

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА О,О'-ДИ-#30-БУТИЛДИТИОФОСФАТА ПЛАТИНЫ(II)

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума Дальневосточного отделения РАН (по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых, 2006-2008 гг.), проект № 06-1П-В-04-099.

The new crystalline O,O'-di-iso-butyldithiophosphate Platinum(II) complex have been prepared and established by means of single-crystal X-ray diffraction, Solid-State Natural Abundance ¹³C, ³¹P and mPt MAS NMR Spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC).

Большинство известных к настоящему времени O,O'-диалкилдитиофосфатов платины(II) представляют собой жидкие или маслообразные вещества [1]. Получение и исследование новых кристаллических комплексов представляют интерес для установления геометрии хромофоров [PtS] и характера анизотропии хим.сдвига ⁹⁵Pt. Ранее [2] на примере монокристаллического куперита (природный PtS) была показана возможность использования статической и MAS ЯМР ¹⁹⁵Pt спектроскопии для исследования природных минералов платины.

Цель настоящей работы - изучение строения, спектральных и термических свойств нового представителя кристаллических DtpH платины(II), [Pt{S₂P(O)(i-C₄H₉)₂}] (комплекс I) методом РСА, мультядерной (¹³C, ³¹P, ⁹⁵Pt) MAS ЯМР спектроскопии и термографии.

Синтез. Мс-(O,O'-ди-шо-бутилдитиофосфато-8,8') платину^{II}; [1/X{B²"(O-(i-C₄H₉)₂)₂?}] получили взаимодействием водных растворов K₂[PtCl₄] (фирмы Merck, США) и K₂{S₂P(O)(i-C₄H₉)₂} (CHEM1NOVAAGRO A/S, Дания). Реакционную смесь нагрели до 60° С и оставили на ночь. Полученный желтый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента монокристаллы I получили из хлороформа.

Спектры MAS ЯМР (¹³C / ³¹P / ¹⁹⁵Pt) регистрировали на спектрометре CMX-360 (Varian/Chemagnetics InfinityPlus, США) с рабочими частотами 90.52 / 145.72 / 76.99-77.22 МГц, сверхпроводящим магнитом - B₀ = 8.46 Тл и Фурье-преобразованием.

Использовали кросс-поляризацию с протонов, а для подавления взаимодействий ¹³C-¹H, ³¹P-¹H и ¹⁹⁵Pt-¹H эффект декаплинга. Образец комплекса (-350 мг) помещали в 7.5 ротор из ZrO₂. При измерениях ЯМР ¹³C/³¹P использовали вращение под магическим углом на частотах 3600/2300-3800(1) Гц; число накоплений 100/32; длительность протонных л/2 импульсов 6.0/7.0 мкс; контактное время ¹H-¹³C/¹H-³¹P 2.0/3.0 мс; интервал между импульсами 3.0/3.0 с. Изотропные хим.сдвиги, 8 ядер ¹³C (в миллионных долях, м.д.) даны относительно Si(CH₃)₄; ³¹P- относительно 85% H₃PO₄-0 м.д.; ¹⁹⁵Pt- относительно 0.1 М водного раствора H₂[PtCl₆] (фирмы Merck) - 0 м.д., что соответствовало резонансной частоте ядер ¹⁹⁵Pt 77.3751 МГц).

РСА кристалла выполнен на дифрактометре SMART 1000 CCD фирмы Broker (Германия) при 298(2) К: MoKa- излучение, графитовый монохроматор. Сбор данных проведен группами из 906 кадров при значениях угла $\omega = 0,90$ и 180° , θ -сканирование с шагом 0.2° и экспозицией 40 с. на один кадр. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по индексам граней монокристалла, $\mu(\text{MoKa}) = 5.515 \text{ мм}^{-1}$. Область сбора данных по $2\theta \geq 2.80-26.02^\circ$. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника».

