

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.922

НОВЫЕ ПЕРФТОРКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(IV): СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ
К АЛКАНАМ И ЦИКЛОАЛКАНАМ

© 2019 г. И. П. Столяров^{1, *}, Н. В. Черкашина¹, А. В. Чураков¹,
А. В. Наумкин², А. Б. Корнев³, А. В. Черняк³, В. М. Мартыненко³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 11991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28

³Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432 Черноголовка
Московской обл., пр-т Академика Семенова, 1

*e-mail: stolarov-igic.ras@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.12.2017 г.

После доработки 31.12.2017 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Синтезированы и исследованы новые перфторкарбоксилатные комплексы Pt(IV) состава $[Pt(R_FCOO)_4]_n$ и $M_2[Pt(R_FCOO)_6]$ ($R_F = CF_3, C_2F_5$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NMe_4$), которые являются сильными окислителями, способными в мягких условиях окислять алканы в среде трифторуксусной кислоты с образованием сложных эфиров трифторуксусной кислоты и выступать в роли катализаторов окислительного трифторацетоксилирования алканов, циклоалканов и каркасных соединений. Они также могут служить исходными соединениями для синтеза других перфторкарбоксилатных комплексов платины в различных степенях окисления. Строение $(NMe_4)_2[Pt(CF_3COO)_6] \cdot 6CF_3COOH$ установлено методом PCA.

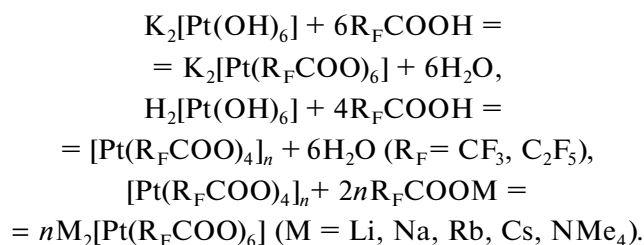
Ключевые слова: платина, перфторкарбоксилаты, окисление, алканы, циклоалканы

DOI: 10.1134/S0044457X19010203

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были подробно изучены ацетатные комплексы Pt(II) и Pt(III) [1–4], однако химия перфторкарбоксилатных комплексов платины до недавнего времени исчерпывалась единственным структурно исследованным соединением – трифторацетатом Pt(II). Структура трифторацетата Pt(II) $(Pt_4(CF_3COO)_8)$ была установлена еще в 1994 г. [5]. Для его получения смесь $Na_2[Pt(OH)_6]$, трифторуксусной и муравьиной кислот длительно нагревали при 72°C до появления следов металлической платины. По-видимому, сначала в результате кислотно-основной реакции образуется промежуточный продукт – трифторацетатный комплекс Pt(IV), который затем восстанавливается до конечного продукта. Действительно, ранее методом спектроскопии ЯМР ¹⁹⁵Pt было установлено, что в растворе гидроксиокомплекса $H_2[Pt(OH)_6]$ в безводной CF_3COOH присутствуют трифторацетат Pt(IV) *цис*- $Pt(CF_3COO)_4(H_2O)_2$, комплексные ионы $[Pt(CF_3COO)_5(H_2O)]^-$ и $[Pt(CF_3COO)_3(H_2O)_3]^+$ [6]. Нам удалось выделить индивидуальные перфторкарбоксилатные комплексы Pt(IV) из продуктов реакции гидроксиокомплексов Pt(IV) с избытком низших перфторкарбо-

новых кислот в отсутствие восстановителя в соответствии с уравнениями:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксиокомплексы $K_2[Pt(OH)_6]$ и $H_2[Pt(OH)_6]$ получали согласно [7] и [8] соответственно. Использовали ледяную уксусную кислоту марки “х. ч.” (Химмед) и перфторкарбоновые кислоты CF_3COOH (99%, Alfa Aesar GmbH, Германия) и C_2F_5COOH (97%, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Германия). Перфторкарбоксилаты щелочных металлов получали взаимодействием соответствующих карбонатов M_2CO_3 (х. ч.) с кислотами R_FCOOH . Трифторацетат тетраметиламмония получали взаимодействием водного раствора гидроксида тетраметил-

