

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

На правах рукописи

УДК 541.49:546.92

ЛАПКИН ВЛАДИМИР ВАЛЕНТИНОВИЧ

ГИДРОЛИТИЧЕСКИ И ТЕРМИЧЕСКИ ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НИТРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

(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 - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Л.К.Шубочкин.

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

доктор химических наук, профессор Н.М.Синицын.

Ведущая организация: Ленинградский Ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. Ленсовета.

Защита диссертации состоится "12" ноября 1986 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П17907, ГСП - I, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

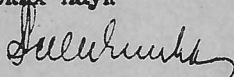
С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан "10" октября 1986 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета

кандидат химических наук



И.Ф.АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нитрокомплексы платины, начиная с самых ранних этапов становления химии комплексных соединений, оказались вовлечены в сферу деятельности исследователей, развивавших основы координационной теории. В частности, закономерность трансвлияния И.И.Черняева, ставшая руководящим принципом направленного синтеза огромного числа комплексных соединений платины и других переходных элементов, была сформулирована и активно изучалась при использовании в качестве объектов исследования нитрокомплексов платины(II).

Значительное место в изучении нитрокомплексов уделялось их превращениям в концентрированных растворах неорганических кислот.

Вместе с тем, важная область координационной химии платины - реакции нитрокомплексов в относительно разбавленных растворах неорганических кислородсодержащих кислот, и в особенности в нитратных и нитритных растворах, - оставалась мало изученной. В этих условиях, а также при термическом воздействии на нитрокомплексы платины можно было ожидать образования соединений, включающих лиганды с малохарактерной для химии платины координацией через атом кислорода. Выяснение природы происходящих при этом процессов, а также изучение продуктов этих превращений важно как с теоретической, так и с практической точки зрения, в связи с необходимостью сокращения потерь платины в аффинажном производстве благородных металлов при использовании нитритных растворов.

Цель работы. I. Исследование превращений нитрокомплексов платины как в слабокислых водных растворах, так и при термическом воздействии, связанных в обоих случаях с частичным удалением нитрогрупп из координационной сферы платины в отсутствие в сфере реакции других конкурентоспособных лигандов.

2. Синтез новых нитросоединений платины(II) и платины(IV) многоядерного строения с мостиковыми лигандами, координированными как це-

рез атом азота, так и через атом кислорода, в общей форме называемых нами оксонитрокомплексными соединениями. Определение их состава, свойств и строения с помощью различных химических и физико-химических методов.

3. Сопоставление результатов изучения превращений $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и цис- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ и анализ роли координационной способности аниона кислоты в определении характера образующихся продуктов.

Научная новизна. Выявлены неизвестные ранее превращения нитрокомплексов платины в разбавленных растворах неорганических кислородсодержащих кислот, приводящие к образованию нового класса комплексных соединений - оксонитрокомплексов платины. Выделено в твердом состоянии 19 новых комплексных соединений платины(II) и платины(IV) с координированными нитро-, оксо-, гидроксо-, нитрато-, амино- и фосфатогруппами. Разработаны методики синтеза этих соединений и предложена общая постадийная схема процессов, приводящих к их образованию. Раскрыта неизвестная ранее для химии платины способность оксогруппы приводить к образованию многоядерных комплексов за счет реализации мостиковой координации. Впервые синтезировано и выделено в виде монокристаллов оксонитрокомплексное смешанновалентное соединение платины(II,II,II,IV) состава $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9] \cdot 3H_2O$, а также соединение димерного строения состава $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$. Обнаружено влияние водородных связей в кристалле на степень полимеризации и структуру комплекса.

Практическая значимость. Полученные результаты расширяют представления о процессах олигомеризационных превращений комплексов платины при вхождении в координационную сферу платины лигандов, координированных через атом кислорода и могут быть использованы для целенаправленного синтеза подобных соединений. Инфор-

мация о редокс процессах и реакциях лигандного замещения, наблюдаемых в слабодиссоциированных растворах нитрокомплексов платины, будет полезна для совершенствования технологии аффинажа благородных металлов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях научных сотрудников ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР (1983 и 1985); на Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Москва, 1978; Иваново, 1981; Киев, 1985); на Всесоюзных Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Ленинград, 1979; Москва, 1982). По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 25 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 186 наименований работ советских и зарубежных авторов.

Во введении обосновывается актуальность темы и формулируется цель работы.

В литературном обзоре дается общая характеристика нитрогруппы как лиганда (амбидентатность, возможность изомеризационных превращений), обсуждаются типы и структурные аспекты координации нитрогруппы. Анализируются имеющиеся сведения о поведении нитрокомплексов платины(II) и платины(IV) в реакциях замещения. С учетом электронного строения лиганда и металла, а также положения NO_2^- и ONO^- лигандов в спектрохимическом ряду проводится оценка причин склонности платины к координированию нитрогруппы исключительно через атом азота. Рассматриваются основные группы платиновых комплексов, содержащих лиганды, координированные через атом кис-

лорода, обсуждаются возможности и условия стабилизации связи Pt-O (лиганда) в комплексах. На основании сопоставления литературных данных по структурным и ИК спектроскопическим исследованиям нитрокомплексов переходных металлов формулируется вывод о возможности идентификации различных типов координации нитрогруппы в комплексе по данным колебательной спектроскопии.

