

С. В. БУХОВЕЦ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ  
ПРОИЗВОДНЫМИ

## О взаимодействии хлороплатинита калия с тетраметилбутиндиолом

Комплексные соединения платины с ненасыщенными органическими аддендами — интересные объекты при изучении сущности связи в химических соединениях. В молекулах такого рода соединений элементы связаны и ионной, и донорно-акцепторной, и ковалентной связями. Механизм образования ионной и донорно-акцепторной связей достаточно объяснен, характер же связи ненасыщенного органического радикала с комплексобразователем еще не ясен.

Обширные исследования И. И. Черняева и А. Д. Гельман [1] по комплексным соединениям платины с этиленовыми аддендами, а также исследования соединений с дивинилом во внутренней сфере [2] показали, что адденды с кратной связью не проявляют свойств непредельного соединения. Так, например, комплексные соединения платины с дивинилом не окисляются перманганатом.

Изменение свойств кратной связи в комплексных соединениях должно быть еще предметом исследования.

В своих работах И. И. Черняев и А. Д. Гельман [1, 3] обстоятельно исследовали соединения платины с аддендами, содержащими одну или две двойных связи. Комплексные соединения платины с диаллиламином, в котором наряду с двойной связью находится и другая функциональная группа, способная к координации, изучают А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербишер [4]. Комплексные соединения платины с ацетиленовыми производными до сих пор мало изучались. Работы А. Н. Несмеянова и Р. Х. Фрейдлиной [5], в которых показано, что ацетилен может координироваться в комплексном соединении, относятся к комплексным соединениям металлов других групп.

А. Д. Гельман, С. В. Буховец и Е. А. Мейлах получили платиновое соединение, содержащее во внутренней сфере комплексного иона производное ацетилена — ацетиленовый гликоль тетраметилбутиндиол [6]. Это соединение содержало и другой органический адденд — пиридин и являлось неэлектролитом. Оно было получено последовательным действием тетраметилбутиндиола и пиридина на хлороплатинит калия.

Соединение же, содержащее только ацетиленовый гликоль, не было выделено. Такое соединение синтезировано и изучено мною. Оно имеет

следующий состав:



Исходными веществами для синтеза описываемого комплексного соединения является хлороплатинит калия и ацетиленовый гликоль 2,5-диметил-гексин-(3)-диол-(2,5), или, как обычно его называют, тетраметилбутиндиол.

Выбор тетраметилбутиндиола в качестве ацетиленового адденда обусловлен тем, что это вещество является сравнительно легко доступным двузамещенным ацетиленовым производным. Тетраметилбутиндиол — бесцветное кристаллическое вещество с темп. пл. 94—95°, хорошо растворимое в воде, спирте, эфире.

Тетраметилбутиндиол был приготовлен по способу Ж. Иоича [7] из диагнийдибромацетиленна и ацетона.

Для синтеза на одну граммоллекулу хлороплатинита калия брали две граммоллекулы тетраметилбутиндиола. Хлороплатинит калия и тетраметилбутиндиол растворялись отдельно в воде, затем растворы сливались. Концентрация раствора была близкой к децимолярной. Этот раствор оставался для взаимодействия на 10—12 дней при комнатной температуре. Варьирование условий опыта показало, что чистый продукт получается именно в условиях длительного взаимодействия. Нагревать раствор нет смысла.

