

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.97:546.59:547.821.2:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
ЦИС-ДИИОДОДИАММИНПЛАТИНЫ И ТРАНС-ДИАЗИДОДИАММИНПЛАТИНЫД.Б. Васильченко^{1,2}, А.В. Задесенец^{1,2}, И.А. Байдина¹,
Д.А. Пирязев¹, Г.В. Романенко³¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: vasilchenko@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 19 января 2017 г.

Впервые структурно охарактеризованы в индивидуальном виде комплексы платины(II) *цис*-[Pt(NH₃)₂I₂] (**1**) и *транс*-[Pt(NH₃)₂(N₃)₂] (**2**). Кристаллографические данные для **1**: $a = 7,0065(6)$, $b = 6,8714(6)$, $c = 7,4106(8)$ Å, $\beta = 108,432(7)^\circ$, пространственная группа $P2_1/m$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 4,739$ г/см³, для **2**: $a = 8,1337(5)$, $b = 11,5821(7)$, $c = 6,9705(5)$ Å, $\beta = 107,256(2)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3,318$ г/см³. Атомы платины имеют плоскоквадратное окружение, основным структурообразующим фактором является наличие межмолекулярных водородных связей, формирующих цепочечные мотивы в структуре **1** и трехмерный каркас в структуре **2**.

DOI: 10.26902/JSC20170831

Ключевые слова: платина, иодид, азид, аммиак.

Терапия опухолевых заболеваний при помощи препаратов на основе комплексов платины в настоящее время переживает бурное развитие в связи с внедрением новых методов, основанных на генерации активного компонента непосредственно в больных тканях при помощи видимого УФ или ИК излучения [1, 2]. Такой подход (фотодинамическая терапия) включает в себя применение фоточувствительных комплексов платины(IV) (обладающих низкой токсичностью), которые, будучи внедренными в область заражения, под действием излучения превращаются в комплексы платины(II), выступающие в качестве активного компонента [3]. Наибольшее внимание исследователей привлекают азидные и иодидные комплексы платины, содержащие дополнительно аммиак (либо амин) и оксолиганды (карбоксилаты, гидроксид) [4, 5]. Синтез таких комплексов традиционно включает три стадии: 1) получение диазидо- или диiodидо-комплекса платины(II); 2) окисление полученного комплекса платины(II) до соответствующего дигидроксопроизводного при помощи перекиси водорода; 3) модификация N- и O-лигандов. Ввиду быстрого развития данного направления не для всех промежуточных соединений платины(II) и целевых соединений платины(IV) проведено исследование структуры в твердой фазе, однако такие данные весьма полезны как для идентификации соединений в процессе синтеза, так и для анализа активности препаратов — создания предсказательных моделей их действия. В данной работе проведен синтез двух соединений платины(II) диамминного ряда — *цис*-[Pt(NH₃)₂I₂] и *транс*-[Pt(NH₃)₂(N₃)₂] — предшественники препаратов для фотодинамической терапии. Выращены монокристаллы данных соединений и изучена их структура методом РСА.

Экспериментальная часть. В качестве стартового реагента для синтеза соединений была использована гексахлороплатиновая кислота (ОАО "Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова"). Комплекс **1** синтезирован по описанным в литературе методикам [6], а монокристаллы получены изопиестированием его раствора в ДМФА с водой при комнатной температуре в течение двух суток. Комплекс **2** синтезировали по приведенной ниже методике. К раствору $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (получен согласно ранее описанной методике [7]) в 10 мл воды прибавляли стехиометрическое количество KI, растворенного в минимальном объеме воды. Образующийся осадок *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ отделяли на фильтре, промывали спиртом и эфиром. К суспензии *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ (1,354 г, 2,80 ммоль) в воде на водяной бане (40 °С) приливали порциями в течение 30 мин раствор AgNO_3 (0,947 г, 5,6 ммоль) в 15 мл воды. К полученному после отделения осадка AgI раствору, содержащему *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, добавляли раствор KN_3 (1,30 г, 16,0 ммоль — пятикратный избыток). Через 15 мин раствор желтого цвета фильтровали от следовых количеств образовавшейся взвеси AgN_3 на мембранном фильтре (PTFE, 0,45 мкм). Раствор испаряли в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 в темноте. Через 2 дня образовывались желтые игольчатые кристаллы **2**. Выход 70 %. Чистота соединений подтверждена элементным анализом (N, H, Pt) и методом ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальные данные для расшифровки кристаллической структуры получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Арех, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропно (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически в модели наездника. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [8]. Поглощение учтено эмпирически при помощи программы SADABS [9]. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Дополнительные кристаллографические данные доступны из центра кристаллографических данных неорганических соединений FIZ Karlsruhe (<https://icds.fiz-karlsruhe.de>): № CSD 432506 (**1**) и 432507 (**2**).

