

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

*На правах рукописи*

Н. А. ВАРГУНИН

**СМЕШАННЫЕ  
АММИАЧНОПИРИДИНОВЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

*Москва — 1955*

Научный руководитель  
член-корреспондент Академии наук СССР  
В. В. Лебединский

Изучение комплексных соединений, особенно платиновых металлов, является одним из важнейших направлений отечественной неорганической химии. Фундаментом советской химии комплексных соединений является классическое научное наследство корифеев химии М. В. Ломоносова, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева, К. К. Клауса, Н. С. Курнакова, Л. А. Чугаева.

Советская школа неоргаников — комплексников, начало которой положил Л. А. Чугаев, в настоящее время по масштабу и значению работ выросла в крупнейшую школу.

На основе детального изучения химии комплексных соединений платиновых металлов развилась отечественная платиновая промышленность, которая пользуется методами аффинажа, разработанными учениками Л. А. Чугаева и его последователями: И. И. Черняевым, В. В. Лебединским, Н. К. Пшеницыным, С. Е. Красиковым, А. М. Рубинштейном, О. Е. Звягинцевым и другими.

Самым важным теоретическим достижением чугаевской школы химиков-неоргаников, работающих в области химии комплексных соединений, является открытие и экспериментальное обоснование И. И. Черняевым закономерности трансвлияния. С открытием закономерности И. И. Черняева, управляющей внутрисферными реакциями в комплексных соединениях, начинается новый этап в развитии этого раздела отечественной неорганической химии.

Плодотворность применения закономерности трансвлияния видна на примере большой работы прежде всего по синтезу новых комплексных соединений двух и четырехвалентной платины, как самим И. И. Черняевым, так и его учениками.

Как показали исследования советских ученых, закономерность И. И. Черняева приложима также и к комплексным соединениям спутников платины (В. В. Лебединский, А. А. Гринберг, Н. К. Пшеницын и др.).

Предлагаемая работа посвящена изучению аммиачнопирридиновых соединений родия и сопоставлению их свойств со свойствами аналогичных соединений иридия.

Иридий представлен в литературе, как чисто-аммиачными и пиридиновыми, так и смешанными аммиачнопиридиновыми соединениями. Родий же, проявляющий значительное сходство с иридием, в настоящее время представлен в литературе лишь только аммиачными и пиридиновыми, но не смешанными аммиачнопиридиновыми соединениями.

Поставив себе задачу синтеза недостающих смешанных аммиачнопиридиновых соединений родия, мы, однако, не ограничивались только препаративной целью, хотя следует заметить, что поскольку сравнительно малая доступность комплексных соединений родия обуславливает недостаточную изученность их, постольку получение новых комплексных соединений родия представляет, как нам кажется, также и самостоятельный научный интерес.

Наряду с изучением процесса замещения внутрисферных кислотных групп в ацидоаммиакатах родия молекулами пиридина, нам представлялось интересным также проследить, как сказывается природа центрального атома и координированных кислотных групп на прочность связи его с пиридином и аммиаком.

На примере синтеза смешанных аммиачнопиридиновых соединений родия мы пытались показать, насколько важен учет взаимного влияния координированных заместителей при синтезе этих соединений с тем, чтобы на данных объектах лишний раз проследить возможность распространения закономерности И. И. Черняева на комплексные соединения родия.

Как известно из литературных данных, аммиак сравнительно легко вытесняет пиридин из хлоро-пиридиновых соединений родия, образуя при этом хлоропентаммин — родихлорид  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , тогда как в аналогичных комплексных соединениях иридия аммиак замещает только кислотные группы, не затрагивая пиридина, в результате чего образуются различные по составу смешанные аммиачнопиридиновые соединения иридия.

Легкость течения реакций вытеснения аммиаком пиридина в родиевых комплексах показывает, что связь родия с пиридином несколько слабее связи его с аммиаком. Это обстоятельство заставляет подойти к синтезу аммиачнопиридиновых комплексов родия, исходя из аммиачных соединений, действуя на них пиридином, но не из пиридиновых комплексов, действуя на последние аммиаком, как это возможно при получении аналогичных смешанных соединений иридия, где связь иридия с пиридином прочнее, чем с аммиаком.

