

ДИГИДРОСУЛЬФИД БИС(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДО)ПЛАТИНЫ (DMSO)₂Pt(SH)₂

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина

Растворением гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде синтезирован дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). В кристалле молекулярного комплекса I присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, *цис*-диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы (Pt–S_{DMSO} 2,227(2); 2,274(2) Å), длины связей Pt–S(H) составляют 2,300(2); 2,330(2) Å.

Ключевые слова: гексаиодоплатинат калия, растворение, диметилсульфоксид.

Введение

При дальнейшем исследовании реакций неорганических солей платины [1–7] нами получен перекристаллизацией гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I) и исследовано его строение.

Экспериментальная часть

Синтез (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). 0,10 г (0,10 ммоль) гексаиодоплатината калия растворяли при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида. Раствор концентрировали, образовавшиеся неокрашенные игольчатые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,03 г (75 %) комплекса I с температурой разлива 228 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3036, 3008, 2994, 2989, 2925, 2916, 2905, 2602, 2298, 2239, 1399, 1384, 1314, 1304, 1298, 1156, 1131, 1019, 981, 951, 919, 736, 690, 431.

ИК-спектр I снимали на ИК-Фурье-спектрометре 1201 в таблетках KBr.

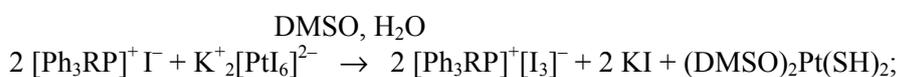
РСА кристаллов I проводили на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, режим работы трубки 50/40 кВ/мА, графитовый монохроматор). Поглощение учтено численно по форме кристалла [8]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX-97, WinGX) [9, 10]. Положения атомов водорода определялись геометрически по модели «наездника». Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов, тепловые параметры и полные данные о связях и валентных углах депонированы в Кембриджском банке структурных данных (номер CCDC депозита 821575) [11] и могут быть бесплатно получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Строение комплексных иодсодержащих соединений четырехвалентной платины с моноядерными [PtI₆]²⁻ и биядерными [Pt₂I₆]²⁻ анионами описано на единичных примерах [11], поэтому одной из целей настоящей работы являлось получение новых соединений платины с комплексными иодсодержащими анионами и исследование их строения.

Ранее было показано, что взаимодействие иодидов трифенилэтилфосфония, трифенилпропилфосфония, трифениламинфосфония, трифенил(*изо*-амил)фосфония, тетрафенилфосфония, трифенилбензилфосфония с гексаиодоплатинатом калия при мольном соотношении реагентов 2 : 1 в диметилсульфоксиде приводит к образованию дигидросульфида бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I) и комплексов [Ph₃AlkP]⁺[I₃]⁻ [7]:



R = Et (I), Pr (II), *n*-Am (III), *i*-Am (IV), Ph (V), Bz (VI), CH₂CH₂PPh₃ (VII).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса I

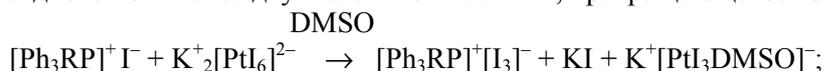
Параметр	Значение
T, К	298(2)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	8,67967(16)
<i>b</i> , Å	13,6026(2)
<i>c</i> , Å	9,50525(18)
α, град	90
β, град	106,1762(19)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	1077,81(3)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	2,56
μ, мм ⁻¹	13,749
<i>F</i> (000)	776
Размер кристалла, мм	0,25×0,20×0,13
Область сбора данных по θ, град	3,74–30,5
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Измерено отражений	9207
Независимых отражений	3277
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2883
Переменных уточнения	101
<i>GOOF</i>	1,178
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0276 <i>wR</i> ₁ = 0,0751
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0322 <i>wR</i> ₁ = 0,0759
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2,654/1,305

