

Вет.
А-13

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н.С.Курнакова

На правах рукописи

АБАШКИН ВАДИМ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОМЕРНЫХ ДИНИТРОДИАММИНОВ
 Pt^{IV} и Pd^{IV} С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ. ВНУТРИСФЕРНЫЕ ПРЕВРА-
ЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ.

(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА 1981

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

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
ЩЕЛОКОВ Р.Н.

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник

МУРАВЕЙСКАЯ Г.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
ЖЕЛИГОВСКАЯ Н.Н.

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник

КОТЕЛЬНИКОВА А.С.

Ведущее предприятие: Ленинградский Ордена Трудового
Красного Знамени технологический
институт им. Ленсовета

Защита диссертации состоится "22" апреля 1981 г.
в часов на заседании Специализированного совета по
присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу:

г. Москва, 117071, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "20" марта 1981 г.

Ученый секретарь Совета

кандидат химических наук *Аленчикова* АЛЕНЧИКОВА И.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одно из основных направлений развития современной координационной химии – изучение реакций координированных лигандов. Повышенный интерес к вопросам, связанным с выяснением механизмов биологических процессов и катализа, протекающих в поле иона металла–комплексообразователя, привел к тому, что большинство имеющихся к настоящему времени сведений относится к превращениям органических молекул. Не менее актуальным является изучение внутрисферных интерлигандных превращений неорганических молекул. Внутримолекулярный синтез значительно расширяет возможности неорганического и органического синтезов, открывая широкие перспективы получения новых соединений с необычными свойствами.

Изучение внутрисферных кислотно–катализируемых окислительно–восстановительных реакций, протекающих при взаимодействии нитро–комплексов платины(II) с протонодонорными кислотами, позволило осуществить синтез координационных соединений, содержащих в качестве лигандов необычные, часто неустойчивые в свободном состоянии азотсодержащие группировки или центральный атом в необычном состоянии окисления. Ряд полученных соединений оказался перспективным в свете их промышленного применения в качестве высокоэффективных катализаторов, покрытий и т.д.. Однако вопросы, связанные с механизмом этих реакций, влиянием на него природы кислоты и геометрической конфигурации исходного комплекса, исследованы недостаточно полно. Расширение круга используемых переходных металлов–комплексообразователей, лигандов и кислот представляет значительный теоретический и практический интерес, так как позволяет развить представление о механизме внутрисферных окислительно–восстановительных процессов такого типа, а также открывает большие возможности для направленного синтеза комплексных соединений с новыми необычными свойствами.

Цель работы. 1. Исследование внутрисферных катализируемых H^+ -ионом окислительно–восстановительных превращений, протекающих во внутренней сфере изомерных⁺ динитродиаминов: $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ при взаимодействии с концентрированной H_3PO_4 ; $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ с концентрированными H_3PO_4 и H_2SO_4 .

2. Изучение влияния геометрической конфигурации $M(NH_3)_2(NO_2)_2$ ($M = Pt, Pd$), природы центрального атома и кислоты на реакционную способность и устойчивость лигандов.

3. Выделение и изучение продуктов реакций, образующихся в результате интерлигандного взаимодействия внутрисферных нитро- и аминогрупп, а также окислительно-восстановительного взаимодействия протонированной нитрогруппы и центрального атома.

4. Анализ процессов, протекающих в комплексных нитроаминатах платины и палладия, с целью уточнения механизма данного типа кислотно-катализируемых реакций.

5. Синтез комплексов платины и палладия с ортофосфат-ионом.

Научная новизна. Впервые исследованы реакции изомерных динитродиаминов платины(II) с концентрированной фосфорной кислотой и изомерных динитродиаминов палладия(II) с концентрированными фосфорной и серной кислотами в интервале температур 15 – 150°C. Выделено и охарактеризовано различными методами 40 новых фосфаток комплексов платины и палладия, относящихся к различным классам и типам координационных соединений: с координированной нитрозаминогруппой (NH_2NO); с концевой и мостиковыми нитрозогруппами; полимерные аномально окрашенные комплексы, в которых осуществляется взаимодействие металлы-металл; би- и полиядерные фосфаток комплексы платины(III) со связью металл-металл. Разработаны методики синтеза и предложен механизм их образования. Показано, что выведение внутрисферных нитрогрупп и аммиака в реакциях такого типа обусловлено вовлечением их в окислительно-восстановительный процесс и определяется природой кислоты. Доказано образование нитроксокомплексов ($\text{Pt} - \text{NO}_2\text{H}$) в начальной стадии реакций. Установлено, что на образование, стабилизацию и реакционную способность этих соединений оказывает большое влияние система водородных и фосфатных связей. На основании анализа полученных и литературных данных сделан вывод: исследованные реакции являются сложными многостадийными окислительно-восстановительными внутрисферными процессами, инициируемыми протонированием нитрогруппы. Предложен постадийный механизм их протекания.

Практическая ценность. Результаты работы представляют значительный интерес для химии координационных соединений переходных элементов и способствуют развитию теории внутрисферных окислительно-восстановительных процессов. Открытие внутрисферного нитрозинования аммиака с образованием устойчивой группировки нитрозаминного типа, переходящей в диазогруппировку, является вкладом в исследования, непосредственно связанные с проблемой фиксации азо-

та и перевода его в азотсодержащие соединения. Разработка методик синтеза новых типов комплексных соединений платины и палладия на основе внутрисферных окислительно-восстановительных реакций открывает пути дальнейшего развития координационной химии этих элементов. Определение комплексных форм, доминирующих при определенных температурах в фосфорно- и сернокислых реакционных растворах, позволяет осуществлять выбор оптимальных параметров для ведения технологических процессов в этих средах. Отмечена каталитическая активность биядерных фосфатов платины(III) в ряде процессов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научной конференции ИОНХ АН СССР, Москва, 1978; XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, Москва, 1978; Всесоюзной научной конференции "Современные проблемы химии и химической технологии", Ленинград, 1978; XIX Международной конференции по координационной химии, Прага, 1978; XI Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов, Ленинград, 1979.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 182 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа иллюстрирована 16 рисунками и 19 таблицами. Список литературы включает 206 наименований отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Л И Т Е Р А Т У Р Н Ы Й О Б З О Р .

I. Реакции комплексных нитритов платины(II) с кислотами.

Раздел посвящен критическому анализу современного состояния вопроса о механизмах подобного типа реакций. Кратко рассмотрены возможные типы кислотного катализа. Основное внимание уделено рассмотрению внутрисферных кислотно-катализируемых окислительно-восстановительных процессов в комплексах, содержащих координированную нитрогруппу. Анализ литературных данных позволил отметить ряд фактов, существенных для дальнейших исследований. Во-первых, маршрут протекания реакций комплексных нитритов платины(II) зависит от концентрации кислородсодержащей протондонорной кислоты. Во-вто-

рых, реакции с концентрированными кислотами являются сложными многостадийными внутрисферными окислительно-восстановительными процессами, инициируемыми протонированием нитрогруппы. В-третьих, на маршрут протекания реакций существенное влияние оказывает геометрическая конфигурация исходного комплекса и природа кислоты. Однако ограниченное число выделенных промежуточных соединений, отсутствие постадийного изучения реакционных растворов не позволило авторам составить полное представление о маршруте этих реакций и объяснить некоторые их особенности.

2. Фосфаток комплексы переходных металлов.

