

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

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

**Рецензент, к.х.н., доцент**

\_\_\_\_\_ Т.В. Мосунова

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

**Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.**

\_\_\_\_\_ О.К. Шарутина

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Синтез и строение комплексов платины  $[R_4N]_2[PtCl_6]$**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**ЮУрГУ – 04.04.01. 2017.133-753. ВКР**

**Руководитель, д.х.н., проф.**

\_\_\_\_\_ В.В. Шарутин,

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Автор студент группы ЕТ-241**

\_\_\_\_\_ А.Р. Ткачёва

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Нормоконтролер, д.х.н., проф.**

\_\_\_\_\_ Д.Г. Ким

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Челябинск 2017**

## РЕФЕРАТ

Ткачёва А.Р. Синтез и строение комплексов платины  $[R_4N]_2[PtCl_6]$  – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2017. – 40 с., 37 ил., 4 табл., библиогр. список – 30 наим.

Гексахлороплатиновая кислота, хлориды тетраорганиламмония, гексароданоплатинат калия, гексахлороплатинат тетраорганиламмония, гексароданоплатинат тетраорганиламмония, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются реакции комплексообразования, приводящие к синтезу ионных комплексных соединений платины(IV).

Цель работы – синтез и изучение строения новых комплексов платины(IV).

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- составлен литературный обзор по теме исследования;
- проведен синтез гексахлороплатиновой кислоты;
- изучено взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония;
- проведен синтез гексароданоплатината калия;
- изучены реакции гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония;
- изучены структуры соединений методом ИК-спектроскопии;
- строение кристаллов установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Область применения – полученные данные позволяют синтезировать ионные комплексы платины, гексахлороплатинаты и гексароданоплатинаты тетраорганиламмония, которые являются потенциальными биологически активными веществами и эффективными катализаторами химических реакций.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1 Синтез комплексных соединений платины(IV) .....	9
1.2 Особенности синтеза и строения комплексов с гексахлороплатинат– анионами .....	12
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	25
2.1 Реакции гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония .....	25
2.2 Синтез гексароданоплатината калия .....	28
.....	
2.3 Реакции гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония .....	29
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	31
3.1 Методы исследования.....	31
3.2 Взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония .....	31
3.3 Синтез гексароданоплатината калия .....	32
3.4 Взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония .....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	36
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	37
ABSTRACT .....	40

## ВВЕДЕНИЕ

Платина – один из самых важных элементов из всего платинового ряда из-за максимальной среди них химической инертности, а также из-за ценных свойств комплексов платины как высокоэффективных катализаторов многих химических реакций.

Широкий интерес к комплексным соединениям платины появился после открытия Розенбергом в 1965 г. цитостатической активности *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (*cis*-ДДП). До настоящего времени *cis*-ДДП является одним из противоопухолевых препаратов, применяемых в медицине. Однако ряд недостатков *cis*-ДДП, основным из которых является высокая токсичность, стимулирует поиск новых менее токсичных и более эффективных препаратов. Перспективным направлением представляется использование комплексов платины с лигандами – природными соединениями, присутствующими в организме и включенными в процессы обмена веществ.

При систематическом исследовании взаимодействия N-замещенных производных тетразола и 5-аминотетразола с хлоридами платины(II) и палладия(II), получены результаты, позволившие разработать эффективные методы синтеза тетразолсодержащих аналогов, один из которых широко используется в современной клинической практике как цитостатик «Цисплатин». На данный момент получено более 20 новых комплексных соединений, всестороннее исследование которых, включая цитотоксический скрининг, дало возможность выявить соединения, проявляющие достаточно высокую активность как по отношению к чувствительным, так и резистентным типам опухолевых клеток при более низкой, в сравнении с «Цисплатином», общей токсичности. Комплексы на основе платины и нуклеиновых оснований ДНК используются для лечения различных видов злокачественных новообразований. Интерес сфокусирован на комплексах платины(VI), так как препараты на их основе (Карбоплатин, Оксалиплатин, Сатраплатин, Пикоплатин) могут применяться пациентом внутрь. В настоящее время данные препараты широко применяются в химиотерапии злокачественных новообразований.

**Актуальность** данной работы заключается в синтезе неизвестных ранее соединений, которые являются потенциальными биологически активными веществами и эффективными катализаторами.

**Целью исследования** является синтез и изучение строения новых комплексов платины.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать гексахлороплатиновую кислоту по известной методике.
2. Изучить реакции гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония.
3. Синтезировать гексароданоплатинат калия.
4. Изучить взаимодействие гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония.

5. Доказать строение полученных соединений методами РСА и ИК спектроскопии.

**Научная новизна** заключается в синтезе новых ионных комплексных соединений платины с аммонийными катионами и гексахлороплатинатным, гексароданоплатинатным анионами. Впервые синтезирован гексахлороплатинат диэтиламмония, структура установлена методом рентгеноструктурного анализа.

**Практическая значимость** работы определяется разработкой эффективного метода синтеза ионных комплексов платины, который основан на реакции хлоридов тетраорганиламмония с гексахлороплатиновой кислотой в растворе полярного растворителя. Преимуществами использованного метода синтеза комплексов являются одностадийность реакции, доступность растворителя и простота выделения целевых продуктов.

### **Апробация**

Часть полученных результатов была представлена на конференции «Конференция-конкурс научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров» в г. Москва и опубликована в виде тезисов докладов (2016). Некоторые результаты вошли в статью: В.В. Синтез и строение комплексов платины:  $[\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Ткачёва, Р.М. Хамидуллин, П.В. Андреев // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, № 8. – С. 150–153.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Значительная устойчивость комплексов Pt(IV) создает возможность выделить в индивидуальном состоянии большое число соединений. Сочетание разнообразия типов соединений и их относительно высокой устойчивости позволяет синтезировать заранее намеченные последовательные ряды соединений, предназначенные служить предметом систематических исследований [1].

Платина(II) является самым сильным из известных к настоящему времени активаторов группы C=N, позволяющей проводить присоединение чрезвычайно слабых нуклеофилов и диполей [2]. Использование платины в качестве металлоцентра позволяет также выделять лиганды (образующиеся в металлопромотируемой реакции) в свободном виде при помощи реакции замещения, что дает возможность синтеза ранее недоступных или труднодоступных типов органических соединений. Кроме того, известно, что некоторые иминокомплексы платины(II) способны проявлять противоопухолевую активность [3].

Особое внимание привлекают комплексы, имеющие в своём составе P, N – бидентатные системы. Эти координационные соединения зарекомендовали себя эффективными катализаторами ряда практически значимых процессов, например, гидрирования, гидроформилирования, гидросилилирования C=O и C=C связей, гидроборирования, аллильного алкилирования, кросс-сочетания. Обладая свойствами мягкого и жёсткого оснований, P,N – бидентатные лиганды способны к направленной организации координационной сферы металла, построению биметаллических и полиядерных систем [4].

### 1.1 Синтез комплексных соединений платины(IV)

Все  $\alpha$ -аминокислоты, кроме глицина, содержат как минимум один асимметрический атом углерода [5]. Поэтому в результате комплексообразования могут образовываться стереоизомерные соединения, которые представляют интерес для практического использования [1]. Например, оптически активные комплексы платины(IV) могут представлять собой объекты для изучения взаимосвязи между оптической активностью соединений и их биологической активностью [6–7]. Для получения одного из диастереомерных комплексов Pt(IV) с монодентатной координацией треонина использовали реакцию окисления бисхелатных комплексов Pt(II) *транс*-[Pt(S-Thr)<sub>2</sub>]. В качестве окислителя бисхелатов Pt(II) был использован раствор нитрата калия в концентрированной соляной кислоте. Окисление разнолигандного *транс*-бисхелата приводило к получению *транс*-[Pt(R-ThrH)(S-ThrH)Cl<sub>4</sub>] [6].

Окислительное присоединение метана к комплексу платины(II) приводит к получению диметилгидридных комплексов платины(IV), которые получают по схеме 1.1 [8–9]. В качестве лигандов был выбран ряд триазацикланов [8]:

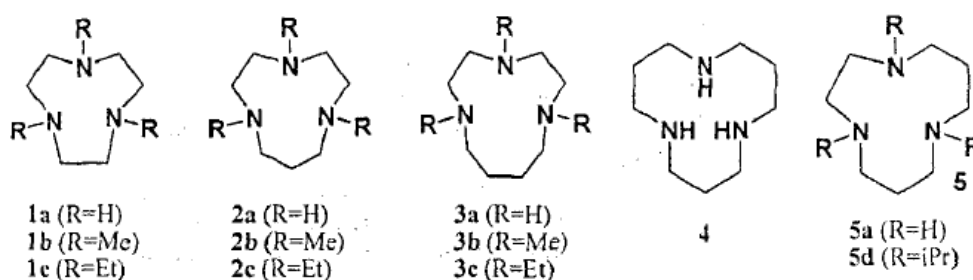
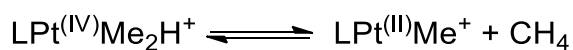


Схема 1.1

Синтез диметилгидридных комплексов платины(IV) осуществляется в ходе реакции обмена лигандов [8].

При взаимодействии иодидных комплексов платины(II) с метилиодидом в ацетоне в присутствии большого избытка NaI равновесно образуется комплекс платины(IV) (схема 1.2) [10].

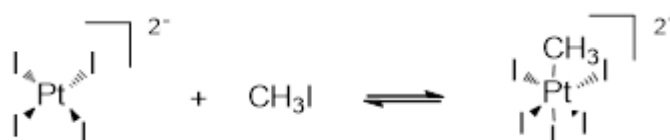


Схема 1.2

Добавление этилфенилпропиолята (EPP) к указанному выше раствору приводит к образованию комплекса, содержащего винильный и метильный лиганды в *цис*-положении друг к другу (схема 1.3) [10].

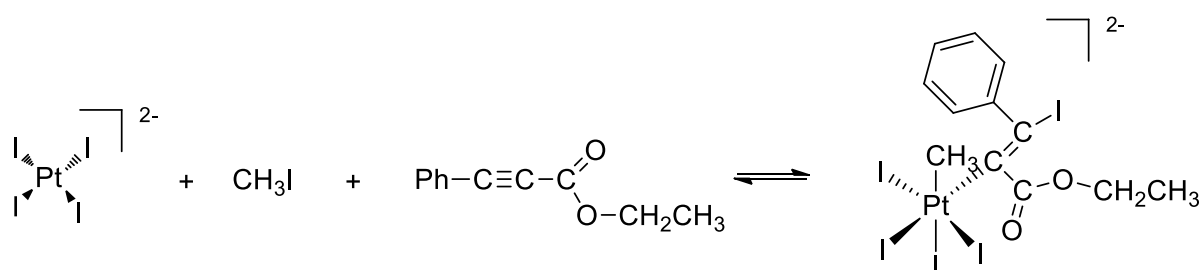


Схема 1.3

Взаимодействие иодидных комплексов Pt(II) с диметилацетилендикарбоксилатом (DMAD) в среде ацетона- $d_6$  в присутствии большого избытка NaI и метилиодида приводит к образованию комплекса с *цис*-расположением лигандов (схема 1.4).

