

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

*На правах рукописи*

А. К. ИЛЬЯСОВА

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ПИРИДИНА  
НА ИЗОМЕРНЫЕ АММИАЧНЫЕ  
БРОМО- И НИТРОБРОМОСОЕДИНЕНИЯ  
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,  
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

*Москва—1956 г.*

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор

А. М. РУБИНШТЕЙН

Вопрос о взаимном влиянии аддендов во внутренней сфере комплексных соединений в настоящее время является одним из основных вопросов теории комплексных соединений.

Изучение реакций внутрисферного замещения в соединениях двухвалентной платины привело к открытию И. И. Черняевым закономерности транс-влияния, однако, например, в соединениях Pt (IV) эти реакции изучены еще недостаточно.

Исследования показали, что закономерность транс-влияния к соединениям Pt (IV) применима, но на основании уже имеющихся экспериментальных данных можно сказать, что поведение некоторых заместителей в соединениях Pt (IV) заметно отличается от поведения этих же заместителей в соединениях Pt (II).

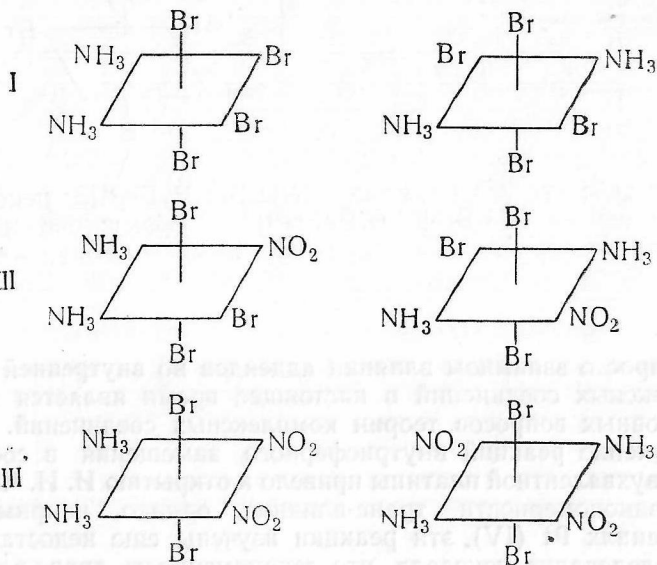
В настоящее время, когда еще неизвестна природа транс-влияния, изменение свойств аддендов при изменении валентности центрального атома объяснения не находит. Систематическое изучение реакций внутрисферного замещения в соединениях Pt (IV) возможно приведет к разгадке этих явлений.

В 1936 году А. М. Рубинштейном было изучено действие пиридина на следующие соединения Pt (IV):  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ ,  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ ,  $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]^*$  и  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ .

Исследование показало применимость закономерности транс-влияния к этому ряду реакций. Так, в соединениях  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ ,  $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  хлор замещался пиридином на координатах Cl — Pt — Cl.

Предпринятая нами работа является продолжением исследований А. М. Рубинштейна. Задача заключалась в изучении реагирования с пиридином с точки зрения закономерности Черняева следующих трех пар геометрических изомерных соединений:

\* En =  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$



Выбор объектов исследования диктовался следующими соображениями.

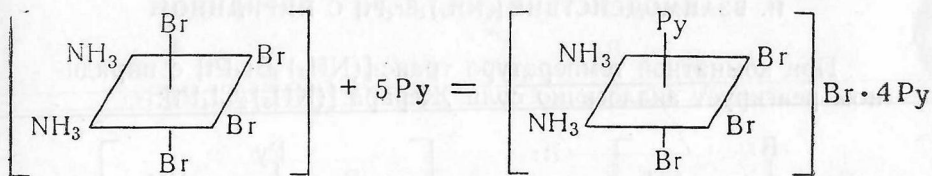
1. Соединения являются неэлектролитами, в результате чего исключается влияние внешнесферных ионов на реакции внутрисферных замещений.

2. Во всех изучаемых соединениях непременно имеется координата  $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ , тогда как характер или расположение остальных заместителей меняется от одного соединения к другому. Таким образом, представляется возможность изучить влияние дис-заместителей на реакционную способность брома на координате  $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ .

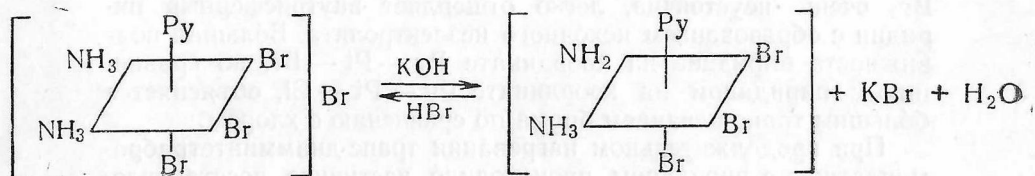
3. Присутствие в молекулах соединений разнообразных заместителей в различных сочетаниях друг с другом дает возможность изучить взаимное влияние их на реакционную способность молекулы с пиридином.

## I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

При комнатной температуре реакция  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  с пиридином шла в соответствии с закономерностью транс-влияния с образованием триамина с четырьмя молекулами кристаллизационного пиридина по уравнению:



При действии КОН триамин  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{PyBrPt}]\text{Br}$  переходил в амидодиамин  $[\text{NH}_2\text{BrNH}_3\text{BrPyBrPt}]^*$ . С бромистоводородной кислотой последний вновь давал исходный триамин. Реакция обратима:



Иначе реагирует цис-диамминтетрабромоплатина с пиридином при нагревании. Реакция количественно проходит по уравнению:  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}] + 2\text{Py} = [\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}] + 2\text{NH}_3$  подобно реакции  $[(\text{NH}_3\text{Cl}_2\text{Cl}_2\text{Pt})]$  с пиридином, при которой был получен одногипный неэлектролит —  $[\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ .

Однако дипиридинтетрабромоплатина  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  имеет не цис-строение, как это было допущено для  $[\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ , а транс.

Это строение  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  было установлено определением конфигурации продукта ее восстановления —  $[\text{Py}_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  и сопоставлением кривых нагревания  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ , полученного нами, с кривыми нагревания цис- и транс-изомеров этого соединения, строение которых заведомо было известно.

Установлено, что  $[\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ , полученная взаимодействием соли Клеве  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  с пиридином также имеет транс-строение.

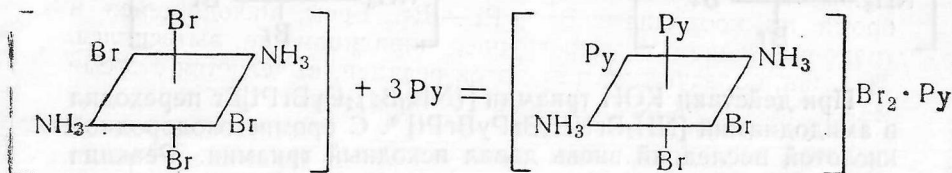
При получении транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$  в качестве промежуточного продукта был выделен  $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Py}_4]\text{Br}_2$ .

Следовательно,  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  образуется из  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  не простым замещением молекул аммиака пиридином, а более сложным путем.

\*  $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

При комнатной температуре транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  с пиридином реагирует аналогично соли Жерара  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ :



Но в отличие от соответствующего хлорного тетрамина- $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ , бромный тетрамин —  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyBr})_2\text{Pt}]\text{Br}_2$  очень неустойчив, легко отщепляет внутрисферный пиридин с образованием исходного неэлектролита. Большая подвижность пиридина на координате  $\text{Py} - \text{Pt} - \text{Br}$ , по сравнению с пиридином на координате  $\text{Py} - \text{Pt} - \text{Cl}$ , объясняется большим транс-влиянием брома по сравнению с хлором.

При продолжительном нагревании транс-диамминтетрабромоплатины с пиридином происходило частичное восстановление  $\text{Pt}$  (IV) с образованием смешанного тетрамина состава —  $[(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Pt}]\text{Br}_2$ . Невосстановленная часть соединения, остающаяся после отфильтрования тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Br}_2$  в пиридиновом растворе, нами не исследовалась.

## III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{Br}_2\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

Цис-диамминнитротрибромоплатина была получена окислением бромом цис-диамминнитробромоплатины  $[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPt}]$ , образующейся путем совместной кристаллизации эквимолекулярных количеств  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}]$ .

При действии избытка безводного пиридина на цис-диамминнитротрибромоплатину (как при комнатной температуре, так и при нагревании) происходило сложное окислительно-восстановительное взаимодействие соединения с пиридином.

Продуктами реакции при этом являлись соли:  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Py}]\text{Br}_2$  и транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$ .

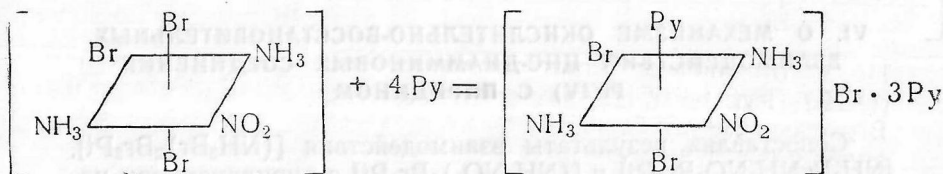
Строение  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$  устанавливалось путем определения строения продукта ее восстановления —  $[\text{Py}_2\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{II}}]$ .

## IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

При растворении транс-диамминнитротрибромоплатины в пиридине и последующем испарении раствора на воздухе, из раствора происходит кристаллизация исходного соединения

с двумя молекулами кристаллизационного пиридина —  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}] \cdot 2\text{Py}$ .

При более продолжительном (до 12 суток) воздействии пиридина на  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}]$  при комнатной температуре в закрытом сосуде происходило вытеснение пиридином одного брома на координате  $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ . Бром, находящийся в транс-положении к нитрогруппе, пиридином не вытеснялся. Триамина, образующийся при этой реакции, выделяется с тремя молекулами кристаллизационного пиридина:



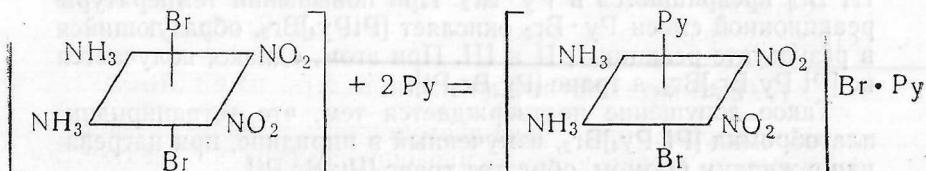
Однако при этом нельзя говорить об абсолютной неподвижности брома, находящегося в транс-положении к нитрогруппе. Например, при действии  $\text{AgNO}_3$  на водный раствор  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrPyBrPt}]\text{Br}$  происходило осаждение не только внешнего, но и одного из внутрисферных бромов.

Таким образом бром, находящийся в транс-положении к нитрогруппе, оказался способным к замещению на кислотный остаток, но неспособным к замещению на пиридин.

При нагревании  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}]$  с пиридином происходило частичное восстановление соединения с образованием тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Br}_2$  как и в случае взаимодействия  $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  и  $\text{Py}$  также при нагревании. Невосстановленная часть соединения не исследовалась.

## V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

Обработка цис-диамминдинитродибромоплатины при комнатной температуре избытком безводного пиридина приводила к замещению одного из бромов координаты  $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ . Кроме того, одна молекула пиридина присоединяется кристаллизационно:



В отличие от триамина  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]\text{Cl}$ , полученного А. М. Рубинштейном при действии пиридина на соль  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ , наш триамин  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyBrPt}]\text{Br}$  отщепляет пиридин с образованием исходного неэлектролита, также как вышеупомянутый тетрамин  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyBr})_2\text{Pt}]\text{Br}_2$ .

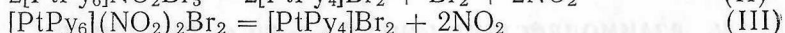
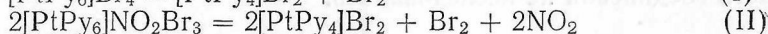
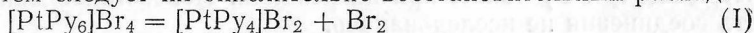
Нагревание цис-диамминдинитродибромоплатины  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  с пиридином приводило к окислительно-восстановительному взаимодействию, в результате которого образовались:  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Py}_4]\text{Br}_2$  и транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$ .

## VI. О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЦИС-ДИАММИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt(IV) С ПИРИДИНОМ

Сопоставляя результаты взаимодействия  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$ ,  $[\text{NH}_3\text{BrNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  с пиридином при нагревании, можно отметить общее для них явление. Все три соединения, несмотря на их различный состав, с пиридином образуют одни и те же продукты:  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Py}_4]\text{Br}_2$  и транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$ . Это до некоторой степени позволяет допустить, что механизм процессов реагирования трех исследованных нами соединений одинаков. Рассматриваются два предположения о механизме окислительно-восстановительных взаимодействий:

1. Взаимодействие цис-диамминовых соединений с пиридином идет до образования гекса-пиридиновых соединений Pt(IV):  $[\text{PtPy}_6]\text{Br}_4$ ,  $[\text{PtPy}_6]\text{NO}_2\text{Br}_3$ ,  $[\text{PtPy}_6](\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ .

Затем следует их окислительно-восстановительный распад:



Следующая стадия процесса состоит в образовании  $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}^{\text{IV}}]$  из  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$ , образующегося при этих реакциях.

