

Химия элементоорганических соединений

УДК 544.02+548+548.3+548.312.2+
+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem230201

НИТРИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин, Е.С. Механошина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения нитрильных соединений платины и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Рассмотрены реакции образования нитрильных соединений платины и приведены сведения о их биологической и каталитической активности.

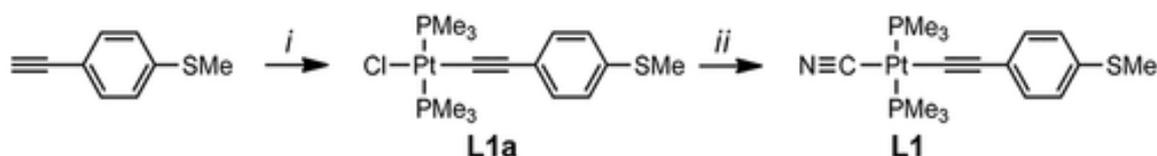
Ключевые слова: синтез, строение, нитрильные соединения платины

Введение

Комплексы платины представляют практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются во многих сферах. Так, открытие цитотоксических свойств соединений платины положило начало их интенсивным исследованиям химиками разных стран, что привело к созданию препаратов, используемых в медицине для лечения онкологических заболеваний. Показано, что соединения платины проявляют противовоспалительные, противомикробные и противогрибковые свойства. В то же время известны многочисленные примеры применения комплексов платины как катализаторов, например, в реакциях гидросилилирования, межмолекулярного гидроаминирования, фотокаталитического окисления сульфидов. Вопросы синтеза и строения некоторых комплексов платины ранее обсуждались в нескольких обзорах [1], однако в последние три года в литературе на появлялось обзорных статей по нитрильным соединениям платины, свойства которых весьма обширны и интересны. В настоящем обзоре рассматриваются соединения платины, содержащие группу $C\equiv N$, обсуждаются методы их получения, некоторые реакции, особенности строения и примеры возможного использования.

Известно, что в координационную сферу атома платины может входить одна и более нитрильных групп, связанных с центральным атомом двухэлектронной связью.

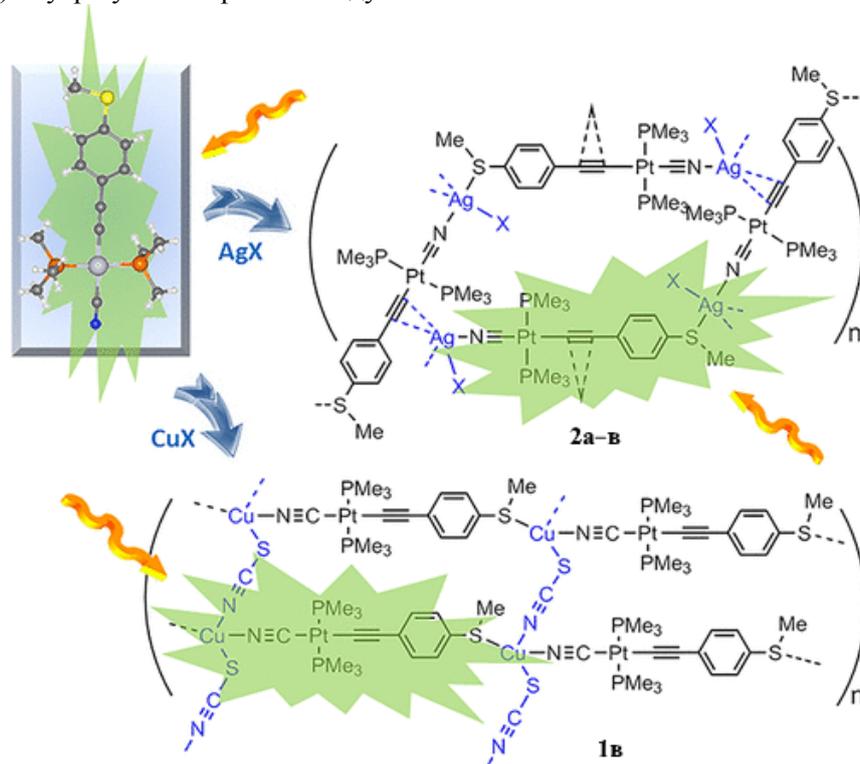
Примеры подобного рода описаны в литературе. Так, координационные полимеры платины были получены из платинаорганического лиганда [*транс*- $MeSC_6H_4C\equiv CPt(PMe_3)_2(C\equiv N)$, L1] [2].



Его универсальность была показана при образовании координационных полимеров (КП) [CuX(L1)]_n (X = I (**1a**), CN (**1b**), SCN (**1в**)) в результате реакции с CuX в MeCN. Эти КП были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа (ТГА), ИК- и КР-спектроскопии. **1a** состоит из одномерной цепи «голова-хвост», образованной трехкоординированными связями $-C\equiv N-CuI(\eta^2-C\equiv C)-$, тогда как **1b** построен на центральной (CuCN)_n зигзагообразной цепи, несущей оборванные L1, удерживаемые $-C\equiv N-Cu$ связями. Наконец, **1в** демонстрирует двумерные листы, закрепленные связями $Cu-N\equiv C-/- (Me)S-Cu$ и попе-

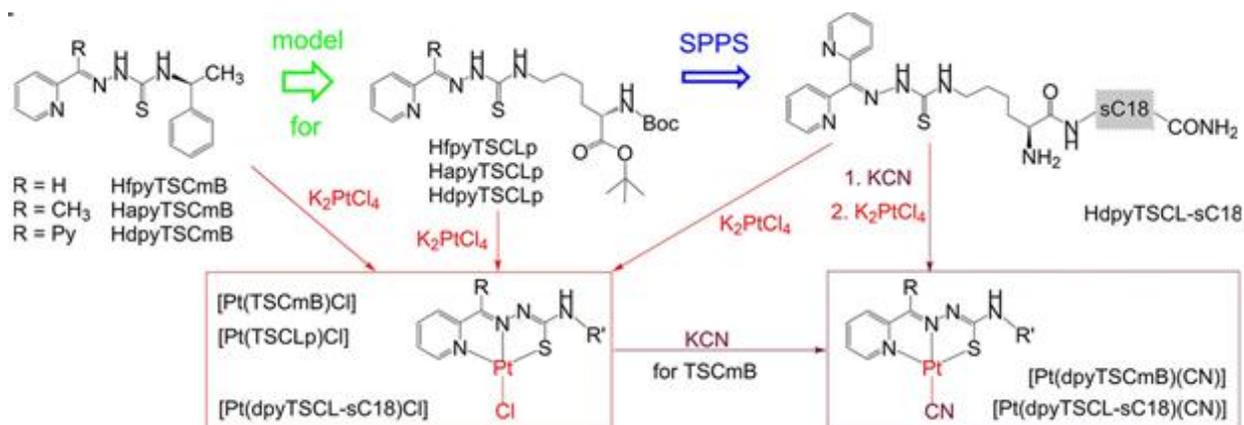
Химия элементоорганических соединений

речными мостиками Cu–S–C≡N–Cu. В то же время в КП, образованных AgX (X = NO₃⁻ (**2a**), CF₃CO₂⁻ (**2b**), (CP₆)PF₆⁻ (**2в**)), наблюдаются двумерные листы с гостевыми молекулами (анион, растворители) внутри узких пор или между слоями.



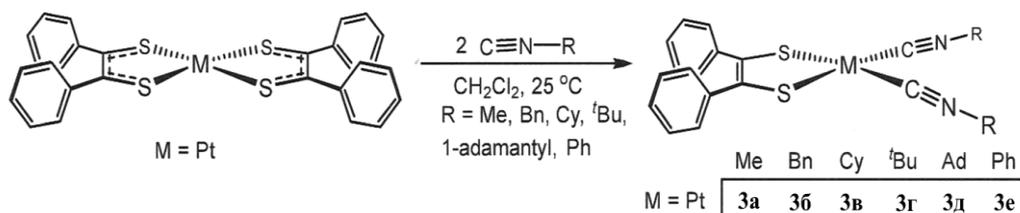
Эти новые материалы являются излучающими: L1 ($\lambda_{0-0} \sim 465$ нм), 1–2 ($500 < \lambda_{\max} < 620$ нм). Проанализированы их фотофизические свойства (спектры поглощения и излучения, времена жизни излучения и квантовые выходы в твердом состоянии при 77 и 298 К).

Хиральные пиридин-карбальдегидные (*S*)-N4-(α -метилбензил)тиосемикарбазоны были модифицированы лизином (TSClP) и ковалентно конъюгированы с проникающим в клетку пептидом sC18 с помощью SPPS [3].

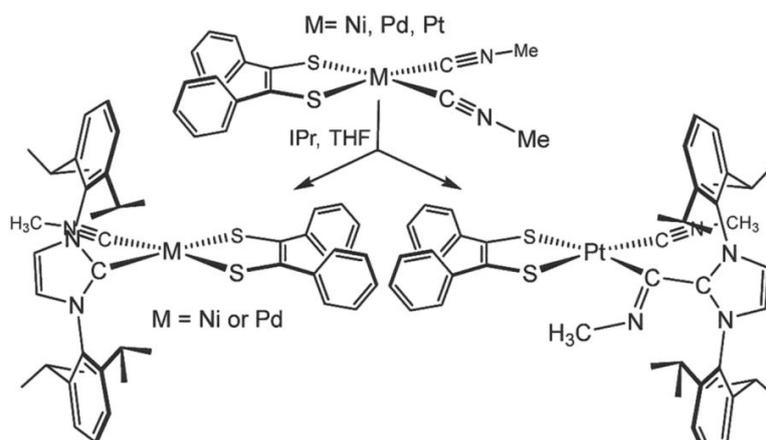


Также синтезированы очень стабильные комплексы Pt(II) [Pt(TSC)X] (X=Cl или CN) и изучена биологическая активность комплексов TSClP, конъюгата TSCl-sC18 или конъюгата Pt.

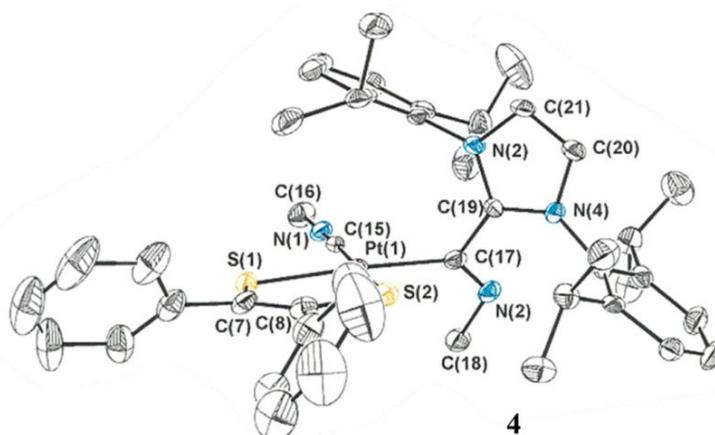
Реакции $(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)_2\text{Pt}$ с 2 экв. $\text{RN}\equiv\text{C}$ дают $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{NR})_2]$ (R = Me (**3a**), Bn (**3b**), Cy (**3в**), ^tBu (**3г**), 1-Ad (**3д**), Ph (**3e**)), которые стабильны на воздухе и поддаются хроматографической очистке [4].



Все полученные структуры кристаллографически охарактеризованы. При переходе М от Ni к Pt наблюдается бóльшая планарность в структуре, а также уменьшение длины связи $\text{C}\equiv\text{N}$ координированного $\text{C}\equiv\text{NR}$. Валентные колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ в ИК-спектре (раствор CH_2Cl_2) для $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{M}(\text{C}\equiv\text{NR})_2]$ значительно выше, чем для свободного $\text{C}\equiv\text{NR}$, и увеличиваются по мере изменения М от Ni до Pt. Данная тенденция возникает из-за более положительного заряда М, который стабилизирует линейную резонансную форму с разделенным зарядом лиганда по сравнению с изогнутой формой с пониженным порядком связи $\text{C}-\text{N}$. Спектры в УФ-видимой области показывают переходы с наименьшей энергией, которые отнесены к возбуждениям ВЗМО (дитиолен π) \rightarrow НСМО ($\text{M}-\text{L} \sigma^*$). Одноэлектронное окисление **3a-e** наблюдается при $\sim +0,5$ В за счет процесса $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\cdot-} + e^-$. Химическое окисление **3г** с помощью $[(\text{Br}-p\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}][\text{SbCl}_6]$ приводит к иону $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\cdot-})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})_2]^+$. Однако в кристаллическом состоянии преобладает форма $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\cdot-})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})_2]^{2+}$, которая образуется за счет аксиальных взаимодействий $\text{Pt}\cdots\text{S}$ и пирамидализации на металле.

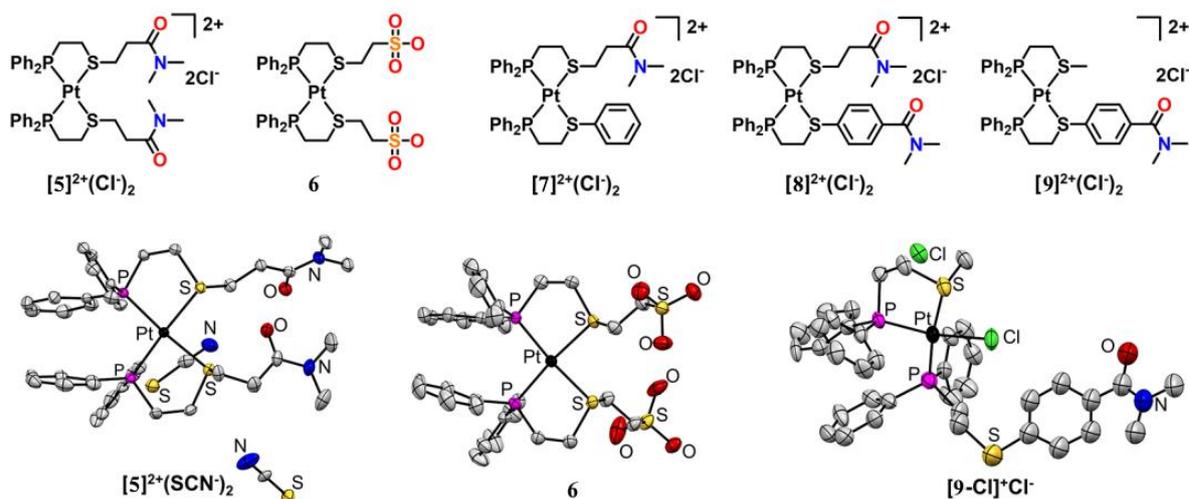


В большинстве случаев изоцианидное замещение $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{M}(\text{C}\equiv\text{NMe})_2]$ на монодентатные лиганды ($\text{L} =$ фосфин, CN^- , карбен) приводит к $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{M}(\text{L})(\text{C}\equiv\text{NMe})]_n$ ($n = 0, 1$), где валентные колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ изменяются в зависимости от относительной σ -донорной способности L. При взаимодействии с 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиденом (IPr) образуется $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{M}(\text{IPr})(\text{C}\equiv\text{NMe})]$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$), но для Pt происходит атака IPr на изоцианидный углерод с образованием необычного комплекса $\eta^1, \kappa\text{C}$ -кетенимина $[(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{Pt}(\text{C}(\text{NMe})(\text{IPr})(\text{C}\equiv\text{NMe}))]$ (**4**).

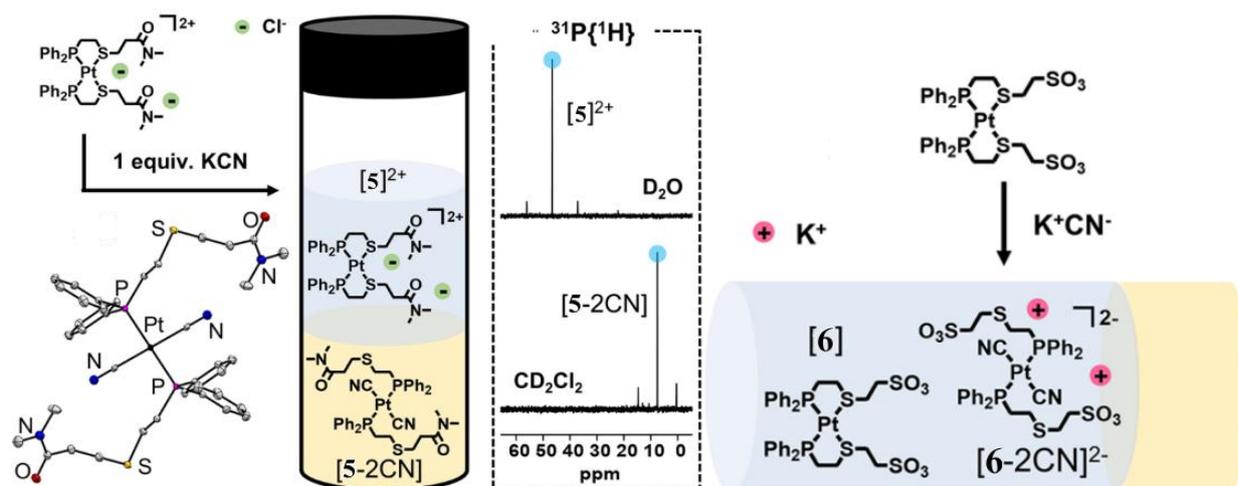


Химия элементоорганических соединений

В работе [5] для синтеза комплексов, состоящих из Pt и хелатных, гемилабильных лигандов (5–9), применяли так называемый подход «слабой связи» (WLA) – супрамолекулярную координационную сборку. Данный подход основан на использовании гемилабильных лигандов, которые содержат как сильные, так и слабые связывающие фрагменты и могут координироваться с металлическими центрами с формированием единой «замкнутой» структуры.

