

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt(II) И Pt(IV) С СЕРО- И ФОСФОР СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Кадырова З.Ч., ¹Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т.,
¹Рузиева Б.Ю.

Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан
Термезский государственный университет, г. Термез, Узбекистан

Среди благородных металлов платина (II,IV) является элементом, образующим геометрические изомерные соединения, которые различаются своим химическим поведением, а также физико-химическими свойствами. Объектами настоящего исследования стали комплексные соединения Pt(II,IV) с дипропил- (ДПТФК) и диизобутилтиофосфорными кислотами (ДиИТФК). Платина в обычных условиях не взаимодействует с диалкилтиофосфорными кислотами (ДАТФК), что связано с кинетической инертностью хлоридов металла. Реакция комплексообразования платины проходит лишь при нагревании смеси соли металла и лиганда. Для синтеза комплекса Pt(II) с ДАТФК использовали платинохлористоводородную кислоту из которой получили тетрахлолоплатинат калия. Четырехвалентная платина образует с ДАТФК желтоватый, трудноотделимый от раствора аморфный осадок, не растворимый в концентрированных серной и соляной кислотах. Двухвалентная платины образует желто-оранжевые кристаллы состава $[Pt((RO)_2POS)_2]$. Полученные комплексы хорошо растворяются в хлороформе, CCl_4 , ацетоне, холодном бензоле, толуоле, не растворяются в воде и спирте.

При комплексообразовании Pt(II) с диалкилтиофосфатами частоты $\nu_{P=O}$ колебаний увеличиваются на 25-15 cm^{-1} и наблюдаются в интервале 1150-1140 cm^{-1} , а полоса колебаний P=S группы во всех комплексах Pt(II) смещена в низкочастотную область на 50-25 cm^{-1} . Например, в $[Pt((i-C_4P_9O)_2POS)_2]$ полоса P=S связи находится в области 622 cm^{-1} , а в $[Pt((C_3P_7O)_2POS)_2]$ при 610 cm^{-1} с плечом при 590 cm^{-1} . В ИК-спектрах комплексных соединений Pt(IV) с ДАТФК тоже наблюдаются понижения частот валентных колебаний связи $\nu_{P=S}$ на 15-30 cm^{-1} по сравнению с некоординированными тиофосфатами и повышение частот валентных колебаний связи P=O на 10-33 cm^{-1} . Это показывает, что координация диалкилтиофосфата осуществляется через атом серы и кислорода. Из ИК-спектроскопических данных следует предположить, что в комплексах органический лиганд координирован бидентатно через серу и кислород с образованием четырехчленного цикла и имеет мезомерное строение с распределением ионного заряда между атомами триады. В электронных спектрах поглощения растворов комплексов в этаноле в области 290 нм (для Pt(II)) и 225 нм (для Pt(IV)) проявляются интенсивные полосы переноса заряда металл-лиганд. В дальней УФ-области наблюдается внутрелигандный переход, энергия которого почти не зависит от природы металлов. Высокая интенсивность полос переноса заряда обуславливает перекрывание слабых полос d-d переходов. Однако в комплексе $[Pt((C_3P_7O)_2POS)_2]$ наблюдаются d-d переходы при 598 и 596 нм, характерные для транс-конфигурации, а в спектре комплекса $[Pt((i-C_4P_9O)_2POS)_2]$ плечо при 400 нм, характерное для цис-конфигурации. Подтверждением этого является наличие широких сигналов OCH₂-групп в ПМР-спектрах при 3,7-4,05 м.д. В спектрах комплексов $[Pt((C_3P_7O)_2POS)_4]$ и $[Pt((i-C_4P_9O)_2POS)_4]$ наблюдается низколежащий спиновый синглет при 320-400 нм, характерный для низкоспинового высокосимметричного транс-комплекса. Высокое значение Δ также характерно для октаэдрических транс-комплексов Pt(IV).