

УДК 544.122:544.6:546.98

Н.В. Чорненька, В.Н. Никитенко

**СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *транс*- И *цис*-ДИГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) \***

Синтезированы и идентифицированы *цис*- и *транс*-диглицинатные комплексы палладия (II). Исследована кинетика *транс*-*цис*-изомеризации диглицинатных комплексов палладия (II). Рассчитана константа скорости реакции перехода *транс*-изомера  $\text{PdGl}_2$  в *цис*-изомерную структуру. Определены спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II).

Комплексные соединения Pd (II) широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, в аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине. Электрохимические свойства изомеров комплексов металлов, как правило, различны. Появление новых свойств у изомеров позволяет расширить сферу (области) их применения. Поэтому исследование электрохимических свойств изомеров и кинетики их превращения является весьма актуальной задачей координационной химии и электрохимии.

В качестве объекта исследования выбраны аминокетатные (глицинатные) комплексы Pd (II), которые представляют не только научный, но и практический интерес [1, 2].

Цель работы — синтез, идентификация *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II), изучение кинетики реакции перехода *транс*-изомера  $\text{PdGl}_2$  в *цис*-изомерную структуру и сравнение электрохимических свойств изомеров.

Ранее [1, 2] нами установлено, что Pd (II) образует с глицином (HG1) в зависимости от соотношения основных компонентов ( $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{G}^-}$ ) и pH раствора протонированные и непротонированные комплексы состава  $[\text{Pd}(\text{HG1})_n\text{G}_{4-n}]^{n-2}$  и  $[\text{PdGl}_n]^{2-n}$ , где  $1 \leq n \leq 4$ . На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант [1, 2] нами рассчитано распределение ионных форм Pd (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора [1, 2] и получены данные об условиях образования, областях существования всего спектра глицинат-

ных комплексов Pd (II). Установлено, что основными формами существования ионов палладия в объеме кислого глицинатного электролита (pH 3.4), не содержащего избытка свободного лиганда, являются комплексы  $\text{PdGl}^+$  и  $\text{PdGl}_2$ , между которыми существует подвижное химическое равновесие, а лиганда — ионы  $\text{G}^-$  и протонированная форма HG1, в нейтральных и щелочных электролитах —  $\text{PdGl}_2$  и ионы  $\text{G}^-$  соответственно, а при избытке лиганда комплекс  $\text{PdGl}_4^{2-}$ , его протонированные формы  $[\text{Pd}(\text{HG1})_n\text{G}_{4-n}]^{n-2}$ , где  $1 \leq n \leq 4$ , и ионы  $\text{G}^-$  соответственно. Соотношение основных форм существования ионов металла и лиганда внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из глицинатного электролита.

Диглицинатный комплекс Pd (II) впервые синтезирован из комплексной соли  $\text{K}_2[\text{PdCl}]_4$  [3]. В диглицинатных комплексах Pd (II) лиганд является бидентатным заместителем и координируется к атому металла через атомы азота и кислорода, образуя плоскостную хелатную структуру ( $dsp^2$ ) [4] с устойчивыми пятичленными циклами. Следовательно, комплексным соединениям с координационным числом четыре должна быть свойственна геометрическая изомерия. В зависимости от координации атомов азота и кислорода к центральному атому существуют два геометрических изомера диглицинатного комплекса — *цис*- $\text{PdGl}_2$  и *транс*- $\text{PdGl}_2$ . Дальнейшие исследования показали, что *транс*-изомер  $\text{PdGl}_2$  в водном растворе неустойчив и самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную структуру [5].

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № 03.07/117.

Нами разработана методика синтеза *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов Pd (II), исходя из хлорида Pd (II). Особенностью предложенной методики является возможность избежать гидролиза хлорида Pd (II). В зависимости от условий синтеза можно получить *цис*- и *транс*-изомерные формы диглицинатного комплекса Pd (II).

*Транс*- и *цис*-диглицинатные комплексы Pd (II) синтезировали из глицина квалификации ч.д.а. и хлорида Pd (II) марки ч., который предварительно очищали перекристаллизацией. Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед проведением экспериментов. Состав исследуемых электролитов, моль·л<sup>-1</sup>: *цис*-PdG1<sub>2</sub> — 5·10<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub> — 1.0, pH 5.8; *транс*-PdG1<sub>2</sub> — 5·10<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub> — 1.0, pH 5.8. ИК-спектры твердых образцов *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub> снимали на приборе SPECORD-80M. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на ДРОН-2УМ с CuK<sub>α</sub>-излучением. Электронные спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub> снимали на SPECORD UV VIS в кювете толщиной 1 см. Изменение равновесного потенциала палладиевого электрода *E* во времени измеряли компенсационным методом с помощью высокоомного потенциометра постоянного тока Р 363-3. Кинетические параметры электровосстановления Pd (II) из *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов определяли из стационарных *E<sub>j</sub>*-кривых, снятых на потенциостате П-5827М с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1.

