

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., инж.-исслед.

_____ Д.А. Жеребцов

« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина

« ____ » _____ 2017 г.

Синтез и строение комплексов платины с фосфониевыми катионами

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2017. 13-448-1413. ВКР

Руководитель д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина

« ____ » _____ 2017 г.

Автор

студент группы ЕТ-451

_____ Р.М. Хамидуллин

« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____ Л.А. Сидоренкова

« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

РЕФЕРАТ

Хамидуллин Р.М. Синтез и строение комплексов платины с фосфониевыми катионами – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-451, 2017. – 40 с., 44 ил., 6 табл., библиогр. список – 44 наим.

Гексахлороплатиноводородная кислота гексагидрат, хлорид алкилтрифенилфосфония, хлорид тетра(пара-толил)стибония, ацетон, диметилсульфоксид, комплексообразование, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются реакции гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридами органилфосфония, -стибония в ацетоне и диметилсульфоксиде.

Цель работы – синтез и изучение строения гексахлороплатинатов и диметилсульфоксидопентахлороплатинатов органилфосфония, -стибония.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- проведен поиск, обобщение и анализ литературных источников, посвященных комплексам платины;
- исследованы реакции комплексообразования хлоридов органилфосфония, -стибония с гексахлороплатиноводородной кислотой или гексахлороплатинатом калия в ацетоне и диметилсульфоксиде и возможность встраивания растворителей в координационную сферу платины;
- идентифицированы полученные соединения методом ИК-спектроскопии и РСА;

Область применения – полученные результаты позволяют использовать реакции комплексообразования как эффективный метод синтеза гексахлороплатинатов и диметилсульфоксидопентахлороплатинатов органилфосфония, -стибония.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Общие сведения.....	8
1.2 Синтез органических комплексов платины	12
1.3 Химические свойства комплексов платины.....	18
1.4 Применение	20
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	22
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	37
ABSTRACT.....	40

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения платины находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в аналитической химии, в химической технологии, в качестве лекарственных препаратов, катализаторов. Например, неорганический комплекс *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] проявляет ярко выраженное противоопухолевое действие. Весьма эффективны координационные соединения платины в качестве катализаторов тонкого органического синтеза. Например, фосфиновый комплекс Pt(PPh₃)₄ используется в реакциях регио- и стереоселективного присоединения PhSeH к алкинам.

Целью данной работы является синтез и изучение строения гексахлороплатинатов и диметилсульфоксидопентахлороплатинатов органилфосфония, -стибония.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- 1) изучить реакции комплексообразования хлоридов органилфосфония, -стибония;
- 2) идентифицировать полученные соединения по температуре плавления и ИК-спектрам;
- 3) используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить структуру полученных комплексов.

Новизна данной работы заключается в том, что в отличие от комплексов с гексахлороплатинат-анионом и азотосодержащим катионом, комплексы с фосфониевыми катионами являются мало изученными соединениями.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и библиографического списка.

Во введении обосновываются актуальность и новизна выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

Литературный обзор посвящен разнообразию химических свойств и изомерии координационных соединений платины.

В экспериментальной части приводятся подробные методики синтеза гексахлороплатинатов и диметилсульфоксидопентахлороплатинатов органилфосфония, -стибония и их характеристики.

Обсуждение результатов включает в себя анализ результатов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований, обсуждение синтеза соединений, сравнительную характеристику основных параметров полученных структур.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения

Стабильной электронной конфигурацией атома платины является $5d^9$, что не наблюдается у других элементов Периодической системы. Значительная величина относительной электроотрицательности (ОЭО) (2,28 по шкале Полинга), высокая химическая стойкость и блеск в изделиях платины, говорят о благородности этого металла [1].

По значениям ОЭО платина ближе к неметаллам, чем к металлам. Поэтому её соединения проявляют выраженную в разной степени амфотерность. Платина образует не только катионные, но и анионные комплексы. Соединения этого металла со степенью окисления +2 и +4 устойчивы [2].

Платина при умеренном нагревании в кислороде растворяет кислород и образует смесь оксидов переменного состава, которые при дальнейшем повышении температуры диссоциируют. В связи с этим индивидуальные оксиды и их гидратные производные получают косвенным путем.

Несмотря на химическую благородность платины, при нагревании она способна образовывать соединения с галогенами, халькогенами и пниктогенами (кроме азота), кремнием и бором.

Поскольку оксиды и гидроксиды платины металлов малостабильны, роль галогенидов как характеристических соединений существенно возрастает. Известны фториды PtF_3 , PtF_4 , PtF_5 и PtF_6 , последний является сильнейшим окислителем.

Платина образует моно- и дихалькогениды. Дихалькогениды платины образуют слоистую гексагональную решетку только с «катион-анионными» связями. Монохалькогениды кристаллизуются в структурном типе куперита PtS , представляющем собой тетрагональную решетку.

Очень многочисленны солеобразные соединения платины(II). Так получены $PtSO_4 \cdot 2H_2O$, $Pt(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Pt(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

В противоположность простым солям комплексные соединения платины чрезвычайно распространены. Платина, как и другие платиновые элементы, является наилучшим комплексообразователем в Периодической системе за счет большего удаления от ядра валентных орбиталей, что облегчает донорно-акцепторное взаимодействие с лигандами и увеличивает энергию расщепления в кристаллическом поле лигандов. Поэтому большинство комплексов платиноидов относится к низкоспиновым. Для платины характерны ацидокомплексы с лигандами – анионами слабых кислот: CN^- , CNS^- , CH_3COO^- и др., а также галогенидные комплексы. Широко распространены катионные комплексы с нейтральными лигандами. Комплексные соединения этих элементов в нулевой степени окисления – карбонилы – также хорошо известны.

В комплексных соединениях, отвечающих степени окисления платины +2, атом платины имеет координационное число (КЧ) 4. Широко распространены комплексные галогениды $[PtHal_4]^{2-}$, чрезвычайно устойчивые амминокомплексы

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $pK_{\text{нест}}$ 38. Комплексные галогениды платины типа $\text{H}_2[\text{PtHal}_4]$ являются сильными кислотами и характеризуются высокой устойчивостью внутренней сферы, причем устойчивость комплексов увеличивается в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$. Фторидные комплексы такого типа неизвестны.

Близко к галогенидным комплексам примыкают цианидные, которые особенно устойчивы (для $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ $pK_{\text{нест}}$ 41). Для платины в степени окисления +2 известны роданидные $[\text{H}_2\text{Pt}(\text{CNS})_4]$ ($pK_{\text{нест}}$ 28) и оксалатные $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ комплексы.

Комплексные соединения, в которых платина выступает в степени окисления +4, особо распространены. Октаэдрические комплексы $[\text{PtHal}_6]^{2-}$ получены со всеми галогенами. Pt(IV) образует также гидроксокомплексы $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$, цианидные $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ и роданидные $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$ комплексы. Исследование структуры этих комплексов явилось экспериментальной основой современной теории строения координационных соединений. Характерной для Pt(IV) является сильная двухосновная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и ее соли.

Комплексные производные, отвечающие степени окисления +5, менее разнообразны. Известны лишь фторидные комплексы $[\text{PtF}_6]^-$. Pt(V) образует уникальное комплексное соединение $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$, где во внешней сфере находится молекулярный ион кислорода O_2^{2+} . Это соединение получают при взаимодействии молекулярного кислорода с сильнейшим окислителем PtF_6 («суперокислитель»). Здесь молекула кислорода функционирует как восстановитель [1].

Изомерия координационных соединений платины

Комплексные соединения платины являются удобными объектами для рассмотрения изомерии.

Комплексам платины присуща геометрическая изомерия. Примером может служить комплекс Pt(VI) состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ и комплекс Pt(IV) состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Октаэдрическая модель комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ допускает существование двух изомерных форм (рисунок 1.1).

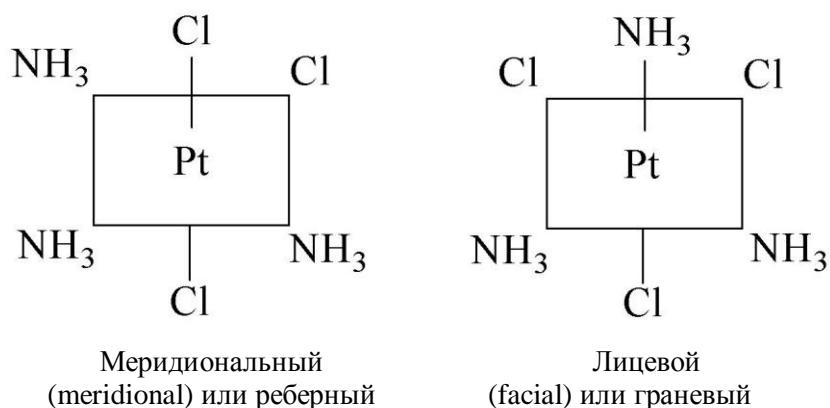


Рисунок 1.1 – Изомеры октаэдрических комплексов платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$

Изомер *mer*-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl окрашен в зеленовато-желтый цвет. Его растворимость в воде при 20 °С составляет 5,64 % (мас.). При восстановлении он образует комплекс [Pt(NH₃)₃Cl]Cl. Изомер *fac*-[Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl окрашен в бледно-желтый цвет. Его растворимость 1,49 % (мас.). При восстановлении он дает комплекс состава [Pt(NH₃)₂Cl₂].

Плоскоквратная модель координационного соединения [Pt(NH₃)₂Cl₂] предполагает два изомерных комплекса (рисунок 1.2).

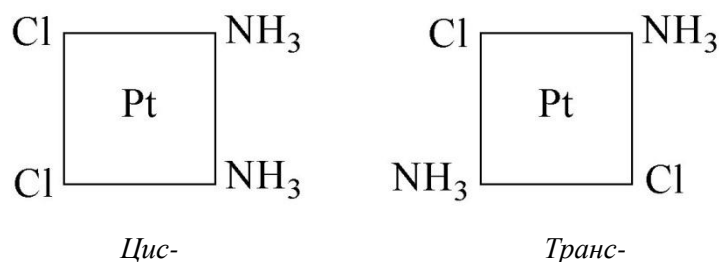


Рисунок 1.2 – Изомеры диамминдихлоридных соединений платины

Они отличаются по цвету, растворимости и по отношению к некоторым химическим реагентам [3].

Оптическая изомерия также присуща координационным соединениям платины. В комплексе Pt(VI) [Pt(py)(NH₃)(NO₂)(Cl)(Br)(I)], содержащем шесть различных лигандов, центральный атом координирует их асимметрично. Таким образом, данное координационное соединение имеет два оптических изомера (рисунок 1.3).

