

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ДИТИОДИЭТИЛАМИНОМ

Х.И.Гасанов^{*1}, Ш.Г.Касумов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Synthesis and Structure of Platinum(ii) Complexes with Dithiodiethylamine

Kh.I.Gasanov¹, Sh.H.Gasimov²

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

Abstract

The interaction of dithiodiethylamine (cystamine) (L^1) with platinum compounds in non-aqueous and aqueous media has been studied. It is shown that in aqueous solutions, the L^1 disulfide bond is cleaved, followed by platinum coordination of the resulting β -mercaptoethylamine (mercamine, HL). Depending on the reaction conditions, binuclear complexes of the composition $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ with bridged chlorine or sulfur atoms or $[Pt_2L_2Cl_2]$ with bridged chlorine atoms are formed. An X-ray diffraction analysis of the $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ (I) complex was carried out. Crystals I are rhombic, at 20 °C $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$. Molecule I is a binuclear complex in which platinum atoms are united by a pair of bridged thiolate ligands ($-SCH_2-CH_2-NH_3^+$). The metallocycle Pt_2S_2 is bent along the sulfur-sulfur line, so that the dihedral angle between the coordination planes of platinum atoms is 138°. The S-S distance equal to 2.909(1) Å is noticeably shorter than the doubled van-der-Waals radius of the sulfur atom (3.60 Å). The implementation of the reaction in benzene makes it possible to obtain a complex $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) with the preservation of the sulfur-sulfur bond in the ligand. The structure of the complexes is confirmed by IR spectroscopy data.

Keywords:

Platin;
Bidentate ligand;
Cystamine;
Disulfide bond;
Mercamine;
Biological activity.

Известно, что цистамин обладает способностью предотвращать или облегчать течение общей лучевой реакции организма, возникающей при действии больших доз рентгеновских и гамма-лучей. При этом происходит расщепление дисульфидной связи с образованием на первой стадии β -меркаптоэтиламина (меркамина) [1,2].

Изучение взаимодействия цистамина $NH_2CH_2CH_2S-SCH_2CH_2NH_2$ (L^1) с соединениями палладия, ртути, серебра, меди показало, что при этом также происходит расщепление дисульфидной связи с координацией металлом образующихся депротонированных молекул β -меркаптоэтиламина $HSCH_2CH_2NH_2$ [3, 4]. Сведений о комплексных соединениях платины с цистамином до нашего исследования в литературе не найдено. Однако представляет определенный интерес рассмотрение имеющих в литературе данных по комплексам палладия с (β -меркаптоэтиламином (LH).

Из литературных данных следует, что LH образует с палладием (II) два типа соединений: моноядерный комплекс PdL_2 и трехядерный комплекс $[Pd_3L_4]Cl_2$. Соединение PdL_2 впервые было синтезировано при взаимодействии стехиометрических количеств $K_2[PdCl_4]$ со щелочным раствором $LH \cdot HCl$ [5]. Авторы [6] исследовали строение этого комплекса методом ИК-спектроскопии с использованием изотопного замещения по металлу ($104Pd/110Pd$) и по аминогруппе (NH_2/ND_2) и доказали, что в комплексе PdL_2 скелет PdN_2S_2 имеет цис-конфигурацию, о чем свидетельствует наличие двух полос валентных колебаний как $\nu(PdN)$ ($421, 309\text{ см}^{-1}$), так и $\nu(PdS)$ (368 и 337 см^{-1}).

Изменение соотношения исходных реагентов приводит к образованию трехядерных комплексов палладия: как гомометаллического $[Pd_3L_4]Cl_2$ [5], так и гетерометаллических: $[PdNi_2L_4]Cl_2$ либо $[Pd_2NiL_4]Cl_2$. При взаимодействии комплекса $[Pd_2NiL_4]Cl_2$ с тетрахломеркурата-анионом в водном растворе происходит замещение Ni на Hg с образованием комплекса $[Pd_2HgL_4][HgCl_4]$ [7].

*E-mail: x.qasanov58@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC.LLC.20220400022>

Проведенные нами ранее исследования взаимодействия солей платины с $L^1 \cdot 2HCl$ в щелочных средах (pH10) показали, что образуется соединение с соотношением $Pt:L^1:C^1=3:4:2$, аналогичное по составу соединению, полученному при взаимодействии с β -меркаптоэтиламиноном - $[Pt_3L_4]Cl_2$ [6]. Однако в результате рентгеноструктурного исследования было установлено, что образуется не трехядерный, а гексаядерный комплекс некластерного типа $[Pt_6L_8C_{14}]$ [8, 9].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия солей платины (II) с дигидрогалогенидом цистамина в неводных и водных средах в интервале pH 1 - 7.

Экспериментальная часть

В работе использовали дигидрохлорид цистамина фирмы «Fluka» без дополнительной очистки. $K_2[PtCl_4]$, $H_2[PtCl_4]$, $K_2[PtBr_4]$, $H_2[PtBr_4]$, $(C_6H_5CN)_2PtX_2$ ($X=Cl, Br$) получены по методике [10].

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2C_{14}]$ (мостиковые атомы серы, I).

К отфильтрованному раствору 1.17 г (0.65 ммоль) $H_2[PtCl_4]$ в смеси 5 мл воды с 5 мл концентрированной HCl добавляли при перемешивании 1.48 г (0.65 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$, растворенного в 10 мл воды, при этом цвет раствора становился бледно - красным. При упаривании этого раствора на водяной бане при температуре 70-75 °С до малого объема выпадал осадок, содержащий кристаллы желтовато-красного цвета, которые были отобраны под микроскопом и проанализированы. Вещество мало растворимо в воде и нерастворимо в спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углеводе, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2 2C_{14}]$ (мостиковые атомы хлора, II).

К отфильтрованному раствору 0.67 г (0.38 ммоль) $H_2[PtCl_4]$ в смеси 5 мл H_2O с 5 мл концентрированной HCl добавляли раствор 0.86 г (0.38 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$ в 10 мл воды при перемешивании. При этом цвет раствора изменялся от светло-красного до желтого. Через 5 мин при температуре 35-40 °С из раствора выпадал осадок темно-желтого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.93 г (48%). Вещество мало растворимо в воде и нерастворимо в спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углеводе, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2Br_4]$ (IIIa).

