

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАБРОМОПЛАТИНАТОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНΙΑ И -СТИБОНΙΑ

© 2020 г. А. Р. Зыкова*, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия
*e-mail: aesy@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2020 г.

После доработки 4 марта 2020 г.

Принято к печати 4 марта 2020 г.

Гексабромоплатинаты органилтрифенилфосфония и -стибония синтезированы при взаимодействии гексабромоплатината калия с бромидом органилтрифенилфосфония в ацетонитриле или воде. Комплексы $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ получены перекристаллизацией из диметилсульфоксида; комплексы $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]$, $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{Et}_2\text{SO}-\text{O}]_2[\text{PtBr}_6]$ – перекристаллизацией гексабромоплатинатов бензилтрифенилфосфония и тетрафенилстибония из диэтилсульфоксида. По данным рентгеноструктурных исследований, атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, атомы сурьмы – искаженную тригонально-бипирамидальную координацию за счет взаимодействия $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SEt}_2$.

Ключевые слова: бромид этилтрифенилфосфония, бромид бензилтрифенилфосфония, бромид тетрафенилстибония, гексабромоплатинат калия

DOI: 10.31857/S0044460X20080168

Реакции галогенидов тетраорганилфосфония или тетраорганилстибония с солями платины $\text{K}_2[\text{PtHal}_6]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) в диметилсульфоксиде часто сопровождаются лигандным обменом в анионе с замещением атома галогена на молекулу Me_2SO с образованием анионов $[\text{PtBr}_5(\text{Me}_2\text{SO}-\text{S})]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_5(\text{Me}_2\text{SO}-\text{S})]^{2-}$ [1–5]. В анионе возможно также замещение галогена на молекулу диэтилсульфоксида $[\text{PtCl}_5(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]^-$ [6].

Помимо замещения в анионе для ионных комплексов сурьмы возможно вхождение молекулы Me_2SO в координационную сферу атома сурьмы в катионе, например $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{Me}_2\text{SO}-\text{O})][\text{PtCl}_5(\text{Me}_2\text{SO}-\text{S})]$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{Me}_2\text{SO}-\text{S})][\text{PdCl}_3(\text{Me}_2\text{SO}-\text{O})]$ [7]. Реакции диметилсульфоксида с комплексами платины могут сопровождаться понижением степени окисления центрального атома за счет восстановительных свойств Me_2SO [8–13].

Химия бромоплатинатных комплексов изучена не так хорошо, как химия гексахлороплатинатных. Описано небольшое число ионных комплексов с

гексабромоплатинатными анионами, полученными при взаимодействии бромида тетраорганилфосфония или -аммония с гексабромоплатиновой кислотой или гексабромоплатинатом калия [14–19]. Кроме того, диалкилсульфоксид не всегда замещает атом галогена в анионах. В связи с этим нами синтезированы гексабромоплатинатные комплексы и исследованы их реакции с диалкилсульфоксидами.

При взаимодействии гексабромоплатината калия с бромидом трифенил(этил)- и бензил(трифенил)фосфония в ацетонитриле (мольное соотношение исходных реагентов 1:2) образуются комплексы **1** и **2** (схема 1).

Перекристаллизация комплексов **1**, **2** из диметилсульфоксида не сопровождается замещением атома брома. Однако при перекристаллизации из диэтилсульфоксида молекула растворителя встраивается в координационную сферу платины, замещая атом брома с образованием комплекса **3** (схема 2).

Схема 1.

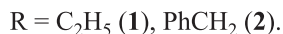
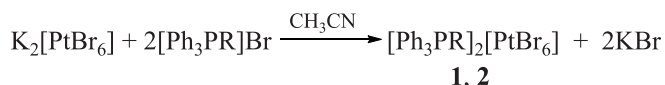


Схема 2.



Схема 3.



Взаимодействие гексабромоплатината калия с бромидом тетрафенилстибония в воде (мольное соотношение исходных реагентов 1:2) приводит к образованию гексабромоплатината тетрафенилстибония, при перекристаллизации которого из диэтилсульфоксида лигандного обмена в анионе не происходит, но молекула растворителя координируется к атому сурьмы с образованием комплекса 4 (схема 3). Комплексы 1–4 представляют собой красно-коричневые кристаллы, выход которых составил 87, 61, 70 и 84% соответственно.

Методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1) установлено строение комплексов 1–4. Катионы органилтрифенилфосфония 1–3 обладают мало искаженной тетраэдрической конфигурацией (рис. 1, 2). Величины валентных углов CPC незначительно различаются между собой [угол CPC 108.3(11)–109.9(13) (1), 107.2(11)–111.3(11) (2), 108.1(3)–110.3(3)° (3)]. Расстояния P–C в пределах

погрешности эксперимента: 1.79(3)–1.82(3) (1), 1.79(2)–1.80(2) (2), 1.80(6)–1.82(6) (3) (табл. 2).

Атомы сурьмы в катионах $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{Et}_2\text{SO}]^+$ имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Молекула диэтилсульфоксида координируется к атому сурьмы через атом кислорода (рис. 3). Псевдоаксиальный угол CSbO составляет 178.4(2)°, а псевдоэкваториальные углы $\text{C}^{21}\text{Sb}^1\text{C}^{11}$, $\text{C}^{21}\text{Sb}^1\text{C}^{31}$, $\text{C}^{11}\text{Sb}^1\text{C}^{31}$ – 113.7(2), 114.7(2), 120.3(2)° соответственно; их сумма [348.7(2)°] меньше теоретического значения 360°. Аксиальная связь $\text{Sb}-\text{C}^1$ 2.129(6) Å несколько длиннее экваториальных связей $\text{Sb}-\text{C}^{11}$, $\text{Sb}-\text{C}^{21}$, $\text{Sb}-\text{C}^{31}$ [2.088(5)–2.121(5) Å], что характерно для тригонально-бипирамидальных структур. Расстояние $\text{Sb} \cdots \text{O}$ [2.708(7) Å] при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.58 Å [20] больше аналогичного расстояния в комплексе $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{Me}_2\text{SO-S})][\text{PdCl}_3(\text{Me}_2\text{SO-S})]$ 2.567(2) Å [7].

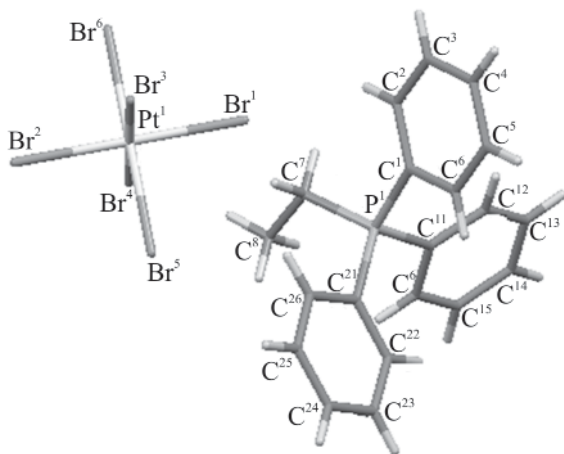


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса 1 в кристалле.

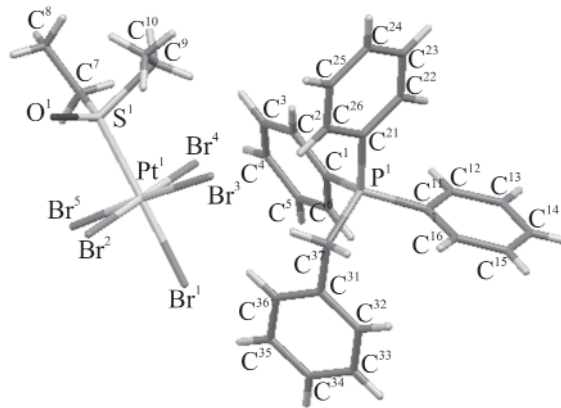


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса 3 в кристалле.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов **1–4**

