

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Л. А. НАЗАРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТАМИДОМ*Сообщение I*

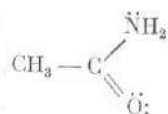
Одной из важнейших проблем химии является проблема природы химической связи. Хотя современное состояние этого вопроса далеко еще не отвечает все растущим требованиям теории и практики, но все же уже в значительной степени дает возможность обосновать существование не только простых валентных соединений, но и сложных соединений, относящихся к области химии комплексных соединений. Для объяснения строения этих соединений широко используется, наряду с обычной валентностью, понятие о координационной валентности, обусловленной парой свободных электронов присоединяющегося атома. Координационная связь может осуществляться громадным числом молекул, содержащих в своем составе такие атомы, как азот, сера, кислород и другие, имеющие пару свободных электронов. Наиболее характерными представителями такого типа молекул являются: аммиак, вода, амины и органические соединения, содержащие серу и азот. Способность таких молекул и кислотных остатков координироваться вокруг центрального атома, образуя его внутреннюю сферу, и создает то громадное многообразие комплексных соединений, которое наблюдается на опыте. Различие в свойствах этих соединений зависит от многих причин и прежде всего от природы центрального атома.

Наиболее устойчивыми соединениями, на примере которых удалось проникнуть в строение внутренней сферы и установить определенные закономерности, касающиеся поведения аддендов во внутренней сфере, являются аммиакаты металлов платиновой группы и особенно аммиакаты платины. За последние десятилетия особое значение в этой области приобрели работы русских химиков школы Л. А. Чугаева. При помощи закономерности трансвлияния, установленной в 1924 г. [1], удалось теоретически обосновать существовавшие ранее эмпирические закономерности Пейроне, Иергенсена, Курнакова и разобраться в громадном числе весьма сложных и непонятных экспериментальных фактов. Применяя закономерность трансвлияния, можно предвидеть ход химического процесса и сознательно управлять им, направляя его в сторону образования новых типов комплексных соединений. Современные химические и физические методы исследования полученных соединений позволяют подойти к решению вопроса о природе химической связи. В этом отношении особое значение приобретают случаи аномального поведения тех или других аддендов, что проявляется в нарушении известных классических закономерностей, как это установлено для гидроксиламиновых [2], гидрозиновых [3], нитрильных [4] и некоторых других химических соединений платины.

По исследованиям русских ученых, многие из аномальных свойств этих соединений находят объяснение в различном трансвлиянии внутри-

сферных заместителей и являются следствием закономерности трансвлияния. Но наряду с этим могут быть и другие причины, изучение которых дает возможность не только проверить правильность существующих теорий, но и выдвинуть новые положения, расширяющие наши представления о природе химической связи. К таким аномальным случаям, требующим тщательного исследования, относится, повидимому, взаимодействие с солями платины простейшего из амидов жирных кислот — ацетамида, роль которого как адденда в комплексных соединениях металлов почти совершенно не изучена, но должна быть, исходя из теоретических соображений, весьма своеобразной.

По своей химической природе и некоторым свойствам амиды жирных кислот являются как бы промежуточным звеном между органическими аминами и аминокислотами, что вполне согласуется с их электронной структурой, указывающей на наличие в молекуле трех свободных пар электронов. Электронная структура ацетамида может быть представлена следующим образом:



Аналогия в свойствах и поведении с органическими аминами обуславливается, по всей вероятности, парой электронов азота, за счет которой и может осуществляться координационная связь с центральным атомом и способность ацетамида давать молекулярные соединения как с кислотами, так и солями. Аналогия с аминокислотами теоретически оправдывается наличием свободной пары электронов у кислорода, а также возможностью образования валентной связи за счет водорода амидной группы.

Присоединение ацетамида к центральному атому одновременно за счет двух координационных или же координационной и валентной связи может привести к образованию циклических соединений типа этилендиаминовых комплексных соединений или типа так называемых внутрикомплексных соединений металлов.

Такое удивительное разнообразие свойств класса амидов кислот и возможность проявления ими весьма различных типов химической связи при комплексообразовании должны способствовать образованию исключительного богатства типов соединений в первую очередь с солями платины ввиду ее почти неограниченной способности к комплексообразованию. Однако литературный материал по этому вопросу весьма незначителен.

Первые сведения о взаимодействии ацетамида с различными соединениями относятся к 1857 г., когда Штреккер [5], получив соединения состава

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$; | 2) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$; |
| 3) $(\text{CH}_3\text{CONH}) \text{Ag}$; | 4) $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$, |

доказал способность ацетамида образовывать солеобразные соединения как с кислотами, так и при взаимодействии с солями.

В дальнейшем способность ацетамида образовывать соединения с различными кислотами, солями металлов и органическими соединениями, содержащими реакционноспособный ион водорода, была обнаружена многими авторами, из которых следует отметить Топина [6], Титерлея [7], Б. Н. Мешуткина [8], Кремана и Венцига [9], П. Т. Данильченко и В. Г. Эдигер [10], В. А. Альбанского [11] и др. Соединения ацетамида

с солями тяжелых металлов были получены в 1885 г. Андрэ [12]. Свойства этих соединений не изучались, но автор, на основании данных анализа, относит их к продуктам присоединения типа аммиакатов.