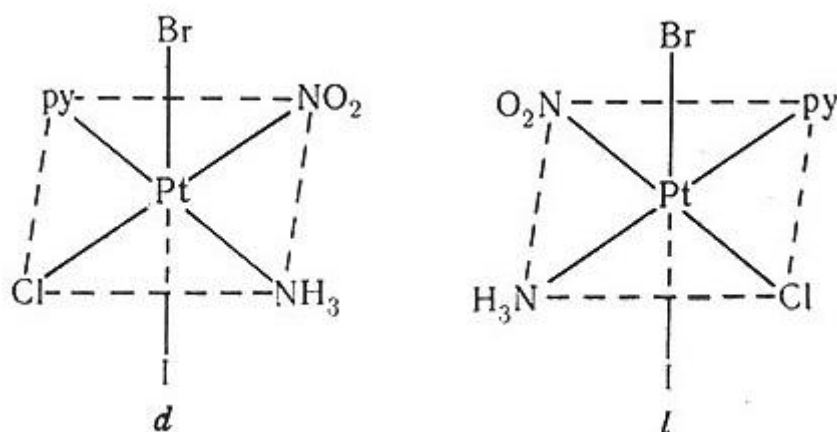


Рисунок 1.3 – Оптические изомеры комплекса платины с шестью различными лигандами

Однако рацемическое расщепление комплекса этого типа пока не осуществлено [4].

Комплексам Pt(IV) и Pt(VI), состоящим из комплексного катиона и аниона,

центральные атомы которых различны, присуща координационная изомерия. Примером координационных изомеров могут служить соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Если соединения образованы ионами одного и того же металла, но в различных степенях окисления, то и в этом случае могут существовать координационные изомеры, например $[\text{PtPy}_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{PtPy}_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$.

Комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ имеют один и тот же аналитический состав $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, но их молекулярные массы в 2–3 раза превышают молекулярную массу наиболее легкого комплекса. Эти соединения называют координационными полимерами. Правильнее было бы первые два соединения называть двухкомплексными, а два последние – трехкомплексными.

Ионизационная изомерия присуща только комплексам платины катионного типа. Примером подобных изомерных соединений могут служить комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$. В первом комплексе ионы Cl^- входят во внутреннюю сферу, а ионы Br^- находятся во внешней. Во втором комплексе, наоборот, во внутреннюю сферу входят ионы Br^- , а во внешней располагаются ионы Cl^- . В растворе комплексные соединения подвергаются диссоциации (ионизации). Первичная диссоциация рассматриваемых комплексов описывается уравнениями (схема 1.1).

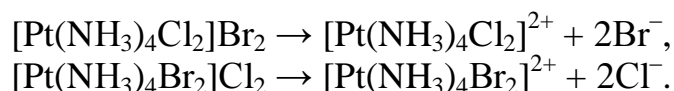


Схема 1.1

В растворах часто происходит замещение внутрисферных лигандов на внешнесферные (схема 1.2).

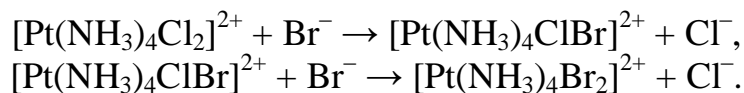


Схема 1.2

Поскольку бромидные комплексы Pt(IV) устойчивее хлоридных, то в растворе будет наблюдаться преимущественный переход комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Таким образом, синтез ионизационных изомеров может быть осуществлен только для очень инертных комплексов.

К трансформационным изомерам могут быть отнесены следующие пары соединений: $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$ и $[\text{PtC}_2\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4]$; $[\text{PtCl}(\text{CCl}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{Pt}(\text{CCl}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, а также $[\text{PtBr}(\text{CF}=\text{CF}_2)(\text{AsPh}_3)_2]$ и $[\text{Pt}(\text{CFBr}=\text{CF}_2)(\text{AsPh}_3)_2]$.

В процессе перехода одного изомера в другой наряду с химическим превращением лигандов происходит изменение способа их координации (σ - π).

Комплексные соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2]$ можно рассматривать как изомерные соединения. Они не связаны между собой генетически и не могут переходить одно в другое, но их элементный состав одинаков, поэтому их можно назвать формальными изомерами [3].

1.2 Синтез органических комплексов платины

Молекулярные σ -комплексы

Комплексы платины можно получать по реакциям металлизации и переметаллирования. Например, при действии литийорганических соединений замещаются оба атома галогена у дигалогенидов платины (схема 1.3) [5].



Схема 1.3

При использовании менее реакционноспособных реактивов Гриньяра замещается лишь один атом галогена (схема 1.4) [5].



Схема 1.4

Частичная замена галогена осуществляется также при использовании органических соединений ртути (схема 1.5) [6].

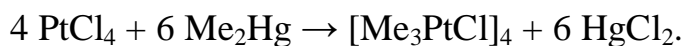


Схема 1.5

Методика испарения металлов позволяет осуществить удобные прямые методы металлизации, ведущие к некоторым металлоорганическим соединениям. Перфторалкил- и перфторарилгалогениды дают стабильные аддукты с атомами платины (схема 1.6) [7].

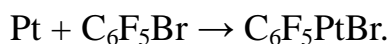


Схема 1.6

Для соединений платины известны реакции окислительного присоединения. Например, превращение платины(0) в платину(IV) в результате двух последовательных процессов окислительного присоединения (схема 1.7) [5].

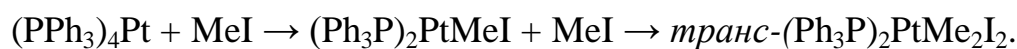


Схема 1.7

Под действием трифенилфосфинового комплекса платины происходит расщепление четырёхчленного циклобензоциклобутендиона (схема 1.8) [8].

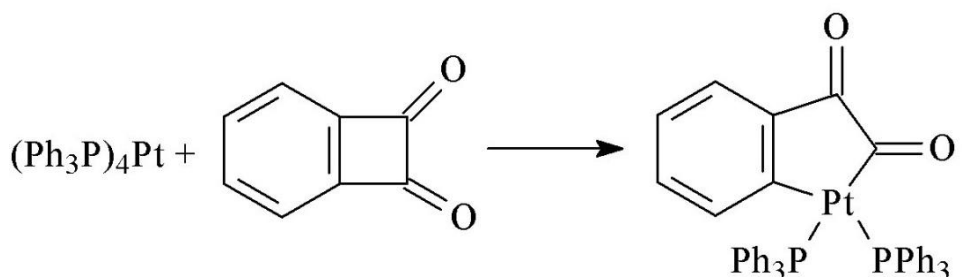


Схема 1.8

При взаимодействии *тетраakis*(трифенилфосфина)платины с бензилом или диметилксалатом расщепляется центральная углерод-углеродная связь этих альфа-дикарбонильных соединений (схема 1.9) [9].

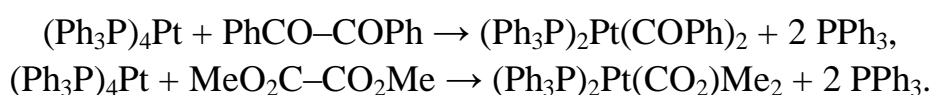


Схема 1.9

Получение карбеновых комплексов платины возможно присоединением спиртов к координированным изоцианидам платины (схема 1.10) [10].

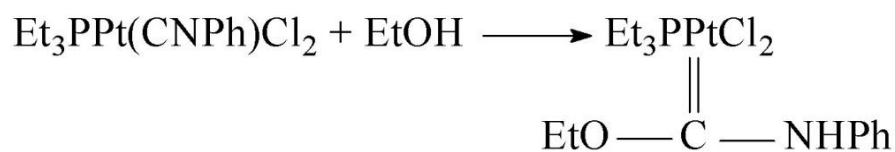


Схема 1.10

Молекулярные π-комплексы

При замещении в галогенидном комплексе платины одного из лигандов алкеном была синтезирована соль Цейзе – первое органическое соединение переходного металла. Цейзе обнаружил, что при пропускании этилена в раствор хлорплатината калия образуется желтый осадок $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$. При упаривании досуха кислых растворов соли Цейзе образуется нейтральный комплекс этилена $[(C_2H_4)_2PtCl]_2$. Эта реакция лежит в основе более общего метода получения олефиновых комплексов платины путем замены координированного этилена другими алкенами.

Получение потенциально полезного комплекса бис(циклооктадиена)платины заключается в реакции дихлоро(циклооктадиена)платины с дилитиевой солью циклооктатетраена в присутствии избытка циклооктадиена (схема 1.11) [11].

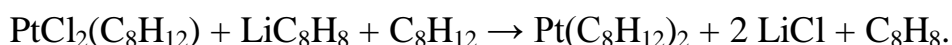


Схема 1.11

Типичный пример получения комплекса платины с бидентантным лигандом (схема 1.12) [12].

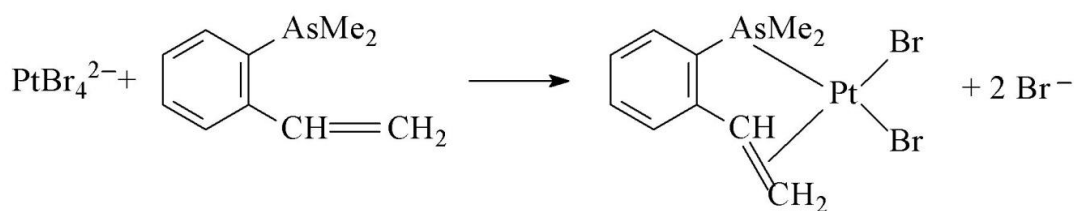


Схема 1.12

Реакция замены этиленового лиганда может проводиться в мягких условиях и вследствие стабильности платинового комплекса и легкости выделения платины может рассматриваться как удобный метод хранения термически нестабильных олефинов (схема 1.13) [13].

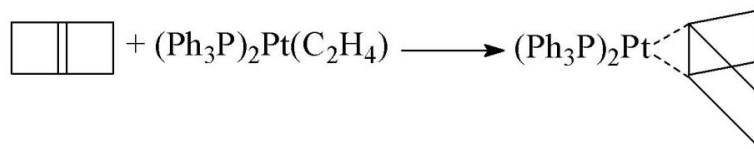


Схема 1.13

Метод замены олефинов был применён для получения большого числа олефиновых комплексов нульвалентной платины. Например, реакция диметилциклопропена с этиленовым комплексом привела к образованию стабильных комплексов типа (алкен) $Pt(PPh_3)_2$ (схема 1.14) [14].

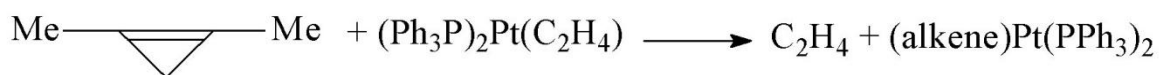


Схема 1.14

Замену этилена в комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ использовали также как метод хранения циклоалленов ($n = 6-4$) (схема 1.15) [15].