*Синтез транс-диглицинатного комплекса палладия (II)*. Навеску 5.5 г глицина растворяют в 30 мл бидистиллированной воды и охлаждают до 18 °С. Затем в раствор глицина добавляют небольшими порциями навеску 3 г хлорида Pd (II), тщательно перемешивают и оставляют до выделения осадка, поддерживая температуру раствора не выше 18 °С. Через несколько часов появляются желтые кристаллы. Спустя шесть дней образовавшийся осадок отделяют от раствора, промывают холодной бидистиллированной водой, этанолом и сушат при 40 °С. Высушенные пластинчатые кристаллы *транс*-PdG1<sub>2</sub> — блестящие, бледно-желтого цвета.

*Синтез цис-диглицинатного комплекса палладия (II)*. Водный раствор глицина и хлорида Pd (II), содержащий такие же количества исходных компонентов, как для получения *транс*-PdG1<sub>2</sub>, нагревают на водяной бане при 70 °С в течение 30 мин. Выпавшие после охлаждения раствора до 0 °С желтые игольчатые кристаллы про-

мывают холодной бидистиллированной водой, этанолом и сушат при 40 °С. Высушенные игольчатые кристаллы *цис*-PdG1<sub>2</sub> ярко-желтого цвета без характерного блеска.

Синтезированные кристаллы PdG1<sub>2</sub> давали качественную для *цис*- и *транс*-изомеров реакцию Курнакова с тиокарбамидом [4]. При добавлении холодного насыщенного раствора тиокарбамида к водному раствору *цис*-PdG1<sub>2</sub> последний приобретает интенсивный красный цвет, а спустя несколько минут образуется хорошо отделяемый красно-черный осадок. В результате реакции комплекса *транс*-PdG1<sub>2</sub> с холодным насыщенным раствором тиокарбамида раствор окрашивается в желтый цвет, а затем выпадает осадок ярко-желтого цвета. Следовательно, пластинчатые кристаллы PdG1<sub>2</sub> имеют *транс*-, а игольчатые кристаллы — *цис*-изомерную структуру, что согласуется с литературными данными [3, 4] и однозначно свидетельствует о принадлежности синтезированных комплексов к *цис*- и *транс*-изомерным формам PdG1<sub>2</sub>.

Идентификацию синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub> проводили, сравнивая ИК-спектры и электронные спектры поглощения водных растворов с данными по спектрам соответствующих изомеров, приведенными в литературе [5]. ИК-спектры твердых образцов *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub>, снятые в области от 4000 до 250 см<sup>-1</sup>, характеризуются полосами поглощения, см<sup>-1</sup>, приведенными в табл. 1.

Известно [6], что в ИК-спектре *цис*-изомера комплексного соединения больше полос, чем в спектре *транс*-изомера. В низкочастотной области спектра *цис*-изомера PdG1<sub>2</sub> наблюдаются по две частоты колебаний  $\nu$  (Pd–N) и  $\nu$  (Pd–O), тогда как у *транс*-изомера — только по одной частоте каждого из этих колебаний. Авторы работы [7] показали, что частоты валентных колебаний Pd–N лежат в интервале 528—436 см<sup>-1</sup>, что согласуется с полученными нами результатами.

ИК-спектры синтезированных *цис*- и *транс*-PdG1<sub>2</sub> хорошо совпадают с литературными данными [5], что свидетельствует об их различной структуре.

Для идентификации синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub> использовали также рентгенофазовый анализ (РФА). На дифрактограмме *цис*-PdG1<sub>2</sub> имеется большее количество полос по сравнению с дифрактограммой *транс*-PdG1<sub>2</sub>, что свидетельствует о несимметричном расположении лигандов в *цис*-PdG1<sub>2</sub>. Меньшее количество полос на дифрактограмме *транс*-PdG1<sub>2</sub>

Т а б л и ц а 1

Сравнительные спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II)

