

И. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ, Л. С. ЮСУПОВА, академик Викт. И. СПИЦЫН

### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИНАМИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV)

Ранее при изучении кислотно-основных свойств акватетрааминокомплексов платины (IV) было показано, что кислотный характер комплексов существенно зависит от природы группы, находящейся в транс-положении к  $H_2O$  (1). При изучении аквадиаминокомплексов было установлено, что на кислотно-основные свойства этих соединений могут сильно влиять донорные свойства аминогрупп, входящих в состав комплекса (2).

Представлялось интересным проследить аналогичную зависимость, включив в рассмотрение способный к образованию  $\pi$ -связей пиридин, донорные свойства которого существенно отличаются от свойств алифатических аминов, рассмотренных в предыдущей работе (3).

С этой целью были впервые синтезированы семь пиридинсодержащих комплексов три- и тетрааминотипов:  $(NH_3)_2PyNO_2(OH)_2PtCl$ ,  $NH_3PyNH_3 \cdot NO_2(OH)_2PtCl$ ,  $Py_2NH_3NO_2(OH)_2PtCl$ ,  $(NH_3Py)_2(OH)_2PtCl_2$ ,  $(NH_3Py)_2 \cdot ClOHPt(NO_3)_2$ ,  $(NH_3Py)_2BrOHPt(NO_3)_2$ ,  $(NH_3Py)_3$ ,  $NO_2OHPt(NO_3)_2$ , а также ранее полученное соединение  $(NH_3)_2Py_2(OH)_2PtCl_2$ . Наличие в этом ряду изомерных комплексов позволяет проследить влияние изомерии на кислотно-основные свойства аквагруппы.

Кроме того, в ряд тетрааминокомплексов входят четыре соединения, содержащие гидроксогруппу на  $OH - Pt - OH$ ,  $OH - Pt - Cl$ ,  $OH - Pt - Br$ ,  $OH - Pt - NO_2$  координатах, что дает возможность охарактеризовать влияние транс-активности  $OH$ -,  $Cl$ -,  $Br$ - и  $NO_2$ - групп на способность отщепления протона от молекулы  $H_2O$ , находящейся в транс-положении к ним.

Наконец, переход от соединений триаминотипа к тетрааминокомплексам позволяет найти зависимость изменения кислотных свойств от заряда соответствующих комплексов.

Все дигидроксо соединения получены окислением перекисью водорода соответствующих комплексов платины (II)  $(NH_3)_2PyNO_2PtCl$ ,  $NH_3PyNH_3 \cdot NO_2PtCl$ ,  $Py_2NH_3NO_2PtCl$ ,  $(NH_3)_2Py_2PtCl_2$ ,  $(NH_3Py)_2PtCl_2$  при медленном нагревании на водяной бане. Моногидроксокомплексы синтезированы осаждением галогенотипа в  $(NH_3Py)Cl_2PtCl_2$  и  $(NH_3Py)_2Br_2PtBr_2$  при действии эквивалентного количества нитрата серебра.

Аналогичное соединение, содержащее нитрогруппу, удалось получить при действии концентрированной азотной кислоты на  $(NH_3Py)_2PtCl_2$ ; при этом выделяется промежуточный продукт  $(NH_3Py)_2NO_2NO_3Pt(NO_3)_2$ , который при трехкратной перекристаллизации из воды переходит в  $(NH_3Py)_2NO_2OHPt(NO_3)_2$ .

Результаты элементарного анализа выделенных веществ приведены в табл. 1. Все полученные гидроксокомплексы сравнительно хорошо растворимы в воде и при перекристаллизации не изменяют состава. Отсутствие изомеризации при окислении комплексов двухвалентной платины подтверждено тем, что при восстановлении комплексов платины (IV) щавелевой кислотой образуются исходные соединения двухвалентной платины. Строение выделенных соединений подтверждается измерением pH и молекулярной электропроводности (табл. 1). Под микроскопом видны игольчатые кристаллы, не содержащие посторонних включений.