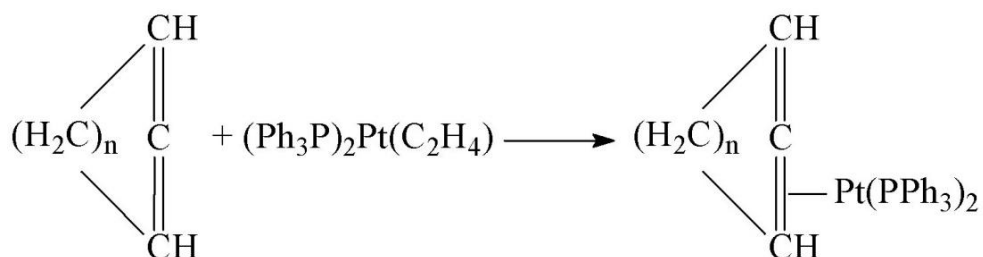


Схема 1.15

Известные ацетиленовые комплексы платины – аналоги соли Цейзе – являются малостабильными соединениями за исключением веществ, у которых один из заместителей – *трет*-бутильная группа (схема 1.16) [16].

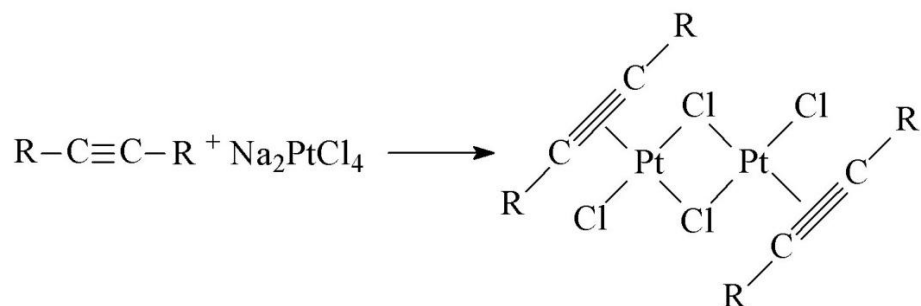


Схема 1.16

Известен синтез стабильного комплекса платины с нестабильным циклогептином при взаимодействии 1,2-дибромциклогептена с амальгамой натрия в ТГФ при комнатной температуре в присутствии $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (схема 1.17) [17].

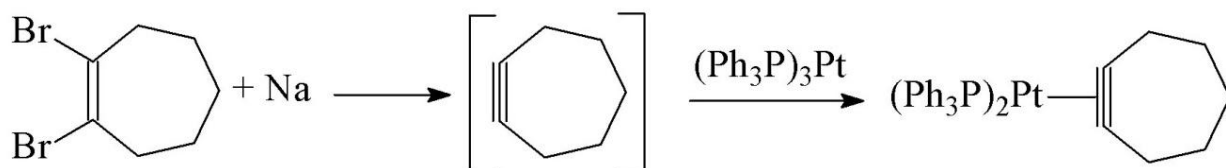


Схема 1.17

Ионные комплексы

Интерес представляет исследование реакций, позволяющих вводить в координационную сферу атома платины новые лиганды. Платина имеет малое сродство к кислородным лигандам и преимущественно связывается с аминами, сульфидами и фосфинами. Было установлено, что взаимодействие хлорида трифенилбензилфосфония с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде происходит с обменом лигандов в анионе и приводит к образованию ионного комплекса $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}][(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})\text{PtCl}_3]$ (схема 1.18) [18].



Схема 1.18

Было установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы в ароматическом углеводороде с гексахлороплатиноводородной кислотой, приводит к образованию комплекса с моноядерными анионами $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtCl}_6]$ (схема 1.19) [19].



Схема 1.19

В последние годы наблюдается значительный интерес к системам переноса протонов и их структурам. В структуре (схема 1.20) межмолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ приводят к образованию супрамолекулярной структуры, в которой они могут быть эффективными в стабилизации структуры. Между пиридиновыми кольцами имеется π - π -контакт, который еще более стабилизирует структуру. Атом Pt имеет октаэдрическую координацию [20].

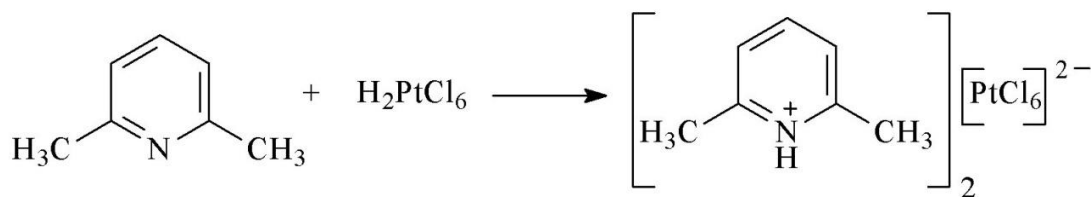


Схема 1.20

Авторами работы [21] был получен комплекс гексахлороплатината с S-бензилизотиоурониевым катионом (схема 1.21). В качестве растворителя использовали смесь метанола и ацетонитрила. Упаковка в структуре происходит в виде чередующихся листов, представляющих полярные и неполярные области. Ионные пары удерживаются вместе ионными силами и большим количеством водородных связей. Ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, как и ожидалось, является октаэдрическим.

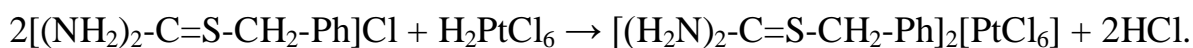


Схема 1.21

Было установлено, что взаимодействие гексахлороплатиноводородной кислоты с иодметаном и тиоэфиром $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ (в соотношении 1:2:2) приводит к образованию комплекса с катионом триметилсульфония $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_6]$ (схема 1.22) [22].



Схема 1.22

Было установлено, что при взаимодействии симметричного амина $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ с гексахлороплатиноводородной кислотой образуется координационное соединение вида $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][\text{PtCl}_6]$ (схема 1.23).

Анионы и катионы соединяются в полимерные цепи через водородные связи с участием протонированного азота и координированных атомов хлора. Как октаэдрический анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, так и катион $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ центросимметричны [23].

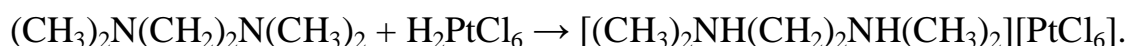


Схема 1.23

Аналогичным способом был получен комплекс состава $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PtCl}_6]$ (схема 1.24) [24].

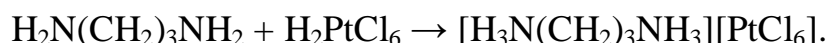


Схема 1.24

Также была изучена реакция гексахлороплатиноводородной кислоты с диметиламином. При этом образуется координационное соединения состава $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$ (схема 1.25) [25].

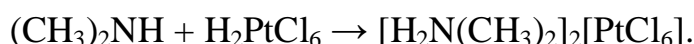


Схема 1.25

Очень интересна реакция L-лизина с гексахлороплатиноводородной кислотой, в ходе которой два атома водорода от кислоты переходят к аминогруппам лизина, в результате чего лизин переходит в дважды заряженный анион, а гексахлороплатиноводородная кислота в дважды заряженный катион и образуется

ионный комплекс (схема 1.26) [26].

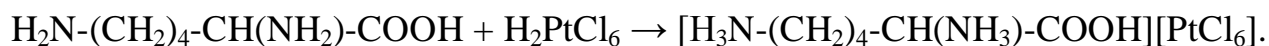


Схема 1.26

1.3 Химические свойства комплексов платины

Комплексы платины, образующиеся путём присоединения хлоралкенов к комплексам нульвалентной платины, умеренно стабильны в бензольных растворах, но в более полярных средах могут изомеризоваться в винильные соединения платины(II), вступая в реакцию четырехцентровой перегруппировки. В случае *тетраakis*(трифенилфосфин)платины и тетрахлорэтилена образуется не *цис*-, а *транс*-хлор(винил) платиновый комплекс. В данной реакции сначала происходит образование трехчленного циклического аддукта (схема 1.27).

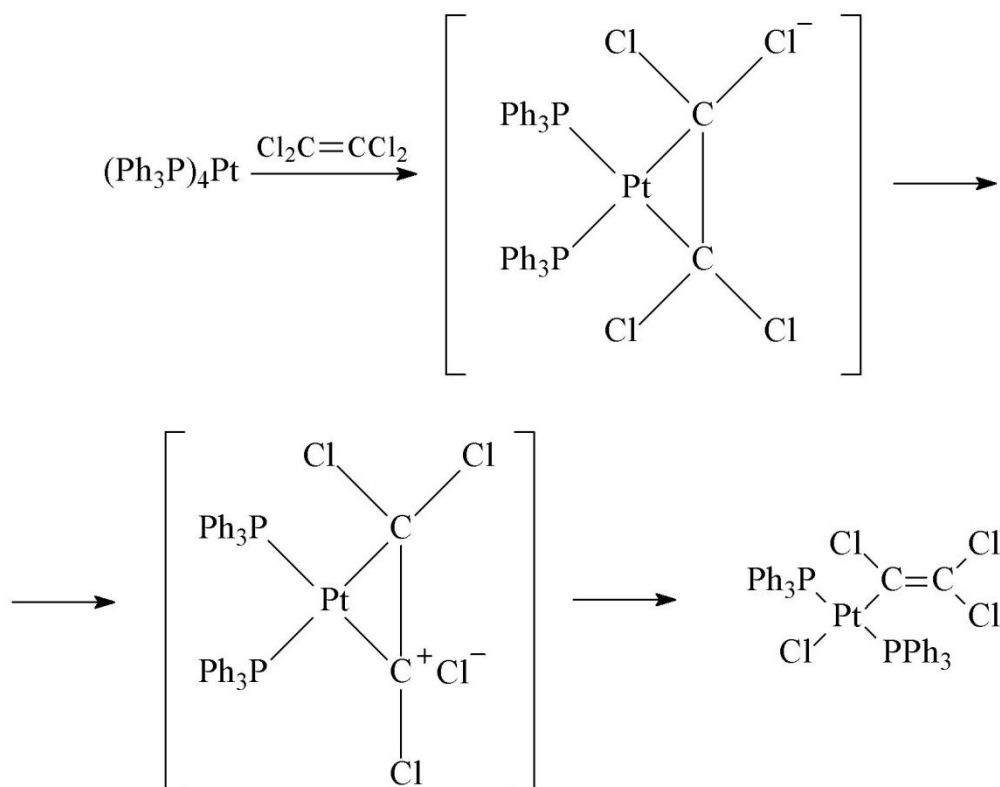


Схема 1.27

Платина вступает в реакцию β -элиминирования и играет особую роль в качестве “активаторов” β -водородных атомов алкильных групп, связанных с атомом металла σ -связью. Возможной причиной этого явления может быть слабое взаимодействие атома металла с β -водородным атомом. Такой процесс является обратным четырехцентровой миграции водорода от металла к π -связанному

лиганду. Образующиеся гидриды π -алкенметаллов обычно нестабильны и превращаются с потерей алкена в гидриды металлов, имеющие ту же степень окисления, что и исходное алкильное соединение (схема 1.28).

