

На правах рукописи

СПб ОД

5 июля 2000

Буркат
Татьяна Владимировна

**Изучение комплексообразования платины(II)
с соединениями германия(II) в растворах галогенводо-
родных и ортофосфорной кислот.**

Специальность 02.00.01-Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2000 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Антонов Петр Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Макашов Юрий Андреевич
кандидат химический наук, доцент
Яковлев Константин Иванович

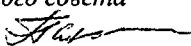
Ведущая организация: Санкт-Петербургский государствен-
ственный педагогический универ-
ситет им. А.И.Герцена.

Защита состоится "30" мая 2000 г. в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета К 063.25.10 Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан "26" мая 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
К 063.25.10, к.х.н., доцент  Н.С.Панина

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Биметаллические комплексы Pt-металлов с соединениями Sn(II) проявляют высокую каталитическую активность в различных превращениях ненасыщенных углеводородов. Высокая устойчивость этих соединений в восстановительных условиях позволяет использовать их в каталитических процессах гидрирования, карбонилирования, изомеризации, олигомеризации и др. Платина-оловянные комплексы являются основой для производства промышленных катализаторов риформинга нефти и дегидрирования алканов.

Другой областью применения биметаллических соединений платины и палладия с оловом является химическая металлизация диэлектриков, различные технологические варианты которой широко используются в радиоэлектронной и электротехнической промышленности. Биметаллические соединения Pd(II) с Sn(II) в процессе химической металлизации диэлектриков выполняют роль активаторов поверхности. Однако, до сих пор остаётся нерешённой проблема, связанная с недостаточной устойчивостью растворов Pd-Sn активаторов. В этой связи представляет интерес изучить возможность использования биметаллических соединений Pt(II) в качестве активаторов поверхности в процессе металлизации диэлектриков.

Высокая реакционная способность M-Sn комплексов обуславливает не только их практическое использование, но и представляет интерес в теоретическом плане. Очевидно, что полезные свойства комплексов этого типа определяются характером и особенностями биметаллических M-Sn связей. Поэтому задачи, связанные с выявлением факторов, влияющих на образование и параметры биметаллических связей, с установлением круга металлов, способных к образованию гетероядерных биметаллических связей, с определением влияния лигандного окружения атомов элементов на свойства комплексов и на параметры связи с Pt-металлами, являются весьма актуальными, т.к. имеют определяющее значение для понимания особенностей характера гетероядерных биметаллических связей. Особенно важное значение для понимания природы этих связей имеет информация о способности соединений других p-элементов IV группы (Ge, Si) к образованию такого рода связей с платиновыми металлами. Признаки сходства и различия в составе, строении, спектральных параметрах и в реакционной способности Pt-Sn и Pt-Ge(Si) соединений позволяют сделать сравнительные оценки электронных свойств лигандов

ЭХ_3^{1-} , что безусловно расширит существующие представления о природе и свойствах биметаллических связей.

Работа выполнена в соответствии с планом Российской НТП "Целенаправленный синтез и теория реакционной способности координационных соединений", Координационным планом научного совета по неорганической химии РАН, раздел 2.17.2 МНТП "Платиновые металлы, золото, серебро России" (направление б), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08369).

Цель работы - состояла в изучении комплексообразования Pt(II) с соединениями Ge(II), выявлении сходства и различия в условиях образования, в составе, строении, свойствах Pt-Ge и Pt-Sn соединений, в электронных свойствах германий- и оловосодержащих лигандов и установлении факторов, влияющих на эти свойства.

Научная новизна и практическая ценность. Впервые изучено комплексообразование Pt(II) с соединениями Ge(II) в водных растворах HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и кислородсодержащих кислот. Определены оптимальные условия для синтеза комплексов, выявлены параметры УФ-спектров Pt-Ge комплексов и влияние на них таких факторов, как природа ацидолигандов у атомов Ge(II) и степень окисления платины. Электронные свойства лигандов GeX_3^{1-} оценены значениями оптической электроотрицательности. С помощью этого параметра возможно определить и предсказать положение полос переноса заряда в УФ спектрах Pt-Ge комплексов.

Установлено, что влияние природы р-элемента IV группы и степени окисления платины проявляется различием в энергии переноса заряда с атомов Ge(II) и Sn(II) на платину, в кислотных свойствах координированных лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} , в поведении этих лигандов в реакциях замещения, в меньшей склонности Pt-Ge комплексов к окислительно-восстановительным превращениям. На основании этих фактов высказано мнение о большей прочности связей Pt-Ge по сравнению с Pt-Sn.

Выявлены кинетические особенности реакций комплексообразования, свидетельствующие о сильном динамическом трансвлиянии лигандов GeX_3^{1-} . На основании изменения параметров ИК и ЯМР(^1H) спектров соединений транс-[H-Pt(PPh_3) $_2$ L] ($L = \text{Cl}, \text{GeCl}_3^{1-}, \text{Br}, \text{GeBr}_3^{1-}$) определено место лигандов GeX_3^{1-} в ряду статического трансвлияния.

Разработаны методики синтеза более 20 Pt-Ge соединений. На основании сравнения разницы в сдвигах колебательных частот $\nu(\text{Ge-X})$ для Pt- GeX_3 соединений относительно этого параметра

для свободных лигандов GeX_3^{1-} и разницы в сдвигах $\nu(\text{Sn-X})$ для аналогичных Pt-Sn соединений и SnX_3^{1-} , несвязанных с металлом, высказаны представления о различии в электронных свойствах лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} и их зависимости от природы заместителей X.