В качестве объектов для изучения действия пиридина на аммиакаты родия нами были использованы хлоро- и нитро-аммиачные соединения, содержащие в своем составе от одной до трех молекул аммиака.



## 1. ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА НА ПЕНТАХЛОРОАММИН — РОДИАТ АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2 [\text{Rh NH}_3 \text{Cl}_5]$

Закономерность И. И. Черняева предусматривает в указанном моноаммине родия наличие двух пар лабильзованных хлоров. Первая молекула пиридина, внедряющаяся во внутреннюю сферу, может заместить любой из этих хлоров; в результате должен образоваться смешанный цис-диамин  $[\text{NH}_3\text{ClPyClCl}_2\text{Rh}] \text{Me}$ .\*

При внедрении следующей молекулы пиридина в образовавшийся диамин может замещаться любой из хлоров оставшейся пары, это приведет к образованию смешанного триамина  $[\text{NH}_3\text{Cl}(\text{PyCl})_2 \text{Rh}]$ .

В образовавшемся триамине все три хлора занимают почти равноценное положение — они находятся в транс-положении к обладающему малой транс-активностью аммиаку и пиридину. Казалось бы, что реакция внедрения пиридина должна остановиться на смешанном триамине. Однако в действительности она протекает дальше.

В смешанном граневом триамине расположение всех хлоров почти равноценно, поэтому третья молекула пиридина может заместить любой из них. Наиболее вероятно замещение хлора, стоящего в транс-положении к пиридину, так как связь хлора, стоящего против аммиака, должна быть все же несколько прочнее. В результате внедрения третьей молекулы пиридина образуется смешанный тетрамин.

Внедрение четвертой и пятой молекул пиридина, казалось, должно было бы привести к образованию смешанных пентамина  $[\text{RhNH}_3\text{4PyCl}] \text{X}_2$  и гексамина  $[\text{RhNH}_3\text{5Py}] \text{X}_3$ , аналогичных соответствующим соединениям иридия. Однако экспериментальные данные показали, что образование смешанных соединений прекращается после внедрения трех молекул пиридина за счет вытеснения хлора и получения смешанных тетраминов  $[\text{RhNH}_3\text{3PyCl}_2] \text{X}$ . Опыты показали, что четвертая молекула пиридина внедряется уже только за счет вытеснения аммиака, в результате чего образуется  $[\text{Rh4PyCl}_2] \text{X}$ .

Весьма интересен факт остановки реакции на соединениях тетраминового ряда, как при действии пиридина на хлорородидаты, так и при действии его на пентахлороаммин — родидаты.

### 1. Смешанные аммиачнопиридиновые хлориды родия диаминного ряда

Теоретически, при взаимодействии одной молекулы пиридина с одной молекулой пентахлороаммин — родидата аммония, можно ожидать образования смешанных диаминов следующего

\* Py — пиридин —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; Me — металл.

состава  $\text{Me} [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$ . На практике выяснилось, что реакция не останавливается на образовании смешанного диамина, а идет дальше и притом сразу по нескольким направлениям, в результате чего образуется не только смешанный диамин, но и другие более высокозамещенные продукты.

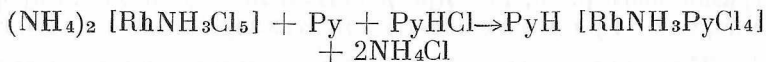
В этом отношении действие пиридина на моноаммин родия в значительной степени напоминает действие аммиака на хлорородиаты. Создается такое впечатление, что внедрение одной молекулы аммиака во внутреннюю сферу ацидокомплекса родия как бы распатывает комплекс и создает условия для дальнейшего более легкого внедрения как новых молекул аммиака, так и пиридина.

