

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

И. И. АНТОКОЛЬСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$
НА ВНУТРИСФЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ
(NH_3, NO_2) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫМИ
КИСЛОТАМИ (HBr, HI)

02.070 - НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

/на русском языке/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1972

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

Научный руководитель: кандидат химических наук
Г.С.МУРАВЕЙСКАЯ

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Ю.Н.КУКУШКИН
кандидат химических наук
Н.А.ЕЗЕРСКАЯ

Работа направлена на отзыв в Институт новых химических проблем АН СССР.

Автореферат разослан *в апреле* 1972г.

Защита состоится *в мае* 1972года

на заседании Секции строения простых и комплексных неорганических соединений Ученого Совета ордена Ленина Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: г.Москва, Ленинский проспект, 31.

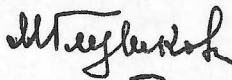
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

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

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИОНХ АН СССР

кандидат химических наук

(М.А.ГЛУШКОВА)



Светлой памяти
академика Ильи Ильича Черняева
посвящается

Одним из актуальных направлений современной координационной химии является изучение реакционной способности самих координированных групп и молекул во внутренней сфере комплексных соединений и роли их в механизмах реакций. Это объясняется повышенным интересом к вопросам, связанным с выяснением физических и химических основ биологических процессов, а также гомогенного катализа, которые протекают через стадию образования комплексных соединений.

Реакции лигандов могут быть отнесены к новому типу реакций координационных соединений — внутримолекулярному синтезу. Этот тип реакций значительно расширяет возможности неорганического и органического синтеза, так как позволяет получить соединения с необычными или неустойчивыми в свободном состоянии лигандами, а также дает возможность в ряде случаев выделить труднодоступные соединения, которые не удается получить путем реакций замещения.

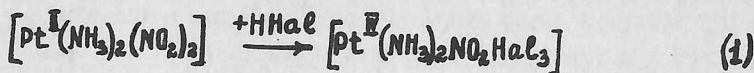
Изучение этой интересной и важной проблемы координационной химии по существу только начинается. В связи с этим должны возникнуть и новые задачи: выявление закономерностей реагирования в лигандах в зависимости

от природы лиганда и центрального атома, геометрической конфигурации молекулы, а также транс-влияния.

Большинство известных в литературе реакций лигандов относится к внутрисферным превращениям органических молекул. Однако реакции координированных неорганических молекул представляют не меньший интерес. В связи с проблемой фиксации азота и превращения его в аммиак особого внимания заслуживают реакции лигандов, в состав которых входит азот.

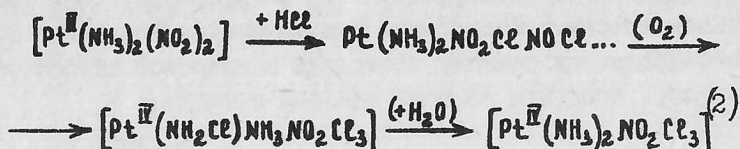
Молекула нитродиамина платины (II) $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ содержит два разных по природе и положению в спектрохимическом ряду лиганда - аммиак и нитрогруппу. Представляло интерес изучить в зависимости от pH раствора химическое поведение комплексной молекулы $[Pt(NH_3)_2 \cdot (NO_2)_2]$, в которой азот в лигандах находится в равных по величине, но противоположных по знаку состояниях окисления. В конкретных условиях, определяющих устойчивость этих лигандов во внутренней сфере и их реакционную способность, такой комплекс потенциально способен давать соединения с новыми функциональными группами, включающими азот: нитро- или нитрозаминном, азо- или гидразогруппой или молекулярным азотом.

И.И.Черняев еще в 1926 году отметил, что в среде галогеноводородных кислот нитродиамин платины (II) окисляется с образованием нитродиаминов платины (IV)



Систематическое изучение реакций изомерных диаминов платины, содержащих нитрогруппу $[Pt(am)_2(NO_2)_2]$ ($am - NH_3, en, CH_3NH_2$) с соляной кислотой, проведенное И.И.Черняевым, Г.С.Муравейской и Л.С.Кораблиной, показало, что окисление нитродиамина протекает через стадии образования, по крайней мере, двух промежуточных соединений: нитрозо-соединения $[Pt(NH_3)_2NO_2ClNOCl]$, которое переходит при

дальнейшем течении реакции в комплекс платины (IV) с монохлорамином - NH_2Cl в качестве лиганда $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Cl})(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}_3]$.



Замещение одного атома водорода в амине на хлор возможно в результате такого редокс-процесса, при котором образуется строго определенное количество активного хлора, идущего на хлорирование внутрисферного аммиака. Акцептором электронов, по-видимому, может являться NO^+ -группа.

Промежуточные соединения, ответственные за перенос заряда $\text{Pt}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}}$ в реакции с соляной кислотой не были выделены.

Превращения лигандов, определяющие, наряду с другими факторами, характер промежуточных продуктов при переходе молекулы из d^8 в d^6 -конфигурацию, должны зависеть, в первую очередь, от геометрической конфигурации исходной молекулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ и природы галогеноводородной кислоты.

Диссертация посвящена изучению внутрисферных превращений азотсодержащих неорганических лигандов - нитрогруппы и аммиака, координированных во внутренней сфере молекулы нитродиамина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ при взаимодействии с галогеноводородными кислотами HBr , HI изучению влияния геометрической конфигурации молекулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ и природы галогеноводородной кислоты на устойчивость и реакционную способность лигандов NH_3 , NO_2 ; выяснению возможности образования промежуточных соединений с новыми лигандами, возникающими в результате внутрисферных превращений нитрогруппы и аммиака.

На основании состава, свойств и строения промежуточных продуктов, а также состава газовой фазы обсуждается возможный механизм (маршрут) реакций изомерных нитродиаминов платины (II) $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ с галогеноводородными кислотами. Для выяснения механизма редокс-процессов реакции проводили в инертной атмосфере (аргон). Продукты реакции сведены в таблицу I.

Таблица I.