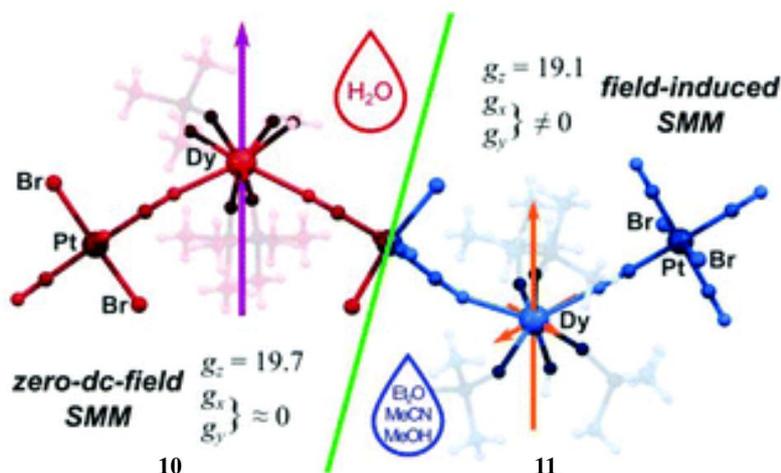


При взаимодействии полученных соединений (5–9) с 1 экв. KCN происходит образование комплексов различного состава и структуры. Так, реакция KCN с [5]²⁺(Cl⁻)₂ и 6 приводит к комплексам [5-2CN] и (K⁺)₂[6-2CN]²⁻ соответственно. В спектре ЯМР ³¹P (CD₂Cl₂) наблюдается сильнополюсный сигнал (δ_p 7,54, ¹J_{P-Pt} = 2298 Гц), указывающий на полностью открытый комплекс [5-2CN]. В частности, малая константа связи (¹J_{P-Pt} = 2298 Гц) подтверждает, что ядра ³¹P находятся в *транс*-положении к сильно координирующему лиганду. SCXRD показал, что [5-2CN] принимает *транс*-конфигурацию из-за большого *транс*-эффекта цианидов. Сильнополюсный синглет (δ_p 7,13, ¹J_{P-Pt} = 2250 Гц) соответствует комплексу (K⁺)₂[6-2CN]²⁻, который также имеет *транс*-конфигурацию.



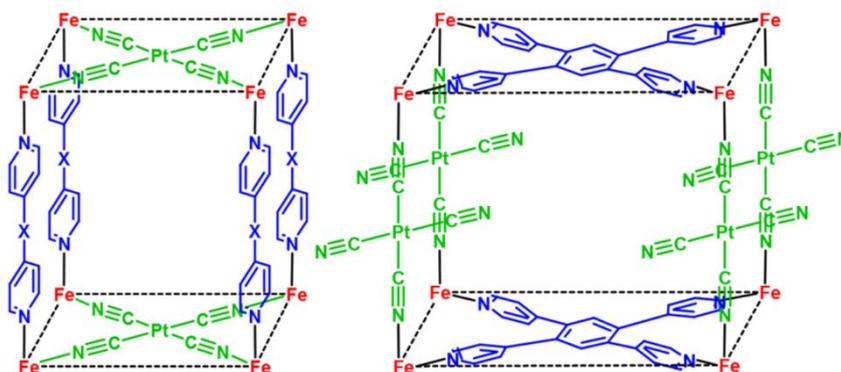
Цианидные комплексы d-металлов используются в качестве молекулярных магнетиков (SMM), способных генерировать фотолюминесценцию [6]. SMM на основе d-металлов с лантаноидами обладают уникальными магнитными и оптическими характеристиками. Так, при взаимодействии комплексов лантаноида Dy^{III} с ионами дибромтетрациано платината(IV) [Pt^{IV}Br₂(CN)₄]²⁻ образуются новые излучающие SMM состава {[Dy^{III}(H₂O)₃(tmpo)₃]₂[Pt^{IV}Br₂(CN)₄]₃} · 2H₂O (10) и {[Dy^{III}(H₂O)(tmpo)₄]₂[Pt^{IV}Br₂(CN)₄]₃} · 2CH₃CN (11) (tmpo = триметилфосфиноксид). Они

построены из аналогичных Z-образных цианидных мостиковых молекул $\{Dy_2Pt^3\}$, но различаются координационным числом Dy^{III} (КЧ = 8 в **10**, КЧ = 7 в **11**) и количеством координированных тиро-лигандов (три в **10**, четыре в **11**), что связано с применяемыми растворителями.



Таким образом, гетеролигандные галогено-цианидные комплексы Pt^{IV} (например, **10** и **11**) являются многообещающими предшественниками для эмиссионных SMM с дополнительным потенциалом чувствительности к внешним раздражителям, который может быть связан с лабильностью аксиально расположенных галоген-лигандов.

Во многих нитрильных соединениях переходных металлов возникает явление спин-кроссовера (SCO), при котором спиновое состояние комплекса изменяется из-за внешнего раздражителя [7]. SCO-вещества применяются в качестве коммутаторов, устройств хранения данных и оптических дисплеев. Перспективными в данном направлении являются соединения на основе Fe^{II} и цианидных комплексов переходных металлов – 2D- или 3D-каркасные структуры, в которых магнитные центры Fe^{II} координируются четырьмя экваториальными атомами N из $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ($M^{II} = Ni^{2+}, Pd^{2+}$ или Pt^{2+}) или $[M^I(CN)_2]^-$ ($M^I = Ag^+$ или Au^+) и двумя аксиальными атомами N из азациклолигандов.

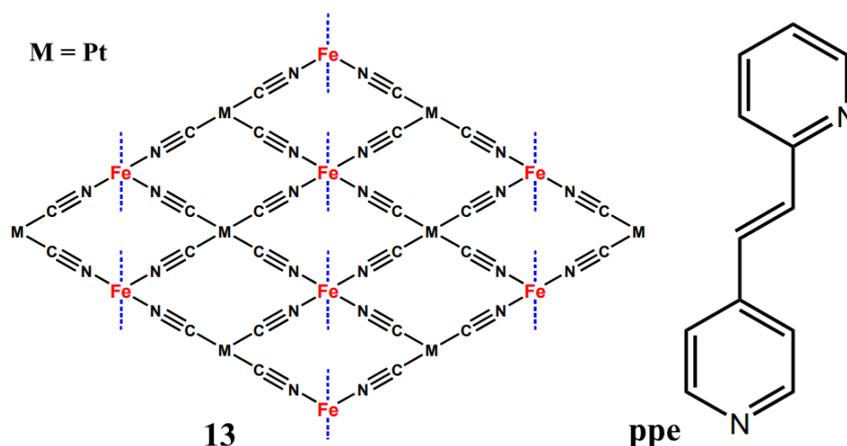


Один из таких комплексов имеет состав $\{[Fe(bztpy)Pt(CN)_4] \cdot 0.5bztpy \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O\}$ (**12**) [bztpy = 1,2,4,5-тетра(4-пиридил)бензол] и содержит структурные поры, которые могут вмещать как лиганды bztpy, так и молекулы растворителя. На воздухе наблюдается обратимый переход растворителей между порами, в результате чего цвет кристалла **12** изменяется от зелено-желтого до красного $\{[Fe(bztpy)Pt(CN)_4] \cdot 0.5bztpy \cdot 2H_2O\}$ и далее до желтого $\{[Fe(bztpy)Pt(CN)_4] \cdot 0.5bztpy \cdot H_2O\}$, что объясняется вариацией спиновых состояний магнитных центров. Именно благодаря контролируемому изменению цвета в окружающей среде подобные SCO-соединения применяются в качестве сенсоров и дисплеев.

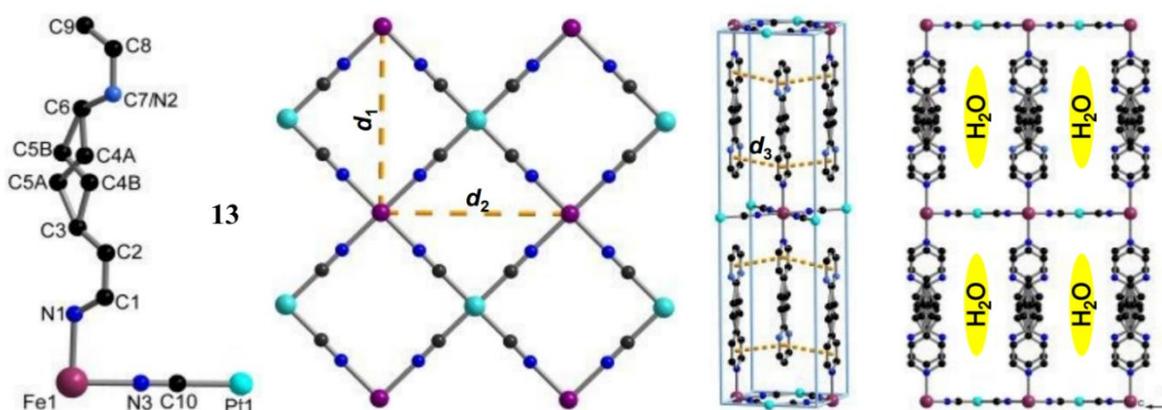
На основе реакции 1 экв. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 1 экв. $K_2[Pt(CN)_4]$ и 2 экв. раствора рре [1-(2-пиридил)-2-(4-пиридил)этилен] также синтезируется другой SCO-материал

Химия элементоорганических соединений

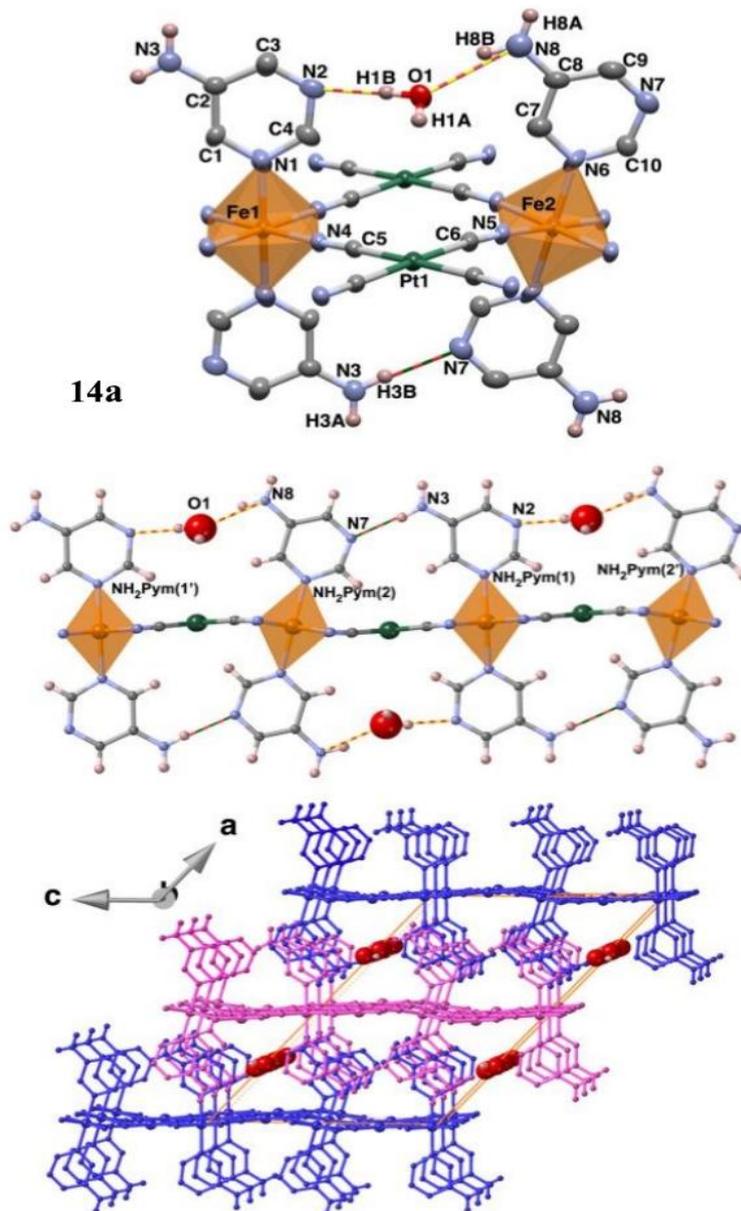
состава $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ppe})_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (выход 40 %) [8]. Комплекс **13** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Cm\bar{m}m$ при 298 К, структурная единица содержит ион $\text{Fe}(\text{II})$ (заселенность 1/8), группу $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (заселенность 1/8) и лиганд ppe (заселенность 1/4). Ионы $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ располагаются на осях 2-го порядка, в то время как лиганд ppe находится в особом положении с двумя зеркальными осями симметрии, параллельными оси a и c соответственно. В кристаллической решетке ион $\text{Fe}(\text{II})$ принимает типичную октаэдрическую геометрию, которая образована двумя атомами азота из двух лигандов ppe в аксиальных позициях и четырьмя атомами азота из четырех различных групп $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ в экваториальных положениях.



Соседние ионы $\text{Fe}(\text{II})$ связаны группами $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ с образованием 2D-слоя $\{\text{FePt}(\text{CN})_4\}_n$, причем соседние 2D-слои $\{\text{FePt}(\text{CN})_4\}_n$ взаимодействуют друг с другом посредством $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий «голова к хвосту». Пустоты, образующиеся вдоль оси a , заполняются молекулами H_2O . При охлаждении **13** до 195 К пространственная группа кристалла переходит в $Im\bar{m}a$, а структурная единица состоит из 1/4-заселенного иона $\text{Fe}(\text{II})$, 1/2-заселенного лиганда ppe и 1/4-заселенной группы $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Дальнейшее охлаждение не вызывает обратного преобразования пространственной группы. Изменение длин связей $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}$ соответствует изменению спиновых состояний ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и составляет 0,190 Å при 89–298 К, что соответствует типичным SCO-материалам.



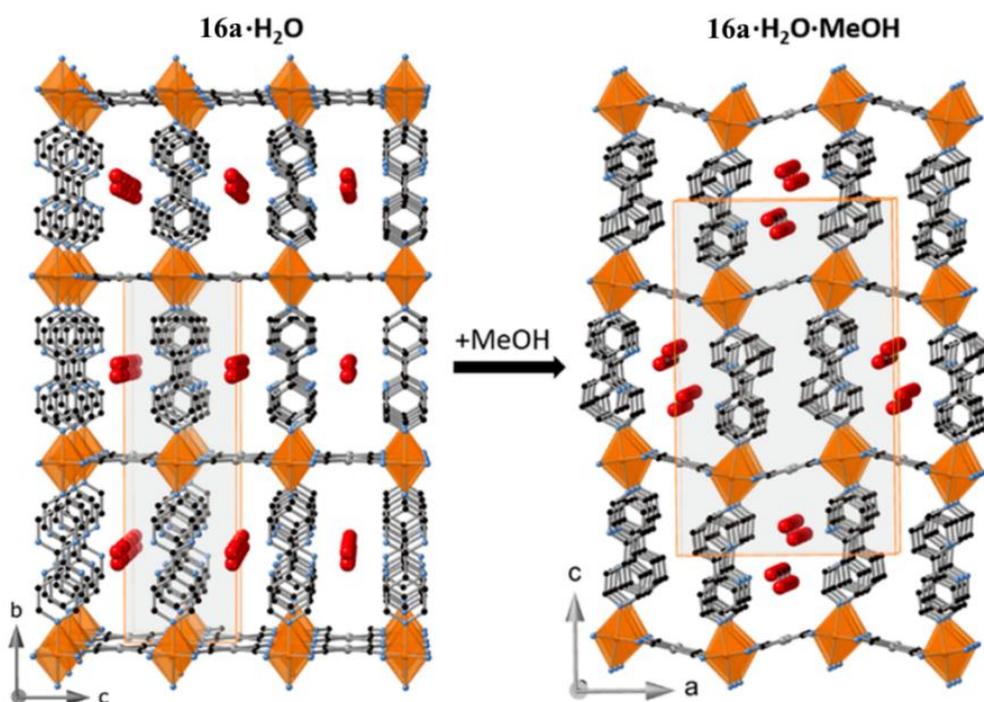
Взаимодействием $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ и 5-аминопиримидина (5- NH_2Pym) в воде синтезированы желтые пластинчатые монокристаллы гидрата $\{\text{Fe}(5\text{-NH}_2\text{Pym})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pt}^{\text{II}}$ (**14a**) или Pd^{II} (**14b**)) (выход около 60–70 %) [9]. Функционализация аминогруппой димерного (2D) SCO-комплекса с образованием **14a,b** создает уникальное соединение по типу «хозяин–гость», а большое количество водородных связей придает структурную гибкость каркасу.