Параметр	1	2	3	4
<i>M</i>	1257.21	1381.34	1054.22	1747.21
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.173(5)	10.000(5)	12.968(10)	10.781(12)
<i>b</i> , Å	10.573(7)	10.696(6)	9.906(7)	11.406(12)
<i>c</i> , Å	11.109(6)	13.504(6)	26.28(3)	12.921(11)
α , град	79.61(2)	94.17(2)	90.00	74.66(4)
β , град	67.631(16)	108.89(2)	98.56(5)	83.79(5)
γ , град	72.16(3)	116.26(3)	90.00	77.19(6)
<i>V</i> , Å ³	1049.0(10)	1185.1(10)	3338(5)	1492(3)
<i>Z</i>	1	1	4	1
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.990	1.935	2.098	1.945
μ , мм ⁻¹	9.162	8.119	10.321	7.363
<i>F</i> (000)	598.0	662.0	1992.0	834.0
Размер кристалла, мм	0.22 × 0.14 × 0.12	0.34 × 0.14 × 0.08	0.2 × 0.1 × 0.05	0.58 × 0.28 × 0.23
Область сбора данных по θ , град	6.8–72.92	6.12–67.6	5.82–53.48	5.94–65.56
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16$, $-12 \leq k \leq 12$, $-33 \leq l \leq 33$	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	69143	69371	39836	62178
<i>R</i> _{int}	0.0428	0.0402	0.0560	0.0682
Независимых отражений	10188	9453	7047	10930
Переменных уточнения	224	268	345	315
<i>GOOF</i>	1.063	1.058	1.054	1.019
<i>R</i> -Факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0317$ $wR_2 = 0.0642$	$R_1 = 0.0286$ $wR_2 = 0.0562$	$R_1 = 0.0360$ $wR_2 = 0.0674$	$R_1 = 0.0516$ $wR_2 = 0.1160$
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0481$ $wR_2 = 0.0692$	$R_1 = 0.0434$ $wR_2 = 0.0601$	$R_1 = 0.0551$ $wR_2 = 0.0732$	$R_1 = 0.0884$ $wR_2 = 0.1309$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0.70/–1.88	1.25/–1.85	1.08/–1.19	4.22/–2.16

Геометрия координированных диэтилсульфоксидных лигандов в анионе комплекса **3** и в катионе комплекса **4** отличается от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида. Углы CSC в комплексах **3** и **4** [95.9(4) и 99.6(7)°] отличаются от аналогичного угла в несвязанной молекуле диэтилсульфоксида [97.3(3)°] [21]. Наиболее заметные различия наблюдаются для длин связи S–O: связь в анионе комплекса **3** короче [1.432(6) Å (**3**)], чем в катионе комплекса **4** [1.519(5) Å], и отличается от длины связи в свободной молекуле диэтилсульфоксида [1.496(14) Å] [21].

В centrosимметричных октаэдрических анионах [PtBr₆]^{2–} комплексов **1**, **2**, **4** атомы Pt(IV) координированы с шестью атомами брома, в анионе [PtBr₅(Et₂SO–S)][–] комплекса **3** молекула диэтилсульфоксида координируется к атому платины ато-

мом серы. *транс*-Углы BrPtBr в комплексах **1**, **2**, **4** равны 180°, в комплексе **3** – 176.25(3), 179.11(3)°, *транс*-угол SPtBr – 177.96(5)°. *цис*-Углы BrPtBr в комплексах **1**, **2** и **4** близки к идеальному значению 89.69(4)–90.07(4)° (**1**), 89.69(4)–90.69(4)° (**2**), 89.16(8)–90.91(6)° (**4**); *цис*-углы BrPtBr и SPtBr в комплексе **3** изменяются в пределах 88.70(3)–91.81(7)°, 89.14(5)–93.77(5)°. Длины связей Pt–Br: 2.467(14)–2.480(14) Å (**1**), 2.466(9)–2.480(14) Å (**2**), 2.459(18)–2.502(2) Å (**3**), 2.451(2)–2.467(2) Å (**4**), что меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и брома (2.56 Å [22]).

Связь Pt–S в анионе комплекса **3** укорочена [2.364(2) Å] по сравнению с суммой ковалентных радиусов (2.41 Å [22]) и близка к наблюдаемым значениям в аналогичных анионах [2, 6].

