

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ДИАЛЛИЛАМИНОМ

Сообщение II

В предыдущей работе [1] нами было показано, что при действии диаллиламина $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)_2\text{NH}$ на хлороплатинит аммония в нейтральной среде выделяется сначала темножелтая соль состава $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$ и через некоторый промежуток времени — светложелтая соль, являющаяся димером первой и имеющая состав $[\text{D}_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$, где D — диаллиламин занимает во внутренней сфере два координационных места и образует цикл.

Исследование смешанных аминодиаллиламиновых соединений и их производных показало, что диаллиламиновый цикл обладает большой устойчивостью. При действии аминов на диаллиламиндихлороплатину из внутренней сферы вытесняются два атома хлора с образованием смешанных диаминодиаллиламиновых соединений без разрушения цикла. На основании свойств полученных соединений было высказано предположение, что присоединение диаллиламина к платине происходит за счет азота аминогруппы и за счет одной из двух двойных связей диаллиламина.

Для определения прочности связи диаллиламина с платиной и возможности получения соединений, в которых диаллиламин занимает одно координационное место, нами изучалась реакция расщепления диаллиламиновых соединений кислотой. Так как обычно для расщепления аминовых соединений применяется соляная кислота, то и мы пользовались ею в своей работе. При этом было изучено:

- 1) действие концентрированной соляной кислоты на диаллиламиндихлороплатину $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$;
- 2) действие разбавленной соляной кислоты на диаллиламиндихлороплатину.

1. Действие концентрированной соляной кислоты на диаллиламиндихлороплатину $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$

Еще в предыдущей работе [1] было замечено, что при длительном кипячении диаллиламиндихлорида $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$ с концентрированной HCl происходит растворение соли с образованием раствора красноватого цвета. Было сделано предположение, что здесь идет реакция с расщеплением диаллиламинового цикла, т. е. по уравнению:



Попытки выделить из раствора полученное соединение в чистом виде оставались безуспешными. В связи с этим существование этого соединения в растворе и его строение было определено посредством изучения взаимодействия раствора с тетраамминплатохлоридом $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$. Предполагая, что соединение $\text{H}[\text{DCl}_3\text{Pt}]$ является кислотой, содержащей анион $[\text{DCl}_3\text{Pt}]$, мы подействовали на кислый раствор тетрааммином $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$. При этом получается коричневый осадок. Его состав отвечает формуле $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{DCl}_3\text{Pt}]_2$.

Приводим данные анализа:

0,0567 г вещества дали 0,0316 г Pt
0,0562 г » » 0,0310 г Pt

Найдено: Pt — 55,73; 55,15%; N — 7,44%

Вычислено для $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{DCl}_3\text{Pt}]_2$: Pt — 55,21%; N — 7,92%

Присутствие катиона $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{2+}$ легко обнаруживалось при кипячении полученного соединения с хлороплатинитом. При этом образуется характерная зеленая соль состава $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ по реакции



Однако представляло существенный интерес получить моноаминовое соединение непосредственно. Выпаривание солянокислого раствора с целью выделения соединения не дало положительных результатов. При уменьшении объема раствора образуются маслянистые пленки. При высыхании пленки легко растираются в порошок. По данным кристаллооптического анализа состав этого порошка неоднороден. При охлаждении насыщенного солянокислого раствора выпадают яркожелтые кристаллы, но количество их так незначительно, что определить их состав не представляется возможным.

Было замечено, что уменьшение кислотности раствора после растворения диаллиламиндихлорида платины в концентрированной соляной кислоте посредством разбавления (например, при выливание солянокислого раствора в воду) вызывает выделение желтовато-белого осадка. Однако состав этого осадка оказался также неоднородным. В связи с этим была сделана попытка вести реакцию расщепления диаллиламиндихлорида платины $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$ разбавленной кислотой. Эти опыты дали положительные результаты. Было выделено в чистом виде соединение $\text{H}[\text{DCl}_3\text{Pt}]$.

