

А. В. БАБАЕВА

**ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И СПЕКТРЫ АБСОРБЦИИ ИХ РАСТВОРОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ
ОБЛАСТИ ***

Многообразие комплексных соединений таких типичных комплексообразователей, как благородные металлы, обязано не только вариациям в природе кислых и нейтральных заместителей, находящихся во внутренней сфере, но и наличию различных видов изомерии, среди которых геометрическая изомерия играет особо важную роль. И. И. Черняев, установивший закономерность транс-влияния, показал, что геометрия внутренней сферы комплексных соединений существенным образом оказывается на направлении реакции внутрисферного обмена.

Среди благородных металлов платина как в двух-, так и в четырехвалентном состоянии является элементом, образующим наиболее устойчивые в водной среде геометрически изомерные соединения.

Эти так называемые цис- и транс-изомеры различаются своим химическим поведением, а также и многими физико-химическими свойствами: растворимостью, значением начальной электропроводности и характером изменения ее во времени, величинами дипольных моментов и спектрами поглощения в видимой области, т. е. окраской. Известно, что в большинстве случаев цис-изомеры аминоацидосоединений платины обладают более глубокой окраской, чем транс-изомеры.

На изомерных диамминах двухвалентной платины, именно на цис- и транс-диамминдихлориде $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, диамминнитрохлориде $[Pt(NH_3)_2 \cdot NO_2Cl]$ и диамминдинитрате $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ нами [1] было показано, что спектры поглощения растворов этих соединений различаются также положением полос абсорбции и в ультрафиолетовой области.

Как мы уже указывали [1], многие наши предшественники, изучавшие спектры поглощения изомерных комплексных соединений кобальта, не пришли к однозначным выводам о влиянии конфигурации соединений на их спектры абсорбции.

При исследовании влияния геометрической изомерии приведенных выше комплексных соединений платины на их ультрафиолетовые спектры поглощения нами было констатировано, что максимумы полос абсорбции транс-изомеров смешены в область меньших частот по сравнению с таковыми цис-изомеров, и, таким образом, сопоставление кривых поглощения растворов изомерных соединений позволяет определить конфигурацию каждого из них.

Для подтверждения правильности этого вывода и для выяснения во-

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21—25 апреля 1948 г.

проса, всегда ли имеет место смещение максимумов полос абсорбции при переходе от цис- к транс-изомеру, нами совместно с Е. С. Лапир было предпринято дальнейшее исследование светопоглощения ряда цис-, транс-изомеров дихвалентной платины.

Так, были получены спектры поглощения $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, $[Pt(NH_2\cdot OH)_2(NO_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2Cl_2]$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, синтезированных по методикам, имеющимся в литературе, $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, цис-изомер которого впервые выделен нами совместно с М. А. Мосягиной, $[PtNH_3\cdot C_2H_4Cl_2]$ и $[PtNH_3C_2H_4Cl_2Br]$, предоставленных в наше распоряжение А. Д. Гельман.

Растворы вышеуказанных соединений готовились непосредственно перед спектрографированием во избежание могущего иметь место гидролиза во времени.

В большинстве случаев растворителем служила вода. Соединения, содержащие этилен, растворялись в этиловом спирте.

В зависимости от светопоглащающей способности соединения употреблялись растворы концентраций от 0.0005 до 0.05 моля на 1 л.

Исследование светопоглощения было проведено по методу Г. Шейбе [2], в котором фотометрирование производят при помощи сектора с использованием ромба Гюффнера, позволяющего иметь спектры пучков света, прошедших через раствор и растворитель в непосредственной близости.

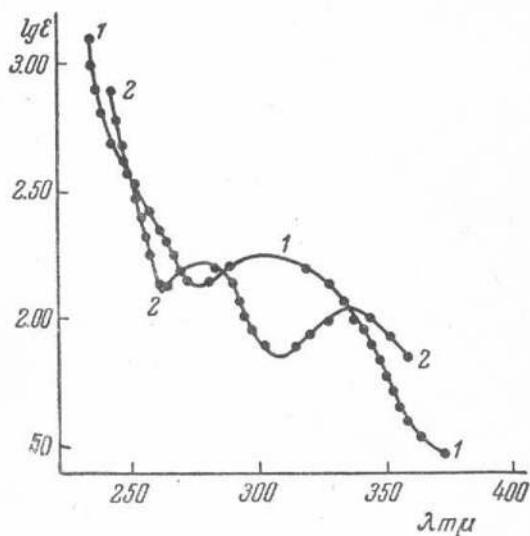
Источником спектра служила дуга между железными электродами. Спектр фотографировался при помощи кварцевого спектрографа Фуэса.