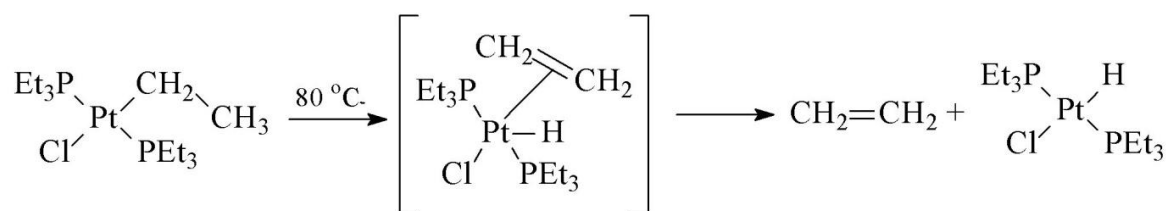


Схема 1.28

Простейшие алкильные или арильные производные переходных металлов обычно обладают низкой нуклеофильностью, обусловленной низкой электроположительностью атома металла. Соединения этого типа часто можно перекристаллизовать из спиртов, они стабильны по отношению к разбавленным кислотам. Однако расщепление связей C–Pt в этих соединениях обычно достигается при обработке безводными галогеноводородами (схема 1.29).

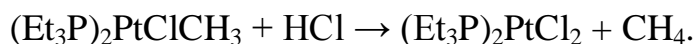


Схема 1.29

Восстановительное элиминирование RHal после окислительного присоединения Hal₂ (схема 1.30).

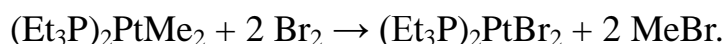


Схема 1.30

β -Эффект может играть определённую роль при отщеплении некоторых лигандов от атома металла (схема 1.31) [16].

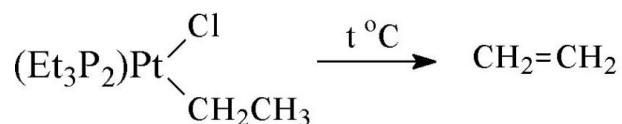


Схема 1.31

По механизму метатезиса происходит лёгкая изомеризация несимметричного четырёхчленного циклического соединения с платиной в цикле в симметричный (схема 1.32) [27].

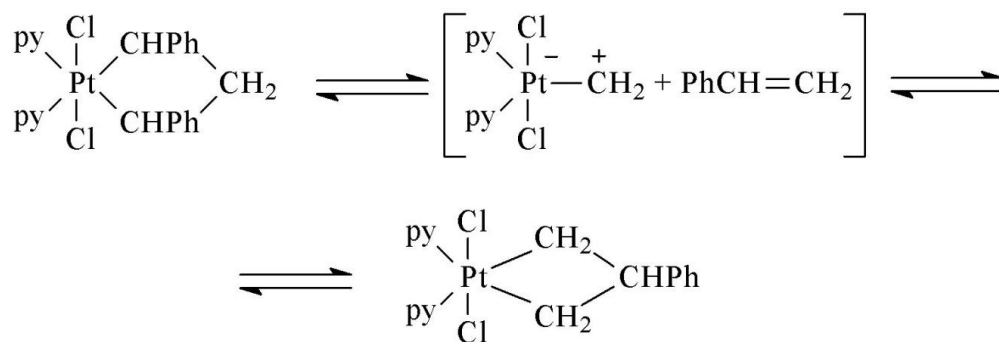


Схема 1.32

Амины легко присоединяются к π -комплексам олефинов с платиной(II). Доказательства присоединения амина из внешнего окружения комплекса были получены при рассмотрении стереохимии продукта реакции (схема 1.33) [28].

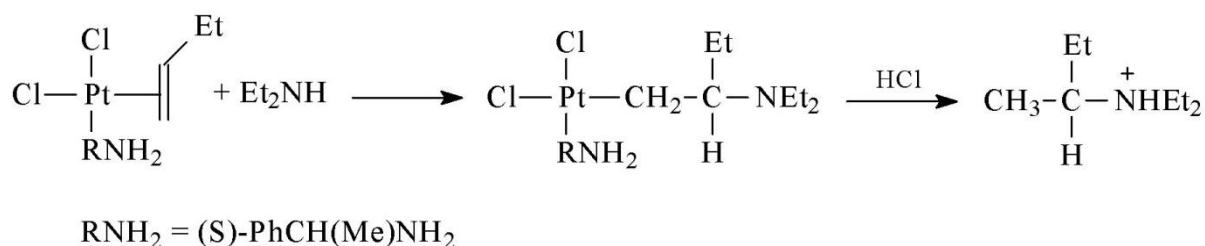


Схема 1.33

1.4 Применение комплексных соединений платины

Комплексы платины используются в аналитической химии. В 1835 г. Кан обнаружил, что взаимодействие растворов солей платины и хлорида олова(II) приводит к появлению ярко-красной окраски. Реакция оказалась исключительно чувствительной. Окрашенный раствор, получающийся в результате взаимодействия солей платины и олова(II), был назван «платиновым пурпуром». На основании этой реакции были разработаны различные варианты аналитического определения платины. «Платиновый пурпур» обладает способностью экстрагироваться рядом органических соединений. Введение операции экстракции позволило анализировать платину в присутствии цветных металлов. Природа окрашенных соединений олова с платиновыми металлами начала систематически изучаться лишь в 50-х годах XX в. В настоящее время установлено, что предельной формой биметаллического комплекса платины с оловом(II) на хлоридном фоне является $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ [3].

При растворении платины в царской водке получается гексахлороплатиновая кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, которая при выпаривании раствора выделяется в виде красно-бурых кристаллов состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Калиевая соль этой кислоты – одна из

наименее растворимых солей калия, поэтому её образованием пользуются в химическом анализе для обнаружения калия [29].

Комплексы платины используются также в бионеорганической химии. В 1969 году было установлено, что *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] обладает ярко выраженными противоопухолевыми свойствами. Интересно отметить, что изомерное соединение *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] такие свойства не проявляет. С этого времени лаборатории многих стран были захвачены интенсивными исследованиями противоопухолевой активности координационных соединений платины. С целью поиска эффективных соединений выбирались разнообразные амины (А) и ацидолиганды (Х). Кроме того, изучались соединения электролитного типа и соединения платины(IV). К настоящему времени испытано более тысячи комплексов платины. В результате отобрано около 30 наиболее перспективных соединений.

Опухолевые клетки характеризуются более активным синтезом ДНК по сравнению с нормальными, поэтому действие противоопухолевых препаратов должно быть направлено на молекулы ДНК. Экспериментально установлено, что комплекс *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] действительно избирательно подавляет синтез ДНК, но мало влияет на синтез РНК.

Координационные соединения платины используются в химической технологии. Существует способ металлизации поверхности стекла путём вжигания (впекания). Например, для получения пленки платины готовят пасту, состоящую из спиртового раствора H₂[PtCl₆], борной кислоты, лавандового масла и терпентина. Её наносят на поверхность стекла и изделие нагревают в муфельной печи. Получается тонкий зеркальный слой металлической платины. При нагревании стекла до определённой температуры слой металла «вжигается» в его поверхность, оставаясь ровным и блестящим [3].

Известно также применение комплексов платины в качестве катализаторов. Например, фосфиновый комплекс Pt(PPh₃)₄ используется в реакциях регио- и стереоселективного присоединения PhSeH к алкинам [30].

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработке методов синтеза органических комплексов платины уделяется особое внимание, так как данные координационные соединения очень широко применяются в катализе, в медицине в качестве противоопухолевых препаратов, в аналитической химии, в химической технологии [3, 29–30].

Комплексы с гексахлороплатинат-анионом и с азотосодержащим катионом довольно подробно исследованы, в отличие от соединений с катионами органилфосфония, -стибония.

Гексахлороплатиноводородная кислота и гексахлороплатинат калия являются хорошими комплексообразователями и легко вступают в реакции комплексообразования с соединениями, генерирующими катион. Данные реакции характеризуются одностадийностью, чистотой, высокими выходами получаемого продукта и практически отсутствием параллельных реакций.

Данная работа посвящена изучению реакций галогенидов трифенилорганилфосфония и тетраорганилстибония с гексахлороплатиноводородной кислотой и гексахлороплатинатом калия.

В настоящей работе в качестве исходных соединений, содержащих анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, нами были выбраны гексахлороплатиноводородная кислота и гексахлороплатинат калия. В роли соединений, содержащих фосфониевые катионы, выступали хлориды метоксиметилтрифенилфосфония, (2-бутенил)трифенилфосфония, (карбокси-2-этил)трифенилфосфония, трифенилэтилфосфония, ацетонитрилтрифенилфосфония, трифенил(*пара*-фторбензил)фосфония, 1-пропенилтрифенилфосфония, 2-бутен-1,4-*бис*(трифенилфосфония), а также хлорид тетра(*пара*-толил)стибония.

Для синтеза новых комплексов платины были выбраны полярные апротонные *n*-донорные растворители – ацетон и диметилсульфоксид – для того, чтобы выявить возможность их встраивания в координационную сферу атома металла.

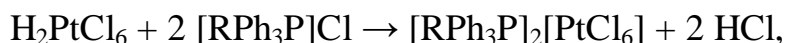
Апротонные растворители – это растворители, не ионизирующиеся путем переноса протона. Как у ацетона, так и у диметилсульфоксида молекула является полярной, однако автоионизирование невозможно. Их полярность обуславливает основные свойства, то есть сильную сольватацию (координацию) с катионами и другими кислотными центрами. Однако данные растворители отличаются различной реакционной способностью, которую количественно можно охарактеризовать донорностью растворителя *D*, то есть мерой его основности (донорной способности). Значения *D_B* позволяют проводить сравнительную оценку донорной способности различных растворителей (таблица 2.1) [31].

Таблица 2.1 – Донорность (*D*) и относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0) ацетона и диметилсульфоксида.

Растворитель	<i>D</i>	ϵ/ϵ_0
Ацетон	17,0	20,7
Диметилсульфоксид	29,8	45

Как следует из таблицы 2.1, ацетон – более слабый *n*-донорный растворитель чем диметилсульфоксид из чего следует, что он будет труднее встраиваться в координационную сферу металла или не будет встраиваться вообще.

Гексахлороплатинаты органилфосфония, -стибония (1–9) получали взаимодействием раствора гексахлороплатиноводородной кислоты или гексахлороплатината калия с хлоридами органилфосфония или органилстибония в водно-ацетоновом растворе (1:10) соответственно (схемы 2.1–2.3).



R = MeOCH₂ (1), MeCH=CHCH₂ (2), HOOCCH₂CH₂ (3), Et (4), N≡CCH₂ (5), *p*-FBn (6), MeCH=CH (7).

Схема 2.1

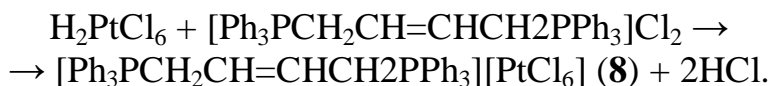


Схема 2.2

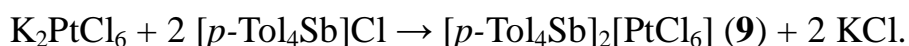


Схема 2.3

По завершении синтеза растворитель испаряли на воздухе и наблюдали образование кристаллического продукта.

