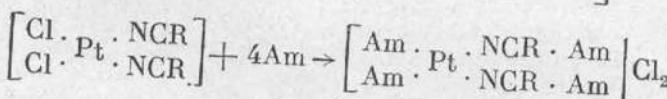
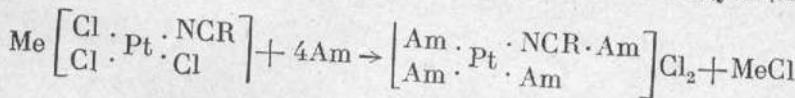


В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНЯ

СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С НИТРИЛАМИ

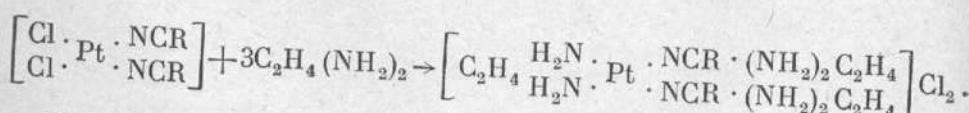
Статья V

Работами прежних лет ([1], [2], [3] и [4]) нам удалось установить, что комплексные соединения двухвалентной платины, содержащие одну или две молекулы нитрила во внутренней сфере, проявляют своеобразную особенность при реакциях с аммиаком и первичными аминами. Эта особенность заключается в том, что молекулы аммиака или какого-либо первичного амина не только вытесняют ионы хлора того или иного хлоронитрильного комплексного соединения платины, но и присоединяются дополнительно к молекулам нитрила, связанным с центральным ионом. Схематически этот процесс присоединения «лишних» молекул аммиака или первичного органического амина можно представить в следующем виде:



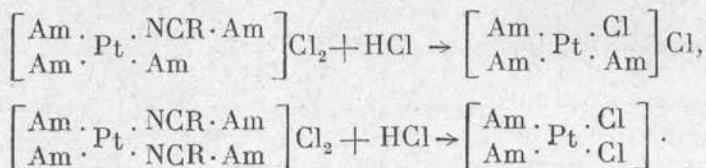
(символом RCN здесь обозначены молекулы ацетонитрила или пропионитрила, а символом Am — аммиак или амины).

В проведенных ранее исследованиях мы брали, кроме аммиака, метиламин, этиламин и этилендиамин, а также гликоколь и третичный амин — пиридин. При этом нами было отмечено, что гликоколь и пиридин ведут себя иначе по отношению к нитрильным комплексным соединениям платины: они не присоединяются дополнительно к молекулам нитрила, а вытесняют их и полностью занимают все четыре координационных места. Что касается этилендиамина, то он ведет себя так же, как аммиак, потому что к каждой молекуле нитрила присоединяется, подобно аммиаку, по одной молекуле этилендиамина, но вытеснение кислых остатков происходит двумя, а одной молекулой этилендиамина, занимающей сразу два координационных места:



Предыдущие наши исследования показали также, что молекулы аммиака и первичных аминов действительно связаны в единое звено, так как при взаимодействии с разбавленной соляной кислотой всегда в первую очередь отщепляются именно эти утяжеленные звенья, состоящие из

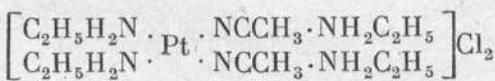
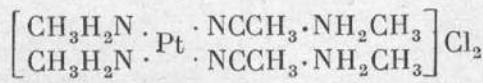
нитрила и амина, тогда как самостоятельно присоединенные к центральному иону молекулы амиака или первичного амина остаются нетронутыми. Более того, реакции расщепления подобных аномальных «тетраминов» не подчиняются правилу Иергенсена, согласно которому расщепление тетраамина при помощи соляной кислоты должно идти в транс-положении. Наши соединения при взаимодействии с соляной кислотой меняют на хлор-ион лишь ту часть, которая перегружена дополнительной молекулой амиака или амина. Из нижеприведенной схемы видно, что расщепление аномальных соединений как с пятью, так и с шестью молекулами во внутренней сфере осуществляется лишь за счет звеньев „нитриламинов“



Следует обратить внимание на то, что в последнем случае образуется диамин цис-строения.

