

А. ГЕЛЬМАН и Е. ГОРУШКИНА

ОБ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 XII 1946)

Смешанные алкильные соединения платины впервые получены в 1909 г. Поп и Пичей⁽¹⁾ взаимодействием хлорида платины (PtCl_4) с метилиодидом магния в бензольно-эфирном растворе. Авторами описаны соединения типа: $(\text{CH}_3)_3\text{PtX}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{OH}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$.

М. Лихтенвальтер⁽²⁾ получила в 1940 г. соединение $(\text{CH}_3)_4\text{Pt}$ и, как будто бы, $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_6$. Во всех упомянутых соединениях, за исключением последнего, платина четырехвалентна, но, видимо, координационно не насыщена, так как большая часть алкильных соединений платины кристаллизуется вместе с растворителем. При нагревании триметилиодида платины с аммиаком Поп и Пичей получили $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}(\text{NH}_3)_2$.

Нас особенно заинтересовали соединения этого типа, ибо при координационном числе 6 почти не остается сомнений в том, что мы имеем дело с октаэдрической конфигурацией молекулы, типичной для комплексных соединений четырехвалентной платины. На соединениях с октаэдрической конфигурацией молекулы возможно исследование внутрисферной подвижности отдельных заместителей, в том числе и алкильных групп.

Приступая к исследованию смешанных алкильных соединений платины, мы прежде всего повторили работу Поп и Пичей и получили те же результаты. Затем нами были синтезированы и исследованы пиридиновые и этилендиаминовые алкильные соединения платины, а также определены оптические константы и дипольные моменты некоторых соединений Поп и Пичей.

1. О взаимодействии триметилиодида платины с пиридином. При нагревании бензольного раствора триметилиодида платины с пиридином нам удалось получить соединение $(\text{CH}_3)_3\text{PtJPy}_2$. Реакция протекает быстро и гладко. В результате выпадает бледножелтое мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле и этиловом спирте. Выход количественный.

При анализе на платину навеска смачивалась несколькими каплями 25% H_2SO_4 , осторожно выпаривалась и затем прокаливалась.

Навеска 0,0856 г: 0,0317 г Pt; 37,03% Pt.

» 0,0779 г: 0,0289 г Pt; 37,10% Pt.

» 0,1551 г: при сжигании по Дюма дала 6,9 мл N_2 при $t = 12^\circ \text{C}$ и $p = 745 \text{ мм}$;
5,13% N.

Для $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJPy}_2]$ вычислено %: Pt 37,17; N 5,33. Мол. вес 525,23.

Вещество не теряло пиридина даже при продолжительном нагревании с серной кислотой, так же как и при многочасовом кипячении с водой. Это указывает на то, что пиридин связан с платиной координационно.

2. О взаимодействии триметилиодида платины с этилендиамином. При нагревании бензольного раствора триметилиодида платины с этилендиамином получено белоснежное мелкокристаллическое вещество состава $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}_2\text{En}]$. Приводим анализ сухого вещества.

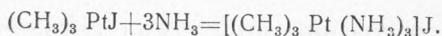
Навеска 0,0715 г: 0,0285 г Pt; 39,86% Pt.
 » 0,0764 г: 0,0305 г Pt; 39,92% Pt.
 » 0,0725 г при спекании с содой и осаждении AgNO_3 дала 0,0361 г AgJ ; 26,9% J.
 Найдено %: Н 4,98, 4,96; С 16,92, 17,17.
 Для $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}_2\text{En}]$ вычислено %: Н 5,16; С 17,24;
 Pt 40,06; J 26,04. Мол.вес 487,30.

При перекристаллизации триметил-диэтилендиамин-иодида платины из горячей воды выделялись белые блестящие иголки, имеющие другой состав, а именно: $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$. Приводим анализ сухого вещества.

Навеска 0,0464 г: 0,0199 г Pt; 42,89% Pt.
 » 0,0784 г: 0,0336 г Pt; 42,86% Pt.
 » 0,0695 г при растворении в холодной воде и добавлении AgNO_3 дала 0,0351 г AgJ ; 27,30% J.
 » 0,0941 г при сжигании по Дюма дала 8,2 мл N_2 при $t = 14^\circ \text{C}$ и $p = 750$ мм; 10,04% N.
 Найдено %: Н 4,59, 4,69; С 16,17, 16,15; N 9,33, 9,23.
 Для $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$ вычислено %: Н 4,62; С 15,75; Pt 42,69;
 J 27,79; N 9,19. Мол. вес 914,16.

Определение молекулярной электропроводности показало, что при $\nu = 10000$, $t = 25^\circ \text{C}$ $\mu = 274,24$ (определено В. М. Езучевской).

3. О взаимодействии триметилиодида платины с избытком аммиака. При пропускании газообразного аммиака в бензольный раствор триметилиодида платины (до обесцвечивания раствора) появляется белый осадок. Отфильтрованный и промытый бензолом осадок представлял собой мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и спирте. Ввиду того, что иод полностью осаждался ляписом на холоду, можно полагать, что реакция протекала согласно уравнению:



При анализе сухого вещества найдено:

Навеска 0,0955 г: 0,0450 г Pt; 47,12% Pt.
 » 0,0896 г: 0,0423 г Pt; 47,21% Pt.
 » 0,1716 при растворении в воде и добавлении AgNO_3 дала 0,0962 г AgJ ; 30,30% J.
 Для $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$ вычислено %: Pt 46,68; J 30, 35. Мол. вес 418,23

Выводы. 1. Получены смешанные металлоорганические соединения платины с пиридином и этилендиамином типа: $[(\text{CH}_3)_2\text{PtJPy}_2]$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJEn}_2]$.

2. Впервые получены соединения типа $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$, содержащие в составе комплексного катиона алкильные группы.

Институт общей и неорганической химии
 им. Н. С. Курнакова
 Академии Наук СССР

Поступило
 18 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. I. Pope und F. I. Peasey, J. Chem. Soc., 95, 571 (1903). ² Myrl Lichtenvalter, Chem. Abst. (1940).