К раствору 0.37 г (1.40 ммоль) $H_2[PtBr_4]$ в смеси 5 мл H_2O с 10 мл концентрированной HBr добавляли раствор 0.32 г (1.40 ммоль) $L^1 \cdot 2HBr$ в 10 мл воды при перемешивании. Через 10-15 мин при температуре 45-50 °С из раствора выпадал осадок светло вишневого цвета. Осадок отфильтровывали и высуши-

вали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.36 г (44%). Вещество нерастворимо в спирте, хлороформе, четыреххлористом углеводе, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2L_2C_{12}]$ (III).

Метод 1. В отфильтрованный раствор 0.57 г (1.74 ммоль) $K_2[PtCl_4]$ в 10 мл воды добавляли раствор 0.39 г (1.74 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$ в 10 мл воды. При перемешивании раствора выпадал осадок зеленовато-желтого цвета. Реакционную смесь нагревали до 50-60 °С и охлаждали до комнатной температуры. Затем осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и эфиром. Высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.33 г (45%).

Метод 2. Соединение II при промывании водой на фильтре изменяло свой цвет и из темно-желтого становилось зеленовато-желтым. Полученный таким образом твердый продукт промывали спиртом, эфиром, высушивали до постоянного веса.

Метод 3. Комплекс V (см. ниже) нагревали в воде в течение 40 мин. при температуре 50-55 °С. При этом выпадал осадок зеленовато-желтого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали до постоянного веса.

Метод 4. При перемешивании раствора 0.58 г (1.74 ммоль) $K_2[PtCl_4]$ в 10 мл воды и 0.39 г (3.48 ммоль) меркамина выпадает осадок зеленовато-желтого цвета. Осадок отфильтровывали, высушивали до постоянного веса сначала на воздухе, затем в вакууме.

Идентичность строения комплексов, полученных методами 1-4, доказана с помощью ИК-спектроскопии. Вещество нерастворимо в воде, спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углеводе, бензоле, эфире.

$[PtL_2Br_2]$ получали по методике, аналогичной той, что была использована для синтеза $[Pt_2L_2Cl_2]$ (метод 1). Выход 43%.

С и н т е з к о м п л е к с а $[Pt_2(LH)_2\{S(CH_2CH_2COOH)_2\}C_{12}]Cl_2$ (IV).

Из 0.62 г (1.21 ммоль) комплекса I готовили суспензию в 20 мл бензола. К суспензии при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0.37 г (2.42 ммоль) тиодипропионовой кислоты $S(CH_2CH_2COOH)_2$ в виде порошка. Реакционную смесь перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре, затем нагревали при 40-45 °С в течение 10 мин. При этом выпадал осадок желтоватого цвета, который отфильтровывали, промывали сначала бензолом, затем эфиром. Высушивали на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.87 г (89%). Вещество слабо растворимо в спирте, нерастворимо в хлороформе, четыреххлористом углеводе, бензоле, эфире, ацетоне. При растворении комплекса в воде выпадает осадок желтооранжевого цвета, который после высушивания до постоянного веса по составу и ИК-спектру идентичен III.

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов I–VI

Комплекс	Брутто-формула	Содержание (вычислено/найдено), %			
		Pt	C1(Br)	S	N
I	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Cl_4$	56.86/56.41	20.66/20.87	9.34/9.60	4.08/4.20
II	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Cl_4$	56.86/56.63	20.66/20.57	9.34/9.51	4.08/4.31
IIa	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Br_4$	45.16/45.39	36.99/36.58	7.42/7.30	3.24/3.17
III метод 1	$C_4H_{12}N_2S_2Pt_2Cl_2$	63.62/63.84	12.91/12.77	10.45/10.26	4.56/4.42
метод 2		63.62/63.92	12.91/12.81	10.45/10.36	4.56/4.61
метод 3		63.62/63.86	12.91/12.69	10.45/10.66	4.56/4.48
метод 4		63.62/63.72	12.91/12.76	10.45/10.71	4.56/4.63
IV	$C_{16}H_{34}N_2S_4O_8Pt_2Cl_4$	37.44/37.30	13.54/13.85	12.30/12.52	2.68/2.46
V	$C_4H_{14}N_2S_2PtCl_4$	39.77/39.44	28.78/28.54	13.07/13.39	5.70/5.95
VI	$C_4H_4N_2S_2PtCl_2Br_2$	33.63/33.65	12.22/12.53	11.05/13.25	4.82/4.50

Синтез комплекса (L1H₂)[PtX₄] (V).

К отфильтрованному раствору 0.22 г (0.58 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PtCl_2$ в 20 мл бензола добавляли при перемешивании 0.13 г (0.58 ммоль) порошка твердого $L^1 \cdot 2HCl$. Раствор перемешивали сначала при комнатной температуре в течение 2 ч, затем при температуре 40–45 °С около 30 мин. При охлаждении раствора до комнатной температуры выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали бензолом, затем эфиром. Высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.19 г (81%). Вещество нерастворимо в ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире. В воде растворяется с разложением.

Синтез комплекса (L1H₂)[PtCl₂Br₂] (VI).

К отфильтрованному раствору 0.29 г (0.62 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PtBr_2$ в 20 мл бензола добавляли 0.12 г (0.62 ммоль) порошка $L^1 \cdot 2HCl$. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, нагревали в течение 45 мин до 45–50 °С, затем нагревание прекращали и перемешивание продолжали в течение 12 ч до выпадения осадка, который отфильтровывали, промывали бензолом, затем эфиром, высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.23 г (78%). Вещество нерастворимо в ацетоне, спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире. В воде растворяется с разложением. Аналитические данные комплексов I–VI приведены в таблице 1.

ИК-спектры исходных веществ и комплексов были измерены на спектрометрах Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS–113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а так же в виде таблеток с KBr в диапазоне 50–4000 см⁻¹, в твердом состоянии (суспензии в вазелиновом или фторированном масле, таблетки с KBr и CsI).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РЭС) (получены на спектрометре Varian VIEE-15. В качестве стандарта применяли линию C1s – 285.0 эВ. Воспроизводимость энергий отрыва электронов составляла ±0.1 эВ.

Рентгеноструктурные данные – параметры элементарной ячейки и интенсивности 1619 отражений с $I > 2\sigma$ – получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 APEX, оснащенном двух координатным ССД – детектором, при 273(2)К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике ($\lambda MoK\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{max}=56^\circ$). Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов (МНК), сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. В разностном синтезе выявлены все атомы водорода, рассчитанные геометрически. Окончательное уточнение МНК в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном для атомов водорода доведено до $R=0.030$; $RW=0.045$ по 1550 отражениям с $F_2 > 3\sigma$. Координаты атомов приведены в таблице 2, длины связей и

Таблица 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^5$) в комплексе I

Атомы	x	y	z
Pt(1)	16493(2)	17829(3)	15692(4)
C1(1)	0.12307	0.00452	0.01325
C1(2)	0.04670	0.24054	0.05362
S(1)	21333(5)	38110(10)	23616(14)
N(1)	5650(30)	53160(60)	26110(70)
C(1)	17820(30)	51080(50)	9430(70)
C(2)	12210(3)	60410(50)	18150(90)

валентные углы даны в таблице 3.

