

РЕАКЦИИ ХЛОРИДОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ С ГИДРАТОМ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА И ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА

А.Р. Ткачёва

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием хлоридов тетраорганилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в растворе ацетонитрила в присутствии диэтилсульфоксида (deso), синтезированы комплексы $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PtCl}_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ (**2**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ (**3**). Соединения **1–3** охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QuestBruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), атомы фосфора и азота в катионах комплексов **1–3** имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (**1**), $M 1168,64$; сингония триклинная, группа симметрии $\text{P}\bar{1}$; параметры ячейки: $a = 10,200(10)$, $b = 10,960(15)$, $c = 12,160(11) \text{ \AA}$; $\alpha = 73,65(4)$ град., $\beta = 80,64(3)$ град., $\gamma = 77,48(4)$ град.; $V = 1266(2) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,48 \times 0,39 \times 0,13$ мм; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 27973; независимых отражений 5205; $R_{\text{int}} 0,0338$; $GOOF 1,028$; $R_1 = 0,0470$; $wR_2 = 0,1252$; остаточная электронная плотность $6,33/-1,14 \text{ e/\AA}^3$, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{PCL}_5\text{PtSO}$ (**2**), $M 769,85$; сингония моноклинная, группа симметрии $\text{P}2_1/\text{n}$; параметры ячейки: $a = 12,176(6)$, $b = 14,522(9)$, $c = 16,426(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 95,365(16)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2892(3) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,64 \times 0,39 \times 0,22$ мм; интервалы индексов отражений $-22 \leq h \leq 22$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$; всего отражений 147427; независимых отражений 19324; $R_{\text{int}} 0,0674$; $GOOF 1,078$; $R_1 = 0,0642$; $wR_2 = 0,1019$; остаточная электронная плотность $4,49/-2,72 \text{ e/\AA}^3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{NCl}_5\text{PtSO}$ (**3**), $M 608,77$; сингония моноклинная, группа симметрии $\text{P}2_1/\text{c}$; параметры ячейки: $a = 10,535(6)$, $b = 15,206(7)$, $c = 13,149(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 94,12(2)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2101,0(19) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,52 \times 0,27 \times 0,15$ мм; интервалы индексов отражений $-19 \leq h \leq 19$, $-28 \leq k \leq 28$, $-24 \leq l \leq 22$; всего отражений 48540; независимых отражений 14161; $R_{\text{int}} 0,0537$; $GOOF 0,999$; $R_1 = 0,0447$; $wR_2 = 0,0648$; остаточная электронная плотность $1,60/-1,26 \text{ e/\AA}^3$]. Валентные углы CPC и CNC в **1–3** составляют $107,9(3)^\circ$ – $113,2(3)^\circ$ для **1**, $108,7(2)^\circ$ – $111,2(3)^\circ$ для **2**, $108,6(2)^\circ$ – $111,2(2)^\circ$ для **3**, длины связей P–C близки между собой $1,785(6)$ – $1,805(6) \text{ \AA}$ в **1**; $1,789(4)$ – $1,801(5) \text{ \AA}$ в **2**, как и расстояния N–C $1,515(4)$ – $1,524(4) \text{ \AA}$ в **3**. В кристалле сольвата **1** в октаэдрических анионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ *транс*-углы CPtCl равны $180,0^\circ$, длины связей $2,308(2)$ – $2,327(3) \text{ \AA}$. В несколько искаженных диэтилсульфоксидопентахлороплатинатных октаэдрических анионах $[\text{PtCl}_5(\text{dmsso-S})]^-$ комплексов **2, 3** *транс*-углы SPtCl $175,12(5)^\circ$ – $176,23(3)^\circ$, *транс*-углы CPtCl $177,12(3)^\circ$ – $178,45(3)^\circ$, расстояния Pt–Cl и Pt–S $2,3156(14)$ – $2,3379(14)$ и $2,3363(14)$ в **1**, $2,3219(12)$ – $2,3459(12)$ и $2,3424(12)$ в **2**. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1865783 для **1**, 1854655 для **2**, 1854649 для **3**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: этилтрифенилфосфоний хлорид, тетраэтиламмоний хлорид, тетрафенилфосфоний хлорид, ацетонитрил, диэтилсульфоксид, гексахлороплатиноводородная кислота, диэтилсульфоксидопентахлороплатинат-анион, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные соединения платины являются эффективными катализаторами многих химических процессов и удобными объектами для изучения реакций лигандного обмена. Особое внимание привлекают комплексы платины, имеющие в своём составе P, N-бидентатные системы. Эти

