

АННА ГЕЛЬМАН

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С БУТАДИЕНОМ
(ДИВИНИЛОМ)**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 III 1939)

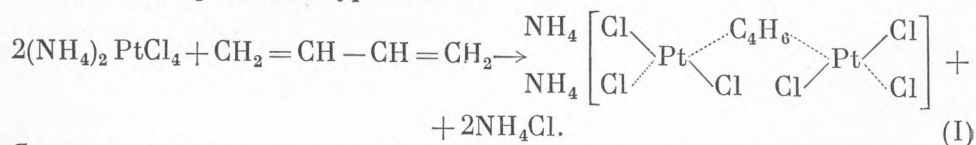
Исследование комплексных соединений платины с этиленом и его гомологами⁽¹⁾ показало, что эти углеводороды занимают только одно координационное место в полном согласии с правилом циклов Чугаева⁽²⁾.

Наличие в бутadiене двух двойных связей заставляло предполагать, что он может занять два координационных места, образуя устойчивый пятичленный цикл. Это любопытно в том отношении, что до сих пор не удавалось выяснить, может ли вообще центральный атом координировать две ненасыщенные связи, ибо все наши попытки получить соединения типа $Pt(C_nH_{2n})_2Cl_2$ не увенчались успехом.

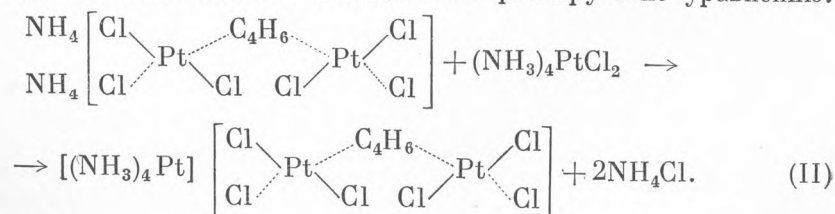
Кроме того интересно было выяснить: 1) всегда ли при комплексообразовании используются обе двойные связи бутadiена, 2) каково транс-влияние этих связей и осуществима ли пространственная изомерия у бутadiеновых комплексов.

При обработке подкисленного водного раствора хлороплатинита бутadiеном (из газометра, на холоду) раствор пожелтел через двое суток. Отделенный от небольшого бурого осадочка прозрачный ярко-желтый фильтрат был разделен на две части. Одна часть медленно испарялась на воздухе, в результате чего выпали великолепные оранжево-желтые иголочки. Кристаллики были отфильтрованы на бюхневской воронке, промыты спиртом и бензином и высушены над хлористым кальцием.

Реакция прошла по уравнению



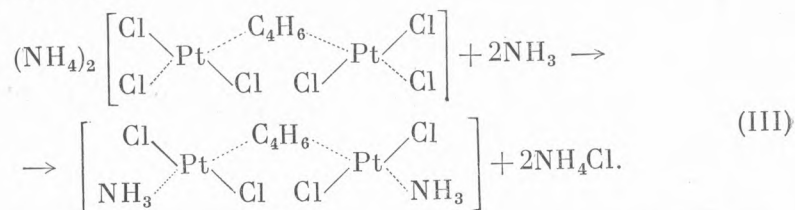
С солью первого основания Рейзе вещество I реагирует по уравнению:



Ко второй части раствора по каплям прибавлялся аммиак при постоянном размешивании стеклянной палочкой. Осадок желтого цвета

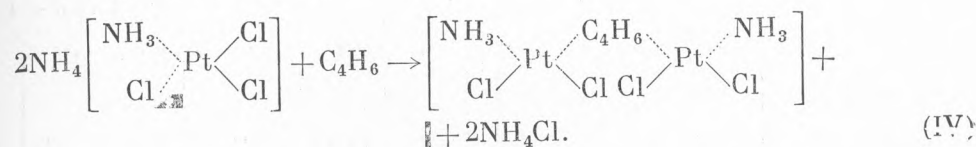
появлялся немедленно, но при размешивании исчезал. После нейтрализации выпал мелкокристаллический осадок охряно-желтого цвета.