Выявлены возможности использования Pt-Ge и Pt-Sn соединений для спектрофотометрического определения содержания платины, а также способность Pt-Ge соединений активировать поверхности диэлектриков в процессах их химического металлизации.

Апробация и публикация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались на III международ. НТК "Наукоёмкие химические технологии-95"(г.Тверь, 1995 г.), XVIII и XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии координационных соединений (Москва,1996 г., Иваново 1999 г), XVI Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 1996 г.). По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 6 докладов.

На защиту выносятся следующие положения:

Сходство в свойствах ионов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} в качестве лигандов в комплексах Pt(II), проявляющееся образованием в водных растворах высокоустойчивых комплексов с гетероядерными биметаллическими Pt-Ge и Pt-Sn связями с необычным координационным числом, равным пяти; кинетическими особенностями реакций инертных галогенидных комплексов Pt(II) с EX_3^{1-} , обусловленными сильным трансвливанием этих лигандов; аналогичным характером параметров оптических, ИК и ЯМР(^1H) спектров и влиянием на эти параметры природы ацидолигандов у атомов Ge(II) и Sn(II).

Различия в свойствах лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} , проявляющиеся более высокой эффективностью ионов GeX_3^{1-} в реакциях замещения, большей оптической электроотрицательностью лигандов GeX_3^{1-} , относительно большими высокочастотными сдвигами $\nu(\text{Ge-X})$ в результате образования связей Pt-Ge, образованием более прочных связей Pt-Ge по сравнению с Pt-Sn, более жесткими кислотными свойствами лигандов GeX_3^{1-} .

Представления об электронных свойствах лигандов EX_3^{1-} в качестве σ -доноров и π -акцепторов и относительной зависимости σ -донорных свойств от природы ацидолигандов X и от свойств р-элемента IV группы.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, библиографии. Работа изложена на 126 стр. машинописного текста, в том числе 11 рисунков и 8 таблиц.

Основное содержание диссертации.

В первой главе проведён анализ литературных данных по комплексам Pt(II) с соединениями р-элементов IV группы. Обращено внимание на то, что основная часть информации относится к комплексообразованию Pt(II) с соединениями Sn(II). Обсуждены результаты, полученные при изучении комплексообразования Pd(II), Rh(III), Ru(II), Os(II) с соединениями Ge(II) в водных растворах галогенводородных кислот. Отмечено, что практически нет сведений о соединениях платины с германийсодержащими лигандами. Обсуждены каталитические свойства Pt-Sn соединений в различных превращениях углеводородов. Описаны свойства различных соединений германия(II). Обоснован выбор темы, цели и задачи исследования.

Методика эксперимента. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-46. Оптическую плотность измеряли относительно растворов сравнения, содержащих все компоненты, кроме Pt. ИК спектры твёрдых образцов в области частот 400-150 см⁻¹ регистрировали на двухлучевом спектрометре FIS-3 "Hitachi", а в области 4000 - 400 см⁻¹ - на приборе ИКС-29. ЯМР(1H) спектры регистрировали на спектрометре «Bruker»(90 МГц) при комнатной температуре в CDCl₃. Для стабилизации сигнала в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. γ-резонансные(¹¹⁹Sn) спектры твердых образцов регистрировали на спектрометре АИ-1024-95 при температуре жидкого азота. Калибровку проводили по стандартным поглотителям β-Sn и SnO₂ с источником излучения Ba^{119m}SnO₃. Толщина поглотителей по природному олову составляла 15-20 мг/см², точность измерений ± 0.04 мм/с. Изомерные сдвиги приведены относительно SnO₂. Анализ на платину. Содержание Pt определяли спектрофотометрическим методом с использованием хлоридов олова(II). Анализ на германий проводили путем отгонки соединения GeCl₄ с последующим превращением его в весовую форму GeO₂. Анализ на хлорид- и бромид-ионы проводили потенциометрическим титрованием азотно-кислым серебром с предварительным спеканием навески комплек-

са с содой и выщелачиванием в 3М H_2SO_4 . Восстановительные эквиваленты определяли потенциометрическим титрованием ионов железа(II), образовавшихся в результате окисления германия(II), 0.1 н раствором дихромата калия с платиновым электродом в качестве индикаторного и стеклянным электродом сравнения.

Комплексообразование Pt(II) с соединениями Ge(II) в водных растворах галогенводородных и ортофосфорной кислот.

Комплексообразование Pt(II) с лигандами GeX_3^{1-} в растворах 1М HF, 6М HCl, 6М HBr и 3М H_3PO_4 изучали методом оптической спектрофотометрии. Условия опытов: $C_{Pt} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение Ge(II):Pt изменяли в интервале от 1 до 10 и более. Реакции проводили при 20°C, в некоторых случаях при нагревании до 100°C. Время выдерживания растворов варьировали от 5 мин до 24 часов и более.

Образование Pt-Ge комплексов в растворах проявляется в ЭСП наличием интенсивных полос поглощения, которые отнесены к полосам переноса заряда(ППЗ) с лигандов GeX_3^{1-} на атом Pt (табл. 1).

Таблица 1

Положение ППЗ в УФ спектрах Pt-Ge и Pt-Sn комплексов($\lambda_{макс}$, нм)

Комплекс	X				
	F	PO_4^{3-}	Cl	Br	J
$[Pt(II)(GeX_3)_5]^{3-}$	215	230	285	345	385
$[Pt(II)(SnX_3)_5]^{3-}$	260[1]	295[1]	315[1]	360[1]	410
$[Pt_3^{2+}(GeX_3)_8]^{6-}$			240		
$[Pt_3^{2+}(SnX_3)_8]^{6-}$ [1]			275[1]		

Примечание: молярные коэффициенты поглощения(ϵ) изменяются в интервале $(2-5) \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ см $^{-1}$ л. Растворы комплексов Pt(II) с лигандами GeJ_3^{1-} получали путем замещения Cl-ионов в $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ иодид-ионами в насыщенном растворе NH_4J в ацетонитриле.