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в молекулах комплексов **1–4**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град	Угол	ω, град
1							
Pt ¹ –Br ¹	2.480(14)	P ¹ –C ¹	1.798(2)	Br ² Pt ¹ Br ¹	180.0	Br ⁵ Pt ¹ Br ¹	90.06(4)
Pt ¹ –Br ²	2.480(14)	P ¹ –C ¹¹	1.793(2)	Br ³ Pt ¹ Br ⁴	179.998(2)	Br ⁶ Pt ¹ Br ³	89.96(3)
Pt ¹ –Br ³	2.469(12)	P ¹ –C ²¹	1.792(2)	Br ⁵ Pt ¹ Br ⁶	180.0	C ²¹ P ¹ C ⁷	109.86(13)
Pt ¹ –Br ⁴	2.469(12)	P ¹ –C ⁷	1.797(2)	Br ³ Pt ¹ Br ¹	90.31(4)	C ¹¹ P ¹ C ¹	108.29(11)
Pt ¹ –Br ⁵	2.467(14)	C ⁷ –C ⁸	1.521(4)	Br ³ Pt ¹ Br ²	89.69(4)	C ¹ P ¹ C ⁷	109.60(12)
Pt ¹ –Br ⁶	2.467(14)			Br ⁶ Pt ¹ Br ¹	89.94(4)	C ²¹ P ¹ C ¹	108.76(11)
2							
Pt ¹ –Br ¹	2.477(11)	P ¹ –C ²¹	1.802(2)	Br ² Pt ¹ Br ¹	180.0	Br ⁵ Pt ¹ Br ¹	90.07(4)
Pt ¹ –Br ²	2.477(11)	P ¹ –C ¹¹	1.797(2)	Br ³ Pt ¹ Br ⁴	179.999(16)	Br ⁶ Pt ¹ Br ³	89.86(4)
Pt ¹ –Br ³	2.480(14)	P ¹ –C ³⁷	1.822(3)	Br ⁵ Pt ¹ Br ⁶	179.999(17)	C ²¹ P ¹ C ³⁷	107.18(11)
Pt ¹ –Br ⁴	2.480(14)	P ¹ –C ¹	1.795(3)	Br ³ Pt ¹ Br ¹	90.06(4)	C ¹¹ P ¹ C ¹	112.63(11)
Pt ¹ –Br ⁵	2.467(14)	C ³⁷ –C ³¹	1.516(3)	Br ³ Pt ¹ Br ²	89.94(4)	C ¹ P ¹ C ³⁷	110.16(12)
Pt ¹ –Br ⁶	2.466(9)			Br ⁶ Pt ¹ Br ¹	89.93(4)	C ²¹ P ¹ C ¹	111.31(11)
3							
Pt ¹ –Br ¹	2.479(18)	P ¹ –C ¹¹	1.809(6)	Br ² Pt ¹ Br ¹	90.70(3)	Br ⁵ Pt ¹ Br ⁴	90.54(7)
Pt ¹ –Br ²	2.459(18)	P ¹ –C ³⁷	1.825(6)	Br ³ Pt ¹ Br ⁴	91.81(7)	C ²¹ P ¹ C ³⁷	109.4(3)
Pt ¹ –Br ³	2.502(2)	P ¹ –C ¹	1.807(6)	Br ⁵ Pt ¹ Br ²	88.80(7)	C ¹¹ P ¹ C ¹	109.8(3)
Pt ¹ –Br ⁴	2.485(18)	S ¹ –O ¹	1.432(6)	Br ⁴ Pt ¹ Br ¹	88.70(3)	C ¹ P ¹ C ³⁷	108.9(3)
Pt ¹ –Br ⁵	2.480(2)	S ¹ –C ⁷	1.782(7)	Br ³ Pt ¹ Br ²	88.82(7)	C ¹¹ P ¹ C ³⁷	110.3(3)
Pt ¹ –S ¹	2.364(2)	S ¹ –C ⁹	2.035(15)	Br ⁴ Pt ¹ Br ²	179.11(3)	C ⁷ S ¹ C ⁹	95.9(4)
P ¹ –C ²¹	1.801(6)			Br ⁵ Pt ¹ Br ³	176.25(3)		
4							
Pt ¹ –Br ¹	2.467(2)	Sb ¹ –C ¹¹	2.098(5)	Br ² Pt ¹ Br ¹	180.0	C ²¹ Sb ¹ C ³¹	114.7(2)
Pt ¹ –Br ²	2.467(2)	Sb ¹ –C ³¹	2.121(5)	Br ³ Pt ¹ Br ⁴	180.00(5)	C ¹¹ Sb ¹ C ¹	101.5(2)
Pt ¹ –Br ³	2.451(2)	Sb ¹ –C ¹	2.129(6)	Br ⁵ Pt ¹ Br ⁶	180.0	C ¹ Sb ¹ C ³¹	99.8(2)
Pt ¹ –Br ⁴	2.451(2)	S ¹ –O ¹	1.519(5)	Br ³ Pt ¹ Br ¹	89.70(9)	C ²¹ Sb ¹ C ¹	102.7(2)
Pt ¹ –Br ⁵	2.464(19)	S ¹ –C ⁷	1.764(11)	Br ³ Pt ¹ Br ²	90.30(9)	O ¹ Sb ¹ C ¹	178.4(2)
Pt ¹ –Br ⁶	2.464(19)	S ¹ –C ⁹	1.735(11)	Br ⁶ Pt ¹ Br ¹	89.08(6)	C ²¹ Sb ¹ C ¹¹	113.7(2)
Sb ¹ –C ²¹	2.088(5)	Sb ¹ ...O ¹	2.708(7)	Br ⁵ Pt ¹ Br ¹	90.91(6)	C ⁹ S ¹ C ⁷	99.6(7)
				Br ⁴ Pt ¹ Br ⁶	89.16(8)		

