

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ [Ph₃PMe]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻ и [Ph₃P(CH₂)₆PPh₃]²⁺[PdBr₃(Et₂SO)]⁻₂

Д.М. Ярыгина, А.Е. Баталов, В.С. Сенчурин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромида палладия с бромидом метилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде и дибромидом гексаметилен-*бис*-трифенилфосфония (2:1 мольн.) в диэтилсульфоксиде синтезированы комплексы [Ph₃PMe]⁺[PdBr₃(dms_o-S)]⁻ (**1**) и [Ph₃P(CH₂)₆PPh₃]²⁺[PdBr₃(Et₂SO-S)]⁻₂ (**2**) соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), красно-коричневых кристаллов **1** [C₄₂H₄₈O₂P₂S₂Br₆Pd₂, M 1403,12, сингония моноклинная, группа симметрии P2₁, a 8,91(2), b 24,88(4), c 22,34(5) Å, V 4954(18) Å³, Z 4, μ 5,747 мм⁻¹, независимых отражений 6306, R_{int} 0,0525, переменных уточнения 1022, GOOF 1,069, R₁ = 0,0580, wR₂ = 0,1429] и предварительным данным PCA красно-коричневых кристаллов **2** [C₅₀H₆₂P₂S₂Br₆Pd₂O₂, M 1513,32, сингония триклинная, группа симметрии P2₁, a 13,046(13), b 13,065(14), c 17,784(18) Å, V 2885(5) Å³, Z 2, независимых отражений 6831, R_{int} 0,0647, переменных уточнения 582, GOOF 1,086, R₁ = 0,1422, wR₂ = 0,3876] атомы фосфора в **1** и **2** имеют мало искаженное тетраэдрическое окружение (CPC 107,3(14)–111,1(14)°, 107,2(18)–110,9(16)°, длины связей P–C составляют 1,78(2)–1,84(3) Å и 1,77(4)–1,82(3) Å соответственно. В моноядерных плоскоквадратных анионах (углы SPdBr-*цис* 87,1(3)°, 92,8(3)° (**1**), 90,3(3)°, 91,0(3)° (**2**), BrPdBr-*транс* и SPdBr-*транс* 174,37(14)°, 177,4(2)° (**1**), 173,4(2)°, 178,5(3)° (**2**); BrPdBr-*цис* 89,72(19)°–90,43(19)° (**1**), 89,2(2)°–89,6(2)° (**2**)); диметил- и диэтилсульфоксидные лиганды координируются с атомами Pd посредством атомов серы (Pd-S 2,275(8) и 2,266(13) Å), длины связей Pd–Br для **1** и **2** изменяются в интервалах 2,426(5)–2,450(5) Å и 2,426(5)–2,451(6) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1833574; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дибромид палладия, бромид фосфония, диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные соединения палладия с анионами типа [PdHal₃(dms_o-S)]⁻ Hal = Cl, Br описаны в литературе [1–11], однако подобные комплексы с анионами, содержащими координированные молекулы диэтилсульфоксида структурно не охарактеризованы. Известны единичные примеры комплексов платины (II) с анионом [PtHal₃L]⁻, где L – S-координированные молекулы сульфоксидов, отличные от диметилсульфоксида, такие как L – диэтилсульфоксид, Hal = Cl [12], Br [13]; L – ди-*n*-пропилсульфоксид, Hal = Cl, Br; L – тетраметилсульфоксид, Hal = Cl [14]. Единственный структурно охарактеризованный нейтральный комплекс платины с S-координированными молекулами диэтилсульфоксида – [Pt(Et₂SO-S)(μ-Cl)Cl]₂ был получен в результате термолитического разложения комплекса *cis*-[Pt(Et₂SO-S)(R'CN)Cl]₂ R' = Me, CH₂Ph, протекающего с элиминированием молекулы нитрила и последующей димеризацией [15].

В настоящей работе описан синтез трибромодиметилсульфоксидопалладата метилтрифенилфосфония и трибромодиэтилсульфоксидопалладата гексаметилен-*бис*-трифенилфосфония и рассмотрены особенности их строения.