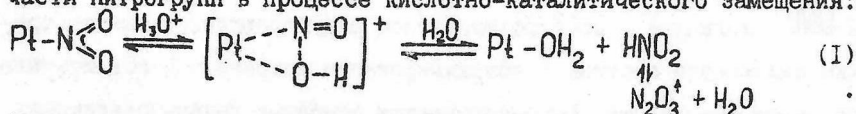
Экспериментальная часть.

В качестве основных в работе использовались методы химического, кристаллооптического и рентгеноструктурного анализа, диффрактометрии, электронной, рентгенэлектронной, ИК и ЯМР спектроскопии, термогравиметрии, полирографии и потенциометрии, а также метод радиальных функций распределения атомов (РФРА).

1. Поведение $K_2[Pt(NO_2)_4]$ в разбавленных растворах неорганических кислородсодержащих кислот и при термическом воздействии.

Реакции тетранитроплатината(II) калия с HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ изучались при концентрациях кислот 0,1 - 1н и при эквивалентном соотношении реагентов, близком к единице. В начальной стадии во всех случаях реакция при комнатной температуре протекает внешне однотипно: образуются зеленоватые, а со временем - бирзовые растворы, цвет которых определяется поглощением хромофора $\left\{ Pt-N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \right\}$, возникающего при протонировании нитрогрупп комплекса.

Для дальнейшего протекания реакции необходимо нагревание, которое ведет к распаду протонированных группировок и удалению части нитрогрупп в процессе кислотно-каталитического замещения:



Степень превращения комплекса определяется полнотой удаления из

раствора окислов азота. Текущая концентрация кислоты в процессе реакции не подвержена большим изменениям, так как ее рост при упаривании раствора компенсируется расходом в процессе кислотно-каталитического замещения, согласно уравнения (I).

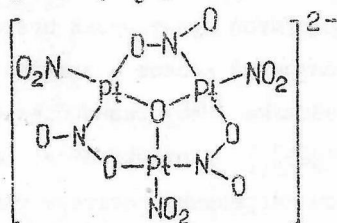
Результат превращений $K_2[Pt(NO_2)_4]$ зависит от природы кислоты и формы нахождения платины в растворе на данный момент. Так, в случае использования H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ состав образующихся продуктов практически постоянен в указанных выше диапазонах концентраций кислот и эквивалентных соотношений реагентов. При воздействии HNO_3 разнообразие возможных путей превращения $K_2[Pt(NO_2)_4]$ увеличивается. Быстрое проведение реакции при энергичном нагревании раствора уже при концентрации кислоты 1 моль/л ведет к образованию $K_2[Pt(NO_2)_6]$ с выходом до 30%, т.е. не успевший вступить в реакцию замещения исходный комплекс подвергается окислительному воздействию HNO_3 в присутствии интенсивно образующейся в растворе азотистой кислоты. Сдругой стороны, если обеспечена полнота протекания процесса кислотно-каталитического замещения двух более легко удаляющихся нитрогрупп, решающим фактором направленности реакции оказывается исходное эквивалентное соотношение [кислота] : [комплекс].

а). Синтез и свойства оксонитрокомплексов платины(II).

При использовании растворов H_2SO_4 , H_3PO_4 и $HClO_4$, а также раствора HNO_3 при эквивалентном соотношении $[HNO_3] : [комплекс] \leq 4/3$, единственным продуктом реакции является кристаллизующаяся в виде мельчайших темно-красных игол соединение, простейшая эмпирическая формула которого на основании данных элементного анализа, РФ спектроскопии (энергия связи $Pt 4f_{7/2} - 74,6$ эв; $N 1s - 405,0$ эв) и термогравиметрии - $K_2[Pt_3O(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$. Методом ИК

спектроскопии (табл. I) установлено присутствие в комплексе нитрогрупп, координированных как монодентатно, через атом азота (полосы поглощения $\nu(\text{NO}_2)$ и $\delta(\text{NO}_2)$ 1424, 1340 и 842 см^{-1}), так и бидентатно, через атомы азота и кислорода ($\mu(\text{N},\text{O})$ -координация, соответствующие полосы поглощения при 1535, 1151, 1091 и 882 см^{-1}). Полоса поглощения ИК спектра средней интенсивности при 705 см^{-1} отнесена к колебаниям группировки $\{\text{Pt}_3\text{O}\}$. На основании

данных аналитических и спектральных методов, а также изучения химических свойств соединения, предложена структурная формула трехъядерного комплексного аниона:



Для объяснения "аномальной" красной окраски кристаллов соединения I (полоса поглощения в электронном спектре при 18000 см^{-1}), исчезающей при растворении их в воде, Андерхилл и Уоткинс, независимо от нас исследовавшие это соединение, предложили модель его строения, включающую столбцеобразную упаковку трехъядерных комплексных анионов в кристалле с коротким межмолекулярным расстоянием Pt-Pt в столбцах, равным параметру C элементарной ячейки 3,32 Å. Результаты проведенного по нашей инициативе исследования соединения методом РФРА* оказались в хорошем соответствии с данной моделью: обнаружены два неэквивалентных межатомных расстояния Pt-Pt (3,32 и 3,37 Å) с количеством контактов на атом платины 2 + 2.

При титровании щелочью раствора $\text{K}_2[\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в области pH ~ 6,0 (что соответствует добавлению одного эквивалента KOH на моль комплекса) из раствора выделен кристаллический осадок

* Исследование соединений методом РФРА проведено В.И. Корсунским, институт химической кинетики горения СО АН СССР.

