АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Э. Я. ХАНАНОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Pd (IV) ТЕТРАМИНОВОГО ТИПА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук,
профессор А. В. БАБАЕВА

МОСКВА — 1965

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена 12/XI 1965 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН АН СССР.

Дата отправки автореферата 1965 г.

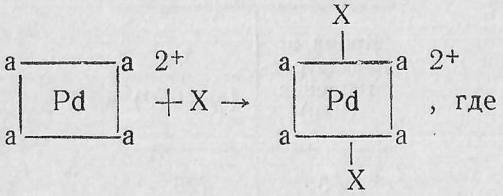
Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук (М. А. ГЛУШКОВА)

Работа выполнена в Институте Общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Палладий, подобно никелю и платине, с которыми он находится в одной подгруппе, проявляет в комплексных соединениях переменную валентность два и четыре. В отличие от широко исследованной химии комплексных соединений Pd (II), химия комплексных соединений Pd (IV) в литературе мало представлена. Описаны гексацидосоединения $A_2[PdX_6]$, где X—Cl, Br, F и транс-диамины $[Pda_2X_4]$, где a — NH_3, Py, en, X — галоген. Работы в основном носят препаративный характер и не содержат подробного исследования соединений, что связано с их легкой восстанавливаемостью до комплексов Pd (II).

Настоящее исследование посвящено изучению условий синтеза комплексных соединений Pd (IV) тетраминового типа и изучению их свойств. Об этом классе соединений в литературе полностью отсутствуют какие-либо сведения.

Синтез аммиачных и этилендиаминовых комплексов Pd (IV) осуществлялся окислением исходных соединений Pd (II) хлором, бромом, азотной кислотой и перекисью водорода по схеме:



$$a - NH_3,\ \frac{en}{2};\ X - \text{окислитель.}$$

В результате показано, что окисление тетраминов Pd (II) до комплексов Pd (IV) проходит только хлором и бромом. При применении концентрированных HNO_3 и H_2O_2 получить комплексные соединения Pd (IV) не удалось.

Окисление тетраминов Pd (II) газообразным хлором в водной среде привело к образованию смеси диамина и тетрамина Pd (IV), разделить которую довольно трудно из-за плохой растворимости этих комплексов в воде и органических растворителях.

1. Аммиачные комплексы $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ был синтезирован окислением хлором суспензии $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ в инертном органическом растворителе (четыреххлористом углероде), а также непосредственным воздействием газообразного хлора на кристаллы $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и при обработке кристаллов $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ концентрированной азотной кислотой. Окисление конц. HNO_3 протекает по схеме:

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + HNO_3 \rightleftarrows [Pd(NH_3)_4(NO_3)_2 + HCl$$

$$3HCl + HNO_3 \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + H_2O$$

$$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2 + NOCl + Cl_2 \rightarrow [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + NO_2$$

$$\downarrow$$

При применении в качестве окислителя раствора брома в четыреххлористом углероде выделено молекулярное соединение двух и четырехвалентного палладия — $[Pd(NH_3)_4Br_2]Br_2 \cdot [Pd(NH_3)_4]Br_2$, обладающее диамагнитными свойствами, черной окраской и неустойчивостью по отношению к воде.

Синтезированные аммиачные соединения Pd (IV) тетраминового типа являются сильными окислителями: они восстанавливаются до комплексов Pd (II) с выделением галогена, как в водной среде, так и в 30% перекиси водорода. Молекулярная электропроводность водного раствора $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (таблица 1) меняется от 726 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} до 520 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} в течение 15 *мин*.

Таблица 1. Изменение молекулярной электропроводности $[Pd(NH_3)_4Cl_2][Cl_2$ во времени

Время от начала растворения (мин)	η (ом$^{-1}$см^2)
5	726
10	650
20	590
30	520
40	520
60	520

При получении $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ реакцией $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ с конц. HNO_3 образовывался не только $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ желтого цвета, но появлялось и другое соединение оранжевого

цвета, которое, повидимому, является комплексом Pd (IV) с хлорамином в координационной сфере. Изолировать это соединение, однако, не удалось, в силу его малой устойчивости.

