

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546+546.39+546.185+546.924+547.53.024+548.312.2

НОВЫЕ ГЕКСАБРОМОПЛАТИНАТЫ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ
[Ph₃PR]₂[PtBr₆], R = CH₃, CH=CH₂, CH₂CH=CH₂

© 2021 г. А. Р. Зыкова^а, *, В. В. Шарутин^а, О. К. Шарутина^а

^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: aesyua@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

С целью расширения знаний об ионных гексабромсодержащих комплексах платины(IV), перспективных в качестве катализаторов химических реакций и биологически активных веществ, синтезирован следующий ряд соединений: [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆] (I), [Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] (II), [Ph₃PCH₂CH=CH₂]₂[PtBr₆] (III). Комплексы I–III представляют собой кристаллы красного цвета, полученные из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле с выходом 90–94%. Строение полученных соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. В кристаллах комплексов I–III присутствуют тетраэдрические катионы фосфония. Тетраэдрическая конфигурация катионов приближается к идеальной. В гексабромоплатинатных октаэдрических анионах *транс*-углы BrPtBr равны 180°, *цис*-углы близки к теоретическому значению 90°. Структура кристаллов образована слабыми водородными связями Br⋯H–C между катионами и анионами.

Ключевые слова: бромиды фосфония, гексабромоплатинат калия, ацетонитрил, гексабромоплатинаты фосфония, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21010141

ВВЕДЕНИЕ

Октаэдрическая координационная сфера платины обуславливает широкие возможности для точной настройки фармакологических свойств соединения [1, 2]. Комплексы четырехвалентной платины являются кинетически инертными по сравнению с аналогичными комплексами двухвалентной платины [3]. Препараты на основе платины(IV) обладают рядом преимуществ: более высокой стабильностью свойств, более длительным периодом полураспада в крови и более низкой токсичностью [4]. Функциональность препаратов, как полагают, зависит от восстановления Pt(IV) до Pt(II) *in vivo*, в результате чего образуются реакционноспособные интермедиаты, которые могут взаимодействовать с ДНК, приводящие к запрограммированной гибели опухолевой клетки [5, 6].

Гексахлороплатинаты(IV) проявляют противоопухолевую активность против клеточной линии аденокарциномы легкого человека (A549) и клеточной линии карциномы носоглотки человека (CNE-2) [7]. Ранее нами была выявлена антимикробная активность гексахлороплатинатов(IV) аммония в отношении *Escherichia coli* штамма М-

17 [8]. Гексахлороплатинаты(IV) применяют также в качестве катализаторов реакций, проводимых в ионных жидкостях [9, 10].

В литературе известно только несколько гексабромоплатинатных комплексов, содержащих в качестве катионов протонированные гетероциклические соединения (замещенный имидазол, фенантролин, пиридин) [11–15], которые успешно применяются в качестве катализатора гидросилилирования фенилацетиленом триэтилсианом [11]. Другой пример практического применения заключается в получении твердых растворов на основе термического разложения бинарных комплексов, содержащих тугоплавкие металлы [15].

С целью установления особенностей синтеза и строения гексабромоплатинатных комплексов фосфония нами получены и структурно охарактеризованы ионные комплексы платины(IV) [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆], [Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] и [Ph₃PCH₂CH=CH₂]₂[PtBr₆].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆] (I). К раствору 47 мг (0.1 ммоль) бромид метилтрифенилфосфония в

3 мл ацетонитрила приливали раствор 50 мг (0.06 ммоль) гексабромоплатината калия в 3 мл ацетонитрила. После сливания растворов смесь выдерживали в течение 48 ч, фильтровали, промывали ацетонитрилом. Раствор медленно испаряли до объема 0.5 мл, наблюдали образование кристаллов. Выход 72 мг (90%), красные кристаллы, $t_{пл} = 234^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3058, 2971, 2905, 2361, 1584, 1479, 1436, 1403, 1342, 1332, 1317, 1163, 1115, 1025, 995, 974, 893, 782, 747, 717, 690, 515, 502, 475, 429.

	С	Н
Найдено, %:	37.1;	2.99.
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Br}_6\text{PtP}_2$		
вычислено, %:	37.16;	2.93.

Соединения II и III синтезировали аналогично.

[Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] (II). Красные кристаллы, выход 93%, $t_{разл} = 219^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3058, 3015, 2988, 2955, 2852, 2361, 1584, 1481, 1434, 1386, 1340, 1313, 1265, 1186, 1161, 1113, 1017, 995, 979, 848, 755, 738, 725, 689, 599, 536, 490, 480, 437, 419.

	С	Н
Найдено, %:	38.26;	2.94.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pt}$		
вычислено, %:	38.31;	2.87.

[Ph₃PCH₂CH=CH₂]₂[PtBr₆] (III). Красные кристаллы, выход 94%, $t_{пл} = 238^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3034, 3011, 2981, 2865, 2361, 1632, 1603, 1582, 1481, 1435, 1388, 1312, 1186, 1161, 1111, 995,

975, 924, 836, 810, 783, 753, 743, 720, 689, 616, 598, 538, 516, 505, 457, 437.

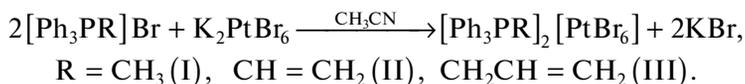
	С	Н
Найдено, %:	39.26;	2.94.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_6\text{P}_2\text{Pt}$		
вычислено, %:	39.34;	3.12.

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов I–III (CCDC 1988380 для I, 1988472 для II, 1989018 для III, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) выполнен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Обработку данных, редактирование и уточнение параметров элементарной ячейки и структур проводили по программам SMART и SAINT-Plus [16], SHELXL/PC [17] и OLEX2 [18]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I–III осуществляли взаимодействием бромидов органилтрифенилфосфония с гексабромоплатинатом калия в ацетонитриле (мольное соотношение реагентов 2 : 1). Преимуществами данного метода синтеза являются одностадийность, высокий выход и чистота целевого продукта.



При испарении растворителя наблюдали образование красных кристаллов с выходом до 94%.

Известно, что поглощение связей P–C_{Ph} проявляется в интервале частот 1450–1435 см^{-1} [19]. Так, в ИК-спектрах соединений I–III присутствуют полосы поглощения при 1436, 1434 и 1435 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей фосфор–углерод фенильных колец в катионах. В полученных спектрах наблюдаются полосы поглощения при 3058 (I), 3058 (II) и 3034 см^{-1} (III), которые отвечают колебаниям C_{Ar}–H и проявляются в области 3080–3030 см^{-1} . Присутствуют также полосы поглощений, связанные с валентными колебаниями алкильных и алкенильных групп: –CH₃ 2971 (I), –CH₂ 2852, 1481 (II), 2865, 1481 (III), –CH=CH₂ 995 см^{-1} (III) [20].

Кристаллическая структура комплексов I–III состоит из тетраэдрических катионов и октаэдрических анионов. В катионах кристаллов I–III атомы углерода C_{Ar} и C_R, связанные с фосфором, лежат в вершинах искаженного тетраэдра (рис. 1–3). Алкильная группа в катионах метилтрифенилфосфония I статистически разупорядочена по двум положениям. В структуре комплекса II присутствуют два типа кристаллографически независимых катионов [Ph₃PCH=CH₂]²⁺. Углы CPC отклоняются от теоретического значения: 108.4(3)°–111.4(2)° (I), 107.8(2)°–111.0(2)°, 106.8(2)°–111.3(2)° (II), 107.8(3)°–112.3(3)° (III). Длины связей P–C_{Ph} (1.788(5)–1.794(5) Å (I), 1.792(5)–1.797(5), 1.799(5)–1.804(5) Å (II), 1.786(6)–1.792(6) Å (III)) равнозначны, как и расстояния P–C_R (1.800(6) Å (I), 1.776(5), 1.781(5) Å

