УДК 546.97+546.185+547.53.024+548.312.5 DOI: 10.14529/chem170108

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА РОДИЯ [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ [*trans*-RhBr$_4$(dmso-S)$_2$]$^-$

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Е.С. Сонникова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием гексабромородиата натрия с 18-краун-6 в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован комплекс родия транс-бис(диметилсульфоксидо)тетрабромородиат 18-краун-6-транс-бис(диметилсульфоксидо)натрия (**1**). Атомы натрия в двух кристаллографически независимых катионах [trans-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ имеют практически неискаженную координацию тригонального додекаэдра с шестью атомами кислорода 18-краун-6 в экваториальной плоскости и двумя аксиально расположенными атомами кислорода диметилсульфоксидных лигандов (углы ONaO 59,27(15)°–61,03(15)°, 179,998(1)°, 180.000(1)°, связи Na–O$_{экв}$ 2,718(5)–2,869(7) Å, Na–O$_{акс}$ 2,255(7)–2,247(7) Å). В октаэдрическом анионе [trans-RhBr$_4$(dmso-S)$_2$]$^-$ расстояния Rh–S 2,3332(14), 2,3242(14) Å; Rh–Br 2,4680(8)–2,4955(9) Å; углы SRhS 179,11(6)°, транс-BrRhBr 177,22(3)°, 178,80(3)°).

Ключевые слова: 18-crown-6, натрий, диметилсульфоксид, комплекс, бром, родий, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Синтез, строение и свойства хлоридных комплексов родия [Kat][*trans*-RhCl$_4$(dmso-S)$_2$] (Kat = K$^+$, R$_4$N$^+$, R$_3$S$^+$ и др.) были описаны ранее [1–5]. Особенностью изученных структур является наличие анионов [RhCl$_4$(dmso-S)$_2$]$^-$ с *цис*- и *транс*-расположением диметилсульфоксидных лигандов. В меньшей степени изучены подобные бромосодержащие комплексы родия [6].

В литературе описано более 130 комплексов с супрамолекулярными катионами, в которых натрий, находящийся в полости 18-краун-6, координирован двумя молекулами кислородсодержащих лигандов, таких как тетрагидрофуран, вода, метиловый спирт [7]. Подобные катионы с координированными молекулами диметилсульфоксида неизвестны.

Экспериментальная часть

Синтез *транс-бис*(диметилсульфоксидо)тетрабромородиата 18-краун-6-*транс-бис*-(диметилсульфоксидо)натрия (1). Смесь 0,026 г (0,10 ммоль) 18-краун-6 и 0,065 г (0,10 ммоль) гексабромородиата (III) натрия растворяли при перемешивании в 2 мл диметилсульфоксида. При концентрировании раствора до 1 мл наблюдали образование коричневых кристаллов, которые отфильтровывали и сушили. Выход 0,028 г (28%), т. разл. 130 °С. ИК спектр (ν, см$^{-1}$): 3010, 2898, 1469, 1354, 1308, 1125, 1106, 1020, 837, 719. Найдено, %: С 23,38, Н 4,82. $C_{20}H_{48}O_{10}S_4NaBr_4Rh$. Вычислено, %: С 23,49, Н 4,70.

ИК-спектр комплекса **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см$^{-1}$.

Рентгеноструктурный анализ (**РСА**) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K$_\alpha$-излучение, λ = 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* [8]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [9]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{изо}$(H) = 1,2$U_{экв}$(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 структуры комплекса 1

Параметры	Значение
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a, Å	10,2347(3)
b, Å	10,2585(4)
c, Å	18,3932(6)
α, град	95,828(2)
β, град	92,172(2)
γ, град	90,929(2)
V, Å^3	1919,40(11)
Z	4
$\rho_{(выч.)}$, г/см^3	1,769
μ, мм$^{-1}$	4,879
F(000)	1016,0
Размер кристалла (размер, мм)	0,65 × 0,37 × 0,13
Область сбора данных по θ, град	6,1 – 60,26
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 14$, $-14 \le k \le 14$, $-25 \le l \le 25$
Измерено отражений	32950
Независимых отражений	11073
R_{int}	0,0378
Переменных уточнения	372
GOOF	1,036
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0638$, $wR_2 = 0,1611$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0961$, $wR_2 = 0,1796$
Остаточная электронная плотность (min/max), *e*/Å^3	3,30/–3,72

