

А. Д. ГЕЛЬМАН, Е. Ф. КАРАНДАШОВА и Л. Н. ЭССЕН

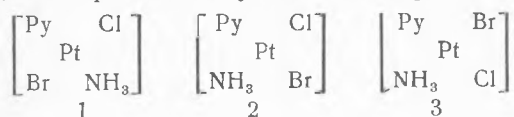
**О ПОЛУЧЕНИИ $[\text{NH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NCIBrPt}]$
В ВИДЕ ТРЕХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 VI 1948)

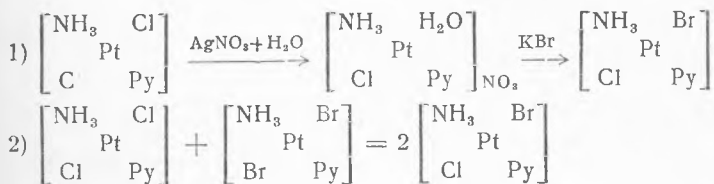
Для соединений типа $[\text{a}_1 \text{a}_2 \text{x}_1 \text{x}_2 \text{Pt}]$ координационная теория предсказывает существование трех пространственных изомеров. Впервые такой случай изомерии был осуществлен А. Д. Гельман на примере $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{ClBrPt}]$ (1). Однако этот случай не является характерным для соединений платины с координационным числом четыре, так как в целом ряде работ автором было показано, что этилен проявляет при комплексообразовании повышенное трансвлияние и что платина в этих соединениях подобна четырехвалентной.

Поэтому мы поставили перед собой задачу получить, пользуясь закономерностью И. И. Черняева, три пространственных изомера комплексного соединения двухвалентной платины с наиболее типичными внутрисферными заместителями: пиридином, аммиаком, хлором и бромом, которые по трансактивности располагаются в такой ряд: $\text{NH}_3 < \text{Py} < \text{Cl} < \text{Br}$.

При таком составе комплексной молекулы она может существовать в виде одного транс- и двух цис-изомеров:

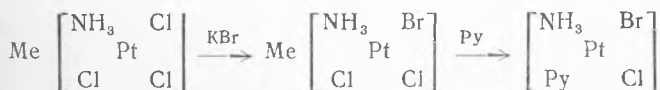


Получение транс-изомера теоретически можно осуществить двумя путями:

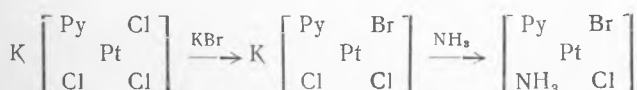


Для цис-изомеров можно предсказать получение только одним способом

для цис-1:



для цис-2:

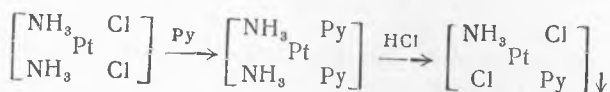


Предсказанные закономерностью И. И. Черняева (2) пути синтеза пространственных изомеров удалось осуществить экспериментально. Исследование свойств полученных изомеров показало, что каждый из них обладает определенной индивидуальностью, что дает возможность легко отличить их друг от друга.

Экспериментальная часть

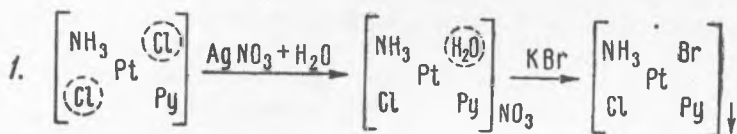
1. Получение транс-изомера $\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} \right]$. Для получения

транс-изомера в качестве исходного вещества бралась соль Пейроне. При обработке ее пиридином образуется смешанный тетраминхлорид, расщепление которого соляной кислотой при нагревании приводит, согласно закономерности Иергенсена, к дихлориду транс-конфигурации:



Перекристаллизованный из горячей воды и высушенный над серной кислотой осадок дал при анализе 53,62 и 53,48% Pt. Рассчитано для $[\text{PtPyNH}_3\text{Cl}_2]$ мол. вес 362,2, Pt 53,89%.