аммония (РЕАХИМ, СССР) с CF_3COOH и осаждали кристаллическую соль ацетоном. Элементный анализ на С, Н, N в полученных соединениях проводили на СНН-анализаторе ЕА3000 (Евровектор, ЕС). Содержание платины определяли гравиметрически после восстановления комплексов в растворе водородом. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) полученных соединений в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре фирмы Nikolet (Франция) с приставкой для съемки спектров НПВО. Масс-спектры комплексов в растворах получали методом электроспрея на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). Образцы растворяли в ацетонитриле, высушенном над молекулярными ситами 4 \AA (J.T. Baker, Phillipsburg, USA) непосредственно перед анализом, или в ледяной уксусной кислоте (Sigma-Aldrich, ACS reagent) до достижения концентрации $\sim 0.1\text{ мг/мл}$. Растворы комплексов с помощью микрошприца вводили непосредственно в масс-спектрометр. Температура испарителя составляла 150°C , соединительной линии — 200°C . Для распыления раствора и осушки использовали азот (1.5 и 10 л/мин соответственно). Напряжение для ионизации — 3.0 кВ для положительных ионов и -3.0 кВ для отрицательных ионов. Диапазон масс-спектров $200\text{--}2000\text{ } m/z$. Для анализа полученных результатов использовали программное обеспечение Shimadzu LabSolutions.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{195}Pt регистрировали на спектрометре высокого разрешения AVANCE III 500 МГц фирмы Bruker (Германия) с рабочими частотами 500 , 126 , 471 и 108 МГц соответственно. Все спектры снимали с растворов в CD_3CN при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Калибровку шкалы химических сдвигов для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C проводили по сигналам растворителя ($\delta(\text{CD}_2\text{HCN}) = 1.94\text{ м. д.}$ для ^1H и $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32\text{ м. д.}$ для ^{13}C), для спектров ЯМР ^{19}F — с использованием внутреннего стандарта ($\delta(\text{C}_6\text{F}_6) = -162.2\text{ м. д.}$).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 173 К с использованием MoK_α -излучения (графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Учет поглощения проводили на основании измерений интенсивности эквивалентных отражений [9]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена анизотропным полноматричным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [10]. Все $-\text{CF}_3$ -группы ротационно неупорядочены по трем или четырем положениям. Их уточнение проводили с наложением ограничений на расстояния С—F и F...F. Все атомы водорода были помещены в рассчитанные положения и уточнены с использованием модели “наездника”. Кристаллы $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_{24}\text{Pt}$ ($M = 1705.67$) тригональные,

$a = 15.0054(5)$, $c = 47.414(2)\text{ \AA}$, $V = 9245.6(6)\text{ \AA}^3$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$, $\rho_c = 1.838\text{ г/см}^3$, $F(000) = 4980$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.457\text{ мм}^{-1}$. Всего собрано 30187 отражений, из них 2484 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0283$. Окончательные факторы расходимости: $R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.1680$ для 1997 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и 0.0516 , 0.1787 по всем данным для 274 параметров.

Кристаллографические данные депонированы в Кэمبرиджском банке структурных данных под номером 1029288. РСА проведен в ЦКП ИОНХ РАН.

Идентификацию органических продуктов окисления алканов в реакциях с участием трифтороацетатных комплексов Pt(IV) проводили на хроматомасс-спектрометре серии 6890 с масс-селективным детектором 5973 фирмы Agilent (США) без предварительного выделения комплексов из смеси.

СИНТЕЗ ПЕРФТОРКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV)

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$. Кристаллический гидроксоплатинат калия $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (0.3753 г , 1 ммоль) нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником с 10 мл трифторуксусной кислоты в течение 15 мин . Осадок гидроксо соединения при кипячении полностью растворялся с образованием желто-оранжевого раствора. Большую часть трифторуксусной кислоты из раствора удаляли в вакууме 30 Торр при 60°C , остатки кислоты удаляли из полученного оранжевого “масла” при высушивании в вакуум-эксикаторе. В вакууме над КОН получено твердое желтое вещество, состав которого отвечает формуле $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$. Выход количественный.

	С	Pt
Найдено, %:	15.38;	20.39.
Для $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$		
вычислено, %:	15.14;	20.51.

