

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.924:542.06

О ФОСФАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СОЛИ ЧУГАЕВА

А.Б. Венедиктов, профессор, С.В. Корнев, зам. директора, Ю.В. Шубин, ведущий научный сотрудник, С.А. Громилов, заведующий лабораторией, П.Е.

Плюснин, научный сотрудник, С.В. Ткачев, научный сотрудник,

Д.Б. Васильченко, аспирант

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

e-mail: venedik@niic.nsc.ru

С использованием методов ИК и электронной спектроскопии, РФА, ДТА и элементного анализа детально изучены фосфорнокислые соли хлоропентамина Pt(IV). Разрешена кристаллическая структура солей. Впервые для хлоропентамина Pt(IV) получены спектры ЯМР на ядрах ^{195}Pt и ^{14}N . Pt(IV) chloropentaamine phosphate was studied in details using IR and UV-Vis spectroscopy, X-ray powder diffraction, differential thermal and elemental analysis. Crystal structure of the complex was solved from powder diffraction data. ^{195}Pt and ^{14}N NMR spectra of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ cation were obtained and interpreted for the first time.

Ключевые слова: фосфат хлоропентамина Pt(IV), структура поликристаллов, ЯМР ^{195}Pt и ^{14}N .

Key words: Pt(IV) chloropentaamine phosphate, composition and yield of complex, structure of polycrystals, ^{195}Pt and ^{14}N spectra

В 1926 г., в посмертно изданном сборнике трудов Л.А.Чугаева [1], была опубликована его ранее не известная статья, в которой указывалось, что при нагревании суспензии гексахлороплатината(IV) аммония (ГХПА) в растворе NH_3 в присутствии Na_2HPO_4 довольно быстро выделяется белый микрокристаллический осадок. В статье [1] он не был идентифицирован. В справочнике [2] вещество обозначено как $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4$ [2, с. 160]. Состав комплекса и какие-либо его свойства до сих пор оставались не изученными. При обработке данного осадка раствором HCl на холоду происходит его мгновенное растворение, а при дальнейшем подкислении – выпадение хлорида хлоропентамина Pt(IV), впоследствии названного солью Чугаева. К настоящему времени последнее соединение охарактеризовано в достаточной степени.

Открытое Л.А. Чугаевым быстрое превращение крайне инертной формы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ в среде $\text{NH}_3 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ можно считать выдающимся вкладом в препаративную

химию платины. Следует также признать, что данный факт до сих пор был незаслуженно обойден вниманием исследователей. С учетом этих обстоятельств цель настоящей работы состояла в выявлении особенностей отмеченной реакции и свойств фосфорнокислых солей хлоропентамина Pt(IV).

Экспериментальная часть

Методика опытов практически не отличалась от прописи Л.А. Чугаева [1]. Навеску ГХПА в смеси с двойным по массе количеством Na_2HPO_4 обрабатывали водой до растворения последнего, а затем конц. NH_3 , чтобы мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{Pt}$ составляло около 90:1. Через 10 – 12 мин осторожного кипячения смеси полностью исчезал ГХПА и одновременно выпадал белоснежный мелкокристаллический осадок. Прогрев еще в течение 30 мин, как показали опыты, не влияет на результат реакции. Обычно осадки выдерживали перед отделением маточного раствора около суток. Некоторые опытные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Типичные условия опытов по изучению систем ГХПА + Na_2HPO_4 + $\text{NH}_3(\text{в})$

№ п/п	Масса ГХПА, г (ммоль)	C_{Pt} , М	Выход фосфата, г	Конечный pH раствора	Конечный объем, мл	**Выход фосфата, %
1	2.0226 (4.557)	0.0450	1.8668	~ 12	96.5	91.7
2	3.0902 (6.962)	0.0348	2.8792	10.56	200	92.6
3*	0.9861 (2.222)	0.0444	0.9480	10.96	50	95.5

* В систему введено 10.0 мг $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ** Расчеты см. ниже

Таблица 1 иллюстрирует степень варьирования экспериментальных условий при выделении твердых продуктов. Заметим, что все полученные фосфаты имели совершенно идентичные дифрактограммы, независимо от изменения условий опытов. Попытки получить монокристаллы солей не имели успеха. Кроме того, установлено, что последующая обработка фосфатов большим избытком конц. HCl дает $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с выходом около 71% (найдено: $44.3 \pm 0.2\%$ Pt;

для $\text{PtN}_5\text{H}_{17}\text{ClO}$ вычислено 44.33% Pt). В ЭСП водного раствора соли имеется максимум при 285 нм с коэффициентом экстинкции $180 \pm 2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что очень хорошо совпадает с литературными данными [3, 4].