координационные соединения зарекомендовали себя эффективными катализаторами ряда практически значимых процессов, например, гидрирования, гидроформилирования, гидросилилирования C=O и C=C связей, гидроборирования, аллильного алкилирования, кросс-сочетания [1–3]. Например, окисление алкинов кислородом воздуха по тройной связи до дикарбонильных соединений происходит в присутствии комплексов платины [4]. Обладая свойствами мягкого и жесткого оснований, P, N-бидентатные лиганды способны к направленной организации координационной сферы металла, построению биметаллических и полиядерных систем [1]. Интерес к органическим диалкилсульфоксидам во многом определяется той ролью, которую они играют в химии как лиганды, реагенты и растворители [5, 6]. Диалкилсульфоксиды обладают способностью образовывать прочные комплексы с платиной. Как известно, при координации свойства лигандов значительно изменяются, и изучение реакционной способности координированных сульфоксидов, несомненно является актуальной задачей [7–10].

Реакции лигандного обмена хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлороплатинатом или гексабромоплатинатом калия в диметилсульфоксиде приводят к замещению одного из атомов хлора на молекулу S-координированного диметилсульфоксида [11–13]. Также известны диэтилсульфоксидные комплексы платины(II) в литературе [14, 15], однако к настоящему времени практически не исследованы диэтилсульфоксидные комплексы платины(IV). Ранее мы установили, что реакция хлорида 2-бутенил-бис(трифенилфосфония) с гексахлороплатиновой кислотой в присутствии диэтилсульфоксида и триэтиламина приводит к образованию комплекса *цис*-[PtCl₂(SOEt₂)(PPh₃)]. В продолжение исследования в этом направлении мы изучили взаимодействие хлоридов тетраорганилфосфония и тетраэтиламония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты (1:1) в растворе ацетонитрила в присутствии диэтилсульфоксида.

Экспериментальная часть

Синтез [Ph₄P][PtCl₆]·CH₃CN (1). Раствор 0,037 г (0,1 ммоль) хлорида тетраэтилфосфония в 4 мл ацетонитрила приливали к раствору 0,05 г (0,1 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты в 4 мл ацетонитрила. К полученной смеси добавляли 0,2 мл диэтилсульфоксида. Раствор концентрировали до объема 0,5 мл, образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Выход комплекса **1** 0,030 г (76 %), оранжевые кристаллы, т. пл. 178 °С (с разл.). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3060, 2976, 2360, 2255, 1829, 1584, 1482, 1437, 1403, 1377, 1314, 1254, 1189, 1165, 1108, 1027, 995, 935, 760, 720, 689, 613, 527. Найдено, %: С 37,58; Н 3,12. С₂₄H₂₃PCl₆PtN. Вычислено, %: С 37,69; Н 3,01.

Синтез [Ph₃PC₂H₅][PtCl₅(deso-S)] (2). Раствор 0,033 г (0,1 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 4 мл ацетонитрила приливали к раствору 0,05 г (0,1 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты в 4 мл ацетонитрила. К полученной смеси добавляли 0,2 мл диэтилсульфоксида. Раствор концентрировали до объема 0,5 мл, образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Выход комплекса **2** 0,069 г (86 %), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 164 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3086, 3055, 2981, 2950, 2908, 2360, 1976, 1586, 1484, 1432, 1392, 1380, 1319, 1262, 1189, 1160, 1140, 1071, 1032, 995, 977, 938, 754, 736, 718, 689, 530, 503, 490. Найдено, %: С 35,53; Н 3,84. С₂₄H₃₀PCl₅PtSO. Вычислено, %: С 35,69; Н 3,72.

Аналогично синтезировали [(C₂H₅)₄N][PtCl₅(deso-S)] (3). Выход 93 %, оранжевые кристаллы, т. пл. 151 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 2987, 2940, 2908, 1717, 1654, 1557, 1455, 1406, 1374, 1309, 1280, 1183, 1144, 1068, 1003, 966, 783, 765, 700, 485. Найдено, %: С 23,57; Н 4,99. C₁₂H₃₀NCl₅PtSO. Вычислено, %: С 23,66; Н 4,93.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1–3** проводили на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK 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. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные

углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1865783 для 1; 1854655 для 2, 1854649 для 3, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1	2	3
<i>M</i>	1168,64	769,85	608,77
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	10,200(10)	12,176(6)	10,535(6)
<i>b</i> , Å	10,960(15)	14,522(9)	15,206(7)
<i>c</i> , Å	12,160(11)	16,426(8)	13,149(6)
α , град.	73,65(4)	90,00	90,00
β , град.	80,64(3)	95,365(16)	94,12(2)
γ , град.	77,48(4)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1266(2)	2892(3)	2101,0(19)
<i>Z</i>	1	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,533	1,768	1,925
μ , мм ⁻¹	3,188	5,459	7,412
<i>F</i> (000)	582,0	1504,0	1184,0
Размер кристалла, мм	0,48 × 0,39 × 0,13	0,64 × 0,39 × 0,22	0,52 × 0,27 × 0,15
Область сбора данных по θ , град	5,7–52,92	5,72–82,64	5,8–84,36
Интервалы индексов отражений	$-2 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$	$-22 \leq h \leq 22$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$	$-19 \leq h \leq 19$, $-28 \leq k \leq 28$, $-24 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	27973	147427	48540
<i>R</i> _{int}	0,0338	0,0674	0,0537
Независимых отражений	5205	19324	14161
Переменных уточнения	287	302	197
<i>GOOF</i>	1,028	1,078	0,999
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0470$, $wR_2 = 0,1252$	$R_1 = 0,0642$, $wR_2 = 0,1019$	$R_1 = 0,0447$, $wR_2 = 0,0648$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0474$, $wR_2 = 0,1258$	$R_1 = 0,1224$, $wR_2 = 0,1197$	$R_1 = 0,1117$, $wR_2 = 0,0773$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	6,33/–1,14	4,49/–2,72	1,60/–1,26

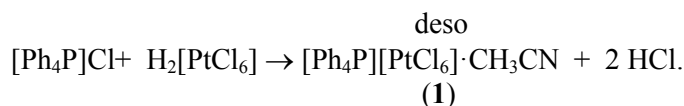
Таблица 2
Длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структурах 1–3

Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω , град	
1			
Pt(1)–Cl(1)	2,308(2)	Cl(1)Pt(1)Cl(3)	90,89(9)
Pt(1)–Cl(3)	2,319(2)	Cl(1)Pt(1)Cl(1')	180,0
Pt(1)–Cl(2)	2,327(3)	Cl(1)Pt(1)Cl(2)	90,22(11)
P(1)–C(11)	1,805(6)	Cl(3)Pt(1)Cl(3')	179,999(1)
P(1)–C(31)	1,800(6)	Cl(2)Pt(1)Cl(2')	180,0
P(1)–C(1)	1,802(6)	Cl(1')Pt(1)Cl(2)	89,78(11)
P(1)–C(21)	1,785(6)	Cl(1)Pt(1)Cl(3')	89,11(9)
		C(31)P(1)C(11)	113,2(3)
		C(1)P(1)C(11)	107,9(3)
		C(1)P(1)C(31)	109,1(3)
2			
Pt(1)–Cl(1)	2,3156(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(5)	89,54(5)
Pt(1)–Cl(2)	2,3164(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(3)	91,14(5)
Pt(1)–Cl(3)	2,3285(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(2)	178,68(5)

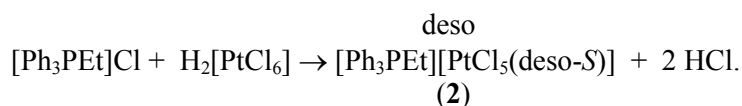
Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω , град	
Pt(1)–Cl(4)	2,3226(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(4)	90,02(5)
Pt(1)–Cl(5)	2,3379(14)	Cl(3)Pt(1)Cl(4)	178,02(5)
Pt(1)–S(1)	2,3363(14)	S(1)Pt(1)Cl(1)	85,59(5)
S(1)–O(1)	1,455(3)	S(1)Pt(1)Cl(5)	175,12(5)
S(1)–C(17)	1,765(6)	S(1)Pt(1)Cl(4)	89,52(6)
S(1)–C(19)	1,834(6)	O(1)S(1)Pt(1)	114,33(17)
P(1)–C(21)	1,795(5)	O(1)S(1)C(17)	108,8(3)
P(1)–C(11)	1,789(4)	O(1)S(1)C(19)	109,4(3)
P(1)–C(7)	1,801(5)	C(17)S(1)Pt(1)	113,0(2)
P(1)–C(1)	1,791(5)	C(19)S(1)Pt(1)	108,1(2)
C(17)–C(18)	1,505(9)	C(7)S(1)C(8)	102,5(3)
C(19)–C(20)	1,455(10)	C(21)P(1)C(7)	111,2(3)
		C(1)P(1)C(21)	109,3(2)
		C(1)P(1)C(7)	108,7(2)
3			
Pt(1)–Cl(1)	2,3219(12)	Cl(1)Pt(1)Cl(4)	89,00(4)
Pt(1)–Cl(2)	2,3305(12)	Cl(1)Pt(1)Cl(5)	90,48(3)
Pt(1)–Cl(3)	2,3414(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(2)	178,45(3)
Pt(1)–Cl(4)	2,3235(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(3)	89,76(4)
Pt(1)–Cl(5)	2,3459(12)	Cl(4)Pt(1)Cl(3)	177,12(3)
Pt(1)–S(1)	2,3424(12)	S(1)Pt(1)Cl(1)	93,00(3)
N(1)–C(7)	1,517(4)	S(1)Pt(1)Cl(5)	176,23(3)
N(1)–C(1)	1,521(4)	S(1)Pt(1)Cl(5)	90,24(4)
N(1)–C(5)	1,524(4)	O(1)S(1)Pt(1)	113,27(11)
N(1)–C(3)	1,515(4)	O(1)S(1)C(9)	109,93(16)
S(1)–O(1)	1,465(2)	O(1)S(1)C(11)	107,26(17)
S(1)–C(11)	1,792(3)	C(11)S(1)Pt(1)	113,04(12)
S(1)–C(9)	1,789(3)	C(9)S(1)Pt(1)	108,78(11)
C(9)–C(10)	1,520(4)	C(9)S(1)C(11)	104,14(16)
C11–C12	1,503(5)	C(7)N(1)C(1)	111,2(2)
		C(1)N(1)C(5)	108,6(2)
		C(3)N(1)C(7)	108,7(2)

