

铂氢化物 $trans-[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl(tu)(THF)_2$ ($tu = SC(NH_2)_2$) 的结构

魏春红 程国宝 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012)

吴锵金 施剑秋

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

制得含硫脲配体的铂氢化物单晶 $trans-[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl(tu)(THF)_2$, 其结构测定结果为: $C_{46}H_{55}N_4O_2P_2S_2ClPt$ $M = 1052.6$, 单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, $a = 12.103(1)$, $b = 21.619(3)$, $c = 20.189(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.31(0)^\circ$, $V = 5140(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.360 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 2128$, $R = 0.050$, $R_w = 0.063$. Pt(II)与两个磷、一个硫脲分子的硫和一个氢相配合, 形成四边形配位。

关键词: 铂氢化物 硫脲 晶体结构

$trans-PtHX(PR_3)_2$ ($X = \text{卤素}$, $R = \text{烃基}$)型铂氢化物中, 处于氢配体反位的卤素可被其他配体取代, 生成各种铂氢衍生物⁽¹⁾。本文报道一种含硫脲配体的铂氢化物 $trans-[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl(tu)(THF)_2$ 的合成及其晶体结构测定结果。

实 验

一. $trans-PtH(tu)(PPh_3)_2Cl(tu)(THF)_2$ 1 的制备 氮气下将 $trans-PtH(PPh_3)_2Cl$ (0.151g, 0.2mmol)与 $SC(NH_2)_2$ (0.031g, 0.4mmol)在 THF(10ml)中搅拌反应 36 小时, 然后过滤, 浓缩, 静置, 得无色透明晶体。其元素分析实测值: C, 52.84; H, 5.41; N, 5.22. $C_{46}H_{55}N_4O_2P_2S_2ClPt$ 计算值: C, 52.49; H, 5.27; N, 5.32. IR(cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3280s, 3160s; $\delta(N-H)$ 1604s; $\nu(Pt-H)$ 2150m. 1H NMR($CDCl_3$, δ_H): 7.49(30H, br. Ph); 3.74, 1.84(br. THF); -10.26(PtH, $^1J_{PtH} = 1107.2\text{Hz}$, $^2J_{PtH} = 11.0\text{Hz}$). ^{13}C NMR($CHCl_3$, δ_C): 134.1, 131.1, 128.7(Ph); 67.8 及 25.4(THF). ^{31}P NMR($CHCl_3$, δ_P): 28.4($^1J_{PtP} = 2830.3\text{Hz}$) MS(m/e): 796($[PtH(tu)(PPh_3)_2]^+$)

二. 晶体结构测定 单晶在 CAD4 型衍射仪上, 应用 $MoK\alpha$ 辐射及 ω 扫描方式, 在 $1 < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集强度数据。共收集 9013 个独立衍射点, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的 4069 个用于结构解析。采用直接法程序和付里叶合成技术求出 Pt 和其他非氢原子位置, 经各向异性全

矩阵最小二乘修正, 最终偏离因子 $R=0.050$ 。全部计算是在 VAX II / 785 计算机上用 SDP 程序包完成。其结晶学数据见摘要。

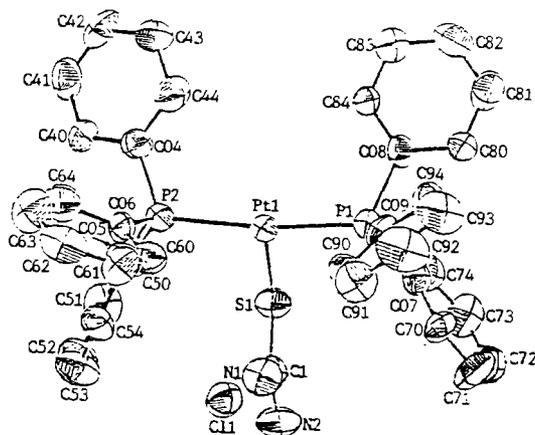
结果与讨论

非氢原子坐标和热参数从略。部分键长和键角数据列于表 1。 *trans*-[PtH(tu)(PPh₃)₂]Cl 的分子结构如图 1 所示, Pt(II) 离子与两个 PPh₃, 一个 SC(NH₂)₂ 和一个 H 负离子配位。尽管氢配体在结构解析中难以确定, 但它的存在已由 IR、¹HNMR 和 MS 等谱得到证明: $\nu(\text{PtH})=2150\text{cm}^{-1}$; $\delta_{\text{H}}=-10.26\text{ppm}$, $^1J_{\text{PtH}}=1107.2\text{Hz}$, $^2J_{\text{PtH}}=11.0\text{Hz}$; $m/e=796$ PtI 与 P1、P2、S1 四原子近似处在同一平面上 (最小二乘平面 $0.0126x+0.9877y-0.1560z=3.8257=0$, 各原子偏离平面不超过 0.012 Å) 负氢配体的位置可认为是处在 S 的反位, 从而构成 Pt(II) 的平面四边形配位。配位的硫脲分子平面与铂的配位平面之间的夹角接近直角 (为 $86.4(3)^\circ$), 以减轻空间拥挤。P1-Pt1-P2 角为 $168.4(1)^\circ$, 即两个 PPh₃ 配体稍向氢配体一侧弯曲。这种现象在类似的铂氢化物中也存在^[2]。Pt-P 和 Pt-S 等键长都在正常范围内^[3]。1 的结构中, 在 Pt(II) 的配位域外还包含有一个 Cl 离子、一个 SC(NH₂)₂ 分子和两个 THF 溶剂分子。

表 1 部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths and Bond Angles

bond lengths	(Å)	bond angles	(°)
Pt1-P1	2.294(3)	P1-Pt1-P2	168.4(1)
Pt1-P2	2.288(3)	P1-Pt1-S1	95.8(1)
Pt1-S1	2.391(3)	P2-Pt1-S1	95.8(1)
S1-Cl	1.71 (1)	N1-Cl-N2	119 (1)
N2-Cl	1.32 (1)	C07-P1-C08	105.8(6)
N1-Cl	1.32 (2)	C07-P1-C09	103.3(6)
P1-C07	1.81 (1)	C08-P1-C09	105.2(6)
P1-C08	1.84 (1)	C04-P2-C05	103.9(6)
P1-C09	1.82 (1)	C04-P2-C06	105.3(5)
P2-C04	1.82 (1)	C05-P2-C06	105.0(6)
P2-C05	1.84 (1)		
P2-C06	1.82 (1)		

图 1 $[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl$ 的结构Fig.1 Structure of $[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl$

参 考 文 献

- (1) Chatt, J., Shaw, B.L., *J. Chem. Soc.*, 5075 (1962).
 (2) Michelin, R.A., Ros, R., Guadalupi, G., Bombieri, G., Benctollo, F., Chapuis, G., *Inorg. Chem.*, **28**, 840 (1989).
 (3) Arpalahti, J., Lippert, B., Schollhorn, H., Thewalt, U., *Inorg. Chim. Acta*, **153**, 51 (1988).

STRUCTURE OF PLATINUM HYDRIDE

 $trans-[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl(tu)(THF)_2$ (tu = thiourea)

Wei Chunhong Cheng Guobao Guo Hefu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116012)

Wu Qiangjin Shi Jianqiu

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

The platinum hydride containing thiourea ligand $trans-[PtH(tu)(PPh_3)_2]Cl(tu)(THF)_2$ has been prepared, and its structure has been determined by single crystal diffractometer. In the complex Pt(II) is coordinated by two P, one S and one H. The presence of hydride hydrogen has been demonstrated by IR, MS and NMR.

Keywords: platinum hydride thiourea crystal structure