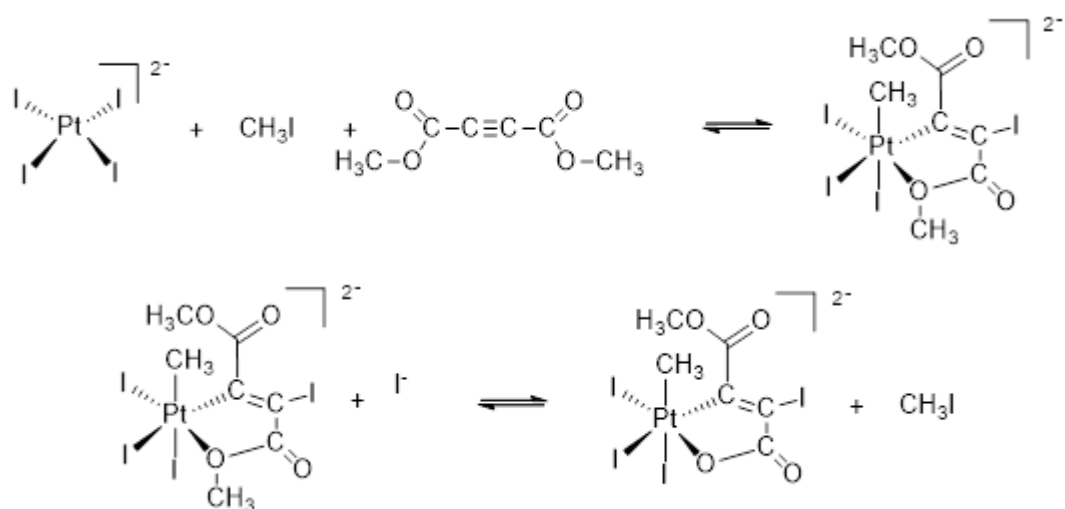


Схема 1.4 – Синтез комплекса платины (IV) и его взаимопревращение

Равновесие полностью сдвинуто вправо. Очевидной причиной такого существенного различия между реакциями, представленными на схемах 1.3 и 1.4, является дополнительная стабилизация комплекса за счет координации атома кислорода к атому металла. Комплекс претерпевает медленное превращение, путем разрыва связи  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$  винильного лиганда с выделением метилиодида [10].

При взаимодействии тех же комплексов Pt(II) со стехиометрическим количеством метилпропиолата и избытком метилиодида в тех же условиях образуется комплекс, с аналогичным расположением лигандов [10]. Присоединение алкина осуществляется формально против правила Марковникова (схема 1.5).

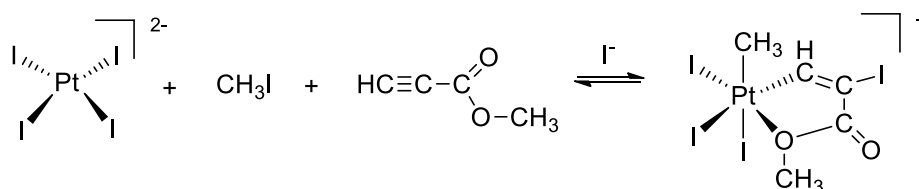


Схема 1.5

Далее происходит разрыв связи  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$  винильного лиганда и образование метилиодида и комплекса платины(IV) (схема 1.6) [9].

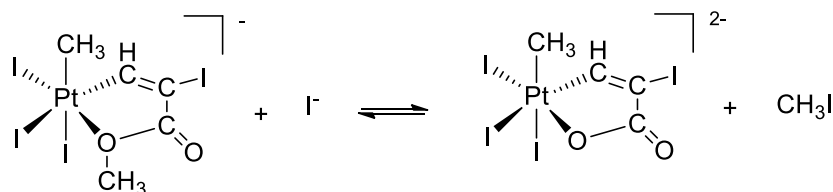


Схема 1.6



Введение фосфитного центра позволяет получить принципиально новые P,N – бидентатные соединения, в том числе доступные хиральные лиганды на основе распространенных природных веществ [4].

Интерес к комплексам платины с P,N – бидентатными лигандами определяется их широкими каталитическими возможностями, что позволяет глубже взглянуть на координационное поведение исследуемых соединений [4,11]. Например, взаимодействие трифенилфосфина (PPh<sub>3</sub>) с бис-π-ацетиленовыми комплексами платины протекает с вытеснением одного ацетиленового лиганда и присоединением трех молекул трифенилфосфина в случае хлоридного комплекса (схема 1.7) [11]:

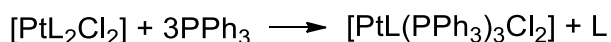


Схема 1.7

Изучена возможность комплексообразования хлорида платины(IV) с оксимом [13]. В качестве исходных веществ использованы: оксим, 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон, гексахлороплатинат натрия и хлорид платины (IV), этанол 96 % (как растворитель и в качестве раствора сравнения), NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (концентрированный раствор). В результате спектрофотометрическое исследование показывает образование устойчивого комплекса Pt(IV) с оксимом в этаноле в присутствии аммиака. Данные химического анализа на оксим и хлор полученного соединения позволяют предположить состав PtCl<sub>4</sub>(оксим)<sub>2</sub>, а магнитная восприимчивость подтверждает, что платина в этом соединении четырехзарядная [13].

Пиразолы взаимодействуют с нитрилами при комнатной температуре в течение двух часов с образованием пиразолилиминных комплексов платины(IV) (схема 1.8) [3].

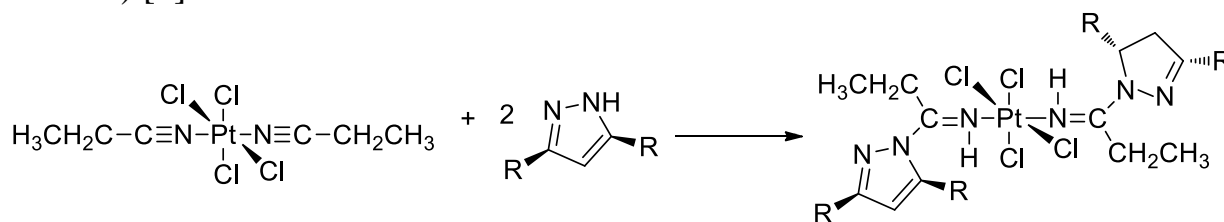


Схема 1.8

## 1.2 Особенности синтеза и строения комплексов с гексахлороплатинат-анионами

Рассмотрены способы синтеза комплексов четырехвалентной платины нескольких типов: 1) A<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, где А – азотсодержащие катионы (А<sup>+</sup> катионы с концевыми группами NH<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2) APtCl<sub>5</sub>L, где А – органоаммонийные катионы, L – лиганд; 3) A<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, где А – элементарноорганический катион.

Взаимодействие раствора 2,9-диметил-1,10-фенантролина и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в метаноле приводит к синтезу бис(2,9-диметил-1,10-фенантролин)гексахлороплатината(IV) (схема 1.9) [14].

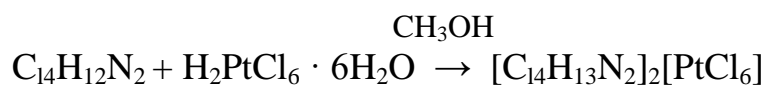


Схема 1.9

Полученное соединение представляет собой моноклинную кристаллографическую систему. Кристаллы имеют октаэдрические анионы. В анионе  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , длины связей Pt–Cl (2,3184 Å, 2,3235 Å, 2,3263 Å) и Cl–Pt–Cl (91,41°, 88,59°, 90,59°, 91,76°, 89,41°, 88,24°) близки между собой. Внутримолекулярные водородные связи N–H⋯Cl и N–H⋯N стабилизируют структуру [13].

По аналогичной методике синтезируют соединения, имеющие супрамолекулярный состав [15]. Действием водного раствора гексахлороплатиновой кислоты на 1,10-дiazония-18-краун-6 осуществлен синтез 1,10-дiazония-18-краун-6 гексахлороплатинат(IV) дигидрата. Асимметричный фрагмент (рис.1) содержит один катион, типа  $\text{A} = \text{NH}_2^+$ , один анион и одну молекулу воды.

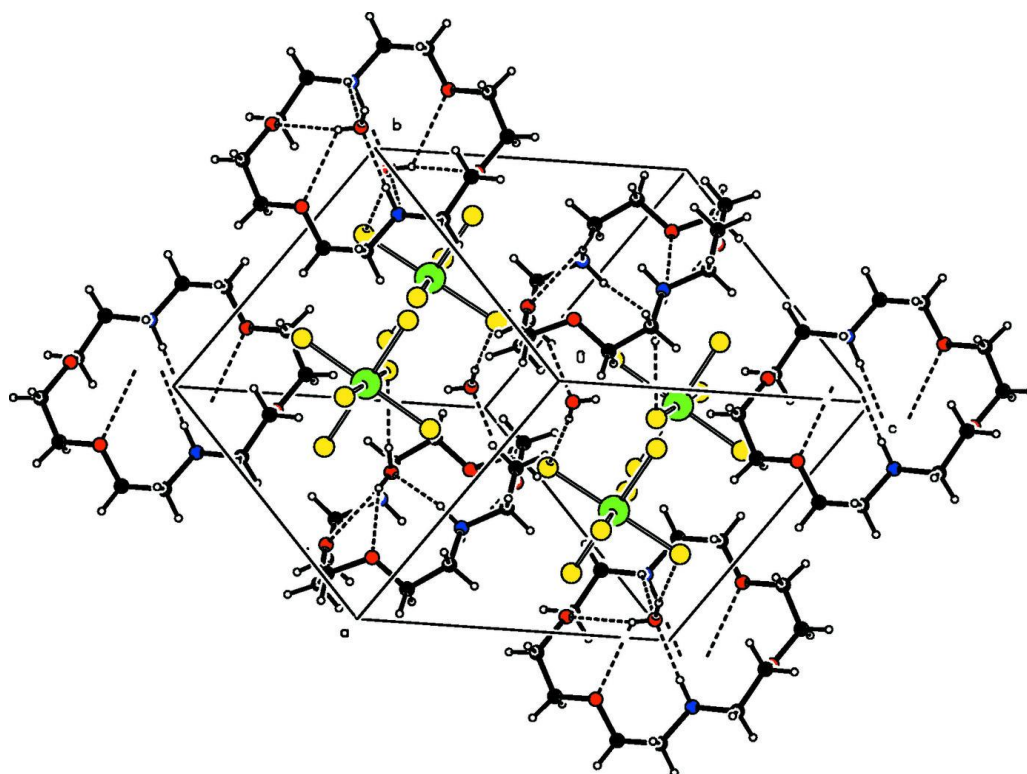


Рисунок 1.1 – Асимметрический фрагмент 1,10-дiazония-18-краун-6 гексахлороплатинат(IV) дигидрата

Анионы имеют октаэдрическую координацию. Длины связи Pt–Cl (2,3257 Å, 2,3259 Å, 2,3262 Å) согласуются с соответствующими длинами связей в гексахлороплатиновой кислоте. Кристаллографическая система – моноклинная. В кристаллической структуре межмолекулярные водородные связи O–H···Cl, N–H···O и O–H···O влияют на стабилизацию кристаллической структуры, приводя к образованию надмолекулярной структуры [15].