Продукты реакций изомерных $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_2NO_2NaCl]$ с $HNaCl$

Исходные соединения	Условия реакции	
	10% HBr , $t^\circ C$ вод. бани	6% HI , $t^\circ C$ вод. бани
$(NH_3NO_2)_2Pt$	$NH_3NO_2NH_3Br_2Pt \checkmark$ $H[(NH_3Br)(NO_2NH_3)Br_2Pt^{II}] \checkmark$ $Cs[(NH_3Br)NO_2Br_{2.25}Pt^{II}] \leftarrow$ $Cs[(NH_3Br)NO_2Br_3Pt^{II}] \rightarrow$ $NH_4[NH_3NO_2Br_{2.25}Pt^{II,III}] \checkmark$ $(CH_3)_4N[NH_3NO_2Br_4Pt] \rightarrow$	$Cs[NH_3NO_2I_3Pt^{II,III}]$
$(NH_3)_2(NO_2)_2Pt$	$(NH_3)_2NO_2Br_2Br_2Pt \checkmark$ $[Pt_2(NH_3)_4Br_4(NO_2)_2] \checkmark$ $[Pt_2(NH_3)_4Br_5NO_2] \checkmark$ $[Pt_3(NH_3)_6(NO_2)_{4.75}Br_{2.25}]$	$(NH_3)_2NO_2I_2Pt$
$NH_3NO_2NH_3ClPt$	$(NH_3)_2Br_2Br_2Pt$ ТРАНС - $[Pt_2(NH_3)_4Br_6] (0^\circ C)$	ТРАНС - $[Pt_2(NH_3)_4I_6] (0^\circ C)$

Состав выделенных соединений доказывался анализами на Pt, Na, N общий, N_{NO₂}, N_{NH₂}. Состояние окисления платины в промежуточных соединениях определено методом рентгеноэлектроноскопии (РЭС); состав газовой фазы реакции - методом газовой хроматографии. Конфигурацию продуктов реакции устанавливали по методу Курнакова.

Свойства синтезированных соединений были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии и термогравиметрии.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОМЕРНЫХ $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ С БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

I. Реакция с HBr цис-изомера $(NH_3NO_2)_2Pt$

Для получения конечного продукта реакции $NH_3NO_2NH_3 \cdot Br_2Pt$ нагревают $(NH_3NO_2)_2Pt$ с 20% HBr. Взаимодействие $(NH_3NO_2)_2Pt$ с 5-10%-ной HBr при нагревании на водяной бане приводит к образованию интенсивно красного раствора, из которого выделено промежуточное соединение состава $H[(NH_2Br)(NO_2NH_2)Br_2Pt^I]$ - бронзово-зеленого цвета, плеохроизм от бледно-желтого до почти черного.

Промежуточный комплекс $H[(NH_2Br)(NO_2NH_2)Br_2Pt^I]$ является сложным моноамином двухвалентной платины и содержит новые необычные лиганды - $NO_2NH_2^-$ - группу и монобромамин - NH_2Br . Образование $NO_2NH_2^-$ - группы происходит в результате внутрисферного взаимодействия лабильзованного в молекуле $(NH_3NO_2)_2Pt$ аммиака с координированной NO_2 - группой. По данным хроматографии одна нитрогруппа в $(NH_3NO_2)_2Pt$ количественно удаляется в процессе реакции в виде NO в результате разложения образующегося нитрозокомплекса.

Исследования показали, что один из аммиаков $(NH_3NO_2)_2Pt$ при действии HBr становится подвижным; однако лабильзация его не приводит к удалению из внут-

ренной сферы промежуточного комплекса в виде NH_4^+ -иона. По-видимому, аммиак удерживается во внутренней сфере промежуточного соединения в результате оттягивания координированной нитрогруппой от него протона и возникновения при этом дополнительного взаимодействия между ними, которое проявляется в смещении (841см^{-1}) и расщеплении (841 и 842см^{-1}) деформационного колебания NO_2 -группы. Внутреннее взаимодействие NO_2 -группы с лабильным аммаком приводит к образованию в интермедиате нового сложного промежуточного лиганда - $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$, который стерически расположен в молекуле таким образом, что при разрушении связи $-\text{O}\dots\text{H}$ - в процессе окисления центрального атома и перехода к конечному продукту реакции (I) - цис-диаммину платины (IV), аммиак вновь легко образует связь с платиной.

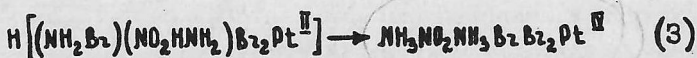
Действие CsBr_2 на $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ приводит к удалению из молекулы лабильной амино-группы $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ - лиганда и образованию бронзово-зеленого комплекса платины (II) типа моноамина $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ с координированным монобромамином. Промежуточные соединения, образующиеся в отсутствие свободного галогена, содержат "лишний" атом брома. По аналогии с реакцией $(\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с HCl , в процессе которой доказано образование комплексов с монохлорамином - NH_2Cl , соединения $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$, $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ должны содержать NH_2Br_2 - лиганд. Существование NH_2Br_2 - лиганда в этих комплексах подтверждено рядом его свойств: в кислой или нейтральной среде переходит в NH_3 в результате гидролиза, при этом состояние окисления платины повышается (табл.2); в щелочной - удаляется из внутренней сферы в виде N_2 в результате внутрисферного окисления галогеном (Br_2^+) азота NH_2Br_2 - группы.

Строение промежуточного комплекса $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\cdot\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ и соли цезия $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ не могло быть установлено методом рентгеноструктурного анализа,

так как получить монокристаллы не удалось из-за нестабильности соединений в водном растворе. Косвенное представление о строении составлено на основании рентгеноструктурных исследований, проведенных в лаборатории ИОНХ АН СССР П.А.Козьминым и М.Д.Суражской, продукта их гидролитического распада - мононитромоноаммина, выделенного в виде соли $Cs [NH_2NO_2 Br_{1,2,25} Pt^{II,II}]$. Моноаммин $Cs [NH_2NO_2 Br_{1,2,25} Pt^{I,II}]$ является мостиковым соединением с атомом брома в качестве мостикового лиганда. Установлено транс-расположение двух атомов брома и транс-расположение нитрогруппы по отношению к аммиаку. Кратчайшее расстояние между атомами платины около 6Å. Расстояния Pt-Br₁ и Pt-Br₂ в плоскости квадрата, равные ~ 2,4Å, близки к длине нормальной ковалентной связи; длина связи Pt-Br₂ (мостиковый) ~ 2,7Å. Найденное в $Cs [NH_2NO_2 Br_{1,2,25} Pt^{II,II}]$ расположение атомов, связанных с платиной, в плоскости квадрата $[NH_2NO_2 Br_2 Pt]^-$ должно сохраняться в негидролизованном комплексе $H[(NH_2Br)(NO_2NH_2)Br_2Pt^{II}]$ и генетически с ним связанном нитродиамине платины (IV) - дис- $NH_2NO_2NH_2Br_2Pt$.