Четырехвалентное состояние палладия в $[Pd(NH_3)_4Cl_2] \cdot Cl_2$ и $[Pd(NH_3)_4Br_2]Br_2$ $[Pd(NH_3)_4]Br_2$ установлено химическим путем — реакциями по методу Ноддаков и подтверждено методом инфракрасной спектроскопии и термогравиметрически.

В инфракрасном спектре $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, также как и в спектре $[Pd(NH_3)_4Br_2]Br_2$ $[Pd(NH_3)_4]Br_2$ в области 700—2000 $см^{-1}$ отмечено увеличение частот деформационных колебаний координированного аммиака по сравнению с амминными комплексами Pd (II), что установлено при переходе от соединений Pt (II) к соединениям Pt (IV).

Для комплексов Pd (II) характерны следующие частоты деформированных колебаний аммиака в $см^{-1}$:

$\rho(NH_3)$	745—840
$\delta s(NH_3)$	1246—1335
$\delta e(NH_3)$	1605—1630

Отнесение частот деформационных колебаний координированного аммиака в синтезированных нами амминах Pd (IV): $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, $[Pd(NH_3)_4Br_2]Br_2$, $[Pd(NH_3)_4]Br_2$

$\rho(NH_3)$	911	906
$\delta s(NH_3)$	1294	1297
$\delta e(NH_3)$	~1540	1540

На термограммах обсуждаемых комплексов обнаружен экзотермический эффект в области 100—150°, который, в соответствии с потерей в весе нагреваемых образцов, отвечает восстановлению Pd (IV) до Pd (II).

2. Этилендиаминовые комплексы.

При окислении $[Pden_2]^{2+}$ хлором и бромом в отсутствии воды были выделены молекулярные соединения—$[Pden_2Cl_2]Cl_2 \cdot [Pden_2]Cl_2$ и $[Pden_2Br_2]Br_2$ $[Pden_2]Br_2$. Химическими реакциями эти соединения были разделены на тетрамины двух и четырехвалентного палладия.

Сравнением инфракрасных спектров поглощения кристаллов молекулярных хлористого и бромистого соединений со спектрами тетраминов Pd (II) и Pd (IV) установлено, что эти молекулярные соединения представляют собой индивидуальные химические образования, а не являются эквимолекуляной смесью тетраминных комплексов Pd (II) и Pd (IV). Такой же вывод следует из сопоставления дебаеграммы $[Pden_2Br_2]Br_2$, $[Pden_2]Br_2$ с дебаеграммами $[Pden_2]Br_2$ и $[Pden_2Br_2]Br_2$.

С целью получения не молекулярного соединения Pd (II) — Pd (IV), а комплексов $[Pden_2X_2]^{2+}$ проводилось окисление $[Pden_2]Cl_2$ царской водкой, в результате чего выделен комплекс Pd (IV) с хлорированным этилендиамином $[PdenNHClCH_2CH_2NClCl_2]Cl$.

При взаимодействии $[Pden_2]Cl_2$ с конц. HNO_3 (см. схему на стр. 2) синтезировано соединение $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$. Таким же путем выделен комплекс $[Pden_2Br_2](NO_3)_2$.

Изучение молекулярной электропроводности водных растворов $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ и $[Pden_2Br_2](NO_3)_2$ указало на идущие во времени процессы акватации и восстановления хлористого комплекса (табл. 2) и на мгновенное восстановление в воде бромистого соединения ($\mu_{нач} = 790$ ом$^{-1}$см^2, $P_н = 2,5$).

Таблица 2. Изменение молекулярной электропроводности водного раствора $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ во времени

Время от начала растворения (мин)	μ ом$^{-1}$см^2	pH
7	373,46	3,65
12	390,14	3,55
17	450,39	3,45
27	535,19	3,35
47	586,25	3,30
62	614,99	3,25
75	640,15	3,25
105	640,30	3,25

В комплексе $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ проведены реакции внутри сферного замещения хлора на бром и иод, при взаимодействии с KBr и KJ, в результате чего выделены соединения: $[Pden_2Br_2]Br_2$ и $[Pden_2J_2]J_2$. Попытка замещения хлора на нитро и родано-группы привела к полному восстановлению $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ до комплексов Pd (II).