Таблица I. Описание колебательных частот, найденных в ИК спектрах оксонитрокомплексов соединений платины(II) и платины(II, III, IV) (см^{-1}).

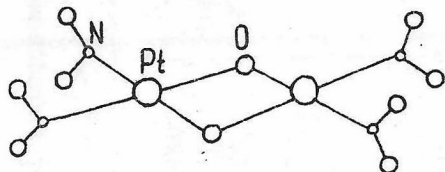
№	Соединение	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{OD})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$2\rho(\text{NO}_2)$ сл.	$\delta(\rho\text{O-H})$ $\delta(\rho\text{O-D})$	$\delta(\text{NO}_2)$	$\rho(\text{NO}_2)$ сл.	$\nu(\text{Pt-O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{Pt}_2\text{O})$
I	$\text{K}_2[\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3608 3548 3438	1656 1615	1340 1151 1091			862 842	598 589	705
II	$\{\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_4]\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3628, 3395 3570, 3270 3518, 3170	1652 1626 1612	1338 1312	1224 1188 1170	1105 1027	876, 848 839, 834	617 597 588	546 525 516
III	$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{OD})_2(\text{NO}_2)_4]$	2462	1408 1370	1335 1312	1228 1188 1168	788	847 840	628 616 572	512 504
IV	$\text{K}_3[\text{Pt}_3(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_6]$	3557 сл. 3305	1411 1372	1340 1313	1228 1187	1040	846 839	622 598	534 514
V	$\text{K}_5[\text{Pt}_4\text{O}_3(\text{NO}_2)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3587 3508 3430	1638 1620	1455 1435 1417 1400 1387 1365	1348 1322 1321 1299		941 936 930 821	622 610	595 582 566 553 517*

*) Кроме того, $\nu(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{N})$ - 486 и 463 см^{-1}

Принятое обозначение: сл. - полосу слабой интенсивности.

соединения $\{K_2[Pt_2(OH)_2(NO_2)_4]\}_2 \cdot 3H_2O$ (II) (энергия связи Pt 4f 7/2 - 74,2 эв, N1s - 404,8 эв).

Для выяснения строения этого соединения II и его дейтеропроизводного $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$ III использованы данные рентгеноструктурного и ИК спектроскопического исследования. Два эти соединения отличаются как составом, так и кристаллической структурой (ромбическая сингония, пр. гр. $J\bar{6}ca$ для кристаллов II и моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$ для кристаллов III). Кристаллы III построены из димерных комплексных анионов $[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]^{2-}$ (рис. I) и катионов калия. Центральный фрагмент комплекса $(N_2PtO_2PtN_2)$ имеет плоское строение. Укороченное внутримолекулярное расстояние Pt-Pt определяется принудительным стягиванием атомов платины за счет действия мостиковых атомов кислорода групп OD.



Pt-O 2,026(7);
2,053(7) Å

Pt-N 1,97 - 1,98 Å

N-O 1,24 - 1,26 Å

Pt...Pt 3,126(1) Å

O...O 2,62(1) Å

Рис. I. Строение аниона $[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]^{2-}$ в соединении $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$.

Расщепление колебательных частот нитрогруппы в ИК спектре $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$ соответствует характерному для цис-динитрокомплексов платины (табл. I). Полосы поглощения $\nu(OD)$ и $\delta(PtO-D)$ представляют собой узкие одиночные пики. Колебательные частоты D_2O отсутствуют.

*) Все рентгеноструктурные исследования проведены П.А.Козьминым, М.Д.Суражской и Т.Б.Лариной. ИОНХ АН СССР.

В соединении II по данным ИК спектроскопии также присутствуют монодентатно координированные нитрогруппы, на *цис*-расположение которых в комплексе указывает наличие в спектрах полос поглощения, соответствующих $2\nu_p(\text{NO}_2)$ обертонам, а кроме того мостиковые гидроксогруппы. В то же время, характер расщепления колебательных частот нитро- и гидроксогрупп изменяется: полоса поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ не расщеплена и уширена, число полос поглощения $\delta(\text{NO}_2)$ увеличено, появление слабого высокочастотного уширенного пика $\delta(\text{NO}_2)$ при 876 см^{-1} может указывать на присутствие в комплексе нитрогруппы, один из атомов кислорода которой участвует в дополнительном слабом взаимодействии типа водородной связи. Положение и характер расщепления частот *аксо*- и гидроксогрупп в спектре соединения свидетельствуют о неэквивалентности этих групп в молекуле II, с различной степени их участия в системе водородных связей в кристалле и косвенно указывают на мономерную природу соединения II.

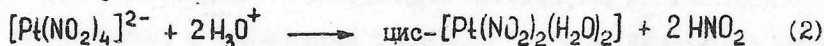
В структуре соединения II найдены координаты атомов платины, тогда как положение других атомов не найдено из-за частично неупорядоченного расположения структурных единиц в кристалле. В кристаллах II атомы платины располагаются, образуя неплоские четырехугольники. В четырехугольнике две противоположные стороны равны $3,10 \text{ \AA}$, две другие - $4,17 \text{ \AA}$, а короткая диагональ - $3,29 \text{ \AA}$. Наиболее короткое расстояние ($3,10 \text{ \AA}$) близко к расстоянию Pt - Pt в соединении III ($3,126 \text{ \AA}$) и типично для внутримолекулярных контактов в димерах с мостиковыми гидроксогруппами.