Результаты и их обсуждение. Соединения **1** и **2** кристаллизуются в моноклинных ячейках, которые включают две и четыре структурные единицы соответственно. Общий вид молекул *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ приведен на рис. 1 и 2, а основные геометрические параметры, характеризующие координационные узлы, в табл. 2. Центральный атом платины в обоих соединениях имеет плоскоквадратный тип окружения, однако в *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ все атомы узла $\{\text{PtN}_2\text{I}_2\}$ лежат в одной плоскости, а в структуре *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ наблюдается небольшое тетрагональное искажение: отклонение от срединной плоскости узла $\{\text{PtN}_4\}$ составляет 0,01 Å для атомов N1, N2 и -0,005 Å для атомов N3A, N4A.

Длины связей Pt—NH₃ и Pt—N₃ в комплексе **2** близки к значениям, приведенным в литературе для его *цис*-изомера [4], азидные лиганды имеют угольковое (угол N—N—N = 176°) несимметричное строение — связь N—N, расположенная ближе к атому платины, несколько длиннее терминальной (1,22 и 1,14 Å соответственно). Следует отметить, что значения длин связей Pt—NH₃ в соединении **1** практически идентичны таковым в **2**; таким образом, в приведенных структурных данных не наблюдается заметного проявления эффекта *транс*-влияния. Геометрические характеристики молекул *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ в структуре соединения **1** практически идентичны таковым найденным в структурах сольватов *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2] \cdot n\text{DMA}$ (DMA = диметилацетамид) [10]. Наличие иодид-иона в *транс*-положении к аммиаку не приводит к заметному изменению длины связи Pt—N в комплексе *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ по сравнению с ранее

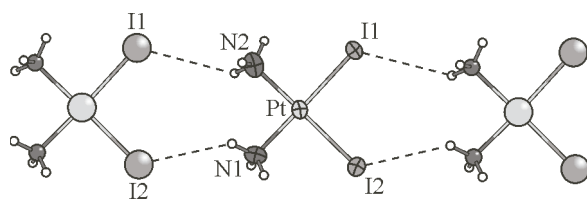


Рис. 1. Цепочка молекул *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$, связанных водородными связями (штриховые линии) в структуре **1**. Центральная структурная единица представлена со схемой нумерации атомов

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики соединений и параметры дифракционного эксперимента

Соединение	1	2
Формула	H ₆ I ₂ N ₂ Pt	H ₆ N ₈ Pt
M, г/моль	482,96	313,22
T, К	296(2)	150(2)
λ, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	P2 ₁ /m	P2 ₁ /c
a, b, c, Å	7,0065(6), 6,8714(6), 7,4106(8)	8,1337(5), 11,5821(7), 6,9705(5)
β, град.	108,432(7)	107,256(2)
V, Å ³	338,48(6)	627,10(7)
Z	2	4
ρ _{выч} , г/см ³	4,739	3,318
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	29,723	22,300
Размер кристалла, мм	0,11×0,08×0,06	0,16×0,14×0,08
Диапазон сбора данных по θ, град.	3,06—28,27	3,52—30,92
Диапазон h, k, l	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -8 ≤ l ≤ 9	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 7
Число измер. / независ. рефлексов	3131 / 888 [R(int) = 0,1091]	6744 / 1774 [R(int) = 0,0275]
Полнота сбора данных по θ = 25,00 град., %	98,8	99,7
Макс. и мин. пропускание	0,2686 и 0,1385	0,2685 и 0,1247
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²	Полноматричный МНК по F ²
Число рефлексов / огр. / параметров	888 / 0 / 34	1774 / 0 / 84
S-фактор по F ²	1,146	1,120
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0520; wR2 = 0,1340	R1 = 0,0197; wR2 = 0,0374
R-фактор (все данные)	R1 = 0,0604; wR2 = 0,1393	R1 = 0,0226; wR2 = 0,0381
Δρ _{max} , Δρ _{min} , e/Å ³	3,757 и -3,405	1,037 и -1,251
CSD №	432506	432507

найденными длинами связей Pt—N в *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (1,95, 2,05 Å) и *цис*-[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂] (2,039, 2,052 Å) [11, 12]. В структуре **1** наблюдается разупорядочение атомов водорода аммиачных лигандов по двум позициям с одинаковой относительной заселенностью.

