

Академия наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической  
химии им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

УДК 538.113+541.49

ЗВЕРЕВА ГАЛИНА АБДУВАИТОВНА

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ С  
1,2 — ДИФЕНИЛЭТИЛЕН — 1,2 — ДИТИОЛАТОМ**

(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 — 1986

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

Научный руководитель — доктор химических наук, старший научный сотрудник **Г. М. Ларин**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **В. В. Зеленцов**; доктор химических наук, профессор **И. И. Моисеев**.

Ведущая организация — Ростовский государственный университет, Химический факультет.

Защита диссертации состоится 23 апреля 1986 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан 21 марта 1986 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета,  
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важнейших проблем современной координационной химии является проблема синтеза комплексных соединений с необычными степенями окисления центрального атома металла. Интерес к этим соединениям обусловлен не только их ролью в катализе и бионеорганической химии, но и перспективами, которые открывает их использование в неорганическом синтезе.

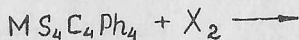
Изучение комплексных соединений с необычными степенями окисления атома металла способствует развитию координационной химии, особенно химии отдельных элементов и теории электронного строения. Сведения об условиях стабилизации необычных степеней окисления будут стимулировать целенаправленный синтез подобных соединений.

Среди огромного количества координационных соединений никеля, палладия и платины парамагнитные комплексы со степенями окисления центрального атома I, III, V встречаются крайне редко. Интерес с этой точки зрения представляют дитиолатные комплексы никеля, палладия и платины, так как для таких систем характерно образование однотипных комплексов с различными степенями окисления атома металла, среди которых имеются и нечетные.

Цель работы. 1) поиск оптимальных условий образования бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатов никеля, палладия и платины с нечетными степенями окисления и выделение этих комплексов в твердом состоянии; 2) изучение методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости их магнитных свойств; 3) проведение исследования электронного и геометрического строения парамагнитных дитиолатных комплексов никеля, палладия и платины, установление факторов, влияющих на строение, свойства и характер связи металл-лиганд.

Научная новизна. Изучены особенности синтеза парамагнитных дитиолатных комплексов и впервые выделены в твердом состоянии бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолаты палладия и платины состава  $K [MS_4C_4Ph_4]$ , где K- различные тетраалкиламмониевые катионы, а также аналогичные соединения никеля(III).

Методом ЭПР и статической магнитной восприимчивости обнаружено влияние внешнесферного катиона на параметры спинового гамильтониана (СГ) и магнитные свойства дитиолатов никеля(III) и платины(III). С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) определены энергии связи электронов с атомами металла и атомами лигандов в дитиолатах никеля, палладия и платины, выявлены некоторые особенности их изменения при переходе от соединений металлов(III) к степени окисления металлов(IV). Исследована реакция окисления типа :



где  $X = Br, Cl$ ;  $M = Ni, Pd, Pt$ . Поведение дитиолатов M(IV) в окислительных условиях согласуется с данными РЭС о характере связи металл-лиганд в указанных соединениях.

Впервые зафиксировано в растворе образование дитиолатных комплексов платины(V).

Показано, что в парамагнитных комплексах M(III) и M(V) неспаренный электрон находится на внеплоскостных  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  орбиталях, соответственно, и в той или иной степени делокализован по  $\pi$ -системе лиганда.

Практическая значимость. Полученные результаты расширяют сведения о соединениях с необычными степенями окисления атома металла. Раскрыты также неизвестные ранее способности дитиолатного лиганда стабилизировать степень окисления атома платины (V).

Информация о свойствах, электронном и геометрическом строении

парамагнитных дитиолатных комплексов никеля, палладия и платины, а также данные о характере связи металл-лиганд могут быть использованы для целенаправленного синтеза координационных соединений с необычными степенями окисления центрального атома металла, а также в аналитической химии для определения никеля, палладия и платины в неводных средах.

Апробация работы. Основные результаты и положения, изложенные в диссертационной работе, докладывались на конференциях научных сотрудников ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР (1976, 1980, 1982); на Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" (Кипшинев, 1978); Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Москва, 1978; Киев, 1985); на Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1978, 1979, 1982); на Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов -Дон, 1985). По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ. Отдельные части диссертационной работы отмечены медалью ВДНХ (1977).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 97 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 20 рисунков и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы, включающего 78 наименований.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы и ставится цель исследования.