Сопоставление результатов структурных и спектральных исследований соединений II и III позволяет представить в качестве основной структурной единицы II тетрамерный анион $\{[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_4]\}_2^{4-}$, состоящий из двух сближенных между собой димерных фрагментов с

мостиковыми гидроксогруппами, аналогичных по строению $[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]^{2-}$. Образование тетрамера обусловлено, вероятно, возникновением двух водородных связей между протонами гидроксогрупп и атомами кислорода нитрогрупп соседних димеров. При этом в связывании участвуют одна гидроксо- и одна нитрогруппа от каждого димера, что объясняет неэквивалентность лигандов, отмеченную при анализе ИК спектров.

Соединение II является единственной кристаллической формой, выделяющейся из раствора в диапазоне pH от 4 до 10 в равновесных условиях. Вместе с тем, при действии на водную суспензию соединения I 0,5н раствором KOH выделено соединение IV, близкое по составу соединению II, но безводное и кристаллографически от него отличное. Анализ его свойств и использование имеющихся литературных данных по серии производных цис-диамминдиаквоплатины, позволил приписать этому соединению трехъядерное строение с гидроксомостиковыми группировками $K_3[Pt_3(OH)_3(NO_2)_6]$. При перекристаллизации из воды соединение IV быстро переходит в устойчивую форму II.

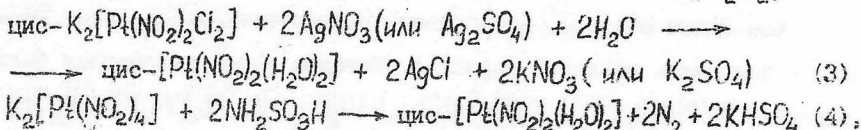
Для всех синтезированных нами динитрокомплексных соединений платины(II) общей чертой строения является наличие группировки $\left\{ N \begin{array}{c} | \\ Pt \\ | \\ O \end{array} \right\}$. Процесс кислотно-каталитического замещения в случае тетранитроплатината(II) калия затрагивает только две цис-расположенные нитрогруппы исходного комплекса и ведет к образованию в растворе цис-динитродиаквоплатины, что является решающей предпосылкой выделения $K_2[Pt_3O(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$ и его производных:



Появление в координационной сфере платины лабильных аквогрупп, находящихся в транс-положении к нитрогруппам, благоприятствует

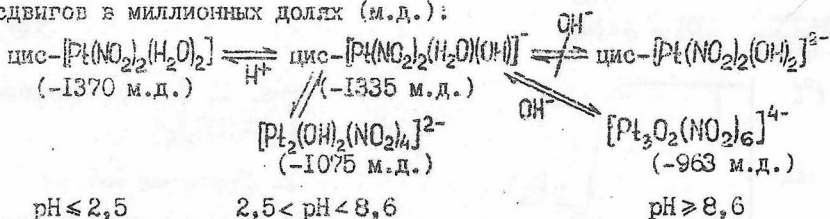
процессам олигомеризации, в ходе которых аквогруппа может либо замещаться на атом кислорода координированной нитрогруппы, либо, последовательно отщепляя протоны, превращаться в мостиковую гидроксо- или оксогруппу.

Действительно, при осуществлении реакций, в ходе которых следовало ожидать образования в растворе $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$:



из раствора при упаривании без нагревания оказалось возможным количественно выделить соединение I.

Схема превращений, происходящих в водных растворах cis- динитрокомплексных соединений платины(II), предложена на основании результатов химических и спектральных (электронная и ЯМР ^{195}Pt и спектроскопия) исследований и демонстрирует комплексные формы, доминирующие при тех или иных значениях pH раствора при установившемся равновесии, а также соответствующие им значения химических сдвигов в миллионных долях (м.д.):



Непосредственно после приготовления растворов соединений I и II их спектры несколько отличаются. Установление равновесия сопровождается небольшим изменением спектров, что, вероятно, определяется медленной деполимеризацией комплексных частиц в растворе.

*Исследования методом спектроскопии ЯМР выполнены В.И.Приваловым в лаборатории химии фторидов ИОНХ АН СССР.

Время установления равновесия в растворе различно и увеличивается от 0,5 до 3 часов с ростом pH от 2,5 до 10. В равновесных условиях состав раствора определяется лишь значением pH и не зависит от исходного соединения I или II.

б). Термические превращения $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и оксонитрокомплексных соединений платины(II).

Еще одним методом, позволяющим осуществить лабильзацию лигандов в комплексе является термолит. Методом термогравиметрии были изучены: $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $K_2[Pt_3O(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$, $(K_2[Pt_2(OH)_2(NO_2)_4])_2 \cdot 3H_2O$, $K_3[Pt_3(OH)_3(NO_2)_6]$, а также образующееся в качестве промежуточного продукта термолита тетранитроплатината(II) калия соединение $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9] \cdot 3H_2O$ и т.д. При идентификации промежуточных и конечных продуктов использовались элементный анализ, ИК спектроскопия и диффрактометрия.