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Pt(1)-C1(1)	2.354(1)	S(1)Pt(1)Cl(2)C1(2)	96.51(4)
Pt(1)-C1(2)	2.370(1)	S(1)Pt(1)S (1A)	79.32(4)
Pt(1)-S(1)	2.281(1)	S(1A)Pt(1)Cl (1) A) Pc1(1)C1(1)	93.46(4)
Pt(1)-S(1 A)	2.276(1)	C1(1)Pt(1)C1 (2)	91.56(4)
S(1)-C(1)	1.827(5)	Pt(1)S(1)Pd (1A)	91.73(3)
C (1)-C(2)	1.516(8)	Pt(1)S(1)C (1)	109.5(2)
C(2)-N(1)	1.490(8)	Pt(1A)S(1)C (1)	108.5(2)
		S(1)C(1)C(2)	111.2(4)
		C(1)C(2)N(1)	112.7(4)

Результаты и их обсуждение

Изучение взаимодействия дигидрохлорида цистамина с различными соединениями платина показало, что характер образующихся продуктов зависит от условий реакции

Строение комплекса I установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кристаллы I ромбические, при 20 °C $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $V=1384.0(3)$ Å³, $Z=4$ пр. гр. Рссп. Молекула расположена в частном положении на оси 2.

Молекула 1 (рис.1) представляет собой

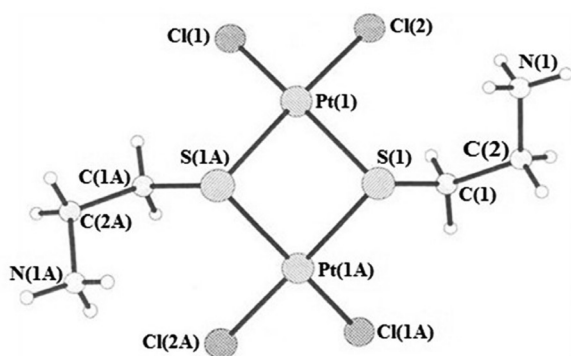
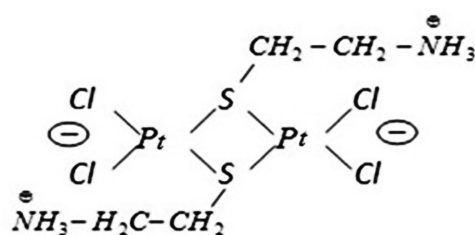


Рис.1. Молекулярная структура и нумерация атомов комплекса 1

бидерный комплекс, в котором атомы платина, имеющие по два концевых атома хлора, объединены парой мостиковых тиолатных лигандов $-SCH_2CH_2NH_3^+$. Ось 2 проходит через середину металлоцикла, перпендикулярно его среднеквадратичной плоскости. Атомы платина имеют плоскочетырёхугольную координацию. Металлоцикл Pt_2S_2 перегнут по линии сера-сера, так что двугранный угол между координационными плоскостями атомов платины равен 138.0. Угол $Pt(1)S(1)Pt(1A)$ равен 91.730, а угол $S(1)Pt(1)S(1A)$ -79.320. Расстояние Pt-Pt в цикле (3.271(1) Å) факти-

чески совпадает с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3.26Å), тогда как расстояние S-S (2.909(1)Å), заметно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серы (3.60 Å) [11]. Однако это последнее расстояние существенно длиннее чем в молекуле цистамина (2.06Å) [12]. Таким образом, рентгеноструктурным исследованием установлено, что в условиях химической реакции происходит разрыв связи сера-сера исходной молекулы цистамина с последующей координацией образующегося протонированного по амино группе и депротонированного по сульфгидрильной группе β-меркаптоэтиламина.

Схематически строение комплекса I может быть представлено следующим образом:



Положительные заряды локализованы на атомах азота а отрицательные на атомах хлора. Обе связи Pt-S (2.281 и 2.276 Å) выравнены но заметно короче, чем в других комплексах платины, в которых атомы металла объединены парой мостиковых тиолатных лигандов (2.282-2.454 Å, среднее значение 2.359 Å [12-15]). Такое сокращение расстояний Pt-S в комплексе I, по-видимому, обусловлено его цвиттер-ионной природой.

Длина связи Pt-Cl в различных комплексах платина может меняться в довольно широких пределах, в частности, в зависимости от природы транс-лиганда. Для тех комплексов, в которых в транс-положении к связи Pt-Cl расположен лиганд со слабой π-акцепторной способностью длина связи Pt-Cl составляет 2.30-2.34 Å [16-19]. Если же лиганд способен проявлять значительное транс-влияние (σ-связанный атом углерода, карбеновый лиганд), то связь Pt-Cl удлиняется до 2.35-2.45 Å [20-23]. В комплексе I длины связей Pt-Cl(1) и Pt-Cl(2) (2.354 и 2.370 Å) близки к нижнему пределу значений, характерных для второй группы комплексов со связью Pt-Cl. В то же время в бидерном дианионе $[Pt_2Cl_6]^{2-}$ длины связей платина с концевыми атомами хлора составляют 2.25-2.27 Å [24-25], т.е. короче, чем в исследованном нами комплексе I и чем в комплексах платины, рассмотренных выше и относящихся к первой группе. Следует отметить небольшое, но значимое (16σ) различие длин связей Pt-Cl(1) и Pt-Cl(2) в комплексе I. Сопоставление длин связей Pt-Cl в исследованном комплексе I с имеющимися в лите-

ратуре данными [16-26] свидетельствует, что, по-видимому, предложенная выше цвнтер-ионная схема строения комплекса не вполне отражает характер делокализации отрицательного заряда в нем и степень участия двух атомов хлора в этой делокализации.

