

АННА ГЕЛЬМАН

**О СМЕШАННОМ ДИАМИНДИХЛОРИДЕ ПЛАТИНЫ
ЦИС-КОНФИГУРАЦИИ**

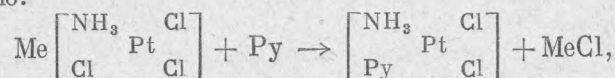
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 2 XII 1938)

При исследовании этиленовых дихлоридов платины⁽¹⁾ нами было установлено, что получение пространственных изомеров зависит в данном случае от очередности внедрения нейтральных заместителей в молекулу хлороплатинита, т. е. при действии этилена на соль Косса $\text{Me}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2]$ получается цис-форма, а при действии аммиака или пиридина на соль Цейзе $\text{Me}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$ образуется транс-конфигурация.

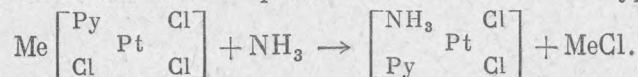
Тогда же мы высказали предположение, что этот способ получения пространственных изомеров применим повидимому только в тех случаях, когда один из нейтральных заместителей является активным, т. е. обладающим большим транс-влиянием.

В доказательство истинности последнего утверждения необходимо было провести аналогичное исследование при условии, когда оба нейтральных заместителя будут обладать примерно одинаковой транс-активностью. Естественно было взять в качестве таких заместителей аммиак и пиридин, поведение которых при координационном присоединении хорошо изучено.

Можно ожидать на основании закономерности транс-влияния⁽²⁾, что при действии пиридина на аммиачную соль Косса реакция пойдет по уравнению:



а при обработке аммиаком пиридиновой соли Косса по уравнению:



В результате должно получиться одно и то же вещество $[\text{NH}_3\text{ClPyClPt}]$ — смешанный диаминдихлорид платины цис-формы. В литературе мы не нашли указаний на существование этого соединения (попытка Классона получить его, как известно, не увенчалась успехом).

Экспериментальное подтверждение вышеприведенных рассуждений однозначно решило бы вопрос о большой транс-активности этиленовых углеводородов.

Экспериментальная часть

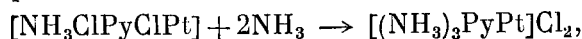
К 5 г аммиачной соли Косса, растворенным в 20 см³ воды, было прибавлено на холоду 1.1 г пиридина. Минут через 15—20 раствор заметно помутнел, а при дальнейшем стоянии начал выделять осадок

желтого цвета. Через сутки осадок представлял сплошную липкую массу. При продолжительном растирании стеклянной палочкой липкая масса превратилась в желтые мелкие кристаллики, совершенно однородные под микроскопом. Получение вещества производилось трижды с одним и тем же результатом.

Отфильтрованный осадок промывался вначале водой, а затем спиртом и сушился до постоянного веса. Вес сухого вещества 4.6 г. Анализ подтвердил, что действительно получено вещество состава $[\text{PtNH}_3\text{ClPyCl}]$:

получено Pt = 53.84%; получено Cl₂ = 49.42%;
 рассчитано Pt = 53.90%. рассчитано Cl₂ = 49.58%.

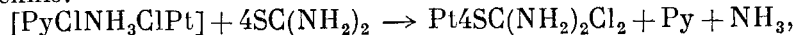
При растворении его в аммиаке на водяной бане прошла реакция:



в результате чего получено совершенно белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде (найденно платины 49.58% и 48.99%; рассчитано Pt = 49.28%; Cl₂ найденно 17.97%, рассчитано 17.90%).

С хлороплатинитом указанный тетрамин осаждает кристаллическое вещество малинового цвета.

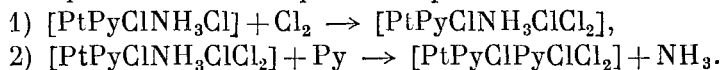
При растворении $[\text{PyClNH}_3\text{ClPt}]$ в тиомочевине реакция идет по уравнению:



выделяя характерный тетратиомочевинный хлорид платины в виде желтых блестящих иголочек.