Кристаллы [PtS PtO H] ($M = 677.72$) триклинные, при $298(2)$ K $a = 9.075(2)$, $b = 9.385(2)$, $c = 9.954(2)$ Å, $\alpha = 69.911(3)$, $\beta = 65.968(4)$, $\gamma = 65.877(3)^\circ$, $V = 690.5(2)$ Å³, $Z = 1$, $d \sim 1.630$ г/см³, пр.гр. P1.

расч. $\rho_{\text{теор}}$

Термические свойства комплекса I изучали методом совмещенного термического анализа, включающего од-новременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA-449-C фирмы NETZSCH (Германия) в кварцевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров в 1 атм. в процессе термического разложения образца. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин. до 1000 °С в атмосфере аргона. Масса навески-4.427 мг.

Спектр MAS ЯМР ¹³C (рис. 1а) включает резонансные сигналы -CH₂-, -CH= и -CH₃ групп алкштных заместителей в составе DtpH лигандов. П#ры резонансных сигналов ¹³C от каждой из групп указывают на их структурную неэкви-валентность в соседних цепях -/С4Н9. Присутствие един-ственного сигнала в центре тяжести MAS ЯМР ³¹P спектра (рис. 1 б) свидетельствует о структурной равноценнос-ти DtpH групп. Обсуждаемый сигнал имеет триплетную структуру (~1 :4:1). Поскольку в состав природной плати-ны входит нуклид ⁹⁵Pt (33.83 ат.%, $p. = 0.60950$ Я.М.) с ядер-ным спином ($I = 1/2$), присутствие двух симметрично рас-положенных сателлитных сигналов является результатом спин-спинового взаимодействия ядер ³¹P и ¹⁹⁵Pt, которое характеризуется константой ССВ $\chi(31P-195Pt)$ (табл. 1).

Форма MAS ЯМР ³¹P спектров свидетельствует о бли-зости тензора хим. сдвига ³¹P к случаю ромбической сим-метрии. Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ³¹P выполнено построение диаграмм χ -стати-стики как функции анизотропии хим.сдвига ³¹P, $\chi_{\text{стат}} = (\chi^2 - 5, J$ и параметра асимметрии, $\eta = (\chi_{\text{xx}} - \chi_{\text{yy}}) / (\chi_{\text{xx}} - \chi_{\text{zz}})$. (Зна-чение $\eta = 0$ отражает аксиально-симметричный тензор хим.сдвига, тогда как возрастание $|\eta|$ в диапазоне 0-1 указы-вает на рост вклада ромбической составляющей). Полу-ченное для $\eta = 0.73$ свидетельствует о преиму-щественно ромбическом характере тензора хим. сдвига ³¹P.

Форма полного MAS ЯМР ¹⁹⁵Pt спектра I (рис. 1в) со-ответствует аксиально-симметричному тензору хим.сдви-га ¹⁹⁵Pt (для случая $\eta > 0$, что отвечает положительно-му знаку χ). Характер обсуждаемого спектра согласо-вается с представлением о вхождении платины в состав квад-ратных хромофоров [PtS₂], как и в случае куперита (при-родный PtS). Триплетная структура (1:2:1) резо-нансного сигнала в центре тяжести MAS спектра I (с изо-тропным хим.сдвигом ⁹⁵Pt) объясняется проявлением ССВ ⁹⁵Pt с ядрами ³¹P двух структурно-эквивалентных DtpH лигандов; значения констант ССВ $\chi(195Pt-31P)$ приведены в табл.1.

(а)

J

80

40

20

-4000 -4050

-3500

S. м.д.

Рис. 1. Спектры MAS ЯМР ¹³C (а), ³¹P (б) и ¹⁹⁵Pt (в) комплекса состава [Pt{S₂P(O-/-C₄H₉)₂}₂] (I). Число накоп-лений / частота вращения образцов (в Гц): 100/3600 (а), 32/2300 (б), 8556/5000 (в).

Для проверки структурных выводов, сделанных по данным MAS ЯМР, структура 1 установлена прямым методом.