О взаимодействии ацетамида с солями платины впервые упоминает Н. С. Курнаков [13], получивший «красящие вещества синего и фиолетового цвета» из хлороплатинита калия и ацетамида. Одним из замечательных свойств этих веществ является удивительно интенсивная синяя и фиолетовая окраска их растворов в воде, спирте и хлороформе. Однако состав этих соединений не был установлен, и дальнейших сведений об этой работе найти не удалось.

В 1908 г. Гофман и Бутге [14], исходя из нитрильного соединения платины $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}_2]$, также получили окрашенное соединение, по данным анализа и определению молекулярного веса отвечающее составу $\text{Pt}(\text{NHCOSCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отнесенное ими без особых доказательств к простым валентным соединениям.

В 1943 г. И. И. Черняев, В. А. Головня и Л. А. Назарова также наблюдали образование окрашенных в синий цвет соединений, близких по составу к $\text{Pt}(\text{NHCOSCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NHCOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но выделить их в чистом виде не удалось. Было высказано предположение, что эти соединения образовались в результате гидролиза исходных нитрильных соединений состава $\text{Pt}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Pt}(\text{NCC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

Таким образом, из рассмотрения литературных данных можно сделать вывод, что характер связи ацетамида в комплексных соединениях металлов совершенно не ясен. Только что сказанное в полной мере относится и к соединениям ацетамида с платиной. Это обстоятельство и высказанные выше соображения о возможности весьма разнообразного поведения ацетамида побудили нас предпринять систематическое исследование взаимодействия ацетамида с различными солями двухвалентной платины.

1. О взаимодействии ацетамида с хлороплатинитом калия

Прежде всего необходимо было продолжить незаконченную работу Н. С. Курнакова [13] по изучению действия ацетамида на хлороплатинит калия и попытаться получить окрашенное соединение в чистом виде для установления состава и выяснения его химической природы. Опыты проводились с хлороплатинитом калия, синтезированным нами обычным путем, и ацетамидом марки х. ч.

В полном соответствии с указаниями Н. С. Курнакова водные растворы хлороплатинита калия реагируют с ацетамидом как на холоду, так и при нагревании, и в результате образуются интенсивно окрашенные растворы синего или фиолетового цвета, а при охлаждении выделяется мелкокристаллический фиолетовый осадок неопределенной формы. Однако полученный таким образом осадок неоднороден и, по данным анализа, содержит переменное количество хлора. Перекристаллизовать соединение из водных растворов не удастся, повидимому, вследствие реакций гидролиза. В результате многочисленных опытов был найден способ получения [15] соединения достаточной степени чистоты, но выход продукта реакции очень мал, что весьма затрудняет изучение его свойств. Метод в основном заключается в следующем: неоднородный осадок, полученный при взаимодействии хлороплатинита калия с ацетамидом в водном растворе, многократно обрабатывают (при нагревании на водяной бане) небольшими порциями метилового спирта до тех пор, пока раствор не перестанет окрашиваться. Все полученные фракции сливают вместе и выпаривают на водяной бане до сиропообразного состояния. К охлажденному раствору осторожно по каплям добавляют этиловый эфир. При этом образуется

темнофиолетовый осадок, который подвергается еще вторичной перекристаллизации. Полученное соединение сушится на воздухе и анализируется.

0,1161 г вещества дали 0,0686 г Pt	
0,0606 г » » » 0,0358 г Pt	
0,0688 г » » » 0,0407 г Pt	
4,650 мг* » » » 0,312 мл N ₂ при $p = 762$ мм, $t = 21^\circ$	
6,040 мг » » » 0,331 мл N ₂ при $p = 753$ мм, $t = 25^\circ$	
5,475 мг » » » 1,373 мг H ₂ O	
4,670 мг » » » 1,182 мг H ₂ O	
5,475 мг » » » 2,917 мг CO ₂	
4,670 мг » » » 2,520 мг CO ₂	
0,1271 г » » » при 110° теряют в весе 0,0065 г	
0,0900 г » » » при 110° теряют в весе 0,00470 г;	
Найдено: Pt—59,08; 59,07; 59,14%; N—7,83; 7,84%; H—2,80; 2,83%; C—14,54; 14,72%; H ₂ O—5,41; 5,22%	
Вычислено для Pt(NHCOCH ₃) ₂ ·H ₂ O (М. в. 329,35): Pt—59,21%; N—8,50%; H—3,07%; C—14,59%; H ₂ O—5,46%	

Как следует из данных анализа, состав соединения тождествен составу платоацетамида, полученного Гофманом и Бугге [14] из нитрильных соединений платины, что подтверждает высказанное ранее предположение о гидролизе внутрисферных нитрильных групп и омылении их до ацетамида. Чтобы иметь возможность сравнить свойства соединений, полученными различными способами, были воспроизведены, с некоторыми изменениями, опыты Гофмана и Бугге, в результате которых было синтезировано мелкокристаллическое вещество сине-фиолетового цвета.