В первой главе проведен обзор литературы по синтезу, свойствам и строению бис-1,2-дитиолатов никеля, палладия и платины. Проанализированы имеющиеся сведения и сформулированы основные направления и задачи диссертационной работы.

Во второй главе дано описание способов синтеза исходных и конечных соединений, характеристики использованной аппаратуры.

Методики синтеза парамагнитных дитиолатных комплексов палладия и платины разработаны на основе предварительного исследования реакций образования соответствующих комплексов в растворе. Методом ЭПР-спектроскопии было установлено, что интенсивность спектров ЭПР, пропорциональная концентрации парамагнитного комплекса в растворе, зависит от условий проведения синтеза. Во всех случаях кривые, характеризующие реакции образования парамагнитных комплексов, проходят через максимум (Рис.1,2).

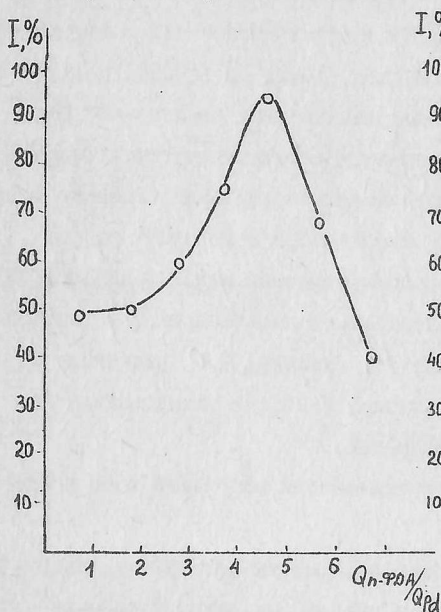


Рис.1. Зависимость интенсивности спектра ЭПР от количества восстановителя в реакции восстановления

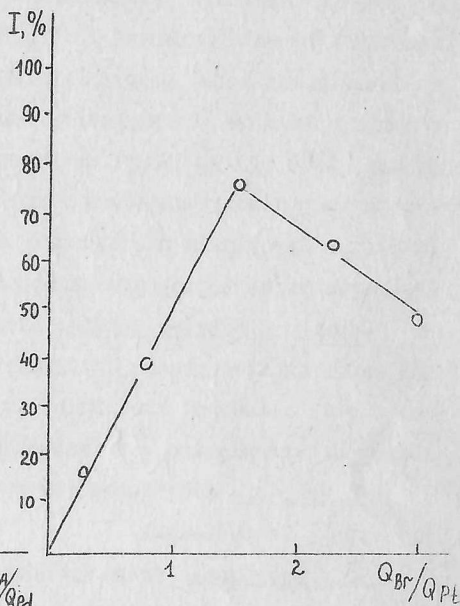


Рис.2. Зависимость интенсивности спектра ЭПР от количества окислителя в реакции окисления

По наибольшей интенсивности сигнала ЭПР, соответствующей максимальной концентрации парамагнитного комплекса, найдены оптимальные соотношения реагентов. Для реакции восстановления дитиолатов  $MS_4C_4Ph_4$  пара-фенилендиамином оптимальное соотношение реагентов для  $M = Pt$  - 1:6, а  $M = Pd$  - 1:5, соответственно. Для реакции окисления дитиолата платины состава  $PtS_4C_4Ph_4$  хлором или бромом - 1:1,5. Для менее стабильных парамагнитных комплексов  $PtS_4C_4Ph_4X$  и  $PtS_4C_4Ph_4X_2^-$ , где  $X = Br, Cl$ , образующихся в процессе окисления, исследовано влияние природы растворителя (Рис.3).

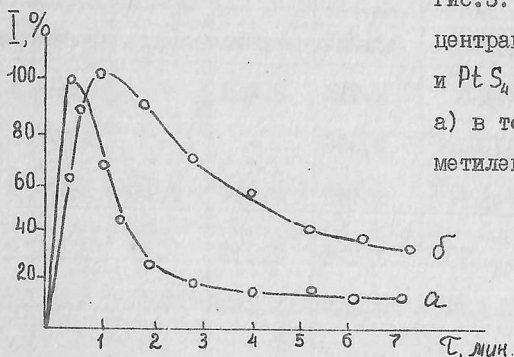


Рис.3. Изменение суммарной концентрации комплексов  $PtS_4C_4Ph_4Cl$  и  $PtS_4C_4Ph_4Cl_2^-$  во времени: а) в толуоле; б) в хлористом метиле.