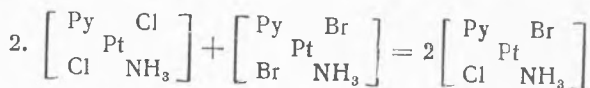
Для перехода от дихлорида к транс-изомеру необходимо из внутренней сферы удалить один из хлоров и внедрить на его место бром согласно схеме 1:



В результате реакции выпадает желтый кристаллический осадок. При перекристаллизации из горячей воды получены яркожелтые блестящие иглы.

При анализе сухого вещества найдено: Pt 47,90; 47,81%; ΣCl и Br 28,82; 28,76%. Рассчитано для $[\text{PyNH}_3\text{ClBrPt}]$ мол. вес 406,6, Pt 48,01%; ΣCl и Br 28,38%.

Синтез транс-изомера представлялось возможным осуществить также путем обменной реакции:

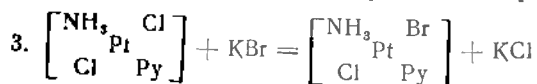


К горячему раствору дихлорида прибавлялось рассчитанное количество дибромиды и все нагревалось до полного растворения. При медленном охлаждении выделялись яркожелтые игольчатые кристаллы совершенно такие же, как и полученные по первому способу.

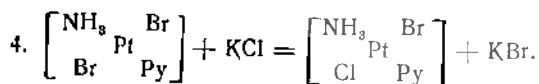
При анализе их найдено: Pt 47,93; 47,98%. Рассчитано 48,01%. ΣCl и Br 28,75%. Рассчитано 28,38%.

Кроме вышеописанных способов, транс-изомер оказалось возможным получить еще двумя путями, ранее не применявшимися по теоретическим соображениям из-за кажущейся невозможности получить вещество в чистом виде.

Здесь имеется в виду получение из транс-дихлорида по уравнению



и по уравнению



При проведении реакций 3 и 4 для получения $[\text{NH}_3 \text{Py Cl Br Pt}]$ в чистом виде необходимо добиваться установления химического равновесия, т. е. нагревать реагирующие растворы на водяной бане в течение 4—5 час.

По уравнению 4 чистый продукт получается только при пятикратном избытке KCl по сравнению с рассчитанным количеством.

При анализе вещества, полученного по способу 3, найдено: Pt 47,93; 48,14; 48,00%; ΣCl и Br 28,35; 28,44%.

При анализе вещества, полученного по способу 4, найдено: Pt 47,76; 48,00%; ΣCl и Br 28,76%. Рассчитано для $[\text{PyNH}_3 \text{Cl Br Pt}]$ мол. вес 406,6, Pt 48,01%; ΣCl и Br 28,38%.

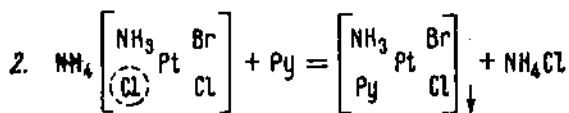
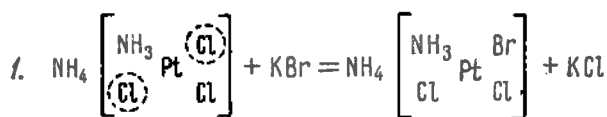
По внешнему виду и свойствам вещества, полученные по способам 3 и 4, совершенно идентичны с продуктами, полученными способами 1 и 2.

По характеру прогекания реакций 2, 3 и 4 можно сделать заключение, что координата Cl—Pt—Br энергетически более выгодна, чем координата Br—Pt—Br.

Получение транс-изомера по уравнениям 3 и 4, осуществленное впервые, показывает возможность синтеза в равновесных условиях, применяя методы Н. С. Курнакова к исследованию равновесных систем комплексных соединений.