Сопоставление межатомных расстояний в координированном меркамина и гидрохлориде меркамина [27] показывает, что при координации иплатина длины связей С-С и С-N в лиганде практически не меняются, однако при этом происходит укорочение связи С-S от 1.86 Å в свободном гидрохлориде меркамина до 1.827 Å в комплексе 1, при этом угол SC(1)C(2) уменьшается также от 113.4° в свободном лиганде до 111.2° в комплексе I. Как и в свободном лиганде, в комплексе I β-меркаптоэтиламин имеет гош-конформацию с углом поворота 55° (угол между плоскостями SCC и CCN) вокруг связи С-С.

И, наконец, в кристалле молекулы I образуют трехмерную сетку межмолекулярных водородных связей Cl(1)⋯H(Nⁱ₁)-Nⁱ₁, Cl(2)⋯H(Nⁱ₁)-Nⁱ₁ (расстояния Cl⋯H 2.41, 2.46 Å; Cl⋯N 3.196, 3.238 Å соответственно, преобразование $i [(-x)(-0.5 + y)(0.5 - z)]$; преобразование $j [(x)(0.5 - y)(-0.5 - z)]$). Третий атом водорода в системе водородных связей участия не принимает. Никаких оснований для вывода о существовании в комплексе I внутримолекулярного взаимодействия MN+3⋯S не имеется.

Данные ИК-спектров (табл. 4) хорошо согласуются с результатами РСА, согласно которым центральный металлоцикл Pt₂S₂ в комплексе I неплоский (перегнут по линии сера-сера) и имеет локальную симметрию C_{2v}. Наиболее

характерными в спектрах хлоридных комплексов Pt являются частоты валентных колебаний ν(PtCl), которые дают интенсивные полосы в области 300-380 см⁻¹. Для колебаний связей Pt-C1 (типов A1+B1+B₂).

Действительно, в ИК-спектре комплекса 1 наблюдаются три полосы ν (PtCl) с частотами 378, 366 и 332 см⁻¹, что согласуется с неплоским строением металлоцикла в этом комплексе. Валентным колебаниям ν (PtS) соответствуют полосы при 287 и 273 см⁻¹. Протонированная аминогруппа характеризуется широким поглощением в области 2000-3200 см⁻¹ и полосами деформационных колебаний ν (NH⁺₃) около 1583 и 1561 см⁻¹.

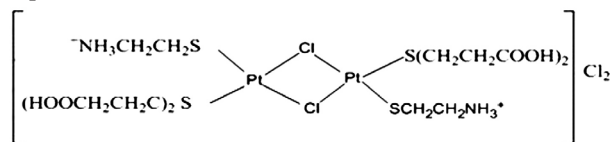
Данные РЭС также согласуются с наличием в комплексе I протонированной NH⁺₃-группы (E_{св}(N1_s)=401.4 эВ), такой же, как и в исходном гидрохлориде цистамина (E_{св}(N1_s)=401.4 эВ), и атома серы, координированного платиной (E_{св}(S_{2p})=163.4 эВ).

ИК-спектр комплекса II существенно отличается от спектра комплекса I. В нем также наблюдаются три полосы ν (PtCl) при 361, 310 и 289 см⁻¹, которые смещаются при замещении Cl на Br до 250, 205 и 188 см⁻¹ в спектре комплекса IIa. Пониженные значения двух последних частот в спектрах II и IIa позволяют предположить, что они относятся к валентным колебаниям ν (PtXM) с участием не концевых, а мостиковых атомов галогена. Частота 361 см⁻¹ лежит в области, характерной для колебаний концевых связей ν (PtClK). Наличие двух полос ν (PtXM) и одной полосы ν (PtClK) характерно для биядерных комплексов типа [Pt₂L₂X₄] (X=Cl, Br) с галогенидны-

Таблица 4
Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах комплексов I-V

Отнесение	I	II		III		IV	V	
	Cl	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Cl	Cl, Br
ν (NH ₃ ⁺)	3200-	3200-	3200-	3296	3282	3200-	3200-	3200-
ν (NH ₂)	2000	2000	2000	3191	3184	2000	2000	2000
				3118	3114			
ν (C=O)						1695		
δ(NH ₃ ⁺)	1583	1570	1567	1569	1564	1582	1603	1603
δ(NH ₂)	1561	1561				1565	1592	1592
ν (PtX _κ)	378						327	301
	366	361	250					252
	332							
ν (PtX _μ)		310	205	268	202	286		
		289	188	260	197	270		
ν (PtS _κ)		382	392	386	385	395		
				381	379	379		
						353		
						336		
ν (PtS _μ)	287							
	273							
ν (PtN)				338	332			
				327	324			

ми мостиками и транс-расположением L [28, 29]. Это позволяет предположить следующее строение комплекса II:



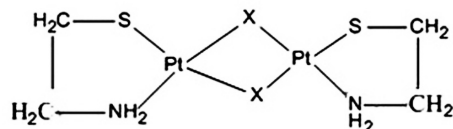
Валентные колебания связей Pt-S в ИК-спектрах комплексов II и IIa имеют частоты 392 и 382 cm^{-1} соответственно. Наличие одной полосы $\nu(\text{PtS})$ согласуется с транс-строением этих комплексов. Колебания $\nu(\text{PtS})$ в случае комплексов II и IIa имеют более высокие частоты по сравнению с $\nu(\text{PtS})$ в спектре I, что определяется концевым, а не мостиковым характером этих связей. Протонированная аминогруппа в комплексе II имеет те же частоты, что и в комплексе I.

При обработке комплексов II и IIa водой происходит депротонирование аминогруппы и замыкание хелатного цикла с образованием связи Pt-N и вытеснением концевого атома хлора из координационной сферы платина. При этом образуются комплексы III состава $[\text{Pt}_2\text{L}_2\text{X}_2]$.

В низкочастотном ИК-спектре комплекса III ($\text{X}=\text{Cl}$) наблюдается сильная широкая дублетная полоса с максимумами 268 и 260 cm^{-1} . В спектре комплекса III ($\text{X}=\text{Br}$) вместо нее появляется сходная по контуру и интенсивности полоса с максимумами 202 и 197 cm^{-1} . Сдвиг частот при замене галогена свидетельствует о том, что указанные полосы обусловлены валентными колебаниями $\nu(\text{PtX})$, а пониженное значение этих частот по сравнению с обычными значениями $\nu(\text{PtXK})$ позволяет отнести их к колебаниям мостиковых групп PtXPt . Исходя из этого можно предположить, что комплекс III имеет биядерное строение с мостиковыми атомами галогена и плоским центральным фрагментом Pt_2X_2 . Действительно, в случае плоского строения центрального узла комплекса (локальная симметрия D_{2h}) в ИК-спектре должны наблюдаться две полосы $\nu(\text{PtX})$ типов симметрии B_2 и B_{3g} . Ранее было показано [30], что расщепление между ними зависит от внутрициклического угла и для комплексов Pt обычно не превышает 10-15 cm^{-1} . Так например, в π -аллильном комплексе $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{PtCl}]_2$ эти частоты равны 254 и 243 cm^{-1} [30].

