

На правах рукописи

РГБ ОД

- 8 MAR 2000

Хроменкова
Зоя Александровна *Хромен*

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
СУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Санкт-Петербург
2000 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете)

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Кукушкин Юрий Николаевич
доктор химических наук, профессор
Антонов Петр Георгиевич

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Кукушкин Вадим Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Балашев Константин Павлович
кандидат химических наук, доцент
Мурашкин Юрий Васильевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия

Защита состоится "14" марта 2000 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета К 063.25.10 Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26.


С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан "4" февраля 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

К 063.25.10, к.х.н., доцент

 Н. С. Панина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поскольку твердо установлено, что активация молекул в металлокомплексном катализе происходит в результате их координации, проблема изменения реакционной способности лигандов в общем и диалкилсульфоксидов в частности привлекает к себе внимание в связи с интенсивным использованием комплексных соединений с сольватолигандами в качестве гомогенных катализаторов. В последнее время существенно возрос интерес исследователей к дезоксигенированию сульфоксидов с участием комплексов в связи с определенной аналогией между этими реакциями и биологическими процессами, которые катализируют восстановление сульфоксидов молибденсодержащими ферментами. Несмотря на то, что диалкилсульфоксидные производные платины уже более 30 лет используются в качестве прекрасных модельных соединений для изучения реакционной способности комплексов переходных металлов, реакция дезоксигенирования координированных диалкилсульфоксидов исследована мало. В литературе описано довольно много примеров дезоксигенирования свободных сульфоксидов с использованием различных дезоксигенирующих реагентов. В то же время известны лишь немногочисленные примеры восстановления *O*-координированных молекул R_2SO и единичные примеры дезоксигенирования *S*-связанных молекул диалкилсульфоксидов, которые относятся к соединениям платины(II) и другим металлам платиновой группы в низких степенях окисления центральных атомов. Случаи дезоксигенирования *S*-диалкилсульфоксидов в комплексах металлов в высоких степенях окисления в литературе описаны не были. Поэтому была сделана попытка выяснить, возможно ли протекание реакции дезоксигенирования диалкилсульфоксидных комплексов платины(IV) с таким известным ранее дезоксигенирующим реагентом как хлороводородная кислота, а также найти новые способы дезоксигенирования внутрисферных сульфоксидов в комплексах платины(II) и платины(IV) с использованием новых дезоксигенирующих реагентов, таких как трихлорид фосфора(III), ацетилхлорид и гидразин дигидрохлорид. Была также поставлена задача расширить круг объектов для дезоксигенирования на хелатные алкилсульфоксиды и синтезировать неописанные в литературе комплексы — соединения платины(II) и платины(IV) с метионинсульфоксидом $CH_3S(O)CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ ($MtHSO$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 94-03-0365, № 94-03-08365, № 94-9.2-68 и № 96-03-32192).

Цель работы состояла в систематическом изучении реакции дезоксигенирования *S*-координированных диалкилсульфоксидов в комплексах платины(II) и платины(IV), а именно:

- в выяснении влияния степени окисления центрального атома на реакционную способность *S*-координированных диалкилсульфоксидов;
- в выявлении возможности протекания согласованных и не согласованных процессов окисления центрального атома и восстановления сульфинильной группы диалкилсульфоксидов;
- в дезоксигенировании хелатных сульфоксидаминных соединений платины(II) и платины(IV) на примере комплексов с метионинсульфоксидом;
- в поиске новых эффективных реагентов, дезоксигенирующих сульфинильную группу *S*-координированных диалкилсульфоксидов.

Научная новизна и практическая ценность. Установлено, что дезоксигенирование (восстановление) координированного диметилсульфоксида и окисление иона платины(II) в платину(IV) происходит при взаимодействии соединений $K[Pt^{II}Cl_3(Me_2SO)]$, $[Pt^{II}Cl_2L(Me_2SO)]$ ($L = NH_3, Py, Me_2SO$), $[Pt^{II}Cl_2(MtH_2SO)]$ и синтезированных в рамках данной диссертационной работы соединений $[Pt^{II}ClL(MtH_2SO)]Cl$ ($L = MeCN, MtH_2SO$), с хлороводородной кислотой, а также комплекса $[Pt^{II}Cl_2(Me_2SO)_2]$ с оксихлоридом фосфора(V). Все эти процессы приводят к получению алкилсульфидных комплексов платины(IV).

