

Ю. Г. БРЕУСОВА-БАЙДАЛА, Н. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ,
академик В. И. СПИЦЫН

**О ВОЗДЕЙСТВИИ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДЫЕ
ГАЛОГЕНО-, ГИДРОКСО- И АММИНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ
ПЛАТИНЫ**

Известно, что некоторые соединения платины в твердом состоянии при действии ионизирующего излучения разлагаются до металла⁽¹⁾. Целью данной работы было изучение зависимости радиационно-химической устойчивости комплексных соединений платины от их природы (состояния окисления центрального атома, природы заместителей, величины заряда комплексного иона, геометрической изомерии).

Действию γ -излучения подвергались твердые комплексы двух- и четырехвалентной платины, содержащие во внутренней сфере лиганда NH_3 , Cl^- , Br^- , J^- и OH^- . Перечисленные галогено- и гидроксогруппы характеризуются различной величиной сродства к электрону, т. е. различаются между собой поляризационным или окислительно-восстановительным взаимодействием с центральным ионом. Все исследованные соединения, перечисленные в тексте и табл. 1, 2, были синтезированы в соответствии с описанными в литературе методиками. Анализ на платину проводили путем термического разложения комплекса до металла. Содержание азота определяли по методу Дюма. Облучение проводили на радиационной установке Co^{60} активностью 16 000 г-экв. радия*. Мощность дозы составляла $1,7-2,7 \cdot 10^{16}$ эв/г·сек. Воздушно-сухие вещества помещали в ампулы из молибденового стекла и облучали при доступе воздуха. Использовались дозы $\sim 7 \cdot 10^{22}$ и в некоторых случаях $\sim 4 \cdot 10^{22}$ эв/г. Температура образцов во время опыта не превышала 50–55° С. Облученные вещества подвергали исследованию на содержание металлической платины. Для этого образцы растворяли в горячей воде, платиновую чернь отфильтровывали, прокаливали при 600–700° и взвешивали. По выходу металлической платины определяли степень разложения комплекса (табл. 1, 2).

Хлоро- и бромокомплексы четырехвалентной платины: K_2PtCl_6 ; $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$; $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$; $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$; $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{BrClPt}$; $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Br}_2\text{Pt}$;

Таблица 1
Радиолиз комплексов платины

Соединение	Доза, эв/г· 10^{22}	Степень разложения, вес. %
Гидроксо- и амминсодержащие галогенокомплексы Pt(IV)		
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	4,2	1,5 ($\pm 0,2$)
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	7,4	2,5 ($\pm 0,2$)
$(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{PtCl}_2$	7,7	3,6 ($\pm 0,1$)
$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	7,1	3,8 ($\pm 0,5$)
$(\text{NH}_3)_2\text{J}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	6,8	25,5 ($\pm 1,5$)
$(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	7,2	51,6 ($\pm 2,0$)
Иодсодержащие комплексы Pt(II) и Pt(IV)		
$(\text{NH}_3)_2\text{J}_2\text{Pt}$	6,7	9,0 ($\pm 1,5$)
$(\text{NH}_3)_2\text{J}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	6,8	25,5 ($\pm 1,5$)
K_2PtJ_6	4,9	35,0 ($\pm 0,5$)
$(\text{NH}_3)_4\text{J}_2\text{PtJ}_2$	6,8	53,5 ($\pm 3,0$)

* Использовалась установка во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке нефти Министерства нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР.

$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Pt}$; $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}$; $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$ * при поглощенных дозах до $6,0-7,5 \cdot 10^{22}$ эв/г являются радиационно устойчивыми, поскольку для этой группы солей не наблюдалось образования металлической платины. Однако уже при частичном замещении ионов хлора и брома гидроксильными группами радиационная устойчивость комплекса заметно понижается. Как видно из данных табл. 1, все соединения ряда гидроксоамминокомплексов при использованных дозах более или менее значительно разлагались.