В согласии с литературными данными (Крогманн, Ямада, Цухида) аномальная окраска и дихроизм комплексов двухвалентной платины $H[(NH_2Br)(NO_2NH_2)Br_2Pt^{II}]$ и $Cs[(NH_2Br)NO_2Br_{1,2,25}Pt^{II}]$, по-видимому, также обусловлены слабым дополнительным взаимодействием между атомами платины в цепи копланарно расположенных плоско-квадратных комплексов - Pt-Pt-Pt-.

Свойства комплекса $H[(NH_2Br)(NO_2NH_2)Br_2Pt^{II}]$ как промежуточного соединения реакции (1) наиболее ярко проявляются при переходе его в среде HBr или H_2O в конечный продукт без изменения валового состава



Для подтверждения состава и строения $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2) \cdot \text{V}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ была синтезирована аммонийная соль $\text{NH}_4[(\text{NH}_2\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II},\text{III}})]$, близкая по составу двум первым. Эти три комплекса относятся к разным типам координационных соединений и содержат по три атома азота, один из которых принадлежит NO_2 -группе; характер связи одного из аминов в комплексах различен и зависит от состояния окисления центрального атома.

Важно подчеркнуть, что в среде NV_2 -нитрозокомплекса в реакциях (I,2) превращается в соединение с монобромамином, координированным в комплексе двухвалентной платины. Координация молекулы монобромамина в комплексах платины (II) становится возможной, по-видимому, в результате стабилизации соединений $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ и $[\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{V}_2)\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]]$ в твердом состоянии за счет дополнительного взаимодействия между атомами платины с образованием связи $-\text{Pt}-\text{Pt}-\text{Pt}-$. Синтезу комплексов с NV_2 - лигандом способствует также уменьшение кислотного характера и окислительной активности кислот в ряду $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2 > \text{HOI}$.

Окисление платины (II) при проведении реакции (1) в инертной атмосфере осуществляется посредством координированного монобромамина; при проведении реакции на воздухе окисление $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ может происходить за счет кислорода, поскольку монобромаминная NV_2 -группировка сохраняется в возникающем комплексе четырехвалентной платины. Выделенное солями цезия из раствора $(\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ в NV_2 , выдержанного при комнатной температуре в течение нескольких суток, соединение $[\text{Cs}[(\text{NV}_2)\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{IV}}]]$, согласно состава, формально должно быть отнесено к комплексам платины (IV) с к.ч. = 5. Поскольку комплексы платины (IV) имеют ярко выраженную тенденцию к координации шести лигандов, возможно, и в данном соединении платина (IV) каким-то способом должна образовывать связи для достижения октаэдрического строения.

Химические свойства комплексов с координированным моноброммином приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Соединения	Р е а г е н т ы	
	Br_2 , абс. $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$	H_2O
$\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$	$\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}]$	$\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\text{Br}_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}$ $\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{IV}})]$
$\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{IV}}]$	$\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}}]$	$\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{IV}})]$
$\text{Cs}[(\text{NHBr}_2)\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}^{\text{IV}}]$	не окисляется	$\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}})]$
$\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}]$	—	$\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}})]$
$\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}}]$	—	$\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}})]$

Интермедиаы , содержащие "лишний" атом брома, подвергали бромированию в абсолютном $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$. При бромировании моноаминов $\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}})]$ или $\text{Cs}[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{IV}})]$ в абсолютном $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$ окислению подвергается только центральный атом.

При окислении комплексов платины (II) $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ и $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ в образующихся комплексах платины (IV) сохраняется NH_2Br_2 - группа. Комплекс платины (IV) аномального состава $\text{Cs}[(\text{NHBr}_2)\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}^{\text{IV}}]$ в этих условиях не переходит в $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,4}\text{Pt}^{\text{IV}}]$. Состав его не меняется, что указывает на отсутствие в системе окислительно-восстановительных пар $\text{Pt}^{\text{II}}|\text{Pt}^{\text{IV}}$ и $\text{Br}_2^0|\text{Br}_2^-$.

При действии воды все комплексы, содержащие моноброммин, подвергаются гидролизу с образованием моноаминов. При этом гидролиз комплексов платины (II) $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ и $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}_2)\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ сопровождается окислением центрального атома бромом

(NH_2O) и переходом в мостиковый моноаммин $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$, в котором платина находится одновременно в двух состояниях окисления; гидролиз NH_2V_2 - группы в комплексах платины (IV) приводит к выделению моноаммина платины (IV) $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$.

Введение в раствор $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ и $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ катионов (Cs^+ , Na^+ , NH_4^+ и т.д.) приводит к ослаблению связи - O... H в $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ группе и удалению аммина из внутренней сферы комплекса.

Как известно, природа внешнеферного катиона влияет на характер связи - Me - Me - Me - в аномально окрашенных комплексах платины (II). Было отмечено, что добавление иона - NH_4^+ к кислому раствору $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ приводит сразу к выделению устойчивого аммонийного мостикового моноаммина $\text{NH}_4[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$, в то время как ион цезия стабилизирует комплекс двухвалентной платины $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{V}_2)\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$. Ион цезия также способствует стабилизации комплекса $\text{Cs}[(\text{NHV}_2)\text{NO}_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ с необычным координационным числом тогда как ион - $(\text{CN}_3)_4\text{N}^+$ выделяет в тех же условиях обычный моноаммин платины (IV) $(\text{CN}_3)_4\text{N}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$.

Путем восстановления или окисления мостикового моноаммина получены соответственно моноаммины двух- и четырехвалентной платины: $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ ($\text{Cs}[\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$; $\text{Cs}[\text{NH}_3(\text{NO}_2)_3\text{Pt}^{\text{I,II}}]$) и $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$. Устойчивая к химическому воздействию NO_2^- группа в транс-положении к NH_3 легко удаляется при УФ-облучении раствора $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$; в результате фотовосстановления выделен $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$.

Выделение при гидролитическом разложении промежуточного комплекса $\text{H}[(\text{NH}_2\text{V}_2)(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}]$ (табл. 2) мостикового моноаммина $\text{Cs}[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{V}_{2,25}\text{Pt}^{\text{I,II}}]$, содержащего платину одновременно в двух состояниях окисления, и диаммина платины (IV) $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{V}_2\text{Pt}^{\text{I,II}}$ указывает на то, что окисление платины монобромаммином -

NH_2Br в реакции $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с NH_2 осуществляется посредством последовательного одноэлектронного переноса заряда. В этом случае переход промежуточного комплекса платины (II) $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br})(\text{NO}_2\text{NH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ в конечный продукт реакции (I) - цис - диаммин платину (IV) $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\text{Br}_2\text{Pt}$ должен осуществляться по механизму мостикового активного комплекса.