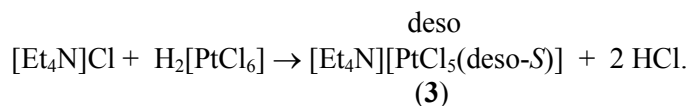
Обсуждение результатов

Синтез сольватного комплекса гексахлороплатината тетрафенилфосфония (**1**) осуществляли взаимодействием хлорида тетрафенилфосфония с гексахлороплатиновой кислотой в присутствии диэтилсульфида в ацетонитриле (мольное соотношение исходных реагентов 1:1:2) с выходом 76 %:



Мы установили, что взаимодействие хлоридов этилтрифенилфосфония и тетраэтиламмония с гексахлороплатиноводородной кислотой в аналогичных условиях сопровождается образованием диэтилсульфидопентахлорплатинатов этилтрифенилфосфония (**2**) и тетраэтиламмония (**3**), в которых наблюдается замещение атома хлора в анионе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на молекулу *S*-координированного диэтилсульфида:





Комплексы **2** и **3** представляют собой оранжевые кристаллы, которые выделяли из реакционной смеси с выходом 86 и 93 % соответственно.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение комплексов **1–3**. По данным РСА, атомы фосфора и азота в катионах комплексов **1, 2, 3** имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1–3). Значения валентных углов CPC и CNC в **1–3** приближаются к идеальному значению ($107,9(3)^\circ$ – $113,2(3)^\circ$ для **1**, $108,7(2)^\circ$ – $111,2(3)^\circ$ для **2**, $108,6(2)^\circ$ – $111,2(2)^\circ$ для **3**). Расстояния P–C близки между собой ($1,785(6)$ – $1,805(6)$ Å в **1**; $1,789(4)$ – $1,801(5)$ Å в **2**), как и расстояния N–C ($1,515(4)$ – $1,524(4)$ Å в **3**). В кристалле сольвата **1** в centrosymmetрических октаэдрических анионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ *транс*-углы ClPtCl равны $180,0^\circ$. Длины связей Pt–Cl в анионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ $2,308(2)$ – $2,327(3)$ Å. В несколько искаженных октаэдрических анионах $[\text{PtCl}_5(\text{dmsso-S})]$ комплексов **2,3** *транс*-углы SPtCl изменяются в интервалах $175,12(5)$ – $176,23(3)^\circ$, *транс*-углы ClPtCl $177,12(3)$ – $178,45(3)^\circ$ приближаются к 180° , расстояния Pt–Cl и Pt–S ($2,3156(14)$ – $2,3379(14)$ и $2,3363(14)$ в **2**, $2,3219(12)$ – $2,3459(12)$ и $2,3424(12)$) в **3** близки к суммам ковалентных радиусов указанных атомов $2,35$ и $2,31$ Å [18].

