

УДК 548.736.18

СЕРОМОСТИКОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

А.Н. Азизова^{1*}, Д.Б. Тагиев¹, Ш.Г. Касумов², Х.И. Гасанов²

(¹Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана; ²НИЦ Азербайджанский медицинский университет; *e-mail: iradam@rambler.ru)

При взаимодействии в определенных условиях солей платины(II) и палладия(II) с такими лигандами, как цистамин-(меркамин) (HSC₂H₂NH₂) и 2-меркаптоэтанол (HSC₂H₂OH) получают полиядерные комплексы [Pt₆(SCH₂CH₂NH₂)₈]Cl₄·5H₂O и [Pd₆(SCH₂CH₂OH)₈]Cl₄. При сравнительном изучении ИК- и рентгенэлектронных спектров синтезированных комплексов и лигандов, а также результатов РСА установлено, что в комплексе палладия атомы серы 2-меркаптоэтанола занимают мостиковое положение со смещанной координацией лигандов. В комплексе платины(II) реализуется бидентатная координация лигандов с атомами серы и азота.

Ключевые слова: 2-меркаптоэтанол, цистеамин, хелатообразование, комплексы платины и палладия, смешанная координация, мостиковое положение.

Различные классы органических соединений, содержащих донорные атомы таких элементов, как сера, азот и кислород, привлекают внимание исследователей, так как могут быть использованы в качестве лигандов-комплексобразователей. В последнее время изучены комплексообразующие свойства лигандов такого типа, способных образовывать хелатные комплексные соединения с металлами первого переходного ряда.

Целенаправленный синтез таких комплексов дает возможность моделировать взаимодействие металл-белок в живом организме. Такие лиганды, как цистеамин (HSC₂H₂NH₂) и 2-меркаптоэтанол, содержащие соответственно amino-сульфогидрильную и гидроксильно-сульфогидрильную группы, относятся к хелатирующим молекулам.

Ранее нами были получены моно-, би- и трехядерные комплексы [1, 2] платины(II) и палладия(II) с 2-меркаптоэтанолом и цистеамином, имеющие разный состав и строение. Показано, что в этих комплексах цистеамин координируется моно- и бидентатно, а 2-меркаптоэтанол только монодентатно по атому серы [1, 2].

В данной работе представлены результаты комплексообразования шестиядерного комплексного соединения палладия(II) и платины(II) с вышеуказанными лигандами. Установлены состав и строение этих комплексов при использовании разных физико-химических методов, в том числе метода РСА, позволившего уточнить важные детали.

Экспериментальная часть

Синтез комплекса



Комплексную соль K₂[PdCl₄] массой 0,6381 г растворяют в 20 мл воды, раствор профильтровывают. К готовому раствору K₂[PdCl₄] при перемешивании добавляют в избыточном количестве концентрированный раствор KOH. При этом из раствора выпадает хлопковидный осадок гидрокси комплекса (K₂[Pd(OH)₄]) коричневого цвета. Осадок промывают путем декантации до отрицательной реакции на ион хлора с AgNO₃. Теоретический выход гидрокси комплекса K₂[Pd(OH)₄] составляет 0,4938 г (1,9550 ммоль). Расчет лиганда HSC₂H₂OH проведен на основании теоретического выхода комплекса K₂[Pd(OH)₄], который составил 0,6105 г (7,8189 ммоль). Лиганд при интенсивном перемешивании добавляют к суспензии гидрокси комплекса. При этом выпадает осадок оранжевого цвета, а реакционная смесь становится прозрачной. Реакционную смесь подщелачивают раствором NH₄OH до pH 9,5, переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане при 60 °С. Через 1,5 ч осадок растворяется и полученный прозрачный раствор профильтровывают, упаривают до объема 10 мл, переносят в плотно закрытую колбу и охлаждают. К охлажденной реакционной смеси добавляют хлороформ. Через трое суток из холодного раствора выпадают кристаллы светло-оранжевого цвета. После полного осажде-

ния кристаллы отфильтровывают, неоднократно промывают хлороформом и высушивают на воздухе до постоянного веса. Выход: 1,04 г (36%). $C_{16}H_{50}S_8O_{13}Cl_4Pd_6$. Найдено, %: Pd – 42,64; S – 17,01; Cl – 9,26; C – 12,39; H – 3,17. Вычислено, %: Pd – 42,93; S – 17,25; Cl – 9,53; C – 12,92; H – 3,36. Вещество хорошо растворимо в воде и слабо в этаноле.

