



Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах

Е. В. Гусева¹✉, Е. В. Фесик²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.03.2022 г.; после доработки: 24.04.2022 г.; принята в печать: 28.04.2022 г.

Аннотация – Представлены результаты модельных исследований по сравнительной оценке влияния 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 на состав продуктов их взаимодействия с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах. Установлено, что выделение продуктов и их состав определяется свойствами органической среды, такими как диэлектрическая проницаемость, полярность и устойчивость к кислотам; немаловажное значение имеет конформационная гибкость краун-эфиров. Исследование закономерностей влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в органических апротонных средах на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде ацидокомплексов платины открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь платины в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Ключевые слова: краун-эфиры, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, аквагексахлороплатинат водорода, взаимодействие, комплексные соединения, органические апротонные растворители, выделение, термодинамически стабильные продукты.

Utilization and biodegradation of wastes

Comparative evaluation of the composition of the products of the interaction of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media

Elena V. Guseva¹✉, Elena V. Fesik²

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: March 18; 2022; Revised: April 24, 2022; Accepted: April 28, 2022

Abstract – The results of model studies on the comparative evaluation of the effect of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 on the composition of the products of their interaction with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media are presented. It has been established that the release of products and their composition is determined by the properties of the organic medium, such as dielectric constant, polarity, and resistance to acids; the conformational flexibility of crown ethers is of no small importance. The study of the regularities of the influence of macroheterocycles 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 in organic aprotic media on the release of thermodynamically stable products into the solid phase in the form of platinum acid complexes opens up broad prospects for controlling the processes of minimizing platinum losses in the waste of the chemical industry associated with compounds involved in catalysis and carried out in non-aqueous organic media.

Keywords: crown ethers, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, hydrogen aquahexachloroplatinate, interaction, complex compounds, organic aprotic solvents, isolation, thermodynamically stable products.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства металлов платиновой группы (МПГ) делают их практически незаменимыми для решения многих задач в разных сферах народного хозяйства. Поэтому потребление МПГ постоянно растёт. Текущий спрос на отдельные металлы при непрерывном росте общего потребления МПГ изменяется, однако основной спрос приходится на платину и палладий [1–2].

По данным фонда Johnson Matthey [3] периодически наблюдается дефицит МПГ. Связывается это с неизменным объемом первичного предложения при ограниченном росте утилизации металлов. Так, к значительному снижению предложений по палладию и платине привело закрытие шахт в ЮАР и Северной Америке, а также снижение сбора ломов МПГ. Кроме того, при переработке руд цветных металлов извлечение МПГ далеко неполное, и значительная их часть теряется с отходами производства. Поэтому в качестве дополнительных сырьевых источников могут рассматриваться отходы горнодобывающих и перерабатывающих производств [4–5]. Обширный рынок вторичного сырья составляют отходы химической промышленности, связанные с соединениями, участвующими в катализе органических процессов, иногда проводимых в неводных средах.

Для извлечения МПГ в основном используются методы осаждения. Это сопровождается образованием промежуточных продуктов и неизбежно ведет к потерям. Использование соединений, селективно извлекающих МПГ, является перспективным. К подобным соединениям относятся краун-соединения [6], показывающие широкие практические возможности [7].

Наиболее доступными являются краун-эфиры, в частности, 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 (рис. 1а–1б, см. ниже), синтез которых впервые осуществлен в 1963–1967 гг. С. J. Pedersen [8].

Научной основой селективного извлечения платиновых металлов из объектов сложного состава является их комплексообразование с краун-эфирами. Следует отметить, что в большинстве работ исследуются солянокислые водно-органические системы, например, в [9].

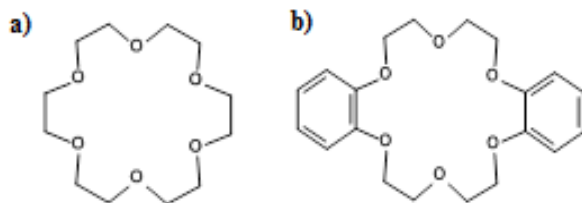


Рис. 1. Структурные формулы краун-эфиров: а) 18-краун-6; б) дибензо-18-краун-6.

Fig. 1. Structural formulas crown ethers: a) 18-crown-6; b) dibenzo-18-crown-6.

Поэтому *цель исследования* состояла в том, чтобы провести сравнительную оценку влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 на выход и состав продуктов их взаимодействия с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ в органических средах (ацетонитрил MeCN , дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, хлороформ CHCl_3). Данные растворители выбраны в качестве модельных для проведения исследований вследствие их различий по значениям диэлектрической проницаемости (ϵ_r), полярности и разной устойчивостью к кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовались следующие соединения.

1). 18-краун-6 (соединение **1**) – прозрачные кристаллы (ACS reagent, Sigma-Aldrich либо ч. д. а., РФ). Элементный состав $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$; температура плавления $38\text{--}39^\circ\text{C}$. Соединение **1** перед использованием сушили над P_2O_5 при температуре кипения CH_2Cl_2 (40°C) в пистолете Фишера и цеолитами в вакуумном эксикаторе. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2922, 2854, 2726 (CH_2); 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1352, 1316 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, **1120п**, 1092 [$(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 993, 968, 945 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 550, 464 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$].

2). Дибензо-18-краун-6 (соединение **2**) – белые ватоподобные гранулы (ACS reagent, Sigma-Aldrich либо ч. д. а. РФ). Элементный состав $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$; температура плавления $163\text{--}164^\circ\text{C}$. Соединение **2** перед использованием сушили цеолитами. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3062 $(\text{CH})_{\text{AR}}$; 2922, 2856, 2726 (CH_2); 1596, 1510, 1490 $(\text{CC})_{\text{AR}}$; 1456, 1418 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1342, 1332 $\omega(\text{CH}_2)$; 1292, 1258, 1232 [$\tau(\text{CH}_2)$, $(\text{PhOC})_{\text{s}}$, $(\text{PhOC})_{\text{as}}$]; 1170, **1132**, 1124, 1080, 1062, 1046, 1042, 1026 [$\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$, $(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$ + $\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$]; 996, 932, 916 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 900, 894, 860, 852, 842, 820, 812, 778 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 750, 740, 728 $\delta(\text{CH})^{\text{HHL}}_{\text{AR}}$; 606, 596, 558, 496 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$].

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (соединение **3**) – высокодисперсный светло-оранжевый порошок, полученный из $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красно-оранжевые расплывающиеся кристаллы, ACS reagent, Sigma-Aldrich,) непосредственно перед употреблением

следующим образом. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выдерживали над концентрированной H_2SO_4 в течение 3 ч, далее нагревали в муфельной печи при 60°C около 60 ч, затем сушили над P_2O_5 при температуре кипения CH_2Cl_2 (40°C) в пистолете Фишера и цеолитами в вакуумном эксикаторе. ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 350–310 (Pt–Cl). Электронный спектр поглощения (MeOH, λ , нм): 225, 250, 352, 434, 454, 526 {перенос заряда металл-лиганд ПЗМЛ, (d–d) переход}.

Растворители (MeCN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3 , бензол C_6H_6) очищали и обезвоживали однократно либо двукратно по стандартным методикам [10] непосредственно перед употреблением. Подготовительные операции и синтез проводили в атмосфере сухого аргона или азота с использованием техники Шленка.

Протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждали с помощью ТСХ и по температурам плавления продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластине Silufol-UV-254, проявляя с помощью УФ облучения (254 нм). Использовалась колоночная хроматография: в качестве неподвижной фазы силикагель (диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å, марка Lancaster).

Химический анализ на содержание углерода, водорода, азота выполняли на автоматическом CHNS–O анализаторе EA 1108 (Carlo Erba, Италия); хлора – микроаналитическим методом [11]; платины – рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СУР–02 РЕНОМ Ф1 (НТЦ Экспертцентр, Россия) либо на масс-спектрометре Elan–9000. Температуры плавления/ разложения определяли на микронагревательном столике Кофлера, затем уточняли с помощью данных дериватографии (ТГ/ДТА/ДТГ).

Термическую устойчивость, тепловые эффекты и индивидуальность синтезированных соединений оценивали на дериватографе Q–1500D системы Paulik-Paulik-Erdey в интервале температур 20–500 $^\circ\text{C}$ (платиновые тигли, масса навески 50–60 мг, скорость подъема температуры 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ в аргоне).