При стоянии цвет раствора постепенно изменялся, переходя от малинового к лимонно-желтому. Через 10—12 дней раствор фильтровался. Незначительный желтый осадок, остающийся на фильтре, не исследовался. Фильтрат оставлялся в открытой широкой чашке для испарения при комнатной температуре. В закристаллизовавшейся после испарения воды массе находилась смесь кристаллов: непрореагировавшие хлороплатинит калия и тетраметилбутиндиол и, кроме того, образовавшиеся в результате реакции хлористый калий и новое комплексное соединение. Эта смесь обрабатывалась абсолютным этиловым спиртом или ацетоном. В раствор переходили избыточный тетраметилбутиндиол и новое вещество. Непрореагировавший хлороплатинит калия и образовавшийся хлористый калий оставались нерастворенными. Профильтрованный спиртовой или ацетоновый раствор, содержащий избыточный тетраметилбутиндиол и новое вещество, оставлялся для свободного (без нагревания) испарения. После испарения растворителя смесь кристаллов обрабатывалась сухим этиловым эфиром. В эфире растворялся тетраметилбутиндиол, а синтезированное вещество оставалось нерастворенным. Обработка эфиром повторялась 5—6 раз, пока не отделился весь тетраметилбутиндиол. Первые порции эфира окрашивались продуктом осмоления в коричневый цвет, в последних порциях эфир оставался совершенно бесцветным. Нерастворившийся остаток представлял собой твердое кристаллическое вещество лимонно-желтого цвета, хорошо растворимое в воде, спирте, ацетоне, но не растворимое в эфире. Оно устойчиво при хранении без доступа влаги. При нагревании буреет и разлагается, не плавясь, при температуре 143—145°. Водный раствор вещества окрашен в светложелтый цвет, но при стоянии цвет раствора изменяется, переходя постепенно в коричневый. Вероятно, вещество подвергается гидролизу.

При стоянии этот раствор становится коллоидным, что подтверждается хорошо наблюдаемым явлением Тиндаля и тем, что раствор, помещенный

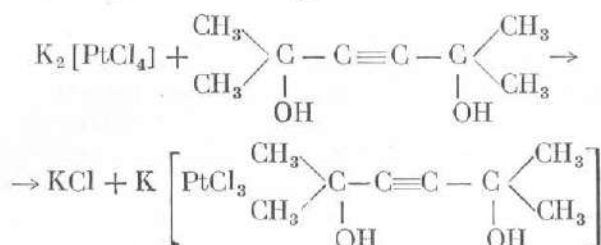
в диализатор, совершенно не окрашивает воду в наружном сосуде его. Коллоидный раствор устойчив, он сохраняется, не коагулируя, в течение года и более.

Причина образования коллоидного раствора — обработка вещества эфиром при высаживании его из спиртового раствора. Если вещество не обрабатывать эфиром, то его водный раствор сохраняет желтый цвет и при длительном стоянии коллоидной системы не образует.

Раствор исследуемого вещества в ацетоне при стоянии видимо не изменяется, так как он сохраняет первоначальный желтый цвет.

Выход вещества достигает 65—70%, считая на взятый хлороплатинит.

Исследование состава полученного вещества позволяет сделать заключение, что реакция протекает по уравнению

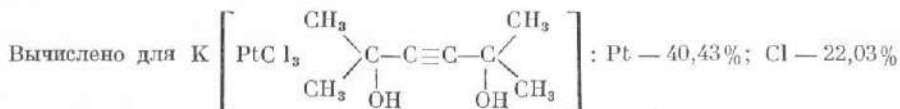


Анализ полученной соли дал следующие результаты.

Вещество не теряло в весе при нагревании в течение трех часов при температуре 109°\*.

0,1121 г соли дали	0,0452 г Pt
0,1380 г »	» 0,0555 г Pt
0,1162 г »	» 0,04703 г Pt
0,0837 г »	» 0,0739 г AgCl
0,0609 г »	» 0,0542 г AgCl

Найдено: Pt — 40,32; 40,21; 40,47%; Cl — 21,82; 22,01%



Помимо обычных способов отдельного количественного определения платины и хлора мною было определено содержание платины, хлора и калия одновременно в одном и том же опыте. Это было осуществлено восстановлением исследуемого вещества водородом, который обычно получался от взаимодействия алюминия с раствором едкого натра\*\*. При действии водорода на спиртовой раствор исследуемого вещества платина легко восстанавливается до металлической, раствор при этом становится совершенно бесцветным. Раствор отфильтровывался в стаканчике Шотта, платина, оставшаяся в стаканчике, промывалась водой, высушивалась и взвешивалась. Фильтрат, содержащий хлористый калий, переливался в мерную колбу, объем раствора доводился до черты прибавлением дистиллированной воды. Из колбы брались отмеренные порции раствора и действием азотносеребряной соли высаживалось хлористое серебро.