Водный раствор $\text{Pt}4\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ был осажден хлороплатинитом калия. Полученное вещество содержало 46.47% платины. Для $[\text{Pt}4\text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$ рассчитано Pt = 46.68%.

Совершенно гладко протекала реакция по А. М. Рубинштейну (*):



Выделившееся желтое мелкокристаллическое вещество содержало платины 39.71%. Рассчитано для $[\text{Pt}(\text{PyCl})_2\text{Cl}_2]$ платины 39.43%.

На основании двух последних реакций — реакции Н. С. Курнакова и реакции А. М. Рубинштейна — можно утверждать, что полученный и исследуемый диаминдихлорид платины имеет цис-конфигурацию.

Растворимость $[\text{PyClNH}_3\text{ClPt}]$ в воде при 25° составляет 0.50 г на 100 см³. Молекулярная электропроводность водного раствора была определена М. М. Якшиным (табл. 1).

Таблица 1
 Молекулярная электропроводность $[\text{PyClNH}_3\text{ClPt}]$ при 25°

ν	1 000	2 000	4 000	8 000
ι	15	28	40	48
μ	5.47	8.51	12.8	15.9

Как и следовало ожидать, вещество оказалось неэлектролитом.

Пиридиновая соль Косса готовилась кипячением водного раствора K_2PtCl_4 с PyHCl в течение 3—4 часов. Реакция протекала совершенно гладко. Небольшое количество дипиридинового дихлорида платины с примесью какого-то вещества зеленого цвета легко отделялось при фильтровании охлажденного раствора.

Упаренный на водяной бане фильтрат выделил по охлаждению великоленные кристаллы оранжевого цвета.

Найденно Pt = 44.72%; Cl₂ = 24.43%.

Рассчитано для $\text{K}[\text{PtPyCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Pt = 44.60%; Cl₂ = 24.32%.

К 5 г $K[PtPyCl_3] \cdot H_2O$ было прибавлено 20 см³ H₂O и 1 см³ аммиака на холоду. Через несколько минут после прибавления аммиака раствор слегка помутнел, а затем постепенно начал появляться небольшой осадочек. На другой день осадок был отфильтрован, а к фильтрату еще раз добавлен аммиак в количестве 0.5 см³, после чего выпало еще некоторое количество осадка.

По внешнему виду и по анализу вещество оказалось совершенно идентичным с дихлоридом, полученным из аммиачной соли Косса:

Найдено Pt = 53.78%; Cl₂ = 20.09%.

Рассчитано для $[PtNH_3ClPyCl]$ Pt = 53.90%; Cl₂ = 19.58%.

Это подтвердилось и при исследовании его свойств: с тиомочевинной вещество выделило хлорид состава $Pt_4SC(NH_2)_2Cl_2$, реакция Рубинштейна⁽³⁾ прошла так же гладко, как и в первом случае. Растворимость соли в воде при 25° равна 0.48 г на 100 см³. Растворимость смеси солей, взятых в равных количествах, составляет 0.48 г на 100 см³. Молекулярная электропроводность полученной соли представлена в табл. 2.

Таблица 2

Молекулярная электропроводность $[PtNH_3ClPyCl]$ при 25°

v	1 000	2 000
t	30	40
μ_v	7.42	13.4

Мы получили электропроводность того же порядка, что и в первом случае. Следовательно как анализ, так и сравнение основных свойств этих двух веществ подтверждают полную их идентичность.

В заключение экспериментальной части любопытно сравнить некоторые свойства транс- и цис-формы соединения $[PtPyClNH_3Cl]$.

Транс-форма получалась по способу Иергенсена⁽⁴⁾ растворением $Pt(PyCl)_2$ в аммиаке с последующим расщеплением соляной кислотой. Из табл. 3 видно, насколько отличаются изомеры по своим свойствам.

