

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

На правах рукописи

О.Н. ЕВСТАФЬЕВА

СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЦИАНОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор
А. В. БАБАЕВА
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Ю. Я. ХАРИТОНОВ

Москва - 1967

Рукопись
от Леси, венчано
Кад. венчано о № 833 а
дата +, 507 в + и
дата +, 507 в +
дата +, 507 в +
дата +, 507 в +

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

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты 9 июня 1967 г.
Дата отправки автореферата 7 мая 1967 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

М.Глушкова (М.А.Глушкова)

Т. 05650 от 25/1У-67г. Формат 80x84 1/16 д.л. Объем 1,5 п.л.
Зак. 4165 Тир. 200

Фабрика КМП Главного управления вычислительных работ
ЦСУ СССР

Большая прочность координационных связей в циандах платины делает этот класс комплексов платины одним из наиболее типичных представителей комплексных соединений. Можно полагать, что закономерности, присущие комплексным соединениям, на цианокомплексах платины будут проявляться особенно четко.

Изучение нитрокомплексов платины позволило выявить различное трансвлияние нитрогруппы в соединениях двух- и четырехвалентной платины. До настоящего времени не имеется удовлетворительного объяснения этого факта. Изучение цианокомплексов платины, выполненное в настоящей работе, показало аналогичное поведение цианогруппы: в комплексах двухвалентной платины цианогруппа, так же как нитрогруппа, обладает сильным трансвлиянием, а в комплексах четырехвалентной платины — очень слабым: на координатах CN-Pt(IV)-X реакции замещения не идут. Становится очевидным, что такое поведение лигандов обусловлено не их особыми свойствами (как предполагалось для нитрокомплексов), а является более общей закономерностью, по-видимому, присущей комплексам платины с прочными координационными связями.

Как цианогруппа, так и нитрогруппа образуют в комплексах двух- и четырехвалентной платины довольно близкие по прочности связи, поэтому разное трансвлияние их в комплексах двух- и четырехвалентной платины вряд ли обусловлено различием термодинамических факторов. В то же время

механизм реакций замещения в этих комплексах, по-видимому, различен. Реакции замещения в комплексах двухвалентной платины, скорее всего, проходят через стадию образования пяти- или шестикоординационных активных комплексов, а в комплексах четырехвалентной платины — через промежуточные комплексы двух- и четырехвалентной платины.

Из литературных данных известно также, что в кристаллах некоторых тетрацианоплатинитов имеется дополнительное взаимодействие между центральными атомами параллельно расположенных тетрацианоплатинит-ионов. Выявление причин такого взаимодействия имеет значение для характеристики свойств комплексов двухвалентной платины и, в частности, для изучения механизма реакций замещения в них, поскольку последний, вероятно, связан с дополнительным взаимодействием по третьей координате плоских комплексов.

Из анализа литературных данных по изучению колебательных спектров цианосоединений разных металлов следует, что метод ИК-спектроскопии может дать некоторые сведения о природе химической связи металл-цианогруппа (соотношение σ -донорной и π -акцепторной компонент), о состоянии связей CN; о функции цианогрупп (мостиковая или немостиковая) и в некоторых случаях — о формальной валентности центрального атома и геометрическом строении цианокомплексов, т.е. изу-

чение колебательных спектров цианокомплексов весьма перспективно. Колебательные спектры цианокомплексов платины до сих пор практически не исследовались.

Целью настоящей работы явилось изучение ИК-спектров поглощения известных классов цианокомплексов двух- и четырехвалентной платины. При проведении синтезов цианокомплексов были отмечены некоторые факты, потребовавшие также дополнительного химического изучения цианидов платины. Кроме того, в диссертацию включены общий теоретический анализ колебаний координированных цианогрупп и анализ нормальных колебаний дицианокомплексов двух- и четырехвалентной платины.

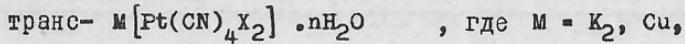
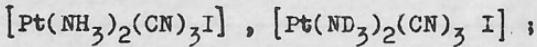
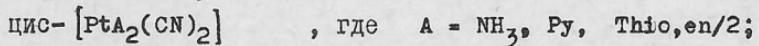
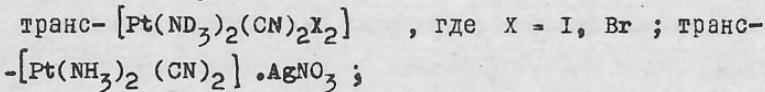
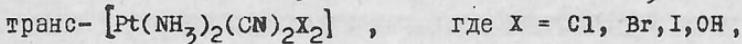
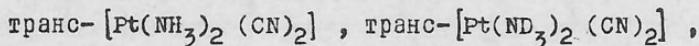
Общий теоретический анализ колебаний координированных цианогрупп проводился для оценки вклада, который вносит в изменение частот $\nu(\text{CN})$ в комплексах, по сравнению с частотой цианид-иона, изменение механики колебаний системы при координировании, а также для выяснения влияния различных параметров на колебания. Под влиянием "механики колебаний системы" понимается влияние всех элементов кинематического и динамического взаимодействия, за исключением силовой константы связи CN. Расчет нормальных колебаний простейших моделей комплексных цианидов M - C - N (I) и M - C - N - M' (II), где M и M' - атомы