\* Нагревание производилось в приборе, обогреваемом парами кипящего толуола.

\*\* Опыт производился в конической колбочке, встряхиваемой на качалке со скоростью 120—150 качаний в 1 мин. Водород подавался в колбочку через трубку в пробке. До начала встряхивания из колбочки током водорода вытеснялся воздух.

В этом же опыте определялся количественно и калий. Для этого фильтрат упаривался и обрабатывался платинохлористоводородной кислотой. Раствор с образовавшимся хлороплатинатом калия выпаривался, полученный хлороплатинат высушивался, промывался спиртом и эфиром, опять высушивался и взвешивался. По полученному хлороплатинату было определено количественное содержание калия.

Привожу данные некоторых опытов.

0,4680 г соли	дали	0,1859 г Pt
0,3742 г »	»	0,1524 г Pt
0,3742 г »	»	0,335 г AgCl
0,4680 г »	»	0,2324 г $K_2PtCl_6$

Найдено: Pt — 39,72; 40,73%; Cl — 22,18%; K — 7,96%  
 Вычислено: Pt — 40,43%; Cl — 22,03%; K — 8,10%

Углерод и водород определены сжиганием.

Данные анализа

0,4117 г вещества	дали	0,2936 г $CO_2$ ;	0,1106 г $H_2O$
0,1902 г »	»	0,1425 г $CO_2$ ;	0,0534 г $H_2O$

Найдено: C — 19,45; 20,43%; H — 2,99; 3,11%  
 Вычислено: C — 19,90%; H — 2,90%

Определение молекулярной электропроводности сразу после растворения вещества в воде дало следующее значение:

$$\mu = 175,38 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ при } v = 512 \text{ л/моль и } t = 25^\circ.$$

Определение рН, произведенное при помощи стеклянного электрода\*, показало, что водный раствор исследуемого вещества имеет кислую реакцию и кислотность увеличивается во времени. Так, определение рН, сделанное тотчас после растворения вещества, дало величину рН = 3,98, через 45 мин. — 3,81, через час после этого — 3,67, еще через час — 3,60, через сутки — 2,99. К этому времени образовался коллоидный раствор.

Данные определения рН позволяют сделать поправку в величине молекулярной электропроводности, так как кислый характер раствора говорит о наличии ионов водорода, которые, конечно, влияют на величину электропроводности. Эта доля молекулярной электропроводности, вычисленная по формуле

$$\mu_H = \frac{[H] \cdot 350}{C},$$

где [H] — найденная концентрация водородных ионов, 350 — их подвижность при 25°, C — молярность раствора, равна

$$\mu_H = \frac{0,05361 \cdot 350}{1} = 18,76 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2.$$

Здесь величина 0,05361 является числом, соответствующим — lgH, т. е. —3,98.

Исправленная величина для молекулярной электропроводности

$$\mu_H = 175,38 - 18,76 = 156,62 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2.$$

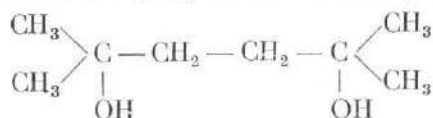
Такая величина электропроводности соответствует двухионному электролиту [8].

Данные анализа подтверждают предложенную формулу для полученной соли. Выяснение механизма связи ацетиленового гликоля с платиной является предметом и целью наших исследований. Из формулы видно, что во внутреннюю сферу комплексного иона входит только одна молекула

\* Определение рН произведено О. Н. Лаптевой.