Реакция не останавливается на смешанном диамине, вероятно, потому, что получающийся смешанный тетрахло-аммин-пиридин-родиаат аммония более растворим, чем исходный пентахло-аммин-родиаат аммония и, следовательно, не удаляется из сферы воздействия пиридина.

Нам удалось выработать условия, при которых смешанный диамин сразу выпадает в осадок в виде менее растворимой соли, чем исходный пентахло-аммин-родиаат аммония и тем самым удаляется из сферы воздействия пиридина. Таким условием является проведение реакции в присутствии хлористоводородного пиридина. Выяснилось, что если проводить реакцию с таким расчетом, чтобы на одну молекулу пентахло-аммин-родиаата аммония приходилось, примерно, по одной молекуле пиридина и по две молекулы хлористоводородного пиридина, то реакция идет исключительно в сторону образования малорастворимой пиридиниевой соли смешанного диамина  $\text{PyH} [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$ .

Реакция образования этого диамина, повидимому, протекает так: в результате внедрения одной молекулы пиридина сперва образуется хорошо растворимый смешанный диамин, который в дальнейшем вступает в реакцию обмена с хлористоводородным пиридином, образуя осадок пиридиниевой соли.

Схематически эту реакцию можно написать так:



Аммиачнопиридиновые соединения родия диаминового ряда общей формулы  $\text{Me} [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$  охарактеризованы в данной работе в виде малорастворимых солей: пиридиниевой  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N} [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$ ; серебряной  $\text{Ag} [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$  и производной плато-тетраммина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Данные молекулярной электропроводности подтверждают

координационную формулу, которую мы приписываем смешанным диаминам.

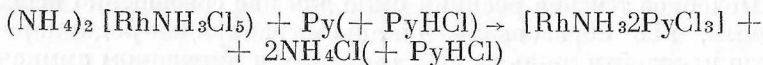
Раствор аммиака при нагревании на электрической плитке переводит пиридиниевую соль тетрахлоорамминпиридин-родиата в хлоропентамин-родихлорид  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Растворы щелочей при комнатной температуре сразу отщепляют от пиридиниевой группы  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$  пиридин, который узнается по характерному запаху. Внутрисферный пиридин выделяется с большим трудом лишь после длительного нагревания раствора пиридиниевой соли с крепкими растворами щелочей.

Смешанный диамин может существовать в виде двух изомеров *цис*- $[\text{NH}_3\text{ClPyClCl}_2\text{Rh}]\text{Me}$  и *транс*- $[\text{NH}_3\text{PyCl}_4\text{Rh}]\text{Me}$ .

На основании закономерности И. И. Черняева можно предположить, что при наличии в исходном пентахлоораммин-родиате аммония двух пар лабильзованных хлоров, внедряющийся пиридин заместит любой из них, причем в обоих случаях получится смешанный диамин- *цис*-строения.

## 2. Смешанный аммиачнопиридиновый хлорид триаминового ряда

Выше было указано, что при действии двух молекул пиридина на одну молекулу пентахлоораммин-родиата аммония следует ожидать образования смешанного триамина общей формулы  $[\text{RhNH}_3_2\text{PyCl}_3]$ . На практике оказалось, что в этом случае образуется смесь солей с различным числом координированных молекул пиридина, разделение которых затруднительно. Если проводить реакцию в тех же молекулярных соотношениях, но в присутствии хлористоводородного пиридина, то реакция гладко доходит до конца. Единственным продуктом ее является смешанный триамин, реакцию образования которого, вероятно, можно представить так:



Как видно из схемы реакции, хлористоводородный пиридин не подвергается изменению, однако его присутствие заставляет протекать реакцию в желаемом направлении.

Смешанный триамин может существовать в виде трех стереоизомеров:

1.  $[\text{NH}_3\text{Cl}(\text{PyCl})_2\text{Rh}]$ ;
2.  $[\text{NH}_3\text{ClPy}_2\text{Cl}_2\text{Rh}]$ ;
3.  $[\text{NH}_3\text{PyClPyCl}_2\text{Rh}]$

Если рассматривать реакцию образования смешанного триамина с точки зрения закономерности И. И. Черняева, то

можно сделать предположение, что из трех возможных стереоизомеров только первый, имеющий граневое строение, отвечает условиям образования его из пентахлороаммин-родиата аммония.