Характеристики	<i>транс</i> -PdG1 <sub>2</sub>	<i>цис</i> -PdG1 <sub>2</sub>
Внешний вид	Пластинчатые кристаллы бледно-желтого цвета	Игольчатые кристаллы ярко-желтого цвета
Реакция Курнакова (с тиокарбамидом)	$\text{транс-PdG1}_2 + 2\text{Thio} \rightarrow [\text{PdG1}_2\text{Thio}_2]$ Кристаллы ярко-желтого цвета	$\text{цис-PdG1}_2 + 4\text{Thio} \rightarrow [\text{PdThio}_4]^{2+} + 2\text{G1}^-$ Кристаллы красно-черного цвета
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Вид симметрии	Планаксиальный $D_{2h}$ ( $3L_23PC$ )	Планальный $C_{2v}$ ( $L_22P$ )
Тип молекул	Ромбо-дипирамидальный	Пирамидальный
ИК-спектры ( $\lambda_{\text{max}}$ , см <sup>-1</sup> )	3240; 3120; 2940; 2820; 2590; 2420; 2350; 2130; 1660; 1645; 1632; 1610; 1442; 1410; 1375; 1322; 1290; 1220; 1172; 1130; 1028; 962; 915; 780; 730; 610; 550; 490; 420; 360	3260; 3220; 3150; 2980; 2950; 2350; 1640; 1602; 1420; 1375; 1328; 1235; 1200; 1170; 1035; 960; 910; 790; 730; 610; 590; 540; 510; 410; 380; 350
ЭСП ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм; $\epsilon$ )	328 ( $\epsilon=188$ )	326 ( $\epsilon=220$ )
Константа скорости изомеризации $k$ , с <sup>-1</sup>	$1.27 \cdot 10^{-4}$ ; $1.22 \cdot 10^{-4}$ *	—
Период полураспада $t_{1/2}$ , мин	87; 95 *	—
Коэффициент диффузии $D$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$1.34 \cdot 10^{-6}$	$1.87 \cdot 10^{-6}$
Формальный стандартный потенциал $E'_0$ , В	+0.263	+0.229
Равновесный потенциал $E^{**}$ , В	+0.196	+0.162
Начальное торможение $\eta_s$ , В	0.125–0.175	0.140–0.150
$b_k$ , В	0.278	0.385
Коэффициент переноса $\alpha'$	0.21	0.15
Ток обмена $j_0$ , А·см <sup>-2</sup>	$2.29 \cdot 10^{-6}$	$2.19 \cdot 10^{-6}$

\* Значения определены потенциометрическим методом; \*\* значения определены для начальной концентрации потенциалопределяющих ионов *транс*- и *цис*-PdG1<sub>2</sub>, равной  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

означает, что лиганды в данном комплексе расположены симметрично.

Электронные спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов синтезированных *транс*- и *цис*-изомеров PdG1<sub>2</sub> характеризуются следующими максимумами и молярными коэффициентами поглощения, нм: 328 ( $\epsilon=188$ ) и 326 ( $\epsilon=220$ ) соответственно, что согласуется с литературными данными [5]. Весьма интересным является тот факт, что водный раствор *транс*-диглицинатного комплекса Pd (II) неустойчив и со временем самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную форму, хотя в большинстве случаев для комплексов других металлов более характерен обратный переход.

Кинетика реакции перехода *транс*-изомера PdG1<sub>2</sub> в *цис*-изомерную структуру исследована потенциометрическим и спектрофотометрическим методами [8]. Суть предложенного потенциометрического метода изучения *транс*-*цис*-изомери-

зации комплексов заключается в исследовании изменения равновесного потенциала палладиевого электрода во времени. Нами установлено, что равновесные потенциалы палладиевых электродов в свежеприготовленных водных растворах *цис*- и *транс*-изомеров PdG1<sub>2</sub> различны и со временем значение равновесного потенциала водного раствора *транс*-изомера переходит в значение равновесного потенциала, соответствующего *цис*-диглицинатному комплексу Pd (II). Взаимосвязь между потенциалом палладиевого электрода  $E$  и концентрацией потенциалопределяющих ионов *транс*-PdG1<sub>2</sub> можно выразить уравнением для равновесного потенциала:

$$E = E'_0 + RT/nF \cdot \ln[C_{\text{транс-PdG1}_2}], \quad (1)$$

где  $C_{\text{транс-PdG1}_2}$  — концентрация *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II);  $E'_0$  — формальный стандартный потенциал палладиевого электрода в исследуемом растворе, свя-

занный со стандартным потенциалом  $E_0$  уравнением:

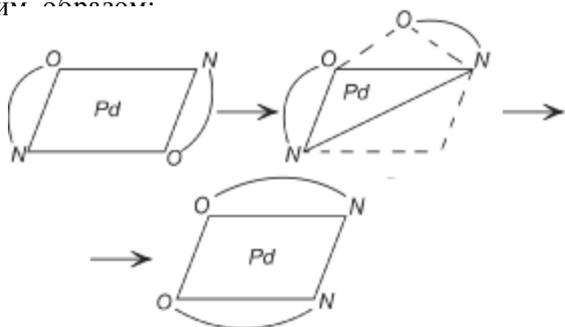
$$E'_0 = E_0 - RT/nF \cdot \ln(K_2 \cdot [G\Gamma]^{-2}), \quad (2)$$

где  $E_0$  — стандартный потенциал палладиевого электрода в растворе, содержащем гидратированные ионы Pd (II);  $K_2$  — константа устойчивости комплекса PdG $\Gamma_2$ ; [G $\Gamma$ ] — равновесная концентрация лиганда; остальные обозначения общеприняты.

Реакция перехода *транс*-PdG $\Gamma_2$  в *цис*-PdG $\Gamma_2$  описывается уравнением первого порядка [8]. Из зависимости  $E=f(t)$  рассчитаны константа скорости реакции перехода *транс*-изомера PdG $\Gamma_2$  в *цис*-изомерную структуру ( $k=1.23 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) и период полураспада *транс*-изомера PdG $\Gamma_2$  ( $t_{1/2}=95$  мин), что хорошо согласуется со спектрофотометрическими данными ( $k=1.27 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ;  $t_{1/2}=87$  мин).

Потенциометрический метод прост в применении, позволяет получать достаточно надежные результаты. Его преимуществом является то, что в отличие от спектрофотометрического метода он может быть применен для исследования *транс-цис*-изомеризации неокрашенных водных растворов комплексов металлов.

Учитывая, что комплексам палладия (II) присуща плоскостная структура ( $dsp^2$ ) [4], а глицин является бидентатным лигандом, способным к образованию с Pd (II) устойчивых пятичленных циклов, строение *цис*- и *транс*-изомеров PdG $\Gamma_2$  и вероятный механизм превращения *транс*-PdG $\Gamma_2$  в *цис*-PdG $\Gamma_2$  можно представить следующим образом:



то есть по схеме бимолекулярной реакции замещения типа  $S_{N2}$ , путем повышения координационного числа промежуточного состояния комплекса на единицу.

Электровосстановление *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов Pd (II) из электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в широком интервале pH (3.4—9.5) исследовано нами в работах [8, 9].

На стационарных поляризационных кривых,

Т а б л и ц а 2

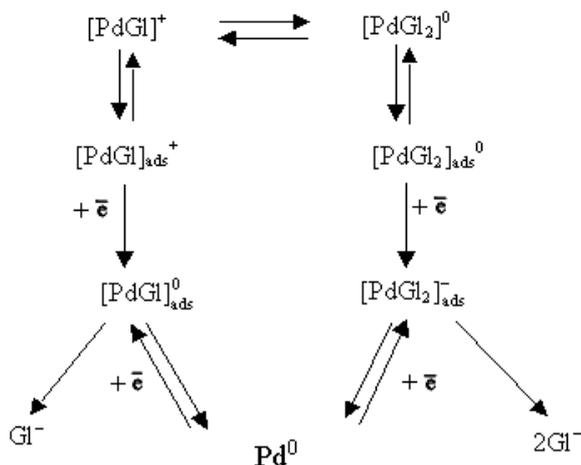
Кинетические параметры электрохимического восстановления палладия (II) из глицинатного электролита ( $C_{Pd^{2+}}/C_{HG\Gamma} = 1:2$ )

pH	$j_0 \cdot 10^7$ А·см <sup>2</sup>	$\alpha'$	$\eta_s$ , В	$E_0$ , В	$D_i \cdot 10^6$ см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>
3.4	0.21	0.44	0.040	0.310	4.00
5.8	0.19	0.52	0.065	0.240	4.70
7.2	0.18	0.53	0.050	0.234	4.70
9.5	0.19	0.62	0.050	0.164	5.12

снятых в глицинатном электролите, независимо от условий эксперимента (pH раствора, *транс*- или *цис*-изомер PdG $\Gamma_2$ ) наблюдается одна ступень предельного тока. Поскольку *транс*-диглицинатный комплекс Pd (II) неустойчив и со временем самопроизвольно переходит в *цис*-диглицинатный комплекс PdG $\Gamma_2$ , нами приведены кинетические параметры электрохимического восстановления Pd (II) из *цис*-PdG $\Gamma_2$ , определенные из стационарных поляризационных кривых, построенных в координатах  $\Delta E - \lg[(j - j_d)/(j_d - j)]$  (табл. 2).

