

УДК 546.922+546.924

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ, Н. КАМАЛОВ, академик В. И. СПИЦЫН

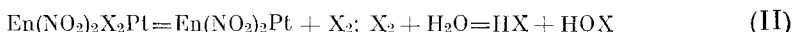
О ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭТИЛЕНДИАМИНДИНИТРОКОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

С целью изучения фотохимической активности комплексов четырехвалентной платины нами были синтезированы соединения типа



где $\text{XY} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$; $\text{En} = \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Эти вещества удобны для исследования, так как содержат две прочные координаты $-\text{NH}_2-\text{Pt}-\text{NO}_2$ и отличаются лишь природой адденда на вертикальной координате. Синтез соединений проводился, как описано в работе ⁽¹⁾.

Наличие окислительно-восстановительной реакции в системе



неминуемо должно привести к изменению рН раствора, что сказывается на величине рН и молекулярной электропроводности μ растворов комплексов. Поэтому сравнивая соответствующие значения рН и молекулярной электропроводности μ ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) растворов соединений, измеренные в

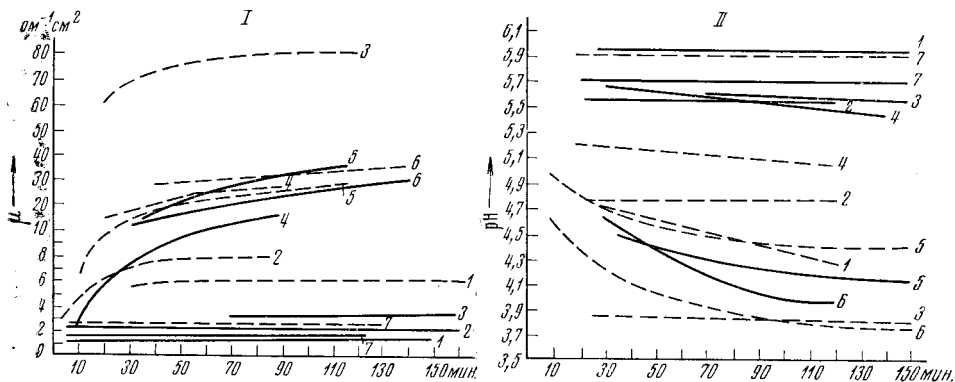
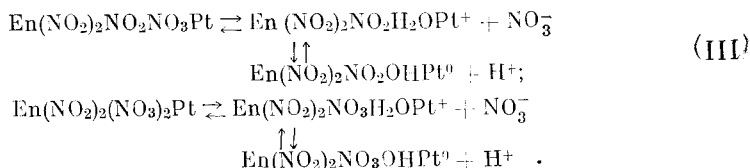


Рис. 1. Изменения во времени молекулярной электропроводности (I) и рН (II) растворов: $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{XYPt}$, где XY: 1 — NO_2Cl , 2 — Cl_2 ; 3 — Br_2 , 4 — NO_2Br , 5 — NO_2NO_3 ; 6 — $(\text{NO}_3)_2$; 7 — $(\text{OH})_2$. Сплошные линии — измерения в темноте, штриховые — на свету

темноте и на свету, можно судить о том, насколько сильно смещено равновесие реакции (II) в сторону образования комплексов двухвалентной платины.

На рис. 1 I значения молекулярной электропроводности μ этилендиаминдинитрокомплексов, измеренные при освещении, сравниваются с аналогичными величинами, но характеризующими поведение комплекса в растворе в темноте. Видно, что наименее значительно ее изменение в растворе дигидроксикомплекса. Вследствие низкой величины трансваляния OH -группы $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ почти не подвергается гидролитическому расщеплению. Комплекс $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ устойчив к действию света.

Хлоропроизводные $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ в темноте показывают существенно более низкие значения молекулярной электропроводности μ , чем при освещении. В отсутствие действия света величина μ почти постоянна, тогда как на свету величина довольно сильно возрастает. Наконец, в растворе этилендиаминадинитродибромоплатины в темноте величина μ почти не изменяется, тогда как на свету величина молекулярной электропроводности μ быстро возрастает, достигая через сутки $169 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Нитратосоединение содержит связь $\text{Pt}-\text{O}-\text{NO}_2$, которая в значительной степени носит ионный характер, и поэтому легко подвергается превращению:



Поэтому в растворе этих комплексов молекулярная электропроводность μ постепенно возрастает, а pH уменьшается. Значения pH и μ растворов динитро- и нитронитратокомплексов почти не изменяются под действием света (рис. 1).

Наиболее сильно изменяется pH раствора под действием освещения в растворе бромосоединения, а наименее сильно у гидроксокомплексов. Промежуточное положение в этом отношении занимают хлорокомплексы. Хотя нитратопроизводные в растворе показывают существенное изменение pH во времени, однако ход кривых pH — время при освещении и в темноте почти идентичен (рис. 1, II).

Таким образом, из приведенного материала следует, что чем более сильными восстановительными свойствами характеризуются адденды, тем более светочувствительными оказываются содержащие их комплексы.

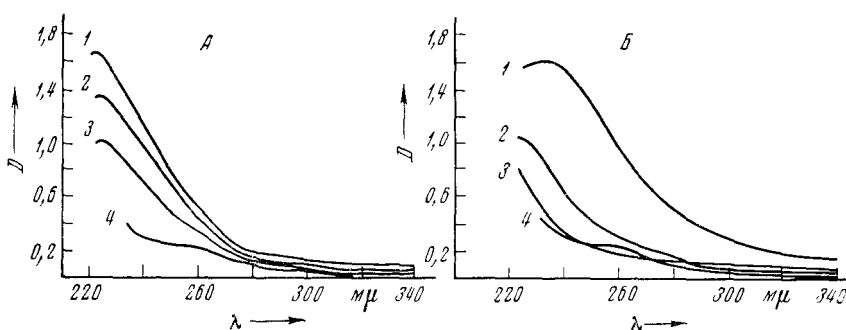


Рис. 2. Спектры поглощения $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ (А) и $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ (Б) снятые сразу же после растворения (1) через двое (2) и трое суток (3); 4 — спектропоглощение $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$

Присутствие в комплексах лигандов окислителей (например, NO_3^-) способствует стабилизации комплексов.