Молекулярные коэффициенты абсорбции вычислялись по известной формуле Шейбе

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{100}{n} = \varepsilon cd,$$

где I_0 и I — соответственно интенсивности светового потока, вошедшего в поглащающую среду и вышедшего из нее, т. е. ослабленного; n — отверстие сектора в градусах; ε — молярный коэффициент поглощения, c — концентрация раствора исследуемого вещества и d — толщина поглащающего слоя. Область светопоглощения простиралась от 450 до 220 мк.

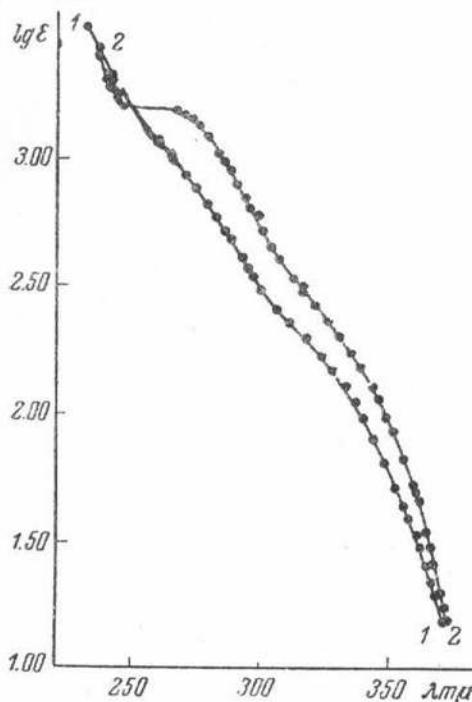
Спектры поглощения водных растворов изомерных дибромодиамминов платины $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ (концентрация 0.01—0.001 М), подкисленных несколькими каплями разбавленной бромистоводородной кислоты для предупреждения гидролиза, идентичны со спектрами исследованных ранее изомерных дихлородиамминов платины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Согласно спектрохимическому ряду, кривые бромидов испытывают батохромное сме-



Фиг. 1. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_2Br_2]$; 1 — цис-; 2 — транс-

щение по сравнению с кривыми поглощения хлоридов. Спектр цис-дигидроксиламиновых динитритов платины $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]$ состоит из широкой полосы с максимумом около $310 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 2.02$) (фиг. 1). Спектр же транс-изомера представлен в этой области двумя полосами: коротковолновой, с максимумом при $276 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 2.20$), и длинноволновой, с максимумом, лежащим при $335 \text{ m}\mu$. Соотношения о положении длинноволновой полосы, найденные для изомерных дихлородиамминов, имеют место и у дигидроксиламинов платины. Именно: у транс-изомера эта полоса имеет максимум при меньших частотах, чем цис-изомера.

Изомерные дигидроксиламиновые динитриты платины $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]$ являются аналогами аммиачных динитритов. Их спектры поглощения в ультрафиолетовой области оказались также аналогичными. Цис-изомер дает почти непрерывную абсорбцию, возрастающую в сторону коротковолнового конца спектра (фиг. 2). Спектр транс-изомера состоит из явно выраженной полосы с плоским максимумом, лежащим между 265 и $250 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 3.20$). Исследованные нитриты имеют намек на полосу при $360 \text{ m}\mu$, обусловленную, очевидно, селективной абсорбцией нитрогруппы. Сопоставление кривых абсорбции цис- и транс-динитродигидроксиламинов платины свидетельствует о наличии и в этом случае сдвига кривой поглощения в область длинных волн при переходе от цис- к транс-изомеру.



Фиг. 2. Кривые поглощения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]$; 1 — цис-; 2 — транс-

единения этих авторов не были идентичны, а попытки других исследователей повторить эти опыты оканчивались неудачей.

Нам с М. А. Мосягиной удалось синтезировать это труднодоступное соединение, охарактеризовать его с физико-химической стороны и доказать его цис-конфигурацию.

Спектр поглощения раствора этого соединения в сопоставлении со спектром абсорбции транс-изомера подтверждает правильность нашего утверждения о его конфигурации.

Транс $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ в виде 0.01—0.005 М раствора дает спектр поглощения в ультрафиолетовой области, состоящей из двух близлежащих полос с окончаниями при $\lambda_1 \approx 358 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 1.46$) и $\lambda_2 = 300 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 2.00$).