Комплексы, на основе платины и нуклеиновых оснований ДНК проявляют противоопухолевую активность. В работе [16] приведены способы синтеза таких соединений. Добавлением борофтористоводородной и соляной кислот к суспензии 9-метиладенина получен комплекс (9-МеАН)Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, который взаимодействует с гексахлороплатинатом натрия в соотношении 2 : 1 в водном растворе при комнатной температуре, что приводит к образованию 9-метиладениниевой соли гексахлороплатината (9-МеАН)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты и 9-метиладенина так же приводит к синтезу комплекса (9-МеАН)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O (схема 1.10).

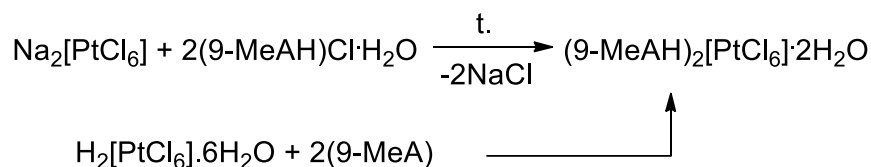


Схема 1.10 – Синтез соединения (9-МеАН)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Строение (9-МеАН)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O в твердом состоянии представлено на рис. 1.2. Кристаллы состоят из гексахлороплатинат анионов с кристаллографически C<sub>2</sub>-симметрией и катионов метиладениния, протонированных по атому азота N(1) (C(2)–N(1)–C(6) 125(1)°). Кристаллографическая система – тетрагональная. Молекулы воды участвуют в четырех водородных связях. Они действуют как акцептор водородной связи для группы катионов (N(1)···O 2,81(2) Å, N(1)–H···O 152°) и для группы N(6)–H (N(6)···O 2,98(2) Å, N(6)–H···O 142°). Кроме того, каждая молекула воды действует как донор водородной связи для N(3) (O···N(3) 2,91(2) Å) и для Cl(2) (O···Cl(2) 3,33(2) Å). Каждый хлоролиганд Cl(3) действует в качестве акцептора водородной связи для N–H группы (Cl(3)···N(6) 3,34(2) Å, Cl(3)···H–N(6) 167°). Метиладениний катионы расположены попарно. Длины связей Pt–Cl(1) 2,306(4) Å, Pt–Cl(2) 2,324(5) Å, Pt–Cl(3) 2,315(4) Å, углы Cl(1)–Pt–Cl(3') 179,7° (2), Cl(2)–Pt–Cl(2') 179,4° (3), C(2)–N(1)–C(6) 125° (1), C(2)–N(3)–C(40) 113° (1) [16].



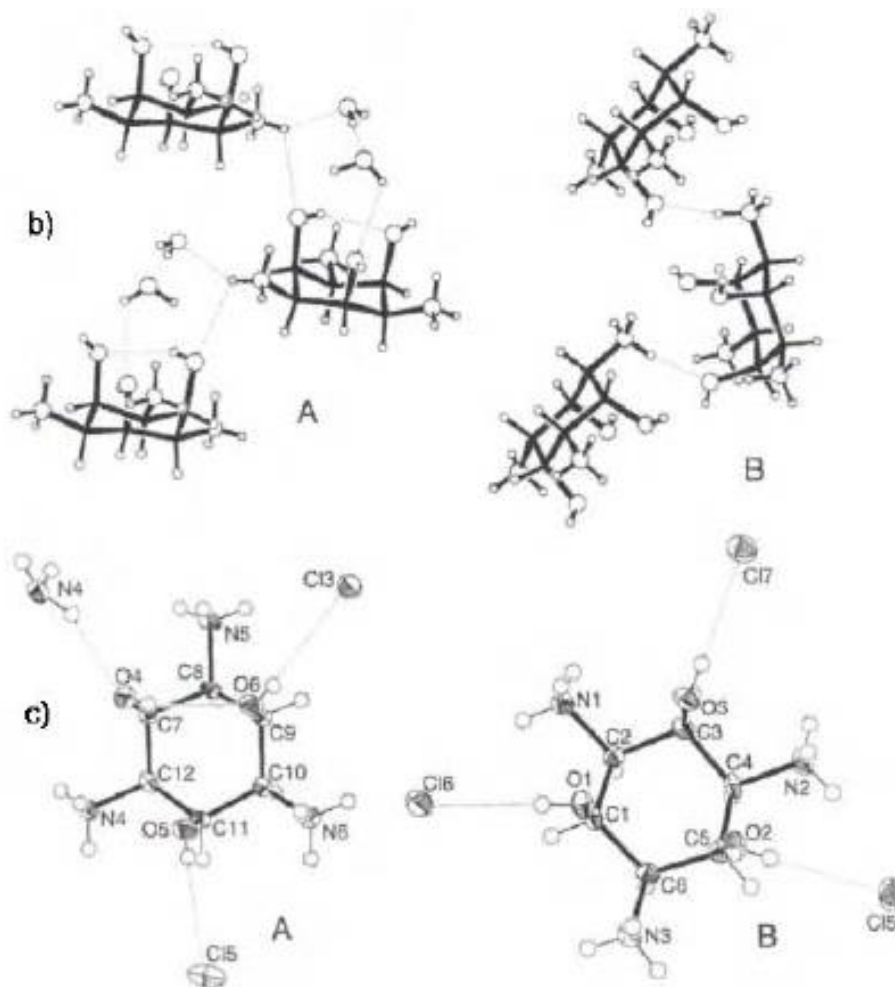


Рисунок 1.3 – Структура тетраakis(1,3,5-триамино-1,3,5-тридезокси-*цис*-иносitol)декаxлоридатa гексахлороплатинатa гексагидратa

Бис(пирролидиний)гексахлороплатинат(IV) (типа  $A_2PtCl_6$ , где  $A^+ = NH_2^+$ ) получают добавлением к пирролидину в хлористоводородной кислоте водный раствор  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (схема 1.11). Полученные комплексы перекристаллизовывают дважды из концентрированной соляной кислоты [19].

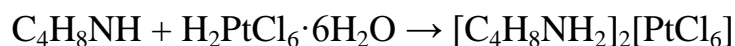


Схема 1.11

Поскольку расстояния  $N \cdots Cl$ , меньше чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (3,0 Å) N и атомов Cl, катионы и анионы соединены слабыми  $N-H \cdots Cl$  водородными связями. В комплексе  $(C_4H_8NH_2)_2PtCl_6$ , катионы могут свободно перемещаться в кристалле из-за большого свободного объема, создаваемого громоздким  $PtCl_6^{2-}$ . Кратчайшие расстояния между катионом и анионом являются  $N \cdots Cl(2)$  (3,374 – 3,411 Å),  $N \cdots Cl(2^1)$  (3,390 – 3,500 Å) и  $N \cdots Cl(1)$  (3,570 – 3,770 Å) [19].

При обработке раствора 2,6-диметилпиридина в метаноле гексахлороплатиновой кислотой в ацетонитриле образуется бис(2,6-диметилпиридиний)гексахлороплатинат(IV) (рис. 1.14) (схема 1.12).



Схема 1.12

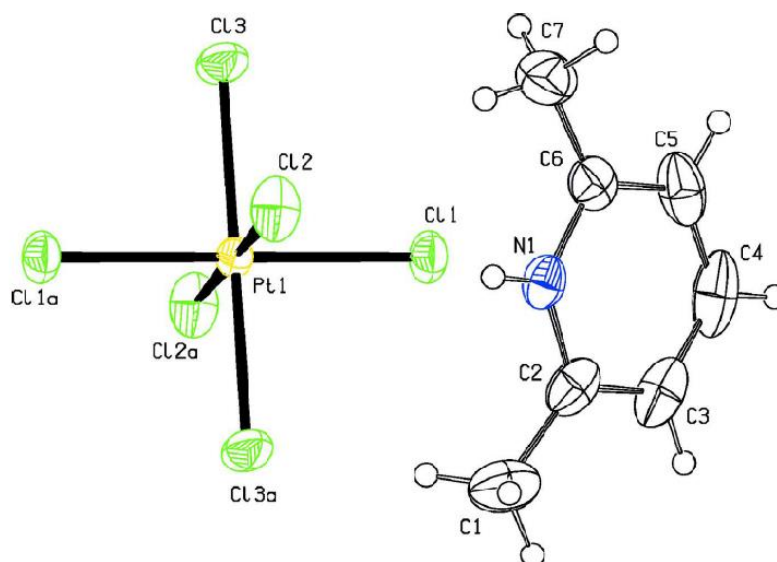


Рисунок 1.4 – Строение катиона и аниона бис(2,6-диметилпиридиний)гексахлороплатината(IV)

Асимметричное соединение,  $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]_2[\text{PtCl}_6]$ , содержит один независимый протонированный катион 2,6-диметилпирролидина и centrosymmetric анион  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  [20].

Атом платины имеет октаэдрическую координацию. В кристаллической структуре, межмолекулярные  $\text{N}—\text{H} \cdots \text{Cl}$  и  $\text{C}—\text{H} \cdots \text{Cl}$  водородные связи участвуют в формировании надмолекулярной структуры. Длины связей  $\text{Pt}—\text{Cl}$  в анионах  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  близки между собой. В катионе значение угла  $\text{CNC}$  составляет  $126,0^\circ$  [20].

Синтез комплексов платины типа  $\text{APtCl}_5\text{L}$ , например 9-метиладениниевой соли пентахлороплатината  $[\text{PtCl}_5(9\text{-MeAH})]$  (рис. 1.6), осуществляют добавлением эквимолярного количества гексахлороплатиноводородной кислоты к водному раствору 9-метиладенина при перемешивании в течение 3 ч и температуре  $60^\circ\text{C}$  (схема 1.14) [16].

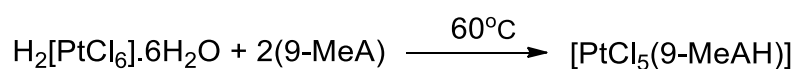


Схема 1.14

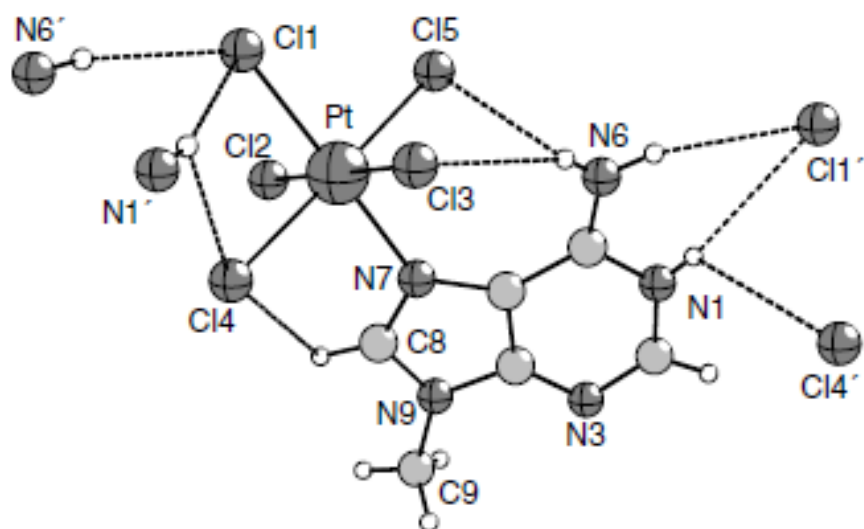


Рисунок 1.6 – Строение комплекса  $\text{PtCl}_5[9\text{-MeAH}]$

Протонированный атом азота N(1) 9-метиладенина координирует атом N(7), который образует связь с атомом платины(IV). Основным набором доноров октаэдрически скоординированного атома платины состоит из пяти атомов хлора и атома N(7) метиладенинииевого лиганда (Pt–N(7) 2,073 (4) Å). Относительно короткая связь Pt–Cl(1) 2,305(1) в *транс*-положении к связи с N по сравнению с другими Pt–Cl(5) 2,310(1), Pt–Cl(3) 2,336(1) Å) указывает на то, что *транс*-влияние (9-MeAH)<sup>+</sup> меньше, чем *транс*-влияние Cl<sup>-</sup>. Внутримолекулярные водородные связи стабилизируют комплекс, а именно трехцентровая водородная связь (N(6)–H···Cl(3), N(6)–H(4)···Cl(5)) и C(8)–H(4)···Cl(4). Кроме того, в кристалле, молекулы связаны через межмолекулярные N–H···Cl водородные связи. Среди них есть трехцентровая водородная связь, где катионный центр N1–H выступает в качестве донора водорода [16].

