

А. Б. БАБАЕВА и М. А. МОСЯГИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С МОНООКСИМАМИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 XI 1952)

Первые сведения о комплексных соединениях металлов с монооксимами относятся к 1897 г., когда были выделены соединения одновалентной меди с ацетоксимом, бензофеноноксимом и бензальдоксимом (1).

Позднее были синтезированы соединения марганца, железа, никеля и меди с формальдоксимом (2), палладия, никеля и платины с салицилальдоксимом (3), кобальта, никеля, меди (4) с рядом других альдоксимов.

Л. А. Чугаев (5), получивший и исследовавший соединения кобальта, никеля, палладия и платины с диоксимами, имеющими большое применение в аналитической практике, синтезировал также и комплексные соединения платины и палладия с ароматическими монооксимами с третичным азотом, образующими циклы с центральным атомом. Относительно комплексных соединений с монооксимами алифатического ряда Л. А. Чугаев (6) писал, что они мало устойчивы, как по отношению к термическим воздействиям, так и по отношению к различным химическим реагентам и особенно к воде.

Чрезвычайно неустойчивы в присутствии воды кетоксимные соединения. При попытках синтезировать кетоксимные соединения кобальта, никеля и двухвалентной меди удалось выделить только два ацетоксимных соединения. Именно: $\text{CoJ}_2\text{2Aox}$ и CuCl_2Aox (Aox — ацетоксим $\text{CH}_3 \searrow \text{C} = \text{NOH}$). Эти соединения разлагались уже от ничтожных следов влаги.

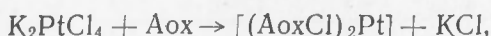
Комплексные соединения платины с ацетоксимом. В одной из наших работ с гидроксиламиновыми соединениями платины (7) в качестве побочного продукта образовалось довольно устойчивое в водной среде соединение, оказавшееся дихлородиацетоксим-платиной $[(\text{Aox})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$.

Это соединение выделяется также в виде желтого кристаллического осадка при нагревании на водяной бане в течение нескольких минут смеси растворов хлороплатинита калия и ацетоксима, взятых в стехиометрических количествах. Выход сырого продукта 96% от теории. Кристаллы дихлородиацетоксимплатины растворимы в воде, ацетоне и в водно-ацетоновых смесях, из которых они и перекристаллизовываются. На воздухе кристаллы ацетоксимного соединения постепенно мутнеют. Температура разложения 170—175°.

Найдено %: Pt 47,12; Cl 17,001
Вычислено %: Pt 47,36; Cl 16,84

Кристаллы $[(\text{Aox})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ относятся к ромбической сингонии. Показатели преломления $N_g = 1,676$, $N_p = 1,606$ *. Магнитная восприимчивость $K = -0,374 \cdot 10^{-6}$ **.

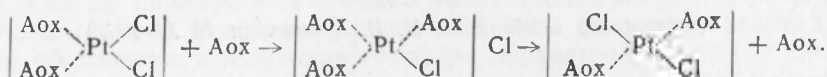
Так как соединение получается по реакции



то оно должно иметь, согласно известной закономерности Пейроне, цис-конфигурацию, которая и подтверждается тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова. Тиомочевина вытесняет все четыре заместителя из внутренней сферы комплекса, переводя его в тетратиомочевинное производное $[4\text{ThioPt}]\text{Cl}_2$.

Очень часто при синтезе диацетоксимдихлорида указанным выше способом образуется смесь цис- и транс-изомеров, которые разделяются перекристаллизацией из водно-ацетонового раствора.

Появление транс-изомера может быть объяснено следующими реакциями, протекающими в растворе:

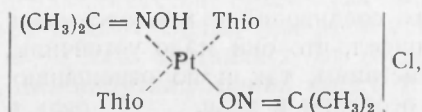


Транс-дихлордиацетоксим платины выпадает из раствора в виде мелких светложелтых иголочек, сросшихся пучками.

Сингония кристаллов моноклиная. Показатели преломления $= 1,678$, $N_p = 1,598$. Транс-изомер менее растворим в воде, чем цис-изомер. Растворяется хорошо в ацетоне и в водно-ацетоновых смесях.