В структурах обоих соединений наблюдаются образование слабых водородных связей между анионными лигандами (NO₃⁻, Γ) и молекулами аммиака соседних комплексных частиц. Это приводит к образованию в структурах хорошо выраженных цепочечных мотивов (см. рис. 1 и 2) со следующими характерными расстояниями: I1...N2 3,783, I2...N1 3,750 Å (для **1**) и N1...N4C

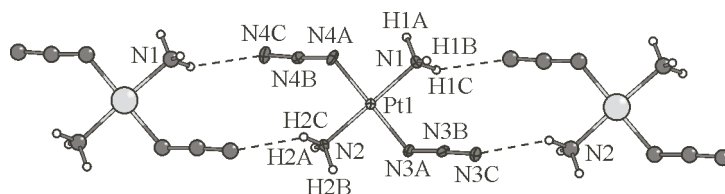


Рис. 2. Цепочка молекул *транс*-[Pt(NH₃)₂(N₃)₂], связанных водородными связями (штриховые линии) в структуре **2**. Центральная структурная единица представлена со схемой нумерации атомов

Основные длины связей и углы координационного узла {PtN₂I₂} в кристаллической структуре **1** и {PtN₂N₂} в кристаллической структуре **2**

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
{PtN ₂ I ₂ }				{PtN ₂ N ₂ }			
Pt—N1	2,04(2) Å	N1—Pt—N2	88,7(8)°	Pt1—N4A	2,031(3) Å	N3A—Pt1—N2	87,0(1)°
Pt—N2	2,07(2) Å	N1—Pt—I2	89,8(6)°	Pt1—N3A	2,043(3) Å	N4A—Pt1—N1	86,9(1)°
Pt—I2	2,590(2) Å	N2—Pt—I2	178,5(5)°	Pt1—N2	2,050(3) Å	N3A—Pt1—N1	93,2(1)°
Pt—I1	2,598(1) Å	N1—Pt—I1	178,0(6)°	Pt1—N1	2,054(3) Å	N2—Pt1—N1	179,4(1)°
		N2—Pt—I1	89,3(5)°	N4A—Pt1—N3A	179,7(1)°	N3B—N3A—Pt1	120,5(2)°
		I2—Pt—I1	92,19(5)°	N4A—Pt1—N2	92,9(1)°	N4B—N4A—Pt1	119,8(3)°

3,124, N2...N3C 3,115 Å (для **2**). В случае азидного комплекса в систему водородных связей, кроме терминальных атомов азота (N3C, N4C) иона NO₃⁻, вступают также и атомы, связанные с центральным ионом (N3A, N4A), при этом образуется трехмерная сетка водородных связей.

Ранее, для *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] и родственных ему соединений отмечалось наличие достаточно коротких контактов Pt...Pt (3,37 Å для *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]), указывающих на взаимодействие между этими атомами [11]. Взаимодействие Pt—Pt в исследуемых структурах, по всей видимости, не играет какой-либо структурообразующей роли ($d(\text{Pt} \dots \text{Pt}) \geq 3,5 \text{ \AA}$): в случае соединения **1** (Pt...Pt 3,97 Å) этому препятствует большой ван-дер-ваальсов радиус иодид-ионов, аналогично [Pt(bpy)I₂] (3,63 Å) [13], а в комплексе **2** (Pt...Pt 3,50 Å) стерическое затруднение вызвано протяженными азидными лигандами, которые, кроме того, участвуют в системе водородных связей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 15-13-10012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mackay F.S., Woods J.A., Heringova P., Kasparkova J., Pizarro A.M., Moggach S.A., Parsons S., Brabec V., Sadler P.J. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2007. – **104**, N 52. – P. 20743 – 20748.
- Doherty R.E., Sazanovich I.V., McKenzie L.K., Stasheuski A.S., Coyle R., Baggaley E., Bottomley S., Weinstein J.A., Bryant H.E. // Sci. Rep. – 2016. – **6**. – P. 22668 – 22676.
- Kratochwil N.A., Parkinson J.A., Bednarski P.J., Sadler P.J. // Angew. Chemie Int. Ed. – 1999. – **38**, N 10. – P. 1460 – 1463.
- Mackay F.S., Woods J.A., Moseley H., Ferguson J., Dawson A., Parsons S., Sadler P.J. // Chem. — A Eur. J. – 2006. – **12**, N 11. – P. 3155 – 3161.
- Kratochwil N.A., Zabel M., Range K.-J., Bednarski P.J. // J. Med. Chem. – 1996. – **39**, N 13. – P. 2499 – 2507.
- Dhara S.C. // Indian J. Chem. – 1970. – **8**. – P. 193 – 194.
- Смоленцев А.И., Губанов А.И., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Байдина И.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 743 – 746.
- Sheldrick G. // Acta Cryst. Sec. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.
- Bruker, SADABS, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- Raudaschl-Sieber G., Lippert B., Britten J.F., Beauchamp A.L. // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – **124**, N 4. – P. 213 – 217.
- Milburn G.H.W., Truter M.R. // J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. – 1966. – **2**. – P. 1609 – 1616.
- Kahlenberg V., Gelbrich T., Tessadri R., Klauser F. // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2015. – **71**, N 4. – P. 366 – 370.
- Connick W.B., Gray H.B. // Acta Crystallogr. Sec. C. – 1994. – **50**, N 7. – P. 1040 – 1042.