Установлено, что степень окисления центрального атома не изменяется при дезоксигенировании диметилсульфоксидных лигандов в комплексах платины(II) в реакции *cis*- $[Pt^{II}Cl_2(Me_2SO)_2]$, а также *транс*- и *cis*- $[Pt^{II}Cl_2A(Me_2SO)]$ ($A = NH_3, Py$) с избытком трихлорида фосфора(III). В результате восстановления лиганда Me_2SO образуются *cis*- и *транс*-изомеры $[Pt^{II}Cl_2(Me_2S)_2]$ и $[Pt^{II}Cl_2Py(Me_2S)]$ соответственно.

Выявлены реакции дезоксигенирования диалкилсульфоксидных лигандов в комплексах платины(IV). Показано, что взаимодействие $[Pt^{IV}Cl_4A(Me_2SO)]$ ($A = NH_3, Py, Me_2SO$), $[Pt^{IV}Cl_4(MtH_2SO)]$ и $[Pt^{IV}Cl_3L(MtH_2SO)]Cl$ ($L = MeCN, Me_2SO$) с концентрированной хлороводородной кислотой протекает с

образованием диметилсульфидных производных $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\text{A}(\text{Me}_2\text{S})]$ ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{Py}, \text{Me}_2\text{S}$), $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{MtHS})]$ и $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\text{L}(\text{MtHS})]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{Me}_2\text{S}$) соответственно, и эти процессы проходят без изменения степени окисления центрального атома.

Обнаружено, что при взаимодействии $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с избытком ацетилхлорида проходит процесс согласованного двухэлектронного восстановления координированного Me_2SO и двухэлектронного окисления платины(II) в платину(IV), что приводит к получению комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})(\text{Me}_2\text{SO})]$. Дальнейшее дезоксигенирование сульфоксида в комплексе $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})(\text{Me}_2\text{SO})]$ не протекает даже при десятикратном мольном избытке MeCOCl .

Показано, что действие избытка гидразин дигидрохлорида на комплексы $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ и $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ приводит как к восстановлению центральных атомов, так и к дезоксигенированию сульфинильных групп Me_2SO ; в обоих случаях было выделено одно и тоже диметилсульфидное соединение $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$. Дезоксигенирование лиганда Me_2SO без изменения степени окисления центрального атома происходит при реакции комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с шестикратным мольным избытком $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ с получением соединения $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$. Более того, было установлено, что реакция между свободным Me_2SO и гидразин дигидрохлоридом в качестве восстанавливающего реагента, привела к дезоксигенированию свободного диметилсульфоксида и его превращению в Me_2S .

Практическая ценность работы заключается в выявлении новых эффективных дезоксигенирующих реагентов для S-координированных диалкилсульфоксидов: трихлорида фосфора(III), ацетилхлорида и гидразин дигидрохлорида, а также в нахождении новых путей синтеза тиозфирных соединений платины(II) и платины(IV). Кроме того, практическая ценность работы заключается в обнаружении нового для органической химии серы препаративного метода получения диметилсульфида путем дезоксигенирования свободного Me_2SO с использованием гидразин дигидрохлорида в качестве восстанавливающего реагента.

Методика эксперимента и используемое оборудование.

Идентификацию всех выделенных соединений проводили на основании данных элементного анализа и перечисленных ниже физико-химических методов. Инфракрасные спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ были записаны на спектрофотометре Nicolet FT 360

в образцах, таблетированных с КВг. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ^{195}Pt ЯМР спектры были измерены на спектрометре Varian UNITY 300 при 20–25°C. FAB⁺ масс-спектры были получены на приборе Trio 2000 путем бомбардировки матриц из 3-нитробензилового спирта атомами Хе. Молярную электропроводность определяли на кондуктометре Кл 2 “Импульс” при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и нескольких концентрациях комплексов в районе $\sim 10^{-3}$ моль/л. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинах Silufol UV 254, с нанесенным на них слоем силикагеля.