Несмотря на то, что производные ортофосфат-иона играют важную роль в биохимии, в фосфорнокислых средах ведутся некоторые технологические процессы и т.д., имеющиеся к настоящему времени сведения по комплексообразованию ортофосфат-иона с переходными металлами крайне ограничены. В разделе приведены данные по известным типам реакций комплексообразования с участием ортофосфат-иона: реакции замещения; реакции внедрения в ходе сложных окислительно-восстановительных процессов с участием внешне- и внутрисферных окислителей и центрального атома.

Сформулированы задачи работы и выбраны объекты исследования: реакции изомерных динитродиаминов $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ с концентрированной H_3PO_4 и изомерных динитродиаминов $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ с концентрированными H_2SO_4 и H_3PO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

1. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА.

В качестве основных методов исследования в работе использовались: химический и рентгенофазовый анализ, спектральные методы, потенциометрическое титрование, pH-метрия, измерение электропроводности и растворимости. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре ДРС I-I,5. ИК спектры ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$) были получены на спектрофотометре UR-20; КР спектры ($40 - 4000 \text{ см}^{-1}$) - на спектрофотометре "Рамалог-4" фирмы "Спекс". Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрометре "Specord UV-VIS". Спектры электронного парамагнитного резонанса были получены на радиоспектрометре JES-3BX. Рентгеноэлектронные спектры снимались на спектрометре VEE-15.

II. РЕАКЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИНИТРОДИАММИНОВ ПЛАТИНЫ(II) С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H_3PO_4 .

II.I. Дифференциация стадий реакции в интервале температур 15 - 150°C.

Реакции изомерных $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ с фосфорной кислотой протекают внешне однотипно. Образующиеся в начальный момент реакций слабые растворы переходят, по мере повышения температуры, в зелёные, затем красные и, наконец, коричневые. Реакции сопровождаются газовыделением, заканчивающимся на стадии красного раствора. Анализ газовой фазы реакции (табл.I) показал, что для исходного транс-изомера единственным газообразным продуктом является окись азота; в случае цис- изомера начальная стадия реакции сопровождается выделением молекулярного азота (первый пик газовой выделения), а конечная - окиси азота (второй пик газовой выделения). В ЭСП (рис.) соответствующих синим и зелёному, в случае цис- изомера, реакционным растворам проявляется одна хорошо изолированная полоса при 16000 см^{-1} , свидетельствующая о доминирующем присутствии в них комплексных форм, содержащих координированную нитрозо- или нитроксогруппу. Начало газовой выделения сопровождается появлением в ЭСП зелёных растворов двух новых полос при ~ 18000 и 26000 см^{-1} причем соотношение интенсивности полос при ~ 16000 и 18000 см^{-1} различно для транс- и цис- изомеров, что может быть следствием некоторого различия в их строении. Полная тождественность ЭСП на стадии красных реакционных растворов свидетельствует об аналогии комплексных форм, доминирующих в них. Переход от красного к коричневому реакционному раствору, в случае транс- изомера, сопровождается незначительными изменениями в ЭСП, что позволяет сделать вывод о близком строении комплексных форм, присутствующих в них. В случае цис- изомера, переход сопровождается существенными изменениями в ЭСП, что свидетельствует о значительной структурной перестройке комплексных форм, определяющих эти стадии. Изучение КР спектров, полученных для реакционных растворов транс- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, показало, что до момента, соответствующего началу второго интенсивного газовой выделения, в реакционном растворе происходят количественные изменения - интенсивность полос, отнесенных соответственно к $\delta(\text{NO}_2)$, $\nu_s(\text{NO})$ и $\delta(\text{NH}_3)$, закономерно снижается. Удаление последней нитрогруппы приводит к коренной реорганизации комплексных форм, присутствующих в растворе - резкое возрастание интенсивности линии при

Таблица № I

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРНЫХ $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ И H_3PO_4 .

Соединение	Навеска		Количество выделившегося $NO(N_2)$		
	мг.	$10^{-3}M$	мг/л (%)	$10^{-3}M$	м/м исходного
$(NH_3NO_2)_2Pt$	15,4	0,0480	(8,34)	0,0500	(1,04)
	17,8	0,0555	(8,90)	0,0544	(0,98)
	65,2	0,2030	0,184	0,0896	0,44
	27,2	0,0847	0,099	0,0483	0,57
$(NH_3)_2(NO_2)_2Pt$	19,5	0,0608	0,238	0,1159	1,90
	13,7	0,0427	0,143	0,0696	1,60

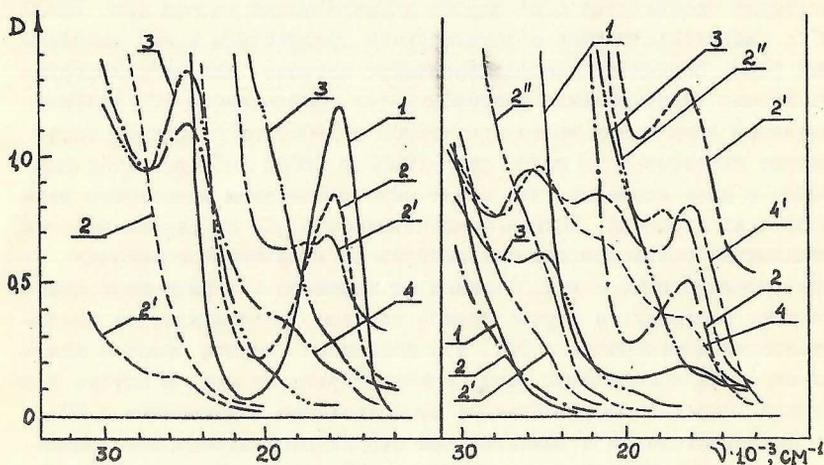


Рис. ЭСП фосфорнокислых реакционных растворов изомерных $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (транс - I, цис - II), полученных в интервале температур 15 - 150°C. Синяя фракция - кривые I, зеленая - 2, красная - 3, коричневая - 4.

273 см^{-1} ($\nu(\text{Pt}-\text{O}_{\text{PO}_4})$) и смещение её в низкочастотную область на 20 см^{-1} указывает на изменение характера координации фосфатогрупп. Кроме того, существенный вклад в колебания с частотой 250 см^{-1} , по-видимому, вносит изменение образующихся связей металл-металл.

Сопоставление данных по составу газовой фазы с данными ЭСП и КР спектроскопии позволило: поэтапно дифференцировать реакции (в соответствии с окраской реакционных растворов и газовыделением); предсказать образование тех или иных продуктов; сделать предварительный вывод, что и в фосфорной кислоте реакции протекают как сложный многостадийный внутрисферный с ислительно-восстановительный процесс, зависящий от геометрической конфигурации исходного комплекса.

II.2. Взаимодействие $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ и H_3PO_4 в интервале температур 15 - 100 $^\circ\text{C}$.

II.2.1. Нитрозо- и нитроамино- фосфатоконплексы платины (15 - 50 $^\circ\text{C}$).

а) Синтез и свойства транс-нитронитрозофосфатодиамина платины(IV) $\{(\text{H})_7\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}(\text{PO}_4)_3\}$.