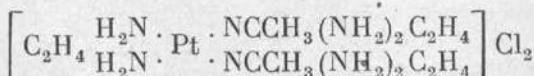
В представляемой здесь работе мы не касаемся еще вопроса о том, каков характер связи между молекулами нитрила и амина, рассчитывая в будущем поставить специальное исследование в этом направлении. Данная работа преследовала две цели. Первая состояла в том, чтобы синтезировать новые аномальные соединения более усложненного состава, чем это было в наших предыдущих исследованиях, и проследить влияние этого усложнения на характер и свойства полученного комплексного соединения. Вторая — в том, чтобы на новых примерах еще раз проследить аномальный ход реакции отщепления усложненных звеньев от соединений подобного рода при помощи соляной кислоты и тем самым еще раз подтвердить возможность образования таким путем цис-аминовых соединений.

В одной из предыдущих работ [4] мы синтезировали из двуацетонитрильного хлорида платины $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ метиламиновые и этиламиновые аномальные соединения следующего состава:



Основанием к тому, чтобы приписать им цис-конфигурацию, послужило то обстоятельство, что хлорид Гофмана является цис-платодинитрилди-хлоридом; это было нами доказано как при помощи реакции Курнакова, так и посредством этилендиамина.

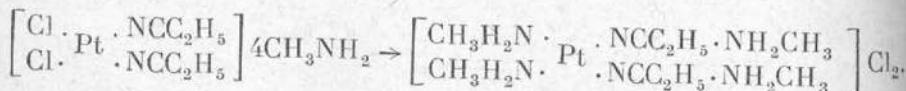
Реакция Курнакова показала, что тиомочевина вытесняет все четыре внутрисферных заместителя хлорида Гофмана, что свидетельствует о его цис-строении, а реакция с этилендиамином дала новое соединение, в котором одна из молекул этилендиамина встала на место двух кислотных остатков, что возможно только при цис-расположении этих остатков:



Отсюда мы делаем заключение, что и аминопроизводные хлорида Гофмана должны также иметь цис-строение.

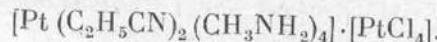
1. Взаимодействие платодвупропионитрилдихлорида $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ с метиламином и этиламином

Для получения аналогичных аномальных соединений с более утяжеленными звенями, состоящими из нитриламина, мы взяли не ацетонитрилдихлорид платины, а ее пропионитрильный аналог $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, который имеет, как и хлорид Гофмана, цис-конфигурацию. При обработке платодвупропионитрилдихлорида метиламином, взятым в избытке, должна была бы, по аналогии с предыдущим, пойти следующая реакция:

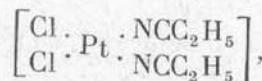


Действительно, если тщательно растертые желтые кристаллы платодвупропионитрилдихлорида обработать избытком водного раствора метиламина, они полностью переходят в раствор с образованием вышеупомянутого соединения $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$. При этой реакции обычно выделяется некоторое количество темного осмоловшегося осадка, который следует быстро отфильтровать. Избыток метиламина, не вошедший в реакцию, следует быстро удалить выпариванием на водяной бане. В результате этого остается вязкая масса желтого цвета, легко растворимая в воде. При действии хлороплатината калия на водный раствор вышеуказанного соединения получается бледнорозовый осадок, нерастворимый в холодной воде, не изменяющий ни цвета, ни состава в течение долгого времени, но только при условии отсутствия влаги. В том случае, если он находится некоторое время в соприкосновении с водой, он темнеет, переходя в какое-то другое соединение.

