

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

На правах рукописи

И.К.КИРЕЕВА (ДЫМИНА)

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ  
АМИНАМИ

( 070 - неорганическая химия )

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель -  
кандидат химических наук Ю.Я.Харитонов

Москва - 1969

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

На правах рукописи

И.К.КИРЕЕВА (ДЫМИНА)

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ  
АМИНАМИ

(неорганическая химия)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель -  
кандидат химических наук Ю.Я.Харитонов

Москва - 1969

Работа выполнена в лаборатории химии комплексных соединений платиновых металлов Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Академии наук СССР

Научный руководитель:

старший научный сотрудник кандидат химических наук Ю.Я.ХАРИТОНОВ

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук А.К.Молодкин
2. Кандидат химических наук Б.Е.Зайцев

Ведущее учреждение:

Московский институт тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова

Автореферат разослан 8 октября 1969 г.

Защита состоится XI – XII 1969 г.

на заседании Секции строения простых и комплексных неорганических соединений Ученого Совета ИОНХ АН СССР

Отзывы и замечания направляйте по адресу:

Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, ученому секретарю

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы АН СССР

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

*М.Глушкова* (М.А.Глушкова)

Работа выполнена в лаборатории химии комплексных соединений платиновых металлов Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Научный руководитель:

старший научный сотрудник кандидат химических наук Ю. Я. ХАРИТОНОВ

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук А. К. Молодкин
2. Кандидат химических наук Б. Е. Зайцев

Ведущее учреждение:

Московский институт тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1969 г.

Защита состоится \_\_\_\_\_ 1969 г.

на заседании Секции строения простых и комплексных неорганических соединений Ученого Совета ИОНХ АН СССР

Отзывы и замечания направляйте по адресу:

Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР, ученому секретарю

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы АН СССР

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

*М. Глушкова* (М. А. Глушкова)

Комплексные соединения металлов с аминами широко известны, однако их колебательные спектры изучены недостаточно. В большинстве опубликованных работ, посвященных изучению ИК-спектров поглощения комплексов металлов с аминами, рассматриваются преимущественно частоты валентных колебаний связей  $\text{NH}$ , которые, как правило, поникаются при координировании аминов и тем значительнее, чем прочнее образующийся комплекс. Что касается остальных колебательных частот координированных аминов, в том числе и частот преимущественно валентных колебаний металл-лиганд, то опубликованные данные на этот счет исключительно скучны, да и они ограничены лишь качественным и полукачественным рассмотрением отдельных частот. Более или менее строгий анализ колебательных спектров комплексов металлов с аминами в литературе не был описан.

Между тем, изучение колебательных спектров координационных соединений металлов с аминами представляет значительный интерес. Амины как лиганда (особенно первый член ряда жирных аминов — метил-амин) являются в спектрохимическом отношении почти уникальными, т.к. они могут быть введены в комплекс в виде целого ряда различных изотопзамещенных разновидностей молекул. Так, метил-амин может быть введен во внутреннюю сферу комплекса, по крайней мере, в четырех формах:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ND}_2$  и  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ . Это сразу увеличивает число экспериментально необходимых колебательных частот и, вообще говоря, позволяет более корректно, чем

в большинстве прочих случаев, оценить силовое поле комплекса, формы и характеристичность колебаний. Такая специфика рассматриваемых комплексов в принципе позволяет (помимо решения чисто спектрохимических вопросов) получить достаточно надежный обширный экспериментальный материал, необходимый для выяснения изменений претерпеваемых координированным амином при вариировании степени окисления атома металла, числа, природы и взаимного расположения других лигандов и т.д.

Учитывая все сказанное, в данной работе была поставлена задача - исследовать ИК-спектры поглощения комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины с метиламином и его ближайшими гомологами - этил- и н.-пропиламином. Наличие в литературе довольно детальных исследований по колебательным спектрам собственно метиламина избавило от необходимости изучения самого лиганда в свободном состоянии.

### ИК-спектры поглощения метиламиновых комплексов платины (II)

Исследовались ИК-спектры поглощения ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ) следующих метиламиновых комплексов платины (II) ( $A = \text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $X = \text{H}$  или  $\text{D}$ ):  $\text{K}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NX}_2)\text{Cl}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , транс- $[\text{Pt}(\text{CX}_3\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2]$ , цис- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2]$ , цис- $[\text{Pt}(\text{CD}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  цис- и транс- $[\text{PtA}_2\text{Y}_2]$ , где  $\text{Y} = \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{SCN}$ ; транс- $[\text{PtA}_2(\text{CN})_2]$ , цис- $[\text{Pt}(\text{CD}_3\text{NH}_2)_2\text{Y}_2]$ , где  $\text{Y} = \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{SCN}$ ; цис- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{ND}_2)_2\text{Y}_2]$ , где  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{NO}_2$ ; транс- $[\text{PtA}_2\text{NO}_2\text{Y}]$ , где  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_3$ ; транс- $[\text{PtA}_2(\text{SCN})\text{Y}]$ , где  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{NO}_2; [\text{Pt}(\text{CX}_3\text{NX}_2)_4]\text{Cl}_2$ .