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	I	II	III
<i>M</i>	1229.16	1253.18	1281.23
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.214(6)	9.968(9)	10.297(9)
<i>b</i> , Å	13.023(6)	14.533(11)	10.705(10)
<i>c</i> , Å	15.219(7)	14.784(15)	10.882(10)
α , град	90.00	94.50(5)	80.92(4)
β , град	97.64(2)	102.86(5)	69.47(4)
γ , град	90.00	93.05(4)	73.95(5)
<i>V</i> , Å ³	2006.4(17)	2076(3)	1077.1(18)
<i>Z</i>	4	2	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.035	2.005	1.975
μ , мм ⁻¹	9.577	9.259	8.925
<i>F</i> (000)	1164.0	1188.0	610.0
Размер кристалла, мм	0.49 × 0.24 × 0.19	0.17 × 0.15 × 0.13	0.34 × 0.21 × 0.12
Область сбора данных по θ , град	6.24–68.98	6.00–50.12	6.55–56.99
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-24 \leq l \leq 24$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	57080	53254	30583
<i>R</i> _{int}	0.0736	0.0484	0.0453
Независимых отражений	8434	7328	5465
Переменных уточнения	215	445	239
GOOF	1.010	1.027	1.108
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0450, wR_2 = 0.0859$	$R_1 = 0.0261, wR_2 = 0.0594$	$R_1 = 0.0401, wR_2 = 0.0748$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1002, wR_2 = 0.1056$	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0654$	$R_1 = 0.0503, wR_2 = 0.0792$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.95/–3.39	0.81/–0.94	2.04/–1.46

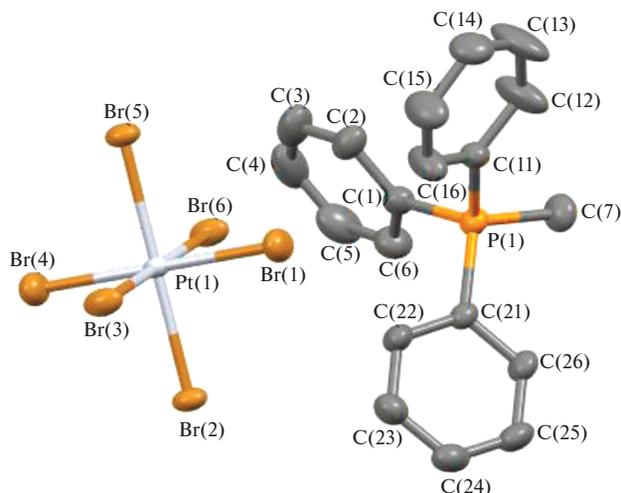


Рис. 1. Геометрия катиона и аниона в комплексе I, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.

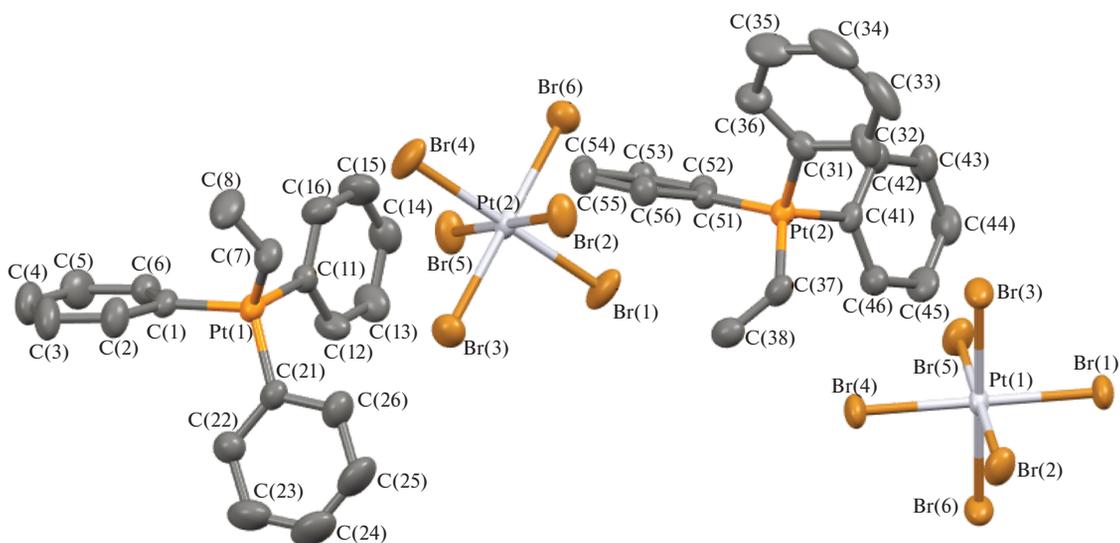


Рис. 2. Геометрия катиона и аниона в комплексе II, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.

