

Н. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ, Р. ХИДЖАЗИ, Л. С. ЮСУПОВА,  
академик В. И. СПИЦЫН

### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АКВАНИТРОТРИАМИНОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV)

Данная работа посвящена исследованию кислотных свойств аквакомплексов, образующихся в подкисленных растворах гидроксонитротриаминокомплексов платины (IV). С этой целью нами были синтезированы следующие соединения:  $\text{En}(\text{CH}_3)_2\text{NHNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{EnAmNO}_2\text{ClONPtCl}$  ( $\text{Am}=\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ),  $\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2\text{BrONPtNO}_3$ ,  $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\cdot\text{PtCl}$ ,  $(\text{NH}_3)_2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})\text{PtCl}$ ,  $(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\cdot\text{PtCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ . Методика получения и свойства  $\text{EnNH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$ ,  $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClONPtCl}$ ,  $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$  и  $\text{EnC}_6\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$  описаны нами в предыдущей статье (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Исходными веществами для получения дигидроксонитротриаминокомплексов служили нитротриаминсоединения платины (II). Для получения дигидроксокомплексов Pt (IV) навеска триамина Pt (II) обрабатывалась при нагревании на водяной бане избытком 30% раствора перекиси водорода. При упаривании растворов выделяются желтые кристаллы дигидроксокомплекса Pt (IV). Вещество перекристаллизовывается и анализируется на содержание платины, азота и галогенов. Результаты анализов с точностью до  $\pm 0,2\%$  совпадают с теоретически вычисленным содержанием элемента в веществе.

Все выделенные соединения представляют собой кристаллические вещества белого или желтоватого цвета. Однородность вещества проверялась под микроскопом кристаллооптически.

Синтез этилендиаминнитроаминхлорогидроксокомплексов велся, исходя из соответствующих дигидроксокомплексов, обработкой  $\text{EnNO}_2\text{Am}(\text{OH})_2\text{PtCl}$  эквивалентным количеством титрованного раствора соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Хлорогидроксокомплексы, представляющие собой кристаллические вещества слегка желтоватого цвета, перекристаллизовываются из воды, выдерживаются в вакуум-экспекторе и анализируются на содержание платины, азота и галогенов. Результаты анализов с точностью до  $\pm 0,2\%$  соответствуют вычисленным по формуле. Все вещества однофазны под микроскопом. При перекристаллизации из воды состав вещества не изменяется. Выделить галогенгидроксопроизводные при взаимодействии дигалогенокомплексов с теоретическим количеством нитрата серебра не удалось. При этом выделяются галогенонитратокомплексы  $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{ClNO}_3\text{PtNO}_3$ ,  $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{BrNO}_3\text{PtNO}_3$ ,  $\text{En}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NHNO}_2\text{ClNO}_3\text{PtNO}_3$ ,  $\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$  и  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$  в этих условиях дают  $\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2\text{BrONPtNO}_3$  и  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{ClONPtNO}_3$  соответственно. Бромсоединение  $\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2\text{BrONPtNO}_3$  представляет собой кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета малорастворимое в воде.

Чтобы подтвердить распределение аддендов между внутренней и внешней сферами, а также выяснить, насколько устойчивы выделенные вещества в растворе нами были измерены величины pH и молекулярной электро-

Таблица 1

Результаты исследования некоторых физико-химических свойств акванитрогтриаминокомплексов Pt (IV). Ошибка измерения рК составляет  $\pm 0,03$

Соединение	$\mu$ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ 0,001 М раствора		рН 0,001 М раствора		рК кислотной диссоциации	
	на свету	в темноте	на свету	в темноте	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{EnNH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	84,2	85,9	5,75	5,78	2,70	2,29
$\text{EnNH}_3\text{H}_2\text{OClOHPtCl}$	103,2	101,9	5,01	4,94	2,71	—
$\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	90,8	89,9	6,07	6,01	2,42	2,15
$\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClOHPtCl}$	93,0	92,5	5,28	5,30	2,54	—
$\text{En}(\text{CH}_3)_2\text{NHNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	94,8	96,0	5,05	5,35	2,42	2,15
$\text{En}(\text{CH}_3)_2\text{NHNO}_2\text{ClNO}_3\text{PtNO}_3$	125,6	119,5	3,96	3,97	—	—
$\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	92,7	91,0	5,03	5,25	2,49	2,19
$\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_2\text{ClOHPtCl}$	102,1	100,8	4,80	4,90	2,52	—
$\text{EnC}_5\text{H}_5\text{NNO}_3\text{BrOHPTNO}_3$	118,5	116,6	3,81	3,89	2,62	—
$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	102,2	101,7	5,50	5,59	2,95	2,46
$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2\text{ClNO}_3\text{PtNO}_3$	130,5	132,7	4,31	4,32	—	—
$(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OBrNO}_3\text{PtNO}_3$	150,7	153,9	4,10	4,00	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	113,3	111,0	5,88	5,80	2,90	2,40
$\text{NH}_3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	99,53	93,4	5,56	5,52	2,90	2,40
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	88,1	84,2	5,18	5,12	2,86	2,36
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	82,9	82,2	5,46	5,48	2,84	2,36
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	70,0	70,4	6,10	6,22	2,82	2,35
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{NO}_2\text{ClOHPTCl}$	95,0	94,3	4,10	4,12	2,85	—
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	105,0	97,6	4,80	4,80	2,85	2,42
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N NH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	100,2	99,6	4,83	4,81	2,84	2,43
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	103,4	100,0	5,65	5,62	2,96	2,56
$(\text{NH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{NNO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	110,0	110,0	5,30	5,30	2,95	2,55
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{PtCl}$	101,7	105,0	4,88	4,88	—	—