Подобрав таким образом условия синтеза, удалось выделить в твердом состоянии бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолаты  $Pd(III)$  и  $Pt(III)$ . Парамагнитные дитиолаты никеля(III) синтезированы по известной методике.

В третьей главе изложены результаты исследования геометрического и электронного строения парамагнитных дитиолатов никеля, палладия и платины.

Характеристика бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатов состава  $K[MS_4C_4Ph_4]$ .

Дитиолаты состава  $K[M S_4 C_4 Ph_4]$ , где  $M = Ni, Pt$ ;  $K$  - различные тетраалкиламмониевые катионы, исследованы в растворе и в твердом состоянии методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости в температурном интервале 293-77 К.

В твердых поликристаллических порошках  $K[M S_4 C_4 Ph_4]$  обнаружено заметное влияние внешнесферного катиона на магнитные свойства дитиолатов. Параметры спинового гамильтониана и значения эффективных магнитных моментов представлены в таблице I.

Таблица I.

№	Соединение	Катион	$g_1$ $\pm 0,003$	$g_2$ $\pm 0,003$	$g_3$ $\pm 0,003$	Мэфф, М.Б.	
						293К	77К
I	$Ni S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C H_3)_4 N^+$	2,031	2,068	-	1,84	1,73
II	$Ni S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_2 H_5)_4 N^+$	2,031	2,068	-	1,84	1,73
III	$Ni S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_2 H_5)_3 C_4 H_9 N^+$	2,066	-	-	1,74	1,74
IV	$Ni S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_4 H_9)_4 N^+$	1,999	2,046	2,134	1,72	1,72
V	$Pt S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C H_3)_4 N^+$	1,926	2,099	-	1,95	1,76
VI	$Pt S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_2 H_5)_4 N^+$	1,989	2,100	-	2,05	1,69
VII	$Pt S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_2 H_5)_3 C_4 H_9 N^+$	2,046	-	-	1,76	1,76
VIII	$Pt S_4 C_4 Ph_4^-$	$(C_4 H_9)_4 N$	1,851	2,079	2,195	1,76	1,76

Для тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатов  $Ni$  и  $Pt$  наблюдается небольшая температурная зависимость эффективных магнитных моментов, в то время как для соединений  $Ni$  и  $Pt$  с двумя другими катионами, магнитные моменты близки к чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона и не зависят от температуры. То есть, при увеличении размера



катиона исчезает температурная зависимость  $\int \epsilon_{\text{ф}}^{\text{ф}}$ . Влияние размера катиона на параметры СТ и форму спектров ЭПР носит более сложный характер. При малых размерах катиона наблюдается двухосная анизотропия  $g$ -фактора, для большего триэтилбутиламмониевого катиона спектр имеет изотропный вид, а для самого большого тетрабутиламмониевого катиона он описывается СТ с трехосной анизотропией  $g$ -фактора.

Исследование кристаллических структур соединений II, VI и VIII показало, что они построены из анионов  $MS_4C_4Ph_4^-$  ( $M = Ni, Pt$ ) и катионов  $R_4N$  ( $R = C_2H_5; C_4H_9$ ). Анионы  $PtS_4C_4Ph_4^-$  в соединениях VI и VIII близки по строению. Длины связей  $Pt - S$ ,  $S - C$  и  $C_{\text{эТ}} - C_{\text{эТ}}$  (таблица 2) в пределах погрешности измерений одинаковы. Однако в соединении VI атом платины находится в центре симметрии и фрагмент  $Pt - S_4$  имеет плоское строение, в то время как в соединении VIII аналогичный фрагмент претерпевает небольшое тетраэдрическое искажение. Различные значения имеют также углы наклона плоскостей фенильных колец к плоскостям I и 2 (Рис.4)