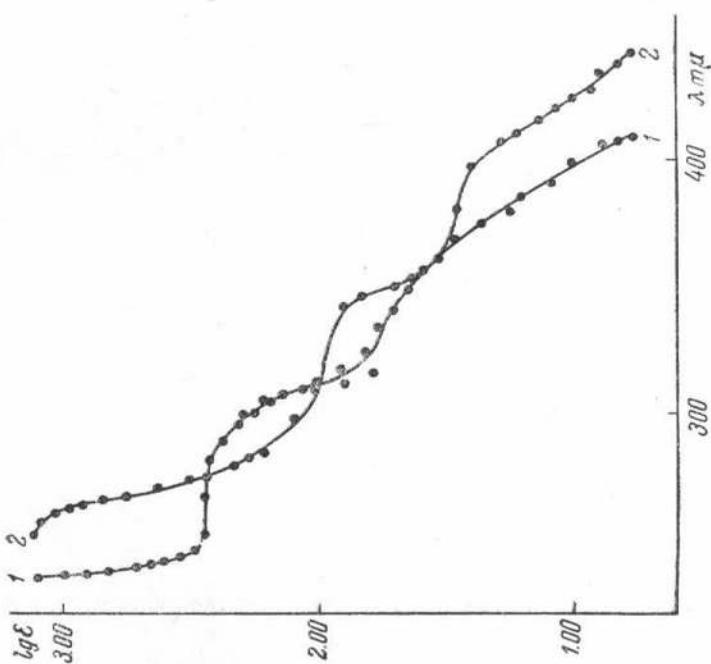
Кривая абсорбции света цис-изомера по форме повторяет кривую транс-изомера, но полосы абсорбции смешены в сторону коротковолнового конца спектра (фиг. 3).

Смешанный тетрамин двухвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$

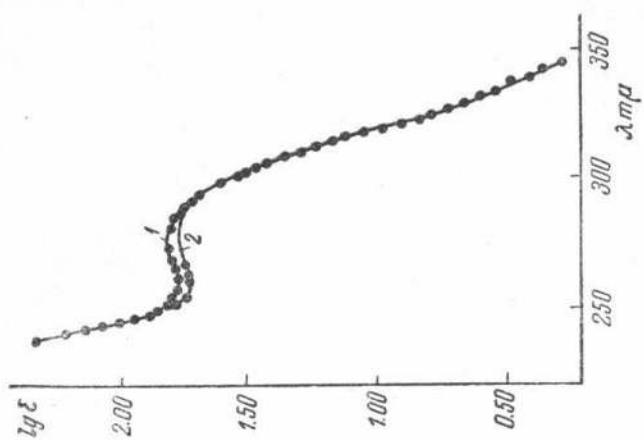
показывает спектр поглощения, аналогичный спектру транс-изомера, но с более сильным сдвигом в сторону коротковолнового конца спектра. Спектр цис-изомера отличается от спектра транс-изомера тем, что он не содержит полосы поглощения при $300 \text{ m}\mu$.

Дихлородигидроксиламинплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ до совсем недавнего времени была известна только в виде транс-изомера. Гофман, а затем Вольфрам [3] описали соединение, которое они приняли за цис-изомер. Однако

эти соединения не имели одинаковых свойств.

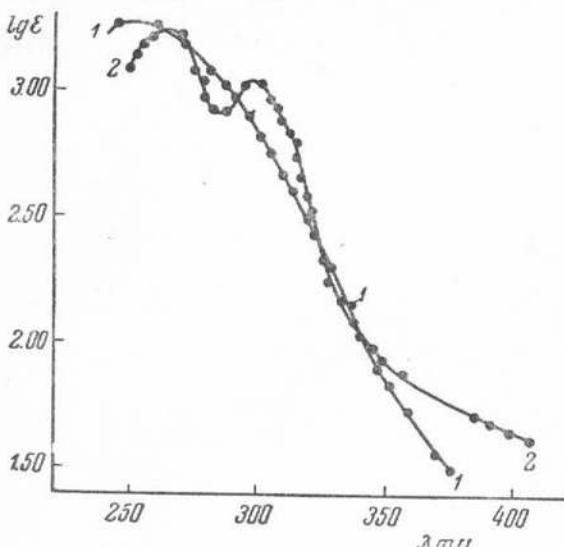


Фиг. 3. Кривые поглощения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 1 — цис; 2 — транс-