По данным РСА, элементарная ячейка 1 включает одну centrosymmetrichную молекулу [Pt{S2P(0-/-C4H9)2}2] (рис. 2): атом платины расположен в центре симметрии, а значения длин связей и углов в одной половине молекулы совпадают с соответствующими характеристиками в другой (табл. 2).

Платина S,S' анизобидентатно координирует два DtpH лиганда (связи Pt-S неэквивалентны: 2.315 и 2.329 Å) с образованием плоско-квадратного хромофора [PtS4] (КЧ=4, состояние sfc/г'-гибридизации). Эта неэквивалентность создает небольшое ромбическое искажение хромофора, которое иллюстрируется значениями углов S...S...S 90.34 и 89.66°.

Другой тип искажения обусловлен тем, что внутри-лигандное расстояние S,...S2 (3.104 Å) заметно короче межлигандного S,...S2a (3.454 Å). Бидентатная координация лигандов приводит к образованию двух малоразмерных четырехчленных металлоциклов [PtS2P] с комплексообразователем в роли спироатома. Торсионные углы PtSSP (169.8°) и SPtPS (170.5°) заметно отличаются от 180°, что свидетельствует о тетраэдрическом отклонении геометрии обсуждаемых циклов от плоскости. Последние, кроме того, характеризуются весьма короткими расстояниями Pt...P (2.964 Å). Длина связей P-S (1.997 и 1.986 Å) - промежуточная между идеальными значениями одинарной (2.14 Å) и двойной (1.94 Å) связей фосфор-сера, что указывает на делокализацию я-электронной плотности в структурных фрагментах PSr. Атомы фосфора находятся в окружении [O2S2], геометрия которого близка к тетраэдрической.

Термические свойства. Вид кривой ТГ (рис. 3) соответствует представлению о двухэтапном процессе термической деструкции. Первая стадия протекает в температурном интервале 30-286°C.

Параметры ЯМР ³¹P и ¹⁹⁵Pt кристаллических диалкилдитиофосфатов относительно 85% H3PO4 и 0.1 М раствора H2[PtCl6]

Таблица 1

Соединение	З.р.	⁹⁵ Pt				
М.Д.	2 r31	195 r				
Жр. р., Гц	*5ams0, м.д.	*Г	5,so, М.Д.	2 /195 31	■J Pt- P,	
Гц						
[Pt{S2P(0-/-C4H9)2}2]	104.3	443.2 ± 0.5	-38.1 ± 0.1	0.73 ± 0.01	-4029.7	
	445 ± 5					
[Pt{S2P(0-c>'c/o-C6H i)2}2] [3]	99.0	433.2 + 0.5	-30.8 + 0.2	0.98 ± 0.02	-3963.6	
	435 ± 15					
K{S2P(0-/-C4H9)2}[4]	110.9		-123.0 + 2.0	0.0110.14		

* Saniso ~ 8K - 5iso; г\-(Буу- 5xx)/(5z, - 5lso)

Рис. 2. Две проекции (а, б) молекулярной структуры I (эллипсоиды 50% вероятности).

Таблица 2

Межатомные расстояния (d) и валентные (co) углы в структуре I

Связь d, Å	Связь d, Å	Связь d, Å	Связь d, Å
Pt-S(1)	2.329(1)	0(1)-C(1)	1.457(7)
Pt-S(1a)	2.329(1)	0(2)-C(5)	1.458(9)
Pt-S(2)	2.315(1)	C(1)-C(2)	1.463(8)
Pt-S(2a)	2.315(1)	C(2)-C(4)	1.45(1)
Pt-P	2.964(1)	C(2)-C(3)	1.52(1)
Pt-(Pa)	2.964(1)	C(5)-C(6)	1.45(1)
S(1)-P	1.997(2)	C(6)-C(8A)	1.42(1)
S(2)-P	1.986(2)	C(6)-C(7B)	1.43(1)
P-O(1)	1.564(4)	C(6)-C(7A)	1.44(1)
P-O(2)	1.566(4)	C(6)-C(8B)	1.44(1)