Данные анализа воздушно-сухого вещества и свойства подтверждают его тождественность с соединением, полученным нами действием ацетамида на хлороплатинит калия:

0,1227 г вещества дали 0,0725 г Pt	
0,0648 г » » » 0,0382 г Pt	
0,0848 г » » » 6,5 мл N ₂ при $p = 740$ мм, $t = 23^\circ$	
0,1151 г » » » 8,2 мл N ₂ при $p = 752$ мм, $t = 22^\circ$	
Найдено: Pt—59,07; 58,95%; N—8,60; 8,13%	
Вычислено для [Pt(NHCOCH ₃) ₂]H ₂ O: Pt—59,21%; N—8,50%	

Это соединение, полученное двумя различными способами, представляет по внешнему виду микроскопические кристаллы темнофиолетового цвета, труднорастворимые в воде, лучше в спирте, ацетоне и хлороформе с образованием интенсивно окрашенных растворов синего и фиолетового цвета. Окраска растворов весьма устойчива и при комнатной температуре сохраняется в течение многих месяцев. Отсутствие ионных реакций в растворах и величина электропроводности, определенная в лаборатории М. М. Якишиной сотрудницей В. М. Езучевой, позволяют отнести соединение к типу неэлектролитов. Так как соединение плохо растворимо в воде, разбавление принято условно.

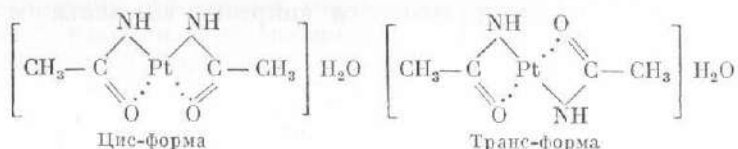
$$v = 400 \text{ л/моль (условно); } t = 25^\circ, \\ \mu = 19,68 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2.$$

* Микроанализы на углерод, водород и азот были проведены В. М. Шевелевой в лаборатории анализа Института органической химии АН СССР.

Дальнейшее изучение свойств ацетамидного соединения платины $[\text{Pt}(\text{NHCOCH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, рациональное название которого — диацетимидплатина, показало, что они значительно отличаются от свойств всех известных соединений платины, и, следовательно, можно думать, что и химическая природа этого окрашенного соединения не так проста, как предполагали Гофман и Бутге [14], относя его к простым валентным соединениям типа $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$. Последнее предположение тем более маловероятно, что оно основано исключительно на данных анализа состава и определении молекулярного веса вещества, без изучения его химических свойств и отношения к различным химическим реагентам. Следует принять во внимание и то, что по современным представлениям существование простых валентных соединений двухвалентной платины в растворах вообще сомнительно. Если же учесть исключительную способность платины к комплексообразованию и возможность связи ацетамида с металлом не только посредством главной, но и за счет «побочной» валентности, то весьма вероятно, что в данном случае происходит замыкание циклов ацетамид — платина с образованием внутрикомплексного соединения платины спиранового типа. С таким выводом хорошо согласуются очень своеобразные свойства диацетимидплатины (трудная растворимость в воде и лучшая в органических растворителях, аномальная окраска растворов, отсутствие ионных реакций в растворе и др.), характерные для внутренних комплексных соединений металлов спиранового типа.

2. О цис-транс-изомерии диацетимидплатины

По теории Вернера, соединение подобного типа может существовать в двух изомерных формах, которые для эмпирического состава диацетилмидилатины могут быть представлены следующим образом:

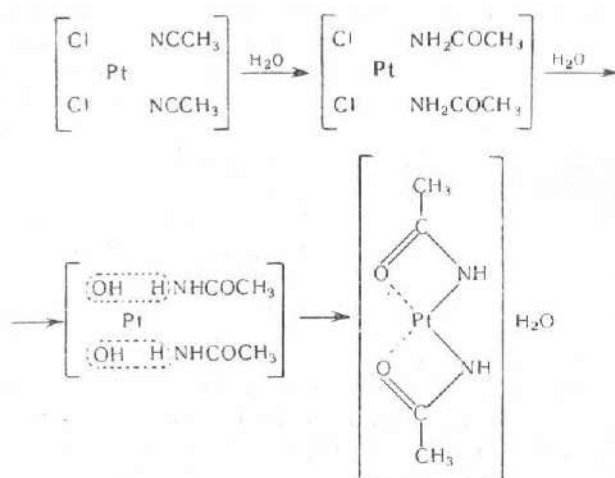


Если предположить, что ацетамид ведет себя подобно амину, то, согласно правилу Пейроне, при взаимодействии с хлороплатином калия должно иметь место образование соединения цис-строения.

В согласии с этим выводом находится возможность получения диациетимидилата из ацетонитрильного аналога $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. В этом случае, в соответствии с предположением о гидролизе нитрильных соединений платины, реакцию можно представить схемой, приведенной на стр. 106.

Вполне возможно, что аналогичный характер реакции сохраняется и при действии ацетамида на хлороплатинит калия, но прежде чем сделать окончательный вывод, мы считаем необходимым определить геометрическое строение соединений опытным путем, что одновременно дало бы и бесспорное доказательство принадлежности диацетимидплатины к комплексным соединениям. Для решения этого вопроса были использованы различные методы, но мы приводим только те из них, которые являются наиболее характерными и имеют принципиальное значение для выяснения химической природы соединения.