Все реакции характеризуются выходом не менее 70 % и чистотой целевого продукта. В среднем все реакции комплексообразования в водно-ацетоновом растворе проходили в течение 2 недель. Полученные соединения представляют собой кристаллические устойчивые на воздухе вещества с четкой температурой плавления (разложения). Кристаллы имели характерные для платиновых комплексов окраску желтого или оранжевого цвета. Целевой продукт кристаллизовался в виде кристаллов из ацетона.

В таблице 2.2 приведены температуры плавления, выход и цвет синтезированных кристаллических комплексов.

Полученные продукты были идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Интерпретация инфракрасных спектров проводится с использованием понятия характеристических частот. В отличие от простейших двухатомных молекул, в многоатомных молекулах колебания не относятся лишь к одной связи или группе атомов, напротив, все атомы молекулы находятся в движении, хотя бы в самом небольшом. Однако было экспериментально установлено, что присутствие в молекуле определённых функциональных групп приводит к возникновению поглощения излучения характеристической частоты. Влияние остальной части

молекулы при этом обычно не превышает 5 %. Это наблюдение даёт возможность с высокой долей вероятности отнести ту или иную полосу поглощения к конкретной функциональной группе, присутствующей в молекуле [32].

Таблица 2.2 – Температуры плавления, выход и цвет синтезированных веществ

№	Продукт реакции	$T_{пл}$, °C	Выход, %	Цвет кристаллов
1	$[MeOCH_2PPh_3]_2[PtCl_6]$	200(разл.)	87	оранжевый
2	$[MeCH=CHCH_2PPh_3]_2[PtCl_6]$	199(разл.)	90	оранжевый
3	$[HOOCCH_2CH_2PPh_3]_2[PtCl_6]$	172(разл.)	88	оранжевый
4	$[EtPPh_3]_2[PtCl_6]$	141(разл.)	96	желтый
5	$[N\equiv CPPh_3]_2[PtCl_6]$	181	77	оранжевый
6	$[p-FBnPPH_3]_2[PtCl_6]$	208(разл.)	70	оранжевый
7	$[MeCH=CHPPh_3]_2[PtCl_6]$	214(разл.)	98	оранжевый
8	$[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3][PtCl_6]$	225(разл.)	72	оранжевый
9	$[p-Tol_4Sb]_2[PtCl_6]$	158	74	желтый

Так как ИК-спектры синтезированных соединений снимали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области $4000-400\text{ см}^{-1}$, то наблюдение колебаний связи Pt–Cl не представляется возможным, так как данные колебания проявляются в области частот менее 400 см^{-1} , поэтому полученные ИК-спектры отражают колебания атомов и групп атомов, присутствующих в катионе.

Поскольку в фосфониевых катионах присутствует три фенильных группы, то естественно было ожидать появления полос поглощения в характеристической области для ароматических колец.

Для фенильных ароматических колец характерны валентные колебания СН связей (ν_{CH}) в области $3080-3030\text{ см}^{-1}$, валентные колебания ароматического кольца (ν_{Ph}) в области $1600-1575$ и $1525-1475\text{ см}^{-1}$, плоскостные деформационные колебания СН связей ($\delta_{ip}CH$) в области $1225-950\text{ см}^{-1}$, внеплоскостные деформационные колебания СН ($\delta_{oop}CH$) в области $1000-650\text{ см}^{-1}$ [33].

Основные полосы поглощения ароматического кольца в ИК-спектрах гексахлороплатинатов (1–9) приведены в таблице 2.3.

В ИК-спектрах всех гексахлороплатинатов трифенилорганилфосфония присутствуют полосы поглощения в интервале $1440-1435\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют поглощению колебаний группы CH_2-P . Кроме того, для соединений 1–8 наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области $800-700\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям связей C–P [33].

Полоса поглощения, характеризующая валентные колебания связей C=C, наблюдается в области 1663 , 1636 и 1646 см^{-1} для соединений 2, 7 и 8 соответственно.

В структуре соединения 1 присутствует метильная группа, связанная с кислородом O–CH₃, колебаниям которой соответствует интенсивная полоса поглощения в области 2824 см^{-1} . Очень широкая и интенсивная полоса при

1113 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям группы $\text{CH}_2\text{--O--CH}_3$.

Таблица 2.3 – Полосы поглощений ароматического кольца в ИК-спектрах гексахлороплатинатов органилфосфония, -стибония

№	ν_{CH} , cm^{-1}	ν_{Ph} , cm^{-1}	δ_{ipCH} в монозамещ. аром. кольце, cm^{-1}	δ_{ipCH} в 1,4-замещ. аром. кольце, cm^{-1}	δ_{oopCH} в монозамещ. аром. кольце, cm^{-1}	δ_{oopCH} в 1,4-замещ. аром. кольце, cm^{-1}
1	3053, 3078	1483, 1585	1026, 1161	–	688, 744, 758	–
2	3055, 3080	1485, 1585	1027, 1055, 1163	–	690, 734, 748	–
3	3042, 3061	1485, 1587	1027, 1036, 1157	–	690, 742, 758	–
4	3054, 3077	1483, 1585,	1027, 1035, 1161	–	689, 737, 754	–
5	3031, 3037	1508, 1560	1019, 1037, 1157, 1133	–	687, 736, 756	–
6	3059, 3040, 3079	1483, 1508, 1585	1026, 1058, 1161, 1138	1011, 1187, 1224	688, 746, 765	833, 843
7	3040, 3053, 3077	1483, 1585	1025, 1043, 1170	–	690, 750	–
8	3040, 3059, 3078	1485, 1585	1016, 1063, 1135, 1143, 1165	–	690, 746	–
9	3036, 3054	1491, 1508, 1589	–	1014, 1060, 1068, 1114, 1186, 1196, 1211, 1225	–	800, 845

Полоса поглощения, характеризующая валентные колебания карбоксильной группы в предельных алифатических карбоновых кислотах наблюдается в области $\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$. В ИК-спектре соединения **3** данная широкая и интенсивная полоса смещается в низкочастотную область и наблюдается при 1732 cm^{-1} .

Для соединения **5** полоса поглощения средней интенсивности, характеризующая валентные колебания связей $\text{C}\equiv\text{N}$, наблюдается при 2240 cm^{-1} .

Интенсивная полоса поглощения при 1110 cm^{-1} в ИК-спектре соединения **6** соответствует валентным колебаниям $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--F}$.

В соединении **9** колебания связи Sb--C отражаются в полосе при 491 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ полученных соединений позволяет определить особенности их строения.

Рентгеноструктурный эксперимент (РСА) кристаллов **1–2** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur фирмы Oxford diffraction (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296 K . Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программе CrysAlisPro [34].

Все расчеты по определению структуры выполнены по программам *SHELXT* [35] и уточнены в оболочке *SHELXL* [36] для комплекса *SHELX* [37]. Структуры **1**, **2** уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Кристаллографические данные и результаты уточнения структур

Характеристика	Структура 1	Структура 2
<i>M</i>	1042,52	1022,45
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. группа	P2 ₁ /n	P1
<i>a</i> , Å	11,0421(4)	10,2432(3)
<i>b</i> , Å	16,0332(6)	10,3595(3)
<i>c</i> , Å	12,5274(4)	10,7483(4)
α , град	90	79,652(3)
β , град	97,705(3)	69,329(3)
γ , град	90	73,790(3)
<i>V</i> , Å ³	2197,82(13)	1020,52(6)
<i>Z</i>	2	1
ρ (выч.), г/см ³	1,575	1,664
μ , мм ⁻¹	3,66	3,943
<i>F</i> (000)	1036	506
Размер кристалла, мм	0,133 × 0,121 × 0,074	0,121 × 0,102 × 0,06
Область сбора данных по 2 θ , град	3,435 – 33,082	3,334 – 33,058
Интервалы индексов отражений	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	21736	20434
Независимых отражений	7486	6963
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5295	6586
Переменных уточнения	328	245
<i>GOOF</i>	1,042	1,034
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ =0,0396; <i>wR</i> ₁ =0,0597	<i>R</i> ₁ =0,0287; <i>wR</i> ₁ =0,0532
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ =0,0711; <i>wR</i> ₁ =0,0672	<i>R</i> ₁ =0,0327; <i>wR</i> ₁ =0,0554
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0,502/0,665	-0,421/0,567

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: №1515038 (**1**), 1515040 (**2**) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы комплексов **1–2** (рисунок 2.1, 2.2) состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и октаэдрических анионов. В анионах всех исследованных комплексов атом платины располагается в частной позиции – его координаты совпадают с координатами центра инверсии, из-за этого октаэдрический фрагмент симметричен, углы практически равны теоретическим значениям. Длины связей Pt–Cl в анионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ близки между собой и составляют 2,3167(7)–2,3198(8), 2,3199(6)–2,3246(6) для **1** и **2** соответственно (таблице 2.5).

Алкильная группа в катионах алкилтрифенилфосфония **1** статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью $\sim 0,43/0,57$. Метоксиметильная группа в катионах алкилтрифенилфосфония **2** также статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью $\sim 0,62/0,38$. Несмотря на разупорядоченность алкильных групп в катионах комплексов **1** и **2** значения углов CPC ($107,7\text{--}111,1^\circ$ для **1** и $107,3\text{--}110,1^\circ$ для **2**) приближаются к идеальному значению тетраэдрического угла.

Таблица 2.5 – Межатомные расстояния и валентные углы в структурах **1-2**

[MeOCH ₂ PPh ₃][PtCl ₆]			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
P(1)–C(1)	1,786(3)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(2)	180
P(1)–C(11)	1,804(3)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(3)	90,00(3)
P(1)–C(21)	1,788(4)	Cl(2)–Pt(1)–Cl(3)	90,00(3)
P(1)–C(7)	1,797(4)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(3')	90,00(3)
Pt(1)–Cl(1)	2,3198(7)	Cl(2)–Pt(1)–Cl(3')	90,00(3)
Pt(1)–Cl(1')	2,3198(7)	Cl(3)–Pt(1)–Cl(3')	180,00(2)
Pt(1)–Cl(2)	2,3167(8)	Cl(2(1)–Pt(1)–Cl(1)	89,09(3)
Pt(1)–Cl(2')	2,3167(8)	Cl(2)–Pt(1)–Cl(1)	90,91(3)
Pt(1)–Cl(3)	2,3180(8)	Cl(3)–Pt(1)–Cl(1)	89,86(3)
Pt(1)–Cl(3')	2,3180(8)	–	–
Преобразования симметрии: 1–x, 1–y, –z			
[MeCH=CHCH ₂ PPh ₃][PtCl ₆]			
P(1)–C(1)	1,784(2)	Cl(2(1)–Pt(1)–Cl(2)	180
P(1)–C(11)	1,791(2)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(1')	90,26(2)
P(1)–C(21)	1,787(2)	Cl(2)–Pt(1)–Cl(1')	89,74(2)
P(1)–C(7)	1,828(3)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(1)	89,74(2)
Pt(1)–Cl(1)	2,3221(6)	Cl(2)–Pt(1)–Cl(1)	90,26(2)
Pt(1)–Cl(1')	2,3221(6)	Cl(1')–Pt(1)–Cl(1)	180
Pt(1)–Cl(2)	2,3199(6)	Cl(2')–Pt(1)–Cl(3')	90,41(3)
Pt(1)–Cl(2')	2,3199(6)	C(1)–P(1)–C(11)	112,39(11)
Pt(1)–Cl(3)	2,3246(6)	C(21)–P(1)–C(11)	110,12(11)
Pt(1)–Cl(3')	2,3246(6)	C(1)–P(1)–C(7A)	108,15(14)
Преобразования симметрии: 1–x, 2–y, –z			