Рассмотрение всех полученных спектров показало, что независимо от числа молекул метиламина (одна, две, четыре), их взаимного расположения (цис-, транс-), числа, природы и взаимного расположения других лигандов общий характер спектров координированного метиламина сохраняется: имеются характерные полосы поглощения приблизительно в одних и тех областях. Следовательно, в достаточно хорошем приближении можно провести интерпретацию спектров, исходя из модели с одной молекулой метиламина. Этой модели могут соответствовать различные поворотные изомеры, однако для приближенного анализа спектров можно выбрать любой из изомеров. Поэтому интерпретация была проведена, исходя из модели транс-изомера  $\text{C}_3\text{N}\text{X}_2\text{Pt}$  (симметрия  $C_S$ ), который имеет 18 основных колебательных частот ( $11\text{A}' + 7\text{A}''$ ). Сравнение спектров комплексов транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{N}\text{X}_2)_2\text{Cl}_2$ ] с четырьмя разновидностями изотопзамещенных молекул метиламина позволило дать обоснованную интерпретацию большинства основных колебательных частот координированного метиламина.

Частоты валентных колебаний связей CX и NX идентифицируются относительно легко. В области полос  $\tilde{\nu}(\text{NH})$  в спектрах найдено не две теоретически ожидаемые полосы, а три. Наиболее вероятным представляется отнести третью полосу к первому обертону  $2\tilde{\nu}_4$  ножничных деформационных колебаний ( $\tilde{\nu}_4$ )  $\text{NH}_2$ -группы, причем - наиболее низкочастотную из всех трёх полос. Интенсивность полосы обертона соизмерима с интенсивностями полос валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы. С другой стороны, полоса симметричных валентных колебаний аминогруппы интенсивнее полосы антисимметричных колебаний, хо-

тя обычно наблюдается обратное. Для объяснения повышенной интенсивности полосы обертона и аномального соотношения интенсивностей полос валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы можно предположить наличие резонанса Ферми между обертоном  $2\nu_4$  и частотой  $\nu_1$ .

Отнесение частот  $\nu(\text{CH})$  также в целом не вызывает затруднений. Как правило, в соответствующих областях находятся более трех теоретически ожидаемых полос, обладающих соизмеримыми интенсивностями. Дополнительные полосы, расположенные с низкочастотной стороны основных полос, можно отнести к обертонам внутренних деформационных колебаний  $\text{CH}_3$ -группы. Здесь также возможен резонанс Ферми.

Незначительные изменения частот  $\nu(\text{NH})$  при дейтерировании по связям СН и частот  $\nu(\text{CH})$  при дейтерировании по связям NH свидетельствуют о высокой характеристичности этих колебаний для соответствующих связей. Частоты  $\nu(\text{PtN})$  преимущественно валентных колебаний связей PtN ( $\nu_{10}$ ) лежат около  $500 \text{ см}^{-1}$ ; им соответствуют полосы средней интенсивности. В спектрах транс-соединений обнаружено, как и следовало ожидать, по одной полосе  $\nu(\text{PtN})$ , т.к. вторая частота для транс-изомеров неактивна в ИК-поглощении. Для цис-соединений обе частоты  $\nu(\text{PtN})$  теоретически активны в ИК-поглощении; в соответствии с этим в спектрах обнаружено отчетливое расщепление полос  $\nu(\text{PtN})$  на две компоненты. При этом меньшую частоту, соответствующую более интенсивной полосе, можно отнести к  $\nu_{as}(\text{PtN})$ , а большую - к  $\nu_s(\text{PtN})$ . Полосы  $\nu(\text{PtN})$  смещаются в низкочастотную область как при дейтерировании по связям NH, так и при дейтерировании по связям CH. Сле-

довательно, колебания с частотой  $\nu_{10}$  не являются строго характеристичными для связей  $PtN$ , а включают в себя изменения и других координат.

Полосы  $\nu_{11}(A')$  и полосы  $\nu_{18}(A'')$  крутых колебаний лежат ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ .

Изучение колебательных спектров геометрических изомеров координационных соединений представляет интерес с точки зрения выяснения возможности определения взаимного расположения лигандов в комплексе. Симметрия цис-изомера чаще всего будет ниже симметрии транс-изомера, вследствие чего ИК-спектр транс-изомера должен быть проще спектра цис-изомера. В спектрах последнего некоторые полосы будут расщеплены. Вопрос сводится к тому, достаточна ли величина расщепления для экспериментального обнаружения. Сравнение спектров цис- и транс-диметиламиновых комплексов показывает, что в случае геометрических изомеров метиламиновых комплексов  $Pt(II)$  в спектрах изомеров наблюдаются закономерные различия. Многие полосы в спектрах цис-изомеров отчетливо расщеплены, т.к. более низкая симметрия цис-изомеров проявляется в увеличении числа частот, активных в ИК-поглощении. Величина расщепления полос в спектрах при цис-расположении двух молекул метиламина достаточна для экспериментального обнаружения. Следовательно, изучение ИК-спектров поглощения диметиламиновых комплексов позволяет сделать выбор между цис- и транс-изомерами.

При исследовании ИК-спектров поглощения геометрических изомеров цис- и транс-[ $Pt(C_2H_5NH_2)_2X_2$ ], где  $X = Cl, NO_2, Br, SCN, J$ , было обнаружено, что часто-

ты  $\nu_{as}(\text{PtN})$  транс-изомеров приблизительно постоянны ( $507\text{--}513 \text{ см}^{-1}$ ). Для цис-изомеров положение обеих, активных в ИК-поглощении, полос зависит от природы лиганда, расположенного в транс-положении к молекуле метиламина (табл. I). Частоты преимущественно валентных колебаний связей PtN закономерно уменьшаются в указанной выше последовательности X. Таким образом, уменьшение частот преимущественно валентных колебаний связей PtN происходит в общем параллельно увеличению транс-активности лиганда в известном ряду транс-влияния для соединений Pt(II). Хотя рассматриваемые частоты не строго характеристичны для связей PtN, однако они больше всего зависят от силовой постоянной связи PtN. Разумно предположить поэтому, что увеличение частот в ряду  $\text{J} > \text{SCN} > \text{Br} > \text{NO}_2, \text{Cl}$  происходит в основном за счет роста силовых постоянных связи PtN. В табл. I приведены наряду с частотами оцененные из

Таблица I

Частоты  $\nu(\text{PtN})$  и силовые постоянные связей PtN  
в цис- и транс-  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Y}_2]$

Соединение (A = $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )	транс-изомер		цис-изомер			
	$\nu_{as},$ $\text{см}^{-1}$	$K_{\text{PtN}} K_{\text{PtN},\text{PtN}}$ мдин/А	$\nu_s,$ $\text{см}^{-1}$	$\nu_{as},$ $\text{см}^{-1}$	$K_{\text{PtN}},$ мдин/А	$K_{\text{PtN},\text{PtN}}$ мдин/А
$[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$	513	I, 90	517	505	I, 01	0,05
$[\text{PtA}_2\text{Br}_2]$	512	I, 89	505	493	I, 92	0,045
$[\text{PtA}_2\text{J}_2]$	508	I, 87	483	470	I, 75	0,045
$[\text{PtA}_2(\text{SCN})_2]$	507	I, 86	493	473	I, 80	0,08
$[\text{PtA}_2(\text{NO}_2)_2]$	512	I, 89	512	505	I, 99	0,03

них силовые постоянные связей PtN в предположении полной характеристичности этих частот для связей платина-азот. Поскольку это предположение нестрого, то найденные значения характеризуют лишь порядок силовых постоянных. Полученные данные показывают, что независимо от того, за счет каких силовых постоянных происходит сдвиг частот, транс-эффект проявляется уже в самих исходных метиламиновых комплексах.

#### Анализ нормальных колебаний координированного метиламина

С целью более строгой интерпретации колебательных частот для изученных соединений, а также с целью исследования характеристичности колебаний и оценки силового поля координированного метиламина был проведен теоретический анализ нормальных колебаний на основе модели транс-изомера с одной молекулой координированного метиламина. В качестве экспериментальных частот были использованы 64 основные частоты, найденные в спектрах транс-[Pt(C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] с четырьмя разновидностями изотоп-замещенных молекул метиламина. Такое большое число экспериментальных частот позволило довольно точно определить по крайней мере некоторые силовые постоянные.