Экспериментальная часть

Синтез трибromo(диметилсульфоксидo)палладата метилтрифенилфосфония (1). Смесь 0,100 г (0,38 ммоль) дибромидом палладия и 0,134 г (0,38 ммоль) бромидом метилтрифенилфосфония растворяли в 3 мл диметилсульфоксида. После испарения растворителя наблюдали образование игольчатых кристаллов красно-коричневого цвета. Получили 0,192 г (73 %) соединения **1** с т. разл. 160 °С. ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 3441, 3053, 3024, 2987, 2907, 1585, 1483, 1435, 1404, 1335, 1307, 1128, 1113, 1107, 1024, 1013, 995, 920, 903, 787, 747, 719, 687, 511, 503, 436, 422.

По аналогичной методике взаимодействием дибромидом палладия с дибромидом гексаметилен-бис-трифенилфосфония (2:1 мольн.) в диэтилсульфоксиде получено в виде кристаллов красно-коричневого цвета соединение **2** (48 %), т. разл. 167 °С. ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 3053, 3024, 2931, 2893, 2868, 1587, 1483, 1435, 1402, 1375, 1339, 1317, 1267, 1193, 1115, 1074, 1031, 995, 935, 791, 766, 743, 723, 689, 669, 530, 509, 496, 455, 411.

ИК-спектры соединений **1, 2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1, 2** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [16]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [17] OLEX2 [18]. 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.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	1	2
Формула	C ₄₂ H ₄₈ O ₂ P ₂ S ₂ Br ₆ Pd ₂	C ₅₀ H ₆₂ P ₂ S ₂ Br ₆ Pd ₂ O ₂
<i>M</i>	1403,12	1513,32
<i>T</i> , К	293	293
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. группа	P2 ₁	P 1
<i>a</i> , Å	8,91(2)	13,046(13)
<i>b</i> , Å	24,88(4)	13,065(14)
<i>c</i> , Å	22,34(5)	17,784(18)
α , °	90,00	72,14(7)
β , °	90,17(13)	89,94(4)
γ , °	90,00	90,02(4)
<i>V</i> , Å ³	4954(18)	2885(5)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,881	1,742
μ , мм ⁻¹	5,747	4,941
<i>F</i> (000)	2720,0	1484,0
Размер кристалла, мм	0,35 × 0,34 × 0,21	0,44 × 0,29 × 0,1
Область сбора данных по θ , град.	5,84 – 35,42	5,74 – 43,68
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7$, $-21 \leq k \leq 21$, $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	12140	36093
Независимых отражений	6306	6831
<i>R</i> _{int}	0,0525	0,0647
Переменных уточнения	1022	582
<i>GOOF</i>	1,069	1,086

Окончание табл. 1

Параметр	Соединение	
	1	2
R-факторы по F ² > 2σ(F ²)	R _I = 0,0580, wR ₂ = 0,1429	R _I = 0,1422, wR ₂ = 0,3876
R-факторы по всем отражениям	R _I = 0,0644, wR ₂ = 0,1469	R _I = 0,1540, wR ₂ = 0,3933
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,34/-1,18	3,36/-1,37

