

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$ , $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$ , $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]_2^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]_2^-$

*В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина*

Взаимодействием дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с хлоридом палладия (II) (1:2 мольн.), гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде, а также золотохлористоводородной кислотой (1:2 мольн.) в ацетоне и диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$  (I),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$  (II),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]_2^-$  (III) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]_2^-$  (IV) соответственно. Атомы фосфора катионов комплексов I-IV, по данным РСА, имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС 106,24(9)–113,74(10)°, длины связей Р–С составляют 1,779(6)–1,828(6) Å. В плоскоквадратных анионах комплекса (I) (углы SPdCl 87,16(2), 92,554(19)°, ClPdCl 89,45(2), 90,95(2)°) координационная связь между атомом палладия и диметилсульфоксидным лигандом осуществляется через атом серы (Pd–S 2,2508(6) Å), длины связей Pd–Cl изменяются в интервалах 2,3019(5)–2,3218(6) Å. Атомы платины в анионах комплекса (I,I) гексакоординированы (углы ClPtCl 89,19(6)–91,45(6)°, длины связей Pt–Cl равны 2,3028(13)–2,3252(11) Å. Квадратная координация катиона золота в III мало искажена: углы ClAuCl равны 88,68(7)–90,80(7)°, длины связей Au–Cl составляют 2,2691(18)–2,2934(19) Å. В практически линейных анионах IV (углы ClAuCl 177,46(4) и 178,96(4)°) длины связей Au–Cl изменяются в интервале 2,2385(10)–2,2557(11) Å.

*Ключевые слова:* синтез, строение, комплексы, палладий, платина, золото.

### Введение

Синтез и строение комплексных соединений с палладий-, платина- и золотосодержащими анионами и моноядерными катионами типа  $[\text{R}_4\text{E}]^+$  (R = Alk, Ar; E = Sb, P) описаны в литературе [1–3], однако, подобные комплексы с биядерными катионами неизвестны. Настоящая работа посвящена получению и установлению особенностей строения комплексов палладия, платины и золота с биядерным двухзарядным катионом  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ :  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$  (I),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$  (II),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]_2^-$  (III) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]_2^-$  (IV).

### Экспериментальная часть

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$  (I).** Смесь 0,21 г (0,34 ммоль) дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена и 0,12 г (0,68 ммоль) хлорида палладия (II) растворяли при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида. Раствор концентрировали, образовавшиеся красно-желтые игольчатые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,29 г (76 %) комплекса I с т. разл. 218°C. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 423, 443, 488, 502, 525, 686, 732, 737, 910, 932, 997, 1021, 1113, 1231, 1288, 1307, 1435, 1437, 1582, 2902, 2932, 2944, 2983, 3018, 3059, 3081.

Найдено, %: С 44,27; Н 3,98.

Для  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$

вычислено, %: С 44,45; Н 4,06.

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$  (II).** Смесь 0,13 г (0,21 ммоль) дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена и 0,12 г (0,21 ммоль) гидрата гексахлороплатиноводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  растворяли при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида. Раствор кон-

## Органическая химия

центрировали, образовавшиеся неокрашенные призматические кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,23 г (87 %) комплекса II с т. разл. 184 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 450, 484, 509, 525, 689, 726, 740, 954, 996, 1034, 1112, 1142, 1224, 1311, 1438, 1486, 1585, 2907, 2932, 2991, 3057.

Найдено, %: С 43,34; Н 4,76.

Для  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{PtCl}_6$

вычислено, %: С 43,40 Н 4,56.

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^-_2$  (III).** Смесь 0,18 г (0,29 ммоль) дихлорида бис-1,2-трифенилфосфинэтилена и 0,26 г (0,58 ммоль) гидрата золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл ацетона выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. Образовавшиеся желтые игольчатые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,32 г (90 %) комплекса III с т. разл. 216 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 458, 486, 506, 524, 685, 726, 734, 742, 997, 1111, 1133, 1163, 1192, 1209, 1319, 1337, 1434, 1438, 1484, 1585, 2917, 2954, 3028, 3061, 3091.

Найдено, %: С 36,84; Н 2,89.

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$

вычислено, %: С 37,07; Н 2,76.

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]^-_2$  (IV).** 0,10 г (0,08 ммоль) комплекса III растворяли при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида. Раствор концентрировали, образовавшиеся неокрашенные кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,07 г (80 %) комплекса IV с т. разл. 210 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 458, 486, 506, 524, 684, 726, 734, 742, 997, 1111, 1133, 1163, 1192, 1210, 1321, 1338, 1384, 1434, 1438, 1484, 1585, 2917, 2954, 3028, 3062, 3091.

Найдено, %: С 41,87; Н 3,23.

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$

вычислено, %: С 41,91; Н 3,13.