В кристаллах комплексов **1–4** катионы и анионы связаны слабыми водородными связями C–H...Br [2.87–3.03 Å] (рис. 4). В кристалле комплекса **1** каждый анион окружен шестью катионами, в комплексе **2** в окружении аниона находятся 8 катионов, каждый анион в комплексах **3** и **4** связан с четырьмя катионами. В образовании слабых водородных связей между анионами комплекса **3** принимают участие атомы водорода диэтилсульфоксидного лиганда (C⁷–H⁷...Br⁵ 3.04 Å). Помимо координационной связи с атомом сурьмы в кристалле комплекса **4** молекулы диэтилсульфоксида образуют с фенильными лигандами водородные связи O...H–C [2.33–2.52 Å].

Таким образом, взаимодействие гексабромоплатината калия с бромидными органилтрифенилфосфония приводит к образованию комплексов, перекристаллизация которых из диэтилсульфоксида, в отличие от перекристаллизации из диметилсульфоксида, сопровождается лигандным обменом в анионе. В случае гексабромоплатината тетрафенилстибония молекула диэтилсульфоксида входит в координационную сферу атома сурьмы катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{–1}. Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплексов **1–4** проводили на авто-

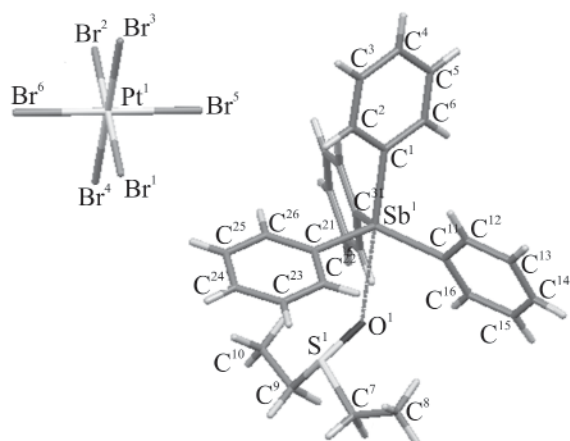


Рис. 3. Общий вид молекулы комплекса 4 в кристалле.

матическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. 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 [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [24] и OLEX2 [25]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 1968768 (1), 1970908 (2), 1983823 (3), 1973723 (4).

