

四氯·两个二(2-乙基己基)硫醚合铂(IV)配合物的合成及其分子结构*

王汉章 朱沁华 宗亚平 刘国兴
(苏州大学化学系)

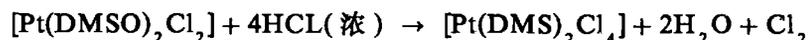
杨清传
(北京大学物理化学研究所)

用萃取法合成了 $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_4]$,对配合物进行了元素分析,摩尔电导,差热-热重和红外光谱等测试,并经X射线单晶结构分析确定了配合物的结构。

关键词: 二(2-乙基己基)硫醚 硫醚配合物 铂(IV)配合物

前 言

铂(IV)的二烷基硫醚配合物研究的较少,原因之一可能是由于它们不易制得,因为铂(IV)与烷基硫醚不直接反应,因此在盐酸介质中二烷基硫醚能萃取钯(II)而与铂(IV)分离^[1]。但铂(IV)的二烷基硫醚配合物可通过间接的方法制得^{[2][3][4]},文献[5]提出,二烷基亚砷作为配体有一定的氧化性,因此Pt(II)的烷基亚砷配合物在浓盐酸中有如下反应:



前人所制得的烷基硫醚与Pt(IV)的配合物,烷基的碳键最多只有四个碳原子,且没有单晶的衍射测定数据。我们合成了含有八个碳原子的二(2-乙基己基)硫醚(简称为DEHS)与Pt(IV)的配合物,得到了完整的单晶,并且测得其单晶的晶体结构。

本文报导了Pt(IV)与DEHS配合物的制备方法,对其进行了元素分析,摩尔电导,差热-热重分析和红外光谱等测试,并经X射线单晶结构分析确定了配合物的分子结构。

合 成

将 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 溶于8M盐酸溶液中,与二(2-乙基己基)亚砷(DEHSO)的环己烷溶液置于分液漏斗中,在康氏振荡器上振摇,得到黄色有机相,除去水相再加入新鲜的 $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ 盐酸溶液,一直萃取到饱和后,将有机相分出,真空干燥一天后,得到橙红色粘液。放置数天后,在粘液中出现黄色菱形晶体,用环己烷洗去粘液,将晶体溶于环己烷中进行重结晶,最后用乙醇洗涤晶体再真空干燥。

对该配合物进行元素分析,实验值为:C 45.60%,H 8.50%,Cl 16.48%;按 $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_4]$ 计算,其理论值为:C 45.01%,H 8.04%,Cl 16.48%实验值与理论值符合。单晶的X衍射结构分析结果也证实该配合物的化学式为 $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_4]$ 。

元素分析方法:C、H采用1106型元素分析仪;Cl采用氧瓶燃烧分解法,然后用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标定。

本文于1987年8月1日收到。

* 江苏省教委自然科学基金资助项目

物理测试与讨论

1. 摩尔电导: 采用 DDS-11A 型电导率仪测定配合物的摩尔电导($25^{\circ}\text{C}, 10^{-3}\text{M}$)以硝基苯为溶剂,将黄色晶体溶解,测得摩尔电导值为 $0.16\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$,结果表明该配合物是不电离的中性配合物,对照配合物的结构,这是可以理解的。

2. 红外光谱: 采用 WFD-7G 红外分光光度计,将黄色配合物晶体与液体石蜡研磨成糊状,用 NaCl 盐片做,从图 1 的红外光谱上发现,亚砷 $\text{S}=\text{O}$ 基团的特征吸收峰 1030cm^{-1} 已消失,并且既没有出现 $\text{S}=\text{O}$ 向高频方向 1140cm^{-1} 左右的位移峰(表示硫配位的铂亚砷配合物),也没有向低频方向 930cm^{-1} 左右的位移峰(表示氧配位的铂亚砷配合物^[6]),这表明亚砷已完全还原为硫醚。

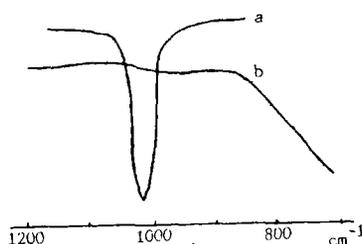


图1 配合物的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of the complex

a. DEHSO b. $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_4]$

3. 差热和热重分析: 差热和热重分析由地质部石油地质中心实验室做,用 Al_2O_3 作参比物质,升温带度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$,配合物的热分析曲线见图 2,图中 DTA 曲线在 60°C 和 82°C 分别出现两个吸热峰,而在 TG 曲线上并无失重。因此这两个温度中必有一个是熔点,用 WC-1 型显微熔点测定仪测得该晶体的熔点为 $80-82^{\circ}\text{C}$ 。在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 之间时,晶体的外观晶形,颜色看不出变化;但在显微镜下明显看到晶体由透明变暗,颜色加深。 60°C 这个峰有待进一步研究,有可能是由于存在异体而引起。