Для относительной оценки электронных свойств была использована концепция, предложенная Иоргенсенем. Ионам Pt(II) и

[1] Kukushkin Yu.N., Antonov P.G. Bimetallic complexes of Platinum metals with Tin.// Sov. Sci. Rev. 1987. v.10. p. 275-318.

Pt_3^{2+} приписаны значения оптической электроотрицательности (χ_M^{opt}), равные 1.50 и 1.35, соответственно[1]. Лиганды SnX_3^{1-} и GeX_3^{1-} охарактеризованы значениями χ_L^{opt} (Табл.2). Параметры χ_M^{opt} и χ_L^{opt} позволяют описывать и прогнозировать положение ПЗ в УФ спектрах М-Ge и М-Sn комплексов. Расчёты оптической электроотрицательности лигандов по волновым числам ПЗ проводили по формуле: $\nu(\kappa K) = 30(\chi_L^{opt} - \chi_M^{opt})$.

Таблица 2.

Оптическая электроотрицательность(χ_L^{opt}) лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} .

Лиганд	X				
	F	OL	Cl	Br	J
SnX_3^{1-}	2.8[1]	2.7[1]	2.55[1]	2.4[1]	2.3
GeX_3^{1-}	3.0	2.9	2.7	2.5	2.4

Из полученных результатов (Табл.1) видно, что энергия ПЗ с лигандов GeX_3^{1-} на Pt(II) существенно зависит от природы ацидолиганда X у атомов Ge(II). С ростом электроотрицательности ацидолиганда наблюдается увеличение энергии ПЗ. Такое же явление наблюдали при изучении комплексообразования Pt(II) с Sn(II) растворах HX. Природа р-элемента IV группы проявляется в том, что во всех случаях энергия ПЗ для Pt-Ge комплексов оказалась выше чем для соответствующих Pt-Sn соединений. Очевидно, что это явление обусловлено различием в электронных свойствах лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} .

Известно, что Pt(II)-Sn комплексы подвергаются внутримолекулярным окислительно-восстановительным превращениям с образованием новых биметаллических соединений с более низкими степенями окисления платины[1]. Выявлено, что Pt-Ge комплексы в отличие от Pt-Sn соединений в значительно меньшей степени склонны к таким превращениям. Это проявлялось в том, что УФ спектры Pt-Ge комплексов оставались неизменными при выдерживании растворов в течение 10 суток и более в инертной атмосфере. Этот факт позволяет в свою очередь предположить, что причиной стабилизации Pt(II) являются более прочные связи Pt-Ge по сравнению с Pt-Sn. Несомненно, что это явление обусловлено различием в электронных свойствах германий- и оловосодержащих лигандов.

Если для Pt(II)-SnX₃ соединений характерно довольно быстрое и глубокое протекание внутримолекулярных окислительно-восстановительных превращений, усиливающихся в ряду X: Br < Cl << F, то для Pt(II)-Ge комплексов в растворах HCl и HBr такого явления практически не наблюдается. Лишь в растворах HF соединения со связями Pt(II)-Ge медленно подвергаются внутримолекулярным превращениям. Различие в способности к окислительно-восстановительным превращениям у Pt(II)-Sn и Pt(II)-Ge комплексов, а также усиление этих процессов с ростом электроотрицательности X безусловно связано с особенностями электронных свойств лигандов ЭХ₃¹⁻ и их зависимостью от природы X у атомов Sn и Ge.

Соединение, необходимое для получения УФ спектров Pt-Ge комплексов с низкой степенью окисления платины (Табл.1), было получено путем замещения лигандов SnCl₃¹⁻ в [Pt₃²⁺(SnCl₃)₈]⁶⁻ [1] ионами GeCl₃¹⁻. Сдвиг поглощения в коротковолновую область на 45 нм относительно Pt(II)-GeCl₃¹⁻ комплексов свидетельствует о том, что на энергию ПЗ в биметаллических комплексах наряду с другими факторами заметное влияние оказывает также степень окисления центрального металла: с уменьшением степени окисления платины энергия ПЗ увеличивается.

Установлено, что растворы Pt-Ge комплексов являются устойчивыми к гидролизу лишь при высоких концентрациях HCl и HBr (> 6 моль/л). При меньших концентрациях этих кислот образуются малорастворимые гидролизные формы Pt-Ge комплексов. В отличие от них Pt-Sn соединения проявляют значительно меньшую способность к гидролизу: комплексообразование Pt с Sn(II) можно изучать в растворах HCl(HBr) с концентрацией < 1 моль/л. Эти факты свидетельствуют о том, что координированные лиганды GeX₃¹⁻ обладают значительно более жесткими кислотными свойствами, чем SnX₃¹⁻. Это явление можно объяснить более высоким эффективным зарядом на атомах Ge(II), возникающим в результате переноса электронной плотности с атомов Ge на атом Pt при образовании биметаллической связи. На основании этого можно предположить, что с атомов Ge(II) при образовании гетероядерных связей осуществляется больший перенос электронной плотности, чем с атомов Sn(II). Следует отметить, что лиганды GeF₃¹⁻ и GePO₄¹⁻ проявляют кислотные свойства в меньшей степени, чем GeCl₃¹⁻ и GeBr₃¹⁻. Фторидные и кислородсодержащие ацидолиганды являются более жесткими основаниями, чем хлорид- и бромид-ионы. Соответственно, прочность связи Ge-X изменяется в ряду X: J < Br < Cl < OL << F. В связи с этим гидроксид-ионы не

могут составить значимой конкуренции F^{1-} и PO_4^{3-} -лигандам за место в координационной сфере атомов германия. Более высокую жесткость лигандов GeX_3^{1-} в качестве кислот Льюиса можно рассматривать как признак более сильных σ -донорных свойств по сравнению с SnX_3^{1-} .