2. Реакция с NH_2 транс- изомера $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$

Для получения конечного продукта реакции - $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}$ нагревают $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с 20%-ной NH_2 . По данным хроматографии одна нитрогруппа удаляется в виде NO .

При проведении реакции $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с 5-10%-ной NH_2 при нагревании на водяной бане последовательно выделяют промежуточные соединения - молекулярные мостиковые транс-диаммины: $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}^{\text{IV}}]$ (темно-зеленый) и $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_6\text{Br}_{2,25}(\text{NO}_2)_{4,75}]$ (малиново-красный).

Аналогичные соединения получены путем гидролитического разложения комплекса платины (IV) транс- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$, а также действием 10%-ной NH_2 на транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}(\text{C}_2)]$.

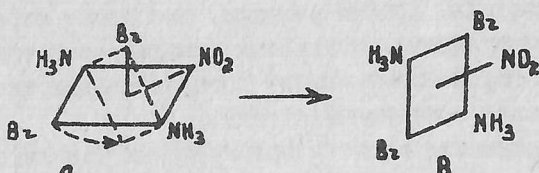
В исходных комплексах аммиака, находящиеся в транс-положении, устойчивы и поэтому промежуточные соединения $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_4(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_5\text{NO}_2]$, $[\text{Pt}_3(\text{NH}_3)_6\text{Br}_{2,25}(\text{NO}_2)_{4,75}]$ также относятся к классу диамминов, в отличие от промежуточного соединения реакции цис-изомера-моноамина.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные в лаборатории ИОНХ АН СССР М.А.Порай-Кошицем и Г.А.Кукиной, показали, что кристаллы $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_4(\text{NO}_2)_2]$, полученные в результате гидролиза $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$, представляют собой бесконечные цепи, вытянутые вдоль С-оси кристалла и состоящие из чередующихся комплексов

платины (II) и (IV), объединенных между собой мостиковой NO_2 -группой. Два аммиака и два брома расположены в транс-положении. Размытые контуры максимумов, расположенных вблизи оси С между атомами платины, не позволили зафиксировать ориентацию и способ присоединения нитрогруппы к соседним атомам платины. Кратчайшее расстояние между атомами платины около $5,49\text{\AA}$. Расстояние $\text{Pt} - \text{NH}_3$ равно $2,1\text{\AA}$, $\text{Pt} - \text{Br}$, и $\text{Pt} - \text{Br}_2$ около $2,4\text{\AA}$.

Анализ ИК-спектра показал, что в $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2]$ мостиковая нитрогруппа имеет особый характер (особое строение). Наблюдаемый спектр не соответствует ни одной из известных структур мостиковых нитрогрупп; имеются полосы в области 1325 и 1392 см^{-1} , характерные для обычной NO_2 -группы, и высокочастотная - 1470 см^{-1} в области валентных колебаний связи NO при отсутствии низкочастотных полос ($\sim 1200\text{ см}^{-1}$), характерных для обычной мостиковой NO_2 -группы. Данные ИК-спектроскопии согласуются с рентгеноструктурными исследованиями и оптическими свойствами молекулярного комплекса (темно-зеленой окраской и дихроизмом), если принять следующее строение мостиковой NO_2 -группы $\dots \overset{\text{V}}{\underset{\text{I}}{\text{Pt}}} - \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} - \overset{\text{V}}{\underset{\text{I}}{\text{Pt}}} \dots$.

Учитывая поляризационные свойства брома и нитрогруппы следовало ожидать, что в образующихся промежуточных соединениях типа $\dots \text{Pt}^{\text{II}} \dots \text{x} - \text{Pt}^{\text{IV}} \dots \text{x} \dots$ в качестве мостика должен быть бром. Тем не менее, в молекулярном комплексе $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2]$ функцию мостикового лиганда выполняет NO_2 -группа. По-видимому, в данном случае доминирующим фактором в процессе образования $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2]$ является изменение конфигурации промежуточного активного состояния, а не поляризационные свойства лиганда.



Переход несимметричного "осколка" $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{B}_2\text{B}_2\text{Pt}]^*$ (A), об-
разующегося при разрушении бромонитрозосоединения
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{B}_2\text{NOB}_2]$, в симметричный $[(\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{NO}_2\text{Pt}]^*$ (B)

должен сопровождаться внутрисферной перегруппиров-
кой апилигандов. Выделение молекулярного транс-диамми-
на $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{B}_2(\text{NO}_2)_2]$, в котором отношение атомов
платины, по данным РЭС, $\text{Pt}^{\text{II}} : \text{Pt}^{\text{IV}} = 1 : 1$, может расс-
матриваться в качестве довода в пользу существования в
растворе активного комплекса типа $-\text{Pt}^{\text{III}}\text{NO}_2-\text{Pt}^{\text{IV}}\text{NO}_2$,
возникающего в результате ассоциации пятикоординаци-
онных радикалов $[(\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{NO}_2\text{Pt}]^*$ (B). Устойчивый молеку-
лярный комплекс $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{B}_2(\text{NO}_2)_2]$ может образова-
ться за счет диспропорционирования последнего.

По данным ИК-спектроскопии в комплексе $[\text{Pt}_3(\text{NH}_3)_6 \cdot$
 $\cdot \text{B}_{2.5,25}(\text{NO}_2)_{4,75}]$ две NO_2 -группы находятся в цис-
положении и одна из них - мостиковая. Отношение атомов
платины, по данным РЭС, равно $\text{Pt}^{\text{II}} : \text{Pt}^{\text{IV}} = 1 : 2$, ука-
зывает, что на данной стадии редокс-реакции передача
заряда, вероятно, будет осуществляться уже при участии
активного мостикового комплекса типа $-\text{Pt}^{\text{III}}\text{NO}_2-\text{Pt}^{\text{IV}}\text{NO}_2$.
В этом случае диспропорционирование его приведет к выде-
лению в твердую фазу устойчивого молекулярного комплек-
са $[\text{Pt}_3(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{B}_{2.5,25}(\text{NO}_2)_{4,75}]$.

Мостиковые соединения типа $\dots \text{Pt}^{\text{II}} \dots \text{X} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{X} \dots$
относятся к особому классу координационных соединений.
Цуида, Ямада и другие исследователи при изучении спектров
поглощения монокристаллов молекулярных комплексов
с галогеновым мостиком в поляризованном свете установи-
ли наличие полосы поглощения в длинноволновой области,
относящейся к передаче заряда вдоль С-оси кристалла

посредством мостика. Авторы считают, что яркая окраска и дихроизм молекулярных мостиковых комплексов в твердом состоянии обусловлены слабым дополнительным взаимодействием металл-мостиковый лиганд.