металла, при варьировании в широких пределах масс M и M' (от 20 до 250 атомных единиц массы) и силовых констант (K_{MC} , $K_{M'N}$, $K_{MC,CN}$, $K_{M'N,CN}$) позволил выявить зависимость частот $\nu(CN)$, $\nu(MC)$ и $\nu(M'N)$ от важнейших параметров.

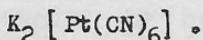
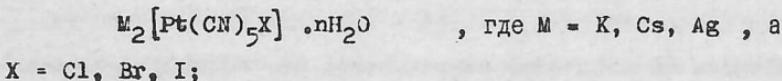
Расчет показал, что изменение механики колебаний системы при координировании (при неизменной силовой константе связи CN) может повысить $\nu(CN)$ при разумных значениях силовых постоянных связей металл-углерод и металл-азот максимально на $\sim 110 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\nu(CN)$ цианид-иона, причем частота $\nu(CN)$ практически не зависит от масс атомов M и M' и возрастает пропорционально увеличению силовых констант K_{MC} и $K_{M'N}$. Изменение механики колебаний системы при переходе от модели I к модели II относительно мало увеличивает частоту $\nu(CN)$ - максимально на $\sim 25 \text{ см}^{-1}$, поэтому наблюдаемое экспериментально значительно большее увеличение частоты $\nu(CN)$ при образовании мостиковых связей цианогруппами ($\sim 30\text{--}100 \text{ см}^{-1}$) обусловлено, очевидно, перераспределением электронного облака при координировании цианогрупп. Анализ форм колебаний модели $M-C-N-M'$ показал, что при колебаниях с частотой $\nu(CN)$ наряду со связями углерод-азот существенно деформируются связи металл-углерод, т.е. колебание с частотой $\nu(CN)$ нехарактеристично по форме для связи углерод-азот; при колебаниях с частотами $\nu(MC)$ в основном изменяются связи MC.

Исследованы ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$)

суспензий и вазелиновом и фторированном масле) свыше 60 комплексов двух- и четырехвалентной платины, содержащих цианогруппы, типа: $M[Pt(CN)_4] \cdot nH_2O$, где $M=Na_2$ ($n = 0; 3$), K_2 ($n = 0; 3$), Cs_2 ($n = 0; 1$), $(NH_4)_2$ ($n = 0; 2$), Mg ($n = 2; 7$), Ca ($n = 0; 5$), Sr ($n = 0; 2; 3,5; 5$), Ba ($n = 0; 4$), Cu , Ag_2 , Zn , Cd (обезвоженный и гидраты — желтый и бесцветный), Hg , Ni , Co , $[Pt(en)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]$, $[Pt(NH_3H_2O)(NH_3OH)_2]$:



Ba , Zn , Cd , Hg , Ni , а $X = Cl, Br, I$;



Проведено отнесение основных частот координированных цианогрупп и установлены частотные интервалы $\delta(CN)$ и $\delta(PtCN)$ для мостиковых и немостиковых цианогрупп в комплексах двух- и четырехвалентной платины.

Как видно из таблицы I, различие частотных интервалов $\delta(CN)$ для комплексов двух- и четырехвалентной платины с немостиковыми цианогруппами позволяет определять

Таблица I

Частотные интервалы ν (CN) и δ (PtCN) циано-
комплексов платины, см⁻¹

	комpleксы Pt(II)		комpleксы Pt(IV)	
	CN - немости- ковые	CN - мости- ковые	CN - немости- ковые	CN - мости- ковые
ν (CN)	~2120-2140	~2140-2210	~2160-2190	~2200-2240
δ (PtCN)	~400-420	выше 430	~400-420	выше 430

по частотам ν (CN) формальную валентность платины. В сомнительных случаях функция цианогрупп (мостиковые или немостиковые) может быть определена по положению частот δ (PtCN).

На основании полученных спектров транс-[PtA₂(CN)₂] и транс-[PtA₂(CN)₂X₂], где A = амин, X = Cl, Br, I, OH, проведен анализ нормальных колебаний транс-дицианидов.