Полосы 386 и 381 cm^{-1} в ИК-спектре III ($\text{X}=\text{Cl}$) отнесены к $\nu(\text{PtS})$, поскольку они не смещаются при замене Cl на Br и близки к частотам $\nu(\text{PtS})$ концевых связей PtS в комплексе II. Полосы 338 и 327 cm^{-1} могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{PtN})$. Присутствие в спектре двух полос $\nu(\text{PtS})$ и двух полос $\nu(\text{PtN})$

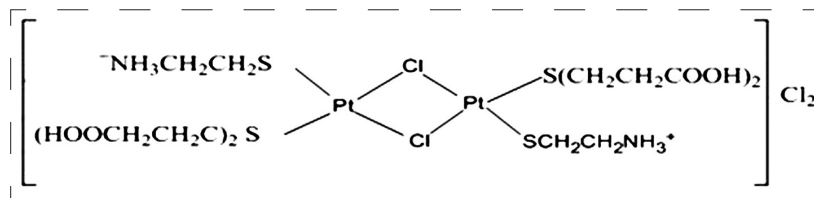
согласуется с цис-расположением донорных атомов лигандов (симметрия C_{2v}). Таким образом, при гидролизе комплекса II происходит изменение транс-конфигурации его скелета и образующийся при этом комплекс III имеет цис-строение координационного узла:



Координированная платиной аминогруппа имеет частоты $\nu(\text{NH}_2)$ 3296, 3191 и 3118 cm^{-1} . Данные РЭС согласуются с наличием в комплексе III координированных с платиной атомов азота ($E_{\text{св}}(\text{N}1_s)=400.1$ эВ) и серы ($E_{\text{св}}(\text{S}2p)=163.5$ эВ).

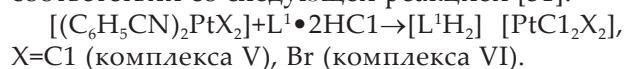
Кроме вышеописанного метода, комплекс III был получен и другими путями: при взаимодействии цистамина с водным раствором $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, в результате распада «ониевого» комплекса палладия с цистамином (V) в воде, и в результате взаимодействия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с меркамином (см. экспериментальную часть).

Сохранить протонированную аминогруппу координированного меркамина можно лишь в неводной среде (бензол). При действии на комплекс II тиодипропионовой кислоты (ТДПК) две ее молекулы входят в координационную сферу платина вместо двух концевых атомов хлора и координируются атомом платина монодентатно по атому серы с образованием комплекса $[\text{Pt}_2(\text{LH})_2(\text{ТДПК})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (IV). По данным ИК-спектров, комплекс IV имеет биядерное строение и содержит мостиковые атомы хлора ($\nu(\text{PtCl})=286$ и 270 cm^{-1}). К колебаниям $\nu(\text{PtS})$ (меркамин) и $\nu(\text{PtS})$ (ТДПК) можно отнести полосы 395, 379, 353 и 336 cm^{-1} . Карбоксильные группы ТДПК не ионизированы ($\nu(\text{C=O})=1695$ cm^{-1}). Протонированная аминогруппа характеризуется широкой размытой полосой $\nu(\text{NH}_3^+)$ с максимумом около 3100 cm^{-1} . Таким образом, комплексу IV можно приписать строение:



При обработке комплекса IV водой при температуре 70 $^\circ\text{C}$ происходит вытеснение двух молекул тиодипропионовой кислоты из координационной сферы платина и замыкание цикла с образованием комплекса, ИК-спектр которого идентичен спектру комплекса III, что также является доводом в пользу структуры IV с мостиковыми атомами хлора.

При взаимодействии солей платина с дигидрохлоридом цистамина в бензоле можно не только сохранить протонированную аминогруппу, но и предотвратить расщепление связи S-S. Для осуществления этой реакции был разработан метод формирования комплексного тетрацидоаниона платина в отсутствие галогеноводородных кислот, заключающийся в дополнении координационной сферы платина двумя галогенидными атомами $L^1 \cdot 2NH$ в соответствии со следующей реакцией [31]:

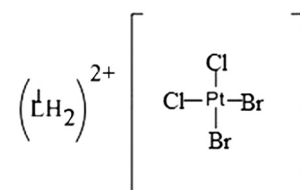


Строение комплекса V подтверждается ИК-спектром, в котором имеется интенсивная полоса при 327 см^{-1} , характерная для плоскоквадратного аниона $[PtCl_4]^{2-}$ симметрии D_{4h} . Протонированная группа NH_3^+ цистамина характеризуется рядом полос $\nu(NH_3^+)$ в области $2000-3150 \text{ см}^{-1}$ и двумя полосами $\delta(NH_3^+)$ при 1603 и 1592 см^{-1} .

Этим методом был синтезирован также катионно-анионный комплекс платина VI со смешанным хлоридо-бромидным анионом, получить который кислотным методом не удастся. В длинноволновом ИК-спектре комплекса VI исчезает полоса $\nu(PtCl)$ аниона $[PtCl_4]^{2-}$ (327 см^{-1}), наблюдаемая в спектре V, и появляются две новые полосы около 301 и 252 см^{-1} , которые относятся к колебаниям $\nu(PtCl)$ и $\nu(PtBr)$ в анионе $[PtCl_2Br_2]^{2-}$.

Для определения относительного расположения атомов хлора и брома в анионе был проведен модельный расчет колебаний ионов $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$, цис- и транс- $[PtCl_2Br_2]^{2-}$. Из расчета следует, что в плоскоквадратном комплексе колебания двух фрагментов $XPtX$, расположенных под углом 90° , кинематически не связаны и мало влияют друг на друга. Поэтому при транс-расположении двух одинаковых атомов галогена (симметрия D_{2h}) частоты $\nu(PtX)$ линейных фрагментов $ClPtCl$ и $BrPtBr$ должны быть близки к частотам $\nu(PtX)$ ионов $[PtCl_4]^{2-}$ (327 см^{-1}) и $[PtBr_4]^{2-}$ (243 см^{-1}). В случае цис-расположения двух одинаковых атомов галогенов (симметрия C_{2v}), согласно

правилам отбора, в ИК-спектре можно ожидать присутствия четырех валентных колебаний $\nu(PtX)$, однако из-за слабого колебательного взаимодействия частоты двух линейных фрагментов $ClPtBr$ будут близки и в спектре можно ожидать появления только двух полос $\nu(PtX)$ (синфазные и антифазные колебания связей $PtCl$ и $PtBr$). Поскольку в каждое из этих колебаний дают вклад как связь $PtCl$, так и связь $PtBr$, то их частоты должны отличаться от частот $\nu(PtX)$ в ионах $[PtX_4]^{2-}$. Наличие в спектре VI двух новых полос (301 и 252 см^{-1}) по сравнению с $[PtCl_4]^{2-}$ позволяет заключить, что одноименные атомы галогена и анионе $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ находится в цис-положении друг к другу, т.е. комплекс VI имеет строение:



При обработке комплексов V и VI водой при температуре 50°C образуются биядерные комплексы платина, строение которых аналогично строению комплекса III.

