

И. И. ЧЕРНЯЕВ и Л. А. НАЗАРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ
С ПРОПИОНАМИДОМ

Изучение взаимодействия солей платины с ацетамидом [1] выявило, что он как адденд играет весьма разнообразную роль в комплексных соединениях платины. Это, по-видимому, и обуславливает ряд аномальных свойств этих соединений. Представляло интерес выяснить вопрос, каким образом удлинение углеродной цепи органического адденда будет сказываться на его способности образовывать устойчивые соединения платины и сохраняются ли при этом аномальные свойства, характерные для ацетамидных соединений платины?

С этой целью было предпринято изучение соединений платины с пропионамидом $C_2H_5CONH_2$, являющимся следующим гомологом ацетамида.

Исследование было начато с изучения взаимодействия хлороплатинита калия с пропионамидом в водной среде при различных температурах и концентрациях реагирующих веществ. Опыты показали, что при нагревании водных растворов хлороплатинита калия с избытком пропионамида образуются растворы, обладающие сине-зеленой окраской, интенсивность и устойчивость которой значительно меньше, чем у растворов диацетимидплатины [2].

Выделить в чистом виде соединение, подобное диацетимидплатине, исключительно трудно. Более интенсивная и устойчивая окраска растворов образуется лишь при проведении реакции в спиртовой среде.

С целью выяснения возможности образования аномальных соединений, относящихся к смешанным внутренним комплексным соединениям платины, типа неэлектролитов реакцию взаимодействия хлороплатината калия с пропионамидом проводили в условиях, аналогичных получению соответствующих ацетамидных соединений платины.

В результате многочисленных опытов удалось синтезировать соединение однородного состава, по-видимому, представляющее аналог имидхлорамидплатины.

Синтез проводили следующим образом. Навеску хлороплатинита калия (2—3 г) смешивали с 25—30 мл H_2O , 4—6 г пропионамида, 3 мл этилового спирта и 2—3 каплями конц. HCl . Смесь оставляли стоять в течение 3—4 дней. При этом окраска растворов стала темножелтой и появился мелкокристаллический осадок темного цвета. Осадок отфильтровывали, растворы разбавляли 5—10 мл H_2O и снова оставляли стоять в течение нескольких дней.

Операцию повторяли до тех пор, пока осадок не перестал выделяться. Все полученные фракции смешивали и обрабатывали конц. HCl . При

длительном кипячении смеси растворы постепенно светлели, а осадок становился желтым.

Осадок отфильтровывали, тщательно и многократно промывали водой, сушили на воздухе и анализировали.

0,0450 г вещества	дали	0,0232 г Pt
0,0517 г	»	» 0,0271 г Pt
0,0450 г	»	» 0,0183 г AgCl
0,0397 г	»	» 0,0152 г AgCl
4,76 мг	»	» 0,31 мл N ₂ при p = 760 мм и t = 17°

Найдено: Pt — 51,54; 52,41%; Cl — 10,05, 9,47%; N — 7,40%

Вычислено для [PtNH₂COC₂H₅NHCOC₂H₅Cl]: Pt — 51,95%; Cl — 9,44%; N — 7,45%

В отличие от имидхлороамидплатины соединение кристаллизуется без воды. Выход соединения соответствует 30—40% от количества, рассчитанного по теории. Химические свойства и поведение пропионимидхлороамидплатины подтверждают ее аналогично с имидхлороамидплатиной.

Соединение практически не растворимо в воде и различных органических растворителях и не дает ионных реакций в растворах. В отношении различных химических реагентов ведет себя подобно имидхлороамидплатине. Последнее обстоятельство позволило предположить возможность синтеза уже известными методами пропионамидных соединений платины типа неэлектролитов, содержащих во внутренней сфере различные кислотные заместители. Так, например, можно думать, что при действии на пропионимидхлороамидплатину конц. HNO₃ не произойдет окисления платины, и реакция сведется к внутрисферному замещению хлора группой NO₂ с образованием пропионимиднитратоамидплатины. Опыт подтвердил наше предположение.

Синтез соединения проводили следующим образом. Навеску пропионимидхлороамидплатины (2 г) смешивали с 20—25 мл конц. HNO₃, и смесь нагревали до кипения. При этом образования окислов азота не наблюдалось, но осадок постепенно растворялся с образованием желтого раствора.

При охлаждении раствора и разбавлении водой наблюдалось выделение осадка в форме микроскопических таблечек. Осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой (но не спиртом), высушивали на воздухе и анализировали.

