

А. В. БАБАЕВА и Е. С. ЛАПИР

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ
ИЗОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ
ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 XII 1948)

Известно, что геометрические изомеры комплексных соединений различаются рядом свойств: растворимостью, значениями начальной электропроводности их растворов, величинами дипольных моментов, химическим поведением, а также часто окраской, т. е. спектрами поглощения в видимой области.

Одним из нас (1) было показано на изомерных диаминах двухвалентной платины, что спектры поглощения их растворов различаются положением полос абсорбции также и в ультрафиолетовой области. Полосы поглощения транс-изомеров оказались смещенными в область больших длин волн по сравнению с полосами цис-изомеров. Сопоставление кривых абсорбции растворов изомерных диаминов позволяет, таким образом, установить, которому из двух изомеров приписать цис- и которому транс-конфигурацию.

Настоящее исследование предпринято с целью расширения круга наблюдений для подтверждения правильности ранее сделанных выводов и решения вопроса: всегда ли обнаруживается смещение кривых абсорбции при переходе от цис- к транс-изомеру и является ли оно единственной характерной особенностью в спектрах изомерных соединений. Исследованию подвергались изомерные



За исключением этиленсодержащих соединений, предоставленных нам А. Д. Гельман, все остальные синтезировались нами по существующим методикам. Растворы вышеуказанных соединений готовились непосредственно перед спектрографированием, во избежание могущего иметь место гидролиза во времени. Растворителем служила вода. Этиленсодержащие соединения растворялись в этиловом спирте.

В зависимости от светопоглощающей способности соединения готовились растворы концентрации от 0,0005 до 0,05 мол/л. Исследование светопоглощения проведено с кварцевым спектрографом Фюсса по методу Шейбе (2). В этом методе фотометрирование производится с помощью сектора при использовании ромба Гюфнера, позволяющего иметь спектры пучков света, прошедших через раствор и растворитель в непосредственной близости. Источником спектра служила дуга между железными электродами.

Вычисление молекулярных коэффициентов абсорбции производилось по известной формуле Шейбе $\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cd = \lg \frac{100}{n}$, где n — отверстие сектора в градусах. Область светопоглощения простиралась от 450 до 220 м μ .

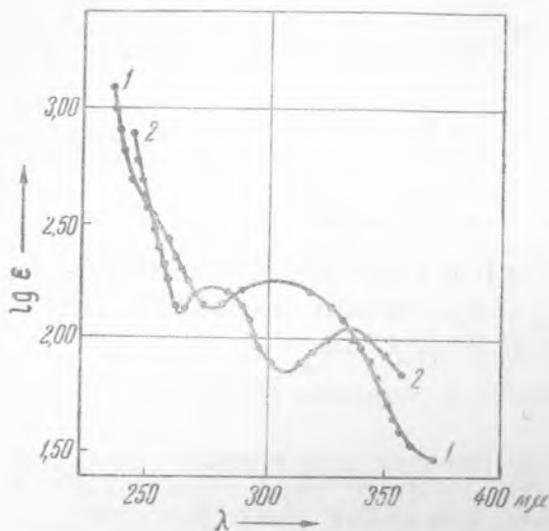


Рис. 1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$. 1 — цис, 2 — транс

широкой полосы с максимумом около 310 м μ ($\lg \epsilon \approx 2,02$) (рис. 1). Спектр же транс-изомера представлен в этой области двумя полосами: коротковолновой с максимумом при 276 м μ ($\lg \epsilon = 2,20$) и длинноволновой с максимумом, лежащим при длине волны большей 320 м μ . Ввиду очень малой растворимости этой соли достигнуть максимума полосы не удалось и прослежена только часть кривой, поднимающейся в область красного конца спектра.

Соотношения в положении длинноволновой полосы, найденные для дихлордиамминов, имеют место и у дибромдиамминов платины. Именно, эта полоса транс-изомера имеет максимум при меньших частотах, чем цис-изомера.