14a

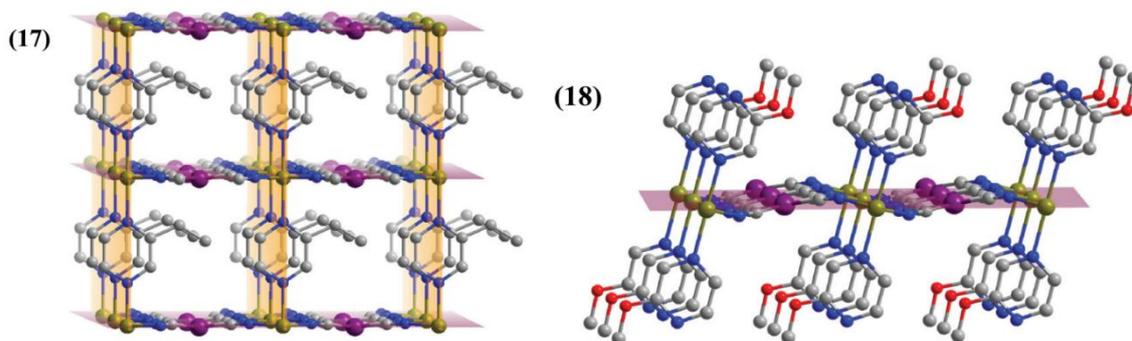
Не содержащие растворителей частицы **14a,б** обратимо адсорбируют небольшие протонные молекулы, такие как вода, метанол или этанол, с образованием сольватированных производных **14a,б**·H₂O, **14a,б**·0,5MeOH или **14a,б**·xEtOH (x = 0,25–0,40). Кинетика обратимых структурных перестроек, сопровождающих эти процессы адсорбции/десорбции (**14a,б** ↔ **14a,б**-гость), зависит не только от природы молекулы-гостя и каркаса-хозяина, но и от их взаимодействия. Комплексы **14a**·H₂O и **14б**·H₂O изоморфны и кристаллизуются в моноклинной пространственной группе C2/m. Структурная единица образована двумя неэквивалентными псевдооктаэдрическими центрами [Fe^{II}1N₆] и [Fe^{II}2N₆], которые через экваториальные координационные позиции соединены двумя эквивалентными единицами [M^{II}(CN)₄]²⁻ (M^{II} = Pt (**14a**) или Pd (**14б**)), в результате чего образуются цианомостовые биметаллические слои Fe^{II}-M^{II}. При 260 К средние длины связей [Fe1N₆]/[Fe2N₆] составляют 2,159 Å/2,164 Å для **14a**·H₂O и 2,168 Å/2,171 Å для **14б**·H₂O, что соответствует полной заселенности в кристалле. Фазовый переход **14a,б**·H₂O ↔ **14a,б** сопровождается изменением пространственной группы (C2/m ↔ Pnma) и значительными структурными перестройками. При охлаждении **14a** до 187 К (180 К для **14б**·H₂O) кристаллы становятся оранжевыми, что указывает на переход из низкоспинового (LS) состояния в высокоспиновое (HS). При воздействии влаги воздуха **14a,б** восстанавливают молекулу воды с образованием исходных соединений **14a,б**·H₂O и демонстрируют полную обратимость SCO-свойств.

Кристалл комплекса $16a \cdot H_2O$ состоит из октаэдрических фрагментов $\{FeN_6\}$, координированных четырьмя мостиковыми лигандами $[Pt(CN)_4]^{2-}$ в экваториальных положениях и двумя атомами азота 2,4-бипиридиновых лигандов в аксиальных положениях. Средняя длина связей Fe–N составляет 1,953 Å, что указывает на низкоспиновое (LS) состояние иона Fe^{II} . Благодаря этому кристаллы имеют красный цвет. Кроме того, слои $\{Fe^{II}[M^{II}(CN)_4]\}_n$ строго плоские. Дополнительная стабилизация слоев происходит за счет π - π -взаимодействий между пиридиновыми фрагментами лигандов 2,4-bipy с межцентроидными расстояниями 3,665 и 3,671 Å для $16a \cdot H_2O$ и $16b \cdot H_2O$ соответственно.



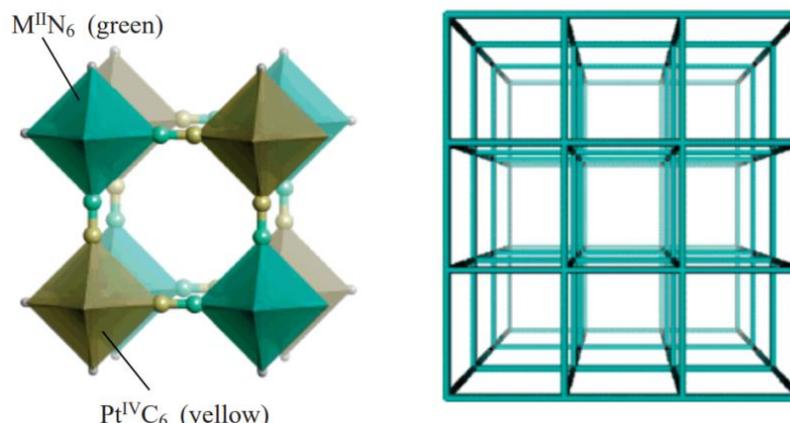
При нагревании кристаллы $16a \cdot H_2O$ приобретают желтый цвет, что свидетельствует о переходе в высокоспиновое (HS) состояние. Среднее расстояние Fe–N при этом принимает значение 0,206 Å. При погружении в раствор метанола $16a \cdot H_2O$ адсорбирует одну молекулу MeOH, что приводит к $16a \cdot H_2O \cdot MeOH$. При 120 K кристаллы $16a \cdot H_2O \cdot MeOH$ имеют желтый цвет. Среднее расстояние Fe–N составляет 2,160 Å. Адсорбция молекул гостя подобными комплексами Pt кардинально меняет свойства полученных материалов, что позволяет использовать их в качестве химических сенсоров.

Реакция между $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, этилпиразином (ep) и $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ приводит к образованию оранжевых кристаллов $[Fe(ep)Pt(CN)_4]$ (**17**) [11]. В структуре **17** каждый атом железа(II) окружен шестью атомами N, образуя октаэдрическое координационное окружение $[FeN_6]$. Средняя длина связей Fe–N составляет 2,13 Å, что говорит о промежуточном спиновом состоянии железа(II) [между низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS)]. В экваториальной плоскости четыре атома N из группы мостикового лиганда $[Pt(CN)_4]^{2-}$ и атомы Fe^{II} образуют двумерную сеть $\{FePt(CN)_4\}_n$. Два атома N пиразинового кольца органического лиганда занимают аксиальные позиции, соединяя соседние 2D-фрагменты $\{FePt(CN)_4\}_n$. В результате сборки молекула представляет собой трехмерную слоистую структуру. При погружении **17** в раствор этанола, содержащий метоксипиразин (mp), кристаллы постепенно светлеют и через несколько часов становятся белыми. В ходе реакции происходит полная замена пиразиновых лигандов с образованием $[Fe(mp)_2Pt(CN)_4]$ (**18**).



Поскольку метоксигруппа проявляет более выраженные электронодонорные свойства по сравнению с этильной группой, метоксипиразин обладает большей напряженностью поля лиганда и лучшей координационной способностью с металлическим центром. Превращение **17** в **18** сопровождается спиновым переходом. Замена пиразинового лиганда приводит к трансформации трехмерной структуры **17**, в результате которой кристалл **18** состоит только из двумерных слоев. Искажение слоев также связано с образованием множества водородных связей между атомом кислорода в метоксигруппе и молекулой растворителя. Примечательно, что средняя длина связей Fe–N при этом не изменилась (2,13 Å).

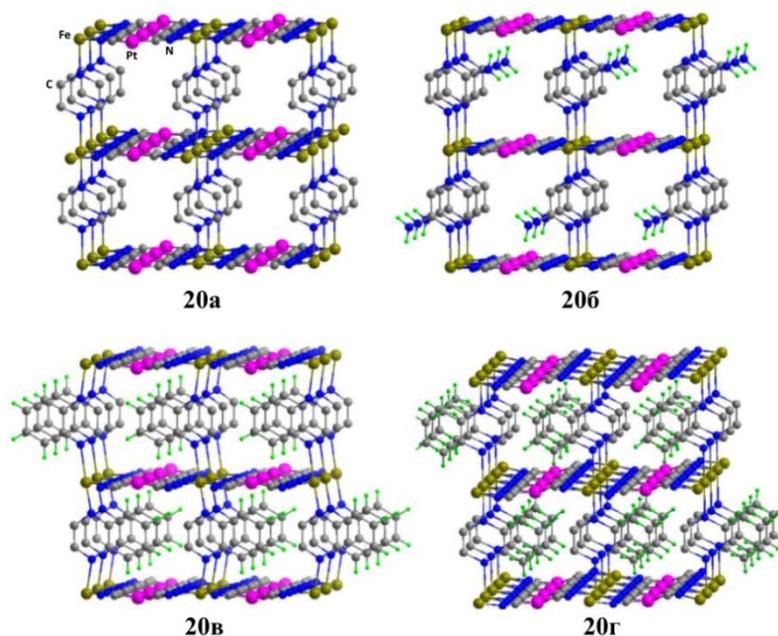
Взаимодействие 1 экв. водного раствора нитрата $M^{II}(NO_3)_2$ или хлорида $M^{II}Cl_2$ и 1 экв. $K_2Pt^{IV}(CN)_6$ протекает с образованием гидратированных аналогов берлинской лазури $M^{II}Pt^{IV}(CN)_6 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mn$ (**19a**), Fe (**19б**), Co (**19в**), Ni (**19г**), Cu (**19д**), Zn (**19е**), Cd (**19ж**)) [12]. Полученные вещества представляют собой зеленые (**19a**), желтые (**19б**), розовые (**19в**), голубые (**19г**), зелено-голубые (**19д**) и бесцветные (**19е,ж**) кристаллы.



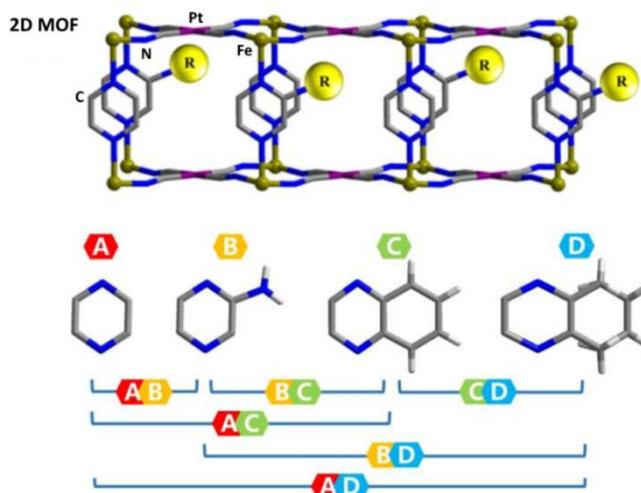
Соединения **19a-ж** кристаллизуются в высокосимметричной пространственной группе $Fm\bar{3}m$, $a = 10,8338$ Å (**19a**), $10,6615$ Å (**19б**), $10,5665$ Å (**19в**), $10,4680$ Å (**19г**), $10,5412$ Å (**19д**), $10,6541$ Å (**19е**), $11,0210$ Å (**19ж**). Тип кристаллической решетки – кубическая гранецентрированная (плотноупакованная), КЧ = 12. Длины связей $M^{II}-N$ варьируют в диапазоне 2,08–2,21 Å в зависимости от размера катиона M^{II} . Данный ряд соединений проявляет высокую чувствительность к замещению M^{II} . Расстояния $Pt^{IV}-C$ составляют 2,00–2,21 Å. Примечательно, что **19a-ж** обладают отрицательным тепловым расширением, несмотря на высокую плотность упаковки структур. Материалы, сжимающиеся при нагревании, позволяют решить технические (инженерные, конструкторские) задачи, направленные на несовместимость теплового расширения элементов конструкции. В настоящее время аналоги берлинской лазури $M^{II}Pt^{IV}(CN)_6$ находят применение в технологии создания композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения.

В ходе реакции 1 экв. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, 1 экв. $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и 4 экв. раствора пиразина, аминопиразина, хиноксалина или 5,6,7,8-тетрагидрохиноксалина в этаноле образуются светло-желтые кристаллы $Fe(X)[Pt(CN)_4]$ ($X =$ пиразин (**20a**), аминопиразин (**20б**), хиноксалин (**20в**) или 5,6,7,8-тетрагидрохиноксалин (**20г**)) кубической формы [13]. При 173 К **20a-г** представляют собой трехмерные каркасные структуры. Все соединения кристаллизуются в тетрагональной про-

странственной группе $P4/mmm$. Каждый атом Fe(II) связан с четырьмя атомами N из $[Pt(CN)_4]^{2-}$, а каждый мостик $[Pt(CN)_4]^{2-}$ экваториально соединен с четырьмя ионами Fe(II), образуя 2D $[FePt(CN)_4]_{\infty}$ полимерные листы с (4, 4)-решетчатой структурой. Листы $[FePt(CN)_4]_{\infty}$ аксиально координируются с ионом железа(II) при помощи органических лигандов, производных пиразина. Центр Fe(II) имеет октаэдрическое окружение $[FeN_6]$. Средняя длина связей Fe–N составляет около 2,19 Å (**20a**), 2,15 Å (**20б**), 2,25 Å (**20в**) и 2,23 Å (**20г**). Расстояния Fe···Fe между двумя последовательными слоями в **20a** и **20б** составляют 7,30 Å, а **20в** и **20г** имеют более длинное межслоевое расстояние Fe···Fe (7,46 Å и 7,44 Å). Полоса валентных колебаний $\nu_{C\equiv N}$ в ИК-спектрах (раствор CH_2Cl_2) наблюдается при 2167 см^{-1} . Валентные колебания ароматических колец расположены в области $1600\text{--}1591\text{ см}^{-1}$.



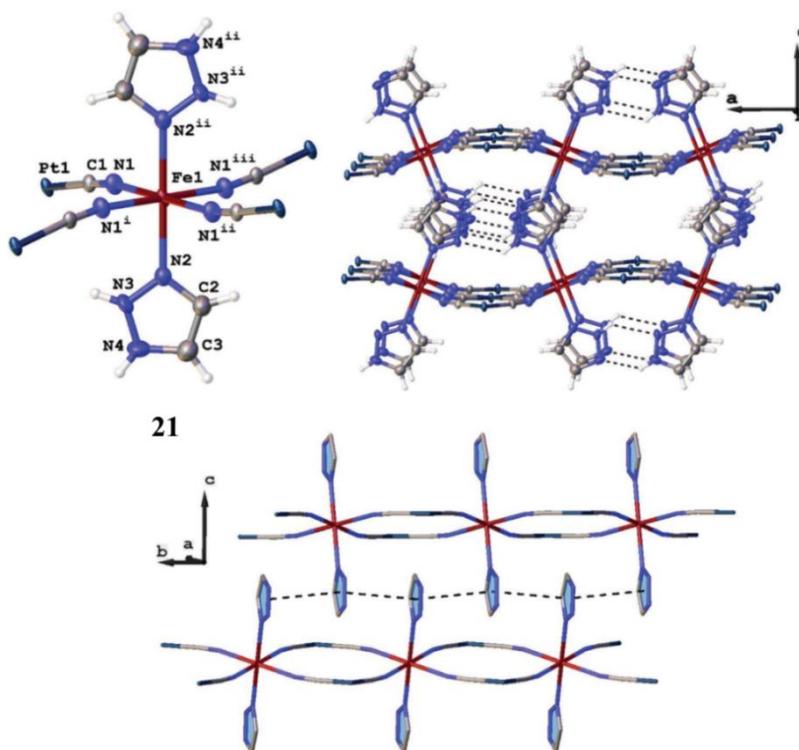
При добавлении к раствору 1 экв. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ и 1 экв. $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в аскорбиновой кислоте спиртового раствора смеси пиразина (A) и аминопиразина (B) с различными соотношениями A/B получена серия двумерных металлоорганических каркасов (MOF) $Fe(A)_x(B)_{1-x}[Pt(CN)_4]$ ($x = 0\text{--}1$). Синтез проводили в атмосфере азота при повышенном давлении и дальнейшем центрифугировании. Соотношения лигандов A/B в структурах определены с помощью ЯМР 1H спектроскопии. Измерения магнитной восприимчивости полученных MOF осуществляли в режимах охлаждения и нагрева. При $x = 0,1\text{--}0,5$ железо(II) находится в высокоспиновом состоянии (HS), при $x > 0,5$ и определенной температуре в $Fe(A)_x(B)_{1-x}[Pt(CN)_4]$ возникает магнитный гистерезис.



Химия элементоорганических соединений

Варьируя соотношение А/В, можно регулировать температуры спинового перехода (от 215 до 300 К) и ширину петли гистерезиса (от 9 до 30 К). Размер лиганда и скорость кристаллизации играют решающую роль в построении двумерных MOF. Благодаря уникальному свойству магнитной управляемости данные материалы применяются в различного типа датчиках и запоминающих устройствах.