2. Действие разбавленной соляной кислоты на диаллиламиндихлороплатину $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$

Первые опыты проводились качественно. При этом сразу было замечено, что растворение диаллиламиндихлорида в разбавленной кислоте идет быстрее, а количество яркожелтого осадка, который выделяется при охлаждении раствора, значительно больше. Удалось даже сделать проверочный анализ на платину. Приводим его результаты:

0,0252 г вещества дали 0,0121 г Pt

Найдено: Pt — 48,01%

Вычислено для $\text{H}[\text{DCl}_3\text{Pt}]$: Pt — 48,83%

Анализ на платину соединения, получающегося в результате расщепления $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$, дал возможность предположить, что, установив концентрацию соляной кислоты, необходимую для проведения реакции, удается повысить выход соединения и определить его состав. Наилучшей кон-

центрацией оказалась концентрация кислоты 1 : 2. При этих условиях 2 г соли растворяются в 5—10 мл HCl в течение 5 мин. Раствор немного упаривается. При охлаждении часть осадка выделяется в виде вязкой массы, которая через день закристаллизовывается и может быть растерта в порошок. Состав соединения, по данным кристаллооптического анализа, однороден. Опыты повторялись много раз.

Приводим данные анализа соединения, полученного при различных опытах:

0,0942 г соли дали	0,0459 г Pt
0,0319 г » »	0,0158 г Pt
0,0785 г » »	0,0383 г Pt
0,1144 г » »	0,0566 г Pt
0,0691 г » »	0,0759 г AgCl
0,1170 г » »	0,1262 г AgCl
0,01261 г » »	0,41 мл N ₂ при p = 737 мм и t = 22°
0,0942 г » »	0,32 мл N ₂ при p = 762 мм и t = 23°

Найдено: Pt — 48,88; 49,52; 48,78; 49,47%; Cl — 27,23; 26,75%;
N — 3,51; 3,78%

Вычислено для соединения H [DCl₃Pt] : Pt — 48,83%; Cl — 26,61%;
N — 3,50%

Таким образом, мы можем считать, что при кипячении диаллиламиндихлорида платины [DCl₂Pt] с соляной кислотой диаллиламиновый цикл размыкается.

Однако даже в этих, как определено, наилучших условиях расщепления, выход соли составляет 36%, и часть соли остается в растворе невыделенной. В связи с этим было проведено изучение реакции действия аммиака на солянокислый раствор, получающийся после выделения соединения H [DCl₃Pt]. При добавлении концентрированного аммиака выделяется белый осадок. Прибавление следует вести осторожно, так как избыток аммиака растворяет соль. Соль однородна. Во всех тех случаях, когда соль была выделена, она, по данным анализа, имела один и тот же состав:

0,0719 г вещества дали	0,0406 г Pt
0,0794 г » »	0,0446 г Pt
0,0423 г » »	0,0241 г Pt
0,0535 г » »	0,0303 г Pt
0,0871 г » »	0,46 мл N ₂ при p = 755 мм и t = 20°
0,0525 г » »	0,26 мл N ₂ при p = 755 мм и t = 21°

Найдено: Pt — 56,46; 56,17; 56,90; 56,63%; N — 5,89; 5,52%

Очевидно, в этом случае имеет место образование определенного соединения. Формула его пока не установлена.

На основании исследования реакции расщепления диаллиламиндихлороплатины соляной кислотой, приводящей к размыканию цикла, представляло интерес провести исследование взаимодействия аминоклиаллиламиновых соединений с соляной кислотой, в частности тетрамина [D(NH₃)₂Pt]Cl₂.

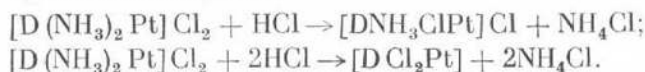
3. Действие соляной кислоты на диаллиламиндиамминоплатохлорид [D(NH₃)₂Pt]Cl₂

Большое число опытов, поставленных с этой целью, не дало сначала никаких результатов. Обработка сухой соли смешанного тетрамина соляной кислотой различной концентрации с последующим кипячением или

действие кислоты на раствор тетрамина в воде приводило к образованию осадков неопределенного состава. Вслед за этим была осуществлена попытка расщепления тетрамина в более мягких условиях концентрации кислоты, температуры и времени нагревания. Опыты дали положительные результаты.

Было установлено, что при действии концентрированной кислоты на тетрамин состава $[D(NH_3)_2Pt]Cl_2$ в зависимости только от времени нагревания происходит отщепление одной или двух молекул аммиака без разрушения цикла. При этом соответственно получают соединения триаминового и диаминового ряда с диаллиламиновым циклом во внутренней сфере состава $[DNH_3ClPt]Cl$ и $[DCl_2Pt]$.