Для определения ионной проводимости измеряли электропроводность растворов в соответствующих растворителях на кондуктометре LM–301 (HYDROMAT, Германия, стандартная ячейка LM 3000).

Регистрацию ИК-спектров производили в области 4000–150 cm^{-1} на Фурье-спектрометре инфракрасном EQUINOX 55 («Bruker Corporation», США), а также на спектрофотометрах Perkin Elmer 16 PC FT IR (область 4000–400 cm^{-1}) и Specord M–80 (область 500–100 cm^{-1} , Carl Zeisse, Германия) при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали осушенное вазелиновое масло и бромид калия.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Bruker, Германия) или Тесла-567А (рабочая частота 100 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, в CDCl_3 , $\text{MeOH}-d_6$ в зависимости от растворимости изучаемых комплексов; внутренний стандарт – тетраметилсилан ТМС. Значения химических сдвигов (δ) приведены в миллионных долях (м.д.).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в УФ- и видимой области регистрировали на спектрофотометрах СФ-16 (ЛОМО,

Россия), Specol-10 (Carl Zeisse, Германия), на двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония) для растворов соединений в зависимости от их растворимости. Раствор сравнения – используемый для раствора растворитель; длина оптического пути 10 мм; концентрация растворенных веществ $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ранее в [12] описаны продукты взаимодействия соединений **1** и **2** с обезвоженной H_2PtCl_6 , выделенные в аналогичных средах. Состав соединений **4–8**, полученных с помощью соединения **3** ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$) и представленных ниже, практически не отличается от полученных ранее в [12].

Синтез $[2(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 4(18\text{CR6}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{NH}_3) \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 4). Соединение **3** (0,25 г или 0,61 ммоль) нагрели в колбе (60°C , 30 мин, вакуум), которую затем заполнили аргоном, добавили соединение **1** (0,168 г или 0,64 ммоль) и 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования вещества ($\sim 1,5$ ч). После декантации в горячем состоянии от растворителя промыли MeCN и C_6H_6 . Сушили над активированным Al_2O_3 в вакууме до постоянной массы. Соединение **4**: цвет оранжевый, выход 0,7 г (60%), плавится с разложением при 174°C . Элементный анализ $\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Pt}_2$. Найдено, %: С 30,25, Н 5,97, Cl 18,60, N 1,47, Pt 20,43. Вычислено, %: С 30,17, Н 5,87, Cl 18,60, N 1,47, Pt 20,43. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,82 (м, 24Н, OCH_2); 3,93–3,99 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,01–4,03 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,15–4,19 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,61–5,32 (2д уш, 4Н, H_2O); 10,73–10,78 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3190 (H_3O^+); 2932 (CH_2); 2388–1920 водородные связи; 1700, 1508 $\delta(\text{H}_3\text{O})^+$; 1652, 1520 [$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$]; 1642, 1636 $\delta(\text{HOH})$; 1456, 1396 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1362, 1352, 1324 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, **1120п**, 1092 [$(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 992, 948 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 601, 484 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 320 (Pt–Cl), 248 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[2(18\text{CR6}) \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) \cdot \{\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\}^{2+} \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 5). Синтез проводился аналогично синтезу **4**, но в качестве растворителя использовался $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, в котором соединение **1** предварительно растворяли. Соединение **5**: цвет желтый, выход 0,79 г (36%), температура плавления 80°C , температура разложения 161°C . Элементный состав $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{Cl}_{14}\text{O}_{18}\text{Pt}_3$. Найдено, %: С 19,95, Н 3,94, Cl 27,67, Pt 33,00. Вычислено, %: С 19,98, Н 3,99, Cl 27,58, Pt 32,46. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,82 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 3,93–3,99 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,67–5,39 (м уш, 12Н, H_2O). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3300 (H_2O); 2920, 2880, 2856 (CH_2); 2176–1760 водородные связи; 1580 $\delta(\text{HOH})$; 1496 ($\text{C}=\text{C}$); 1456, 1404 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376, 1328, 1352, 1324 $\omega(\text{CH}_2)$; 1140, 1128, **1100п**, 1096, 1024, 1012 [$(\text{COC})_{\text{as}}$, $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 988, 960 [$(\text{COC})_{\text{s}}$ + $\rho(\text{CH}_2)$ + $(\text{CC})_{\text{CR}}$]; 858, 816 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 608, 480 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 500, 428 [$\text{Pt}^{\text{II}}-\text{C}_2\text{H}_4$] + $\delta(\text{CCl})$; 326 ($\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}$); 248 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[2(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 4(18\text{CR6}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 6). Синтез проводился аналогично синтезу **4**, но в качестве растворителя использовали CH_3Cl . Соединение **6**: цвет оранжевый, выход 0,75 г (60%), температура

плавления 51°C , температура разложения 130°C . Элементный состав $\text{C}_{49}\text{H}_{111}\text{Cl}_{13}\text{O}_{30}\text{Pt}_2$. Найдено, %: С 28,91, Н 6,24, Cl 20,98, Pt 19,21. Вычислено, %: С 28,95, Н 5,47, Cl 22,73, Pt 19,21. Спектр ЯМР¹H (CDCl_3 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,72–3,79 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 3,95–3,99 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,11–4,19 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,23–4,29 (м, 24Н, $-\text{OCH}_2$); 4,62–5,31 (4д уш, 8Н, H_2O); 10,71–10,79 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3400 (H_2O); 3190 (H_3O^+); 2920 (CH_2); 1896 водородные связи; 1536 $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$; 1560 $\delta(\text{HOH})$; 1456, 1404 $\delta(\text{CH}_2)$; 1376 $\omega(\text{CH}_2)$; **1088п** [(COC)_{as}, (CC)_{CR}]; 988, 956 [(COC)_s + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC)_{CR}]; 896, 867, 840 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 467 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 395 $\delta(\text{CCl})$; 324 (Pt–Cl); 239 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[\text{2}(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot \text{4}(\text{DB18CR6}) \cdot \text{2}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{2}(\text{NH}_3) \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 7).

Соединения **3** (0,25 г или 0,61 ммоль) и **2** (0,22 г или 0,61 ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C в течении 30 мин, колбу заполнили сухим аргонном и добавили 10 мл MeCN. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и образования осадка (~1 ч), который промыли смесью $\text{MeNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$. Сушили в вакууме до постоянной массы над Al_2O_3 . Соединение **7**: цвет желтый, выход 0,19 г (22%), плавится с разложением при 178°C . Элементный состав $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Pt}_2$. Найдено, %: С 41,93, Н 4,88, Cl 15,26, N 1,20, Pt 17,00. Вычислено, %: С 41,86, Н 4,88, Cl 15,48, N 1,22, Pt 17,00. Спектр ЯМР¹H (DMSO-d_6 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,79 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 3,82–3,84 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 3,92–3,94 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 3,97–3,99 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 4,05–4,09 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 4,11–4,13 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 4,17–4,23 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 4,25–4,30 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 6,98–7,11 4д, 7,19–7,23 4д, 7,25–7,29 4д, 7,38–7,43 4д (24Н, ArH); 4,61–5,32 (2д уш, 4Н, H_2O); 10,73–10,78 (2т уш, 6Н, H_3O^+). ИК (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2392 (CH_2); 2340–2376 водородные связи; 2112, 1672, 1536 [$(\text{H}_3\text{O})^+$, $\delta(\text{H}_3\text{O})^+$]; 1672, 1540 [$\delta_{as}(\text{NH}_3)$, $\delta_s(\text{NH}_3)$]; 1648 $\delta(\text{HOH})$; 1594, 1504, 1484 (CC)_{AR}; 1452, 1428, 1400 $\delta(\text{CH}_2)$; 1390, 1376, 1360, 1356, 1340, 1320, 1304 $\omega(\text{CH}_2)$; 1254, 1224, 1208 [$\tau(\text{CH}_2)$, (PhOC)_s, (PhOC)_{as}]; 1172, **1124**, 1098, 1084, 1072, 1058 [$\delta(\text{CCH})_{AR}$, (COC)_{as}, (CC)_{CR} + $\delta(\text{CCH})_{AR}$]; 980, 952 [(COC)_s + $\rho(\text{CH}_2)$ + (CC)_{CR}]; 870, 836, 830, 820, 798 [пульс. краун-кольца, $\rho(\text{CH}_2)$ + (CO)]; 782, 762, 742 $\delta(\text{CH})^{\text{HPL}}_{AR}$; 660 (Pt–аромат. кольцо); 602, 577, 515 [$\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$]; 333 (Pt–Cl), 262 (Pt– μ –Cl).