Длины связей Pt–Cl в анионах  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  составляют Pt–Cl(1) 2,305(1) Å, Pt–Cl(2) 2,313(1) Å, Pt–Cl(3) 2,336(1) Å, Pt–Cl(4) 2,319(1) Å, Pt–Cl(5) 2,310(1) Å, Pt–N(7) 2,073(4) Å; некоторые значения углов N(7)–Pt–Cl(1) 178,7(1)°, Cl(5)–Pt–Cl(4) 178,24(5)°, Cl(2)–Pt–Cl(3) 178,41(5)°, C(2)–N(1)–C(6) 125,7(5)°, C(2)–N(3)–C(4) 112,2(5)°.

Аналогичный комплекс  $[\text{PtCl}_5(9\text{-MeAH})] \cdot 1/2(18\text{C}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , был получен в реакции аквапентахлорплатиновой кислоты  $(\text{H}_3\text{O})[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(18\text{C}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 9-метиладенином в соотношении 1:1 (схема 1.15). Аквапентахлорплатиновая кислота оказалась более склонной к образованию лиганда, чем гексахлорплатиновая кислота [16].



Схема 1.15

В качестве примера соединений типа  $A_2PtCl_6$  и  $APtCl_5L$ , рассмотрим соединения с тетраорганилфосфонийными катионами. Взаимодействие гидрата гексахлороплатиновой кислоты и галогенидов тетраорганилфосфония в ацетоне в соотношении 1:2 приводит к получению новых комплексов (схема 1.16) [22].



Схема 1.16

Кристаллы комплексов (рис. 1.7) состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония  $[R_4E]^+$  и октаэдрических анионов  $[PtCl_6]^{2-}$ . Октаэдрический фрагмент симметричен, так как координаты атома платины совпадают с координатами центра инверсии.

Длины связей Pt–Cl в анионах  $[PtCl_6]^{2-}$  близки между собой и составляют 2,3167(7) – 2,3198(8) Å, 2,3199(6) – 2,3246(6) Å, 2,3154(11) – 2,3206(12) Å. Алкильная группа в катионах алкилтрифенилфосфония статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью ~0,43/0,57.

Метоксиметильная группа в катионах алкил-трифенилфосфония также статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью ~ 0,62/0,38. Несмотря на разупорядоченность алкильных групп в катионах комплексов, значения углов CPC (107,7° – 111,1° и 107,3° – 110,1°) приближаются к идеальному значению Сингония кристаллов – моноклинная и триклинная соответственно [22].



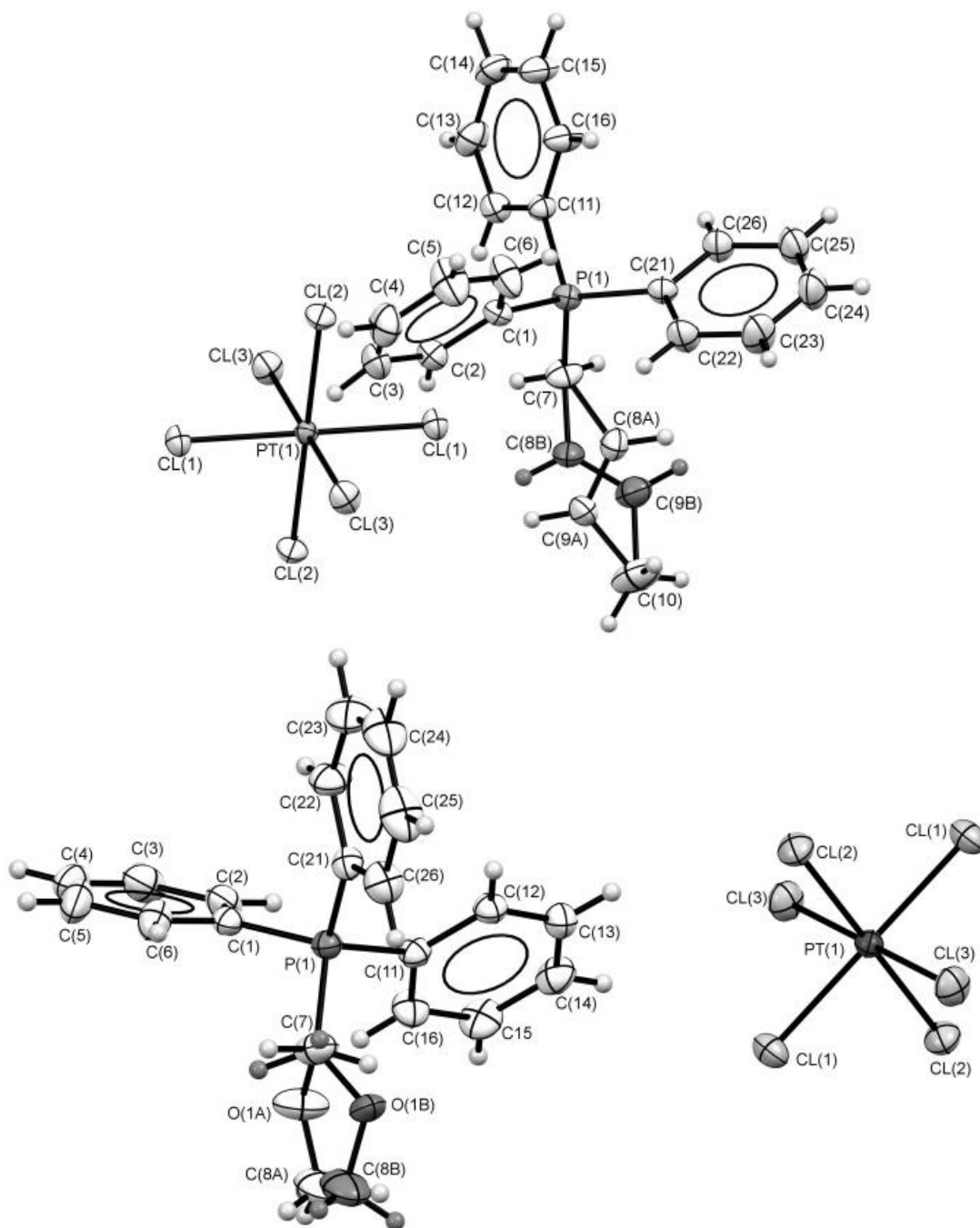


Рисунок 1.7 – Структура фосфониевых комплексов гексахлороплатинатов

Синтез комплекса платины с биядерным двухзарядным катионом  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4\text{DMSO}$  осуществляется взаимодействием дихлорида бис-1,2-трифенилфосфинэтилена с гидратом гексахлороплатиновой кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в диметилсульфоксиде в эквимольном соотношении (схема 1.17) [23].

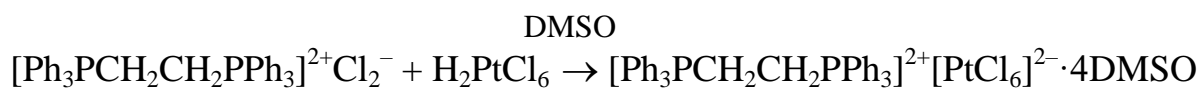


Схема 1.17

Валентные углы  $\text{CPC}$   $107,1(2) - 112,1(2)^\circ$  в комплексе мало отличаются от теоретического значения  $109,5^\circ$ . Средние расстояния  $\text{P-CPh}$  меньше, чем  $\text{P-CAlk}$   $1,787(5) - 1,801(4)$  и  $1,803(4), 1,810(4)$  Å, при сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода  $1,88$  Å [24].

Значения длин связей  $\text{C-C}$  между метиленовыми группами изменяется в интервале  $1,520(3) - 1,540(6)$  Å. Относительно связи  $\text{C-C}$  заместители расположены в заторможенной конформации. Атом платины в анионе комплекса II имеет мало искаженную октаэдрическую координацию, *цис*-углы  $\text{ClPtCl}$  изменяются в интервале  $89,19(6) - 91,45(6)^\circ$ , расстояния  $\text{Pt-Cl}$  варьируют в пределах  $2,3028(13) - 2,3252(11)$  Å (рис. 1.8). Сингония – моноклинная [23].

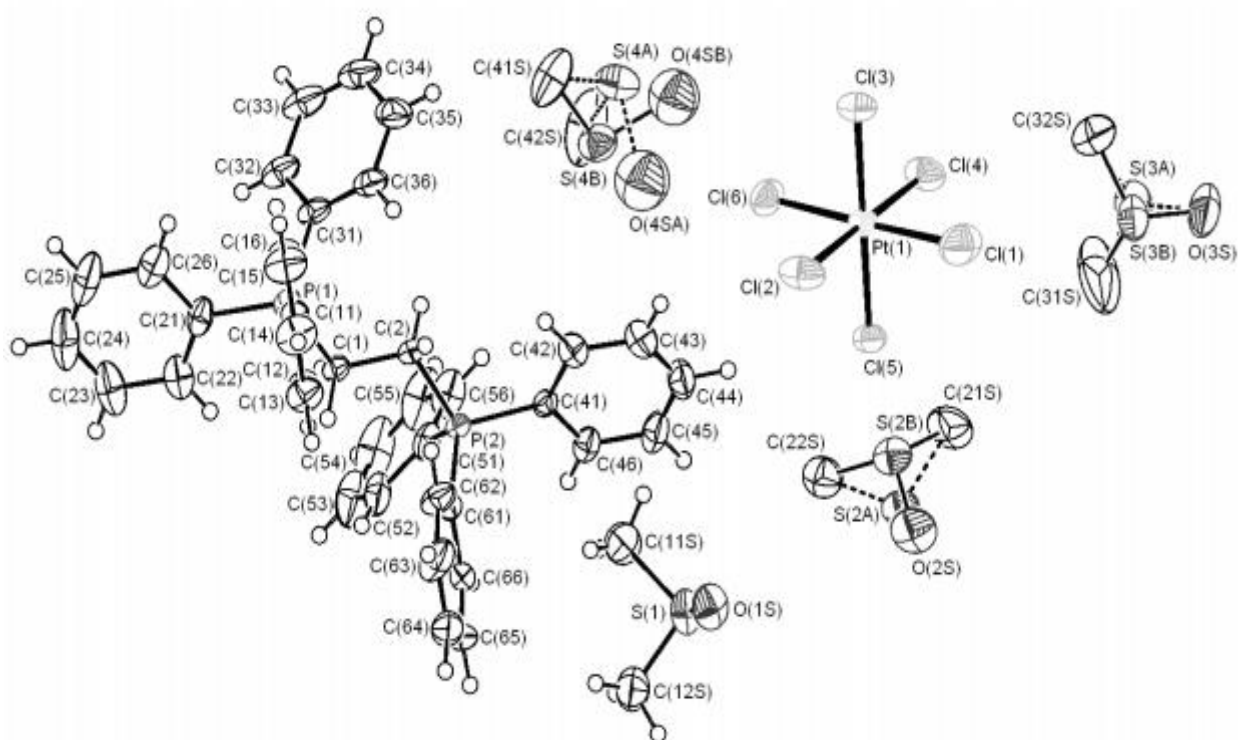


Рисунок 1.8 – Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{PtCl}_6] \cdot 4\text{DMSO}$

Структурная организация кристалла комплекса обусловлена водородными связями типа  $\text{Cl} \cdots \text{H-C}$  и  $\text{O} \cdots \text{H-C}$ . Каждый катион имеет короткие контакты с пятью анионами (расстояния  $\text{Cl} \cdots \text{H-CPh}$  варьируют от  $2,62$  до  $2,94$  Å) и четырьмя молекулами диметилсульфоксида (расстояния  $\text{O} \cdots \text{H-CMe}$   $2,14 - 2,29$  Å,  $\text{O} \cdots \text{H-CPh}$   $2,56 - 2,71$  Å) [23].