Таблица 2

Длины связей и валентные углы для соединений 1 и 2

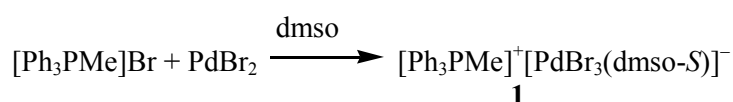
Связь	d, Å	Угол	ω, град.
1			
Pd(1)–Br(1)	2,441(5)	Br(1)Pd(1)Br(2)	174,37(14)
Pd(1)–Br(2)	2,426(5)	S(1)Pd(1)Br(3)	177,4(2)
Pd(1)–Br(3)	2,450(5)	Br(1)Pd(1)Br(3)	90,43(19)
Pd(1)–S(1)	2,275(8)	Br(2)Pd(1)Br(3)	89,72(19)
S(1)–O(1)	1,448(19)	S(1)Pd(1)Br(1)	87,1(3)
P(1)–C(1)	1,83(3)	S(1)Pd(1)Br(2)	92,8(3)
P(1)–C(7)	1,78(2)	C(1)P(1)C(21)	107,3(14)
P(1)–C(11)	1,84(3)	C(7)P(1)C(21)	111,1(14)
P(1)–C(21)	1,80(3)		
2			
Pd(1)–Br(1)	2,451(6)	Br(2)Pd(1)Br(3)	173,4(2)
Pd(1)–Br(2)	2,428(5)	S(1)Pd(1)Br(1)	178,5(3)
Pd(1)–Br(3)	2,426(5)	Br(1)Pd(1)Br(2)	89,2(2)
Pd(1)–S(1)	2,266(13)	Br(1)Pd(1)Br(3)	89,6(2)
S(1)–O(1)	1,48(3)	S(1)Pd(1)Br(2)	90,3(3)
P(1)–C(1)	1,82(3)	S(1)Pd(1)Br(3)	91,0(3)
P(1)–C(7)	1,77(3)	C(7)P(1)C(21)	107,2(18)
P(1)–C(11)	1,82(3)	C(1)P(1)C(21)	110,9(16)
P(1)–C(21)	1,77(4)		

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1833574 для 1; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

С целью синтеза новых комплексов палладия, содержащих координированные молекулы сульфоксидов, нами исследованы реакции дибромидов палладия с бромидом метилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде и дибромидом гексаметилен-бис-трифенилфосфония в диэтилсульфоксиде.

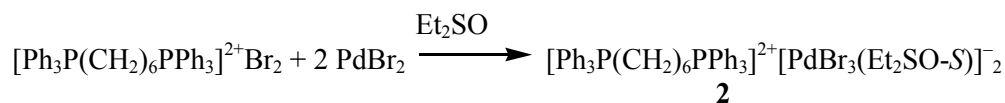
Установлено, что при смешении эквимольных количеств дибромидов палладия с бромидом метилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде и последующем медленном испарении растворителя наблюдается образование красно-коричневых игольчатых кристаллов комплекса трибром(диметилсульфоксидо)палладата метилтрифенилфосфония (1):



По аналогичной схеме протекает реакция между дибромидом палладия и дибромидом гексаметилен-бис-трифенилфосфония (2:1 мольн.) в диэтилсульфоксиде. В этом случае продуктом

Химия элементоорганических соединений

реакции являются кристаллы комплекса трибromo(диэтилсульфоксидо)палладата гексаметилен-бис-трифенилфосфония (**2**):



По данным РСА **1** и предварительным данным РСА для **2**, атомы фосфора катионов имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 1 и 2). Валентные углы CPC (107,3(14)–111,1(14)° (**1**), 107,2(18)–110,9(16)° (**2**)) мало отличаются от теоретического значения. Расстояния P–C (1,78(2)–1,84(3) Å (**1**), 1,77(4)–1,82(3) Å (**2**)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода 1,88 Å [19]. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах четырехкоординированы (углы SPdBr-*цис* 87,1(3)°, 92,8(3)° (**1**), 90,3(3)°, 91,0(3)° (**2**), BrPdBr-*транс* и SPdBr-*транс* 174,37(14)°, 177,4(2)° (**1**), 173,4(2)°, 178,5(3)° (**2**); BrPdBr-*цис* 89,72(19)°–90,43(19)° (**1**), 89,2(2)°–89,6(2)° (**2**)); длины связей Pd–Br изменяются в интервалах 2,426(5)–2,450(5) Å (**1**), 2,426(5)–2,451(6) Å (**2**). Сульфоксидные лиганды координируются по атому палладия посредством атомов серы (расстояния Pd–S равны 2,275(8) (**1**) и 2,266(13) Å (**2**)).