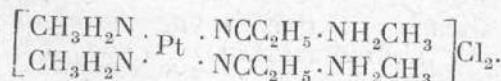
Итак, полученное нами в результате взаимодействия платодвупропионитрилдихлорида с метиламином соединение $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ было выделено и охарактеризовано нами в виде его хлороплатинита



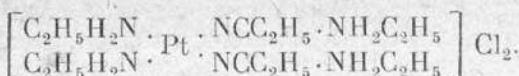
Анализы подтвердили наличие именно такого соединения, в котором, подобно аммиачным и метиламиновым производным, содержится во внутренней сфере двухвалентной платины кроме двух молекул пропионитрила еще четыре молекулы метиламина. Так как взятый в качестве исходного материала платодвупропионитрилдихлорид имел цис-строение



то и полученному аномальному производному его мы вправе приписать такую же конфигурацию



Следующие, поставленные в этом же направлении опыты заключались в том, чтобы провести синтез еще более усложненного соединения, в котором к молекулам пропионитрила присоединился бы более тяжелый амин, а именно: этиламин. Если реакция, несмотря на некоторую перегрузку молекулы, шла бы аналогично предыдущим, то в результате должно было бы получиться соединение

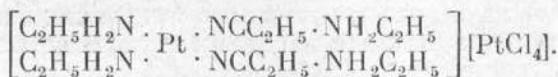


Действительно, при обработке платодвупропионитрилдихлорида избытком водного раствора этиламина при нагревании, реакция заканчивается уже через несколько минут с образованием темно-желтого раствора и с выделением некоторого количества черных продуктов осмоляния, которые необходимо отделить отфильтровыванием. Для удаления избытка этиламина, раствор был выпарен на водяной бане. Как и в предыдущем случае, после выпаривания остается вязкая масса светлокоричневого цвета, легко растворимая в воде.

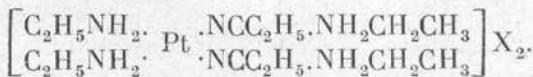
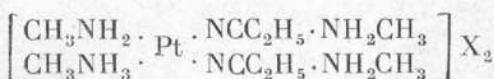
В силу большой растворимости полученного нами соединения оно было выделено в виде его хлороплатинита



Хлороплатинит платодвупропионитрилтетраэтиламина является мелкокристаллическим осадком сиренево-розового цвета, нерастворимым в холодной воде. Однако при стоянии с водой он разлагается с образованием темных, почти черных, продуктов гидролиза. Поэтому после осаждения его следует немедленно отсосать и высушить. В сухом состоянии он не изменяется в течение долгого времени. Анализы подтвердили, что его состав действительно соответствует формуле

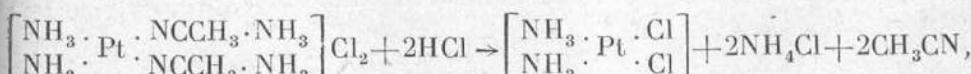


Таким образом, в дополнение к полученным нами ранее соединениям, содержащим «лишние» нейтральные молекулы амиака или амина в комплексных соединениях двухвалентной платины, в настоящее время мы имеем возможность добавить еще два:



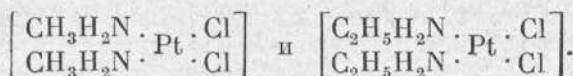
2. 0 взаимодействии платодвупропионитрилтетраметиламин-дихлорида и платодвупропионитрилтетраэтиламин-дихлорида с соляной кислотой

Если реакция взаимодействия полученных нами более простых комплексных соединений этого типа (например, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) с соляной кислотой протекает таким образом, что в первую очередь замещаются хлором именно утяжеленные звенья, как, например:

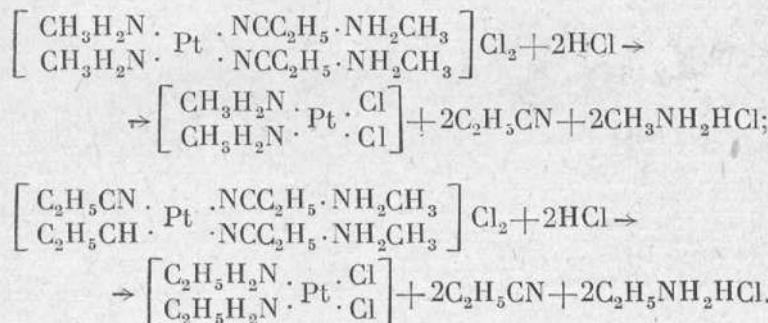


то следует ожидать, что молекулы описываемых в настоящей работе соединений также будут расщепляться соляной кислотой в противоречии с правилом Иергенсена, т. е. с образованием не транс-, а цис-соединений.

