

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]

**В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Т.В. Мосунова**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Взаимодействием бромиды трифенилциклогексилфосфония с гексабромоплатинатом калия (2:1, моль) в ацетоне получен комплекс [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>], перекристаллизация которого из диметилсульфоксида привела к образованию комплекса [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]. Атом фосфора в катионе комплекса имеет тетраэдрическое окружение (углы СРС и расстояния Р–С составляют 105,7(8)°–111,3(8)° и 1,77(2)–1,80(2) Å). В октаэдрическом анионе [PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]<sup>–</sup> *транс*-углы SPtBr 178,56(17)°, BrPtBr 178,32(8)°, 178,52(9)°, расстояния Pt–S 2,343(5), Pt–Br 2,443(2)–2,4674(16) Å.

*Ключевые слова:* комплекс, [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)], синтез, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

В настоящее время важное место в химии платиновых металлов занимают комплексы платины с органическими лигандами. Интерес обусловлен, прежде всего, их биологической активностью и каталитическими свойствами, причем диалкилсульфоксидные производные платины уже более 30 лет используются в качестве модельных соединений для изучения реакционной способности комплексов переходных металлов.

Известно, что при прямом взаимодействии комплексов платины с диметилсульфоксидом происходит восстановление Pt(IV) до Pt(II). Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида и образование смеси соединений Pt(IV) и Pt(II) в растворах ацетона, нитрометана, ацетонитрила наблюдали авторы работ [1, 2]. Как установлено, синтезированный в растворе диметилсульфоксида комплекс [Ph<sub>4</sub>P][PtCl<sub>5</sub>(DMSO)] постепенно переходит в комплекс [Ph<sub>4</sub>P][PtCl<sub>3</sub>(DMSO)] [3]. Однако комплексы с аммониевыми или фосфониевыми катионами и анионами [PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> устойчивы и могут быть получены из бромидов тетраорганиламмония или -фосфония и гексабромоплатината калия непосредственно в растворе диметилсульфоксида [4, 5].

### Экспериментальная часть

**Синтез [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*]<sup>+</sup> [PtBr<sub>5</sub>dmsO]<sup>–</sup> (1).** Смесь 0,051 г (0,12 ммоль) бромиды трифенилцикло-гексилфосфония и 0,05 г (0,06 ммоль) гидрата гексабромоплатиноводородной кислоты растворяли при перемешивании в 15 мл ацетона. После испарения растворителя наблюдали образование мелкокристаллического осадка гексабромоплатината трифенилцикло-гексилфосфония оранжевого цвета массой 0,76 г (94 %), 0,03 г (0,02 ммоль) которого растворяли при перемешивании в 2 мл диметилсульфоксида, раствор красного цвета концентрировали, образовавшиеся красно-оранжевые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,013 г (59 %) комплекса **1** с т. разл. 216 °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>–1</sup>): 3055, 3005, 2932, 2857, 1585, 1483, 1437, 1165, 1107, 1018, 995, 752, 743, 721, 691, 544, 523, 515, 424, 419. Найдено, %: С 30,43; Н 3,25. Для C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>OSPtBr<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 30,66; Н 3,14.

**ИК-спектр** соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Bruker Tensor 27 в вазелиновом масле между таблетками KBr в области 4000–400 см<sup>–1</sup>.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [6]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ

## Химия элементоорганических соединений

SHELXL/PC [7] и OLEX [8]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1010695; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
$M$	985,12
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$
$a$ , Å	18,0661(11)
$b$ , Å	20,6814(12)
$c$ , Å	17,1710(9)
$\alpha$ , град	90,00
$\beta$ , град	96,10
$\gamma$ , град	90,106(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	6379,2(2)
$Z$	8
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2,051
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	10,791
$F(000)$	3680,0
Размер кристалла, мм	1,00 × 0,32 × 0,10
Область сбора данных по $2\theta$ , град	6,00– 52,14°
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 20, -25 \leq k \leq 25, -21 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	27050
Независимых отражений	6159 ( $R_{\text{int}} = 0,1209$ )
Переменных уточнения	318
$GOOF$	1,041
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0755, wR_2 = 0,1884$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1398, wR_2 = 0,2278$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	2,17/–1,75