Анализировалась линейная модель N - C - Pt - C-N
Пренебрежение влиянием остальных лигандов существенно не оказывается на полученных результатах, что подтверждается, в частности, тем, что замена NH₃ на ND₃ в транс-[Pt(NH₃)₂(CN)₂] и в транс-[Pt(NH₃)₂(CN)₂X₂], где X = Br, I, не изменяет частот ν (CN) и δ (PtC). Исследовались только активные в ИК-поглощении колебания типа Δ_u . В табл. 2 приведены силовые константы, вычисленные для случая $K_{PtC, CN} = 0$.

Таблица 2

Силовые константы, найденные для дициано-комплексов платины ($K_{CN,PtC} = 0$).

Соединение	Частота, см^{-1}		Силовая константа, мдин/ \AA	
	$\nu(CN)$	$\nu(PtC)$	K_{CN}	$K_{PtC} - K_{PtC, PtC}$
tp-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂]	2123	458	16,35	2,67
tp-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ Cl ₂]	2174	478	17,18	2,85
tp-[Pt(NH ₃) ₂ (NH) ₂ Br ₂]	2173	470		
tp-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ I ₂]	2160	467	16,92	2,78
tp-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ (OH) ₂] CN ⁻	2164	478	16,95	2,92
	2080		16,47	

В действительности коэффициент $K_{CN,PtC}$ не равен нулю. Его влияние на силовые константы оценивалось путем варьирования этого коэффициента в широких пределах (от -2,0 до +2,0 мдин/ \AA). Выяснено, что пренебрежение коэффициентом $K_{PtC,CN}$ мало сказывается на вычисленных значениях $K_{PtC} - K_{PtC,PtC}$ и более — на значениях K_{CN} . Если предположить, что $K_{PtC,PtC}$ и $K_{PtC,CN}$ при переходе от комплексов двухвалентной платины к комплексам четырехвалентной платины изменяются несущественно, тогда из данных табл.2 следует, что константы K_{PtC} и K_{CN} в комплексах четырехвалентной платины несколько выше, чем в комплексах двухвалентной платины, и связи платина-углерод и углерод-азот, по-видимому, прочнее. Однако прямой зависимости между ростом K_{CN} и K_{PtC} нет. Вероятно, большее

возрастание K_{CN} по сравнению с K_{PtC} связано с изменением соотношения σ - и π -связей Pt-CN: в комплексах двухвалентной платины дативные π -связи играют, очевидно, большую роль, чем в комплексах четырехвалентной платины. На основании теоретического и экспериментального изучения ИК-спектров поглощения дицианокомплексов показано, что по числу полос в области $\nu(CN)$ можно определить относительное расположение (цис-; транс-) цианогрупп: в ИК-спектрах поглощения транс-дицианидов активна одна частота $\nu(CN)$ (типа A_u — для фрагмента $NC\ddot{P}tNC$); в спектрах цис-дицианидов — активны две частоты $\nu(CN)$ (типа A_1 и B_1 для нелинейного фрагмента $Pt(CN)_2$ симметрии C_{2v}). У комплексов двухвалентной платины расщепление между частотами $\nu(CN)$ типов A_1 и B_1 составляет $\sim 11-15 \text{ см}^{-1}$, у комплексов четырехвалентной платины — примерно $6-8 \text{ см}^{-1}$.

Изучение ИК-спектров поглощения более 30 тетрацианоплатинитов разных металлов, гидратов и безводных, аномально окрашенных (с дополнительным взаимодействием платина-платина) и не обладающих аномальной окраской показало, что характер спектров сильно зависит от природы внешнесферных катионов и степени гидратации комплексов, что связано в основном с дополнительным взаимодействием атомов азота тетрацианоплатинит-ионов с катионами и молекулами воды.

Спектр твердого $[Pt(CN)_4]$ $[Pt(NH_3)_4]$ в области $\nu(CN)$ практически совпадает со спектром водных растворов тетрацианоплатинитов, что указывает на сохранение

симметрии тетрацианоплатинит-ионов в кристаллической решетке этого комплекса.

Спектры дегидратированных тетрацианоплатинитов щелочных металлов и аммония, а также дигидрата тетрацианоплатинита аммония и гидрата тетрацианоплатинита калия могут быть интерпретированы, исходя из предположения о более низкой локальной симметрии тетрацианоплатинит-ионов в этих соединениях. В обсуждаемых спектрах в области $\nu(\text{CN})$ наблюдается по одной интенсивной широкой полосе с максимумом в интервале $\sim 2129\text{--}2135 \text{ см}^{-1}$ и полосы слабой интенсивности как в высокочастотной, так и в низкочастотной областях $\nu(\text{CN})$. Уширение основной полосы вызвано, вероятно, ее расщеплением из-за снятия вырождения; малоинтенсивные высокочастотные компоненты $\nu(\text{CN})$ относятся, по-видимому, к колебаниям типа A_{1g} и B_{1g} , неактивным в ИК-поглощении для изолированных тетрацианоплатинит-ионов, но проявляющимся в спектрах твердых солей из-за пониженной локальной симметрии тетрацианоплатинит-ионов.