Уравнение реакции:



При обработке дивинилом подкисленного раствора аммиачной соли Косса через сутки выпал бледножелтый кристаллический осадок.

Ожидаемая реакция:

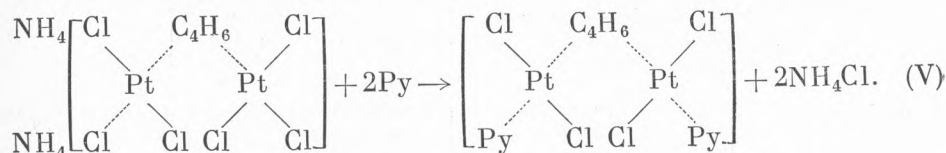


Анализ полностью подтвердил правильность нашего предположения.

Мы приписываем III транс- и IV цис-конфигурацию по аналогии с этиленовыми соединениями, так как III получено из соли типа Цейзе, а IV из соли Косса (3).

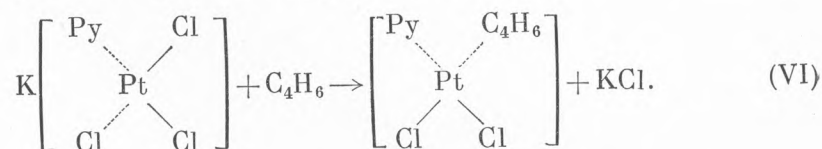
Это вытекает и из рассмотрения свойств этих соединений (табл. 4).

Бутадиенпиридиновый хлорид платины получен по уравнению:



Это оранжево-желтое, мелкокристаллическое вещество, по свойствам вполне сходное с III (табл. 2).

При обработке подкисленного раствора пиридиновой соли Косса бутадиеном реакция протекала по уравнению:



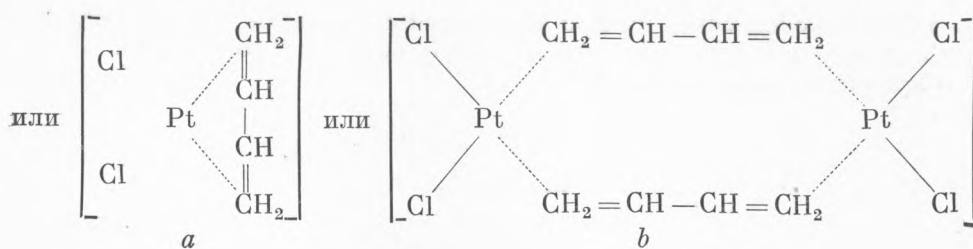
Бледножелтые иголки выпали через сутки.

Реакция повторялась трижды с одинаковым результатом. Бутадиен присоединяется в данном случае только одной двойной связью.

Получить цис-изомер для V не удалось, зато удалось получить транс-изомер для соединения VI при следующих обстоятельствах.

В начале статьи уже упоминалось, что при обработке хлороплатинита бутадиеном выпал небольшой осадок бурого цвета. Та же реакция в нейтральной среде прошла с выделением значительно большего количества зеленовато-бурого осадка.

Какое же соединение могло получиться в этих условиях? Возможны два варианта:



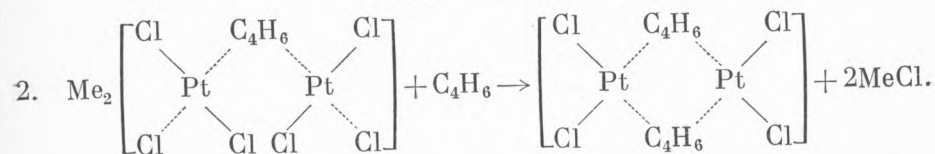
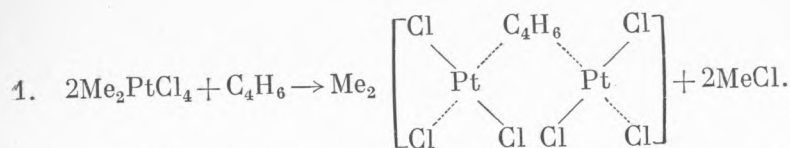
Я все же склонна принять для этого соединения формулу «*b*». Образование его представляет повидимому вторую фазу взаимодействия бутадиена с хлороплатинитом:

Таблица 1

Формула соединения	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \quad \text{C}_4\text{H}_6 \quad \text{NH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Pt} \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]$ IV	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{C}_4\text{H}_6 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Pt} \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_3 \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$ III	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_6 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Pt} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$ VIII
Цвет	Бледножелтый	Охряно-желтый	Желтый
Оптические константы*	Под микроскопом вещество мелкокристаллическое. Оптическому определению не поддается	Под микроскопом вещество изотропное, мелкозернистое $N = 1,77 - 1,78$	Не определялись
Электропроводность при 25° **	$\nu = 10\,000$ $\mu = 279,02$ 24 часа	Растворяется плохо с разложением. Определить μ не удалось	Не определялась
Отношение к AgNO_3 на холоду	Немедленно выпадает AgCl	Никакого изменения не наблюдалось в течение 10 мин.	Слабая опалесценция появляется минут через 10
Отношение к HCl	Не растворяется	Растворяется, образуя $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_3)_2\text{C}_4\text{H}_6$	Растворяется
Отношение к тиомочевине	Растворяется, образуя $\text{Pt}4\text{ThCl}_3$	То же	То же
Отношение к горячей воде	Медленно разлагается с выделением платины	Разлагается	Разлагается
Нагревание в капилляре на воздухе	Разлагается, не плавясь, при 202—204°	Разлагается, не плавясь, при 185—188°	Плавится с разложением при 172—174°

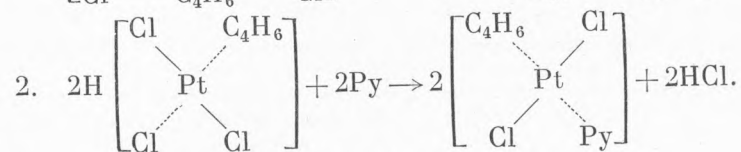
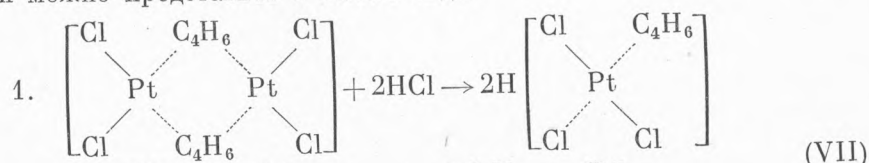
* Определение μ сделано из пробы раствора над остатками осадка, так как вещество очень трудно растворимо.

** Электропроводность определялась ст. научным сотрудником М. М. Явшиным, а оптические константы — М. Н. Ляшенко.

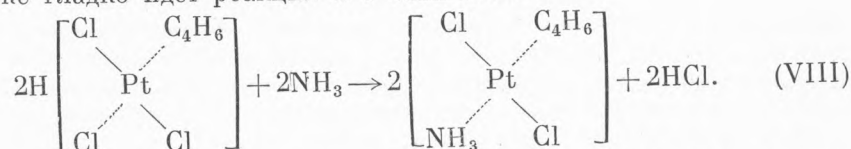


Зеленовато-бурое вещество при нагревании растворяется в разбавленной соляной кислоте. При этом сильно пахнет бутадиеном и выделяется коричневатый осадок.