В практике химии комплексных соединений двухвалентной платины известно несколько классических методов определения изомерной формы, но наибольшее применение имеет реакция Н. С. Курнакова [16]. Эта реакция, по исследованиям А. А. Гринберга и его учеников [17], в



применении к обычным комплексным соединениям не имеет исключения. В отношении внутренних комплексных соединений опытных данных еще недостаточно для такого вывода, и тот или другой результат может быть следствием особого строения этих соединений. Реакция проводилась, согласно указаниям Н. С. Курнакова, при действии на соединение небольшого избытка тиомочевины. При этом как на холоду, так и при нагревании наблюдается постепенное изменение окраски раствора от синей до фиолетовой, красной, оранжевой и, наконец, желтой. При добавлении к профильтрованному раствору концентрированной соляной кислоты и охлаждении выделяется осадок желтых игольчатых кристаллов. Осадок отфильтровывался, промывался спиртом, высушивался на воздухе и анализировался.

1. 0,0676 г вещества дали 0,0232 г Pt

2. 0,0840 г » » 0,0286 г Pt

Найдено: Pt — 34,32; 34,04%

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$: Pt — 34,22%

Результаты анализа и свойства соединения указывают на образование тетратиомочевинного производного двухвалентной платины $[\text{Pt}_4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$, что характерно для соединений, имеющих цис-строение, но может быть, как уже указывалось выше, и следствием непрочной связи ацетамида с центральным атомом. Поскольку полученный результат не является однозначным для определения изомерной формы, была сделана попытка определить последнюю посредством взаимодействия диацетимидплатины с этилендиаминном. Этот способ [18] также широко применяется в химии комплексных соединений. Навеска вещества 0,5 г растворялась в 40—50 мл H_2O и к раствору добавлялось несколько капель (3—4) этилендиамингидрата. Раствор нагревался до перехода синей окраски в желтую и затем к охлажденному раствору добавлялся небольшой избыток хлороплатинита калия. При этом выпадает мелкокристаллический, игольчатый осадок фиолетового цвета.

Данные анализа указывают на состав, отвечающий $[\text{PtEn}_2][\text{PtCl}_4]$.

0,0876 г вещества дали 0,0525 г Pt

0,0876 г » » 0,0770 г AgCl

Найдено: Pt — 59,93%; Cl — 21,74%

Вычислено для $[\text{PtEn}_2][\text{PtCl}_4]$: Pt — 59,72%; Cl — 21,70%

Следовательно, в результате взаимодействия диацетимидплатины с этилендиамином происходит полное замещение молекул ацетамида этилендиамином, что в данном случае так же может зависеть не от конфигурации исследуемого соединения, а от характера связи ацетамида с платиной.

3. Взаимодействие водных растворов диацетимидплатины с соляной кислотой

Дальнейшее изучение свойств и поведения диацетимидплатины проводилось в нескольких направлениях, но особенного внимания заслуживают некоторые свойства ее водных растворов. Окраска растворов, как уже указывалось, весьма устойчива, но она зависит от pH среды. При действии кислот наблюдается последовательное изменение цвета раствора из синего в фиолетовый, красный, оранжевый и, наконец, в желтый. Иногда, при осторожном добавлении к фиолетовым растворам разбавленной щелочи, удается наблюдать обратный переход к первоначальной синей окраске, но реакция весьма капризна и требует соблюдения весьма точных условий. Фиолетовые растворы, так же как и синие, не показывают ионных реакций и отличаются большой устойчивостью в отношении температуры и времени. Возможно, что при действии разбавленной кислоты на диацетимидплатину происходит только разрыв цикла ацетамид — платина с образованием соединений нециклического характера. При осторожном действии щелочи идет обратный процесс замыкания циклов с восстановлением первоначальной окраски. Для внутренних комплексных соединений платины такие случаи изучены А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном [19].

При нагревании с кислотами происходит полное отщепление молекул ацетамида, и тогда обратный процесс становится невозможным. Если на диацетимидплатину действовать соляной кислотой, то можно проследить и обратимость реакции образования диацетимидплатины, так как в красных растворах легко обнаруживается наличие иона $PtCl_4^{2-}$, который может быть выделен в виде $[(NH_3)_4Pt][PtCl_4]$ добавлением к раствору тетраамминплатохлорида. Данные анализа подтверждают предполагаемый состав:

0,0812 г вещества дали 0,0530 г Pt
 0,0431 г » » 0,0280 г Pt
 0,0948 г » » 0,0904 г AgCl
 Найдено: Pt — 65,27; 64,96%; Cl — 23,59%
 Вычислено для $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$: Pt — 65,04%; Cl — 23,62%

Использовать обратимость процесса для повышения выхода диацетимидплатины, однако, не удастся ввиду того, что при действии избытка ацетамида реакция протекает совершенно иначе, о чем речь будет ниже.

При дальнейшем повышении кислотности растворов диацетимидплатины и длительном их кипячении наблюдается образование оранжевых и затем желтых растворов. Из последних, после добавления хлористого аммония, выделяется осадок, кристаллы которого имеют форму октаэдров. По данным анализа и свойствам, они отвечают составу хлороплатината аммония.