**ИК-спектры комплексов I–IV** снимали на ИК-Фурье-спектрометре 1201 в таблетках КВг.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов I, III выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS Smart Apex (Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0,71073 Å, графитовый монохроматор), кристаллов II – на дифрактометре Oxford Gemini R Ultra (источник излучения Enhance Ultra, детектор Ruby) с использованием медного анода. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [4]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [5]. Кристалл IV снимали на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S (Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda=0,71073$  Å, режим работы трубки 50/40 кВ/мА, графитовый монохроматор). Поглощение учтено численно по форме кристалла [6]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX-97, WinGX) [7]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1  
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
1	2	3	4	5
T, К	100	123,0(2)	150	298(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	27,7973(5)	11,64770(10)	10,9601(7)	9,11044(19)
b, Å	8,9015(2)	21,7707(2)	12,2248(9)	21,6118(5)
c, Å	19,8630(4)	21,3965(2)	30,2467(17)	19,4284(4)
$\alpha$ , град	90	90	90	90
$\beta$ , град	117,7550(10)	100,9730(10)	90	98,2477(18)
$\gamma$ , град	90	90	90	90

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
$V, \text{Å}^3$	4349,38(15)	5326,50(8)	4052,6(5)	3785,76(13)
$Z$	4	4	4	8
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,732	1,587	2,016	1,909
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,402	10,053	7,867	8,135
$F(000)$	2280	2560	2344	2072
Размер кристалла, мм	0,15×0,22×0,25	0,16×0,15×0,14	0,20×0,40×0,40	0,12×0,18×0,16
Область сбора данных по $\theta$ , град	2,32–31,39	3,87–73,16	2,14–30,68	3,43–30,51
Интервалы индексов отражений	$-34 \leq h \leq 33,$ $-11 \leq k \leq 12,$ $-14 \leq l \leq 26$	$-14 \leq h \leq 13,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-24 \leq l \leq 26$	$-15 \leq h \leq 9,$ $-8 \leq k \leq 16,$ $-35 \leq l \leq 42$	$-13 \leq h \leq 8$ $-30 \leq k \leq 30$ $-26 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	12740	22688	16279	36854
Независимых отражений	5287	10414	9524	11506
$R_{int}$	0,0235	0,0367	0,0359	0,0617
Переменных уточнения	255	597	451	415
GOOF	1,039	1,002	0,885	0,678
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0265$ $wR_2 = 0,0641$	$R_1 = 0,0417$ $wR_2 = 0,1092$	$R_1 = 0,0367$ $wR_2 = 0,0734$	$R_1 = 0,0313$ $wR_1 = 0,0465$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0322$ $wR_2 = 0,0669$	$R_1 = 0,0553$ $wR_2 = 0,1145$	$R_1 = 0,0450$ $wR_2 = 0,0763$	$R_1 = 0,1204$ $wR_1 = 0,0531$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0,989 / 0,573	-0,881 / 1,740	-1,468 / 2,245	-0,906/0,466

Таблица 2

Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах I–IV

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega$ , град
1	2	3	4
I			
Pd(1)–S(1)	2,2508(6)	S(1)Pd(1)Cl(1)	87,16(2)
Pd(1)–Cl(1)	2,3144(5)	S(1)Pd(1)Cl(2)	175,37(2)
Pd(1)–Cl(2)	2,3218(6)	S(1)Pd(1)Cl(3)	92,554(19)
Pd(1)–Cl(3)	2,3019(5)	Cl(1)Pd(1)Cl(2)	89,45(2)
S(1)–O(1)	1,4752(16)	Cl(3)Pd(1)Cl(1)	177,86(2)
S(1)–C(1)	1,771(2)	Cl(3)Pd(1)Cl(2)	90,95(2)
S(1)–C(2)	1,778(2)	O(1)S(1)Pd(1)	113,55(7)
P(1)–C(3)	1,820(2)	O(1)S(1)C(1)	108,33(11)
P(1)–C(11)	1,798(2)	O(1)S(1)C(2)	107,11(11)
P(1)–C(21)	1,790(2)	C(1)S(1)Pd(1)	111,66(8)
P(1)–C(31)	1,795(2)	C(1)S(1)C(2)	100,19(11)
Преобразования симметрии #1) $-x+1, y, -z+3/2$			
II			
Pt(1)–Cl(6)	2,3028(13)	Cl(6)Pt(1)Cl(1)	178,32(7)
Pt(1)–Cl(1)	2,3060(16)	Cl(6)Pt(1)Cl(4)	89,19(6)
Pt(1)–Cl(4)	2,3096(14)	Cl(1)Pt(1)Cl(4)	89,49(8)
Pt(1)–Cl(2)	2,3179(13)	Cl(6)Pt(1)Cl(2)	91,45(6)
Pt(1)–Cl(3)	2,3220(12)	Cl(1)Pt(1)Cl(2)	89,87(8)
Pt(1)–Cl(5)	2,3252(11)	Cl(4)Pt(1)Cl(2)	179,16(6)
P(1)–C(31)	1,790(5)	Cl(6)Pt(1)Cl(3)	89,66(5)
P(1)–C(11)	1,793(5)	Cl(1)Pt(1)Cl(3)	89,30(6)
P(1)–C(21)	1,799(5)	Cl(4)Pt(1)Cl(3)	90,17(5)

