УДК 546.636

# Crystallochemical Features of Phase Formation in the System of 1,2-Diammoniumcclohexane – H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

Darya Yu. Leshok<sup>a</sup>, Ruslan F. Mulagaleev<sup>b</sup>, Aleksander K. Starkov<sup>b</sup>, Aleksander N. Matsulev<sup>b</sup> and Sergey D. Kirik<sup>a\*</sup> <sup>a</sup>Siberian Federal University 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia <sup>b</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS 50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Received 02.07.2014, received in revised form 20.07.2014, accepted 03.09.2014

In the paper seven new ionic complex compounds were obtained by chemical reaction of  $H_2[PtCl_6]$  with trans-1,2-dl-diammoniumcyclohexane. The phase variety was achieved by changing acidity, crystallization rate, temperature, solvent type and the molecular ratio of reagents. The compounds were characterized by thermal and chemical analysis, IR and IH NMR spectroscopy. Crystal structures of the five compounds were determined by X-ray powder diffraction analysis. All phases have ionic structures. In some cases  $H_2O$  or HCl molecules were involved in crystal lattice. It was shown that hydrogen bonding played an important role in the variety of crystal phase formation. The crystal structures reflect precrystallizational situation in solution and especially the ion association into larger aggregates due to the formation of hydrogen bonds.

Keywords: tetraplatin, antitomor drag, precursor, platinum (IV), trans-1,2-dldiammoniumcyclohexane.

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: kiriksd@yandex.ru

# Кристаллохимические особенности фазообразования в системе 1,2-диаммонийциклогексан – H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

Д.Ю. Лешок<sup>а</sup>, Р.Ф. Мулагалеев<sup>6</sup>, А.К. Старков<sup>6</sup>, А.Н. Мацулев<sup>6</sup>, С.Д. Кирик<sup>а</sup> <sup>а</sup>Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 <sup>6</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН Россия, 660049, Красноярск, Академгородок, 50-24

Исследовано семь новых ионных комплексных соединений, образующихся при взаимодействии [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с транс-1,2-d-l-диаммонийциклогексаном. Выделенные соединения могут служить прекурсорами тетраплатина – эффективного противоракового препарата. Разнообразие фазообразования достигалось путем изменения кислотности среды, скорости кристаллизации, температуры, типа растворителя и соотношения реагентов. Соединения охарактеризованы химическим и термическим анализом, ИК- и ЯМР-<sup>1</sup>Н спектроскопией. Методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов определено кристаллическое строение пяти соединений, имеющих ионную структуру. В ряде случаев в кристаллизацию вовлечены молекулы H<sub>2</sub>O или HCl, а также дополнительные ионы Cl<sup>-</sup>. Упаковка ионов в ячейках происходит в виде слоев, соединенных между собой водородными связями, образующимися между NH<sub>3</sub>-группами катионов и хлоридными лигандами анионных комплексов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> либо молекулами или ионами растворителя, присутствующими в структурах. Поскольку кристаллическое строение в определенной мере отражает предкристаллизационное состояние частиц в растворе, полученные структурные данные позволяют обоснованно говорить о реализации в растворе набора конкретных ассоциаций частиц в зависимости условий синтеза.

Ключевые слова: тетраплатин, противораковый препарат, прекурсоры, соединения платины(IV), диаминциклогексан.

## Введение

1,2-Диаминциклогексантетрахлорид платины(IV) [Pt(1,2-dach)Cl<sub>4</sub>] (где 1,2-dach – d,l-транс-1,2-диаминциклогексан), известный как тетраплатин или ормаплатин, – противоопухолевый препарат [1-3]. На текущий момент этот препарат признан одним из немногих препаратов платины, имеющих клинический опыт применения [4-18]. Тетраплатин подобен по эффективности и менее нефротоксичен, чем цисплатин [19]. В ряде случаев он сохраняет активность к опухолям, стойким к цисплатину или карбоплатину [20]. Тетраплатин получают по реакции внутрисферногого обмена хлор-лигандов на 1,2 диаминциклогексан в солях платины K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] [21] или K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] [22] с последующим доокислением газообразным хлором Pt(II) в Pt(IV) в первом случае. Продолжительность синтеза более 10 ч, выход по платине составляет не более 55 % [21, 22]. Недавно разработан более простой способ получения тетраплатина с высоким выходом и чистотой [23, 24]. Подход заключается в использовании растворимых прекурсоров в виде ионных кристаллических солей, содержащих анионы  $[PtCl_6]^{2-}$  и катионы 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Применение ионных соединений обеспечивает дополнительную синтетическую возможность в виде реакции обмена внутрисферных лигандов на частицы, находящиеся в роли противоионов. При разработке синтеза выяснилось, что такие ионные пары могут образовывать целый набор кристаллических фаз при небольшом варьировании условий синтеза. Исследованию обнаруженного многообразия химических соединений посвящена данная статья.

Известно, что синтез многих комплексных и металлорганических соединений проходит через образование ионных соединений [25]. Случай, когда в качестве ионов выступают крупные неорганические и/или органические частицы, способные образовывать водородные связи, отличается от ситуации с простыми ионами типа катионов металлов и сравнительно небольших кислотных остатков неорганических кислот [13]. За счёт размеров, формы, заряда, наличия акцепторов и доноров водородных связей такие частицы уже в растворе могут образовывать набор определенных конфигураций, проявляющих себя при кристаллизации. Такие особенности взаимодействий можно использовать в качестве регуляторов синтеза, в частности, для повышения выхода и чистоты целевого соединения. К сожалению, современные методы изучения структуры раствора не в состоянии обеспечить необходимую информацию о взаимной ориентации сложных противоионов. Определенную информацию могут дать кристаллические структуры кристаллизующихся из раствора фаз.

В настоящей работе из растворов, содержащих ионные пары [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, при варьировании условий кристаллизации было выделено семь кристаллических фаз. Исследован их состав, термические свойства и колебательные спектры. Кристаллические структуры определены методом поликристального рентгеноструктурного анализа. Полученные данные легли в основу интерпретации возникающего фазообразования как предкристаллизационного состояния раствора.

#### Экспериментальная часть

Все реагенты коммерчески поставлялись компанией АО «Реахим» (Россия) и ООО «Сигма-Алдрич Рус». Ацетон, диэтиловый эфир и хлороформ очищали и сушили в соответствии со стандартными процедурами [26]. Исходные соединения H2[PtCl6]·6H2O и Na2[PtCl6]·6H2O получены в соответствии с [27]. Элементный H, C, N проводили на приборе Analyzer HCNS-OEA 1108 (Carlo Erba Instruments). Анализ на платину проводился прогреванием соединений в воздушной атмосфере с гравиметрическим определением остатка. Термическая устойчивость изучена на термоанализаторе NETZSCH STA 449F1. Разложение проводилось нагреванием до 800 °C в воздушной атмосфере со скоростью 5 °/мин. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Bruker IFS-85 в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>, образец запрессовывали в таблетки с бромидом калия. <sup>1</sup>Н ЯМР-измерения были выполнены на Bruker Avance 600 спектрометре.

## Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (**I**)

В 10 мл воды растворили 1 г (1,8·10<sup>-3</sup> моль) Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. В образовавшийся раствор при 20-25 °C добавили 0,34 г (1,8·10<sup>-3</sup> моль) 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 2 мл воды. В течение нескольких минут

происходило образование желтого кристаллического осадка. Осадок отфильтровывали и промывали холодной водой и ацетоном. Высушивали на воздухе. Выход 45 % по Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Вещество хорошо растворимо в воде, мало растворимо в ацетоне.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OPt (%): C 13,296/13,07(5); H 3,347/ 3,35(8); N 5,168/5,10(7); Pt 35,991/35,42(6);

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3551, 3474, 3126, 3079, 2944, 2928, 2863, 2601, 2576, 1581, 1513, 1481, 1399, 1372, 1337, 1319, 1281, 1239, 1192, 1137, 1081, 1063, 1027, 1018, 1001, 930, 898, 843, 769, 646, 557, 507, 485, 432.

#### Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub> [PtCl<sub>6</sub>]·2HCl (II)

В смеси 5 мл воды, 1 мл соляной кислоты и 40 мл ацетона растворили 1 г (1,9·10<sup>-3</sup> моль) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O и добавили 0,41 г (2,2·10<sup>-3</sup> моль) 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 5 мл воды. Раствор оставили медленно испаряться при 20-25 °C. Образовавшийся бледно-жёлтый кристаллический осадок отфильтровали и промыли ацетоном. Высушивали на воздухе. Выход 45 % по H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Вещество хорошо растворимо в воде и ацетоне.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Pt (%): C 12,073/11,98(5); H 3,039/3,01(5); N 4,693/4,54(5); Pt 32,681/32,55(5).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3472, 3331, 3221, 3139, 3018, 2942, 2913, 2861, 1671, 1519, 1450, 1426, 1366, 1321, 1290, 1264, 1230, 1131, 1058, 1003, 958, 878, 822, 804, 609, 559, 512, 497, 450.

## Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (III) (первая модификация)

1) Тонкий порошок *1,2-dachH*<sub>2</sub>[*PtCl*<sub>6</sub>]·*H*<sub>2</sub>*O* (**I**) залили ангидридом уксусной кислоты, нагревали при перемешивании до 110 °С и выдерживали в течение 20 мин. Осадок отфильтровали из горячего раствора при 90-100 °С и промыли горячей уксусной кислотой при 100 °С. Высушили в эксикаторе над плавленой NaOH. Выход 97 % по (**I**). Вещество представляет собой жёлтый порошок. На воздухе постепенно поглощает воду и переходит в (**I**).

2) Фаза (III) может быть получена при нагревании (I), (II), (VI) или (VII) при 120-140 °С в течение 1ч однако продукт имеет низкую кристалличность.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Pt (%): C 13,753/13,58(6); H 3,078/3,04(7); N 5,346/5,29(7); Pt 37,229/ 37,21(6).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3488, 3149, 3127, 2947, 2864, 2550, 1800, 1580, 1481, 1449, 1417, 1400, 1372, 1281, 1238, 1192, 1129, 1076, 1059, 1019, 1000, 970, 928, 898, 852, 772, 646, 554, 508, 431.

## Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (IV) (вторая модификация)

Тонкий порошок 1,2-dach $H_2[PtCl_6]·H_2O$  (I) или (III) растворили при температуре 90-100 °C в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты. К раствору при перемешивании приливали небольшими порциями ацетилхлорид (CH<sub>3</sub>COCl) до прекращения выделения осадка. Выделившийся осадок отфильтровали и промыли горячей уксусной кислотой при температуре 100 °C. Высушили в эксикаторе над плавленой NaOH. Выход 95 % по (I) или (III). Вещество представляет собой жёлто-оранжевый порошок в виде пластинок. На воздухе постепенно поглощает воду и переходит в фазу (I).

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Pt (%): C 13,753/13,67(6); H 3,077/3,05(6); N 5,346/5,44(7); Pt 37,229/37,16(6).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3125, 2946, 2863, 1581, 1481, 1447, 1400, 1371, 1281, 1237, 1191, 1075, 1002, 928, 898, 506, 430.

## Синтез (1,2-dachH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (V)

В 5 мл воды растворили 1 г (1,9·10<sup>-3</sup> моль)  $H_2PtCl_6·6H_2O$ . В образовавшийся раствор при 20-25 °C добавили 0,80 г (4,2·10<sup>-3</sup> моль) 1,2-dach $H_2Cl_2$  в 5 мл воды и 0,05 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор оставили при 25-35 °C медленно испаряться. Образовавшиеся оранжевые кристаллы отфильтровали и промыли ледяной уксусной кислотой. Высушили на воздухе. Выход 60 % по  $H_2PtCl_6·6H_2O$ . Вещество растворимо в воде, практически нерастворимо в ледяной уксусной кислоте.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Pt (%): C 20,268/20,13(8); H 4,536/4,47(6); N 7,88/ (3); Pt 27,433/26,96(6).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3178, 3124, 3000, 2928, 2866, 2576, 2515, 2008, 1622, 1587, 1569, 1510, 1495, 1462, 1449, 1400, 1374, 1244, 1135, 1076, 1004, 515, 437.

#### Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·HCl (VI) (первая модификация)

В 5 мл воды растворили 1 г (1,9·10<sup>-3</sup> моль) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. В образовавшийся раствор при 20-25°С добавили раствор 0,80 г (4,2·10<sup>-3</sup> моль) 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 5 мл воды и 0,05 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор оставили при 20-25 °С в эксикаторе медленно насыщаться парами концентрированной соляной кислоты. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и промывали ледяной уксусной кислотой. Высушили на воздухе. Выход 60 % по H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. Вещество представляет собой жёлтые пластинчатые кристаллы. Растворимо в воде, мало растворимо в уксусной кислоте.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>7</sub>H1<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Pt (%): C 12,858/12,43(5); H 3,0573/3,10(7); N 4,998/ 4,74(6); Pt 34,807/ 34,56 (6).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3120, 2928, 2866, 2774, 2575, 2511, 1869, 1585, 1500, 1487, 1454, 1399, 1367, 1315, 1265, 1244, 1197, 1132, 1082, 1005, 934, 903, 845, 650, 560, 509, 439.