(II), 1.792(6) Å (III)). Геометрические параметры совпадают со значениями аналогичных фосфониевых катионов [21–25]. Центральный атом платины координирует шесть атомов брома, которые образуют октаэдр. В анионах всех исследованных комплексов атомы платины находятся в частных позициях – координаты платины совпадают с координатами центра инверсии, из-за этого октаэдрический фрагмент симметричен. В октаэдрических анионах *транс*-углы BrPtBr равны теоре-

тическому значению (180.0° (I); 180.0° (II), 180.0° (III)), *цис*-углы составляют 89.52(4)°–90.48(4)° в I, 89.36(7)°–90.64(7)°, 88.90(6)°–91.10(6)° в II, 89.32(6)°–90.68(6)° в III. Связи Pt–Br сопоставимы по длине и составляют 2.4626(11)–2.4694(12) Å в I, 2.4688(18)–2.4721(19), 2.458(2)–2.4638(18) Å в II, 2.4621(18)–2.4655(18) Å в III, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и брома (2.56 Å [26]).

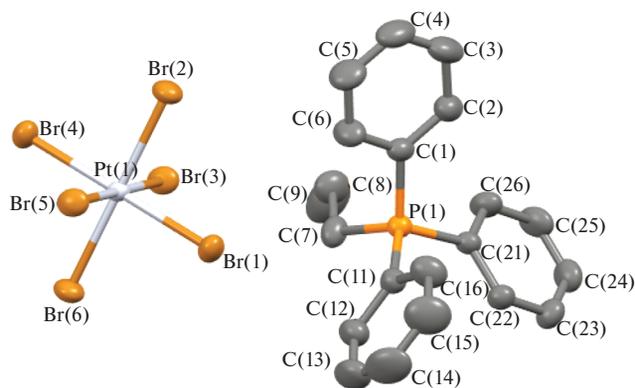


Рис. 3. Геометрия катионов и анионов в комплексе III, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.