В области $\nu(\text{PtC})$, помимо, основной интенсивной полосы типа E_u около $495\text{--}510 \text{ см}^{-1}$, также имеются дополнительные малоинтенсивные полосы, частоты которых близки к частотам $\nu(\text{PtC})$ типа A_{1g} и B_{1g} тетрацианоплатинит-иона.

Значительно более сложные спектры гидратов тетрацианоплатинитов натрия и цезия и спектр $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{+} [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{-}$ указывают на наличие дополнительных связей между атомами азота тетрацианоплатинит-ионов и молекулами

ми воды или этилендиамина. Дополнительное взаимодействие через атомы азота ведет к появлению в спектрах соединений, наряду с полосами в области $\nu(\text{CN})$ тетрацианоплатинит-иона, интенсивных полос в высокочастотной области $\nu(\text{CN})$ и, вероятно, снижает симметрию тетрацианоплатинит-ионов, так как не все цианогруппы могут быть связаны дополнительными связями и не все образующиеся водородные связи равнозначны. Спектры $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области частот $\nu(\text{OH})$ воды согласуются с предположением о существовании водородных связей в твердых соединениях и с предположением о наличии разных молекул воды в них.

Положение частот $\delta(\text{PtCN})$ в спектрах как гидратов, так и обезвоженных солей щелочных металлов в области, характерной для немостиковых цианогрупп ($\sim 400-420 \text{ см}^{-1}$), не противоречит предположению о взаимодействии атомов азота цианогрупп с протонами, так как образование связей с легкими атомами водорода не должно существенно влиять на эти частоты.

Однаковые спектры тетрацианоплатинитных группировок в дигидрате и безводном тетрацианоплатините аммония, по-видимому, обусловлены тем, что молекулы воды в дигидрате связаны с ионами аммония, а не с тетрацианоплатинит-ионами.

Несколько повышенные значения частот $\nu(\text{CN})$ по сравнению с $\nu(\text{CN})$ тетрацианоплатинит-иона, в спектрах $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \sim 0,3\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ($\nu(\text{CN}) \sim 2151 \text{ см}^{-1}$), при наличии частот $\delta(\text{PtCN})$ в интер-

вале, характерном для немостиковых цианогрупп, объясняется, очевидно, изменением валентного состояния атомов платины в них благодаря частичному окислению. Наличие только одной полосы в области $\nu(\text{CN})$ указывает на сохранение симметрии тетрацианоплатинит-ионов и однотипность тетрацианоплатинитных группировок в этих комплексах, что хорошо согласуется с результатами предварительных рентгеноструктурных исследований, проведенных Крограманом.

Спектры тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов в области $\nu(\text{CN})$ имеют, как правило, несколько интенсивных или средней интенсивности полос, часть из которых находится в области, близкой к $\nu(\text{CN})$ тетрацианоплатинит-иона, а часть — имеет повышенные значения частот. Большая интенсивность высокочастотных компонент $\nu(\text{CN})$ не позволяет отнести их к колебаниям, неактивным в ИК-спектре и проявляющимся в результате снижения симметрии тетрацианоплатинит-ионов из-за влияния кристаллического состояния. Частоты $\delta(\text{PtCN})$ в спектрах тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов сдвинуты из области, характерной для немостиковых цианогрупп. Изменения характера спектров в области $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{PtCN})$, $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при обезвоживании тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов указывают на ослабление связей с молекулами воды и усиление взаимодействия через атомы азота цианогрупп при постепенном обезвоживании.

Все эти данные позволяют предполагать образование дополнительных связей между щелочноземельными катионами и атомами азота цианогрупп по типу $\text{Pt} - \text{C} - \text{N} \longrightarrow \text{M}$.

Удаление, например, пяти молекул воды из гептагидрага тетрацианоплатинита магния ведет к исчезновению в спектре соединения полос $\nu(\text{CN})$ немостиковых цианогрупп. Другими словами, если в $Mg[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ атомы магния связаны, по-видимому, частично с атомами азота цианогрупп и частично — с молекулами воды, то в дигидрате дезакватированные атомы магния дополнительно связываются с атомами азота остававшихся цианогрупп. Остатки воды в почти обезвоженных тетрацианоплатинатах кальция, стронция и бария также присутствуют в форме слабо связанной воды, вероятно, из-за того, что катионы связаны с атомами азота цианогрупп. В то же время в спектрах обезвоженных тетрацианоплатинитов кальция, стронция и бария появляются в области $\nu(\text{CN})$ более высокочастотные полосы, по сравнению со спектрами гидратов, что также свидетельствует об образовании дополнительных связей атомами азота цианогрупп при обезвоживании.

