

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ДИАЛЛИЛАМИНОМ

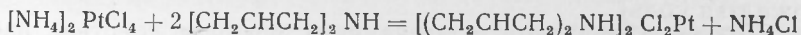
(Представлено академиком И. И. Черняевым 28 VI 1950)

Изучение комплексных соединений платины с диаллиламином представляет интерес в связи с вопросом циклообразования в комплексных соединениях. Согласно правилу циклов Чугаева, комплексные соединения, содержащие цикл, устойчивы в том случае, если последний содержит пять членов. Проведенные ранее одним из нас (А. М. Рубинштейном) исследования комплексных соединений платины со сложными аминами ( $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами, галондоаминопиридинами) не привели к получению соединений, содержащих во внутренней сфере цикл. Все амины занимали одно координационное место и были связаны с центральным атомом нормально.

Получение комплексных соединений платины с диаллиламином, содержащих цикл, представляет также и теоретический интерес, поскольку затрагивает вопрос о характере связи диаллиламина с платиной.

Диаллиламин (в дальнейшем в формулах D) представляет собой жидкость состава  $[\text{CH}_2\text{CHCH}_2]_2\text{NH}$ .

Действие диаллиламина на хлороплатинит аммония. Насыщенный раствор хлороплатинита аммония обрабатывается рассчитанным количеством диаллиламина по реакции



на одну молекулу хлороплатинита две молекулы диаллиламина. При прибавлении диаллиламина сейчас же начинает образовываться осадок темножелтого цвета. Если оставить раствор с осадком стоять, то при этом начинает выделяться вторая соль — светложелтого цвета. Регулируя время протекания реакции между диаллиламином и хлороплатинитом аммония, нам удалось разделить эти соли. Если через 5—10 минут после начала реакции выделившуюся темножелтую соль отфильтровать, то через некоторое время из фильтрата выделяется осадок светложелтого цвета. Исследование состава темножелтого осадка показало, что он содержит только одну молекулу диаллиламина. Состав полученного соединения отвечает формуле  $\text{DCl}_2\text{Pt}$ , где диаллиламин, образуя цикл, занимает два координационных места. Многократно повторенные опыты по синтезу этой соли приводят к одним и тем же результатам.

Выход соли  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  (темножелтой) во всех случаях не ниже 57,61% (иногда достигая 72%). Соль промывается водой и высушивается при комнатной температуре (25°) до постоянного веса. Высушивание при повышенной температуре приводит к разложению соли. Приводим данные анализов темножелтой соли.

Найдено %: Pt 53,57; 53,68, 53,60; Cl 18,97, 19,90, 19,87; N 4,95, 5,35, 5,04  
 DCl<sub>2</sub>Pt. Вычислено %: Pt 53,73; Cl 19,52; N 3,85

Повышенное содержание азота против теоретического можно объяснить тем, что избыток диаллиламина при промывании соли водой удалить трудно ввиду плохой растворимости диаллиламина в воде. Также плохо удаление этого избытка идет при высушивании, поскольку последнее производится при обычной температуре.

Исследование осадка светложелтого цвета, получающегося из фильтрата после отделения темножелтой соли, показало, что он имеет то же процентное содержание Pt, Cl и N, что и соль DCl<sub>2</sub>Pt.

Найдено %: Pt 54,08, 53,51; Cl 19,29; N 4,18; 4,57

Причина повышенного содержания азота в темножелтой соли, очевидно, здесь не имеет такого значения, поскольку при образовании светложелтой соли общее количество свободного диаллиламина значительно меньше, что и сказывается на точности определения азота.

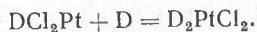
Из приведенных данных мы видим, что состав обеих солей может быть выражен формулой DCl<sub>2</sub>Pt. Однако цвет соединений, растворимость, показатель преломления отличаются друг от друга. Индивидуальность второй соли (светложелтой) была подтверждена многократным получением ее при синтезах первой соли.

Цвет соединения: первой выделяющейся соли — темножелтый, второй — светложелтый. Показатель преломления: темножелтая соль под микроскопом представляет собой круглые изотропные частицы с показателем преломления 1,68. Светложелтая соль имеет показатель преломления 1,72. Растворимость: темножелтая соль очень плохо смачивается водой и нерастворима. Растворимость светложелтой соли, определенная при 25°, составляет 0,040 г в 100 г раствора.

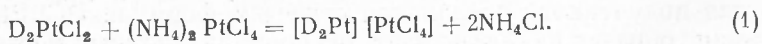
Таким образом, мы видим, что при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония образуются два соединения, имеющие одинаковое процентное содержание Pt, Cl и N и отличающиеся по свойствам.

В связи с тем, что при взаимодействии хлороплатинита аммония с аммиаком реакция идет с образованием смеси цис-диаминдихлорида [NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt и его димера [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt][PtCl<sub>4</sub>], нами было высказано предположение о том, что и в данном случае имеет место образование мономера DCl<sub>2</sub>Pt (темножелтая соль) и димера [D<sub>2</sub>Pt][PtCl<sub>4</sub>] (светложелтая соль).