Реакция инертных галогенидных комплексов Pt(II) с ионами GeX_3^{1-} при исходных мольных отношениях $Ge : Pt < 5$ характеризуется кинетической особенностью, проявляющейся двухступенчатым протеканием процесса. На первом (быстром) этапе в реакцию вступает только часть исходных комплексов Pt(II) с последующим образованием координационно-насыщенного по Ge(II) соединения: (I) - $[PtCl_4]^{2-} + 2 Me_4NGeCl_3 = 0.4 (Me_4N)_3[Pt(GeCl_3)_5] + 0.6 [PtCl_4]^{2-} + 1.6 Cl^{1-} + 0.8 Me_4N^+$. Равномерное распределение лигандов GeX_3^{1-} между атомами Pt(II) в соответствии со стехиометрией и условиями равновесия происходит на втором (медленном) этапе: (II) - $0.4 (Me_4N)_3[Pt(GeCl_3)_5] + 0.6 [PtCl_4]^{2-} + 0.8 Me_4N^+ = (Me_4N)_2[Pt(GeCl_3)_2Cl_2] + 0.4 Cl^{1-}$. Это явление свидетельствует о высоком динамическом трансвлиянии лигандов GeX_3^{1-} . Следует отметить, что подобное течение реакций наблюдается и с ионами SnX_3^{1-} [1]. В связи с этим, при синтезе комплексов с мольным отношением $Pt:Ge < 5$, растворы выдерживали в течение 2-3 часов при перемешивании или нагревании.

Реакции замещения.

Для получения дополнительных аргументов, свидетельствующих о сходстве и различии в электронных свойствах лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} , были изучены реакции замещения в Pt-Ge и Pt-Sn комплексах. Было обнаружено, что ионы GeX_3^{1-} полностью замещают лиганды SnX_3^{1-} в Pt-Sn соединениях, тогда как ионы SnX_3^{1-} не способны вытеснить лиганды GeX_3^{1-} из Pt-Ge комплексов даже при соотношениях $Sn:Pt=20$ и более. Это согласуется с ранее высказанным предположением о том, что связи Pt-Ge являются более прочными, чем Pt-Sn. Кроме того, были изучены реакции замещения ионами $ЭX_3^{1-}$ в различного типа комплексах Pt(II). Установлено, что в $[PtThio_4]^{2+}$ ионы $GeCl_3^{1-}$ полностью замещают лиганды Thio. Однако ионы $SnCl_3^{1-}$ в отличие от GeX_3^{1-} не в состоянии вытеснить тиомочевинные лиганды. В свою очередь тиомочевина полностью замещает лиганды $SnCl_3^{1-}$ в $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$, но не может вытеснить $GeCl_3^{1-}$ из $[Pt(GeCl_3)_5]^{3-}$.

Реакции замещения в $[PtPy_4]^{2+}$ ионами $ЭCl_3^{1-}$ в 6M HCl ограничиваются образованием транс- $[PtPy_2(ЭCl_3)_2]$. При этом реак-

ция с GeCl_3^{1-} протекает быстро при 80-90°C, а с SnCl_3^{1-} - в жестких (100°C, 1-2 ч) условиях. В отличие от $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ взаимодействие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с GeCl_3^{1-} заканчивается полным замещением лигандов NH_3 , в то время как с SnCl_3^{1-} реакция практически не происходит.

На эффективность ионов GeX_3^{1-} в реакциях замещения оказывают влияние свойства ацидолигандов X. Например, реакция $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ с GeF_3^{1-} в 1 М HF (100°C, 1 ч) в отличие от HCl заканчивается полным замещением лигандов Py с образованием $[\text{Pt}(\text{GeF}_3)_5]^{3-}$, а с SnF_3^{1-} протекает очень медленно и не до конца. Высокая эффективность ионов GeF_3^{1-} в реакциях замещения может быть использована для вскрытия различного типа комплексов платины на этапе подготовки их к элементному анализу.

Ионы GeX_3^{1-} в отличие от SnX_3^{1-} оказались высоко эффективными в реакциях замещения в комплексах $\text{Pt}(\text{II})$ с бидентатными аминами (en , Dipy , Phen). Взаимодействие $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ с избытком $\text{Ge}(\text{II})$ в 6М HCl (100°C, 20-30 мин), 6М HBr (100°C, 1 ч), 1М HF (20°C, 1 ч) заканчивается полным замещением этилендиамина с образованием $[\text{Pt}(\text{GeX}_3)_5]^{3-}$, а с SnX_3^{1-} (100°C, 3-5 ч) реакции в указанных средах протекают лишь в незначительной степени. Полное замещение L в $[\text{PtLCl}_2]$ (L= Dipy , Phen) с GeX_3^{1-} осуществляется при 20°C, а с SnX_3^{1-} даже в жестких (100°C, 2-3 ч) условиях признаков взаимодействия не проявляется.