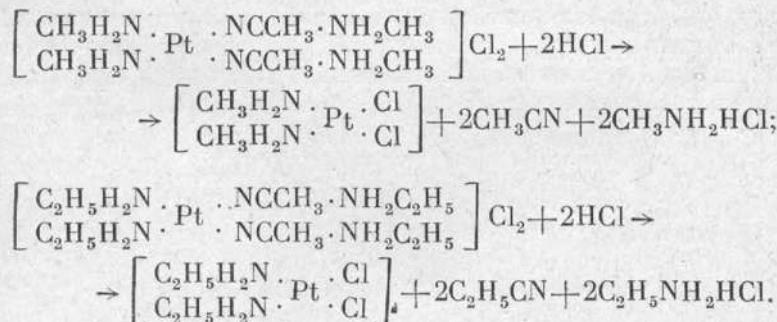
Действительно, при обработке разбавленной соляной кислотой, как платодвупропионитрилтетраметиламин-дихлорида, так и платодвупропионитрилтетраэтиламин-дихлорида происходит образование цис-плато-диметиламиндихлорида и цис-платодиэтиламин-дихлорида



Эти соединения были выделены нами непосредственно, так как они, подобно соли Пейроне, обладают малой растворимостью и не дают ионных реакций. Реакцию образования их можно представить в следующем виде:



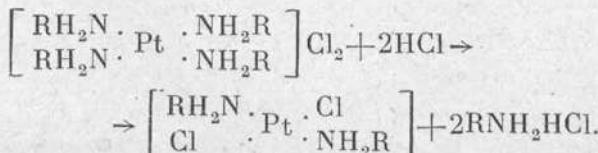
Следует указать на то, что эти же самые соединения впервые были получены нами [4] путем расщепления ацетонитрильных метил- и этиламиновых комплексных соединений:



Мы указывали на то обстоятельство, что получение плато-диметиламиндихлорида и плато-диэтиламиндихлорида путем непосредственного взаимодействия хлороплатинита калия с метил- и этиламином, как известно, не дает положительных результатов, потому что реакция идет до тетразамещенного платохлорида:



Расщепление же последнего соляной кислотой, согласно правилу Иергенсена, ведет к образованию диамина, обладающего транс-конфигурацией.



Поэтому использование аномальных соединений для получения цис-метиламиновых и цис-этиламиновых платохлоридов является в настоящее время, повидимому, единственным возможным методом синтеза.

В настоящей работе мы еще раз подтвердили возможность получения тех же соединений $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ и $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ цис-строения, хотя исходные вещества были иными, а именно: содержащими в качестве промежуточного звена не ацетонитрил, а пропионитрил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реакция взаимодействия платодвупропионитрилдихлорида $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_2]$ с метиламином

К 1 г мелко растертого платодвупропионитрилдихлорида прибавляют 20 мл 20% водного раствора метиламина и нагревают в маленькой колбочке до кипения. Уже через несколько минут капля раствора, нанесенная на стекло, перестает выделять желтые кристаллы $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_2]$, что свидетельствует об окончании реакции. После этого раствор отфильтровывают от выделившихся темных продуктов осмоляния и выпаривают на водяной бане для удаления избытка непрореагированного метиламина. Остаток имеет вид застывшей студенистой массы желтого цвета. Он очень легко растворяется в воде. Раствор еще раз отфильтровывают и осаждают хлороплатинитом калия, который образует розовый игольчатый осадок, нерастворимый в холодной воде и спирте. Осадок следует быстро отоскать, промыть холодной водой, затем спиртом и высушить. Перекристаллизовать этот осадок невозможно, так как не только при кипячении с водой, но и при стоянии в водной среде он разлагается с образованием темносинего раствора, из которого со временем выпадает черный аморфный осадок. Анализ полученного в результате взаимодействия платодвупропионитрилдихлорида с метиламином соединения дал следующие результаты:

0.1298 г вещества дали: 0.0357 г Pt и 0.0942 г AgCl.

