

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,  
В. Ф. ТРАВКИН, З. Б. ИТКИНА

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЦИДОЛИГАНДОВ НА СВОЙСТВА ПЕНТАГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗООСМИЯ

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных исследованию комплексных соединений переходных элементов, в том числе платиновых металлов с лигандами, содержащими кратные связи: карбонилы, нитрозилы, цианиды и др. В то же время химия комплексных соединений нитрозоосмия, в том числе и пентагалогенокомплексов нитрозоосмия, изучена еще очень мало, хотя еще в 1903 г. Уинтреберт <sup>(1)</sup> описал синтез  $K_2[OsNOHal_5]$  (где  $Hal = Cl, Br, J$ ).

Нам представлялось интересным синтезировать нитрозокомплексы осмия с целью изучения их свойств и строения различными физико-химическими методами в зависимости от природы внутрисферных лигандов, а также для сравнения их со свойствами однотипных нитрозокомплексов рутения, который является ближайшим аналогом осмия.

В качестве исходного соединения для синтеза пентагалогенокомплексов нитрозоосмия использовалась хорошо растворимая в воде соль  $Na_2[OsNo(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$ .

Синтез соединения  $(NH_4)_2[OsNOCl_5]$ , ранее не описанного в литературе, проводился следующим образом. В горячий раствор тетранитрогидроксонитрозоосмеата натрия (1 г соли в 5 мл  $H_2O$ ) приливался 5M раствор  $HCl$  (15 мл), и смесь нагревалась на кипящей водяной бане ~ 30 час. При этом постоянно прибавлялся раствор 5M  $HCl$  таким образом, чтобы общий объем смеси был равен примерно 20 мл. Затем в раствор добавлялось 0,5 г  $NH_4Cl$  и он вновь нагревался ~ 8 час., после чего упаривался до объема ~ 10 мл и охлаждался. Выпавшая из раствора соль перекристаллизовывалась из 1M  $HCl$ , промывалась на стеклянном фильтре небольшим количеством воды и ацетона, сушилась в токе воздуха и доводилась до постоянного веса в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Полученная соль представляет собой вишнево-красные кристаллы, цвет которых очень похож на цвет соответствующего комплекса нитрозорутения.

Коричнево-красные кристаллы соединения  $(NH_4)_2[OsNOBr_5]$  были получены аналогичным способом, только с использованием бромистоводородной кислоты  $HBr$  и  $NH_4Br$ .

Черные кристаллы  $(NH_4)_2[OsNOJ_5]$  получены обработкой исходной соли раствором свежеприготовленной  $HJ$  и  $NH_4J$ . Образующийся при этом элементарный иод отмывался на стеклянном фильтре хлороформом, после чего полученное соединение промывалось и сушилось таким же образом, как и соответствующий комплекс с хлором.

Результаты элементарного анализа синтезированных соединений позволяют идентифицировать их как  $(NH_4)_2[OsNOCl_5]$ ,  $(NH_4)_2[OsNOBr_5]$  и  $(NH_4)_2[OsNOJ_5]$ .

Полученные пентагалогенокомплексы нитрозоосмия представляют собой термически довольно устойчивые соединения. На рис. 1 для примера приведена термогравиграмма  $(NH_4)_2[OsNOCl_5]$  на воздухе. Распад соединения начинается при температуре  $300^\circ$  и сопровождается эндотермическим эффектом с экстремумом при  $340^\circ$ , отвечающим удалению двух молекул  $NH_4Cl$  (рассчитано на убыль массы двух молекул  $NH_4Cl$  20,1%; най-

дено по кривой убыли массы 20,0%). Нитрозогруппа, так же как и в соответствующих соединениях рутения, оказалась прочно связанной во внутренней сфере комплекса и распад ее начинается только при температуре выше 400°. На это указывает тот факт, что в и.-к. спектре продукта, выдержанного 15 мин. при ~400°, присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1845 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о присутствии в нем нитрозогруппировки OsNO. Дальнейшее разложение соединения сопровождается сильными эндо- и экзотермическими эффектами и заканчивается