Из полученных результатов видно, что во всех изученных случаях ионы GeX_3^{1-} являются более эффективными в реакциях замещения, чем SnX_3^{1-} . Это подтверждает предположение о том, что связи Pt-Ge являются более прочными чем Pt-Sn. Эффективность ионов GeX_3^{1-} в качестве входящих лигандов возрастает с ростом электроотрицательности X: $\text{F} \gg \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl} > \text{Br}$. Этот факт согласуется с ранее сделанными выводами о том, что в таком же порядке изменяются σ -донорные свойства лигандов EX_3^{1-} . Различие в поведении лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} можно объяснить тем, что сильное динамическое трансвлияние лигандов GeX_3^{1-} в сочетании с высокой прочностью связей Pt-Ge обуславливает более эффективное чем с ионами SnX_3^{1-} протекание реакций замещения.

Состав и колебательные частоты в ИК спектрах Pt-Ge комплексов, выделенных в твердую фазу из растворов HF , HCl , HBr , представлены в табл.2.

Таблица 2

№	Соединение	Колебательные частоты, см ⁻¹
---	------------	---

1.	$(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Pt}(\text{GeCl}_3)_3]$	350-380 а); 950, 1490 б)
2.	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{GeCl}_3)_4]$	350-380 а); 950, 1490 б)
3.	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{GeCl}_3)_3\text{Cl}]$	350-380 а); 950, 1490 б)
4.	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{GeCl}_3)_2\text{Cl}_2]$	350-380 а); 250, 290, 320 в); 950, 1500 б)
5.	$\text{H}_2[\text{Pt}\{\text{Ge}(\text{OH})_3\}_3]$	2700 - 3400 г)
6.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{Thio})_2(\text{GeCl}_3)(\text{GeCl}_4)]$	355, 370 а); 1390, 1620 д); 950, 1500 б)
7.	транс- $[\text{PtPy}_2(\text{GeCl}_3)_2]$	350 - 380 а); 680, 750, 1070, 1610 е); 950, 1500 б)
8.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{GeCl}_3)(\text{GeCl}_4)]$	360-380 а); 3100-3300 ж)
9.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{GeCl}_3)_2(\text{SnCl}_3)_3]$	370 а) 320 з); 950, 1500 б)
10.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{GeBr}_3)_3]$	290, 280, 267 и); 950, 1490 б)
11.	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{GeBr}_3)_4]$	285, 260 и); 950, 1490 б)
12.	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{GeBr}_3)_3\text{Br}]$	284, 268 и); 950, 1490 б)
13.	$(\text{Me}_4)_2[\text{Pt}(\text{GeBr}_3)_2\text{Br}_2]$	289, 254, 230 и); 950, 1490 б)
14.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{Thio})_2(\text{GeBr}_3)(\text{GeBr}_4)]$	290, 260 и); 490, 700, 1380, 1620, 2700-3400 д)
15.	$[\text{PtPy}_2(\text{GeBr}_3)_2]$	290, 270 и); 690, 760, 1080, 1620 е)
16.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{GeBr}_3)(\text{GeBr}_4)]$	285, 267, 250 и); 820, 1340, 2600-3300 ж)
17.	$(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Pt}(\text{GeF}_3)_4(\text{GeF}_4)]$	630 шир.оч.сл. к); 950, 1500 б)
18.	транс- $[\text{PtPy}_2(\text{GeF}_3)_2]$	610 оч.шир.с. к); 700с, 770с, 1070с, 1620с е)
19.	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{GeF}_3)(\text{GeF}_4)]$	630 шир.с. к); 1350 , 3200- 3500 ж); 950с, 1450с б)

Отнесение частот: а)- $\nu(\text{Ge-Cl})$; б)- $\nu(\text{Me}_4\text{N}^+)$; в)- $\nu(\text{Pt-Cl})$; г)- $\nu(\text{OH})$; д)- $\nu(\text{NH}_2)$; е)- $\nu(\text{Py})$; ж)- $\nu(\text{NH}_3)$; з)- $\nu(\text{Sn-Cl})$; и)- $\nu(\text{Ge-Br})$; к)- $\nu(\text{Ge-F})$.

Строение Pt-Ge комплексов в твёрдой фазе изучали методом ИК-спектроскопии. О координации лигандов GeX_3^- к Pt су-

дили по сдвигу колебательных частот $\nu(\text{Ge-X})$ в коротковолновую область. Сдвиг обусловлен увеличением эффективного заряда на атомах Ge(II) в результате переноса $4s^2$ электронной плотности на Pt при образовании связей Pt-Ge. Значения колебательных частот $\nu(\text{Ge-X})$ в ИК-спектрах Pt-Ge комплексов занимают промежуточное положение по сравнению с $\nu(\text{Ge-X})$ для соединений GeX_3^{1-} и GeX_4 (Табл.3).

Таблица 3.

Колебательные частоты $\nu(\text{Ge-X})(\text{см}^{-1})$, разность между колебательными частотами $\nu(\text{Ge-X})$ для Pt-Ge комплексов и свободных ионов $\text{GeX}_3^{1-}(\Delta_1)$, для Pt-Sn соединений и ионов $\text{SnX}_3^{1-}(\Delta_2)$

Соединение	X		
	F	Cl	Br
GeX_3^{1-}	~ 400	300,265	~ 190
Pt- GeX_3	610	380,350	280,260
GeX_4	800,740	450,397	328,234
Δ_1	> 200	~ 100	80 - 70
Δ_2	80	70	50-30

Разности между колебательными частотами $\nu(\text{Ge-X})$ для Pt-Ge комплексов и свободных ионов GeX_3^{1-} оказались значительно больше, чем разности в частотах $\nu(\text{Sn-X})$, наблюдаемые для Pt-Sn комплексов и свободных ионов SnX_3^{1-} . Этот факт свидетельствует о наличии существенных различий в электронных свойствах лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} .