С целью изучения свойств молекулярных комплексов в растворе была измерена молярная электропроводность в воде и метиловом спирте (рис. I). Для исключения акватации и редокс-процессов в результате фотоинициирования измерение электропроводности проводили в темноте.

В метиловом спирте (1) комплексы ведут себя как типичные неэлектролиты.

Водные растворы молекулярных транс-диамминов $[Pt_2(NH_3)_4V_{24}(NO_2)_2]$, $[Pt_2(NH_3)_4V_{25}NO_2]$ и $[Pt_3(NH_3)_6V_{25,25}(NO_2)_{4,75}]$ с мостиковой NO_2 -группой (2) обладают высокой электропроводностью $\kappa_{1000}^{25} = 186,0 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и $184,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, тогда как их компоненты-нитродиамины платины (II) и (IV) - являются типичными неэлектролитами. Важно подчеркнуть, что, по сравнению с электропроводностью диамминов $[Pt_2(NH_3)_4V_{24}(NO_2)_2]$, $[Pt_2(NH_3)_4V_{25}NO_2]$ и $[Pt_3(NH_3)_6V_{25,25}(NO_2)_{4,75}]$ - типичных молекулярных мостиковых соединений, - молярная электропроводность мостиковых моноамминов $Cs [NH_3 NO_2 V_{23,25} Pt^{II,IV}]$ и $Cs [NH_3 NO_2 I_3 Pt^{II,IV}]$ (стр. 16) соответствует обычной электропроводности для двухионного электролита: $\kappa_{1000}^{25} = 94,95 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и $115,53 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Из сопоставления величин электропроводностей следует, что молекулярные комплексы с мостиковой NO_2 -группой в водном растворе не распадаются просто на компоненты, а подвергаются гидролизу по месту мостиковой связи, так как характерная для них в твердом состоянии окраска и поглощение в видимой области спектра исчезают в результате изменения характера связи металл-мостиковый лиганд. Высокие значения молярной электропроводности $[Pt_2 \cdot (NH_3)_4 V_{24}(NO_2)_2]$ и $[Pt_3(NH_3)_6 V_{25,25}(NO_2)_{4,75}]$ не могут

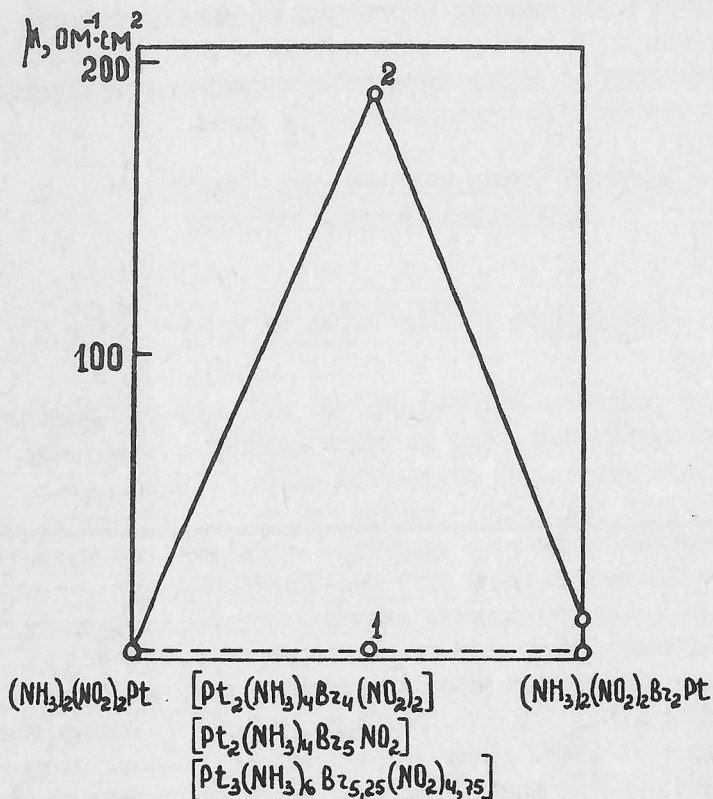
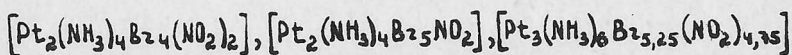


Рис. I. Молярная электропроводность молекулярных мостиковых транс-диамминов платины



при $V = 1000$ л/моль, 25°C :

1 - в CH_3OH ; 2 - в воде.

быть объяснены обычным гидролизом, так как электропроводность не меняется во времени и при длительном нагревании водных растворов обычные продукты гидролиза не выделяются. Обнаруженная аномалия, является одним из специфических свойств мостиковых молекулярных транс-диамминов, и, возможно, связана также с внутрисферной миграцией протона между кислотными и основными функциональными группами при участии молекул воды.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ С ЙОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ



В реакции $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с HI один из аммиаков и NO_2 -группа выводятся из сферы реакции в виде азота. Удаление аммиака из внутренней сферы $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ приводит к тому, что в реакции с HI не образуется промежуточный комплекс с $\text{NO}_2\text{NHN}_2^-$ лигандом, а, следовательно, и диаммин платины (IV) цис- $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NHN}_2\text{I}_2\text{Pt}$. В этом случае продуктом реакции является мостиковый моноаммин, выделенный в виде соли цезия $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_3 \text{Pt}^{\text{II, IV}} \right]$.

Из аналогии способа получения и свойств $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_3 \text{Pt} \right]$ и $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{Br}_{2,25} \text{Pt}^{\text{II, IV}} \right]$, мостиковое строение которого доказано рентгеноструктурными исследованиями (стр. 7), можно полагать, что и изоструктурный ему $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_3 \text{Pt}^{\text{II, IV}} \right]$ имеет мостиковое строение: подобно бромному аналогу, $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_3 \text{Pt}^{\text{II, IV}} \right]$ при восстановлении переходит в моноаммин платины (II) $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_2 \text{Pt} \right]$, при окислении - в моноаммин платины (IV) $\text{Cs} \left[\text{NH}_3\text{NO}_2 \text{I}_4 \text{Pt} \right]$.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС- $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NaPt}$
 С ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ (HCl , HBr , HI)
 (реакция "изомеризации")



Для получения транс- $(\text{NH}_3)_2\text{NaE}_4\text{Pt}$ ($\text{NaE} - \text{Cl}, \text{Br}$) к навеске $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NaPt}$ прибавляют избыток 10%-ной кислоты и нагревают до полного перехода исходного нитродиамина в соединение ярко-желтого цвета. Выход 70% по платине.