## Синтез 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·HCl (VII) (вторая модификация)

В 5 мл воды растворили 1 г (1,9·10<sup>-3</sup> моль)  $H_2PtCl_6·6H_2O$ . В образовавшийся раствор при 20-25 °C добавили 0,80 г (4,2·10<sup>-3</sup> моль) 1,2-dach $H_2Cl_2$  в 5 мл воды и 0,05 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагрели до 70 °C и постепенно добавили равное по объёму количество ледяной уксусной кислоты, нагретой до той же температуры. Образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровывали и промыли ледяной уксусной кислотой. Высушивали на воздухе. Выход 75 % по  $H_2PtCl_6·6H_2O$ . Вещество представляет собой жёлтый мелкокристаллический порошок. На воздухе постепенно переходит в соединение (III). Растворимо в воде, мало растворимо в уксусной кислоте.

Элементный анализ: рассчитано/найдено для C<sub>6</sub>Cl<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Pt (%): C 12,858/12,57(7); H 3,057/3,03(6); N 4,998/4,81(3); Pt 34,807/34,67(6).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3117, 2928, 2866, 2809, 2773, 2573, 2510, 1883, 1578, 1500, 1485, 1453, 1399, 1366, 1265, 1243, 1196, 1132, 1082, 1005, 933, 902, 844, 650, 560, 508, 440.

#### Рентгеноструктурное порошковое исследование

Образцы, находящиеся в твердом состоянии, были проанализированы на кристалличность, однофазность и возможность определения кристаллической структуры. С этой целью были получены порошковые рентгеновские данные. Для съемки рентгенограмм использовали дифрактометр X'Pert PRO (PANalytical) с детектором PIXcel, снабженным графитовым монохроматором. Применяли CuK $\alpha$ -излучение. Образец для съемки истирали в агатовой ступке и помещали в кювету диаметром 25 мм методом прямой набивки при небольшом уплотнении. Верхняя избыточная часть срезалась бритвой для предотвращения преимущественной ориентации частиц на поверхности. Съемка проведена при T = 22 °C в диапазоне от 3 до 100 ° по 2 $\theta$ , шагом 0,026 °,  $\Delta t$  – 50 с. Угловое ограничение по съемке вызвано отсутствием значимых дифракционных деталей в дальних углах.

Пригодными для дифракционных исследований оказались исследуемые соединения (I)-(VII). Поиск и уточнение параметров элементарной ячейки и выбор пространственной группы осуществляли в программах, описанных в работах [28, 29]. Модель структуры определяли в прямом пространстве методом «моделирования отжига» [30], разновидностью статистического метода Монте-Карло с помощью программы *FOX* [31]. За основу молекулярной модели были выбраны в пяти из шести случаев октаэдрические анионные комплексы  $[PtCl_6]^{2-}$  со стандартной геометрией и ионы циклогексан-1,2-диаммония с конфигурацией циклогексана в форме кресла.

Поиск структур исследуемых соединений состоял в нахождении оптимального положения центра тяжести и ориентации молекул в элементарной ячейке. Далее более полное соответствие расчетной и экспериментальной рентгенограмм достигалось путем снятия жесткости молекул, включая подвижность атомов хлора вокруг платины (внутренняя координационная сфера платины) и ориентацию NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-групп относительно циклогексанового кольца. Наиболее оптимальные структурные модели уточнялись методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) в программе *FullProf* [32]. На уточняемые координаты атомов накладывались жесткие и мягкие ограничения [33] с помощью весовых коэффициентов с учетом среднестатистических значений расстояний и углов [1]. Оптимизация структуры осуществлялась путем постепенного снятия этих ограничений при параллельном уточнении фоновых и профильных параметров. Тепловые параметры легких атомов уточнялись в изотропном приближении, тяжелых – в анизотропном. На заключительном этапе в модель были добавлены атомы водорода, жестко прикрепленные к соответствующим углеродам [34].

#### Результаты и их обсуждение

Рассматриваемые в настоящей статье явления кристаллизации находятся на границе химических и физических процессов. С одной стороны, в системе не происходит значительных изменений химического связывания внутри частиц, а с другой – тип конечного продукта в виде кристаллического осадка в каждом конкретном случае имеет высокую индивидуальность. Полученные соединения – соли, поэтому их взаимосвязи и состояния должны описываться в соответствии с химической термодинамикой в рамках «диаграмм состояния», например «состав-температура-давление-свойство». Однако точному соответствию правилам классических «диаграмм» препятствуют некоторые необратимые процессы образования химических фаз. В частности, значение имеет порядок образования и разрыва слабых водородных связей, которые зарождаются еще в растворе. Очевидно, что контроль за низкоэнергетическими изменениями крайне затруднен и, как следствие, имеется недостаточное количество данных для понимания происходящих явлений и успешного научного предвидения результатов. На примере ионной пары – 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+ –</sup> [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, участвующей в образовании тетраплатина, в настоящей работе удалось создать физико-химические условия, значительно диверсифицирующие фазообразование при кристаллизации неорганических солей с большими органическими катионами. Регулируя мольное соотношение между 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+</sup> и [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, кислотность среды, температуру, скорость кристаллизации, а также изменяя растворитель, можно кристаллизовать любое из соединений, представленных на схеме превращений (рис. 1).

Для образования фазы (I) требуется нейтральная либо слабокислая среда и комнатная температура. Выделение кристаллической фазы (II) происходит при замене водного раствора на водно-ацетоновый в присутствии соляной кислоты в условиях медленного испарения растворителя. Образование полиморфных фаз (III) и (IV) возможно в результате твердофазного превращения (I) при выделении воды из твердой фазы в растворе уксусного ангидрида или ацетилхлорида в ледяной уксусной кислоте при повышенной температуре. Кристаллизация фазы (V) происходит из слабокислых растворов с мольным соотношением 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+</sup>/ [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>  $\geq$  2. В сильнокислых растворах образование (V) может сопровождаться соосаждением соединений (VI) и (VII) с иным, чем (1:1), соотношением основных ионов. Однако если замедлить кристаллизацию путем медленного испарения раствора при 30-60 °C, осаждается практически чистая фаза (V). В сильнокислом растворе с мольным соотношением 1,2-dachH<sub>2</sub><sup>2+</sup>/ [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>  $\geq$  2 при дополнительном введении хлороводорода или ледяной уксусной кислоты в температурном интервале (20-50 °C) образуется фаза (VI), а при 50-110 °C в условиях «быстрой» кристаллизации – фаза (VII).