在 214°C 出现吸热峰,并伴随失重,失重率 11.2%,说明配合物进行热分解, $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_4]$ 可能分解为 $[\text{Pt}(\text{DEHS})_2\text{Cl}_2]$ 和 Cl_2 ^[7],按此分解方式理论失重率为 11.3%。到 293°C 和 317°C DTA 曲线出现最大的放热效应,并伴随有进一步失重,说明配合物进一步分解并伴随有机硫化物的氧化反应。至 500°C 时失重率为 85.7% 此时化合物完全分解为 Pt,按此时计算的理论失重率为 85.86%。

为了确定配合物的结构,通过 Nicolet R3 型四圆衍射仪对配合物进行单晶结晶结构分析*。采用 MoK_α 射线, ω 扫描方式, $3.5 < 2\theta < 52$ 的范围内收集独立衍射点 3985 个,其中 1790 的点为可观察点。

该晶体的理论密度是 $1.37\text{g}/\text{cm}^3$,空间群 $P2_1/a$,晶胞参数: $a = 10.455(3)$, $b = 15.012(4)$, $c = 13.506(5)\text{\AA}$, $\beta = 101.43(3)$, $V = 2076(1)$ 。配合物的分子结构如图 3 所示。Pt(IV)与四个 Cl^- 和两个 DEHS 中的 S 原子配位,其中 Pt-S 键长为 2.366\AA ,Pt-Cl(1)为 2.310\AA ,Pt-Cl(2)为 2.308\AA ,因而形成略有畸变的八面体。由于 R_2S 也具有 π 受体的性质^[8],因此

* 单晶结构测定结果另文发表。

可以推断在 DEHS 的硫原子与 Pt(IV) 之间是 σ 配键和反馈 π 键的双重效应, 硫以孤对电子与 Pt(IV) 形成 σ 配键, 而 Pt(IV) 以 d 电子反馈到硫的 $3d$ 空轨道形成 $dn-dn$ 反馈键, 从而加强了 Pt 与 DEHS 的键合。

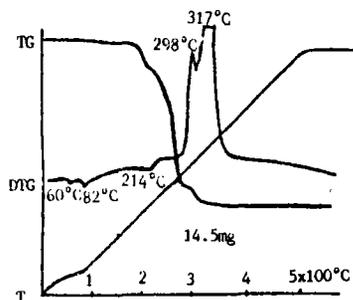


图 2 配合物的热分析曲线

Fig.2 Thermo-analysis curves of the complex

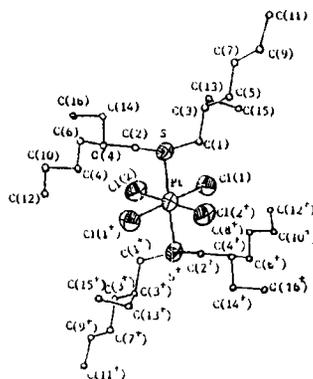


图 3 配合物的分子结构

Fig.3 Molecular structure of $[Pt(DEHS)_2Cl_4]$

参 考 文 献

- [1] 马荣骏, 溶剂萃取在湿法冶金中的应用, 冶金工业出版社, 北京, 366 页(1979).
- [2] Bailar, J.C., et al., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol.3 p1366(1973).
- [3] Кукушкин, Ю.Н., И Д.р, *Ж.Общии Химии*, 45, 854, (1975).
- [4] Кукушкин, Ю.Н., И Д.р, *Ж.Неорган. Химии*, 13, 1595(1968).
- [5] Davis, J.A., *Advance in Inorg Chem. and Radiochwm.*, Academic Press, Vol.24, 148(1981).
- [6] Price, J.H., et al., *Inorg.Chem.*, 11(6)1280(1972).
- [7] Кукушкин, Ю.Н., И Д.р, *Ж. Неорган. Химии*, 25, 1036(1980).
- [8] Lagowski, J.J., *Modern Inorganic Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., p752(1973).

SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF TETRACHLORO BIS-DI(2-ETHYLHEXYL) SULFIDOPLATINUM(IV)

Wang Hanzhang Zhu Qinhua
Zhong Yaping Liu Guoxing

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou)

Yang Qingchuan

(Institute of Physical Chemistry, Beijing University, Beijing)

The complex $[Pt(DEHS)_2Cl_4]$ has been prepared by extraction method and characterized by elemental analysis, molar conductance, differential thermal and thermogravimetric analysis as well as infrared spectra. The molecular structure of the complex has been determined by four-circle X-ray diffractometer.

Keywords: di(2-ethylhexyl) sulfide sulfido complex platinum(IV) complex