Взаимодействие эквимольных количеств пентафенилсурьмы с гексахлороплатиноводородной кислотой в диметилсульфоксиде приводит к образованию светло-желтых кристаллов комплекса (схема 1.18) [25].

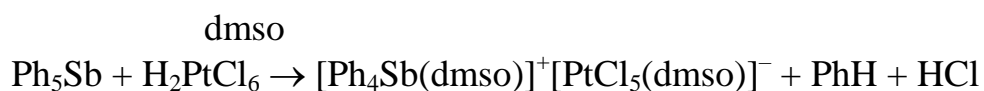


Схема 1.18

В катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsso})]^+$  атом сурьмы имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда в аксиальном положении. Аксиальные углы  $\text{OSb}(1,2)\text{C}_{\text{акс}}$  составляют  $175,7(6)^\circ$  и  $176,9(5)^\circ$  соответственно. Экваториальные углы  $\text{C}_{\text{экв}}\text{SbC}_{\text{экв}}$  неравноценны ( $110,2(6)^\circ$ ,  $119,2(7)^\circ$ ,  $120,3(6)^\circ$  при атоме  $\text{Sb}(1)$  и  $110,7(6)^\circ$ ,  $118,5(7)^\circ$ ,  $120,1(6)^\circ$ ). Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$  ( $2,12(2)$ ,  $2,13(2)$ ,  $2,15(2)$  Å для  $\text{Sb}(1)$  и  $2,11(2)$ ,  $2,14(2)$ ,  $2,14(2)$  Å для  $\text{Sb}(2)$ ) соизмеримы с аксиальными связями  $\text{Sb}(1,2) - \text{C}_{\text{акс}}$  ( $2,16(2)$ ,  $2,18(2)$  Å соответственно).

Координационный полиэдр атома платины в анионах  $[\text{PtCl}_5(\text{dmsso})]^-$  – искаженный октаэдр, в котором *транс*-углы  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(1)\text{Cl}_{\text{экв}}$  ( $178,8(2)$ ,  $179,49(18)^\circ$ ),  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(2)\text{Cl}_{\text{экв}}$  ( $177,11(19)$ ,  $179,26(19)^\circ$ ),  $\text{Cl}_{\text{акс}}\text{Pt}(1)\text{S}$  ( $178,18^\circ$ ) и  $\text{Cl}_{\text{акс}}\text{Pt}(2)\text{S}$  ( $178,98^\circ$ ) мало отличаются от теоретического значения  $180^\circ$  (рис. 1.9). *Цис*-углы  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(1)\text{Cl}_{\text{экв}}$  и  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(2)\text{Cl}_{\text{экв}}$  изменяются в интервалах  $88,20(17) - 91,05(15)^\circ$  и  $87,76(18) - 91,94(16)^\circ$ , углы  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(1)\text{S}$  и  $\text{Cl}_{\text{экв}}\text{Pt}(2)\text{S}$  –  $87,00(15) - 92,79(16)^\circ$  и  $88,3(2) - 92,38(16)^\circ$ . Расстояния  $\text{Pt}(1) - \text{S}(1)$  и  $\text{Pt}(2) - \text{S}(2)$  равны  $2,31(2)$  и  $2,33(2)$  Å соответственно, что практически совпадает с суммой ковалентных радиусов платины и серы ( $2,35$  Å).

Эффект *транс*-влияния диметилсульфоксидного лиганда проявляется в удлинении *транс*-связей  $\text{Pt}(1)-\text{C}(1)(15)$  ( $2,34(5)$  Å) и  $\text{Pt}(2)-\text{C}(1)(25)$  ( $2,32(6)$  Å) по сравнению со средним значением экваториальных связей ( $\text{Pt}(1)-\text{C}(1)$   $2,32$  Å,  $\text{Pt}(2)-\text{C}(1)$   $2,31$  Å) [25].

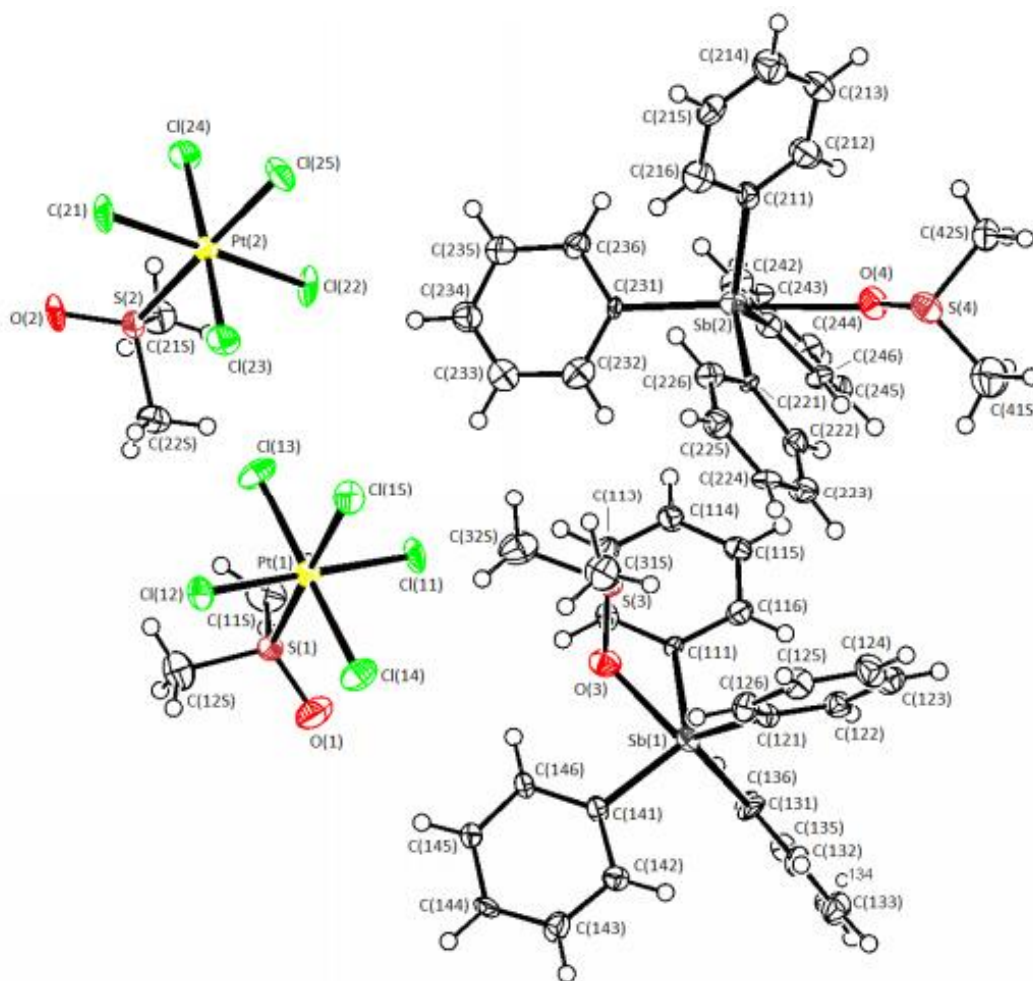


Рисунок 1.9 – Строение комплекса  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})][\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]$

Структурная организация в кристалле обусловлена межмолекулярными водородными связями. Анионы и катионы образуют цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси  $a$ , связанные между собой водородными связями типа  $\text{SH}\cdots\text{Cl}$  (расстояния  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  между соседними цепочками анионов 2,78–2,94 Å, между катионами и анионами – 2,68–2,92 Å). Кроме того, катионы и анионы связаны посредством диметилсульфоксидных лигандов ( $\text{H}\cdots\text{O}$  2,52 – 2,53 Å и 2,54 – 2,65 Å) [25].

Реакции хлорида тетрафенилсурьмы с гексахлороплатиноводородной кислотой в ацетоне, а также хлорида тетрафенилсурьмы с гексахлороплатинатом калия в воде приводят к образованию гексахлороплатината бис(тетрафенилсурьмы) (схема 1.19) [25].

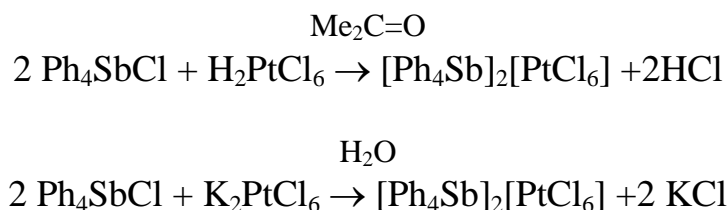


Схема 1.19

При перекристаллизации комплекса  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtCl}_6]$  из диметилсульфоксида происходит изменение структуры, как катиона, так и аниона (схема 1.20)[25]:



Схема 1.20

Таким образом, из приведенного литературного обзора следует, что существует большое разнообразие синтезированных комплексов платины(IV), в состав которых входят аминокислоты, гетероциклы, супрамолекулы, нуклеиновые основания ДНК и др. Синтез комплексов платины(IV) включает в себя одностадийный процесс с использованием легкодоступных растворителей. С помощью реакции окислительного присоединения галогеналканов к комплексам платины(II) возможен синтез комплексов платины(IV). В ионных комплексах, в качестве источника гексахлороплатинат-аниона используют гексахлороплатиновую кислоту, а соединение генерирующее катион – различные азотсодержащие (-фосфониевые) соединения. Важное значение в синтезе таких комплексов имеет мольное соотношение реагентов [25].

