

# Caspian Corrosion Control

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

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II) С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ф.С.Исмаилов<sup>1</sup>, Х.И.Гасанов<sup>1</sup>, Г.И.Аджалова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

<sup>2</sup>Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

### Polynuclear Platinum (II) and Palladium (II) Complexes with a Bio-Logically Active Ligand

F.S.Ismailov<sup>1</sup>, X.I.Hasanov<sup>1</sup>, G.I.Ajalova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

<sup>2</sup>Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

#### Abstract

The interaction of platinum (II) and palladium (II) salts under certain conditions with such ligands as cysteamine- (mercamine)  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  and 2-mercaptoethanol -  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  results in the formation of polynuclear complexes:  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Pd}_6]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Based on a comparison of the IR and X-ray spectra of the synthesized complexes and ligands, as well as the X-ray results, it was found that in palladium (II) complex sulfur atoms of 2-mercaptoethanol occupy a bridging position with a displaced coordination of ligands. In the platinum (II) complexes, the bidentate coordination of ligands with sulfur and nitrogen atoms is realized. The synthesized complexes in spite of having the same compositions but differ greatly in structure.

#### Keywords:

2-mercaptoethanol;  
Cysteamine;  
Mercamine;  
Cluster;  
Chelation;  
Platinum and palladium complexes;  
Mixed coordination;  
Bridge position;  
Structure.

Соединения палладия (II) кластерного типа получили широкое распространение в нанотехнологии [1], катализе [2] и используются при очистке и разделении изотопов различных радиоактивных элементов [3]. Среди полиядерных комплексов палладия(II) кластерного типа наиболее известны гетерометаллические карбонильные соединения, однако, полигомометаллические карбонильные соединения палладия нестабильны. Металлокластеры обычно синтезируют с лигандами - халькогенидами, играющими роль мостиков между атомами палладия. Известно комплексообразование ионов палладия с меркаптогруппами образующейся тиолаты палладия обладают необычной слоистой структурой, стабильной только в органической среде [4].

В последнее время большое внимание исследователей привлекает вза-

имодействие металлов с серо-, азот- и кислородсодержащими органических биолгандами различного класса. Такие лиганды могут образовывать хелатные комплексные соединения с различными металлами и обладают разными биологическими свойствами. Подобные реакции могут рассматриваться как модели взаимодействия металл-белок в живом организме. К таким хелатирующим молекулам относятся  $\beta$ -меркаптоэтиламин (меркамин) –  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , цистамин –  $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$  и  $\beta$ -меркаптоэтанол –  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

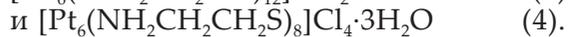
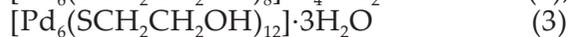
Ранее было показано, что при взаимодействии соединений платины (II) и палладия (II) с меркамином и  $\beta$ -меркаптоэтанолом в разных соотношениях и средах получают моно-, би- и трехядерные комплексы различного состава и строения [5, 6]. В этих комплексах меркамин координируется моно- и бидентатно, а меркаптоэтанол – только монодентатно по атому серу [5, 6].

\*E-mail: vv@of.ugntu.ru

Изучение взаимодействия цистамина с соединениями платины и палладия, показало, что происходит расщепление дисульфидной связи координацией с металлом образующихся депротонированных молекул  $\beta$ -меркаптоэтиламина. При этом образуются моно- и полиядерные комплексы платины и палладия с продуктом расщепления цистамина [7-9].

При исследовании процесса комплексобразования платины (II) и палладия (II) с меркамином и  $\beta$ -меркаптоэтанолом установлено, что условия проведения синтеза, строение исходных солей и соотношение реагирующих веществ сильно влияют на состав и строение синтезированных комплексов.

В результате взаимодействия меркамина и  $\beta$ -меркаптоэтанола с солями платины (II) и палладия (II) в щелочной среде при различных соотношениях металл-лиганд-синтезированы шестиядерные комплексы различного строения:



$\beta$ -Меркаптоэтанол  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (L) имеет донорные атомы S и O, который в зависимости от природы металла может координироваться как моно-, так и бидентатно. Обычно сначала происходит депротонирование группы SH лиганда и затем его монодентатная координация через атом серы [6].

Впервые нами получен шестиядерный металлокраун-комплекс палладия с  $\beta$ -меркаптоэтанолом некластерного типа  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) в водной среде, структура которого установлена методом РСА.

А так же изучено поведение меркамина в щелочной среде в присутствии платины (II). При этом установлено, что меркамин с атомами платины образует гексаядерные комплексы состава  $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4). Некоторые предварительные ИК и РСА результаты исследования комплекса опубликованы в работе [9]. В данной работе проведены результаты по синтезу, ИК спектроскопическому и полному рентгеноструктурному исследованию полученных комплексов.

#### Экспериментальная часть

В качестве лигандов использовали меркамин и меркаптоэтанол производства фирм «Serva» и «Ferak» соответственно. ИК спектры сняты на спектрометрах

Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS-113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а также в виде таблеток с KBr. Электропроводность комплексов измерена на кондуктометре КЭЛ-1М2 в водных и водно-спиртовых растворах при 25°C. Термическое поведение комплексов исследовано на дериватографе STA 449 F3 Jupiter NETZSCH при скорости нагрева 10 град/мин до 800 °C. Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на спектрометре Varian VIEE-15 с Mg-анодом в вакууме. Элементный анализ выполнен на анализаторе CHNSOE Carlo ERBA.

РСА проведен на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при 298(2) К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике.

Экспериментальный материал составил 5290 независимых ненулевых отражений с  $I \geq 2\sigma$ . Для расшифровки структуры использованы обостренная функция Паттерсона и серия Фурье-синтезов, в том числе разностные. Атомы Н частично локализованы из разностного синтеза Фурье.

#### Синтез комплекса $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$ (1).

Раствор 0.64 г (1.53 ммоль)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в 20 мл воды фильтровали и затем нагревали до 70 °C. Раствор 0.35 г (3.06 ммоль) меркаптоэтиламина гидрохлорида (меркамина) в 15 мл горячей воды фильтровали и смешивали с горячим раствором  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ . Наблюдалось образование осадка желтого цвета. Реакционную смесь переносили в колбу и перемешивали при 70 °C в течение 3 ч. При этом осадок растворялся и раствор становился прозрачным. Гомогенный раствор фильтровали и подщелачивали 20%-ным водным раствором аммиака до pH 9.5. Реакционную смесь медленно упаривали на водяной бане при 50 °C до объема 15 мл и охлаждали. При этом из раствора выпадало мелкокристаллическое вещество желтого цвета; кристаллы отфильтровывали и промывали сначала спиртом, затем эфиром и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 0.70 г (39%).

Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{Cl}_4\text{Pt}_6$ .

Найдено, %: С – 20.44; Н – 5.21; Cl – 15.17; N – 11.69; Pt – 60.61; S – 27.33.

Вычислено %: N – 11.84; С – 20.32; Н – 5.07; Cl – 14.99; Pt – 60.92; S – 27.12.

Вещество хорошо растворяется в воде.

**Синтез комплекса  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2).** К раствору 0.64 г  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  в 20 мл воды при перемешивании добавляли избыток концентрированного водного раствора  $\text{KOH}$ . При этом выпадают хлопьевидный осадок  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$  коричневого цвета, который промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора с  $\text{AgNO}_3$ . Выход комплекса  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$  составлял 0.49 г (1.96 ммоль). К суспензии полученного комплекса в воде (20 мл) добавляли 0.61 г (7.82 ммоль)  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  при интенсивном перемешивании. При этом реакционная смесь становилась прозрачной, и наблюдалось образование осадка оранжевого цвета. Реакционную смесь подщелачивали раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 9.5, переносили в закрытую фарфоровую чашку и нагревали на водяной бане при 60 °С. Через 1.5 ч наблюдалось растворение осадка. Полученный прозрачный раствор фильтровали, упаривали до объема 10 мл, охлаждали и переносили в колбу, затем добавляли хлороформ и охлаждали (6 °С). Через 3 сут наблюдалось образование кристаллов светло-оранжевого цвета, которые отфильтровывали, неоднократно промывали хлороформом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 1.04 г (36%).

Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{50}\text{S}_8\text{O}_{13}\text{Cl}_4\text{Pd}_6$

Найдено, %: С – 12.39; Н – 3.17; Cl – 9.26; Pd – 42.64; S – 17.01.

Вычислено, %: С – 12.92; Н – 3.36; Cl – 9.53; Pd – 42.93; S – 17.25.

Вещество хорошо растворимо в воде, слабо – в этаноле.

**Синтез комплекса –  $[\text{Pd}_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3).**

К суспензии 0.64 г (0.87 ммоль) комплекса  $\text{Pd}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  в 25 мл воды прибавляли моноэтаноламин до pH 12, затем реакционную смесь нагревали до 80 °С для растворения осадка. К полученному раствору добавляли 0.31 г (3.99 ммоль) лиганда  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  до образования светло-красного раствора. При понижении температуры до 20 °С в течение 24 ч выпадали красные кристаллы. После полного осаждения кристаллы отфильтровывали, промывали вначале спиртом, затем диэтиловым эфиром и сушили в вакууме над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы. Выход 0.55 г (42%).

Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_{15}\text{Pd}_6\text{S}_{12}$

Найдено, %: С – 17.69; Н – 4.22; Pd – 39.21; S – 23.56.

Вычислено %: С – 17.82; Н – 4.08; Pd – 39.47;

S – 23.78.

**Синтез комплекса –  $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4).** Из  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  путем восстановления получается  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ , к нему при перемешивании медленно по порциям добавляют 40%-ый водный раствор меркамина. При этом выпадает осадок, который отфильтровывают и из него приготавливают водную суспензию. К этой суспензии при перемешивании добавляют 25%-ный водный раствор аммиака до pH=10; при этом осадок растворяется. Полученный прозрачный раствор отфильтровывают и оставляют при комнатной температуре на медленную кристаллизацию. Через некоторое время из раствора выпадают монокристаллы желтого цвета, которые отфильтровывают, промывают этиловым спиртом, затем эфиром и высушивают в вакууме до постоянного веса.

Для комплекса  $\text{Pt}_6\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_5\text{Cl}_4$

Найдено, %: Pt – 59.42; S – 13.18; N – 5.79; C – 9.91; H – 2.77;

Вычислено, %: Pt – 59.26; S – 12.98; N – 5.67; C – 9.72; H – 2.63.

### Результаты и их обсуждение

Основу структуры составляют центросимметричные гексаядерные комплексные катионы  $[\text{Pt}_6(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]^{4+}$  (рис.1), ионы  $\text{Cl}^-$  и молекулы воды. Шесть атомов платины расположены по вершинам октаэдра, с четырьмя из них координируются 8 молекул депротонированного  $\beta$ -меркаптоэтиламина с цис-

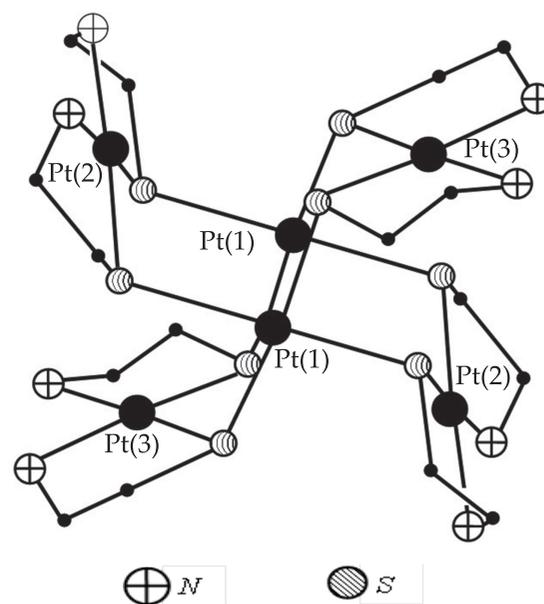


Рис.1. Общий вид молекулы шестиядерного комплекса  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$

расположением атомов азота и тиолатных атомов серы. Каждый атом Pt(2) и Pt(3) замыкает два пятичленных металлоцикла PdSCCN. В координационную сферу каждого из двух атомов Pt(1) и Pt(1)' входят четыре мостиковых атома серы.

Атомы серы образуют вокруг Pt(1) практически плоский неискаженный квадрат с расстояниями Pt(1)–S в интервале 2.16(2)–2.19(2) Å при среднем значении 2.175 Å. Углы при атоме Pt(1) незначительно отклоняются от идеальных значений (89.58(6)–90.44(5)). Наблюдаются незначительные отклонения атомов серы от средней плоскости координационного узла PdS<sub>4</sub>, которые составляют ±0.002, атом Pt(1) отклонен от этой плоскости на 0.04 Å.