2. Изомерные дигидроксиламиновые динитриты платины $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$ являются аналогами аммиачных динитритов, спектры которых одним из нас исследовались ранее. Аналогичными оказались и их спектры поглощения в ультрафиолетовой области. Цис-изомер дает почти непрерывную абсорбцию, возрастающую в сторону коротковолнового конца спектра (рис. 2). Спектр транс-

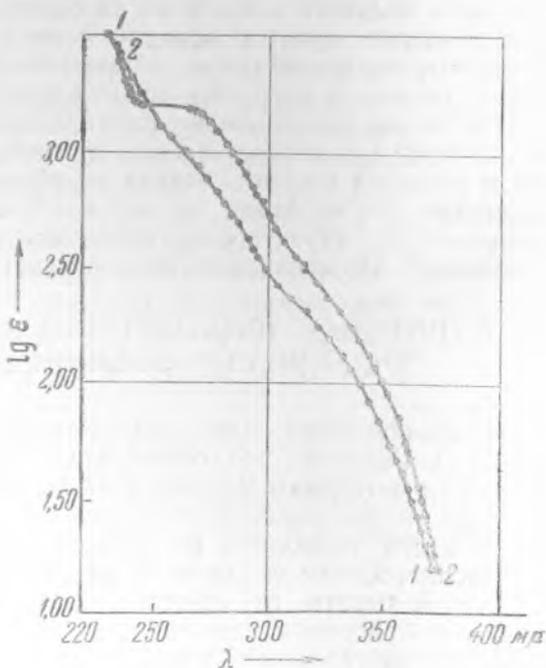


Рис. 2. $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$. 1 — цис, 2 — транс

изомера состоит из явно выраженной полосы с плоским максимумом, лежащим между 265 и 250 м μ ($\lg \epsilon = 3,20$). Исследованные нитриты имеют нарек на полосу при 360 м μ , обусловленную, очевидно, селективной абсорбцией нитрогруппы. Сопоставление кривых абсорбции цис- и транс-динитродигидроксиламинов платины свидетельствует о наличии в этом случае сдвига кривой поглощения в область длинных волн при переходе от цис- к транс-изомеру.

3. Смешанный тетрамин двухвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ известен также в двух изомерных цис-транс-формах. Оба изомера обладают поглощением только в ультрафиолетовой области.

Их спектры характеризуются одной четкой полосой с максимумом при 276 м μ ($\lg \epsilon = 1,80$). Кривые абсорбции цис- и транс-изомеров почти совершенно налагаются друг на друга. Различаются они лишь коэффициентами абсорбции в минимуме; $\lg \epsilon$ цис-изомера больше такового транс-изомера. Следовательно, изомерные смешанные тетрамины спектроскопически мало различаются. Различие в характере спектра, в положении полос должно быть обусловлено наличием по меньшей мере двух кислот внутрисферных заместителей. В присутствии

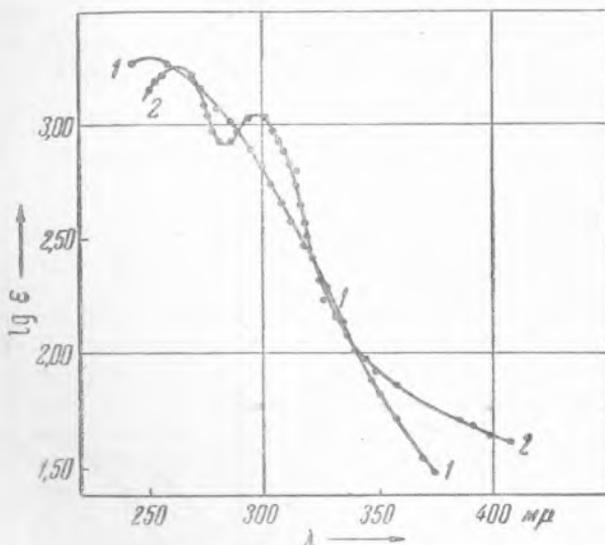
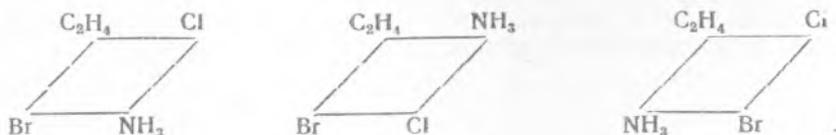