Угол со, град	Угол w, град
S(1)PtS(1a) 180.0	0(1)PO(2) 95.3(2)
S(2a)PtS(1) 96.1	1(5) 0(1)PS(2) 114.5(2)
S(2a)PtS(1a) 83.89	(5) 0(2)PS(2) 115.8(2)
S(2a)PtP 138.00	(4) 0(1)PS(1) 114.8(2)
S(2)PtP 42.00	(4) 0(2)PS(1) 114.7(2)
S(1)PtP 42.25	(4) S(2)PS(1) 102.39(7)
S(1a)PtP 137.75	(4) 0(1)PPt 125.8(2)
S(1a)PtPa 42.25	(4) 0(2)PPt 138.9(2)
PPtPa 180.00	(4) S(2)PPt 51.25(4)
PS(1)Pt 86.1	3(5) S(i)PPt 31.1(4)

Симметрическое преобразование : C) -x + 2. -y + 2. -z
100 200 300 400 500 600 700 800 900
U°C

Рис. 3. Кривая ТГ и ДСК соединения I.

До начала потери массы кривая ДСК регистрирует эн- доэффект, обусловленный плавлением образца. Началу плавления соответствует температура 72°C. Интенсивная потеря массы начинается с 214°C с переходом на круто ниспадающий участок и соответствует десорбции изобу- тильных фрагментов. Доминирующим процессом на пер-вой стадии является формирование промежуточного ком-плекса, бмс-(дитио-ие/ия-фосфато)платиньг(II), Pt(POS₂)₂ Подобное соединение, образующееся при термоллизе [Pt{S₂P(O-C₆H₅)₂}₂], описано ранее в [1]. Потеря массы на 1 этапе составляет 38,1 % против расчетной величины 38,4%. Последующая потеря массы протекает достаточно плав-но в широком диапазоне (300-900°C) и сопровождается постепенной термодеструкцией промежуточного комп-лекса. Результатом термических превращений является сульфид платины, загрязненный продуктами термоллиза. Масса остатка составила 34,85% против расчетной вели-чины 33,5%.

Таким образом, получен новый представитель крис-таллических D_{3h} платины(II), [Pt{S₂P(O-C₄H₉)₂}₂]. Про-веденный анализ показал, что тензор хим. сдвига Pt близок к аксиально-симметричному, что указывает на вхож-дение платины в состав плоского хромофора [PtS₄]. В от-личие от куперита в исследуемом соединении электрон-ное экранирование ядра платины в направлении, перпен-дикулярном плоскости хромофора [PtS₄], заметно выше. В результате термоллиза образца на первой стадии образу-ется соединение состава Pt(POS₂)₂, дальнейшее разложе-ние которого приводит к образованию сульфида платины.

Автор благодарит доктора хим. наук, профессора А.В. Ива-нова за помощь в подготовке работы.

1. Gianini M., Caseri W.R., Gramlich V., Suter U.W. Synthesis and characterization of liquid platinum compounds // *Inorg. Chim. Acta.* - 2000. - V. 299, № 2. - P. 199-208.
2. Иванов А.В., Палажченко В.И., Стриха В.Е., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурные особенности и ЯМР ¹⁹³PtS-соедKросКО- пия монокристаллического куперита (природный PtS) // Доклады РАН. - 2006. - Т. 410, № 4. - С. 512-515.
3. Иванов А.В., Луценко И.А., Иванов М.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез, структура и мультаядерная (¹³C, ³¹P, ¹⁹⁵Pt) MAS ЯМР спектроскопия кристаллических O,O'-диалкилдитиофос- фатных комплексов платины(II) // Коорд. химия. - 2008. - Т. 34. - № 8. - С. 591-601.
4. Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. The unique alternation of conformational[^] different ('chair'-'saddle') eight- membered metallocycles [Cd₂S₄P₂] in the chains of cadmium dialkyldithiophosphates: ¹³C, ³¹P, ¹¹¹Cd CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // *Inorg. Chim. Acta.* - 2005. - V. 358, № 9. - P. 2585-2594.