

А. М. РУБИНШТЕЙН

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ  
СО СЛОЖНЫМИ АМИНАМИ**

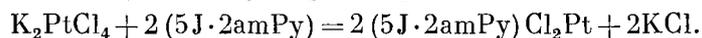
(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 22 VI 1939)

Предыдущие исследования по пиридиновым и amino-пиридиновым комплексным соединениям платины привели нас к установлению новых типов комплексных соединений, а также позволили указать на некоторые закономерности при образовании комплексных соединений.

В последней работе по amino-пиридиновым комплексным соединениям платины было показано, что amino-пиридин образует с платиной комплексное соединение  $2 \text{ amPyCl}_2\text{Pt}$ , имеющее цисконфигурацию.

Представляло большой интерес проследить, как будут изменяться свойства комплексных соединений в зависимости от сложности амина, а также выяснить, как будет влиять величина молекулы амина на образование комплексных соединений. До сих пор при образовании пиридиновых и amino-пиридиновых комплексных соединений связь осуществлялась через третичный азот. Представляло интерес выяснить, как будет осуществляться связь платины в комплексном соединении, если мы будем иметь галоидо-замещенное пиридиновое кольцо. Для этого была предпринята работа по исследованию комплексных соединений платины с  $5\text{J} \cdot 2 \text{ amPy}$ . Трудность работы заключалась в том, что  $5\text{J} \cdot 2\text{amPy}$  нерастворим в воде, поэтому все реакции пришлось вести в спирто-водной среде.  $5\text{J} \cdot 2\text{amPy}$  хорошо растворим в спирте и при разбавлении водой выделяется обратно. Поэтому исследование комплексных соединений должно было вестись в точной концентрации спирта и воды с тем, чтобы при реакции не выделялся  $5\text{J} \cdot 2 \text{ amPy}$ .

Исследование взаимодействия иод-амино-пиридина с хлор-платинитом калия показало, что сразу реакции взаимодействия не происходит, только через несколько часов начинает выделяться зеленый осадок, выделение которого продолжается длительное время. Произведенный анализ зеленого осадка показал, что при реакции взаимодействия выделяется вещество состава  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPy}) \text{Cl}_2\text{Pt}$  по реакции:



Реакция велась с точно теоретическим количеством иод-амино-пиридина: 2 молекулы на 1 молекулу хлор-платинита калия. Иод-амино-пиридин при образовании комплексных соединений цикла не образует и занимает во внутренней сфере комплексного соединения одно координационное место. Для того чтобы установить свойство этого комплексного соединения, были изучены реакции действия пиридина и аммиака на  $2(5\text{J} \cdot 2 \text{ amPy})\text{Cl}_2\text{Pt}$ .

Действие пиридина на  $2(5\text{J} \cdot 2 \text{ amPy})\text{Cl}_2\text{Pt}$ . Полученная соль  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPy})\text{Cl}_2\text{Pt}$  растворялась в небольшом количестве пиридина на холоду; при этом получался раствор темнокоричневого цвета. При стоянии этого

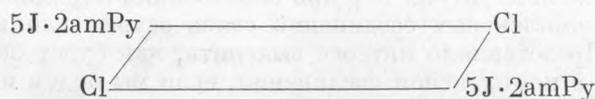
раствора на холоду заметной реакции не происходило и лишь при нагревании на водяной бане через 0.5—1 час начинал выделяться осадок, количество которого после дальнейшего нагревания не увеличивалось. Осадок отфильтровывался и промывался спиртом. Цвет осадка желтый. Произведенный анализ этого вещества показывает, что при этом получается соединение  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ . Получение этого соединения происходит по реакции:



Такое течение реакции можно доказать и тем, что в фильтрате от  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$  можно обнаружить иод-амино-пиридин, который даже можно выделить в свободном состоянии, для чего фильтрат упаривается, разбавляется небольшим количеством спирта, а затем водой и при этом выделяются тонкие чешуйки нерастворимого в воде иод-амино-пиридина.

Для того чтобы установить геометрическое строение  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$  и связанного с ним  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPu})\text{Cl}_2\text{Pt}$ , была исследована реакция действия тиомочевины на  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ .

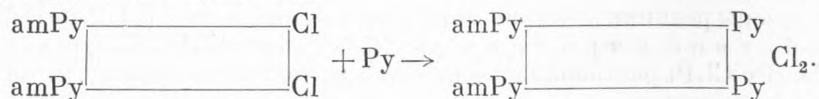
Соль  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$  нагревалась на водяной бане с тиомочевинной до полного растворения осадка (количество тиомочевины бралось точно 4 молекулы на 1 молекулу  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ ). Раствор подкислялся несколькими каплями соляной кислоты и при этом через некоторое время выделялся снежно-белый крупнокристаллический осадок. Произведенный анализ показал, что при этом мы получаем соединение  $[2\text{ThPu}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ . Получение такого соединения, согласно закономерности Н. С. Курнакова, может быть объяснено только тем, что соль  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$  имеет трансконфигурацию. Вследствие того, что эта соль была получена из  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPu})\text{Cl}_2\text{Pt}$  действием на нее пиридином, мы можем считать, что и соединение  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPu})\text{Cl}_2\text{Pt}$  имеет также трансконфигурацию:



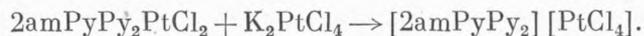
Было произведено около 10 опытов действия тиомочевины на  $\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ , причем всегда получались однозначные результаты.