Взаимодействие транс- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с H_3PO_4 в интервале температур 35 - 40 $^\circ\text{C}$ приводит к образованию интенсивно окрашенного синего раствора, из которого путем деакватации было выделено голубое соединение состава $\{(\text{H})_7\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}(\text{PO}_4)_3\}$, устойчивое в осушенной атмосфере. В ЭСП (табл.2) фосфорнокислого раствора соединения присутствует полоса при 16000 см^{-1} , отвечающая спин-запрещенному триплетному $d-d$ - переходу с вкладом перехода с переносом заряда $d \rightarrow \pi_{\text{NO}}$, что в совокупности с наличием в ИК спектре интенсивной полосы $\nu(\text{NO})$ - 1780 см^{-1} , является убедительным доказательством присутствия в составе соединения координированной нитрозогруппы. Нитрозогруппа несет эффективный отрицательный заряд, так как состояние окисления платины в соединении, согласно данным РЭС (табл.2), равно четырем. Из концентрированного фосфорнокислого раствора соединения получены все последующие продукты реакции. Гидролиз нитрозокомплекса приводит к образованию белого соединения $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,05}\}$, близкого исходному динитродиамину платины(II) (табл.2). Следовательно, в зависимости от pH среды происходит обратимое нитро - нитрозо превращение $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[\text{+OH}]{\text{+H}^+} \text{Pt}^{\text{IV}}-\text{NO}$, свидетельствующее о сохранении нитрозогруппы в плоскости квадрата

Таблица № 2

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОФОСФАТА $PtIV$ И НИТРОЗАМИНОФОСФАТА $PtII$.

Соединение	Цвет	Энергия связи, эв.		ЭСР в видимой области (λ , см ⁻¹)
		$Pt\ 4f\ 7/2$	$P\ 2p\ 3/2$	
$\{(H)_7Pt(NH_3)_2NO_2NO(PO_3)_3\}$	голубой	76,1	134,2	16000 ($\epsilon=30$)
				28000пт. ($\epsilon=210$)
$\{Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(H_3PO_4)_3\}$	белый	74,5	134,3	—
				—
$(NH_3)_2(NO_2)_2Pt$	белый	74,2	400,3	—
			404,2	—
$\{(H)_8PtNH_3(NH_2NO)(PO_3)_3\}$	синий	74,4 атомы не эквивалентны	133,9	401,0 ср.
				404,5
				21500пт. ($\epsilon=140$)
				27000 ($\epsilon=830$)

пт. - плечо, ср. - перегиб, ср. - среднее значение.

II

на координате $\text{NO}_2\text{-Pt-NO}$. Совокупность полученных данных указывает, что транс-нитронитрозофосфатодиамины платины(IV), по-видимому, является полимером, шитым посредством мостиковых фосфатогрупп и протонов, которые способствуют его стабилизации.

б) Синтез и свойства цис-нитронитрозаминофосфатомоноаммина платины(II) $\{(\text{H})_8 \text{Pt NH}_3(\text{NH}_2\text{NO})\text{NO}_2(\text{PO}_4)_3\}$.

Взаимодействие цис- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{Pt}$ с H_3PO_4 приводит к образованию синего раствора, быстро переходящего в зелёный. Из зелёного раствора, полученного в интервале температур $40 - 50^\circ\text{C}$, было выделено темно-синее, устойчивое в твердом состоянии соединение $\{(\text{H})_8 \text{Pt NH}_3(\text{NH}_2\text{NO})\text{NO}_2(\text{PO}_4)_3\}$, по валовому составу аналогичное нитронитрозофосфатодиамину платины(IV). В ЭСП (табл.2) наблюдается полоса при 15520 см^{-1} , характеристичная для нитрозохромофора, однако, в ИК спектре поглощение в области, характерной для частот валентных колебаний координированной нитрозогруппы отсутствует, в то же время появляется полоса средней интенсивности 1460 см^{-1} , которая может быть отнесена к $\delta(\text{NH}_4^+)$ или колебаниям связи азот-азот повышенной кратности. Согласно данным РЭС (табл.2), платина в соединении находится в состоянии окисления два и присутствуют атомы азота трех сортов - нитрогруппы, аммиака и азот, который может принадлежать нитрозогруппе, аммоний или группировке, имеющей связь азот-азот. Соединение неустойчиво в фосфорнокислом, водном и щелочном растворах, разлагается с выделением моля N_2 . Из фосфорнокислого раствора получены все последующие продукты реакции. Сопоставление аналитических и спектральных данных позволяет считать, что цис-нитронитрозаминофосфатомоноаммин платины(II) представляет собой полимер, шитый мостиковыми фосфатогруппами и протонами, создающими пространственную систему связей, стабилизирующих неустойчивую в обычных условиях нитрозаминовую группировку. Кроме того, в комплексе очевидно осуществляется взаимодействие металл-металл, следствием чего является наличие в ЭСП набора полос, характерных для комплексов такого типа, аномальная синяя окраска и ушарение линии Pt 4f в РЭС.

в) Синтез и свойства полимерных фосфатоаммиакатов платины(II).

Попытки выделения нитрозокомплекса из синего реакционного раствора транс- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ ацетоном или уксусным ангидридом не привели к ожидаемому результату. Из раствора были выделены соот-

ветственно желтый $\{(H)_4 Pt_4 (NH_3)_8 (NO_2)_3 (PO_4)_3 H_2O\}_n$ и зелёный $\{(H)_{2,6} Pt_2 (NH_3)_{3,7} (PO_4)_{2,2} (H_2O)_{11}\}_n$ полимерные продукты. Реакции представляют определённый интерес, так как из состава динитродиамина, в мягких условиях, выводится частично или полностью последняя нитрогруппа и осуществляется, согласно данным ИКС, координация фосфатогрупп. Можно полагать, что в данном случае имеет место процесс, аналогичный взаимодействию кетонов и азотистой кислоты.

II.2.2. Полимерные аномально окрашенные фосфатоконплексы платины (50 - 100°C).

Взаимодействие транс- $(NH_3)_2(NO_2)_2Pt$ и H_3PO_4 при 90°C сопровождается интенсивным выделением NO и образованием темно-зелёного раствора, из которого было выделено темно-синее соединение $\{(H)_{11} Pt_4 (NH_3)_8 (NO_2)_4 (PO_4)_5\}_n \cdot (6H_2O)_n$. В случае исходного цис- $(NH_3 NO_2)_2Pt$ на стадии зелёного раствора было выделено два полимерных продукта: в момент, предшествующий началу интенсивного газовыделения - темно-синий $\{(H)_{11,5} Pt_2 (NH_3)_4 (NO_2)_2 (PO_4)_{5,5} (H_2O)_8\}_n$; в последующий - сине-зелёный $\{(H)_{20} Pt_8 (NH_3)_3 (NO)_3 (PO_4)_{11} (H_2O)_{15}\}_n \cdot (5H_2O)_n$. Общая черта ИК спектров этих комплексов - появление полос поглощения, характерных для иона аммония: $\delta(NH_4^+)$ 1410 - 1450 cm^{-1} и $\nu(NH)$ 3090 - 3250 cm^{-1} . Наблюдаемое в области $\nu(PO)$ и $\delta(PO_4)$ расщепление полос может быть обусловлено как координацией, так и кислотной природой фосфатогрупп. В спектрах комплексов $\{(H)_{11} Pt_4 (NH_3)_8 (NO_2)_4 (PO_4)_5\}_n \cdot (6H_2O)_n$ и $\{(H)_{20} Pt_8 (NH_3)_3 (NO)_3 (PO_4)_{11} (H_2O)_{15}\}_n \cdot (5H_2O)_n$ наблюдается поглощение в области 1520 - 1545 cm^{-1} , характеристичное для валентных колебаний мостиковых нитрозо- или нитрогрупп (последние координированы атомами азота и кислорода). Наличие в ЭСП (табл.3) этих соединений полосы при 16000 cm^{-1} подтверждает присутствие таких функциональных группировок. Высокочастотные составляющие в ЭСП близки по своему энергетическому положению друг другу и таковым в ЭСП бядерного тетрасульфата платины(III) (табл. 4), что позволяет предполагать наличие в этих соединениях взаимодействия металл-металл. Согласно данным РЭС (табл.3), атомы платины во всех соединениях неэквивалентны. Максимум при 402 эВ. в спектре $Ni\delta$ соединения $\{(H)_{20} Pt_8 (NH_3)_3 (NO)_3 (PO_4)_{11} (H_2O)_{15}\}_n \cdot (5H_2O)_n$ относится, по-видимому, к азоту мостиковой нитрозогруппы, а не NH_4^+ -иона. Сопоставление полученных данных с литературными позволяет приписать комплексам полимерную структуру с мостиковыми фосфато-

Таблица № 3
 СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОКОМПЛЕКСОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ
 НА СТАДИИ ЗЕЛЕННОГО РАСТВОРА.