Следует отметить, что аналогичные эксперименты, выполненные в отношении органических катионов лизиниума или 1,4-dach $H_2^{2+}$ в том же диапазоне изменения условий кристаллизации, не выявили различающихся кристаллических фаз [1], что свидетельствует о значимости





Рис. 1. Схема образования кристаллических фаз (I)-(VII) в зависимости от условий синтеза

строения частиц как в растворе, так и в твердой фазе. Возможно, для кристаллизации аналогов требуется изменение условий кристаллизации в большем диапазоне.

При нагревании на воздухе синтезированные соли проходят подобные стадии разложения. На первой стадии происходит отщепление молекул растворителя. Вода отщепляется в интервале до 150 °C. Сольват с HCl начинает распадаться при 210 °C. Далее при температуре 290-300 °C начинается термическое превращение с отщеплением хлора и образованием [Pt(1,2-dach)Cl<sub>2</sub>], что подтверждено рентгенофазовым анализом промежуточных продуктов. Однако эта сравнительно медленная стадия перекрывается со стадией распада с отщеплением и окислением диаминциклогексана. Продуктом разложения является PtCl<sub>2</sub>, который при температуре более 500 °C переходит в металлическую платину. Для примера на рис. 2 приведена термограмма разложения (dachH<sub>2</sub>)[PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O. Данные по термической устойчивости соединений (**I**), (**II**), (**V**) и (**VI**) в сравнении с тетраплатином объединены в табл. 1.

Различие кристаллических фаз (**I**)-(**VII**) было проанализировано методом ИКспектроскопии. Поскольку полосы, отвечающие за колебания (Pt-Cl), не попадают в рассматриваемую область, ИК-спектры фаз (**I**)-(**VII**) и 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> во многом подобны (рис. 3). Основные различия проявляются в связи с изменением колебаний (N-H) связей. Можно сделать следующее отнесение наблюдаемых полос: 3110-3160 см<sup>-1</sup> [v(C–H)], 2940-2915 см<sup>-1</sup> [v<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>)], 2870-2845 см<sup>-1</sup> [v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>)], 1480-1440 см<sup>-1</sup> [ $\delta$ (CH<sub>2</sub>)], 724-740 см<sup>-1</sup> [p(CH<sub>2</sub>)]. Полосы при 1447-1462 см<sup>-1</sup> и 1578-1593 см<sup>-1</sup> отнесены, соответственно, к симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям –NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-групп. Небольшое смещение полос в области 2900-3200 см<sup>-1</sup> [v(N-H)] и 1580-1650 см<sup>-1</sup>, отнесенных к деформационным колебаниям [ $\delta$ (C–N)], в более высокочастотную область в соединениях **I-VII** по сравнению с 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> происходит за счет взаимодействия NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-групп и атомами хлора комплекса [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Как и ожидалось, колебание [v(Pt-N)] при 480 см<sup>-1</sup> не проявляется [35].

Важная информация, подтверждающая наличие молекул растворителя в кристаллических структурах, была получена с помощью двухмерной <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии твердого тела. На



Рис. 2. ТГ и ДСК разложения C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I)

- 390 -

Тетраплатин [Pt(1,2-dach)Cl <sub>4</sub> ]·1/3H <sub>2</sub> O	начало разложения 60-90 °C; образование $[Pt(1,2-dach)Cl_2]$ при 320-330 °C, $\Delta m$ = -17,7 % (расчёт: -16,83 %); полное разложение, остаточная масса 42,8 % (расчет на образование металлической Pt: 42,68 %)
1,2-dach $H_2^{2+}$ ·[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2</sup> · $H_2O(I)$	Отщепление H <sub>2</sub> O при 90-140 °C, Δm= -3,3 % (расчёт: -3,32 %); образование [Pt(1,2-dach)Cl <sub>2</sub> ] при 320-330 °C, Δm= -27,4 % (расчёт: -26,54 %); полное разложение, остаточная масса 35,2 % (расчет на Pt: 35,99 %)
1,2-dach $H_2^{2+}$ [PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2</sup> ·2HCl (II)	Отщепление HCl при 210 °C; образование [Pt(1,2-dach)Cl <sub>2</sub> ] при 290-300 °C, Δm= -33,0 % (расчёт: -36,31 %); полное разложение, остаточная масса 31,6 % (расчет на Pt: 32,68 %)
$(1,2-\operatorname{dach}\operatorname{H}_2^{2^+})_2$ [PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2</sup> ·2Cl <sup>-</sup> (V)	Начало разложения 150 °С, отщепление HCl и 1,2-dachH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> при 270-280 °С, $\Delta m$ =29,6 % (расчёт: -26,31 %); образование [Pt(1,2-dach)Cl <sub>2</sub> ] (340-350 °С), $\Delta m$ = -16,2 % (расчёт: -20,23 %); полное разложение, остаточная масса 26.4 % (расчёт на Pt: 27,43 %)
1,2-dach $H_2^{2+}$ [PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2</sup> ·HCl ( <b>VI</b> )	Начало разложения отщепление HCl при 210 °C; образование [Pt(1,2-dach)Cl <sub>2</sub> ] при 290-300 °C $\Delta m$ = -29,7 % (расчёт: -32,17 %); полное разложение, остаточная масса 30,7 % (расчёт на Pt: 34,81 %)

Таблица 1. Термическая устойчивость синтезированных соединений



Рис. 3. ИК-спектры фаз (I)-(VII) и 1,2-dachH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

рис. 4 приведены двухмерные <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры фаз (**I**), (**II**) в сравнении с  $C_6H_{10}(NH_3)_2Cl_2$ . На спектре  $C_6H_{10}(NH_3)_2Cl_2$  (рис. 4a) на диагонали наблюдаются два пятна, соответствующих -NH<sub>3</sub><sup>+-</sup> и -CH<sub>2</sub>-группам органического катиона  $C_6H_{10}(NH_3^+)_2$ . Несимметричность и вытянутость пятен на двухмерном графике вызвана расщеплением спектральных полос, относящихся к водородам атомов углерода и азота, за счет структурной неэквивалентности соответствующих ядер друг другу.

На спектре комплексной соли  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]\cdot H_2O(I)$  (рис. 4б) обнаруживается дополнительная группа пиков, расположенная между пиками -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>- и -CH<sub>2</sub>-групп, которую следует



Рис. 4. Двухмерные <sup>1</sup>Н ЯМР спектры фаз: а – С<sub>6</sub>Н<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; б – (I); в – (II)

отнести к протонам молекулы воды. Согласно двухмерной картине локализация нового пятна происходит на основной диагонали, что свидетельствует о значительном взаимодействии молекул кристаллизационной воды с группами -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и в меньшей степени с -CH<sub>2</sub>. Подтверждением этому служит деформация пятен соответствующих -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>- и -CH<sub>2</sub>-групп, на двухмерной картине, а также формирование более выраженных по интенсивности линий на <sup>1</sup>Н-спектре.