Синтез комплекса $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$

В 20 мл воды растворяют навеску $K_2[PtCl_4]$ массой 0,6349 г (1,5296 ммоль), раствор профильтровывают и нагревают до 70 °С. Меркаптоэтиламин гидрохлорид (меркамин) массой 0,3473 г (3,0591 ммоль) растворяют в 15 мл горячей воды и полученный раствор профильтровывают. При смешении горячих растворов выпадает осадок желтого цвета. Реакционную смесь переносят в закрытую колбу, перемешивают при 70 °С в течение трех часов. Осадок растворяется, и раствор становится прозрачным. Гомогенный раствор отфильтровывают и подщелачивают 20%-м водным раствором аммиака до pH 9,5. Реакционный раствор медленно упаривают на водяной бане при температуре 50 °С до объема 15 мл и охлаждают. Из раствора выпадает мелкокристаллическое вещество желтого цвета; кристаллы отфильтровывают и промывают сначала спиртом, затем эфиром и высушивают на воздухе до постоянного веса. Выход 0,69 г (39%). Формула $C_{16}H_{48}N_8S_8Cl_4Pt_6$. Найдено, %: Pt – 60,61; S – 27,33; N – 11,69; Cl – 15,17; C – 20,44; H – 5,21. Вычислено, %: Pt – 60,92; S – 27,12; N – 11,84; Cl – 14,99; C – 20,32; H – 5,07. Вещество хорошо растворяется в воде.

В работе использованы лиганды меркамин («Serva») и меркаптоэтанол («Ferak»). Дополнительную очистку не проводили. ИК-спектры синтезированных комплексов и лигандов получены на спектрометрах «Thermoscientific, Nicoletis 10» и «Bruker IFS-113V» с использованием вазелинового или фторированного масла, а также таблеток с KBr (в диапазонах 200–500, 400–4000 cm^{-1}). Электропроводность комплексов измерена на кондуктометре «КЭЛ-1М2» в водных и водно-спиртовых растворах при 25 °С. Термическое поведение комплексов исследовано на дериватографе марки «STA 449 F3 Jupiter» фирмы «NETZSCH» при нагреве до 800 °С со скоростью 10 °/мин. Рентгеновские фотоэлектронные спек-

тры (РЭС) снимали на спектрометре «Varian VIEE-15» с магниевым анодом в вакууме. Элементный анализ синтезированных комплексов проведен в анализаторе марки «CHNSOE Carlo ERBA».

По стандартной методике PCA проведен анализ комплекса на автоматическом четырехкрупном дифрактометре «Bruker X8 Apex», оснащенный двухкоординатным ССД-детектором, при температуре 298 К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора.

Обсуждение результатов

При исследовании процесса комплексообразования палладия(II) и платины(II) с 2-меркаптоэтанолом и цистеамином выявлено, что условия проведения синтеза, состав, строение исходных солей и соотношение реагирующих веществ сильно влияют на состав и строение синтезированных комплексов.

Нами впервые получен в водной среде шестиядерный металл-краун-комплекс палладия(II) с 2-меркаптоэтанолом некластерного коронного типа ($[Pd_6(SCH_2CH_2OH)_{12}] \cdot 3H_2O$), строение которого определено методом PCA [3].

При взаимодействии 2-меркаптоэтанола и цистеамина с солями палладия(II) и платины(II) в щелочной среде нами получен новый тип шестиядерного комплекса – два комплекса иного состава и строения:



Оба лиганда содержат функциональные группы –SH. В ИК-спектрах синтезированных комплексов I и II характерные полосы поглощения валентного колебания для этой группы в области 2513–2568 cm^{-1} отсутствуют, что указывает на депротонирование этой группы и ее координацию с металлом по атому серы [4–6].