Таблица 2

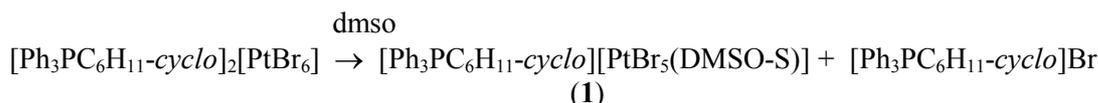
Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	$\omega$ , град.
Pt(1)–Br(1)	2,478(2)	Br(2)Pt(1)Br(4)	88,92(10)
Pt(1)–Br(2)	2,443(2)	Br(3)Pt(1)Br(1)	89,80(7)
Pt(1)–Br(3)	2,4593(17)	Br(3)Pt(1)Br(5)	178,32(8)
Pt(1)–Br(4)	2,458(2)	Br(4)Pt(1)Br(1)	178,52(9)
Pt(1)–Br(5)	2,4674(16)	S(1)Pt(1)Br(2)	178,56(17)
Pt(1)–S(1)	2,343(5)	C(31)P(1)C(41)	111,3(8)
P(1)–C(31)	1,784(16)	C(31)P(1)C(1)	105,7(8)
P(1)–C(41)	1,792(19)	C(41)P(1)C(1)	109,6(9)
P(1)–C(11)	1,767(17)	C(11)P(1)C(31)	112,1(9)
P(1)–C(1)	1,804(15)	C(11)P(1)C(41)	107,3(9)

### Обсуждение результатов

В продолжение исследования устойчивости диметилсульфоксидных комплексов платины(IV) нами изучены реакции бромида трифенил(циклогексил)фосфония с гексабромоплатиной калия в ацетоне и диметилсульфоксиде и установлено строение выделенных комплексов.

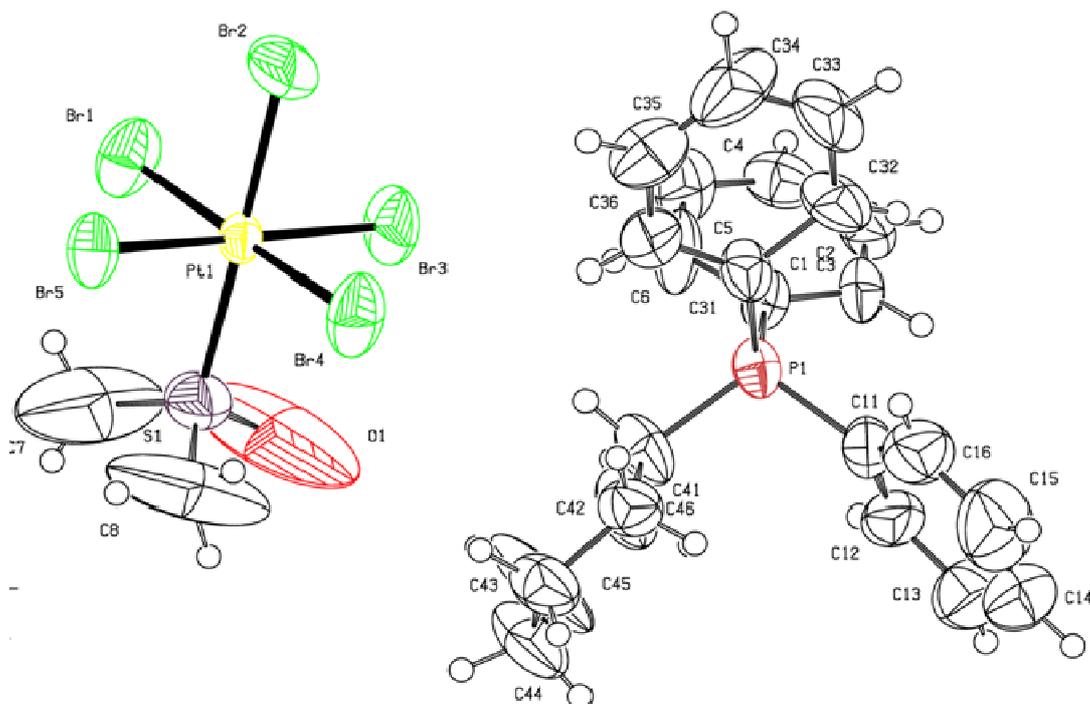
Взаимодействие бромида трифенил(циклогексил)фосфония с гексабромоплатиной(IV) калия в ацетоне при мольном соотношении исходных реагентов 2:1 приводит к образованию темно-красных кристаллов комплекса [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>], перекристаллизация которого из диметилсульфоксида приводила к замещению одного из атомов брома на молекулу *S*-координированного диметилсульфоксида, при этом имело место образование красно-оранжевых кристаллов комплекса [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]<sup>-</sup> (**1**):



