

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.922

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6](\text{PF}_6)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ А.В. Анюшин^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}, А.В. Вировец¹, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 31 мая 2012 г.

С доработки — 24 августа 2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определена кристаллическая структура соли $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6](\text{PF}_6)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), полученной при взаимодействии $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ с NH_4PF_6 . Кристаллографические характеристики: структура тригональная, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 12,0042(2)$, $c = 52,6879(11)$, $V = 6575,2(2)$, $Z = 6$, $\text{C}_{18}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{O}_{20}\text{P}_7\text{Pt}_3\text{S}_2$, $d_x = 2,385$ г/см³, $T = 150$ К, $R_1 = 0,044$ для 2123 $F_0 > 4\delta(F)$ до $2\theta_{\text{макс}} = 63^\circ$. Катионы содержат ядро $\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\}^{2+}$ с несвязывающими расстояниями Pt...Pt (3,1536(6) Å). Окружение атомов Pt плоско-квадратное, длины связей Pt—S и Pt—P составляют 2,3586(16) и 2,260(2) Å соответственно.

Ключевые слова: комплексы платины, сульфидные комплексы, водорастворимые фосфины, кристаллическая структура, водородные связи.

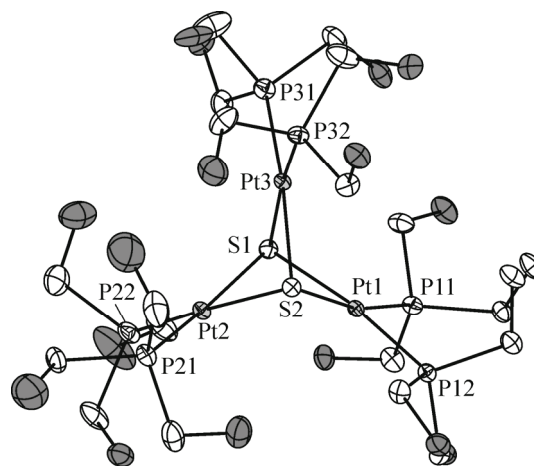
Фосфиновые комплексы платины с мостиковыми сульфидными лигандами катализируют восстановительное десульфуривание в мягких условиях и служат моделью катализаторов гидрообессеривания [1]. В связи с этим водорастворимые сульфидные комплексы платины представляют интерес с точки зрения возможности их применения для разработки экологически чистых каталитических процессов. Фосфиновые лиганды, содержащие гидроксильные группы, такие как трис(гидроксиэтил)фосфин ($\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, ТНР) и его аналоги образуют устойчивые водорастворимые комплексы с Pd, Pt, Rh, Re, Ru, Ir, Mo [2–7]. Ранее нами был получен и описан первый растворимый в воде сульфидный комплекс платины с ТНР — $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ [8]. Целью настоящей работы являлось получение и рентгеноструктурное исследование нового растворимого в воде комплекса состава $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6](\text{PF}_6)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть. Соль $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6](\text{PF}_6)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) получена смешением растворов 114 мг (0,078 ммоль) комплекса $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ [8] в 10 мл метанола и 0,152 мг (0,932 ммоль) NH_4PF_6 в 5 мл воды с последующим медленным упариванием на воздухе. Через 12 дней были отфильтрованы бесцветные игольчатые кристаллы состава $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6](\text{PF}_6)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, структура которых установлена методом РСА. Выход 0,082 г (67 %). Вычислено (%): С 13,74, Н 3,65, S 4,07. Найдено (%): С 13,70, Н 3,62, S 4,02.

Рентгеноструктурный анализ проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащённом двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены при $T = 150$ К методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [9]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по $|F^2|$ в анизотропной модели.

Рис. 1. Строение кластерного катиона в **1** (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности).

Показаны только основные компоненты разупорядоченных CH₂OH групп. Атомы водорода опущены для ясности



тропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [10]. Атомы водорода органической части помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены в приближении жесткого тела. Файл в формате CIF, содержащий полную структурную информацию, депонирован в Кембриджском банке структурных данных [11] под депозитарными номером CCDC 883606 и может быть получен у авторов по запросу.