Синтез $[(\text{DB18CR6}) \cdot \text{6}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \{\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\}^{2+} \cdot (\text{Pt}_2\text{Cl}_{10})^{2-}]$ (продукт 8).

Колбу с соединением **3** (0,25 г или 0,61 ммоль) вакуумировали при температуре не более 60°C (30 мин), заполнили сухим аргонном и добавили раствор **2** (0,22 г или 0,61 ммоль) в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Перемешивали при температуре не более 60°C до окончания изменения окраски и кристаллизации вещества (1 ч). Продукт быстро промыли смесью $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, затем сушили в вакууме над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение **8**: цвет зеленый, выход 0,71 г (51%), плавится с разложением при 180°C . Элементный состав $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Cl}_{10}\text{O}_{12}\text{Pt}_3$. Найдено, %: С 18,19, Н 2,65, Cl 24,18, Pt 40,00. Вычислено, %: С 18,38, Н 2,79, Cl 24,72, Pt 40,74. Спектр ЯМР¹H (DMSO-d_6 , эталон ТМС, δ , м.д.): 3,75–3,79 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 3,82–3,84 (м, 8Н, $-\text{OCH}_2$); 6,93 д, 7,12 д, 7,26 д, 7,38 д (8Н, ArH); 4,60–5,35 (м уш., 12Н, H_2O). ИК-спектр (осушенное вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2928

(CH₂); 2292–23392 водородные связи; 1500 (C=C); 1648 δ (НОН); 1504, 1492 (CC)_{AR}; 1456, 1416 δ (CH₂); 1376, 1336 ω (CH₂); 1252, 1224, 1208 [τ (CH₂), (PhOC)_s, (PhOC)_{as}]; 1168, **1128** [δ (CCH)_{AR}, (COC)_{as}, (CC)_{CR} + δ (CCH)_{AR}]; 988, 952 [(COC)_s + ρ (CH₂) + (CC)_{CR}]; 872 [пульс. краун-кольца, ρ (CH₂) + (CO)]; 784, 764, 744 δ (CH)^{нпл}_{AR}; 660 (Pt^{IV}–аромат. кольцо); 602, 577, 515 [δ (COC), δ (CCO)]; 332 (Pt^{IV}–Cl); 254 (Pt– μ –Cl); 486 [Pt^{II}–C₂H₄]+ δ (CCl).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты **4–8**, образующиеся при взаимодействии **1** или **2** с **3** представляют устойчивые мелкодисперсные порошки, имеющие ионную природу, на, что указывают измерения электропроводности их растворов в MeCN, находящиеся в пределах (89–90) 10^{–6} S·см^{–1} по сравнению с чистым MeCN – 3,0 10^{–6} S·см^{–1}. Образование **4–8** в реакциях является стабильным, наблюдается при умеренной температуре и при температурах, близких к температурам кипения растворителей. Изменение мольного соотношения исходных веществ (**1**: **3** или **2**: **3**) в пределах от 1:1, 1:2, 2:1 практически не влияет на состав продуктов, а лишь на их выход. Подробный анализ данных по выходу продуктов реакции в зависимости от значений ϵ_r растворителей [13] и строения краун-эфиров показал ряд закономерностей (табл. 1).

Таблица 1. Данные по выходу (%) продуктов **4–8** в MeCN, C₂H₄Cl₂ и CHCl₃ в зависимости от ϵ_r растворителей

Table 1. Data on the yield (%) of products 4-8 in MeCN, C₂H₄Cl₂ и CHCl₃ depending on the ϵ_r of the solvents

Растворитель	MeCN; $\epsilon_r=36,02$	C ₂ H ₄ Cl ₂ ; $\epsilon_r=10,36$	CHCl ₃ ; $\epsilon_r=4,72$
	Выход, %		
Продукты с соединением 1	4 – 70%	5 – 36%	6 – 60%
Продукты с соединением 2	7 – 71%	8 – 22%	6a – 0%

В MeCN продукты **4** и **7** образуются с высокими выходами (~ 70%) в реакциях **3** с **1** и **3** с **2**. В C₂H₄Cl₂ выход основного продукта низкий, как в реакциях **3** с **1** (продукт **5**), так и **3** с **2** (продукт **8**): соответственно 36% и 22%. Интересным фактом является образование продукта **6** и его высокий выход (60%) в CHCl₃ в реакциях **1** с **3**. Однако реакция между **2** и **3** в CHCl₃ не приводит к образованию продукта, где бы обнаруживались молекулы краун-эфира, на, что указывают, например, данные дериватографии (рис. 2, см. ниже) и инфракрасной спектроскопии (рис. 3, см. ниже).

Продукт реакции представляет собой сложную смесь веществ, где молекулы краун-эфира отсутствуют. Так, в ИК-спектре в области 1200–500 см^{–1}, где обычно проявляются валентные и деформационные колебания этиленгликолевых звеньев краун-эфиров [14–17], наблюдается практически их отсутствие. Одной из основных причин, по-видимому, является расщепление молекул краун-эфира под действием кислотного соединения **3**. Сочетание таких факторов, как низкая сольватирующая способность CHCl₃ и конформационная

жесткость **2** не позволяет застабилизировать часть молекул **2**, что ведет к их полному разрушению.

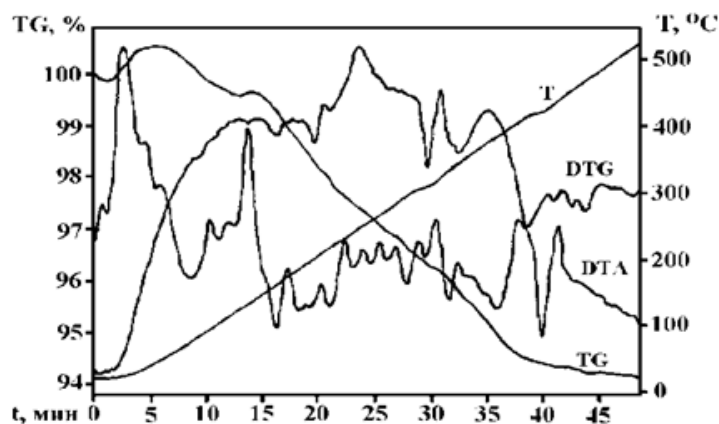


Рис. 2. Дериватограмма сложной смеси продуктов, полученной при проведении реакции в CHCl_3 между **2** и **3**.

Fig. 2. Derivatogram of a complex mixture of products obtained by carrying out the reaction in CHCl_3 between compounds **2** and **3**.



Рис. 3. ИК спектр сложной смеси продуктов, полученной при проведении реакции в CHCl_3 между **2** и **3**.

Fig. 3. IR spectrum of a complex mixture of products obtained by carrying out the reaction in CHCl_3 between compounds **2** and **3**.

Очевидно, при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей в реакциях **1** с **3** или **2** с **3** на ход процесса оказывает влияние их химические свойства. В частности, известна [18] способность алкилхлоридов в присутствии катализаторов (хлоридов металлов или минеральных кислот) участвовать в электрофильном замещении атомов водорода в бензольном кольце на алкильные группы (*реакция Фриделя-Крафтса*), что необходимо учитывать в реакциях с **2** при использовании алкилхлоридов в качестве растворителей. На

данные факты указывает и анализ зависимости выхода продуктов реакции от ϵ_r растворителей, представленный ранее в таблице 1. Для продуктов **4–6**, выделенных в реакциях **1** с **3** сольватирующая способность растворителя не является определяющей. Поэтому на выход влияет конформационная подвижность **1**. Для продуктов **7–8**, выделенных в реакциях **2** с **3** высокая сольватирующая способность растворителей способствует высокому выходу (табл. 1), что ярко отражается на диаграммах зависимости выхода продуктов от ϵ_r (рис. 4).