Фиг. 4. Кривые поглощения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_4\text{OH})_2\text{Cl}_2]$; 1 — цис; 2 — транс-

известен также в двух изомерных цис- и транс-формах. Оба изомера обладают поглощением только в ультрафиолетовой области. Их спектры (фиг. 4) характеризуются одной четкой полосой с максимумом при 276 м μ ($\lg \epsilon = 1.80$). Кривые абсорбции цис- и транс-изомера почти совершенно налагаются друг на друга. Различаются они лишь коэффициентами абсорб-



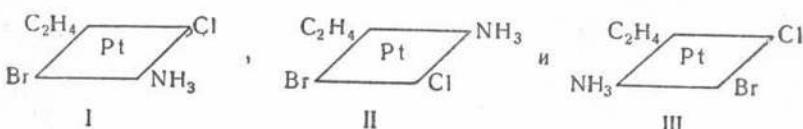
Фиг. 5. Кривые поглощения растворов $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$; 1 — цис-; 2 — транс-

ции в минимуме; $\lg \epsilon$ цис-изомера больше такового транс-изомера. Следовательно, изомерные смешанные тетрамины спектроскопически мало различаются. Различие в характере спектра и в положении полос, видимо, должно быть обусловлено наличием по меньшей мере двух кислых внутрисферных заместителей. В присутствии одного кислого заместителя, как, например, у $[CoEn_2NH_3Br]Br_2$ (En — этилендиамин) и $[CrEn_2NH_3Br]Br_2$, спектры которых исследовались Шибата и Урбэном [4], не обнаруживается существенного различия в абсорбции изомеров.

Найдено лишь, как и в исследованном нами случае, что $\lg \epsilon$ в минимуме кривой имеет меньшее значение для транс-изомера, чем для соответствующего цис-соединения.

Спектр поглощения спиртового раствора (конц. 0.002—0.001 моль/л) транс-дихлорамминэтиленплатины $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$ имеет характерный вид (фиг. 5). Он состоит из двух хорошо выявленных полос с максимумами при 300 м μ ($\lg \epsilon = 3.04$) и 265 м μ ($\lg \epsilon = 3.22$). В спектре цис-изомера имеется только одна полоса с максимумом при 250 м μ ($\lg \epsilon = 3.28$).

Этиленамминхлоробромид платины $[PtC_2H_4NH_3ClBr]$ получен А. Д. Гельман [5] в виде трех изомеров:



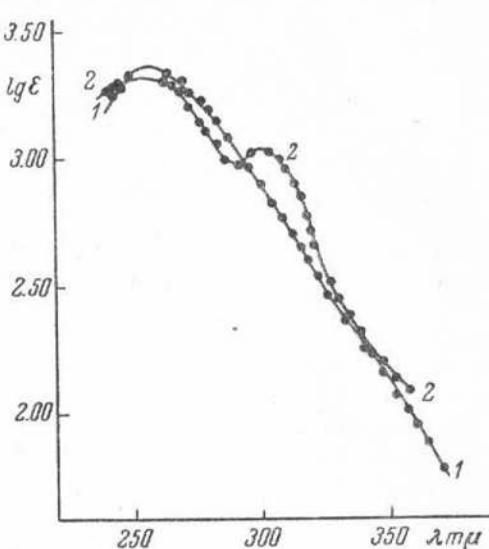
Два первых служили предметами нашего исследования. Их спектры (фиг. 6) аналогичны спектрам описанных выше дихлоридов. Максимумы полос транс-изомера находятся при 254 м μ ($\lg \epsilon = 3.32$) и 300 м μ ($\lg \epsilon = 3.04$), а цис-изомера — при 258 м μ ($\lg \epsilon = 3.86$).

Дихлородиамминпалладий $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ известен в двух геометрически изомерных формах. Цис-изомер сравнительно мало устойчив и имеет тенденцию изомеризоваться в более устойчивую транс-форму. Этому способствует, с одной стороны, растворитель — вода, а с другой стороны — повышение температуры.

