

А. В. БАБАЕВА, М. А. МОСЯГИНА и С. С. ДЮДИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТОКСИМОМ

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

В одном из предыдущих исследований были описаны выделенные и изученные нами устойчивые в водной среде кетоксимные соединения двухвалентной платины (1). Соединение платины с ацетоксимом —

— дихлордиацетоксимплатина $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{Cl}_2\text{Pt}$, так же как и дихлородициклогексаноксимплатина $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{NOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \text{Cl}_2\text{Pt}$ существует

в двух геометрически изомерных формах. Ацетоксим образует также триацетоксимные соединения с платиной, внедрение же во внутреннюю сферу комплекса четвертой молекулы ацетоксима не осуществляется.

Нами получены и описаны аммиачноацетоксимные, пиридинацетоксимные и гидроксиламинацетоксимные соединения платины. Установлено, что в щелочной среде одна молекула ацетоксима отщепляет протон, возвращающийся на первоначальное место при действии кислот.

При расщеплении $[(\text{Aox NH}_3)_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2^*$, имеющего цис-конфигурацию, соляной кислотой получается не $[\text{Aox NH}_3 \text{Cl}_2 \text{Pt}]$, как этого требует закономерность Иергенсена, а $[(\text{NH}_3 \text{Cl})_2 \text{Pt}]$.

Продолжая исследования соединений платины с ацетоксимом, мы провели синтез ацетоксимных комплексов платины с кислотами заместителями, обладающими большим транс-влиянием, чем хлор. Аналогично цис- $[(\text{AoxCl})_2 \text{Pt}]$, цис- $[(\text{AoxBr})_2 \text{Pt}]$ получается при нагревании стехиометрических количеств, растворенных в виде бромоплатинита калия и ацетоксима.

Цис-дибромодиацетоксимплатина образуется в виде желтых призматических кристаллов с показателями преломления $N_g = 1,702$ и $N_p = 1,626^{**}$ и углом погасания до 45° . Растворима в воде, ацетоне и водно-ацетоновых смесях. Соединение является неэлектролитом. Температура разложения его $160-163^\circ$.

Найдено %: Pt 38,92; Br 31,61
Вычислено %: Pt 38,94; Br 31,92

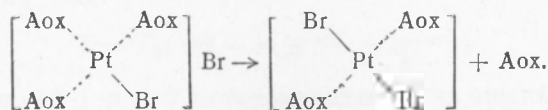
* Аох — ацетоксим.

** Все кристаллооптические данные получены Э. Е. Буровой.

При нагревании с серной кислотой бромид взрывает, что следует иметь в виду при анализах.

Конфигурация цис-дибромодиацетоксимплатины обоснована тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова.

Часто при проведении синтеза цис-дибромодиацетоксимплатины получается смесь цис- и транс-изомеров. Образование транс-изомера может быть объяснено тем, что цис-дибромид растворим в воде и поэтому реакция частично направляется в сторону появления бромотриацетоксимплатобромида $[\text{Aox}_3\text{BrPt}]\text{Br}$, последний же при нагревании превращается в транс-дибромодиацетоксимплатину

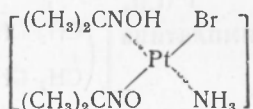


Смесь изомеров разделяется перекристаллизацией из водно-ацетонного раствора.

Бромотриацетоксимплатобромид кристаллизуется в виде бледно-желтых крупных призматических кристаллов при действии дибромодиацетоксимплатины на расплавленный ацетоксим.

Найдено %: Pt 34,10; Br 27,81
Вычислено %: Pt 34,00; Br 27,84

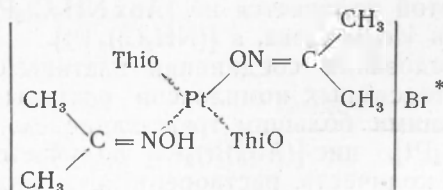
Цис $[(\text{AoxBr})_2\text{Pt}]$ растворяется в водном растворе аммиака. По упаривании раствора кристаллизуется светложелтое, плохо растворимое в воде и ацетоне соединение, анализ которого соответствует соединению:



Найдено %: Pt 44,54; Br 18,50
Вычислено %: Pt 44,66; Br 18,28

Дибромодиацетоксимплатина транс-конфигурации образуется, как уже было указано выше, при нагревании цис-изомера с избытком ацетоксима в водной среде. Соединение выделяется из раствора в виде желтых, блестящих пластинок, плохо растворимых в воде и хорошо в ацетоне, в водно-ацетонных смесях и растворах щелочей. Показатели преломления кристаллов: $N_g = 1,710$, $N_D = 1,607$.

Тиомочевина, реагируя с этим изомером, приводит к соединению:



что служит доказательством транс-конфигурации дибромидов.

Найдено %: Pt 34,30; Br 12,84
Вычислено %: Pt 34,11; Br 12,90

При проведении реакции с тиомочевинной в кислой среде выкристаллизовывается дитиомочевина-диацетоксимплатобромид $[2 \text{Thio} \cdot 2 \text{Aox Pt}]\text{Br}_2$.

Найдено %: Pt 27,59; Br 22,83
Вычислено %: Pt 27,60; Br 22,63

* Thio — тиомочевина.

В качестве исходного вещества для получения $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$ естественно было взять платонитрит калия $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ и действовать на него ацетоксимом. Однако вещество, полученное в результате взаимодействия этих исходных соединений, по составу не соответствует ни одной из возможных формул.

Обменная реакция между цис-дихлородиацетоксим платиной и азотистокислым натрием в водной среде приводит к образованию бесцветных пластинок $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$. При этом выделяются окислы азота и выход динитросоединения колеблется около 20%.