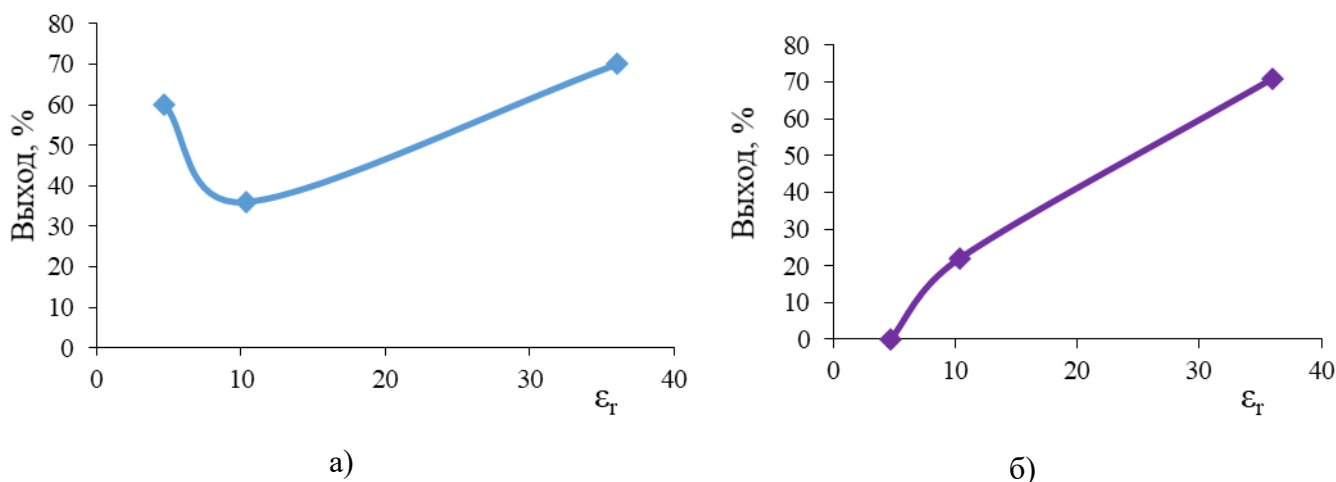


Рис. 4. Зависимость **выход** = $f(\epsilon_r)$ для **4–6** (а) и **7–8** (б) в MeCN, $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$

Fig. 4. Dependence **yield** = $f(\epsilon_r)$ for **4–6** (a) and **7–8** (b) in MeCN, $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$

Детальная информация о строении соединений **4–8** получена при изучении методами ЯМР¹H-, ИК- и электронной спектроскопии.

ЯМР¹H-спектроскопия

Исследование спектров ЯМР¹H продуктов показало (см. эксп. часть), что кроме сигналов протонов метиленовых и арильных групп звеньев краун-эфиров наблюдаются сигналы протонов групп H_3O^+ и/или H_2O , подтверждающие образование комплексов краун-эфиров этими частицами [19–27]. Однако стоит указать на возможность пересольватации соединений при использовании данного метода, поскольку все продукты являются супрамолекулярными ассоциатами. Это не дает возможности четко определить группы, входящие в состав продуктов в виде межкристаллитных с помощью данного метода.

ИК-спектроскопия

Одним из основных методов, используемых при изучении строения молекул, содержащих этиленгликолевые звенья, является ИК-спектроскопия. Отнесение экспериментально найденных частот в краун-эфирах обычно проводят на основе данных теоретического анализа нормальных колебаний полиэтиленгликоля [17]. Характерные для этиленгликолевых звеньев колебательные частоты для большинства краун-эфиров и их бензопроизводных проявляются преимущественно в одних и тех же областях, изменяется обычно характер спектров [14–16, 19–26, 28].

Колебательные частоты этиленгликолевого звена зависят от его конформации [29–30]. Высокой конформационной чувствительностью в краун-эфирах обладают колебания в областях 1200–800 и 600–500 см^{-1} . Не подверженными влиянию комплексообразования и фазового состояния являются колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $[\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ и $[\delta(\text{CCO}), \delta(\text{COC})]$ [16, 17, 28, 29]. Однако волновые числа этих колебаний существенно зависят от вида конформаций, реализующихся в этиленгликолевых звеньях, изменяясь в широких пределах в зависимости от величины торсионных углов. Высокой конформационной чувствительностью обладают колебания в области 750–1000 см^{-1} [14, 15].

Исследование ИК–спектров соединений 4–8

В экспериментальной части представлены данные по ИК–спектрам соединений **4–6** в областях 4000–400 см^{-1} и 500–200 см^{-1} . Сопоставление ИК–спектров **4–6** со спектрами **1** показывает, что характер полос поглощения в области внутрилигандных колебаний заметно меняется. В **1** частотам $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ соответствует расщепленный синглет ($\sim 1132, 1050, 1030, 1008 \text{ см}^{-1}$) с максимумом $\sim 1108 \text{ см}^{-1}$. В **4** – это интенсивный широкий дублет (1140, 1092 см^{-1}) с небольшим перегибом (1120 см^{-1}); в **5** максимум колебаний, в которые вносят вклад $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ смещается до 1100 см^{-1} , площадь полосы поглощения увеличивается и перераспределяется характер расщепления ($\sim 1140, 1128, 1096, 1024, 1012 \text{ см}^{-1}$). В **6** частоты $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ носят более сглаженный характер, чем в **5** и имеют максимум при 1088 см^{-1} . Поскольку в **4** и **5** $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ смещается на 12 и 8 см^{-1} , а в **6** на 20 см^{-1} , то в последнем комплексе связь гостя с донорными атомами кислорода более сильная.

Учитывая значения частот $[\nu_{\text{as}}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}}]$ в **4–6**, **1** и корреляции «спектр–структура» [29–30] можно указать, что наблюдаемые изменения связаны с перестройкой этиленгликолевых звеньев и комплексообразованием. Однако, судя по количеству реализуемых полос поглощения в **4** и **6**, структура **1** в этих комплексах не близка симметричной, что связано с реализацией разных конформаций. В **5**, по-видимому, реализуются в большинстве этиленгликолевых звеньях TGT-конформации.

В области ИК-спектра 900–800 см^{-1} для комплексов краун-эфиров наблюдается зависимость волновых чисел от состава, природы катиона и типа аниона [14]. В **1** в этой области находится несимметричный триплет $[\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})] \sim 893, 867, 840 \text{ см}^{-1}$. В соединениях **4–6** характер полос поглощения этих колебаний резко меняется и различается между собой, что подтверждает конформационную перестройку этиленгликолевых звеньев макроцикла **1** при комплексообразовании; разные значения основных колебательных частот указывают на различный конформационный состав этиленгликолевых звеньев в образуемых комплексах и, следовательно, косвенно на состав.

В **4** частоты $[\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}, \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})]$ проявляются в виде двух интенсивных дублетов $\sim 992, 948 \text{ см}^{-1}$ и $858, 816 \text{ см}^{-1}$. В **5** в этой области

наблюдаются интенсивная полоса поглощения $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ с незначительным перегибом $\sim 988 \text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения $\sim 816 \text{ см}^{-1}$ с небольшим расщеплением $\sim 852 \text{ см}^{-1}$. В **6** частоты [$\nu_{\text{(пульс. краун-кольца)}}$, $\rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{CO})$] проявляются в виде интенсивного поглощения с максимумами при $\sim 956, 988 \text{ см}^{-1}$ и триплетной полосы $896, 867, 840 \text{ см}^{-1}$ с максимальной средней компонентой.

В соединении **3** присутствуют гидратированные протоны и комплексный анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Комплексы краун-эфиров, в которых гидратированные протоны или вода связаны непосредственно с краун-кольцом, достаточно широко освещены и исследованы разными методами [19–26].

Согласно этим данным можно утверждать, что в соединениях **5** и **6** широкая полоса поглощения с максимумом $\nu(\text{H}_2\text{O}) \sim 3300$ и 3400 см^{-1} , а также острый пик $\delta(\text{HOH}) \sim 1580$ и 1560 см^{-1} соответственно относятся к координационно-связанной воде.

В **6** деформационные колебания двух молекул воды проявляются при $\sim 1642, 1636 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, в соединении **6** атомы водорода молекул воды, входящих в состав первой координационной сферы, образуют водородные связи с некоторыми эфирными атомами кислорода макроциклов.