Данные электропроводности подтверждают высказанное предположение о транс-положении к хлору аммиака и пиридина в этом триамине. Электропроводность его приближается к нулю и мало зависит от разбавления.

Смешанный триамин, подобно диамину, при длительном его нагревании с аммиаком превращается в пентаммин. На холоду даже крепкие растворы щелочей на него не действуют. Длительное нагревание с крепкими растворами щелочей приводит к разрушению соли и выделению свободного пиридина.

### 3. Смешанные аммиачнопиридиновые хлориды родия тетраминового ряда

Полагая, что при воздействии большого количества пиридина на пентахлороаммин-родиат аммония можно получить соединения, отвечающие тетра-пента- и гексаминовому рядам, мы провели ряд опытов, в которых варьировали как концентрацию моноаммина, так и пиридина, а также увеличивали или уменьшали время и интенсивность нагревания реакционной смеси.

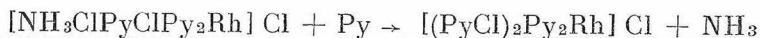
Продуктом реакции в большом числе опытов неизменно было золотисто-желтое кристаллическое вещество, выпадающее в осадок с сравнительно хорошими выходами, достигающими 30—35% от количества взятого в реакцию моноаммина. Анализы показали, что это вещество является простым пиридиновым соединением, относящимся к классу тетраминов. Химические свойства этого вещества в точности совпали с описанным Иергенсеном дихлоротетрапиридин-родихлоридом.

Подобное течение реакции было для нас совершенно неожиданным, ибо образование дихлоротетрапиридин-родихлорида могло произойти лишь за счет вытеснения пиридином аммиака. Указанный факт представляет большой интерес для характеристики прочности связи родия с аммиаком.

Как известно из литературных данных, среди комплексных аммиакатов родия еще не удавалось наблюдать вытеснения аммиака пиридином, тогда как обратная реакция, т. е. вытеснение аммиаком пиридина осуществляется очень легко.

Разбирая порядок внедрения молекул пиридина во внутреннюю сферу моноаммина родия, мы указали на вероятность замещения третьей молекулой пиридина одного из хлоров, стоящих в транс-положении к пиридину, что может привести к образованию смешанного тетрамина. Если этот тетрамин будет

иметь строение  $[\text{NH}_3\text{ClPyClPy}_2\text{Rh}] \text{X}$ , то в нем аммиак должен быть лабилизирован противоположащим хлором; вследствие этого внедрение четвертой молекулы пиридина приведет к вытеснению аммиака и к образованию чистопиридиновых соединений. Таким образом, на основании закономерности И. И. Черняева реакцию образования этих соединений из промежуточного смешанного тетрамина схематически можно представить так:



Интересно отметить, что при действии пиридина на гексахлорородиаты обычно в первую очередь образуется трихлоротрипиридин-родий, растворение которого и дальнейшее превращение в дихлоротетрапиридин-родихлорид требует нескольких часов нагревания на водяной бане.

Совершенно иная картина наблюдается при действии пиридина на моноаммин родия. При действии на него пиридина, примерно, в тех же соотношениях, как и на гексахлорородиат, уже через 8—10 мин. наблюдается превращение в тетрапиридиновое соединение около одной трети моноаммина, а остальное количество за то же время превращается в смешанный тетрамин. Следовательно, наличие во внутренней сфере комплекса родия одной молекулы аммиака делает комплекс как бы более податливым к воздействию на него пиридина. Связь же аммиака с родием после внедрения во внутреннюю сферу трех молекул пиридина ослабляется. В результате некоторого ослабления связи аммиака с центральным атомом родия, на координате  $\text{NH}_3 - \text{Rh} - \text{Cl}$ , вероятно, и происходит указанное выше вытеснение аммиака пиридином.