Как известно, пиридин с  $\text{Br}_2$  образует молекулярное соединение — пербромид  $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ , который в органической химии применяется, как мягкое бромлирующее средство.

Можно допустить, что выделившийся по уравнениям I, II, III  $\text{Br}_2$  превращается в  $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ . При повышении температуры реакционной смеси  $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$  окисляет  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$ , образующийся в результате реакции I, II и III. При этом, однако, получается не  $[\text{PtPy}_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$ , а транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ .

Такое допущение подтверждается тем, что тетрапиридин-платобромид  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$ , взмученный в пиридине, при нагревании с жидким бромом, образует транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ .



Процесс возникновения транс-[Py<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Pt] из [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub> пока неясен.

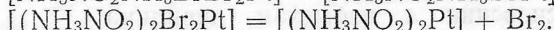
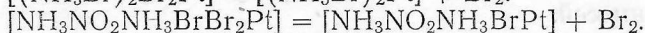
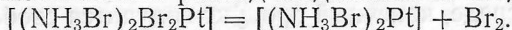
Выделившегося по уравнению (I) Br<sub>2</sub> достаточно, чтобы превратить весь [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> в [Py<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Pt].

Количество Br<sub>2</sub>, выделившегося по уравнению II, хватает на окисление только половины [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>.

Согласно реакции III условий для образования [Py<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Pt] не имеется, но в действительности дипиридинтетрабромоплатина образуется хотя и в незначительном количестве.

Предположение об образовании гексапиридиновых соединений платины (IV) и их дальнейший распад может вызвать возражение, так как, обычные гексааммиачные и смешанные аммиачноэтилендиаминовые соединения Pt (IV) возникают с трудом. Кроме того, аммиакаты и этилендиаминаты являются устойчивыми, тогда как для нашего процесса мы исходим из неустойчивости гексапиридинагов.

2. В пиридиновом растворе происходит окислительно-восстановительный распад соединений по следующим уравнениям:



Сдвигу равновесий вправо будет способствовать присоединение Br<sub>2</sub> к пиридину с образованием в растворе соединения Py · Br<sub>2</sub>. Затем происходит взаимодействие с пиридином продуктов восстановления: [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt], [NH<sub>3</sub>BrNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Pt] и [(NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt] с образованием тетрапиридинплатобромида [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>.

Непосредственно из [(NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt] и [NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>BrPt] при взаимодействии с пиридином ион [PtPy<sub>4</sub>]<sup>++</sup> не должен получаться. Так, например, даже при двухдневном нагревании [(NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt] с избытком пиридина образуется только [PyNO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt]. Из этих соединений [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> может получиться в том случае, если нитрогруппа предварительно заместится бромом, образуя [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt]. Путь замещения нитрогруппы бромом, который присутствует при этом в виде Py · Br<sub>2</sub>, повидимому, носит характер окислительно-восстановительного взаимодействия. Например: [(NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>I</sup> + Br<sub>2</sub> = [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt]<sup>II</sup> + 2NO<sub>2</sub>.

В пользу такого предложения говорит следующий опыт. Если [(NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt] нагреть с избытком пиридина в присутствии жидкого брома, то образуется [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>.

Для того чтобы образование тетрапиридинплатобромида из цис-диаминтетрабромоплатины шло без промежуточного выпадения в осадок [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt], который в пиридине нерастворим, скорость образования [PtPy<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> из [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt] должна превышать скорость разложения [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Pt] на [(NH<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>Pt] и Br<sub>2</sub>.

Чтобы тетрапиридинлатобромид из  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  образовывался без промежуточного выделения в осадок  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ , требуется скорость образования  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$  из  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}]$  превышающая скорость превращения  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  в  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pt}]$ , а скорость последнего процесса должна превышать скорость разложения цис-диамминдinitробромоплатины на  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  и  $\text{Br}_2$ . Однако все эти процессы требуют еще более углубленной расшифровки в силу несомненной их сложности.

## VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$ С ПИРИДИНОМ

При получении  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  окислением  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  бромом в качестве побочного продукта образуется сверхкомплексное соединение состава —  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}] \cdot [(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Pt})]$ , которое мешает выделению чистого продукта. Однако, если продолжительное время проводить обработку  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  избытком брома в водной или ацетоновой среде, конечный продукт получится свободным от примесей.

При соприкосновении с избытком пиридина  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  в течение 1,5—2 месяцев выделились крупные кристаллы соединения с двумя молекулами кристаллизационного пиридина  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}] \cdot 2\text{Py}$ .