Спектры малорастворимых тетрацианоплатинитов серебра, меди, цинка, ртути, никеля, кобальта и платины полностью подтверждают полимерное строение соединений и мостиковую функцию цианогрупп. В спектрах всех перечисленных соединений хотя бы одна из полос $\nu(\text{CN})$ сильно смещена в высокочастотную область и имеет большую интенсивность, что не позволяет отнести ее к колебаниям, неактивным в ИК-поглощении и проявляющимся из-за снижения симметрии тетрацианоплатинит-иона. Частоты $\delta(\text{PtCN})$ в спектрах тетрацианоплатинитов рассматриваемых металлов смещены из области, характерной для немостиковых циано-

групп. Все это указывает на образование дополнительных связей между координированными цианогруппами и катионами.

Таким образом, проведенное изучение ИК-спектров различных тетрацианоплатинитов позволило установить, что для аномально окрашенных тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов характерно образование слабых связей (рвутся в водных растворах) между катионами и атомами азота цианогруппы. Высказано предположение, что делокализация отрицательных зарядов в комплексном анионе благодаря образованию этих связей способствует сближению тетрацианоплатинитных плоскостей в кристаллах. Однако, значительное сближение (например в $Mg[Pt(CN)_4] \cdot 7H_2O$ расстояние платина-платина равно $\sim 3,13 \text{ \AA}$) вряд ли может быть обусловлено только этой причиной. Сопоставление данных по образованию аномально окрашенных комплексов двухвалентной платины показывает, что в большинстве случаев причиной возникновения окраски, а, следовательно, и дополнительного взаимодействия атомов платины является частичное окисление или включение в цепочки атомов двухвалентной платины некоторых атомов платины в более высокой степени окисления. При этом последние могут возникать, например, за счет окисления кислородом воздуха при кристаллизации комплексов двухвалентной платины.

Именно включение атомов платины в более высокой степени окисления, может быть, в ничтожно малых количествах, и обуславливает возможность образования связей металл-металл всей колонной комплексов. Роль внешнесфер-

ных катионов, по-видимому, проявляется в предварительном сближении тетрацианоплатинитных плоскостей, при котором становится возможным окисление. Слабая окраска гидратов тетрацианоплатинитов лития и аммония, вероятно, связана с малыми размерами катионов, благодаря чему становится возможной более плотная упаковка тетрацианоплатинит-ионов при кристаллизации.

Изучение ИК-спектров тетра-, пента- и гексацианоплатинатов показало, что для них характерно в основном наличие одной интенсивной полосы $\delta(\text{CN})$, расположенной для солей щелочных и щелочноземельных металлов в интервале $\sim 2160\text{--}2180 \text{ см}^{-1}$, а для соединений меди, серебра, цинка, ртути, кадмия и никеля – в интервале $\sim 2112\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$. Полосы $\delta(\text{PtCN})$ в спектрах последней группы соединений также смещены из области, характерной для немостиковых цианогрупп. Другими словами, указанные катионы образуют прочные мостиковые связи с атомами азота цианогрупп, координированных четырехвалентной платиной (как и двухвалентной). Цианоплатинаты щелочных и щелочноземельных металлов менее склонны к образованию дополнительных связей через атомы азота цианогрупп, чем цианоплатиниты.

Изучение ИК-спектров поглощения водных растворов тетрацианидов двух- и четырехвалентной платины (в области $2000\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$) показало, что спектры тетрацианоплатинитов щелочных и щелочноземельных металлов одинаковы:

имеют одну полосу в области ν (СН) с максимумом около $\sim 2131 \text{ см}^{-1}$, принадлежащую тетрацианоплатинит-иону, в то время как спектры кристаллических образцов резко различны. Прибавление к растворам тетрацианоплатинитов в большом избытке солей металлов, не образующих с $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ нерастворимые осадки, не влияет на спектр тетрацианоплатинит-ионов, за исключением соединений металлов восьмой группы периодической системы; последние образуют в растворе мостиковые связи с атомами азота цианогрупп. В присутствии избытка цианид-иона в водных растворах существует только ион $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$; образование в заметных количествах каких либо других комплексов с большим содержанием цианогрупп – не обнаружено. В водных растворах ион