Гексабромоплатинат бис[трифенил(этил)фосфония] (1). Раствор 37 мг (0.1 ммоль) бромида трифенил(этил)фосфония в 7 мл ацетонитрила приливали к раствору 50 мг (0.05 ммоль) гексабромоплатината калия в 5 мл ацетонитрила. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из диметилсульфоксида. Выход 110 мг (87%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 214°C (разл.). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3056, 3015, 2896, 1584, 1484, 1451, 1436, 1398, 1383, 1187, 1161, 1113, 1027, 995, 846, 754, 737, 722, 689, 529, 503, 491. Найдено, %: С 38.20; Н 3.21. C₄₀H₄₀Br₆P₂Pt. Вычислено, %: С 38.25; Н 3.19.

Комплекс 2 получен аналогично.

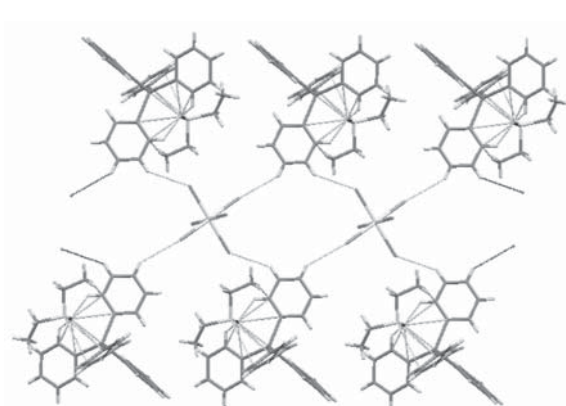


Рис. 4. Водородные связи Br...H-C и O...H-C в кристалле комплекса 4.

Гексабромоплатинат бис[бензил(трифенил)фосфония] (2). Выход 61%, красно-коричневые кристаллы, т. пл. 227°C (разл.). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3056, 2890, 1584, 1493, 1481, 1436, 1187, 1164, 1143, 1110, 1072, 1027, 995, 923, 837, 784, 743, 716, 686, 583, 514. Найдено, % С 43.48; Н 3.23. C₅₀H₄₄Br₆P₂Pt. Вычислено, %: С 43.51; Н 3.19.

Пентабromo(диэтилсульфоксидо)платинат бензил(трифенил)фосфония (3). 62 мг (0.045 ммоль) комплекса 2 растворяли в 2 мл диэтилсульфоксида. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов. Выход 33 мг (70%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 199°C (разл.). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3057, 2937, 2852, 2363, 1585, 1494, 1438, 1406, 1188, 1151, 1111, 995, 836, 782, 759, 745, 719, 691, 583, 509, 495. Найдено, %: С 33.01; Н 3.05. C₂₉H₃₂Br₅OPtS. Вычислено, %: С 33.02; Н 3.03.