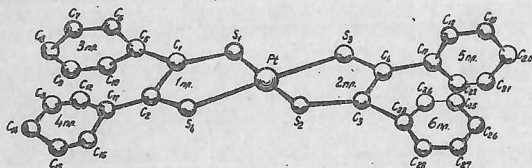


Рис.4. Строение аниона  $PtS_4C_4Ph_4^-$  в соединениях  $K[PtS_4C_4Ph_4]$

$$K=(C_2H_5)_4N^+$$

$$\angle 3-I = \angle 5-2 = 65,6^\circ$$

$$\angle 4-I = \angle 6-2 = 68,2^\circ$$

$$Pt \dots Pt = 7 \text{ \AA}$$

$$K=(C_4H_9)_4N^+$$

$$\angle 3-I = 55,3^\circ$$

$$\angle 4-I = 75,7^\circ$$

$$\angle 5-2 = 50,3^\circ$$

$$\angle 6-2 = 42,3^\circ$$

$$Pt \dots Pt = 9 \text{ \AA}$$

\* Рентгеноструктурные исследования выполнены П.А.Козьминим, Т.Б. Лариной, М.Д.Суражской. ИОНХ АН СССР

Основные длины связей в дитиолатах Ni, Pt, Я. Таблица 2

Соединения	M - S	S - C	C <sub>эГ</sub> - C <sub>эГ</sub>
* [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>	2,166(6)	1,75(2)	1,33(2)
* [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (CN) <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup>	2,146(1)	1,71(4)	1,36(2)
* [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup>	2,135(4)	1,70(2)	1,40(2)
* [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2,122(3)	1,72(1)	1,38(2)
* [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2,101(2)	1,71(1)	1,37(1)
II [Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup>	2,14	1,76	1,39
[Pt S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2,25	1,73	1,38
VI [Pt S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup>	2,26	1,74(1)	1,35(3)
VIII [Pt S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup>	2,262(2)	1,73	1,38

\* R. Eisenberg "Structuræ systematics of 1,1- and 1,2-Dithiolato chelates", Progress in inorg. chem., 1970, v. 12, p. 305.

В целом, анион Pt S<sub>4</sub> C<sub>4</sub> Ph<sub>4</sub><sup>-</sup> в соединении VIII в отличие от аниона в соединении VI имеет несимметричное строение. Строение соединения II совершенно аналогично строению соединения VI. Фрагмент Ni - S<sub>4</sub> имеет плоское строение; атом никеля находится в центре симметрии. Основные длины связей приведены в таблице 2.

Замена большего катиона (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (соед. VIII) на меньший (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (соед. VI) приводит к сокращению расстояния Pt ... Pt с 9 Å до 7 Å. Однако расстояние Pt ... Pt (7 Å) слишком велико, чтобы вызвать температурную зависимость эффективного магнитного момента за счет обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. То-есть в 1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатах, где в качестве удален-

ных заместителей присутствуют объемные фенильные радикалы, влияние внешнего катиона на кристаллическую структуру не является определяющим фактором. Однако, для дитиолатов с менее объемными удаленными заместителями, оно может иметь решающее значение и вызывать появление парного обменного взаимодействия вследствие сближения молекул дитиолатов.

Таким образом, единственное существенное отличие структур соединений II и VI от структуры соединения VIII заключается в том, что металлоциклы соединений II и VI имеют плоское строение, в то время как металлоцикл соединения VIII претерпевает незначительное тетраэдрическое искажение, которое приводит к снятию спин-орбитального вклада в магнитный момент соединения VIII и он приобретает чисто спиновое значение.

При растворении все соединения одного металла, независимо от природы внешнего катиона, имеют одинаковый вид спектра ЭПР, обусловленный существованием в растворе дитиолатного аниона

$[MS_4C_4Ph_4]^-$  и характеризуются следующими параметрами СТ:

$$\begin{array}{l}
 \langle g_{Ni} \rangle = 2,057; \quad \langle g_{Pt} \rangle = 2,043 \quad - \quad 293 \text{ K.} \\
 \left. \begin{array}{l}
 Ni g_x = 1,998; \quad Ni g_y = 2,042; \quad Ni g_z = 2,128 \\
 Pt g_x = 1,849; \quad Pt g_y = 2,068; \quad Pt g_z = 2,171 \\
 Pt A_z = 102\text{G}; \quad Pt A_y = 110\text{G}; \quad Pt A_x = 34\text{G}
 \end{array} \right\} \quad 77\text{K}
 \end{array}$$

Характеристика бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолато-палладата(III) тетрабутиламмония .