ИК-спектр НПВО приведен в табл. 1, масс-спектр (электрораспыление в MeCN) — в табл. 2. Данные спектроскопии ЯМР:

^1H : (500 МГц , CD_3CN , 23°C , $\delta(\text{CD}_2\text{HCN}) = 1.94$): $\delta 10.72$ (CF_3COOH).

^{13}C : (126 МГц , CD_3CN , 23°C , $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$): 162.8 (m; $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 37.9\text{ Гц}$, $^2J(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) = 21.1\text{ Гц}$; COOPt); 159.6 (q; $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 40.2\text{ Гц}$; COOH); 116.4 (q; $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 286.5\text{ Гц}$; CF_3COOH); 112.9 (m; $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 289.5\text{ Гц}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) = 68.1\text{ Гц}$; CF_3COOPt).

^{19}F : (471 МГц , CD_3CN , 23°C , $\delta(\text{C}_6\text{F}_6) = -162.2$): $\delta -72.05$ (m; $^4J(^{19}\text{F}, ^{195}\text{Pt}) = 10.6\text{ Гц}$; CF_3COOPt); -74.55 (s; CF_3COOH).

^{195}Pt : (108 МГц , CD_3CN , 23°C): $\delta 3780$.

Таблица 1. ИК-спектры НПВО комплексов Pt(IV)

Соединение	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\nu_s(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\nu(\text{C-F})$, cm^{-1}
$\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1679, 1629	1405	1143
$\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1683, 1640	1390	1315, 1213, 1183, 1148, 1132
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1729, 1703	1379	1130
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1732, 1706	1370	1314, 1214, 1183, 1026
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1730, 1648	1378	1138
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1732, 1660	1372	1318, 1215, 1150, 1130
$\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1729, 1712	1379	1127
$\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1730, 1718	1370	1316, 1212, 1148, 1028
$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1729, 1676	1376	1136
$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1732, 1684	1371	1315, 1214, 1150, 1030
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	1722, 1698	1390	1143
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	1725, 1670	1418	1314, 1216, 1152, 1026
$\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4$	1680	1394	1140
$\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_4$	1706, 1608	1370	1317, 1213, 1180, 1149, 1029

Таблица 2. Масс-спектры соединений, полученные методом электрораспыления в ацетонитриле

Соединение	Масса, формула и заряд иона
$\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4$	664, $\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{OH})^-$ 682, $\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ 778, $\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})^-$ 1215, $\text{Pt}_2(\text{CF}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2^-$ 1365, $\text{Pt}_2(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})^-$ 1592, $\text{Pt}_3(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5^-$ 1595, $\text{Pt}_3(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^-$ 1689, $\text{Pt}_3(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3^-$
$\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_4$	882, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^-$ 1028, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})^-$
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6$	1931, $\text{K}_3\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{MeCN})^+$ 912, $\text{KPt}(\text{CF}_3\text{COO})_6^-$ 1064, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_7^-$
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$	556, $\text{Pt}(\text{OH})(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_2^+$ 864, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_4(\text{OH})^-$ 1212, $\text{KPt}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6^+$ 1769, $\text{KPt}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_7(\text{MeCN})^-$
$[\text{NMe}_4]_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6$	1095, $[\text{NMe}_4]_3\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{MeCN})^+$ 664, $\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{OH})^-$ 947, $[\text{NMe}_4]\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6^-$

[Pt(CF₃COO)₄]_n. Осажденный из водного раствора гидрат диоксида платины PtO₂ · nH₂O (H₂Pt(OH)₆) тщательно промывали метилацетатом или ацетоном и высушивали в вакууме над КОН. Освобожденный от избытка адсорбированной воды гидрат диоксида платины PtO₂ · nH₂O (0.280 г, 1 ммоль) нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником с 10 мл трифторуксусной кислоты в течение 15 мин. Осадок гидроксосоединения при кипячении почти полностью растворялся с образованием желто-оранжевого раствора, небольшой осадок удаляли фильтрованием через стеклянный пористый фильтр. Большую часть трифторуксусной кислоты из раствора удаляли в вакууме 30 Торр при 60°C, остатки кислоты из полученного оранжевого “масла” удаляли при выдерживании в вакуум-эксикаторе. В вакууме над КОН получено оранжевое твердое вещество, состав которого отвечает формуле Pt(CF₃COO)₄. Выход количественный.