Таблица 3

Свойство	Цис-изомер $\left[\begin{array}{c} NH_3 \diagdown \\ Pt \\ Py \diagup \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl \end{array} \right]$	Транс-изомер $\left[\begin{array}{c} NH_3 \diagdown \\ Pt \\ Cl \diagup \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \\ Py \end{array} \right]$
Цвет	Желтый	Зелено-желтый
Растворимость в воде при 25°	0.48 г на 100 см ³	0.035 г на 100 см ³
Электропроводность водного раствора при 25°	$v = 1\ 000$ 2 000 4 000 $t = 15$ 28 40 $\mu_v = 5.47$ 8.51 12.8	В виду малой растворимости определить электропроводность не удалось
Отношение к $AgNO_3$ на холоду	Слабая опалесценция	Слабая опалесценция
Отношение к $SC(NH_2)_2$	Растворяется, образуя $[Pt_4SC(NH_2)_2]Cl_2$	Растворяется, образуя $[Pt_2SC(NH_2)_2PyNH_3]Cl_2$

Оптические константы были любезно определены М. Н. Ляшенко в кристаллографической лаборатории Института общей и неорганической химии.

Кристаллы $[\text{PtPyNH}_3\text{Cl}_2]$ -транс-конфигурации имеют форму сплюснутых иголок. Относятся к триклинной сингонии. Оптические константы:

$$\begin{aligned} N_g &> 1.790, \\ N_m &= 1.732, \\ N_p &= 1.653. \end{aligned}$$

Кристаллы оптически отрицательны, $2V = 80^\circ$.

Кристаллы $[\text{PtPyClNH}_3\text{Cl}]$ -цис имеют форму ёлочек. Образованы плохо, поэтому сингонию определить не удалось.

Оптические константы:

$$\begin{aligned} N_g &> 1.790, \\ N_m &= 1.732, \\ N_p &= 1.624. \end{aligned}$$

Угол оптических осей большой, знак определить не удастся.

Мы считаем, что цель, с которой было предпринято настоящее исследование, достигнута. Меняя очередность введения аммиака и пиридина в молекулу хлороплатинита, мы получили одно и то же вещество как по составу, так и по свойствам, т. е. смешанный цис-диаминдихлорид платины $[\text{PtNH}_3\text{ClPyCl}]$.

Следовательно получение геометрических изомеров в зависимости от очередности введения в молекулу нейтральных заместителей возможно только в тех случаях, когда один из нейтральных заместителей обладает повышенным транс-влиянием, как например этиленовые углеводороды, окись углерода и тому подобные ненасыщенные молекулы. В случае же работы с молекулами, обладающими одинаково небольшой транс-активностью, для получения пространственных изомеров пригодны только классические методы.

Вопрос о повышенной транс-активности этилена и его гомологов, а также окиси углерода нам кажется окончательно решенным в результате настоящего исследования.

Выводы. 1. Действием аммиака на $\text{Me}[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}_3\text{Pt}]$, так же как и действием пиридина на $\text{Me}[\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}]$, получено вещество состава $[\text{PtNH}_3\text{ClC}_5\text{H}_5\text{NCl}]$, имеющее цис-конфигурацию.

2. Получение геометрических изомеров путем очередности внедрения нейтральных заместителей возможно только при повышенной транс-активности одного из этих заместителей.

3. Этиленовые углеводороды и вообще ненасыщенные молекулы проявляют при координационном присоединении повышенное транс-влияние, обусловленное особым характером связи этих молекул с центральным атомом.

Исследование продолжается.

Институт общей и неорганической
химии Академии Наук СССР.
Москва.

Поступило
8 XII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев и Анна Гельман, Изв. сект. по изуч. платины, вып. 15 (1938). ² И. И. Черняев, Изв. ин-та по изуч. платины, вып. 5, 118—156 (1927). ³ А. М. Рубинштейн, Изв. сект. по изуч. платины, вып. 13, 34 (1933). ⁴ Jørgensen, Journ. f. prakt. Chem., **33**, 489 (1886).