

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

На правах рукописи

М. И. ИВАНОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ
С ИЗОМЕРНЫМИ α - и
 β -ПИКОЛИНАМИ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1957 г.

До последнего времени из аминов при синтезах комплексных соединений наиболее широко применялись и применяются пиридин и аммиак. Пиридиновые, аммиачные и пиридиноаммиачные соединения платины и многих других металлов с различными кислотными остатками сыграли большую роль в развитии химии комплексных соединений. На основе изучения их были выдвинуты различные теории строения, открыты основные правила и закономерности комплексных соединений.

Исследования пиридиновых и пиридиноаммиачных соединений платины берут свое начало от классических работ Иергенсена. Иергенсен установил, что пиридин, хотя и является третичным амином гетероциклического ряда, при комплексообразовании ведет себя подобно аммиаку и первичным аминам жирного ряда.

Если комплексные соединения платины с пиридином широко изучены, то комплексные соединения платины с производными пиридина изучены мало. Между тем исследование таких соединений представляет большой интерес в смысле изучения вопроса влияния различных заместителей (CH_3 , C_2H_5 , CH_2OH , NH_2 , OCH_3 и др.), в зависимости от природы их и положения у пиридинового кольца, на реакционную способность гетероциклического азота с комплексообразователем и на различные свойства продуктов таких реакций.

А. М. Рубинштейн положил начало синтезу и изучению свойств комплексных соединений двухвалентной платины с производными пиридина— α - и β -аминопиридинами ($\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), являющимися, как и пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), слабыми основаниями. Им были получены все основные α -аминопиридиновые и α -аминопиридинопиридиновые комплексные соединения платины, за исключением транс- $(\text{Pt}2\alpha\text{mpPyCl}_2)$. Автор при исследовании в основном установил, что все комплексные соединения платины, содержащие α -аминопиридин, подчиняются правилам комплексных соединений (Пейроне, 11 ?

Символ Py обозначает пиридин; αmpPy — α -аминопиридин

Иергенсена, Курнакова) и закономерности Черняева, за исключением тетрамина $[Pt4\alpha mPy]Cl_2$. Тетрамин $[Pt4\alpha mPy]Cl_2$ не расщепляется ни соляной кислотой, ни от температурного воздействия ($t^\circ = 105-110^\circ$), в то время как $[Pt4Py]Cl_2$ при этих условиях расщепляется с образованием транс- $[Pt2PyCl_2]$. На этом примере и на других было показано, что α -аминопиридиновые соединения платины более устойчивые, чем пиридиновые. Следующая работа в этом направлении принадлежит американским химикам — Сислеру, Меттеру и др. В своей работе «Продукты присоединения трехоксида хрома к гетероциклическим азотистым основаниям» авторы отмечают следующее:

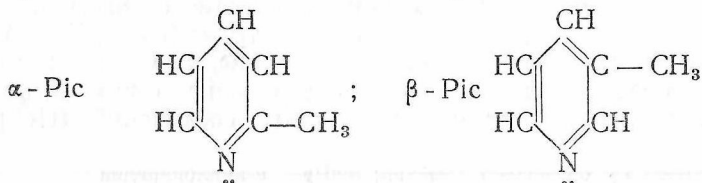
1. Метильная группа, находящаяся в α -положении у пиридинового кольца, оказывает стерическое препятствие образованию координационной связи Cr^{+6} с третичным азотом гетероциклических оснований.

2. Гомологи пиридина, содержащие по две CH_3 — группы в α -положении, как 2,6-лутидин и 2,4,6-коллидин совершенно не дают продуктов соединения с CrO_3 ни при каких условиях.

3. Гомологи пиридина, содержащие по одной метильной группе в α -положении, или совсем не дают соединений с CrO_3 или дают неустойчивые соединения. Так, CrO_3 при комнатной температуре вступает с α -пиколином в окислительно-восстановительное взаимодействие, а при температуре от -60° до 0° образует соединение состава $CrO_3^{+6} \cdot C_5H_4N$. 2,3 лутидин с CrO_3 дает соединение состава $CrO_3 \cdot (CH_3)_2C_5H_3N$, а 2,4 и 2,5 лутидины — $CrO_3 \cdot 2(CH_3)_2C_5H_3N$. Но все эти соединения непрочные. При хранении они подвергаются окислительно-восстановительным процессам.