Для выделения транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{NaE}_2\text{Pt}^{\text{II}}][(\text{NH}_3)_2\text{NaE}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$ ($\text{NaE} - \text{Br}, \text{I}$), промежуточного продукта, реакцию (5) проводят при охлаждении до $15-0^\circ\text{C}$. По рентгеноструктурным данным Броссе молекулярный транс-диаммин $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Br}_6]$ построен по типу мостиковых соединений с копланарным расположением плоско-квадратных $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ и октаэдрических $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$ комплексов, объединенных бромным мостиком. Согласно способу получения, форме кристаллов и аномальной окраске транс-диаммин $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{I}_6]$ также должен иметь мостиковое строение.

Как известно, пространственная конфигурация аммиачных соединений платины является устойчивой и переход цис-изомера в транс-форму наблюдается лишь в исключительных случаях в жестких условиях.

Обнаруженная "изомеризация" аминов из цис- в транс-положение фактически обусловлена внутрисферной реакцией лигандов - нитрогруппы с цис-амминном, который становится лабильным в молекуле $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NaPt}$ на координате $\text{NH}_3 - \text{Pt} - \text{NaE}$ в среде HNaE . Превращение координированной NO_2 -группы в аммиак связано, вероятно, с образованием промежуточного комплекса с неустойчивой $(-\overset{\delta+}{\text{N}} \overset{\delta-}{\text{O}} \text{NH}_2)$ - группой, возникающей в результате атаки лабильнованным амином азота нитрозила нитрозокомплекса. Реакция "изомеризации" протекает в мягких условиях в инертной атмосфере и на воздухе быстро, подобно внутри-

молекулярным окислительно-восстановительным процессам, и приводит к окислению центрального атома. Возможность образования координированной NO_2 - группы в кислой среде HNaF впоследствии подтвердилась работами Фельтзама с сотрудниками. Авторами показано, что реакция транс- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{das})_2]\text{Cl}_2$ (das - о - фениленбисдиметиларсин) с азотистым основанием сопровождается нуклеофильной атакой атома азота нитрозила.

Исследование ИК-спектра транс- $[\text{}^{15}\text{NH}_3\text{NH}_3\text{B}_2\text{Pt}]$, полученного при действии NB_2 на $\text{NH}_3\text{}^{16}\text{NO}_2\text{NH}_3\text{ClPt}^{\text{II}}$, показало, что превращение NO_2 - группы в аммиак (смещение частоты деформационного колебания NH_3 на 21см^{-1}) происходит без разрыва связи $\text{Pt}-\text{N}_{\text{NO}_2}$ (рис.2).

В последнее время обнаружено также обратимое превращение NO_2 - группы $\text{Pt}-\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[+\text{OH}^-]{+\text{H}^+} \text{Pt}-\text{NO}$ в нитротриаммине $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]^+$ в зависимости от pH раствора (Г.С. Муравейская, В.С. Орлова).

Механизм восстановления NO_2 - группы в аммиак в реакции "изомеризации" остается до конца не ясен. Одной из причин, приводящих к восстановлению азота NO_2 - группы, может являться перераспределение связей в $\text{Pt}-\text{N}=\ddot{\text{N}}$ при удалении из $\text{Pt}-\ddot{\text{N}} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{NH}_2$ кислорода в виде воды в процессе передачи заряда. Такой механизм исключает образование свободной окиси азота, а, следовательно, и необходимого для окисления платины монобромамина - NH_2B_2 (табл.1). В условиях отсутствия окислителя (координированного NH_2B_2) платина (II) может выступать в качестве донора электронов, необходимых для восстановления азота нитрогруппы.

При изучении реакций цис-нитродиаминов $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ установлена особая устойчивость аммиака и нитрогруппы к реакциям замещения на последней координате $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NO}_2$. На необычайную устойчивость NO_2 - группы в мононитридах платины указывал И.И.Черняев еще в 1926 году. Инертность последней NO_2 - группы к реакциям замещения на координате $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NO}_2$ позволила осуществить реакцию в

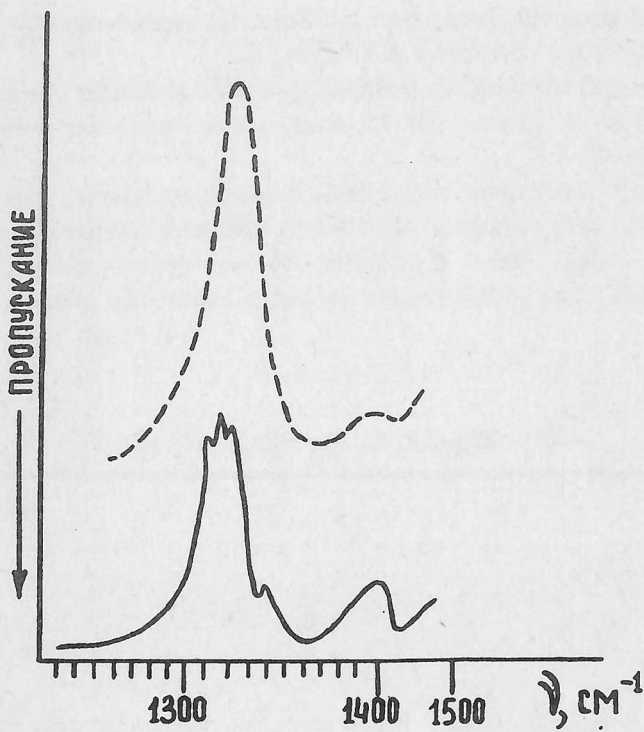


Рис.2. Инфракрасный спектр поликристаллических образцов: - - - - - транс- $(NH_2)_2Bz_4Pt$
 ————— транс-¹⁵ NH_2, NH_2, Bz_4Pt

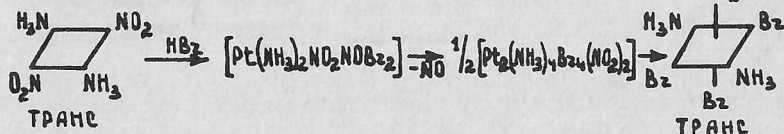
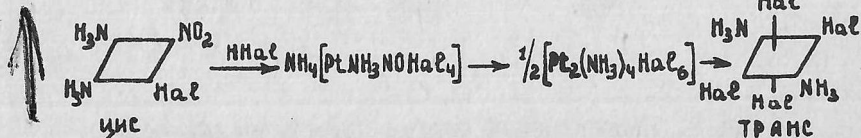
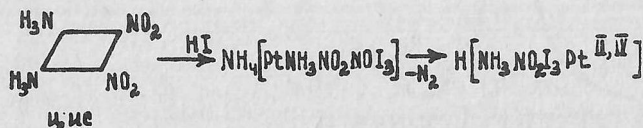
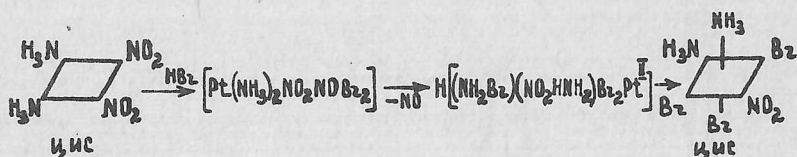
самой нитрогруппе, которые привели к образованию нового лиганда - $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$, а также превращению нитрогруппы в аммиак без разрыва связи $\text{Pt}-\text{N}_{\text{NO}_2}$.