3. Электронные свойства лигандов SnX_3^{1-} и GeX_3^{1-} .

Интенсивные полосы поглощения в УФ-спектрах (табл. 1), отнесенные к переносу заряда с атомов Ge(II) или Sn(II) на атом Pt, могут рассматриваться в качестве параметров для идентификации и характеристики биметаллических связей Pt-Ge и Pt-Sn. Выявлено влияние на энергию ПЗ природы р-элемента IV группы и свойств ацидолигандов X в ЭX_3^{1-} . Установлено, что Pt-Ge комплексы при прочих равных условиях характеризуются более высокой энергией ПЗ по сравнению с Pt-Sn соединениями, с ростом электроотрицательности X увеличивается энергия переноса заряда.

Другим важнейшим параметром для идентификации биметаллических Pt-ЭХ₃ связей может служить высокочастотный сдвиг колебаний $\nu(\text{Э-X})$ в ИК спектрах комплексов относительно аналогичных значений для несвязанных с металлом ионов ЭХ₃¹⁻. При анализе длинноволновых ИК спектров выявилась четкая закономерность: разница (Δ) между колебательными частотами $\nu(\text{Ge-X})$ для Pt-Ge комплексов и для ионов GeX₃¹⁻ с неподеленной 4s² электронной парой по сравнению с разницей для аналогичных Pt-Sn соединений и свободных ионов SnX₃¹⁻, во всех случаях оказалась значительно выше (Табл.3, Δ_1 , Δ_2). Это свидетельствует о том, что на атомах Ge в Pt-Ge комплексах при прочих равных условиях возникает заметно больший эффективный заряд, чем на атомах Sn. На этом основании высказано предположение о том, что ионы GeX₃¹⁻ являются более сильными σ -донорами чем SnX₃¹⁻.

Другая не менее очевидная закономерность состоит в том, что с ростом электроотрицательности X в ЭХ₃¹⁻ разница в частотах $\nu(\text{Э-X})$ заметно увеличивается (Табл.3, Δ_1 , Δ_2). Это свидетельствует о том, что с ростом ЭО X в ЭХ₃¹⁻ степень увеличения эффективного заряда на атомах Ge(Sn) при образовании биметаллических связей возрастает. Это возможно объяснить только увеличением доли участия орбиталей с неподеленными 4s²- и 5s²-электронными парами атомов Ge(II) и Sn(II) в образовании этих связей. Обсуждаемые результаты дают основание предположить, что σ -донорные свойства ионов ЭХ₃¹⁻ зависят от природы ацидолигандов X и увеличиваются в ряду: Br < Cl << F.

Высказать какие либо представления о π -акцепторных свойствах лигандов GeX₃¹⁻ и SnX₃¹⁻ возможно только на основании сугубо косвенных признаков. В связи с этим интерес представляет тот факт, что получены Pt-Sn комплексы, в состав которых входят сильные π -акцепторные лиганды CO. Такие комплексы образуются даже в условиях большого избытка олова(II). В отличие от Pt-Sn соединений попытки получить Pt-Ge комплексы с карбонильными лигандами не дали положительных результатов. Более того, при взаимодействии карбонильных комплексов Pt(II) с ионами GeX₃¹⁻ лиганды CO легко и полностью вытесняются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионы GeX₃¹⁻, в отличие от SnX₃¹⁻, успешно конкурируют с сильными π -акцепторными лигандами CO за место в координационной сфере Pt(II). Исходя из этого, можно предположить, что лиганды GeX₃¹⁻ обладают сильными π -акцепторными свойствами, сравнимыми с таковыми для карбонильных лигандов.

О статическом трансвлиянии лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} судили по изменению колебательных частот $\nu(\text{Pt-H})$ в ИК спектрах и смещению резонансного поглощения гидридного лиганда в ЯМР(^1H)-спектрах комплексов транс-[H-Pt-L(PPh_3) $_2$] в слабое поле (Табл.4).

Таблица 4
Колебательные частоты $\nu(\text{Pt-H})(\text{см}^{-1})$ и химсдвиги (δ_{H} , м.д.) в ЯМР(^1H) спектрах транс-[H-Pt-L(PPh_3) $_2$]

Комплекс	L	$\nu(\text{Pt-H}), \text{см}^{-1}$	δ_{H} , м.д. (CDCl_3)
транс- [H-Pt-L(PPh_3) $_2$]	Cl [1]	2235	16.3
	SnCl $_3$ [1]	2135	9.3
	GeCl $_3$	2130	8.7
	Br [1]	2225	14.8
	SnBr $_3$ [1]	2135	10.4
	GeBr $_3$	2125	9.1

Уменьшение $\nu(\text{Pt-H})$ на 100 см^{-1} , при замене $\text{L}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ в транс-[H-Pt-L(PPh_3) $_2$] на GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} , обусловлено сильным трансвлиянием германий- и оловосодержащих лигандов. Близкие значения частот $\nu(\text{Pt-H})$ в ИК спектрах комплексов [H-Pt-L(PPh_3) $_2$]($\text{L}=\text{GeX}_3^{1-}, \text{SnX}_3^{1-}$) свидетельствуют о примерно одинаковом трансвлиянии этих лигандов. О сильном трансвлиянии лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} свидетельствует также существенное смещение резонансного поглощения гидридного лиганда в ЯМР(^1H)-спектрах в CDCl_3 в слабое поле при замене $\text{L}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ на GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} . Незначительные различия в значениях химсдвигов также не позволяют дифференцировать трансвлияние GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} .