Для $[Pt(C_2H_5CN)_2(CH_3NH_2)_4] [PtCl_4]$ ($M = 702.58$):

Вычислено Pt = 50.92%;	Cl = 18.49%
Найдено Pt = 50.62%;	Cl = 18.14%.

2. Реакция взаимодействия платодвупропионитрилдихлорида с этиламином

Предварительно растертый в порошок платодвупропионитрилдихлорид $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_2]$ нагревается в колбочке до кипения с избытком 20% водного раствора этиламина до того момента, пока капля раствора, нанесенная на стекло, не перестает выделять желтый осадок $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_2]$. Реакция заканчивается через несколько минут с образованием светлокоричневого раствора и некоторого количества аморфных темных хлопьев (продуктов осмоляния). Отфильтровав осадок, раствор выпаривают на водяной бане; темную, вязкую массу, остающуюся после выпаривания, вновь растворяют в воде, раствор еще раз фильтруют и осаждают при помощи хлороплатинита калия. Полученный осадок сиренево-розового цвета быстро отсасывают, промывают холодной водой и спиртом, затем высушивают на воздухе. Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0.1850 г вещества дали 0.0381 г Pt и 0.1310 г AgCl.

Для $[Pt(C_2H_5CN)_2(C_2H_5NH_2)_4] [PtCl_4]$ ($M = 822.78$):

Вычислено Pt = 47.45%;	Cl = 17.24%
Найдено Pt = 47.62%;	Cl = 17.51%.

3. Взаимодействие $[Pt(C_2H_5CN)_2(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ и $[Pt(C_2H_5CN)_2(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ с соляной кислотой

Если к водному раствору, содержащему $[Pt(C_2H_5CN)_2(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ или $[Pt(C_2H_5CN)_2(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$, полученному по указанному выше методу, прибавить небольшой избыток 5% раствора соляной кислоты и нагреть до кипения, то раствор уже через несколько минут мутнеет вследствие образования кристаллов $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ или $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$. После этого раствор сразу же следует охладить и отфильтровать выделившиеся нерастворимые в холодной воде кристаллы. Как $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$, так и $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ представляют собой желтые кристаллические вещества, нерастворимые в холодной воде и легко гидролизующиеся при небольшом нагревании с водой.

Определение процентного содержания платины и хлора показало, что разложение аномальных соединений $[Pt(C_2H_5CN)_2(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ и $[Pt(C_2H_5CN)_2(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ соляной кислотой идет за счет отщепления тех пар молекул, которые являлись «лишними» в комплексной группе. Приводим результаты анализа:

0.1566 вещества дали 0.0928 г Pt.

Для $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ ($M = 328.14$):

Вычислено Pt = 59.45%
Найдено Pt = 59.28%.

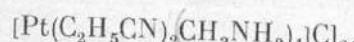
0.0937 г вещества дали 0.0521 г Pt.

Для $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ ($M = 356.24$):

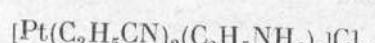
Вычислено Pt = 54.79%
Найдено Pt = 54.65%.

ВЫВОДЫ

- Показано, что платодвупропионитрилдихлорид способен присоединять к себе четыре молекулы метиламина или четыре молекулы этиламина.
- Получено новое аномальное соединение платины состава



- Получено новое аномальное соединение платины состава]



- Показано, что при взаимодействии означенных соединений с соляной кислотой происходит одновременное отщепление двух молекул нитрила и связанных с ними двух молекул амина, в результате чего получаются соединения диаминового ряда $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ и $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$, обладающие цис-конфигурацией.

Поступило в редакцию
11 июня 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Лебединский и В. А. Головин. О соединениях платины с ацетонитрилом. Изв. Сект. платины АН СССР **16**, 57 (1939).
- В. В. Лебединский и В. А. Головин. Соединения платины с нитрилами, ст. II. Изв. Сект. платины АН СССР **18**, 38 (1944).
- В. В. Лебединский и В. А. Головин. Нитрильные соединения платины, ст. III, Изв. Сект. платины АН СССР **20**, 84 (1947).
- В. В. Лебединский и В. А. Головин. Нитрильные соединения платины, ст. IV, Изв. Сект. платины АН СССР **21** (печатается).