ИК-спектры комплекса  $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8Cl_4 \cdot 3H_2O]$ , а также ИК-спектры β-меркаптоэтиламин-гидрохлорида измерены в спектральном диапазоне 200–500 и 500–4000 см<sup>-1</sup> на ИК-Фурье-спектрометре.

Доказательством бидентатной координации меркамина с образованием пятичленного хелатного металлоцикла по атому азота аминогруппы и тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, является, по данным ИК-спектров комплекса  $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $\nu_{Pt-S}^{вост} = 286$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{NH_2}^{коорд.} = 3170$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{Pt-N} = 378$  см<sup>-1</sup>.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [6] по ИК-спектрам моноядерного комплекса платины (II) состава [PtL<sub>2</sub>], где в качестве лиганда – L был взят бидентатно – координированный β-меркаптоэтиламин, а также с данными, полученными нами ранее для трехъядерного комплекса  $[Pt_3(SCH_2CH_2NH_2)_4]Cl_2$ , для которого мостиковое положение тиолатного атома серы установлено методом рентгеноструктурного анализа [6].

В ходе расшифровки структуры было установлено статически неупорядоченное расположение одного из двух кристаллографически неэквивалентных атомов хлора по двум позициям Cl(2) и Cl(3) и одного из атомов кислорода молекул воды в позиции O(3) с кратностью 0.5. Для всех неводородных атомов проведено анизотропное уточнение. Окончательное значение R=0.044. Все расчеты выполнены по комплексу программ PC-SHELX.

Основные длины связей и валентные углы приведены в таблице 1.

В металлхелатах Pt(2) и Pt(3) координационный узел PtS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, имеющий в обеих

случаях цис-строение, испытывает существенное искажение. Отклонение атомов S и N от средней плоскости координационного узла Pt(2)S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> составляют ±0.004 и ±0.003 соответственно, атома Pt(2) – 0.374 Å. Длины связей Pt(2) – S и Pt(2) – N равны 2.206 (2), 2.211(1) Å и 2.033(8), 2.030 (6) Å соответственно. Наблюдается более значительный разброс в валентных углах при атоме Pt(2) (от 86.7(2) до 94.4(5) Å) по сравнению с таковыми при атоме Pt(1).

В координационном узле Pt(3)S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> отклонения атомов азота и серы от средней плоскости составляют ±0.010 и ±0.010 Å соответственно, а атома Pt(3) – 0.356 Å. Длины связей Pt(3)–S и Pt(3)–N имеют значения 2.12(2), 2.11(2) Å и 2.101(4), 2.101(4) Å соответственно. Валентные углы при атоме Pt(3) изменяются от 95.8(3) до 85.7(3)°.

Следует отметить, что в металлхелатах длины связей Pt–S (сред. 2.115 Å) уменьшены по сравнению со связями Pt(1)–S примерно на 0.06 Å.

В структурах ранее изученных комплексов платины (II) со связями Pt–S и Pt–N их длины изменяются в пределах 1.938(3)–2.088(2) Å [10-13] и 2.282(3)–2.342(2) Å, соответственно [10].

Следует отметить, что наблюдаемое в металлхелатах PtS<sub>2</sub>N<sub>2</sub> упрочнение связи Pt–S по сравнению с таковой в координационном узле PtS<sub>4</sub> связано с наличием атомов серы, обладающих π-акцепторными свойствами, и способностью второго донорного атома азота, расположенного в транс-положении к атому серы, передавать на соответствующие атомные орбитали металла избыточную электронную плотность.

В металлхелатах наблюдается существенное искажение координационного узла: двугранные углы между плоскостями Pt(2)S(1)N(3)/Pt(2)S(2)'N(2) и Pt(3)S(3)N(4)/Pt(3)S(4)'N(1) равны 11.10 и 10.40, соответственно.

Наблюдаемое значительное искажения координационного узла в металлхелатах является, вероятно, следствием стерических напряжений, возникающих в результате ряда особенностей его строения таких, как сокращение цис-связи Pt–S и укорочение расстояний S–S и N–S примерно на 0.5–0.6 Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и азота.

В гексаядерном комплексе можно выделить два взаимно перпендикулярных восьмичленных металлоцикла, проходящих через атомы Pt(1) и Pt(1)'. Кратчайшее расстояние между атомами платины

Таблица 1

Межатомные расстояния  $d(\text{Å})$  и валентные углы  $\omega$  (град) для комплекса  $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4 \cdot 3H_2O$ 

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Pt(1)–Pt(1)'	3.204(1)	Pt(1)–Pt(2)	3.720(1)	S(1)Pt(1)S(2)	177.71(6)	S(1)Pt(1)S(4)	89.82(6)
Pt(1)–Pt(3)	3.680(1)	Pt(2)–S(1)	2.206(2)	S(1)Pt(1)S(3)	89.58(6)	S(2)Pt(1)S(4)	89.90(7)
Pt(1)–S(1)	2.18(1)	Pt(2)–S(2)	2.211(1)	S(2)Pt(1)S(3)	90.44(5)	S(3)Pt(1)S(4)	177.59(6)
Pt(1)–S(2)	2.19(2)	Pt(2)–N(2)	2.033(8)	S(1)Pt(2)S(2)	92.12(4)	S(2)Pt(2)N(2)	86.7(2)
Pt(1)–S(3)	2.16(2)	Pt(2)–N(3)	2.030(6)	S(1)Pt(2)N(2)	175.1(2)	S(2)Pt(2)N(3)	176.6(3)
Pt(1)–S(4)	2.17(1)	Pt(3)–N(1)	2.101(4)	S(1)Pt(2)N(3)	86.7(2)	N(2)Pt(2)N(3)	94.4(5)
Pt(3)–S(3)	2.12(2)	Pt(3)–N(4)	2.101(4)	S(3)Pt(3)N(1)	178.1(1)	S(4)Pt(3)N(1)	85.8(3)
Pt(3)–S(4)	2.11(2)	S(1)–C(5)	1.801(1)	S(3)Pt(3)S(4)	92.31(6)	S(4)Pt(3)N(4)	176.8(4)
S(1)–S(2)	3.281(2)	C(5)–C(8)	1.51(2)	S(3)Pt(3)N(4)	86.29(2)	N(1)Pt(3)N(4)	95.7(3)
S(1)–S(4)	3.293(1)	C(8)–N(3)	1.45(1)	Pt(2)S(1)C(5)	98.4(2)	Pt(2)S(2)C(1)	98.4(1)
S(1)–S(3)	3.296(2)	S(2)–C(1)	1.821(7)	S(1)C(5)C(8)	109.7(1)	S(2)C(1)C(4)	107.5(3)
S(2)–S(3)	3.316(3)	C(1)–C(4)	1.52(1)	C(5)C(8)N(3)	110.6(8)	C(1)C(4)N(2)	108.5(6)
S(2)–S(4)	3.306(2)	C(4)–N(2)	1.46(1)	C(8)N(3)Pt(2)	111.6(3)	C(4)N(2)Pt(2)	110.4(4)
S(3)–S(4)	3.286(2)	S(3)–C(2)	1.866(6)	Pt(3)S(4)C(6)	98.1(7)	Pt(3)S(3)C(2)	98.6(2)
S(4)–C(6)	1.846(2)	C(2)–C(7)	1.48(2)	S(4)C(6)C(3)	110.0(8)	S(3)C(2)C(7)	108.10(4)
C(6)–C(3)	1.42(1)	C(7)–N(4)	1.51(1)	C(6)C(3)N(1)	109.4(5)	C(2)C(7)N(4)	109.5(5)
C(3)–N(1)	1.47(2)			C(3)N(1)Pt(3)	110.5(3)	C(7)N(4)Pt(3)	109.4(6)

