

А. Д. ГЕЛЬМАН, С. В. БУХОВЕЦ и Е. А. МЕЙЛАХ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛЕНА

Сообщение 1

При исследовании комплексных соединений платины с этиленом и его гомологами А. Д. Гельман было установлено, что этиленовые углеводороды проявляют во внутренней сфере повышенное транс-влияние [1]; в дальнейшем было доказано, что окись углерода [2] и окись азота [3] ведут себя аналогичным образом.

Можно предполагать, что ацетилен и его производные как молекулы ненасыщенные также будут проявлять во внутренней сфере повышенное транс-влияние. Однако неоднократные попытки как А. Д. Гельман, так и И. И. Черняева и И. Б. Литвака получить комплексные соединения платины с ацетиленом, не имели успеха. Коричневато-бурые вещества, получающиеся при взаимодействии растворов хлороплатинита калия с ацетиленом, имели крайне неопределенный состав и были практически нерастворимы как в воде, так и в органических растворителях.

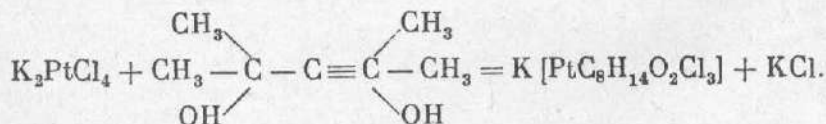
Предположив, что ацетилен, обладающий кислотными свойствами, мог дать с солями платины ацетилиды, мы решили предпринять исследование с такими производными ацетилена, при которых образование ацетилидов было бы совершенно исключено.

Для этой цели был взят 2.5-диметил-2.5-диолгексин-3 (тетраметилбутиндиол). Этот ацетиленовый γ -гликоль хорошо растворим в воде и сравнительно легко доступен.

ПОЛУЧЕНИЕ ТРАНС-[PtC₈H₁₄O₂PtCl₂]

При нагревании концентрированного водного раствора хлороплатинита калия с тетраметилбутиндиолом минут через 15—20 раствор заметно пожелтел и появился небольшой коричневый осадочек. Охлажденный раствор фильтровался 2—3 раза через один и тот же фильтр, пока не становился совершенно прозрачным.

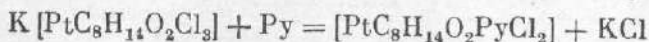
Предполагалось, что реакция прошла по уравнению



К охлажденному желтовато-красному фильтрату осторожно прибавлялся пиридин (по капле!), при этом немедленно появлялся желтый осадок.

В большинстве случаев он представлял собой клейкую маслянистую массу, которая при охлаждении снегом или ледяной водой и растирании стеклянной палочкой начинала быстро кристаллизоваться. Осадок перекристаллизовывался из бензола или эфира на холоду.

Как показал анализ, реакция протекала по следующему уравнению:



(анализировалось вещество, высушенное в эксикаторе до постоянного веса) (табл. 1).

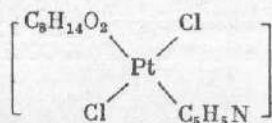
Таблица 1
Результаты анализов $[PtC_8H_{14}O_2C_5H_5NCl_2]$ (в %) мол. в. —187,25

Pt		Cl		N		C		H		O	
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
40.07	40.10 40.04	14.56	15.12	2.87	2.42 2.60	32.02	32.31 32.50	3.92	4.00 4.17	6.56	6.03

Подробно были исследованы свойства полученного соединения. Для краткости изложения они сведены в табл. 2.

Свойства соединения

Таблица 2



Внешний вид вещества	Мелкие кристаллы желтого цвета, неопределенной формы
Показатели преломления*	$N_g = 1.682$ $N_p = 1.591$
Растворимость в воде при 25°	7.4 г на 100 г раствора
Растворимость в бензоле при 25°	9.1 г на 100 г. раствора
Электропроводность ** водного раствора при 25°	ρ 500 1000 2000 4000 8000 л/м μ 16.85 18.66 21.06 26.13 29.53 ом ⁻¹ .см ²
Температура плавления в открытом капилляре, в запаянном капилляре	96—97° 80—81°
Отношение к разбавленной HCl на холоду	Немедленно растворяется, образуя $PyH [PtC_8H_{14}O_2Cl_2]$
Отношение к тиомочевине	Быстро растворяется, образуя $[Pt_4SC(NH_2)_2]Cl_2$
Отношение к горячей воде	Разлагается с выделением бурого осадка
Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле	497.1; 495.44 Вычислено: 487.25, ошибка 1.8%

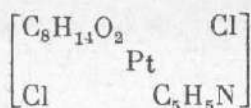
* Определение Е. Е. Буровой.

** Определение В. М. Езучевской.

Из табл. 2 видно, что химическое поведение комплексного соединения платины, имеющего в своем составе заместитель с ацетиленовой связью, совершенно подобно поведению этиленовых аминдихлоридов платины транс-конфигурации.

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность получения комплексного соединения платины с ацетиленовым γ -гликолем состава $[\text{PtC}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PyCl}_2]$.
2. Исследование свойств полученного дихлорида показало, что ацетиленовая связь, подобно этиленовой, проявляет повышенное транс-влияние во внутренней сфере комплекса.
3. Показана мономерность дихлорида путем определения молекулярного веса.
4. Химическое поведение дихлорида указывает на его транс-конфигурацию:



Исследование продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гельман. Изв. Сектора платины, вып. 16 (1939).
2. А. Д. Гельман и М. М. Бауман. ДАН СССР, XVIII, № 9 (1938).
3. А. Гельман и З. П. Максимова. ДАН СССР, XXIV, № 8 (1939).