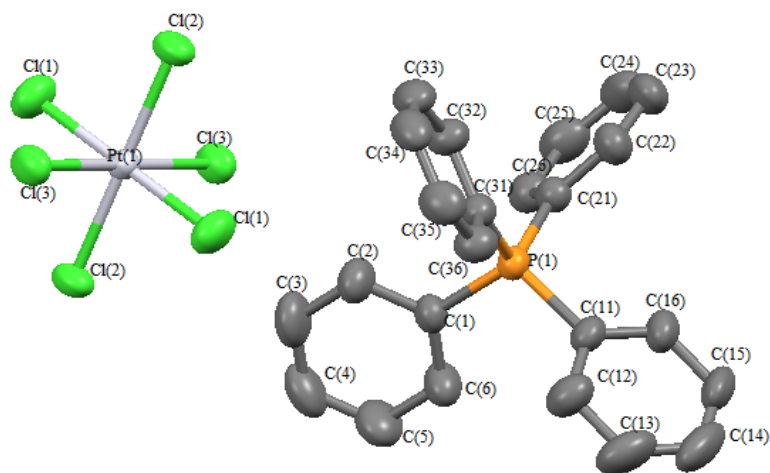


Рис. 1. Строение комплекса **1** (структура комплекса без молекулы растворителя)

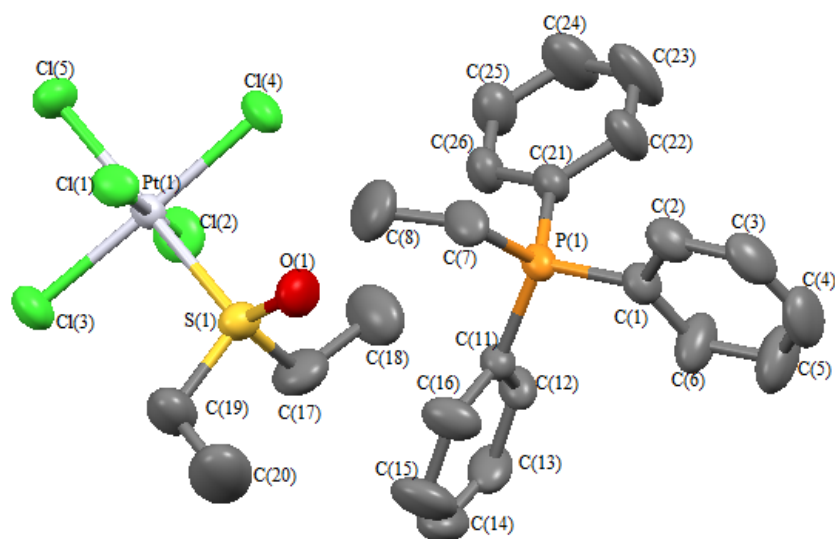


Рис. 2. Строение комплекса **2**

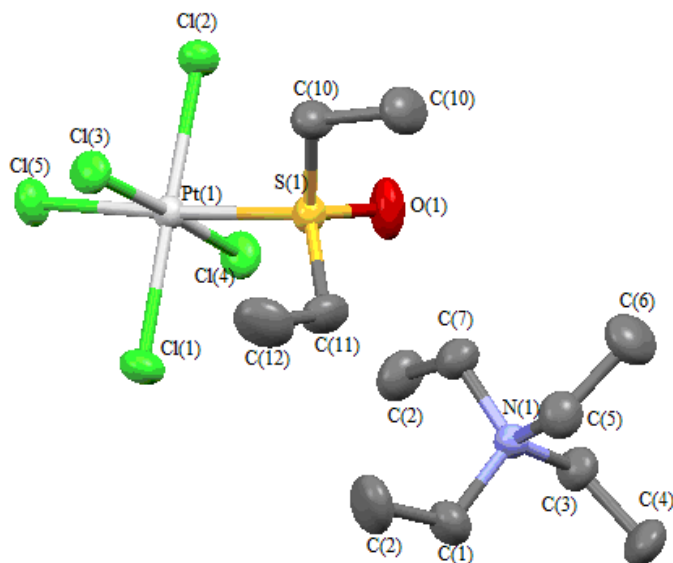


Рис. 3. Структура комплекса 3

Геометрия координированного диэтилсульфоксидного лиганда отлична от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида [19–23]. Так, углы OSC равны $108,8(3)^\circ$, $109,4(3)^\circ$ в **2**, $107,26(17)^\circ$, $109,93(16)^\circ$ в **3**, в свободной молекуле диэтилсульфоксида аналогичные углы составляют $106,7(4)^\circ$, $106,8(4)^\circ$. Углы CSC ($102,5(3)^\circ$ в **2**, $104,14(16)^\circ$ в **3**) также отличаются от значения этого угла в свободной молекуле $97,4^\circ$. Длины связей S–C ($1,765(6)$, $1,834(6)$ Å в **2**, $1,792(3)$, $1,789(3)$ Å в **3**) сопоставимы со значениями, наблюдаемые в свободной молекуле диэтилсульфоксида ($1,795(5)$, $1,795(5)$ Å). Значения длин связей S–O в координированной молекуле диэтилсульфоксида ($1,455(3)$ Å в **2**, $1,465(2)$ Å в **3**) несколько меньше, чем в свободной молекуле диэтилсульфоксида ($1,496(14)$ Å). Длины связей C–C в анионах составляют ($1,505(9)$, $1,455(10)$ Å в **2** и $1,520(4)$, $1,503(5)$ Å в **3**) близки по значению к аналогичным расстояниям в свободной молекуле ($1,47(8)$ Å). В ИК-спектрах соединений **2**, **3** наблюдается гипсохромный сдвиг сульфоксидной группы S=O (1140 (**2**) и 1144 (**3**) вместо 1050 cm^{-1} в свободном лиганде), что свидетельствует о координации атома серы диэтилсульфоксидного лиганда на атом платины.