0,4148 г вещества	дали	0,0553 г Pt
0,0742 г	»	» 0,0362 г Pt

Найдено: Pt — 48,47; 48,80%

Вычислено для [PtNH₂COC₂H₅NHCOC₂H₅NO₂]: Pt — 48,50%

Хлора в соединении нет.

Свойства соединения весьма близки к свойствам как исходного соединения, так и ацетамидного аналога. Несколько меньшая устойчивость пропионамидных соединений платины по сравнению с соответствующими ацетамидными соединениями проявляется в том, что при длительном кипячении их с избытком конц. HNO₃ происходит частичное разрушение соединений, что сказывается на выходе последних.

В свойствах полученного соединения наблюдается некоторое различие с соответствующими ацетамидными соединениями платины. Так, например, пропионимиднитратоамидплатина заметно растворима в воде при нагревании или длительном (в течение 10—12 час.) перемешивании при комнатной температуре. При выпаривании образующихся растворов и

последующем их охлаждении выделяется мелкокристаллический осадок, ничем не отличающийся от исходного соединения.

Данные анализа подтверждают неизменность состава.

0,0682 г вещества дали 0,0335 г Pt
 Найдено: Pt — 49,12%
 Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COC}_2\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{NO}_3]$: Pt — 48,50%

Водные растворы проионимиднитратоамидплатины имеют кислую реакцию, что указывает, повидимому, на взаимодействие соединения с водой.

Выход соединения при перекристаллизации незначителен и достигает, примерно, 40—50% исходного количества. Однако при добавлении к фильтрату хлороплатинита калия или хлористого калия почти тотчас выделяется желтый кристаллический в форме табличек осадок, по составу и свойствам тождественный с проионимидхлороамидплатиной. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой, сушат на воздухе и анализируют.

0,0814 г вещества дали 0,0420 г Pt
 0,0707 г » » 0,0279 г AgCl
 Найдено: Pt — 51,59%; Cl — 9,76%
 Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COC}_2\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{Cl}]$: Pt — 51,95%; Cl — 9,44%

Легкое замещение группы NO_3 атомом хлора находится в полном соответствии со слабокоординационной связью группы NO_3 с платиной, характерной для всех комплексных соединений платины [3].

Учитывая аналогию в свойствах ацетамидных и проионамидных соединений платины и не используя легкую замещаемость группы NO_3 мы разработали метод синтеза различных проионамидных соединений платины типа неэлектролитов.

При добавлении к водным или азотнокислым растворам проионимиднитратоамидплатины таких реагентов, как NaNO_2 , HCl , NaBr и NaI или соответствующих солей калия, почти немедленно выделяются бесцветный, бледножелтый, желтый и красный осадки. Кристаллы во всех случаях имеют форму табличек или четырехугольников. Осадки отфильтровывают, многократно промывают дистиллированной водой, сушат на воздухе и анализируют.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием на растворы проионимиднитратоамидплатины соответственно: 1) NaBr ; 2) NI ; 3) NaNO_2 .

1) 0,0640 г вещества дали 0,0296 г Pt
 0,0316 г » » 0,0146 г Pt
 0,0640 г » » 0,0280 г AgBr
 Найдено: Pt — 46,26; 46,20%; Br — 18,61%
 Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COC}_2\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{Br}]$: Pt — 46,42%; Br — 19,04%

2) 0,0406 г вещества дали 0,0170 г Pt
 0,0760 г » » 0,0315 г Pt
 Найдено: Pt — 41,87; 41,44%
 Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COC}_2\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{I}]$: Pt — 41,75%

3) 0,0612 г вещества дали 0,0310 г Pt
 0,0273 г » » 0,0135 г Pt
 Найдено: Pt — 50,65; 50,55%
 Вычислено для $[\text{PtNH}_2\text{COC}_2\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$: Pt — 50,51%

Полученные данные подтверждают предполагаемый состав соединений, которые по свойствам и поведению весьма близки к соответствующим ацетамидным соединениям платины. Ввиду исключительно трудной растворимости, перекристаллизовать соединения не удастся. В то же время, довольно легко удается осуществить реакции взаимного перехода соединений.