Соединение	Цвет	Энергия связи, эВ.			ЭСП в видимой области (λ , см ⁻¹)
		Pt 4f 7/2	P 2p _{3/2}	N 1s	
$\{(H)_{41}Pt_4(NH_3)_8(NO_2)_4(PO_4)_5\}_n (6H_2O)_n$	темно-	74,1	133,8	400,4	16200 пл.
	синий	атома не эквивалентны		404,3	18300 22800 пл. 26500
$\{(H)_{4,5}Pt_2(NH_3)_4(NO_2)_2(PO_4)_{5,5}(H_2O)_8\}_n$	темно-	74,3	133,9	400,7	16000 пл.
	синий	атома не эквивалентны		404,5	18900 пл. 21800 пл. 26500 пл.
$\{(H)_{20}Pt_4(OH)_{13}(NO)_3(PO_4)_{41}(H_2O)_{13}\}_n \cdot (5H_2O)_n$	темный	73,8	134,1	400,5	15500
	сине-зеленый	атома не эквивалентны		402,0	18200 20900 пл. 25800

пл. - плечо, пл. - перегиб.

группами и взаимодействием металл-металл. Такие особенности соединений, как слабое проявление частот колебаний аммиака и нитрогруппы, неадекватность в определении различными методами функциональных групп и другие, можно объяснить наличием нелокализованных по определенным связям протонов.

II.3. Взаимодействие $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ и H_3PO_4 в интервале температур 100 - 150°C.

II.3.1. Мостиковые нитро- и нитрозокомплексы (100 - 110°C).

На стадии красных реакционных растворов в случае обоих изомеров, в идентичных условиях были выделены одни и те же продукты. Замораживание реакций в момент образования красной фракции позволяет получить с максимальным выходом (до 40%) коричневый комплекс $NH_4 [(H)Pt_2(NH_3)_2NO_2PO_4(OH)_2]$. Более глубокое проведение реакций, до полного удаления из реакционной смеси окислов азота, определяет получение желтого $(NH_4)_2[(H)_4Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]$ и коричневого $[(H)_3Pt_2(NH_3)_2NO_2(PO_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ комплексов, причем их количественный выход взаимообусловлен. При добавлении к фильтрату, полученному после отделения желтого биядерного тетрафосфата, Cl^- -иона реакция идет в направлении образования аномально окрашенных комплексов: фиолетового $[Pt_4(NH_3)_6NOCl_7]$ и красного $[(H)_2Pt_4(NH_3)_3NOCl_{11}]^{2-}$. Свойства $(NH_4)_2[(H)_4Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]$ приведены в II.3.2.. Особенностью ИК спектров рассматриваемых соединений является наличие сильной или средней интенсивности полосы поглощения в области 1500 - 1540 cm^{-1} , характеристичной для $\nu(NO)$ мостиковых нитрозо- и нитрогрупп, причем для последней должен также наблюдаться дублет в области $\nu_s(NO)$ 1100 - 1200 cm^{-1} . Для аминоклорокомплексов этот дублет отсутствует; в спектрах фосфаток комплексов область 1000 - 1200 cm^{-1} перекрыта интенсивными полосами поглощения $\nu(PO)$. В ЭСП (табл.4) всех соединений наблюдается полоса в области ~16000 cm^{-1} , которая может быть отнесена к внутрилигандному переходу как в нитрозо-, так и в рассматриваемом типе мостиковой нитрогруппы. Полоса при 20000 cm^{-1} в ЭСП коричневых фосфаток комплексов по своему положению и интенсивности аналогична таковой в ЭСП $H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ (табл.4), отнесенной к полосе переноса заряда между d -орбиталями в биядерной Pt_2^{6+} -группировке. Это позволяет предполагать возможность перекрывания d_{z^2} -орбиталей и обменного взаимодействия также и в исследуемых соединениях платины(II). Воп-

рос о строении соединений и природе функциональных групп в значительной мере проясняют данные РЭС (табл.4). Сопоставление полученных и литературных данных позволяет прийти к заключению, что фосфатоккомплексы $\text{NH}_4 [(\text{H})\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{PO}_4(\text{OH})_2]$ и $[(\text{H})_3\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеют димерное строение с мостиковыми NO_2 и PO_4 -группами; аммиохлорокомплексы $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_6\text{NOCl}_7]$, $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_2\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_{11}\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2 [(\text{H})_2\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_{11}]$ – более высокополимерное строение с NO и Cl – мостиками. Во всех соединениях в той или иной степени, по-видимому, осуществляется взаимодействие металл-металл. Мостиковая нитрозогруппа в аммиохлорокомплексах несет отрицательный заряд.

II.3.2. Биядерные фосфаты платины(III) со связью металл-металл (I00 – I10°C).

а) Синтез биядерных аквафосфатов платины(III) со связью металл-металл и их производных.

На стадии красного реакционного раствора (I00 – I10°C), в случае обоих изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ был выделен желтый комплекс $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Обменной реакцией на катионите получена отвечающая ему кислота $(\text{H}_3\text{O})_4 [(\text{H})_2\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Синтезирован ряд их производных, которые можно подразделить на два типа: производные, в которых, как и в биядерных сульфатах платины(III) сохраняется фрагмент $\{\text{Pt}_2(\text{XO}_4)_4\}$ ($\text{X}=\text{S},\text{P}$), а замещению подвергаются только аксиальные лиганды – $\text{H}_4 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_4 [(\text{H})_2\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{NH}_3)_2]$; $(\text{NH}_4)_4 [(\text{H})_2\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_4 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; производные, в которых замещению подвергаются аксиальные и экваториальные лиганды – $\text{H}_4 [(\text{H})_3\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4 [(\text{H})_{10}\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_5\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4 [(\text{H})_7\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_5\text{Cl}_2]$; $\text{H}_4 [(\text{H})_{2,5}\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{OH})_4]$; $\{(\text{H})_9\text{Pt}_4(\text{PO}_4)_7(\text{NH}_3)_{12}\}$; $\{(\text{H})_{11}\text{Pt}_4(\text{PO}_4)_7(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})_2\}$.

Следует подчеркнуть, что взаимодействие аммонийной соли биядерного акватетрафосфата даже со значительным избытком реагента, за исключением взаимодействия с Cl^- -ионом и HON ($\text{pH} \approx 10$), приводит к образованию производных только первого типа, тогда как соответствующая кислота чувствительна к незначительным отклонениям от стехиометрии.

