

А. В. БАБАЕВА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ДИАММИНОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 II 1949)

На ряде соединений двухвалентной платины диамминового ряда нами (^{1,2}) было показано, что кривые светопоглощения в ультрафиолетовой области транс-изомеров в большинстве случаев смещены ощутимым образом в область длинноволнового конца спектра по сравнению с таковыми цис-изомеров и что при наличии двух изомерных форм, пользуясь спектрами абсорбции их растворов, можно решить вопрос о конфигурации этих соединений.

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

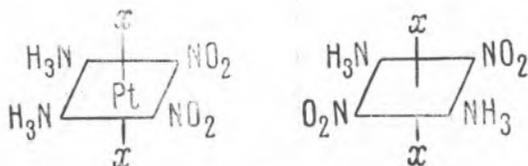
Химический опыт показывает, что благодаря некоторой своеобразной инертности внутренней сферы комплексных соединений при окислении, как правило, не происходит процессов изомеризации.

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

И. И. Черняевым совместно с Г. С. Муравейской (³) детально изучены соединения типа соли Бломстранда $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2X_2]$, где $X = Cl, Br, OH, NO_2$.

Пользуясь правилом транс-влияния, авторы синтезировали ряд интересных соединений четырехвалентной платины в изомерных формах, идя путями, предсказываемыми этим правилом.

Воспользовавшись препаратами, любезно предоставленными нам авторами, мы предприняли исследование интересующего нас вопроса влияния геометрической конфигурации молекул комплексных соединений на спектры поглощения их растворов. Исследованию подвергались изомерные дибромо-, дихлоро-, хлоробромо-, нитрохлоро- и дигидроксо-соединения типа соли Бломстранда, т. е. соединения



где $X = Cl, Br, OH, NO_2$.

Что касается техники спектрографического исследования, примененной в данном случае, то она мало чем отличалась от описанной в предыдущих работах.

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 явление заметно в большей степени, чем у цис-изомеров, что обусловлено большей подвижностью кислых групп в транс-положении благодаря эффекту транс-влияния.

Учитывая это явление, при исследовании светопоглощения растворами цис-транс-изомеров 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 М.

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 конфигурации, а затем к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2]$ полосы поглощения в ультрафиолете сместятся в сторону больших частот.

Вопрос смещения полос абсорбции в зависимости от природы внутрисферных заместителей достаточно представлен в литературе, в частности нами для платиновых и палладиевых соединений (^{4,6}).

В данном случае нас интересовало только влияние изомерии.

Кривые абсорбции прослежены от 440 до 230 м μ .

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. Начиная с 310 м μ , кривая транс-соединения испытывает смещение в сторону длинных волн на 38 м μ (рис. 1).

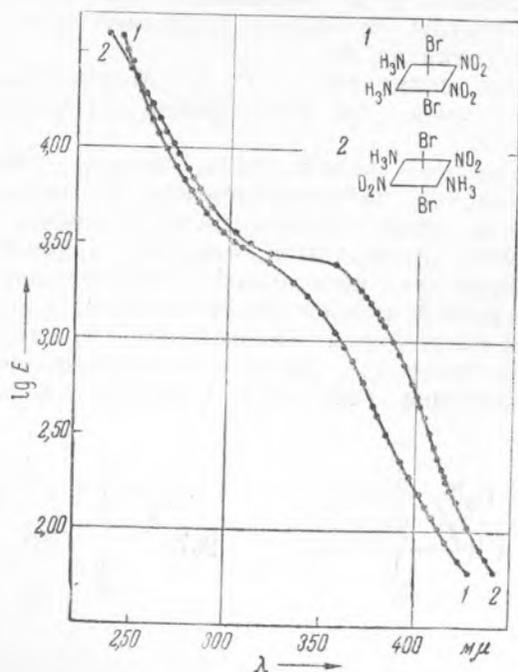
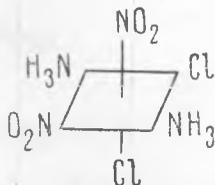


Рис. 1

В спектрах цис- и транс-[RCl₂] найдено по две полосы абсорбции (рис. 2). Обе полосы транс-изомера смещены в сторону красного конца спектра, причем полоса, аналогичная имеющейся у [RBr₂], смещена на 28 мμ.

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

Третий изомер имеет пространственную конфигурацию (II).



II

В ультрафиолетовом спектре этого соединения найдена только одна полоса с максимумом при 260 мμ (рис. 2).

Это соединение в отношении расположения аминов является транс-изомером, и граница его светопоглощения, как видно из рис. 2, сдвинута в область длинных волн по сравнению с границей цис-изомера.

Спектры абсорбции изомерных [RClBr] представлены на рис. 3. Спектр транс-соединения занимает более длинноволновую область, чем спектр цис-изомера.