На защиту выносятся следующие положения:

- дезоксигенирование S-координированных сульфоксидов в комплексах платины(II), сопровождающееся увеличением степени окисления центрального атома;
- дезоксигенирование S-координированных сульфоксидных лигандов в комплексах платины(II) и платины(IV), протекающие без изменения степени окисления центрального атома;
- согласованный процесс двухэлектронного восстановления Me_2SO и двухэлектронного окисления платины(II) в реакции комплексов с ацетилхлоридом;
- дезоксигенирование сульфоксидов в комплексах платины(IV), сопровождающееся уменьшением степени окисления центрального атома;
- дезоксигенирование координированных сульфоксидов в комплексах платины(II) и платины(IV) с использованием новых эффективных дезоксигенирующих реагентов: трихлорида фосфора(III), ацетилхлорида и гидразин дигидрохлорида;
- простой способ синтеза Me_2S путем дезоксигенирования свободного Me_2SO с использованием гидразин дигидрохлорида.

Апробация и публикация работы. Основные материалы диссертации изложены в 7 статьях, опубликованных в *Журнале общей химии*.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Материалы диссертации изложены на 128 страницах. Работа иллюстрирована 27 рисунками, содержит 2 таблицы и 53 схемы. Список литературы включает 155 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

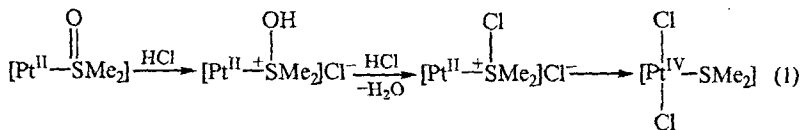
В обзоре литературы приведены общие сведения и свойства сульфоксидов как лигандов комплексных соединений, систематизирован фактический материал по синтезу и термическим превращениям комплексов платины(II) и платины(IV), а также обсуждены конкретные примеры дезоксигенирования как свободных, так и координированных сульфоксидов. Анализ литературных данных показал, что примеров по дезоксигенированию *S*-координированных диалкилсульфоксидов в литературе описано мало и все они относятся к соединениям платины(II) и другим комплексам платиновой группы в низких степенях окисления центральных атомов. Кроме того, круг реагентов, используемых для дезоксигенирования, крайне ограничен и сам процесс восстановления координированных диалкилсульфоксидов систематически не изучался.

Дезоксигенирование *S*-координированных диалкилсульфоксидов в комплексах платины с использованием хлороводородной кислоты

Реакции дезоксигенирования свободных диалкилсульфоксидов хорошо известны и довольно подробно описаны в литературе. Вместе с тем в литературе содержались лишь единичные примеры превращений *внутрисферных S-связанных лигандов* R_2SO в соответствующие координированные тиоэфираты. Почти все описанные реакции такого типа относятся к процессам с использованием галогенводородных кислот. Для распространения реакции дезоксигенирования с использованием хлороводородной кислоты на другие объекты нами были исследованы соединения $K[Pt^{II}Cl_3(Me_2SO)]$, $[Pt^{II}Cl_2Py(Me_2SO)]$ и $[Pt^{II}Cl_2(NH_3)(Me_2SO)]$. Наряду с ними дезоксигенированию с помощью HCl были подвергнуты и соответствующие комплексы платины(IV) $[Pt^{IV}Cl_4(Me_2SO)_2]$, $[Pt^{IV}Cl_4(NH_3)(Me_2SO)]$ и $[Pt^{IV}Cl_4Py(Me_2SO)]$. Вовлечение в круг исследования соединений платины(IV) связано с тем, что, как было отмечено ранее в литературе, дезоксигенирование диметилсульфоксида *не протекает в комплексах платины(IV)* и предполагалось, что для проведения этого процесса необходим восстановитель.

Установлено, что при взаимодействии с кипящей концентрированной хлороводородной кислотой диметилсульфоксидных комплексов платины(II) $K[Pt^{II}Cl_3(Me_2SO)]$ и $[Pt^{II}Cl_2L(Me_2SO)]$

(L = NH₃, Py, Me₂SO), а также, полученных в рамках данной диссертационной работы, метионинсульфоксидных комплексов платины(II) [Pt^{II}Cl₂(MtHSO)] и [Pt^{II}ClL(MtHSO)]Cl (L = MeCN, Me₂SO), происходит дезоксигенирование (восстановление) координированного сульфоксида и окисление иона платины(II) в платину(IV). Мы предполагаем, что реакция идет по схеме, включающей протонирование S-координированного Me₂SO с образованием интермедиата [Pt^{II}S⁺(OH)Me₂]Cl⁻ далее [Pt^{II}(Cl)S⁺Me₂]Cl⁻ и последующим двухэлектронным восстановлением хлорсульфониевого иона платиной(II), которая при этом окисляется в платину(IV). Важно отметить, что взаимодействие свободного сульфоксида с хлороводородной кислотой проходит с образованием MeSCH₂Cl и продуктов, образующихся в результате расщепления связи S—C. В нашем случае, в результате взаимодействия алкилсульфоксидных комплексов с HCl с хорошим выходом образуются алкилсульфидные комплексы платины(IV). Это служит одним из аргументов в пользу того, что реакция прототируется платиной(II) (схема 1):