1	2	3	4
P(1)–C(1)	1,810(4)	Cl(2)Pt(1)Cl(3)	90,38(5)
P(2)–C(51)	1,787(5)	Cl(6)Pt(1)Cl(5)	90,29(5)
P(2)–C(61)	1,797(5)	Cl(1)Pt(1)Cl(5)	90,75(6)
P(2)–C(41)	1,801(4)	Cl(4)Pt(1)Cl(5)	89,58(5)
P(2)–C(2)	1,803(4)	Cl(2)Pt(1)Cl(5)	89,87(5)
S(1)–O(1S)	1,495(4)	Cl(3)Pt(1)Cl(5)	179,74(5)
III			
Au(1)–Cl(1)	2,279(2)	Cl(1)Au(1)Cl(3)	178,88(9)
Au(1)–Cl(2)	2,2691(18)	Cl(1)Au(1)Cl(4)	90,39(8)
Au(1)–Cl(3)	2,2856(19)	Cl(2)Au(1)Cl(1)	90,56(8)
Au(1)–Cl(4)	2,2901(17)	Cl(2)Au(1)Cl(3)	89,15(8)
Au(2)–Cl(5)	2,2934(19)	Cl(2)Au(1)Cl(4)	179,01(8)
Au(2)–Cl(6)	2,2817(17)	Cl(3)Au(1)Cl(4)	89,90(7)
Au(2)–Cl(7)	2,278(2)	Cl(6)Au(2)Cl(5)	90,38(7)
Au(2)–Cl(8)	2,2764(16)	Cl(7)Au(2)Cl(5)	177,93(7)
P(1)–C(1)	1,828(6)	Cl(7)Au(2)Cl(6)	90,26(7)
P(1)–C(11)	1,784(6)	Cl(8)Au(2)Cl(5)	90,80(7)
P(1)–C(21)	1,812(7)	Cl(8)Au(2)Cl(6)	176,42(7)
P(1)–C(31)	1,792(6)	Cl(8)Au(2)Cl(7)	88,68(7)
P(2)–C(2)	1,808(6)	C(11)P(1)C(1)	110,3(3)
P(2)–C(41)	1,795(6)	C(11)P(1)C(21)	110,5(3)
P(2)–C(51)	1,787(7)	C(21)P(1)C(1)	107,1(3)
P(2)–C(61)	1,798(7)	C(31)P(1)C(1)	109,2(3)
IV			
Au(1)–Cl(2)	2,2502(11)	Cl(2)Au(1)Cl(1)	177,46(4)
Au(1)–Cl(1)	2,2557(11)	Cl(3)Au(2)Cl(4)	178,96(4)
Au(2)–Cl(3)	2,2385(10)	C(36)P(1)C(28)	108,69(12)
Au(2)–Cl(4)	2,2501(9)	C(36)P(1)C(25)	112,74(14)
P(1)–C(36)	1,781(3)	C(28)P(1)C(25)	109,38(13)
P(1)–C(28)	1,792(3)	C(36)P(1)C(27)	106,24(13)
P(1)–C(25)	1,795(3)	C(28)P(1)C(27)	110,71(13)
P(1)–C(27)	1,810(3)	C(25)P(1)C(27)	109,07(12)
P(2)–C(21)	1,779(3)	C(21)P(2)C(26)	109,83(12)
P(2)–C(26)	1,783(3)	C(21)P(2)C(24)	109,50(12)
P(2)–C(24)	1,794(3)	C(26)P(2)C(24)	108,66(12)
P(2)–C(20)	1,815(3)	C(21)P(2)C(20)	109,33(12)
		C(26)P(2)C(20)	109,19(12)

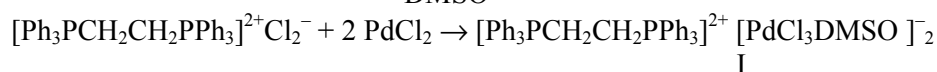
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 828022, 828023, 824491, 823545; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Результаты и их обсуждение

С целью получения новых комплексов палладия, платины и золота, содержащих биядерный фосфониевый катион, нами были исследованы реакции дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с хлоридом палладия (II), гексахлороплатиноводородной и золотохлористоводородной кислотами.

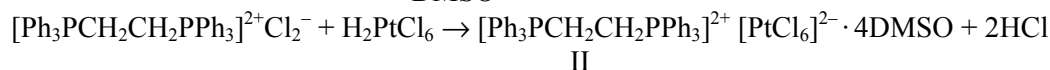
Мы установили, что взаимодействие дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с хлоридом палладия (II) (1:2 мольн.) в диметилсульфоксиде протекает с формированием аниона, в котором одним из лигандов выступает молекула DMSO, и приводит к образованию красно-желтых игольчатых кристаллов трихлоро(диметилсульфоксидо)палладата *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$  (I):

DMSO



К синтезу комплекса II, представленного неокрашенными призматическими кристаллами, приводила реакция дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.):

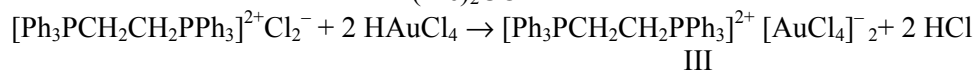
DMSO



Следует отметить, что часто, реакции комплексообразования, проводимые в диметилсульфоксиде, сопровождаются обменом лигандов с вхождением в координационную сферу катиона платины молекулы DMSO [8], однако в приведенной выше реакции этого не происходит.

Продуктом взаимодействия дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне (1:2 мольн.) являлись игольчатые кристаллы желтого цвета комплекса III:

(Me)<sub>2</sub>CO



Перекристаллизация комплекса III из диметилсульфоксида протекала с понижением степени окисления золота и приводила к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]_2^-$  (IV). Следует отметить, что редокс-реакции между ионами переходных металлов в высоких степенях окисления и серасодержащими органическими реагентами известны. Так, процесс восстановления соединений Au(III) тиоэфирами используется в препаративной координационной химии для получения комплексов Au(I).

По данным РСА, атомы фосфора катионов *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена комплексов I–IV имеют слабо искаженное тетраэдрическое окружение (рис. 1–4).