Строение комплекса **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атом фосфора в катионе **1** имеет незначительно искаженное тетраэдрическое окружение (см. рисунок).

Значения валентных углов CPC (105,7(8)°–111,3(8)°), как и расстояния P–C (1,77(2)–1,80(2) Å), в **1** несколько отличаются между собой. Координационный полиэдр атома платины в анионе [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> представляет собой мало искаженный октаэдр. Искажение октаэдрической координации атома платины в анионе [PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]<sup>-</sup> комплекса **1** проявляется в отклонении *транс*-углов от теоретического значения 180° (SPtBr 178,56(17)°, BrPtBr 178,32(8)°, 178,52(9)°). Атом платины выходит из экваториальной плоскости [Br(1)Br(3)Br(4)Br(5)] в сторону атома серы на 0,025 Å. Углы SPtBr (1,3,4,5) составляют 88,77(17)–92,52(4)°. В плоскости [Br(1)Br(3)Br(4)Br(5)] углы при атоме платины изменяются в интервале 89,20(7)–91,52(7)°.

Длины связей Pt–Br варьируют от 2,443(2) Å до 2,478(2) Å (среднее значение 2,461(2) Å близко к сумме ковалентных радиусов атомов платины и брома [9]). Расстояние Pt–S равно 2,343(5) Å, что приближается по значению к подобным расстояниям в аналогичных анионах [4].



Строение комплекса **1**

Геометрия координированного диметилсульфоксидного лиганда (угол OSC 111,5(11)°) в комплексе **1** отлична от геометрии свободной молекулы диметилсульфоксида, где аналогичные углы составляют 106,7(4)°, 106,8(4)° [10]. Угол CSC (99(3)°) в **1** также отличается от значения этого угла в несвязанной молекуле (97,4°). Длины связи S–C (1,49(4), 1,67(4) Å) в **1** несколько ниже значений (1,771(8), 1,805(11) Å), приведенных в [11]. Наиболее существенное различие в параметрах координированной и свободной молекул диметилсульфоксида обнаруживается при сравнении длин связей S=O. В комплексе **1** эта связь (1,43(2) Å) существенно короче, чем в свободной молекуле (1,531 Å [11]), что согласуется с литературными данными о повышении порядка связи сера–кислород при координации молекулы диметилсульфоксида на металл через атом серы [11–13].

### Выводы

Взаимодействием бромид трифенилциклогексилфосфония с гексабромоплатинатом калия (2:1, моль) в ацетоне с последующей перекристаллизацией осадка из диметилсульфоксида получен комплекс платины [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)], атом фосфора в катионе которого имеет тетраэдрическое окружение (углы CPC и расстояния P–C составляют 105,7(8)°–111,3(8)° и 1,77(2)–1,80(2) Å). В октаэдрическом анионе [PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]<sup>–</sup> *транс*-углы SPtBr 178,56(17)°, BrPtBr 178,32(8)°, 178,52(9)°, расстояния Pt–S 2,343(5), Pt–Br 2,443(2)–2,467(2) Å.