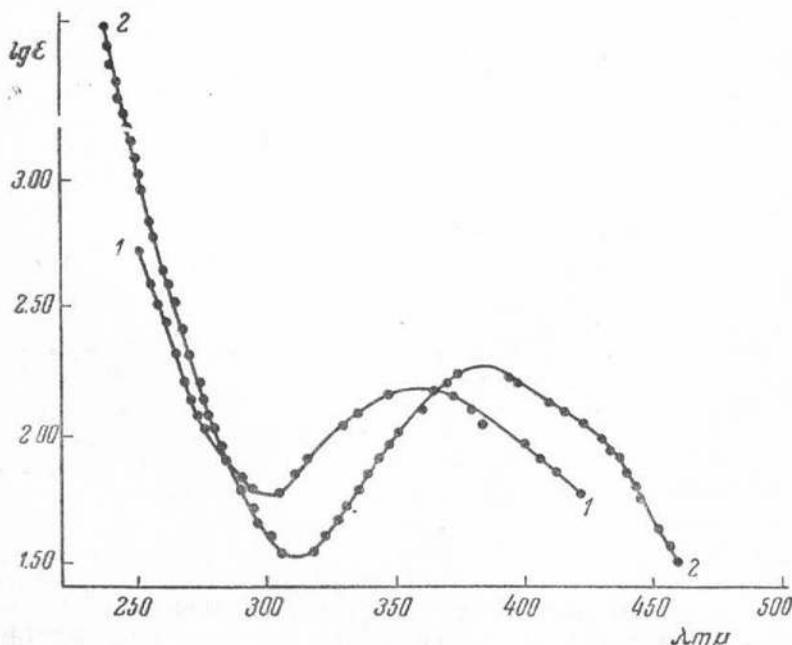
Мы постарались получить спектры поглощения обоих изомеров, чтобы обнаружить и у комплексных соединений двухвалентного палладия раз-

личие в ультрафиолетовых спектрах в зависимости от конфигурации молекулы. Опыт показал, что кривые поглощения водных растворов обоих соединений почти налагаются друг на друга, лишь незначительно отличаясь значениями молекулярных коэффициентов поглощения. Максимум единственной в ультрафиолете широкой полосы для цис- и транс-изомеров находится при $360 \text{ m}\mu$ (фиг. 7).

Растворы обоих изомеров не подчиняются закону Беера. Полосы абсорбции водных растворов как цис-, так и транс-изомеров испытывают батохромное смещение на одну и ту же величину при подкислении растворов соляной кислотой. Это смещение полосы абсорбции в сторону меньших частот является следствием замещения молекул воды, вошедших во внутреннюю сферу комплекса, на хлор-ионы, концентрация которых увеличена добавлением соляной кислоты. Полное сходство спектров водных растворов изомеров и одинаковое их поведение при подкислении растворов свидетельствуют о том, что под влиянием ультрафиолетовой радиации в разбавленных растворах дихлородиамминпалладия имеет место изомеризация цис-формы в транс-.



Фиг. 6. Кривые поглощения растворов $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{ClBr}]$; 1 — цис-; 2 — транс-



Фиг. 7. Кривые поглощения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 1 — без HCl ; 2 — с HCl

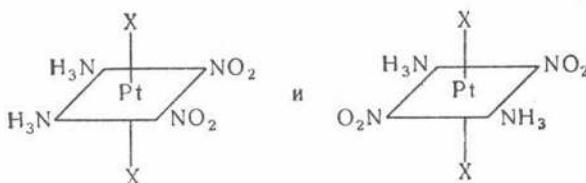
При окислении комплексных соединений двухвалентной платины, имеющих плоскостное строение, как известно, возникает новая координация, перпендикулярная к плоскости, в которой располагаются вокруг платины четыре краевых заместителя.

Химический опыт показывает, что благодаря некоторой своеобразной инертности внутренней сферы комплексных соединений при окислении, как правило, не происходит процессов изомеризации.

Исследование спектров поглощения соединений четырехвалентной платины диамминового ряда заставляет нас добавить, что молекулы при окислении не только сохраняют свои наследственные признаки, но и акцентируют их.

И. И. Черняевым совместно с Г. С. Муравейской [6] детально изучены соединения динитродиамминового ряда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NO}_2$. Пользуясь правилом транс-влияния, авторы нашли пути синтеза многих интересных соединений четырехвалентной платины в изомерных формах.