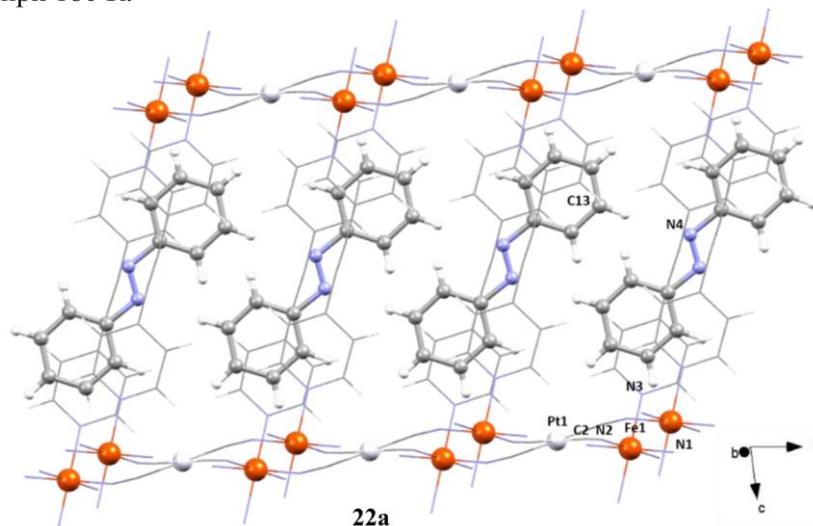
Другое нитрильное производное платины $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-trz})_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (**21**) получено взаимодействием водных растворов 2 экв. 1,2,3-триазола (trz), 1 экв. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и 1 экв. $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14]. Рентгеноструктурный анализ кристаллической структуры **21** проводили при 255 К и 170 К. Комплекс кристаллизуется в пространственной группе *Imma* с четырьмя формульными единицами $\text{Fe}(1,2,3\text{-trz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ на ячейку. Параметры ячейки: $a = 13,8736(9) \text{ \AA}$, $b = 7,1949(4) \text{ \AA}$, $c = 12,8934(15) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1287,01(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (170 К); $a = 14,3717(6) \text{ \AA}$, $b = 7,4268(3) \text{ \AA}$, $c = 13,1817(13) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1406,96(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (255 К). Ион железа(II) расположен на центре инверсии и имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение $[\text{FeN}_6]$. Центр Fe^{II} экваториально координируется четырьмя атомами N, принадлежащими четырем эквивалентным центросимметричным квадратно-плоским анионам тетрацианоплатината $[\text{Fe1-N1} = 2,136(5) \text{ \AA}$ (255 К) и $\text{Fe1-N1} = 1,936(6) \text{ \AA}$ (170 К)], а аксиальные позиции занимают две 1-координированные молекулы 1,2,3-триазола $[\text{Fe1-N2} = 2,199(8) \text{ \AA}$ (255 К), $\text{Fe1-N2} = 1,974(9) \text{ \AA}$ (170 К)]:



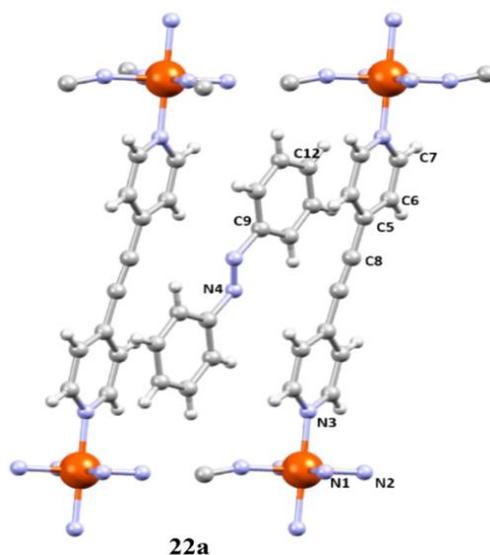
Двумерные слои $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$ гофрированы из-за отклонения от линейности углов Fe1-N1-C1 $[170,0(6)^\circ]$ и N1-C1-Pt1 $[176,0(6)^\circ]$. Кроме того, кристаллическая структура **21** характеризуется наличием водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{N}$ между соседними молекулами 1,2,3-триазола. Атом H, участвующий в образовании водородной связи, разупорядочен по двум положениям и с равной вероятностью может быть связан с атомами N3 или N4 $[3,084(15) \text{ \AA}$ (N3) и $2,872(19) \text{ \AA}$ (N4)]. Соединение **21** также стабилизировано π - π -контактами с межцентроидными расстояниями $[3,7299(8) \text{ \AA}$ (255 К) и $3,6413(15) \text{ \AA}$ (170 К)]. Такой набор слабых взаимодействий способствует созданию надмолекулярного трехмерного каркаса. Измерение магнитной восприимчивости комплекса **21** показало, что в диапазоне 190–225 К происходит резкий спин-кроссовер (SCO). При этом вещество проявляет сильный термохромный эффект, изменяя свой цвет от розового в низкоспиновом (LS) состоянии до белого в высокоспиновом (HS) состоянии.

В результате реакции растворов 1 экв. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1 экв. $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 экв. брас (1,2-бис(4-пиридил)ацетилен) и 1 экв. G в метаноле (атмосфера аргона) синтезированы

$\{\text{Fe}(\text{bрас})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{G}$ ($\text{G} = \text{транс-азобензол}$ (**22а**), транс-стильбен (**22б**) или цис-стильбен (**22в**)) [15]. ИК-спектры комплексов **22а-в** содержат полосы высокой интенсивности валентных колебаний связей С–N при 2165 см^{-1} (**22а,в**) и 2163 см^{-1} (**22б**). Скелетным колебаниям ароматических фрагментов соответствуют полосы в области $1609\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$. Полученные структуры определены методом РСА при 100 и 180 К. **22а-в** кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$. Кристаллическая структура **22а** состоит из 2D неорганических слоев $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, которые связаны между собой мостиковыми лигандами брас. Пустоты содержат молекулы транс-азобензола , расположенные между двумя лигандами брас под углом 34° при 100 К и 30° при 180 К:

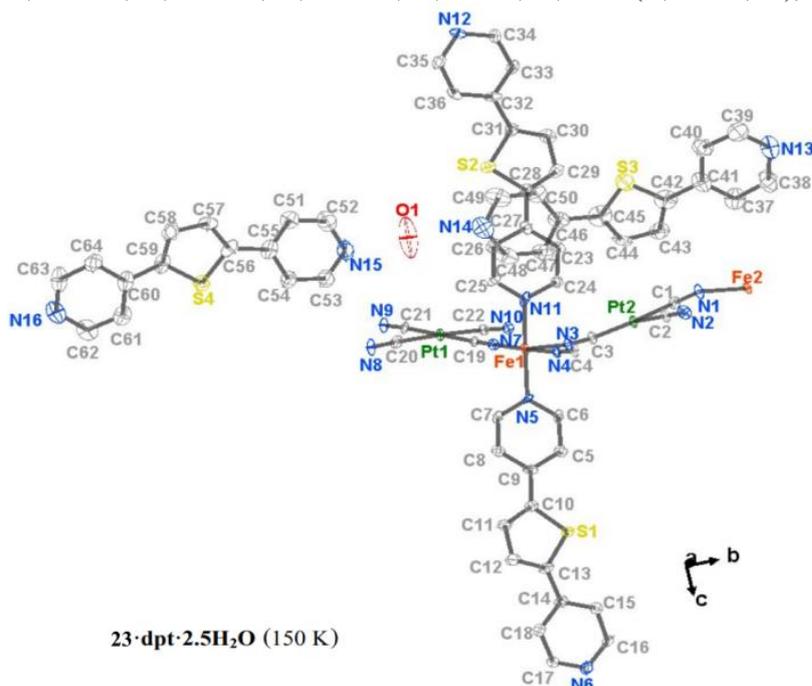


Поскольку расстояния между двумя брас и транс-азобензолом превышают $3,5 \text{ \AA}$, молекулы-гости (G) должны образовывать слабые нековалентные контакты с соседними брас-лигандами с обеих сторон. Ближайшее межмолекулярное расстояние между двумя молекулами G измеряется между мета- атомом углерода фенильного кольца (C13) и атомом азота азосвязи (N4) [$3,8137(1) \text{ \AA}$ при 100 К и $3,8787(2) \text{ \AA}$ при 180 К в **22а**]. Длины связей Fe–N низкотемпературной структуры **22а** составляют $1,926(6) \text{ \AA}$ (Fe–N1, Fe–N2) и $2,008(5) \text{ \AA}$ (Fe–N3). При 180 К эти связи заметно длиннее [$2,137(8) \text{ \AA}$ (Fe–N1), $2,153(8) \text{ \AA}$ (Fe–N2) и $2,217(9) \text{ \AA}$ (Fe–N3)]. Угол C2–N2–Fe1 уменьшается с $165,185(3)^\circ$ (100 К) до $159,255(4)^\circ$ (180 К) из-за удлинения связей Fe–N2 при спиновом переходе Fe^{II} (LS \rightarrow HS). В 2D-слоях $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ угол N1–C–Pt составляет $177,453(3)^\circ$ (100 К) и $159,255(4)^\circ$ (180 К). Расстояния между ближайшими атомами Fe(II) в **22а** равны $6,8681(2) \text{ \AA}$ (по оси a), $7,3161(2) \text{ \AA}$ (по оси b) и $13,6256(6) \text{ \AA}$ (по оси c) при 100 К и $6,9483(3) \text{ \AA}$ (по оси a), $7,5509(2) \text{ \AA}$ (по оси b) и $14,0040(6) \text{ \AA}$ (по оси c) при 180 К:

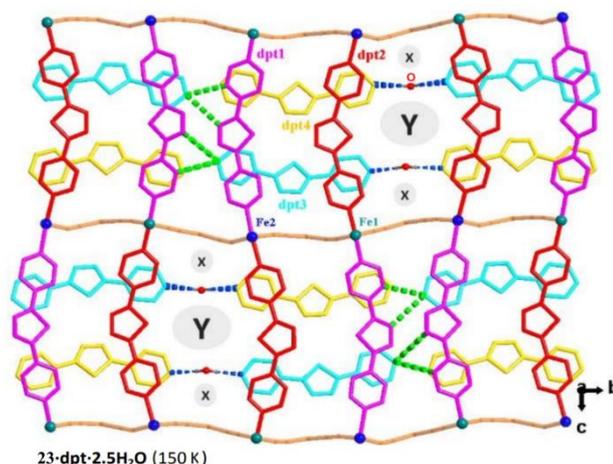


Химия элементоорганических соединений

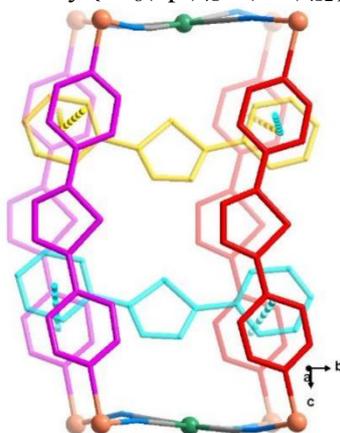
Взаимодействие 1 экв. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 экв. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1 экв. dpt [2,5-ди(пиридин-4-ил)тиофен] в метаноле приводит к образованию красных кристаллов $[\text{Fe}(\text{dpt})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) с выходом 50 % [16]. Элементный анализ для $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{FeN}_8\text{PtS}_2\text{O}_{2.5}$ ($\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$). Вычислено (%): С 43,84; Н 2,87; N 12,78; S 7,32. Найдено (%): С 43,90; Н 2,88; N 12,60; S 7,41. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3388 (с.), 3068 (сл.), 3052 (сл.), 2167 (сл.), 1600 (сл.), 1546 (сл.), 1415 (сл.), 1224 (сл.), 1014 (сл.), 825 (сл.), 802 (с.), 698 (сл.), 460 (с.). Для изучения влияния молекул гостя на структуру и свойства комплекса $\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллы помещали в эксикатор на 24 ч. для частичной дегидратации, в результате чего синтезирован $\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Элементный анализ для $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{FeN}_8\text{PtS}_2\text{O}_{1.5}$ ($\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$). Вычислено (%): С 44,76; Н 2,70; N 13,05; S 7,47. Найдено (%): С 44,71; Н 2,61; N 13,16; S 7,66. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3376 (с.), 3068 (сл.), 3052 (сл.), 2167 (сл.), 1600 (сл.), 1546 (сл.), 1415 (сл.), 1224 (сл.), 1014 (сл.), 825 (сл.), 802 (с.), 688 (сл.), 460 (с.):



Полученные структуры определены методом РСА при 80, 150 и 298 К ($\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) и при 80, 180 и 298 К ($\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$). Соединения $\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\mathbf{23} \cdot \text{dpt} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ при всех измеренных температурах. Ячейка содержит два кристаллографически неэквивалентных иона Fe(II) с искаженным октаэдрическим окружением. Каждый ион Fe(II) экваториально координируется четырьмя атомами азота квадратно-плоских групп $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, формируя волнистые 2D-слои $[\text{Fe}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$. В аксиальных положениях располагаются лиганды dpt1 (C5–C18, N5, N6, S1) и dpt2 (C23–C36, N11, N12, S2). Таким образом, комплексы представляют собой каркасные 3D-структуры:

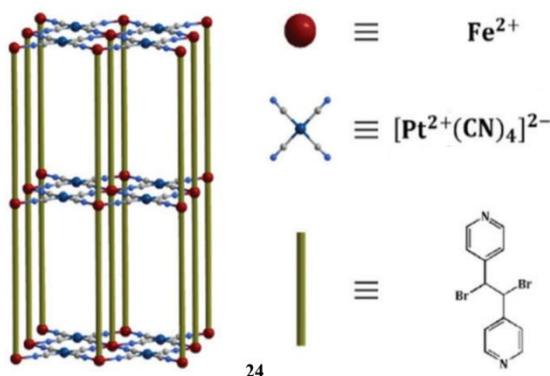


Некоординированные лиганды dpt3 (C37–C50, N13, N14, S3) и dpt4 (C51–C64, N15, N16, S4) связаны $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями с лигандами dpt1 и dpt2, что затрудняет свободное вращение координированных лигандов (dpt1, dpt2) в кристалле. В результате синтезированные структуры имеют уникальную формульную единицу $\{\text{Fe}_8(\text{dpt})_4[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2\}$:



Наименьшее межлигандное расстояние соответствует расстоянию между двумя dpt1, наибольшее – между двумя dpt2. При наименьшем расстоянии между лигандами dpt1 и молекулами гостя (dpt3 и dpt4) присутствуют слабые водородные связи (C8–H8 \cdots N13 \cdots H11–C11) [3,395–3,611 Å]. Молекулы воды располагаются в пространстве между dpt2, образуя поры малых и больших размеров (X и Y). Также имеют место сильные водородные связи между молекулой воды и пиридиновыми фрагментами некоординированных dpt3 и dpt4 (O1–H \cdots N14 и O1–H \cdots N15) с пиридиновыми звеньями некоординированных dpt3 и dpt4 [2,853–2,999 Å]. Значения длин водородных связей увеличиваются с повышением температуры от 80 до 298 К. Установлено, что уход одной молекулы воды ($23 \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 23 \cdot \text{dpt} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) напрямую влияет на вращение и изгиб лигандов dpt (изменение слабых контактов «хозяин–гость» и «гость–гость»), а также на магнитные характеристики полученных материалов. На подобных обратимых процессах (адсорбция \leftrightarrow десорбция) основана работа многих хемосенсоров и датчиков.

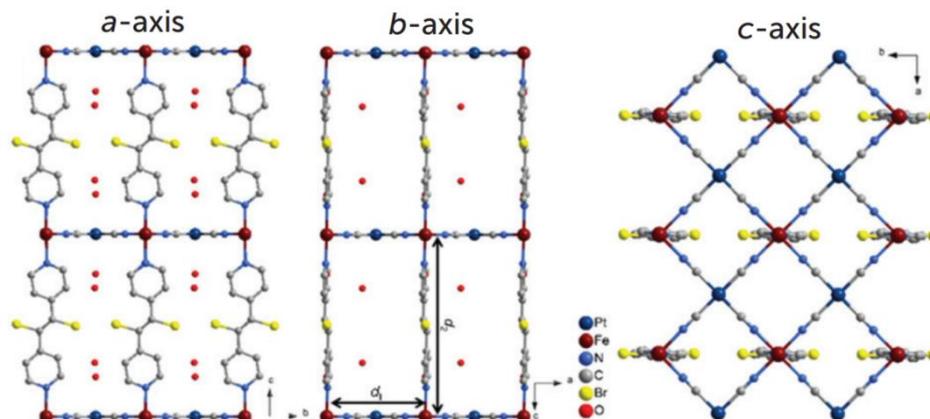
Реакция 1 экв. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, 1 экв. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 экв. раствора dbdpe [1,2-дибром-1,2-ди(пиридин-4-ил)этан] в метаноле при обработке ультразвуком происходит с образованием $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dbdpe})\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**24**) [17]. Элементный анализ для **24**, $\text{FePtC}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{H}_{18}\text{Br}_2$. Вычислено (%): C 24,97; N 10,93; H 2,36. Найдено (%): C 24,89; N 10,72; H 2,45. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 461 (сл.), 507 (сл.), 534 (сл.), 702 (сл.), 828 (сл.), 987 (сл.), 1074 (с.), 1225 (сл.), 1332 (с.), 1415 (сл.), 1419 (сл.), 1445 (сл.), 1458 (сл.), 1469 (сл.), 1504 (сл.), 1550 (сл.), 1607 (ср.), 1629 (сл.), 2167 (с.), 2845 (сл.), 2951 (сл.), 2977 (сл.), 3559 (сл.), 3590 (сл.), 3639 (сл.). В ИК-спектре наблюдается характеристическая полоса сильной интенсивности валентных колебаний связи CN при 2169 cm^{-1} . Полосы при $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$ и 3550 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями –OH-групп молекул H_2O :



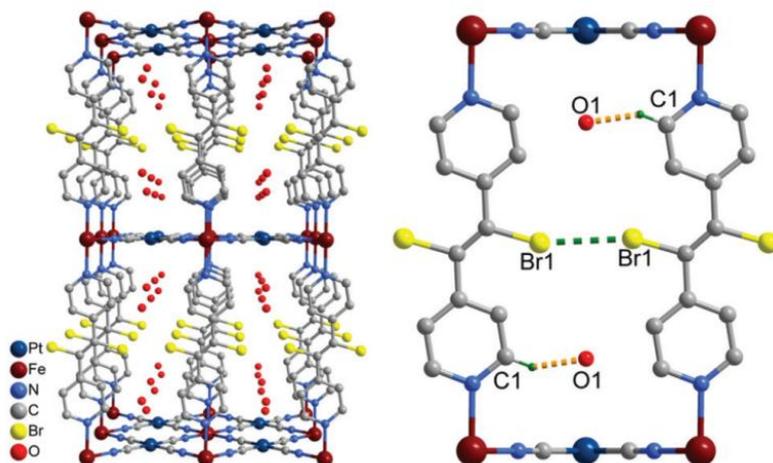
В кристалле **24** атомы Fe^{II} экваториально координированы четырьмя атомами N из четырех групп $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, формируя двумерный слой $\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}_n$. Соседние 2D-слои дополнительно соединены мостиками с помощью бис-монодентатных лигандов dbdpe, которые связаны