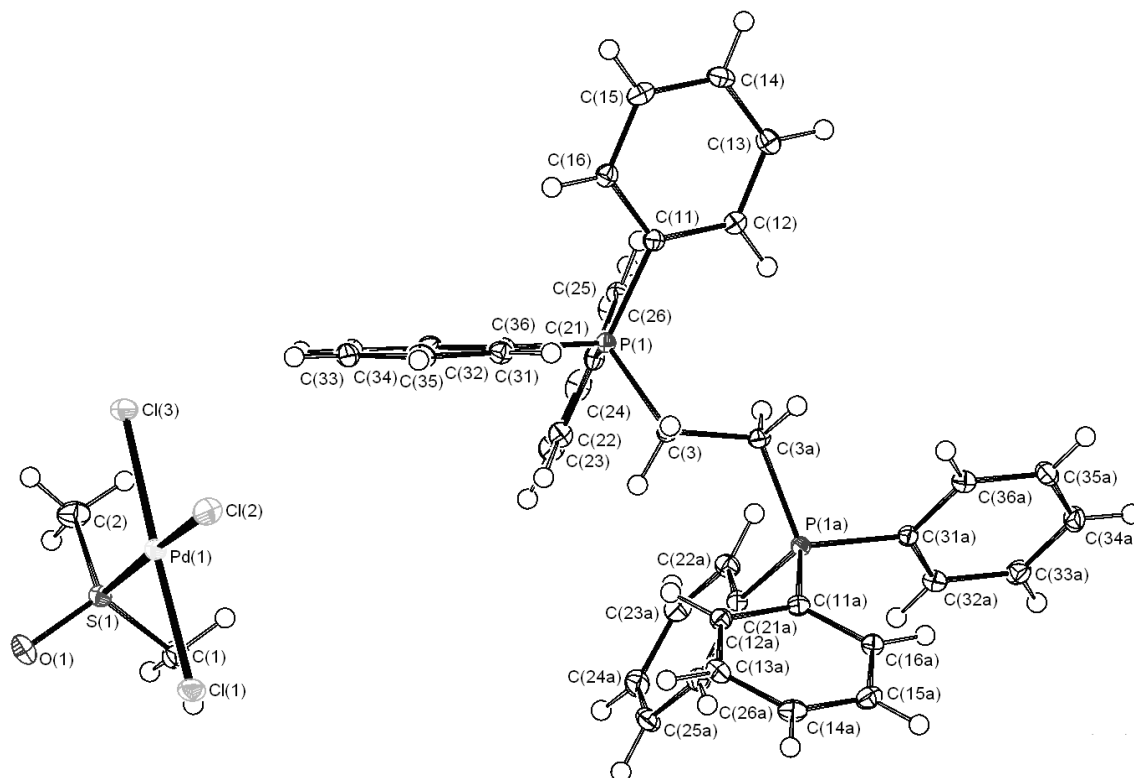


Рис. 1. Строение комплекса I

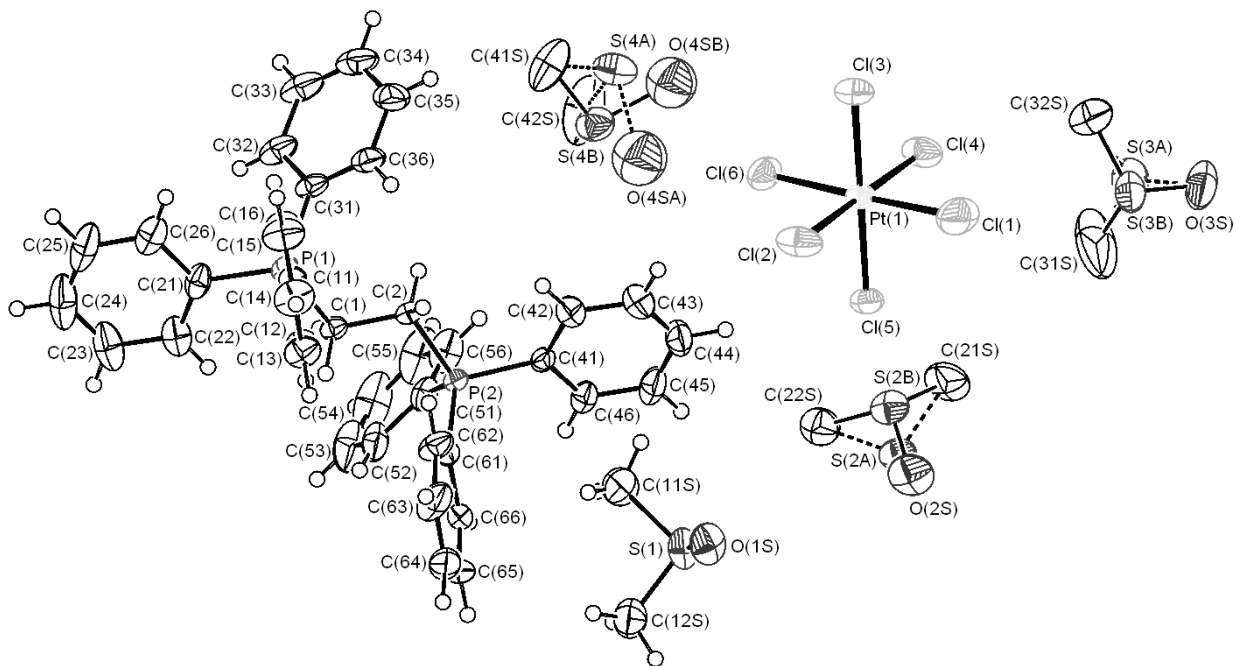


Рис. 2. Структура комплекса II

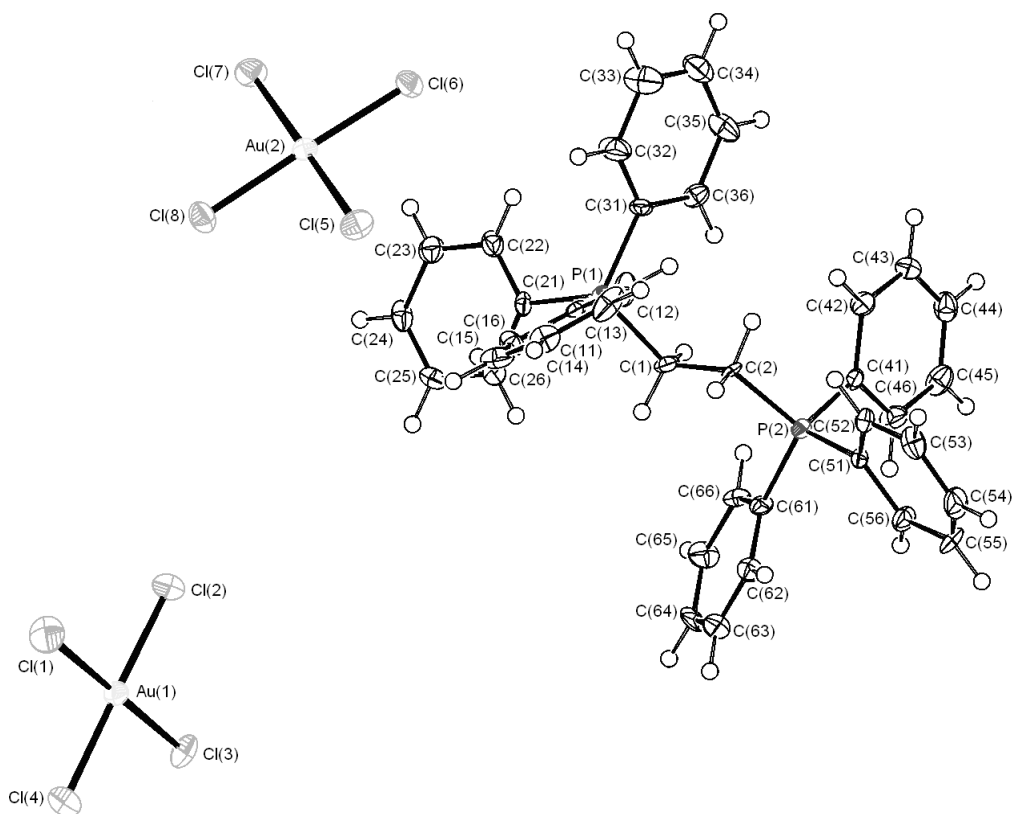


Рис. 3. Структура комплекса III

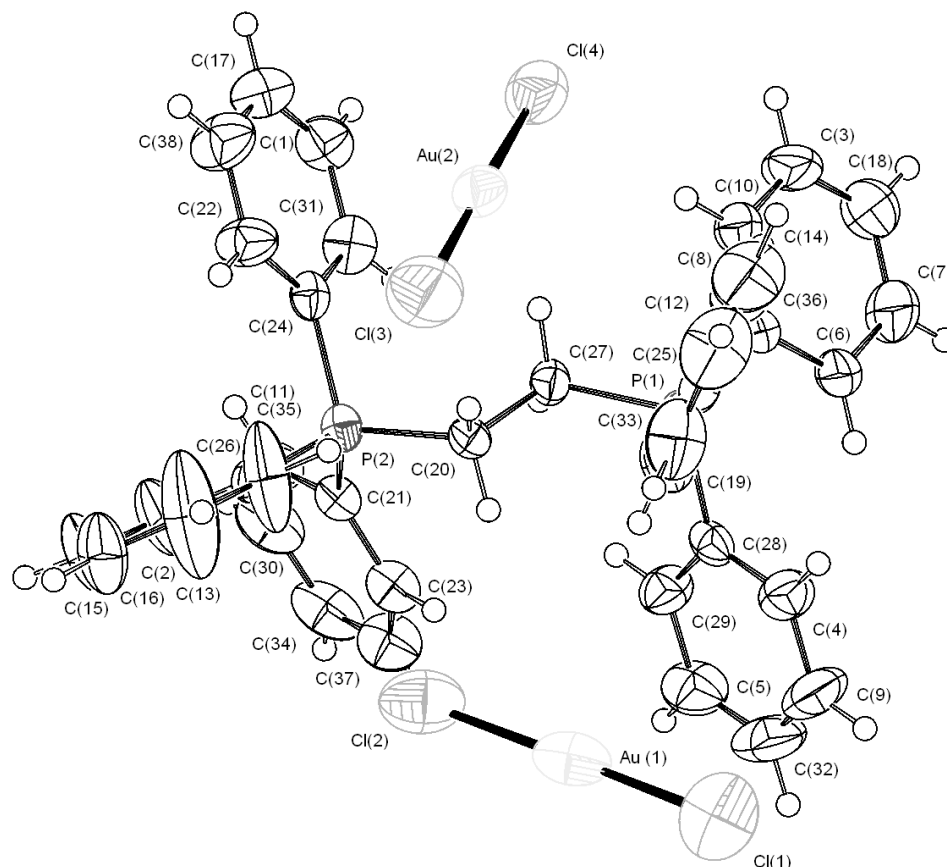


Рис. 4. Строение комплекса IV

Валентные углы CPC (106,30(9)–113,74(10)° в I, 107,1(2)–112,1(2)° в II, 107,1(3)–110,5(3)° в III и 106,24(13)–112,74(14)° в IV) мало отличаются от теоретического значения 109,5°. Средние расстояния P–C<sub>Ph</sub> меньше, чем P–C<sub>Alk</sub> (1,790(2)–1,798(2) и 1,820(2) Å соответственно в I, 1,787(5)–1,801(4) и 1,803(4), 1,810(4) Å в II, 1,784(6)–1,812(7) и 1,808(6), 1,828(6) Å в III, 1,781(3)–1,795(3) и 1,810(3), 1,815(3) Å в IV при сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода 1,88 Å [9]). Значения длин связей C–C между метиленовыми группами изменяется в интервале 1,520(3)–1,540(6) Å. Относительно связи C–C заместители расположены в заторможенной конформации.