Термическое разложение $K_2[Pt(NO_2)_4]$ (рис. 2) происходит в два этапа, сопровождающихся эндоеффектами при 325 и 340°C:

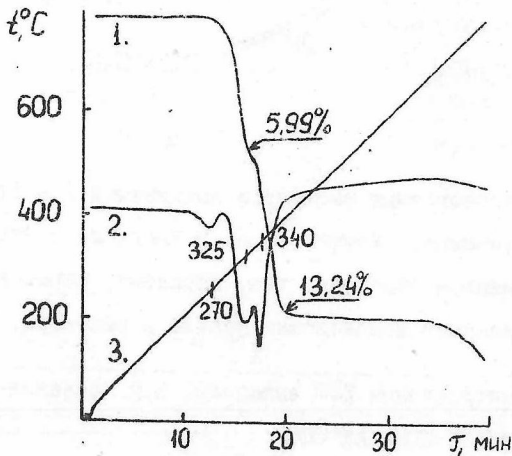
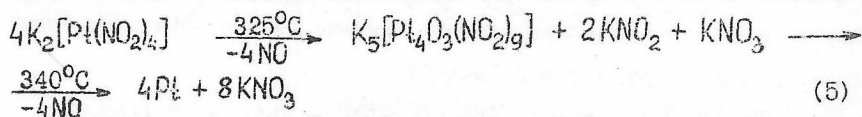


Рис. 2. Термогравиграмма $K_2[Pt(NO_2)_4]$.

1. Изменение массы.
2. Дифференциальная кривая изменения температуры.
3. Изменение температуры.

На первом этапе образуется новое нитрокомплексное соединение платины в смеси с простыми солями калия. Дальнейшие термические превращения инициируются плавлением смеси KNO_2 и KNO_3 и ведут к полному разложению комплексных форм платины. Термолиз $K_2[Pt(NO_2)_4]$ как на воздухе, так и в инертной атмосфере (Ar, CO_2) приводит к одинаковым продуктам. Строение образующегося на промежуточной стадии термолиза $K_2[Pt(NO_2)_4]$ соединения исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9] \cdot 3H_2O$ получены при его перекристаллизации из воды. Кристаллы соединения Y построены из комплексных анионов $[Pt_4O_3(NO_2)_9]^{5-}$ (рис. 3), катионов калия и молекул воды. В комплексном анионе четыре атома платины образуют тригональную пирамиду, близкую по форме тетраэдру.

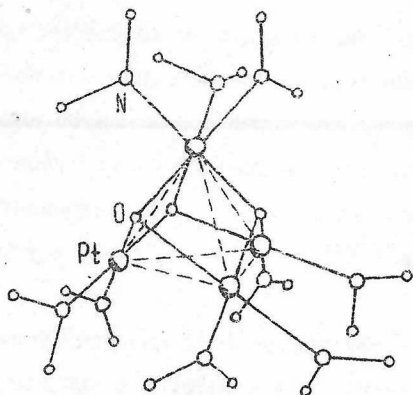


Рис. 3. Строение аниона $[Pt_4O_3(NO_2)_9]^{5-}$ в соединении $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9] \cdot 3H_2O$.

$Pt^{IV}-O$ 2,03-2,04 Å

$Pt^{II}-O$ 2,03-2,06 Å

$Pt^{IV}-N$ 1,99-2,10 Å

$Pt^{II}-N$ 1,92-2,02 Å

$Pt^{IV} \cdots Pt^{II}$ 3,047(2);

3,047(2); 3,075(1) Å

$Pt^{II} \cdots Pt^{II}$ 3,064(2);

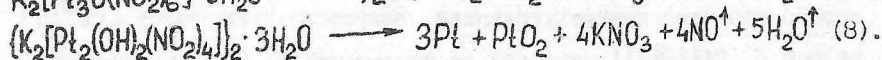
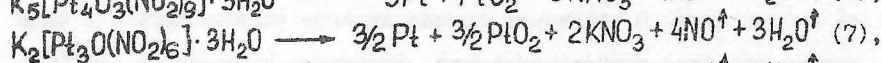
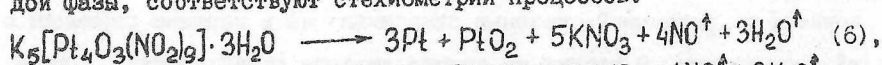
3,180(1); 3,279(2) Å

$O \cdots O$ 2,66-2,68 Å;

Различия в координационных числах и полиэдрах атомов платины обусловлены их различной степенью окисления: +4 в вершине пирамиды и +2 в основании. В последнем случае лиганды располагаются в виде строго плоского четырехугольника. Валентные углы $PtOPt$ ($Pt^{IV}OPt^{II}$ 96-98° и $Pt^{II}OPt^{II}$ 98-107°) во фрагментах Pt_3O , составляющих

центральную часть комплексного аниона, существенно меньше тетраэдрических. Причиной заметных угловых искажений являются два противодействующих друг другу фактора: стремление к увеличению расстояния $Pt \cdots Pt$ и отталкивание между атомами кислорода. Действительно, тетрамерный анион можно представить состоящим из трех связанных друг с другом димерных фрагментов $\{(NO_2)_2Pt^{IV}O_2Pt^{II}(NO_2)_2\}$, аналогичных димеру $[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]^{2-}$. Характеристики строения их весьма схожи, но в отличие от димера $[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]^{2-}$ во фрагментах $\{N_2Pt^{IV}O_2Pt^{II}N_2\}$ наблюдаются заметные отклонения от копланарного расположения атомов и соответствующее этому сближение атомов Pt^{II} и Pt^{IV} при взаимном удалении атомов Pt^{II} смежных димерных фрагментов. Соединение диамагнитно, но ввиду достаточно коротких межатомных расстояний $Pt \cdots Pt$ и возможности взаимного влияния атомов платины в комплексе однозначно судить о характере взаимодействия металл-металл затруднительно. Тем не менее анализ структурных характеристик показывает, что форма комплексного аниона $[Pt_4O_3(NO_2)_9]^{5-}$, и в частности его центральной части, удовлетворяет оптимальным значениям основных параметров его строения: длин связей $Pt-O$, валентных углов $OPtO$ и $PtOPt$, а также внутримолекулярных контактов $O \cdots O$.