проводности ( $\mu$ ,  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ ) их 0,001 М растворов во времени в темноте и при недозированном освещении видимым светом. Оказалось, что молекулярная электропроводность растворов перечисленных соединений практически не изменяется во времени и соответствует значениям, характерным для бинарных электролитов. Значение рН растворов комплексов, остающееся почти постоянным во времени, несколько ниже, чем рН воды, примененной для приготовления раствора. Исключение составляют нитратокомплексы. Нитратогруппа отличается в соединениях платины (IV) высокой подвижностью и легко замещается на молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 1). Этим объясняется понижение значений рН раствора нитратокомплексов. Для доказательства отсутствия изомеризации комплексов было изучено их восстановление под действием щавелевой кислоты. Показано, что в процессе восстановления отщепляются гидроксогруппы, находящиеся в транс-положении. Единственным платинусодержащим продуктом реакции является нитротриаминоплатина (II) хлорид, в свою очередь служивший в качестве исходного при синтезе комплексов платины (IV).

Для изучения зависимости кислотно-основных свойств аквакомплексов, сопряженных с выделенными гидроксо соединениями, от различных факторов (природы координированных аминогрупп, циклообразования, изомерии, возможности  $\pi$ -дативного взаимодействия) было проведено потенциометрическое титрование 0,01, 0,005, 0,001 и 0,0005 М растворов комплексов азотной, серной и хлорной кислотами. По методу Бьеррума вычислены значения рК кислотной диссоциации диаква- и аквагидроксо соединений. Значения рК обрабатывались по методу дисперсионного анализа. Была показана независимость рК от концентрации раствора комплекса, от природы кислоты и температуры опыта. Отсутствие влияния перечисленных факторов на величины рК мы рассматриваем как доказательство отсутствия образования в растворах многоядерных соединений и комплек-

сов, содержащих во внутренней сфере анионы кислот, взятых для титрования. Изменение  $pK$  кислотной диссоциации вызвано изменением температуры и для аквагидрокси- и для диаквакомплексов лежит в пределах ошибок опыта, что обусловлено низкой теплотой диссоциации аква соединений (см. табл. 1).

Все перечисленные аквакомплексы представляют собой достаточно сильные кислоты. Если в предыдущих работах нам удалось достаточно четко проследить характер изменения  $pK$  в зависимости от трансвлияния лиганда  $A$  на координате  $A - Pt - H_2O$ , от циклообразования и других причин, то для нитрокомплексов такого рода зависимость проявляется в существенно меньшей мере. Причиной такого нивелирующего влияния нитрогруппы может служить ее способность принимать на вакантные  $p$ -орбиты электроны центрального иона, т. е. возможность образования ею  $p$ -дательных связей.

Сравнение свойств этилендиаминокомплексов со свойствами цис-бис-(метилами)-соединений показывает, что циклообразование и в случае нитрокомплексов ведет к усилению кислотного характера аква соединений.

Переход от аммиачных нитрокомплексов к метиламиновым сопровождается очень небольшим усилением кислотного характера. Это изменение лишь немного превышает ошибку опыта. Введение в нитрокомплекс одной и даже двух молекул пиридина мало сказывается на кислотном характере нитроаквакомплекса. Сравнение кислотного характера комплексов  $EnNH_3NO_2XONPtCl$  и соответствующих  $EnC_5H_5NNO_2XONPtCl$  показывает, что пиридиноккомплексы в целом характеризуются несколько более выраженными кислотными свойствами.

Сравнение кислотных свойств комплексов  $EnAmNO_2XH_2OPtCl_2$ , где  $X=OH, Cl, Br$ , показывает, что изменение трансвлияния в ряду этих аддендов мало сказывается на кислотно-основных свойствах нитросоединений.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Желиговская, В. И. Спицын, Р. Хиджази, Изв. АН СССР, сер. химич., 1971, 1112. <sup>2</sup> Н. Н. Желиговская, В. И. Спицын, Р. Хиджази, Изв. АН СССР, сер. химич., 1971, 1114.