Таким образом, изучение взаимодействия дигидрохлорида цистамина с различными соединениями платина в водных растворах при pH 1-7 показало, что во всех случаях происходит образование комплексов с продуктом расщепления цистамина по дисульфидной связи - (β -меркаптоэтиламино (меркамино) (LH).

В кислых средах (при $pH < 1$) образуются комплексы состава $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ с протонированной аминогруппой и координацией лиганда атомом платина через атом серы. При этом, в зависимости от температуры реакции, возможен синтез комплексов одного и того же состава, но разного строения: при 70°C образуется соединение с мостиковым положением атомов серы (комплекс I), а при более низких температурах ($30-500$) с мостиковым положением атомов хлора (комплекс II).

Литература

1. Пятковская Н.Н., Брумберг И.Е. (1982). Радиозащитная свойства органических соединений. *Радиобиология* Т. 22. № 2. С. 183.
2. Куна П. (1989). Химическая радиозащита, М., Медицина; И.Л, С.191. *Радиобиология*. 1982. Т.22. №4. С.5.
3. Busch D.H., Burke J.A. et al. (1963). Morris M.L. Metal complexes of b - mercaptoamines and their reactions with alkyl halides. *Adv. Chem. Ser.* No. 37. P. 125.
4. Jocelyn P.C. Biochemistry of SH-groups. N.Y.: Biochemistry of the SH group. New York, Academic press. 1972. P.347.

References

1. Pyatkovskaya N.N., Brumberg I.E. Radioshchitnaya svojstva organicheskikh soedinenij.// *Radiobiologiya*. 1982. T. 22. № 2. S. 183.
2. Kuna P. (1989). M., Medicina; I.L, S.191. *Radiobiologiya*. 1982. T. 22. № 4. S. 5
3. Busch D.H., Burke J.A. et al. (1963) ., Morris M.L. Metal complexes of b - mercaptoamines and their reactions with alkyl halides. *Adv. Chem. Ser.* No. 37. P. 125.
4. Jocelyn P.C. Biochemistry of SH-groups. N.Y.: Biochemistry of the SH group. New York, Academic press. 1972. P.347.