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Реакции гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония

Продолжая работу по изучению особенностей строения ионных комплексов платины(IV) мы синтезировали ряд производных платины из гексахлороплатиновой кислоты и хлоридов тетраорганиламмония в водно-ацетоновом растворе, мольное соотношение реагентов – 1: 2, с выходом до 98 %, (схема 2.1) :



Схема 2.1

$\text{R}_4\text{N} = \text{NH}_3\text{OH}$ , т.пл. 109 °С, 78 % (1),  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ , т.пл. 235 °С, 60 % (2),  $\text{NH}((\text{CH}_3)\text{C}_9\text{H}_7)$ , т.пл. 241 °С, 98 % (3),  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , т.пл. 216 °С, 83 % (4),  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiCH}_3)_3$ , т. пл. 176 °С, 98 % (5),  $\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , т.пл. 223 °С, 76 % (6),  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , т.пл. 209 °С, 73 % (7)

При концентрировании растворов наблюдали образование кристаллов оранжевого или светло-желтого цвета, которые фильтровали и сушили. Выходы и температуры плавления гексахлороплатинатов тетраорганиламмония, полученных по реакции (см. схему 2.1), приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Выход и т. пл. соединений общей формулы  $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_6]$ , (мольное соотношение 1:2)

№	Соединение	Т. пл., (°С)	Выход, (%)
1	$[\text{NH}_3\text{OH}]_2[\text{PtCl}_6]$	109	78
2	$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$	235	60
3	$[\text{NH}((\text{CH}_3)\text{C}_9\text{H}_7)]_2[\text{PtCl}_6]$	241	98
4	$[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{PtCl}_6]$	216	83
5	$[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiCH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_6]$	176, с разл.	98
6	$[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{PtCl}_6]$	223	76
7	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{PtCl}_6]$	209	73

В связи с тем, что для записи ИК-спектров использовался ИК-Фурье-спектрометр SHIMADZU IRAffinity-1S, у которого рабочий диапазон находится в области 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$ , а поглощение колебаний связей Pt–Cl в анионе расположены в области ~ 200  $\text{см}^{-1}$ , наблюдение полос поглощения анионов не

представляется возможным. Поэтому в ИК-спектрах отражаются валентные колебания связей в катионах.

В катионах, полученных комплексов, присутствуют следующие функциональные группы:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ . ИК-спектры всех соединений содержат интенсивные полосы поглощения в областях ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052 – 3029, 2975 – 2899 (C–H), 3443 – 3290 (N–H), 1388 – 1036 (C–N), 3226 ( $-\text{OH}$ ) которые соответствуют литературным данным [26].

Для установления особенностей строения синтезированных соединений использован метод рентгеноструктурного анализа, с помощью которого определена структура комплекса 4 (рис. 2.1). Кристалл относится к моноклинной кристаллографической системе. Кристалл комплекса 4 состоит из тетраэдрических катионов диэтиламмония (угол  $\text{CNC}$   $114,41^\circ$ ) и centrosymmetric октаэдрических анионов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . В анионе исследованного комплекса атом платины располагается в частной позиции – его координаты совпадают с координатами центра инверсии, из-за этого октаэдрический фрагмент симметричен. Значения валентных углов: *цис*-углы  $\text{Cl}(3')\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(4)$   $89,88(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(3)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$   $90,25(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(3)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2')$   $89,75(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(3)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(4)$   $90,12(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(2)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(4)$   $89,81(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(4)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$   $90,19(4)^\circ$ , *транс*-углы  $\text{Cl}(2)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2')$   $180^\circ$ ,  $\text{Cl}(3)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(3')$   $180^\circ$ ,  $\text{Cl}(4)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(4')$   $180^\circ$ .

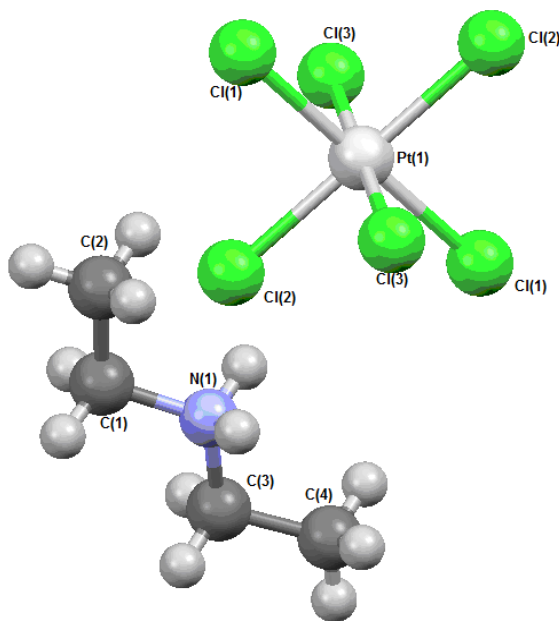


Рисунок 2.1 – Строение комплекса  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]_2[\text{PtCl}_6]$

Длины связей Pt–Cl в анионах  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  близки между собой и составляют  $2,3154(11) - 2,3206(12)$  Å, что соответствует данным, представленным в работе [16]. Структурная организация в кристалле обусловлена внутримолекулярными

водородными связями. Система внутримолекулярных водородных связей приведена на рисунке 2.2.

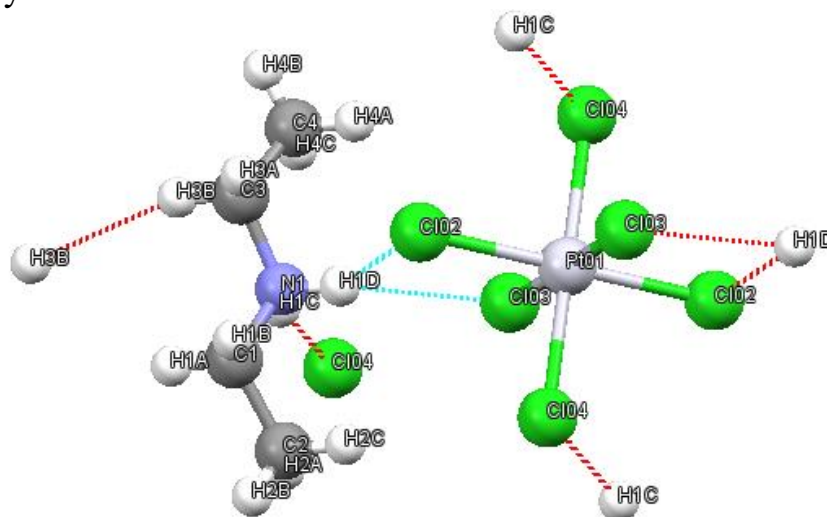


Рисунок 2.2 – Внутримолекулярные водородные связи комплекса [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

Анионы и катионы образуют цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси *a*, связанные между собой водородными связями N–H...Cl. Каждый атом хлора выступает акцептором водородной связи, а катионный центр N(1)–H – донором водорода. Параметры водородной связи: расстояния N(1)–H(1)···Cl(3) 2,54 Å, N(1)–H(1)···Cl(2) 2,71 Å, N(1)–H(1) 0,89 Å, H(1)···Cl(3) 2,54 Å, H(1)···Cl(2) 2,71 Å, N(1)···Cl(3) 3,44 Å, N(1)···Cl(2) 3,37 Å, углы N(1)–H(1)···Cl(2) 150,37°, N(1)–H(1)···Cl(3) 132,12°.

Упаковка катионов и анионов в кристалле представлена на рис.2.3.

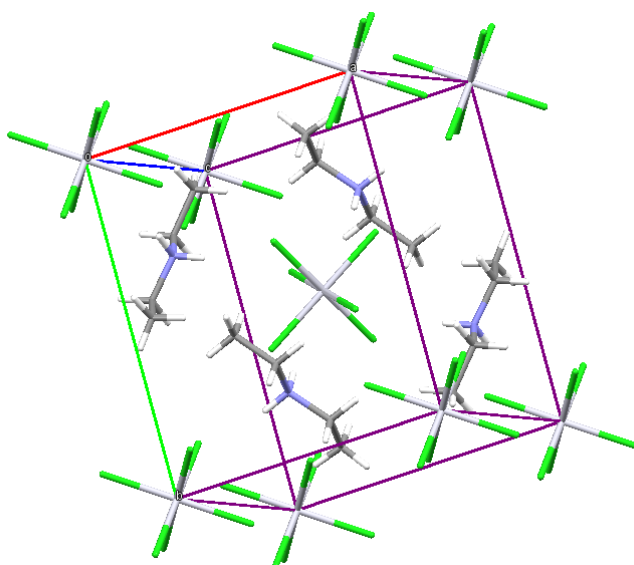


Рисунок 2.3 – Упаковка катионов и анионов в кристалле комплекса [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]



## 2.2. Синтез гексароданоплатината калия

Для синтеза гексароданоплатината калия (8) мы предварительно синтезировали гексахлороплатиновую кислоту путем воздействия на металлическую платину царской водкой при нагревании (схема 2.2).

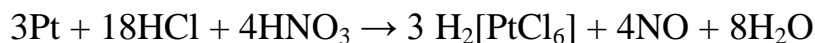


Схема 2.2

Металлическую платину помещали в фарфоровую чашку и растворяли при кипячении в царской водке (смесь HCl с HNO<sub>3</sub> в соотношении 3:1), азотную кислоту приливали постепенно, небольшими порциями. После растворения металла из раствора удаляли избыток азотной кислоты, добавляя избыток концентрированной соляной кислоты при неоднократном выпаривании раствора на водяной бане. Наблюдали выделение газа. Обработывали кипящей водой и вновь выпаривали. Из соединений платины наиболее важным для практики является гексахлороплатиновая кислота – распространенный реактив, обычно используемый для приготовления других соединений платины [27]. Гексахлороплатиновая кислота H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> представляет собой красно-коричневые кристаллы. Гигроскопична. Растворы ее окрашены в желтый цвет [28].

Гексахлороплатинат калия получили путем добавления свежеприготовленного гидроксида калия к кислоте (2:1 мольн.) до нейтральной среды, pH = 7 (схема 2.3).

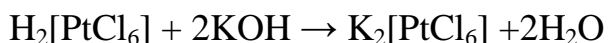


Схема 2.3

Реакцию проводили при охлаждении льдом. Наблюдали выделение желтого осадка. Плохо растворяется в воде при комнатной температуре. Выход составил 86 %.

Далее провели синтез гексароданоплатината калия (8) (схема 2.4). К концентрированному водному раствору роданида калия постепенно всыпали при нагревании тщательно растертый гексахлороплатинат калия. Гексахлороплатинат калия постепенно растворялся и раствор становился красно-оранжевым. Когда K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] прореагировал с KSCN, раствор фильтровали горячим; из фильтрата при охлаждении выделялись блестящие красные кристаллы дигидрата K<sub>2</sub>[Pt(SCN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Кристаллы сушили в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>.

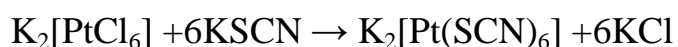


Схема 2.4

Кристаллы  $K_2[Pt(SCN)_6]$  – блестящие шестигранные пластинки (октаэдры) темно-красного цвета. Растворяются в воде при нагревании, хорошо растворимы в спирте. Для гексароданоплатината калия был снят ИК-спектр. Гексароданоплатинат калия в низкочастотной области имеет две полосы поглощения:  $841\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{ см}^{-1}$  (C–S). В высокочастотной области интенсивная полоса с максимумом поглощения наблюдается при  $2125\text{ см}^{-1}$  (–SCN), что соответствует литературным данным (–SCN  $2170 - 2120\text{ см}^{-1}$ ) о частотах валентных колебаний связи  $C\equiv N$  в концевых родано-группах. Расшифровку спектров проводили на основании литературных данных о частотах валентных колебаний связей C–N и C–S различных по структуре соединениях родано-группы [28]. Согласно этим данным, полученные полосы поглощения в низкочастотной части ИК-спектра, были приписаны валентным колебаниям связи C–S, а в высокочастотной – колебаниям связи C–N группы.