Таблица 2

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре 1

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.
1	2	3	4
Na(1)–O(5b)	2,695(6)	O(8)Na(2)O(8a)	180,0
Na(1)–O(6b)	2,841(6)	O(10a)[a]Na(2)O(10)	180,0
Na(1)–O(4)	2,802(6)	O(9a)Na(2)O(9)	180,0
Na(1)–O(3)	2,247(7)	O(7)Na(2)O(7a)	179,998(1)
Na(1)–S(3)	3,363(4)	O(8)Na(2)O(9)	59,27(15)
Na(2)–O(8a)	2,769(5)	O(10)Na(2)O(8a)	61,03(15)
Na(2)–O(10)	2,718(5)	O(7)Na(2)O(8a)	99,1(3)
Na(2)–O(9)	2,863(5)	O(4)Na(1)S(3)	84,6(2)
Na(2)–O(7)	2,255(7)	O(5)Na(1)S(3b)	94,7(2)
S(4)–C(13)	1,733(10)	O(5)Na(1)S(3)	85,3(2)
S(4)–C(14)	1,734(15)	O(6b)Na(1)O(6)	180,0
S(4)–O(7)	1,427(8)	O(4b)Na(1)O(4)	179,999(1)
O(8)–C(20)	1,410(10)	O(4)Na(1)O(6b)	59,96(17)
O(8)–C(15a)	1,397(9)	O(3b)Na(1)O(6)	87,8(3)
O(6)–C(12)	1,433(10)	O(3)Na(1)O(6)	92,2(3)
O(4)–C(8)	1,395(9)	O(3)Na(1)O(3b)	179,999(1)
O(4)–C(7)	1,402(10)	S(3b)Na(1)S(3)	179,999(2)
O(3)–S(3)	1,301(9)	Br(2)Rh(1)Br(3)	91,72(3)
S(3)–C(5)	1,682(13)	Br(4)Rh(1)Br(2)	91,00(3)
S(3)–C(6)	1,568(16)	Br(4)Rh(1)Br(3)	177,22(3)

Окончание табл. 2

1	2	3	4
Rh(1)–S(1)	2,3332(14)	S(2)Rh(1)Br(2)	88,35(4)
Rh(1)–S(2)	2,3243(14)	S(2)Rh(1)Br(4)	88,45(5)
Rh(1)–Br(1)	2,4680(8)	S(2)Rh(1)S(1)	179,11(6)
Rh(1)–Br(2)	2,4951(8)	S(1)Rh(1)Br(2)	178,80(3)
Rh(1)–Br(3)	2,4955(9)	Br(1)Rh(1)Br(4)	87,82(3)
Rh(1)–Br(4)	2,4756(9)	Br(1)Rh(1)Br(3)	89,47(3)
Преобразования симметрии: a) 3–x, –2–y, –z; b) 3–x, –2–y, 1–z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1471516, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Нами впервые синтезирован и структурно охарактеризован *транс-бис*(диметилсульфоксидо)тетрабромородиат 18-краун-6-*транс-бис*(диметилсульфоксидо)-натрия (**1**), который синтезировали из гексабромородиата натрия и 18-краун-6 в диметилсульфоксиде.

$$18\text{-crown-6}+Na_3[RhBr_6]\xrightarrow{\text{dmso}}[\textit{trans}\text{-Na}\cdot\text{18-crown-6}\cdot(\text{dmso-O})_2]^+[\textit{trans}\text{-RhBr}_4(\text{dmso-S})_2]^- + 2NaBr$$

Перемешивание эквимольных количеств исходных реагентов в диметилсульфоксиде приводило к изменению темно-синего цвета раствора на коричневый. При медленном испарении растворителя из раствора выпадали коричневые кристаллы комплекса **1**.

По данным РСА, атомы натрия в двух кристаллографически независимых катионах [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ имеют практически неискаженную координацию тригонального додекаэдра с шестью атомами кислорода 18-краун-6 в экваториальной плоскости и двумя аксиально расположенными атомами кислорода диметилсульфоксидных лигандов (рис. 1).