Первоначальный вариант матрицы потенциальной энергии U в численном виде составлялся, исходя из данных для свободного метиламина и гидроксиламина, координированного в комплексах Pt(II), после чего элементы матрицы U уточнялись сначала методом вариаций силовых постоянных, а затем по методу наименьших квадратов. Использование этого метода в рассматриваемом слу-

чae оказалось возможным, т.к. общее число экспериментально найденных частот достаточно велико. В табл. 2 приведены силовые постоянные двух вариантов матрицы  $U$ , а в табл. 3 - частоты и формы колебаний, полученные с этими матрицами. Как видно из табл. 3, для большинства частот в каждом случае получено удовлетворительное согласие с экспериментом, а силовые коэффициенты матриц  $U(3)$  и  $U(4)$  довольно мало отличаются друг от друга. Несмотря на расхождение некоторых найденных и рассчитанных частот, основная часть элементов матрицы вычислена довольно точно.

Неудовлетворительное соответствие некоторых найденных и вычисленных частот неудивительно, т.к. правило сумм приближенно выполняется только для частот колебаний типа  $A'$  и не выполняется для частот типа  $A''$ . В качестве возможных причин расхождения некоторых найденных и вычисленных частот могут быть указаны следующие: 1) ангармоничность колебаний, 2) смещение частот вследствие резонансного расщепления (резонанс Ферми), 3) некоторая неоднозначность отнесения частот сложных деформационных колебаний.

В процессе работы были проанализированы различные варианты отнесения частот сложных деформационных колебаний. Однако, оказалось, что наиболее вероятным является все же вариант, представленный в табл. 3.

Этот вариант в целом соответствует смещениям частот, ожидаемым при дейтерировании, а также хорошо коррелирует с данными для этил- и н.-пропиламиновых комплексов.

Для оценки характеристичности колебаний  $\text{NH}_2$ -группы координированных аминов был проведен теоретический анализ частот и форм колебаний фрагментов  $\text{CNH}_2$  и  $\text{CND}_2$ . Уже анализ форм колебаний модели  $\text{CX}_3\text{NX}_2\text{Pt}$  показывает, что в валентных колебаниях группы  $\text{NH}_2$  принимают участие практически только связи  $\text{NH}$ . Расчет частот и форм нормальных колебаний фрагментов  $\text{CNH}_2$  и  $\text{CND}_2$  также подтверждает это заключение. Рассмотрение же форм деформационных ножничных колебаний аминогрупп показывает, что оно в молекуле координированного метиламина не локализовано полностью в пределах аминогруппы, т.е. это колебание нехарактеристично по форме только для аминогруппы. Расчет частот и форм колебаний фрагментов  $\text{CNH}_2$  и  $\text{CND}_2$  показал, что это колебание в случае координированного метиламина, кроме того, нехарактеристично и по частоте аминогруппы.

#### ИК-спектры поглощения этиламиновых и н.-пропиламиновых комплексов платины (II)

Исследовались ИК-спектры поглощения следующих комплексов: транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2$ ], цис-[ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ], [ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NX}_2)_4\text{Cl}_2$ ], транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2$ ], цис-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ], [ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NX}_2)_4\text{Cl}_2$ ], где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ .

В табл. 4 и 5 дано отнесение некоторых основных колебательных частот координированных этил и н.-пропиламина. Это отнесение проведено на основании сравнения спектров дейтерированных комплексов с учетом данных по отнесению основных колебательных частот координированного метиламина. Сравнение спектров цис- и транс-диэтиламиновых комплексов показывает, что ос-

Таблица 2

Силовые постоянные координированного метиламина  
(в  $10^6 \text{ см}^{-2}$ )

	U(3)	U(4)		U(3)	U(4)
$K_{CH}$	8,29	8,20	$b_{CNH}$	0,03	0,03
$K_{CN}$	7,65	7,65	$\alpha_{PtNH}$	0,30	0,30
$K_{NNH}$	9,97	9,97	$A_{PtNH}$	0,30	0,30
$K_{PtN}$	4,4I	4,4I	$A'_{CNPt}$	0,40	0,40
$K_{HNH}$	0,84	0,80	$l_{HCH, NCH}$	-0,06	-0,075
$K_{CNH}$	I,06	I,II	$m_{NCH, HNH}$	0,003	-0,008
$K_{CNPt}$	0,72	0,69	$n'_{NCH, CNH}$	-0,246	-0,23
$K_{PtNH}$	I,2I	I,26	$n_{NCH, CNH}$	0,244	0,3I
$h_{CH}$	0,08	0,08	$m'_{NCH, PtNH}$	-0,15	-0,15
$\alpha_{HCH}$	0,35	0,35	$m_{NCH, PtNH}$	0,30	0,37
$\alpha_{NCH}$	0,40	0,40	$l_{HNH, CNH}$	0,07	0,07
$A_{NCH}$	0,7I	0,7I	$l_{HNH, PtNH}$	0,20	0,2I
$A_{CNH}$	0,56	0,56	$l_{CNH}$	0,03	-0,03
$A_{CNPt}$	0,15	0,15	$l_{CNH, PtNH}$	0,58	0,48
$h_{NH}$	0,09	0,09	$l_{PtNH}$	0,29	0,3I
$\alpha_{HNH}$	0,40	0,40	$K_{HCH} + K'_{NCH}$	I,6I	I,58
$\alpha_{CNH}$	0,47	0,47	$K_{NCH} + K'_{NCH} - 2l_{NCH}$	I,77	I,7I
$K'_{NCH} + l_{HCH}$	0,89	0,88	$K'_{NCH} - l_{NCH}$	0,93	0,92