4. Гомологи пиридина, не содержащие метильной группы в α -положении, как β -Pic и γ -Pic дают с CrO_3 устойчивые соединения состава $CrO_3 \cdot 2CH_3C_5H_4N$.

До настоящего времени в литературе не освещены вопросы комплексных соединений платины, как наиболее типичного комплексобразователя, с гетерациклическими азотистыми основаниями, содержащими метильные группы, в частности с изомерными α - и β -пиколинами. α - и β -пиколины, как и пиридин, представляют собою жидкости со слабо-основными свойствами, растворимые в воде и имеющие следующее строение:



Данная работа ставит своей целью следующее:

1. Синтез и изучение свойств комплексных соединений двухвалентной платины с изомерными α - и β -пиколинами.
2. Выяснение вопроса о возможности приложения существующих закономерностей в химии комплексных соединений к комплексным соединениям платины с α - и β -пиколинами.
3. Синтез β -пиколинопиридиновых, β -пиколиноаммиачных и β -пиколиноаммиачнопиридиновых комплексных соединений платины. Сопоставление их свойств и изучение влияния нейтрального заместителя, в зависимости от природы его, на эти свойства при переходе от чисто β -пиколиновых к чисто пиридиновым и к чисто аммиачным соединениям.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Состав комплексных соединений определялся химическим анализом на платину, хлор и азот.

2. Геометрическая конфигурация диаминов платины определялась при помощи тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова.

3. Координационное строение тетрамин-платохлоридов определялось при помощи измерения молекулярной электропроводности их в водной среде при температуре 25°.

4. Термическая устойчивость диаминов определялась при помощи кривых нагревания с дифференциальной записью на пирометре Н. С. Курнакова.

5. Термическая устойчивость тетрамин-платохлоридов определялась нагреванием их в сушильном шкафу, а также в открытых капиллярах, погруженных запаянными концами в нагреваемую концентрированную серную кислоту. Признаками начала разложения тетрамина являлись: выделение амина, определяемого по запаху, и пожелтение порошка.

6. Кристаллизационная вода в тетрамин-платохлоридах в большинстве случаев определялась путем выдержки их при соответствующей температуре до постоянного веса в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

7. Растворимость в воде диаминов и тетрамин-платохлоридов определялась при температуре 25° и перемешивании их до установления равновесия.

8. Растворимость комплексных соединений платины в органических растворителях определялась качественно.

9. Формы кристаллов комплексных соединений определялись под микроскопом с фотографированием их.

1. Диамины платины

а) цис-ди- α -и ди- β -пиколиновые платохлориды.

При взаимодействии растворов хлороплатинита калия с α - или β -пиколином образуются диамины состава $[\text{Pt}2\text{ACl}_2]$, где $\text{A}=\alpha\text{-Pic}$, $\beta\text{-Pic}$.

Из прилагаемой таблицы № 1 видно, что на скорость и выход продуктов реакций влияет не только положение метильной группы, находящейся у пиридинового кольца, но и температурные условия, а также концентрации растворов реагирующих веществ.

Таблица 1

№№ п/п	Концентрация растворов реагирующих веществ			Взято пиколина от теории	Температура опыта	Образование осадка		
	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	Пиколин				Время появления первой мути	Выход осадка	
		$\alpha\text{-Pic: H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Pic: H}_2\text{O}$				% от теории	за ко-лич. суток
1	10%		1 : 10	105%	18—20°	через 10 мин.	90	1
2	"	1 : 10		"	"	" 3 часа	50—60	4
3	"		1 : 20	"	"	" 15—20 мин.	60	2
4	"	1 : 20		"	10°	" 8 часов	24	2
5	5%	"	"	"	"	" 10 час.	10	4
6	10%	1 : 2	"	"	20°	" 2 часа	60	2
7	15%	"	"	"	"	" 1,5 часа	50	1

Продукты реакций хлороплатинита калия с α - и β -пиколинами имеют цис-конфигурацию, что установлено тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова, а также кривыми нагревания их с дифференциальной записью при помощи пирометра Курнакова.

При взаимодействии ди- α - и ди- β -пиколиновых платохлоридов с тиомочевинной происходит вытеснение тиомочевинной всех внутрисферных заместителей, сопровождающееся образованием в обоих случаях тетратиомочевинного соединения $[\text{Pt}4\text{Thio}]\text{Cl}_2$.