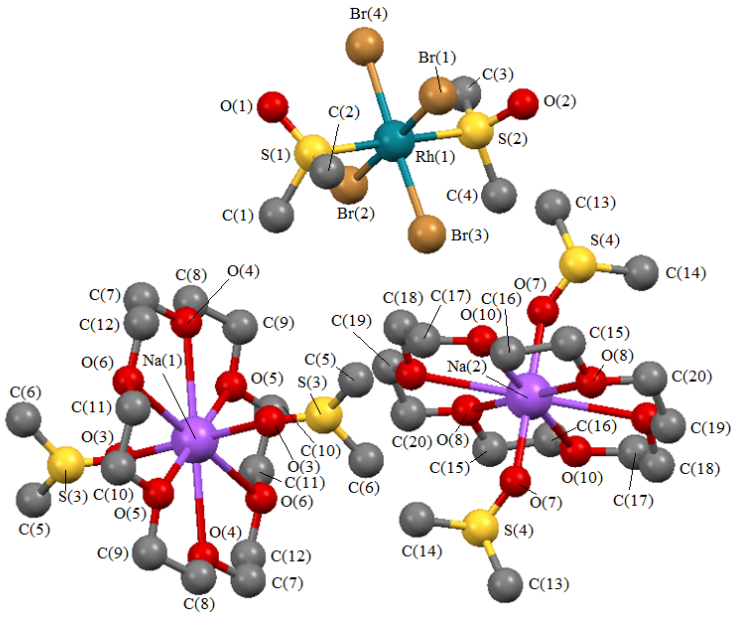

Рис. 1. Строение комплекса 1

Атомы кислорода 18-краун-6 отклоняются от средних плоскостей [O_6] не более чем на 0.188 Å, катионы Na(1) и Na(2) не выходят из указанных плоскостей. Углы ONa(1,2)O (59,96(17)°–61,05(17)°, 59,27(15)°–61,03(15)°) в циклах практически совпадают с теоретическим значением 60°, углы $O^3Na^1O^3$ и $O^7Na^2O^7$ равны 179,998(1)° и 179,999(1)°. Отметим, что расстоя-

ния между атомами натрия и экваториальными атомами кислорода Na(1,2)–O (2,695(6)–2,841(6) Å, 2,718(5)–2,863(5) Å) значительно длиннее аксиальных связей Na(1)–O(3) (2,247(7) Å) и Na(2)–O(7) (2,255(7) Å). В октаэдрических анионах [*trans*-$RhBr_4(dmso\text{-}S)_2]^-$ диметилсульфоксидные лиганды координированы атомами серы. Углы SRhS (179,11(6)°) и *транс*-BrRhBr (177,22(3)°, 178,80(3)°) близки к идеальному значению 180°. Расстояния Rh–S составляют 2,3332(14), 2,3243(14) Å, связи Rh–Br равны 2,4680(8)–2,4955(9) Å. Отметим, что все геометрические характеристики аниона комплекса **1** мало отличаются от аналогичных параметров аниона другого комплекса родия $[Ph_3PMe]^+$[*trans*-$RhBr_4(dmso\text{-}S)_2]^-$ [6].

В комплексе **1** диметилсульфоксид демонстрирует амбидентатные свойства, координируясь на металл в анионе атомом серы, а в катионах атомом кислорода. Известно, что в комплексах металлов платиновой группы координация диметилсульфоксида через атом кислорода (dmso-O) приводит к уменьшению порядка связи S=O, а координация через атом серы (dmso-S) – к противоположному эффекту. Так, средняя длина связи S=O для S-связанных (1,4738(7) Å) и для O-связанных лигандов (1,528(1) Å) заметно короче и длиннее (соответственно), чем в молекуле свободного диметилсульфоксида (1,492(1) Å) [10]. Интересно отметить, что в катионах комплекса **1** в O-связанных молекулах диметилсульфоксида связи S(3)–O(3) (1,301(9) Å) и S(4)–O(7) (1,427(8) Å) короче, чем связи S(1)–O(1) (1,462(6) Å) и S(2)–O(2) (1,463(5) Å) в S-связанных молекулах в анионе.

Структурная организация кристалла **1** обусловлена водородными связями. Катионы и анионы связаны между собой в полимерные цепочки через систему связей O···H (2,47–2,70 Å) и Br···H (2,88–3,02 Å) (рис. 2).