В целом изучение термических превращений вышеуказанных нитрокомплексных соединений платины(II) показало, что процесс их термоллиза неизменно сопровождается удалением молекул монооксида азота. Результаты количественного анализа выделяющихся газообразных азотсодержащих продуктов, наряду с исследованием состава твердой фазы, соответствуют стехиометрии процессов:



Для всех изученных нитрокомплексов термодиссоциация координированных нитрогрупп происходит в сравнительно узком диапазоне температур (начало при $290-310^{\circ}\text{C}$, а окончание - при $350-380^{\circ}\text{C}$). Возрастание формального положительного заряда на атомах платины комплекса, происходящее при этом, ведет к его дестабилизации и образованию KNO_3 и PtO_2 (окисленные компоненты) и оксонитрокомплексов платины(II) или металлической платины (восстановленные компоненты). Ход термоллиза в каждом конкретном случае определяется стехиометрическим соотношением $[\text{K}] : [\text{Pt}] : [\text{N}]$ в исходном соединении.

в). Окислительные превращения цис-динитроплатиновых(II) комплексов. Синтез и свойства оксонитрокомплексных соединений платины(IV).

Исследования процессов, происходящих при окислительном воздействии азотной кислоты на растворы цис-динитродиакваплатины и ее производных проводилось при концентрации кислоты, близкой к 1н и при эквивалентном соотношении $[\text{HNO}_3] : [\text{комплекс}] \sim 2$. Общая последовательность окислительных превращений приведена на рис. 4. Синтезированные соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами, в том числе и с помощью кристаллооптического анализа*. Состав соединений VI-X установлен по данным химического анализа и спектральных исследований (табл. 2). В соответствии с данными РФ- и электронной спектроскопии и полярографии соединения VI - IX содержат платину в степени окисления +4, а соединение X - платину в степени окисления +2 и +4. Методом ИК спектроскопии (табл. 2) установлено, что в соединениях VII, Iа и X присутствуют нитрогруппы с малохарактерной для химии платины координацией, вклю-

* Кристаллооптический анализ соединений выполнен В.Н.Щуркиной в лаборатории кристаллохимии ИОНХ АН СССР.

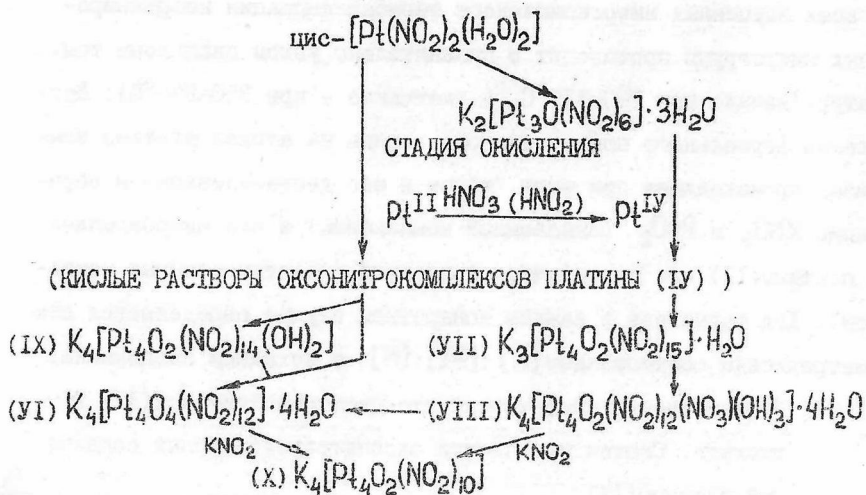


Рис. 4. Схема превращений цис-динитродиакваплатины(II) и ее производных в азотнокислых растворах.

чающей связывание через атомы кислорода. Отнесение полос спектров, отвечающих валентным колебаниям мостиковых нитрогрупп было проведено на основании анализа литературного материала по ИК спектроскопии и структурным исследованиям нитрокомплексов переходных металлов, что позволило судить о способе координации нитрогруппы в комплексе.

Строение соединения $\text{K}_4[\text{Pt}_4\text{O}_4(\text{NO}_2)_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ было изучено методом РФРА. Оптимальная интерпретация спектра получена при использовании тетраэдрической модели строения с четырьмя мостиковыми оксогруппами, расположенными над всеми гранями тетраэдра (число контактов Pt-Pt равно трем на атом платины, $d_{\text{Pt-Pt}} = 3,11 \text{ \AA}$). Изучение тем же методом соединения $\text{K}_3[\text{Pt}_4\text{O}_2(\text{NO}_2)_{15}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ также подтвердило предположение о его олигомерном строении ($d_{\text{Pt-Pt}} = 2,88; 3,18 \text{ \AA}$). Близость условий синтеза, состава и свойств соединений VI - X, а также наличие в их составе мостиковых лигандов опреде-

деленно указывает на их олигомерное строение.