Таблица 3

Сравнение вычисленных и найденных\* колебательных частот (см.-I)  
модели  $\Sigma X_3 N X_2 P_t$  ( $X = H$  или  $D$ )

Относение	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{P}_t$				$\text{CD}_3\text{NH}_2\text{P}_t$				$\text{CH}_3\text{ND}_2\text{P}_t$				$\text{CD}_3\text{ND}_2\text{P}_t$			
	найдено		вычислено		найдено		вычислено		найдено		вычислено		найдено		вычислено	
	U(NX)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)	U(4)	U(3)
$\nu(\text{NX})$	3233	3250	3250	3234	3250	3250	3247	2985	2980	2880	2880	2880	2890	2380	2380	2380
$\nu(\text{CX})$	2985	3008	3008	2239	2248	2248	2128	2139	2937	2947	2947	2947	2241	2247	2246	2246
$\nu(\text{CX})$	2937	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2947	2124	2124	2124	2124
$\delta(\text{N}X_2)$	1596	1622	1595	1598	1592	1558	1193	1206	1198	1198	1198	1198	1183	1183	1183	1183
$\delta(\text{CX}_3)$	1460	1440	1455	1059	1018	1041	1455	1463	1457	1457	1457	1457	1060	1060	1051	1041
$\delta(\text{CN}_3)$	1412	1431	1423	1103	1054	1046	1411	1415	1415	1415	1415	1415	1098	1098	1102	1114
$\omega(\text{N}X_2)$	1277	1162	1238	1253	1254	1387	1008	1021	1021	1021	1021	1021	927	927	904	917
$\nu(\text{CN})$	1038	1020	1030	994	983	985	969	990	994	994	994	994	991	991	991	1007
$\delta_{\text{C}, \text{лок.}}$	1000	977	958	882	825	814	838	849	893	893	893	893	770	770	760	777
$\nu(\text{P}_t\text{N})$	513	517	512	492	489	485	485	487	483	483	483	483	467	467	468	468
$\delta(\text{P}_t\text{NC})$	-	229	219	-	203	193	-	-	227	227	227	227	-	-	201	191

Продолжение табл. 3

Отнесение	С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub> Pt		СD <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> Pt		CH <sub>3</sub> ND <sub>2</sub> Pt		CD <sub>3</sub> ND <sub>2</sub> Pt	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		найдено	вычислено
					U(3)	U(4)		
V(NX)	3265	3277	3266	3277	3276	2445	2434	2443
V(CX)	3001	3006	2253	2243	3001	3006	2256	2243
δ(CX <sub>3</sub> )	1450	1448	1051	1096	1123	1448	1450	1056
δ <sup>**</sup> слож.	1089	1044	1092	954	993	1036	883	1087?
δ <sup>**</sup> слож.	1048	951	1023	907	872	946	857	1048
ρ(NX <sub>2</sub> )	748	780	749	688	669	622	587	802
						608	637	816
							607	829

\*/ В спектрах транс-[Pt(CX<sub>3</sub>NX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] , где X = H или D .  
 \*\*/ Сложное деформационное колебание.