Сравнение результатов исследования однотипных гидроксокомплексов состава $(\text{NH}_3)_2\text{X}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4\text{Pt}$ показало, что замещение хлора бромом только немного повышает чувствительность к

Таблица 2
Радиолиз галогенокомплексов Pt(II)

Соединение	Доза, эв/г 10^{22}	Ст. разложения, вес. %	Доза, эв/г 10^{22}	Ст. разложения, вес. %
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	4,1	2,3 ($\pm 0,2$)	7,2	2,3 ($\pm 0,2$)
$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$	4,3	2,7 ($\pm 0,1$)	7,6	2,7 ($\pm 0,1$)
K_2PtCl_4	—	—	6,0	3,9 ($\pm 0,7$)
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	4,1	3,3 ($\pm 0,2$)	7,2	8,3 ($\pm 0,5$)
$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	4,0	2,3 ($\pm 0,3$)	7,0	7,5 ($\pm 2,0$)
$(\text{NH}_3)_2\text{J}_2\text{Pt}$	3,8	9,0 ($\pm 1,5$)	6,7	9,0 ($\pm 1,0$)

действию γ -излучения, тогда как замещение хлора и брома иодом, а затем всех этих галогенов гидроксильными группами вызывает исключительно резкое понижение устойчивости.

В табл. 1 представлены результаты радиационно-химического исследования подсодержащих веществ, являющихся аналогами некоторых рассмотренных в работе хлоро- и бромокомплексов. Как видно, подсодержащие соединения, особенно в случае четырехвалентной платины, характеризуются низкой радиационной устойчивостью. С повышением содержания хлора и брома соединения становятся устойчивее, а с увеличением числа иодогрупп — наоборот, чувствительнее к действию радиации. Однако низкая устойчивость подсодержащих соединений Pt, представленных в табл. 1, обусловлена не только наличием иода во внутренней или внешней сфере комплекса, но и одновременным присутствием амино- и гидроксогрупп.

Нужно отметить некоторые особенности радиолиза галогенсодержащих соединений двухвалентной платины. При использованных дозах 4,3 и $7,7 \cdot 10^{22}$ эв/г все хлоро- и бромокомплексы этого ряда, в отличие от соответствующих солей четырехвалентной платины, подвергались заметному разложению. Однако в группе соединений двухвалентной платины, как видно из табл. 2, более устойчивыми являются хлорокомплексы. Величина степени разложения почти для каждого из них составляет в среднем 3% и для использованных условий облучения является, по-видимому, предельной, поскольку при обеих дозах, различающихся в 1,7 раза, она имеет одно и то же значение. Исключение в этом отношении составляет цис-[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$], представляющий собой, в отличие от транс-[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$], термодинамически неравновесный комплекс⁽²⁾, изомеризующийся под действием радиации в транс-форму **^(3, 4). Это соединение, а также транс-[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$] и [$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$] отличаются от соответствующих хлорокомплексов меньшей радиационной устойчивостью. Первые два из них в интер-

* Формулы соединений написаны по методу И. И. Черняева⁽¹⁰⁾.

** Результаты более подробного исследования радиолиза цис- и транс-дихлородиамминов платины (II) будут опубликованы нами в отдельном сообщении.

вале использованных доз, по-видимому, разлагаются автокаталитически, поскольку увеличение поглощенной дозы в 1,7 раза влечет за собой возрастание степени разложения почти в три раза. Степень разложения этих веществ при поглощенной дозе $7,6 \cdot 10^{22}$ эв/г достигает 8%, тогда как для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ при дозе $3,8 \cdot 10^{22}$ эв/г она составляет уже 9–10% и в интервале изученных доз не изменяется.