Опыт проводился следующим образом. В небольшом стакане сухая соль $[D(NH_3)_2Pt]Cl_2$ смачивается соляной кислотой и слабо нагревается. Почти тотчас же начинается реакция, и соль из темнокоричневой, растворимой в воде, становится светлокориичневой и нерастворимой в воде. Соль фильтруется и промывается до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными. Превращение соли можно наблюдать визуально. Для отщепления второй молекулы аммиака реакционную смесь следует нагревать до кипения и кипятить 1—2 мин. Соответствующие реакции могут быть представлены ур-ми:



Ниже мы приводим данные анализов соединения, получающегося при отщеплении одной молекулы аммиака:

0,0494 г вещества дали	0,0252 г Pt
0,0407 г » »	0,0207 г Pt
0,0509 г » »	0,0258 г Pt
0,0685 г » »	0,0356 г Pt
0,0362 г » »	0,0185 г Pt
0,00620 г » »	0,37 мл N_2 при $p = 760$ мм и $t = 21^\circ$
0,01181 г » »	0,78 мл N_2 при $p = 764$ мм и $t = 22^\circ$

Найдено: Pt — 51,01; 50,86; 50,68; 51,97; 51,10%; N — 6,60; 7,41%
Вычислено для $[DNH_3ClPt]Cl$: Pt — 51,33%; Cl — 18,64%; N — 7,36%

Хлор не определялся, так как разница в содержании хлора в начальном и конечном продукте реакции составляет всего 0,8%, что может лежать в пределах ошибок опыта.

Необходимо отметить, что после растворения $[DCl_2Pt]$ в NH_3 действие концентрированной HCl на раствор при слабом нагревании приводит тоже к образованию $[DNH_3ClPt]Cl$.

Результаты анализа:

0,0454 г вещества дали	0,0235 г Pt
0,00710 г » »	0,44 мл N_2 при $p = 737$ мм и $t = 18^\circ$

Найдено: Pt — 51,76%; N — 6,77%

Ниже приводятся данные анализа вещества желтого цвета, получающегося при отщеплении двух молекул аммиака:

0,0318 г вещества дали	0,0171 г Pt
0,0514 г » »	0,0275 г Pt
0,0310 г » »	0,0165 г Pt
0,0969 г » »	0,0520 г Pt
0,0877 г » »	0,0713 г AgCl
0,0677 г » »	0,0558 г AgCl

Найдено: Pt — 53,77; 53,50; 53,22; 53,66%; Cl — 20,16; 20,44%
Вычислено для $[DCl_2Pt]$: Pt — 53,73%; Cl — 19,57%

В дальнейшем будет сделана попытка получить диаллиламиндихлороплатину $[DCl_2Pt]$ не из тетрамина, а из промежуточного триамина $[DNH_3ClPt]Cl$.

Таким образом, действие кислоты на аммиачные производные диаллиламиндихлороплатины приводит не к размыканию цикла, а к отщеплению молекул аммиака. Легкое отщепление первой молекулы аммиака в сравнительно мягких условиях может быть объяснено тем, что именно эта молекула аммиака находится в транс-положении к двойной связи диаллиламина.

После опубликования нами [2] первого сообщения о комплексных соединениях платины с диаллиламином была напечатана статья А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен [3], в которой авторы сообщали результаты своих исследований комплексных соединений платины с аллиламином. Высказывая предположения об условиях замыкания цикла в соединениях с ненасыщенными молекулами, авторы отрицают возможность получения циклически построенных соединений с ненасыщенными заместителями в условиях, определенных нами.

В связи с этим были проведены некоторые дополнительные исследования взаимодействия диаллиламина с хлороплатинитами аммония и калия в нейтральной и кислой средах. Результаты этих исследований приводятся ниже.

4. Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом калия и аммония в нейтральной и кислой средах

а) Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом аммония в нейтральной среде. Как уже подробно сообщалось [1], взаимодействие $(NH_4)_2[PtCl_4]$ с диаллиламином в нейтральной среде всегда приводит к образованию двух соединений состава $[DCl_2Pt]$ и $[D_2Pt][PtCl_4]$, в которых диаллиламин занимает два координационных места и образует цикл. Совершенно очевидно, что присоединение диаллиламина к платине с образованием цикла происходит за счет азота NH-группы и двойной связи. Свойства этих соединений подробно описаны ранее, и поэтому нет необходимости останавливаться на них вторично.

б) Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом калия в нейтральной среде. В то время как реакция между хлороплатинитом аммония и диаллиламином начинается через одну минуту и в отношении образования первой соли $[DCl_2Pt]$ протекает столь быстро, что может быть сравнима с ионными реакциями, та же реакция с хлороплатинитом калия протекает совершенно иначе. Прибавление диаллиламина к хлороплатиниту калия долгое время не вызывает никаких изменений в растворе соли. Затем образуются маслянистые пленки, которые при помешивании стеклянной палочкой собираются в вязкие комочки. Вязкая масса кристаллизуется и в жидкости может быть растерта в порошок. В составе этого порошка найдено до четырех фаз. Опыт повторялся трижды и с одинаковым результатом.

Таким образом, при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом калия в нейтральной среде определенных соединений получить не удалось ни на холоду ни при нагревании.

в) Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом аммония в кислой среде. При добавлении диаллиламина к подкисленному (0,5 г $(NH_4)_2[PtCl_4]$ + 4 мл H_2O + 2 мл конц. HCl) раствору хлороплатинита аммония в течение длительного

времени никаких изменений в смеси не происходит. Затем образуются пленки, которые собираются в вязкую массу. Смесь была оставлена на 1 день, после чего на дне реакционной колбы оказалась тяжелая яркожелтая соль, в составе которой, по данным кристаллооптического анализа, найдена только одна фаза.

Приводим результаты анализа:

0,0695 г вещества дали 0,0337 г Pt
 0,0785 г » » 0,0840 г AgCl
 0,00976 г » » 0,36 мл N₂ при $p = 763$ мм и $t = 21^\circ$

Найдено: Pt — 48,48%; Cl — 26,53%; N — 4,14%;
 Cl : Pt = 3 : 1; N : Pt = 1 : 1

Прежде чем высказать предположение о строении полученной соли, рассмотрим взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом калия в кислой среде.

г) Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом калия в кислой среде. При добавлении диаллиламина к подкисленному раствору хлороплатинита калия (0,5 г K₂[PtCl₄] + 0,12 г диаллиламина + 6 мл H₂O + 3 мл конц. HCl) реакция протекает совершенно так же, как и с хлороплатинитом аммония в кислой среде. В результате ее образуется тяжелая соль яркожелтого цвета, состоящая из одной фазы.

Результаты анализа:

0,1163 г вещества дали 0,0568 г Pt
 0,0707 г » » 0,0347 г Pt
 0,1023 г » » 0,1105 г AgCl
 0,00605 г » » 0,215 мл N₂ при $p = 755$ мм и $t = 21^\circ$

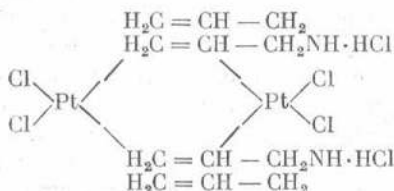
Найдено: Pt — 48,83; 49,08%; Cl — 26,77%; N — 3,99%

Cl : Pt = 3 : 1; N : Pt = 1 : 1;

Вычислено для [Cl₂Pt(CH₂ = CHCH₂)₂NHCl]₂: Pt — 48,83%;
 Cl — 26,61%; N — 3,50%

Сравнивая результаты, полученные при исследовании взаимодействия диаллиламина с хлороплатинитом аммония и калия в кислой среде, можно заключить, что в обоих случаях получаются одинаковые соединения.

По аналогии с алиламиновыми соединениями, полученными А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен [2], нашим соединениям, может быть, следует приписать структуру димера:



Однако окончательное заключение о строении подобных соединений можно будет сделать только после определения молекулярного веса.

Из всего сказанного совершенно ясно, что характер взаимодействия диаллиламина с хлороплатинитом калия и аммония в нейтральной среде совершенно различен. Хлороплатинит аммония образует циклически построенное комплексное соединение, причем образование цикла протекает в результате присоединения диаллиламина к платине как за счет азота имидогруппы, так и за счет двойной связи. Хлороплатинит калия

в этих условиях определенных соединений не дает. Наблюдаемая особенность диаллиламина в отношении реагирования с хлороплатинитом калия должна найти свое объяснение в последующей работе. С этой же целью в настоящее время ведется изучение взаимодействия аллиламина с хлороплатинитом аммония и калия.

В заключение авторы выражают особую благодарность Э. Е. Буровой за проведенные кристаллооптические измерения, а также И. В. Ефимовскому за содействие в получении аллиламина.

Поступило в редакцию
3 декабря 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербисер. Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 95.
2. А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербисер. ДАН СССР, 1950, 24, № 2, 283.
3. А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен. ДАН СССР, 1951, 27, № 2, 273.