На кривых цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$ и цис- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ наблюдаются при 205° экзотермические эффекты, отвечающие переходу цис-форм в транс-формы, а также первые эндотермические эффекты при 265° и 240° и вторые при 310° и 320°. Первые эндотермические эффекты отвечают переходу транс- $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$ и транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ в PtCl_2 , а вторые — разложению PtCl_2 .

Температура эндотермического эффекта перехода транс-формы в PtCl_2 на кривой $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$ несколько выше, чем на кривой $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$, что, по-видимому, связано с пространственными факторами.

б) Транс-ди- α - и ди- β -пиколиновые платохлориды.

Транс-диамины получают при действии разбавленной соляной кислоты на тетрапиколин-платохлорид $[\text{Pt}4\text{A}]\text{Cl}_2$ ($\text{A}=\alpha\text{-Pic}$, $\beta\text{-Pic}$) при нагревании. Расщепление тетрамина $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ идет очень легко по сравнению с расщеплением тетрамина $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$ и тем более легко по сравнению с $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Расщепление же $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ происходит значительно труднее, чем расщепление $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2$. Выход продуктов реакции в первом случае составляет около 30—40% от взятого количества исходного вещества $\text{cis-}[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$, а во втором — 90—95%.

Диамин $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ — продукт расщепления $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ соляной кислотой при взаимодействии с тиомочевинной дает белое кристаллическое вещество — дитиомочевинади- β -пиколин-платохлорид, что указывает на его транс-строение.

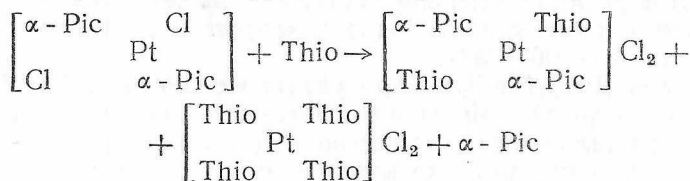
Отсутствие экзотермического эффекта на кривой нагревания диамина также подтверждает транс-строение его. На кривой транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ имеются два эндотермических эффекта при 240° и 320° , которые точно совпадают с эндотермическими эффектами $\text{cis-}[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$, перешедшего в транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$.

Диамин $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$, полученный от расщепления $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ соляной кислотой, при взаимодействии с тиомочевинной дает смесь, состоящую из кристаллов $[\text{Pt}4\text{Thio}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Thio}]\text{Cl}_2$, что установлено многократными опытами. Реакция диамина $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$ с тиомочевинной сопровождается выделением α -пиколина, определяемого по характерному запаху. Такое явление могло получиться или вследствие наличия двух изомерных форм в продукте расщепления тетрамина $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ соляной кислотой, или вследствие частичного вытеснения тиомочевинной молекул α -пиколина, находящихся в транс-положении друг к другу в диамине $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$. Если бы данный диамин состоял из двух изомерных форм (это могло быть только при наличии одинаковой трансактивности хлора и α -пиколина), то тогда и при взаимодействии иона хлороплатинита с α -пиколином должны были бы получиться также две изомерные формы. Однако последнее не подтверждено реакцией Н. С. Курнакова, а первое — кривой нагревания диамина. В случае наличия диамина в двух изомерных формах на кривой записи должен быть экзотермический эффект

перехода цис-формы в транс-форму, но такой эффект на кривой записи отсутствует.

Кристаллические формы и показатели преломления у цис-[Pt2 α -PicCl₂] и диамина [Pt2 α -PicCl₂] — продукта расщепления тетрамина [Pt4 α -Pic]Cl₂ соляной кислотой — различные, что также указывает на различную их геометрическую конфигурацию (см. таблицу № 2).

Таким образом, на основании указанных данных можно сделать вывод, что диамин [Pt2 α -PicCl₂] имеет транс-конфигурацию, но он не подчиняется правилу Н. С. Курнакова, так как тиомочевина вытесняет из его внутренней сферы не только хлоры, находящиеся в транс-положении друг к другу, но и частично молекулы α -пиколина. Реакцию [Pt2 α -PicCl₂] с тиомочевинной, по-видимому, можно выразить следующей схемой:



Это показывает как будто бы на легкость замещения молекул α -пиколина тиомочевинной, в то же время другие факты говорят обратное, а именно: 1) взаимодействие транс-[Pt2 α -PicCl₂] с тиомочевинной идет только при некотором нагревании; 2) тетра- α -пиколин-платохлорид трудно расщепляется соляной кислотой и 3) кривые нагревания изомеров-[Pt2 α -PicCl₂] показывают, что транс-[Pt2 α -PicCl₂] переходят в PtCl₂ при температуре 265°, в то время как транс-[Pt2 β -PicCl₂] переходят в PtCl₂ уже при 240°. Таким образом, такое поведение транс-[Pt2 α -PicCl₂] с тиомочевинной непонятно.