Наличие монодентатной координации меркаптоэтанола по тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, подтверждено ИК-спектрами комплекса I при значении $\nu_{Pt-S}^{мост.}$, равном 280, 284 и 286 cm^{-1} . Характерные ИК-полосы для –SH-группы лиганда в ИК-спектре комплекса не наблюдаются. Три полосы поглощения для одновалентной связи свидетельствуют о неплоском мостиковом положении атомов серы лиганда [7].

Для спиртовой гидроксильной группы характерная полоса поглощения в ИК-спектре размыта и очень широка, поэтому о ее участии в координации комплекса II нельзя говорить однозначно. Результаты РЭС-исследования ($E_{c.v.}(s_{2p}) = 163,1$ эВ) показывают, что 2-меркаптоэтанол координируется монодентатно по атому серы.

Полученные данные распределения по длинам связей в металлоорганических соединениях с палладием (по данным Кембриджской базы данных) позволяют предположить, что атомы водорода в исследованном комплексе располагаются на атомах кислорода O2 и O4, формально имеющих несколько большую длину связи Pd–O (координационную), чем две другие (Pd3–O1 и Pd2–O5), которые следует считать ковалентными (рис. 1). Разница в расстояниях тоже не очень велика, хотя бимодальный характер распределения виден отчетливо. Следует иметь в виду, что во многих экспериментах положение атомов водорода вообще не указывалось и нет гарантии того, что все правильно установлено. Поэтому распределение связей Pd–O имеет несколько иной вид (табл. 1, 2).

В комплексе I мостиковое положение и бидентатная координация лиганда свидетельствуют о наличии в ИК-спектрах полос поглощения валентного колебания мостиковой связи металл–серы $\nu_{Pt-S}^{мост.}$ при 296, 284 и 241 $см^{-1}$ и концевой связи металл–азот при 380 и 314 $см^{-1}$ [8–10]. Координированная аминогруппа характеризуется полосами поглощения $\nu_{NH_2}^{коорд.}$ при 3182 и 3117 $см^{-1}$. Наличие трех полос поглощения для мостиковой связи $\nu_{Pt-S}^{мост.}$ говорит о том, что цикл Pt–SS–Pt имеет неплоское строение [9]. Три полосы поглощения для одной мостиковой связи Pt–S позволяют предположить пирамидальное строение атомов серы. Данные РЭС согласуются с наличием координированных с платиной атомов азота ($E_{c.v.}(N_{1s}) = 400,1$ эВ) и серы ($E_{c.v.}(S_{1p}) = 163,5$ эВ) в комплексе $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$.

Изучение комплекса $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$ методом РСА позволило установить наличие в нем четырех атомов платины с координационным узлом PtS₃N. Остальные атомы платины образуют с лигандом пятичленный цикл металл–хелат и имеют одинаковое окружение из двух атомов серы и двух атомов азота [11, 12]. Надо отметить, что в окружении платины по два атома серы и азота находятся в *цис*-расположении относительно друг друга (рис. 2). Исследования

показали, что комплексы I и II представляют собой пятиионные электролиты, водные растворы которых имеют электропроводность 438 и 432 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot мол^{-1}$ соответственно. Это факт также подтверждает достоверность координационных формул, приписываемых этим комплексам.