	C	Pt
Найдено, %:	25.18;	30.39.
Для Pt(CF ₃ COO) ₄		
вычислено, %:	14.83;	30.14.

ИК-спектр НПВО приведен табл. 1, масс-спектр (электрораспыление в MeCN) — в табл. 2. Масс-спектр, содержащий ионы с двумя и тремя атомами платины, свидетельствует об олигомерном строении соединения [Pt(CF₃COO)₄]_n, n ≥ 3.

По аналогичной методике получали соединения Pt(C₂F₅COO)₄.

(NMe₄)₂[Pt(CF₃COO)₆]. Навеску 0.200 г Pt(CF₃COO)₄ и 0.230 г [NMe₄]OCOCF₃ растворяли в 5 мл CF₃COOH при нагревании с обратным холодильником до ~100°C. Полученный бледно-желтый раствор с небольшой взвесью фильтровали через стеклянный пористый фильтр и удаляли большую часть кислоты в вакууме при 60°C. Остатки кислоты удалялись при хранении полученного вязкого “масла” в вакуум-эксикаторе над КОН. Получено желтое гигроскопичное твердое вещество, состав которого отвечает формуле (NMe₄)₂[Pt(CF₃COO)₆]. Выход 95%. Вещество растворимо в метилацетате и нитрометане, нерастворимо в хлороформе. ИК-спектр НПВО приведен в табл. 1, масс-спектр (электрораспыление в MeCN) — в табл. 2. Из раствора в трифторуксусной кислоте в холодильнике получены монокристаллы, пригодные для РСА, который подтвердил ожидаемое строение соединения: молекула состоит из октаэдрического аниона Pt(CF₃COO)₆ и двух катионов NMe₄⁺. По аналогичной методике получены и другие комплексы состава M₂[Pt(CF₃COO)₆], где M = K, Na, Li, Rb, Cs.

K₂[Pt(C₂F₅COO)₆]. Кристаллический гидроксоплатинат калия K₂[Pt(OH)₆] (0.1640 г, 0.44 ммоль) нагревали до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником с 10 мл пентафторпропионовой кислоты в течение 30 мин. Осадок гидроксосоединения в ходе реакции полностью растворялся с образованием желто-коричневого раствора. Большую часть пентафторпропионовой кислоты из раствора удаляли в вакууме при 60°C. Полученное “масло” растворяли в 10 мл перфторбензола, растворитель отгоняли в вакууме при 60°C. Остатки кислоты удаляли из полученного твердого продукта при высушивании в вакуум-эксикаторе. В вакууме над КОН получено желто-оранжевое вещество состава K₂[Pt(C₂F₅COO)₆]. Выход количественный (0.4100 г). После переосаждения из смеси эфир-пентан (1 : 1) и высушивания в вакууме продукт получен в виде желтого порошка.

	C	Pt
Найдено, %:	17.86;	15.39.
Для K ₂ [Pt(C ₂ F ₅ COO) ₆]		
вычислено, %:	17.26;	15.59.

ИК-спектр НПВО приведен в табл. 1, масс-спектр (электрораспыление в MeCN) — в табл. 2. При хранении на воздухе продукт, не изменяя своей окраски, постепенно гидролизуетсся с образованием K₂[PtO(C₂F₅COO)₄], который превращается в исходное соединение при растворении в пентафторпропионовой кислоте.