В отличие от приведенных в литературе данных, свидетельствующих о том, что дезоксигенирование диалкилсульфоксидов в комплексах платины(IV) не происходит, нами обнаружено, что взаимодействие комплексов [Pt^{IV}Cl₄A(Me₂SO)] (A = NH₃, Py, Me₂SO), [Pt^{IV}Cl₄(MtHSO)] и [Pt^{IV}Cl₃L(MtHSO)]Cl (L = MeCN, Me₂SO) с концентрированной хлороводородной кислотой также приводит к получению сульфидных производных [Pt^{IV}Cl₄A(Me₂S)] (A = NH₃, Py, Me₂S), [Pt^{IV}Cl₄(MtHS)] и [Pt^{IV}Cl₃L(MtHS)]Cl (L = MeCN, Me₂S) соответственно с выходами 70–95%. Превращение диалкилсульфоксидных комплексов платины(IV) в тиозфирные, возможно, происходит как через стадию протонирования сульфинильной группы лиганда, так и через стадию образования галогенсульфониевого промежуточного интермедиата с последующим восстановлением его избытком хлороводородной кислоты.

В ИК спектрах образующихся соединений исчезает интенсивная полоса, характерная для диалкилсульфоксидных лигандов

$\nu(\text{S}=\text{O})$ 1100–1140 см^{-1} и появляются полосы, которые в соответствии с литературными данными, могут быть отнесены к $\chi(\text{CS})$ ~1315 и 1390 см^{-1} , $\rho(\text{CH}_3)$ ~1030 и 970 см^{-1} координированного диметилсульфида. В случаях метионинсульфоксидных комплексов появляются полосы, характерные для координированного алкилсульфида и полоса валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы $-\text{CO}_2\text{H}$ метионина. Характеристичных полос поглощения $\nu(\text{S}=\text{O})$, соответствующих алкилсульфоксидным лигандам, в спектрах выделенных соединений не наблюдается. Продукт дезоксигенирования комплексов $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ и $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ был идентифицирован сравнением их ПМР и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров с литературными данными. В спектре ПМР раствора комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$ в CDCl_3 присутствует группа сигналов со значением химического сдвига и константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{PtH}}$, которые соответствуют диметилсульфиду, координированному к платине — 2.62 м.д. ($^3J_{\text{PtH}} = 30$ Гц). В спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР наблюдается специфичный для диметилсульфида резонансный сигнал атома углерода Pt–C при 24.0 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{PtC}} = 5$ Гц. Как в ПМР, так и в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\text{Py}(\text{Me}_2\text{S})]$ в CDCl_3 проявляются характерные пики пиридинового и диметилсульфидного фрагментов лигандов.

Взаимодействием платинохлористоводородной кислоты с диметилсульфоксидом был получен комплекс $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_n]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$, где $n = 1, 2$. В ИК спектре данного соединения присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям связи $\nu(\text{S}=\text{O})$ молекул Me_2SO , координированных к иону водорода через атом кислорода (940 см^{-1}). В ИК спектре также присутствует уширенная полоса, характерная для катиона $[\text{Me}_2\text{SO}\cdots\text{H}\cdots\text{OSMe}_2]^+$ (870 см^{-1}). Электронный спектр поглощения в видимой области водного раствора полученного соединения совпадает с электронным спектром водного раствора $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 450$ нм; $\epsilon = 1776$). Термолиз комплекса $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ привел к получению тиоэфирного комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$, который идентифицирован с помощью элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопией. Можно предположить, что на первой стадии твердофазного термолиза происходит дезоксигенирование протонированного Me_2SO выделяющейся в ходе реакции свободной хлороводородной кислотой, а затем, полученный в результате дезоксигенирования диметилсульфид,

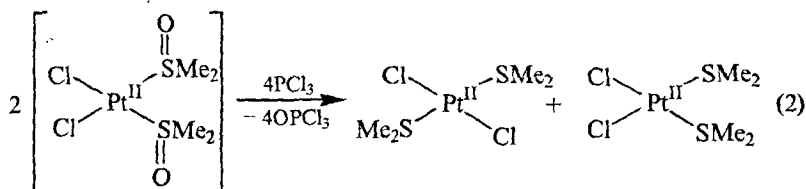
входит в сферу комплекса платины(IV), замещая хлоридные лиганды.