составляет 3.204(1) Å, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия металл-металл (табл.1).

Каждый цикл включает четыре атома платины и четыре атома серы и имеет конформацию типа кресла. В плоском фрагменте одного из металлоциклов Pt(1)Pt(1)'S(3)S(3)'S(4)S(4)' отклонения атомов Pt(1), S(3) и S(4) от средней плоскости составляют  $\pm 0.005$ ,  $\pm 0.003$  и  $\pm 0.003$  Å соответственно. Атомы Pt(3) и Pt(3)' отклонены от этой плоскости в противоположные стороны таким образом, что угол между плоскостями Pt(1)Pt(1)'S(3)S(3)'S(4)S(4)' и S(3)S(4)'Pt(3) равен 51.30. Во фрагменте второго металлоцикла Pt(1)Pt(1)'S(1)S(1)'S(2)S(2)', отклонения соответствующих атомов Pt(1), S(1) и S(2) от средней плоскости составляют  $\pm 0.005$ ,  $\pm 0.002$  и  $\pm 0.02$ . Атомы Pt(2) и Pt(2)' также отклонены в противоположные стороны, угол между плоскостями Pt(1)Pt(1)'S(1)S(1)'S(2)S(2)' и S(1)S(2)'Pt(2) равен 69.20. Угол между плоскостями составляет 89.30.

В металлхелатах PtSCCN длины связей S–C, C–C и C–N находятся в интервале 1.801(1)–1.866, 1.42(1)–1.52(1), 1.45(1)–1.51(1) Å соответственно. Эти расстояния сопоставлены с известными, например, в трехъядерном комплексе никеля Ni[Ni(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [11].

Валентные углы между указанными связями отклоняются от тетраэдриче-

ских не более, чем на  $\pm 20$  и находятся в интервале 107.5(3)–111.6(5). Все молекулы  $\beta$ -меркаптоэтиламина имеют твист-конформацию, торсионные углы SCCN составляют 52.7–57.6.

Ионы хлора и молекулы воды образуют с гексаядерными катионами водородные связи, при этом ионы хлора участвуют в водородных-связях с атомами азота аминогрупп и кислорода молекул воды в качестве акцепторов протонов. Расстояния N...Cl находятся в интервале 3.01(1)–3.53(2) Å, расстояние O...Cl равно 2.97(1) Å (табл.2).

Водородные связи образуются между молекулами воды, а также между молекулами воды и аминогруппами лиганда. В этом случае атомы кислорода выступают как в роли донора, так и акцептора протонов. Расстояния O...O и O...N равны 2.91(1) и 3.14(2) Å, соответственно.

Наличие относительно коротких расстояний N...Cl 3.01(2) – 3.32(1) Å позволяет предположить, что структура частично стабилизируется с помощью системы водородных связей.

В ИК спектрах синтезированных комплексов 1, 2, 3 и 4 отсутствует характерная полоса поглощения валентного колебания SH-группы лиганда в области 2513–2568 см<sup>-1</sup>, что указывает на депротонирование этой группы и ее координацию с металлом по атому серы [11]. В комплексе

Таблица 2

Водородные связи в структуре  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Связь D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA град
	D...A	D–H	H...A	
N(3)–H(17) ...Cl(3)	3.32(2)	1.05	2.78	165
N(1)–H(19) ...Cl(1)	3.53(2)	1.01	2.59	154
N(1)–H(14) ...Cl(2)	3.01(1)	0.98	2.10	153
N(1)–H(19) ...Cl(2)	3.28(3)	1.01	2.66	118
O(2)–H(1) ...Cl(3)	2.97(1)	0.59	2.39	173
O(2)–H(2) ...O(1)	2.91(1)	0.57	2.49	133
N(3)–H(13) ...O(3)	3.14(2)	0.94	2.78	102

1 о мостиковом положении и бидентатной координации лиганда свидетельствует наличие в ИК спектрах полос поглощения валентного колебания мостиковой связи металл–сера при 296, 284 и 241  $\text{см}^{-1}$  и концевой связи металл–азот при 380 и 314  $\text{см}^{-1}$  [8]. Координированная аминогруппа характеризуется полосами поглощения при 3182 и 3117  $\text{см}^{-1}$ . Наличие трех полос поглощения для мостиковой связи Pt–S свидетельствует о том, что цикл Pt–S–S–Pt имеет неплоское строение [8]. Три полосы поглощения для одной мостиковой связи Pt–S позволяют предположить пирамидальное строение атомов серы. Данные рентгеновской электронной спектроскопии согласуются с наличием в комплексе  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$  коорди-

нированных с платиной(II) атомов азота [ $E_{\text{cb}}(\text{N}_{1s})$  400.1 эВ] и серы [ $E_{\text{cb}}(\text{S}_{2p})$  163.5 эВ].

Методом РСА установлено наличие в комплексе  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$  четырех атомов платины с координационным узлом  $\text{PtS}_3\text{N}$ . Остальные атомы платины(II) с лигандом образуют пятичленный металлохелатный цикл и имеют одинаковое окружение из двух атомов серы и двух атомов азота [12]. Надо отметить, что по два атома серы и азота в окружении платины(II) находятся в цис-положении относительно друг друга (рис.2).