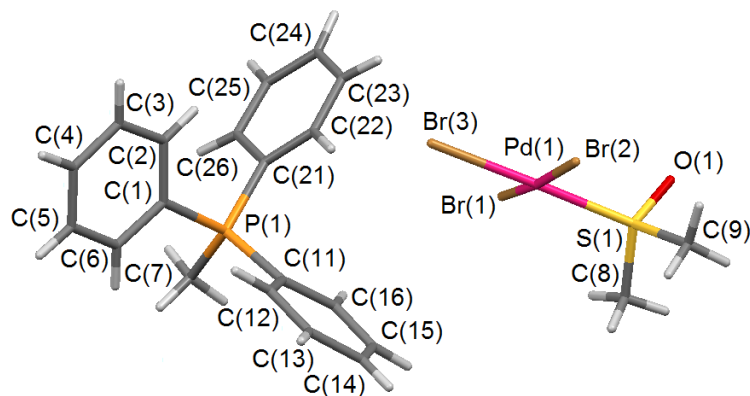


Рис. 1. Строение соединения **1**

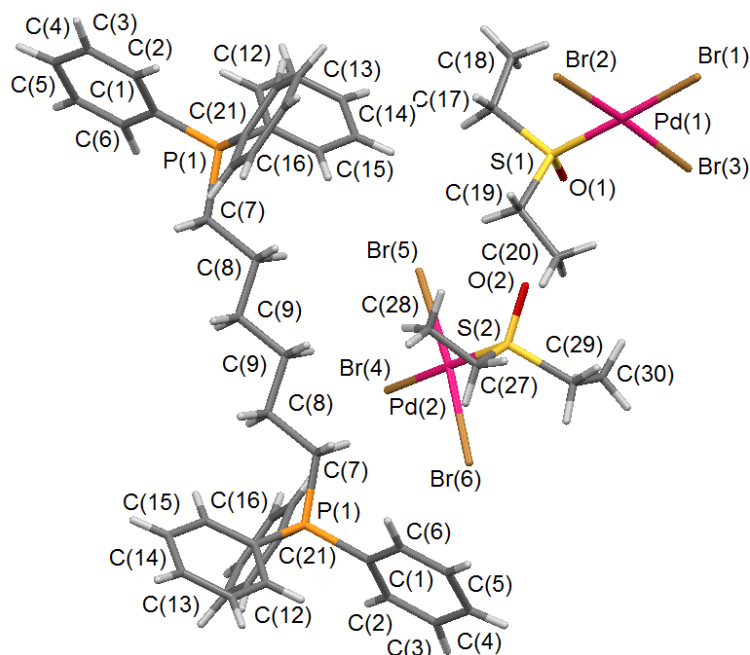


Рис. 2. Строение соединения **2**

Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями, в образовании которых принимают участие атомы кислорода и брома сульфоксидных, а также водорода арильных лигандов $H\cdots Br$ 2,85–3,05 Å (1), 2,87, 2,89 Å (2) и $H\cdots O$ 2,44–2,72 Å (1), 2,30–2,39 Å (2), что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и брома (2,93 Å) и водорода и кислорода (2,62 Å)[20].

Выводы

Таким образом, продуктами взаимодействия дибромид палладия с бромидом метилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде и дибромидом гексаметилен-бис-трифенилфосфония (2:1 мольн.) в диэтилсульфоксиде являются соответственно трибромодиметилсульфоксидопалладат метилтрифенилфосфония и трибромодиэтилсульфоксидопалладатгексаметилен-бис-трифенилфосфония, состоящие из тетраэдрических фосфониевых катионов и плоско-квадратных анионов $[PdBr_3(dmsO-S)]^-$ и $[PdBr_3(Et_2SO-S)]^-$, в которых молекулы сульфоксидов координируются на центральный атом серой.

Благодарности

Мы благодарим проф. В.В. Шарутина за рентгеноструктурный анализ соединений 1 и 2.