Воспользовавшись препаратами, любезно предоставленными нам авторами, мы предприняли изучение интересующего нас вопроса о влиянии геометрической конфигурации молекул комплексных соединений на спектры поглощения их растворов. Исследованию подвергались изомерные дигромо-, дихлоро-, хлоробромо-, нитрохлоро- и дигидроксосоединения динитродиамминового ряда, т. е. соединения, имеющие следующие конфигурации:



Все соединения, с которыми мы имели дело, относятся, как это видно из вышеприведенных формул, к классу неэлектролитов. Однако все они обнаруживают в водном растворе заметную электропроводность вследствие гидратационных процессов, причем у транс-изомеров это влияние заметно в большей степени, чем у цис-изомеров, что обусловлено большей подвижностью кислых групп в транс-положении благодаря эффекту транс-влияния.

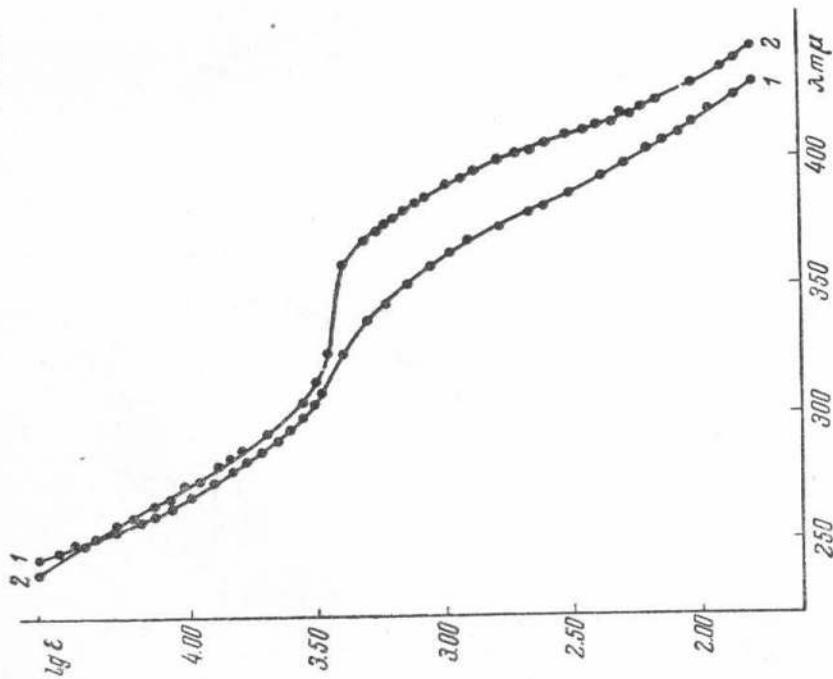
Учитывая это явление, мы подкисляли несколькими каплями соляной или соответственно бромистоводородной кислоты растворы тех соединений, которые обнаруживали сильное изменение электропроводности с разведением.

Исследованию подвергались только свежеприготовленные растворы концентрации 0,001—0,0001 моль/л.

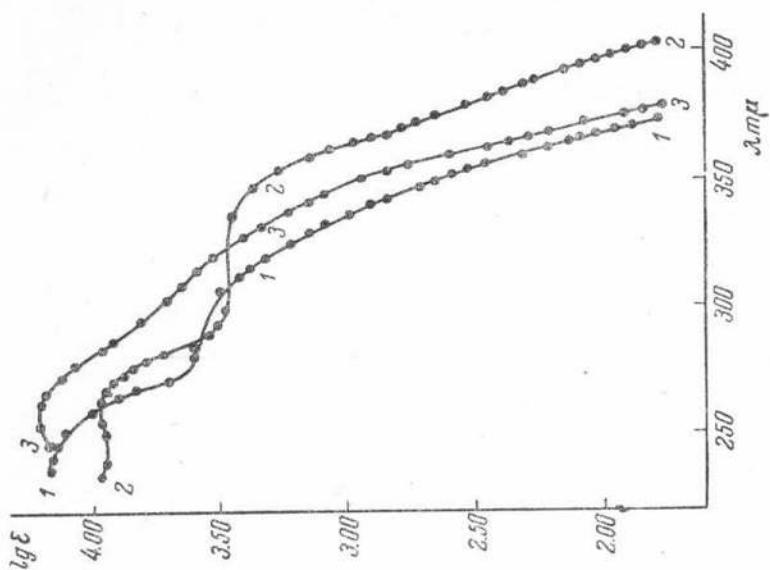
Естественно было ожидать, что при переходе от $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$, область поглощения которого начинается при наименьших частотах в исследованном ряду соединений, к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClBr}]$ той же фигурации, а затем к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$, полосы поглощения и вся область поглощения в ультрафиолете смещаются в сторону больших частот.