в) Смешанные

транс-диамин-платохлориды.

При действии разбавленной соляной кислоты на смешанные цис-тетрамины: [Pt2 β -Pic2Py]Cl₂, [Pt2 β -Pic2NH₃]Cl₂ и [Pt2 α -Pic2Py]Cl₂ были получены соответственно следующие транс-диамины: [Pt β -PicPyCl₂], [Pt β -PicNH₃Cl₂] и [Pt α -PicPy·Cl₂].

Расщепление указанных цис-тетрамин-платохлоридов соляной кислотой при нагревании идет не с одинаковой скоростью, а именно: цис-[Pt2 β -Pic2Py]Cl₂ легче расщепляется, чем цис-[Pt2 β -Pic2NH₃]Cl₂ и во много раз легче и дает больший выход продукта расщепления, чем цис-[Pt2 α -Pic2Py]Cl₂. Последнее, по-видимому, связано с пространственными факторами.

Полученные диамины при взаимодействии с тиомочевой дают белые кристаллические порошки состава $[Pt\beta\text{-PicPy}\cdot 2\text{Thio}]Cl_2$, $[Pt\beta\text{-PicNH}_3\cdot 2\text{Thio}]Cl_2$ и $[Pt\alpha\text{-PicPy}2\text{Thio}]Cl_2$, что подтверждает их транс-строение.

В прилагаемой таблице № 2 указаны некоторые свойства диаминов.

Из табличных данных видно, что все диамины по растворимости в расплавленном феноле повторяют свойства изомеров Иергенсена — $[Pt2PyCl_2]$. Диамин транс- $[Pt\beta\text{-PicNH}_3Cl_2]$ растворяется в феноле хуже других диаминов, на что, по-видимому, влияет присутствие NH_3 во внутренней сфере комплексного соединения, так как изомеры $[Pt2NH_3Cl_2]$ совсем не растворяются в феноле. В отличие от изомеров — $[Pt2PyCl_2]$, полученные нами пиколиновые диамины растворяются в ацетоне и горячем концентрированном этиловом спирте. Прибавление воды к таким растворам вызывает выделение соответствующих кристаллов. Кристаллы диаминов выделяются также из охлаждающихся спиртовых растворов с той или иной скоростью в зависимости от состава соединений. Частичное растворение цис- $[Pt2\beta\text{-PicCl}_2]$ в горячем 50% этиловом спирте объясняется наличием в нем двух кристаллических форм — ромбических пластинок и игл. Иглы растворяются в горячем 50% этиловом спирте, а пластинки плохо. Химическим анализом и реакцией Н. С. Курнакова установлено, что ромбические и игольчатые кристаллы имеют один и тот же состав и цис-конфигурацию, а также одинаковые показатели преломления. Ромбические кристаллы, растворенные в горячем 96% этиловом спирте, самопроизвольно (частично) переходят в игольчатые при медленном охлаждении такого раствора или при прибавлении к нему воды.

По цвету полученные порошки диаминов не имеют резкого различия. Интенсивность желтой окраски их увеличивается по ряду слева направо: цис- $[Pt2\beta\text{-PicCl}_2]$, транс- $[Pt2\beta\text{-PicCl}_2]$, транс- $[Pt\beta\text{-PicPyCl}_2]$ и транс- $[Pt\beta\text{-PicNH}_3Cl_2]$.