Для доказательства образования комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ в растворах соединений четырехвалентной платины нами были сняты спектры поглощения $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ и $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, подвергнутых облучению светом. Оказалось, что в течение времени у.-ф. спектры растворов $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ и $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ постепенно становятся идентичными (рис. 2). Появление $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ в растворе $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ обусловлено окислительно-восстановительной реакцией типа (II). Для характеристики окислительно-восстановительных свойств перечисленных комплексов нами были измерены

окислительно-восстановительные потенциалы в системах, перечисленных в табл. 1. Чтобы исключить гидролиз комплексов, измерения проводились при высоких концентрациях солей KBr, KCl, KNO₃, KNO₂.

Нам не удалось измерить окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt} - \text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt} - \text{KBr} - \text{KNO}_2$, так как при высокой концентрации KBr нитробромокомплекс $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$ образует дибромокомплекс $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$. При изучении взаимодействия $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$ с KNO₂ и $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ с KNO₂ и KCl установлено отсутствие реакций внутрисферного замещения в рассматриваемых системах.

Таблица 1

Термодинамическая характеристика процесса окисления — восстановления, протекающего в системе $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{XYPt} + 2e = \text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt} + \text{X} + \text{Y}^-$.
Точность измерения E_0 составляет 0,001 в

Соединение	T, °K	E_0 , в	$-\Delta Z$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS	pK
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	296	0,696	32,4	+17,9	—(47,73±0,6)	22,07
	273	0,672	31,0	+17,9	—(47,73±0,6)	22,87
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	297	0,577	26,6	—53,9	—(27,0±0,6)	—
	273	0,436	20,0	—53,9	—	—
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	295	0,622	28,6	+18,7	—(33,96±0,6)	14,77
	273	0,606	27,9	+18,7	—	15,30
$\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$	297	0,831	38,3	+23,3	—(50,35±0,6)	—
	273	0,805	37,4	+23,3	—	—
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$	298	0,401	18,5	—16,7	—(11,82±0,6)	—
	273	0,337	15,5	—16,7	—	—
$\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	295	0,223	10,2	—	—	22,16

Для измерения готовились растворы с суммарной концентрацией платиновых комплексов 0,001 M и с 1 N концентрацией каждой из солей фона. Результаты измерений и вычислений E_0 приведены в табл. 1, из данных которой видно, что рассматриваемые соединения по убывающему значению величины E_0 могут быть расположены в ряды: $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$.

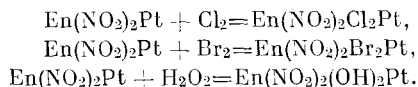
В рассматриваемом ряду соединений $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$ (X=галоген) по мере возрастания восстановительного характера групп, присутствующих на вертикальной координате, наблюдается уменьшение величины E_0 .

Аномальное значение E_0 дигидроксикомплекса обусловлено влиянием pH исследуемого раствора (измерения проводились в щелочной среде).

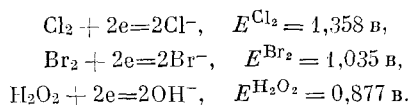
На основе результатов измерения E_0 при разных температурах нами были вычислены термодинамические функции: $-\Delta Z$ — изменение свободной энергии при постоянном давлении; $-\Delta H$ — теплосодержание и ΔS — изменение энтропии для реакции, протекающей в растворе $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{X}_2\text{Pt} = \text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt} + \text{X}_2$ (см. табл. 1). В приведенном ниже ряду рассмотренных соединений наблюдается закономерное изменение величин $-\Delta Z$ и ΔS . Изменение $-\Delta H$ носит иной характер и $-\Delta H$ убывает сверху вниз в ряду: $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. Из табл. 1 видно, что во всех случаях ΔZ имеет отрицательное значение, т. е. в данных условиях возможен самопроизвольный переход комплексов Pt(IV) в соединения двухвалентной платины. Однако по абсолютному значению все наблюдаемые величины $-\Delta Z$ не очень велики. При рассмотрении величин ΔZ важно учитывать, что скорость достижения равновесия (II) может оказаться настолько малой, что практически метастабильное состояние системы может быть очень устойчивым. С этой точки зрения понятно отсутствие светочувствительности дигидроксикомплекса $\text{En}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$. Как видно из табл. 1,

восстановление несимметричных комплексов идет с поглощением тепла, тогда как симметрично построенное соединение восстанавливается с выделением энергии, причем величина теплового эффекта не зависит от температуры опыта в рассматриваемом интервале температур (0—25°).

Наконец, нами были вычислены константы равновесия pK реакции:



В расчетах использовались следующие значения E_0 реакции



Расчет константы равновесия pK велся в соответствии с формулой:

$$\lg K = (E_0^k - E_0^{\text{X}_2}) \cdot 2/0,059.$$

Соответствующие значения pK приводятся в табл. 1.

Отсюда видно, равновесие реакции взаимодействия $\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ с окислителями идет наиболее полно, если окислителем служит хлор или перекись водорода. В соответствующей бромосистеме равновесие сдвинуто в сторону образования двухвалентной платины в большей степени, чем двух перечисленных выше комплексов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев, Н. П. Васильева, ЖНХ, в. 3, 822 (1968).