Полученный результат представляет интерес в связи с тем, что впервые наблюдается случай получения транссоли при действии пиридиновых производных на соли двухвалентной платины. Объяснение этому явлению можно дать лишь в том случае, если принять, что  $5\text{J} \cdot 2\text{amPu}$  связан с платиной не третичным азотом, а иодом.

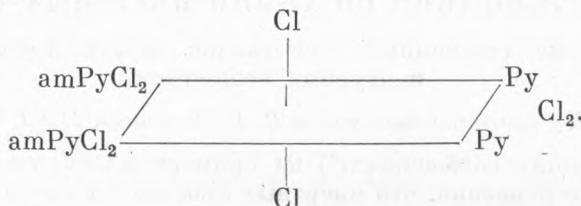
Для того чтобы показать разницу в свойствах амина, который связан платиной через азот, и иодированным амином, мы решили провести реакцию действия пиридина на  $2\text{amPuCl}_2\text{Pt}$ , которая имеет цисконфигурацию, и амино-пиридин в этой соли связан с платиной третичным азотом. Если свойства иод-амино-пиридина и амино-пиридина в этих комплексных соединениях будут различны, то тогда можно подтвердить правильность нашего предположения о связи иода с платиной. Изучение реакции действия пиридина на  $2\text{amPuCl}_2\text{Pt}$ , полученного действием  $\alpha$ -амино-пиридина на хлор-платинит калия, показало, что: 1) замещение амино-пиридина пиридином не происходит; 2) при действии пиридина на  $2\text{amPuCl}_2\text{Pt}$  происходит образование тетрамина по реакции, которая согласуется с закономерностью Иоргенсена:



Навеска  $2\text{amPyCl}_2\text{Pt}$  растворяется в пиридине и нагревается на водяной бане; через несколько минут выделяется осадок, который отфильтровывается и промывается небольшим количеством спирта. Хорошо промытая спиртом соль получается совершенно белой. Соль хорошо растворима в воде и спирте, с азотнокислым серебром на холоду выделяет осадок хлористого серебра. Анализ на платину, азот и хлор полностью подтверждает, что соединение имеет состав  $2\text{amPyPy}_2\text{PtCl}_2$ . При действии на это соединение хлор-платинитом калия выделяется осадок серовато-розового цвета по реакции:



Изучение реакции окисления  $2\text{amPyPy}_2\text{PtCl}_2$  показало, что и здесь так же как и в случае окисления  $2\text{amPyCl}_2\text{Pt}$ , наряду с окислением платины идет галогидирование amino-пиридина с образованием соединения

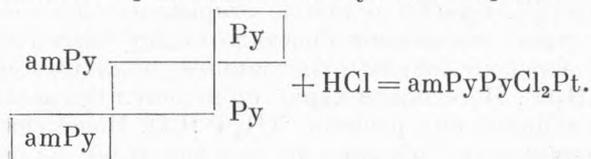


Соль—красного цвета, нерастворима в воде, получается сразу при пропускании газообразного хлора через раствор соли  $2\text{amPyPy}_2\text{PtCl}_2$ .

Определение электропроводности  $2\text{amPyPy}_2\text{PtCl}_2$  также подтверждает, что мы имеем в данном случае тетрамин:

V	1000	2000	4000	8000,
$\mu$	216.0	220.0	224.8	227.

Изучение реакции действия концентрированной соляной кислоты на тетрамин  $2\text{amPyPy}_2\text{PtCl}_2$  показало, что расщепление идет согласно закономерности Иоргенсена, при этом одновременно отщепляется 1 молекула пиридина и 1 молекула amino-пиридина с образованием смешанного соединения. Смешанный хлорид получается следующим образом: при действии концентрированной соляной кислоты на раствор тетрамина сразу осадок не выделяется, только после долгого нагревания выделяется желтый осадок, который согласно произведенному анализу на платину, азот и хлор имеет состав  $\text{amPyPyCl}_2\text{Pt}$ . Реакция действия соляной кислоты на тетрамин может быть представлена следующим образом:



Как видно из всего вышеизложенного, реакция действия пиридина на  $2(5\text{J} \cdot 2\text{amPy})\text{Cl}_2\text{Pt}$  резко отличается от реакции действия пиридина на  $2\text{amPyCl}_2\text{Pt}$ . В случае соединения  $2(5\text{J} \text{ amPy})\text{Cl}_2\text{Pt}$  мы имеем, повидимому, новый тип связи, осуществляемый не третичным азотом, а галогидом.

В настоящее время проводятся дополнительные опыты по изучению реакции взаимодействия хлор- и бром-amino-пиридинов с соединениями платины, которые должны подтвердить правильность высказанных нами предположений.