Химия элементоорганических соединений

с атомами Fe^{II} в аксиальном положении. В результате такой сборки структура представляет собой слоистый 3D-каркас, поры которого заполнены молекулами H_2O . При 293 К соединение **24** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4/m$. Структурная единица содержит ион $\text{Fe}(\text{II})$ (заселенность 1/8), группу $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (заселенность 1/8), лиганд dbdpre (заселенность 1/8) и две свободные молекулы H_2O (заселенность 1/4):



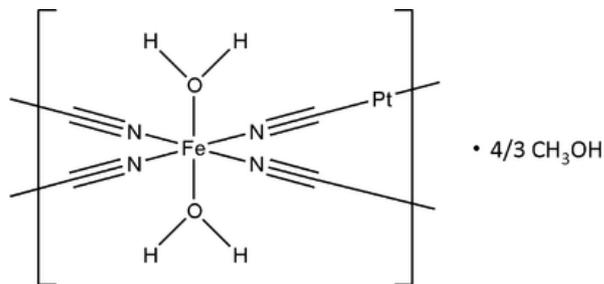
Атомы Fe^{II} и Pt^{II} расположены на осях симметрии 2-го и 4-го порядка. При этом 2D-слой $\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}_n$ также имеет зеркальную ось симметрии. Лиганды dbdpre расположены на осях 2-го и 4-го порядка. Длины связей $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{dbdpre}}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{NC}}$ составляют 2,20(2) и 2,132(12) Å. Среднее расстояние $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{ave}}$ равно 2,130(9) Å. ΣFe – параметр октаэдрического искажения фрагмента $\{\text{FeN}_6\}$ определяется как $\sum_{i=1}^{12} |\varphi_i - 90^\circ|$, где φ_i – *цис*-угол N–Fe–N. В комплексе **24** значение ΣFe составляет 12,0°. Расстояния $d_1(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$ и $d_2(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$ имеют значения 7,439 Å и 13,733 Å соответственно:



В структуре **24** наблюдаются множественные взаимодействия «хозяин-хозяин», «хозяин-гость» и «гость-гость». Соседние атомы Br взаимодействуют друг с другом, при этом длина $\text{Br}\cdots\text{Br}$ составляет 3,02(1) Å. Одномерные бесконечные каналы, видимые по оси a , заполнены гостевыми молекулами H_2O . Водородная связь $\text{C1}-\text{H1}\cdots\text{O1}$ между пиридилом dbdpre и молекулой H_2O принимает значение 2,62(7) Å. Также имеют место водородные связи непосредственно между молекулами воды $\text{O1}\cdots\text{O2}$ [2,95(1) Å].

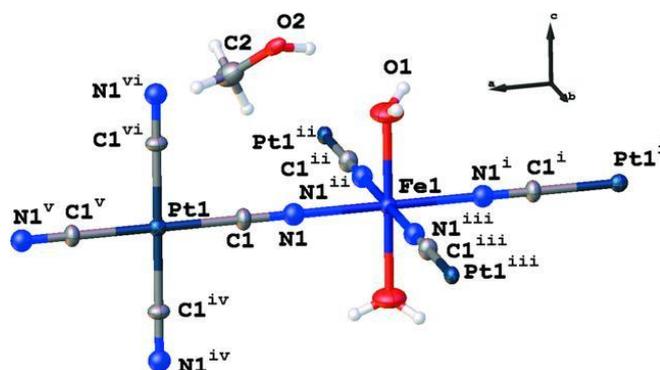
Путем взаимодействия 1 экв. водного раствора $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, 1 экв. $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{OTs} = n$ -толуолсульфонат) в метаноле синтезированы бесцветные кристаллы поли[[ди-акватетра- μ_2 -цианидоплатина(II)железо(II)] метанол 4/3-сольвата] $\{[\text{FePt}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,33\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**25**) [18]. Катион Fe^{II} (симметрия узла $4/m\bar{3}m$; позиция Вайкоффа 3c) имеет координационное окружение $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$, которое образовано атомами N четырех цианид-анионов в экваториальных

позициях [Fe1–N1 = 2,155(18) Å] и атомами О двух молекул воды в аксиальных положениях [Fe1–O1 = 2,15(2) Å]. Близкие значения длин связей Fe–O и Fe–N обеспечивают почти идеальное октаэдрическое окружение:

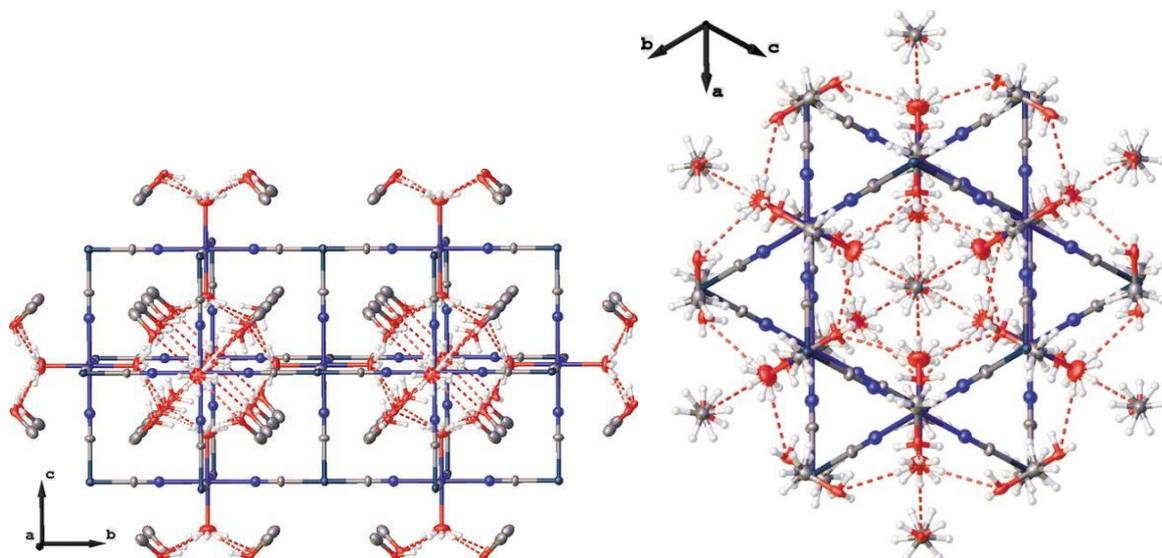


25

Цианид-анионы связывают атомы Fe^{II} и Pt^{II}, при этом Pt^{II} (симметрия узла $4/m\bar{3}m$; позиция Вайкоффа $3d$) имеет идеальное квадратно-плоское окружение с расстоянием Pt1–C1 = 1,953(17) Å. Анионы тетрацианидоплатината(II) в кристалле **25** расположены перпендикулярно плоскости FeN₄, что обеспечивает создание трехмерного каркаса. Вследствие кубической симметрии кристаллической структуры для фрагментов Fe–N–C–Pt не наблюдается отклонения от линейности:



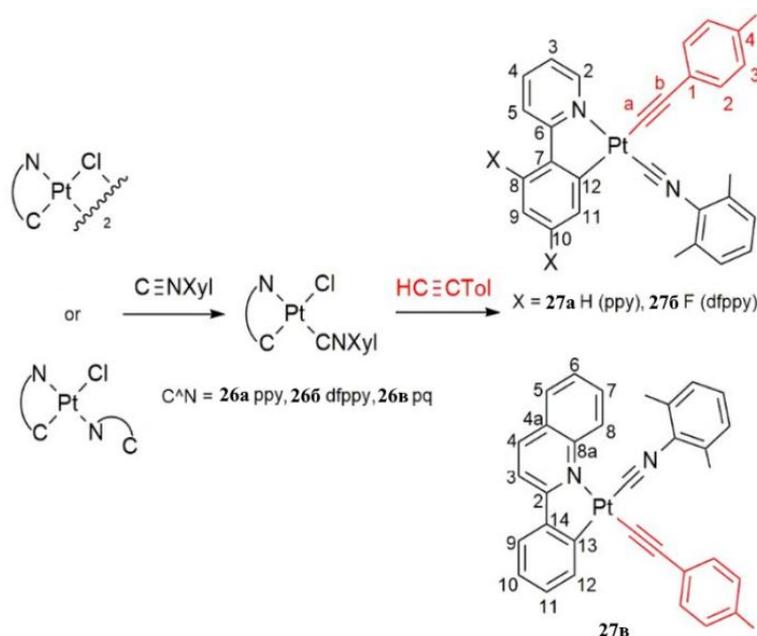
Комплекс **25** включает 4/3 молекул растворителя метанола на единицу [FePt(CN)₄(H₂O)₂], которые расположены в гексагональных порах и взаимодействуют с координирующими молекулами воды через водородные связи O–H...O. Структура **25** содержит несколько дополнительных сильно разупорядоченных гостевых молекул, которые не могут быть удовлетворительно смоделированы и учтены. Неупорядоченные молекулы-гости находятся в пустотах двух типов с общим объемом 138,3 и 20,3 Å³, что соответствует 36,4 и 2,6 электронам соответственно:



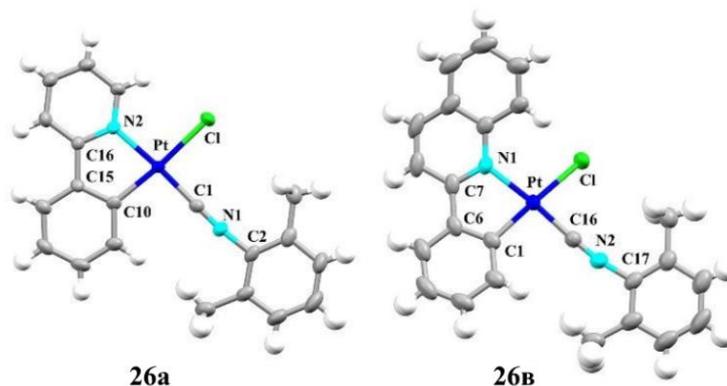
Химия элементоорганических соединений

Для сравнения, подобное координационное соединение $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot 2$ ацетон образует бесконечные $\{\text{FePt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}_\infty$ слои. Следовательно, изменение молекулы гость/растворитель может значительно влиять на кристаллическую структуру координационного каркаса. В то время как небольшие молекулы метанола могут поместиться внутри гексагональных пор трехмерного каркаса, более объемные молекулы не могут быть помещены в данные поры, вызывая, таким образом, создание слоев.

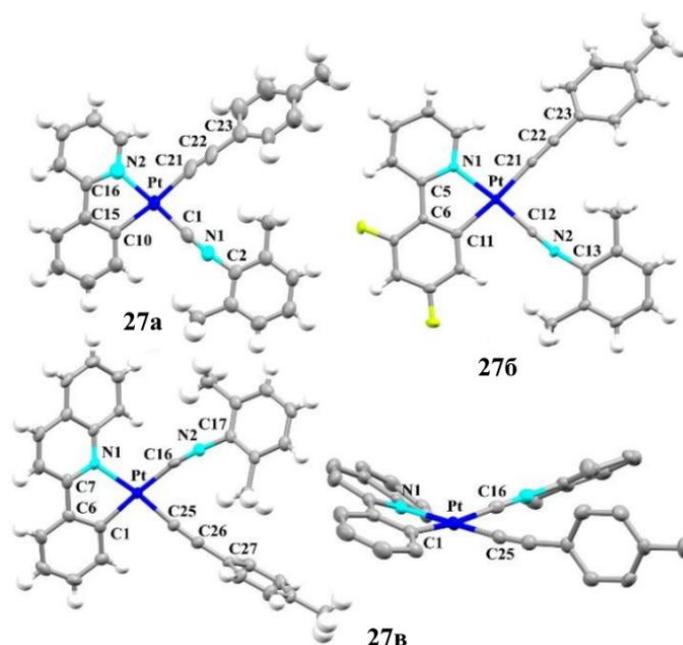
Реакция 1 экв. $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ (С-депротонированный 2-фенилпиридин), dfppy (2,4-дифторфенилпиридин), pq (фенилхинолин)) с 2 экв. 2,6-диметилфенилизоцианида (CNXyl) в дихлорметане происходит с образованием твердого вещества желтого цвета $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}(\text{CNXyl})]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ (**26a**), dfppy (**26б**), pq (**26в**)), выходы 88–94 % [19]. ИК-спектр **26a** (cm^{-1}): 2180 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Элементный анализ для **26a**, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 46,66; N 5,43; H 3,32. Найдено (%): С 46,66; N 5,74; H 3,28. ИК-спектр **26б** (cm^{-1}): 2182 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Элементный анализ для **26б**, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 43,53; N 4,08; H 2,74. Найдено (%): С 43,33; N 5,34; H 2,85. ИК-спектр **26в** (cm^{-1}): 2179 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Элементный анализ для **26в**, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 50,93; N 4,95; H 3,38. Найдено (%): С 50,82; N 5,60; H 3,40:



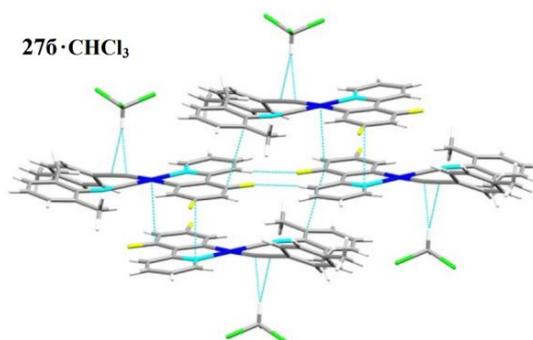
При добавлении к 1 экв. растворов **26a**, **26б** или **26в** в CH_2Cl_2 2 экв. 4-этинилтолуола, 5 мл NEt_3 и каталитического количества CuI образуются желтые кристаллы $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{CTol})(\text{CNXyl})]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ (**27a**), dfppy (**27б**), pq (**27в**)) с выходами 92–93 %. ИК-спектр **27a** (cm^{-1}): 2179 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 2105 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Элементный анализ для **27a**, $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 58,48; N 4,70; H 4,06. Найдено (%): С 58,93; N 3,64; H 4,05. ИК-спектр **27б** (cm^{-1}): 2170 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 2114 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Элементный анализ для **27б**, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 55,15; N 4,44; H 3,51. Найдено (%): С 54,90; N 4,84; H 3,55. ИК-спектр **27в** (cm^{-1}): 2153 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 2121 (ср., $\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Элементный анализ для **27в**, $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Pt}$. Вычислено (%): С 61,39; N 4,34; H 4,06. Найдено (%): С 60,87; N 3,92; H 4,22:



Согласно данным РСА, все структуры кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, $Z = 4$. Лиганд хлорида занимает *транс*-положение по отношению к металлизированному углероду в комплексах **26a** и **26в**. Соединение **27в** представляет собой *цис*-*N,CNR* изомер, в котором алкинильный лиганд расположен в *цис*-положении к металлизированному углероду. Напротив, в комплексах **27a** и **27б** конфигурация геометрических изомеров сохраняется (*транс*-*N,CNR*). Установлено, что *цис-транс*-региоселективность для данного типа комплексов $[Pt(C^{\wedge}N)XL]$ ($X =$ галогенид, алкил, арил, ацетирид) зависит не только от *транс*-влияния лигандов X и L , но также от геометрии предшественника, стехиометрии и условий реакции. Замена хлорида на $C\equiv C\text{ToI}$ вызывает небольшое удлинение связей $Pt-C$ ($Pt-C10, C1$), в то время как связь $Pt-N2$ не меняется, что подтверждает большее *транс*-влияние $C\equiv C\text{ToI}$ по сравнению с Cl^- . Ксилильный цикл почти компланарен координационной плоскости Pt в **27a** [$1,56^\circ$] и **27б** [$14,39^\circ$], но отклоняется на угол $34,99^\circ$ в комплексе **27в**. Толильное кольцо образует двугранные углы $45,08^\circ$ (**27a**), $33,55^\circ$ (**27б**) и расположено почти перпендикулярно ($88,77^\circ$) в **27в**. Двугранный угол между координационной плоскостью Pt и фенилхинолинильным (pq) лигандом равен $27,64^\circ$ и $27,22^\circ$ в **26в** и **27в** соответственно:

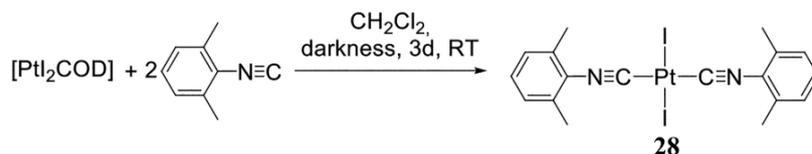


Анализ упаковки кристаллов показал попарную (**26a**, **27a**) или расширенную (**26в**, **27б**) укладку через слабые $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия ($ppu \cdots Xyl$ в **26a**, **27a**; $dfppu \cdots dfppu$, $dfppu \cdots Xyl$ в **27б**; диапазон $3,4-3,5 \text{ \AA}$) с конфигурациями «голова к голове» (**26в**, **27б**) или «голова к хвосту» (**26a**, **27a**). Комплекс **27б** является акцептором водородной связи через алкинильное звено ($H \cdots C\equiv C$) по отношению к молекуле хлороформа, образуя сольват с $CHCl_3$. В структуре **27в** $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия не наблюдаются, вместо этого присутствуют слабые контакты $C-H_{Xyl} \cdots pq/C\equiv C$. Во всех соединениях большие расстояния $Pt \cdots Pt$ [$4,560$ (4)– $9,058$ (6) \AA] исключают какие-либо существенные металлофильные взаимодействия в этих системах:

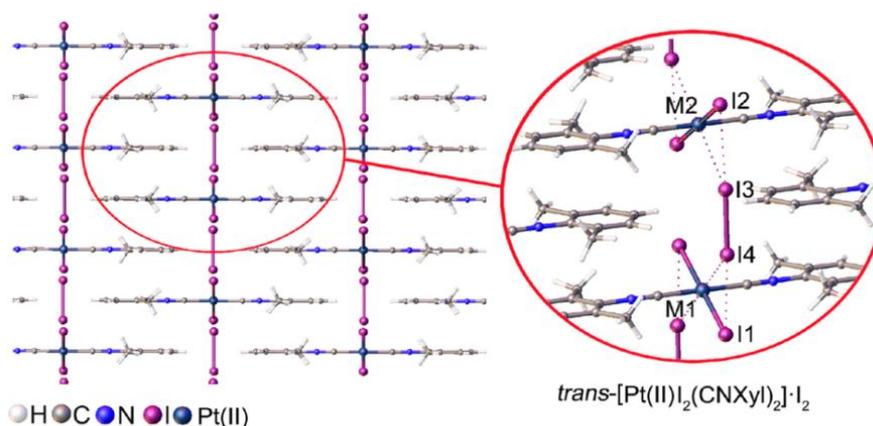


Химия элементоорганических соединений

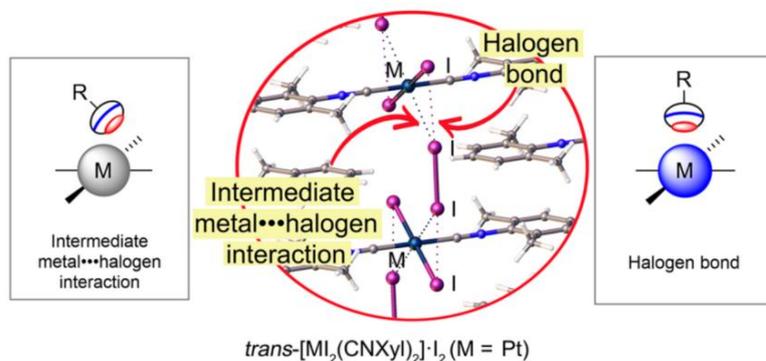
При добавлении 1 экв. $[\text{PtI}_2\text{COD}]$ (COD = 1,5-циклооктадиен) к 2 экв. раствора CNXyl (2,6-диметилфенилизоцианид) в CH_2Cl_2 получен желтый кристаллический продукт *транс*- $[\text{PtI}_2(\text{CNXyl})_2]$ (**28**) с выходом 93 % [20]. Элементный анализ для **28**. Вычислено (%): C 30,40; N 3,94; H 2,55. Найдено (%): C 31,83; N 4,11; H 2,81. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 2,58 (с., 12H), 7,14–7,18 (м., 4H), 7,26–7,32 (м., 2H). В результате реакции 1 экв. **28** и 2 экв. I_2 в хлороформе синтезированы темно-коричневые сокристаллы *транс*- $[\text{PtI}_2(\text{CNXyl})_2]\cdot\text{I}_2$ (**28**· I_2):



Соединение **28** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ ($a = 8,7259(3)$ Å, $b = 16,8556(4)$ Å, $c = 7,0885(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108,5100(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 988,64(5)$ Å³; $Z = 2$) и имеет квадратно-плоскую структуру с йодидными лигандами в *транс*-положении друг к другу:

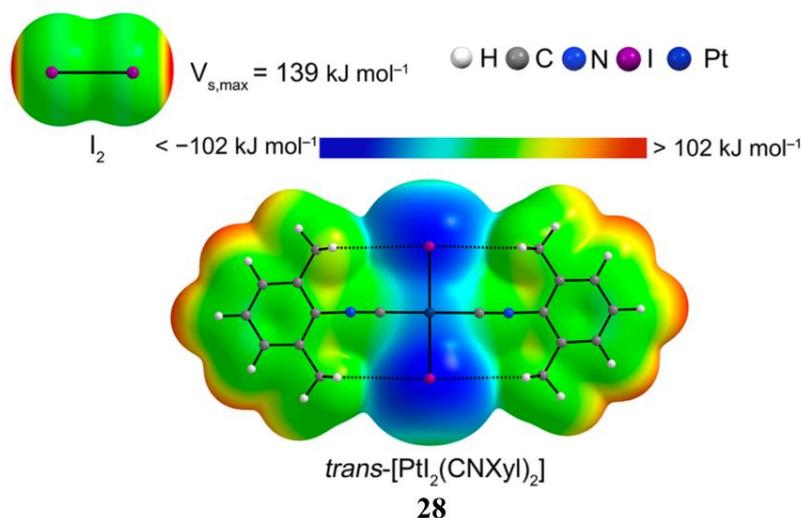


Комплекс **28**· I_2 кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 8,5273(2)$ Å, $b = 10,6177(3)$ Å, $c = 14,0149(5)$ Å; $\alpha = 70,758(2)^\circ$, $\beta = 89,960(3)^\circ$, $\gamma = 72,496(2)^\circ$; $V = 1135,71(6)$ Å³; $Z = 2$). Фрагменты C–N–C–M практически линейны как в **28** ($\angle(\text{Pt}–\text{C}–\text{N}) = 178,6(4)^\circ$), так и в соответствующем сокристалле ($\angle(\text{Pt}–\text{C}–\text{N}) = 179,0(12)^\circ$). Наиболее заметное различие между исходным **28** и сокристаллом **28**· I_2 заключается в расположении йодидных лигандов: в **28** лиганды расположены в одной плоскости с ксилольными кольцами CNXyl-лигандов, в **28**· I_2 лиганды отклоняются от плоскости, что позволяет молекуле I_2 взаимодействовать с комплексом. Кроме того, в **28**· I_2 присутствуют π - π -взаимодействия между CNXyl-лигандами, которые формируют π - π -стеки с расстоянием между центроидами 3,87–3,91 Å, тогда как в исходном комплексе **28** не наблюдаются организации подобного рода:

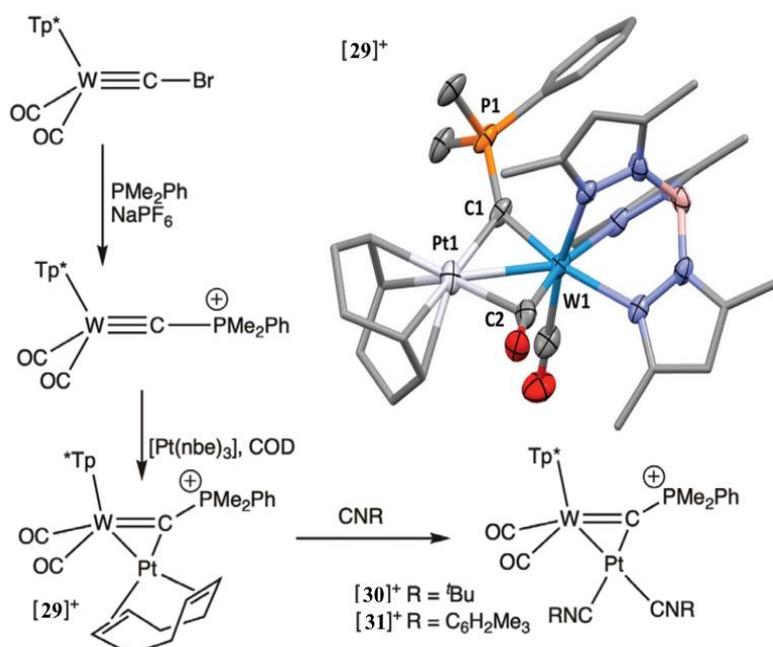


Расстояние $\text{I}\cdots\text{Pt}$ и $\text{I}\cdots\text{I}$ в **28**· I_2 составляют 2,6179(6) и 2,7400(11) Å соответственно. Сравнивая длину связи Pt–I в сокристалле и в соответствующем комплексе, происходит удлинение связи Pt–I в сокристалле из-за сильного влияния галогеновых связей йодидных лигандов с I_2 в **28**· I_2 . Природа нековалентного взаимодействия изучалась с помощью квантово-

вычислительных методов DFT. Результаты показали, что наиболее сильным нековалентным взаимодействием в системах является галогеновая связь $I \cdots I$, за которой следует более слабое взаимодействие $I \cdots Pt$. В *транс*-сокристалле $28 \cdot I_2$ атомы Pt действуют как слабые нуклеофилы во взаимодействии $I \cdots Pt$:

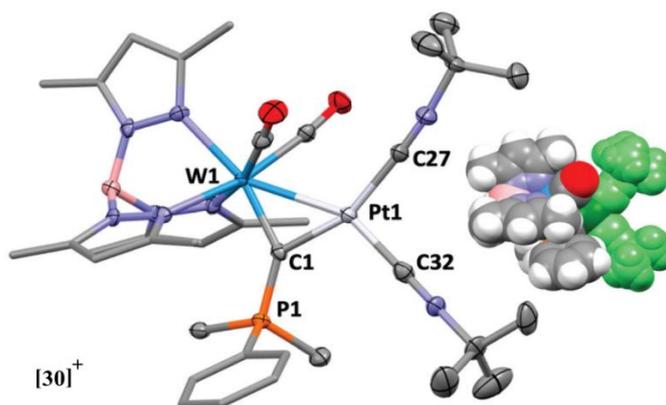


Взаимодействие 1 экв. $[W(\equiv CPhMe_2)(CO)_2(Tr^*)][PF_6]$ (Tr^* = гидротрис(диметилпиразолил)борат), 1 экв. $[Pt(nbe)_3]$ (nbe = норборнен) и избытка 1,5-циклооктадиена (COD) в дихлорметане приводит к образованию желто-коричневых кристаллов $[WPt(\mu-CPhMe_2)(\eta^4-COD)(CO)_2(Tr^*)][PF_6]$ (**[29]**(PF_6)) [21]. ИК-спектр **[29]**(PF_6) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2037 (с.), 1960 (с., ν_{CO}). Элементный анализ для **[29]**(PF_6), $C_{34}H_{45}BF_6N_6O_2P_2PtW$. Вычислено (%): C 35,97; N 7,40; H 3,99. Найдено (%): C 35,86; N 7,31; H 4,05. Реакцией 1 экв. полученного **[29]**(PF_6) с избытком CN^tBu в дихлорметане синтезирован $[WPt(\mu-CPhMe_2)(CN^tBu)(CO)_2(Tr^*)][PF_6]$ (**[30]**(PF_6)). ИК-спектр **[30]**(PF_6) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2190 (с.), 2157 (с., ν_{CN}), 1934 (с.), 1846 (с., ν_{CO}). Элементный анализ для **[30]**(PF_6), $C_{36}H_{51}BF_6N_8O_2P_2PtW$. Вычислено (%): C 36,23; N 9,39; H 4,31. Найдено (%): C 36,37; N 9,26; H 4,37. При добавлении к 1 экв. **[29]**(PF_6) избытка 2,4,6-триметилфенилизоцианида ($CNMe_3$) образуются желтые кристаллы $[W\{Pt(CNMe_3)_2\}(\mu-CPhMe_2)(CO)_2(Tr^*)][PF_6]$ (**[31]**(PF_6)). ИК-спектр **[31]**(PF_6) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2164 (с.), 2126 (с., ν_{CN}), 1941 (с.), 1853 (с., ν_{CO}). Элементный анализ для **[31]**(PF_6), $C_{46}H_{55}BF_6N_8O_2P_2PtW$. Вычислено (%): C 40,25; N 7,99; H 4,10. Найдено (%): C 40,55; N 7,90; H 3,14:



Химия элементоорганических соединений

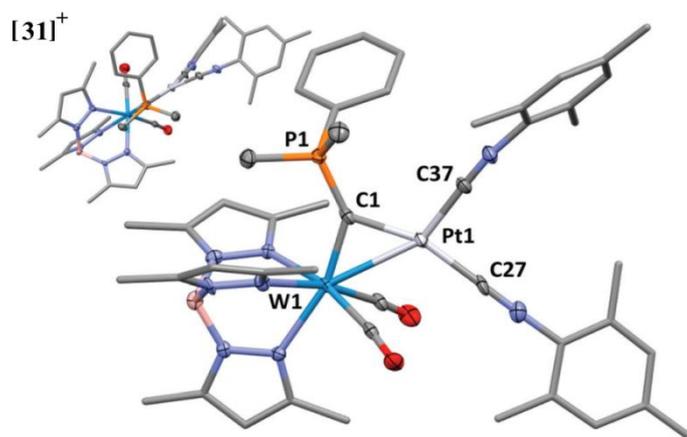
Структуры полученных комплексов определены методом РСА при 150 К. Все соединения кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Параметры ячейки: $a = 15,0989(4) \text{ \AA}$, $b = 23,4132(6) \text{ \AA}$, $c = 24,3451(8) \text{ \AA}$, $\beta = 101,691(3)^\circ$, $V = 8427,8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$ ($[\mathbf{29}](\text{PF}_6)$); $a = 14,6038(3) \text{ \AA}$, $b = 14,0280(3) \text{ \AA}$, $c = 23,5934(5) \text{ \AA}$, $\beta = 97,914(2)^\circ$, $V = 4787,36(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($[\mathbf{30}](\text{PF}_6)$); $a = 16,5808(4) \text{ \AA}$, $b = 14,4490(4) \text{ \AA}$, $c = 22,7627(6) \text{ \AA}$, $\beta = 93,001(2)^\circ$, $V = 5445,9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($[\mathbf{31}](\text{PF}_6)$). Лиганд COD в $[\mathbf{29}]^+$ потенциально лабилен и может быть заменен изонитрильными лигандами без разрушения центрального диметаллациклопропенового ядра. В результате подобной замены получены катионы $[\mathbf{30}]^+$ и $[\mathbf{31}]^+$. Фрагменты $\text{Pt}(\text{CNR})_2$ в структурах $[\mathbf{30}]^+$ и $[\mathbf{31}]^+$ расположены в *транс*-положении по отношению к лиганду Tr^* :



Selected distances and angles:

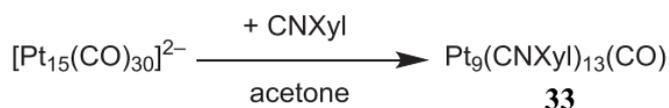
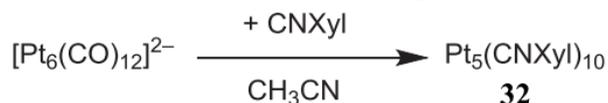
W1–Pt1 2.7592(3), W1–C1 1.970(6), Pt1–C1 1.965(5), Pt1–C27 1.990(6), Pt1–C32 1.952(7), P1–C1 1.749(6), C1–W1–Pt1 45.42(16), C1–Pt1–C27 157.8(2), C27–Pt1–W1 112.26(17), C32–Pt1–W1 152.29(18), C32–Pt1–C1 106.7(2), C32–Pt1–C27 95.4(2).

Один метил звена PMe_2Ph окружен двумя пиразолильными группами, что затрудняет свободное вращение вокруг связи $\text{C–PMe}_2\text{Ph}$. Два изонитрила имеют ортогональные координационные центры ($\text{C–Pt–C} = 95,4(2)^\circ$ [$\mathbf{30}]^+$; $93,6(2)^\circ$ [$\mathbf{31}]^+$), вследствие чего конфигурация платины искаженная квадратно-плоская $d^8\text{-PtMX}_2\text{L}_2$ (диметаллациклопропен) или тригонально-плоская $d^{10}\text{-PtML}_3$ (комплексный карбин). Таким образом, фосфониокарбины являются потенциальными строительными блоками для синтеза гетеробиметаллических структур с помощью мостиков. Полученное диметаллациклопропеновое ядро, например, $[\mathbf{29}]^+$, крайне прочно и сохраняется при замещении лигандов:

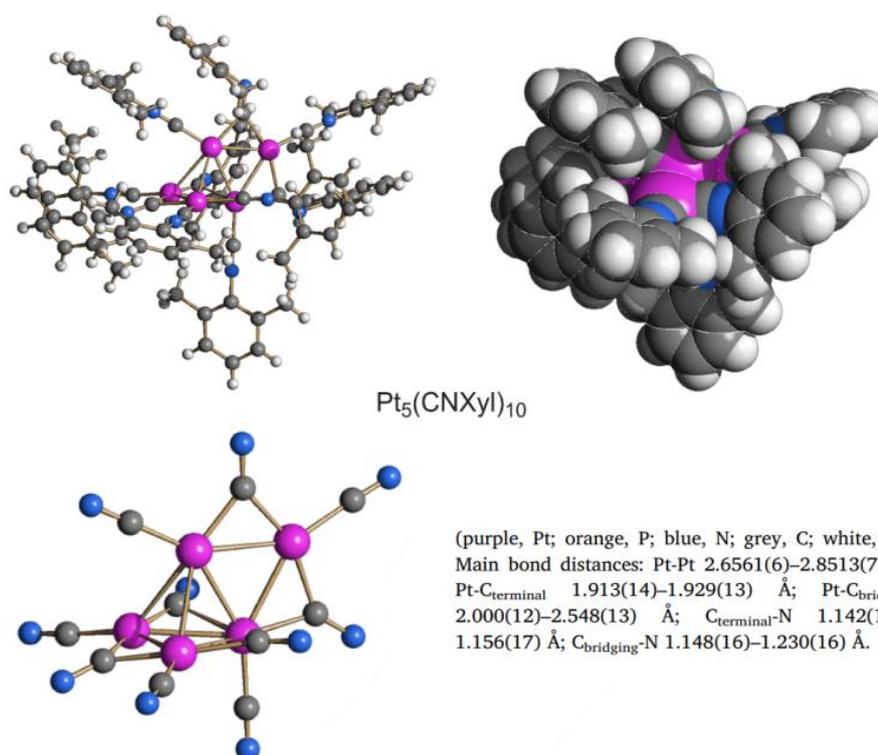


Pt1 W1 2.7528(3), Pt1–C1 1.982(5), Pt1–C37 1.930(5), Pt1–C27 1.963(6), W1–C1 1.968(5), P1–C1 1.746(5), C1–Pt1–W1 45.60(14), C37–Pt1–W1 152.88(16), C37–Pt1–C1 107.9(2), C37–Pt1–C27 93.6(2), C27–Pt1–W1 113.25(15), C27–Pt1–C1 158.3(2), W1–C1–Pt1 88.4(2), P1–C1–Pt1 132.0(3), P1–C1–W1 139.6(3).