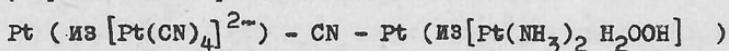
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ заметно не гидролизуется и не гидратируется даже при сильном нагревании. Продолжительное нагревание водных растворов, содержащих эквимолекулярную смесь ионов $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, приводит к образованию – через промежуточные гелеобразные продукты – цианистой платины состава $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \sim 0,75\text{H}_2\text{O}$, содержащей мостиковые цианогруппы. Изучение ИК-спектров поглощения растворов разной концентрации и с разным соотношением исходных компонентов $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ – показало, что образование цианистой платины идет через взаимодействие гидратированных (или гидролизованных) хлороплатинит-ионов с атомами азота тетрацианоплатинит-ионов с образованием мостиковых связей типа: $\text{Pt} \text{ (из } [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} \text{)} - \text{--- C --- N --- Pt} \text{ (из } [\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}] \text{)}$. Более устойчивые по отношению к гидратации тетранитроплатинит-ионы

взаимодействуют с тетрацианоплатинит-ионами в незначительной степени. Взаимодействие ионов $[Pt(CN)_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ или $[Pt(CN)_4Cl_2]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ связано с окислительно-восстановительными процессами и последующим взаимодействием $[Pt(CN)_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$. Цианогруппы, координированные четырехвалентной платиной, в изученных условиях не образуют мостиковых связей с гидратированными хлороплатинит-ионами.

Из литературных данных известно, что для цианокомплексов, имеющих отношение координационного числа к формальной валентности центрального атома, \underline{n} , равное двум, частоты $\nu(CN)$ близки к $\sim 2130 \text{ см}^{-1}$. Проведенное нами сопоставление величин \underline{n} и значений частот $\nu(CN)$, активных в ИК-поглощении, цианокомплексов разных металлов показало, что с увеличением \underline{n} наблюдается четкая тенденция к понижению $\nu(CN)$ и что частоты $\nu(CN)$ цианокомплексов с одинаковыми значениями \underline{n} попадают в сравнительно узкий частотный интервал, характерный для каждого значения \underline{n} и мало зависящий от природы центрального атома и остальных лигандов. Для $\underline{n}=1,3-1,5$ частоты $\nu(CN)$ попадают в интервал $\sim 2160-2190 \text{ см}^{-1}$, для $\underline{n}=2$ — в область около 2130 см^{-1} , для $\underline{n}=3$ и 4 — в интервал $\sim 2040-2060 \text{ см}^{-1}$. Литературные данные и результаты настоящей работы показывают, что разброс значений $\nu(CN)$ для определенных \underline{n} обусловлен, в основном, дополнительным взаимодействием цианокомплексов через атомы азота цианогрупп. Наблюдаемое разграничение интервалов $\nu(CN)$ обусловлено, по-видимому, различным вкладом π -компонент в связи-

зи металл-цианид при разных $\text{п} . \sigma$ -связи, вероятно, не оказывают большого влияния на связь углерод-азот, так как экспериментально наблюдаемое увеличение $\nu(\text{CN})$ в немостиковых цианокомплексах, по сравнению с цианид-ионом, лежит примерно в тех же пределах, что и увеличение $\nu(\text{CN})$, которое следует ожидать за счет изменения механики колебаний при координировании цианид-иона.

Химическое изучение цианокомплексов платины проводилось в основном с целью получения цис-дицианодиаммина платины и гексацианоплатината калия. Изучение реакций взаимодействия цис-динитратодиаммина платины с цианистым калием в разных условиях показало, что прибавление даже небольших количеств цианистого калия к раствору цис-ди-нитратодиаммина платины приводит к образованию тетрацианоплатинит-ионов, что указывает на сильное транс-влияние цианогруппы в комплексах двухвалентной платины. Из растворов цис-динитратодиаммина платины с цианистым калием (2:I) при охлаждении выделена трехкомплексная соль состава $[\text{Pt}(\text{CN})_4][\text{Pt}(\text{NH}_3\text{OH})(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O})]_2$ ($\mu_{2000}^{25} = 241 \text{ om}^{-1}, \text{cm}^2$; раствор имеет нейтральную реакцию, $\nu(\text{CN}) = 2124$ и 2129 cm^{-1}), которая через некоторое время желтеет, затем постепенно интенсивность ее окраски увеличивается до яркокрасной. В спектрах окрашенных продуктов в области $\nu(\text{CN})$ имеются высокочастотные компоненты, указывающие на присутствие мостиковых цианогрупп. По-видимому, происходит образование связей



по акватированным местам, сопровождающееся взаимодействием платина-платина, возможно, за счет частичного окисления платины кислородом воздуха. Из растворов динитратодиамминов с цианистым калием при нагревании или при продолжительном стоянии также выделяются (в виде пленок на поверхности раствора) окрашенные соединения, близкие по составу и по ИК-спектрам к соединениям, полученным из трехкомплексной соли. Аналогичные продукты были синтезированы специально из тетрацианоплатината калия и изомерных динитратодиамминов платины.