Выводы

Таким образом, взаимодействие хлоридов этилтрифенилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в растворе ацетонитрила с добавлением диэтилсульфоксида протекает с заменой одного из атомов хлора на диэтилсульфоксидный лиганд, в то время как продуктом подобной реакции с хлоридом тетрафенилфосфония является гексахлороплатинат тетрафенилфосфония.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Литература

1. Салищева, О.В. Синтез комплексов платины (II) с аминокислотами / О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 3. – С. 6–8.
2. Cotton, F. Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes / F. Cotton, R. Francis // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 2986–2091. DOI: 10.1021/ja01497a003.
3. Meek, D. Transition Metal Ion Complexes of Dimethyl Sulfoxide / D. Meek, D. Straub, R. Drago // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 6013–6016. DOI: 10.1021/ja01508a012.
4. Sharutin, V.V. Interaction of Diphenylacetylene with Platinum Diodide in Dimethyl Sulfoxide in the Presence of Oxygen / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Butlerov com. – 2013. – V. 36, № 11. – P. 98–99. DOI: jbc-01/13-36-11-98.

5. Кукушкин, Ю.Н. О трансвлиянии диметилсульфоксида в комплексных соединениях платины(II) / Ю.Н. Кукушкин, Ю.Е. Вязьменский, Л.И. Зорина // Журн. неорган. хим. – 1968. – Т. 13, № 11. – С. 3052–3058.
6. Кукушкин, Ю.Н. Новые дезоксигенирующие реагенты для диметилсульфоксидных комплексов платины / Ю.Н. Кукушкин, З.А. Хроменкова // Журн. общей химии. – 1996. – Т. 66, № 10. – С. 1752–1759.
7. Спевак, В.Н. Синтез и исследование комплексных соединений платины с органическими сульфоксидами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.Н. Спевак. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 25 с.
8. Кукушкин, Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии / Ю.Н. Кукушкин // Коорд. хим. – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 163–174.
9. Кукушкин, Ю.Н. Различное поведение диметилсульфоксидной группы в комплексах платины(II) и (IV) по отношению к PCl_3 / Ю.Н. Кукушкин, З.А. Хроменкова, В.А. Эсаулова // Журн. общей хим. – 1994. – Т. 64, № 9. – С. 1554–1558.
10. Кукушкин, В.Ю. Дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексах платины / В.Ю. Кукушкин, Е.Ю. Панькова // Журн. общей хим. – 1987. – Т. 57, № 10. – С. 2391–2392.
11. Синтез и строение комплексов платины с хлоридами органилтрифенилфосфонием и ДМСО / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 7. – С. 80–86.
12. Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{DMSO})]^-$ / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58, N 1. – P. 33–38. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
13. Synthesis and Structure of the Platinum Complexes $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$, and $[\text{Ph}_3(\text{n_Am})\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$ / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – V. 37, № 11. – P. 854–861. DOI: 10.1134/S1070328411100113.
14. X-ray Structure Determination of Cis-dibromo(dimethyl sulfoxide)(acetonitrile)platinum(II) / V.Yu. Kukushkin, V.K. Belsky, V.E. Konovalov, R.R. Shifrina, A.I. Moiseev, R.A. Vlasova // Inorg. Chim. Acta. – 1991. – V. 183. – P. 57–61.
15. Amico, D. Antiproliferative Activity of Platinum(II) Complexes Containing Triphenylphosphine: Correlation Between Structure and Biological Activity / D. Amico, L. Via, A. García-Argáez // J. Polyhedron. – 2015. – V. 85. – P. 685–689. DOI: 10.1016/j.poly.2014.10.001.
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Bruker. SHELXTL/PC An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data Versions 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. Dolomanov, O.V. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
19. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
20. Thomas, R. The Molecular and Crystal Structure of Dimethylsulfoxide, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$ / R. Thomas, C.B. Shoemaker, K. Eriks // Acta Cryst. – 1966. – V. 21, № 1. – P. 12–20. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
21. 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.
22. Calligaris, M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes / M. Calligaris // Croatica Chemica Acta. – 1999. – V. 72, № 3. – P. 147–169.
23. Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an update / M. Calligaris // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, № 4. – P. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

Ткачёва Алёна Романовна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: alyonatkachyova@gmail.com

Поступила в редакцию 20 ноября 2018 г.