2. Превращения $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в разбавленных растворах неорганических кислородсодержащих кислот.

Реакции $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ с хлорной и фосфорной кислотами изучались при исходной концентрации кислоты не выше 0,5н и при эквивалентном соотношении [кислота]:[комплекс] не выше единицы. Установлено, что условия, необходимые для осуществления процессов замещения части нитрогрупп $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, иные, нежели в случае $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$. Высокая инертность аминогруппы в реакциях замещения и ее сравнительно малое трансвлияние определили то, что заметные изменения в исходном состоянии платины обнаруживались лишь при нагревании реакционного раствора до кипения. Выбор хлорной и фосфорной кислот в качестве реагентов определялся тем, что в избранных условиях реакции их склонность к инициированию окислительных превращений платины являлась наименее выраженной.

При взаимодействии $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ с хлорной кислотой получен комплекс двухвалентной платины (энергия связи, в эв. $\text{Pt } 4f \frac{7}{2} - 73,9$; $\text{N } 1s - 400,8; 404,9 = 1:2$), по данным ИК спектроскопии содержащий нитрогруппы монодентатной ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1430$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1350$; $\delta(\text{NO}_2) = 845 \text{ см}^{-1}$) и бидентатной мостиковой координации ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1540$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1170, 1115$; $\delta(\text{NO}_2) = 885 \text{ см}^{-1}$), а также тридентатную оксогруппу ($\nu_{\text{as}}(\text{Pt}_3\text{O}) = 715 \text{ см}^{-1}$). Приведенные частоты ИК спектра близки соответствующим частотам в спектре соединения I. На основании спектральных данных и других свойств этого соединения ему была приписана формула $[\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, предполагающая трехядерное строение, как и в комплексном анионе в соединении I. Анион кислоты (ClO_4^-) не вступает в состав соединения.

Взаимодействие $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ с фосфорной кислотой в процессе упаривания раствора при кипении приводит к образованию суспензии, гидролитическое или термическое воздействие на которую ведет к образованию аморфных продуктов интенсивно синего цвета, а также водонерастворимых продуктов их гидролиза, содержащих координированные платиной фосфатогруппы. Изменяя условия реакции и способы выделения продуктов, удалось получить ряд соединений необычной стехиометрии (рис. 5). Степень окисления платины в этих соединениях по данным РЭС близка к двум. Координация фосфатогрупп установлена с помощью ИК спектроскопии на основании характерного расщепления полос поглощения валентных и деформационных колебаний фосфатогруппы. Энергия ($14000-18000 \text{ см}^{-1}$) и интенсивность ($\epsilon = 500-2600$) электронных переходов, отвечающих за окраску водных растворов синих нитроаминфосфатов платины соответствуют характерным для класса так называемых "платиновых синей", интенсивно изучаемых в последнее время. Известна способность фосфатогрупп участвовать в образовании "синих" продуктов, производных cis- диамминдихлороплатины(II). Свойства изученных нами нитроаминфосфатов



Рис. 5. Схема превращений $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в растворах фосфорной кислоты при соотношении компонентов, близком к эквивалентному.

платины позволяет полагать, что эти соединения имеют природу и строение, подобные другим "платиновым синям" и представляют собой олигомерные комплексы, включающие мостиковые фосфатогруппы и систему внутримолекулярных водородных связей. Последнее обстоятельство объясняет также причину необычной стехиометрии этих соединений.

Выводы.

1. Исследованы превращения нитрокомплексов платины в разбавленных растворах неорганических кислородсодержащих кислот и при термическом воздействии, приводящие к образованию нового класса комплексных соединений - оксонитрокомплексов платины многоядерного строения, включающих мостиковые лиганды, координированные через атомы кислорода. Получено и охарактеризовано различными методами 19 новых комплексных соединений платины(II) и платины(IV) с координированными нитро-, оксо-, гидроксо-, нитрато-, амино- и фосфатогруппами. Разработаны методики синтеза этих соединений и предложена общая последовательность процессов, приводящих к их образованию.
2. Показано, что процессы, инициируемые кислотно-каталитическим гидролизом нитрокомплексов, в случае $K_2[Pt(NO_2)_4]$ затрагивают только две цис-расположенные нитрогруппы исходного комплекса и ведут к образованию в растворе цис- $[Pt(NO_2)_2(H_2O)_2]$. Установлено, что для всех найденных в растворе или выделенных в твердом состоянии динитрокомплексов платины(II) общей чертой строения является наличие группировки $\left\{ N - \overset{N}{\underset{O}{\text{Pt}}} - O \right\}$.
3. Показано, что состав и строение конечных продуктов превращений $K_2[Pt(NO_2)_4]$ в растворах HNO_3 определяются концентрацией кислоты и эквивалентным соотношением реагентов. Повышение концентрации и избытка HNO_3 ведет к окислительным превращениям цис- $[Pt(NO_2)_2(H_2O)_2]$ и ее производных с образованием оксонитрокомплексных соединений платины(IV).