Таблица № 4
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ НА СТАДИИ КРАСНОГО РАСТВОРА

Соединение	Цвет	Энергия связи, эВ.				ЗСП в видимой области (ν , см^{-1})
		Pt 4f 7/2	P 2p 3/2	N 1s	Ce 2p 3/2	
$\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{PO}_4(\text{OH})_2]$	коричневый	73,9	133,8	400,2 402,0 404,2		16000 пл. ($\epsilon=23$) 20000 пл. ($\epsilon=89$) 25520 ($\epsilon=315$)
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	желтый	75,2	133,8	402,0		20000 пл. ($\epsilon=93$) 24800 ($\epsilon=1140$) 30000 ($\epsilon=840$)
$\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	желтый	75,4	S 2P 3/2 169,3	K 2p 3/2 293,1		22000 пл. ($\epsilon=180$) 26000 ($\epsilon=1000$) 28000 ($\epsilon=860$)
$(\text{H})_3\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	коричневый	73,9	133,7	400,7 402,0		16000 пл. ($\epsilon=25$) 20000 пл. ($\epsilon=120$) 25500 ($\epsilon=388$)
$[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_6\text{NOCl}_2]$	фиолетовый	73,7 атомы не эквивалентны		400,8 402,0	199,2 атомы не эквивалентны	—
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_7\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	красный	73,9 атомы не эквивалентны		400,3 402,1	199,3 атомы не эквивалентны	16800 пл. 25700 пл. 28300 пл.
$\text{H}_2[(\text{H})_2\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_4]$	красный	73,7 атомы не эквивалентны		400,4 402,0 K 2p 3/2 293,3	199,3 атомы не эквивалентны	16700 пл. 25700 пл. 28300 пл.

пл. — плечо, пл. — перегиб

- б) Свойства биядерных аквафосфатов платины(III) со связью металл-металл и их производных.

Для подтверждения биядерного строения со связью металл-металл синтезированных фосфаток комплексов, было предпринято детальное изучение $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4 \text{Pt}_2 (\text{PO}_4)_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$. Химические свойства тетрафосфата аналогичны свойствам биядерного тетрасульфата платины(III), димерное строение которого с короткой связью металл-металл ($2,466 \text{ \AA}$) установлено рентгеноструктурным анализом. Соединение диамагнитно, значение энергии связи $\text{Pt } 4f_{7/2}$ электронов (табл.4) совпадает с таковым для биядерного акватетрасульфата платины(III) и его производных. ЭСП тетрафосфата (табл.4) близок как по числу и положению полос, так и по интенсивности ЭСП тетрасульфата платины(III), что является убедительным подтверждением аналогии их электронного строения, то есть наличия в комплексе биядерной Pt_2^{6+} -группировки со связью платина-платина.

Биядерный акватетрафосфат и его производные - желтые, растворимые в щелочах, воде и фосфорной кислоте соединения. Существенное влияние на растворимость оказывает природа катиона и аксиальных лигандов (табл.5). Фосфаток комплексы первого типа - диамагнитны (для второго типа магнитная восприимчивость не измерялась). Энергия связи $\text{Pt } 4f_{7/2}$ электронов лежит в области $75,0 - 75,6 \text{ эВ.}$, что совпадает с соответствующими параметрами, найденными для биядерных акватетрафосфата и тетрасульфатов платины(III). ИК спектры аквафосфатов и их производных можно разделить на два типа: первый - с четкими, хорошо разрешенными полосами в области $\nu(\text{PO})$ и $\delta(\text{PO}_4)$; второй - с размытыми широкими составными полосами. В свою очередь спектры первого типа также имеют две характерные формы с кваттетом или триплетом полос в области $\nu(\text{PO})$. Переход от одного типа (формы) спектров к другому в ряде случаев связан с изменениями в составе не затрагивающими фосфатогрупп, например, термическая дегидратация или аквазация соединений, изменение относительного содержания или природы лигандов. Наблюдаемые особенности ИК спектров можно объяснить, исходя из предположения, что присутствующие в составе соединений, согласно аналитическим данным, протоны $(\text{H})_n$ в различной степени локализованы в системе протонакцепторных лигандов. В длинноволновой части КР спектров фосфаток комплексов платины первого типа в области $180-220 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные, аномально усиленные линии, в которые вносит вклад изменение связи

Таблица № 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИДЕРНЫХ АКВАФСОФАТОВ ПЛАТИНЫ(III) И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ.

Соединение	Молекулярный вес (расчетный)	Концентрация, 10 ⁻³ м/л	рН	Молярная электропроводность, ом ⁻¹ см ² (25°С)		Растворимость в Н ₂ О, г/л (20°С)	
				μ найд.	Δμ		
(NH ₄) ₂ [(NH) ₂ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]	846,06	1,03	3,70	419,9	76,6	343,3	2,50
(H ₃ O) ₄ [(H) ₂ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]	884,06	1,00	2,60	1111,1	878,5	232,6	43,50
(NH ₄) ₄ [(H) ₂ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (NH ₃) ₂]	876,06	1,03	7,22	489,9	—	489,9	23,90
K ₂ (NH ₄) ₂ [(H) ₂ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂] · H ₂ O	940,26	1,00	7,14	622,0	—	622,0	69,85
N ₄ [(H) ₄ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂] (H ₂ O)	1018,46	1,02	9,50	685,9	(79,6)	616,3	—
N ₄ [(H) ₄ Pt ₂ (PO ₄) ₄ (NO ₂) ₂] · 2H ₂ O	1058,46	1,00	6,16	590,8	—	590,8	16,10
(NH ₄) ₂ [(H) ₄ Pt ₂ (PO ₄) ₄ Pt ₂] · H ₂ O · 0,95H ₂ O	1025,76	1,01	7,26	400,0	—	400,0	—

металл-металл.

Совокупность химических и спектральных данных, аналогия их с таковыми для биядерных сульфатов платины(III), позволяет отнести комплекс $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4 \text{Pt}_2 (\text{PO}_4)_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$ и его производные к биядерным соединениям трехвалентной платины со связью металл-металл и мостиковыми фосфатогруппами; для стабилизации Pt_2^{6+} -группировки достаточно не более трех мостиковых групп. Свойства биядерных фосфатоконплексов во многом зависят от природы аксиальных лигандов, однако определяющую роль, по-видимому, играют протоны делокализованные в системе протоноакцепторных лигандов.

II.3.3. Полимерные аномально окрашенные фосфатоконплексы платины (120 - 150°C).

Взаимодействие транс- и цис- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с H_3PO_4 в интервале температур 120 - 150°C приводит к образованию коричневого реакционного раствора. При охлаждении до комнатной температуры окраска раствора остается без изменений или приобретает: для транс-изомера темно-зеленый или темно-синий цвет; для цис-изомера - темный сине-зеленый. Точной корреляции между температурно-временными параметрами реакций и окраской охлажденного раствора, при прочих равных условиях, осуществить не удалось.

Для исходного транс-динитродиамина было выделено три соединения одного состава $\{(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_6 \text{Pt}_2 (\text{PO}_4)_4 (\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, но отличающихся окраской: коричневая, зеленая и синяя (соответственно цвету охлажденного раствора). Все три формы по составу близки $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4 \text{Pt}_2 (\text{PO}_4)_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$. Уширенная линия Pt 4f в ЭС спектре синей формы (табл.6) свидетельствует об неэквивалентности атомов платины. ИК спектры всех форм в области $\nu(\text{PO})$ и $\delta(\text{PO}_4)$, в отличие от спектра акватетрафосфата платины(III), более размыты. Согласно ИКС в соединениях присутствует только ион аммония $\delta(\text{NH}_4^+)$ 1433 - 1440 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3230 - 3400 cm^{-1} (в спектре зеленой формы слабоинтенсивная полоса 1340 cm^{-1} может быть отнесена к $\delta(\text{NH}_3)$), тогда как согласно данным РЭС (табл.6) в соединениях (синяя форма) присутствуют аммиак и аммоний в равном соотношении. В ЭСП зеленой и синей форм (табл.6) наблюдается кватрет полос, характерный для фосфатоконплексов с мостиковыми фосфатогруппами и взаимодействием металл-металл. С другой стороны в ЭСП синей формы три высокочастотные полосы, а зеленой - две, по своему энергетическому положению близки таковым для тетрафосфата платины(III). Можно считать,

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОКОМПЛЕКСОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ
НА СТАДИИ КОРИЧНЕВОГО РАСТВОРА.