Константы кислотной диссоциации аквакомплексов были вычислены по методу Бьерумма на основе результатов потенциометрического титрования 0,001 и 0,0005 M растворов перечисленных гидроксо соединений сер-

Таблица 1

Соединения	Pt, %		N, %		Cl, Br, %		$\mu$ , ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>
	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	
$\text{NH}_3\text{PyNH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	46,48	46,05	13,40	13,22	8,56	8,38	110
$(\text{NH}_3)_2\text{PyNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	46,25	46,05	13,07	13,22	8,30	8,38	110
$\text{Py}_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	40,35	40,17	11,40	11,53	7,20	7,31	115
$(\text{NH}_3\text{Py})_2(\text{OH})_2\text{PtCl}_2$	39,40	39,64	11,10	11,38	14,70	14,42	225
$(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}_2$	39,80	39,64	11,50	11,38	14,50	14,42	223
$(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{ClOHPT}(\text{NO}_3)_2$	34,40	34,61	15,10	14,90	6,70	6,29	205
$(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{BrOHPT}(\text{NO}_3)_2$	32,00	32,08	14,00	13,81	13,40	13,14	215
$(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{NO}_2\text{OHPT}(\text{NO}_3)_2$	33,66	33,98	16,98	17,07	—	—	240

Таблица 2

Кислотно-основные свойства аквакомплексов четырехвалентной платины  
(ошибка измерений  $pK \pm 0,03$ )

Соединение	$pK_I$	$pK_{II}$	Соединение	$pK_I$	$pK_{II}$
$\text{NH}_3\text{PyNH}_3\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{3+}$	2,55	2,95	$(\text{PyNH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{4+}$	2,44	2,83
$(\text{NH}_3)_2\text{PyNO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{3+}$	2,56	2,97	$(\text{PyNH}_3)_2\text{ClOHPT}^{3+}$		2,95
$\text{Py}_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{3+}$	2,40	2,85	$(\text{PyNH}_3)_2\text{BrOHPT}^{3+}$		3,20
$\text{Py}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}^{3+}$	2,42	2,80	$(\text{PyNH}_3)_2\text{NO}_2\text{OH}_2\text{Pt}^{3+}$		2,65

ной, азотной и хлорной кислотами. Для изучения термодинамических свойств аквагрупп все измерения были проведены при различных температурах (0, 25, 50°С).

Результаты вычисления значений  $pK$  обработаны по методу трехфакторного дисперсионного анализа с трехсторонней классификацией<sup>(3)</sup>. Возможность применения дисперсионного анализа проверялась с помощью построения графика зависимости значений  $pK$  от средних величин последних, а также вычислением эксцессов и асимметрий<sup>(4)</sup>. В качестве факторов выбраны концентрация комплекса, природа кислоты, температура.

Отсутствие влияния этих факторов на величины  $pK$  показывает, что в этих условиях не происходит образования многоядерных комплексов и продуктов замещения аквагруппы комплекса на анионы кислот, применяемых при титровании. Отсутствие температурной зависимости  $pK$  для изученных соединений свидетельствует о том, что тепловой эффект реакции диссоциации аквагруппы близок к нулю.

На основании вычисленных значений  $pK$  кислотной диссоциации можно сделать вывод о том, что геометрическая изомерия комплексов, не связанная с изменением расположения внутрисферных аквагрупп, практически не влияет на кислотный характер аквакомплексов (табл. 2).

Транс-влияние аддендов, расположенных в транс-положении к аквагруппе, существенно сказывается на кислотно-основных свойствах комплексов. По мере увеличения транс-влияния адденда в ряду  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  наблюдается уменьшение кислотной диссоциации аквакомплексов. Наличие молекулы пиридина в качестве адденда способствует повышению кислотности комплекса. По-видимому, это связано со способностью пиридина образовывать  $\pi$ -связь.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Желиговская, М. Г. Фелиц, В. И. Спицын, ДАН, 195, № 1, 113 (1970). <sup>2</sup> Н. Н. Желиговская, М. Г. Фелиц, Дж. Атаманов, XIII Международн. конфер. по координационной химии, Краков—Закопане, 1970, стр. 324. <sup>3</sup> В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, 1963. <sup>4</sup> Н. Н. Желиговская, Дж. Атаманов, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 456.