Исследование маточного раствора, полученного после полного осаждения из него соляной кислотой  $[\text{Rh}_4\text{PyCl}_2] \text{Cl}$  показало, что в нем содержится смешанный тетрамин. Хлорид этого тетрамина может быть выделен из раствора при медленной кристаллизации в виде крупных оранжевых кристаллов.

Смешанный тетрамин охарактеризован нами в виде: хлорида  $[\text{RhNH}_3\text{ZPyCl}_2] \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; нитрата  $[\text{RhNH}_3\text{ZPyCl}_2] \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и перхлората  $[\text{RhNH}_3\text{ZPyCl}_2] \text{ClO}_4$ .

Координационная формула смешанного тетрамина подтверждена данными молекулярной электропроводности.

Реакцию образования этого тетрамина, вероятно, можно написать так:



Аммиак переводит дихлороамминтрипиридин-родихлорид в хлоропентааммин-родихлорид. Только после длительного нагре-

вания дихлороамминтрипиридин-родихлорида с крепкими растворами щелочи наблюдается выделение пиридина, что указывает на значительную прочность связи родий-пиридин.

Смешанный тетрамин теоретически может существовать в виде трех стереоизомеров:

1.  $[\text{NH}_3\text{ClPyClPy}_2\text{Rh}] \text{X}$ ;
2.  $[\text{NH}_3\text{Py}(\text{PyCl})_2\text{Rh}] \text{X}$ ;
3.  $[\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Py}_2\text{Rh}] \text{X}$ .

Если справедливо ранее высказанное предположение о граневом строении смешанного триамина  $[\text{NH}_3\text{Cl}(\text{PyCl})_2\text{Rh}]$ , то можно предположить, что этот триамин, являясь промежуточным продуктом, при действии на него избытка пиридина, образует первый изомер. В нем два пиридина находятся на одной координате. Суждение о подобном строении можно высказать, опираясь на закон действующих масс и на несколько более сильное трансвлияние пиридина по сравнению с аммиаком.

## II. ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА НА ТЕТРАНИТРОДИАММИН — РОДИАТ КАЛИЯ $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Смешанные нитроаммиачнопиридиновые соединения родия триаминового ряда

Чтобы проследить, как будет сказываться наличие координированных в комплексе родия двух молекул аммиака на дальнейшее внедрение пиридина во внутреннюю сферу, мы решили изучить действие пиридина на диамины родия. Но, так как в настоящее время неизвестны тетрахлородиамминродиаты  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ , то нами было предпринято изучение действия пиридина на соответствующее соединение нитро-ряда  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ , описанное в свое время В. В. Лебединским и Е. В. Шендерецкой. Этот объект представляет собою интерес еще и потому, что он дает возможность проследить, как будет сказываться природа внутрисферных кислотных групп и сила их трансвлияния на направление реакции.

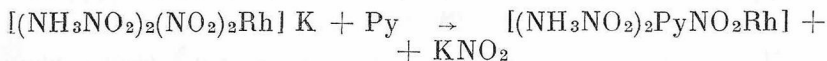
При действии пиридина на тетранитродиамиин-родиат калия теоретически возможно предвидеть образование целого ряда аммиачнопиридиновых соединений. На практике нам удалось получить лишь смешанный триамин  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$ . Реакция не идет дальше даже при действии большого избытка пиридина и при длительном нагревании.

Исходный тетранитродиамиин-родиат калия может существовать в виде двух изомеров: цис- $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Rh}] \text{K}$  и



транс- $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\text{Rh}] \text{K}$ . Из них только цис-изомер отвечает условиям образования из аммониево-натриевого гекса-нитро-родиата при действии на него аммиака.

В рассмотренном нами цис-диаммине сохранилась неизменной координата с двумя лабилизированными нитрогруппами. Наиболее вероятно, что пиридин заместит одну из этих групп, в результате чего должен образоваться неэлектролит граневого строения:



Образовавшийся неэлектролит очень мало растворим и выпадает в осадок, в связи с чем реакция дальнейшего внедрения пиридина во внутреннюю сферу комплекса останавливается.