Литература

1. Hazell, A. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a *bis*(tridentate) ligand: towards *p*-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers / A. Hazell, C.J. McKenzie, L.P. Nielsen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
2. Palladium complexes with pyrimidine-functionalized *n*-heterocyclic carbene ligands: synthesis, structure and catalytic activity / D. Meyer, M.A. Taige, A. Zeller et al. // Organometallics. – 2009. – V. 28, № 7. – P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
3. On the electronic impact of abnormal *c4*-bonding in *n*-heterocyclic carbene complexes / M. Heckenroth, A. Neels, M.G. Garnier et al. // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15, № 37. – P. 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.
4. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса палладия $[Ph_4P]^+_2[PdCl_4]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 20. – С. 31–34.
5. *N*-Heterocyclic carbene copper(I), mercury(II) and silver(I) complexes containing duren linker: synthesis and structural studies / Q.-X. Liu, A.-H. Chen, X.-J. Zhao et al. // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 1. – P. 293–305. DOI: 10.1039/C0CE00142B.
6. Синтез и строение комплекса палладия $[Ph_4Sb(DMSO)] [PdBr_3(DMSO)]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 26–30.
7. Особенности взаимодействия тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидами тетраорганилфосфония в различных растворителях. Синтез и строение комплексов палладия: $[Ph_3(cyclo-C_5H_9)P]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3BuP]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3AmP]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3(cyclo-C_5H_9)P]^+[PdBr_3(DMSO)]^-$, $[Ph_3BuP]^+[PdBr_3(DMSO)]^-$ и $[Ph_3AmP]^+[PdBr_3(DMSO)]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 41–49.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия $[Ph_3PhCH_2P]^+[PdCl_3(dmsO)]^- \cdot dmsO$, $[Ph_4P]^+[PdCl_3(dmsO)]^-$ и $[Ph_4Sb(dmsO)]^+ [PdCl_3(dmsO)]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 616–620.
9. Consecutive modular ligation as an access route to palladium containing polymers / C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer et al. // Polym. Chem. – 2013. – V. 4, № 21. – P. 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
10. Синтез и строение комплексов палладия: $[Ph_3(цикло-C_5H_9)P]^+_2[PdBr_4]^{2-}$, $[Ph_3(цикло-C_5H_9)P]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3(цикло-C_5H_9)P]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Коорд. химия. – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 430–437.
11. Синтез и строение комплексов палладия $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][PdBr_4]$, $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][Pd_2Br_6] \cdot DMF$ и $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][PdBr_3(dmsO-S)]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Журн. общ. химии. – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 128–133.
12. Deoxygenation of coordinated sulfoxides and oxidation of the metal ion in the Pt(II) complexes using HX (X = Cl, Br): a convenient procedure for the preparation of thioether compounds of Pt(IV).

X-ray structure of potassium trichloro(diethyl sulfoxide)platinate(II) / V.Yu. Kukushkin, V.K. Belsky, V.E. Konovalov et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. – 1992. – V. 69, № 1–2. – P. 103–117. DOI: 10.1080/10426509208036859.

13. Belsky, V.K. Structure of potassium tribromo(diethyl sulfoxide)platinate(II) / V.K. Belsky, V.E. Konovalov, V.Yu. Kukushkin // Acta Cryst. – 1993. – V. 49. – P. 751–752. DOI: 10.1107/S0108270192008308.

14. Rochon, F.D. Multinuclear Magnetic Resonance Study of Pt(II) Compounds with sulfoxide ligands and crystal structures of complexes of the types $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{X}_3]^-$ and $\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2$ / F.D. Rochon, C. Bensimon, C. Tessier // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – V. 361, № 1. – P. 16–28. DOI: 10.1016/j.ica.2007.06.004.

15. Synthesis of halogen-bridged complexes $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})(\mu\text{-X})\text{X}]_2$ by thermolysis of *cis*- $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})(\text{R}'\text{CN})\text{X}_2]$. X-ray structure of di- μ -chloro-dichlorobis(diethyl sulfoxide) diplatinum(II) / V.Yu. Kukushkin, V.K. Belsky, V.E. Konovalov et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1991. – V. 183, № 1. – P. 57–63. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82995-3.

16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

17. 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.

18. 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. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

19. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

20. Consistent van der waals radii for the whole main group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806–5812.

Ярыгина Дарья Михайловна – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: darya.yarygina.99@mail.ru.

Баталов Алексей Евгеньевич – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: batalov.aleksei@mail.ru.

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

Поступила в редакцию 30 марта 2018 г.

