

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ [Ph₃PCH₂C(O)Me]⁺[PtCl₃(dmsO-S)]⁻

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

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием тетрахлоороплатината калия и хлорида ацетонилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс платины [Ph₃PCH₂C(O)Me]⁺[PtCl₃(dmsO-S)]⁻, строение которого установлено методом РСА. Тетраэдрическая конфигурация катиона практически не искажена: валентные углы СРС изменяются в интервале 105,75(13)°–112,99(15)°, длины связей Р–С мало отличаются друг от друга (Р–С_{Ph} 1,788(3)–1,797(3) Å, Р–С_{Alk} 1,805(3) Å). В плоско-квадратном анионе молекула диметилсульфоксида координируется на центральный атом серой (Pt–S 2,2083(8) Å). Транс-углы SPtCl (178,63(3)°) и ClPtCl (177,20(3)°) близки к 180°.

Ключевые слова: хлорид ацетонилтрифенилфосфония, тетрахлоороплатинат калия, диметилсульфоксид, трихлоро(диметилсульфоксидо)платинат(II) ацетонилтрифенилфосфония, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексы, в которых платина проявляет степень окисления +2, характеризуются термодинамической и кинетической устойчивостью, что позволяет использовать их для изучения различных видов изомерии и природы *транс*- и *цис*-влияний. С этой точки зрения интерес представляют реакции, результатом которых является введение в координационную сферу атома платины новых лигандов. Известно, что платина имеет малое сродство к кислородным лигандам и легко связывается с аминами, сульфидами и фосфинами [1]. Установлено, что при взаимодействии хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде происходит обмен лигандов в анионе и образование комплекса [Ph₄P]⁺[PtCl₃(dmsO-S)]⁻ [2].

Экспериментальная часть

Трихлоро(диметилсульфоксидо)платинат ацетонилтрифенилфосфония (1). Смесь 0,100 г (0,24 ммоль) тетрахлоороплатината калия и 0,085 г (0,24 ммоль) хлорида ацетонилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 3 мл диметилсульфоксида. Раствор концентрировали до объема 0,5 мл, образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Выход комплекса **1** 0,102 г (61 %), желтые кристаллы, т. пл. 180 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3071, 3016, 2901, 2836, 1711, 1631, 1589, 1487, 1440, 1403, 1378, 1355, 1309, 1295, 1200, 1155, 1113, 1104, 994, 968, 935, 829, 804, 783, 752, 720, 691, 508, 492, 439, 419. Найдено, %: С 39,37; Н 3,85. C₂₃H₂₆O₂SPCl₃Pt. Вычислено, %: С 39,52; Н 3,72.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с КВг (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор, 296(2) К). Кристаллы соединения **1** кристаллизуются в моноклинной сингонии, C₂₃H₂₆O₂SPCl₃Pt, M 698,91, параметры элементарной ячейки: a = 14,2260(6), b = 9,7842(4), c = 19,8140(10) Å, α = 90,00, β = 111,036(2), γ = 90,00°, пространственная группа $P2_1/n$, V = 2574,1(2) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ = 1,803 г/см³, 2Θ = 6,04–52,88°, R_1 = 0,0217, R_{int} = 0,0329.

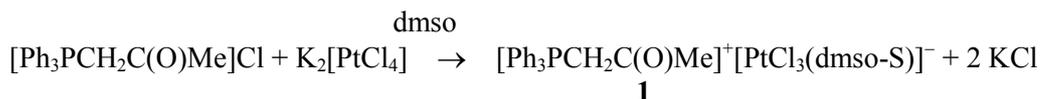
Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [3]. Все расчеты по определению

Краткие сообщения

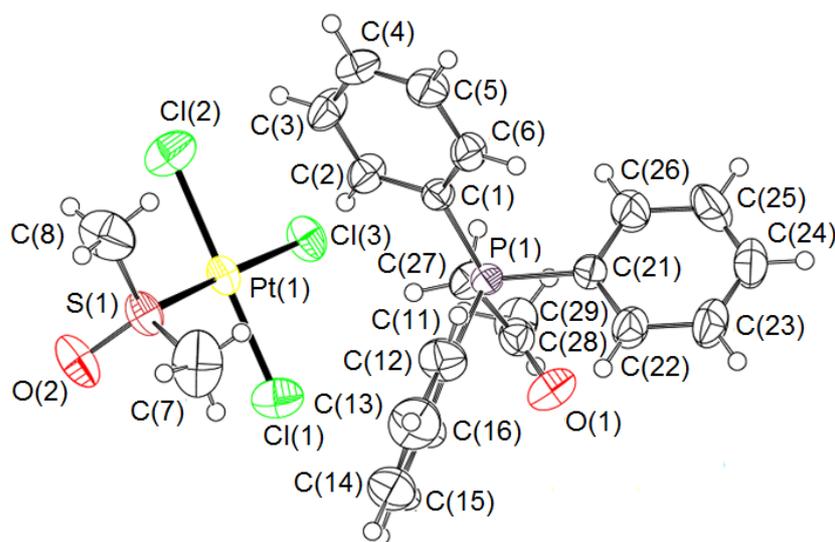
и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [4] и OLEX2 [5]. Структура **1** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1000143; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Результаты и обсуждение

