

А. В. БАБАЕВА и И. И. ЛЮБОШИЦ

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ
С АЦЕТОКСИМОМ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 17 XII 1952)

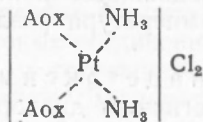
Моноксимы как ароматического, так и алифатического ряда, способны давать с металлами комплексные соединения. Соединения никеля, марганца и железа с формальдоксимом в щелочных растворах интенсивно окрашены; этим пользуются в аналитической практике для обнаружения указанных металлов (1). При действии хлоридов и бромидов двухвалентного кобальта и никеля (2) на раствор ацетоксима в хлороформе также появляются интенсивные окраски, однако выделить эти окрашенные соединения из растворов не удалось.

Хорошо кристаллизующееся, темноголубого цвета $\text{CoJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ было получено при взаимодействии иодида кобальта с ацетоксимом в спиртовом растворе. Удалось также изолировать соединение меди с ацетоксимом $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Aox}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Aox}$, где Aox — ацетоксим.

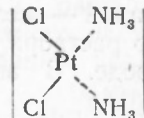
Легче всего образуются моноксимные комплексные соединения одновалентной меди. Все выделенные комплексные соединения металлов с моноксимами являются веществами весьма нестойкими, разлагающимися при действии воды и при хранении. Особенно это относится к соединениям с кетоксимами.

Одним из нас (3, 4) был синтезирован и изучен ряд ацетоксимных соединений двухвалентной платины. Диацетоксимные соединения получены в виде двух геометрических изомеров. Все эти соединения выделены из водных растворов при нагревании и оказались довольно устойчивыми в этих условиях.

В щелочных растворах ацетоксимные соединения платины отщепляют протон с превращением ацетоксимной молекулы в ацидорадикал. Было установлено, что, вопреки правилу Иергенсена, при расщеплении кислотами смешанного аммиачноацетоксимного комплекса



получается



аналогично гидразиновым (5) и нитрильным (6) соединениям платины.

Таким образом, в противоположность нестойким соединениям никеля, кобальта и меди, ацетоксимные соединения платины являются веществами довольно стойкими, медленно гидролизующимися в водном растворе и не разлагающимися при хранении.

Настоящее исследование посвящено комплексным соединениям палладия с ацетоксимом.

На основании знакомства со свойствами комплексных соединений палладия и их сходства с соединениями платины можно было ожидать, что ацетоксимные соединения палладия будут получаться аналогично соответствующим соединениям платины, но устойчивость их в водном растворе будет гораздо меньше, т. е. можно было ожидать как явления далеко идущего гидролиза, так и возможного восстановления палладия ацетоксимом.

Нам удалось синтезировать следующие соединения палладия с ацетоксимом: $[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PdAox}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PdAox}_2\text{NO}_2\text{Cl}]$, $[\text{PdAox}_2(\text{NO}_2)_2]$.

Методика получения этих диацетоксимных соединений заключается в действии ацетоксима на тетраацетидокомплексы палладия. Реакция ведется в водном растворе на холоду. При нагревании реакционной смеси получающиеся вещества быстро разлагаются и темнеют. Моноацетоксимные соединения палладия получить не удалось. При действии одной молекулы ацетоксима на хлоропалладит сразу получается дихлордиацетоксим палладия. Попытка синтезировать три- и тетраацетоксимные соединения палладия не увенчалась успехом. Больше двух молекул ацетоксима не внедряется во внутреннюю сферу палладиевого комплекса.

Смешанное аммиачно-ацетоксимное соединение палладия, видимо, получается в растворе при действии палладозамина на водный раствор ацетоксима, однако из раствора оно выделено не было.

Синтез дихлордиацетоксим палладия $[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$. Хлоропалладит калия K_2PdCl_4 растворяется в воде, и к раствору на холоду прибавляется стехиометрическое количество ацетоксима. Раствор желтеет и после непродолжительного помешивания стеклянной палочкой из него выпадает желтый осадок, который отфильтровывается, промывается водой и ацетоном, сушится на воздухе и анализируется. Выход 82% от теории.

Найдено %: Pd 33,04; Cl 22,00
Вычислено %: Pd 32,97; Cl 21,90

$[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$ — желтые, мелкие кристаллы призматической формы с показателями преломления $N_g = 1,700$ и $N_p = 1,614$ и углом погасания 45° *. Соединение плохо растворимо в воде, лучше в ацетоне и в водно-ацетоновых смесях. Растворимость в ацетоне — при 25° 0,67%. В водном растворе дихлордиацетоксим палладий неустойчив, через несколько часов из раствора выделяется осадок металлического палладия.

$[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$ — неэлектролит, но уже через полчаса после растворения его в воде молекулярная электропроводность делается равной $657,5 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, что свидетельствует о быстро идущем гидролизе, с появлением в растворе весьма подвижных ионов водорода. В сухом виде $[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$ устойчив, его температура разложения, определенная в капилляре, — $170-180^\circ$.

Синтез дибромодиацетоксим палладия $[\text{PdAox}_2\text{Br}_2]$. $[\text{PdAox}_2\text{Br}_2]$ получался аналогичным дихлориду способом по уравнению: $\text{K}_2\text{PdBr}_4 + \text{Aox} \rightarrow [\text{PdAox}_2\text{Br}_2] + \text{KBr}$. Выход 70% от теории.

Дибромодиацетоксим палладий — желтое вещество, кристаллизующееся в виде призм из водного раствора и в виде ромбов из раствора в ацетоне. Плохо растворим в воде. В ацетоне лучше растворим, чем хлорид.