Гексабромоплатинат бис[тетрафенил(диэтилсульфоксид)стибония] (4). 100 мг (0.065 ммоль) гексабромоплатината тетрафенилстибония, полученного при взаимодействии гексабромоплатината калия с бромидом тетрафенилстибония (1:2 мол.) в воде, растворяли в 2 мл диэтилсульфоксида. После испарения растворителя происходило образование кристаллов. Выход 96 мг (84%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 163°C (разл.). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3048, 2974, 2932, 2897, 1477, 1435, 1070, 1059, 995, 962, 737, 689, 457, 447. Найдено, %: С 38.41; Н 3.49. C₅₆H₆₀Br₆O₂PtS₂Sb₂. Вычислено, %: С 38.49 Н 3.44.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bokach N.A., Haukka M., Pombeiro A.J.L., Morozkina S.N., Kukushkin V.Yu. // *Inorg. Chim. Acta*. 2002. Vol. 336. N 95. P. 100. doi 10.1016/s0020-1693(02)00867-8
2. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Сомов Н.В., Гуцин А.В. // *Коорд. хим.* 2011. Т. 37. № 11. С. 857; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Somov N.V., Gushchin A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. Vol. 37. N.11. P. 854. doi 10.1134/S107032841100113
3. Cotton F.A., Francis R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 2986. doi 10.1021/ja01497a003.9
4. Kukushkin V.Yu., Pombeiro A.J.L., Ferreira C.M.P., Elding L.I. // *Inorg. Synth.* 2002. Vol. 33. P. 189.
5. Панина Н.С., Кукушкин Ю.Н. // *ЖНХ*. 1999. Т. 44. № 5. С. 798; Panina N.S., Kukushkin Yu.N. // *J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N. 5. P. 798.
6. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 283; Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 2. P. 277. doi 10.1134/S107036321902018X
7. Шарутина В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // *Коорд. хим.* 2013. Т. 58. № 5. С. 616; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 58. N 5. P. 543. doi 10.1134/S0036023613050203
8. Кукушкин В.Ю., Паньков Е.Ю. // *ЖОХ*. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 2691; Kukushkin V.Yu., Pan'kov V.Yu. // *USSR J. Gen. Chem.* 1987. Vol. 58. P. 2297.
9. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // *Вестн. ЮУрГУ*. 2018. Т. 10. № 3. С. 63. doi 10.14529/chem180307
10. Сотман С.С., Фундаменский В.С., Кукушкин В.Ю., Панькова Е.Ю. // *ЖОХ*. 1988. Т. 58. Вып. 10. С. 2297.
11. Кукушкин Ю.Н., Хроменкова З.А., Эсаулова В.А. // *ЖОХ*. 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 1554.
12. Belsky V.K., Kononov V.E., Kukushkin V.Y. // *Acta Crystallogr.* 1993. Vol. 49. P. 751. doi 10.1107/S0108270192008308
13. Rochon F.D., Tessier C. // *Inorg. Chim. Acta*. 2008. Vol. 361. P. 2591. doi 10.1016/j.ica.2007.10.041
14. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корольков И.В., Дребущак Т.Н., Басова Т.В., Кореньев С.В. // *ЖСХ*. 2002. Т. 43. № 4. С. 699; Yusenkov K.V., Gromilov S.A., Baidina I.A., Shubin Yu.V., Korol'kov I.V., Drebuschak T.N., Basova T.V., Korenev S.V. // *J. Struct. Chem.* 2002. Vol. 43. N.4. P. 649. doi 10.1023/A:1022004721745
15. Hu J.J., Hor F.Li. A. // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 28. N 4. P. 1212. doi 10.1021/om800978j
16. Kim N.H., Ha K. // *Z. Kristallogr. NCS*. 2010. Vol. 225. P. 37. doi 10.1524/ncrs.2010.0014.
17. Rosokha S.V., Kumar A. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1138. P. 129. doi 10.1016/j.molstruc.2017.03.009 0022-2860
18. Ha K. // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. N 2. P. 255. doi 10.1524/ncrs.2013.0130
19. Ha K. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2010. Vol. 66. N. 2. P. 105. doi 10.1107/S1600536809055196
20. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2009. Vol. 113. N 19. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556.
21. Карапетян А.А., Маркарян Ш.А., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // *Арм. хим. ж.* 1989. Т. 42. № 8. С. 483.
22. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragana F., Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
23. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
24. 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.
25. 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 Organyltriphenylphosphonium and -Stibonium Hexabromoplatinates

A. R. Zykova*, V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, and V. S. Senchurin

South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

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

Received February 26, 2020; revised March 4, 2020; accepted March 4, 2020

Organyltriphenylphosphonium and -stibonium hexabromoplatinates were synthesized by reacting potassium hexabromoplatinate with organyltriphenylphosphonium and -stibonium bromides in acetonitrile or water. Complexes $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtBr}_6]$ were obtained by recrystallization from dimethyl sulfoxide; complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]$ and $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{Et}_2\text{SO}-\text{O}]_2[\text{PtBr}_6]$ were obtained by the recrystallization of benzyltriphenylphosphonium and tetraphenylstibonium hexabromoplatinates from diethyl sulfoxide. According to X-ray data, phosphorus atoms in the cations have a distorted tetrahedral coordination, the antimony atom has a distorted trigonal-bipyramidal coordination due to the $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SEt}_2$ interaction.

Keywords: ethyltriphenylphosphonium bromide, benzyltriphenylphosphonium bromide, tetraphenylstibonium bromide, potassium hexabromoplatinate