Кроме того, допуская граневое строение смешанного триамина, можно предположить, что в нем уже больше нет «уязвимых» мест для воздействия пиридина. Возможно, что последний фактор является превалирующим, хотя и фактором растворимости, конечно, пренебрегать при объяснении причины остановки реакции — не следует.

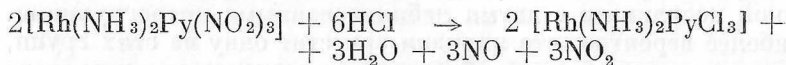
Смешанный триамин теоретически может существовать в виде трех стереоизомеров:

1.  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyNO}_2\text{Rh}]$ ;
2.  $[(\text{NH}_3)_2\text{PyNO}_2(\text{NO}_2)_2\text{Rh}]$ ;
3.  $[\text{NH}_3\text{PyNH}_3\text{NO}_2(\text{NO}_2)_2\text{Rh}]$ .

Из трех возможных изомеров только первый, имеющий граневое строение, отвечает условиям образования из цис-диаммина родия.

Предположение о граневом строении находится в согласии с исключительно слабой реакционной способностью тринитродиаминопиридин-родия, его малой растворимостью и электропроводностью, приближающейся к электропроводности воды. Очевидно, что такие свойства смешанного триамина можно объяснить его граневым строением. При таком строении в транс-положении к нитро-группам находится слабо транс-влияющий аммиак и пиридин. Вследствие этого связь нитро-групп с родием настолько упрочняется, что их не могут «вымывать», молекулы воды. Отсюда и столь малая электропроводность, совершенно не изменяющаяся ни с разбавлением ни во времени, указанным строением, повидимому, объясняется и слабая химическая активность смешанного триамина. Так, на триамин практически не действует пиридин; щелочи и аммиак действуют также с большим трудом лишь только после длительного нагревания. Только длительное кипячение с соляной кислотой при-

водит к почти полному вытеснению нитро-групп и к образованию нового смешанного триамина предполагаемого состава  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{PyCl}_3]$ , образование которого, повидимому, можно объяснить следующей реакцией:



### III. ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА НА ТРИНИТРОТРИАМИН — РОДИЙ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

Действуя пиридином на этот триаммин, мы преследовали цель проследить как будет сказываться увеличение числа молекул аммиака и уменьшение нитро-групп, координированных вокруг центрального атома родия, на течение реакции внедрения пиридина во внутреннюю сферу комплекса.

Исходный тринитротриамина-родий может существовать в виде двух изомеров: 1.  $[\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Rh}]$  и 2.  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_3\text{Rh}]$ . В первом изомере, в котором аммиак расположен «по ребру», наиболее уязвимой должна быть координата с двумя взаимнолабилизированными нитро-группами.

При действии пиридина на такой изомер должны были бы легко образоваться смешанные тетрамины  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Py}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ . Однако на практике они не получаются.

Во втором, граневом, изомере имеются три равноценные координаты  $\text{NH}_3 - \text{NO}_2$ . Следовательно, в нем совершенно нет лабилизированных нитро-групп, поэтому нет основания ожидать, что пиридин будет вытеснять их. Зато весь аммиак должен бы быть хотя бы частично лабилизирован противоположащими нитро-группами. Следовательно, при граневом строении тринитротриамина-родия, реакция могла бы пойти только в сторону замещения пиридином аммиака с образованием смешанных триаминов, например,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Py}(\text{NO}_2)_2]$ . Указанные триамины являются неэлектролитами, и также как исходный  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  должны быть плохо растворимы в воде. На этом основании мало вероятно, чтобы в таких неблагоприятных условиях реакция в заметной степени могла бы пойти в сторону вытеснения аммиака пиридином.

Таким образом, наши экспериментальные данные об отсутствии взаимодействия пиридина с  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ , повидимому, подтверждают граневое строение исходного тринитротриамина-родия.