Реакции окисления циклогексана, адамантана и n-алканов под действием трифторацетата Pt(IV) проводили в запаянных стеклянных ампулах, содержащих 20 мг трифторацетата Pt(IV), 0.40 мл CF₃COOH и 40–50 мг соответствующих углеводородов, в течение 0.5–2 ч при 100°C. Каталитические реакции окисления углеводородов проводили в запаянных стеклянных ампулах с трифторнадуксусной кислотой, которую получали *in situ* взаимодействием трифторуксусного ангидрида с 50%-ной H₂O₂ при охлаждении. К 0.40 мл смеси трифторнадуксусной и трифторуксусной кислот добавляли 20 мг K₂[Pt(CF₃COO)₆] или [Pt(CF₃COO)₄]_n и 0.050 мл углеводорода, затем ампулу запаивали и оставляли при 20°C на 16–24 ч. При комнатной температуре без перемешивания содержимое ампул постепенно становилось однофазным: слой углеводорода в ампуле уменьшался и полностью исчезал за 17–24 ч в результате окисления алкана с образованием вторичных алкилтрифторацетатов (последние растворялись в трифторуксусной кислоте). При этом каталитический активный комплекс Pt(IV) не разрушался — раствор оставался светло-желтым. В реакционной смеси методом хроматомасс-спектрометрии обнаруживали те же продукты, что и в реакциях

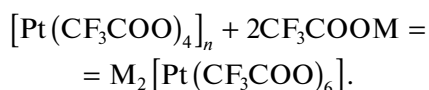
стехиометрического окисления алканов под действием соединений Pt(IV), и следы исходных алканов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидроксокомплексы Pt(IV) $K_2[Pt(OH)_6]$ (I) и $H_2[Pt(OH)_6]$ (II) (часто обозначаемый как $PtO_2 \cdot 4H_2O$) легко растворяются в кипящей трифторуксусной кислоте с образованием желто-оранжевых растворов, из которых после удаления кислоты при нагревании в вакууме были получены оранжевые соединения $K_2[Pt(CF_3COO)_6]$ (IIIa) и $[Pt(CF_3COO)_4]_n$ (IVa). Полученные комплексы устойчивы при 20°C, но гигроскопичны. Они растворяются в полярных растворителях (перфторкарбоновые и карбоновые кислоты, ацетонитрил, метилацетат, ацетон), но устойчивы лишь в некоторых из них.

Аналогичные реакции проведены с перфторпропионовой кислотой при температуре 70°C, в результате получены оранжевые комплексы $[Pt(C_2F_5COO)_4]_n$ (IVб) и $K_2[Pt(C_2F_5COO)_6]$ (IIIб). Последнее соединение оказалось светочувствительным. Перфторбутиратные комплексы Pt(IV) из реакционной смеси после обработки гидроксокомплексов Pt(IV) *n*-перфтормасляной кислотой выделить в твердом виде не удалось: они легко разлагаются. Под действием метилацетата, спирта или диэтилового эфира все эти соединения восстанавливаются до “платиновых синей” — перфторкарбоксилатных соединений платины в смешанной степени окисления +3.

Все полученные соединения Pt(IV) и продукты их восстановления могут быть использованы для получения других перфторкарбоксилатных комплексов Pt(IV). Взаимодействием IV с трифторацетатами щелочных металлов и тетраметиламмония в среде CF_3COOH получены комплексы $M_2[Pt(CF_3COO)_6]$ (IIIв–IIIе, M = Li, Na, Rb, Cs соответственно) и кристаллический комплекс $(NMe_4)_2[Pt(CF_3COO)_6] \cdot 6CF_3COOH$ (IIIж):



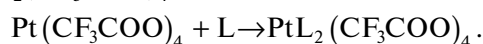
Комплекс $K_2[Pt(CF_3COO)_6] \cdot 2CF_3COOH$ был изучен методом спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{195}Pt . Спектры подтверждают химическое строение и высокую чистоту полученного комплексного соединения.

В спектрах протонного магнитного резонанса присутствует один широкий синглет при 10.72 м. д., принадлежащий кислым протонам остаточной CF_3COOH . В спектрах на ядрах ^{13}C и ^{19}F наблюдаются сигналы атомов углерода и фтора, принадлежащих одному типу трифторацетатных групп и участвующих в спин-спиновом взаимодействии с атомами ^{19}F и ^{195}Pt , а также сигналы несвязанной

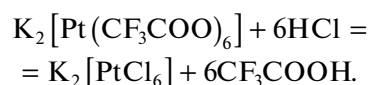
трифторуксусной кислоты. Наличие магнитного взаимодействия $^{13}C-^{195}Pt$ и $^{19}F-^{195}Pt$ подтверждает нахождение трифторацетатных групп во внутренней сфере комплексного аниона. Сигнал в спектре ЯМР ^{195}Pt при 3780 м. д. находится в области, характерной для Pt^{4+} , но не для платины в других степенях окисления [11].