Следовательно, эффект транс-влияния определяет возможность протекания, по крайней мере, двух типов реакций в комплексной молекуле:

- реакций замещения лигандов (в транс-положении к сильно транс-активным лигандам) и
- внутрисферных реакций в самих лигандах (в транс-положении к слабо- или не обладающих транс-активностью лигандам).

Сопоставление состава и свойств промежуточных продуктов, выделенных в реакциях изомерных нитродиаминов с HCl , HBr , HI , и состава газовой фазы в совокупности позволяет представить маршрут изученных реакций.

Таблица 3.



Из таблицы 3 следует, что реакция окисления нитродиаминов платины (II) галогеноводородными кислотами включает следующие стадии:

1. Образование нитросоединений.
2. Превращение нитросоединений в конечные продукты реакции - нитродиамины платины (IV) - через промежуточные соединения, ответственные за перенос электрона; природа промежуточных соединений определяется геометрической конфигурацией исходного нитродиамина и свойствами HNaE .

ВЫВОДЫ

I. Изучены реакции изомерных нитродиаминов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, $\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NaE Pt}$ с галогеноводородными кислотами ($\text{HNaE} - \text{HBr}, \text{HI}$), не обладающими окислительными свойствами



Исследование реакций в инертной атмосфере показало, что окисление нитродиаминов платины (II) связано с внутрисферными превращениями в лигандах (NO_2, NH_3) при взаимодействии с H^+ - ионом и галогеном кислоты. Предложен простой и удобный способ получения нитробромодиаминов платины (IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NaE}_3]$.

2. На основании выделения и изучения свойств промежуточных продуктов установлен различный механизм (маршрут) реакций в зависимости от геометрической конфигурации нитродиамина.

Промежуточные продукты реакций изомерных $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]$ с HBr принадлежат к разным типам координационных соединений: сложным моноаминам, по-видимому, со связью $-\text{Pt} - \text{Pt} - \text{Pt} -$ (для цис-формы) и молекулярным мостиковым транс-диаминам $-\dots\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{X} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{X} \dots$ (для транс-формы).

3. При взаимодействии $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с HBr выделен промежуточный бронзово-зеленый моноамин платины (II) $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br})(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$, который содержит новые необычные лиганды - $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ - группу и монобромамин - NH_2Br . Полученные данные свидетельствуют о том, что образование $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ - группы происходит в результате внутрисферного взаимодействия лабильзованного в молекуле аммиака с координированной NO_2^- -группой.

Этим самым принципиально показана возможность образования в реакции цис-нитродиамина с HNaBr соединений со связью азот - азот в лиганде.

4. Установлено влияние природы внешнесферного катиона на устойчивость внутренней сферы в $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br}) \cdot (\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$. Соли цезия разрушают $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ - лиганд; выделенная бронзово-зеленая соль $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br}) \cdot \text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$ содержит только NH_2Br - лиганд. Соли аммония приводят к выделению мостикового моноамина $\text{NH}_4[(\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Br}_{3,25}\text{Pt}^{\text{II,II}})]$.

5. Окисление центрального атома в реакции цис- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с HBr в инертной атмосфере осуществляется координированным монобромамином. При проведении реакции в обычных условиях окисление может происходить кислородом воздуха, что подтверждено выделением комплекса четырехвалентной платины $\text{Cs}[(\text{NHBr})\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}^{\text{IV}}]$.

6. При окислении бромом в абсолютном третичном бутаноловом спирте соответствующих комплексов платины (II) и $\text{NO}_2\text{NHNH}_2^-$ - и NH_2Br - группы в соединениях платины (IV) сохраняются: $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br})(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$, $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br})\text{NO}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$.

7. Предложен простой способ получения труднодоступных моноаминов платины (II) и (IV), основанный на гидролитическом разложении сложных моноаминов, содержащих в качестве амина - монобромамин NH_2Br .

8. При действии H_2O на моноамины платины (II) $\text{H}[(\text{NH}_2\text{Br})(\text{NO}_2\text{NHNH}_2)\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ или $\text{Cs}[(\text{NH}_2\text{Br})\text{NO}_2\text{Br}_{2,25}\text{Pt}^{\text{II}}]$

получен моноаммин $Cs [NH_3 NO_2 Br_{2,25} Pt^{II,IV}]$, в котором рентгеноструктурными и химическими исследованиями установлено наличие бромного мостика и платины, одновременно в двух состояниях окисления (по данным РЭС).

Гидролиз моноаминов платины (IV) $Cs [(NH_2 Br) NO_2 Br_2 Pt]$ и $Cs [(NH_2 Br) NO_2 Br_4 Pt]$ приводит к образованию моноаммина платины (IV) - $Cs [NH_3 NO_2 Br_4 Pt]$.

9. На основании выделения моноаммина $Cs [NH_3 NO_2 \cdot Br_{2,25} Pt^{II,IV}]$ и диамина платины (IV) $NH_3 NO_2 NH_3 Br_3 Pt$ при гидролитическом разложении промежуточного комплекса $N [(NH_2 Br)(NO_2 NH_2) Br_2 Pt^{II}]$ установлено, что окисление центрального атома координированным монобромаммином - $NH_2 Br$ в реакции $(NH_3 NO_2)_2 Pt$ с HBr осуществляется посредством последовательного одноэлектронного переноса заряда.

10. При взаимодействии $(NH_3 NO_2)_2 Pt$ с HI выделен мостиковый моноаммин $Cs [NH_3 NO_2 I_3 Pt^{II,IV}]$, изоструктурный соли $Cs [NH_3 NO_2 Br_{2,25} Pt^{II,IV}]$.