Чисто β -пиколиновые изомеры $[Pt2\beta\text{-PicCl}_2]$ имеют менее интенсивную окраску, чем соответствующие изомеры $[Pt2PyCl_2]$ и $[Pt2\alpha\text{-PicCl}_2]$

2. Тетрамин - платохлориды

Обработкой различных диаминов тем или иным амином при нагревании на водяной бане были получены соответственно тетрамин-платохлориды, а именно:

При действии избытка водного β -пиколина (1 : 5 или 1 : 10) на цис- $[Pt2\beta\text{-PicCl}_2]$, транс- $[Pt\beta\text{-PicPyCl}_2]$, транс- $[Pt\beta\text{-PicNH}_3Cl_2]$, транс- и цис- $[Pt2NH_3Cl_2]$ получены: $[Pt4\beta\text{-$

Свойства диаминов

Свойства Состав	Растворимость								Цвет и форма кристаллов, видимые под микроскопом	Кристалло-оптические показатели
	$t^{\circ}=25^{\circ}$ в 100 г. р-ра содержащего г. вещества		96% этиловый спирт	50% этил. спирт $t^{\circ}=70^{\circ}$	Горячая вода, подкислен. HCl	Фенол $t^{\circ}=43^{\circ}$	Бензол	Ацетон		
	Вода	Вода								
Цис-[Pt β 3-PicCl $_2$]	0,0222	0,0970	раств.	раств.	частич.	раств.	практич. не раств.	раств.	Светло-желтые ромб. пластинки и иглы	$N_g=1,738$ $N_H=1,706$ $N_p=1,698$
Транс-[Pt β 3-PicCl $_2$]	0,0140	0,0728	"	"	раств.	практич. не раств.	раств.	"	Желтые удлиненные призмы	$N_g > 1,782$ $N_p=1,551$
Транс-[Pt β 3-PicPuCl $_2$]	0,0080	0,4093	"	"	"	"	"	"	"	
Транс-[Pt β 3-PicNH $_2$ Cl $_2$]	0,1013	0,5200	"	"	раств.	"	"	"	Желто-зеленоватые призмы	
Цис-[Pt 2α -PicCl $_2$]	0,0345	0,4350	"	"	раств.	"	практич. не раств.	"	Желто-оранжеватые сферолиты	$N_g=1,710$ $N_p=1,670$
Транс-[Pt 2α -PicCl $_2$]	0,0140	Не определено	"	"	"	"	раств.	"	Желто-зеленоватые мелкие призмы	$N_g > 1,780$ $N_p=1,61$

$\text{Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}3\beta\text{-PicPy}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}3\beta\text{-PicNH}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и цис- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

При действии избытка водного пиридина (1 : 5 или 1 : 10) на транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicPyCl}_2]$, цис- и транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ и транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicNH}_3\text{Cl}_2]$ получены: $[\text{Pt}\beta\text{-Pic}3\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, цис- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}\beta\text{-PicNH}_32\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При действии избытка водного аммиака (5%) на транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicNH}_3\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ и транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicPyCl}_2]$ получены: $[\text{Pt}\beta\text{-Pic}3\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}\beta\text{-PicPy}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При действии избытка водного α -пиколина (1 : 5) на цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-PicCl}_2]$, а также пиридина (1 : 5) на тот же диамин получены: $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$.

Все тетрамин-платохлориды были выделены в кристаллическом виде, за исключением следующих тетраминов: $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$, цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$ и цис- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Последние выделены в виде их производных — хлороплатинатов.

Таким образом, нами были представлены следующие переходные ряды тетрамин-платохлоридов:

1 ряд от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_n\text{Py}_{4-n}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

2 ряд от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_n(\text{NH}_3)_{4-n}]\text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$;

3 ряд $[\text{Pt}\beta\text{-PicPy}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}\beta\text{-PicNH}_32\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термическая устойчивость тетраминов первого ряда от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растет (от 85° до 100°) по мере уменьшения количества молекул β -пиколина и увеличения количества молекул пиридина во внутренней сфере комплексного иона и тем более заметен рост термической устойчивости у тетраминов второго ряда (от 85° до 230°) по мере увеличения количества молекул аммиака во внутренней сфере. Таким образом, β -пиколин снижает термическую стойкость тетрамина, а аммиак наоборот — повышает; пиридин занимает в этом отношении среднее положение. Вследствие этого у тетраминов первого ряда невозможно определить кристаллизационную воду обычным методом (сушение их при повышенной температуре до постоянного веса), в то время как у тетраминов второго и третьего рядов, содержащих больше одной молекулы аммиака, это легко осуществляется.