Ранее впервые в водной среде нами был получен шестиядерный краун-комплекс палладия (II) с  $\beta$ -меркаптоэтанолом некластерного типа  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , строение которого доказано методом РСА [13]. В данной работе при изменении условий синтеза и соотношения реагирующих веществ получен шестиядерный комплекс палладия (II) с  $\beta$ -меркаптоэтанолом иного состава и строения,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Факт о монодентатной координации меркаптоэтанол по тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, подтвержден данными ИК спектроскопии ( $\nu_{\text{Pd-S}}^{\text{мост}} 280, 284$  и  $286 \text{ см}^{-1}$ ). Три полосы поглощения одной валентной связи свидетельствуют о неплоском мостиковом положении атомов серы лиганда.

Для спиртовой гидроксильной группы характерная полоса поглощения в ИК спектре очень уширена, поэтому однозначно утверждать ее участие в координации в комплексе  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  невозможно. Результаты рентгеновской электронной спектроскопии [ $E_{\text{cb}}(\text{S}_{2p})$  163.1 эВ] показывают, что  $\beta$ -меркаптоэтанол координируется монодентатно по атому серы.

Учитывая полученные данные распределения по длинам связей в металло-

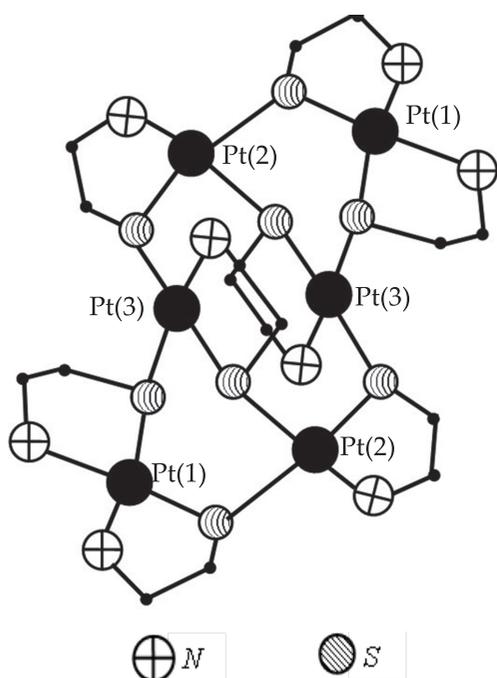


Рис.2. Общий вид молекулы шестиядерного комплекса платины (II) с меркаптоэтанолом (1) в кристалле

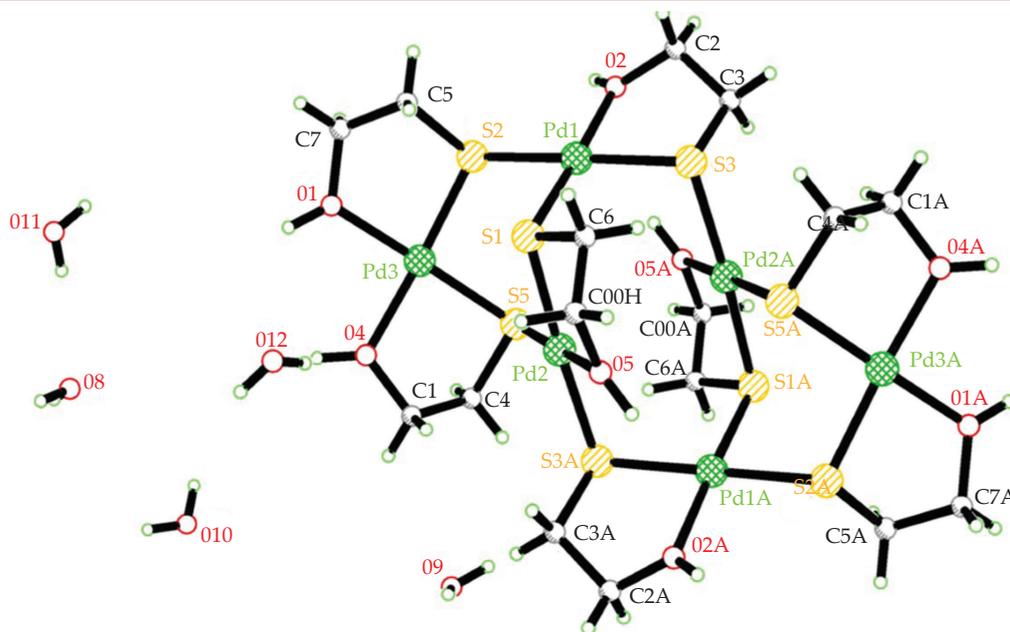


Рис.3. Общий вид молекулы шестиядерного комплекса палладия (II) с  $\beta$ -меркаптоэтанола (2) в кристалле

органических соединениях с палладием (по данным Кембриджской базы данных), можно полагать, что атомы водорода в исследованном комплексе (рис.3) располагаются на атомах кислорода  $O^2$  и  $O^4$ , формально имеющих несколько большую длину связи Pd–O (координационную), чем две другие Pd<sup>3</sup>–O<sup>1</sup>, Pd<sup>2</sup>–O<sup>5</sup>, которые, видимо, следует считать ковалентными.

Исходя из данных Кембриджской базы данных, разница в расстояниях тоже не очень велика, хотя бимодальный характер распределения виден отчетливо. Однако следует иметь в виду, что во многих экспериментах положение атомов водорода вообще не указывалось и нет гарантии в достоверности данных, поэтому распределение связей Pd–O имеет несколько иной вид.

Изучение электропроводности водных растворов обоих комплексов показало, что они являются пятиионными электролитами [432 (1), 438(2) Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>мол<sup>-1</sup>]. Этот факт также подтверждает достоверность приведенных формул координационных соединений 1 и 2. Исследование комплекса 1 методом ТГА показало, что оно устойчиво до 204 °С. При увеличении температуры происходит разложение комплекса, что сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом в температурном интервале 238–250 °С. Начиная с 250 °С происходит разложение и выгорание остаточного продукта, что сопровождается широким эндотермическим эффектом в температурной области

250–470 °С. Термическое разложение комплекса 2 происходит более сложно. На первом этапе потеря массы начинается при 140 °С. Эта температура определяет начало отщепления кристаллизационной молекулы воды. Отщепление всех пяти молекул воды завершается при 180 °С. Разложение комплекса и лиганда начинается при 275 °С и завершается при 586 °С. Разложение обоих комплексов в температурном интервале 470–586 °С приводит к образованию сульфида соответствующего металла. Этот факт подтвержден данными элементного анализа образцов комплексов, прогретых в изотермическом режиме при 250–600 °С. В интервале температур 600–1000 °С сульфиды платины и палладия разлагаются, и конечными продуктами термолитиза являются чистые металлы. Относительная устойчивость комплексов обусловлена природой химических связей.