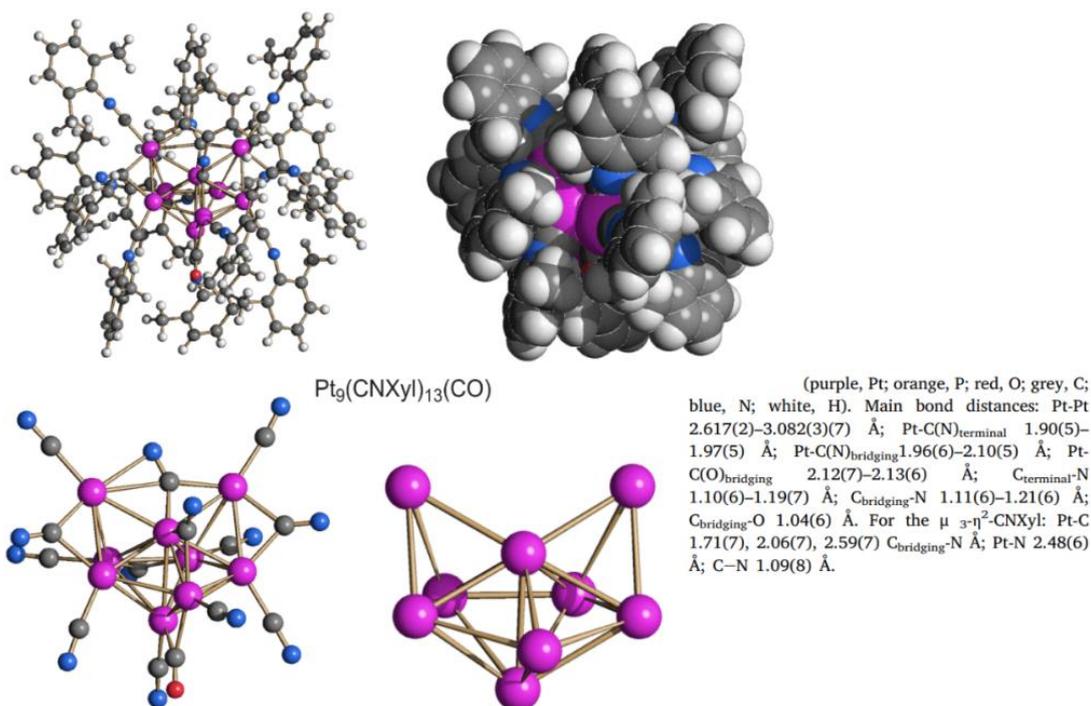
Реакция между 10 экв. 2,6-диметилфенилизоцианида (CNXyl) и 1 экв. раствора $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]$ в CH_3CN при дальнейшей экстракции толуолом протекает с образованием $\text{Pt}_5(\text{CNXyl})_{10} \cdot 2$ толуола (**32**), выход 51 % [22]. Элементный анализ для **32**, $\text{C}_{104}\text{H}_{106}\text{N}_{10}\text{Pt}_5$. Вычислено (%): С 50,53; N 5,67; H 4,33. Найдено (%): С 50,22; N 5,19; H 4,54. ИК-спектр **32** (толуол, cm^{-1}): 2117 (с., ν_{CN}), 1663 (ср.). Взаимодействием 10 экв. CNXyl с 1 экв. раствора $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$ в ацетоне получены желтые кристаллы $\text{Pt}_9(\text{CNXyl})_{13}(\text{CO})$ (**33**) с выходом 16 %. Элементный анализ для **33**, $\text{C}_{118}\text{H}_{117}\text{N}_{13}\text{OPt}_9$. Вычислено (%): С 40,61; N 5,22; H 3,38. Найдено (%): С 40,89; N 4,88; H 2,97. ИК-спектр **33** (толуол, cm^{-1}): 2112 (с., ν_{CN}), 1774 (ср.):



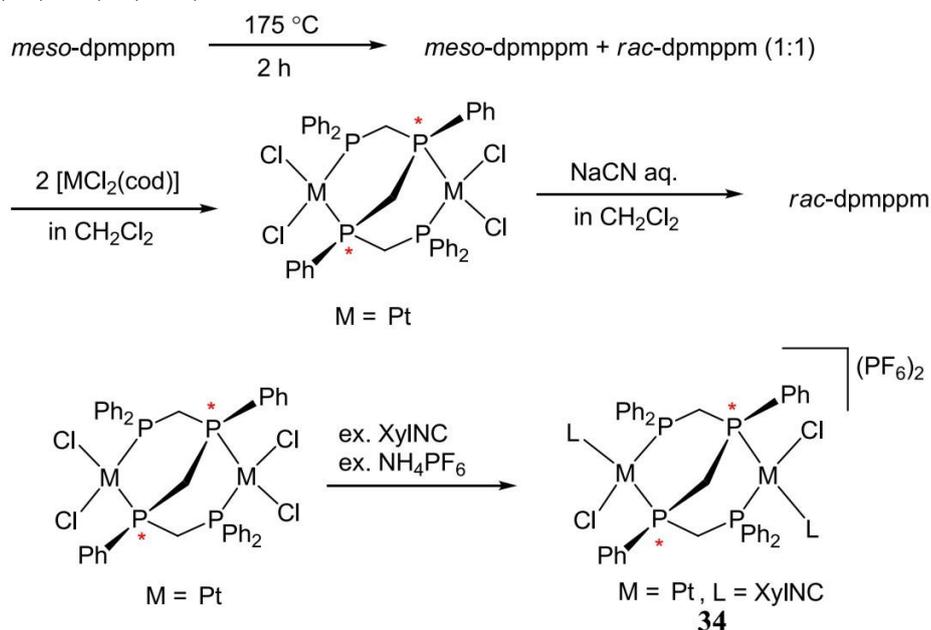
Комплекс **32** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Параметры ячейки: $a = 22,6369(17) \text{ \AA}$, $b = 14,3468(10) \text{ \AA}$, $c = 28,330(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,264(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 9105,2(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Соединение **33** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Параметры ячейки: $a = 14,907(3) \text{ \AA}$, $b = 15,808(3) \text{ \AA}$, $c = 27,254(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 101,111(6)^\circ$, $\beta = 92,914(6)^\circ$, $\gamma = 117,372(5)^\circ$, $V = 5524,3(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$:



Молекулярная структура **32** состоит из тетраэдра Pt_5 , соединенного с пятью μ -CNXyl и пятью концевыми CNXyl-лигандами. Металлическое ядро кластера **33** состоит из пятиугольной бипирамиды $\text{Pt}_7(\text{PVP})$ с двумя дополнительными атомами Pt, которые образуют две несмежные треугольные грани с общей вершиной. Комплекс **33** содержит один реберный мостиковый CO, восемь терминальных лигандов CNXyl, четыре μ -CNXyl и один μ_3 - η^2 -CNXyl. Последний лиганд можно рассматривать как четырехэлектронный донор, тогда как все остальные лиганды являются двухэлектронными:

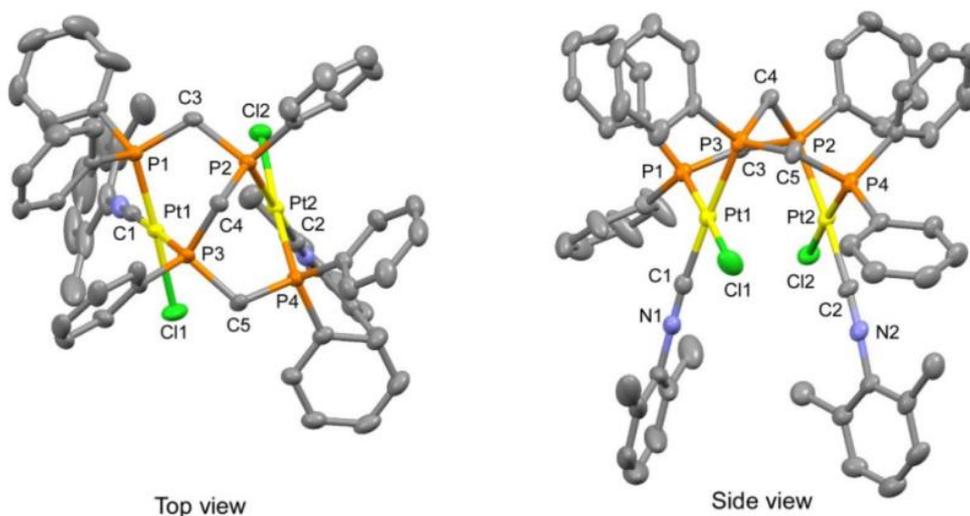


При взаимодействии 3 экв. NH_4PF_6 , 3 экв. XylNC (2,6-диметилфенилизоцианид) и 1 экв. $[Pt_2Cl_4(rac\text{-}dppppm)]$ (*бис*-[(дифенилфосфинометил)фенилфосфино]метан, рацемат) в дихлорметане образуются бледно-желтые блочные кристаллы $[Pt_2Cl_2(rac\text{-}dppppm)(XylNC)_2](PF_6)_2 \cdot 0,5CH_2Cl_2$ (**34**) с выходом 71 % [23]. ИК-спектр **34** (KBr, cm^{-1}): 2210 (с., $\nu_{C\equiv N}$), 1438 (ср., ν_{P-C}), 840 (ср., ν_{P-F}), 793 (ср.), 743 (ср.), 688 (ср.), 557 (ср.), 525 (ср.), 484 (ср.). Элементный анализ для **34**, $C_{57,5}H_{55}Cl_3F_{12}N_2P_6Pt_2$. Вычислено (%): C 41,00; N 1,66; H 3,29. Найдено (%): C 41,02; N 1,78; H 2,92:



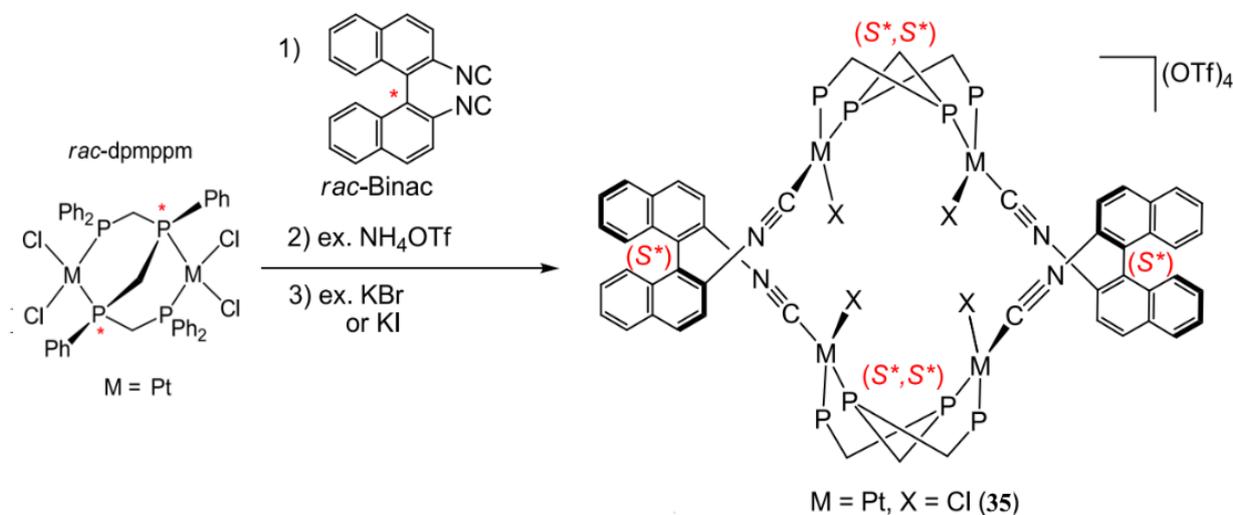
Соединение **34** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Параметры ячейки: $a = 30,075(2)$ Å, $b = 17,8887(10)$ Å, $c = 25,389(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 118,255(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 12031,6(15)$ Å³, $Z = 8$. Комплекс **34** состоит из биядерных центров Pt(II), соединенных тройным мостиком с лигандом *rac*-*dppppm*, в результате чего молекула принимает Z-форму с псевдо- C_2 -симметрией. Каждый ион Pt имеет квадратно-плоскую четырехкоординированную геометрию с двумя *цис*-ориентированными атомами P (ср. Pt–P = 2,2914 Å, ср. P–Pt–P = 91,04°),

лигандами XylNC (ср. Pt–C = 2,0036 Å) и анионами Cl[−] (ср. Pt–Cl = 2,3506 Å). Изоцианид занимает *транс*-положение к внутренним атомам Р лиганда *rac*-dppppm. Расстояние Pt··Pt составляет 3,1425(2) Å, что указывает на отсутствие связывающего взаимодействия металл-металл:



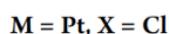
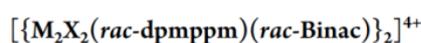
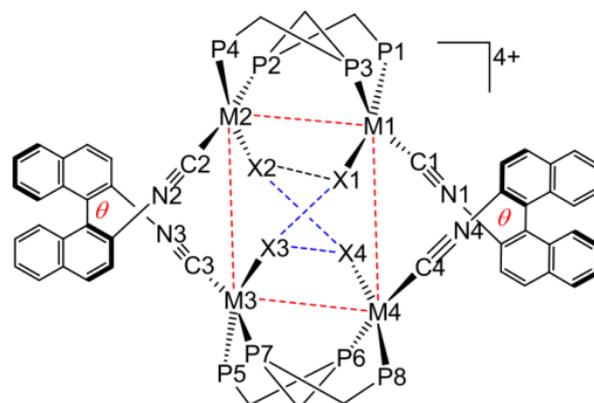
[Pt₂Cl₂(*rac*-dppppm)(XylNC)₂] (**34**)

Реакция между 1 экв. [Pt₂Cl₄(*rac*-dppppm)], 1 экв. *rac*-Binac (1,1'-бинафтил-2,2'-бисизоцианид, рацемат) и 5 экв. NH₄OTf приводит к желтым блочным кристаллам [Pt₂Cl₂(*rac*-dppppm)(*rac*-Binac)]₂(OTf)₄·CH₂Cl₂ (**35**), выход 69 %:

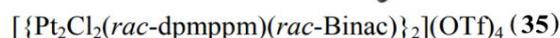
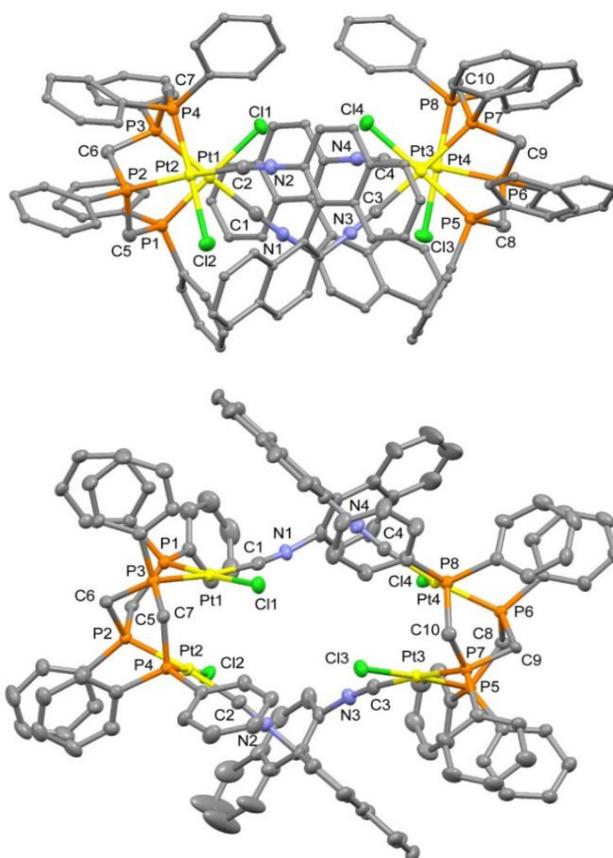


ИК-спектр **35** (KBr, см^{−1}): 2220 (с., ν_{C≡N}), 1626 (сл.), 1586 (сл.), 1508 (сл.), 1489 (сл.), 1358 (сл.), 1260 (с.), 1225 (ср.), 1159 (ср.), 1101 (ср.), 1076 (с.), 1031 (с.), 998 (сл.), 971 (сл.), 872 (сл.), 816 (ср.), 794 (сл.), 750 (сл.), 725 (сл.), 692 (ср.), 638 (с.), 574 (сл.), 523 (с.), 503 (сл.), 488 (сл.), 472 (сл.), 454 (сл.), 439 (сл.). Элементный анализ для **35**, C₁₂₇H₉₈Cl₆F₁₂N₄O₁₂P₈S₄Pt₄. Вычислено (%): С 43,97; N 1,61; Н 2,85. Найдено (%): С 44,07; N 1,71; Н 3,08.