Таблица 4

Некоторые колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) этиламина,  
координированного в комплексах двухвалентной  
платины

Отношение (X = H или D)	транс-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	транс-[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ND <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
$\nu_{as}(NX)$	3263	2437
$\nu_s(NX)$	3230	2383
$\nu_{as}(CH_3)$	2968, 2982, 2992	2964, 2980, 2987
$\nu_s(CH_3)$	~2940	2934
$\nu_{as}(CH_2)$	~2900	~2900
$\nu_s(CH_2)$	2873	2872
$\nu(PtN)$	600	553
$\delta(NX_2)$	1592	1184
$\delta_{as}(CH_3)$	(~1453), 1460, 1473	(~1450), 1457, 1472
$\delta_s(CH_3)$	1382	1379
$\delta(CH_2)$	1357	1350
$\omega(NX_2)$	1243	1034
$\tau(NX_2)$	1081	952
$\rho(NX_2)$	735	~650

новые полосы поглощения в спектре цис-изомера расщеплены, в отличие от спектра транс-изомера. Это рас-

щепление, обусловленное более низкой симметрией цис-изомеров, достаточно для экспериментального обнаружения. Различия между спектрами цис- и транс-изомеров для н.-пропиламиновых комплексов менее заметны, чем в случаях с метил- и этиламиновыми соединениями. Помимо несимметричности полосы  $\nu(\text{PtN})$  в спектре цис-изомера расщеплена на две компоненты полоса около  $900 \text{ см}^{-1}$ . Полосы валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  в области  $3100-3300 \text{ см}^{-1}$  в спектре цис-изомера шире и явно сложнее,

Таблица 5

Некоторые колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) н.-пропиламина, координированного в комплексах двухвалентной платины

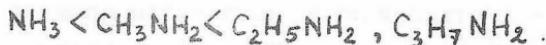
Отнесение (X=H или D )	транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ]	[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{ND}_2)_2\text{Cl}_2$ ]
$\nu_{as}(\text{NX})$	3254	2430, ~2449
$\nu_s(\text{NX})$	3224	2384, 2395
$\nu(\text{CH})$	2864, 2877, 2918 2930, 2948, 2961	2867, 2879, 2919 2933, 2948, 2961
$\delta(\text{N}X_2)$	2977	2978
$\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	1590	1185
	I312, I370, I385 I433, I456, I473	I311, I368, I385 I438, I461, I473
$\omega(\text{N}X_2)$	I225	I037
$\tau(\text{N}X_2)$	I046	940
$\rho(\text{N}X_2)$	784, 757	648, 667
$\nu(\text{PtN})$	602	553

чем в спектре транс-изомера. Из всех признаков различия спектров цис- и транс-изомеров наиболее значительным является характерный контур полос поглощения, относящихся к преимущественно валентным колебаниям связей  $\text{PtN}$ . В спектрах всех трех пар изомеров полосы  $\nu(\text{PtN})$  аналогичны: для транс-изомера имеется одна почти симметричная полоса поглощения, а для цис-изомеров — несимметричная полоса с отчетливым перегибом с высокочастотной стороны. По-видимому, указанный признак — характер полос  $\nu(\text{PtN})$  — наиболее постоянен для спектров геометрических изомеров комплексных соединений платины с двумя молекулами аминов.

Полученные данные по спектрам метил-, этил- и н.-пропиламиновых комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$  позволяют проследить за влиянием изменения длины цепи углеводородного радикала амина на связь  $\text{PtN}$ . Сопоставление частоты преимущественно валентных колебаний связей  $\text{PtN}$  и силовых постоянных этих связей показывает, что при переходе от метил- к этиламиновым комплексам происходит увеличение частот  $\nu(\text{PtN})$  на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  и силовой постоянной  $K_{\text{PtN}}$  на  $\sim 0,7 \text{ мдин}/\text{\AA}$ , тогда как при дальнейшем переходе к пропиламиновым комплексам увеличение частот незначительно. Такое большое возрастание частот колебаний тяжелых атомов едва ли можно объяснить лишь изменением кинематики системы. Более вероятно предположить, что рост частот обусловлен в значительной степени увеличением силовой постоянной связи  $\text{PtN}$  при переходе от координированного метиламина к координированному этиламину. Этот рост силовой постоянной можно, вероятно, объяснить повышенным индукционным эффектом этильной группы по сравнению с метильной. Разность

между силовыми постоянными этил- и н.-пропиламиновых комплексов практически равна нулю. Поэтому можно сделать вывод, что, если введение первой метиленовой группы в углеводородный радикал амина вызывает заметное увеличение силовой константы связи PtN, то включение уже второй метиленовой группы мало отражается на связи PtN, т.е. наблюдается "затухание" индукционного эффекта.