Для выделенных соединений получены ИК спектры. Типичный ИК спектр фосфатного комплекса приведен на рис. 1. Судя по данным работы [5], наличие в ИК спектре интенсивной характерной полосы в области 1000 – 1060

cm^{-1} ($\nu(\text{P}-\text{O})$) свидетельствует о существовании внешнесферных анионов состава PO_4^{3-} . Спектры протонированных ортофосфатов имеют более сложный вид. Кроме того, фосфаты гидратированы: полоса при 3282 cm^{-1} относится к валентным, а полосы в области $1600\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$ – к деформационным колебаниям связи ($\text{O}-\text{H}$) молекул воды в гидратах [5].

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК спектры солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ с анионами Cl^- и PO_4^{3-} совершенно различны. Нужно отметить, что ИКС моногидратов соли Чугаева полностью

совпадают с опубликованными в литературе [6] (ν, cm^{-1}): $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3545, 3465; $\delta_d(\text{NH}_3)$ 1540; $\delta_s(\text{NH}_3)$ 1361; $\rho_r(\text{NH}_3)$ 934; $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ 562, 525. Резкое различие спектров вызвано сильными водородными связями, которые, без сомнения, присутствуют в гидратированных фосфатах, о чем свидетельствует наличие выраженных полос поглощения в диапазоне волновых чисел $2500\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ [7].

Таким образом, формулу фосфата можно записать в виде $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**I**).

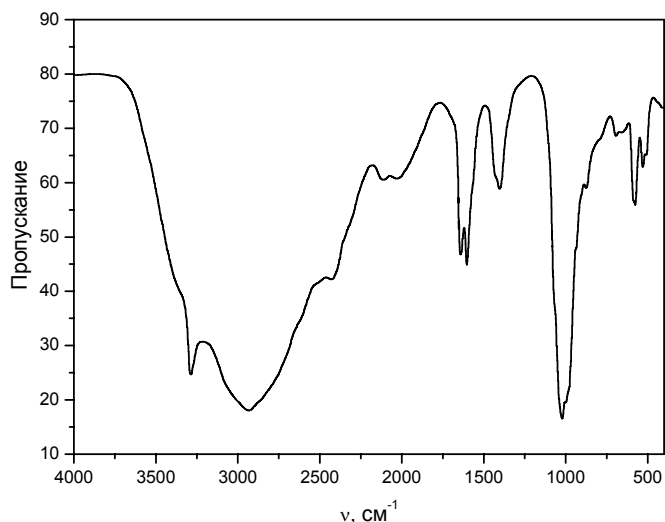


Рис. 1. ИК спектр соединения **I** в таблетках КВг

Определить содержание платины в комплексе **I** не удалось: при нагревании до $800 \text{ }^\circ\text{C}$, как показал РФА конечных продуктов, образуется смесь фосфидов платины. По данным СНН-анализа, содержание N и H в исходном веществе составляет в среднем 15.4 и 4.4%, соответственно. Величина x в формуле фосфатного комплекса, вычисленная из этих данных, найдена равной 2.5 ± 0.5 .

Окончательно вопрос о числе молекул гидратной воды в соединении **I** был решен после получения термограмм, одна из них приведена на рис. 2. Видно, что в диапазоне температур $100\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ соединение теряет 8.0% массы, что может объясняться только удалением гидратной воды. Отсюда легко вычисляется величина $x=2$ в формуле **I** и молекулярная масса соединения, равная 446.7 г/моль . Именно для нее в последней колонке табл. 1 приведены выходы фосфатов относительно количества введенной платины. Опыт №3 (табл. 1) выполнен для выяснения каталитического влияния Pt(II) в рассматриваемой реакции. Как видно, эффект не велик, но явно отличен от нуля.