Комплекс **35** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P*₂₁/*c*. Параметры ячейки: *a* = 16,062(3) Å, *b* = 23,053(4) Å, *c* = 40,197(8) Å, α = 90°, β = 95,214(2)°, γ = 90°, *V* = 14822(5) Å³, *Z* = 4. Катион [Pt₂Cl₂(*rac*-dppppm)(*rac*-Binac)]⁴⁺ состоит из двух диплатиновых звеньев *Z*-формы {Pt₂Cl₂(*rac*-dppppm)}²⁺, соединенных двумя лигандами Binac, что приводит к циклической четырехъядерной структуре с псевдоосью *C*₂, проходящей через центр кольца:



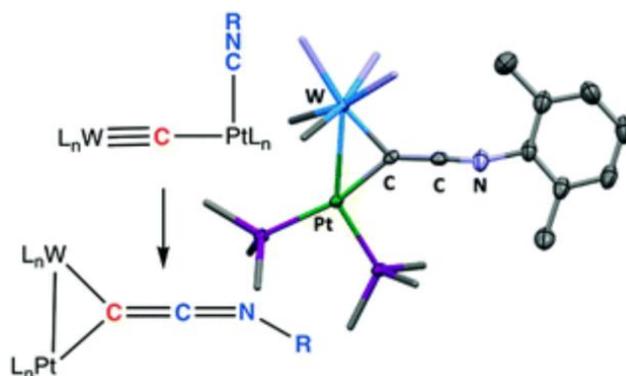
Так как пространственная группа кристаллов $P2_1/c$ обладает центром инверсии, две рацемические пары $[\{\text{Pt}_2\text{Cl}_2((S,S)\text{-dppppm})((S)\text{-Binac})\}_2]^{4+}$ (**35SS/S**) и $[\{\text{Pt}_2\text{Cl}_2((R,R)\text{-dppppm})((R)\text{-Binac})\}_2]^{4+}$ (**35RR/R**) упакованы в элементарные ячейки $[\{\text{Pt}_2\text{Cl}_2((S^*,S^*)\text{-dppppm})((S^*)\text{-Binac})\}_2]^{4+}$ (**35S*S*/S***) и $[\{\text{Pt}_2\text{Cl}_2((R^*,R^*)\text{-dppppm})((R^*)\text{-Binac})\}_2]^{4+}$ (**35R*R*/R***):



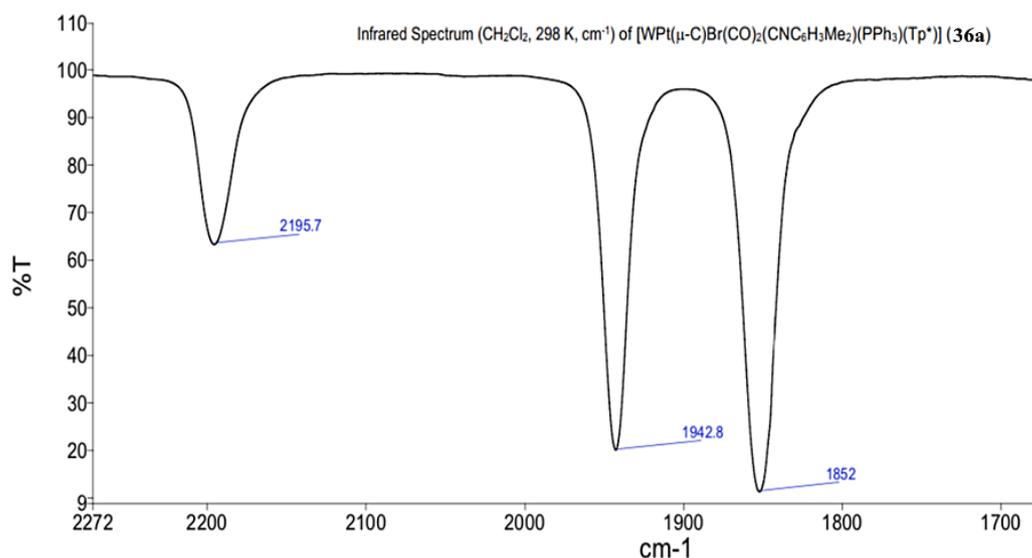
В целом возможны пять димерных диастереомеров $(S^*,S^*/S^*)_2$, $(S^*,S^*/R^*)_2$, $(S^*,S^*/S^*)(R^*,R^*/R^*)$, $(S^*,S^*/S^*)(R^*,R^*/S^*)$ и $(S^*,S^*/S^*)(S^*,S^*/R^*)$, среди которых стереоселективно образуется только $(S^*,S^*/S^*)_2$ из-за высокой термодинамической стабильности. Четыре иона Pt(II) формируют параллелограмм с расстояниями Pt...Pt 3,2313(3), 3,2305(3) Å и 7,3801(2), 7,1751(2) Å. Каждый центр Pt в **35** имеет квадратно-плоскую геометрию и окружен двумя атомами P лиганда dppppm (ср. Pt–P = 2,2812 Å, ср. P–Pt–P = 90,33°), атомом углерода Binac (ср. Pt–C

= 2,009 Å) и анионом хлорида (ср. Pt–Cl = 2,348 Å). Изоцианид находится в *транс*-положении к атому Р. Четыре иона хлора направлены попеременно вверх и вниз относительно плоскости Pt₄, образуя контакты между Cl1 и Cl3 (4,283(2) Å), Cl2 и Cl4 (7,624(2) Å). Двугранные углы (θ) между двумя нафтильными плоскостями Binac составляют 74,8° и 70,6°.

Новые изонитрильные μ -карбидо-комплексы [WPt(μ_2 -C)Br(CNR)(PPh₃(CO)₂(Tr*))] (R = C₆H₃Me₂-2,6 (**36a**), C₆H₂Me₃-2,4,6 (**36b**); Tr* = гидротрис(диметилпиразоллил)борат) получены путем взаимодействия 1 экв. [WPt(μ -C)Br(CO)₂(PPh₃)₂(Tr*)] и 1 экв. 2,6-диметилфенилизонитрила (**36a**) или 2,4,6-триметилфенилизонитрила (**36b**) в толуоле с последующей обработкой ультразвуком в н-гексане (выходы 40 % (**36a**), 47 % (**36b**)) [24]:



ИК-спектр **36a** (CH₂Cl₂, см⁻¹): 2196 (с., $\nu_{C\equiv N}$), 1943, 1852 (ср., ν_{CO}):

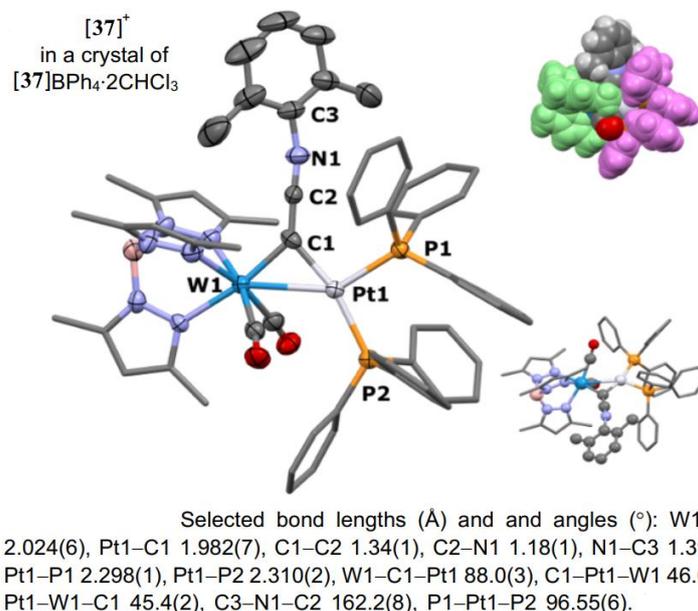


Элементный анализ для **36a**, C₄₅H₄₆BBrN₇O₂PPtW. Вычислено (%): C 44,39; N 8,07; H 3,92. Найдено (%): C 44,39; N 8,05; H 3,81. ИК-спектр **36b** (CH₂Cl₂, см⁻¹): 2197 (с., $\nu_{C\equiv N}$), 1943, 1852 (ср., ν_{CO}). Элементный анализ для **36b**, C₄₆H₄₈BBrN₇O₂PPtW. Вычислено (%): C 44,84; N 7,84; H 3,97. Найдено (%): C 44,86; N 7,96; H 3,93.

Соединение **36a** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Параметры ячейки: $a = 9,4191(2)$ Å, $b = 15,8501(2)$ Å, $c = 16,1962(4)$ Å, $\alpha = 88,182(2)^\circ$, $\beta = 77,516(2)^\circ$, $\gamma = 82,340(2)^\circ$, $V = 2339,74$ (10) Å³, $Z = 2$. Комплекс **36b** также кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Параметры ячейки: $a = 9,5314(3)$ Å, $b = 16,2298(5)$ Å, $c = 16,3030(5)$ Å, $\alpha = 91,074(2)^\circ$, $\beta = 103,031(2)^\circ$, $\gamma = 93,835(2)^\circ$, $V = 2450,02(13)$ Å³, $Z = 2$. В результате реакции 1 экв. **36a**, 1 экв. трифенилфосфина и 1 экв. Na[BPh₄] в дихлорметане синтезированы фиолетовые кристаллы [WPt(μ_2 -CCNC₆H₃Me₂)(CO)₂(PPh₃)₂(CO)₂(Tr*)][BPh₄] (**37**)[BPh₄] с выходом 56 %. ИК-спектр [**37**][BPh₄] (CH₂Cl₂, см⁻¹): 2104 (с., $\nu_{C\equiv N}$), 1944, 1853 (ср., ν_{CO}). Элементный анализ для

Химия элементоорганических соединений

[37]BPh₄, C₈₇H₈₁B₂N₇O₂P₂PtW. Вычислено (%): С 60,78; N 5,70; Н 4,75. Найдено (%): С 60,77; N 5,73; Н 4,63:



Комплекс [37]BPh₄ образует сольват с двумя молекулами хлороформа [37]BPh₄·2CHCl₃, который кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ ($a = 20,9875(3)$ Å, $b = 15,7357(2)$ Å, $c = 26,1799(5)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105,436(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 8334,1(2)$ Å³; $Z = 4$).

Выводы

Химия органических соединений платины, содержащих в своем составе нитрильные группы, в настоящее время развивается достаточно интенсивно, и в последние года получено большое количество разнообразных производных платины; показано, что данные вещества демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в многочисленных процессах. При изучении этих соединений также обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов. Некоторые нитрильные соединения платины являются биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью, но к настоящему времени остаются значительно менее изученными по сравнению с другими производными платины. Интерес к нитрильным комплексам платины постоянно растет, так как органические соединения платины имеют большие перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы.

Список источников

1. Зыкова А.Р. Синтез и строение арильных соединений фосфора // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5–50. DOI: 10.14529/chem200401
2. Juvenal F., Fortin D., Harvey P.D. A Platinum(II) Organometallic Building Block for the Design of Emissive Copper(I) and Silver(I) Coordination Polymers // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, no. 10. P. 7117–7134. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00584
3. Building up Pt^{II}-Thiosemicarbazone-Lysine-sC18 Conjugates / A. Haseloer, T. Lützenburg, J.P. Strache et al. // ChemBioChem. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 694–704. DOI: 10.1002/cbic.202000564
4. Group 10 Metal Dithiolene Bis(isonitrile) Complexes: Synthesis, Structures, Properties, and Reactivity / A. Obanda, K. Valerius, J.T. Mague et al. // Organometallics. 2020. Vol. 39, no. 15. P. 2854–2870. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00375

5. Multi-State Dynamic Coordination Complexes Interconverted through Counterion-Controlled Phase Transfer / H.F. Cheng, M.K. Paul, A.I. d'Aquino et al. // *Inorg Chem.* 2021. Vol. 60, no. 7. P. 4755–4763. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03708
6. Tunable Magnetic Anisotropy in Luminescent Cyanido-Bridged $\{Dy_2Pt_3\}$ Molecules Incorporating Heteroligand Pt^{IV} Linkers / A. Puzan, M. Zychowicz, J. Wang et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 16242–16253. DOI: 10.1039/D1DT03071J
7. Reverse Hofmann-Type Spin-Crossover Compound Showing a Multichannel Controllable Color Change in an Ambient Environment / J.-H. Yang, Y.-X. Zhao, J.-P. Xue et al. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. P. 7337–7344. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00484
8. Temperature-Dependent Hysteretic Two-Step Spin Crossover in Two-Dimensional Hofmann-Type Compounds / Y. Li, M. Liu, Z.-S. Yao et al. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49, no. 21. P. 7245–7251. DOI: 10.1039/d0dt00866d
9. Reversible Guest-Induced Gate-Opening with Multiplex Spin Crossover Responses in Two-Dimensional Hofmann Clathrates / R. Turo-Cortés, C. Bartual-Murgui, J. Castells-Gil et al. // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11, no. 41. P. 11224–11234. DOI: 10.1039/d0sc04246c
10. Enhanced Interplay between Host–Guest and Spin-Crossover Properties through the Introduction of an N Heteroatom in 2D Hofmann Clathrates / M. Meneses-Sánchez, R. Turo-Cortés, C. Bartual-Murgui et al. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, no. 16. P. 11866–11877. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01925
11. Single Crystal to Single Crystal Transformation of Spin-Crossover Coordination Polymers from 3D Frameworks to 2D Layers / Y. Gong, W.-K. Han, H.-S. Lu et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9, no. 15. P. 5082–5087. DOI: 10.1039/d1tc00470k
12. Spin Crossover in the Prussian Blue Analogue $FePt(CN)_6$ Induced by Pressure or X-ray Irradiation / H.L.B. Boström, A.B. Cairns, L. Liu et al. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 12940–12944. DOI: 10.1039/D0DT02036B
13. Bivariate Metal–Organic Frameworks with Tunable Spin-Crossover Properties / Y. Gong, Z.-H. Li, X. Yan et al. // *Chem.-Eur. J.* 2020. Vol. 26. P. 12472–12480. DOI: 10.1002/chem.202002544
14. Spin Crossover in Iron(II) Hofmann Clathrates Analogues with 1,2,3-Triazole / I.S. Kuzevanova, O.I. Kucheriv, V.M. Hiiuk et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, no. 26. P. 9250–9258. DOI: 10.1039/d1dt01544c
15. Spin Crossover Metal–Organic Frameworks with Inserted Photoactive Guests: on the Quest to Control the Spin State by Photoisomerization / B. Brachnakova, J. Moncol, J. Pavlik et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 8877–8888. DOI: 10.1039/d1dt01057c
16. Reversible Step Spin Crossover Modulation via Water Absorption and Dehydration in a 3D Hofmann-Type Framework / K.-T. Lian, W.-W. Wu, G.-Z. Huang et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 4334–4340. DOI: 10.1039/D1QI00731A
17. Thermal Hysteresis Induced by External Pressure in a 3D Hofmann-Type SCO-MOF / Y. Li, Q.-R. Kong, Y. Guo et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, no. 4. P. 1384–1389. DOI: 10.1039/d0dt03796f
18. Crystal Structure of Poly[[di-aqua-tetra- μ_2 -cyanido-platinum(II)iron(II)] methanol 4/3-solvate]: a Three-Dimensional Hofmann Clathrate Analogue / V.M. Hiiuk, V. Mykhailovych, S. Shova et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.* 2022. Vol. 78. P. 216–219. DOI: 10.1107/S2056989022000573
19. Isomerism, Aggregation-Induced Emission and Mechanochromism of Isocyanide Cycloplatinated(II) Complexes / M. Martínez-Junquera, R. Lara, E. Lalinde et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. Vol. 8. P. 7221–7233. DOI: 10.1039/D0TC01163K
20. Studies of Nature of Uncommon Bifurcated I–I \cdots (I–M) Metal-Involving Noncovalent Interaction in Palladium(II) and Platinum(II) Isocyanide Cocrystals / M. Bulatova, D.M. Ivanov, J.M. Rautiainen et al. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, no. 17. P. 13200–13211. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01591
21. Onn C.S., Hill A.F., Olding A. Metal Coordination of Phosphonocarbynes // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 12731–12741. DOI: 10.1039/D0DT02737E
22. Further Insights into Platinum Carbonyl Chini Clusters / B. Berti, M. Bortoluzzi, A. Ceriotti et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 512. P. 119904–119916. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119904

23. Chiral Octapalladium Chains Supported by Enantiopure P-Stereogenic Linear Tetrachosphines, (*R,R*)- and (*S,S*)-Ph₂PCH₂P(Ph)CH₂P(Ph)CH₂PPh₂ / T. Tanase, K. Nakamae, S. Hayashi et al. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, no. 5. P. 3259–3273. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03684

24. Burt L.K., Hill A.F. Construction of an Iminoketenylidene // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57. P. 8480–8483. DOI: 10.1039/D1CC03310G

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru.

Механошина Евгения Сергеевна – магистрант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: mexev@mail.ru.

Поступила в редакцию 6 февраля 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230201

PLATINUM NITRILE COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

E.S. Mekhanoshina, mexev@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Methods of preparation, some reactions, structural features of platinum nitrile compounds and examples of their possible application are systematized and described based on analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023. At the same time, attention is paid to the most effective approaches to obtaining platinum nitrile compounds. The formation reactions of platinum nitrile compounds are considered and information about their biological and catalytic activity is given.

Keywords: synthesis, structure, platinum nitrile compounds

Received 6 February 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Механошина Е.С. Нитрильные соединения платины. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 5–34. DOI: 10.14529/chem230201

FOR CITATION

Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S. Platinum nitrile compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(2):5–34. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230201