С вышеприведенными фактами согласуется эффективность ионов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} в реакциях замещения и кинетические особенности процесса образования Pt-Ge и Pt-Sn соединений. Сильное трансвлияние ионов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} является причиной того, что внедрение одного из них в ион $[\text{PtX}_4]^{2-}$ приводит к его лабильности и последующий процесс замещения протекает с участием такого иона вплоть до образования координационно насыщенного по GeX_3^{1-} (SnX_3^{1-}) комплекса. Для равномерного распределения лигандов GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} в соответствии со стехиометрией и условиями равновесия необходимо длительное выдерживание смеси. Кроме этих фактов в пользу сильного трансвлияния лигандов

GeX_3^{1-} и SnX_3^{1-} свидетельствует быстрый лигандный (SnX_3^{1-}) обмен в биметаллических Pt(II)-Sn комплексах, выявленный ранее.

4. Активирующие свойства Pt-Ge комплексов в процессах химической металлизации диэлектриков.

В технологии изготовления печатных плат существует этап химического металлирования отверстий. Этому этапу предшествует активирование поверхности диэлектриков, которое обеспечивает эффективное образование токопроводящего слоя меди (никеля, кобальта). В качестве активирующих растворов в промышленности используют совмещенные Pd-Sn активаторы, представляющие смесь PdCl_2 и SnCl_2 в водных растворах HCl. Однако существуют проблемы, связанные с недостаточной устойчивостью растворов совмещенных Pd-Sn активаторов, обусловленные внутримолекулярными окислительно-восстановительными превращениями Pd(II)-Sn комплексов, в результате которых образуются новые Pd-Sn комплексы с более низкими степенями окисления палладия. На определенном этапе этих превращений образуются формы Pd-Sn комплексов, способные активировать поверхность диэлектриков. Однако процесс превращений Pd-Sn комплексов на этой стадии не останавливается и заканчивается восстановлением палладия во всем объеме раствора.

Целью данного раздела работы являлось выявление принципиальной возможности использования Pt-Ge комплексов в качестве активаторов поверхности в процессах химического металлирования диэлектриков, изучение скорости осаждения медных пленок и проверка устойчивости растворов во времени.

В качестве объектов изучения были выбраны растворы Pt-Ge комплексов в 6M HCl и HBr. Концентрацию Pt изменяли в интервале 0.1-0.5 г/л, мольное отношение Ge(II):Pt варьировали от 2 до 5, время обработки образцов изменяли от 3 до 15 мин при 20°C. Установлено, что растворы Pt-Ge комплексов, в отличие от Pt-Sn, эффективно активируют поверхность текстолита. На поверхности обработанных образцов в результате химического металлирования были получены токопроводящие слои меди с высокой адгезией. Проведены эксперименты, позволяющие оценить скорость химического осаждения медных плёнок. Анализ предварительных испытаний дает основание сделать вывод о том, что при заметно меньших концентрациях Pt-Ge комплексов в растворах по сравнению с Pd-Sn активаторами, применяемыми на производстве, можно получить практически такие же скорости наращивания меди с образованием покрытий, не уступающих по качеству. При этом

следует отметить, что для растворов Pt-Ge активаторов, в отличие от Pd-Sn, не существует проблем, связанных с их низкой устойчивостью: растворы Pt-Ge комплексов эффективно работали в течение всего времени исследования (~5 мес.) без каких-либо признаков снижения активности. Это свойство Pt-Ge соединений является преимуществом перед Pd-Sn активаторами и даёт основания для продолжения исследований в данном направлении.

На данном этапе выявлено три фактора, влияющих на активационные свойства Pt-Ge комплексов: природа X в GeX_3^{1-} , мольное отношение Ge(II):Pt и концентрация платины. При прочих равных условиях на образцах, активированных в растворах HBr, наблюдали более высокие скорости осаждения меди. Более эффективное активирование осуществлялось в растворах с мольными отношениями Ge:Pt ≤ 3 . Увеличение концентрации платины способствует повышению эффективности Pt-Ge активаторов.

5. Спектрофотометрическое определение платины с использованием соединений Ge(II) и Sn(II).

Высокие значения молярных коэффициентов поглощения, характерные для ППЗ в электронных спектрах растворов Pt-Ge и Pt-Sn комплексов, и устойчивость поглощения в течение длительного времени послужили основанием для разработки методик спектрофотометрического определения содержания платины. Для определения Pt с помощью Sn(II) в растворах HCl в качестве аналитической была выбрана полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 310 нм, а с хлоридами Ge(II) - полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ 285 нм. Для исключения влияния Ge(II) и Sn(II) на светопоглощение в качестве растворов сравнения использовали растворы с такой же концентрацией этих соединений, как и в исследуемых. При использовании кювет с толщиной слоя $L = 0,1$ см интервал определения содержания Pt составляет 0,3 - 3,0 мкг/мл. Однако калибровочный график для определения Pt с GeCl_3^{1-} ($D = 0,00375 + 0,1518 \cdot X$) характеризуется меньшим углом наклона чем при анализе Pt с помощью SnCl_3^{1-} , ($D = 0,00232 + 0,2189 \cdot X$), D -оптическая плотность, X -концентрация платины, мг/мл $\cdot 10^{-2}$, что явилось основанием отдать предпочтение методу анализа с применением соединений олова(II). Высокая эффективность GeX_3^{1-} , проявляющаяся в качестве входящих лигандов в реакциях замещения, послужила основанием использовать их для подготовки инертных комплексов Pt(II) к анализу. Вскрытие комплексов Pt осуществляли в среде 1M HF в условиях нагревания с избытком Ge(II).