Следует остановиться на разительном отличии термических превращений комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**). Для последнего данные по термолизу приведены в работе [6]. Общей и первой ста-

дией является только потеря кристаллизационной воды, причем для этих соединений она происходит практически в одинаковом температурном интервале. Дальнейшая (и единственная) выраженная стадия превращения соли Чугаева происходит при $220\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [6]. Как видно из рис. 2, картина термических превращений безводной фосфатной соли гораздо более ярка и выражена. К сожалению, объяснить полученные факты, несмотря на ряд усилий, не удалось. Так, отмеченная точка с потерей массы 19.39% в точности совпадает с удалением трех молекул координированного NH_3 . Проведение термолиза до $310 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующее изотермическое выдерживание образца при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (середина стадии с $\Delta m=38.3\%$) дает промежуточный гигроскопичный продукт черного цвета, включающий 35 масс.% металлической платины и нерегистрируемый методом РФА остаток, обладающий выраженными кислотными свойствами. Кроме кислородных кислот фосфора(V) и/или (III), этот остаток ни к чему нельзя отнести. Попытки сопоставить наблюдаемый эффект с какими-либо уравнениями химических превращений оказались бесплодными. Конечный продукт термолиза, по данным РФА, представляет собой смесь фосфидов платины Pt_5P_2 и PtP_2 в соотношении $\sim 2:1$.

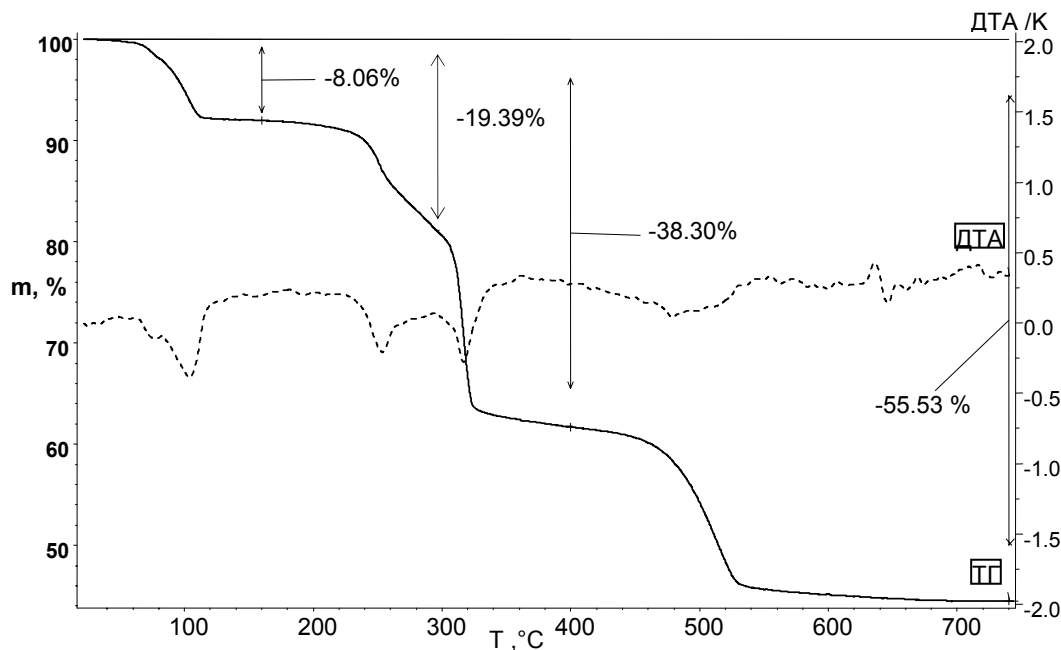


Рис. 2. Кривая потери массы (ТГ) и тепловых эффектов (ДТА, пунктир, ордината справа) термоллиза соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в токе гелия. Скорость нагрева – 10 град/мин.

Для прямого аналитического определения содержания фосфат-ионов в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использовали методику, изложенную в работе [8] и по концентрационным условиям пригодную для анализа подобных объектов. Она основана на гравиметрическом определении ионов PO_4^{3-} в виде фосфата серебра, осаждающегося из аммиачных растворов AgNO_3 по мере удаления из них NH_3 до $\text{pH} \sim 7.5$. Мы модифицировали методику, заменив азотнокислую среду на перхлоратную в связи с тем, что нитрат хлоропентамина Pt(IV) имеет очень низкую растворимость [1], а хлорнокислая соль, как было выяснено нами, хорошо растворима. Однако введение небольших количеств аммиака в анализируемый раствор (~ 0.2 мл) вызывало появление белого осадка, количество которого росло по мере добавления NH_3 . Осадок был однозначно идентифицирован как исходный комплекс. Следовательно, его растворимость значительно ниже таковой для Ag_3PO_4 , и от выбранной методики пришлось отказаться. Имеются и другие способы количественного определения фосфат-ионов, но они мало приемлемы по тем или иным соображениям.