Результаты и их обсуждение. В структуре **1** катионы $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]^{2+}$ имеют кристаллографическую точечную симметрию D_3 (позиция Вайкоффа $6b$ пространственной группы $R\bar{3}c$). Ось третьего порядка и три перпендикулярные оси второго порядка пересекаются в центре равностороннего треугольника Pt_3 , поэтому в структуре имеется только одно симметрично независимое расстояние $\text{Pt}—\text{S}$ и одно $\text{Pt}—\text{P}$. Катионы содержат ядро $\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\}^{2+}$ с несвязывающими расстояниями $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ (3,1536(6) Å), что близко к соответствующим расстояниям в $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ (3,15—3,20 Å) [8] и $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}]\text{PF}_6$ (3,10—3,30 Å) [12]. Каждый атом платины (рис. 1) находится в плоскоквадратном окружении и связан с двумя атомами серы и двумя атомами фосфора лиганда $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Углы $\text{P}—\text{Pt}—\text{P}$ составляют 96,88(14)°, а длины связей $\text{Pt}—\text{S}$ и $\text{Pt}—\text{P}$ равны 2,3586(16) и 2,260(2) Å соответственно. Подобная геометрия типична для всех известных комплексов $\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\}$ с фосфиновыми лигандами [8, 12—18] (см. таблицу). Можно отметить лишь некоторое укорочение среднего значения длины связи $\text{Pt}—\text{P}$ для катионных комплексов $\{\text{Pt}_3\text{S}_2\}$ с бидентатными фосфинами по сравнению с аналогичными значениями для комплексов с монодентатными фосфинами (на 0,01 Å и более), за исключением комплекса с $\text{Rh}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ [12], что, вероятно, объясняется стерическим фактором — образованием шестичленного цикла при координации $\text{Rh}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ к атому $\text{Pt}(\text{II})$.

Ионы PF_6^- симметрично разупорядочены по двум позициям. Две из трех кристаллографически независимых групп $—\text{CH}_2\text{OH}$ также разупорядочены по двум близким позициям, что не позволило локализовать терминальные атомы водорода $—\text{OH}$ -групп. В структуре имеется одна атомная позиция в пустотах между кластерными катионами и анионом PF_6^- (рис. 2), которую может занимать молекула воды или анион OH^- . По аналогии с ранее полученным соединением $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ [8], метокси-группы фосфинового лиганда, скорее всего, полностью

Длины связей (минимальная÷максимальная, средняя[σ], Å) в соединениях, содержащих фрагмент $\{\text{Pt}_3\text{S}_2\text{P}_6\}$

Соединение	Pt—S	Pt—P	Ссылка
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{THP})_6](\text{OH})(\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,359	2,260	1
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{THP})_6]\text{Cl}_2$	2,341÷2,373; 2,37[2]	2,261÷2,272; 2,267[5]	[8]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}]\text{PF}_6$	2,338÷2,384; 2,35[2]	2,229÷2,299; 2,27[4]	[12]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_6][\text{BEt}_4]_2$	2,357÷2,372; 2,366[7]	2,264÷2,277; 2,269[7]	[13]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_3]\text{Cl}_2$	2,357÷2,358; 2,357	2,301	[14]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{dppe})_3][(\text{Ph}_2\text{PSO})_2\text{H}][\text{OH}] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,353÷2,377; 2,37[1]	2,237÷2,259; 2,25[1]	[15]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{dppe})_3]\text{Cl}_2$	2,363÷2,364; 2,364	2,246÷2,250; 2,248[2]	[16]
$[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{dppm})_3][\text{ClO}_4]_2$	2,341÷2,373; 2,35[2]	2,238÷2,247; 2,243[4]	[17]