Вопрос смещения полос абсорбции в зависимости от природы внутрисферных заместителей достаточно представлен в литературе, в частности, нами [7] для платиновых и палладиевых соединений.

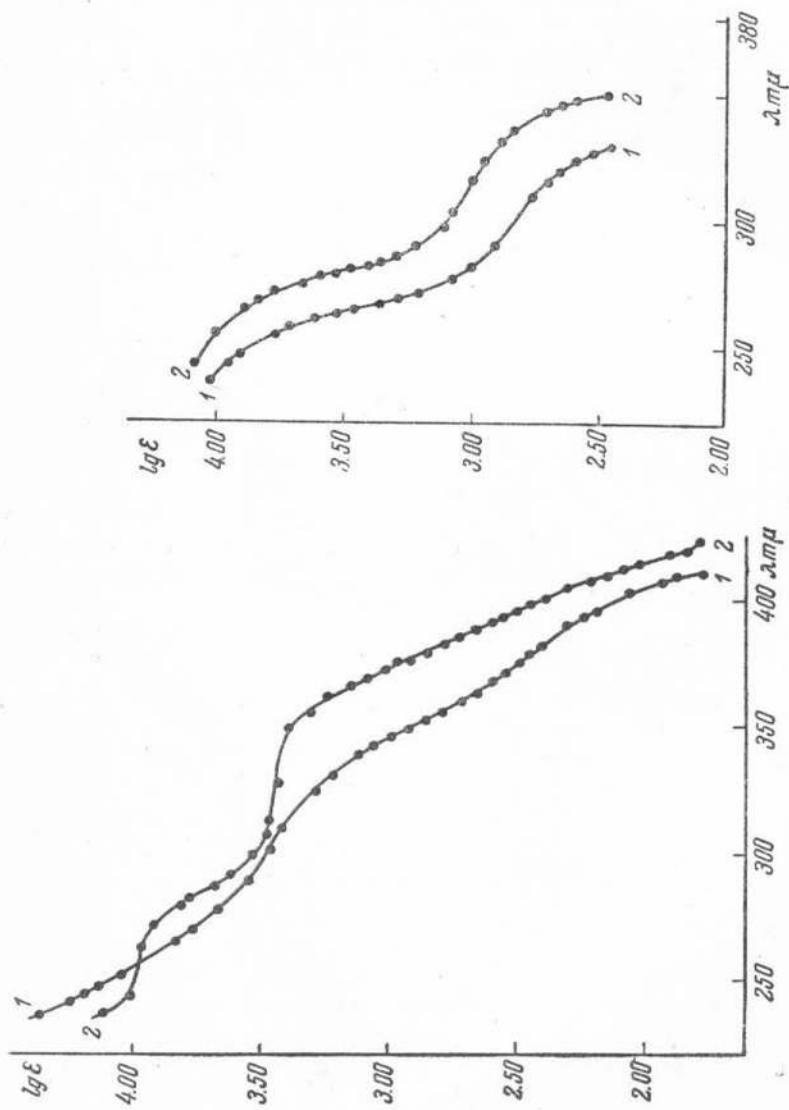
Ветви кривых поглощения цис- и транс-изомеров $[\text{RBr}_2]$ [где $\text{R} = \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$] в области 230—310 м μ почти налагаются друг на друга.



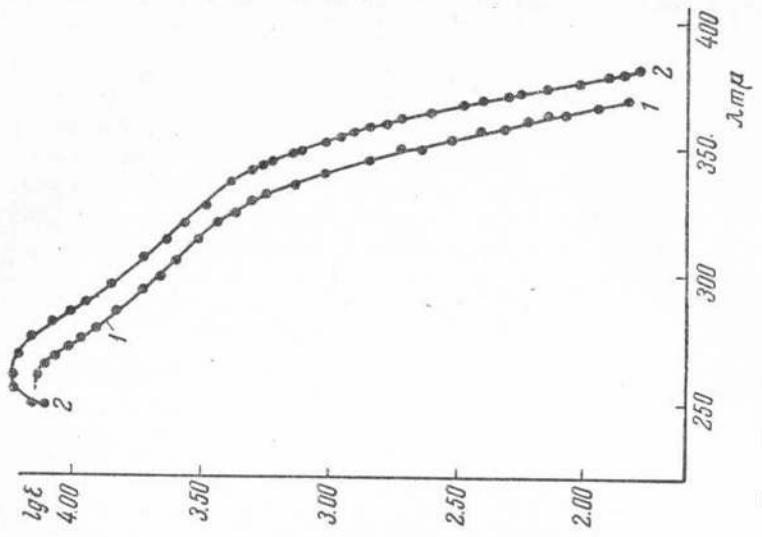
Фиг. 8. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2]$; 1 — цис-изомер I; 2 — транс-изомер II; 3 — транс-изомер III



Фиг. 9. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$; 1 — цис-изомер I; 2 — транс-изомер II; 3 — транс-изомер III



Фиг. 10. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2]ClBr$; 1 — цис; 2 — транс.