Особый интерес к синтезу парамагнитных дитиолатных комплексов палладия определялся тем, что в отличие от комплексов никеля и платины малонитрилдитиолатные комплексы палладия в твердом состоянии были диамагнитны, а парамагнетизм в них появлялся только

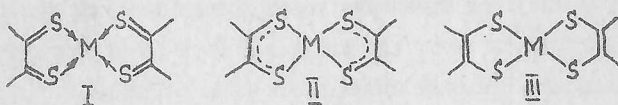
в растворах. Сведения о магнитных свойствах других дитиолатов палладия в твердом состоянии в литературе отсутствуют. По нашим данным (глава II) оптимальное соотношение реагентов для синтеза Pd (III) равно 1:5 (палладий(IV):восстановитель). Избыток восстановителя, по всей видимости, необходим для смещения равновесия  $[PdS_4C_4Ph_4]^{0-} \rightleftharpoons [PdS_4C_4Ph_4]^{-1}$  в сторону образования моноаниона. Использование же большего количества восстановителя способствует дальнейшему восстановлению парамагнитного аниона  $[PdS_4C_4Ph_4]^{-1}$  до диамагнитного дианиона  $[PdS_4C_4Ph_4]^{-2}$ . Благодаря найденному соотношению реагентов был выделен комплекс состава  $[(C_4H_9)_4N][PdS_4C_4Ph_4]$  (соед. IX). Магнитные свойства соед. IX аналогичны магнитным свойствам соединений У1 и У3 ( $\int_{\text{эфф}} = 1,76 \text{ М.Б.}$ ) и не зависят от температуры. Спектры ЭПР соед. IX в твердом состоянии и в стеклах при 77 К характеризуются трехосной анизотропией  $g$ -тензора. Параметры СГ следующие: раствор, 293 К -  $\langle g \rangle = 2,023$ ;  $\langle a_{Pd} \rangle = 7,8 \text{ э}$ ; порошок, 293 К -  $g_z = 1,979$ ;  $g_y = 2,029$ ;  $g_x = 2,065$ . Стекло, 77 К -  $g_z = 1,961$ ;  $g_y = 2,044$ ;  $g_x = 2,055$ ;  $A_y = 5,25 \text{ э}$ ;  $A_x = 8,5 \text{ э}$ .

Исходя из данных ЭПР и статической магнитной восприимчивости, с учетом проведенных ранее корреляций между строением и магнитными свойствами дитиолатов никеля и платины, следует, что соединения IX, У3 и У5 имеют одинаковое строение.

Электронное строение парамагнитных дитиолатов  
никеля, палладия, платины.

В разделе рассмотрено электронное строение комплексов состава  $K[MS_4C_4Ph_4]$ , где  $M = Ni, Pd, Pt$ ;  $K = R_4N$ . Относительно электронного строения парамагнитных дитиолатов (в частности дитиолатов  $Cu, Co, Ni$ ) существует две альтернативные точки зрения. Согласно одной из них, в парамагнитных дитиолатах неспа-

ренный электрон находится на молекулярной орбитали (МО), состоящей в основном из орбитали лиганда, хотя и не исключается полностью некоторый вклад орбитали металла. Согласно другой точке зрения, электрон локализован в основном на орбитали металла. Анализ длин связей  $C_{ЭТ}-C_{ЭТ}$  (табл.2) показал, что они не могут служить абсолютным критерием изменения степени окисления атома металла, так как эти изменения длин связи, хотя и существуют, но лежат в пределах погрешности измерений. Однако он дает право отдать предпочтение одной из резонансных структур, существующих для описания дитиолатных соединений, а именно структуре III :



Поэтому в комплексах состава  $K[MS_4C_4Ph_4]$  металл имеет степень окисления +3, электронная конфигурация  $d^7$ , основное состояние - орбиталь  $|d_{yz}\rangle$ . Это означает, что неспаренный электрон занимает молекулярную внеплоскостную  $\pi$ -орбиталь:

$$\Psi_{MO} = \beta d_{yz} + \beta \sum_{i=1}^n \pi_i$$

где последний член представляет групповую  $\pi$ -орбиталь лигандов.

Изменение длины связи Ni - S (табл.2) при переходе от степени окисления IУ к степени окисления II четко свидетельствует, как и следовало ожидать, об ее закономерном увеличении. Делать выводы о характере изменения длины связи Pt - S преждевременно из-за отсутствия достаточного экспериментального материала.