Таблица 2

Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Pt(1)–S(2)	2,2308(16)	S(2)Pt(1)S(1)	91,02(6)
Pt(1)–S(1)	2,2511(15)	S(2)Pt(1)S(3)	88,79(7)
Pt(1)–S(3)	2,3129(16)	S(1)Pt(1)S(3)	174,91(7)
Pt(1)–S(4)	2,3169(17)	S(2)Pt(1)S(4)	176,24(6)
S(1)–O(2)	1,465(5)	S(1)Pt(1)S(4)	92,65(6)
S(1)–C(3)	1,756(8)	S(3)Pt(1)S(4)	87,48(7)
S(1)–C(4)	1,771(7)	O(2)S(1)C(3)	109,5(4)
S(2)–O(1)	1,459(6)	O(2)S(1)C(4)	107,7(4)
S(2)–C(1)	1,763(8)	C(3)S(1)C(4)	100,0(4)
Pt(2)–S(6)	2,2271(16)	S(6)Pt(2)S(5)	93,1(2)
Pt(2)–S(7)	2,2287(15)	S(6)Pt(2)S(7)	91,0(6)
Pt(2)–S(8)	2,3007(17)	S(5)Pt(2)S(8)	87,2(6)
Pt(2)–S(4)	2,3305(17)	S(7)Pt(2)S(8)	88,6(7)
S(6)–O(3)	1,4789(5)	S(6)Pt(2)S(8)	175,01(6)
S(6)–C(7)	1,751(5)	S(7)Pt(2)S(5)	175,82(7)
S(6)–C(6)	1,822(7)	O(3)S(6)C(7)	108,5(5)
S(7)–O(2)	1,456(7)	O(3)S(6)C(6)	106,6(5)
S(7)–C(5)	1,804(7)	C(7)S(6)C(6)	94,24(5)
S(7)–C(3)	1,769(6)		

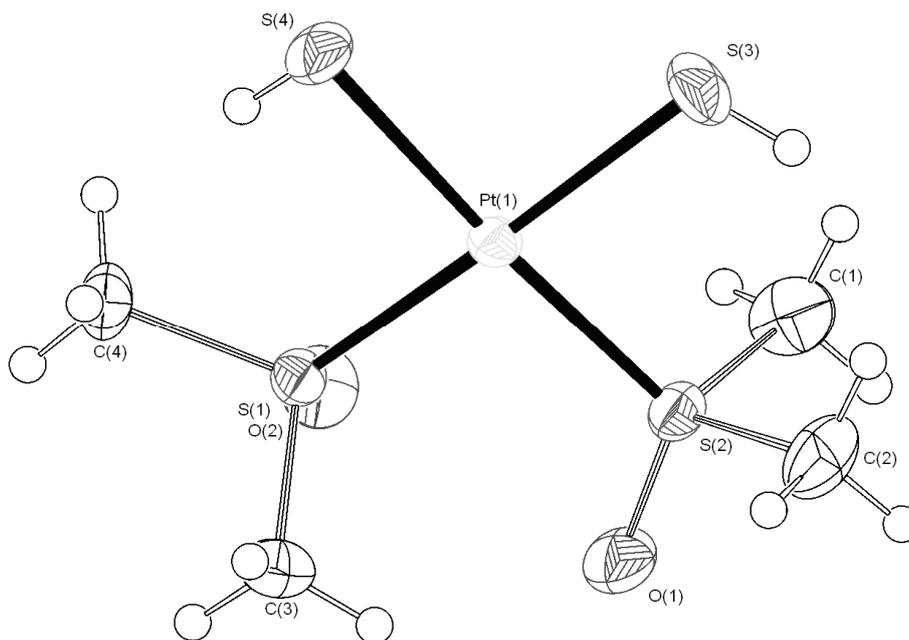
Предложена схема реакции, протекающей через промежуточное образование диметилсульфоксидного комплекса двухвалентной платины, превращающегося затем в комплекс I:



Мы нашли, что комплекс I образуется также и при растворении гексаиодоплатината калия в водном диметилсульфоксиде:



По данным PCA, в кристалле молекулярного комплекса I присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (А, Б), в которых *цис*-диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы (см. рисунок). Длины координационных связей Pt–S_{DMSO} составляют 2,227(2)–2,274(2) Å и согласуются с соответствующими длинами связей в других диметилсульфоксидхлоридных комплексах платины (II) [12–14]. О S-координации сульфоксидного лиганда свидетельствуют данные его ИК-спектра, в котором, наряду с полосой поглощения при 431 см⁻¹, характерной для валентных колебаний Pt–S, присутствует полоса при 1131 см⁻¹, которую относят к валентным колебаниям S=O в координированной молекуле диметилсульфоксида [12]. Такой сдвиг частоты ν(SO) в результате координации обычно связывают с образованием связи металл–сера [15]. На присутствие тиольных групп в комплексе I указывает полоса поглощения при 2602 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям S–H.