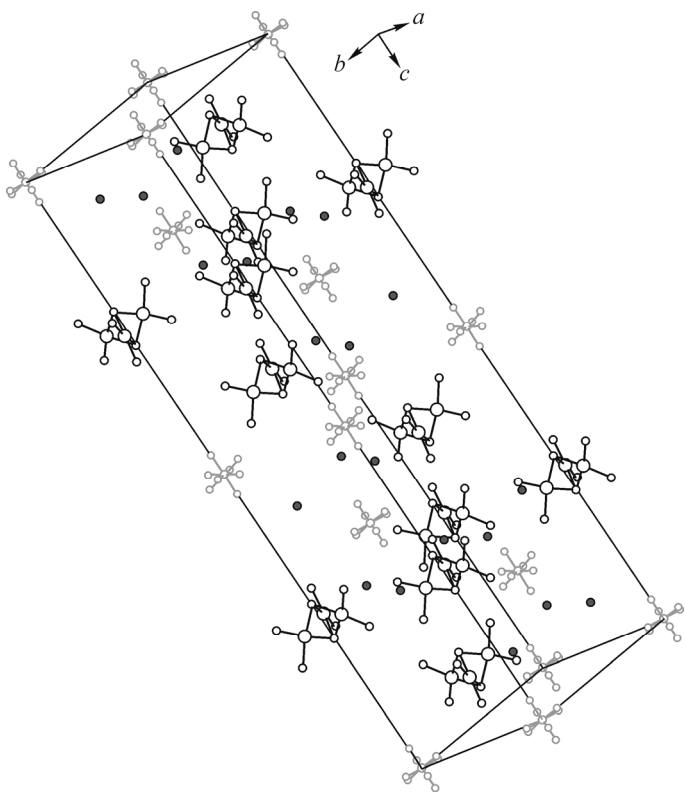


Рис. 2. Кристаллическая упаковка в **1**. Комплексные катионы показаны черным, анионы PF_6^- — светло-серым (для лигандов ТНР показаны только атомы фосфора), молекулы воды и гидроксил-ионы показаны темно-серым с черной окантовкой. Компоненты разупорядоченных CH_2OH -групп и атомы водорода опущены для ясности

протонированы. Следовательно, исходя из требований баланса заряда, позиция $\text{O}(1w)$ должна соответствовать суперпозиции $0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{OH}^-$.

Нам не удалось локализовать все атомы водорода. Однако анализ межмолекулярных контактов в **1** позволяет предположить, что здесь, как и в $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_6]\text{Cl}_2$ [8], имеется развитая система водородных связей, образованная группами CH_2OH лиганда, анионами OH^- и PF_6^- , а также молекулами воды. Так, расстояния $\text{O}\dots\text{F}$ для связей, образованных группами $-\text{CH}_2\text{OH}$, колеблются от 2,61 до 2,83 Å.

Также можно отметить образование водородных связей с участием гидроксильных групп лиганда, молекул воды и гидроксид-иона ($\text{O}\dots\text{O} \sim 2,46\text{—}2,65$ Å), а также между CH_2OH -группами ($\text{O}\dots\text{O} \sim 2,75$ Å).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chin C.H., Hor T.S.A. // J. Organomet. Chem. – 1996. – **509**. – P. 101 – 104.
2. Ellis J.W., Harrison K.N., Hoyer P.A.T., Orpen A.G., Pringle P.G., Smith M.B. // Inorg. Chem. – 1992. – **31**. – P. 3026 – 3033.
3. Chatt J., Leigh J.G., Slade R.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – P. 2021 – 2028.
4. Berning D.E., Katti K.V., Barbour L.G., Volkert W.A. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**. – P. 334 – 339.
5. Driessen-Hölscher B., Heinen J. // J. Organomet. Chem. – 1998. – **570**. – P. 141 – 146.
6. Fukoka A., Kosugi W., Morishita F., Hirano M., McCaffrey L., Henderson W., Komiya S. // Chem. Commun. – 1999. – P. 489 – 490.
7. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Guillamon E., Llusar R., Segarra M.D., Vicent C. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**. – P. 7668 – 7688.
8. Sokolov M.N., Anyushin A.V., Virovets A.V., Mirzaeva I.V., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. // Inorg. Chem. Comm. – 2011. – **14**. – P. 1659 – 1660.
9. Sheldrick G.M. SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction. – Bruker AXS, 1990—2007.
10. Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement. – Bruker AXS, 1990—2007.
11. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 380 – 388.
12. Li Z., Liu H., Mok K.F., Batsanov A.S., Howard J.A.K., Hor T.S.A. // J. Organomet. Chem. – 1999. – **575**. – P. 223 – 231.
13. Bushnell G.W., Dixon K.R., Ono R., Pidcock A. // Canad. J. Chem. – 1984. – **62**. – P. 696 – 702.
14. Mas-Balleste R., Aullon G., Champkin P.A., Clegg W., Megret C., Gonzalez-Duarte P., Lledos A. // Chem. Eur. J. – 2003. – **9**. – P. 5023 – 5035.
15. Pilkington M.J., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Woollins J.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992. – P. 2425 – 2426.
16. Capdevila M., Carrasco Y., Clegg W., Coxall R.A., Gonzalez-Duarte P., Lledos A., Ramirez J.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 3103 – 3113.
17. Tzeng B.-C., Chan S.-C., Chan M.C.W., Che C.-M., Cheung K.-K., Peng S.-M. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 6699 – 6704.
18. Abramov P.A., Sokolov M.N. // Coord. Chem. Rev. – 2012. – **256**. – P. 1972.