Сравнение силовых постоянных связей PtN в аналогичных комплексах Pt(II) с аммиаком и аминами показывает, что при переходе от транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] к транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] силовая постоянная K<sub>PtN</sub> возрастает на ~0,7 мдин/Å, т.е. примерно на ту же величину, что и переходе от координированного метиламина к координированному этиламину. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение силовой константы связи PtN в комплексах Pt(II) с аминами происходит в следующей последовательности лигандов:



#### ИК-спектры поглощения метиламиновых комплексов платины (IY)

Исследовались ИК-спектры поглощения (400–4000 см<sup>-1</sup>) следующих метиламиновых комплексов платины (IY) (A = CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, X = H или D): транс-[Pt(CX<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>], где Y = Br, NO<sub>2</sub>, SCN; транс-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>], где Y = Br, NO<sub>2</sub>, CN; транс-[PtA<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, транс-[PtCl<sub>3</sub>CNA<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>CN], транс-[PtA<sub>2</sub>Br(CN)<sub>3</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>J(CN)<sub>3</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>CINO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(SCN)NO<sub>2</sub>], транс-[PtA<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>CN], транс-[PtA<sub>2</sub>CINO<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>].

На примере спектров этих соединений было исследовано влияние на координированный метиламин изменения степени окисления центрального атома. Сравнение полученных спектров позволяет сделать вывод о том, что в целом характер спектров и положение основных полос поглощения метиламина сохраняются при переходе от метиламиновых комплексов платины (II) к метиламиновым комплексам платины (IV). Другими словами, изменение степени окисления центрального атома очень мало сказывается на колебательном спектре координированного метиламина. Поэтому и для комплексов платины (IV) можно провести интерпретацию спектров, исходя из модели транс-изомера с одной молекулой координированного метиламина, как это было сделано в случае комплексов платины (II). Отнесение основных колебательных частот метиламина, координированного в комплексах платины (IV), приведено в табл. 6.

Сравнение частот  $\nu(\text{PtN})$  и соответствующих силовых постоянных  $K_{\text{PtN}}$  для транс-диметиламиновых комплексов двух- и четырехвалентной платины показывает, что и частоты и силовые постоянные в обоих случаях почти одинаковы. Близки также и частоты  $\nu(\text{NH})$ . Следовательно, характер связей PtN в метиламиновых комплексах как двух-, так и четырехвалентной платины примерно одинаков — случай, встречающийся довольно редко: обычно связи металл-лиганд в комплексах платины (IV) несколько прочнее, чем в комплексах платины (II). Поскольку положение полос и общий характер спектров при переходе от соединений платины (II) к соединениям платины (IV) в целом сохраняются, то теоретический анализ частот и форм нормальных колебаний модели  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Pt}^{IV}$

Таблица 6

Отнесение найденных частот для транс-[Pt(C<sub>3</sub>NX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]  
(X = H, D )

	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ND <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> ND <sub>2</sub>
$\nu_1(A') = \nu(NX)$	3213	~3215	2378	2384
$\nu_2(A') = \nu(CX)$	3013	2205	3012	2190
$\nu_3(A') = \nu(CX)$	2948	2122	2948	2124
$\nu_4(A') = \delta(NX_2)$	1568	1584	1190	1177
$\nu_5(A') = \delta(CX_3)$	1461п.	-	-	1053
$\nu_6(A') = \delta(CX_3)$	1417	1097	1417	1093
$\nu_7(A') = \omega(NX_2)$	1278	1270	1010	927
$\nu_8(A') = \nu(CN)?$	1029	978	963	938
$\nu_9(A') = \delta_{\text{слож.}}$	994	890	832	777
$\nu_{10}(A') = \nu(PtN)$	514	488	487	468
$\nu_{12}(A'') = \nu(NX)$	8253 3262п.	3262	2438 2442	2436 2441
$\nu_{13}(A'') = \nu(CX)$	3030	2270	3029	2260
$\nu_{14}(A'') = \delta(CX_3)$	1453	1051	1451	1042
$\nu_{15}(A'') = \delta_{\text{слож.}}^*$	1102	957	885	812
$\nu_{16}(A'') = \delta_{\text{слож.}}^*$	1059	923	851	-
$\nu_{17}(A'') = \rho(NX_2)$	721; 746; 757	683 687п.	615	577 587

\*  $\delta_{\text{слож.}}$  - сложное деформационное колебание.

специально не проводился. Ввиду малого изменения частот результаты теоретического анализа колебаний, описанные для модели  $\text{C}_6\text{N}_2\text{Pt}^{\text{II}}$  можно распространить и на метиламиновые комплексы платины (II).

### Выводы

1. Изучены ИК-спектры поглощения 38<sup>ми</sup> комплексов платины (II) с метиламином, в том числе комплексов с четырьмя разновидностями изотопзамещенных молекул метиламина:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ND}_2$  и  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ . Проведено отнесение основных колебательных частот координированного метиламина. Установлено, что метиламин, координированный в комплексах платины (II), имеет характерный колебательный спектр, независимо от числа и взаимного расположения молекул метиламина, а также числа, природы и взаимного расположения других лигандов.