Для фазы  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]·2HCl (II)$  спектр <sup>1</sup>Н ЯМР и его двухмерная картина значительно усложняются (рис. 4в). Исходя из двухмерного спектра, можно судить о присутствии в системе двух дополнительных неравнозначных протонов, так как число пятен на основной диагонали становится равным четырем. Дополнительные протоны оказывают сильное влияние на протоны - $NH_3^+$ -группы, что приводит к значительному расщеплению и перекрыванию соответствующих пиков на ЯМР <sup>1</sup>Н-спектре. Таким образом, в кристаллической структуре фазы присутствуют две неэквивалентные молекулы HCl.

Кристаллические структуры соединений  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]·H_2O$  (I),  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]·HCl$  $(II), <math>C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]$  (III),  $(C_6H_{10}(NH_3)_2)_2[PtCl_6]Cl_2$  (V),  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]·HCl$  (VI) определены методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов. Кристаллические структуры фаз (IV) и (VII) не определялись, так как не удалось выделить вещества без примесей. Кристаллографические данные и характеристики кристаллических структур после уточнения приведены в табл. 2. Моделирование структур проводилось с учетом начальных представлений о строении исходных фрагментов, основанных на методе синтеза, химическом анализе, данных ИК и ЯМР. Ориентации анионов, катионов и нейтральных частиц в элементарной ячейке уточнялись независимо. Таким образом, определению подвергались общая ориентация фрагментов в элементарной ячейке, положение тяжелого атома металла и ориентация атомов хлора и азота. На рисунках 5а-д изображены дифракционные данные, включая экспериментальную и рассчитанную дифрактограммы в сравнении, их разность и положение рефлексов. Структуры соединений приведены в проекции на плоскость *ac* на рис. 6а-д, основные длины связей и валентные углы представлены в табл. 3.

Исследованные вещества имеют ионную структуру. Это предполагает, что кулоновские силы определяют наиболее выгодную конфигурацию для укладки ионов. В рассматриваемом случае имеется, по крайней мере, еще два фактора, дополнительно влияющих на укладку. Первый фактор связан с формой ионов и локализацией зарядов на многоатомной частице. Ионы

аческая формула							
	$[PtCl_6] \cdot H_2 O(I)$	[PtCl6]·2HCl (II)	[PtCl <sub>6</sub> ] (III)	$[PtCl_6] (IV)$	$[PtCl_6]Cl_2(V)$	[PtCl6]·HCl (VI)	[PtCl6]·HCl (VII)
масса	539,99	594,89	523,99	523,99	711,10	559,44	559,44
ная группа	C 2	P 2 <sub>1</sub> /a	P 21	P 2 <sub>1</sub> mn	P 2 <sub>1</sub> /n	P nn2	P 2,
	19,9191(1)	19,2877(7)	12,6166(2)	6,9984(6)	11,5373(5)	6,9885(5)	16.2364(1)
	7,8461(6)	9,9590(3)	6,9987(7)	8,4936(8)	6,8973(7)	7,6583(0)	15.8851(1)
	9,7954(7)	10,3785(1)	8,4963(1)	12,6049(1)	16,0269(1)	18,1828(5)	7.6522(6)
	90	06	06	06	06	06	90
	91,004(4)	92,062(5)	91,393(9)	06	94,883(1)	06	98.028(1)
	90	06	06	06	06	06	90
	1530,7(2)	1992,28(8)	750,00(1)	749,26(1)	1270,73(1)	973,14(7)	1954.30(1)
	4	4	2	2	2	2	4
	382,6(8)	498,07(2)	375,00(1)	374,63(1)	635,36(5)	486,57(3)	488.57(5)
	2,343	1,983	2,320		1,859	1,909	
	26,665	22,932	27,130		18,117	22,191	
	295	295	295	295	295	295	295
	X'Pert PRO	X'Pert PRO	X'Pert PRO	X'Pert PRO	X'Pert PRO	X'Pert PRO	X'Pert PRO
	Cu Kα	Cu Ka	Cu Ka	Cu Ka	Cu Ka	Cu Ka	Cu Ka
	$\lambda_1 = 1.54056, \qquad \lambda_2 = 1.542056, \qquad \lambda_3 = 1.542056, \qquad \lambda_4 = 1.544200, \qquad \lambda_5 = 1.544000, \qquad \lambda_5 = 1.5440000, \qquad \lambda_5 = 1.5440000, \qquad \lambda_5 = 1.54400000, \qquad \lambda_5 = 1.5440000, \qquad \lambda_5 = 1.54400000000000000000000000000000000000$	$\lambda_1 = 1,54056, \qquad \gamma = 1,54420$	$\lambda_1 = 1.54056,$	$\lambda_1 = 1,54056, = 1,54026,$	$\lambda_1 = 1,54056, \ \lambda_2 = 1,54200$	$\lambda_1 = 1,54056, \qquad \gamma = 1,54026, \qquad \gamma = 1,54020$	$\lambda_1 = 1,54056, $
	$\lambda_2 = 1,044.04$	$N_2 = 1,044.09$	$\lambda_2 = 1,34439$	$h_2 = 1,044.09$	$\lambda_2 = 1,04459$	$\lambda_2 = 1,044.09$	$N_2 = 1,044.05$
20 (°)	3,039-80,935	3,039-80,935	3,013-80,935	3,013-80,909	5,079-100,967	3,013-71,965	3,013-80,935
	2996	2996	2997	<i>L</i> 667	3688	2652	2997
B	951	1244	930		1331	451	
	7,33	7,81	5,56		8,92	8,23	
	10,60	10,90	7,62		12,10	11,60	
	5,66	7,63	4,97		6,27	7,87	
	1,87	1,42	1,53		1,92	1,47	

Η
Ç
Ċ
$\Box$
соединений
цля
съемки
условия
И
данные
Кристаллографические
сi
Таблица



Рис. 5. Рентгенограммы исследованных соединений, экспериментальная – точки, рассчитанная – сплошная линия, разностная – сплошная линия в нижней части рисунка, штрих- диаграмма в нижней части рисунка. Во вставке дальняя область рентгенограммы в увеличенном масштабе. (a) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$  [PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I), (б) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·2HCl (II), (в) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·(III), (г) – ( $C_6H_{10}(NH_3)_2$ ][PtCl<sub>6</sub>]·Cl<sub>2</sub> (V), (д) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·HCl (VI)