Соединение	Цвет	Энергия связи, эВ.			ЭСП в видимой области (λ , см ⁻¹)
		Pt 41/2	P 2p 3/2	N 1s	
$\{(NH_4)_2 [(H)_6Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]\}_n$	синий	74,5	134,2	400,9 ср.	15800 ($\epsilon=140$) 19200 пл. ($\epsilon=380$) 25100 ($\epsilon=1130$) 29800 шт. ($\epsilon=1210$)
$\{(NH_4)_2 [(H)_6Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]\}_n$	зеленый	—	—	—	15500 ($\epsilon=90$) 18100 ($\epsilon=238$) 25000 ($\epsilon=1300$) 29800 шт. ($\epsilon=1160$)
$\{PtPO_4 \cdot 10NH_4H_2PO_4\}_n$	синий	75,6	133,9	400,5	15500 18200 21000 пл. 26300
$\{PtPO_4 \cdot 10NH_4H_2PO_4\}_n$	зеленый	73,9	134,1	401,5 ср.	—

пл. - плечо, шт. - перегиб, ср. - среднее значение.

что все три формы имеют близкое строение, основой которого является структурный фрагмент, подобный таковому в тетрафосфате платины(III), связанный с соседними мостиковыми фосфатогруппами и протонами. Различие в окраске соединений может быть обусловлено наличием или отсутствием взаимодействия металл-металл, упаковкой в элементарной ячейке и другими факторами.

Для исходного *цис*-динитродиамина из сине-зелёного раствора было выделено синее соединение $\{PtPO_4 \cdot 10NH_4H_2PO_4\}_n$, при хранении постепенно переходящее в зелёное без изменения состава. ИК спектры синей и зелёной форм полностью идентичны и, как в большинстве рассмотренных случаев, не позволяют локализовать протоны на определенных лигандах. На наличие в соединениях иона аммония указывает поглощение в области $\delta(NH_4^+)$ 1410 - 1440 cm^{-1} и $\nu(NH)$ 3000 - 3500 cm^{-1} ; полоса 1290 cm^{-1} может относиться к $\delta_s(NH_3)$. В РЭ спектре N 1s (табл.6) синей формы наблюдается максимум характерный для аммиака; в спектре зелёной - уширенная линия из симметрии которой следует, что в соединении присутствуют NH_3 и NH_4^+ в соотношении 1:1. Состояние окисления платины в синей форме равно трем. В спектре ЭПР наблюдается малоинтенсивный неразрешенный сигнал. При переходе к зелёной форме платина восстанавливается до двухвалентной (табл.6) и сигнал исчезает. Анализ ЭСП (табл.6) позволяет приписать синей форме полимерное строение с мостиковыми фосфатогруппами и связью металл-металл, отличное от такового для $\{(NH_4)_2[(NH)_6Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]\}_n$. Сопоставление экспериментальных и литературных данных позволяет считать, что синяя форма $\{PtPO_4 \cdot 10NH_4H_2PO_4\}_n$ имеет линейное или циклическое полимерное строение с нечетным числом атомов платины(III) в цепи, большинство холостых электронов которых спарено. Большую роль в стабилизации реакционноспособных центров Pt^{3+} играет система развитых водородных связей и мостиковых фосфатогрупп. Переход к зелёной форме, по-видимому, не вызывает значительных структурных изменений.

III. РЕАКЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИНИТРОДИАМИНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ (H_2SO_4 , H_3PO_4).

III.1. Взаимодействие $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ и концентрированной H_2SO_4 .

Реакции изомерных динитродиаминов палладия(II) с серной кислотой протекают с образованием в начальной стадии синих растворов, быстро переходящих в зелёные, а при 40°C в коричневые и сопровож-

даются интенсивным газовыделением. Для исходного транс-динитродиамина, на стадии коричневого раствора было выделено желтое соединение $\{NH_4(H_3O)[Pd_3(NH_3)_6(SO_4)_4]\}_n$. Анализ ИК спектра соединения позволяет считать, что сульфатогруппы имеют мостиковую координацию ($\nu(SO)$ лежит ниже 1220 см^{-1}) и протоны не локализованы на определенных лигандах. Согласно данным РЭС (табл.7) палладий находится в состоянии окисления два и в соединении присутствуют аммиак и аммоний. Следовательно $\{NH_4(H_3O)[Pd_3(NH_3)_6(SO_4)_4]\}_n$ – полимерный комплекс палладия(II) с мостиковыми сульфатогруппами и молекулами аммиака, находящимися в транс-положении, что подтверждено транс-строением продуктов его расщепления соляной кислотой.

III.2. Взаимодействие $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ и концентрированной H_3PO_4 .

Реакции изомерных динитродиаминов палладия(II) с фосфорной кислотой протекают через ряд последовательных стадий, характеризующихся определённой окраской – зелёная, темно-зелёная, коричневая, и сопровождаются выделением газообразных продуктов, заканчивающимся при $100^\circ C$. Для исходного транс-динитродиамина, из темно-зелёного и коричневого растворов, было выделено три соединения одного и того же состава $[(H)_7Pd_4(NH_3)_6(PO_4)_5]_n$, но отличающихся окраской – зелёное, желтое и розовое. Взаимодействие с HCl приводит к их распаду на трихлормоноаммин палладия $[PdNH_3Cl_3]$ и смесь изомеров диаминдихлорида палладия $Pd(NH_3)_2Cl_2$. ИК спектры всех форм практически идентичны, и в области $\delta(PO_4)$ и $\nu(PO)$ близки спектру ортофосфат-иона, искаженного слабым взаимодействием. В области симметричных деформационных колебаний аммиака не наблюдается интенсивных полос. Высокочастотные полосы в ЭСП (табл.7) розовой формы по своему положению аналогичны таковым в ЭСП $(NH_4)_2[(H)_4Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]$, что указывает на наличие взаимодействия палладий-палладий; малая интенсивность полосы при 28000 см^{-1} говорит об ином характере координации фосфатогрупп. Согласно данным РЭС (табл.7), палладий находится в состоянии окисления два, однако уширение линий в спектре $Pd\ 3d$ зелёной и розовой форм указывает на неэквивалентность атомов палладия. Можно полагать, что все три формы $[(H)_7Pd_4(NH_3)_6(PO_4)_5]_n$ имеют полимерное строение, обусловленное мостиковыми фосфатогруппами. В зелёной и розовой формах, по-видимому, осуществляется взаимодействие металл-металл, наличие или отсутствие которого, а также различная упаковка в элементарной ячейке (о чем свидетельствуют

Таблица № 7

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТО- И ФОСФАТОАММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ.