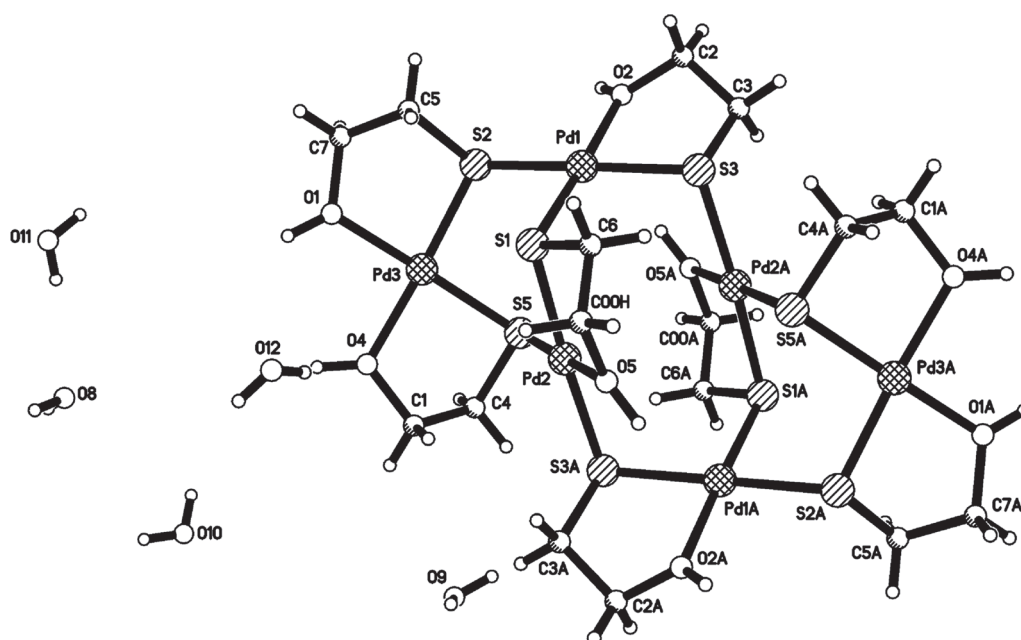
Термическое разложение комплекса II происходит более сложно. На первом этапе термопроцесса потеря массы начинается при температуре 140 °С (начало отщепления кристаллизационной молекулы воды). Отщепление всех пяти молекул воды завершается при температуре 180 °С. Разложение комплекса, т.е. отщепление и разложение лиганда, начинается при 275 °С и завершается при температуре 586 °С. Разложение обоих комплексов в температурном интервале 470–586 °С приводит к образованию сульфидов соответствующих металлов. Этот факт подтвержден данными элементного анализа образцов комплексов, прогретых в изотермическом режиме при 250–600 °С. В интервале 600–1000 °С сульфиды платины и палладия разлагаются. Конечный продукт термолиза – чистый металл [13, 14]. Относительная устойчивость комплексов обусловлена природой химических связей.

Термическое исследование комплексного соединения II показало, что оно устойчиво до температуры 204 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит разложение комплекса, которое сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом в температурном интервале 238–250 °С. С этой же температуры (250 °С) начинается разложение и выгорание остаточного продукта, что сопровождается широким эндотермическим эффектом в температурной области 250–470 °С.

Таким образом, исследование взаимодействия платины(II) и палладия(II) соответственно с меркаптоэтанолом и β-меркаптоэтанолом показало, что в зависимости от pH среды, природы исходных соединений и соотношения реагирующих веществ можно получить шестиядерные комплексы некластерного типа с различными способами координации лигандов в них. Результаты РСА показали, что в комплексе палладия(II) β-меркаптоэтанол координируется по смещенному типу.

Выводы

1. Получены шестиядерные комплексы платины(II) и палладия(II) с цистеамином и β-меркаптоэтанолом некластерного типа.