### 2.3 Реакции гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония

Далее мы провели синтезы комплексов взаимодействием гексароданоплатината калия и хлоридов тетраорганиламмония в водно-ацетоновом растворе. Водно-ацетоновый раствор тетраорганиламмонийной соли приливали к раствору гексароданоплатината калия при нагревании. После растворения концентрировали раствор:



Схема 2.5

$R_4N = NH_2(C_2H_5)_2$ , т.пл.  $197\text{ }^\circ\text{C}$ , 79 % (9),  $NH_3C(CH_2OH)_3$  т.пл.,  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 55 % (10),  
 $N(C_2H_5)_4$ , т.пл.  $177\text{ }^\circ\text{C}$ , 78 % (11),  $NH_2(CH_3)_2$ , т.пл.  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 69 % (12),  
 $NH_3CH_2COOH$ , т.пл.  $186\text{ }^\circ\text{C}$ , 71 % (13),  $NH((CH_3)C_9H_7)$ , т.пл.  $145\text{ }^\circ\text{C}$ , 62 % (14),  
 $NH(CH_2CH_2OH)_3$ , т.пл.  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , 65 % (15)

При концентрировании растворов наблюдали образование кристаллов оранжевого цвета, которые фильтровали и сушили. Выходы и температуры плавления гексароданоплатинатов тетраорганиламмония, полученных по реакции (см. схемы 2.5), приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Выход и т.пл. соединений общей формулы  $[R_4N]_2[Pt(SCN)_6]$ , полученных из гексароданоплатината калия и хлоридов тетраорганиламмония (мольное соотношение 1:2)

№	Соединение	Т. пл., ( $^\circ\text{C}$ )	Выход, (%)
9	$[NH_2(C_2H_5)_2]_2[Pt(SCN)_6]$	197, с разл.	79

10	$[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	190	55
11	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	187	78
12	$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	209	69
13	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	186, с разл.	71
14	$[\text{NH}(\text{CH}_3(\text{C}_9\text{H}_7))]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	245	62
15	$[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	175	65

Мы проанализировали ИК-спектры синтезированных комплексов. ИК-спектры похожи друг на друга, так как имеют одинаковые структурные фрагменты. У всех комплексов наблюдались полосы поглощения в области валентных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): широкая полоса в области 2170 – 2125 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), низкочастотные полосы 843 – 705 ( $\text{C}-\text{S}$ ), 3443 – 3290 ( $\text{N}-\text{H}$ ), 1388 – 1036 ( $\text{C}-\text{N}$ ), 3055 – 3020 ( $\text{C}-\text{H}$ ) (табл. 2.3). ИК-спектры комплексов 9, 11, 12 содержат полосы поглощения метильной группы 2926 – 2984  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ). Комплексы 10, 13 и 15 содержат гидроксильную группу, которая находится в области 3550 – 3200  $\text{см}^{-1}$ . Комплекс 13 содержит полосы поглощений 3227  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ), 1725  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{COOH}$ ), 1748  $\text{см}^{-1}$ , 1617  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Таблица 2.3 – Полосы поглощения в ИК-спектрах соединений в области валентных колебаний,  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ )

№	( $\text{C}\equiv\text{N}$ )	( $\text{C}-\text{S}$ )	( $\text{N}-\text{H}$ )	( $\text{C}-\text{H}$ )	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$
9	2122	807 790	3438	3042	2984	2854
10	2121	785	3227	3055	–	–
11	2125	846 705	–	3040	2985	2846
12	2127	832 785	3440	3047	2975	2880
13	2120	847	3443	3020	–	–
14	2124	830 705	3460	3051	2926	2849
15	2120	843 785	3317	3055	–	–

## 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Методы исследования

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье-спектрометре SHIMADZU IRAffinity-1S в таблетках KBr в области  $4000 - 400\text{см}^{-1}$ .

Рентгеноструктурный анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS Smart Apex (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0,71073 Å, графитовый монохроматор). Все расчеты по определению структуры выполнены по программам *SHELXT* и уточнены в оболочке *SHELXL* для комплекса *SHELX* [29].

Все реакции проводили в атмосфере воздуха. В качестве растворителя использовали ацетон (х.ч.).

Ацетон имеет т.кип. 56,1 °С. Технический ацетон обычно содержит воду, с которой он смешивается в любых соотношениях; иногда он загрязнен спиртом и восстанавливающими веществами. Обычно рекомендуют сушить ацетон безводным поташом [30].

### 3.2 Взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты с хлоридами тетраорганиламмония

**Синтез  $[\text{NH}_3\text{OH}]_2[\text{PtCl}_6]$  (1).** Раствор 0,0144 г (0,206 ммоль) гидроксиламина солянокислого в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,103 ммоль) гидрата гексахлороплатиновой кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 1,5 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 2 суток. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили 0,077 г (78 %) комплекса 1 с т.пл. 109 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 1617, 1565, 1477, 1371, 1280, 1185, 1152, 1076, 997, 851, 624, 545.

**Синтез  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$  (2).** Раствор 0,023 г (0,206 ммоль) диэтиламина солянокислого в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,103 ммоль) гидрата гексахлороплатиновой кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 1,5 мл ацетона. К смеси добавили 10 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 2 суток. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили 0,052 г (60 %) комплекса 2 с т. пл. 235 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 3432, 3152, 3107, 3024, 2963, 2777, 2432, 2358, 1621, 1566, 1451, 1430, 1408, 1389, 1235, 1077, 1013, 886, 802, 668.

**Синтез  $[\text{NH}(\text{CH}_3(\text{C}_9\text{H}_7))]_2[\text{PtCl}_6]$  (3).** Проводили аналогично. Получили (98 %) комплекс 3 с т. плавл. 241 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 3115, 3048, 3018, 1644, 1608, 1544, 1407, 1383, 1304, 1231, 1152, 1037, 964, 833, 766, 748.

**Синтез  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{PtCl}_6]$  (4).** Раствор 0,023г (0,206 ммоль) солянокислого диэтиламина в 5 мл ацетона приливали к раствору 0,05 г (0.103 ммоль) гидрата гексахлороплатиновой кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл ацетона. Раствор концентрировали, образовавшиеся оранжевые кристаллы фильтровали и сушили.

Получили 49 мг (83 %) комплекса 4 с т. пл. 216 °С. Найдено, %: С 17.30, Н 4.41. Для  $C_8H_{24}N_2PtCl_6$  вычислено, %: С 17.32, Н 4.32.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 3121, 2960, 2812, 2775, 2462, 1573, 1464, 1454, 1428, 1385, 1373, 1164, 1065, 1035, 870, 799, 761.

**Синтез  $[NH(CH_2CH_2OSiCH_3)_3]_2[PtCl_6]$  (5).** Проводили аналогично. Получили 0,097 г (98 %) комплекса 5 с т. пл. 176 °С (с разл.).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 3357, 3297, 3151, 2939, 2897, 2842, 2727, 2612, 2503, 2363, 2339, 1924, 1635, 1489, 1459, 1404, 1322, 1301, 1255, 1195, 1094, 1031, 1000, 915, 854, 602

**Синтез  $[NH_3C(CH_2OH)_3]_2[PtCl_6]$  (6).** Проводили аналогично синтезу соединения (2). Получили 0,77 г (76 %) комплекса 6 с т. пл. 176 °С.

**Синтез  $[N(C_2H_5)_4]_2[PtCl_6]$  (7).** Проводили аналогично синтезу соединения (2). Получили 0,074 г (73 %) комплекса 7 с т. пл. 209 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 3120, 2961, 2815, 2775, 2459, 1570, 1464, 1428, 1385, 1068, 1035, 876, 797, 764

### 3.3 Синтез гексароданоплатината калия

**Синтез  $H_2[PtCl_6]$ .** К металлической платине 1,958 г (0,01 моль) постепенно приливали смесь 6 мл соляной и 2 мл азотной кислот при нагревании. Процедуру повторяли несколько раз. Затем упаривали при добавлении HCl. Полученную смесь обработали водой и отфильтровали. Получили 2,78 г (67,5 %).

**Синтез  $K_2[PtCl_6]$ .** К раствору 2,78 г (0,0068 моль) гексахлороплатиновой кислоты приливали 0,76 г (0,0136 моль) КОН при охлаждении, рН раствора =7. Наблюдали выпадение желтого осадка. Декантировали, сушили. Получили 2,81 г (85,4 %) с т. пл. 248 °С

**Синтез  $K_2[Pt(SCN)_6]$  (8).** К концентрированному раствору 1,01 г (0,01 моль) роданида калия в 5 мл  $H_2O$  постепенно всыпали растертый 0,807 г (0,0017 моль) гексахлороплатинат калия при нагревании. Постепенно выпадали красные кристаллы. Отфильтровывали, сушили в эксикаторе над хлоридом кальция. На следующие сутки наблюдали образование красных кристаллов. Получили 0,91 г (88 %) комплекса с т. пл. 219 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 2125, 841, 700.

### 3.4 Взаимодействие гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония

**Синтез  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Pt(SCN)_6]$  (9).** Раствор 0,017 г (0,152 ммоль) солянокислого диэтиламина в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $K_2[Pt(CNS)_6] \cdot 2H_2O$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили 0,107 г (79 %) т. пл. 197 °С (с разл.).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 3438, 3042, 2984, 2854, 2822, 2467, 2377, 2184, 2122, 1617, 1455, 1392, 1159, 1114, 1064, 807, 790.

**Синтез  $[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (10).** Раствор 0,024 г (0,152 ммоль) в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили комплекс 0,065 г (55 %) с т. пл. 190 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3227, 3191, 3055, 2988, 2935, 2692, 2597, 2121, 1627, 1550, 1460, 1406, 1294, 1136, 1055, 1033, 907, 785, 660.

**Синтез  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (11).** Раствор 0,025 г (0,152 ммоль) солянокислого тетраэтиламина в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся игольчатые кристаллы сушили. Получили комплекс 0,093 г (78 %) с т. пл. 187 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3040, 2985, 2946, 2854, 2466, 2184, 2125, 1617, 1455, 1392, 1159, 1114, 1064, 846, 705

**Синтез  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (12).** Раствор 0,0124 г (0,152 ммоль) солянокислого диметиламина в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили комплекс 0,096 г (69 %) с т. пл. 209 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3051, 3047, 2975, 2880, 2184, 2127, 1617, 1455, 1392, 1159, 1114, 1064, 832, 785, 630

**Синтез  $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (13).** Раствор 0,017 г (0,152 ммоль) солянокислого глицина в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся кристаллы сушили. Получили комплекс 0,075 г (71 %) с т. пл. 186 °С (с разл.).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3443, 3002, 2701, 2606, 2530, 2346, 2175, 2120, 1941, 1748, 1617, 1500, 1410, 1339, 1258, 1127, 1024, 916, 884, 847, 673.