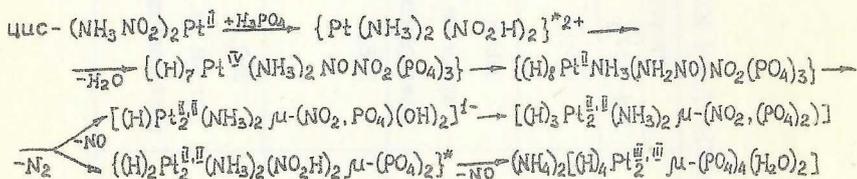
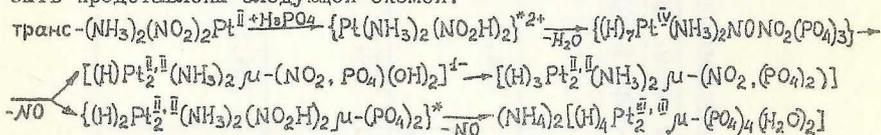
Соединение	Энергии связи, эВ.		ЭСИ в видимой области (λ , см ⁻¹)
	Pd 3d 5/2	P 2p 1/2 (S 2p 3/2) N 1s	
{NH ₄ (H ₃ O)[Pd ₃ (NH ₃) ₆ (SO ₄) ₄]} _n	338,5	(169,6)	400,3 402,1
[(H) ₇ Pd ₄ (NH ₃) ₆ (PO ₄) ₅] _n зеленая форма	338,8 атомы не эквивалентны	134,0	400,4
[(H) ₇ Pd ₄ (NH ₃) ₆ (PO ₄) ₅] _n желтая форма	338,5	133,7	400,3
[(H) ₇ Pd ₄ (NH ₃) ₆ (PO ₄) ₅] _n розовая форма	339,0 атомы не эквивалентны	134,3	400,5

пл. - плечо, п. - перегиб.

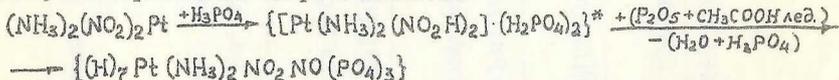
данные ЭСП) определяет различия в окраске. Присутствие в составе соединений фрагментов моноаминового типа свидетельствует о выведении части аминогрупп.

О Б С У Ж Д Е Н И Е.

Исследование реакций изомерных динитродиаминов платины(II) с концентрированной фосфорной кислотой показало, что они представляют сложный многостадийный внутрисферный окислительно-восстановительный процесс, инициируемый протонированием нитрогруппы, и протекающий с вовлечением центрального атома и лигандного окружения. Существенное влияние на внутрисферные превращения оказывает геометрическая конфигурация исходного комплекса. На основании выделенных продуктов, последовательно переходящих друг в друга, реакции могут быть представлены следующей схемой:

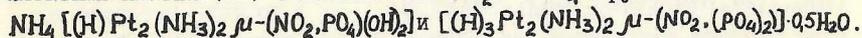


При взаимодействии транс-динитродиамина и H_3PO_4 нитрогруппа переходит в нитроксогруппу (NO_2H), с образованием устойчивого в широком интервале температур, протонированного синего аддукта. Перераспределение электронной плотности в системе нитроксогруппа - центральный атом и ослабление связи N-O облегчает деакватацию, приводящую к образованию нитрозокомплекса:

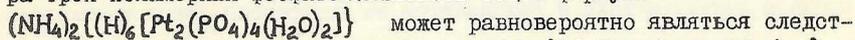


Имеющиеся данные не позволяют однозначно ответить, имеет ли место в реакционном растворе окислительно-восстановительный процесс, приводящий к образованию нитрозокомплекса платины(IV), или переход протонированного аддукта в последующие продукты происходит непосредственно. Выделение на стадии зелёного реакционного раствора полимерного синего комплекса $\{(\text{H})_{11}\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_2)_4(\text{PO}_4)_5\}_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$,

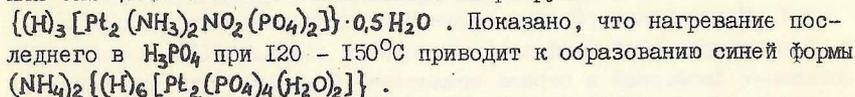
в котором состояние окисления платины больше двух, указывает на возможность протекания окислительно-восстановительного процесса. На стадии красного реакционного раствора реакция развивается по двум доминирующим направлениям. Первое направление охарактеризовано двумя последовательно выделяющимися димерными коричневыми комплексами платины(II) с мостиковыми NO_2^- и PO_4^- -группами:



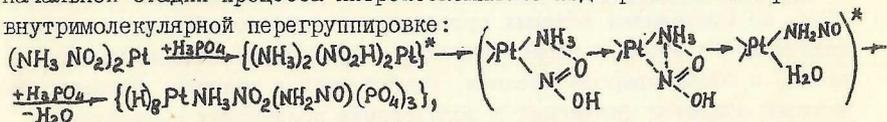
Однако полученных данных недостаточно для обсуждения механизма удаления одной и образования мостиковой связи другой нитрогруппой. Второе направление охарактеризовано биядерным фосфатоконкомплексом платины(III) со связью металл-металл $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Совокупность полученных и литературных данных однозначно указывает, что причиной изменения состояния окисления центрального атома является окислительно-восстановительный процесс, инициируемый протонированием последней нитрогруппы. Образование биядерной Pt_2^{6+} -группировки может происходить в результате одноэлектронного переноса заряда, приводящего к возникновению Pt^{3+} -иона, с последующим спариванием холостых электронов, и окиси азота NO^0 , либо образования промежуточного смешанновалентного комплекса платины(IV)-платины(II) с мостиковой гипонитритной группировкой. Удаление аминогрупп в виде иона аммония является следствием внутрисферных окислительно-восстановительных процессов и наличия водородных связей с молекулами кислоты. Образование на стадии коричневого реакционного раствора трех полимерных фосфатоконкомплексов общей формулы



может равновероятно являться следствием восстановления платины(III) в $(\text{NH}_4)_2 [(\text{H})_4 [\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]]$ или замещения аммиака и мостиковой нитрогруппы в



При взаимодействии цис-динитродиамина и H_3PO_4 возникший на начальной стадии процесса нитросокомплекс подвергается быстрой внутримолекулярной перегруппировке:



приводящей к образованию цис-нитронитрозаминофосфатомоноаммина платины(II). В реакционном растворе, до момента соответствующего начала выделения азота, устойчивость (NH_2NO) -группировки определяется

преимущественно системой водородных связей. Смещение равновесия в сторону образования связи азот-азот достигается либо термически (в ходе реакции), либо химически (в ходе выделения) и без разрыва системы водородных связей, стабилизирующих нитроаминовую группировку. В противном случае процесс протекает подобно реакции транс-динитродиамина, что подтверждено выделением соединения

$(\text{H})_{14,5} [\text{Pt}_2 (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2 (\text{PO}_4)_{5,5}] (\text{H}_2\text{O})_8 \}_n$, в составе которого на атом платины приходится две амино- и одна нитрогруппа. На стадии красного реакционного раствора процесс по доминирующим направлениям протекает аналогично рассмотренным для транс-изомера. Стадия коричневого реакционного раствора характеризуется комплексом платины(III) $\{\text{PtPO}_4 \cdot 10\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\}_n$. Имеющиеся данные позволяют судить только о различном протекании на этой стадии реакций в случае цис- и транс- изомеров.

Взаимодействие изомерных динитродиаминов палладия(II) и концентрированных фосфорной и серной кислот приводит к образованию полимерных комплексов палладия(II) $\{\text{NH}_4 (\text{H}_3\text{O}) [\text{Pd}_3 (\text{NH}_3)_6 (\text{SO}_4)_4]\}_n$, $[(\text{H})_7 \text{Pd}_4 (\text{NH}_3)_6 (\text{PO}_4)_5]_n$. Появление в начальной стадии реакций синего (зелёного) окрашивания указывает на образование в реакционных растворах протонированной формы комплексов. Следовательно нельзя исключить окислительно-восстановительный процесс, приводящий к образованию неустойчивых комплексов палладия в состоянии окисления больше двух. В результате быстрого восстановления палладия аминогруппы не вовлекаются в окислительно-восстановительный процесс лиганд-металл и сохраняются во внутренней сфере комплексов.