 $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  и [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> значительны по размерам и отличаются по форме. Анион [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> обладает высокой симметрией (O<sub>h</sub>), однако вряд ли симметрия кулоновских сил имеет центральный характер. В идеальном случае при отсутствии искажений симметрия аниона  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ ограничивается осью второго порядка (C<sub>2</sub>). В структуре, по-видимому, происходит потеря и









Рис. 6. Кристаллические структуры исследованных соединений; пунктирными линиями изображены некоторые водородные контакты в элементарных ячейках: (a) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$  [PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I), (б) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·2HCl (II), (в) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I), (д) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·HCl (V), (д) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·HCl (V)

этого элемента. Второй фактор определяется локализацией доноров и акцепторов водородных связей в ионах, так как водородные силы играют значительную роль в ассоциации ионов в различные группы. В укладке анионов можно выделить слои, образованные чередующимися ионными парами. Заметное различие структур сводится к изменяемому смещению соседних слоев относительно друг друга. За счет смещения слоев реализуются различные варианты окружения анионов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с изменяемым количеством катионов C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. В соединениях (I)-(III) вокруг каждого аниона скоординировано по 4 катиона, в соединениях (V) и (VI) – по 6 и 3 соответственно. Значение наиболее коротких межионных расстояний d(Pt<sup>-</sup> центр кольца C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) в кристаллических решетках исследуемых соединений находится в интервале 5,1 – 5,8  $\mathring{A}$ .

d(A-B), Ấ	(I)	(II)	(III)	(V)	(VI)
Pt-Cl1	2.25(1)	2,22(2)	2.22(2)	2.24(1)	
Pt-Cl2	2.25(1)	2.23(2)	2.19(1)	2.25(1)	2.25(1)
Pt-Cl3	2.26(1)	2.24(2)	2.25(1)	2.29(1)	2.25(1)
Pt-Cl4	2.27(1)	2.25(1)	2.19(1)		2.23(2)
Pt-Cl5	2.27(2)	2.23(1)	2.23(1)		
Pt-Cl6	2.25(1)	2.22(1)	2.20(1)		
C1-C2	1.54(1)	1.54(1)	1.54(1)	1.54(1)	1.53(1)
C2-C3	1.54(2)	1.54(2)	1.54(1)	1.54(2)	1.53(1)
C3-C4	1.54(2)	1.53(1)	1.54(2)	1.54(2)	
C4-C5	1.54(1)	1.54(1)	1.54(2)	1.54(1)	
C5-C6	1.54(1)	1.54(1)	1.54(2)	1.54(2)	
C6-C1	1.54(1)	1.54(1)	1.54(2)	1.54(1)	
C1-N1	1.46(1)	1.46(1)		1.49(1)	1.46(1)
C2-N2	1.49(2)	1.48(1)		1.48(2)	
d(A-B-C), °	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Cl1-Pt-Cl2	89.9(2)	92.2(1)	90.2(1)	90.5(1)	
Cl2-Pt-Cl3	89.9(1)	87.6(1)	89.7(1)	90.4(1)	90.1(1)
Cl4-Pt-Cl3	90.4(1)	87.5(2)	91.0(1)		89.9(1)
Cl4-Pt-Cl5	89.8(2)	91.9(2)	89.8(1)		
C15-Pt-C16	89.9(2)	87.9(1)	90.2(2)		
Cl1-Pt-Cl6	90.0(1)	87.6(1)	90.5(1)		
N1-C1-C2	114.5(1)	111.4(1)		113.4(1)	114.7(2)
C1-C6-C5	112.0(1)	111.7(1)	111.6(1)	113.1(1)	
C6-C5-C4	111.2(1)	111.2(2)	111.4(1)	115.3(1)	
C5-C4-C3	110.2(1)	109.6(1)	109.9(1)	104.9(2)	
C4-C3-C2	111.5(1)	111.7(1)	111.9(2)	116.0(2)	
C3-C2-C1	110.7(1)	110.6(1)	110.5(2)	113.3(1)	112.2(1)
C3-C2-N2	112.1(1)	112.7(1)		115.6(1)	
C2-C1-C6	111.8(1)	111.1(1)	112.2(2)	107.4(1)	

Таблица 3. Некоторые длины связей и валентные углы для соединений (I)-(III), (V) и (VI)

Исходя из этого тип укладки ионов в слоях можно охарактеризовать как островной (I), (II) и ленточный (III)-(VI).

Симметрия комплекса катион-анионной пары определяет сингонию и в конечном счете пространственную группу. Так, для соединений (I)-(III), относящихся к моноклинной сингонии, отсутствует локализация ионов на элементах симметрии, и частицы равномерно заполняют объем элементарной ячейки. Фаза (VI) имеет ромбическую элементарную ячейку. Анионы  $[PtCl_6]^{2-}$ , катионы  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ и молекулы HCl располагаются на осях симметрии второго порядка.

Особую роль в структурах (I), (II), (V) и (VI) играют со-кристаллизованные дипольные молекулы растворителя, которые ассоциируются в большей степени с  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  с образова-

нием водородных связей через водороды  $NH_3^+$ -групп. По этой причине дополнительно можно выделить ассоциаты  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ ·HCl, ( $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ ·Cl<sup>-</sup>) либо  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ ·H<sub>2</sub>O, в которых атомы О или Cl ориентированы к  $NH_3^+$ -группе, а расстояния N...O, N...Cl<sup>-</sup> оказываются короче, чем между атомами N...Cl для хлора анионного комплекса [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (табл. 4).

Взаимное пространственное расположение фрагментов в объеме элементарных ячеек определяется формой частиц, кулоновским полем и системой водородных связей (рис. 7а-д). Дополнительным малозатратным, но эффективным фактором при кристаллизации из раствора



Рис. 7. Конфигурация водородных связей в исследованных соединениях: (a) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$  [PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I), (б) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·2HCl (II), (в) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>] (III), (г) – ( $C_6H_{10}(NH_3)_2$ ]PtCl<sub>6</sub>]·Cl<sub>2</sub> (V), (д) –  $C_6H_{10}(NH_3)_2$ [PtCl<sub>6</sub>]·HCl (VI)