ацетиленового гликоля, хотя во всех опытах брался избыток ацетиленового гликоля.

Чтобы установить, что именно тройная связь, а не гидроксильные группы обуславливают координацию, было изучено действие на хлороплатинит калия соответствующего гликоля предельного ряда. Для этой цели ацетиленовый гликоль тетраметилбутиндиол был прогидрирован в присутствии платины до предельного и в результате был получен гликоль формулы:

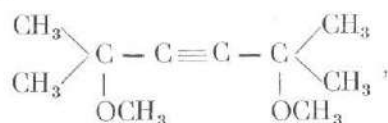


Это кристаллическое вещество с темп. пл. 88—89°, оно хорошо растворимо в воде.

Раствор этого предельного гликоля сливался с раствором хлороплатинита калия и оставлялся на длительное время для взаимодействия. Реакции не было. Даже через год раствор не менял своей окраски и в высохшей капле под микроскопом не обнаруживалось других кристаллов, кроме кристаллов хлороплатинита калия и предельного гликоля — тетраметилбутандиола\*.

Таким образом, в отсутствие тройной связи реакция не происходит.

Взаимодействие хлороплатинита калия с полным метиловым эфиром ацетиленового гликоля:



полученного по способу Ш. Мамедова [9], дает твердое коричневое вещество, растворимое в воде, спирте, ацетоне, но не растворимое в эфире.

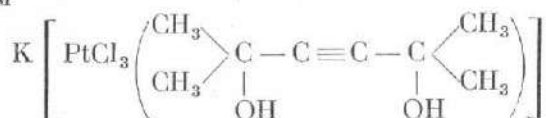
Реакция взаимодействия проводилась путем длительного взбалтывания водной эмульсии эфира, представляющего собой жидкость, кипящую при температуре 165—168°, плохо растворимую в воде, с раствором хлороплатинита.

Сопоставление положительных опытов взаимодействия хлороплатинита калия с ацетиленовым гликолем и эфиром ацетиленового гликоля, с одной стороны, и отрицательного опыта с предельным гликолем того же строения, — с другой, подтверждает, что причиной координации является тройная связь и что наличие гидроксильной группы для координации не имеет значения.

Это заключение согласуется с установленными ранее [10] для этиленовых спиртов данными, что именно кратная связь — причина координации.

## ВЫВОДЫ

1. Получено комплексное соединение двухвалентной платины с ацетиленовым гликолем



\* Наблюдение высохшей капли раствора под микроскопом — удобное средство для контроля реакции. Появляющиеся (в случае положительной реакции) кристаллы хлористого калия легко отличимы от других. Количество кристаллов хлористого калия позволяет примерно судить о количестве прореагировавших веществ.

2. Показано, что во внутреннюю сферу входит только одна молекула ацетиленового производного.

3. Показано, что координация идет по месту ацетиленовой связи и что гидроксилы не имеют значения для координации.

Поступило в редакцию  
14 сентября 1953 г.

Ленинградский педагогический  
институт им. А. И. Герцена

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и А. Д. Гельман. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1937, вып. 14, 76.
2. А. Д. Гельман и Д. И. Рябчиков. ДАН СССР, 1941, 33, № 7—8, 464.
3. А. Гельман (Никитина). Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. М., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 49.
4. А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербисер. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 95; 1952, вып. 27, 99.
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Е. Борисов. Юбилейный сборник, посвященный XXX-летию Октябрьской революции. Изд-во АН СССР, 1947, стр. 519.
6. А. Д. Гельман, С. В. Буховец и Е. А. Мейлах. ДАН СССР, 1945, 46, № 3, 110.
7. Ж. Иоцич. ЖРФХО, 1902, 34, 242.
8. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М., Госхимиздат, 1951, стр. 25.
9. Ш. Мамедов. Труды Химического ин-та Азербайджанского филиала АН СССР, 1942, 5, 2.
10. E. Vilman. Ber., 1900, 33, 2196.