Дезоксигенирование S-координированных диалкилсульфоксидов в комплексах платины с использованием оксихлорида фосфора(V) (OPCl_3) и трихлорида фосфора(III) (PCl_3)

Соединения фосфора (OPCl_3 и PCl_3) были выбраны в качестве дезоксигенирующих реагентов диалкилсульфоксидных комплексов платины из-за высокого сродства фосфора к кислороду. Установлено, что оксихлорид фосфора(V) способен дезоксигенировать внутрисферные молекулы Me_2SO как в комплексе платины(II) $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ (с выходом продукта дезоксигенирования 69%), так и в комплексе платины(IV) $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ (с выходом диметилсульфидного комплекса 53%). В результате реакций в обоих случаях было получено соединение $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$, которое идентифицировано с помощью элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии, а также сравнением тонкослойной хроматограммы с хроматограммой образца, полученного встречным синтезом. В данных процессах оксихлорид фосфора(V) служит одновременно реагентом и средой.

Трихлорид фосфора(III) как дезоксигенирующий реагент координированных сульфоксидов был использован нами впервые. В качестве объекта исследования был выбран *бис*-диметилсульфоксидный комплекс $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$, который можно рассматривать как стандартное исходное соединение для изучения реакций такого типа. Элементный анализ, FAB⁺ масс-спектрометрические данные, результаты ИК, ПМР, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ^{195}Pt ЯМР спектроскопического исследования продукта реакции, смеси *цис*- и *транс*-изомеров комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$, хорошо согласуются с литературными данными. Для дополнительной идентификации полученного соединения был проведен встречный синтез изомеров $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$ из $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ и диметилсульфида в соответствии с известной методикой. Полученные данные позволили сделать вывод, что взаимодействие PCl_3 в гетерогенной оксидного комплекса платины(II) с кипящим PCl_3 в гетерогенной системе приводит к дезоксигенированию лигандов с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомеров *бис*-диметилсульфидного соединения платины(II). При этом степень окисления центрального атома остается неизменной. Предположительно,

процесс дезоксигенирования сульфинильной группы диметилсульфоксида проходит через образование промежуточного галогенсульфониевого интермедиата с последующим восстановлением его избытком PCl_3 . Фосфор(III) при этом окисляется до фосфора(V). Данный пример является первым, в котором процесс дезоксигенирования *S*-координированного диметилсульфоксида в комплексе платины(II) не сопровождается изменением степени окисления центрального атома (схема 2):



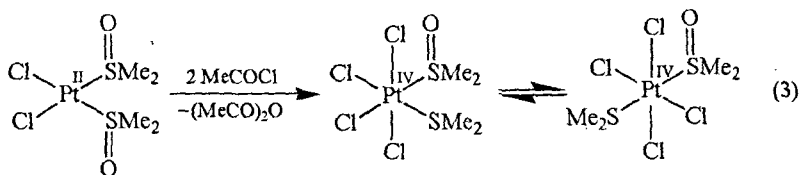
Было также обнаружено, что взаимодействие кипящего PCl_3 с *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Py}(\text{Me}_2\text{SO})]$ (I), *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NH}_3)(\text{Me}_2\text{SO})]$ (II) приводит к дезоксигенированию всех этих комплексов. Из изомерных пиридиновых соединений (I) получают соответствующие изомеры $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Py}(\text{Me}_2\text{S})]$ (выход 60%), а из аммиачных соединений (II) геометрические изомеры $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$ (выход 30%).

В отличие от соединений платины(II), производные платины(IV) $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$, *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\text{Py}(\text{Me}_2\text{SO})]$ и *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{NH}_3)(\text{Me}_2\text{SO})]$ в тех же самых условиях не реагируют с PCl_3 . Возможно, это связано с большей кинетической инертностью комплексов платины(IV) по сравнению с комплексами платины(II) и (или) с более прочной связью $\text{S}=\text{O}$ в комплексах платины(IV), по сравнению с этой же связью в молекулах Me_2SO в соединениях платины(II).