Координационный полиэдр атома палладия в моноядерных анионах комплекса I представляет собой слегка искаженный плоский квадрат: *цис*-углы ClPdCl составляют 89,45(2), 90,95(2)°, SPdCl – 87,16(2), 92,55(2)°; соответствующие *транс*-углы равны 177,86(2) и 175,37(2)°. Длины связей Pd–Cl(1,3) (2,3144(5) и 2,3019(5) Å) короче, чем Pd–Cl(2) (2,3218(6) Å). Таким образом, связь Pd–Cl(2) в среднем на 0,0136 Å длиннее связи палладия с атомами Cl(1) и Cl(3), что превышает вероятную погрешность в определении длин связей (0,0005–0,0006 Å). Координационная связь между ионом палладия и потенциально амбидентатным диметилсульфоксидным лигандом осуществляется через атом серы. Длина связи Pd–S равна 2,2508(6) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов палладия и серы (2,34 Å) [9]. Атом серы имеет координацию, близкую к тетраэдрической, с углами между связями в интервале значений 100,19(11)–113,55(7)°. Торсионные углы Cl(1)PdSO (67,96°) и Cl(3)PdSO (–114,16°) свидетельствуют о развороте плоскости квадрата [S(1)Cl(1)Cl(2)Cl(3)] относительно связи S–O таким образом, чтобы заместители при связи Pd–S приняли наиболее выгодную «шахматную» конформацию. Геометрия диметилсульфоксидного лиганда практически не изменяется при координации. Углы OSC(1, 2) равны 108,33(11), 107,11(11)°, в то время как в свободной молекуле диметилсульфоксида аналогичные углы составляют ~107°. Угол C(1)SC(2) (100,19(11)°) также близок к значению этого угла (97,4°) в несвязанной молекуле. Наиболее существенное различие в параметрах координированной и свободной молекул диметилсульфоксида обнаруживается при сравнении длин связей S–O (1,4752(16) и 1,531 Å соответственно).

В кристалле комплекса I наблюдаются межмолекулярные водородные связи катиона с двумя анионами. Диметилсульфоксидный лиганд каждого аниона связан прочной водородной связью с метиленовой группой (расстояние  $O\cdots H-C(3)$  2,17 Å) и менее прочными связями с двумя фенильными лигандами катиона ( $O\cdots H-C(22)$  2,41 Å,  $O\cdots H-C(12)$  2,67 Å) (рис. 5), благодаря чему наблюдается плотная упаковка катионов и анионов в кристалле I (рис. 6).