### Литература

1. Кукушкин, В.Ю. Дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексах платины / В.Ю. Кукушкин, Е.Ю. Панькова // Журн. общей хим. – 1987. – Т. 57, № 10. – С. 2391–2392.
2. Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида. Кристаллическая и молекулярная структуры трифенилбензилфосфоний трихлор(диметилсульфоксид)-платината (II) / С.С. Сотман, В.С. Фондаменский, В.Ю. Кукушкин, Е.Ю. Панькова // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.
3. Синтез и строение комплексов платины [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtCl<sub>3</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> и [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtCl<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 36–40. DOI: 10.7868/S0044457X13010194.
4. Синтез и строение комплексов платины: [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup>, [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> и [Ph<sub>3</sub>(*n*-Am)P]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. координац. химии. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 857–863.
5. Шарутин В.В. Синтез и строение комплексов платины [Bu<sub>4</sub>P][PtBr<sub>6</sub>] и [Bu<sub>4</sub>P][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 9. – С. 1536–1541.
6. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. 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.
8. OLEX2: 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.
9. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганич. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
10. Thomas, R. The molecular and crystal structure of dimethyl sulfoxide, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SO / R. Thomas, C.B. Shoemaker, K. Eriks // Acta Cryst. – 1966. – V. 21, № 1. – P. 12–20. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
11. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes / M. Calligaris, O. Carugo // Coord. Chem. Rev. – 1996. – V. 153. – P. 83–154. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5.
12. Calligaris, M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes // Croatica Chemica Acta. – 1999. – V. 72, № 2–3. – P. 147–169.
13. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update / M. Calligaris // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, № 3–4. – P. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

**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.

**Сенчуринов 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.

**Мосунова Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, кафедра экологии химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: wik22@inbox.ru

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170410

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE PLATINUM COMPLEX [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-cyclo][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

T.V. Mosunova, wik22@inbox.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of triphenylcyclohexylphosphonium bromide with potassium hexabromoplatinate (2:1, mol.) in acetone has produced the [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-cyclo]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] complex; its recrystallization from dimethyl sulfoxide has led to formation of the [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-cyclo][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)] complex. The phosphorus atom in the complex cation has tetrahedral coordination environment (the CPC angles and P-C distances equal 105.7(8)°–111.3(8)° and 1.77(2)–1.80(2) Å). In the octahedral anion [PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]<sup>–</sup> the trans angles are: SPTBr 178.56(17)°, BrPtBr 178.32(8)°, 178.52(9)°, the distances equal: Pt–S 2.343(5), Pt–Br 2.443(2)–2.4674(16) Å.

*Keywords:* complex, [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-cyclo][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)], synthesis, X-ray diffraction analysis.

### References

1. Kukushkin V.Yu., Pan'kova E.Yu. [Deoxygenation of Dimethyl Sulfoxide in Platinum Complexes]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1987, vol. 57, no. 10, pp. 2391–2392. (in Russ.)
2. 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)]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1988, vol. 58, no. 10, pp. 2297–2304. (in Russ.)
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Gushchin A.V. [Synthesis and Structure of Platinum Complexes [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtCl<sub>3</sub>(DMSO)]<sup>–</sup> and [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtCl<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup>]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 1, pp. 33–37. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
4. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Somov N. V., Gushchin A.V. [Synthesis and Structure of the Platinum Complexes [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup>, [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup>, and [Ph<sub>3</sub>(n-Am)P]<sup>+</sup>[PtBr<sub>5</sub>(DMSO)]<sup>–</sup>]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 11, pp. 854–860. DOI: 10.1134/S107032841100113.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Platinum Complexes [Bu<sub>4</sub>P][PtBr<sub>6</sub>] and [Bu<sub>4</sub>P][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 9, pp. 2100–2104. DOI: 10.1134/S1070363216090206.
6. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

## Химия элементоорганических соединений

---

7. 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.

8. 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.

9. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

10. Thomas R., Shoemaker C.B., Eriks K. [The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SO]. *Acta Cryst.*, 1966, vol. 21, no. 1, pp. 12–20. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.

11. Calligaris M., Carugo O. [Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes]. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, vol. 153, pp. 83–154. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5.

12. Calligaris M. [Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes]. *Croatica Chemica Acta*, 1999, vol. 72, no. 2–3, pp. 147.

13. Calligaris M. [Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an Update]. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol. 248, no. 3–4, pp. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

*Received 25 September 2017*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Т.В. Мосунова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 61–66. DOI: 10.14529/chem170410

### FOR CITATION

Sharutin V.V., Senchurin V.S., Mosunova T.V. Synthesis and Structure of the Platinum Complex [Ph<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*][PtBr<sub>5</sub>(DMSO-S)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 61–66. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170410

---