В ИК-спектре соединений **4, 6** фиксируются частоты, характерные для деформационных и валентных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в областях (см^{-1}): $1175\text{--}1050$, $1570\text{--}1508$, $1700\text{--}1670$ (с), $3100\text{--}3190$ (ш). Полосу симметричных деформационных колебаний группы $(\text{H}_3\text{O})^+$ в области $1175\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ выделить трудно, потому что на означенные колебания накладываются сложные валентные и деформационные колебания связей C–C, C–O и деформация углов звеньев $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

Появление молекул аммиака в составе **4** объясняется процессами взаимодействия MeCN с продуктами частичной деструкции макроцикла под действием кислотного соединения **3**. Эффект координации и образования водородных связей молекулами аммиака проявляется в сдвиге полос деформационных колебаний в область более высоких частот. В свободном аммиаке они имеют значение: $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) \sim 1628$, $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3) \sim 950 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре соединения **4** обнаруживаются $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) \sim 1652 \text{ см}^{-1}$; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3) \sim 1520 \text{ см}^{-1}$ [31]. Однако наличие кислотного соединения позволяет полагать, что большая часть из молекул аммиака находится в протонированной форме. Очевидно, в состав комплекса входят как молекулы аммиака, так и аммиак в протонированной форме, поэтому между этими формами существует равновесие, как и между ионами аммония и гидроксония.

В ИК-спектре соединения **4** в области, где находятся деформационные и валентные колебания частиц $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекул воды и аммиака, наблюдаются три группы широких полос в интервалах $1800\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$, $2400\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$, $2800\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$. Данный факт указывает на присутствие водородных связей, которые, очевидно, образуют частицы $(\text{H}_3\text{O})^+$, молекулы воды и аммиака с эфирной системой атомов кислорода краун-эфирного цикла [31–33].

Для бензосодержащего краун-эфира – соединения **2** в колебания $\nu_{as}(\text{COC})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{CR}}$ вносит вклад также частоты $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$. Суммарно они представлены интенсивной слабо расщепленной полосой поглощения ($\sim 1170, 1124 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при 1132 см^{-1} , а также тремя синглетами $\sim 1080, 1062, 1026 \text{ см}^{-1}$ и средней интенсивности дублетом $\sim 1042, 1046 \text{ см}^{-1}$. В области $1300\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре **2** наблюдается интенсивный дублет, который связан с валентными колебаниями звеньев $[\nu_s(\text{PhOC})]$ и $[\nu_{as}(\text{PhOC})]$ с участием анизольных атомов кислорода [14–15].

В соединении **7** колебаниям $[\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}, \nu_{as}(\text{COC}), \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \delta(\text{CCH})_{\text{AR}}]$ соответствует среднеинтенсивный триплет с максимумами $\sim 1124, 1084, 1058 \text{ см}^{-1}$ и небольшими расщеплениями $\sim 1172, 1098, 1072 \text{ см}^{-1}$; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – синглетная полоса $\sim 952 \text{ см}^{-1}$ с небольшим перегибом $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

В соединения **8** колебаниям $\nu_{as}(\text{COC})$ соответствует малоинтенсивная полоса поглощения $\sim 1128 \text{ см}^{-1}$; частотам $[\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})_{\text{CR}} + \rho(\text{CH}_2)]$ – полоса поглощения $\sim 952 \text{ см}^{-1}$ с незначительным расщеплением высокочастотной компоненты $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

В соединениях **7–8** наблюдается небольшой низкочастотный сдвиг колебаний $\nu_{as}(\text{COC})$ на 8 и 4 см^{-1} соответственно по сравнению с достаточно большим низкочастотным сдвигом колебаний $\nu_s(\text{PhOC})$ и $\nu_{as}(\text{PhOC})$ на 32 и 24 см^{-1} соответственно. Это указывает на значительное взаимодействие молекул гостя, заключенного в полость макроцикла, с анизольными атомами кислорода соединения **2**, чем с кислородом этиленгликолевых звеньев.

ИК-спектры комплексов **7–8** в области $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ достаточно индивидуальны (см. эксп. часть). Таким образом, наблюдаемые изменения указывают на эффект координации, а различия в характере спектров на неодинаковый состав и структуру.

Процессы превращения растворителей при взаимодействии **3** с **1** и **2** близкие или аналогичные. Поэтому составы **4** и **7**, **5** и **8** близки.

Анионная часть продуктов **4–8** представлена хлорокомплексами Pt (IV). О присутствии хлоридных комплексов платины свидетельствуют частоты, принадлежность которых выявляется при сравнительном рассмотрении ИК-спектров в области ниже 600 см^{-1} исходных соединений **1–3** и комплексов **4–8**. Высокая интенсивность валентных колебаний связей Pt–Cl указывает на внешнесферный характер всех образуемых хлорокомплексов платины [22, 31, 34]. Присутствие частиц Pt (II) с молекулами C_2H_4 связано с процессами окислительно-восстановительного характера в результате расщепления части молекул полиэфира [35].

Электронная спектроскопия

Для подтверждения ионного состояния платины в комплексах **4–8** сняты электронные спектры поглощения (ЭСП) в интервале $300\text{--}700 \text{ нм}$ в разных растворителях (DMSO, CHCl_3 или CH_2Cl_2). Сравнительные исследования ЭСП показывают [36], что каждый из продуктов имеет полосы поглощения,

соответствующие электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических хлоридных комплексов Pt (IV): λ , нм (ϵ) — 483–490 (27), 465–475 (32); 370–378 (220), 353–350 (294). ЭСП комплексов **5** и **8** содержат также слабые полосы поглощения, соответствующие электронным переходам сильно восстановленной системы Pt (II) в области $\lambda = 300$ –310 нм, 346–353 нм.

Дериватографические исследования

Анализ зависимостей ТГ/ДТГ/ДТА соединений **4–8** (табл. 2–3) показал, что общей особенностью для всех выделенных продуктов является многостадийность процессов термоллиза, о чем свидетельствуют по несколько пиков на кривых ДТА, указывающие на сложный состав.

Сопоставление температур плавления соединений **1** (39–40°C) и **4** (174°C) показывает, что до точки плавления на дериватограммах не наблюдается пиков, отвечающих значительным потерям массы и тепловым эффектам (табл. 2). Основная потеря массы приходится на интервал 110–206°C. После точки плавления (174°C) повышение температуры на ~3–5°C влечет резкую потерю массы, связанную с полным разложением (найденно ~ 55,30%, вычислено 55,31%) и включает процессы термоокислительной деструкции краун-эфира, окисление и удаление легколетучих компонентов (NH_3 , H_2O , H_3O^+). Если учесть, что связывание соединения **1** с H_3O^+ происходит в большей степени с помощью водородных связей, то можно утверждать, что катионную часть продукта составляет комплекс соединения **1** с ионами гидроксония, а также аммония, учитывая возможность протонирования молекул NH_3 .

Таблица 2. Исследования фазовых переходов в соединениях **4–6**

Table 2. Studies of phase transitions in compound **4–6**

Соединение 4				Соединение 5			
Интервал, °C	Пик ДТА,°C	Потеря массы		Интервал, °C	Пик ДТА,°C	Потеря массы	
		ТГ-кр.	Расчет			ТГ-кривая	Расчет
0–110	-	55,30	Σ55,31	0–107	80 (эндо)	1,50	1,55
110–206	174 (эндо)	15,65	Σ24,24	107–203	161 (эндо)	54,30	54,16
206–297	275 (экзо)	3,50		203–256	244 (экзо)	5,2	Σ11,90
297–379	-	3,90		256–355	-	2,90	
379–433	412 (экзо)	1,20		355–423	390 (экзо)	2,70	
433–562	-	-		423–581	-	1,00	
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ79,55	Σ79,55	Продукт термоллиза: Pt ₃		Σ67,7	Σ67,61
Соединение 6							
Интервал, °C		Пик ДТА,°C		Потеря массы			
				ТГ-кривая	Расчет		
0–77		51 (эндо)		6,40		5,89	
77–169		130 (эндо)		53,90		53,87	
169–257		242 (экзо)		15,00		21,03	
257–317		-		2,30			
317–420		380 (экзо)		5,30			
420–567		-		-			
Продукт термоллиза: Pt ₂				Σ82,90		Σ80,79	

Сопоставление температуры плавления соединений **1** (39–40°C) и эндопиков на кривых ДТА соединений **5** (80°C, 161°C), **6** (51°C, 130°C) свидетельствует (табл. 2), что в области до ~100°C наблюдается незначительные потери массы. В соединении **5** потеря массы соответствует элиминированию координированной молекулы C₂H₄ (эндопик при 80°C, найдено 1,50%, вычислено 1,55%); в соединении **6** – молекулы CHCl₃ (эндопик при 51°C, найдено 6,40%, вычислено 5,89%).