Четырехвалентное состояние палладия в обсуждаемых этилендиаминовых комплексах установлено, как и в аммиачных соединениях, методом Ноддаков, а также качественным сравнением инфракрасных спектров поглощения этилендиаминовых тетраминов Pd (IV) и Pd (II).

Путем внешнесферного обмена в $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ получены практически нерастворимые в воде $[Pden_2Cl_2]\cdot[PdCl_4]$, $[Pden_2Cl_2][PtCl_6]$, $[Pden_2Cl_2]\cdot[C_2H_2O(NO_2)_3]_2$.

При действии на $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ конц. HCl синтезирован комплекс Pd (IV) с монохлорамином во внутренней сфере — $[PdenNHClCH_2CH_2NH_2Cl_2]Cl_2$ по схеме:

$$[Pden_2Cl_2](NO_3)_2 + HCl \rightleftarrows [Pden_2Cl_2]Cl_2 + HNO_3$$

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + H_2O$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

$$[Pden_2Cl_2]Cl_2 + HOCl \rightleftarrows [PdenNHClCH_2CH_2NH_2Cl_2]Cl_2$$

Выделено хлоропалладитное производное — $[PdenNHCl\cdot CH_2CH_2NH_2Cl_2][PdCl_4]$, подтвердившее получение именно моно, а не дихлораминового соединения.

Был изолирован промежуточный продукт реакции — $[Pden_2Cl_2]Cl_2$. В инфракрасном спектре этого соединения обнаружено расщепление на две компоненты полос поглощения этилендиамина в области ~ 1600 *см* $^{-1}$ (антисимметричные деформационные колебания NH_2-групп), ~ 1130—1150 *см* $^{-1}$ (деформационные колебания NH_2-групп) и ~ 870—900 *см* $^{-1}$ (маятниковые колебания CH_2-групп). Такое расщепление полос отсутствует в спектре $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$, $[Pden_2Br_2]Br_2$ и $[Pden_2J_2]J_2$, что в соответствии с литературными данными по диэтилендиаминовым комплексам других металлов позволяет приписать цис-строение $[Pden_2Cl_2]Cl_2$ и транс-строение остальным обсуждаемым соединениям.

Следовательно, $[Pden_2Cl_2]^{2+}$ синтезирован в двух изомерных формах, что у соединений Pd (IV) обнаружено впервые. Изомеризация, повидимому, протекает с размыканием этилендиаминового цикла в конц. HCl с последующим замыканием его на место лабильного хлора.

При реакции транс-$[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ и цис-$[Pden_2Cl_2]Cl_2$ с хлоропалладитом аммония в водных растворах выпадают практически нерастворимые двухкомплексные соли состава $[Pden_2Cl_2]\cdot[PdCl_4]$, различающиеся глубиной окраски, а также инфракрасными спектрами, что свидетельствует о разном геометрическом строении их катионов при одинаковом составе соединений.

Измерены нормальные окислительно-восстановительные потенциалы систем $[Pden_2Cl_2]^{2+} + 2e \rightleftarrows [Pden_2]^{2+} + 2Cl^-$, включающих цис и транс-формы $[Pden_2Cl]^{2+}$.

Значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы с транс-изомером равно 0,935, в, с цис-соединением — 1,130 в. Следовательно, транс-изомер более устойчив термодинамически, чем цис-изомер.

В $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ спектрофотометрически обнаружена реакция амидирования.

Получены термограммы синтезированных нами этилендиаминовых соединений Pd (IV). Первый экзотермический низкотемпературный эффект, в соответствии с потерей в весе, аналогично аммиачным комплексам, отвечает восстановлению Pd (IV) до Pd (II).