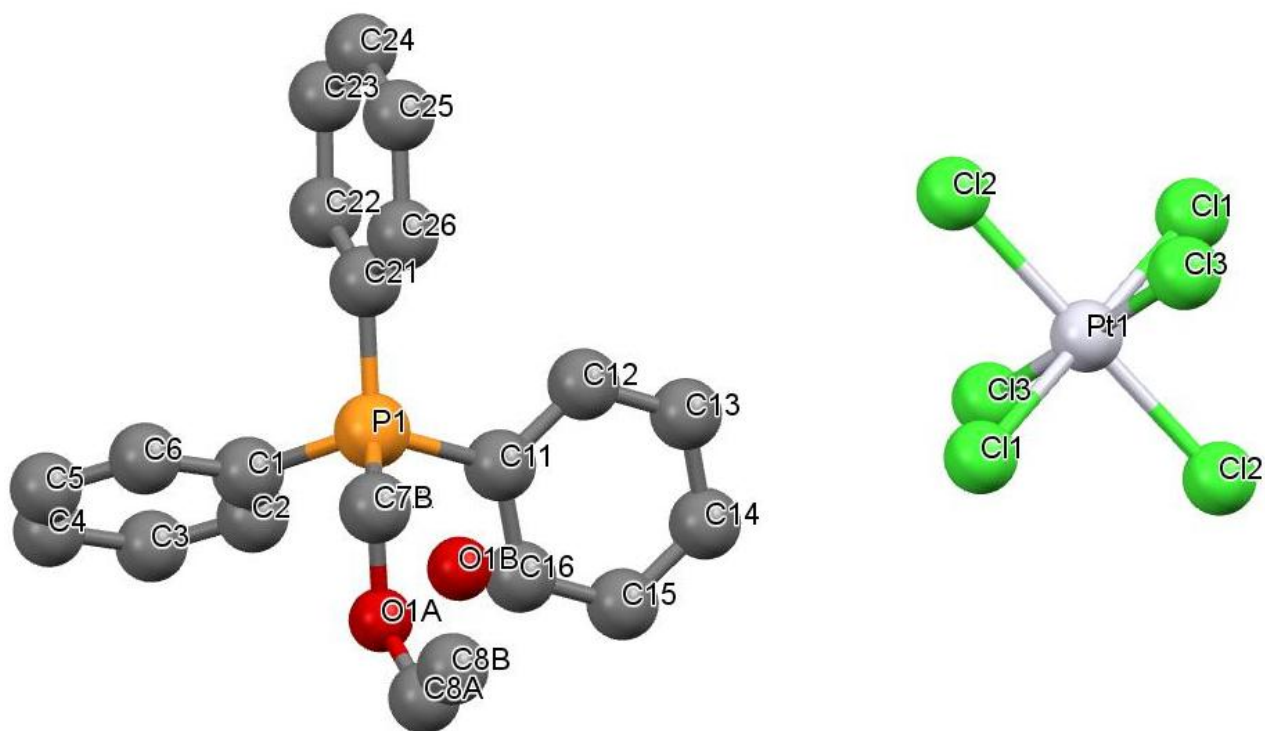


Рисунок 2.1 – Строение гексахлороплатината метоксиметилтрифенилфосфония (1)

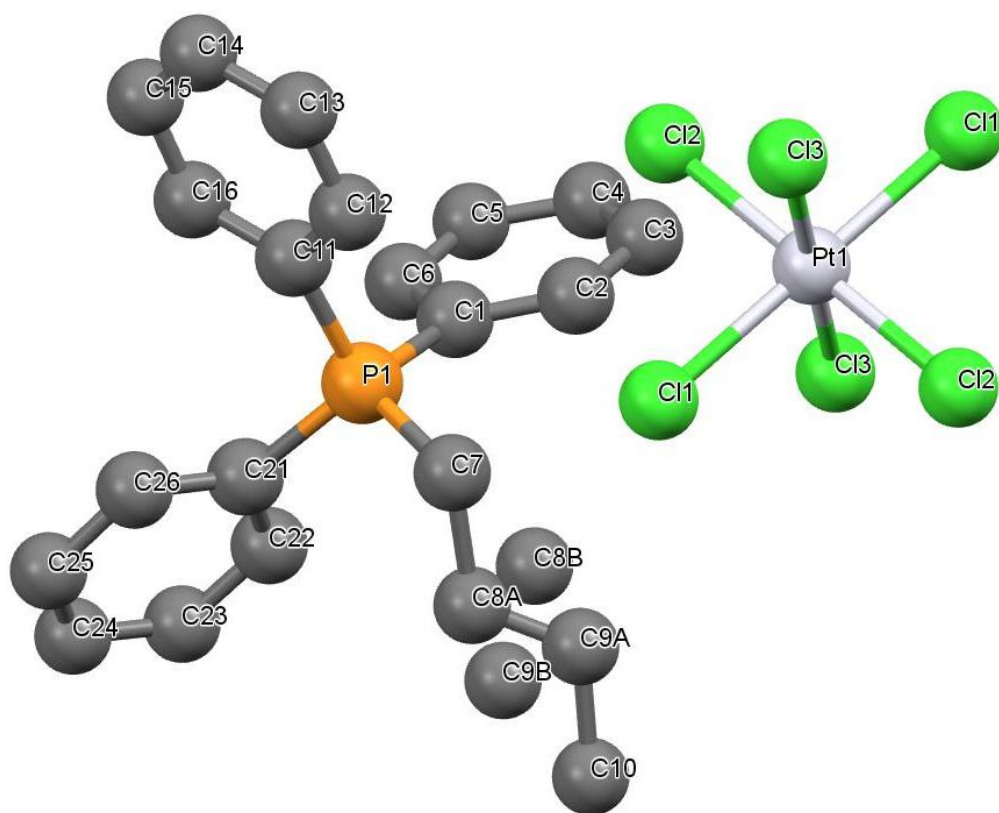


Рисунок 2.2 – Строение гексахлороплатината 2-бутенилтрифенилфосфония (2)

Молекула диметилсульфоксида – амбидентатный лиганд, поскольку содержит неподеленные электронные пары на атомах кислорода и серы.

В соответствии с концепцией «жестких» и «мягких» кислот и оснований сульфоксида являются одновременно «жесткими» и «мягкими» основаниями. Атом серы обеспечивает сульфоксидам свойства «мягкого», а атом кислорода – «жесткого» основания. Поскольку ионы металлов с электронной точки зрения являются кислотами – «жесткими» или «мягкими», то ДМСО должен образовывать координационные соединения со всеми ними, при этом связь через кислород (dmsO-O) должны образовывать «жесткие» кислоты, а через серу (dmsO-S) – «мягкие» [38].

В настоящее время известны диметилсульфоксидные комплексы всех доступных для химиков металлов [38–41]. Начиная с первых исследований диметилсульфоксидных комплексов [42–44] было установлено, что обычно ДМСО координируется к металлу через атом кислорода. Координация через серу найдена в комплексах элементов VIII группы, в основном платиновых металлов [38–40].

Диметилсульфоксидопентахлороплатинаты органилфосфония, -стибония (**10–18**) получали взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты или гексахлороплатината калия с хлоридами органилтрифенилфосфония или тетраорганилстибония в диметилсульфоксиде (схемы 2.4 – 2.6).

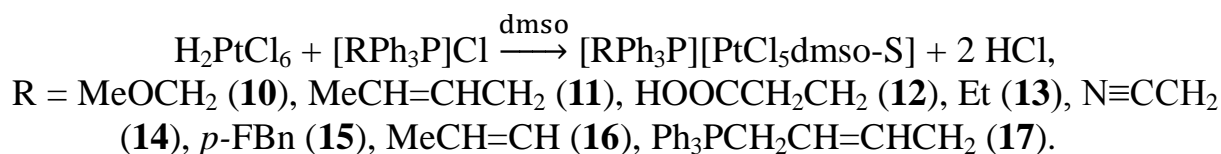


Схема 2.4

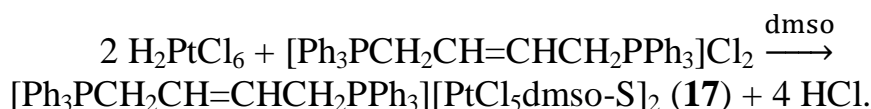


Схема 2.5



Схема 2.6

По испарению растворителя на воздухе наблюдали образование кристаллического продукта.

В таблице 2.6 приведены температуры плавления, выход и цвет синтезированных кристаллических комплексов.

Все реакции характеризуются выходом не менее 75 % и чистотой целевого продукта. В среднем испарение растворителя проходило в течение четырех месяцев. Полученные соединения представляют собой кристаллические

устойчивые на воздухе вещества с четкой температурой плавления (разложения). Кристаллы имеют характерную для платиновых комплексов окраску желтого или оранжевого цвета.

Таблица 2.6 – Температуры плавления, выход и цвет синтезированных веществ

№	Продукт реакции	T _{пл} , °C	Выход, %	Цвет кристаллов
10	[MeOCH ₂ PPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	130	75	желтый
11	[MeCH=CHCH ₂ PPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	216(разл.)	84	желтый
12	[HOOCCH ₂ CH ₂ PPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	220(разл.)	83	желтый
13	[EtPPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	210(разл.)	78	желтый
14	[N≡CPPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	146	92	желтый
15	[<i>p</i> -FBnPPH ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	185	80	желтый
16	[MeCH=CHPPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S]	120	95	желтый
17	[Ph ₃ PCH ₂ CH=CHCH ₂ PPh ₃][PtCl ₅ dmsO-S] ₂	211(разл.)	83	оранжевый
18	[<i>p</i> -ToI ₄ Sb][PtCl ₅ dmsO-S]	210(разл.)	90	желтый

Полученные продукты были идентифицированы методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Данные РСА соединения **12** подтверждают встраивание диметилсульфоксида в координационную сферу платины и координацию через атом серы (dmsO-S), что согласуется с литературными данными [38–40]. Однако качество кристалла взятого для РСА было не настолько хорошее, чтобы полученные данные углов и длин связей считать достоверными. В связи с чем, мы не стали анализировать результаты.

В структурах анионов всех соединений присутствует диметилсульфоксид, который встроился в координационную сферу платины в результате реакции комплексообразования. Наличие связи S=O четко прослеживается в ИК-спектрах данных соединений. Валентным колебаниям связи S=O соответствуют интенсивные полосы поглощения, находящиеся при 1115 и 1123 см⁻¹ для **10**, 1133 и 1156 см⁻¹ для **11**, 1123 и 1143 см⁻¹ для **12**, 1114 и 1122 см⁻¹ для **13**, 1112 см⁻¹ для **14**, 1122 и 1133 см⁻¹ для **15**, 1112 и 1122 см⁻¹ для **16**, 1111 и 1134 см⁻¹ для **17**, 1112 и 1125 см⁻¹ для **18**, что согласуется с литературным данным [33].