Основная потеря массы для **5** и **6** приходится соответственно на интервалы 107–203°C (найденно ~ 54,30%, вычислено 54,16%) и 77–169°C (найденно ~ 53,90%, вычислено 53,87%). Далее после эндопиков соответственно (161°C) и (130°C) при повышении температуры на 3–5°C наблюдается термоокислительная деструкция **1** и далее всех частиц, составляющих супрамолекулярный ансамбль. Поэтому можно утверждать, что соединения плавятся не в точке, а в интервале температур 80–161°C (**5**) и 51–130°C (**6**). Это свидетельствует в пользу сложного состава и позволяет охарактеризовать их как супрамолекулярные ансамбли.

Таблица 3. Исследования фазовых переходов в соединениях 7–8

Table 3. Studies of phase transitions in compound 7–8

Соединение 7				Соединение 8			
Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы		Интервал, °C	Пик ДТА, °C	Потеря массы	
		ТГ- кривая	Расчет			ТГ- кривая	Расчет
0–127	-	0,81	Σ31,43	0–156	-	9,51	Σ59,24
127–216	178 (эндо)	23,80		156–197	180 (эндо)	14,05	
216–310	-	6,83		197–258	-	11,05	
310–428	406 (экзо)	22,00	Σ31,43	258–323	-	6,50	
428–494	455 (экзо)	9,43		323–401	380 (экзо)	10,00	
494–538;	-	8,80	20,17	401–432	-	4,30	
538–637	-	11,37					
Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ83,04	83,03	Продукт термоллиза: Pt ₂		Σ60,40	

В 7–8 на характер зависимостей ТГ/ДТГ/ДТА накладывает отпечаток замещение в соединении **2** водорода бензольными группами. Процессы термоллиза 7–8 протекают с постепенной убылью массы, о чем свидетельствует по несколько пиков на кривой ДТГ, указывая на сложный состав соединений. Температуры плавления комплексов **7** (178°C) и **8** (180°C) незначительно превышают температуру плавления соединения **2** (163°C). Образование более стабильных частиц с соединением **2** затруднено вследствие жесткости его структуры.

Результаты дериватографических исследований являются подтверждением того, что состав продуктов реакции и их выход в исследованных растворителях укладывается в схему процесса, при которой происходит раскрытие части молекул краун-эфиров [37].

Это неудивительно, поскольку соединение **3** является кислотой. Запуск реакций кислотно-основного характера будет приводить к раскрытию части молекул краун-эфира и, следовательно, к появлению в системе хлористого водорода и дополнительных количеств воды помимо той, которая осталась в соединении **3** после выдерживания над концентрированной H_2SO_4 и сушки в муфельной печи при 60°C . А поскольку в ацидохлорокомплексе платина находится в высокой степени окисления – Pt(IV) и проявляет окислительные свойства, то все это запускает процессы окислительно-восстановительного характера.

Во-вторых, влияние растворителей на выходы продуктов показывает, что протекающие процессы будут оканчиваться стадией, которую можно назвать условно «экстракцией термодинамически стабильных продуктов». Тогда краун-эфиры, содержащие предорганизованные атомы кислорода, будут обуславливать способность как электростатического, так и водородного связывания. Меньшая по сравнению с природными ионофорами эффективность электростатических взаимодействий будет вести к увеличению доли водородного связывания в общей энергии связывания. Поэтому при наличии частиц кислотного типа будут связываться именно такие частицы.

Например, согласно данным элементного анализа и расчёту дериватографических кривых образование продукта **4** протекает, очевидно, по следующей схеме (рис. 5).

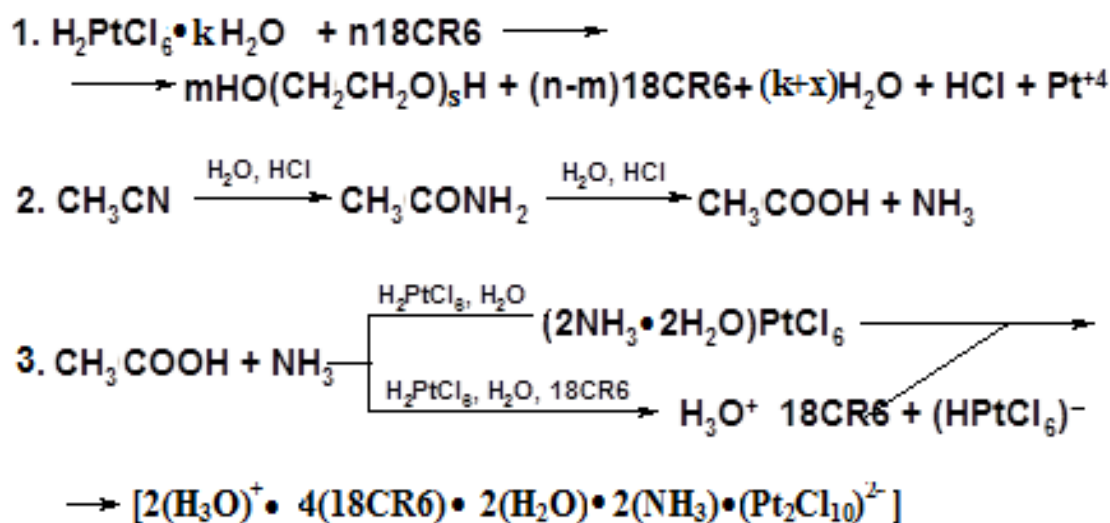


Рис. 5. Предполагаемая схема образования продукта **4**.

Fig. 5. Estimated scheme of product formation **4**.

В случае использования в реакции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ гидроксилсодержащие соединения, очевидно, образуются за счет раскрытия полиэфирного кольца (рис. 6)

Гидроксилсодержащие соединения далее очевидно превращаться в продукты, содержащие двойную связь. В этом случае возможны процессы восстановления $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)}$ под действием этих соединений.

В CHCl_3 последовательность реакций, приводящих к соединению **6**, аналогична образованию продукта **5**, но вследствие низкой ϵ_r CHCl_3 , очевидно, создаются условия ионизации молекул воды, вследствие чего в состав входят ионы гидроксония.

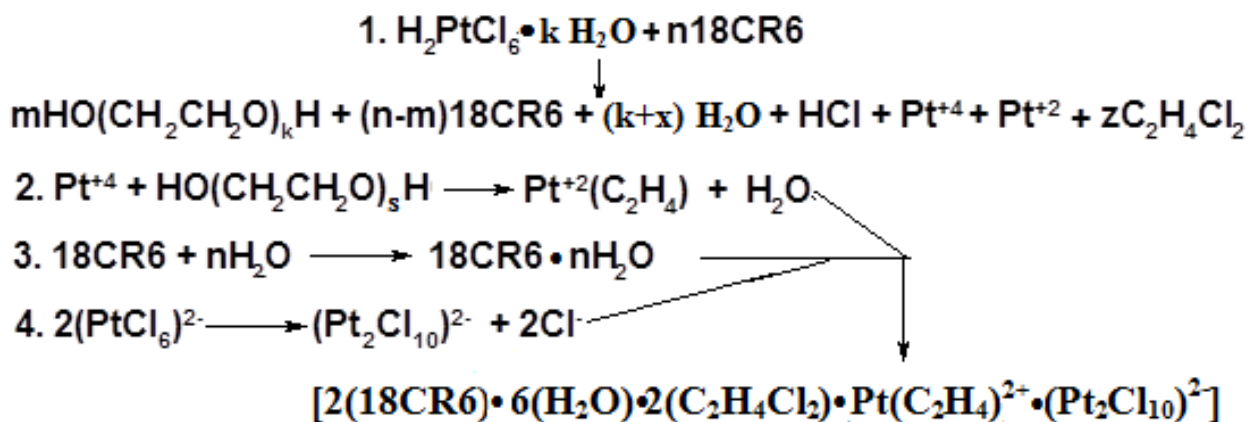


Рис. 6. Предполагаемая схема образования продукта 5.

Fig. 6. Estimated scheme of product formation 5.

Последовательность реакций, приводящая к соединениям **7–8** аналогична последовательности реакций, приводящих к соединениям **4–5** (рис. 5–6). Поскольку состав этих продуктов практически идентичен за исключением того, что в состав входят молекулы соединения **2** либо входит одна молекула **2**, как в соединении **8** по сравнению с соединением **5**, в которое входит две молекулы соединения **1**. Данный факт может быть объяснен большей гибкостью соединения **1** по сравнению с соединением **2**.