Несмотря на то, что нами были использованы разные условия проведения реакции, внедрить пиридин во внутреннюю сферу  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  не удалось. Таким образом, бром на координате  $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Br}$  в этом соединении оказался нереакционноспособным.

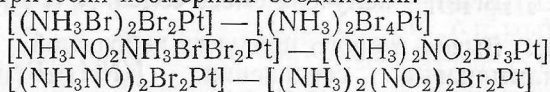
Как показали И. И. Черняев и Г. С. Муравейская, реакция  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  с аммиаком, хотя и с небольшим выходом, но идет с образованием амидоdiamина —  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 \times \text{NH}_2\text{BrPt}]$ . При действии аммиака на хлорный аналог  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  авторам не удалось выделить ни амид, ни триамин.

При нагревании  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  с пиридином происходит, как и при других транс-диамминовых соединениях, частичное восстановление соединения с выделением смешанного тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Br}_2$ . После отфильтровывания этого соединения невосстановленная часть выделялась из пиридинового раствора в неизменном виде.

Образование смешанного тетрамина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Br}_2$  из различных транс-диамминтетрацидосоединений:  $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ ,  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  повидимому происходит таким же сложным путем, как и тетрапиридинового тетрамина  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$  из цис-диамминтетрацидосоединений.

## ВЫВОДЫ

I. Показано, что взаимодействие изученных трех пар геометрически изомерных соединений:



с пиридином протекает в разных направлениях в зависимости от условий опыта.

II. Изучено взаимодействие соединений Pt (IV) с пиридином при комнатной температуре. При этом получены следующие результаты.

а) При действии пиридина на  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  получен триамин с четырьмя молекулами кристаллизационного пиридина —  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{PyBrPt}]\text{Br} \cdot 4\text{Py}$ .

Показано, что триамин  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{BrPyPt}]\text{Br}$  способен переходить в амидоdiamин  $[\text{NH}_2\text{BrNH}_3\text{BrPyPrPt}]$ .

б) При действии пиридина на  $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$  получен смешанный тетрамин —  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyBr})_2\text{Pt}]\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$ .

Отмечено, что пиридин в  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyBr})_2\text{Pt}]\text{Br}_2$  более подвижен, чем в  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyCl})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ , что объясняется большим транс-влиянием брома по сравнению с хлором.

в) На примере образования  $[(\text{NH}_3)_2(\text{PyBr})_2\text{Pt}]\text{Br}_2$  подтверждена установленная А. М. Рубинштейном химическая симметричность октаэдрической молекулы четырехвалентной платины.

г) Показано, что при действии пиридина на  $[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrBr}_2\text{Pt}]$  происходит сложное окислительно-восстановительное взаимодействие соли с пиридином.

д) При действии пиридина на  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrBr}_2\text{Pt}]$  получен триамин —  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrPyBrPt}]\text{Br} \cdot 3\text{Py}$ .

В этом соединении на координате  $\text{Br} - \text{Pt} - \text{NO}_2$  замещения брома пиридином не происходит.

е) При реакции  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrPt}]$  с пиридином получен триамин —  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyBrPt}]\text{Br} \cdot \text{Py}$ .

Пиридин в этом триамине более подвижен, чем в аналогичном хлорном триамине —  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PyClPt}]\text{Cl}$ .

ж) Показано, что пиридин во внутреннюю сферу  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  не входит, а присоединяется только как кристаллизационный:  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}] \cdot 2\text{Py}$ .

III. Изучено взаимодействие соединений Pt (IV) с пиридином при нагревании. При этом получены следующие результаты.

а) Из  $[(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  получен транс- $[\text{Py}_2\text{Br}_4\text{Pt}]^{\text{IV}}$ .

В качестве промежуточного продукта выделен тетрамин Pt (II):  $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$ .

б) Из  $[\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrBr}_2\text{Pt}]$  получена смесь солей: цис- $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pu}_4]\text{Br}_2$  и транс- $[\text{Pu}_2\text{Br}_4\text{P}^{\text{IV}}\text{t}]$ .

в) Из  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  получена смесь солей:  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pu}_4]\text{Br}_2$  и транс- $[\text{Pu}_2\text{Br}_4\text{P}^{\text{IV}}\text{t}]$ . Выход второго продукта небольшой.

г) Транс-диамминовые соединения:  $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ ,  $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Br}_3\text{Pt}]$ ,  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$  частично восстанавливаются с образованием смешанного тетрамина —  $[\text{PtPu}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ .

IV. Выказаны предположения относительно механизма окислительно-восстановительного взаимодействия цис-диамминовых соединений с пиридином.