0,1180 г вещества дали 0,0518 г Pt
 0,1440 г » » 0,0635 г Pt
 0,1440 г » » 0,2816 г AgCl
 Найдено: Pt — 43,89; 44,09%; Cl — 48,38%
 Вычислено для $(NH_4)_2[PtCl_6]$: Pt — 43,94%; Cl — 48,08%

Следовательно, приходится допустить, что при длительном кипячении растворов диацетимидплатины с концентрированной соляной кислотой в присутствии кислорода воздуха происходит окисление двухвалентной платины до четырехвалентной.

Возвращаясь к вопросу обратимости реакции образования диацетимидплатины, следует отметить, что в присутствии соляной кислоты, несмотря на наличие в растворе иона $PtCl_4^{2-}$, образование диацетимидплатины не происходит даже при большом избытке ацетамида. При этом был обнаружен любопытный ход реакции, заслуживающий внимания.

4. Особенности взаимодействия избытка ацетамида с комплексными соединениями двухвалентной платины

При длительном нагревании растворов хлороплатинита калия с избытком ацетамида (пятикратным и больше по отношению к количеству хлороплатинита калия) и небольшим количеством соляной кислоты (1 мл), независимо от того, появилась или нет интенсивная окраска, происходит выделение мелкокристаллического осадка, который по свойствам и данным анализа оказался тождествен с транс-дихлородиамминплатиной.

0,0601 г вещества дали 0,0392 г Pt
 0,0601 г » » 0,0568 г AgCl
 Найдено: Pt — 65,22%; Cl — 23,38%
 Вычислено для $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: Pt — 65,04%; Cl — 23,62%

Реакции Курнакова и Чугаева подтверждают тождественность полученного соединения с транс-дихлородиамминплатиной. Предполагая, что такой результат может быть следствием образования соединений, относящихся к типу тетраминных производных платины (молекулы аммиака могут образоваться в результате гидролиза ацетамида), и последующего расщепления их соляной кислотой с образованием транс-соединения согласно правилу Иергенсена, были поставлены опыты в условиях, аналогичных только что описанным, но в отсутствии соляной кислоты. При этом в отличие от предыдущего синяя окраска раствора даже при длительном нагревании почти не изменяется, и только при повышении температуры кипения ацетамидных растворов до 210—215° наблюдается резкое изменение окраски от синей до желто-бурой и выделяется осадок темно-желтого цвета. Перекристаллизованный из воды осадок представляет бледножелтые микроскопические ромбы, труднорастворимые в воде, состав которых по данным анализа отвечает дихлородиамминплатине.

0,0612 г вещества дали 0,0397 г Pt
 0,0700 г » » 0,0453 г Pt
 Найдено: Pt — 64,86; 64,71%
 Вычислено для $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: Pt — 65,05%

На основании проведенных реакций Курнакова и Чугаева установлено, что соединение имеет транс-строение и, следовательно, является транс-дихлородиамминплатиной.

Данные анализа тиомочевинного производного платины:

0,0743 г вещества дали 0,0322 г Pt
 0,0915 г » » 0,0396 г Pt
 0,0705 г » » 0,0750 г $BaSO_4$
 Найдено: Pt — 43,33, 43,27%; S — 14,60%
 Вычислено для $[Pt(NH_3)_2(Thio)]Cl_2$: Pt — 43,45%; S — 14,46%

Такой результат противоречит классической закономерности Пейроне, так как если допустить, что ацетамид по своей химической природе ближе всего относится к аминам, или принять во внимание возможность образования уксуснокислого аммония при гидролизе ацетамида, то должно было бы иметь место образование цис-дихлородиаминаплатины.

Оставляя этот вопрос нерешенным до получения дополнительных опытных данных, следует напомнить, что уже сам факт образования диацетимидплатины с аномальными свойствами указывает на способность ацетамида при взаимодействии с хлороплатинитом калия вести себя не только, как амин, но проявлять и другие стороны, присущие его химической природе.

Этот вывод необходимо было проверить на различных комплексных соединениях платины, в смысле отношения к ним ацетамида, и с этой целью было проведено систематическое исследование взаимодействия ацетамида с изомерными солями дихлородиаминаплатины, их пиридиновыми аналогами, а также с тетраамминплатохлоридом и его пиридиновым аналогом.

На основании опытных данных было установлено, что только при взаимодействии ацетамида с цис-дихлородиаминаплатиной и ее пиридиновым аналогом наблюдается появление синей окраски раствора, характерной для диацетимидплатины. Для образования интенсивной окраски требуется длительное кипячение водных растворов реагирующих веществ (в течение нескольких часов). При действии избытка ацетамида на цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] и ее пиридиновый аналог, подобно взаимодействию избытка ацетамида на хлороплатинит калия, образуются соединения, имеющие транс-строение: в первом случае транс-дихлородиаминаплатина, во втором случае не совсем однородный продукт, близкий по составу к смешанной дихлороамминпиридиноплатине. Транс-строение соединений подтверждается реакциями Курнакова и Чугаева.