#### IV. ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА НА ТРИХЛОРОТРИАММИН — РОДИЙ [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]

Смешанные аммиачнопиридиновые соединения родия тетраминового ряда

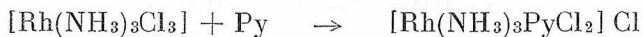
Для изучения вопроса о том, как влияет увеличение числа молекул аммиака и природа кислотных групп, координированных вокруг центрального атома на течение реакции внедрения пиридина во внутреннюю сферу, мы предприняли изучение действия пиридина на трихлоротриаммин-родия.

Наличие во внутренней сфере этого триаммина трех молекул аммиака и трех хлоров, транс-активность которых по сравнению с нитро-группами сравнительно невелика, казалось, давали более широкие возможности для получения различных смешанных соединений, по сравнению с тринитротриаммином родия.

Изучение действия пиридина на трихлоротриаммин-родий показало, что из большого числа возможных направлений практически удается реализовать только одно и то лишь с большим трудом.

Оказалось, что даже при воздействии на триаммин большого количества пиридина (примерно 13 граммолекул пиридина на одну граммолекулу триаммина) и при длительном нагревании не удается внедрить во внутреннюю сферу более одной молекулы пиридина. В результате такого внедрения образуется смешанный тетрамин такого состава: [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PyCl<sub>2</sub>] X.

Реакцию получения его, повидимому, можно представить так:



Указанный тетрамин охарактеризован нами в виде хлорида [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PyCl<sub>2</sub>]Cl, перхлората [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PyCl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>· $\frac{1}{4}$ H<sub>2</sub>O, тетрахлороплатоата [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и гексахлороплатоата [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Смешанный тетрамин так же, как и другие изученные нами аммиачнопиридиновые соединения родия, при действии на него аммиаком превращается в пентаммин [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. Крепкие растворы щелочей после длительного нагревания выделяют из него пиридин, определяемый по характерному запаху.

Вероятно, что причина остановки реакции на соединениях тетраминового ряда кроется в структуре исходного трихлоротриаммин-родия.

При допущении граневого строения трихлоротриаммин-родия трудно представить себе, что при действии пиридина на плохо растворимый неэлектролит, в котором хлор не лабилизирован, произойдет замещение его на пиридин.

Допуская строение трихлоротриаммина-родия «по ребру»  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Rh}]$  (а такое строение, повидимому, объясняется внутрисферными перегруппировками, так как условия получения этого триаммина указывают на его граневое строение), можно показать, что при действии на него пиридином наиболее вероятным продуктом будет смешанный тетрамин.

В транс-триаммине  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Rh}]$  на одной координате находятся два лабильзованных хлора. Замещение одного из них пиридином приведет к образованию смешанного тетрамина



В этом тетрамине больше нет лабильзованных хлоров, поэтому внедрение пиридина за счет вытеснения хлора должно прекратиться.

Таким образом, попытка обоснования реакции действия пиридина на трихлоротриаммин-родия с точки зрения закономерности И. И. Черняева приводит нас к заключению, что в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  молекулы аммиака, действительно, следует считать расположенными по ребру октаэдра, а не на одной грани.

Следовательно, как и при действии на  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  пиридин в данном случае замещает только кислотные остатки, не затрагивая аммиака.

Смешанный тетрамин теоретически может существовать в виде трех стереоизомеров:

1.  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}^{\text{ce}}\text{N}^{\text{ce}}\text{PyRh}] \text{X}$ ;
2.  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Rh}] \text{X}$ ;
3.  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NH}_3\text{PyRh}] \text{X}$ .

На основании допущения, что исходный трихлоротриаммин родия имеет строение «по ребру», можно предположить, что полученный из него смешанный тетрамин имеет строение, отвечающее первому изомеру.

Действие щелочей на полученные аммиачнопиридиновые соединения родия не вызывает амидореакции.