Дезоксигенирование *S*-координированных диалкилсульфоксидов в комплексах платины с использованием ацетилхлорида (MeCOCl)

Из литературы известно, что взаимодействие ацетилхлорида со свободными алкилсульфоксидами R_2SO приводит к получению соответствующих сульфидов через образование ацилосулфониевого интермедиата $[\text{RS}^+\text{OCOMe}]$ и его последующим восстановлением NaI . Нами установлено, что взаимодействие

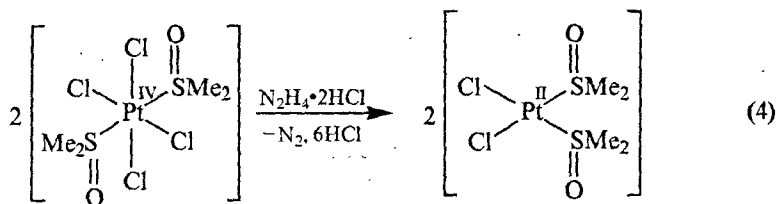
комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с кипящим ацетилхлоридом в отсутствие внешнего восстановителя приводит к дезоксигенированию Me_2SO и окислению платины(II) в платину(IV). При этом получается комплекс $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})(\text{Me}_2\text{SO})]$, содержащий одновременно как диметилсульфид, так и диметилсульфоксид в качестве лигандов. Результаты элементного анализа и ИК спектр продукта реакции хорошо согласуются с литературными данными для этого соединения. В реакции комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с ацетилхлоридом, платина(II) играет роль хлорсвязывающего центра, что и приводит к образованию тиоэфирного комплекса платины(IV). Тот факт, что в реакции комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с избытком ацетилхлорида дезоксигенированию подвергается только один из лигандов Me_2SO свидетельствует о согласованности процессов восстановления Me_2SO и окисления платины(II) в платины(IV). Реакция комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с ацетилхлоридом может быть представлена схемой (3):



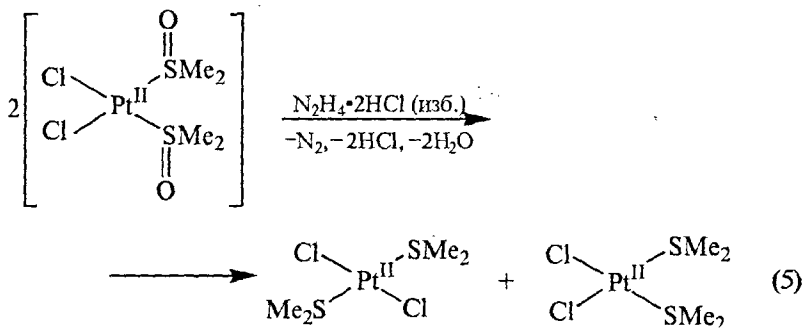
В комплексе $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ под действием MeCOCl диметилсульфоксид дезоксигенированию не подвергается и исходный комплекс остается без изменения.

Дезоксигенирование свободного и S-координированного диметилсульфоксида с использованием гидразин дигидрохлорида ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$)

В рамках данной диссертационной работы установлено, что при взаимодействии комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с гидразин дигидрохлоридом при двукратном избытке $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ происходит уменьшение степени окисления центрального атома и образование комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ в соответствии со схемой (4):

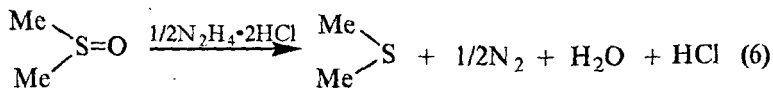


При *шестикратном* избытке гидразин дигидрохлорида (молярное соотношение $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2] : \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} = 1 : 6$) наряду с восстановлением иона металла имеет место дезоксигенирование внутрисферных молекул Me_2SO . В результате реакции была получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$. Реакция представлена схемой (5):

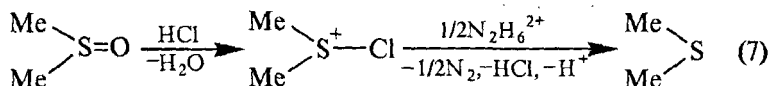


Было также установлено, что взаимодействие гидразин дигидрохлорида с комплексом $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ приводит к дезоксигенированию диметилсульфида, восстановлению платины(IV) в платину(II) и замещению хлоридных ионов на Me_2S с образованием соединения $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$. Продукт реакции был охарактеризован элементным анализом, методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Параллельно с дезоксигенированием *координированного* диметилсульфида с помощью гидразин дигидрохлорида были поставлены опыты по дезоксигенированию *свободного* Me_2SO этим же реагентом. Оказалось, что эта реакция также протекает легко и Me_2S выделяется с хорошим выходом (90%). Этот метод можно рекомендовать в качестве удобного и простого способа получения Me_2S в органической химии серы (схема 6):