Растворы $K_2[Pt(CF_3COO)_6] \cdot 2CF_3COOH$ в ацетонитриле-*d*₃ сохраняли стабильность в течение нескольких дней, в то время как растворы $(NMe_4)_2[Pt(CF_3COO)_6] \cdot 6CF_3COOH$ в том же растворителе быстро разлагались (вероятно, из-за окисления органического катиона), что не позволяло исследовать их методом ЯМР.

Взаимодействием IV с пиридином (L) и *o*-фенантролином (L₂) получены оранжевые комплексы $PtL_2(CF_3COO)_4$:



Комплекс IIIа реагирует с соляной кислотой с образованием малорастворимого гексахлороплатината калия:



Полученные соединения охарактеризованы данными химического анализа, ИК-спектров НПВО (табл. 1), спектров ЯМР и масс-спектров, полученных методом электроспрея в растворах (табл. 2). Полимерная природа IV подтверждена масс-спектрами в ацетонитриле. Строение IIIв установлено методом РСА (рис. 1).

Структура содержит катионы NMe_4^+ , анионы $Pt(O_2CCF_3)_6^{2-}$ и сольватные молекулы CF_3CO_2H . Катион расположен на оси третьего порядка. Атом Pt занимает частное положение $\bar{3}$, таким образом, только один карбоксилатный лиганд является кристаллографически независимым. Атом металла имеет немного искаженную октаэдрическую координацию. Карбоксилатные лиганды монодентатны и образуют почти идеальные углы $Pt1O1C1$ 122.6(3)°. Некоординированные атомы O(2) вовлечены в относительно сильные водородные связи с сольватными молекулами CF_3CO_2H , образуя супрамолекулярный дианион $[Pt(O_2CCF_3)_6 \cdot 6CF_3CO_2H]^{2-}$ (рис. 1). Трифторметильные группы лигандов ротационно неупорядочены по четырем положениям с соотношением заселенностей 0.40/0.37/0.13/0.10. Трифторметильные группы сольватной кислоты также неупорядочены по трем положениям с соотношением заселенностей 0.39/0.34/0.27. Насколько нам известно, соединение III — первый пример гомолептического карбоксилатного комплекса Pt(IV).

Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) была использована нами на начальном этапе работы для определения степени окисления платины в полученных соединениях. По данным РЭС, сте-