Фиг. 11. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_4(ONa)_2]Cl_2$; 1 — цис; 2 — транс.

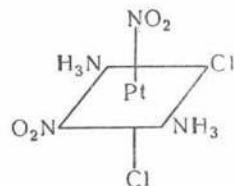
Фиг. 12. Кривые поглощения растворов $[Pt(NH_3)_2(ONa)_2(Cl)_2]$; 1 — цис; 2 — транс.

Начиная с 310 м μ , кривая транс-соединения испытывает смещение в сторону длинных волн на 38 м μ (фиг. 8).

В спектрах цис- и транс-[RCl₂] найдено по две полосы абсорбции (фиг. 9). Обе полосы транс-изомера смещены в сторону красного конца спектра, причем полоса, аналогичная имеющейся у [RBr₂], смещена на 28 м μ .

Соединение с формулой [RCl₂] получено И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской [6] в виде трех изомеров, предвиденных теорией.

Третий изомер имеет следующую пространственную конфигурацию:

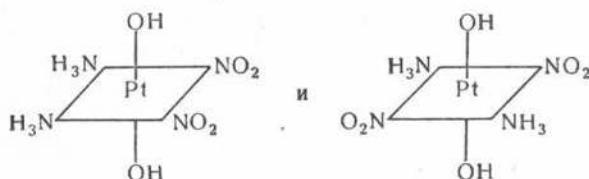


В ультрафиолетовом спектре этого соединения найдена только одна полоса с максимумом при 260 м μ .

Это соединение в отношении расположения аминов является транс-изомером, и граница его светопоглощения, как видно из фиг. 9, сдвинута в область длинных волн по сравнению с границей цис-изомера.

Спектры абсорбции изомерных [RCIBr] представлены на фиг. 10. Спектр транс-соединения занимает более длинноволновую область, чем спектр цис-изомера.

Кривые светопоглощения [R(OH₂)], т. е.



имеют совершенно одинаковую форму и не характеризуются явными максимумами (фиг. 11). Как и в вышеприведенных соединениях, кривая цис-изомера занимает более коротковолновую область по сравнению с кривой транс-изомера.

Наименьшим смещением кривой абсорбции транс-изомера в сторону больших длин волн от положения кривой цис-изомера обладает соединение [RNO₂Cl] (фиг. 12). Кривые почти параллельны друг другу. В спектре транс-изомера выявлена полоса с четким максимумом при 260 м μ .

Из рассмотрения ультрафиолетовых спектров абсорбции водных растворов пяти исследованных пар геометрически изомерных соединений динитродиамминового ряда следует, что и на соединениях четырехвалентной платины диамминового ряда обнаруживается явление смещения области поглощения света в сторону меньших частот при переходе от цис- к транс-изомерам.

Все приведенные нами экспериментальные данные по светопоглощению растворов изомерных комплексных аминоацидосоединений двух- и четырехвалентной платины в ультрафиолетовой области свидетельствуют о наличии определенной закономерности в спектрах абсорбции цис-, транс-изомеров, и, таким образом, светопоглощение комплексных соединений является одним из методов, позволяющих наряду с другими физико-химическими методами решать вопрос о конфигурации молекул.

Поступило в редакцию
30 июня 1949 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Бабаева. ДАН СССР **40**, № 4, 167 (1943).
2. Г. Шейбе. Химический спектральный анализ, 1938.
3. Hoffmann и. Wolfgang. Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorg. Chem., 5, 546 (1915).
4. J. Schibatase. C. R. 157, 539 (1913).
5. А. Д. Гельман и Е. А. Горушкина. ДАН СССР **55**, № 1, 33 (1947).
6. И. Н. Черняев и Г. С. Муравьёвская. Изв. Сектора платины, вып. 23, 39 (1949) и статья в этом выпуске.
7. А. В. Бабаева. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 171 (1943); ДАН СССР **40**, № 2, 70 (1943).