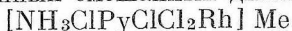
## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что родий, подобно иридию, образует смешанные аммиачнопиридиновые соединения, отличающиеся от аналогичных иридиевых комплексных соединений меньшей прочностью, что выражается в том, что например, в хлориде при действии аммиака происходит полное замещение пиридина на аммиак с образованием пентамина  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ ,

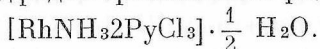
тогда как в иридиевых комплексах замещаются только внутрисферные хлоры.

2. Показано, что при взаимодействии пиридина и моноаммина родия  $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$  в эквимолекулярных соотношениях в присутствии хлористоводородного пиридина  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  образуются смешанные аммиачнопиридиновые соединения диаминового ряда  $\text{Me}[\text{RhNH}_3\text{PyCl}_4]$ , где  $\text{Me} - \text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+, \text{Ag}^+, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

3. Высказано предположение о *цис*-расположении пиридина и аммиака в полученных смешанных диаминах



4. При взаимодействии пиридина и моноаммина родия в молекулярном соотношении 2 : 1 в присутствии хлористоводородного пиридина впервые получен смешанный аммиачнопиридиновый хлорид родия триаминового ряда



Высказано предположение о *граневом* строении этого триамина.

5. При действии большого количества пиридина на моноаммин родия впервые получены смешанные аммиачнопиридиновые хлориды тетраминового ряда  $[\text{RhNH}_33\text{PyCl}_2]\text{X}$ , где  $\text{X} - \text{Cl}', \text{ClO}_4', \text{NO}_3'$ .

Высказано предположение, что в смешанном тетраамине хлоры находятся в *цис*-положении друг к другу



6. Впервые на примере аммиачных комплексных соединений родия обнаружено, что при действии большого количества пиридина на моноаммин родия происходит вытеснение аммиака с образованием дихлоротетрапиридин-родихлорида.

7. На основании закономерности И. И. Черняева высказано предположение, что вытеснение аммиака пиридином происходит на координате  $\text{NH}_3 - \text{Rh} - \text{Cl}$ , вследствие лабилизации аммиака стоящим к нему в *транс*-положении хлором.

8. Показано, что при действии пиридина на моноаммин родия реакция останавливается на соединениях тетраминового ряда.

9. При действии пиридина на тетранитродиамиин-родид калия  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  впервые получено смешанное, принадлежащее к триаминовому ряду аммиачнопиридиновое соединение родия, тринитродиамиинпиридин-родий  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$ .

10. Показано, что в отличие от хлороаммиачных соединений при действии пиридина на  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  реакция останавливается на соединениях триаминового ряда.

На основании закономерности И. И. Черняева высказано предположение, что остановка реакции служит подтверждением

граневого строения смешанного триамина  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyNO}_2\text{Rh}]$  и подтверждает большое трансвлияние нитрогрупп.

11. Показано, что даже при длительном действии большого количества пиридина и при нагревании тринитротриаммин-родий  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  не реагирует с пиридином. Высказано предположение, что отсутствие реакции обусловлено граневым строением исходного триамина  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_3\text{Rh}]$ .

12. Впервые показано, что при действии большого количества пиридина на трихлоротриаммин-родий  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  образуются смешанные аммиачнопиридиновые соединения родия тетраминового ряда  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{PyCl}_2]\text{X}$ , где X —  $\text{Cl}'$ ,  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{PtCl}_4''$ ,  $\text{PtCl}_6''$ .

13. Высказано предположение, что в исходном трихлоротриаммин-родии  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{Rh}]$  аммиак расположен по ребру октаэдра. На основании этого высказано предположение, что и в смешанном тетраамине  $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPyClRh}]\text{X}$  аммиак расположен также по ребру октаэдра, а хлоры — в цис-положении друг к другу.

14. Изученные реакции получения смешанных аммиачнопиридиновых соединений родия в большинстве случаев согласуются с закономерностью трансвлияния, поэтому применение ее к комплексным соединениям родия в значительной степени помогает объяснить и даже предугадать ход реакций образования тех или иных соединений, что подтверждает лишней раз возможность распространения закономерности И. И. Черныева на комплексные соединения родия.