а) Данные анализа продукта взаимодействия ацетамида с цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]:

0,0684 г вещества дали 0,0433 г Pt
0,0622 г » » 0,0405 г Pt
Найдено: Pt — 64,76, 65,41%
Вычислено для [Pt(NH₃)₂Cl₂]: Pt — 65,05%

б) Данные анализа продукта взаимодействия ацетамида с [Pt(Py)₂Cl₂]:

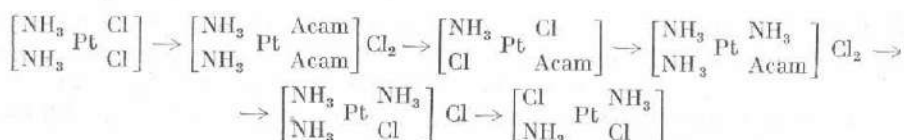
0,0675 г вещества дали 0,0370 г Pt
0,0495 г » » 0,0272 г Pt
0,0675 г » » 0,0550 г AgCl
Найдено: Pt — 54,81; 54,94%; Cl — 20,15%
Вычислено для [PtNH₃PyCl₂]: Pt — 53,87%; Cl — 19,61%

в) Данные анализа тиомочевинного производного:

0,1215 г вещества дали 0,0525 г Pt
0,0616 г » » 0,0650 г BaSO₄
Найдено: Pt — 43,21%; S — 14,48%
Вычислено для [Pt(NH₃)₂(Thio)₂Cl₂]: Pt — 43,15%; S — 14,46%

Такой результат опять-таки не согласуется с известным положением, по которому при действии аминов на соединения цис-конфигурации должны получаться продукты, имеющие то же строение, т. е. цис-соединения.

Одной из причин образования транс-дихлородиаминаплатины может быть изомеризация цис-дихлородиаминаплатины через промежуточные аммиачноацетамидные соединения платины вследствие непрочной связи



где



платины с ацетамидом подобно тому, как это было осуществлено в свое время Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым для гидроксиламиновых соединений. Однако подобное объяснение хода реакции при взаимодействии избытка ацетамида с пиридиновым аналогом цис-дихлородиаминоплатины должно было бы привести к образованию не смешанной транс-дихлороаминпиридинплатины, а также к образованию транс-дихлородиаминоплатины.

Поскольку во всех вышеприведенных случаях наблюдается далеко идущая аналогия в характере реакции, то можно думать, что и причина нарушения известных закономерностей должна быть одинакова. Исходя из этих соображений, необходимо было выяснить, сохраняется ли подобный характер реакции и при взаимодействии избытка ацетамида с комплексными соединениями различного строения и прежде всего при взаимодействии с транс-дихлородиаминоплатиной, ее пиридиновым аналогом и тетраминплатохлоридом.

Как уже указывалось, при действии ацетамида на эти соединения появление аномальной окраски, а, следовательно, и образование диацетимидплатины не наблюдается. Дальнейшие опыты показали, что транс-дихлородиаминоплатина вообще не реагирует с ацетамидом и при любых условиях опытов остается неизменной.

Навеска вещества 0,0566 г дала 0,0368 г Pt: Pt — 65,01%

Для транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂]: Pt—65,05%

Таким образом, реакция с ацетамидом изомерных солей дихлородиаминоплатины может являться одним из способов их определения. Что касается тетраминплатохлорида, то при длительном кипячении водных растворов с избытком ацетамида наблюдается появление слабозеленой окраски и, когда по мере повышения концентрации раствора температура кипения его достигает 210°, выделяется кристаллический осадок темножелтого цвета. Перекристаллизованный осадок, по данным анализа, по форме кристаллов, отношению к тиомочевине и серной кислоте, представляет собой транс-дихлородиаминоплатину.

0,0547 г вещества дали 0,0356 г Pt

0,0915 г » » 0,0594 г Pt

0,0750 г » » 0,0709 г AgCl

Найдено: Pt — 65,08, 64,91%; Cl — 23,38%

Вычислено для [Pt(NH₃)₂Cl₂]: Pt — 65,05%; Cl — 23,66%

Полученные данные противоречат известной закономерности Иергенсена, по которой образование транс-дихлородиаминоплатины из тетраминплатохлорида [Pt(NH₃)₄]Cl₂ может происходить либо при нагревании сухой соли до 250°, либо при действии на ее водные растворы соляной кислоты. В условиях действия избытка ацетамида на тетраминплатину последняя причина исключается, так как реакция среды в течение всего процесса остается нейтральной. Что касается первой причины, то она, возможно, имеет место, так как температура кипения концентрированных растворов ацетамида близка к 210—215° и в этих условиях образование транс-соединения (перегруппировка цис-соединения) весьма воз-

можно. Если учесть и своеобразную природу ацетамида как внутрисферного заместителя, то такой необычный ход реакции тем более вероятен. Чтобы исключить предположение о влиянии на ход реакции продуктов гидролиза ацетамида, было изучено действие на тетраамминплатохлорид уксуснокислого аммония, уксусной кислоты и аммиака в условиях, аналогичных вышеприведенным, но, как и следовало ожидать, образование хлорида II основания Рейзе при этом не наблюдалось.