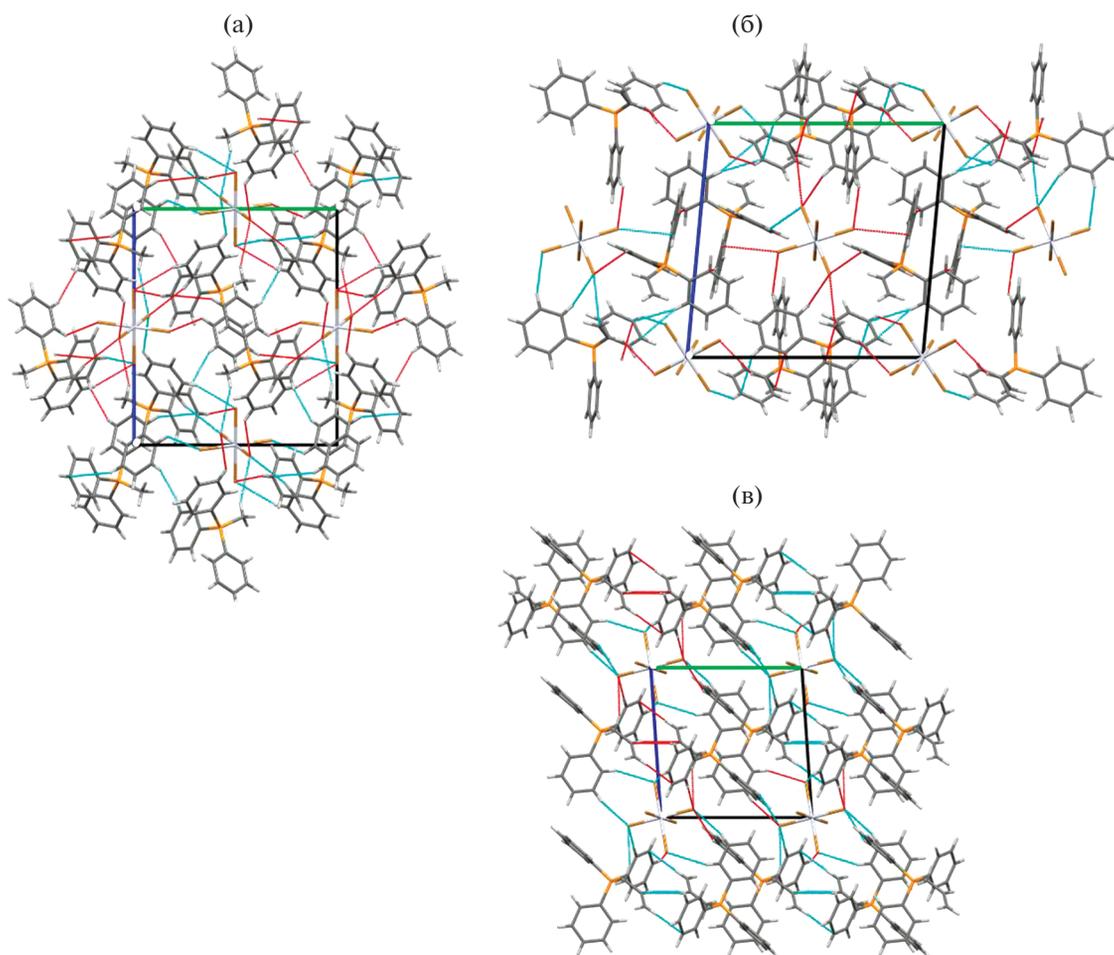


Рис. 4. Вид кристаллической упаковки комплекса I вдоль оси *a* (а), комплекса II вдоль оси *b* (б) и комплекса III вдоль оси *a* (в).

В кристаллах комплексов I–III присутствуют слабые водородные связи Br⋯H–C (2.964–3.033, 2.863–2.913, 2.908–3.010 Å) (рис. 4). Каждый катион в I и III имеет короткие контакты с четырьмя

анионами, а в II – с двумя анионами. В кристаллах I и III в цепочках из катионов присутствуют короткие контакты H⋯H (2.26 Å). Анионные цепочки Br⋯Br в кристаллах отсутствуют, возмож-

но, из-за большого размера фосфониевых катионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез новых ионных гексабромоплатинатов(IV) фосфония и исследовано их строение. Структура кристаллов сформирована за счет водородных связей катионов с анионами. Полученные комплексы могут быть использованы для изучения биологической и каталитической активности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wheate N.J., Walker S., Craig G.E., Oun R.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8113.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00292E>
2. *Galanski M., Keppler B.K.* // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. P. 55.
<https://doi.org/10.2174/187152007779314017>
3. *Petruzzella E., Sirota R., Solazzo I. et al.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 4299.
4. *Li Z., Chen Y., Zhifang Liu Z.* // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 2020. V. 151. P. 353.
<https://doi.org/10.1007/s00706-020-02561-1>
5. *Lakomska I., Wójtczak A., Sitkowski J. et al.* // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 2765.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.05.032>
6. *Alvarado-Soto I L., Ramirez-Tagle R.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 688.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620050030>
7. *Zhao J., Chen F., Han Y. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. P. 1397.
<https://doi.org/10.3390/molecules230613972018>
8. *Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 4. P. 1. [Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 4. С. 599.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363220040155>
9. *Elmali A., Elerman Y., Eren G. et al.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2005. V. 60. P. 164.
<https://doi.org/10.1515/znb-2005-0206>
10. *Bell K.J., Westra A.N., Warr R.J. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1745.
11. *Hu J.J., Li F., Hor T.S.* // Organomet. Chem. 2009. V. 28. P. 1212.
<https://doi.org/10.1021/om800978j>
12. *Kim N., Ha K.* // Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. 2010. V. 225. P. 37.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2010.0014>
13. *Ha K.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. 2013. P. 228.
14. *Rosokha S.V., Kumar A.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1138. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.0090022-2860>
15. *Yoshida T.* // CSD Commun. (Priv. Commun.) 2016.
16. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
17. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
19. *Преч Э., Бюльцманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений М.: Мир, 2006.
20. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012.
21. *Kuznetsov M.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. № 24. P. 4683.
22. *Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. 2011. Т. 6. № 33.
23. *Li H.H., Chen Z.R., Wang C. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2005. V. 24. P. 1318.
24. *Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1816. [Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слехин П.А. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363219090147>
25. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1178. [Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Андреев П.В. // Журн. неорганической химии. 2018. V. 63. № 9. С. 1153.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618090188>
26. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
<https://doi.org/10.1039/B801115J>