

Н. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ, М. Г. ФЕЛИН, академик В. И. СПИЦЫН

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ**

Целью настоящей работы было исследование кислотно-основных свойств аквосоединений платины (IV) и изучение возможности сопоставления транс-влияния аддендов, находящихся в транс-положении к аквогруппе, с кислотно-основными свойствами аквосоединений платины (IV). Нам удалось проследить влияние изомерии, заряда комплекса, тенденции адденда к образованию л-связей, температуры на величины констант кислотной диссоциации аквокомплексов.

Определение констант кислотной диссоциации проводили потенциометрическим методом; для титрования использовали азотную, серную и хлорную кислоты; расчет констант проводился по методу Бьеррума. Результаты определения рК обрабатывались с помощью дисперсионного анализа. Величины рК приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Значения рК кислотно-основной диссоциации аминоккомплексов Pt (IV)

Соединение	рК <sub>ОН Н<sub>2</sub>O</sub>			рК <sub>(Н<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></sub>			рК <sub>сумм</sub>
	0°	25°	50°	0°	25°	50°	
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> Pt	2,61	2,64	2,63	2,56	2,56	2,56	5,19
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> Pt	3,03	3,04	3,04	2,84	2,83	2,83	5,87
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ClOH) <sub>2</sub> Pt	3,26	3,27	3,27	3,32	3,35	3,34	6,61
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt (1,2)	3,56	2,95	2,77		2,50	2,44	
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	3,56	3,57	3,57	2,67	2,67	2,67	6,24
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	4,16	3,57	3,28	3,40	2,49	2,24	
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	4,25	3,62	3,41	3,43	2,45	2,26	
(NH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> OH Pt	2,64	2,65	2,64				
(NH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	3,48	3,49	3,49	2,63	2,64	2,64	6,12
(NH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> ClOH Pt	3,60	3,59	3,59				
(NH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> BrOH Pt	3,77	3,77	3,76				
(NH <sub>3</sub> Br) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	4,19	3,62	3,36	3,35	2,57	2,18	
(NH <sub>3</sub> J) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	4,25	3,71	3,46	3,38	2,52	2,26	
EnCl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Pt	3,27	3,28	3,27	2,51	2,51	2,51	5,79
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> PtCl	3,24	3,23	3,23	2,65	2,66	2,65	5,88
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClClOH PtCl	3,37	3,35	3,34				
En <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	2,92	2,90	2,91	2,31	2,31	2,31	5,22
En(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	2,96	2,97	2,97	2,48	2,46	2,49	5,45
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	3,07	3,07	3,09	2,71	2,72	2,70	5,79
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ClOH Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,43	3,43	3,42				
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> BrOH Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,61	3,60	3,61				
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> JOH Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,45	5,76	5,45				
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> OH Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,55	2,56	2,56				

Из данных табл. 1 видно, что присутствие в комплексе в транс-положении к Н<sub>2</sub>O-группе сильно транс-влияющего заместителя способствует ослаблению кислотного характера комплекса. Это наблюдается как в ряду комплексов катионного типа (тетрамино- и триамино-комплексы), так и в ряду комплексов неэлектролитов (диаминосоединения). В согласии с этой концепцией аквогруппа на ОН — Pt — Н<sub>2</sub>O-координате обладает ме-

нее кислотными свойствами, чем в транс-диаквосоединениях; хотя это обстоятельство может быть связано и с изменением заряда комплекса.

Изомерия комплекса, если она связана с изменением взаимного положения гидроксогрупп, влияет на кислотно-основные свойства соединения следующим образом. Если исходное соединение содержит две гидроксогруппы в цис-положении друг к другу на двух одинаковых координатах (например, в  $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ ), то кислотный характер образующихся из них аквогрупп практически одинаков. В транс-дигидроксоизомере (например,  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ ) основной характер этих двух гидроксогрупп (или соответственно кислотные свойства сопряженных аквосоединений) существенно различен. Это подтверждает важную роль транс-влияния в определении кислотного характера аквосоединений. Сравнение общих констант кислотной диссоциации двух изомеров  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$  показывает, что транс-дигидроксокомплексы, содержащие OH-группы в транс-положении к слабо транс-влияющим аддендам, проявляют более основные свойства (а сопряженные им кислоты, например  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{2+}$ , более кислые свойства), чем соответствующие цис-дигидроксо соединения, содержащие две OH — Pt — Cl-координаты.

Если изомерия сводится к изменению взаимного положения аддендов, не проявляющих кислотно-основного характера, то она мало сказывается на кислотно-основных свойствах комплексов. Например, аквокомплексы, сопряженные с  $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$  и  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ , обладают близкими константами кислотной диссоциации.

Замыкание цикла приводит к усилению кислотного характера соответствующих аквокомплексов. Таковы результаты, полученные для двух пар соединений:  $\text{En}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}_2$  и  $(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{PtCl}_2$ , а также для  $\text{EnCl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$  и  $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ .

Присутствие в соединении групп, способных к образованию  $\pi$ -связей ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) ведет к повышению кислотных свойств соответствующих аквокомплексов.

Переход от соединений типа неэлектролитов к комплексным катионам сопровождается усилением кислотных свойств аквосоединений. Что касается температурной зависимости рК, то она резко возрастает при переходе от хлоро- к бром- и иодокомплексам. Аммино-, нитро-, нитрато-, гидроксогруппы не способствуют проявлению температурной зависимости рК.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Спицын, Н. Н. Желиговская, Дж. Атаманов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1357. <sup>2</sup> Н. Н. Желиговская, Дж. Атаманов, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 456.