Кривые светопоглощения [R(OH)₂], т. е. (III), имеют совершенно одинаковую форму и не характеризуются явными максимумами (рис. 4). 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] (рис. 4). Кривые почти параллельны друг другу. В спектре транс-изомера выявлена полоса с четким максимумом при 260 мμ.

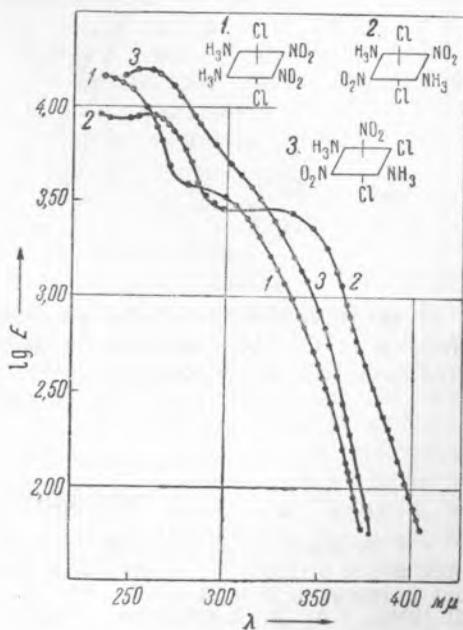
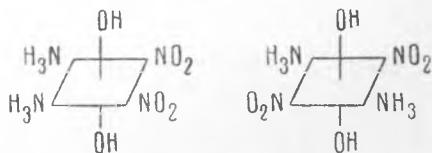


Рис. 2



III

Из рассмотрения ультрафиолетовых спектров абсорбции водных растворов пяти исследованных пар геометрически изомерных соеди-

нений типа соли Бломстранда следует, что и на соединениях четырехвалентной платины диаминового ряда обнаруживается явление смещения области поглощения света в сторону меньших частот при переходе от цис-изомеров к транс.

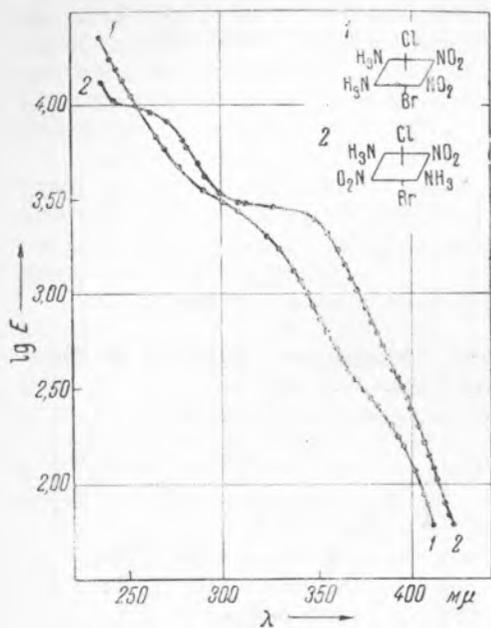


Рис. 3

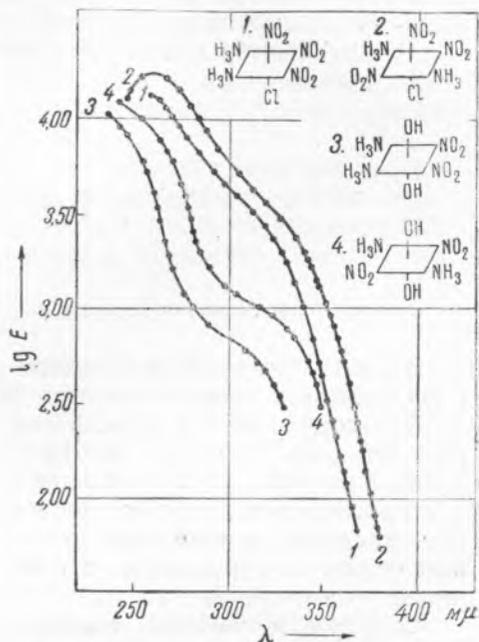


Рис. 4

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. И. И. Черняеву и Г. С. Муравейской за предоставление в наше распоряжение объектов для исследования.

Поступило
29 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Бабаева, ДАН, 40, № 4 (1943). ² А. В. Бабаева и Е. С. Лапир, ДАН, 64, № 5 (1949). ³ И. И. Черняев и Г. С. Муравейская, Изв. Сектора платины, в. 23 и 24 (1949). ⁴ А. В. Бабаева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 171 (1943). ⁵ А. В. Бабаева, ДАН, 40, № 2 (1943). ⁶ А. В. Бабаева и М. А. Мосягина, Изв. Сектора платины, в. 24 (1949).