ВЫВОДЫ.

1. Исследованы реакции изомерных динитродиаминов платины(II) с концентрированной фосфорной кислотой и палладия(II) с концентрированными фосфорной и серной кислотами. Показано, что эти реакции являются сложными многостадийными внутрисферными окислительно-восстановительными процессами, включающими взаимодействие металл-лиганд, на протекание которых существенное влияние оказывает природа центрального атома и геометрическая конфигурация исходного комплекса, а также природа кислоты, участвующей в реакции. Особенностью реакций является тенденция к образованию полимерных соединений.

2. Окислительно-восстановительный характер процессов, протекающих в реакционных растворах изомерных динитродиаминов платины(II), подтвержден выделением комплексов платины в состоянии

окисления большим двух.

3. Показано, что выведение азотсодержащих лигандов и полиден-татная координация XO_4 -групп ($\text{X}=\text{P}, \text{S}$) обусловлены вовлечением лигандов в окислительно-восстановительный процесс и зависят от природы кислоты и центрального атома.

4. Предложен и обсужден возможный маршрут кислотно-катализируемых реакций такого типа. Отмечено определяющее влияние протонов на протекание реакций, а также на состав и свойства выделенных соединений.

5. Получено и охарактеризовано различными методами 40 новых комплексных соединений платины и палладия, относящихся к разным классам и типам координационных соединений. Разработаны методики их получения на основе реакций $\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) с H_3PO_4 и H_2SO_4 .

6. Синтезирован нитрозокомплекс платины (IV) $\{(\text{H})_7\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}(\text{PO}_4)_3\}$ с нитрозогруппой в плоскости квадрата, устойчивый только в осушенной атмосфере. Показано, что его образование является следствием внутрисферного окислительно-восстановительного процесса, инициируемого протонированием нитрогруппы, и предложен механизм этого процесса. Установлено обратимое нитро-нитрозо превращение в зависимости от pH среды.

7. Синтезирован фосфатоккомплекс $\{(\text{H})_8\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{NO})\text{NO}_2(\text{PO}_4)_3\}$, содержащий в качестве одного из лигандов новую необычную группировку нитрозаминного типа, образующуюся в результате внутрисферного нитрозирования аммиака и стабилизированную в системе лигандов связанного протоном. Дестабилизация системы приводит к образованию малоустойчивого диазокомплекса, разрушающегося с выделением азота.

8. В реакциях изомерных динитродиаминов выделен биядерный комплекс платины(III) $(\text{NH}_4)_2[(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ со связью металл-металл и четырьмя мостиковыми фосфатогруппами и получена соответствующая ему кислота $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{H})_2\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

9. Для исходных $(\text{NH}_4)_2[(\text{H})_4\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{H})_2\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ получено два типа производных - $[\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4\text{X}_2]^{n-}$ ($\text{X}=\text{OH}^-; \text{NO}_2^-; \text{NH}_3; \text{C}_5\text{H}_5\text{N}; \text{H}_2\text{O}$) и $[\text{Pt}(\text{PO}_4)_3\text{X}_m\text{Y}_{4-m}]^{n-}$ ($\text{X}=\text{PO}_4^{3-}; \text{NO}_2^-; \text{Y}=\text{OH}^-; \text{Cl}^-; \text{NH}_3$) путем замещения аксиальных или одновременно аксиальных и экваториальных лигандов. Установлено, что устойчивость биядерной Pt_2^{6+} -группировки обеспечивается также и тремя мостиковыми фосфатогруппами.

10. Выделен ряд полимерных аномально окрашенных фосфатоккомплексов платины и палладия $\{(\text{H})_{11}\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_2)_4(\text{PO}_4)_5\}_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$; $\{(\text{H})_{4,5}\text{Pt}_3(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{H}_2\text{O})_8\}_n$; $\{(\text{H})_{20}\text{Pt}_8(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)(\text{PO}_4)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{15}\}_n \cdot (5\text{H}_2\text{O})_n$;

$\{(\text{NH}_4)_2[(\text{H})_6\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (зелёная и синяя формы),
 $[(\text{H})_7\text{Pd}_4(\text{NH}_3)_6(\text{PO}_4)_5]_n$ (зелёная и розовая формы), в кото-
 рых предполагается наличие взаимодействия металл-металл, являюще-
 гося следствием окислительно-восстановительных процессов, протека-
 ющих в реакционном растворе.

II. Получены комплексы, относящиеся к малоизученному классу
 координационных соединений платины, с мостиковой нитрогруппой -
 $\text{NH}_4[(\text{H})\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{PO}_4(\text{OH})_2]$, $[(\text{H})_3\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$,
 и мостиковой нитрозогруппой - $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_6\text{NOCl}_7]$,
 $(\text{NH}_4)_2[(\text{H})_2\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[(\text{H})_2\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_3\text{NOCl}_{11}]$.
 Показано, что нитрозогруппа несет эффективный отрицательный заряд.

12. В реакции цис-динитродиамина получен синий полимерный
 фосфатоконплекс платины(III) $\{\text{PtPO}_4 \cdot 10\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\}_n$, отличный по стро-
 ению от биядерных фосфатов платины(III).

13. Установлены формы существования комплексов в фосфорнокис-
 лых растворах $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) в зависимости от температу-
 ры, что позволяет найти оптимальные условия ведения технологичес-
 ких процессов (покрытия и другие).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Муравейская Г.С., Абашкин В.Е., Евстафьева О.Н., Голованева И.Ф.,
 Щелоков Р.Н. Фосфаты платины(III) со связью металл-металл. Те-
 зисы докладов XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии
 комплексных соединений, Москва, 1978, с. 276.
2. Муравейская Г.С., Абашкин В.Е., Евстафьева О.Н., Голованева И.Ф.,
 Щелоков Р.Н. Реакции изомерных динитродиаминов платины(II) с
 H_3PO_4 . Тезисы докладов XI Всесоюзного Черняевского совещания по
 химии, анализу и технологии платиновых металлов, Ленинград,
 1979, с. 9.
3. Муравейская Г.С., Абашкин В.Е., Евстафьева О.Н., Голованева И.Ф.,
 Щелоков Р.Н. Фосфатоаммиачные комплексы палладия(II):
 $\{(\text{H})_7[\text{Pd}_4(\text{PO}_4)_5(\text{NH}_3)_6]\}$. Коорд. химия, 1980, т.6, вып.2, с. 284-
 290.
4. Муравейская Г.С., Абашкин В.Е., Евстафьева О.Н., Голованева И.Ф.,
 Щелоков Р.Н. Фосфаты трехвалентной платины со связью металл-
 металл. Коорд. химия, 1980, т.6, вып.3, с. 463-472.
5. Абашкин В.Е., Муравейская Г.С., Евстафьева О.Н., Щелоков Р.Н.
 О желтом сульфатодиаминпалладии(II) $(\text{H}_3\text{O})\text{NH}_4[\text{Pd}_3(\text{SO}_4)_4(\text{NH}_3)_6]$.
 Коорд. химия, 1980, т.6, вып.4, с. 589-593.

Т 01895 Подписано к печати 4.Ш.81 г.
Объем 1,3 уч.-изд. л. Тираж 150 экз.
Ротапринт ВНИИФТРИ Заказ № 74