2. Экспериментально установлено, что в метиламиновых комплексах платины (II) колебания металлических лигандов не являются строго характеристичными для связей платина-азот.

3. Показано, что спектры цис- и транс-диметиламиновых комплексов платины (II) имеют характерные различия, позволяющие спектроскопически отличать цис-изомеры от транс-изомеров.

4. Найдено, что частоты преимущественно валентных колебаний металлических лигандов закономерно изменяются в зависимости от природы транс-партнера X на координате  $X-\text{Pt}(\text{II})-\text{NH}_2\text{CH}_3$ .

5. Проведен анализ нормальных колебаний модели транс- $\text{C}_3\text{NX}_2\text{Pt}$  ( $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ ). Оценено силовое поле координированного метиламина, рассчитаны формы колебаний, исследована их характеристичность. Показано, что валентные колебания аминогруппы и метильной группы характеристичны для связей  $\text{NX}$  и  $\text{CX}$  соответственно. Все остальные колебания, в том числе и колебания платина-лиганд, нехарактеристичны для какого-либо одного рода эквивалентных координат.

6. Изучены ИК-спектры поглощения цис- и транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ], транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ND}_2)_2\text{Cl}_2$ ], [ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NX}_2)_4\text{Cl}_2$ ], где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ . Проведено отнесение ряда основных колебательных частот координированного этиламина. Показано, что, как и в случае метиламиновых комплексов платины (II), спектры цис- и транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ] имеют характерные различия, позволяющие спектроскопически отличать цис-изомер от транс-изомера.

7. Изучены ИК-спектры поглощения цис- и транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ], транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{ND}_2)_2\text{Cl}_2$ ] и [ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NX}_2)_4\text{Cl}_2$ ], где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ . Проведено отнесение ряда основных колебательных частот координированного н.-пропиламина. Найдено, что спектры цис- и транс-[ $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ] имеют характерные различия, позволяющие спектроскопически отличать цис-изомер от транс-изомера.

8. Оценены силовые постоянные связей  $\text{PtN}$  в диэтил-дипропиламиновых комплексах платины (II).

9. Проведено сравнительное рассмотрение ИК-спектров комплексов платины с аминами. Показано, что сило-

вая постоянная связи PtN увеличивается в ряду лигандов  
 $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ , что предположительно объясняется изменением индукционного эффекта радикала координированного амина  $R-\text{NH}_2$  ( $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ).

Ю. Изучены ИК-спектры поглощения 24-х комплексов платины (IV), содержащих соординированный метиламин, в том числе соединения с 4-мя разновидностями изотопзамещенных молекул метиламина —  $\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{ND}_2, \text{CD}_3\text{NH}_2$  и  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ .

II. Проведено отнесение основных колебательных частот метиламина, соординированного в комплексах платины (IV).

II. Оценены силовые постоянные связей PtN в метиламино-вых комплексах платины (IV).

III. Установлено, что характер колебательного спектра соординированного метиламина мало изменяется при переходе от соединений платины (II) к соединениям платины (IV).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Известия АН СССР, Сер.хим., II, 2057 (1966).
2. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Журн.неорган. химии, I2, № 3, 830 (1967).
3. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Докл. АН СССР, I73, № 5, IIIз (1967).
4. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Журн.неорган. химии., I3, № 5, I354 (1968).
5. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Журн.неорган. химии, I3, № 8, 2205 (1968).
6. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. — Журн.неорган. химии, I4, № I, 227 (1969).
7. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Тезисы докладов научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию ИОНХ АН СССР. Изд-во "Наука", Москва, 1968, стр. I4-I6.

8. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений. Изд-во "Наукова думка", Киев, стр.49-50.

Основное содержание работы доложено на Научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию ИОНХ АН СССР (Москва, май 1968 г.) и на X Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Киев, июнь 1969 г.).

«(Т)» можно использовать в производстве, технологии получения и в ряде других областей науки и техники. «(Б)» можно использовать для создания новых материалов или для улучшения существующих. «(Г)» можно использовать в ряде областей науки и техники.

Любые изложенные в настоящем документе данные являются предварительными.

Данная информация не является публичной. Её можно использовать в производстве, технологии получения и в ряде других областей науки и техники. «(Б)» можно использовать для создания новых материалов или для улучшения существующих. «(Г)» можно использовать в ряде областей науки и техники.

Т-11204 от 24/УП-69г.  
Зак. 7828

Формат 60x84-1/16 д.л.

Объем 1,5 п.л.  
Тир. 170