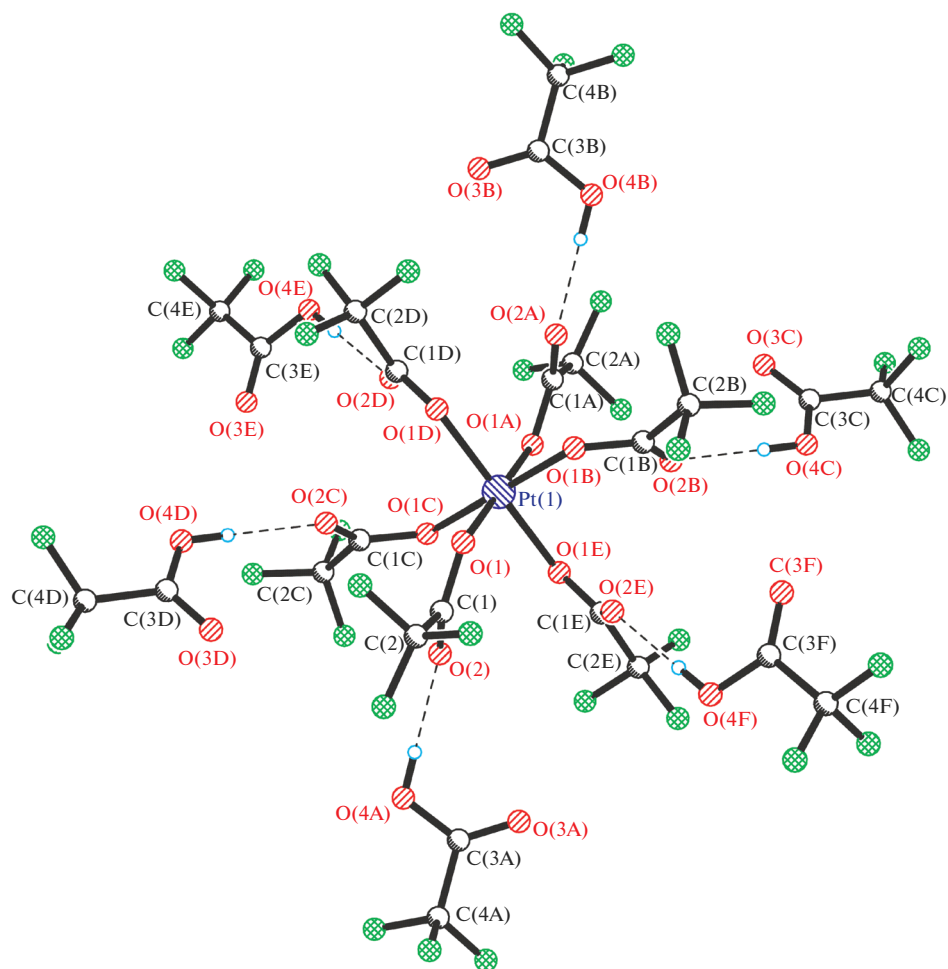


Рис. 1. Дианион $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6 \cdot 6\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]^{2-}$ в структуре III. Представлены только мажорные компоненты неупорядоченности $-\text{CF}_3$ -групп. Водородные связи показаны пунктиром. Избранные длины связей и углы: Pt(1)–O(1) 1.995(4), O(1)–C(1) 1.291(5), O(2)–C(1) 1.205(5) Å, $\text{O}Pt\text{O}$ 82.4(2)° и 97.6(2)°, C(1)O(1)Pt(1) 122.6(3)°, O(2)...O(4A) 2.689(6) Å.

пень окисления платины в комплексах III и IV равна +4, а в платиновых синях состава $\text{Pt}(\text{R}_f\text{COO})_3$ близка к +3 (рис. 2).

На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры $\text{Pt}4f_{7/2}$ исследованных образцов, а в табл. 3 – данные по энергиям связи, из которых,

Таблица 3. Энергии связи в неорганических соединениях платины

Соединение	$E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2})$, эВ
K_2PtF_6	77.8
K_2PtCl_6	75.7
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	75.3
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6$	79.2
$[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_4]_n$	79.6
$\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_3$	78.0
$\text{Pt}_4(\text{CF}_3\text{COO})_8$	73.9

согласно [12], следует, что атомы Pt находятся как в состоянии Pt(IV), так и в состоянии Pt(III), что является результатом частичного разложения соединения под действием рентгеновского излучения во время регистрации спектров.

Реакционная способность полученных комплексов Pt(IV) интересовала нас не только в связи с возможностью получения новых перфторкарбоксилатных комплексов платины, но и для использования в реакции окислительной функционализации алканов RH в растворах комплексов Pt(II) и Pt(IV) (реакция Шилова). В водных растворах хлорокомплексов эта реакция приводит к образованию алкилхлоридов RCl и спиртов ROH [13], а в водной CF_3COOH – к образованию смеси алкилхлоридов, спиртов и алкилтрифторцетатов ROCOCF_3 [14]. В присутствии *n*-бензохинона и CuCl_2 медленно протекает каталитическая реакция окисления алканов [15]. Замена сравнительно инертных хлорокомплексов плати-

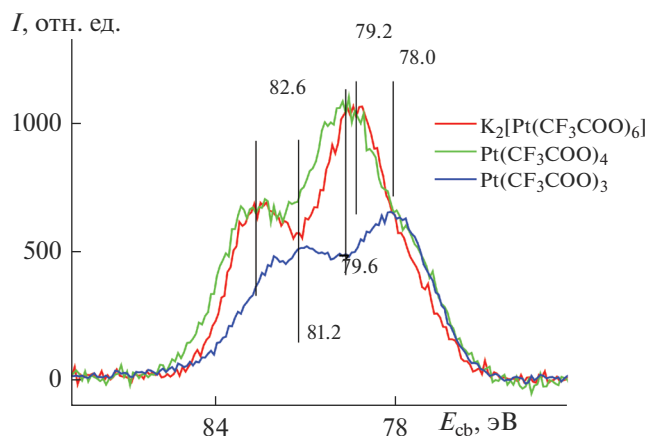


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Pt4f исследованных образцов.