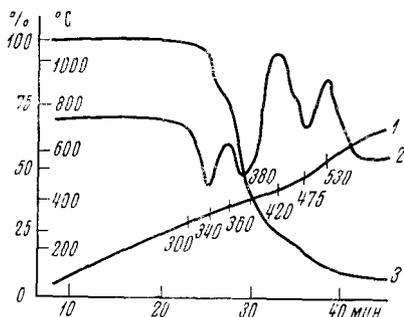


Рис. 1

Рис. 1. Термограмма (1, 2) и гравиграмма (3)  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$

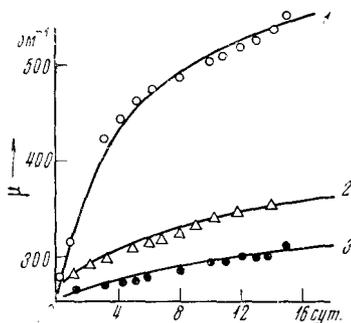


Рис. 2

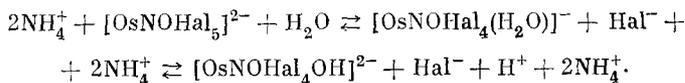
Рис. 2. Влияние природы лигандов на изменение молекулярной электропроводности  $\mu$  (ом<sup>-1</sup>) во времени. 1 —  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOJ}_5]$ , 2 —  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOBr}_5]$ , 3 —  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$  (разбавление 1000 л/моль;  $t = 25^\circ$ )

полным удалением вещества (убыль массы 100%), вероятно, в виде  $\text{OsO}_4$ .

Разложение  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOBr}_5]$  на воздухе начинается при температуре 400°, а  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOJ}_5]$  при 420°. Их термический распад также сопровождается рядом сильных эндо- и экзотермических эффектов, протекает по сложному механизму и заканчивается полным удалением вещества.

Изучение свойств синтезированных соединений в водных растворах показало, что величины молекулярной электропроводности растворов пентагалогенонитрозоосмеатов аммония в воде характерны для трехионных электролитов типа 2—1 (табл. 1).

Рост величины  $\mu$  во времени при 25° (рис. 2) указывает на протекание гидролиза соединений в водных растворах по схеме, первая стадия которой может быть представлена следующим образом:



Как видно из полученных данных, склонность к реакциям аквазации и гидролиза у пентагалогенокомплексов нитрозоосмия увеличивается при переходе от хлоро- к бром- и далее иодо-лигандам во внутренней сфере комплексов нитрозоосмия.

В электронном спектре поглощения в видимой области раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$  в воде и 1 M HCl наблюдаются две полосы поглощения при  $\lambda$  446 ( $\epsilon \sim 51$ ) и 556 м $\mu$  ( $\epsilon \sim 40$ ). В случае комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOBr}_5]$  в тех же условиях наблюдается полоса поглощения при  $\lambda$  474 м $\mu$  ( $\epsilon \sim 80$ ) с плечом в области 500—600 м $\mu$  (рис. 3). Положение и интенсивность этих полос поглощения указывают на то, что они, по-видимому, могут быть отнесены к  $d-d$ -электронным переходам на молекулярных орбиталях, локализованных преимущественно на атоме осмия<sup>(2)</sup>.

И.-к. спектры синтезированных соединений изучены в области 400—4000 см<sup>-1</sup> (см. табл. 2).

Величины  $f_{NO}$  и  $r_{NO}$  (табл. 2) рассчитаны по формулам Ю. Я. Харитонов (3).

Как видно из полученных данных, в ряду ацидолигандов Cl — Br — J величины  $\nu_{NO}$  и  $\nu_{Os-N}$  уменьшаются в той же последовательности, как и для пентагалогенокомплексов нитрозорутения (4). Вероятно, увеличение электроно-донорных свойств лигандов в этом ряду приводит к смещению электронной плотности на центральный атом комплекса, т. е. к уменьшению эффективного положительного заряда на атоме осмия, что и вызывает рост дативной составляющей связи Os — N за счет смещения электронов на свободную разрыхляющую орбиталь NO-группы и ослабление донорно-акцепторной и ковалентной составляющей связи Os—N.

Понижение частоты  $\nu_{NO}$  говорит об уменьшении силовой постоянной связи азот — кислород и об увеличении расстояния между атомами  $r_{NO}$  (табл. 2). Наблюдаемое понижение частот  $\nu_{OsN}$ , так же как и для соответствующих пентагалогенокомплексов нитрозорутения (4), по-видимому, можно связать с ослаблением силовой постоянной связи  $f_{OsN}$ .