DOI: 10.14529/chem180306

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]_2^-$

D.M. Jarygina, darya.yarygina.99@mail.ru

A.E. Batalov, batalov.aleksei@mail.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

$[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$ (**1**) and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO-S})]_2^-$ (**2**) was obtained by the reaction of palladium dibromide with methyltriphenylphosphonium bromide (1:1 mol.) in the dimethylsulfoxide and hexamethylene-*bis*-triphenylphosphonium dibromide in the diethylsulfoxide. According to X-ray analysis was performed on a Bruker D8 QUEST

automatic four-circle diffractometer (Mo K_α-emission, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) red-brown crystals **1** [C₄₂H₄₈O₂P₂S₂Br₆Pd₂, M 1403.12, crystal system monoclinic, space group P2₁, a 8.91(2), b 24.88(4), c 22.34(5) Å, V 4954(18) Å³, Z 4, μ 5.747 mm⁻¹, independent reflections 6306, R_{int} 0.0525, refinement variables 1022, GOOF 1.069, R₁ = 0.0580, wR₂ = 0.1429] and preliminary data X-rayed-brown crystals **2** [C₅₀H₆₂P₂S₂Br₆Pd₂O₂, M 1513.32, crystal system triclinic, space group P2₁, a 13.046(13), b 13.065(14), c 17.784(18) Å, V 2885(5) Å³, Z 2, independent reflections 6831, R_{int} 0.0647, refinement variables 582, GOOF 1.086, R₁ = 0.1422, wR₂ = 0.3876] atoms P in **1** and **2** have distorted tetrahedral coordination (CPC angles 107.3(14)–111.1(14)°, 107.2(18)–110.9(16)°, bond lengths P–C 1.78(2)–1.84(3) Å and 1.77(4)–1.82(3) Å. In mononuclear planar square anions (angles SPdBr-*cis* 87.1(3)°, 92.8(3)° (**1**), 90.3(3)°, 91.0(3)° (**2**), BrPdBr-*trans* and SPdBr-*trans* 174.37(14)°, 177.4(2)° (**1**), 173.4(2)°, 178.5(3)° (**2**), BrPdBr-*cis* 89.72(19)°–90.43(19)° (**1**), 89.2(2)°–89.6(2)° (**2**)), dimethyl- and diethylsulfoxide ligands coordinated to the Pd by sulfur atoms (Pd–S 2.275(8) and 2.266(13) Å), distances Pd–Br for **1** and **2** vary in the range 2.426(5)–2.450(5) Å and 2.426(5)–2.451(6) Å. The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1833574 for compound **1** deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: palladium dibromide, phosphonium bromide, dimethylsulfoxide, diethylsulfoxide, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition-metal Complexes of a Bis(tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine-bridged Coordination Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, pp. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
2. Meyer D., Taige M.A., Zeller A., Hohlfeld K., Ahrens S., Strassner T. Palladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Organomet.*, 2009, vol. 28, no. 7, pp. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
3. Heckenroth M., Neels A., Garnier M.G., Aebi Ph., Ehlers A.W., Albrecht M. On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chem. Eur. J.*, 2009, vol. 15, no. 37, pp. 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.
4. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₄P]⁺₂[PdCl₄]²⁻]. *Butlerov communications*, 2011, vol. 28, no. 20, pp. 31–34. (in Russ.).
5. Liu Q.-X., Chen A.-H., Zhao X.-J., Zang Y., Wu X.-M., Wang X.-G., Guo J.-H. N-Heterocyclic Carbene Copper(I), Mercury(II) and Silver(I) Complexes Containing Durene Linker: Synthesis and Structural Studies. *CrystEngComm*. 2011, vol. 13, no. 1, pp. 293–305. DOI: 10.1039/C0CE00142B.
6. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Guschin A.V. [Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₄Sb(DMSO)]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻]. *Butlerov communications*, 2012, vol. 29, no. 2, pp. 26–30. (in Russ.).
7. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Guschin A.V. [Features of Interaction of Tetra-bromopalladiumhydrogen Acid with Tetraorganylphosphonium Bromides in Various Solvents. Synthesis and Structure of Palladium Complex: [Ph₃(*cyclo*-C₅H₉)P]⁺₂[Pd₂Br₆]²⁻, [Ph₃BuP]⁺₂[Pd₂Br₆]²⁻, [Ph₃AmP]⁺₂[Pd₂Br₆]²⁻, [Ph₃(*cyclo*-C₅H₉)P]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻, [Ph₃BuP]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻ and [Ph₃AmP]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻]. *Butlerov communications*, 2012, vol. 30, no. 6, pp. 41–49. (in Russ.).
8. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [[Ph₃PhCH₂P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻·dmsO, [Ph₄P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻, and [Ph₄Sb(dmsO)]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻]. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 5, pp. 543–547. DOI: 10.1134/S0036023613050203.
9. Lang C., Pahnke K., Kiefer C., Goldmann A.S., Roesky P.W., Barner-Kowollik C. Consecutive Modular Ligation as an Access Route to Palladium Containing Polymers. *Polym. Chem.*, 2013, vol. 4, no. 21, pp. 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A. The Palladium Complexes [Ph₃(*cyclo*-C₃H₅)P]⁺₂[PdBr₄]²⁻, [Ph₃(*cyclo*-C₃H₅)P]⁺₂[Pd₂Br₆]²⁻, and [Ph₃(*cyclo*-C₃H₅)P]⁺[PdBr₃(dmsO)]⁻: Synthesis and structures. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 462–469. DOI: 10.1134/S1070328415070088.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of the Palladium Complexes [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₄], [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][Pd₂Br₆]·DMF, and

[Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₃(dmsO-S)]₂. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 1, pp. 122–127. DOI: 10.1134/S1070363217010194.

12. Kukushkin V.Yu., Belsky V.K., Konovalov V.E., Aleksandrova E.A., Pankova E.Yu., Moiseev A.I. Deoxygenation of Coordinated Sulfoxides and Oxidation of the Metal Ion in the Pt(II) Complexes Using HX (X = Cl, Br): a Convenient Procedure for the Preparation of Thioether Compounds of Pt(IV). X-ray Structure of Potassium Trichloro(diethyl sulfoxide)platinate(II). *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 1992, vol. 69, no. 1–2, pp. 103–117. DOI: 10.1080/10426509208036859.

13. Belsky V.K., Konovalov V.E., Kukushkin V.Yu. Structure of Potassium Tribromo(diethyl sulfoxide)platinate(II). *Acta Cryst.*, 1993, vol. C49, pp. 751–752. DOI: 10.1107/S0108270192008308.

14. Rochon F.D., Bensimon C., Tessier C. Multinuclear Magnetic Resonance Study of Pt(II) Compounds with Sulfoxide Ligands and Crystal Structures of Complexes of the Types [Pt(R₂SO)X₃][−] and Pt(R₂SO)₂Cl₂. *Inorg. Chim. Acta*, 2008, vol. 361, no. 1, pp. 16–28. DOI: 10.1016/j.ica.2007.06.004.

15. Kukushkin V.Yu., Belsky V.K., Konovalov V.E., Shifrina R.R., Moiseev A.I., Vlasova R.A. Synthesis of Halogen-Bridged Complexes [Pt(R₂SO)(μ-X)X]₂ by Thermolysis of *cis*-[Pt(R₂SO)(R'CN)X₂]. X-ray Structure of Di-μ-chloro-dichlorobis(diethyl sulfoxide) Diplatinum(II). *Inorg. Chim. Acta*. 1991, vol. 183, no. 1, pp. 57–63. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82995-3.

16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

17. 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.

18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

19. Batsanov S.S. [The Atomic Radii of the Elements]. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.).

20. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812.

Received 30 March 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ярыгина, Д.М. Синтез и строение комплексов палладия [Ph₃PMe]⁺[PdBr₃(DMSO)][−] и [Ph₃P(CH₂)₆PPh₃]²⁺[PdBr₃(Et₂SO)][−]₂ / Д.М. Ярыгина, А.Е. Баталов, В.С. Сенчури // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 51–58. DOI: 10.14529/chem180306

FOR CITATION

Jarygina D.M., Batalov A.E., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₃PMe]⁺[PdBr₃(DMSO)][−] and [Ph₃P(CH₂)₆PPh₃]²⁺[PdBr₃(Et₂SO)][−]₂. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 3, pp. 51–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180306