Сопоставление результатов разложения транс-изомеров галогенсодержащих диамминов платины (II), являющихся термодинамически равновесными комплексами, показало, что последовательность изменения радиационной устойчивости этих соединений при переходе от хлоридов к бромидам и иодидам соответствует найденному Гринбергом и Птицыным⁽⁵⁾ «обращенному ряду» уменьшающейся их термической устойчивости. Максимальная степень радиационного разложения, найденная нами для транс-изомеров дигалогенодиамминкомплексов платины (II), как показано ниже, уменьшается в том же ряду:



Как было сказано, наименее устойчивы соединения четырехвалентной платины следующего состава:



а наиболее прочные – соответствующие комплексы, содержащие хлор и бром:

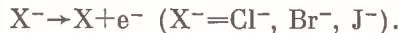
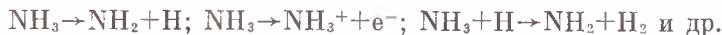


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Отсюда можно сделать вывод, что в случае соединений четырехвалентной платины цис- и транс-изомерия, величина и знак заряда комплекса, а также характер связи иона с центральным атомом не оказывают заметного влияния на радиолиз веществ. Устойчивость к действию γ -излучения этой группы солей находится в зависимости от их состава и определяется, видимо, восстановительными свойствами лигандов, а также окислительно-восстановительной способностью продуктов радиолиза веществ. Так, продукты радиолиза хлоро- и бромокомплексов (свободные хлор и бром) являются окислителями по отношению к платине, что служит препятствием для протекания восстановительного процесса в комплексе. Наоборот, предполагаемые продукты радиолиза лигандов NH_3, OH^- и J^- (гидразин, вода) могут способствовать восстановлению комплекса. Сравнение результатов исследования радиолиза генетически связанных пар соединений двух- и четырехвалентной платины, например, цис- и транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4], \text{K}_2[\text{PtCl}_4] - \text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и т. д. показало, что радиационная устойчивость галогенсодержащих соединений находится в зависимости также от состояния окисления центрального иона. Окислительная способность центрального иона и восстановительные свойства лигандов, согласно^(6, 7), обусловливают характер внутрисферного окислительно-восстановительного взаимодействия между лигандами и центральным ионом. В соответствии с этим, можно утверждать, что радиационная устойчивость комплексов платины находится в зависимости от степени окислительно-восстановительного взаимодействия центрального иона с лигандом. Кроме того, радиационная устойчивость дигалогеноамминов в случае двухвалентной платины зависит от строения комплекса.

Хотя полученные результаты не дают возможности однозначно судить о механизме процесса, некоторые предположения по этому вопросу могут быть сделаны. Известно, что при облучении твердого аммиака и ряда солей, содержащих анионы $\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$, протекают следующие про-

дессы⁽⁸⁾:



Согласно этому, отщепление электрона от координированных ионов влечет за собой восстановление центрального иона. Такой процесс у гидроксо-комплексов протекает легче и полнее вследствие низкой величины сродства радикала OH к электрону (41,1 ккал) ⁽²⁾. В ряду Cl—Br—J сродство атомов к электрону понижается, выражаясь, соответственно значениями 91,4; 85,8 и 78,6 ккал ⁽²⁾. В указанном направлении уменьшается радиационная устойчивость галогенокомплексов. Присутствие в цис-положении двух молекул аммиака облегчает образование гидразина, проявляющего восстановительные свойства. Это, видимо, является одной из причин того, что цис-дихлородиамминплатина менее устойчива, чем транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова и др., ДАН, т. 132, 406 (1960). ² А. В. Николаев, А. М. Рубинштейн, Изв. сект. платины, в. 21, 126 (1948). ³ Ю. Г. Бреусова, Реф. докл. научн. конфер. молодых ученых МГУ, М., 1968. ⁴ Ю. Г. Бреусова, Н. Н. Жегловская, В. И. Спицын, Тез. докл. X Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений, Киев, 1969. ⁵ А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. сект. платины, в. 9, 55 (1932). ⁶ А. А. Гринберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 350. ⁷ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, гл. 9, М.—Л., 1966. ⁸ С. Я. Пшежецкий, Механизм и кинетика радиационно-химических реакций, гл. 4 и 9, М., 1968. ⁹ К. Б. Яцумирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 44. ¹⁰ Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы, под ред. И. И. Черняева, «Наука», 1964, стр. 7.