Найдено %: Pt 47,22; Cl 17,11
Вычислено %: Pt 47,36; Cl 16,84

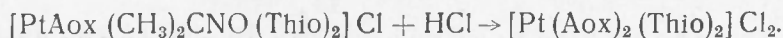
При действии тиомочевины на транс-дихлордиацетоксим платину выделяется плохо растворимое в воде мелкокристаллическое соединение:



свидетельствующее о правильности приписания этому изомеру транс-конфигурации.

Найдено %: Pt 37,06; Cl 7,21; N 15,97; S 12,37
Вычислено %: Pt 37,19; Cl 6,72; N 15,93; S 12,12

Разбавленные кислоты переводят этот двухионный электролит в трехионный:



Обычно при обработке комплексных диаминов двухвалентных платины или палладия избытком амина трудно получить триамины, так как реакция замещения кислых групп идет дальше и получаются тетраамины. Иная картина наблюдается при действии на цис-дихлордиацетоксим платины избытком ацетоксима в ацетоновом растворе. Реакция практически заканчивается на образовании хлоротриацетоксимплатохлорида $[(\text{Aox})_3\text{PtCl}]\text{Cl}$.

Найдено %: Pt 40,36; Cl общий 14,69; Cl внешнесферный 7,44
Вычислено %: Pt 40,44; Cl общий 14,50; Cl внешнесферный 7,25

Это соединение плохо растворимо в ацетоне и спирте и хорошо в воде. С хлороплатинитом дает растворимую в воде соль кирпичного цвета $[(\text{Aox})_3\text{PtCl}]_2[\text{PtCl}_4]$.

* Определено Э. Е. Буровой.

** Определено В. И. Беловой.

Образования тетраацетоксимплатохлорида $[(\text{Aox})_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ даже при внесении $[(\text{Aox})_3\text{PtCl}]\text{Cl}$ в расплавленный ацетоксим заметно не происходит. Цис-дихлородиацетоксим платина растворима в растворе едкого калия с образованием $[\text{PtAoxCl}(\text{CH}_3)_2\text{CNOCl}]\text{K}$.

Последнее соединение было выделено в виде платотетраминовой соли $[\text{PtAoxCl}(\text{CH}_3)_2\text{CNOCl}][\text{Pt}4\text{NH}_3]$, нерастворимой в спирте и ацетоне, но растворимой в воде.

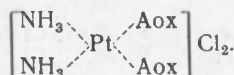
Избыток водного раствора аммиака при нагревании на водяной бане переводит цис-дихлородиацетоксимплатину в $[\text{AoxCl}(\text{CH}_3)_2\text{CNONH}_3\text{Pt}]$. Это соединение не растворяется ни в воде, ни в ацетоне.

Найдено %: Pt 49,73; Cl 9,31
Вычислено %: Pt 49,72; Cl 9,93

При действии соляной кислоты имеет место обратное присоединение протона к ацетоксимному остатку.

Взаимодействие транс-дихлородиацетоксимплатины с аммиаком приводит к образованию $[(\text{Aox})_2\text{ClNH}_3\text{Pt}]\text{Cl}$, причем отщепления протона от ацетоксима не происходит. Заместить второй атом хлора во внутренней сфере комплекса на аммиак не удастся, может быть, потому, что образующийся $[(\text{Aox})_2\text{NH}_3\text{ClPt}]\text{Cl}$ очень плохо растворим, он уходит из сферы реакции, и дальнейшее течение ее приостанавливается.

Мы попытались получить $[(\text{AoxNH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ действием ацетоксима на цис-дихлородиамминплатину. В нагретый на водяной бане раствор ацетоксима вносились небольшими порциями цис-дихлородиамминплатина $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]$. Полученный раствор упаривался до сиропообразной консистенции, охлаждался и ацетон выделял из него белый рыхлый



осадок, хорошо растворимый в воде и спирте и плохо в ацетоне.

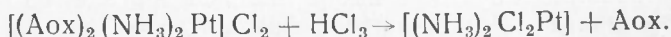
С хлороплатинитом калия диаминодиацетоксимное соединение платины образует розовый осадок $[(\text{AoxNH}_3)_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$.