Мы нашли, что продуктом взаимодействия хлорида ацетонилтрифенилфосфония с тетрахлоплатинатом калия в диметилсульфоксиде является трихлоро(диметилсульфоксидо)платинат(II) ацетонилтрифенилфосфония (**1**):



По данным PCA, кристалл **1** образован катионами $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+$ и анионами трихлоро(диметилсульфоксидо)платината(II) $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ (см. рисунок).



Строение комплекса **1**

Тетраэдрическая конфигурация катиона практически не искажена: валентные углы CPC изменяются в интервале $105,75(13)^\circ$ – $112,99(15)^\circ$, длины связей P–C мало отличаются друг от друга (P–C_{Ph} 1,788(3)–1,797(3) Å, P–C_{Alk} 1,805(3) Å). В плоско-квадратном анионе молекула диметилсульфоксида координируется на центральный атом серой. Плоское строение аниона несколько нарушено: атом платины выходит из средней плоскости [SCl₃] на 0,021 Å. Транс-углы SPtCl(3) ($178,63(3)^\circ$) и Cl(1)PtCl(2) ($177,20(3)^\circ$) близки к 180° . Длина связи Pt–S равна 2,2083(8) Å и несколько больше, чем в анионах аналогичного строения комплексов, описанных в [2, 6].

Выводы

Таким образом, продуктом взаимодействия хлорида ацетонилтрифенилфосфония с тетрахлоплатинатом калия в диметилсульфоксиде является трихлоро(диметилсульфоксидо)платинат(II) ацетонилтрифенилфосфония, состоящий из тетраэдрических катионов ацетонилтрифенилфосфония и плоско-квадратных анионов $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$, в которых молекула диметилсульфоксида координируется на центральный атом серой.

Литература

1. Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1979. – 515 с.
2. Синтез и строение комплексов платины [Ph₄P]⁺[PtCl₃(DMSO)]⁻ и [Ph₄P]⁺[PtCl₅(DMSO)]⁻ // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 36–41.
3. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
4. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
5. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
6. 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 и др. // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Сенчури Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru.

Поступила в редакцию 12 марта 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170209

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE PLATINUM COMPLEX [Ph₃PCH₂C(O)Me]⁺[PtCl₃(dmsO-S)]⁻

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The reaction of potassium tetrachloroplatinate with [Ph₃PCH₂C(O)Me]Cl in DMSO synthesized the platinum complex [Ph₃PCH₂C(O)Me]⁺[PtCl₃(dmsO-S)]⁻, the structure of which was established by X-ray analysis. Cation tetrahedral configuration is hardly distorted: CPC valence angles vary in the range of 105.75(13)°–112.99(15)°, P–C bond lengths do not differ much from each other (P–CPh 1.788(3)–1.797(3) Å, P–CAlk 1.805(3) Å). In the square-planar anion the dimethyl sulfoxide molecule is coordinated to the central sulfur atom (Pt–S 2.2083(8) Å). Trans-angles SPtCl (178.63(3)°) and ClPtCl (177.20(3)°) are close to 180°.

Keywords: acetonyltriphenylphosponium chloride, potassium tetrachloroplatinate, dimethyl sulfoxide, trichloro(dimethylsulfoxide)platinate(II) acetonyltriphenylphosponium, structure, X-ray analysis.

References

1. Kotton F., Wilkinson G. *Osnovy neorganicheskoy khimii* [Basic Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir, 1979. 515 p.
2. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{DMSO})]^-$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 1, pp. 33–37. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
3. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
4. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
5. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
6. Sotman S.S., Fundamenskij V.S., Kukushkin V.Ju., Pan'kova E.Ju. [Oxidation-Reduction Transformations of Pt (IV) Complexes with Coordinated Molecules of Dimethylsulfoxide. Crystal and Molecular Structure of Triphenylbenzylphosphonium Trichloro(dimethylsulfoxide)-platinum (II)]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1988, vol. 58, no. 10, pp. 2297–2304. (in Russ.).

Received 12 March 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 65–68. DOI: 10.14529/chem170209

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of the Platinum Complex $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 2, pp. 65–68. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170209