Исследование методом РЭС <sup>‡</sup> энергии связи металл-лиганд в ди-

<sup>‡</sup> Исследование методом РЭС выполнено В.И.Нефедовым и Я.В.Салнием, ИОНХ АН СССР.

тиолатных комплексах никеля, палладия и платины (таблица 3) показало, что переход от соединений M(III) к соединениям M(IV), или удаление одного электрона в случае никеля и палладия сопровождается изменением заряда как на атомах металла, так и на атомах серы (лиганда). В соединениях платины в аналогичной ситуации происходит изменение заряда только на атоме металла. То есть в геометрически подобных дитиолатных комплексах никеля, палладия и платины процесс окисления протекает неодинаково. В соединениях никеля и палладия окисляется металл и частично лиганд о чем свидетельствует увеличение зарядов на атомах металла и атомах серы. В случае платины происходит окисление только атома металла. Исходя из этих данных можно ожидать, что при дальнейшем окислении дитиолаты никеля, палладия и платины будут вести себя различно.

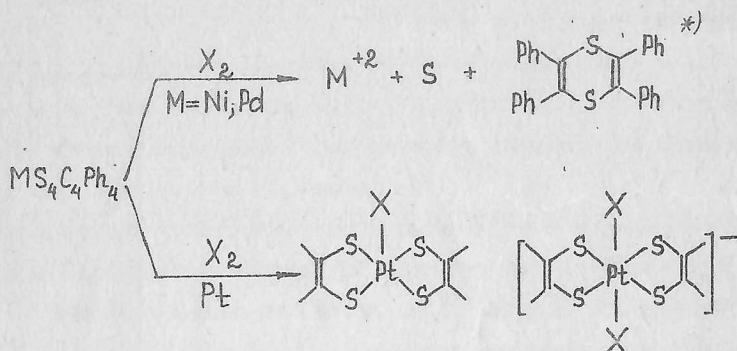
Энергия связей (эв) в соединениях Ni, Pd, Pt. Таблица 3

Соединение	Mne	S2p <sub>3/2</sub>	C1s	Электронная конфигурация	
[R <sub>4</sub> N][Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ]	854,7	162,6	283,7	S = I/2	d <sup>7</sup>
[Ni S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ]	855,2	163,4	283,8	S = 0	d <sup>6</sup>
[R <sub>4</sub> N][Pd S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ]	337,3	162,4	283,7	S = I/2	d <sup>7</sup>
Pd S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub>	337,8	163,1	283,8	S = 0	d <sup>6</sup>
[R <sub>4</sub> N][Pt S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ]	72,9	162,5	283,7	S = I/2	d <sup>7</sup>
Pt S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub>	73,8	162,5	283,8	S = 0	d <sup>6</sup>

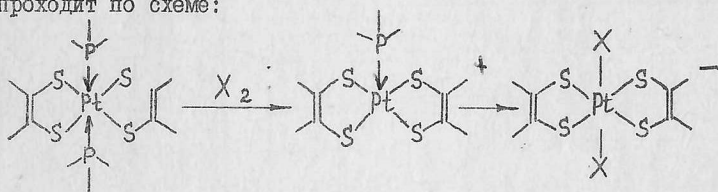
Реакции окисления дитиолатов M(IV) в неводных средах.

Исследование реакции окисления 1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатов никеля(IV), палладия(IV) и платины(IV) показало, что в зависимости от природы металла конечные продукты реакции принципиально различаются. В общем виде реакция окисления протекает по следу-

щей схеме:



Аналогично ведут себя в этих условиях дитиолаты M(IV) состава  $\text{MS}_4\text{C}_4\text{Ph}_4(\text{PPh}_3)_2$ . В случае Pt (IV) окисление проходит по схеме:



Поведение комплексов M(IV) в окислительных условиях полностью совпадает с данными РЭС. В дитиолатах Ni (IV) и Pd (IV) происходит глубокое окисление лиганда, что приводит к перестройке и распаду всего комплекса. Высокие степени окисления не могут существовать без стабилизирующего лигандного окружения, в результате чего металл восстанавливается до характерной степени окисления +2. В случае платины наблюдается другая картина: происходит окисление атома Pt (IV) до Pt (V) с образованием в абсолютно сухих растворителях пятикоординационного комплекса со строением тетрагональ-

\*) Реакция окисления никеля описана в работе: G.N.Schrauser und Mayweg "Reaktionen von Übergangsmetallsulfiden mit Alkinen" Zs. Naturforsch., 1964, B.19 b, s. 192.