О ДЕЙСТВИИ АЦЕТАМИДА НА НИТРИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Для того чтобы выяснить отношение ацетамида к таким комплексным соединениям, которые содержат во внутренней сфере группы, обладающие большим трансвлиянием, было изучено взаимодействие ацетамида с тетраамминплатоатом калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и с цис- и транс-динитродиаминоплатиной $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Во всех случаях даже длительное (в течение 10—15 час.) кипячение водных растворов исходных веществ с ацетамидом не приводит к образованию интенсивно окрашенных растворов, и выделить какие-либо продукты, содержащие ацетамид, не удается.

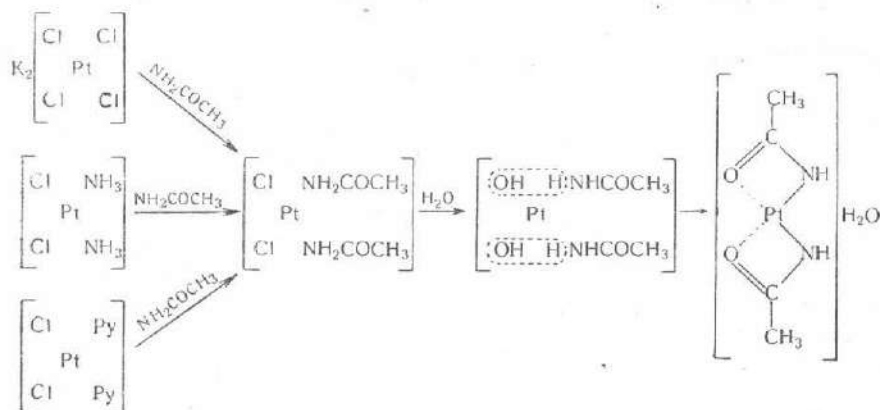
Такой результат находится, повидимому, в прямой зависимости от того, что и в данном случае внутрисферные реакции комплексных соединений платины подчиняются известной закономерности трансвлияния, как это будет показано ниже.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТАМИДА С КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ

Сопоставляя данные о характере взаимодействия ацетамида с различными комплексными соединениями двухвалентной платины, можно сделать вывод, что ацетамид по отношению к этим соединениям ведет себя настолько своеобразно, что на первый взгляд такое поведение кажется совершенно непонятным. В некоторых случаях, при взаимодействии комплексных соединений платины с ацетамидом, образуются интенсивно окрашенные растворы и красящие вещества, необычные для двухвалентной платины; в других случаях, наоборот, не удается выделить какие-либо ацетамидные производные платины определенного типа (подобно, например, аммиакатам), и, повидимому, взаимодействия не происходит совсем или оно приводит к образованию аммиачных соединений платины. Однако если к рассмотрению этих процессов применить основные принципы закономерности трансвлияния, то, как нам кажется, удастся, с достаточной степенью вероятности, объяснить все разнообразие в поведении ацетамида и понять ход реакций при образовании ацетамидных соединений платины типа внутренних комплексных соединений.

К группе соединений, с которыми ацетамид образует производные платины аномальной окраски, относятся: хлороплатинит калия $K_2[PtCl_4]$, цис-дихлородиаминоплатина $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$ и цис-дихлородипиридинплатина $[Pt(Py)_2(Cl)_2]$. Во всех этих соединениях, в соответствии с основным положением закономерности трансвлияния, имеются две группы, лабильзованные хлорами, находящимися к ним в транс-положении. В хлороплатините калия — это два атома хлора, в цис-дихлородиаминах платины соответственно — две молекулы аммиака или две молекулы пиридина. Следовательно, не лишено некоторого основания предположение, что в первой стадии процесса во всех случаях может образоваться промежуточное нестойкое производное платины — цис-дихлородиацетамидплатина $[Pt(NH_2COCH_3)_2(Cl)_2]$. В дальнейшем

реакция протекает с образованием гидроксосоединений и последующего отщепления воды, ведущего к замыканию цикла ацетамид — платина. Образование двух циклов ацетамид — платина значительно увеличивает устойчивость соединения и характеризует его как внутреннее комплексное соединение спиранового типа. Все сказанное можно выразить следующей схемой процесса образования диацетимидплатины для всех вышеуказанных случаев:



К группе соединений, с которыми ацетамид не реагирует, относятся: транс-дихлородиамминплатина, тетраамминплатохлорид, их пиридиновые аналоги и некоторые нитритные соединения платины. Не касаясь последних, о которых речь будет идти ниже, внутренняя сфера этих соединений с точки зрения закономерности трансвращения является сравнительно устойчивой ввиду трансрасположения как кислых, так и нейтральных заместителей. Возможно, однако, допустить, что под влиянием интенсивного нагревания молекулы ацетамида на какой-то момент времени могут заместить одну из групп внутренней сферы и скорее всего один из хлоров транс-дихлородиамминплатины, но так как устойчивость транс-аминов препятствует образованию циклической связи, то такое ацетамидное соединение является нестойким, и ацетамид снова легко замещается первоначальной ацидогруппой, образуя исходное соединение. Согласно такому предположению, легко объяснить и отсутствие аномальной окраски растворов, которая является следствием образования циклических связей ацетамид — платина. Этот внешний признак, отсутствие образования диацетимидплатины, характерен и для реакций с ацетамидом нитритных соединений платины, но в данном случае невозможность образования циклической связи зависит, как нам кажется, от большого трансвращения нитрогрупп. Если допустить, что в первой стадии процесса взаимодействия нитросоединений с ацетамидом, вследствие лабильности двух групп, находящихся в транс-положении к нитрогруппам, и образуется соединение типа динитродиацетамидплатина, то из-за большого трансвращения нитрогрупп и малой координационной цепкости ацетамида это соединение должно быть весьма нестойким. Отсюда как вследствие его нестойкости, так и трудности замещения оставшихся нитрогрупп гидроксогруппами (особенно последней нитро-группы) не создается необходимых условий для замыкания циклов ацетамид — платина.