II. Получение цис-изомеров. Для получения цис-изомера 1 $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{Py} & \text{Cl} \end{bmatrix}$ мы исходили из аммиачной соли Косса, приготовленной по методу А. Д. Гельман (3).

Синтез проводился в соответствии с теоретически предсказанным методом:

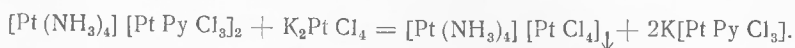


В моноаммине Косса хлор, расположенный в транс-положении к аммиаку, закреплен наиболее прочно, и замещаться на бром способны только транс-хлоры.

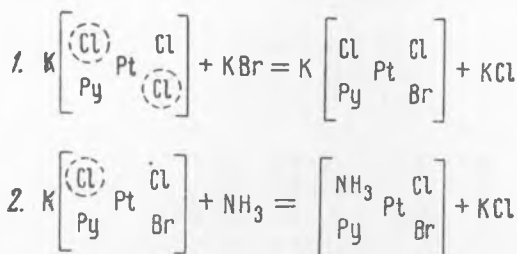
После замещения одного из них бромом связь второго хлора с плагинной становится еще более лабильной, и он легко уступает свое место пиридину, что и приводит к образованию $[\text{NH}_3 \text{Cl Py Br Pt}]$ — первого цис-изомера. Отфильтрованный и тщательно промытый подкисленной водой осадок перекристаллизовывался из горячей воды. Полученный продукт представляет собой совершенно однородное мелкокристаллическое вещество бледножелтого цвета.

При анализе сухого вещества найдено: Pt 48,06; 48,03%; ΣCl и Br 28,79; 28,29%. Рассчитано для $[\text{NH}_3 \text{ Cl Py Br Pt}]$ мол. вес 406,6, Pt 48,01%; ΣCl и Br 28,38%.

Для получения цис-изомера 2 $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{Cl} \\ \text{Py} & \text{Pt} \\ & \text{Br} \end{array} \right]$ применялась пиридиновая соль Косса $\text{K} [\text{Py Cl}_3 \text{ Pt}]$, которая готовилась нами согласно уравнению:



Получение второго цис-изомера велось по теоретически предсказанной схеме:



В данном случае нами руководили те же соображения, которые были высказаны по поводу синтеза цис-изомера 1.

Цис-изомер 2 представляет собой мелкокристаллическое вещество светложелтого цвета. При анализе его найдено: Pt 48,11; 47,88%; ΣCl и Br 28,87; 28,50%. Рассчитано Pt 48,01%, ΣCl и Br 28,38%.

Нами было проведено сравнительное исследование свойств трех полученных изомеров. Результаты исследования сведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав	$\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{Cl} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{Br} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{Br} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right]$
Внешний вид	Кристаллы призматической формы лимонно-желтого цвета	Кристаллы ромбической формы светложелтого цвета	Мелкокристаллическое вещество светложелтого цвета
Оптические константы	$N_g > 1,776$ $N_m \approx 1,776$ $N_p = 1,567$	$N_g > 1,776$ $N_m = 1,730$ $N_p = 1,635$	$N_g > 1,776$ $N_m = 1,762$ $N_p = 1,638$
Электропроводность при 20° С	$V = 5000 \mu = 89,65$ 10000 140,4 20000 288,4	$V = 1000 \mu = 29,11$ 2000 31,6 4000 51,36	$V = 1000 \mu = 23,83$ 2000 38,52 4000 55,96
Отношение к тиомочевине	Образуется $\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{ThiO} \\ \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	Образуется $\left[\begin{array}{cc} \text{ThiO} & \text{ThiO} \\ \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & \text{ThiO} \end{array} \right] \text{Cl}_2$	Образуется $\left[\begin{array}{cc} \text{ThiO} & \text{ThiO} \\ \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & \text{ThiO} \end{array} \right] \text{Cl}_2$

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

Поступила 23 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Гельман, ДАН, 38, № 9 (1943). ² И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, в. 5, 118 (1927). ³ А. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М. — Л., 1945, стр. 34.