Рис. 3. $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$. 1 — цис, 2 — транс

одного кислотного заместителя, например, у $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\text{NH}_3\text{Br}]\text{Br}_2$ и $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\text{NH}_3\text{Br}]\text{Br}_2$, спектры которых исследовались Шибата и Урбэнном⁽³⁾, 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.

4. Спектр поглощения спиртового раствора (концентрации 0,025—0,0025 мол/л) транс-дихлорамминэтиленплатины $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ имеет характерный вид (рис. 3). 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 ($\lg \epsilon = 3,28$).

5. Этиленаммиачный хлоробромид платины $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{BrCl}]$ получен А. Д. Гельман в виде трех изомеров:



Два первых служили предметами нашего исследования.

Их спектры 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 ($\lg \epsilon = 3,36$).

6. Дихлордиаммин палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 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, повышение температуры.

Мы попытались получить спектры поглощения обоих изомеров с целью обнаружить и у комплексных соединений двухвалентного палладия различие в ультрафиолетовых спектрах в зависимости от конфигурации молекулы.

Опыт показал, что кривые поглощения водных растворов обоих соединений почти налагаются друг на друга, отличаясь лишь незначительно значениями молекулярных коэффициентов поглощения. Максимум единственной в ультрафиолете широкой полосы для цис- и транс-изомера находится при 360 м μ .

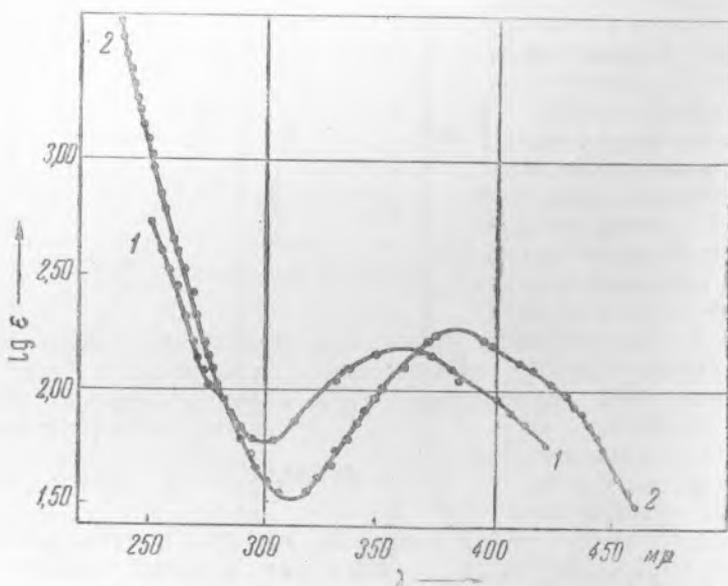


Рис. 4. $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ цис. 1 — без HCl , 2 — с HCl

Растворы обоих изомеров не подчиняются закону Бера. Полосы абсорбции водных растворов как цис-, так и транс-изомеров испытывают bathochromic смещение на одну и ту же величину при подкислении растворов соляной кислотой (рис. 4).

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 наводят на мысль, что под влиянием ультрафиолетовой радиации в разбавленных растворах дихлораммин палладий имеет место изомеризация цис-формы в транс.

Поступило
29 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Бабаева, ДАН, 40, № 4 (1943). ² Г. Шейбе, Химический спектральный анализ, 1938. ³ Y. Schibata et G. Urbain, C. R., 157, 539 (1913). ⁴ А. Д. Гельман, ДАН, 55, № 1 (1947).