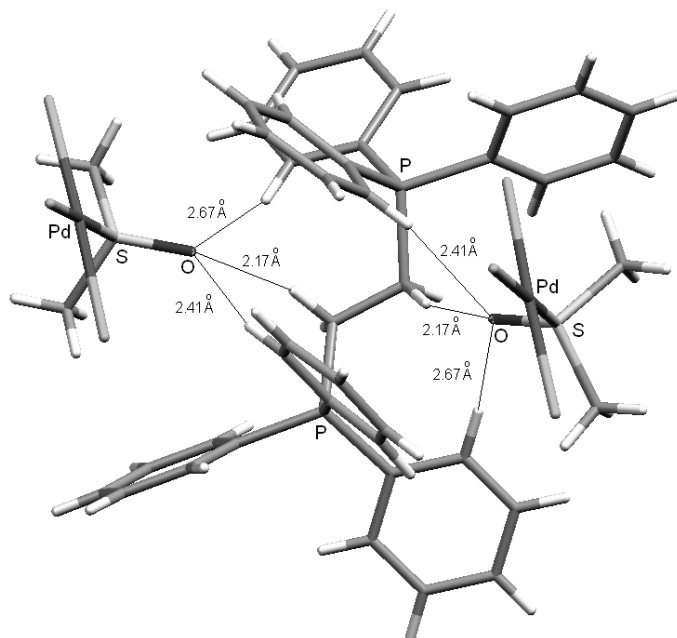


Рис. 5. Межмолекулярные водородные связи  $O\cdots H$  в кристалле комплекса I

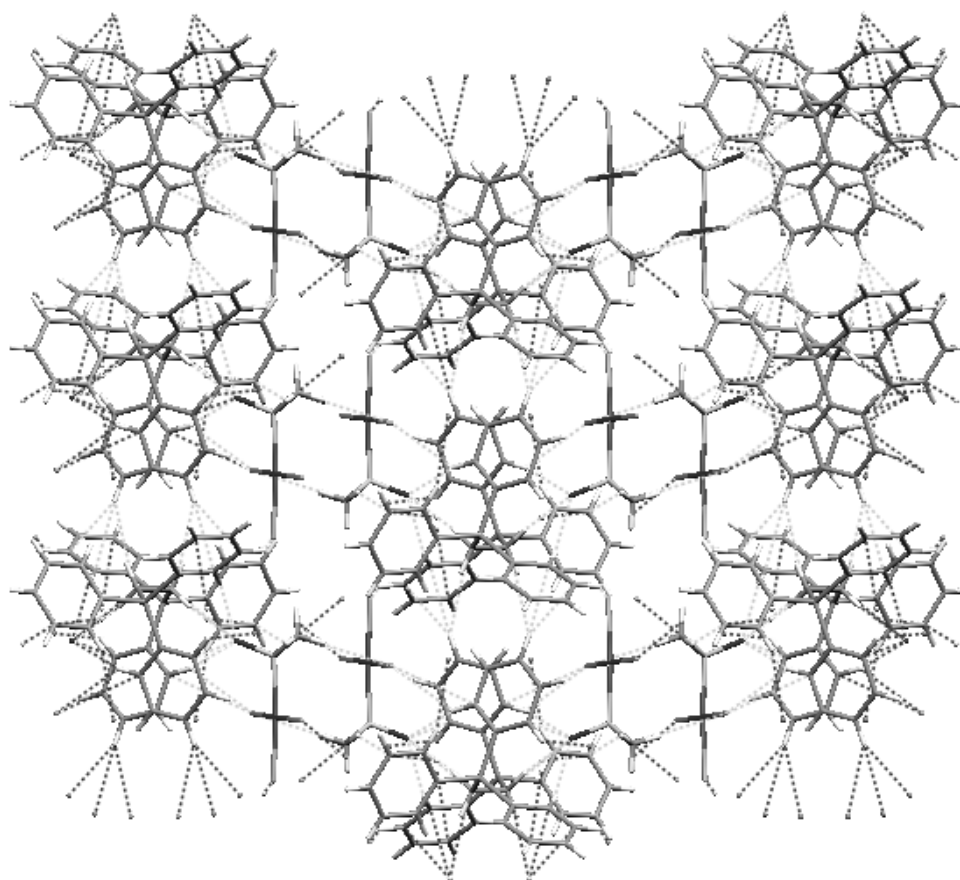


Рис. 6. Упаковка ионов в кристалле комплекса I



Кроме того, в кристалле имеют место короткие контакты типа  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$  как между анионами ( $\text{Cl}(1)\cdots\text{H}-\text{C}(1)$  2,66 Å), так и между анионом и катионом ( $\text{Cl}(1)\cdots\text{H}-\text{C}(22)$  2,91 Å,  $\text{Cl}(2)\cdots\text{H}-\text{C}(31)$  2,94 Å).

В анионе комплекса I *транс*-влияние диметилсульфоксидного лиганда не столь существенно (удлинение *транс*-связи  $\text{Pd}-\text{Cl}(2)$  составляет 0,0136 Å). Кроме того, длина связи  $\text{Pd}-\text{Cl}(2)$  может изменяться не только под влиянием *транс*-расположенного лиганда, но и под воздействием межмолекулярных контактов  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Наличие водородных связей с участием молекулы диметилсульфоксида обуславливает перераспределение электронной плотности в комплексном анионе, что может также отразиться и на удлинении *транс*-связи  $\text{Pd}-\text{Cl}(2)$ .

Атом платины в анионе комплекса II имеет мало искаженную октаэдрическую координацию, *цис*-углы  $\text{ClPtCl}$  изменяются в интервале 89,19(6)–91,45(6)°, расстояния  $\text{Pt}-\text{Cl}$  варьируют в пределах 2,3028(13)–2,3252(11) Å (см. рис. 2).

Из четырех сольватных молекул диметилсульфоксида в комплексе II одна разупорядочена по атомам кислорода и серы с относительным весом 0,62/0,38, две других – по атомам серы (относительный вес 0,64/0,36 и 0,63/0,37 соответственно). Геометрические параметры неразупорядоченной сольватной молекулы диметилсульфоксида (углы  $\text{O}(1\text{S})\text{S}(1)\text{C}(11\text{S})$ ,  $\text{O}(1\text{S})\text{S}(1)\text{C}(12\text{S})$  105,3(4), 107,8(3)°,  $\text{C}(11\text{S})\text{S}(1)\text{C}(12\text{S})$  96,9(3)°, расстояния  $\text{S}(1)-\text{C}(11\text{S})$ ,  $\text{S}(1)-\text{C}(12\text{S})$  1,772(7), 1,763(7) Å,  $\text{O}(1\text{S})-\text{S}(1)$  1,495(4) Å) близки к характеристикам свободной молекулы, приведенным в работе [13].

Структурная организация кристалла комплекса II обусловлена водородными связями типа  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$  и  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Каждый катион имеет короткие контакты с пятью анионами (расстояния  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{ph}}$  варьируют от 2,62 до 2,94 Å) и четырьмя молекулами диметилсульфоксида (расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{Me}}$  2,14–2,29 Å,  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{ph}}$  2,56–2,71 Å).