Для доказательства нами была изучена реакция действия избытка диаллиламина на DCl<sub>2</sub>Pt. При действии избытка диаллиламина образуется густая, вязкая масса, которая быстро затвердевает. После двухсуточного стояния и легкого подсушивания при 40—50° смесь легко растирается. Растертая смесь обрабатывается холодной водой для извлечения соли D<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, образование которой может идти по реакции:



Действительно, часть соли переходит в раствор, окрашивая его в светлокориичневый цвет. При действии на раствор хлороплатинита аммония выделяется светложелтая соль:



Исследование получающегося осадка показало, что он имеет тот же состав, что и светложелтая соль, образующаяся по реакции между хлороплатинитом аммония и диаллиламином.

Найдено %: Pt 53,48, 53,66; Cl 18,77; N 4,72

Для доказательства идентичности обеих солей были изучены растворимости: а) светложелтой соли, полученной при взаимодействии

диаллиламина с хлороплатинитом аммония, и б) растворимость смеси светложелтой соли и соли, полученной по уравнению (1). Соответствующие значения растворимости 0,040 и 0,035 г в 100 г раствора.

В связи с тем, что растворимость смеси солей близка по значению растворимости одной из солей, мы можем заключить, что обе соли являются идентичными.

Таким образом, при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония удалось выделить соединения  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  и  $[\text{D}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ , где диаллиламин D занимает два координационных места, образуя цикл.

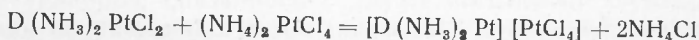
Смешанные аммиачно-диаллиламиновые соединения платины. Для установления прочности диаллиламинового цикла и возможности его существования в смешанных аммиачных соединениях нами изучены реакции получения смешанных аммиачно-диаллиламиновых соединений платины.

В результате исследования нами была показана возможность получения смешанного диаллиламино-аммиачного тетрамина платины состава  $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ , получены его производные и показано, что диаллиламин прочно сохраняется во внутренней сфере в виде цикла.

Навеску соли  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  обрабатывают малым количеством аммиака при нагревании, причем нагревание производится погружением стаканчика со смесью в горячую (до  $100^\circ$ ) воду. При этом соль растворяется с образованием темнокоричневого раствора. При испарении этого раствора при температуре не выше  $50^\circ$  выделяется темнокоричневая соль. Выход соли 92%.

Найдено %: Pt 48,39; 49,01; Cl 18,17; 18,40; N 10,49; 10,20  
 $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Вычислено %: Pt 49,14; Cl 17,84; N 10,57.

Соль частично растворяется в воде. При действии хлороплатинита аммония на ее раствор по реакции



выделяется серо-зеленая соль.

Найдено %: Pt 58,94; Cl 21,45; N 7,11; 7,05  
 $[\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ . Вычислено %: Pt 58,84; Cl 21,38; N 6,33

Эта же соль, только в менее чистом виде, может быть получена из раствора при действии хлороплатинита аммония на нейтрализованный раствор соли  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  в аммиаке.

Если в качестве исходной соли взять не мономер  $\text{DCl}_2\text{Pt}$ , а димер  $[\text{D}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ , то при действии аммиака соль растворяется, и из раствора может быть выделен тот же смешанный аммиачно-диаллиламино-тетрамин  $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Приводим данные анализа:

Найдено %: Pt 49,45; N 10,77; 10,22

Определение Cl не производилось из-за малого количества полученной соли.

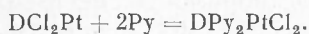
Смешанные диаллиламинопиридиновые соединения платины. Для установления прочности диаллиламинового цикла нами были получены и исследованы смешанные диаллиламинопиридиновые соединения платины, состава  $\text{DPy}_2\text{PtCl}_2$  и  $[\text{DPy}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ .

Растворение соли  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  производится таким же образом, как и в аммиаке, с той только разницей, что растворение в пиридине идет быстрее, если исходную соль предварительно смочить водой.

При растворении в пиридине соль  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  образует светлокори-

невый раствор, из которого при выпаривании при температуре не выше 50° выделяется ярко оранжевая соль состава  $\text{DPy}_2\text{PtCl}_2$ .

Растворение в пиридине идет по уравнению



Приводим данные анализа:

Найдено %: Pt 37,35; Cl 14,10; N 8,74, 8,62  
 $\text{DPy}_2\text{PtCl}_2$ . Вычислено %: Pt 37,43; Cl 13,59; N 8,05

Соль немного растворима в воде. Ее раствор имеет желтый цвет и при действии хлороплатинита аммония выделяет бело-розовую соль с содержанием платины Pt 49,44%.

Если соль  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  растворить в пиридине, раствор нейтрализовать соляной кислотой, выделившуюся муть отфильтровать и к прозрачному фильтрату прибавить хлороплатинит аммония, то выделяется тоже бело-розовая соль  $[\text{DPy}_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ .

Найдено %: Pt 49,33; Cl 17,91; 17,45; N 5,74; 5,93  
 $[\text{DPy}_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ . Вычислено %: Pt 49,57; Cl 18,00; N 5,33

Таким образом, во всех исследованных соединениях диаллиламин D занимает два координационных места и образует устойчивый цикл.

Поступило  
22 VI 1950