Переходя к обсуждению причин кажущегося отклонения от закономерности Пейроне при взаимодействии некоторых комплексных соединений с избытком ацетамида, следует отметить, что все эти реакции имеют общие черты, которые заключаются в том, что образование транс-соедине-

ний связано, повидимому, с высокой температурой кипения концентрированных растворов ацетамида. По экспериментальным данным, образование транс-соединений во всех случаях происходит при повышении температуры кипения растворов до 210—215°. В некоторых случаях этот процесс сопровождается резким изменением окраски образовавшихся растворов диацетимидплатины от синей до желтой. Указанный факт позволяет предположить, что при этом происходит размыкание цикла ацетамида с платиной и вступление во внутреннюю сферу атома хлора, трансвлияние которого ослабляет связь противолежащей молекулы ацетамида с платиной и способствует размыканию другого цикла и вступлению второго атома хлора в транс-положение к первому. Следовательно, промежуточным продуктом может быть транс-дихлордиацетимидплатина



В дальнейшем ходе реакции, вследствие слабой связи ацетамида с платиной, происходит замещение его соответствующим амином с образованием транс-соединения.

Что касается образования транс-дихлородиаминаплатины при действии избытка ацетамида на тетраамминплатохлорид, то можно допустить, что длительное и интенсивное нагревание приводит к замещению некоторых молекул аммиака ацетамидом с образованием нестойких аммиачно-ацетамидных производных платины, которые при 210—215° претерпевают возможно внутрисферную перегруппировку и затем расщепляются с образованием более стойкой в этих условиях транс-дихлородиаминаплатины. Такой результат, по нашему мнению, также является следствием эффекта трансвлияния. Возможно, однако, допустить, что под влиянием высокой температуры кипения концентрированных растворов ацетамида происходит расщепление исходного тетраамминплатохлорида в транс-дихлородиаминаплатину.

На основании всего изложенного можно заключить, что образование продуктов транс-строения при взаимодействии некоторых комплексных соединений платины с избытком ацетамида не находится в противоречии с классической закономерностью Пейрона, а является следствием высокой температуры кипения концентрированных водных растворов ацетамида.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии ацетамида на водные растворы хлорплатинита калия и дис-диаминадихлоридплатины образуется аномально окрашенное соединение, состав, свойства и поведение которого позволяют отнести его к внутренним комплексным соединениям двухвалентной платины спираинового типа следующего строения:



которому дано рациональное название диацетимидплатины.

2. Приведена одна из возможных схем процесса образования диацетимидплатины.

3. Сделана попытка объяснить, на основании закономерности транс-влияния, своеобразное отношение ацетамида к различным комплексным соединениям платины и наблюдаемые, при определенных условиях, отклонения от классических закономерностей Пейроне и Иергенсена.

Поступило в редакцию
24 января 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 243; 1927, вып. 5, 102 и 118; 1928, вып. 6, 23—53; 1929, вып. 7, 52, 73 и 83; 1931, вып. 8, 37 и 55; 1933, вып. 11, 45 и 61.
2. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1920, 1, вып. 1, 29.
3. В. И. Горемыкин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1937, вып. 14, 41.
4. Л. А. Чугаев и М. С. Григорьева. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1920, 1, вып. 1, 14.
5. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. С. г., 1916, 162, 43; В. В. Лебединский и В. А. Головня. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1939, вып. 16, 57; 1945, вып. 18, 38.
6. A. Strecker. Chem Pharm., 1857, 103, 321.
7. M. I. Torin. Ann. Chim. et Phys., 1895, 7, 99.
8. A. W. Titherley. J. Chem. Soc., 1903, 79, 413.
9. Б. Н. Меншуткин. ЖРФХО, 1907, 39, 102—118; 1908, 40, 1415—1434.
10. R. Kretschmar. Wenzig. Monatsh., 1917, 38, 479.
11. П. Т. Данильченко и В. Г. Эдигер. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, 1935, 7, 225.
12. В. А. Альбанский. Аддитивные соединения ацетамида. Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим. наук, 1945.
13. G. Andrieu. Comptes Acad. Sciences, 1886, 102, 115.
14. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. ОНТИ — Химтеорет, Л., 1938, т. I, стр. 99.
15. К. А. Нотманн и G. Bugge. Ber., 1908, 41, 312.
16. Л. А. Назарова. Диссертация на соискание степени кандидата хим. наук. ИОНХ АН СССР, 1948.
17. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. ОНТИ — Химтеорет, Л., 1938, т. I, стр. 74.
18. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 172.
19. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 180.
20. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 1, 3.