5. Jicha D C., Busch D.H. (1962). Complexes derived from strongly field ligands. XIV. Heterometallic trinuclear complexes of b - mercaptoethylamine. *Inorg. Chem.* V. 1. No. 4. P. 872.
6. Schlapfer C.W., Nakamoto K. (1972). Far – Infrared spectra of - mercaptoalkylamine complexes nickel (II) and palladium (II). *Inorg. Chem. Acta.* V. 6. No. 1.P. 177.
7. Атанова Н.В., Добрынина Н.А., Кирьянова Ю.А., Николаева Л.С., Султанова В.С. (1996). Комплексообразование Ln^{3+} с D – пеницилламином. *Ж. неорганической химии*, Т.41. №2. С.245-249.
8. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Иванова Н.А., Локмин Б.В., Захаров А.А., Кузьмина Л.Г. (2000). Взаимодействие соединений палладия с дитиодиэтиламином (цистамин). *Коорд. химия*, Т.26, №2, С.117-124.
9. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Горбунова Е.Ю., Курбакова А.П., Михайлов Ю.Н. (1992). Новые гексадерный комплекс Pd (II) с b – меркаптоэтиламином некластерного типа $[\text{Pd}_6(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{S})_8\text{Cl}_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5,10$) Докл. РАН. Т.326. №4. С.654.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. (1964). Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, С.340.
11. Minehetti G., Cinellu M.A., Chelucci G., Gladioli S. HJ. (1986). Metallorganische reaktionen konjugierter aromethine synthese und struktur vom monoazadienkomplexendes. Nickels. *J. Organomet. Chem.*, V.308, №1, p.105-118.
12. Vedavathi B.M., Vijayan K.H. (1979). Current Science. The crystal and molecular structure of the radioprotectant cystamine dihydrochloride. *Current Science.* V.48, №23, p.1028-1030.
13. Гасанов Х.И., Фатуллаева С.С., Тагиев Д.Б., Мирзай Дж.И. (1998). Исследование взаимодействий в биядерных комплексных палладия (II) с продуктом расщепления дитиодиэтиламина – меркамином. *Азербайджанский химический журнал*, №3, с.38-42.
14. Fenn R.H., Segrott G.R. (1972,). Crystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolato – trans – bis [(pentafluorobenzenethiolato) (triphenylphosphine) palladium (II)]: A second Crystal Form. *Dalton Trans.*, №3, P.330-334.
15. Fenn R.H., Segrott G.R. (1970). Grystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolatobis (pentafluorobenzenethiolato)-bis (triphenylphosphine) dipalladium (II) . $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})\text{-(SC}_6\text{F}_5)_2]_2$. *J. Chem. Soc., A* №19, P.3197-3202.
16. Kunchur N.R. (1968). The Grystal Structure of Palladium – Propyl Mercaptide. *Asta Grustallogr.*, V.24 B, №12, P.1623-1633.
17. Moyano A., Rosol M., Moreno R., Cópez L., Maestro M.A. (2005). Oxazoline-Mediated Interannular Cyclopalladation of Ferrocene: Chiral Palladium (II) Catalysts for the Enantioselective Aza-Claisen Rearrangement. *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44.P.1865.
18. Alcock N.W., Welson JH. (1985). cis – Dichlorobis (methyldiphenylphosphine) palladium (II). *Asta Grustallogr.*, 1985, V.41C, p.1748-1750. *Acta crystallogr.* V.41C. P. 1748.
5. Jicha D C., Busch D.H. (1962). Complexes derived from strongly field ligands. XIV. Heterometallic trinuclear complexes of b - mercaptoethylamine. *Inorg. Chem.* V. 1. No. 4. P. 872.
6. Schlapfer C.W., Nakamoto K. (1972). Far – Infrared spectra of - mercaptoalkylamine complexes nickel (II) and palladium (II). *Inorg. Chem. Acta.* V. 6. No. 1.P. 17
7. Atanova N.V., Dobrynina N.A., Kir'yanova YU.A., Nikolaeva L.S., Sultanova V.S. Kompleksoobrazovanie Ln^{3+} с D – penicillaminom. *Zh. neorgan. himii*, 1996, Т.41, №2, S.245-249.
8. Efimenko I.A., Gasanov H.I., Ivanova N.A., Lokmin B.V., Zaharov A.A., Kuz'mina L.G. (2000). Vzaimodejstvie soedinenij palladiya s ditiodietilaminom (cistaminom). *Koord. himiya*, Т.26, №2, S.117-124.
9. Efimenko I.A., Gasanov H.I., Gorbunova E.YU., Kurbakova A.P., Mihajlov YU.N. Novye geksayadernyj kompleks Pd (II) s b – merkaptotetilaminom neklasterного tipa $[\text{Pd}_6(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{S})_8\text{Cl}_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5,10$) // Dokl. RAN. 1992. Т. 326. №4. S. 654.
10. Sintez kompleksnyh soedinenij metallov platinovoj gruppy. (1964). Pod red. I.I. Chernyaeva. M.: Nauka, S.340.
11. Minehetti G., Cinellu M.A., Chelucci G., Gladioli S. HJ. (1986). Metallorganische reaktionen konjugierter aromethine synthese und struktur vom monoazadienkomplexendes. Nickels. *J. Organomet. Chem.*, V.308, №1, p.105-118.
12. Vedavathi B.M., Vijayan K.H. (1979). Current Science. The crystal and molecular structure of the radioprotectant cystamine dihydrochloride. *Current Science.* V.48, №23, p.1028-1030.
13. Qasanov X.I, Fatullayeva S.S., Tagiyev D.B., Mirzai J.I. (1998). Issledovanie vzaimodeystviy v biyadernix kompleksnix palladiya (II) s produktom rashepleniya ditiodietilamina-merkaminom. *Azerbayjanskiy Ximicheskiy Jurnal*, №3, S.38-42.
14. Fenn R.H., Segrott G.R. (1972,). Crystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolato – trans – bis [(pentafluorobenzenethiolato) (triphenylphosphine) palladium (II)]: A second Crystal Form. *Dalton Trans.*, №3, P.330-334.
15. Fenn R.H., Segrott G.R. (1970). Grystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolatobis (pentafluorobenzenethiolato)-bis (triphenylphosphine) dipalladium (II) . $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})\text{-(SC}_6\text{F}_5)_2]_2$. *J. Chem. Soc., A* №19, P.3197-3202.
16. Kunchur N.R. (1968). The Grystal Structure of Palladium – Propyl Mercaptide. *Asta Grustallogr.*, V.24 B, №12, P.1623-1633.
17. Moyano A., Rosol M., Moreno R., Cópez L., Maestro M.A. (2005). Oxazoline-Mediated Interannular Cyclopalladation of Ferrocene: Chiral Palladium (II) Catalysts for the Enantioselective Aza-Claisen Rearrangement. *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44.P.1865. .
18. Alcock N.W., Welson JH. (1985). cis – Dichlorobis (methyldiphenylphosphine) palladium (II). *Asta Grustallogr.*, 1985, V.41C, p.1748-1750. *Acta crystallogr.* V.41C. P. 1748.

19. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. (1986). Synthesis and Characterization of Pd (II) and Pt (II) Complexes of $\text{Me}_3\text{MCH}_2\text{SeR}$ ($\text{M}=\text{Si};\text{Ge}$; $\text{R}=\text{Me}$, Ph) and Crystal Structures of trans – $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SeMe})_2\text{PdCl}_2$ and trans – $(\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SeMe})_2\text{PtCl}_2$. *Inorg. Chem.*, V.25, №5, P.611-615.
20. Yakimansliu A., Boyarskoya I., Boyarskiy V. (2013). Cis/trans equilibrium as the way to from Pd carbene catalyst from trans-isocyanide complex. *Journal of Coordination Chemistry*. V.66. P.3592–3601.
21. Гасанов Х.И., Мирзай Дж.И. (2000). Аминопроизводные комплексы палладия (II) с продуктом расщепления дитиодиэтиламина – меркаминном. *Азербайджанский химический журнал*, №1, С.56-59.
22. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. (2009). First example of an imines addition to coordinated izonitrile. *Inorg.Chim. Acta*. V. 362. P. 833–838.
23. McGarrugle E.M., Gilheany D.G. (2005). Palladium and platinesse-sallen promoted epoxidation of alkenes. *Chem. Rev.* V. 105. P. 1563–1571.
24. Gordechov A.S. (2010). Infrared spectroscopy of biological liquids and clothes. *Modern technologies of medicine*, N 1. P. 84–98.
24. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. (1983). Рентгеноструктурное исследование перхлората 2, 4, 6 – триметилпирилия и гексахлоридипалладата 2,6 – дитрит– бутилпирилия. *Коорд. химия*. Т.9. №5. С. 705.
26. Tenreiro S., Alberdi G., Martinez J. et al. (2003). New palladium (II) cyclometallated compounds derived from trans-cinnamalylideneimines via C–H activation of an sp^2 -aliphatic carbon atom. *Inorg. Chim. Act*, V. 342. P. 145–150.
27. Christine E. Tinberg and Stephen J. Lippard. (2010). Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates heperoxo and pressed by distinct mechanisms. *Biochemistry*. V. 49. P. 7902–7912.
28. Deng S., Li X., Hui Fu. (2011). Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. V.53. P.822–828.
29. Garg R., Fahmi N., Singh R.V. (2008). Synthetic, spectral, and antimicrobial aspects of biologically relevant coordination compounds of dioxomolybdenum(VI) and oxovanadium(V). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V.34. Issue 3. P. 198-203.
30. Almeida M.V., Chaves S.D., Fontes S.P.A. (2006). Synthesis and Characterization of Platinum(II) Complexes from Trifluoromethyl Phenylenediamine, Picoline and N-Benzyl Ethylenediamine Derivatives. *J.Bra. Chem.Soc.* V. 17. P. 1266–1273.
31. Zakharova I.A. (1989). Some aspects of biocoordination chemistry of palladium and platinum compounds. *Rev. Roum. Chim.*, V.34(7). P.615–1630.
19. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. (1986). Synthesis and Characterization of Pd (II) and Pt (II) Complexes of $\text{Me}_3\text{MCH}_2\text{SeR}$ ($\text{M}=\text{Si};\text{Ge}$; $\text{R}=\text{Me}$, Ph) and Crystal Structures of trans – $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SeMe})_2\text{PdCl}_2$ and trans – $(\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SeMe})_2\text{PtCl}_2$. *Inorg. Chem.*, V.25, №5, P.611-615.
20. Yakimansliu A., Boyarskoya I., Boyarskiy V. (2013). Cis/trans equilibrium as the way to from Pd carbene catalyst from trans-isocyanide complex. *Journal of Coordination Chemistry*. V.66. P.3592–3601.
21. Qasanov X.I, Mirzai J.I. (2000). Aminoproizvodniye kompleksi kompleksnix palladiya (II) s produktom rashepleniya ditioidietilamina-merkaminom. *Azerbayjanskiy Ximicheskiy Jurnal*, №1, S.56-59.
22. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. (2009). First example of an imines addition to coordinated izonitrile. *Inorg.Chim. Acta*. V. 362. P. 833–838.
23. McGarrugle E.M., Gilheany D.G. (2005). Palladium and platinesse-sallen promoted epoxidation of alkenes. *Chem. Rev.* V. 105. P. 1563–1571.
24. Gordechov A.S. (2010). Infrared spectroscopy of biological liquids and clothes. *Modern technologies of medicine*, N 1. P. 84–98.
24. Kuzmina L.Q., Struchkov Yu.T. (1983). Rentgenostrukturniye issledovaniye perxlorata 2, 4, 6– trimetilpiriliya I qeksaxlordipalladata 2,6 – ditrit– butilpiriliya. *Koord. ximiya*. T. 9. № 5. S. 705.
26. Tenreiro S., Alberdi G., Martinez J. et al. (2003). New palladium (II) cyclometallated compounds derived from trans-cinnamalylideneimines via C–H activation of an sp^2 -aliphatic carbon atom. *Inorg. Chim. Act*, V. 342. P. 145–150.
27. Christine E. Tinberg and Stephen J. Lippard. (2010). Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates heperoxo and pressed by distinct mechanisms. *Biochemistry*. V. 49. P. 7902–7912.
28. Deng S., Li X., Hui Fu. (2011). Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. V.53. P.822–828.
29. Garg R., Fahmi N., Singh R.V. (2008). Synthetic, spectral, and antimicrobial aspects of biologically relevant coordination compounds of dioxomolybdenum(VI) and oxovanadium(V). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V.34. Issue 3. P. 198-203.
30. Almeida M.V., Chaves S.D., Fontes S.P.A. (2006). Synthesis and Characterization of Platinum(II) Complexes from Trifluoromethyl Phenylenediamine, Picoline and N-Benzyl Ethylenediamine Derivatives. *J.Bra. Chem.Soc.* V. 17. P. 1266–1273.
31. Zakharova I.A. (1989). Some aspects of biocoordination chemistry of palladium and platinum compounds. *Rev. Roum. Chim.*, V.34(7). P.615–1630.

Синтез и структура комплексов платины(II) с дитиодиэтиламином

Х.И.Гасанов¹, Ш.Г.Касумов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучено взаимодействие дитиодиэтиламина (цистамина) (L^1) с соединениями платины в неводных и водных средах. Показано, что в водных растворах происходит расщепление дисульфидной связи L^1 с последующей координацией платины образующегося β -меркаптоэтиламина (меркамина, LH). В зависимости от условий реакции образуются биядерные комплексы состава $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ с мостиковыми атомами хлора или серы либо $[Pt_2L_2Cl_2]$ с мостиковыми атомами хлора. Проведен рентгеноструктурный анализ комплекса $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ (I). Кристаллы I ромбические, при 20 °C $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$. Молекула I представляет собой биядерный комплекс, в котором атомы платина объединены парой мостиковых тиолатных лигандов ($-SCH_2-CH_2-MH^+$). Металлоцикл Pt_2S_2 перегнут по линии сера-сера, так что двугранный угол между координационными плоскостями атомов платины равен 138°. Расстояние S-S, равное 2.909(1) Å, заметно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серы (3.60 Å). Осуществление реакции в бензоле позволяет получить комплекс $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) с сохранением связи сера-сера в лиганде. Строение комплексов подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: платин; бидентатный лиганд; цистамин; дисульфидные связь; меркамин; биологическая активность.

Platinin(II) ditioldietilaminlə komplekslərinin sintezi və quruluşu

Х.İ.Ҳасанов¹, Ш.Ҳ.Қасимов²

¹«Neftqazelmütədiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Palladiumun heterot fəallığı arasında korrelyasiya olduğunu təsdiq edir. Platinin duzlarının ditioldietilaminlə (sistaminlə) (L^1) su və qeyri su mühitində qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. Sulu məhlullarda liqandın disulfid rabitəsinin qırılması və əmələ gələn β -merkaptoэтилaминin(merkamin HL) platinlə koordinasiyası baş verir. Reaksiyanın getmə şəraitindən asılı olaraq xlor, kükürd körpülü $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ tərkibli və ya yalnız xlor körpülü $[Pt_2L_2Cl_2]$ tərkibli komplekslər əmələ gəlir. Kompleksin $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ quruluşu rentgen quruluş analizi üsulu ilə öyrənilmişdir. Kricallar rombik quruluşa malik olub 200 C-də $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$ parametrləri ilə xarakterizə olunur. Kompleks iki nüvəli olub bir cüt tiolat liqandı ($-SCH_2-CH_2-MH^+$) ilə əhatə olunmuşdur. Pt_2S_2 metalltsikli kükürd-kükürd xətti boyunca əyilir və platin atomlarının koordinasiya müstəviləri arasında ikiqat bucaq 138° dərəcə təşkil edir. S-S məsafəsi 2.909(1) Å olub kükürd atomunun (3.60 Å) ikiqat van-der-vaals radiusundan hiss olunacaq dərəcədə qısadır. Reaksiyanın benzolda aparılması liqandda kükürd-kükürd rabitəsinə saxlayaraq $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) kompleksini əldə etməyə imkan verir. Komplekslərin strukturu İQ spektroskopiya məlumatları ilə təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: platin; bidentat liqand; sistamin; disulfid rabitəsi; merkamin; bioloji fəallıq.