В ИК-спектрах всех диметилсульфоксидопентахлороплатинатов трифенилорганилфосфония присутствуют полосы поглощения в интервале 1439–1436 см⁻¹, которые (согласно литературным данным [32]) соответствуют поглощению деформационных колебаний группы CH₂-P. Кроме того, для соединений **10-17** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 800–700 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям C-P.

Полоса поглощения, характеризующая валентные колебания связей C=C, наблюдается в области 1653, 1654 и 1656 см⁻¹ для соединений **11**, **16** и **17** соответственно.

В спектрах соединения **10** широкая и интенсивная полоса при 1095 см⁻¹

соответствуют валентным колебаниям $\text{CH}_2\text{--O--CH}_3$, что согласуется с литературными данными [32].

На полученном ИК-спектре соединения **12** присутствует широкая и интенсивная полоса при 1745 см^{-1} , характеризующая валентные колебания карбоксильной группы в алифатических предельных кислотах.

Для соединения **14** полоса поглощения средней интенсивности, характеризующая валентные колебания связей $\text{C}\equiv\text{N}$, наблюдается при 2239 см^{-1} .

Интенсивная полоса поглощения при 1111 см^{-1} в ИК-спектре соединения **15** соответствует валентным колебаниям $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--F}$.

Таким образом, по результатам ИК-спектров и РСА полученных комплексов мы убедились в том, что ацетон не встраивается в координационную сферу платины, в отличие от диметилсульфоксида.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гексахлороплатинатов органилфосфония, -стибония в ацетоне

1. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0662 г (0,193 ммоль) хлорида метоксиметилтрифенилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината метоксиметилтрифенилфосфония (**1**) массой 0,0858 г (выход 87 %), $T_{пл} = 200$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 501, 530, 688, 723, 744, 758, 883, 937, 995, 1026, 1113, 1161, 1188, 1304, 1319, 1437, 1483, 1574, 1585, 2004, 2212, 2824, 2847, 2864, 2909, 2949, 2994, 3017, 3053, 3078.

2. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0680 г (0,193 ммоль) хлорида 2-бутенилтрифенилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината (2-бутенил)трифенилфосфония (**2**) массой 0,0905 г (выход 90 %), $T_{пл} = 199$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 486, 509, 536, 690, 719, 734, 748, 966, 995, 1027, 1055, 1111, 1163, 1312, 1339, 1395, 1437, 1485, 1585, 1663, 2847, 2878, 2893, 2914, 2932, 2992, 3009, 3024, 3055, 3080.

3. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0716 г (0,193 ммоль) хлорида (карбокси-2-этил)трифенилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината (карбокси-2-этил)трифенилфосфония (**3**) массой 0,0916 г (выход 88 %), $T_{пл} = 172$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 436, 480, 490, 513, 550, 690, 725, 742, 758, 793, 804, 905, 939, 997, 1027, 1036, 1113, 1157, 1194, 1215, 1288, 1323, 1339, 1395, 1416, 1440, 1485, 1587, 1612, 1732, 2911, 2928, 2947, 3042, 3061.

4. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0630 г (0,193 ммоль) хлорида трифенилэтилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили желтые кристаллы гексахлороплатината трифенилэтилфосфония (**4**) массой 0,0917 г (выход 96 %), $T_{пл} = 141$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 503, 689, 721, 737, 754, 995, 1027, 1035, 1113, 1161, 1435, 1483, 1584, 3054, 3077.

5. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0652 г (0,193 ммоль) хлорида ацетонитрилтрифенилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината ацетонитрилтрифенилфосфония (**5**) массой 0,0731 г (выход 77 %), $T_{пл} = 181$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 400, 419, 429, 687, 736, 756, 919, 941, 981, 1019, 1133, 1037, 1133, 1157, 1299, 1436, 1508, 1560, 2217, 2240, 2284, 2673, 2838, 2906, 2916, 2952,

2990, 2996, 3008, 3031, 3037.

6. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0784 г (0,193 ммоль) хлорида трифенил(*пара*-фторбензил)фосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината трифенил(*пара*-фторбензил)фосфония (**6**) массой 0,0778 г (выход 70 %), $T_{пл} = 208$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 442, 480, 505, 515, 554, 688, 704, 718, 746, 765, 833, 843, 997, 1011, 1026, 1058, 1110, 1138, 1161, 1187, 1224, 1398, 1420, 1435, 1483, 1508, 1585, 1601, 2793, 2907, 2915, 2947, 2992, 3009, 3024, 3059, 3142, 3157, 3169.

7. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0654 г (0,193 ммоль) хлорида 1-пропенилтрифенилфосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината 1-пропенилтрифенилфосфония (**7**) массой 0,0959 г (выход 98 %), $T_{пл} = 214$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 507, 540, 690, 721, 750, 816, 964, 995, 1025, 1043, 1074, 1113, 1170, 1186, 1252, 1308, 1337, 1369, 1437, 1483, 1572, 1585, 1609, 1636, 1904, 2332, 2855, 2911, 2945, 2978, 2993, 3022, 3040, 3053, 3077.

8. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0626 г (0,0926 ммоль) хлорида 2-бутен-1,4-бис(трифенил)фосфония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы гексахлороплатината 2-бутен-1,4-бис(трифенил)фосфония (**8**) массой 0,1049 г (выход 72 %), $T_{пл} = 225$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 496, 544, 690, 723, 746, 837, 1016, 1063, 1111, 1135, 1143, 1165, 1398, 1437, 1485, 1585, 1646, 2693, 2776, 2872, 2909, 2920, 2963, 3001, 3021, 3040, 3059, 3078, 3144, 3167, 3422, 3566, 3838, 3991.

9. К 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,1074 г (0,193 ммоль) хлорида тетра(*пара*-толил)стибония в водно-ацетоновом растворе. Выдерживали смесь 2 недели при 25 °С. Получили желтые кристаллы гексахлороплатината хлорид тетра(*пара*-толил)стибония (**9**) массой 0,0986 г (выход 74 %), $T_{пл} = 158$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 430, 486, 491, 690, 737, 795, 800, 845, 920, 941, 980, 1014, 1060, 1068, 1114, 1132, 1155, 1186, 1196, 1211, 1225, 1263, 1298, 1312, 1339, 1393, 1439, 1491, 1508, 1589, 2916, 2965, 3009, 3036, 3054.

Синтез диметилсульфоксидопентахлороплатинатов органилфосфония, -стибония в диметилсульфоксиде

10. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0331 г (0,0965 ммоль) хлорида метоксиметилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 °С. Получили желтые кристаллы

диметилсульфоксидопентахлороплатината метоксиметилтрифенилфосфония (**10**) массой 0,0548 г (выход 75 %), $T_{\text{пл}} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 439, 496, 509, 530, 689, 725, 748, 922, 946, 996, 1027, 1095, 1115, 1123, 1314, 1438, 1485, 2834, 2898, 2919, 2939, 3004, 3012, 3019, 3059, 3077, 3925, 3972, 3990.

11. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0680 г (0,0965 ммоль) хлорида 2-бутенилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 $^{\circ}\text{C}$. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината (2-бутенил)трифенилфосфония (**11**) массой 0,0622 г (выход 84 %), $T_{\text{пл}} = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 430, 689, 703, 756, 783, 919, 941, 980, 1019, 1133, 1156, 1399, 1436, 1653, 2237, 2298, 2382, 2561, 2584, 2737, 2770, 2812, 2834, 2852, 2905, 2915, 2966, 2989, 3008, 3037.

12. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0358 г (0,0965 ммоль) хлорида (карбокси-2-этил)трифенилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 $^{\circ}\text{C}$. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината (карбокси-2-этил)трифенилфосфония (**12**) массой 0,0629 г (выход 83 %), $T_{\text{пл}} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 430, 689, 755, 791, 919, 941, 980, 1019, 1123, 1133, 1143, 1156, 1399, 1438, 1745, 2584, 2603, 2624, 2675, 2687, 2736, 2771, 2792, 2812, 2834, 2905, 2915, 2989, 2995, 3008, 3030, 3037, 3151.

13. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0315 г (0,0965 ммоль) хлорида трифенилэтилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 $^{\circ}\text{C}$. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината трифенилэтилфосфония (**13**) массой 0,0558 г (выход 78 %), $T_{\text{пл}} = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 509, 688, 723, 745, 979, 1029, 1114, 1122, 1438, 2108, 2148, 2218, 2310, 2513, 2588, 2692, 2750, 2852, 2902, 2935, 2972, 3012, 3053, 3088, 3134, 3176, 3246, 3383, 3421, 3446.

14. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0326 г (0,0965 ммоль) хлорида ацетонитрилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 $^{\circ}\text{C}$. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината ацетонитрилтрифенилфосфония (**14**) массой 0,0656 г (выход 92 %), $T_{\text{пл}} = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 431, 542, 696, 721, 759, 981, 1019, 1072, 1112, 1125, 1133, 1156, 1190, 1437, 2115, 2215, 2239, 2299, 2400, 2433, 2511, 2558, 2584, 2685, 2711, 2792, 2819, 2854, 2905, 2915, 2989, 3037, 3148, 3336, 3357, 3420, 3989.

15. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0392 г (0,0965 ммоль)

хлорида трифенил(*para*-фторбензил)фосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 °С. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината трифенил(*para*-фторбензил)фосфония (**15**) массой 0,0634 г (выход 80 %), $T_{\text{пл}} = 185$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 441, 513, 553, 690, 744, 844, 952, 1022, 1109, 1122, 1133, 1161, 1192, 1224, 1404, 1436, 1508, 2216, 2310, 2520, 2586, 2690, 2773, 2850, 2918, 3005, 3057, 3172, 3421, 3446, 3566.

16. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0392 г (0,0965 ммоль) хлорида 1-пропенилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 °С. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината 1-пропенилтрифенилфосфония (**16**) массой 0,0691 г (выход 95 %), $T_{\text{пл}} = 120$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 506, 516, 538, 690, 723, 748, 996, 1027, 1112, 1122, 1166, 1172, 1313, 1438, 1608, 1654, 2917, 2927, 2960, 2997, 3027, 3039, 3056, 3085, 3567, 3650, 3712, 3735.

17. К раствору 0,1000 г (0,193 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0626 г (0,0965 ммоль) хлорида 2-бутен-1,4-*бис*(трифенил)фосфония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 °С. Получили оранжевые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината 2-бутен-1,4-*бис*(трифенил)фосфония (**17**) массой 0,2371 г (выход 83 %), $T_{\text{пл}} = 211$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 505, 544, 689, 719, 725, 740, 837, 1024, 1104, 1111, 1134, 1176, 1435, 1656, 2894, 2915, 2925, 2931, 3005, 3018, 3052, 3060, 3567, 3822, 3854, 3891, 3905, 3933, 3950, 3976, 3986, 3995.