Если легкость вхождения β -пиколина и пиридина во внутреннюю сферу комплексного соединения почти одинакова, то расщепление тетраминов соляной кислотой идет далеко не одинаково. Тетрамин- $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ значительно легче расщепляется, чем тетрамин $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$, а тетрамин $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$,

согласно нашим данным и данным многих авторов, расщепляется легче тетрамина $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Таким образом, термическая устойчивость тетраминов находится в полном согласии с химической их устойчивостью. На основании этого можно расположить диагонали в ряд по мере роста прочности связи аминов с платиной слева направо: $\beta\text{-Pic}-\text{Pt}-\beta\text{-Pic}$; $\text{Py}-\text{Pt}-\text{Py}$ и $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$. При расщеплении соляной кислотой смешанных тетраминов транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$ и транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ этого соответствия не наблюдается и нами были получены в обоих случаях, согласно правилу Иергенсена, смеси, состоящие из транс-диаминов: $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2] + [\text{Pt}2\text{PyCl}_2]$ и $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2] + [\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$. Эти смеси дали соответственно платины: 44,26%: 44,33% (в среднем — 44,29%) и 46,98%: 47,03% (в среднем — 47,05%). Результаты анализа первой смеси подходят к составу $[\text{Pt}\beta\text{-PicPyCl}_2]$ (вычислено $\text{Pt} = 44,53\%$), а второй — к $[\text{Pt}^{3/2}\beta\text{-Pic}(\text{NH}_3)_{1/2}\text{Cl}_2]$ (вычислено $\text{Pt} = 47,12\%$).

При расщеплении соляной кислотой тетрамина транс- $[\text{Pt}2\text{Py}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ Иергенсеном была получена смесь, состоящая из транс- $[\text{Pt}2\text{PyCl}_2] +$ транс- $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, отвечающая составу $[\text{Pt}^{3/2}\text{Py}(\text{NH}_3)_{1/2}\text{Cl}_2]$. Следовательно, расщепление соляной кислотой транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и транс- $[\text{Pt}2\text{Py}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ идет аналогично, т. е. расщепление идет более интенсивно по диагонали $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$, а в транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$ степени расщепления диагоналей $\text{Py}-\text{Pt}-\text{Py}$ и $\beta\text{-Pic}-\text{Pt}-\beta\text{-Pic}$ близкие. При равных условиях расщепление соляной кислотой тетрамина транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$ идет легче, чем расщепление транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Для разделения диаминов из полученных нами смесей было использовано различное отношение их к ацетону, т. е. $[\text{Pt}2\text{PyCl}_2]$ и $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ совсем не растворяются в нем, а $[\text{Pt}2\beta\text{-PicCl}_2]$ хорошо. Последний из ацетонового раствора осаждается водой. Транс-строение диаминов было подтверждено тиомочевинной реакцией Курнакова.

Способность диаминов, содержащих α -пиколин или β -пиколин, растворяться в горячем этиловом спирте распространяется и на пиколинопиридиновые тетрамины, то есть все тетраминплатохлориды первого ряда до $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяются в спирте при обычной температуре. Растворимость их уменьшается по ряду с убыванием количества β -пиколиновых и увеличением количества пиридиновых заместителей во внутренней сфере. Последний тетрамин $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в спирте не растворяется. Во втором и третьем рядах тетраминов накопление количества аммиачных и уменьшение количества β -пиколиновых заместителей в комплексных катионах ведет к понижению растворимости тетраминов в этиловом спирте, вплоть до осаждения им кристаллов из их концентрированных водных растворов.

Растворимость в воде тетраминов первого и второго рядов от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и к $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ повышается.

Все тетрамин-платохлориды не растворяются в ацетоне и способность тетраминов к осаждению ацетоном из их насыщенных водных растворов растет по мере убывания количества β -пиколиновых и увеличения количества пиридиновых и тем более аммиачных заместителей во внутренней сфере комплексного катиона.

Все полученные нами тетрамин-платохлориды значительно лучше растворяются в смеси ацетона с водой (объемные отношения ацетона к воде 1 : 1 и даже 5 : 1), чем в чистой воде и дальнейшее прибавление того или иного количества ацетона, в зависимости от состава тетрамина и концентрации смеси, вызывает осаждение кристаллов тетраминов.

Все тетрамин-платохлориды растворяются в феноле и практически не растворяются в бензоле.

3. Хлороплатиниты тетраминов платины.