Таким образом, можно сделать вывод для всех продуктов, что потери молекул растворителя или иных включений незначительно влияют на общую структурную архитектуру аддуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные модельные исследования на примере взаимодействия 18-краун-6 (**1**) и дибензо-18-краун-6 (**2**) с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (**3**) позволили установить, что в апротонных органических растворителях (MeCN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3) выделение продуктов и их состав определяется свойствами органической среды, такими как диэлектрическая проницаемость (ϵ_r), полярность и устойчивость к кислотам.

Показано, что сольватирующая способность растворителя не является определяющей при взаимодействии соединений **1** и **3**, что связано с высокой конформационной подвижностью соединения **1**. В реакциях соединений **2** и **3** высокая сольватирующая способность растворителей является определяющей, способствуя высокому выходу конечного продукта вследствие жесткой пространственной структуры соединения **2**. Установлено, что низкая сольватирующая способность CHCl_3 и конформационная жесткость соединения **2** не позволяет застабилизировать его молекулы при воздействии кислотного соединения **3**, что ведет к полному разрушению молекул краун-эфира.

Кислотное соединение **3** способствует раскрытию части молекул краун-эфира при взаимодействии с соединениями **1** или **2**. И, следовательно, к появлению в системе хлористого водорода и дополнительных количеств воды, которые запускают реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного характера. Протекающие процессы оканчиваются стадией, которую можно назвать условно «экстракцией термодинамически стабильных продуктов». Оставшиеся молекулы краун-эфиров, содержащие предорганизованные атомы кислорода, при наличии частиц кислотного типа (H_2O , H_3O^+ , NH_3 , NH_4^+) будут связываться именно с ними, образуя ониевые комплексы. При этом хлорокомплексы платины входят в состав продуктов в качестве ацидолигандов. В составе обоих типов фиксируется вхождение молекул растворителей либо продуктов их распада. Исследованные процессы практически не отличаются от реакций, в которых участвует полностью обезвоженное соединение **3**.

Исследование закономерностей влияния макрогетероциклов 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в органических апротонных средах на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде ацидокомплексов платины открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь платины в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of RTU MIREA with the support of the Ministry of Education and Science of Russia

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Беневольский Б.И., Вартанян С.С. (2013). Основные направления освоения и развития минерально-сырьевой базы благородных металлов. *Разведка и охрана недр*, (4), 23–27.
2. Ларичкин Ф.Д., Новосельцева В.Д., Глущенко Ю.Г. (2013). Платиноиды: ресурсы, производство, рынки, перспективы. *Записки горного института*, 201, 39–42.
3. *Platinum 2013: review* (2013). England: Johnson Matthey Public Limited Company.
4. Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Диаките М.Л.Л., Богинская А.С., Спыну А.Ю. (2013). Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд. *Записки горного института*, 202, 164–166.

5. Бобович Б.Б., Савко А.П. (2012). Оработанные автомобильные катализаторы – крупный источник вторичных драгоценных металлов. *Известия Московского государственного технического университета «МАМИ»*, 2(14), 21–25.
6. Хираока М. (1986). *Краун-соединения. Свойства и применения*. М: Мир.
7. Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Мишихина Е.А., Громов С.П. (2013) *Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями*. М.: МИТХТ.
8. Pedersen C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (26), 7017–7036.
9. Якшин, В.В. (2002). Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Координационная химия*, 28(10), 742–750.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. (1958). *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М.: Иностранная Литература.
11. Гельман Н.Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М (1987). *Методы количественного органического элементного микроанализа*. М.: Химия.
12. Гусева Е.В., Бусыгина Т.Е., Хасаншин Р.А., Половняк В.К., Яркова Э.Г., Юсупов Р.А. (2004). Взаимодействие H_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в 1,2-дихлорэтаноле и ацетонитриле. *Журнал общей химии*, 74(10), 1593–1599.
13. Фиалков Ю.Я. (1990). *Растворитель как средство управления реакций*. Л.: Химия.
14. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. (1991). *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. М.: Наука.
15. Киреева И.К., Генералова Н.Б., Цивадзе А.Ю., Брусиловский Ю.Э. (1998). Колебательные спектры и конформационное строение 18-краун-6 и диаза-18-краун-6 в комплексах щелочных металлов. *Журнал неорганической химии*, 43(9), 1501–1510.
16. Foussier M., & Lassegues J. C. J. (1978). The infrared spectras and normal vibrations of the 18-crown-6 and of 18-crown-6 complexes with alkali metal ions. *J. Chem. Phys.*, 75(9), 865–874.
17. Matsuura H., & Miyazawa T. (1968). Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41 (8), 1798-1808.
18. Дмитриева А.А., Степачева А.А (2017). Алкилирование по Фриделю–Крафтсу. *Бюллетень науки и практики*, 8(21), 43–48
19. Bühl M., Ludwig R., Schurhammer R., & Wipff G. (2004). Complex of 18-Crown-6: Theory Confirms Three “Normal” Linear Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A.*, 108(51), 11463–11468.
20. Stoyanov E.S., & Reed Ch.A. (2004). Unexpected IR Characteristics of Hydrogen Bonds in the 18- Crown-6 ether complex of the H_3O^+ Hydronium Ion/ Can the location of the protons be specified. *J. Phys. Chem. A.*, 108(5), P.907–913.
21. Junk P.C (2001). Structural aspects of oxonium ion/crown ether complexes *Reviews in Inorganic Chemistry*, 21(1-2), 93–124. <https://doi.org/10.1515/REVIC.2001.21.1-2.93>
22. Steinborn D. Gravenhorst O., Hartung H., & Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[H_{13}O_6][PtCl_5(H_4O_2)] \cdot 2(18CR6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[H_{13}O_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199.
23. Геймбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В., Эннан Ю.А., Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Фонарь М.С., Липковский Я. (1995). Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафторобората гидроксония с цис-син-цис-изомером дициклогексано-18-краун-6. *Журнал неорганической химии*, 40(4), 594–600.
24. Симонов Ю.А., Геймбольдт В.О., Ганин Э.В. (1995). Новый пример стабилизации аквокомплекса $BF_3 \cdot H_2O$ в соединении типа «гость-хозяин» $[(BF_3 \cdot H_2O) \cdot 18\text{-краун-6} \cdot 2H_2O]$. *Координационная химия*, 21(10), 760–765.
25. Chenevert U., Hamberland D., Simmard M., & Brisse F. (1990). The crystal and molecular structures of two isostructural complexes: $[(H_3O \cdot 18\text{-crown-6})_2(ZnCl_4)]$ and $[(H_3O \cdot 18\text{-crown-6})_2(MnCl_4)_2]$ / R. Chenevert, D. Hamberland, M. Simmard, F. Brisse. *Canad. J. Chem.*, 68, 797–803.

26. Chenevert U., Hamberland D., Simmard M., & Brisse F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-}6\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36.
27. Яцимирский К.Б., Бидзиля В.А. (1980). Использование метода ПМР для определения способа координации металлов в комплексах с макроциклическими лигандами. *Журнал неорганической химии*, 25(1), 63–70.
28. Раевский О.А., Трепалин С.В., Зубарева В.Е., Батыр Д.Г. (1986). ИК спектроскопические исследования комплексов кальция с 18-краун-6 и 15-краун-5. *Координационная химия*. 12 (6), 723–729.
29. Ogawa Y., Ohta M., Sakakibara M., Harada I., Matsuura H., & Shimanouchi T. (1977). Vibration spectra and rotational isomerism of chain molecules. V. 2,5-dioxahexane, 2,5-dithiahexane and 2-oxa-5-thiahexane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(3), 650–660.
30. Dale J., Kristiansen P. O. (1972). Macrocyclic oligoethers related to ethylene oxide. *Acta Chem. Scand. B*, 26(4), 1471–1478.
31. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
32. Беллами Л. (1971). *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. М.: Мир.
33. Тарасевич Б.Н. (2012). *ИК спектры основных классов органических соединений* (справочные материалы). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет.
34. Коновалов Л.В., Кукушкин В.Ю., Бельский В.К., Коновалов Е.Б. (1990). Количественная оценка межатомных расстояний связи металл-хлор в комплексных соединениях «Pt» и «Pd» по данным длинноволновой спектроскопии. *Журнал неорганической химии*, 35(6), 1523–1531.
35. Gerisch M., Heinemann F.W., Markgraf U., & Steinborn D. (1997). Synthese und Struktur der Kronenetherkomplexe von Kaliumhexachlorodipalladat (II) und –diplatinat (II). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623, 1651–1656.
36. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. М.: Мир. Т. 2, С. 93–250, 290–314.
37. Гусева Е.В., Хасаншин Р.А., Зинкичева Т.Т., Яркова Э.Г., Половняк В.К. (2007). Изучение взаимодействия PtCl_4 с 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтане). *Журнал общей химии*, 77(11), 1805–1815.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>