Исследовались нормальные окислительно-восстановительные потенциалы этилендиаминовых тетраминов палладия (табл. 3).

Таблица 3. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы этилендиаминовых тетраминов палладия.

Система	E° (в)
$[Pden_2Cl_2]^{2+} + 2e \rightleftarrows [Pden_2]^{2+} + 2Cl^-$	0,935
$[Pden_2Br_2]^{2+} + 2e \rightleftarrows [Pden_2]^{2+} + Br^-$	0,692
$[Pden_2J_2] + 2e \rightleftarrows [Pden_2]^{2+} + 2J^-$	0,625

При переходе от хлористой системы к бромистой и иодистой значения E^0 заметно падают, что вызвано быстро идущим восстановлением $[Pden_2X_2]^{2+}$, где X — Br, J до $[Pden_2]^{2+}$ и, естественно, нарушением равновесия в системах.

Значение E^0 для бромистой и иодистой систем, таким образом, не являются истинными.

Высокое значение E^0 для хлористой системы требует для окисления тетраминов Pd (II) окислителей, значение E^0 которых выше 1 в, каковыми являются хлор и бром.

Очевидно, возможности синтеза аминных комплексов Pd (IV) по сравнению с аналогичными соединениями Pt (IV) ограничена выбором окислителей.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы впервые окислением соединения Pd (IV):

а) $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$,

б) $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$, $[Pden_2Br_2](NO_3)_2$,

в) $[Pd(NH_3)_4Br_2]Br_2[Pd(NH_3)_4]Br_2$, $[Pden_2Cl_2]Cl_2 \cdot [Pden_2]Cl_2$, $[Pden_2Br_2]Br_2[Pden_2]Br_2$.

2. Реакциями внутрисферного замещения в $[Pden_2Cl_2] \cdot (NO_3)_2$ получены $[Pden_2Br_2]Br_2$ и $[Pden_2J_2]J_2$.

3. Выделены производные $[Pden_2Cl_2]^{+2}$

$[Pden_2Cl_2][PdCl_4]$, $[Pden_2Cl_2]\cdot[PtCl_6]$ и $[Pden_2Cl_2][C_2H_2O(NO_2)_3]_2$.

4. В $[Pd(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ и $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ спектрофотометрически обнаружена реакция амидирования.

5. Впервые проведено хлорирование этилендиамина в $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$. Выделено монохлораминовое соединение $[PdenNHClCH_2CH_2NH_2Cl_2]Cl_2$ и его производное $[Pden\cdot NHClCH_2CH_2 \leftarrow NH_2Cl_2][PdCl_4]$.

6. Получен хлораминовый комплекс с предполагаемой формулой $[PdenNHClCH_2CH_2NClCl_2]Cl$.

7. Измерены нормальные окислительно-восстановительные потенциалы этилендиаминовых тетраминов палладия, указавшие на возможность окисления $[Pda_4]^{2+}$ галогенами: Cl, Br.

8. Получены термограммы тетраминов Pd (IV) с экзотермическим эффектом восстановления Pd (IV) до Pd (II) в области 100—200°.

9. Инфракрасные спектры поглощения тетраминовых комплексов Pd (IV), а также их химические свойства указали на получение $[Pden_2Cl_2]^{2+}$ в цис и транс-формах, что для комплексов Pd (IV) отмечается впервые.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. *А. В. Бабаева, Э. Я. Хананова.* ДАН 159, 586, 1964.
2. *А. В. Бабаева, Э. Я. Хананова.* ДАН, 164, 4, 807, 1965.
3. *А. В. Бабаева, Э. Я. Хананова.* ЖНХ, X, 11, 2579, 1965.
4. *А. В. Бабаева, Э. Я. Хананова.* ЖНХ, X, 12, 1965.
5. *А. В Бабаева, Э. Я. Хананова.* ЖНХ, (в печати).

Г 16493 Подп. к печ. 16. 12. 65 г. Объем 0,5 печ. л. Тираж 200 экз.

Типография ВАХЗ Зак. 1418