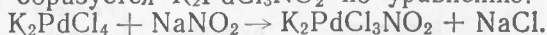
Найдено %: Pd 25,83; Br 38,85
Вычислено %: Pd 25,86; Br 38,74

Молекулярная электропроводность через полчаса после растворения в воде $422,5 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Температура разложения $140-150^\circ$.

* Определено Э. Е. Буровой.

Синтез хлоронитродиацетоксим палладия $[PdAox_2ClNO_2]$. Это соединение получалось путем, аналогичным тому, который применил А. А. Гринберг (7) для выделения $[Pd(NH_3)_2ClNO_2]$.

На хлоропалладит калия действуют одной молекулой азотистокислого натрия, причем образуется $K_2PdCl_3NO_2$ по уравнению:



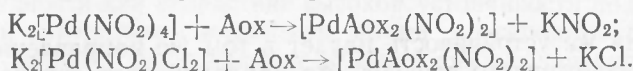
Не выделяя $K_2[PdCl_3NO_2]$ из раствора, прибавляют рассчитанное количество ацетоксима, при этом раствор обесцвечивается и выпадает светложелтый осадок. Выход 60% от теории.

Найдено %: Pd 31,95; Cl 10,40
Вычислено %: Pd 31,93; Cl 10,61

Хлоронитродиацетоксим палладий кристаллизуется в виде ромбов. Показатели преломления $N_g = 1,687$, $N_p = 1,612$. Погасание симметричное. Соединение плохо растворимо в воде, растворимость в ацетоне при 25° 1,05%. В водном растворе постепенно разлагается. Молекулярная электропроводность через полчаса после растворения равна 295,5 $ом^{-1} \cdot см^2$. Температура разложения 120—130°.

Синтез динитродиацетоксим палладия $[PdAox_2(NO_2)_2]$.

В качестве исходных веществ для получения динитродиацетоксим палладия могут быть взяты $K_2[Pd(NO_2)_4]$ или $K_2[PdCl_2(NO_2)_2]$:



Динитрит может быть получен также при действии на холоду стехиометрических количеств азотистокислого натрия на $[PdAox_2Cl_2]$:



В раствор, содержащий 2,4 г $NaNO_2$, вносились 5 г $[PdAox_2Cl_2]$. По мере перемешивания смеси желтый осадок переходил в белый. Через несколько часов реакция заканчивалась. Осадок отфильтровывался, хорошо промывался водой и ацетоном. Выход 75,5% от теории.

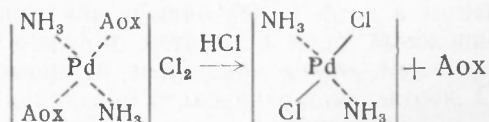
Найдено %: Pd 31,15
Вычислено %: Pd 30,94

$[PdAox_2(NO_2)_2]$ — мелкие, белые, ромбические кристаллики, очень плохо растворимые в воде, гораздо хуже, чем все описанные выше соединения. Растворимость в ацетоне при 25° 0,22%. Показатели преломления кристаллов $N_g = 1,694$, $N_p = 1,612$. Молекулярная электропроводность водного раствора через 40 мин. равна 144,6 $ом^{-1} \cdot см^2$. Температура разложения 140—120°.

Все полученные нами ацетоксимные соединения палладия генетически должны иметь цис-конфигурацию. Однако подтверждение конфигурации синтезированных ацетоксимных соединений пока остается открытым.

Попытки получить три- и тетраацетоксимные соединения палладия дали отрицательные результаты. Дихлородиацетоксим палладий не реагирует с избытком ацетоксима.

Палладозамин $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ растворяется на холоду в ацетоксиме с образованием почти бесцветного раствора. При действии на раствор соляной кислоты вновь выделяется палладозамин, согласно уравнению:



Устойчивость диацетоксимных соединений по отношению к воде в ряду дихлорид — дибромид — нитрохлорид-динитрит — увеличивается.

Свойства ацетоксимных соединений палладия

Формулы	Кристаллич. форма	Кристалло-оптич. константы	Растворимость в ацетоне г на 100 г раствора	Молекул. электропроводность через 30 мин. порастворении $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	Т-ра разложения в °С
$[\text{Pd}(\text{Aox})_2\text{Cl}_2]$	Короткие желтые призмы	Погасание 45° $N_g = 1,700$ $N_p = 1,614$	0,67	657,5	180—170
$[\text{Pd}(\text{Aox})_2\text{Br}_2]$	Желтые призмы или ромбы	—	—	422,5	150—140
$[\text{Pd}(\text{Aox})_2\text{NO}_2\text{Cl}]$	Светло-желтые ромбы	Симметричное погасание $N_g = 1,687$ $N_p = 1,612$	1,05	295,5	130—120
$[\text{PdAox}_2(\text{NO}_2)_2]$	Белые ромбы	$N_g = 1,694$ $N_p = 1,612$	0,22	144,6	120—110

Температурная же устойчивость падает в том же направлении.

Из всего изложенного следует, что палладий дает определенные, довольно устойчивые в кристаллическом состоянии и в неводных растворах диацетоксимные комплексные соединения.

Поступило
15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Hofmann, U. Erhard, Ber., 46, 1459 (1913). ² W. Hieber, F. Leutert, Ber., 60, 2207 (1927). ³ А. В. Бабаева, М. А. Мосягина, ДАН, 89, № 2 (1953). ⁴ А. В. Бабаева, М. А. Мосягина, С. С. Дюдина, ДАН, 89, № 3 (1953). ⁵ Л. А. Чугаев, М. С. Григорьева, Изв. сек. платины, в. 1, 14 (1920). ⁶ Л. А. Чугаев, В. В. Лебединский, С. Р., 161, 563 (1915).