Анализ нестационарных поляризационных кривых, построенных в координатах  $j_p - v^{1/2}$ , где  $j_p$  — предельный ток пика, А·см<sup>-2</sup>;  $v$  — скорость развертки потенциала, В·с<sup>-1</sup>, позволил установить, что предельный ток восстановления Pd (II) из глицинатного электролита имеет диффузионную природу.

Порядок электрохимической реакции по ионам водорода при электровосстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка лиганда, определенный по уравнению Феттера, равен нулю. Механизм этого процесса можно представить следующей схемой:



Следовательно, электрохимически активной формой ионов, принимающих непосредственное участие в реакции перехода при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка лиганда, являются глицинатные комплексы состава  $\text{PdGl}^+$  и  $\text{PdGl}_2$ . Поскольку комплексные ионы  $\text{PdGl}^+$  и  $\text{PdGl}_2$  преобладают в объеме и прикатодном слое глицинатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса наряду с реакцией перехода лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, что согласуется с данными [10].

Отсутствие предшествующих химических реакций отщепления внутрисферных лигандов при электрохимическом восстановлении хелатных диглицинатных комплексов Pd (II) обусловлено, по мнению авторов работы [10], их инертностью.

В результате проведенных исследований показано, что *транс*-диглицинатный комплекс палладия (II) неустойчив в водном растворе и со временем самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную структуру. Реакция перехода *транс*-изомера  $\text{PdGl}_2$  в *цис*- $\text{PdGl}_2$  описывается уравнением первого порядка. Рассчитаны константа скорости реакции изомеризации и период полураспада *транс*-изомера  $\text{PdGl}_2$ . Определены спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II). Различия в спектральном и электрохимическом поведении *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II) обусловлено, по-видимому, принадлежностью комплексов к различным видам симметрии. *Цис*- и *транс*-диглицинатные комплексы палладия (II) принадлежат к одной полиморфной модификации данного вещества ромбической сингонии и относятся к планальному  $C_{2v}$  ( $L_22P$ ) и планаксиальному  $D_{2h}$  ( $3L_23PC$ ) видам симметрии соответственно, то есть к ромбо-пирамидальному и ромбо-дипирамидальному типам молекул [11, 12], что, вероятно, сказывается на ориентации ионов и прохождении сквозь двойной электрический слой и, следовательно, на кинетических параметрах электровосстановления *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II).

При разработке технологии нанесения функ-

циональных палладиевых покрытий из глицинатного электролита с практической точки зрения более перспективными являются устойчивые *цис*-диглицинатные комплексы  $\text{PdGl}_2$ , а для использования, например, в медицине предпочтение, по-видимому, следует отдать *транс*-изомерной форме  $\text{PdGl}_2$ .

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та ідентифіковано *цис*- і *транс*-дигліцинатні комплекси паладію (II). Досліджено кінетику *транс*-*цис*-ізомеризації дигліцинатних комплексів паладію (II). Розраховано константу швидкості реакції переходу *транс*-ізомеру  $\text{PdGl}_2$  у *цис*-ізомерну структуру. Визначено спектральні характеристики й електрохімічні параметри *транс*- і *цис*-дигліцинатних комплексів паладію (II). Запропоновано механізм відновлення паладію (II) із гліцинатного електроліту, що не містить надлишку вільного ліганду.

SUMMARY. *Cis*- and *trans*-diglycinate complexes of palladium (II) have been synthesized and identified. The kinetics of *trans-cis*-isomerization of palladium (II) diglycinate complexes has been studied. The rate constant of the reaction of the change of  $\text{PdGl}_2$  *trans*-isomer into *cis*-isomeric structure has been calculated. Spectral characteristics and electrochemical parameters of *trans*- and *cis*-diglycinate complexes of palladium (II) have been determined.

1. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 39—41.
2. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Там же. -2005. -71, № 7. -С. 55—58.
3. Pinkard F.W., Sharratt E., Wardlaw W., Cox E.G. // J. Chem. Soc. -1934. -P. 1012—1016.
4. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -Л.: Химия, 1971.
5. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -P. 829—833.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 259—271.
7. During J.R., Layton R., Sink D.W., Mitchell B.R. // Spectrochim. Acta. -1965. -21, № 8. -P. 1367—1378.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
9. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Физ.-хим. механика материалов. -2002. -№ 3. -С. 497—502.
10. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 3. -С. 1497—1502.
11. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Изд-во Московского ун-та, 1960.
12. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.