Действием концентрированного водного раствора хлороплатинита калия на водные растворы тетраминов, слабо подкисленных соляной кислотой, были получены соответственно следующие хлороплатиниты:

1 ряд от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ до $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{PtCl}_4$, общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_n\text{Py}_{4-n}]\text{PtCl}_4$; 2 ряд от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ до $[\text{Pt}4\text{NH}_3] \cdot \text{PtCl}_4$, общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_n(\text{NH}_3)_{4-n}]\text{PtCl}_4$; 3 ряд транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicPy}2\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$ и транс- $[\text{Pt}\beta\text{-PicNH}_32\text{Py}]\text{PtCl}_4$, а также $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{PtCl}_4$.

Хлороплатиниты первого ряда имеют розовую окраску, интенсивность которой растет по ряду слева направо, то есть по мере увеличения количества молекул пиридина и уменьшения количества молекул β -пиколина в комплексном катионе. Окраска хлороплатинитов второго ряда от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ к $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$, в зависимости от уменьшения количества молекул β -пиколина и увеличения количества молекул аммиака в катионе, изменяется от светлорозового цвета через сиреневый к зеленому. Хлороплатинит $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{PtCl}_4$ имеют более интенсивную окраску, чем хлороплатиниты того же состава, содержащие β -пиколин вместо α -пиколина.

Все указанные хлороплатиниты плохо растворяются в воде, а также в холодном этиловом спирте и совсем не растворяются в ацетоне, за исключением $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$, который частично растворяется в последних двух растворителях.

Большинство хлороплатинитов растворяются в расплавленном феноле при температуре 43° или при нагревании до 60° .

Плохо растворяются даже в феноле при нагревании следующие хлороплатиниты: $[Pt_4Py]PtCl_4$, транс- $[Pt_2\beta-Pic_2NH_3]PtCl_4$, $[Pt\beta-Pic_3NH_3]PtCl_4$ и $[Pt_4NH_3]PtCl_4$. Все хлороплатиниты не растворяются в бензоле. В горячей воде, подкисленной соляной кислотой, из всех хлороплатинитов лучше растворяется $[Pt_4\alpha-Pic]PtCl_4$, другие же почти не растворяются или имеют очень небольшую растворимость.

В горячем 50 % этиловом спирте и горячей воде или длительном пребывании в водной среде при обычной температуре хлороплатиниты указанных рядов с той или иной скоростью разлагаются.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие хлороплатинита калия с изомерными α - и β -пиколинами.

2. Установлено, что скорость взаимодействия комплексного иона $[PtCl_4]^{-2}$ с изомерными α - и β -пиколинами, а также выход продуктов их реакции разные.

3. Установлено, что при равных условиях α -пиколин значительно труднее входит во внутреннюю сферу $[PtCl_4]^{-2}$, чем β -пиколин, что, по-видимому, зависит от пространственных факторов. β -пиколин, в смысле внедрения, можно приравнять к пиридину.

4. Впервые получены и изучены следующие диамины: цис- $[Pt_2\beta-PicCl_2]$, транс- $[Pt_2\beta-PicCl_2]$, транс- $[Pt\beta-PicPyCl_2]$, транс- $[Pt\beta-PicNH_3Cl_2]$, цис- $[Pt_2\alpha-PicCl_2]$, транс- $[Pt_2\alpha-PicCl_2]$ и транс- $[Pt\alpha-PicPyCl_2]$. Геометрические конфигурации диаминов, за исключением транс- $[Pt_2\alpha-PicCl_2]$, были определены при помощи тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова. При взаимодействии транс- $[Pt_2\alpha-PicCl_2]$ с тиомочевинной была получена смесь, состоящая из $[Pt_4Thio]Cl_2$ и $[Pt_2\alpha-Pic_2Thio]Cl_2$.

5. Установлено, что указанные диамины растворяются наравне с изомерными диаминами Иергенсена- $[Pt_2PyCl_2]$ в феноле, но, в отличие от последних, они растворяются также в ацетоне и в горячем 96% и 50% этиловом спирте.

6. Установлено, что положение метильной группы у пиридинового кольца заметно оказывает влияние на форму кристаллов диаминов, а также на степень растворимости их в различных растворителях (этиловый спирт, вода, ацетон и др.).

7. Засняты кривые нагревания изомеров $[Pt_2\beta-PicCl_2]$ и $[Pt_2\alpha-PicCl_2]$. На всех кривых наблюдаются соответственно первые и вторые эндотермические эффекты, отвечающие переходу транс-форм в $PtCl_2$ и разложению $PtCl_2$. На кривых цис-форм, кроме того, имеются экзотермические эффекты, отвечающие переходу цис-форм в транс-формы.