является возможность включения в кристаллическую структуру молекул растворителя. При рассмотрении соединений (I), (II), (VI), содержащих в своей структуре нейтральные молекулы HCl и H<sub>2</sub>O, можно выделить ряд особенностей. Соединение  $C_6H_{10}(NH_3)$ /PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (I) формировалось при быстрой кристаллизации (несколько минут) в нейтральной среде. Контакт между катионом  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ и нейтральной молекулой воды, судя по расстояниям, обеспечивается одной водородной связью и коротким контактом (соответствующие расстояния d(O-N2) = 2.45 Å, d(O-N1) = 3.29 Å). Длины этих связей на 0.4-0.6 Å меньше соответствующих расстояний между катионом  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  и анионом  $[PtCl_6]^{2-}$ . Ориентация зарядовых центров катиона и аниона не направлена по линии между их центрами (рис. 7а). Можно обоснованно предположить, что, во-первых, в кристаллизации участвовала гидратированная частица C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2<sup>2+</sup></sub>H<sub>2</sub>O, во-вторых, укладка скорее подчинялась принципам плотного заполнения пространства, чем ориентации по силовому электрическому полю. Несколько иная ситуация для фазы (II). Молекула HCl отличается от молекулы H<sub>2</sub>O возможностью легкой диссоциации непосредственно в кристаллической структуре. В результате происходит компенсация заряда катиона с меньшими затратами, чем при участии аниона  $[PtCl_6]^2$ . Дополнительно образуются водородные связи. По-видимому, энергетический выигрыш возникает при включении в структуру второй молекулы HCl, которая диссоциирует и компенсирует электрическое поле ионной структуры. Четко идентифицируемые в структуре водородные связи возникают между НСІ и катионом  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  (рис. 76). Отметим, что кристаллизации соединения с двумя молекулами воды не происходит.

Фаза 1,2-dachH<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·HCl (VI) возникает в результате конкуренции за встраивание в решетку между катионом  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ , находящимся в двукратном избытке, и молекулой HCl в растворе. По описанным выше причинам молекула HCl выигрывает в этой конкуренции. Ее роль в структуре сводится к компенсации электрического поля, что реализуется при образовании слоя (рис. 7д), при этом система водородных связей между парами  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  и [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> образует зигзагообразную цепочку.

По типу формирования кристаллической структуры фазу (V) можно отнести к сокристаллизации двух солей  $C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]$  и  $C_6H_{10}(NH_3)_2Cl_2$ . Катионы не различаются, а анионы образуют совместную подрешетку. В структуре реализуется наиболее насыщенная система водородных связей, отвечающая за связь ионов внутри слоев. Каждая аминогруппа образует по три различные связи с хлорами соседних анионов. Катионы  $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  ориентируются относительно как комплексов  $[PtCl_6]^2$ , так и ионов Cl<sup>-</sup> (рис. 7г).

Соединение (III) в отличие от всех предыдущих в своей структуре не содержит молекул растворителя. Это, безусловно, является следствием способа его получения через длительное твердофазное превращение из (I) при нагревании в растворе, обладающим водоотнимающими свойствами. Отсутствие молекул растворителя в кристаллической структуре (III) приводит к формированию более плотной упаковки по сравнению с другими соединениями. Несмотря на плотность укладки, противоионы ориентированы друг к другу своими электронодонорными и электроноакцепторными центрами, что делает возможным образование водородных связей. В водородном связывании участвует половина атомов хлора анионов  $[PtCl_6]^{2-}$  (рис. 7в), при этом связи образуют зигзагообразные цепочки. С термодинамической точки зрения фаза (III) является неустойчивым соединением. Ее образование идет наиболее сложным способом. Как было

$C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]*HCl (VI)$		(N4-HCl2)=3,09(1)					
$(C_6H_{10}(NH_3)_2)_2[PtCl_6]Cl_2(V)$		(N1-HCl2)=2,85(1)	(N1-HCl4)=2,69(2)	(N2-HCl2)=3,18(1)	(N2-HCl3)=3,26(1)	(N2-HCl4)=3,11(1)	(N1-HCl4)'=2,84(1)
$C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]$ (III)	$d(A-HB), \hat{A}$	(N1-HCl4)=2,81(1)	(N2-HCl1)=3,03(1)	(N2-HCl2)=2,14(1)			
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]*2HCl (II)		(N1-HCI7)=2,96(1)					
$C_6H_{10}(NH_3)_2[PtCl_6]*H_2O(I)$		(N2-HO)=2,45(1)	(N1-HCl5)=2,88(1)				

Таблица 4. Длины водородных связей в соединениях (I)-(III), (V) и (VI) в  $\mathring{A}$ 

отмечено выше, фаза (III) на воздухе переходит в (I). Это указывает на большую энергетическую выгоду от ассоциации с частицами растворителя и, как следствие, включение этих частиц в структуру.

Наблюдаемое фазообразование в ионной системе  $[PtCl_6]^{2-}C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  позволяет сделать ряд выводов. Реализация различных кристаллических форм в системе  $[PtCl_6]^{2-}C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$  обусловлена особенностями строения ионов. Принципиально разная симметрия частиц,  $[PtCl_6]^{2-} - O_h, C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+} - C_2,$  «жесткая» различающаяся форма ионов, значительный заряд, предрасположенность к сольватации в растворе являются предпосылками для кристаллизации с образованием различных видов укладок, с сохранением общих признаков, присущих всей системе, и небольшим различием в энергии кристаллических решеток. Этот факт подтверждается близкими по значению межионными расстояниями в кристаллических решетках исследуемых соединений. За счет небольших межионных расстояний, наличия акцепторов и доноров водородных связей имеется возможность возникновения водородного связывания как в кристаллических структурах, так и еще в растворе. Порядок установления водородного связывания как в компонентов растворителя, pH, температуры, могут обеспечивать траекторию реакции, завершающуюся одной из возможных кристаллизационных форм.

#### Заключение

Изучены взаимодействия между ионами  $[PtCl_6]^{2-}$  и 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> в растворах при варьировании кислотности среды, скорости кристаллизации, мольного соотношения реагентов, температуры и типа растворителя. Результатом этих взаимодействий является возникновение семи новых кристаллических фаз, служащих прекурсорами для получения противоракового препарата тетраплатина  $[Pt(1,2-C_6H_{10}(NH_2)_2)Cl_4]$ . В некоторых соединениях обнаружено присутствие молекул H<sub>2</sub>O и HCl, стабилизирующих структуру посредством водородного связывания. Определены кристаллические структуры пяти кристаллических фаз. В упаковке ионов  $[PtCl_6]^{2-}$  и C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> можно усмотреть слои, в которых ионы соединены между собой водородными связями. По данным термического анализа, все исследуемые соединены устойчивы на воздухе до 100 °C. Термическое разложение происходит в несколько стадий, сопровождающихся удалением органической и сольватной части с последовательным образованием хлоридных соединений платины. При дальнейшем нагревании до 500 °C происходит образование металлизационном состоянии ионные пары образуют в растворе специфические ассоциаты, которые определяют индивидуальность кристаллической фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (грант программы «УМНИК» 2013 года II полугодия ГУ1/2014)

## Список литературы

1. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallogr. 2002. B58, 380-388.