Рис. 1. Шестиядерный комплекс палладия(II) с β -меркаптоэтанолом

Т а б л и ц а 1

Кристаллические данные и уточнение структуры для AJD_P_1

Идентификационный код	ajd_p_1
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₆₀ O ₁₈ Pd ₆ S ₈
Вес [Pd ₆ (SCH ₂ CH ₂ OH) ₈]Cl ₄ ·5H ₂ O	1435,52
Температура	150(2) К
Длина волны	0,71073 Å
Кристаллическая система	триклинный
Пространственная группа	P-1
Размеры элементарной ячейки	$a = 9,184(5) \text{ \AA}; \alpha = 106,560(5)$
	$b = 12,069(6) \text{ \AA}; \beta$
	$c = 12,182(6) \text{ \AA}; \gamma = 108,213(5)$
Объем	1107,3(9) Å ³
Z1	1
Плотность (рассчитанная)	2,153 Mg/м ³
Коэффициент поглощения	2,820 мм ⁻¹
F(000)	704
Размер кристалла	0,230 × 0,150 × 0,100 мм
Диапазон θ	от 1,937 до 26,998
Диапазоны индексов	-11 ← h ← 11, -15 ← k ← 15, -15 ← l ← 15
Собранные отражения	9095
Независимые отражения	4675 [R(int) = 0,0764]
Полнота к θ	96,6%
Метод уточнения	Полноматричные наименьшие квадраты на F ²
Данные / ограничения / параметры	4675 / 0 / 200
Хорошее состояние F ²	1,098
Конечные индексы R [I > 2sigma (I)]	R1 = 0,0816; wR2 = 0,2265
R (все данные)	R1 = 0,0865; wR2 = 0,2326
Коэффициент экстинкции	0,0084(14)
Наибольшая разница. Пик и отверстие	6,701 и -5,505 e; Å ⁻³

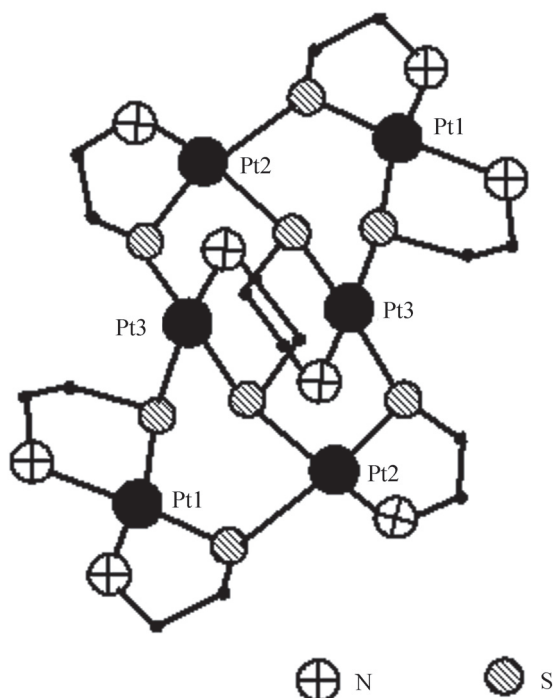


Рис. 2. Шестиядерный комплекс платины(II) с меркаптоном

Т а б л и ц а 2

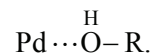
Атомные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного перемещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для AJD_P_1. $U(\text{eq})$ определяется как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij}

Атом	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	6644(1)	-1043(1)	8192(1)	6(1)
Pd(2)	5986(1)	1373(1)	6965(1)	11(1)
Pd(3)	5677(1)	1486(1)	9893(1)	9(1)
S(1)	6503(5)	-1852(4)	9677(4)	45(1)
S(2)	6444(6)	-415(4)	6544(4)	47(1)
S(3)	7860(5)	1092(4)	9587(4)	45(1)
S(4)	4047(5)	690(4)	7728(4)	44(1)
O(1)	5647(19)	-2973(13)	6903(14)	68(4)
O(2)	7860(20)	2079(15)	6432(15)	79(4)
O(3)	7228(19)	2215(14)	11848(14)	68(4)
O(4)	5500(20)	3007(16)	7211(14)	76(4)
O(5)	8820(18)	5231(15)	8670(14)	69(4)
O(6)	1599(11)	4141(8)	8804(8)	26(1)
O(7)	2377(11)	5913(8)	4649(8)	26(1)
O(8)	7448(11)	6782(8)	5004(8)	26(1)
O(9)	8749(11)	5116(8)	3467(7)	26(1)
C(1)	5610(30)	-3586(16)	8677(18)	56(4)
C(2)	6080(20)	-3750(18)	7532(17)	56(4)
C(3)	8580(20)	330(20)	6580(20)	60(5)
C(4)	8420(30)	1137(19)	5860(20)	65(5)
C(5)	9040(20)	1279(18)	11230(17)	51(4)
C(6)	9100(20)	2429(18)	12119(18)	58(4)
C(7)	3170(20)	1793(17)	7515(15)	48(4)
C(8)	4470(20)	3100(18)	7936(18)	54(4)

2. В обоих полиядерных комплексах два атома металла образуют по два цикла металл–хелат, остальные четыре атома – по одному.