4. Методом ИК спектроскопии в ряде оксонитрокомплексов платины(II) и платины(IV) обнаружено наличие нитрогрупп мостиковой координации.
5. Проведено сравнительное изучение соединений $\{K_2[Pt_2(OH)_2(NO_2)_4]\}_2 \cdot 3H_2O$ и его дейтеропроизводного $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$ методами рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии. Обнаружено влияние дейтерирования на состав и молекулярную структуру кристаллов, обусловленное, по-видимому, происходящим при этом изменением системы водородных связей.
6. Установлено, что процесс термолита нитрокомплексных соединений платины(II) сопровождается удалением молекул монооксида азота. Характер термического разложения и состав продуктов термолита определяется стехиометрическим соотношением $[K] : [Pt] : [N]$ в исходном соединении.
7. Впервые синтезировано и выделено в виде монокристаллов оксонитрокомплексное смешанновалентное соединение платины(II, II, II, IV) состава $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9] \cdot 3H_2O$. Методом рентгеноструктурного анализа подтверждена неизвестная ранее для химии платины способность оксогруппы приводить к образованию многоядерных комплексов за счет реализации тридентатной мостиковой координации.
8. Установлено, что для цис- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, в отличие от $K_2[Pt(NO_2)_4]$, характер превращений при воздействии эквивалентных количеств кислот на комплекс определяется прежде всего природой аниона кислоты. Показано, что реакция цис- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ с H_3PO_4 в отсутствие избытка кислоты открывает новый подход к синтезу соединений класса "платиновых синей".
9. Полученные результаты расширяют представления о процессах олигомеризационных превращений в растворах нитрокомплексов платины в широком диапазоне значений pH и могут быть использованы при совершенствовании технологии производства благородных металлов с целью

повышения чистоты целевых продуктов и сокращения потерь платины в процессах нитрования.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Щубочкин Л.К., Щубочкина Е.Ф., Лапкин В.В., Харитонов Ю.Я. "Нитро-нитритные комплексы платины и механизмы их образования." Коорд. химия, 1978, т.4, вып.4, с.581-586.
2. Щубочкин Л.К., Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф. "Нитронитритные комплексы платины и возможный механизм их образования." Тезисы докладов XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М. "Наука". 1978. с.460.
3. Щубочкин Л.К., Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф. "Изучение нитронитритных комплексов платины". Коорд. химия, 1979, т.5, вып.9, с.1394.
4. Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф., Щубочкин Л.К. "О превращениях нитрокомплексов платины(II) в разбавленных растворах неорганических кислот." Тезисы докладов XI Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М."Наука" 1979. с. 58.
5. Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф., Щубочкин Л.К. "Новый нитронитритный комплекс платины(II)". Коорд. химия, 1981, т.7, вып.9, с.1406-1408.
6. Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф., Щубочкин Л.К. "Синтез и изучение свойств новых комплексов платины с бидентатно координированными нитрогруппами". Тезисы докладов XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново. 1981. с.417.
7. Щубочкина Е.Ф., Лапкин В.В., Щубочкин Л.К. "Взаимодействие H_3PO_4 с цис- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ ". Коорд. химия, 1982, т.8, вып.6, с.841-846.
8. Щубочкин Л.К., Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф. "Оксо-нитрокомплексы платины и особенности их образования". Тезисы докладов XII Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М. "Наука". 1982. с.60.

9. Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф., Щубочкин Л.К. "Оксонитрокомплексы платины и особенности их образования". Коорд. химия, 1983, т.9, вып.7, с.955-961.
10. Лапкин В.В., Щубочкин Л.К., Щубочкина Е.Ф. "Изучение термического разложения нитрокомплексов двухвалентной платины". Тезисы докладов XV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев. КГУ. 1985. с.289.
11. Козьмин П.А., Лапкин В.В., Щубочкин Л.К., Суражская М.Д., Щубочкина Е.Ф., Ларина Т.Б. "Синтез и строение нового тетрамерного оксонитрокомплекса платины смешанной валентности". Докл. АН СССР, 1986, т.286, №1, сер. физ. химия, с.125-127.
12. Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф., Щубочкин Л.К. "Оксонитрокомплексы платины(IV). Синтез, свойства, особенности координации нитрогруппы." Коорд. химия, 1986, т.12, вып.2, с.233-250.
13. Щубочкин Л.К., Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф. "Изучение термического разложения оксонитрокомплексов платины(II)". Ж. неорганической химии, 1986, т.31, вып.4, с.985-991.
14. Щубочкин Л.К., Лапкин В.В., Щубочкина Е.Ф. "Твердофазный синтез и исследование нового оксонитрокомплекса платины." Ж. неорганической химии, 1986, т.31, вып.5, с.1227-1231.
15. Козьмин П.А., Лапкин В.В., Суражская М.Д., Щубочкин Л.К., Ларина Т.Б., Щубочкина Е.Ф. "Влияние дейтерирования на свойства и строение цис-динитро- μ -гидроксоплатината(II) калия и молекулярная структура $K_2[Pt_2(OD)_2(NO_2)_4]$ ". Ж. неорганической химии, 1986, т.31, вып.8, с.2044-2049.



Т-12027 ПОДПИСАНО К ПЕЧАТИ 21.07.86г. ФОРМАТ 60x90 1/16

ОБЪЕМ 1 ПЕЧ. ЛИСТ. ТИР. 100 ЭКЗ. ЗАКАЗ № 161. БЕСПЛАТНО.

ОТПЕЧАТАНО "ИРЕА", 107258, МОСКВА, БОГОРОДСКИЙ ВАЛ.6 З.