- Rixe O., Ortuzar W., Alvarez M., Parker R., Reed E., Paull K., Fojo T. Oxaliplatin, tetraplatin, cisplatin, and carboplatin: spectrum of activity in drug-resistant cell lines and in the cell lines of the National Cancer Institute's Anticancer Drug Screen panel // Biochem. Pharmacol. 1996. 52(12), 1855-1865.
- Gibbons G.R., Wyrick S., Chaney S.G Rapid Reduction of Tetrachloro(d,l-trans)1,2diaminocyclohexaneplatinum (IV) (Tetraplatin) in Tissue Culture medium // Cancer Res. 1989. 49, 1402-1407.
- 4. Alessio E. Bioinorganic medical chemistry / Weinheim: Wiley-VCH. 2011. 435.
- 5. Bhargava A., Vaishampayan U.N. Satraplatin: leading the new generation of oral platinum agents // Exp. Opin. Investig. Drugs. 2009. 18, 1787-1797.
- 6. Guggenheim E.R., Xu D., Zhang C.X. Photoaffinity isolation and identification of proteins in cancer cell extracts that bind to platinum-modified DNA // ChemBioChem. 2009. 10, 141-157.
- Aris S.M., Farrell N.P. Towards Antitumor Active trans-Platinum Compounds // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. 10, 1293-1302.
- 8. Amani V., Rahimi R., Khavasi H.R. Bis(2,6-dimethylpyridinium) hexachloridoplatinate(IV) // Acta Cryst. Sect. E. 2008. 64, 1143-1144.
- Sabounchei S.J., Shahriary P., Gholiee Y., Salehzadeh S., Khavasi H.R., Chehregani A. Platinum and palladium complexes with 5-methyl-5-(2-pyridyl)-2,4-imidazolidenedione: Synthesis, crystal and molecular structure, theoretical study, and pharmacological investigation // Inorg. Chim. Acta. 2014. 409, 265-275.
- 10. Acquaye J.H.K.A., Richardson M.F. Palladium and platinum complexes with vitamin B6 compounds // Inorg. Chim. Acta. 1992. 201, 101.
- Jungwirth U., Kowol C.R., Keppler B.K., Hartinger C.G., Berger W., Heffeter P. Anticancer Activity of Metal Complexes: Involvement of Redox Processes // Antioxidants & Redox Signaling. 2011. 15(4), 1085.
- 12. Reisner E., Arion V.B., Keppler B.K., Pombeiro A.J.L. Electron-transfer activated metal-based anticancer drugs // Inorganica Chimica Acta. 2008. 361(6), 1569.
- Gaballa A.S., Schmidt H., Wagner C., Steinborn D. Structure and characterization of platinum(II) and platinum(IV) complexes with protonated nucleobase ligands // Inorg. Chim. Acta. 2008. 361, 2070.
- 14. Gibson D. The mechanism of action of platinum anticancer agents what do we really know about it? // Dalton Transactions. 2009. 48, 10681.
- Ali M.S., Ali K.S.R., Ojima H., Guzman I.Y., Whitmire K.H., Siddik Z.H., Khokhar A.R. Model platinum nucleobase and nucleoside complexes and antitumor activity: X-ray crystal structure of [PtIV(trans-1R,2R-diaminocyclohexane)trans-(acetate)2(9-ethylguanine)Cl]NO3·H2O // Journal of Inorganic Biochemistry. 2005. 99(3), 795.
- Kwang H. Diacridinium hexachloridoplatinate (IV) dehydrate // Acta Crystallogr. Sect. E. 2010. 66, 425.
- 17. Yang J., Liu W., Sui M., Tang J., Shen Y. Platinum (IV)-coordinate polymers as intracellular reductionresponsive backbone-type conjugates for cancer drug delivery // Biomaterials. 2011. 32(34), 9136.
- Kelland L. The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy // Nature Rev. Cancer. 2007. 7(8), 573-584.

- Muller M.R., Wright K.A., Twentyman P.R. Differential properties of cisplatin and tetraplatin with respect to cytotoxicity and perturbation of cellular glutathione levels // Cancer Chemotherapy and Pharmacology. 1991. 28(4), 273-276.
- Kelland L.R., Sharp S.Y., O'Neill C.F., Raynaud F.I., Beale P.J., Judson I.R. Mini-review: discovery and development of platinum complexes designed to circumvent cisplatin resistance // J. Inorg. Biochem. 1999. 77(2), 111-115.
- 21. Eastland G.J. Tetraplatin // Drugs Fut. 1987. 12. №2. 139-141.
- Wyrick S., Chaney S. Synthesis of [<sup>195</sup>Pt]-tetraplatin // J. Label. Compounds Radiopharm. 1990. 28(7), 753-756.
- 23. Starkov A.K., Mulagaleev R.F., Kirik S.D. Preparation of trans-1,2-diaminocyclohexanetetrachloroplatinum(IV) // Rus. J. Coord. Chem. 2011. 37, 720.
- 24. Мулагалеев Р.Ф., Старков А.К., Кирик С.Д. Способ получения транс-1,2диаминциклогексантетрахлороплатины (IV) // Патент РФ №2457838. 2012. [Mulagaleev R.F., Starkov A.K., Kirik S.D. A method for preparing trans-1,2-diaminecyclohexanetetrachlorin eplatinum (IV) // RU Patent №2457838. 2012. (In Russ.)]
- Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов // М.: Наука. 1972. 70-73. [Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofiev I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Belsky N.K. Analytical chemistry of platinum metals / 1972. Nauka. 70-73. (In Russ.)]
- 26. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic Solvents / Interscience Publisher. New York. 1955.
- Черняев И.И. Руководство по синтезам соединений металлов платиновой группы / М.: Наука, 1964. 270. [Chernyaev I.I. Manual for syntheses of the platinum group metal compounds / 1964. Nauka. 270. (In Russ.)]
- Visser J.W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // J. Appl. Cryst. 1969. 2, 89–95.
- 29. Kirik S.D., Borisov S.V., Fedorov V.E. Symmetry independent algoriphm for indexing of X-ray powder pattern // Zh. Strukt. Khim. 1979. 20, 359–364.
- 30. Solovyov L.A., Kirik S.D. Application of simulated annealing approach in powder crystal structure analysis // Material Science Forum. 1993. 133-136.
- 31. Favre-Nicolin V., Cerny R. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // J. Appl. Cryst. 2002. 35, 734-743.
- 32. Rodriguez-Carvajal J. FullProf version 4.06, March 2009, ILL (unpublished).
- 33. Kirik S.D. Refinement of the crystal structures along the powder pattern profile by using rigid structural constraints // Crystallography. 1985. 30, 185-187.
- 34. Siemens (1989). XP. Molecular Graphics Program. Version 4.0. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry / WILEY. 2009. 424.