**Синтез  $[\text{NH}(\text{CH}_3(\text{C}_9\text{H}_7))]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (14).** Раствор 0,022 г (0,152 ммоль) солянокислого 2-метилхинолина в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся игольчатые кристаллы сушили. Получили комплекс 0,078 г (62 %) с т. пл. 245 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3460, 3200, 3051, 2926, 2849, 2174, 2124, 1992, 1649, 1608, 1545, 1410, 1392, 1231, 1150, 1037, 965, 830, 767, 705, 619.

**Синтез  $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (15).** Раствор 0,028 г (0,152 ммоль) в 5 мл водно-ацетоновой смеси приливали к раствору 0,05 г (0,0076 ммоль) гидрата гексароданоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К смеси добавили 4 мл ацетона. Раствор концентрировали в течение 24 часов. Образовавшиеся игольчатые кристаллы сушили. Получили комплекс 0,083 г (65 %) с т. пл. 175 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3348, 3317, 3159, 2939, 2903, 2845, 2171, 2120, 1617, 1460, 1400, 1325, 1253, 1199, 1028, 1001, 920, 853, 785, 606.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов 4 выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS Smart Apex (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0,71073 Å, графитовый монохроматор).

Все расчеты по определению структуры выполнены по программам *SHELXT* и уточнены в оболочке *SHELXL* для комплекса *SHELX* [29].

Структура комплекса 4 уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 3.1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 3.2.

Таблица 3.1 – Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры

Характеристика	<b>3</b>
<i>M</i>	556,08
Сингония	моноклинная
Пр. группа	P 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> , Å	9,0007(3)
<i>b</i> , Å	10,4767(3)
<i>c</i> , Å	9,7112(3)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	93,805(3)
$\gamma$ , град	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	913,72(5)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2,021
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8,54
<i>F</i> (000)	532
Размер кристалла, мм	0,122 × 0,085 × 0,018
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	3,566 – 32,965
Интервалы индексов отражений	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Измерено отражений	8697
Независимых отражений	3117
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2274
Переменных уточнения	81
<i>GOOF</i>	1,033
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0357$ ; $wR_1 = 0,0725$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,058$ ; $wR_1 = 0,0813$

Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	-0,816/3,147
--	--------------

Табл. 3.2 Некоторые межатомные расстояния и валентные углы

СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	Угол	<i>ω</i> , град.
N(1)–C(1)	1,484(6)	Cl(3 <sup>(3)</sup> )-Pt(1)-Cl(3)	180,0
N(1)–C(3)	1,488(6)	Cl(3 <sup>(3)</sup> )-Pt(1)-Cl(1)	89,76(4)
Pt(1)–Cl(1)	2,3204(12)	Cl(3)-Pt(1)-Cl(1)	90,24(4)
Pt(1)–Cl(1 <sup>(1)</sup> )	2,3204(12)	Cl(3 <sup>(3)</sup> )-Pt(1)-Cl(1 <sup>(3)</sup> )	90,24(4)
Pt(1)–Cl(2)	2,3206(12)	Cl(3)-Pt(1)-Cl(1 <sup>(3)</sup> )	89,75(4)
Pt(1)–Cl(2 <sup>(1)</sup> )	2,3206(12)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(1 <sup>(3)</sup> )	180,0
Pt(1)–Cl(3)	2,3154(11)	C(1)-N(1)-C(3)	114,4(4)
Pt(1)–Cl(3 <sup>(1)</sup> )	2,3154(11)		
Преобразования симметрии: <sup>(1)</sup> 1–x, 1–y, 1–z			



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты или гексароданоплатината калия с хлоридами тетраорганиламмония в мольном соотношении реагентов 1:2 в ацетоне приводит к образованию гексахлороплатинатов  $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_6]$  или гексароданоплатинатов тетраорганиламмония  $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  с высокими выходами.
2. Впервые синтезировано 13 новых соединений, строение которых подтверждено методом ИК-спектроскопии и определены их физические константы.
3. Строение комплекса  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{PtCl}_6]$  охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа. Кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионов диэтиламмония и центросимметричных октаэдрических анионов. Анионы и катионы образуют цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси  $a$ , связанные между собой водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крылова, Л.Ф. Идентификация стереоизомерных комплексов Pt(II) и Pd(II) с аминокислотой / Л.Ф. Крылова, С.К. Матвеева, Л.М. Ковтунова // Ж. структ. химии. – 2005. – Т.46, №1. – С.77–90.
2. Григорьев, Ю.В. Новые достижения в химии тетразолов / Ю.В. Григорьев, С.В. Войтехович, П.Н. Гапоник // Свиридовские чтения. – 2014. – Вып. 4. – № 10. – С. 193–205.
3. Хрипун, А.В. Пиразольные и пиразолилиминные комплексы платины: синтез, изомерия и реакционная способность: автореферат дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Хрипун. – С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2007. – 18 с.
4. Михель, И.С. Комплексы палладия (II) платины (II) с P,N – бидентатными производными фосфористой кислоты: автореферат дис. ... канд. хим наук / И.С. Михель. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 25 с.
5. Салищева, О.В. Синтез комплексов платины (II) с аминокислотами / О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 3 (83). – С. 6–8.
6. Ковтунова, Л.М. Стереоизомерные комплексы платины (II), платины(IV) и палладия (II) с гидроксикаминокислотами- серином, треонином и аллотреонином: автореферат дис. ... д-ра хим. наук / Л.М. Ковтунова. – М.: Изд-во НГУ, 2010. – 20 с.
7. Валишина, Е. А. Синтез комплексов палладия(II) и платины(II) с аминокислотными лигандами и исследование их каталитических свойств в реакциях кросс-сочетания: автореферат дис. ... канд. хим. наук / Е. А. Валишина. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – 24 с.
8. Ефимов, М.В. Влияние структуры 1,4,7-триазацикланового лиганда на стабильность диметилгидридных комплексов платины (IV): автореферат дис. ... д-ра хим. наук / М.В. Ефимов. – М.: Изд-во КГУ, 2009. – 22 с.
9. Волштейн, Л.М. О комплексных соединениях двухвалентной платины с гликоколом / Л.М. Волштейн, И.О. Володина // Журнал неорганической химии.– 1960.– Т.5 – №9. – С. 1948–1953.
10. Хазипов, О. В. Метил-винильные производные Pt<sup>IV</sup> – интермедиаты каталитического сочетания: автореферат дис. ... канд. хим. наук / О.В. Хазипов. – М.: Изд-во Политехник, 2015. – 20 с.
11. Шарутин, В.В. Дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)<sub>2</sub>Pt(SH)<sub>2</sub> / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Органическая химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24. – С. 46–50.
12. Евдокимова, Н.П. π-Ацетиленовые комплексы платины (II): автореферат дис. ... канд.хим.наук / Н.П. Евдокимова. – М.: Изд-во МГТУ, 2001. – 22 с.
13. Суховерская, А.В. Комплексообразование Pt (IV) с оксимом в качестве лиганда / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова // Вестник КузГТУ. Серия «Химическая технология». – 2011. – Вып. 2. – № 5. – С. 93– 97.
14. Yousefi, M. 1,10-Diazonia-18-crown-6 hexachloridoplatinate (IV) dehydrate / M. Yousefi, S. Teimouri, V. Amani // Metal-organic compounds. – 2007. – V. 65, N 3. – P. 2460–2461.

15. Yousefi, M. Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) hexachloridoplatinate(IV) / M. Yousefi, R. Ahmadi, S. Teimouri, V. Amani // *Metal-organic compounds*. – 2007. – V. 43, N 16. – P. 3114–3115.
16. Gaballa, A. Protonated nucleobase ligands: synthesis, structure and characterization of 9-methyladeninium hexachloroplatinate and pentachloro(9-methyladeninium) platinum(IV) / A. Gaballa, H. Schmidt, G. Hempel, D. Reichert // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2004. – N. 98. – P. 439–446.
17. Gencheva, G. Crystal structure of tetrakis(1,3,5-triammonio-1,3,5-trideoxy-cis-inositol) decachloride hexachloroplatinate hexahydrate,  $(\text{H}_3\text{taci})_4[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / G. Gencheva, P. R. Bontchev, J. Sander // *Acta Crystallogr.* – 2005. – V. 45, N 15. – P. 183–185.
18. Ueyama, K. X-ray crystal structure and properties of tris( tetrathiafulvalenium) hexachloroplatinate / K. Ueyama, G. Matsubayash, T. Tanaka // *Inorganica Chimica Acta*. – 2005. – V. 97, N 112. – P. 135–137.
19. Ishida, H. Structure and phase transition in bis(pyrrolidinium) hexachlorometallates,  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_2\text{MCl}_6$  (M . Sn, Te and Pt), studied by X-ray diffraction,  $^{35}\text{Cl}$  NQR and DSC / H. Ishida, Y. Furukawa, S. Sato, S. Kashino // *Journal of Molecular Structure*. – 2007. – V. 524, N 72. – P. 95–103.
20. Amani, V. Bis(2,6-dimethylpyridinium) hexachloridoplatinate(IV) / V. Amani, R. Rahimi, H. Khavasi // *Metal-organic compounds*. – 2008. – V. 102, N 64. – P. 1141–1143.
21. Шарутин, В.В. Взаимодействие хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлорплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.Н. Винокурова // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т.27, № 16. – С. 65–66.
22. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов платины:  $[\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Ткачёва, Р.М. Хамидуллин, П.В. Андреев // *Бутлеровские сообщения*. – 2016. – Т.47, № 8. – С. 150–153. ROi: jbc-01/16-47-08-150
23. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{DMSO}]^{-2}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4\text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^{-2}$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]^{-2}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Органическая химия»*. – 2011. – Вып. 6. – № 33. – С. 37–46.
24. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорг. химии*. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
25. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})][\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 28, № 20. – С. 35–39.
26. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 441с.
27. Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н.В. Федоренко. – М.: Наука, 1972. – 616 с.

28. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: «Мир», 1991. – 103 с.
29. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008. Vol.A 64. P. 112–122.
30. Кейл, Б. Лабораторная техника органической химии: / Б. Кейл. – М.: Мир, 1966. – С. 592–597.

## ABSTRACT

Tkacheva A.R. Synthesis and structure of the platinum complexes  $[R_4N]_2[PtCl_6]$ –  
Chelyabinsk: SUSU, ET–241, 2017. – 39p.,  
37 fig., 4 tables, 30 references.

Hexachloroplatinic acid, tetraorganammonium chlorides, potassium hexaplatinic rhodanate, tetraorganammonium hexachloroplatinate, tetraorganammonium hexaplatinic rhodanate, IR spectroscopy, X-ray analysis.

The research object are the complexing reactions, leading to the synthesis of platinum (IV) ionic complex compounds.

The research object is – synthesis and study of the structure of new complexes of platinum (IV)

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

- to compile the literature review in the research area;
- to synthesize a hexachloroplatinic acid;
- to study the interaction of hexachloroplatinic acid with tetraorganammonium chloride;
- to synthesize a potassium hexaplatinic rhodanate;
- to study the reactions of potassium hexaplatinic rhodanate with tetraorganammonium chloride;
- to identify the obtained compound structures by means of IR spectroscopy;
- to identify the obtained compound structures of crystals of X-ray analysis.

The field of application includes: the obtained data make it possible to synthesize the ion complex of platinum, hexachloroplatinates and hexaplatinic rhodanate of tetraorganammonium, which are potential biologically active substances and effective catalysts for chemical reactions.