11. Окислением и, соответственно, восстановлением мостиковых моноамминов получены моноаммины платины (IV) и (II): $Cs [NH_3 NO_2 Br_4 Pt]$, $Cs [NH_3 NO_2 I_4 Pt]$, $Cs [NH_3 NO_2 \cdot I_2 Pt]$, $Cs [NH_3 NO_2 Br_2 Pt]$ (последний является исходным продуктом для синтеза $Cs [NH_3 (NO_2)_2 Br Pt]$ и $Cs [NH_3 \cdot (NO_2)_3 Pt]$). При УФ-облучении раствора $Cs [NH_3 NO_2 Br_{2,25} Pt^{II,IV}]$ выделен $Cs [NH_3 Br_3 Pt]$; фотовосстановление центрального атома сопровождается удалением NO_2 -группы.

12. При взаимодействии $(NH_3)_2 (NO_2)_2 Pt$ с HBr впервые выделены молекулярные мостиковые транс-диамины: $[Pt_2 (NH_3)_4 Br_4 (NO_2)_2]$, $[Pt_2 (NH_3)_4 Br_5 NO_2]$, $[Pt_3 (NH_3)_6 Br_{5,25} (NO_2)_{4,75}]$.

Аналогичные соединения получены при гидролитическом разложении комплекса платины (IV) транс- $(NH_3)_2 (NO_2)_2 Br_2 Pt$.

Рентгеноструктурными исследованиями $[Pt_2 (NH_3)_4 \cdot Br_4 (NO_2)_2]$, полученного при гидролизе $(NH_3)_2 (NO_2)_2 Br_2 Pt$, установлено существование мостиковой NO_2 -груп-

ны в особом состоянии.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают особый характер мостиковой NO_2 -группы: в спектрах имеются полосы, характерные для обычной NO_2 -группы, и высокочастотная полоса в области валентных колебаний связи NO при отсутствии низкочастотных полос, характерных для обычной мостиковой нитрогруппы. Своеобразный характер мостиковой NO_2 -группы в молекулярных транс-диамминах обусловлен строением этих соединений.

13. Молекулярные транс-диаммины с мостиковой NO_2 -группой показывают в водном растворе аномально высокие значения молярной электропроводности по сравнению с электропроводностью составляющих их компонентов - неэлектролитов и мостиковых моноаминов $\text{Cs} [\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{Br}_{2,25} \cdot \text{Pt}^{\text{II}}, \text{II}]$ и $\text{Cs} [\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{I}_3 \text{Pt}^{\text{II}}, \text{II}]$ - двухионных электролитов. Обнаруженная аномалия является специфическим свойством мостиковых транс-диамминов.

14. Взаимодействие цис-нитродиамина $\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{NH}_3 \text{NaCl} \cdot \text{Pt}$ с галогеноводородными кислотами (HCl , HBr , HI) приводит к образованию молекулярных мостиковых транс-диамминов $[(\text{NH}_3)_2 \text{NaCl}_2 \text{Pt}^{\text{II}}] [(\text{NH}_3)_2 \text{NaCl}_4 \text{Pt}^{\text{II}}]$ ($\text{NaCl} - \text{Br}_2, \text{I}$) или транс-диамминов платины (IV) $(\text{NH}_3)_2 \text{NaCl}_4 \text{Pt}$ ($\text{NaCl} - \text{Cl}, \text{Br}_2$). Впервые обнаруженное явление "изомеризации" аммиака из цис- в транс-положение обусловлено внутрисферной реакцией лигандов - нитрогруппы с лабильзованным в молекуле $\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{NH}_3 \text{NaCl} \text{Pt}$ аммиаком.

Изменение конфигурации молекулы, связанное с внутрисферными превращениями лигандов, сопровождается окислением центрального атома и протекает быстро при обычных условиях.

15. Изотопное смещение частот деформационного колебания аммиака в ИК-спектре $^{15}\text{NH}_3 \text{NH}_3 \text{Br}_2 \text{Pt}$, полученного действием HBr на обогащенный ^{15}N (83%) $\text{NH}_3^{15}\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3 \text{Cl} \text{Pt}$, указывает на то, что превращение нитрогруппы в аммиак происходит без разрыва связи $\text{Pt} - \text{N}_{\text{NO}_2}$.

Такой механизм исключает образование окиси азота и, соответственно, монобромамина — NH_2Br , который окисляет платину (II). В этом случае платина (II) может выступать в качестве донора электронов, необходимых для восстановления азота нитрогруппы.

16. При изучении реакций пнс-нитродиаминов $(\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, $\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_2\text{NaPt}$ с HBr и HI установлена особая устойчивость аммиака и NO_2^- — группы к реакциям замещения на последней координате $\text{NH}_2-\text{Pt}-\text{NO}_2^-$. Этот факт позволил осуществить реакции в самих координированных лигандах с образованием новых лигандов — NH_2Br и NO_2NH_2^- , а также осуществить превращение нитрогруппы в аммиак.

17. Обсуждается роль промежуточных продуктов (нитросоединений, сложных моноаминов с NH_2Br - и NO_2NH_2^- — лигандами и молекулярных мостиковых транс-диаминов) в реакциях окисления нитродиаминов платины (II) галогеноводородными кислотами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Докл.АН СССР, 189, № 2, 330 /1969/.
2. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Журн.неорган.химии, 15, вып.3, 728 /1970/.
3. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Журн.неорган.химии, 16, вып.1, 203 /1971/.
4. П.А.Козьмин, М.Д.Суражская, Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Журн.неорган.химии, 16, вып.2, 564 /1971/.
5. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Журн.неорган.химии, 16, вып.6, 1643 /1971/.
6. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. Proceed. XIII JCCC, Poland, /1970/.

7. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская, В.С.Орлова. Научная конференция по неорганической химии, посвященная 50-летию института /тезисы докладов/, стр.18, май 1968г. Изд. "Наука".

8. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская, В.Ф.Сорокина. Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений, стр.47, Киев, 2-6 июня, 1969г., изд. "Наукова думка".

9. Г.С.Муравейская, И.И.Антокольская. II Всесоюзный симпозиум по кинетике и механизму реакций комплексных соединений / тезисы докладов/, стр.7, 24-28 мая 1971г. Новосибирск.

Работа доложена на Научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова, X Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений /Киев/ и на II Всесоюзном симпозиуме по кинетике и механизму реакций комплексных соединений /Новосибирск, ИНХ СО АН СССР/.

Т-04695 Подписано в печать 16.И.72.

Заказ 95

Тираж 150 экз.

Отпечатано на ротаприте в Акустическом институте