ной пирамиды, в основании которой находятся четыре атома серы, а в вершине - анион  $X^-$  -  $PtS_4C_4Ph_4X$  ( $X = Br, Cl$ ). При наличии следов влаги в результате диспропорционирования  $X_2$ , приводящего к появлению аниона  $X^-$ , происходит образование шестикоординатного парамагнитного анионного комплекса платины (V) состава  $PtS_4C_4Ph_4X_2^-$ . Аналогичные шестикоординатные комплексы образуются и в абсолютно сухих растворителях при введении в раствор анионов  $X^-$ . В спектрах ЭПР комплексов платины (V) (рис.5) разрешается СТС от ядра  $^{195}Pt$  и ДСТС от атомов галогенов.

Параметры СГ приведены в таблице 4.

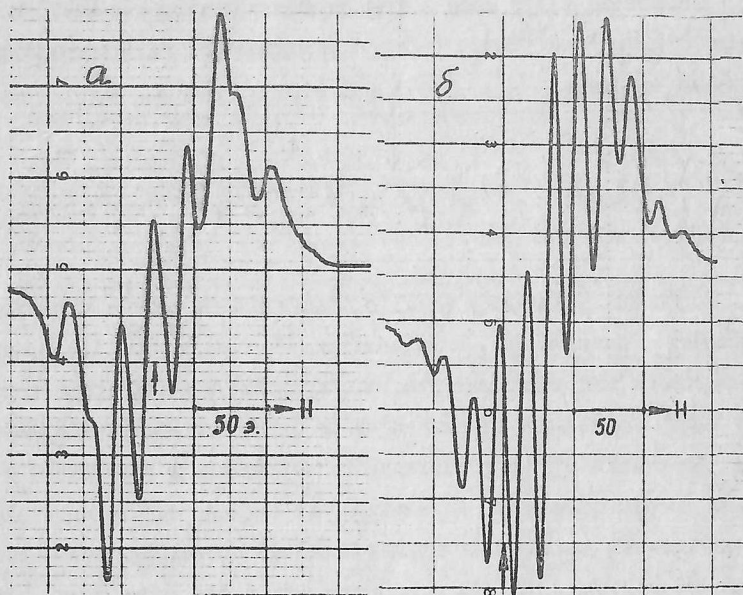


Рис.5. Спектры ЭПР соединений  $PtS_4C_4Ph_4Br$  (а)  
и  $PtS_4C_4Ph_4Br_2^-$  (б), толуол, 293 К.



В комплексах платины(У) (электронная конфигурация  $d^5$ ) не-спаренный электрон находится на орбитали  $5d_{xz}$ ; образующей вне-плоскостную  $\pi$ -связь с атомами серы и атомами галогенов.

Таблица 4

Параметры СГ дитиолатных комплексов Pt (У).  $L = S_2C_2Ph_2$

Параметры СГ	$PtL_2Ce$	$PtL_2Ce_2^-$	$PtL_2Br$	$PtL_2Br_2^-$	$PtL_2(PPh_3)^+$
$\langle g \rangle \pm 0,001$	2,005	1,999	1,999	1,987	2,019
$\langle a_{Pt} \rangle, \text{э} \pm 0,5$	60	66	74	71	-
$\langle a_{Ce} \rangle, \text{э} \pm 0,5$	3,8	=	-	-	-
$\langle a_{Br} \rangle, \text{э} \pm 0,5$	-	-	20	18	-
$g_z \pm 0,001$	-	1,945	1,946	1,937	1,905
$g_y \pm 0,001$	-	2,022	2,012	2,007	2,025
$g_x \pm 0,001$	-	2,029	2,035	2,022	2,109
${}^{Pt}A_z, \text{э} \pm 0,5$	-	52,5	71	62	-
${}^{Pt}A_y, \text{э} \pm 0,5$	-	85	69	57	102,5
${}^{Pt}A_x, \text{э} \pm 0,5$	-	60	83	95	-
${}^P A, \text{э} \pm 0,5$	-	-	-	-	32,5

### Выводы

1. Проведено систематическое исследование парамагнитных комплексов никеля, палладия, платины с 1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатом. С помощью метода ЭПР установлены оптимальные условия их образования (соотношение окислитель:восстановитель, природа растворителя, время жизни) что позволило выделить в твердом состоянии 10 соеди-

нений, 8 из них впервые. Для четырех из них выращены монокристаллы.