При длительном кипячении пропионамидных соединений платины типа неэлектролитов с такими реактивами, как KBr , HCl , KJ , KNO_2 , происходит замещение кислотного адеида во внутренней сфере соответствующим атомом или группой. Реакции проводят следующим образом. Навеску вещества в 1 г смешивают с 40—50 мл H_2O и 3 г реагента. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 час. при постоянном прибавлении воды. Затем осадок отфильтровывают и операцию повторяют еще раз. При действии на соединения иодистым калием наблюдается резкое изменение окраски от желтой до красной. Конечные продукты реакции тщательно промывают водой, сушат на воздухе и анализируют.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием 1) KJ на пропионимидхлороамидплатину; 2) $NaNO_2$ на пропионимидбromoамидплатину; 3) $NaBr$ на пропионимиднитратоамидплатину.

1) 0,0418 вещества дали 0,0175 г Pt

Найдено: Pt — 41,86%

Вычислено для $[PtNH_2COC_2H_5NHCOC_2H_5J]$: Pt — 41,75%

2) 0,0629 г вещества дали 0,0315 г Pt

Найдено: Pt — 50,67%

Брома в соединении нет.

Вычислено для $[PtNH_2COC_2H_5NHCOC_2H_5NO_2]$: Pt — 50,51%

3) 0,0350 г вещества дали 0,0163 г Pt

Найдено: Pt — 46,57%

Вычислено для $[PtNH_2COC_2H_5NHCOC_2H_5Br]$: Pt — 46,42%

При действии указанных реагентов на пропионимиднитратоамидплатину замещение NO_2 происходит, по видимому, очень медленно и реакция не доходит до конца, так как не удастся получить однородный конечный продукт реакции.

Весьма трудно происходит и замещение атома брома при действии HCl на пропионамидбromoамидплатину. Легче всего протекает реакция замещения группы NO_2 , как это уже отмечалось выше.

Изучение химического поведения и свойств полученных соединений позволяют сделать вывод, что, по видимому, для пропионамидных соединений платины, типа неэлектролитов в основном наблюдается тот же характер реакции и некоторые особенности в химическом поведении отдельных представителей, как и для ацетамидных соединений платины. Точно так же наблюдается и большая устойчивость по отношению к окислителям. При действии на пропионамидные соединения платины царской водки и газообразного хлора неизменно образуется пропионимидхлороамидплатина.

Данные анализа соединений, полученных соответственно:

1) действием царской водки на пропионимидбromoамидплатину и
2) действием газообразного хлора на пропионимиднитратоамидплатину:

1) 0,0723 г вещества дали 0,0371 г Pt

0,0723 г » » 0,0281 г $AgCl$

2) 0,0516 г » » 0,0267 г Pt

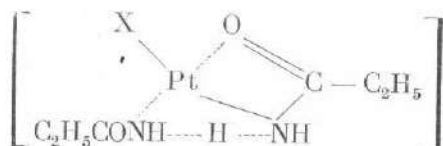
0,0516 г » » 0,0188 г $AgCl$

Найдено: Pt — 51,35; 51,74%; Cl — 9,61; 9,03%

Вычислено для $[PtNH_2COC_2H_5NHCOC_2H_5Cl]$: Pt — 51,95%; Cl — 9,44%

Полученные данные указывают на то, что в данном случае, аналогично ацетамидным соединениям платины, платина не окисляется, и реакция сводится к внутрисферному замещению кислотных заместителей атомом хлора. Несколько меньшая устойчивость пропионамидных соединений платины проявляется, однако, в том, что при действии окислителей соединения частично разлагаются, что сказывается на выходе конечных продуктов.

Весьма большая аналогия в свойствах и поведении ацетамидных и пропионамидных соединений платины позволяет предположить, что и строение их должно быть тождественным. Большая устойчивость группировки из двух молекул пропионамида и сравнительно большая подвижность внутрисферного кислотного заместителя заставляют допустить существование водородной связи между азотами соседних молекул пропионамидов, что можно выразить так:



где X = NO₃, Cl, Br, J и NO₂.

Путем действия аминов (этилендиамина и аммиака) можно перейти к пропионамидным соединениям платины типа электролитов, о которых более подробно будет сообщено в дальнейшем.

Суммируя опытные данные, полученные при изучении взаимодействия пропионамида с хлороплатинатом калия, можно сделать вывод, что пропионамид, подобно ацетамиду, способен образовывать с двухвалентной платиной циклические соединения, отличающиеся рядом аномальных свойств, из которых особого внимания заслуживает их исключительная устойчивость к действию сильных окислителей.

Удлинение углеродной цепи адденда сказывается, повидимому, только в несколько меньшей устойчивости соединений и в большей трудности их синтеза.

Поступило в редакцию
18 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 175.
2. В. Ф. Барковский и Л. М. Кульберг. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 235.
3. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л., Госхимиздат, 1945, стр. 234.