Как ни странно, ни одно соединение Pt(IV) состава $[\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]^{(4-n)+}$ ($n=0-5$) не было охарактеризовано методом ЯМР. В единственной близкой по тематике работе [9] приведены химсдвиги ^{195}Pt и ^{14}N для соединений общей формулы $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{EnCl}_i\text{X}_j\text{Y}_k]^{m+}$, где X или Y = Pu , NO_2^- , NH_3 , MeNH_2 . Пересчет данных этой работы по ^{195}Pt относительно внешнего стандарта $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ дает диапазон химсдвигов ^{195}Pt для указанных соединений от +13 до -678

м.д., а для ядер ^{14}N координированного аммиака – от -385 до -399 м.д. относительно внешнего нитрата.

Удалось впервые получить характеристики спектров ЯМР на обоих ядрах для раствора тщательно охарактеризованного моногидрата хлорида хлоропентамина Pt(IV). Спектры ЯМР растворов снимали на спектрометре MSL300 фирмы BRUKER на частотах 21.7 МГц для азота и 64.5 МГц для платины. Химсдвиги определяли относительно 1 М раствора NaNO_3 и 2 М раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 2 М HCl , соответственно. Спектр платины представляет собой один широкий сигнал с полушириной 900 Гц, обусловленный наложением неразрешенных компонент мультиплетов, возникающих из-за спин-спинового взаимодействия ^{195}Pt с пятью атомами азота. Химсдвиг ^{195}Pt составляет -593 м.д.

Спектр ЯМР ^{14}N комплекса приведен на рис. 3. Несмотря на сложность спектра и плохую выраженность некоторых сигналов вследствие наложения линий, спектр может быть интерпретирован следующим образом.

Очевидно, что спектр ЯМР ^{14}N должен отражать наличие двух типов атомов азота: **A** – четырех эквивалентных атомов на координатах $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NH}_3$; **B** – одного атома, находящегося против иона Cl^- . Соотношение интегральных интенсивностей групп **A** и **B** составляет 4:1. За счет взаимодействия с тремя протонами аммиака сигнал каждого из этих типов должен расщепляться в квадруплет при одинаковых КССВ ($^{14}\text{N} - ^1\text{H}$). Тогда с учетом указанных условий помеченные цифрами «4» сигналы относятся к типу **A** – квадруплету с центром –

401.8 м.д. и $J(N-H) = 52.5$ Гц. Азот, связанный с ^{195}Pt (спин равен $\frac{1}{2}$, природное содержание 33.7%), дополнительно расщеплен на дублет с $J(^{14}\text{N} - ^{195}\text{Pt}) = 169$ Гц (сигналы помечены 4*). Сигнал азота в *транс*-положении к хлориду также выглядит как квадруплет с центром -398 м.д. и КССВ = 52.5 Гц (отмечен цифрой 1).

Благодаря взаимодействию с ^{195}Pt , появляются два сателлита (цифра 1*). Как видно из рис. 3, из-за отмеченного выше наложения некоторые сигналы очень плохо выражены. Вследствие этого КССВ ($^{14}\text{N} - ^{195}\text{Pt}$) в линиях 1 и 1* измерить трудно, но в рамках точности она такая же, как и для группы 4 – 4*.