18. К раствору 0,0500 г (0,0965 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты прибавляли 0,0537 г (0,0965 ммоль) хлорида хлорид тетра(*para*-толил)стибония в диметилсульфоксиде. Выдерживали смесь 4 месяца при 25 °С. Получили желтые кристаллы диметилсульфоксидопентахлороплатината хлорид тетра(*para*-толил)стибония (**18**) массой 0,0814 г (выход 90 %), $T_{\text{пл}} = 210$ °С, плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 432, 481, 494, 695, 745, 783, 801, 847, 923, 939, 990, 1017, 1063, 1069, 1112, 1125, 1136, 1151, 1185, 1197, 1212, 1226, 1265, 1285, 1311, 1340, 1395, 1440, 1495, 1507, 1580, 2917, 2965, 3010, 3045, 3055.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1. Отработана методика синтеза гексахлороплатинатов и пентахлородиметилсульфоксидоплатинатов органилфосфония, -стибония, позволяющая получать целевой продукт с высоким выходом. Синтез характеризуется одностадийностью, чистотой выделяемого кристаллического продукта.

2. В отличие от реакций в ацетоне, в диметилсульфоксиде происходит лигандный обмен с образованием иона $PtCl_5dmsO-S^-$, что обусловлено донорной способностью диметилсульфоксида.

3. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 2-х соединений. По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы комплексов гексахлороплатината метоксиметилтрифенилфосфония и гексахлороплатината (2-бутенил)трифенилфосфония состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и октаэдрических анионов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.
- 2 Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для бакалавров / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. – М.: Издательство Юрайт, 2014. – 563 с.
- 3 Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений: учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов. / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
- 4 Оптическая изомерия – chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000043/st021.shtml.
- 5 Chatt, J. Alkyls and aryls of transition metals. Part I. Complex methylplatinum(II) derivatives / J. Chatt, B.L. Shaw // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 705–716.
- 6 Juvinall, G.L. σ -Bonded Alkyl Compounds of Niobium and Tantalum. Trimethyldichloroniobium and Trimethyldichlorotantalum / G.L. Juvinall // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86, N 19. – P. 4202–4203.
- 7 Klabunde, K.J. Reactions of Metal Atoms with Fluorocarbons / K.J. Klabunde // Angew. Chem. Internat. Edn. – 1975. – V. 14, N 5. – P. 287–292.
- 8 Evans, J.A. Reaction of 1,1-benzocyclobutadienequinone with zerovalent platinum: Preparation and structure of (1,1-bis(triphenylphosphine)platinabenzocyclopentenedione) / J.A. Evans, G.F. Everitt, R.D.W. Kemmitt, D.R. Russell // J. C. S. Chem. Comm. – 1973. – N 5. – P. 158–159.
- 9 Wallenhauer, S. Platinum (IV) Methyl Compounds: A Structural Comparison / S. Wallenhauer, K. Seppelt // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34, N 1. – P. 116–119.
- 10 Badley, E.M. Isonitrile complexes of platinum(II) and their reactions with alcohols and amines to give carbene complexes / E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards // J. Chem. Soc. A. – 1971. – P. 21–25.
- 11 Green, M. Ligand exchange reactions of bis(cyclo-octa-1,5-diene)platinum; synthesis of tris(ethylene)platinum and molecular structure of tris- μ -(t-butyl isocyanide)-tris-(t-butyl isocyanide)-triangulo-triplatinum, $[\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6]$ / M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer // J. C. S. Chem. Comm. – 1975. – N 1. – P. 3–4.
- 12 Hall, D.I. Metal complexes of chelating olefin-group V ligands / D.I. Hall, J.H. Ling, R.S. Nyholm // Structure and Bonding. – 1973. – V. 15. – P. 3–51.
- 13 Jason, M.E. Preparation, structure, and reactions of an organometallic[2.2.1]propellane, the bis(triphenylphosphine)platinum complex of .DELTA.1,4-bicyclo[2.2.0]hexane / M.E. Jason, J.A. McGinney, K.B. Wilberg // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – N 96. – P. 6531–6532.
- 14 Visser, J. P. Transition metal complexes of thiiren 1,1-dioxides / J.P. Visser, C.G. Leliveld // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1972. – N 3. – P. 178–179.
- 15 Visser, J.P. Platinum(0) complexes of short-lived cyclic allenes / J.P. Visser, J.E. Ramakers // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1972. – N 3. – P. 178b–179.
- 16 Общая органическая химия: учебник: в 12 т. Металлоорганические соединения / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса; пер. с англ. А.И. Дьяченко, Н.К. Кочеткова, Ф.М. Стояновича. – М.: Химия, 1984. – Т. 1. – 472 с.

17 Bennett, M.A. Stabilization of small-ring acetylenes by complex formation with platinum / M.A. Bennett, G.B. Robertson, P.O. Whimp, T. Yoshida // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93, N 15. – P. 3797–3798.

18 Шарутин, В.В. Реакции хлоридов трифенилбензоилфосфония и тетрафенилстибония с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакустина, О.К. Шарутина, Б.Б. Кункурдонова // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 1434–1438.

19 Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура гексахлороплатината, тетрахлороаурата и гексахлороостанната тетрафенилсурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакустина, О.К. Шарутина // *Журн. коорд. химии.* – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.

20 Amani, V. Bis(2,6-dimethylpyridinium) hexachloridoplatinate(IV) / V. Amani, R. Rahimi, H.R. Khavasi // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64, N 9. – P. m1143–m1144.

21 Pope, L.E. Crystal structures of S-benzylisothiuronium hexachloroplatinate(IV) and tetrachloroaurate (III) / L.E. Pope, J.C.A. Boeyens // *J. Cryst. Mol. Struct.* – 1975. – V. 5, N 1. – P. 47–58.

22 Ikeda, R. The Trimethylsulfonium Ion, $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]^+$ in Hexachlorometallate(IV) Complexes, $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{MCl}_6$ (M = Pt, Se, Te, Sn). ^1H NMR, ^{35}Cl NQR, and X-Ray Diffraction Studies / R. Ikeda, D. Nakamura, R. Kadel, A. Weiss // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, N 6. – P. 570–574.

23 Bisi-Castellani, C. Tetrachloroplatinate(II) and hexachloroplatinate(IV) salts of N,N,N',N'-tetramethylethylenediammonium: significant differences in the conformation of the cation, as shown by infrared and X-Ray diffraction data / C. Bisi-Castellani, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, L. Maresca, G. Natile // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – V. 90, N 3. – P. 155–159.

24 Toffoli, H. Hexachloroplatinate(IV) de propanediammonium-1,3 / P. Toffoli, H. Venumiere, P. Khodadad, N. Rodier, R. Julien // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1985. – V. 41, N 11. – P. 1589–1591.

25 Bokach, N.A. Hydrolytic Metal-Mediated Coupling of Dialkylcyanamides at a Pt(IV) Center Giving a New Family of Diimino Ligands / N.A. Bokach, T.B. Pakhomova, V.Yu. Kukushkin, M. Haukka, A.J.L. Pombeiro // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, N 23. – P. 7560–7568.

26 Haridon, P.L. Structure cristalline du composé $\text{PtCl}_6\text{-L-lysine}$ / P.L. Haridon, J. Lang, R. Pastuszak, J. Dobrowolski // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1978. – V. 34, N 8. – P. 2436–2439.

27 Puddephatt, R.J. Easy isomerisation of a metallocyclobutane complex, and its relevance to the mechanism of olefin metathesis / R.J. Puddephatt, M.A. Quyser, C.F.H. Tipper // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1976. – N 16. – P. 626–627.

28 Panunzi, A. Addition reactions on coordinated olefinic ligands. III. trans. Addition of a nucleophile to a platinum(II) coordinated simple olefin / A. Panunzi, A.D. Renzi, G. Paiaro // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92, N 11. – P. 3488–3489.

29 Глинка, Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.

- 30 Ananikov, V.P. Palladium and platinum catalyzed hydroselenation of alkynes: Se-H vs Se-Se addition to C-C bond / V.P. Ananikov, D.A. Malyshev, I.P. Beletskaya, G.G. Aleksandrov // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 679, N 2. – P. 162–172.
- 31 Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи; пер. с англ. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина, под ред. Г.И. Белана, Л.Н. Николаева. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
- 32 Бранд, Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж Бранд, Г. Элингтон; пер. с англ. М.Ю. Корнилова, В.А. Чуйгука; под ред. Ю.Н. Шейнкера. – М.: Мир, 1967. – С. 127–135.
- 33 Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
- 34 Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- 35 Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2015. – V. A71. – P. 3–8.
- 36 Hübschle, C.B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL / C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick // *J. Appl. Cryst.* – 2011. – V. 44. – P. 1281–1284.
- 37 Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
- 38 Кукушкин, Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии / Ю.Н. Кукушкин // *Коорд. химия.* – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 163–174.
- 39 Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes / M. Calligaris, O. Carugo // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 153. – P. 83–154.
- 40 Calligaris, M. Stereochemical aspects of sulfoxides and metal sulfoxide complexes / M. Calligaris // *Croat. Chem. Acta.* – 1999. – V. 72, N 2–3. – P. 147–169.
- 41 Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update / M. Calligaris // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – P. 351–375.
- 42 Cotton, F.A. Sulfoxides as ligands. I. A preliminary survey of methyl sulfoxide complexes / F.A. Cotton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 2986–2991.
- 43 Cotton, F.A. Sulfoxides as ligands. II. The infrared spectra of some dimethyl sulfoxide complexes / F.A. Cotton, R. Francis, W.D. Horrocks // *J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – P. 1534–1536.
- 44 Meek, D.W. Transition metal complexes of dimethyl sulfoxide / D.W. Meek, D.K. Straub, R.S. Drago // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 6013–6016.

ABSTRACT

Khamidullin R.M. Synthesis and structure of platinum complexes with phosphonium cations – Chelyabinsk: SUSU, ET-451, 2017. – 40 p., 44 fig., 6 tables, 44 references.

Chloroplatinic acid, alkyltriphenylphosphonium chloride, tetra(*p*-tolyl)stibonium chloride, acetone, dimethylsulfoxide, complexation, IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The research object are the reactions of complexation of chloroplatinic acid with organophosphonium, -stibonium chlorides in acetone and dimethylsulfoxide.

The aim of the study is the synthesis and study of the structure of hexachloroplatinate and dimethylsulfoxydopentachloroplatinate organophosphonium, -stibonium.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to realize the search, compilation and analysis of the literature devoted to complexes of platinum;
- to realize the complexation reactions of organophosphonium chlorides, -stibonium in acetone and dimethylsulfoxide and the possibility of incorporating solvents into the platinum coordination sphere;
- to identify the synthesized compounds by the methods of IR- spectroscopy and X-ray diffraction analysis;
- to identify the structure of the synthesized compounds;

The field of application includes: the obtained data allow using the complexation reactions as an effective method for the synthesis of hexachloroplatinate and dimethylsulfoxydopentachloroplatinate organophosphonium, -stibonium.