2. Методом статической магнитной восприимчивости изучены магнитные свойства парамагнитных дитиолатов никеля, палладия и платины в твердом состоянии и методом ЭПР в растворах, поликристаллических образцах и низкотемпературных стеклах. Для всех изученных соединений определены параметры спинового гамильтониана, на основании которых установлено их электронное и геометрическое строение.

Для одного соединения никеля и трех соединений платины предложенное строение подтверждено рентгеноструктурным анализом.

3. Обнаружено влияние природы внешнесферного катиона на магнитные свойства соединений  $K [ M S_4 C_4 Ph_4 ]$ , где  $M = Ni, Pt$ ;  $K$  - различные тетраалкил аммониевые катионы: с катионами небольшого размера наблюдается температурная зависимость эффективного магнитного момента, а с большими катионами такая зависимость отсутствует. Этот эффект обсужден в рамках модели, учитывающей спин-орбитальное взаимодействие.

4. Установлена неизвестная ранее способность 1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатного лиганда стабилизировать степень окисления атома платины +5. Методом ЭПР установлены состав и строение пяти комплексов платины(V). Соединение  $Pt S_4 C_4 Ph_4 Br$  выделено в твердом состоянии.

5. Показано, что при переходе от степени окисления +3 к более высоким степеням окисления в дитиолатах никеля и палладия происходит окисление как металла, так и лиганда, тогда как в дитиолатах платины окисляется только атом металла вплоть до степени окисления +5.

6. На основании данных ЭПР сделан вывод, что неспаренный электрон в дитиолатах M(III) и M(V) находится на внешнеплоскостных молекулярных  $d$ -орбиталях, включающих  $|d_{xz}\rangle$  и  $|d_{yz}\rangle$  орбитали металла, соответственно.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, Р.Н.Щелоков "Синтез и исследование строения бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолато-платината(III) тетрабутиламмония", Координационная химия, 1977, т.3, №12, с.1885-1887.
2. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, Р.Н.Щелоков "Изучение методом ЭПР реакции окисления бромом бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолата платины (IV)", Доклады АН СССР, 1977, т.237, №5, с.1107-1110.
3. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, А.В.Ротов, Р.Н.Щелоков, П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская "Синтез и изучение магнитных свойств и строения координационных соединений Ni (III), Pt (III) и Pt (IV) с дитиолатами", VI Всесоюзное совещание "Физические и математические методы в координационной химии". Тезисы докладов, Кишинев, 1977, с.53-54.
4. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, М.Д.Суражская, Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, Р.Н.Щелоков "Предварительные данные о кристаллической структуре бис-1,2-дифенилэтилен-3,4-дитиолато-платината(III) тетрабутиламмония", Координационная химия, 1978, т.4, №1, с.143-144.
5. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, Р.Н.Щелоков "Изучение методом ЭПР реакции окисления бис-1,2-дифенилэтилен-3,4-дитиолата Pt (IV)", XIII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов, Москва, 1978, с.228.
6. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, А.В.Ротов, Р.Н.Щелоков "Исследование магнитных свойств дитиолатных комплексов Ni (III) и Pt (III)", Радиоспектроскопические методы исследования неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов, Краснодар, 1978, с.64.
7. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева "Реакция окисления дитиолонового комплекса платины(IV) хлором по данным ЭПР", Доклады АН СССР, 1984, т.279, №6, с.1404-1407.

8. Г.А.Зверева, В.В.Минин, А.В.Ротов, Я.В.Салинь, Г.М.Ларин, В.И.Нефедов "Синтез, строение и магнитные свойства бис-1,2-дифенилэтилен-1,2-дитиолатов никеля(III), палладия(III), платины(III)", XV Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений, Тезисы докладов, Киев, 1985, с.120.

9. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева "Взаимовлияние металлов и лигандов в координационных соединениях. Строение и свойства переходных металлов с тиолигандами", У Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. Тезисы докладов, Ростов-на-Дону, 1985, с.20-21.

*Звер*

Т 03484 от 17/III-86 г.      Заказ 464      Тираж 100      Объем 1,25 п. л.

---

Типография МХТИ имени Д. И. Менделеева