсульфоксиде происходит замещение одного из атомов хлора на молекулу S-координированного диэтилсульфоксида (deso) [6, 7]. Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида приводят к образованию смеси соединений Pt(IV) и Pt(II) в ацетоне, нитрометане, ацетонитриле [8–10].

Если комплексы платины(II) с диэтилсульфоксидными лигандами достаточно хорошо описаны в литературе [11–13], то диэтилсульфоксидные комплексы платины(IV) к настоящему времени практически неизвестны. В единственной работе приводится методика получения диэтилсульфоксидного комплекса платины(II) *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{deso-S})(\text{PPh}_3)]$, который синтезировали из хлорида бут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфония) и гексахлороплатиновой кислоты в диэтилсульфоксиде [14].

Мы продолжили исследования реакций лигандного обмена в комплексах платины с участием диэтилсульфоксида и установили, что взаимодействие хлоридов этилтрифенилфосфония и тетраэтиламмония с гексахлороплатиноводородной кислотой в ацетонитриле с добавлением диэтилсульфоксида (мольное соотношение реагентов 1:1:2) сопровождается образованием комплексов 1

Схема 1.

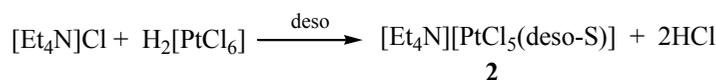
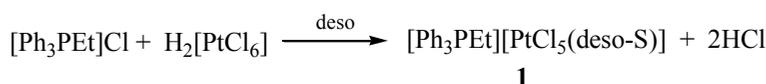


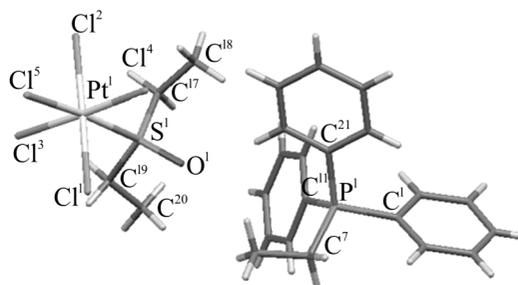
Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов **1** и **2**

Параметр	1	2
<i>M</i>	769.85	608.77
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	12.176(6)	10.535(6)
<i>b</i> , Å	14.522(9)	15.206(7)
<i>c</i> , Å	16.426(8)	13.149(6)
β, град	95.365(16)	94.12(2)
<i>V</i> , Å ³	2892(3)	2101.0(19)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1.768	1.925
μ, мм ⁻¹	5.459	7.412
<i>F</i> (000)	1504.0	1184.0
Размер кристалла, мм	0.64×0.39×0.22	0.52×0.27×0.15
Область сбора данных по θ, град	5.72–82.64	5.8–84.36
Интервалы индексов отражений	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Измерено отражений	147427	48540
<i>R</i> _{int}	0.0674	0.0537
Независимых отражений	19324	14161
Переменных уточнения	302	197
GOOF	1.078	0.999
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0642, <i>wR</i> ₂ = 0.1019	<i>R</i> ₁ = 0.0447, <i>wR</i> ₂ = 0.0648
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.1224, <i>wR</i> ₂ = 0.1197	<i>R</i> ₁ = 0.1117, <i>wR</i> ₂ = 0.0773
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	4.49/–2.72	1.60/–1.26

и **2**, в которых произошло замещение одного из атомов хлора в анионе [PtCl₆]²⁻ на молекулу *S*-координированного диэтилсульфоксида (схема 1).

Комплексы **1** и **2** – оранжевые кристаллические вещества, выход которых составил 86 и 93% соответственно.

По данным РСА (табл. 1, 2), атомы фосфора и азота в катионах комплексов **1** и **2** имеют искаженную тетраэдрическую координацию (см. рисунок). Значения валентных углов СРС и CNS приближаются к идеальному тетраэдрическому [108.7(2)–111.2(3)° (**1**), 108.6(2)–111.2(2)° (**2**)]. Расстояния Р–С близки между собой [1.789(4)–1.801(5) Å (**1**)], как и расстояния N–С [1.515(4)–1.524(4) Å (**2**)]. В незначительно искаженных октаэдрических анионах [PtCl₅(deso-S)][–] *транс*-расположенные углы SPtCl и ClPtCl имеют значения 175.12(5) и 178.02(5)°, 178.68(5)° (**1**); 176.23(3) и 177.12(3), 178.45(3)° (**2**); расстояния Pt–Cl и Pt–S 2.3156(14)–2.3379(14) и 2.3363(14) (**1**), 2.3219(12)–2.3459(12) и 2.3424(12) Å (**2**) мало различаются и близки к суммам ковалентных радиусов указанных атомов (2.35 и 2.31 Å [15]). Геометрия координированного диэтилсульфоксидного лиганда отличается от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида [16–19]. Углы OSC составляют 108.8(3), 109.4(3)° (**1**), 107.26(17), 109.93(16)° (**2**), а в свободной молекуле диэтилсульфоксида – 106.7(4), 106.8(4)°. Углы CSC [102.5(3)° (**1**), 104.14(16)° (**2**)] также отличаются от аналогичного угла в несвязанной молекуле (97.4°). Длины связей S–C [1.765(6), 1.834(6) Å (**1**), 1.792(3), 1.789(3) Å (**2**)] сопоставимы с величинами в свободной молекуле диэтилсульфоксида [1.795(5), 1.795(5) Å]. Длины связей S–O в координированной молекуле диэтилсульфоксида [1.455(3) Å (**1**), 1.465(2) Å (**2**)] несколько меньше, чем в свободной молекуле диэтилсульфоксида [1.496(14) Å]. Расстояния C–C в анионах [1.505(9), 1.455(10) Å (**1**) и 1.520(4), 1.503(5) Å (**2**)] близки по величине с аналогичными длинами связей в свободной