Строение молекулы А комплекса I

Атомы серы в координированных молекулах диметилсульфоксида имеют конфигурацию, близкую к тетраэдрической, с углами между связями в интервале ~104–118° (см. табл. 2). Геометрия диметилсульфоксидных лигандов мало изменяется при координации. Средняя величина значения углов OSC (108,14(11)°) несколько выше наблюдаемой в свободной молекуле диметилсульфоксида, что характерно для всех структурно охарактеризованных диметилсульфоксидных комплексов платины [11].

Длины связей Pt–S(H) (2,3007(16)–2,3305(17) Å) несколько больше расстояний Pt–S координированной молекулы диметилсульфоксида (2,2271(16), 2,2511(15) Å) и меньше суммы ковалентных радиусов указанных атомов (2,35 Å [16]).

Выводы

Растворением гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде синтезирован молекулярный комплекс – дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ и определена его кристаллическая структура.

Литература

1. Синтез и кристаллические структуры гексахлороплатината, тетрахлоороурата и гексахлороантата тетрафенилсурьмы (V) [Ph₄Sb]⁺₂[PtCl₆]²⁻, [Ph₄Sb]⁺[AuCl₄]⁻, [Ph₄Sb]⁺₂[SnCl₆]²⁻ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.
2. Синтез и строение *цис*-дихлоро(трифенилстибин)диметилсульфоксид)платины(II) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакусина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 64–67.
3. Шарутин, В.В. Реакции хлоридов трифенилбензилфосфония и тетрафенилстибония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 1434–1438.
4. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса [Ph₃PrP]⁺₂[PtBr₆]²⁻_{0,83}[PtBr₄]²⁻_{0,17} / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 67–69.
5. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины [Ph₄Sb(dmsO)][PtCl₅(dmsO)] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 20. – С. 35–39.
6. Взаимодействие хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.А. Винокурова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 65–67.
7. Трииодиды тетраорганилфосфония [Ph₃RP]⁺[I₃]⁻ (R = Et, Pr, Am, *i*-Am, Ph, CH₂Ph) и [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[I₃]⁻₂·DMSO. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 5. – С. 81–87.
8. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66 (release 28-04-2010 CrysAlis171.NET) (compiled Apr 28 2010, 14:27:37) Numerical absorption correction based on gaussian integration over a multifaceted crystal model.
9. Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
10. Farrugia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography / L.J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32, No. 4. – P. 837–838.
11. Cambridge Crystallographic Data Center. 2011.
12. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – Л.: Химия. – 1987. – 237 с.
13. Шиббаева, Р.П. Кристаллическая структура комплекса *цис*-дихлоро-*бис*-диметилсульфоксида платины (II) / Р.П. Шиббаева // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 1. – С. 129–131.
14. Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида. Кристаллическая и молекулярная структуры трифенилбензилфосфоний трихлоро(диметилсульфоксид)-платината (II) / С.С. Сотман, В.С. Фундаменский, В.Ю. Кукушкин, Е.Ю. Панькова // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.
15. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа. – 1985. – 456 с.
16. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Поступила в редакцию 12 июня 2012 г.

DIHYDROSULFIDE BIS(DIMETHYLSULFOXIDE)PLATINUM (DMSO)₂Pt(SH)₂

Dissolving hexaiodoplatinate potassium in dimethylsulfoxide was synthesized dihydrosulfide bis(dimethylsulfoxide)platinum (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). In the molecular crystal of complex I, there are two types of crystallographically independent molecules of *cis*-dimethylsulfoxide ligands are coordinated to the Pt atom a sulfur atom (Pt–S_{DMSO} 2.227(2), 2.274(2) Å, Pt–S(H) 2.300(2), 2.330(2) Å).

Keywords: hexaiodoplatinate potassium, solution, dimethylsulfoxide.

Органическая химия

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sharutinao@mail.ru

Senchurin Vladislav Stanislavovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сенчурин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.