Соляная кислота не расщепляет диацетоксимдиамминплатохлорид согласно правилу Иергенсена, а имеет место замещение обоих ацетоксимов в цис-положении на хлор с образованием соли Пейроне $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]$. Эта реакция свидетельствует о том, что связь Pt—Aox значительно менее прочна, чем связь Pt—NH₃.

Аналогично ведет себя по отношению к ацетоксиму и транс-дихлородиамминплатина. При внесении последнего в нагретый ацетоксимный раствор имеет место растворение диамина. По охлаждении профильтрованного раствора выпадают белоснежные ромбические кристаллы $[(\text{Aox})_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$, плохо растворимые в спирте и ацетоне.

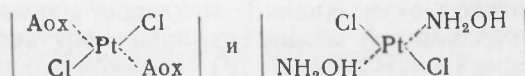
Найдено %: Pt 43,69; Cl 16,10
Вычислено %: Pt 43,78; Cl 15,89

Согласно правилу Иергенсена, при расщеплении $[(\text{Aox})_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ соляной кислотой получается транс-диаммин $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$:



Точно так же был получен и транс-диацетоксимдигидроксиламин-платохлорид $[(\text{Aox})_2(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$, плохо растворимый в воде и нерастворимый в ацетоне.

Расщепление его соляной кислотой приводит к образованию смеси



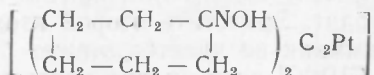
Эта реакция служит некоторым показателем близости порядка прочности связи ацетоксима и гидроксилamina с центральным атомом.

При нагревании на водяной бане ацетонового раствора цис $[(\text{Aox Cl})_2\text{Pt}]$ с пиридином образуется по удалении растворителя «замазка». Эта «замазка» при растирании со смесью спирта и ацетона дает очень мелкие светложелтые кристаллы, при обработке которых соляной кислотой получается дихлороацетоксимпиридин платина $[\text{AoxPyCl}_2\text{Pt}]$.

Найдено %: Pt 46,77; Cl 16,93
Вычислено %: Pt 46,71; Cl 16,96

Очевидно, при действии пиридина образуется хлордиацетоксимпиридинплатохлорид, который расщепляется соляной кислотой с образованием транс $[\text{AoxPyCl}_2\text{Pt}]$.

Комплексные соединения платины с циклогексаноксимом. Циклогексаноксим, аналогично ацетоксиму, реагирует при нагревании на водяной бане с хлороплатинитом калия, образуя цис-дихлородициклогексаноксимплатину



К 3 г K_2PtCl_4 , растворенным в 20 мл воды, прибавляется 1,9 г циклогексаноксима в 10 мл этилового спирта. После получасового нагревания раствор охлаждается, и из него выкристаллизовываются сросшиеся в грозди пластинчатые кристаллы светложелтого цвета, плохо растворимые в воде и спирте и лучше в ацетоне. Выход близок к 100%. Состав соединения соответствует приведенной выше формуле:

Найдено %: Pt 39,67; Cl 14,60
Вычислено %: Pt 39,67; Cl 14,41

Будучи выкристаллизовано из спирта, соединение удерживает одну молекулу растворителя, которая удаляется при высушивании. В спиртовом растворе $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ почти моментально реагирует с тиомочевинной, образуя тетраиомочевинное соединение платины. Эта реакция служит доказательством цис-конфигурации дихлородициклогексаноксимплатины.

Поступило
15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. Comstock, Am. Chem. J., **19**, 488 (1897). ² K. A. Hofmann, U. Erhard, Ber., **46**, 1459 (1913). ³ E. J. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw, K. C. Webster, J. Am. Chem. Soc., 459 (1935). ⁴ W. Hieber, F. Leutert, Ber., **60**, 2297 (1927). ⁵ Л. А. Чугаев, Z. anorg. Chem., **46**, 144 (1905). ⁶ Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, 1906. ⁷ А. В. Бабаева, М. А. Мосягина, ДАН, **74**, № 2, 255 (1950).