References:

1. Benevolsky, B.I., & Vartanyan, S.S. (2013). The main directions of development and development of the mineral resource base of precious metals. *Exploration and protection of mineral resources*, (4), 23–27 (in Russ.).
2. Larichkin, F.D., Novoseltseva, V.D., & Glushchenko, Yu.G. (2013). Platinoids: resources, production, markets, prospects. *Notes of the Mining Institute*, 201, 39–42 (in Russ.).
3. *Platinum 2013: review* (2013). England: Johnson Matthey Public Limited Company.
4. Boduen, A.Ya., Petrov, G.V., Diakite, M.L.L., Boginskaya, A.S., & Spinu, A.Yu. (2013) Concentration of noble metals during processing of slag-dust waste of sulphide ores. *Zapiski Gorn. In-ta*, 202, 164-166 (in Russ.).
5. Bobovich, B.B., & Savko, A.P. (2012). Spent car catalysts - a large source of secondary precious metals. *Izv. MGTU "MAMI"*, 2(14), 21–25 (in Russ.).
6. Hiraoka, M. (1982). *Crown compound. Properties and applications*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier.
7. Volchkova, E.V., Buslaeva, T.M., Mishchihina, E.A., & Gromov, S.P. (2013) *Extraction of noble metals by macrocyclic compounds*. М.: MITHT (in Russ.).

8. Pedersen, C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Amer. Chem. Soc.*, 89(26), 7017–7036.
9. Yakshin, V.V. (2002). Structural and Chemical Features of Extraction with Crown Ethers. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 28(10), 697–706.
10. Weisberger, A, Proskauer, E, Riddick, D., & Toops, E. (1955). *Organic solvents. Physical properties and methods of purification*. New York-London: International publication Ink. International publication Ltd.
11. Gelman, N. E., Terent'eva, E. A., & Shanina, T. M (1987). *Methods of quantitative organic elemental microanalysis*. M.: Chemistry (in Russ.).
12. Guseva, E.V., Busygina, T.E., Khasanshin, R.A., Polovnyak, V.K., Yarkova, E.G., & Yusupov, R.A. (2004). Reaction of H_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-Crown-6 in 1,2-Dichloroethane and Acetonitrile. *Russian Journal of General Chemistry*, 74(10), 1478–1484.
13. Fialkov, Yu.Ya. (1990). *Solvent as a reaction control agent*. L.: Chemistry (in Russ.).
14. Tsivadze, A.Yu., Varnek, A.A., & Khutorsky, V.E. (1991). *Coordination compounds of metals with crown ligands*. M.: Science (in Russ.).
15. Kireeva, I. K., Generalova, N. B., Tsivadze, A. Yu., & Brusilovskii, Yu. E. (1998). Vibrational Spectra and Conformational Structure of 18-Crown-6 and Diaza-18-crown-6 in Alkali-Metal Complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 43(9), 1387–1396.
16. Foussier, M., & Lassegues, J. C. J. (1978). The infrared spectras and normal vibrations of the 18-crown-6 and of 18-crown-6 complexes with alkali metal ions. *J. Chem. Phys.*, 75(9), 865–874.
17. Matsuura, H., & Miyazawa, T. (1968). Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41(8), 1798–1808.
18. Dmitrieva, A.A., & Stepacheva, A.A. (2017). Fridel-Krafts Alkylation. *Bulletin of Science and Practice*, 8(21), 43–48 (in Russ.).
19. Bühl, M., Ludwig, R., Schurhammer, R., & Wipff, G. (2004). Complex of 18-Crown-6: Theory Confirms Three “Normal” Linear Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A.*, 108(51), 11463–11468.
20. Stoyanov, E.S., & Reed, Ch.A. (2004). Unexpected IR Characteristics of Hydrogen Bonds in the 18- Crown-6 ether complex of the H_3O^+ Hydronium Ion/ Can the location of the protons be specified. *J. Phys. Chem. A.*, 108(5), 907–913.
21. Junk, P.C. Structural aspects of oxonium ion/crown ether complexes (2001). *Reviews in Inorganic Chemistry*, 21(1-2), 93–124. <https://doi.org/10.1515/REVIC.2001.21.1-2.93>
22. Steinborn, D. Gravenhorst, O., Hartung, H., & Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199.
23. Geimboldt, V.O., Ganin, E.V., Ostapchuk, L.V., Ennan, Yu.A., Simonov, Y.A., Kravtsov, V.Kh., Lantern, M.S., & Lipkovsky, Y. (1995). Synthesis, crystal and molecular structure of hydroxonium tetrafluoroborate complex with cis-syn-cis isomer dicyclohexano-18-crown-6. *Journal of Inorganic Chemistry*, 40(4), 594–600 (in Russ.).
24. Simonov, Yu.A., Geimboldt, V.O., & Ganin, E.V. (1995). A new example of stabilization of the $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aquocomplex in the "guest-host" compound $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-crown-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. *Coordination Chemistry*, 21(10), 760-765 (in Russ.).
25. Chenevert, U., Hamberland, D., Simmard, M., & Brisse, F. (1990). The crystal and molecular structures of two isostructural complexes: $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{ZnCl}_4)]$ and $[(\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6})_2(\text{MnCl}_4)_2]$. *Canad. J. Chem.*, 68, 797–803.
26. Chenevert, U., Hamberland, D., Simmard, M., & Brisse, F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36.

27. Yatsimirsky, K.B., & Bidzilya, V.A. (1980). Using the PMR method to determine the mode of coordination of metals in complexes with macrocyclic ligands. *Journal of Inorganic Chemistry*, 25(1), 63–70 (in Russ.).
28. Raevsky, O.A., Trepalin, S.V., Zubareva, V.E., & Batyr, D.G. (1986). IR spectroscopic studies of calcium complexes with 18-crown6 and 15-crown-5. *Coordination chemistry*. 12(6), 723–729 (in Russ.).
29. Ogawa, Y., Ohta, M., Sakakibara, M., Harada, I., Matsuura, H., & Shimanouchi, T. (1977). Vibration spectra and rotational isomerism of chain molecules. V. 2,5-dioxahexane, 2,5-dithiahexane and 2-oxa-5-thiahexane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50(3), 650–660.
30. Dale, J., & Kristiansen, P.O. (1972). Macrocyclic oligoethers related to ethylene oxide. *Acta Chem. Scand. B.*, 26(4), 1471–1478
31. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
32. Bellamy, L.J. (1968). *Advances in infrared group frequencies*. BUNGAY, SUFFOLK: METHYEN & CO, LTD.
33. Tarasevich, B.N. (2012). *IR spectra of the main classes of organic compounds* (reference materials). M.: Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry (in Russ.).
34. Konovalov, L.V. Kukushkin, V.Yu., Belsky, V.K., & Konovalov, E.B. (1990). Quantitative evaluation of the interatomic distances of the metal-chlorine bond in the complex compounds “Pt” and “Pd” according to long-wavelength spectroscopy. *Journal of Inorganic Chemistry*, 35(6), 1523–1531 (in Russ.).
35. Gerisch, M., Heinemann, F.W., Markgraf, U., & Steinborn, D. (1997). Synthese und Struktur der Kronenetherkomplexe von Kaliumhexachlorodipalladat (II) und-di-platinat (II). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623, 1651–1656.
36. Lever, A.B.P. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam – Oxford - New York - Tokyo: Elsevier. V. 2, P. 93–250, 290–314.
37. Guseva, E.V., Khasanshin, R.A., Zinkicheva, T.T., Yarkova, E.G., & Polovnyak, V.K. (2007). Reaction of PtCl₄ with 18-Crown-6 in Aprotic Solvents (Nitromethane, Acetonitrile, and 1,2-Dichloroethane). *Russian Journal of General Chemistry*, 77(11), 1864–1873.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>