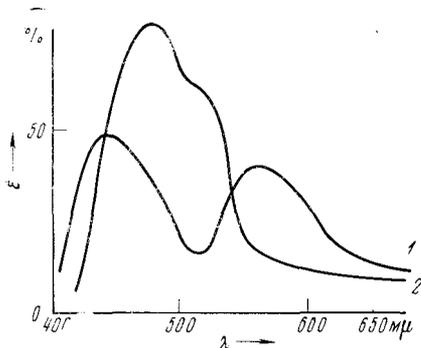


Рис. 3. Электронные спектры 0,05 M растворов в 1 M HCl: 1 —  $(NH_4)_2[OsNOCl_5]$ , 2 —  $(NH_4)_2[OsNOBr_5]$

Таблица 1

Молекулярная электропроводность  $\mu$  пентагалогенонитрозоосмеатов аммония в воде при  $25 \pm 0,05^\circ$  ( $ом^{-1} \cdot см^2 \cdot мол^{-1}$ ) \*

Соединение	Разбавление, л/мол			
	500	1000	2000	4000
$(NH_4)_2 [OsNOCl_5]$	239	246	259	281
$(NH_4)_2 [OsNOBr_5]$	230	250	262	280
$(NH_4)_2 [OsNOJ_5]$	242	252	260	287

\* Измерения проводились через 15 мин. после начала растворения соли в воде.

Таблица 2

Волновые числа  $\nu$  максимумов полос поглощения в и.-к. спектрах  $(NH_4)_2 [OsNOHal_5]$ , силовые постоянные  $f$  и межатомные расстояния  $r$  связи N — O.

Соединение	$\nu_{Os-N}, см^{-1}$	$\nu_{NO}, см^{-1}$	$f_{NO}, мдин/А$	$r_{NO}, А$
$(NH_4)_2 [OsNOCl_5]$	595	1862	15,26	1,156
$(NH_4)_2 [OsNOBr_5]$	578	1850	15,05	1,159
$(NH_4)_2 [OsNOJ_5]$	545	1830	14,72	1,162

Увеличение ионного радиуса металла при переходе от рутения к осмию в одотипных комплексах должно приводить к росту дативной и ослаблению донорно-акцепторной составляющих связи Me — N, а, значит, и к понижению частот валентных колебаний связи  $\nu_{NO}$ . Действительно, частоты  $\nu_{NO}$  в и.-к. спектрах пентагалогенонитрозорутениатов выше (4), чем для соответствующих соединений осмия (например, для  $(NH_4)_2 [RuNOCl_5]$   $\nu_{NO} = 1900 см^{-1}$ ).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на значительное влияние природы внутрисферных ацидолигандов на свойства пентагалогенокомплексов нитрозоосмия. Термическая устойчивость на воздухе соединений  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOHal}]_5$  растет при переходе от хлоро- к бром- и далее к иодо-лигандам во внутренней сфере комплексов. В то же время склонность к гидролизу пентагалогенонитрозоосмеатов в водных растворах увеличивается в ряду  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Нитрозогруппировка достаточно прочно связана во внутренней сфере комплексов ковалентной, донорно-акцепторной и дативной связями и не разрушается даже при длительном кипячении соединений в кислых растворах. Ее электронная конфигурация существенно зависит от природы ацидолигандов, причем в ряду  $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$  по мере роста электроно-донорных свойств лигандов наблюдается понижение значений  $\nu_{\text{OsN}}$ ,  $\nu_{\text{NO}}$ ,  $f_{\text{NO}}$  и увеличение  $r_{\text{NO}}$ .

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Wintrebert, Ann. Chim. Phys., 28, 7, 45 (1903). <sup>2</sup> К. Б. Яцимирский в сборн. Применение спектроскопии в химии комплексных соединений, М.—Л., 1964, стр. 5. <sup>3</sup> Ю. Я. Харитонов, ЖРХХ, 6, 2601 (1961). <sup>4</sup> Н. М. Сеницын, К. И. Петров, ЖСХ, 9, 45 (1968).