Общий вид молекулы трифенилэтилфосфонийдиэтилсульфоксидопентахлороплатината **1**.

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах комплексов **1** и **2**

Связь, Å				Угол, град			
1							
Pt ¹ -Cl ¹	2.3156(14)	S ¹ -C ¹⁹	1.834(6)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ⁵	89.54(5)	O ¹ S ¹ C ¹⁷	108.8(3)
Pt ¹ -Cl ²	2.3164(14)	P ¹ -C ²¹	1.795(5)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ³	91.14(5)	O ¹ S ¹ C ¹⁹	109.4(3)
Pt ¹ -Cl ³	2.3285(14)	P ¹ -C ¹¹	1.789(4)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ²	178.68(5)	C ¹⁷ S ¹ Pt ¹	113.0(2)
Pt ¹ -Cl ⁴	2.3226(14)	P ¹ -C ⁷	1.801(5)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ⁴	90.02(5)	C ¹⁹ S ¹ Pt ¹	108.1(2)
Pt ¹ -Cl ⁵	2.3379(14)	P ¹ -C ¹	1.791(5)	Cl ³ Pt ¹ Cl ⁴	178.02(5)	C ¹⁹ S ¹ C ¹⁷	102.5(3)
Pt ¹ -S ¹	2.3363(14)	C ¹⁷ -C ¹⁸	1.505(9)	S ¹ Pt ¹ Cl ¹	85.59(5)	C ²¹ P ¹ C ⁷	111.2(3)
S ¹ -O ¹	1.455(3)	C ¹⁹ -C ²⁰	1.455(10)	S ¹ Pt ¹ Cl ⁵	175.12(5)	C ¹ P ¹ C ²¹	109.3(2)
S ¹ -C ¹⁷	1.765(6)			S ¹ Pt ¹ Cl ⁴	89.52(6)	C ¹ P ¹ C ⁷	108.7(2)
				O ¹ S ¹ Pt ¹	114.33(17)		
2							
Pt ¹ -Cl ¹	2.3219(12)	N ¹ -C ⁵	1.524(4)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ⁴	89.00(4)	O ¹ S ¹ C ⁹	109.93(16)
Pt ¹ -Cl ²	2.3305(12)	N ¹ -C ³	1.515(4)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ⁵	90.48(3)	O ¹ S ¹ C ¹¹	107.26(17)
Pt ¹ -Cl ³	2.3414(14)	S ¹ -O ¹	1.465(2)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ²	178.45(3)	C ¹¹ S ¹ Pt ¹	113.04(12)
Pt ¹ -Cl ⁴	2.3235(14)	S ¹ -C ¹¹	1.792(3)	Cl ¹ Pt ¹ Cl ³	89.76(4)	C ⁹ S ¹ Pt ¹	108.78(11)
Pt ¹ -Cl ⁵	2.3459(12)	S ¹ -C ⁹	1.789(3)	Cl ⁴ Pt ¹ Cl ³	177.12(3)	C ⁹ S ¹ C ¹¹	104.14(16)
Pt ¹ -S ¹	2.3424(12)	C ⁹ -C ¹⁰	1.520(4)	S ¹ Pt ¹ Cl ¹	93.00(3)	C ⁷ N ¹ C ¹	111.2(2)
N ¹ -C ⁷	1.517(4)	C ¹¹ -C ¹²	1.503(5)	S ¹ Pt ¹ Cl ⁵	176.23(3)	C ¹ N ¹ C ⁵	108.6(2)
N ¹ -C ¹	1.521(4)			S ¹ Pt ¹ Cl ⁵	90.24(4)	C ³ N ¹ C ⁷	108.7(2)
				O ¹ S ¹ Pt ¹	113.27(11)		

молекуле диэтилсульфоксида и сульфоксидных комплексах платины(IV) (1.47(8) Å).

Таким образом, реакции хлоридов этилтрифенилфосфония и тетраэтиламмония с гексахлороплатиноводородной кислотой в ацетонитриле с добавкой диэтилсульфоксида сопровождаются лигандным обменом в анионах с замещением одного из атомов хлора на молекулу S-координированного диэтилсульфоксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на ИК спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1**, **2** проводили на дифрактометре Bruker D8 QUEST (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения

для соединений **1**, **2** приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели *наездника*. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [20]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [21] и OLEX2 [22]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 1854655 (**1**), 1854649 (**2**)].