После отфильтровывания осадка мы получили прозрачный оранжево-желтый раствор. Из охлажденного раствора пиридин высадил желтое мелкокристаллическое вещество. Оно легко растворялось в соляной кислоте и вновь пересаждалось пиридином. Уравнения описанных реакций можно представить в таком виде:



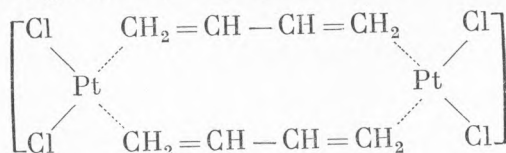
Так же гладко идет реакция и с аммиаком:



Переходя к обсуждению экспериментального материала, следует прежде всего сказать, что обе двойные связи молекулы бутадиена действуют при координационном присоединении самостоятельно.

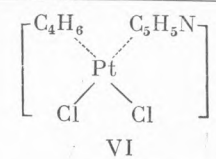
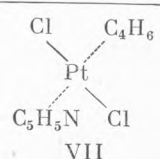
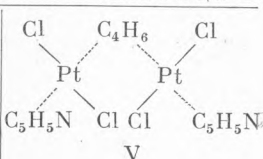
Бутадиен связывает в виде мостика два центральных атома, образуя соединения I, II, III, IV, V. Каждая двойная связь бутадиена проявляет повышенное транс-влияние, как это наблюдалось у этилена и его гомологов.

Пятичленного цикла с центральным атомом бутадиен по видимому не дает. По всей вероятности образуется цикл такого типа:



он легко размыкается соляной кислотой с образованием $\text{H}[\text{PtC}_4\text{H}_6\text{Cl}_3]$. Неспособность бутадиена замкнуть цикл с одним центральным атомом можно объяснить стерическими препятствиями — отсутствием свободного

Таблица 2.

Формула соединения			
Цвет	Соломенно-желтый	Желтый	Оранжево-желтый
Электропроводность при 25°	10 000 μ 98.7; 116.9; 135.0 t мин. 30, 40, 50	В виду малой растворимости μ определить не удалось	Не определялась
Отношение к AgNO ₃ на холоду	Немедленно появляется опалесценция и выпадает AgCl	Слабая опалесценция, осадка нет	Слабая опалесценция
Отношение к HCl на холоду	Не растворяется	Растворяется, образуя RuH[PtC ₄ H ₉ Cl ₃]	Растворяется, образуя (RuH) ₂ (PtCl ₃) ₂ C ₄ H ₉
Отношение к тиомочевине	Растворяется на холоду, образуя Pt 4ThCl ₂	То же	То же
Отношение к горячей воде	Медленно разлагается	Разлагается	Разлагается
Нагревание в капилляре на воздухе	Меняется в цвете при 130°, плавится с разложением при 155—158°	Плавится при 125—130°, разлагается при 130—135°	Плавится при 138—140°, разлагается около 145°

вращения в молекуле бутадиена благодаря близкому соседству двух двойных связей: С другой стороны, весьма возможно, что центральный атом прочно координируется только с одной двойной связью. В этом смысле любопытно было бы синтезировать комплексные соединения с диаллилом, где двойные связи раздвинуты.

Поведение бутадиеновых соединений целиком повторяет поведение соответствующих этиленовых комплексных соединений платины.

Выводы. 1. Синтезировано девять бутадиеновых комплексных соединений платины.

2. Выяснено, что в координационном присоединении могут участвовать как одна, так и две двойные связи молекулы бутадиена.

3. Установлено, что каждая двойная связь бутадиена обладает во внутренней сфере комплекса повышенной транс-активностью.

4. Пространственные изомеры бутадиенаминдихлоридов платины получены путем очередности внедрения нейтральных молекул.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
31 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев и А. Д. Гельман, Изв. сект. по изуч. платины, вып. 14, 77 (1937); А. Гельман, ДАН, XVI, № 7 (1937). ² Чугаев, Исслед. в области компл. соедин. (1906). ³ И. И. Черняев и А. Д. Гельман, Изв. сект. по изуч. платины, вып. 15, 3 (1938).