REACTIONS OF TETRAORGANYLPHOSPHONIUM AND TETRAETHYLAMMONIUM CHLORIDE WITH HEXACHLOROPLATINIC ACID HEXAHYDRATE IN SOLUTIONS OF ACETONITRILE AND DIETHYLSULPHOXIDE

A.R. Tkacheva, alyonatkachyova@gmail.com
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of hexachloroplatinic acid with tetraorganylphosphonium, tetraethylammonium chlorides in solutions of acetonitrile in the presence of diethylsulphoxide (deso) synthesized the following complexes: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PtCl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ (**2**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]$ (**3**). The structures **1–3** were determined by XRDA and IR. The X-ray diffraction patterns of crystals **1–3** were obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Broker (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) the phosphorus and nitrogen atoms of complexes **1–3** have a distorted tetrahedral configuration in the cations. $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{Pt}](\mathbf{1})$, M 1168.64; the triclinic syngony, the symmetry group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.200(10)$, $b = 10.960(15)$, $c = 12.160(11) \text{ \AA}$; $\alpha = 73.65(4)$ degrees, $\beta = 80.64(3)$ degrees, $\gamma = 77.48(4)$ degrees; $V = 1266(2) \text{ \AA}^3$; the crystal size is $0.48 \times 0.39 \times 0.13 \text{ mm}$; intervals of reflection indexes $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 27973; independent disclosures 5205; $R_{\text{int}} 0.0338$; GOOF 1.028; $R_1 = 0.0470$; $wR_2 = 0.1252$; residual electron density $6.33/-1.14 \text{ e/\AA}^3$, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{PtCl}_5\text{PtSO}$ (**2**), M 769.85; the monoclinic syngony, the symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 12.176(6)$, $b = 14.522(9)$, $c = 16.426(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 95.365(16)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees; $V = 2892(3) \text{ \AA}^3$; the crystal size is $0.64 \times 0.39 \times 0.22 \text{ mm}$; intervals of reflection indexes $-22 \leq h \leq 22$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$; total reflections 147427; independent disclosures 19324; $R_{\text{int}} 0.0674$; GOOF 1.078; $R_1 = 0.0642$; $wR_2 = 0.1019$; residual electron density $4.49/-2.72 \text{ e/\AA}^3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{NCl}_5\text{PtSO}$ (**3**), M 608.77; the monoclinic syngony, the symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 10.535(6)$, $b = 15.206(7)$, $c = 13.149(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 94.12(2)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees; $V = 2101.0(19) \text{ \AA}^3$; the crystal size is $0.52 \times 0.27 \times 0.15 \text{ mm}$; intervals of reflection indexes $-19 \leq h \leq 19$, $-28 \leq k \leq 28$, $-24 \leq l \leq 22$; total reflections 48540; independent disclosures 14161; $R_{\text{int}} 0.0537$; GOOF 0.999; $R_1 = 0.0447$; $wR_2 = 0.0648$; residual electron density $1.60/-1.26 \text{ e/\AA}^3$. The CPC and CNC valence angles are $107.9(3)^\circ$ – $113.2(3)^\circ$ for **1**, $108.7(2)^\circ$ – $111.2(3)^\circ$ for **2**, $108.6(2)^\circ$ – $111.2(2)^\circ$ for **3**, distance P–C $1.785(6)$ – $1.805(6) \text{ \AA}$ in **1**; $1.789(4)$ – $1.801(5) \text{ \AA}$ in **2**, and distance N–C $1.515(4)$ – $1.524(4) \text{ \AA}$ in **3**. In octahedral anions $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ trans-angles ClPtCl equal 180.0° , distance $2.308(2)$ – $2.327(3) \text{ \AA}$ in a crystal solvate. In the $[\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]^-$ anions of complexes **2**, **3** the SPtCl trans-angles are $175.12(5)^\circ$ – $176.23(3)^\circ$, the ClPtCl trans-angles equal $177.12(3)^\circ$ – $178.45(3)^\circ$, the distances Pt–Cl and Pt–S are $2.3156(14)$ – $2.3379(14)$ and $2.3363(14)$ in **1**, $2.3219(12)$ – $2.3459(12)$ and $2.3424(12)$ in **2**. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data (No. 1865783 for **1**, 1854655 for **2**, 1854649 for **3**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: ethyltriphenylphosphonium chloride, tetraethylammonium chloride, tetraphenylphosphonium chloride, acetonitrile, diethylsulfoxide, hexachloroplatinic acid, diethylsulfoxido-pentachloroplatinate anion, X-ray diffraction analysis.