Изучение реакций взаимодействия комплексов четырехвалентной платины с цианистым калием с целью получения гексацианоплатината показало, что действие избытка цианистого калия на галогеноплатинаты, тетра- и пентацианогалогеноплатинаты как в твердом состоянии, так в водных растворах приводит к образованию пентацианогалогеноплатината; последний галогено-лиганд не удается заместить на цианогруппу. Аналогично ведут себя пентанитро- и пентамминокомpleксы платины.

Эти факты объяснимы, если считать, что реакции замещения в галогеноплатинатах связаны с окислительно-восстановительным взаимодействием и проходят в активных промежуточных комплексах двух- и четырехвалентной платины.

При этом лиганда CN^- , NO_2^- и NH_3^+ обладают в комплексах четырехвалентной платины очень малым трансвлиянием. Незначительное трансвлияние нитро- и аминогрупп в комплексах четырехвалентной платины давно известно. Неизменность молекулярной электропроводности во времени у

растворов $K_2[Pt(CN)_5I] \cdot H_2O$ и $[Pt(CH_3NH_2)_2CNCl_3]$ или невозможность заместить последний галоген в комплексе $[Pt(NH_3)_2(CN)_3, I]$ также указывают на устойчивость координаты $CN-Pt(IV)-X$.

Выводы

1. Исследованы ИК-спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) свыше шестидесяти комплексов двух- и четырехвалентной платины, содержащих цианогруппы, в том числе впервые синтезированных шести пентацианоплатинатов и комплекса $[Pt(CN)_4][Pt(NH_3OH)(NH_3H_2O)]_2$.

2. Проведено отнесение основных частот координированной цианогруппы. Установлены частотные интервалы $\nu(CN)$ и $\delta(PtCN)$ для мостиковых и немостиковых цианогрупп в комплексах двух- и четырехвалентной платины.

3. Показано, что различие интервалов $\nu(CN)$ для цианидов $Pt(II)$ и $Pt(IV)$ и $\delta(PtCN)$ для мостиковых и немостиковых цианогрупп позволяет определять по частотам $\nu(CN)$ и $\delta(PtCN)$ формальную валентность платины и функцию координированных цианогрупп.

4. В результате химического исследования и изучения ИК-спектров цианокомплексов подтверждено большое трансвлияние цианогрупп в комплексах двухвалентной платины и большая прочность связей $Pt - CN$.

5. Установлена большая склонность координированных платиной цианогрупп к образованию дополнительных мостиковых связей через атомы азота цианогрупп, причем

в соединениях двухвалентной платины эта способность выражена более ярко, чем в соединениях четырехвалентной платины.

6. В противоположность существующей точке зрения сделан вывод о малом трансвлиянии цианогрупп в комплексах четырехвалентной платины. Предположено, что различие трансвлияния некоторых лигандов (например NO_2 , CN) в комплексах двух- и четырехвалентной платины скорее всего обусловлено разным механизмом реакций замещения; в частности, для комплексов Pt(IV) наиболее вероятен окислительно-восстановительный механизм через образование промежуточных комплексов $\text{Pt(II)} - \text{Pt(IV)}$.

7. Проведен общий теоретический анализ нормальных колебаний линейных моделей $\text{M}-\text{C}-\text{N}$ и $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{M}'$ при варьировании в широких пределах масс атомов металлов M и M' и силовых констант. Вычислены частоты и формы колебаний, исследована их характеристичность. Показано, что:

а) Колебание с частотой $\nu(\text{CN})$ нехарактеристично по форме для связи CN .

б) Изменение механики колебаний системы при координировании (при неизменности силовой постоянной связи CN) может повысить частоту $\nu(\text{CN})$ при разумных значениях силовых постоянных связей MC и $\text{M}'\text{N}$ максимально на $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению с $\nu(\text{CN})$ цианид-иона, причем частота $\nu(\text{CN})$ практически не зависит от масс M и M' и возрастает пропорционально увеличению силовых констант связей MC и $\text{M}'\text{N}$.

в) Изменение механики колебаний системы при переходе от группы $M-C-N$ к группе $M-C-N-M'$ относительно мало увеличивает частоту $\nu(CN)$ максимально на $\sim 25 \text{ см}^{-1}$, поэтому очевидно, что наблюдаемое экспериментально значительно большее увеличение частот $\nu(CN)$ ($30-100 \text{ см}^{-1}$) вызвано перераспределением электронного облака в группе CN при образовании дополнительных связей через атом азота.

8. Проведено сопоставление частот $\nu(CN)$ и отношения n — координационного числа центрального атома к его формальной валентности для комплексов металлов с немостиковыми цианогруппами. Установлено, что при одних и тех же значениях n частоты $\nu(CN)$ лежат в относительно узком интервале, независимо от числа и природы лигантов в комплексе. С увеличением n частоты $\nu(CN)$ имеют тенденцию к понижению.