По сравнению с известной методикой определения Pt с оловом(II), где в качестве аналитической используется поглощение с $\lambda_{\text{макс}}$ 415 нм, предлагаемый способ отличается большей чувствительностью, характеризуется хорошей воспроизводимостью. Следует отметить, что присутствие других платиновых металлов мешает определению платины этим способом.

Основные результаты и выводы.

- Определены оптимальные условия образования комплексов Pt(II) с соединениями Ge(II) в водных растворах галогенводородных и ортофосфорной кислот. Установлено, что в указанных средах образуются высоко устойчивые Pt-Ge комплексы с необычным для Pt(II) координационным числом, равным пяти.

- Интенсивные полосы поглощения в УФ-спектрах растворов, содержащих Pt-Ge комплексы, отнесены к переносу заряда с атомов Ge(II) на Pt(II) и квалифицируются в качестве спектрального параметра, характеризующего образование гетероядерных Pt-Ge связей.

- Установлено, что Pt-Ge комплексы при прочих равных условиях характеризуются более высокими значениями энергии переноса заряда по сравнению с аналогичными Pt-Sn соединениями. Этот факт свидетельствует о влиянии природы р-элемента IV группы на свойства EX_3^{1-} лигандов. Влияние природы X в GeX_3^{1-} проявляется в том, что с ростом электроотрицательности заместителей X энергия переноса заряда с атомов Ge(II) на Pt(II) увеличивается.

- Лиганды GeX_3^{1-} охарактеризованы значениями оптической электроотрицательности, с помощью которых возможно определить положение ППЗ в УФ-спектрах Pt-Ge комплексов. Значения $\chi^{\text{опт}}$ рассматриваются в качестве критерия относительной оценки электронных свойств лигандов GeX_3^{1-} . Установлено, что уменьшение степени окисления платины проявляется увеличением энергии ПЗ.

- По степени уменьшения колебательных частот $\nu(\text{Pt-H})$ и снижению параметров экранирования ядер гидридного лиганда в ЯМР(¹H) спектрах транс-[H-Pt-L(PPh₃)₂], L = Cl, GeCl_3^{1-} , Br, GeBr_3^{1-} , установлено, что лиганды GeX_3^{1-} обладают сильным статическим трансвлиянием, сравнимым с SnX_3^{1-} . О сильном динамическом трансвлиянии лигандов GeX_3^{1-} свидетельствуют кинетиче-

ские особенности реакций инертных галогенидных комплексов Pt(II) с ионами GeX_3^{1-} .

- На основании того, что ионы GeX_3^{1-} эффективно замещают лиганды SnX_3^{1-} в Pt-Sn комплексах, а ионы SnX_3^{1-} не в состоянии вытеснить лиганды GeX_3^{1-} из Pt-Ge соединений, что ионы GeX_3^{1-} более эффективно чем SnX_3^{1-} замещают моно- и бидентатные амины, тиомочевину и другие лиганды в комплексах Pt(II) и того факта, что для комплексов Pt(II)-Ge, в отличие от Pt(II)-Sn соединений, практически не характерны внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения, сделано предположение о том, что связи Pt-Ge являются более прочными, чем Pt-Sn.

- На основании большей разницы в высокочастотных сдвигах $\nu(\text{Ge-X})$ в ИК-спектрах комплексов Pt- GeX_3 относительно несвязанного с металлом иона GeX_3^{1-} , по сравнению с такими же эффектами для аналогичных Pt- SnX_3 соединений и свободных ионов SnX_3^- , предположено, что лиганды GeX_3^{1-} характеризуются более сильными σ -донорными свойствами, чем SnX_3^{1-} . С ростом электроотрицательности X разница в сдвигах увеличивается, что свидетельствует об изменении σ -донорных свойств лигандов GeX_3^{1-} в ряду X: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$.

- Лиганды GeX_3^{1-} в Pt-Ge комплексах проявляют свойства более жестких кислот Льюиса, чем SnX_3^{1-} в Pt-Sn соединениях.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Антонов П.Г., Агапов И.А., Жамсуева Т.Ц., Лизогуб Т.Н., Буркат Т.В. Биметаллические комплексы платиновых металлов с соединениями германия(II) и олова(II). III международ. НТК "Наукоемкие химические технологии-95". Тез.докл. г. Тверь, 1995. С.112-113.
2. Буркат Т.В., Антонов П.Г. Комплексообразование Pt(II) с трихлоридами Ge(II). // XVIII Чугаевское совещание по химии координационных соединений. Тез.докл. М.: Наука, 1996. С. 22.
3. Буркат Т.В., Антонов П.Г. Реакции замещения в биметаллических комплексах платины(II) с трихлоридами германия(II) и олова(II). // XVIII Чугаевское совещание по химии координационных соединений. Тез.докл. М.: Наука, 1996. С. 22.
4. Буркат Т.В., Антонов П.Г. Комплексообразование платины(II) с германием(II) и оловом(II) в растворах бромоводородной кислоты // XVI Черняевское совещание по химии, анализу и техно-

- . 1996.
- .54. (11)
 (11)
 (11) (11)
 // XVI , -
- . 1996.
- .53.
 (11) (11) (11)
 //XIX . -
108. , 1999 . . . -
- (11) (11) . . . // -
- 1996. .22. 11. .844-852. (11)
 8АИТОЧОБ (11) // -
- 1997. .70. 7. .1072-1077. (11) (11) (11) -
 9АИТОЧОБ (11) (11) (11) -
- *// 1997. .70. 8. .1233-1237. -
 10АИТОЧОБ (11) (11) -
- // 1998. .71. 1. . -
- 25-28.