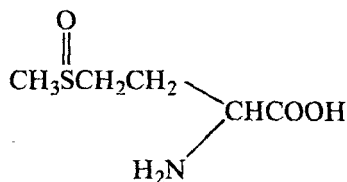
Важно отметить, что использование гидразин *сульфата* вместо гидразин *дигидрохлорида* приводит к резкому уменьшению выхода диметилсульфида. Это позволило предположить, что в механизме дезоксигенирования на первой стадии реакции происходит взаимодействие HCl с диметилсульфоксидом с образованием $[\text{Me}_2\text{SCl}]^+$. Далее хлорсульфониевая соль, обладающая высокой окислительной способностью, восстанавливается $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ (схема 7).



Если это предположение справедливо, то в качестве дезоксигенирующих реагентов диметилсульфоксида должны выступать и другие гидрохлориды, обладающие восстановительными свойствами, например $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Было показано, что это соединение действительно восстанавливает Me_2SO , однако, соответствующий тиоэфир получается с существенно меньшим выходом (30%).

Синтез комплексов платины(II) и платины(IV) с метионинсульфоксидом

С целью расширения круга объектов для изучения процесса дезоксигенирования *S*-координированных диалкилсульфоксидных соединений были синтезированы соединения платины(II) и платины(IV) с метионинсульфоксидом.



метионинсульфоксидом был применен как метод элементного анализа полученных соединений, так и количественный метод осаждения ионного хлора в виде AgCl . Было обнаружено, что при осаждении AgCl из растворов полученных метионинсульфоксидных комплексов платины(II) в диметилформамиде раствором AgNO_3 (мольное соотношение комплекс: нитрат серебра 1:2) и при осаждении раствором AgSO_3CF_3 в ацетонитриле были выделены соответствующие количества иона хлора. Данные элементного анализа соответствуют предполагаемому составу выделенных соединений, а значения молярной электропроводности полученных комплексов находятся в полном соответствии с таковыми для электролитов типа 1:1 приведенными в литературе.

Комплексы платины(IV) $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{MtHSO})]$, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{MeCN})(\text{MtHSO})]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})(\text{MtHSO})]\text{Cl}$ получали окислением соответствующих соединений платины(II) молекулярным хлором в хлороформе.

ВЫВОДЫ

1. *Дезоксигенирование* (восстановление) координированного сульфоксида и *окисление* иона платины(II) в платину(IV) в комплексах происходит *при взаимодействии*:
 - кипящей хлороводородной кислоты с соединениями $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]$ и $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{L}(\text{Me}_2\text{SO})]$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{Py}, \text{Me}_2\text{SO}$), а также, с полученными в рамках данной диссертационной работы, метионинсульфоксидными комплексами платины(II) $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{MtHSO})]$ и $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{ClL}(\text{MtHSO})]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{Me}_2\text{SO}$). Процесс восстановления сульфоксидов в комплексах платины(II) с использованием HCl прототируется ионом $\text{Pt}(\text{II})$ и приводит к получению алкилсульфидных комплексов платины(IV);
 - оксихлорида фосфора(V) с комплексом $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$. Данная реакция приводит к образованию соединения $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$. В этой реакции OPCl_3 является как реагентом, так и средой.
2. Степень окисления центрального атома не изменяется при дезоксигенировании сульфоксидных лигандов в комплексах платины(II) и платины(IV) *в случаях*:

- реакции *цис*- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$, а также *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{A}(\text{Me}_2\text{SO})]$ ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{Py}$) с избытком трихлорида фосфора(III). В результате восстановления лиганда Me_2SO образуются *цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$ и $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Py}(\text{Me}_2\text{S})]$;
 - реакции $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})]$ ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{Py}, \text{Me}_2\text{SO}$) и $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{MtHSO})]$, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\text{L}(\text{MtHSO})]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{Me}_2\text{SO}$) с концентрированной хлороводородной кислотой. При этом получены диметилсульфидные производные $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\text{A}(\text{Me}_2\text{S})]$ и $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{MtHS})]$, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\text{L}(\text{MtHS})]\text{Cl}$ соответственно. Данные реакции являются первыми примерами дезоксигенирования диалкилсульфоксидных лигандов в комплексах платины(IV);
 - взаимодействия $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с оксихлоридом фосфора(V). Проходящее при этом дезоксигенирование Me_2SO приводит к образованию соединения $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$.
3. Процесс согласованного двухэлектронного восстановления координированного Me_2SO и двухэлектронного окисления платины(II) в платину(IV) при взаимодействии $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с избытком ацетилхлорида приводит к получению комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})(\text{Me}_2\text{SO})]$. Дальнейшее дезоксигенирование сульфоксида в комплексе платины(IV) $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})(\text{Me}_2\text{SO})]$ не протекает даже при десятикратном мольном избытке MeCOCl .
 4. При обработке диметилсульфоксидом платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ выделяется соединение $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$, нагревание которого в твердой фазе приводит к дезоксигенированию Me_2SO , замещению хлоридных лигандов на Me_2S и получению комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2]$.
 5. При действии избытка гидразин дигидрохлорида (мольное соотношение комплекс $\text{Pt(IV)} : \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} = 1 : 6$) на комплексы $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ и $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ происходит как восстановление центральных атомов, так и дезоксигенирование сульфинильных групп Me_2SO ; в обоих случаях было выделено одно и то же диметилсульфидное соединение $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$. Дезоксигенирование лиганда Me_2SO без изменения степени окисления центрального атома происходит при реакции комплекса $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ с избытком $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ и приводит к соединению $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2]$.
 6. Свободный Me_2SO подвергается дезоксигенированию с использованием гидразин дигидрохлорида в качестве восстанавливающего реагента. Образующийся при этом Me_2S

был выделен из реакционной смеси с выходом 90%. Данный синтез предложен в качестве препаративного метода получения диметилсульфида в органической химии серы.

7. Метионинсульфоксид взаимодействует с комплексами платины(II) $[Pt^{II}Cl_2L_2]$, где $L = MeCN, Me_2SO$, а диметилсульфоксид с комплексом $[Pt^{II}Cl_2(MeHSO)]$ с образованием соответствующих комплексов катионного типа $[Pt^{II}ClL(MeHSO)]Cl$. Окисление полученных соединений молекулярным хлором в хлороформе приводит к получению комплексов платины(IV) $[Pt^{IV}Cl_3L(MeHSO)]Cl$. При окислении молекулярным хлором соединения $[Pt^{II}Cl_2(MeHSO)]$ был выделен комплекс $[Pt^{IV}Cl_4(MeHSO)]$.
8. Трихлорид фосфора(III), ацетилхлорид и гидразин дигидрохлорид являются эффективными дезоксигенирующими реагентами сульфинильной группы Me_2SO в комплексах платины(II) и платины(IV).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А., Эсаулова В. А. Дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексе $[PtCl_2(Me_2SO)_2]$ посредством PCl_3 // *Журн. общ. хим.* 1993. Т. 63. Вып. 10. С. 2386–2387.
2. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А., Эсаулова В. А. Различное поведение диметилсульфоксидной группы в комплексах платины(II) и платины(IV) по отношению к PCl_3 // *Журн. общ. хим.* 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 1554.
3. Кукушкин Ю. Н., Крылов В. К., Ларионова Ю. Е., Бавина М. В., Хроменкова З. А. Термические превращения комплексов платины(IV), осмия(IV), родия(III), содержащих протон, сольватированный Me_2SO // *Журн. общ. хим.* 1995. Т. 65. Вып. 6. С. 881–883.
4. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А. Дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексах платины(II) и платины(IV) посредством HCl // *Журн. общ. хим.* 1995. Т. 65. Вып. 9. С. 1409–1410.

5. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А., Эсаулова В. А. Новый способ дезоксигенирования диметилсульфоксида свободного и в комплексах платины // *Журн. общ. хим.* 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1785–1787.
6. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А. Новые дезоксигенирующие реагенты для диметилсульфоксидных комплексов платины // *Журн. общ. хим.* 1996. Т. 66. Вып. 10. С. 1752.
7. Кукушкин Ю. Н., Хроменкова З. А. Соединения платины с метионинсульфоксидом // *Журн. общ. хим.* 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 364–367.