Значительно лучший, почти теоретический выход $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$ получается при действии ацетоксима на динитродихлороплатоат калия, цис-конфигурация которого в свое время была доказана И. И. Черняевым (2). Достаточно слабого нагревания (не выше 50°) смеси стехиометрических количеств реагентов в растворе, как начинает выпадать белый кристаллический осадок динитрита



При повышении температуры реакционной смеси выход динитродиацетоксимплатины уменьшается.

Кристаллы $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$ имеют форму ромбических пластинок. Соль хуже растворима в воде, чем соответствующие хлоро- и бромосоединения. Показатели преломления: $N_g = 1,656$, $N_p = 1,603$.

Найдено %: Pt 45,13; $N_{\text{общ}}$ 12,61; N_{NO_2} 6,96

Вычислено %: Pt 45,04; $N_{\text{общ}}$ 12,92; N_{NO_2} 6,46

Это же соединение может быть получено в весьма чистом состоянии при взаимодействии соли Везе и ацетоксима по уравнению:



К горячему раствору цис-динитрооксалатоплатоата калия (3,7 г) прибавляется 1,5 г ацетоксима. Через несколько минут раствор обесцвечивается и при охлаждении из него выкристаллизовываются крупные, бесцветные кристаллы $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$.

Цис-конфигурация диацетоксимдинитрита платины обосновывалась реакцией с этилендиамином. Известно, что этилендиамин образует в комплексном соединении пятичленный цикл с центральным атомом, замещая две внутрисферных группы в цис-положении. Анализ этилендиаминового комплекса позволяет судить о том, как расположены были компоненты внутренней сферы исходного соединения.

Ацетоновый раствор $[(\text{Aox NO}_2)_2\text{Pt}]$ в течение часа нагревался с этилендиамином (1 мол. комплекса на 1 мол. этилендиамина); кристаллы образовавшегося этилендиаминового комплекса перекристаллизовывались и анализировались:

Найдено %: Pt 56,10

$\text{Eп}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}^*$. Вычислено %: Pt 56,22

Следовательно, этилендиамин заместил две молекулы ацетоксима. Если бы замещены были одна нитрогруппа и один ацетоксим, то соединение содержало бы 46,45% платины. Большая координационная цепкость NO_2 -группы, ее большое транс-влияние являются к тому же предпосылкой для замещения именно двух ацетоксимных групп.

Изомерная динитродиацетоксимплатина транс-конфигурации была нами получена обменной реакцией между транс-дихлородиацетоксимплатиной и азотистокислым натрием: 1,3 г $[\text{Aox}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ и 0,5 NaNO_2 с

* Еп — этилендиамин.

20 мл воды растирались в течение получаса в фарфоровой ступке и оставались стоять в течение 2 час. Затем смесь переносилась в стакан, куда добавлялось еще 0,2 г азотистокислого натрия, разбавлялась водой и нагревалась на водяной бане при температуре 70°. Образовавшийся кристаллический осадок растворялся в едком калии и переосаждался соляной кислотой. Выход 66% от теории.

Транс-динитродиацетоксимплатина — бесцветные, мелкие, неопределенной формы кристаллы с показателями преломления: $N_g = 1,690$ и $N_p = 1,603$. Соединение плохо растворимо в ацетоне и воде. Водный раствор имеет рН 5,6.

Найдено %: Pt 45,03; $N_{\text{общ}}$ 12,11; N_{NO_2} 6,88
 Вычислено %: Pt 45,04; $N_{\text{общ}}$ 12,92; N_{NO_2} 6,46

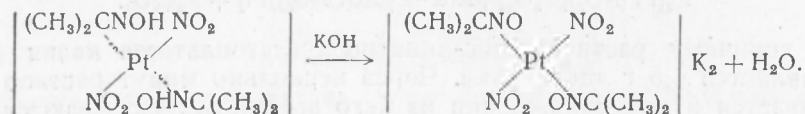
Реакция с этилендиамином показала наличие транс-конфигурации в полученном соединении.

Смесь динитродиацетоксимплатины и этилендиамина (1 мол. : 1 мол.) кипятилась в водном растворе в течение 2 час. Из полученного раствора хлороплатинит калия выделил соединение с формулой $[\text{K} \text{Aox} \text{NO}_2 \text{Pt}]_2 [\text{PtCl}_4]$.

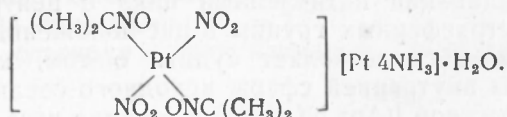
Найдено %: Pt 53,49
 Вычислено %: Pt 53,97

Замещение одной нитрогруппы и одного ацетоксима в молекуле динитродиацетоксимплатины могло произойти только в случае транс-конфигурации последней.

Транс- $[2\text{Aox}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ растворима в щелочах с отщеплением протонов от двух ацетоксимов и превращением исходного неэлектролита в трехионный электролит



Соединение, потерявшее два протона, выделялось из раствора в виде платотетрамминовой соли, кристаллизующейся с молекулой воды:



Таким образом, наши исследования показывают, что двухвалентная платина дает определенные и довольно устойчивые по отношению к воде соединения с ацетоксимом. Диацетоксимные соединения существуют в двух геометрически изомерных формах.

Институт общей и неорганической химии
 Академии наук СССР

Поступило
 15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Бабаева и М. А. Мосягина, ДАН, 89, № 2 (1953). ² И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, 5, 102 (1927).