9. Проведен анализ нормальных колебаний фрагментов $N-C-Pt-C-N$ транс-дицианидов на основании полученных спектров транс- $[Pt(CN)_2A_2]$ и транс- $[Pt(CN)_2A_2X_2]$, где A — амин, а X = Cl, Br. Показано, что при переходе от комплексов Pt(II) к комплексам Pt(IV) силовые константы K_{PtC} и K_{CN} возрастают, но прямой зависимости между ростом K_{PtC} и K_{CN} нет. Показано, что величина коэффициента взаимодействия $K_{PtC,CN}$ мало сказывается на вычисленных значениях силовой константы K_{PtC} и более существенно — на значениях силовой константы K_{CN} .

10. Обсуждена возможность образования дативной π -компоненты $Pt \rightarrow CN$ в связи платина-цианогруппа и соот-

ношение между σ -донорно-акцепторной $\text{Pt} \leftrightarrow \text{CN}$ и π -дативной $\text{Pt} \rightarrow \text{CN}$ компонентами в комплексах двух- и четырехвалентной платины.

II. На основании теоретического анализа и экспериментального изучения ИК-спектров поглощения дициано-комплексов платины показано, что по числу полос в области $\nu(\text{CN})$ можно определить относительное расположение (цис-; транс-) цианогрупп и дицианидах двух- и четырехвалентной платины.

12. Изучение ИК-спектров поглощения различных тетрацианоплатинитов в твердом состоянии показало, что:

- а) для гидратов тетрацианоплатинитов цезия, натрия и $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ характерно образование дополнительных водородных связей между атомами азота тетрацианоплатинит-ионов и молекулами воды или тетрамина платины;
- б) ИК-спектры безводных тетрацианоплатинитов щелочных металлов, аммония и спектры $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть интерпретированы, исходя из предположения о более низкой локальной симметрии тетрацианоплатинит-ионов;
- в) в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ сохранена симметрия изолированного тетрацианоплатинит-иона;
- г) для тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов характерно наличие непрочных связей с катионами;
- д) в малорастворимых тетрацианоплатинитах атомы азота цианогрупп связаны прочными связями с катионами, т.е. соединения имеют полимерное строение с мостиковыми цианогруппами.

13. Установлено, что для аномально окрашенных тетрацианоплатинитов характерно наличие слабых дополнительных связей координированных платиной цианогрупп с катионами.

14. Высказано предположение о причинах сближения тетрацианоплатинитных плоскостей и образования связей платина-платина в аномально окрашенных тетрацианоплатинатах и других комплексах двухвалентной платины с аномальными оптическими свойствами, включающее возможность окисления центрального атома кислородом воздуха.

15. Изучены ИК-спектры поглощения водных растворов тетрацианокомплексов платины в области частот ν (см.).

16. Показано, что в растворах тетрациандигалогенидов четырехвалентной платины при добавлении комплексов двухвалентной платины не идет образование мостиковых связей через цианогруппы, координированные четырехвалентной платиной, а проходят сначала окислительно-восстановительные процессы.

Основное содержание диссертации изложено

в следующих работах:

1. О.Н.Евстафьевая, И.Б.Барановский, А.В.Бабаева. Ж.неоргн. химии, 10, вып.1, 27 (1965).
2. И.Б.Барановский, О.Н.Евстафьевая, А.В.Бабаева. Докл.АН СССР, 163, 642 (1965).
3. О.Н.Евстафьевая, И.Б.Барановский, А.В.Бабаева. Ж.неоргн. химии, II, вып.6, 1333(1966).
4. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьевая, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Ж.неоргн.химии, II, вып.7, 1733 (1966).
5. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьевая,И.Б.Барановский. Ж.неоргн. химии, II, вып.II, 2524 (1966).
6. Yu.Ya.Kharitonov, O.N.Evstafjeva, I.B.Baranovskii,G.Ya. Mazo, A.V.Babaeva. Proc.9ICCC, Switzerland, 1966, p.144-146.
7. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьевая,И.Б.Барановский. Г.Я.Мазо. Ж.неоргн.химии (в печати).
8. И.Б.Барановский, О.Н.Евстафьевая, А.В.Бабаева. Тезисы докладов Девятого Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений. Ташкент, 1963, стр.19.
9. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьевая, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Тезисы докладов Второго совещания по применению физических методов к исследованию комплексных соединений. Кишинёв, 1965, стр.40.
10. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьевая, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Тезисы докладов, представленных на Совещание по проблемам современной химии координационных соединений. Ленинград,1966, стр.41.

Отдельные части работы доложены на Девятом Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Ташкент,1963г.), на Втором совещании по применению физических методов к исследованию комплексных соединений (Кишинёв,1965г.), на Совещании по проблемам современной химии координационных соединений (Ленинград,1966г.)