Таким образом, взаимодействие солей платины (II) и палладия (II) с меркаптоэтанолом и  $\beta$ -меркаптоэтанола в зависимости от рН среды и соотношения реагирующих веществ приводит к образованию шестиядерных комплексов некластерного типа с различным способом координации лигандов в них. В обоих комплексах два атома металла образуют пятичленный металлохелатный цикл, остальные атомы – по одному металлохелатному циклу. В комплексе палладия депротонизация гидроксильной группы лиганда не происходит и образуется связь типа Pd $\cdots$ O–R.

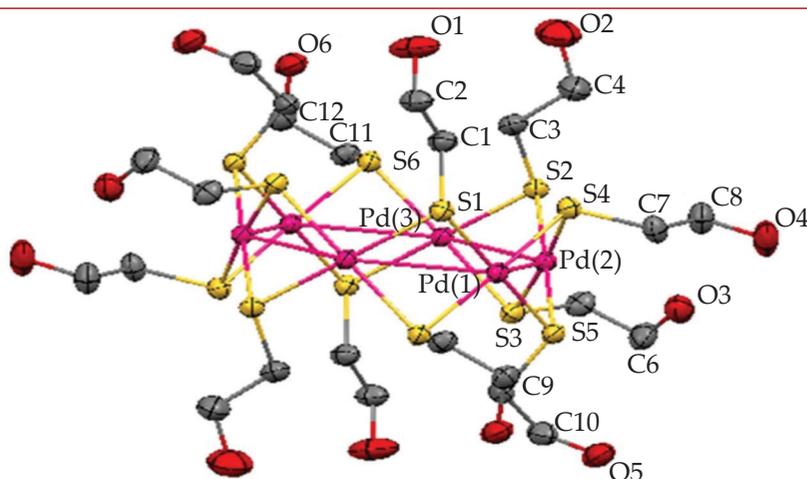


Рис.4. Общий вид молекулы комплекса  $[\text{Pd}_6(\mu\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в кристалле

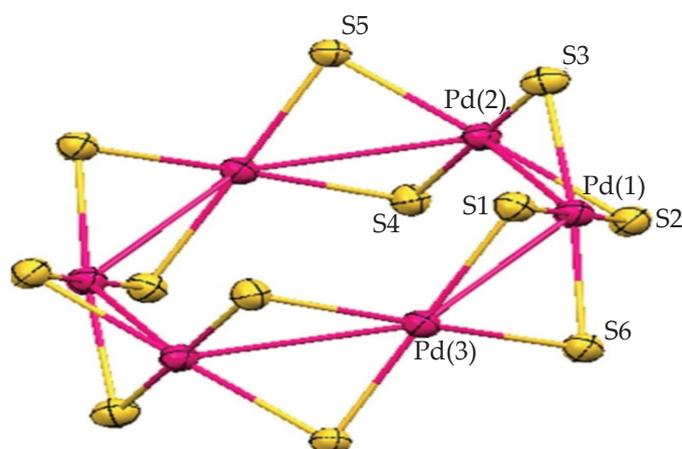


Рис. 5. Общий вид фрагмента  $\text{Pd}_6(\mu_2\text{-S}_{12})$  молекулы  $[\text{Pd}_6(\mu\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в кристалле

Заключение о монодентатной координации  $\beta$ -меркаптоэтанола по тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, сделано на основании данных ИК спектроскопии комплекса ( $\nu_{\text{Pd-S}}^{\text{коорд}}$  284 и 280  $\text{cm}^{-1}$ ). Две полосы поглощения одной валентной связи свидетельствуют о мостиковом положении атомов серы [14]. Полосы поглощения в области 3586–3620  $\text{cm}^{-1}$  указывают на неучастие спиртовой гидроксильной группы лиганда в координации. Результаты ИК спектроскопии, согласующиеся с литературными данными [14], подтверждены методом РСА.

В кристалле комплекса полученного иными способами centrosymmetric молекулы  $[\text{Pd}_6(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $2^\circ$  каждый атом палладия координирован с четырьмя атомами серы четырех лигандов ( $\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) по вершинам искаженного квадрата (рис.4, 5). Фрагменты  $\text{PdS}_4$  не строго плоские, углы  $\text{SPdS}$  лежат в диапазоне от 81.23(2) до 98.98(2) $^\circ$ . Длины

связей  $\text{Pd-S}$  находятся в интервале 2.3094–2.3378(5)  $\text{\AA}$  (табл.3). Шесть атомов палладия образуют плоский шестиугольник ( $\pm 0.001$   $\text{\AA}$ ). Расстояние  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  находится в диапазоне 3.0931(2)–3.1098(2)  $\text{\AA}$ , интервал углов  $\text{PdSPd}$  119.613(6)–120.659(6). Среднее расстояние между двумя противоположными атомами палладия в шестиугольной короне составляет 6.22  $\text{\AA}$  (табл.3).

Мостики  $\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  располагаются один выше, а другой ниже плоскости  $\text{Pd}_6$ . Локальная симметрия фрагмента  $\text{C}_6\text{Pd}_6$  в комплексе  $[\text{Pd}_6(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]$  аналогична таковой для комплекса с этантиолом  $\text{Pd}_{37}(\text{CO})_{28}\{\text{P}(\text{p-Tolyl})_3\}_{12}$ ,  $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\{\text{P}(\text{p-Tolyl})_3\}_6$  [15]. В цикле  $\text{Pd}_6$  среднее расстояние  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  (3.1078  $\text{\AA}$ ) значительно больше, чем в мостиковом ацетатном комплексе палладия(II) ( $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  2.72  $\text{\AA}$ ) [16], и в кластере никеля с  $\beta$ -меркаптоэтанолом ( $\text{Ni-Ni}$  2.9276  $\text{\AA}$ ) [15].