3. Все лиганды в комплексах выступают в координации мостикового положения.

В полиядерном комплексе палладия не происходит депротонизации гидроксильной группы меркаптоэтанола, образуется связь типа



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасанов Х.И., Фатуллаева С.С., Тагиев Д.Б., Мирзаи Дж.И. // Азерб. хим. журн. 1998. № 3. С. 38.
2. Гасанов Х.И. // Журнал химии и химической технологии. 2000. Т. 43. № 33. С. 133.
3. Azizova A.N., Makhmudov K.M., Gasanov Kh.I., Magerramov A.M., Rashidov K.G., Asgerov R.K., Kapilovich M.N., Zen Ma, Pompeyro A.J.L. // Inorganic Chemistry Communications, Preliminary Accounts. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoc. 2013. Vol. 29. P. 37.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
5. Желиговская Н.Н., Касымбеков Д.Х., Бутинчиева Т.С., Османов Х.К. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 32. С. 176.
6. Jocelyn P.C. Biochemistry of the SH group. N.Y., 1972.
7. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Иванова Н.А., Локшин Б.В., Захаров А.А., Кузьмина Л.Г. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 2. С. 117.
8. Кокозей В.Н., Поляков В.Р., Симонов Ю.А., Сенкевич А.В. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1810.
9. Шебалдова А.Д., Сафронова Д.А. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 6. С. 486.
10. Chandrasekharan M., Udupa M.R., Aravamudan G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36. № 5. P. 1153.
11. Большакова Л.Д., Ляпкин В.В. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 1. С. 76.
12. Браун Д., Флайд А., Сеинзберн М. Спектроскопия органических веществ. М., 1992.
13. Кукушкин В.Ю., Ткачук В.М., Кроль И.А., Старикова З.А., Жданов Б.В., Киселева Н.П. // Журн. общей химии. 1991. Т. 61. № 1. С. 51.
14. Nepol J.R., Dubey S.N. // J. Indian Chem. Soc. 1988. Vol. 65. № 11. P. 795.

Поступила в редакцию 20.04.18

SULFOBRIDGED POLYNUCLEAR COMPLEXES OF PLATINUM(II) AND PALLADIUM(II)

A.N. Azizova¹, D.B. Tagiyev¹, Kh.I. Gasanov², Sh.G. Gasimov²

(¹Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev.; ²Azerbaijanian Medical University, Azerbaijan; e-mail: iradam@rambler.ru)

When the platinum(II) and palladium(II) salts interact with ligands such as cystamine (mercamine) HSCH₂CH₂NH₂ and 2-mercaptoethanol HSCH₂CH₂OH under certain conditions, polynuclear complexes of the compositions are obtained: [Pt₆(SCH₂CH₂NH₂)₈]Cl₄·5H₂O and [Pd₆(SCH₂CH₂OH)₈]Cl₄. In a comparative study of the IR and X-ray spectra of synthesized complexes and ligands, as well as the results of X-ray diffraction studies, it was established that sulfur atoms of 2-mercaptoethanol occupy a bridge position with mixed coordination of ligands in the palladium complex. In the platinum(II) complex bidentate coordination of ligands is realized through sulfur and nitrogen atoms.

Key words: 2-mercaptoethanol, cysteamine, chelating, platinum and palladium complexes, mixed coordination, bridge position.

Сведения об авторах: Азизова Асмаг Низами кызы – вед. науч. сотр. Института катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, доцент, докт. хим. наук (iradam@rambler.ru); Тагиев Дильгам Бабир оглы – директор Института катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана (iradam@rambler.ru); Касумов Шмид Гусейн оглы – вед. науч. сотр. НИЦ Азербайджанский медицинский университет (iradam@rambler.ru); Гасанов Худаяр Исмаил оглы – профессор НИЦ Азербайджанский медицинский университет, докт. хим. наук (iradam@rambler.ru).