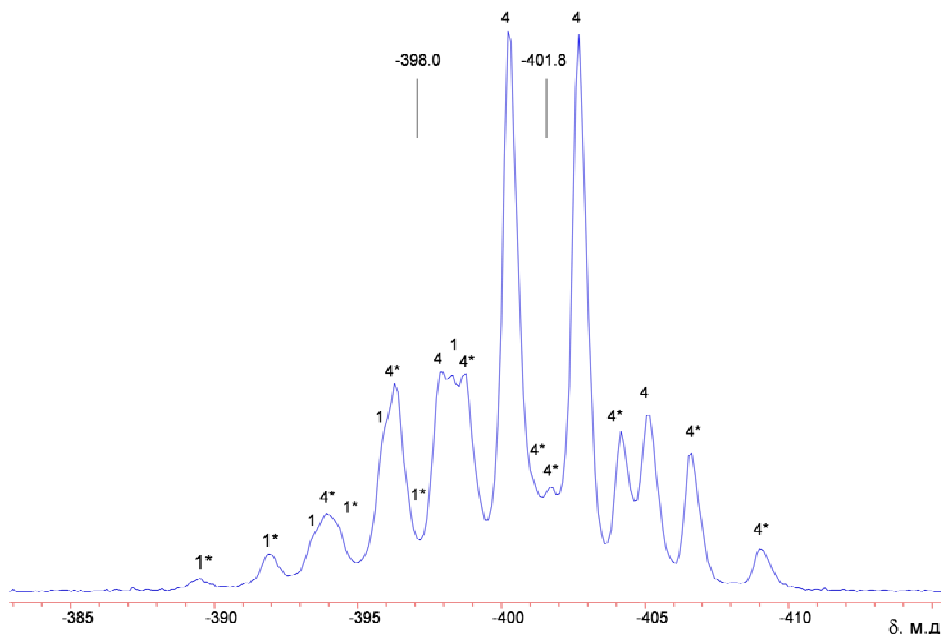


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{14}N водного 0.1 М раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

Изучение структуры соединения **II** проделано на поликристаллических образцах. Весь комплекс экспериментальных данных и детали структуры излагаются в независимой публикации. В настоящей работе хотелось лишь выделить основные структурные аспекты, в очередной раз иллюстрирующие различие свойств соединений **II** и **III**. Во-первых, они не являются изоструктурными. Кристаллографические характеристики **II**: $a = 9.2447(2)$, $b = 7.3122(1)$, $c = 9.2005(1)$ Å, $\beta =$

$109.938(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/m$, $V = 584.7$ Å³, а **III**: $a = 20.8361(3)$, $c = 6.7704(2)$ Å, пр. гр. $R3m$, $V = 2545.5$ Å³. Во-вторых, геометрические характеристики комплексного катиона немного отличаются – в **II**: $\text{Pt-N}_{\text{cp.}} = 2.11$ Å, $\text{Pt-Cl} = 2.352$ Å, $\angle \text{Cl-Pt-N} = 179.35^\circ$, а в **III**: $\text{Pt-N}_{\text{cp.}} = 2.05$ Å, $\text{Pt-Cl} = 2.304$ Å, $\angle \text{Cl-Pt-N} = 179.86^\circ$. В структуре **II** кратчайшие контакты $\text{O}\dots\text{O}$ и $\text{N}\dots\text{O}$ между анионами $(\text{PO}_4)^{3-}$ и молекулами кристаллизационной воды 2.9 Å, а в **III** – $\text{N}(\text{NH}_3)\dots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 3.098 Å.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чугаев, Л. А. О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины / Л. А. Чугаев // Изв. Ин-та платины. – 1926. – Вып. 4. – С. 3–43.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
3. Blanchard, W. D. Electronic spectra of some tetragonal complexes of rhodium(III), iridium(III) and platinum(IV) / W. D. Blanchard, W. R. Mason // Inorg. chim. acta. – 1978. – Vol. 28, № 2. – P. 159–168.
4. Jørgensen, C. K. Complexes of the 4d- and 5d-groups. II. Crystal field and electron transfer spectra of ruthenium(II) and (III), iridium(IV) and platinum(IV) / C. K. Jørgensen // Acta. chem. scand. – 1956. – Vol. 10, № 4. – P. 518–534.
5. Corbridge, O. E. C. / The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds // O. E. C. Corbridge, E. J. Lowe. // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 493–502.
6. Уточнение кристаллической структуры и исследование термолита соли Чугаева, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / К. В. Юсенко [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 749–753.
7. Novak, A. / Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. Structure and bonding, n. 18 / A. Novak. – New York: Springer-Verlag, 1974. – P. 177–216.
8. Firsching, F. H. Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution / F. H. Firsching // Anal. chem. – 1962. – Vol. 33, № 7. – P. 873–874.
9. Федотов, М. А. Координатные сдвиги ^{14}N аминлигандов в комплексах Pt(IV) и их использование для определения состава и геометрического строения комплексов / М. А. Федотов, Т. Н. Федотова, И. Ф. Голованева // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, № 6. – С. 1003–1008.