Важной особенностью кристаллической упаковки соединения является то, что гидроксильные группы  $\beta$ -меркаптоэтанола

Таблица 3

Межатомные расстояния и углы в комплексе  $[\text{Pd}_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Pd <sup>1</sup> ...Pd <sup>2</sup>	3.1086 (2)	Pd <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> Pd <sup>3</sup>	119.613 (6)
Pd <sup>1</sup> ...Pd <sup>3</sup>	3.1098 (2)	Pd <sup>2</sup> Pd <sup>3</sup> Pd <sup>1</sup>	120.659 (6)
Pd <sup>2</sup> ...Pd <sup>3</sup>	3.0931 (2)	Pd <sup>3</sup> Pd <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup>	119.728 (6)
Pd <sup>1</sup> -S <sup>6</sup>	2.3182 (5)	Pd <sup>1</sup> S <sup>6</sup> Pd <sup>3</sup>	84.165 (17)
Pd <sup>1</sup> -S <sup>2</sup>	2.3235 (5)	Pd <sup>2</sup> S <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup>	84.158 (17)
Pd <sup>1</sup> -S <sup>3</sup>	2.3314 (5)	Pd <sup>2</sup> S <sup>3</sup> Pd <sup>1</sup>	83.700 (17)
Pd <sup>1</sup> -S <sup>1</sup>	2.3220 (5)	Pd <sup>2</sup> S <sup>4</sup> Pd <sup>3</sup>	82.997 (17)
Pd <sup>2</sup> -S <sup>2</sup>	2.3151 (5)	Pd <sup>3</sup> S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup>	83.715 (17)
Pd <sup>2</sup> -S <sup>3</sup>	2.3278 (5)	Pd <sup>3</sup> S <sup>5</sup> Pd <sup>2</sup>	83.671 (16)
Pd <sup>2</sup> -S <sup>4</sup>	2.3303 (5)	S <sup>1</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	98.188 (18)
Pd <sup>2</sup> -S <sup>5</sup>	2.3279 (5)	S <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>1</sup>	178.996 (19)
Pd <sup>3</sup> -S <sup>1</sup>	2.3284 (5)	S <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>3</sup>	81.229 (18)
Pd <sup>3</sup> -S <sup>4</sup>	2.3378 (5)	S <sup>2</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	81.481 (18)
Pd <sup>3</sup> -S <sup>5</sup>	2.3094 (5)	S <sup>2</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>4</sup>	97.753 (18)
Pd <sup>3</sup> -S <sup>6</sup>	2.3219 (5)	S <sup>2</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	179.047 (18)
		S <sup>3</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>1</sup>	98.872 (18)
		S <sup>3</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>4</sup>	175.053 (18)
		S <sup>3</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>5</sup>	98.976 (18)
		S <sup>5</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>1</sup>	179.256 (19)
		S <sup>5</sup> Pd <sup>2</sup> S <sup>4</sup>	81.720 (18)
		S <sup>5</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	81.953 (18)
		S <sup>5</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>6</sup>	97.728 (18)
		S <sup>6</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>1</sup>	82.212 (18)
		S <sup>6</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>1</sup>	82.210 (18)
		S <sup>6</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>2</sup>	97.575 (18)
		S <sup>6</sup> Pd <sup>1</sup> S <sup>3</sup>	173.474 (19)
		S <sup>6</sup> Pd <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	173.961 (19)

образуют межмолекулярные водородные связи  $[\text{O}\cdots\text{O} \text{ 2.676(3)–3.454(2) \text{ \AA}}]$ , что при-

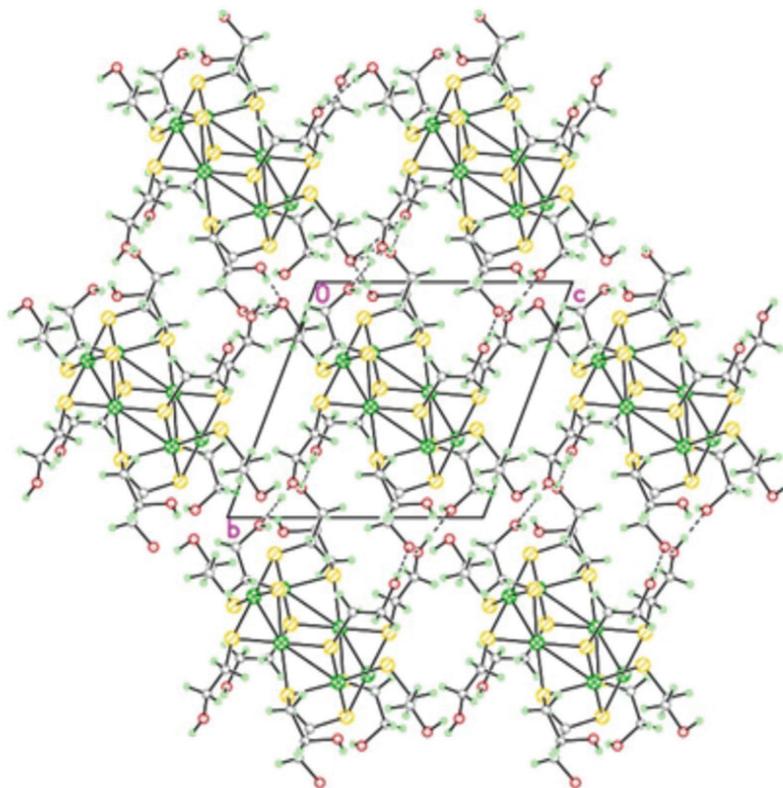


Рис.6. Супромолекулярная 3D каркаса

водит к образованию супрамолекулярного 3D каркаса (рис.6).

Результаты термической обработки комплекса на воздухе показали, что до 140 °С удаляются все три кристаллизационные молекулы воды. При нагревании комплекса до 250 °С на термограмме комплекса наблюдаются некоторые эндопики. Эндопик при 510 °С свидетельствует об образовании сульфида палладия. Дальнейшее нагревание приводит к образованию оксида палладия, который выше 800 °С разлагается до металлического Pd.

Кристаллографические данные для

комплекса  $[\text{Pd}_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . М 1617.36, триклинная пространственная группа,  $a$  10.6659(4),  $b$  11.1994 (4),  $c$  11.3560(4) Å,  $\alpha$  106.8170(10),  $\beta$  103.4670(10),  $\gamma$  101.3560(10)°,  $Z$  1,  $V$  1210.82(8) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{в.ч.}}$  2.145 г/см<sup>3</sup>,  $F(000)$  768,  $\mu$  2.746 мм<sup>-1</sup>.

Таким образом, впервые синтезировано шестиядерное комплексное соединение палладия с  $\beta$ -меркаптоэтанолом не кластерного типа. Установлено, что гидроксильная группа лиганда не участвует в координации. Лиганд координируется в бидентатно-мостиковом положении только по атому серы, который связывает два атома палладия.