8. Впервые получены и выделены в кристаллическом виде тетрамин-платохлориды следующих переходных рядов:

1-й ряд от $[\text{Pt}(4\beta\text{-Pic})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ до $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_n\text{Py}_{4-n}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

2-й ряд от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ общей формулы $[\text{Pt}(\beta\text{-Pic})_m(\text{NH}_3)_{4-m}]\text{Cl}_2 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}$;

3-й ряд: $[\text{Pt}(\beta\text{-PicNH}_3)_2\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\beta\text{-PicPy}2\text{NH}_3)] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$. Последние выделены в виде их производных хлороплатинитов.

9. Установлено, что скорость внедрения β -пиколина и пиридина в цис- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2$ во много раз превосходит скорость внедрения α -пиколина и пиридина в цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$, но пиридин значительно легче внедряется в цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}]\text{Cl}_2$, чем α -пиколин в тот же диамин. Высказано предположение, что это, по-видимому, связано с пространственными факторами.

10. Установлено, что термическая устойчивость тетраминов от $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растет, а особенно заметен рост этой устойчивости в β -пиколиноаммиачных тетраминах.

11. Установлено, что термическая устойчивость тетраминов $[\text{Pt}4\beta\text{-Pic}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ находится в полном согласии с их химической устойчивостью, то есть легкость расщепления соляной кислотой тетраминов уменьшается по ряду слева направо. В смешанных транс-тетраминах общей формулы $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{A}]\text{Cl}_2$ ($\text{A} = \text{Py}, \text{NH}_3$) этой последовательности не наблюдается.

12. Установлено, что при расщеплении соляной кислотой тетра- α - и β -пиколиновых платохлоридов, а также смешанных цис- и транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$, цис- и транс- $[\text{Pt}2\beta\text{-Pic}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic}2\text{Py}]\text{Cl}_2$ соблюдается правило Йергенсена.

13. Установлено, что тетрамин-платохлориды, содержащие β -пиколиновые или пиридиновые заместители, имеют заниженную молекулярную электропроводность по сравнению с молекулярной электропроводностью тетрамина $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, измеренной Вернером-Миолати. Высказано предположение, что это занижение молекулярной электропроводности тетраминов, по-видимому, зависит от малой подвижности объемистых катионов.

14. Установлено, что отношение тетраминов к различным органическим растворителям (фенол, этиловый спирт, ацетон) изменяется по мере уменьшения количества β -пиколиновых и увеличения пиридиновых или аммиачных заместителей в катионе.

15. Впервые получены хлороплатиниты всех вышеуказанных тетраминов по рядам, а также $[\text{Pt}4\alpha\text{-Pic}]\text{PtCl}_4$ и цис- $[\text{Pt}2\alpha\text{-Pic} \cdot 2\text{Py}]\text{PtCl}_4$.

16. Подмечено, что положение метильной группы у пиридинового кольца заметно оказывает влияние на кристаллическую

форму и цвет хлороплатинитов, содержащих α - или β -пиколиновые заместители во внутренней сфере комплексного катиона, а также — на растворимость их в различных растворителях (фенол, ацетон, этиловый спирт, вода и горячая вода, подкисленная соляной кислотой).

17. Установлено, что изменение количественного соотношения пиридиновых и β -пиколиновых заместителей в β -пиколинопиридиновых хлороплатинитах не оказывает столь заметного влияния на окраску и форму кристаллов их, в то время как у β -пиколиноаммиачных хлороплатинитов влияние это ярко выражено.

18. Установлено, что все диаминоплатохлориды, тетраминплатохлориды и их хлороплатиниты, содержащие молекулы α - или β -пиколина во внутренней сфере, устойчивы по отношению к применяемым растворителям (вода, этиловый спирт, ацетон, бензол и фенол), а также являются устойчивыми на воздухе при обычной температуре.

19. Установлено, что все синтезированные нами комплексные соединения, содержащие α - или β -пиколиновые заместители, подчиняются основным правилам и транс-закономерности комплексных соединений, за исключением диамина транс-[Pt 2α -PicCl $_2$], который, по-видимому, не подчиняется правилу Н. С. Курнакова.

Подписано к печати 27/III 1957 г. Формат 60×92 $\frac{1}{2}$, 1 п. л. 1 уч.-изд.
Тираж 120 экз. Т-03129. Тип. зак. № 1263

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-64, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 40