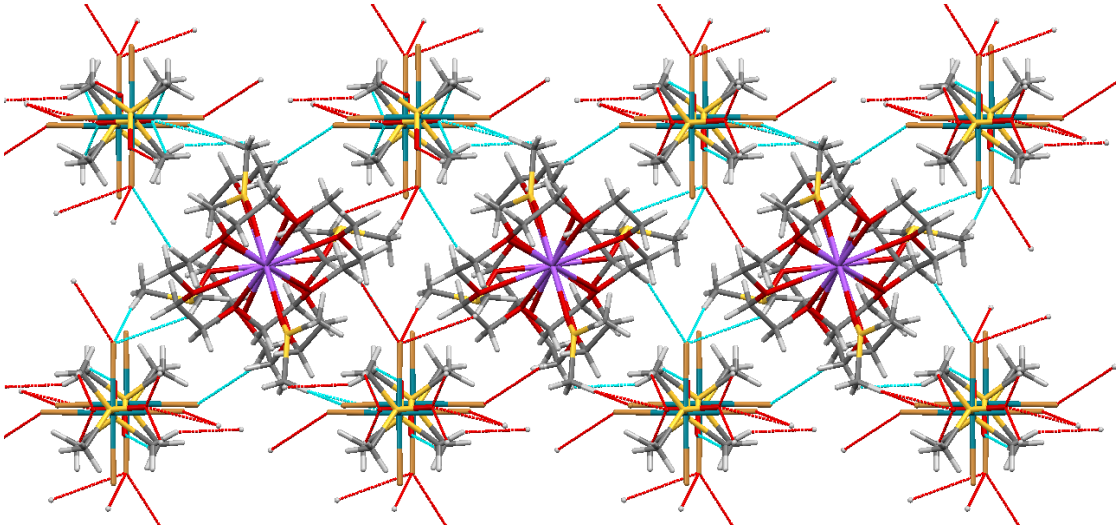

Рис. 2. Упаковка катионов и анионов в кристаллической ячейке комплекса 1 (проекция вдоль кристаллографической оси *c*)

Выводы

Таким образом, впервые синтезирован и структурно охарактеризован комплекс с супрамолекулярным катионом, в котором натрий, связанный 18-краун-6-эфиром, *O*-координирован двумя диметилсульфоксидными лигандами, и октаэдрическим бромодиметилсульфоксидным анионом родия, где *S*-координированные молекулы диметилсульфоксида занимают *транс*-положения.

Литература

1. Potassium ion-mediated non-covalent bonded coordination polymers / A. Abbasi, S. Geranmayeh, M.Y. Skripkinet al. // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 850–859.

2. Calligaris, M. DimethylacetonylsulfoniumTetrachlorobis(dimethylsulfoxide-S)rhodate(III) / M. Calligaris, P. Faleschini// ActaCrystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1995. – V. 51. – P. 588–591.

3. Protonated dimethyl sulphoxide, $[Me_2SO \cdots H \cdots OSMe_2]^+$; a novel hydrogen-bridged structure: X-ray crystal structure of *trans*-$[H(Me_2SO)_2][RhCl_4(Me_2SO)_2]$ / B.R. James, R.H. Morris, F.W.B. Einsten, A. Willis // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980. – P. 31–32.

4. New aspects of rhodium(III)–dimethyl sulfoxide chemistry: synthesis and molecular structure of $[NEt_4][$*cis*-$RhCl_4\{(CH_3)_2SO\}_2]$ and chemical behaviour in aqueous solution of $[RhCl_n\{(CH_3)_2SO\}_{6-n}]^{3-n}$ (n= 3 or 4) complexes / E. Alessio, A.S. Santi, P. Faleschini et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – P. 1849–1855.

5. Synthesis and structural characterization of two triclinic modifications of diethylammonium*trans*-tetrachlorobis(dimethylsulfoxide-*S*)rhodate(III): an example of hydrogen-bond acceptor structural isomerism / S.N. Gamage, B.R. James, S.J. Rettig et al. // Can. J. Chem. – 1988. – V. 66, № 5. –P. 1123–1128.

6. Синтез и строение комплекса родия $[Ph_3MeP][RhBr_4(DMSO)_2$-*trans*$]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Н.В. Сомов // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 683–686. DOI: 10.7868/S0132344X14110073.

7. Cambridge Crystallographic Data Center. 2016 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

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

9. 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.

10. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update / M. Calligaris // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, № 3–4. – P. 351–375.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

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

Сонникова Екатерина Сергеевна – студент, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: katerina_sonnikova@mail.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.