### Литература

1. C.Femoni, M.C.Iapalucci. Kaswalder //Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 1580.
2. J.A.Alonso. //Chem. Rev. -2000. -Vol. 100. -P. 637.
3. S.Behrens, G.Spittel. //Dalton Trans. -2005. -P. 868.
4. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 209.
5. Х.И.Гасанов, С.С.Фатуллаева, Д.Б.Тагиев, Дж.И.Мирзаи. //Азерб. хим. ж. -1998. -№ 3. -С. 38.
6. Х.И.Гасанов // Журнал химии и химической технологии. -2000. -Т. 43. -№ 33. -С. 133.
7. И.А.Ефименко, Х.И.Гасанов, Ю.Е.Горбунова, А.П.Курбакова, Ю.Н.Михайлов. ДАН. -1992. -Т.326. -№ 4. -С.654-657.
8. И.А.Ефименко, Х.И.Гасанов, Н.А.Иванова, Б.В.Локшин, А.А.Захаров, Л.Г.Кузмина. Коорд. химия, -2000. -Т. 26. -№ 2. -С. 117-124.
9. A.N.Azizova, D.B.Tagiyev, S.G.Gasimov, Kh.I.Gasanov //Advances in Chemical Engineering and Sciences, -2016. -No. 6. -P. 29-33.
10. P.Brandi, M.P.Sant, B.Muller, E.G.Bardaji, M.Willerman, B.Lippert //Inorg. Chem. -2009. -48. -No 12. -P. 5208.
11. P.C.Jocelyn. Biochemistry of the SH Group. New York: Academic Press. -1972. -P.347.
12. Д.Браун, А.Флайд, М.Сеинзбери. М.: Мир. -1992. -С.375.
13. A.N.Azizova, K.M.Makhmudov, Kh.I.Gasanov, A.M.Magerramov, K.G.Rashidov, R.K.Asgerov, M.N.Kapilovich, Zen Ma, A.J.L.Pompeyro. //Inorg. Chem. Commun. -2013. -Vol. 29. -P. 37.
14. E.G.Mednikov, L.F.Dahl. //J. Am. Chem. Soc. -2008. -Vol. 130. -P. 14813.
15. E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl. //Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -Vol. 42. -P. 323.
16. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 217.

### References

1. C.Femoni, M.C.Iapalucci. Kaswalder //Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 1580.
2. J.A.Alonso. //Chem. Rev. -2000. -Vol. 100. -P. 637.
3. S.Behrens, G.Spittel. //Dalton Trans. -2005. -P. 868.
4. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 209.
5. H.I.Gasanov, S.S.Fatullaeva, D.B.Tagiev, Dzh.I.Mirzai. //Azerb. him. zh. -1998. -№ 3. -S. 38.
6. H.I.Gasanov // Zhurnal himii i himicheskoy tehnologii. -2000. -Т. 43. -№ 33. -S. 133.
7. I.A.Efimenko, H.I.Gasanov, Yu.E.Gorbunova, A.P.Kurbakova, Yu.N.Mihajlov. DAN. -1992. -Т.326. -№ 4. -С.654-657.
8. I.A.Efimenko, H.I.Gasanov, N.A.Ivanova, B.V.Lokshin, A.A.Zaharov, L.G.Kuzmina. Koord. himiya, -2000. -Т. 26. -№ 2. -С. 117-124.
9. A.N.Azizova, D.B.Tagiyev, S.G.Gasimov, Kh.I.Gasanov //Advances in Chemical Engineering and Sciences, -2016. -No. 6. -P. 29-33.
10. P.Brandi, M.P.Sant, B.Muller, E.G.Bardaji, M.Willerman, B.Lippert //Inorg. Chem. -2009. -48. -No 12. -P. 5208.
11. P.C.Jocelyn. Biochemistry of the SH Group. New York: Academic Press. -1972. -P.347.
12. D.Braun, A.Flajd, M.Seinzberi. M.: Mir. -1992. -С.375.
13. A.N.Azizova, K.M.Makhmudov, Kh.I.Gasanov, A.M.Magerramov, K.G.Rashidov, R.K.Asgerov, M.N.Kapilovich, Zen Ma, A.J.L.Pompeyro. //Inorg. Chem. Commun. -2013. -Vol. 29. -P. 37.
14. E.G.Mednikov, L.F.Dahl. //J. Am. Chem. Soc. -2008. -Vol. 130. -P. 14813.
15. E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl. //Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -Vol. 42. -P. 323.
16. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 217.

## Полиядерные комплексы платины (II) и палладия (II) с биологически активными лигандами

Ф.С.Исмаилов<sup>1</sup>, Х.И.Гасанов<sup>1</sup>, Г.И.Аджалова<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;  
<sup>2</sup>Азербайджанский медицинский университет,  
 Баку, Азербайджан

### Реферат

При взаимодействии в определенных условиях солей платины (II) и палладия (II) с такими лигандами как цистеамин-(меркамин)  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и 2-меркаптоэтанол  $\text{-HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  получают полиядерные комплексы состава:  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_{14}$ ,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . На основе сравнения ИК- и рентгенэлектронных спектров синтезированных комплексов и лигандов, а также результатов РСА установлено, что в комплексе палладия(II) атомы серы 2-меркаптоэтанола занимают мостиковое положение со смешанной координацией лигандов. В комплексах платины (II) реализуется бидентатная координация лигандов с атомами серы и азота. Синтезированные комплексы несмотря имеют одинаковые составы но сильно отличаются по структуре.

**Ключевые слова:** 2-меркаптоэтанол; цистеамин; меркамин; кластер; хелатообразование; комплексы платины и палладия; смешанная координация; мостиковое положение; структура.

## Platin (II) və palladiumun (II) bioloji fəal liqandlarla çoxnövəli kompleksləri

F.S.İsmayılov<sup>1</sup>, X.İ.Həsənov<sup>1</sup>, Q.İ.Acalova<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>«Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;  
<sup>2</sup>Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan

### Xülasə

Müəyyən şəraitdə sisteamin(merkamin)  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  və 2-merkaptətanolun- $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  iki valentli platin və palladiumla çoxnövəli  $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_{14}$ ,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . tərkibli kompleksləri alınaraq tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş komplekslərin və liqandların İQ-və rentgenelektron spektrlərinin müqayisəli təhlilinə, həmçinin RQA-analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, 2-merkaptətanol qarışıq koordinasiya edir və liqandın kükürd atomu körpü rolunu oynayır. Platinin komplekslərində isə liqand kükürd və azot atomları ilə bidentatlı koordinasiya edir və hər iki halda kükürd atomu körpü rolunu oynayır. Sintez edilmiş komplekslər eyni tərkibdə olmalarına baxmayaraq quruluşca biri-birindən kəskin fərqlənirlər.

**Açar sözlər:** 2-merkaptətanol; sisteamin; merkamin; klaster; helatəmələgəlmə; körpü vəziyyəti; quruluş.