Трифенилэтилфосфоний диэтилсульфоксидопентахлороплатинат [Ph₃PC₂H₅][(PtCl₅(deso-S)]

(1). Раствор 33 мг (0.1 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 4 мл ацетонитрила приливали к раствору 50 мг (0.1 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты в 4 мл ацетонитрила. К полученной смеси добавляли 0.2 мл диэтилсульфоксида. Раствор концентрировали до объема 0.5 мл, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и сушили. Выход 69 мг (86%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3086, 3055, 2981, 2950, 2908, 2360, 1976, 1586, 1484, 1432, 1392, 1380, 1319, 1262, 1189, 1160, 1113, 1071, 1032, 995, 977, 938, 754, 736, 718, 689, 530, 503, 490. Найдено, %: С 35.53; Н 3.84. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_5\text{OPPtS}$. Вычислено, %: С 35.69; Н 3.72.

Тетраэтиламмоний диэтилсульфоксидопентахлороплатинат $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ (2) получали аналогично. Выход 93%, оранжевые кристаллы, т. пл. 151°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2987, 2940, 2908, 1717, 1654, 1557, 1455, 1406, 1374, 1309, 1280, 1183, 1144, 1068, 1003, 966, 783, 765, 700, 485. Найдено, %: С 23.57; Н 4.99. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_5\text{NOPtS}$. Вычислено, %: С 23.66; Н 4.93.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.6151.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Francis R. // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 2986. doi 10.1021/ja01497a003
2. Meek D.W., Straub D.K., Drago R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 6013. doi 10.1021/ja01508a012
3. Кукушкин Ю.Н., Хроменкова З.А., Эсаулова В.А. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 10. С. 2386.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Буглеровск. сообщ. 2013. Т. 36. № 11. С. 98.
5. Kukushkin V.Yu., Belsky V.K., Konovalov V.E., Aleksandrova E.A., Pankova E.Yu., Moiseev A.I. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1992. Vol. 69. P. 103. doi 10.1080/10426509208036859
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Ткачёва А.Р. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1165; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Tkacheva A.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 1165. doi 10.1134/S1070363218070174
7. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Мосунова Т.В. // Вестн. ЮУрГУ. 2017. Т. 9. Вып. 4. С. 61. doi 10.14529/chem170410
8. Кукушкин В.Ю., Паньков Е.Ю. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 2691.
9. Сотман С.С., Фундаменский В.С., Кукушкин В.Ю., Панькова Е.Ю. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 10. С. 2297.
10. Кукушкин Ю.Н., Хроменкова З.А., Эсаулов В.А. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 1554.
11. Belsky V.K., Konovalov V.E., Kukushkin V.Y. // Acta Crystallogr. 1993. Vol. 49. P. 751. doi 10.1107/S0108270192008308
12. Rochon F.D., Tessier C. // Inorg. Chim. Acta. 2008. Vol. 361. P. 2591. doi 10.1016/j.ica.2007.10.041
13. Kukushkin V.Yu., Belsky V.K., Konovalov V.E., Shifrina R.R., Moiseev A.I., Vlasova R.A. // Inorg. Chim. Acta. 1991. Vol. 183. P. 57. doi 10.1016/S0020-1693(00)82995-3
14. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Вестн. ЮУрГУ. 2018. Т. 10. Вып. 3. С. 63. doi 10.14529/chem180307
15. Бацанов С.С. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
16. Карапетян А.А., Маркарян Ш.А., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // Арм. хим. ж. 1989. Т. 42. Вып. 8. С. 483.
17. Calligaris M., Carugo M. // Coord. Chem. Rev. 1996. Vol. 153. N 5. P. 83. doi 10.1016/0010-8545(95)01193-5
18. Calligaris M. // Croat. Chem. Acta. 1999. Vol. 72. N 2–3. P. 147.
19. Calligaris M. // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. N 3–4. P. 351. doi 10.1016/j.ccr.2004.02.005
20. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
21. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis and Structure of Platinum Diethyl Sulfoxide Complexes

A. R. Tkacheva*, V. V. Sharutin, and O. K. Sharutina

National Research South Ural State University, pr. Lenina 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

**e-mail: aesya@mail.ru*

Received July 26, 2018; revised July 26, 2018; accepted 31, 2018

The reaction of tetraorganylphosphonium and tetraethylammonium chlorides with hexachloroplatinic acid hydrate in a mixture of acetonitrile and diethyl sulfoxide produced $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ and $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ complexes containing tetrahedral tetraorganylphosphonium or tetraethylammonium cations and octahedral diethylsulfoxidopentachloroplatinate anions.

Keywords: triphenylethylphosphonium chloride, tetraethylammonium chloride, hexachloroplatinic acid, diethyl sulfoxide, diethylsulfoxidopentachloroplatinate anion