DOI: 10.14529/chem170108

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF RHODIUM COMPLEX [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ [*trans*-RhBr$_4$(dmso-S)$_2$]$^-$

V.V. Sharutin, *vvsharutin@rambler.ru*
O.K. Sharutina, *sharutinao@mail.ru*
V.S. Senchurin, *senvl@rambler.ru*
E.S. Sonnikova, *katerina_sonnikova@mail.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The rhodium complex [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ [*trans*-RhBr$_4$(dmso-S)$_2$]$^-$ (**1**) has been synthesized by interaction of Na_3RhBr_6 with 18-crown-6 in dimethylsulfoxide, its

structure has been characterized. The atoms of sodium in two crystallographically independent cations of **1** have virtually undistorted trigonal dodecahedron coordination with six oxygen atoms of 18-crown-6 in the equatorial plane and two axially positioned oxygen atoms of dimethyl sulfoxide ligands (angles ONaO equal 59.27(15)°–61.03(15)°, 179.998(1)°, 180.000(1)°, the bonds are 2.718(5)–2.869(7) Å for Na–O_{eq}, 2.255(7)–2.247(7) Å for Na–O_{ax}). In the octahedral anion [*trans*-$RhBr_4$(dmso-S)$_2$]$^-$ the distances equal 2.3332(14), 2.3242(14) Å for Rh–S; 2.4680(8)–2.4955(9) Å for Rh–Br; the angles are: SRhS 179.11(6)°, trans-BrRhBr 177.22(3)°, 178.80(3)°).

Keywords: 18-crown-6, sodium, dimethylsulfoxide, complex, bromine, rhodium, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Abbasi A., Geranmayeh S., Skripkin M.Y., Eriksson L. Potassium Ion-mediated Non-covalent Bonded Coordination Polymers. *Dalton Trans*., 2012, vol. 41, pp. 850–859. DOI: 10.1039/C1DT11698C.

2. Calligaris M., FaleschiniP.DimethylacetonylsulfoniumTetrachlorobis(dimethylsulfoxide-S)rhodate (III). *ActaCrystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*., 1995, vol. 51, pp. 588–591. DOI: 10.1107/S0108270194010425.

3. James B.R., Morris R.H., Einsten F.W.B., Willis A. Protonated dimethyl sulphoxide, $[Me_2SO\cdots H\cdots OSMe_2]^+$; a novel hydrogen-bridged structure: X-ray crystal structure of *trans*-$[H(Me_2SO)_2][RhCl_4(Me_2SO)_2]$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1980, pp. 31–32. DOI:10.1039/C39800000031.

4. Alessio E., Santi A.S., Faleschini P., Calligaris M., Mestroni G. New Aspects of Rhodium(III)–dimethyl Sulfoxide Chemistry: Synthesis and Molecular Structure of $[NEt_4][$*cis*-$RhCl_4\{(CH_3)_2SO\}_2]$ and Chemical Behaviour in Aqueous Solution of $[RhCl_n\{(CH_3)_2SO\}_{6-n}]^{3-n}$(*n*= 3 or 4) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1994, pp. 1849–1855. DOI: 10.1039/DT9940001849.

5. Gamage S.N., James B.R., Rettig S.J., Trotter J. Synthesis and Structural Characterization of two Triclinic Modifications of Diethylammonium *trans*-tetrachlorobis(dimethylsulfoxide-*S*)rhodate(III): an Example of Hydrogen-bond Acceptor Structural Isomerism. *Can. J. Chem.,* 1988, vol. 66, no. 5, pp. 1123–1128. DOI: 10.1139/v88-184.

6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. Synthesis and Structure of the Rhodium Complex $[Ph_3MeP][RhBr_4(DMSO)_2$-*trans*]. *Russ. J. Coord. Chem*., 2014, vol. 40, no. 11, pp. 821–824. DOI: 10.1134/S1070328414110074.

7. Cambridge Crystallographic Data Center. 2016 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

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

9. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

10. Calligaris M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update. *Coord. Chem. Rev*., 2004, vol. 248, no. 3–4, pp. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

Received 7 December 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение комплекса родия [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ [*trans*-$RhBr_4$(dmso-S)$_2$]$^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Е.С. Сонникова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 1. – С. 63–68. DOI: 10.14529/chem170108

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Sonnikova E.S. Synthesis and Structure of Rhodium Complex [*trans*-Na·18-crown-6·(dmso-O)$_2$]$^+$ [*trans*-$RhBr_4$(dmso-S)$_2$]$^-$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2017, vol. 9, no. 1, pp. 63–68. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170108