ны на лабильные трифторацетатные в этой реакции должна привести к увеличению скорости реакции и к образованию алкилтрифторацетатов в качестве основных продуктов. В отличие от спиртов, последние устойчивы к дальнейшему окислению, группа CF₃COO применяется в органической химии для этерификации гидроксильной группы спиртов от окисления [16]. Получение алифатических спиртов путем гидролиза сложных эфиров трифторуксусной кислоты, образующихся при каталитическом окислении алканов, имеет явные преимущества перед гидролизом алкилхлоридов, образующихся при прямом хлорировании алканов или в реакции Шилова с участием хлорокомплексов платины.

Наши опыты показали, что трифторацетатные комплексы Pt(IV) в мягких условиях легко окисляют насыщенные алканы нормального строения, а также циклоалканы и адамантан в среде CF₃COOH с образованием соответствующих трифторацетатов. Из углеводородов нормального строения образуется смесь трифторацетатов вторичных спиртов, из циклогексана – циклогексилтрифторацетат, из адамантана – 1-адамантилтрифторацетат. В ходе реакции комплексы Pt(IV) восстанавливаются до комплексов в смешанной степени окисления, предположительно +3, и растворы темнеют.

В присутствии трифторнадуксусной кислоты и K₂[Pt(CF₃COO)₆] или [Pt(CF₃COO)₄]_n реакция окисления циклогексана и n-алканов (n-пентан, n-гексан, n-гептан и др.) с образованием соответствующих трифторацетатов идет каталитически. Примечательно, что, в отличие от оригинальной реакции Шилова, среди продуктов окисления n-алканов отсутствуют трифторацетаты первичных спиртов. Как известно, активация связи C–H алканов в реакции Шилова происходит при участии хлорокомплексов Pt(II), а комплексы Pt(IV) играют роль окислителя. Очевидно, в наших условиях механизм реакции комплексов с уг-

леводородами отличается от механизма реакции Шилова, так как в реакционной смеси отсутствуют комплексы Pt(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о высокой реакционной способности полученных соединений Pt(IV) по отношению даже к таким инертным углеводородам, как алканы, и возможности их применения в органическом синтезе для введения заместителя CF₃COO вместо атома водорода у вторичных и третичных атомов углерода алканов, циклоалканов и каркасных соединений типа адамантана.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 17-03-00355.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de C. T. Carrondo M.A.A.F., Skapski A.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1978. V. 34. № 6. P. 1857.
2. de C. T. Carrondo M.A.A.F., Skapski A.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1978. V. 34. № 12. P. 3576.
3. Рудый П.И., Черкашина Н.В., Мазо Г.Я. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 754.
4. Appleton T.G., Byriel K.A., Garrett J.M. et al. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 22. P. 5646.
5. Гэрбелзу Н.В., Тимко Г.А., Индричан К.М. и др. // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 11. С. 846.
6. Bedgood Jr.D.R. // Synthesis, characterization, and mechanistic studies on a group of platinum complexes using ¹⁹⁵Pt nuclear magnetic resonance, Thesis of PhD in Chemistry, Montana state University, Bozeman, Montana, 1991.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. С. 102.
8. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1820.
9. Sheldrick G.M. // SADABS, Program for scaling and correction of area detector data. University of Goettingen. Germany, 1997.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.
11. Still B.M., Anil Kumar P.G., Aldrich-Wright J.R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 665.
12. Нефедов В.И. // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
13. Гольдшлегер Н.Ф., Еськова В.В., Шилов А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1353.
14. Еськова В.В., Шилов А.Е., Штейнман А.А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 534.
15. Гольдшлегер Н.Ф., Лаврушко В.В., Хрущ А.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 10. С. 2174.
16. Защитные группы в органической химии / Под ред. МакОми Дж. М.: Мир, 1976. С. 113.