References

1. Salisheva O.V., Moldagylova N.E. Synthesis of Platinum (II) Complexes with Amino Acids. *J. Advances in Chem.*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 6–8.
2. Cotton F., Francis R. Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, pp. 2986–2091. DOI: 10.1021/ja01497a003.
3. Meek D., Straub D., Drago R. Transition Metal Ion Complexes of Dimethyl Sulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, vol. 82, pp. 6013–6016. DOI: 10.1021/ja01508a012.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Interaction of Diphenylacetylene with Platinum Diiodide in Dimethylsulfoxide in the Presence of Oxygen. *Butlerov com.* 2013, vol. 36, no. 11, pp. 98–99. DOI: jbc-01/13-36-11-98.
5. Kukushkin Yu.N., Vazmenskii Yu.E., Zorina L.I. About *Trans*-effect of Dimethylsulfoxide in Platinum(II) Complexes. *Russ. J. In. Chem.*, 1968, vol. 13, no. 11, pp. 3052–3058.

6. Kukushkin Yu.N., Hromenkova Z.A. New Deoxygenating Reagents for Dimethylsulfoxide Complexes of Platinum. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1996, vol. 66, no. 10, pp. 1752–1759.
7. Spevak V.N. *Sintez i issledovaniye kompleksnykh soyedineniy platiny s organicheskimi sul'foksidami*. Avtoref. cand. diss. [Synthesis and Study of Complex Compounds of Platinum with Organic Sulfoxides. Abstract of cand. diss.]. Moscow. MSU Publ., 1971, 25 p.
8. Kukushkin Yu.N. Contribution of Studies of Dimethylsulfoxide Complexes in the Theory of Coordination Chemistry. *Coord. Chem.*, 1997, vol. 23, no. 3, pp. 163–174.
9. Kukushkin Yu.N., Khromenkova Z.A., Esaulova V.A. The Different Behavior of the Dimethylsulfoxide Group in Platinum (II) and (IV) Complexes with Respect to PCl_3 . *Russ. J. Gen. Chem.*, 1994, vol. 64, no. 9, pp. 1554–1558. (in Russ.)
10. 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.)
11. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Tkacheva A.R. Synthesis and Structure of Platinum Complexes with Organotriphenylphosphonium Chloride and DMSO. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 7, pp. 80–86. (in Russ.)
12. 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. 33–38. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
13. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Somov N.V., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of the Platinum Complexes $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$, and $[\text{Ph}_3(n\text{-Am})\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DMSO})]^-$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 11, pp. 854–861. DOI: 10.1134/S1070328411100113.
14. Kukushkin V.Yu., Belsky V.K., Konovalov V.E., Shifrina R.R., Moiseev A.I., Vlasova R.A. X-ray Structure Determination of Cis-dibromo(dimethyl sulfoxide)(acetonitrile)platinum(II). *Inorg. Chim. Acta*. 1991, vol. 183, pp. 57–61.
15. Amico D., Via L., García-Argáez A., Labella L., Marchetti F., Samaritania S. Antiproliferative Activity of Platinum(II) Complexes Containing Triphenylphosphine: Correlation between structure and biological activity. *J. Polyhedron*. 2015, vol. 85, pp. 685–689. DOI: 10.1016/j.poly.2014.10.001.
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Bruker. SHELXTL/PC An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data Versions 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. Dolomanov, O.V. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea. *J. Appl. Cryst.* 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
19. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
20. Thomas R., Shoemaker C.B., Eriks K. The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$. *Acta Cryst.* 1966, vol. 21, no. 1, pp. 12–20. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
21. 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.
22. Calligaris M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes. *Croatica Chemica Acta*. 1999, vol. 72, no. 3, pp. 147–169.
23. Calligaris M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an update. *Coord. Chem. Rev.* 2004, vol. 248, no. 4, pp. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

Received 20 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ткачёва, А.Р. Реакции хлоридов тетраорганилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиновой кислоты в растворах ацетонитрила и диэтилсульфоксида / А.Р. Ткачёва // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 25–33. DOI: 10.14529/chem190103

FOR CITATION

Tkacheva A.R. Reactions of Tetraorganylphosphonium and Tetraethylammonium Chloride with Hexachloroplatinic Acid Hexahydrate in Solutions of Acetonitrile and Diethylsulphoxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 25–33. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190103