Квадратная координация атомов золота двух кристаллографически независимых анионов комплекса III мало искажена: *цис*-углы  $\text{ClAu}(1)\text{Cl}$  и  $\text{ClAu}(2)\text{Cl}$  изменяются в интервалах 89,15(8)–90,56(8)° и 88,68(7)–90,80(7)°, соответствующие *транс*-углы близки к 180°: 178,88(9), 179,01(8)° при атоме Au(1) и 176,42(7), 177,93(7)° при атоме Au(2). Длины связей  $\text{Au}(1)-\text{Cl}$  и  $\text{Au}(2)-\text{Cl}$  составляют 2,269(2)–2,290(2) и 2,278(18)–2,293(2) Å.

Угол между средними плоскостями анионов  $[\text{Au}(1)\text{Cl}(1)\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)\text{Cl}(4)]$  и  $[\text{Au}(2)\text{Cl}(5)\text{Cl}(6)\text{Cl}(7)\text{Cl}(8)]$  составляет примерно 80°. Расстояние  $\text{Cl}(2)\cdots\text{Cl}(7)$  равно 3,462 Å (ван-дер-ваальсов радиус хлора 1,8 Å [9]). Каждый катион имеет множественные короткие контакты  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$  с семью анионами (расстояния  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  2,62–2,94 Å).

Два кристаллографически независимых аниона комплекса IV имеют практически линейное строение (углы  $\text{Cl}(1)\text{Au}(1)\text{Cl}(2)$  177,46(4) и  $\text{Cl}(3)\text{Au}(2)\text{Cl}(4)$  178,96(4)°). Длины связей  $\text{Au}(1)-\text{Cl}(1, 2)$  равны 2,250(1), 2,256(1) Å,  $\text{Au}(2)-\text{Cl}(3, 4)$  – 2,238(1), 2,2501(9) Å, что короче расстояний  $\text{Au}-\text{Cl}$  в анионе комплекса III.

Как и в кристалле III, в IV обнаружено множество коротких контактов  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$  (2,74–2,94 Å).

## Выводы

Взаимодействием дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с хлоридом палладия (II) (1:2 мольн.), гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде, а также золотохлористоводородной кислотой (1:2 мольн.) в ацетоне и диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]_2^-$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]_2^-$ , строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.

## Литература

1. Синтез и кристаллическая структура гексахлорплатината, тетрахлораурата и гексахлорстанната тетрафенилсурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.А. Фастовец и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.

2. Синтез и строение комплексов золота и меди  $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+ [\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+ [\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, А.П. Пакушина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.

3. Реакции хлоридов трифенилбензил-фосфония и тетрафенилстибония с тетрахлороплатина-

том калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакулина, О.А. Фастовец // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 1434–1438.

4. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990–2004.

5. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

6. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66 (release 28-04-2010 CrysAlis171. NET) (compiled Apr 28 2010, 14:27:37) Numerical absorption correction based on gaussian integration over a multifaceted crystal model.

7. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

8. Cambridge Crystallographic Data Center. 2011.

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

*Поступила в редакцию 19 октября 2011 г.*

### SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PALLADIUM, PLATINUM AND GOLD COMPLEXES: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]^{-}_2$ , $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$ , $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^{-}_2$ AND $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]^{-}_2$

The reaction of dichloride bis-1,2-triphenylphosphinetylene with palladium(II) chloride (1:2 mol.), hydrohexachloroplatinum acid (1:1 mol.) in dimethylsulfoxide, and hydrochloroauric acid (1:2 mol.) in acetone and dimethylsulfoxide has synthesized the complexes  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]^{-}_2$  (I),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{DMSO}$  (II),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^{-}_2$  (III) and  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]^{-}_2$  (IV), respectively. Phosphorus atoms of the cations of complexes I–IV, according to the X-ray diffraction analysis, have a slightly distorted tetrahedral coordination (CPC angles are 106.24(9)–113.74(10)°, the P–C bond lengths are 1.779(6)–1.828(6) Å. In the planar complex anions of the complex (I) (SPdCl angles are 87.16(2), 92.554(19)°, ClPdCl angles are 89.45(2), 90.95(2)°) the coordination bond between palladium and dimethylsulfoxide ligand results through the sulfur atom (Pd–S 2.2508(6) Å), Pd–Cl bond lengths are in the range 2.3019(5)–2.3218(6) Å. Platinum atoms in the anions of the complex (II) have an octahedral coordination (ClPtCl angles are 89.19(6)–91.45(6)°, Pt–Cl bond lengths are 2.3028(13)–2.3252(11) Å. The square coordination of the gold cation in III is but little distorted: ClAuCl angles are equal to 88.68(7)–90.80(7)°, Au–Cl bond lengths are 2.2691(18)–2.2934(19) Å. In the virtually linear anion IV (ClAuCl angles are 177.46(4) and 178.96(4)°) Au–Cl bond lengths vary in the range 2.2385(10)–2.2557(11) Å.

*Keywords: synthesis, structure, complexes, palladium, platinum, gold.*

**Sharutin Vladimir Viktorovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

**Senchurin Vladislav Stanislavovich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Chemistry Subdepartment, Blagoveschensk pedagogical State University. 104, Lenina st., Blagoveschensk, 675000.

**Сенчурин Владислав Станиславович** – кандидат химических наук, доцент, кафедра химии, ГОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет». 675000, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104.

**Sharutina Olga Konstantinovna** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.