Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ХИМИЯ

Л. М. ВОЛЬШТЕЙН и М. Ф. МОГИЛЕВКИНА

ВНУТРИКОМПЛЕКСНАЯ СОЛЬ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С β-АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 IV 1955)

Циклические соединения двухвалентной платины с простейшими α-аминокислотами (с гликоколем и α-аланином) хорошо изучены ([1,2]). Они имеют состав $[Pt(NH_2CH_2CO_2)_2]$ и $[Pt(NH_2CH(CH_3)CO_2)_2]$, содержат пятичленные циклы и являются прочными внутрикомплексными солями — неэлектролитами. Циклические соединения с α-аминокислотами известны и для многих других металлов. Однако циклические соединения платины с β-аминокислотами не были известны и вообще комплексные соединения металлов с β-аминокислотами почти не описаны. Недавно одним из нас ([3]) совместно с Г. Г. Мотягиной получена двуядерная внутрикомплексная соль хрома с β-аланином состава $[Cr_2(NH_2CH_2CH_2CO_2)_4(OH)_2]$. Однако не удалось получить внутрикомплексную соль хрома с тремя β-аланиновыми циклами, которая была бы аналогом описанных Л. А. Чугаевым ([4]) внутрикомплексных соединений с α-аминокислотами ($[Cr(NH_2CH_2CO_2)_3]$ и $[Cr(NH_2CH(CH_3)CO_2)_3]$). Чугаев отмечал, что β-аминокислоты (они могли бы образовать с металлами шестичленные циклы) гораздо менее склонны к образованию внутрикомплексных солей, чем α-аминокислоты ([4]).

Представлялось интересным попытаться получить циклические соединения β-аланина с таким типичным комплексообразователем, каким является платина.

Непосредственное взаимодействие хлороплатинита калия с β-аланином, как показал опыт, не приводит к получению внутрикомплексной соли. Между тем внутрикомплексные соли с гликоколем и α-аланином легко образуются ([1,2]) при взаимодействии этих аминокислот с K_2PtCl_4. Тем не менее нам удалось получить внутрикомплексную соль двухвалентной платины с β-аланином «обходным» путем. Первоначально мы выделили нециклическое соединение платины с β-аланином, исходя из которого легко получили внутрикомплексную соль $[Pt(NH_2CH_2CH_2CO_2)_2]$. В настоящем сообщении мы опишем внутрикомплексную соль, ряд ее нециклических производных и приведем доказательства транс-конфигурации полученных соединений.

Экспериментальная часть

Мы брали 4 мМ K_2PtCl_4, 18 мМ β-аланина, 8 мМ KOH в виде 0,8 М раствора и нагревали около 5 час. на водяной бане. Наблюдалось постепенное исчезновение окраски K_2PtCl_4, но из почти бесцветного раствора даже после охлаждения не происходило кристаллизации каких-либо продуктов реакции. К полученному раствору мы добавляли 15 мл концентрированной HCl и кипятили 10 мин.; при этом раствор становился желтым. После охлаждения наблюдалось обильное выпадение осадка желтого цвета (кристаллы моноклинной сингонии). Осадок отсасывался, промывался водой, спиртом, эфиром и высушивался до постоянного веса

при 110°. Полученное вещество мало растворимо в холодной воде, но раствор показывает резко кислую реакцию по метилоранжу, дает с $AgNO_3$ муть на холоду и значительный осадок при нагревании до кипения. Вещество хорошо титруется на холоду щелочью в присутствии фенолфталеина, причем момент нейтрализации почти совпадает с переходом в раствор последних кристаллов. Анализы показали, что полученное в разных опытах вещество имеет воспроизводимый состав, отвечающий формуле $[Pt(NH_2CH_2CH_2CO_2H)_2Cl_2]$ *(дихлородибетааланин-платина).

Найдено %: Pt 43,5; 43,65; 43,99; Cl 16,4; 16,35; H^+ 0,460; 0,457
$[Pt(\beta H)_2Cl_2]$. Вычислено %: Pt 43,94; Cl 16,00; H^+ 0,454

Кислотные свойства соединения и его отношение к $AgNO_3$ находятся в согласии с приведенной координационной формулой. Выход дихлорида по отношению к количеству исходного K_2PtCl_4 составляет 64—68%.

После оттитровывания дихлорида 0,1 *М* раствором КОН наблюдалось на холоду очень медленное выпадение белого кристаллического осадка. Последний отсасывался, промывался водой, спиртом и высушивался при 110°. Полученная соль (кристаллы игольчатой формы) не содержит хлора, очень плохо растворима в холодной и несколько лучше в горячей воде, показывает в растворе нейтральную реакцию. Представлялось вероятным, что полученное соединение является внутрикомплексной солью состава $[Pt(NH_2CH_2CH_2COO)_2]$ (дибетааланиноплатина).

Найдено %: Pt 52,19; 52,29; 52,32; 52,63; N 7,70
$[Pt\beta_2]$. Вычислено %; Pt 52,56; N 7,54

Молекулярная электропроводность 0,001 *М* раствора при 25° найдена равной 0,1 $ом^{-1}$ $см^2$, что подтверждает координационную формулу внутрикомплексного неэлектролита. Очевидно, что действие щелочи на дихлорид приводит к замыканию циклов:

$$[Pt(\beta H)_2Cl_2] + 2KOH \longrightarrow [Pt\beta_2] + 2KCl + 2H_2O. \quad (1)$$

Выход $[Pt\beta_2]$ по отношению к количеству дихлорида составляет около 70%.

Мы действовали на $[Pt\beta_2]$ соляной кислотой (1:1) при кипячении. Исходная соль растворялась, цвет раствора становился желтым. После охлаждения выпадал желтый осадок дихлорида. Найдено Pt 43,74%, теория 43,94%. Очевидно, что при действии кислоты на $[Pt\beta_2]$ происходит размыкание циклов:

$$[Pt\beta_2] + 2HCl \rightarrow [Pt(\beta H)_2Cl_2]. \quad (2)$$

Полученный при этом дихлорид не только по составу, но и по кристаллооптическим константам тождествен дихлориду, из которого получалась (I) внутрикомплексная соль. Таким образом, мы осуществили замкнутый цикл превращений:

$$[Pt(\beta H)_2Cl_2] \rightarrow [Pt\beta_2] \rightarrow [Pt(\beta H)_2Cl_2].$$

Внутрикомплексная соль, а также дихлорид могли бы существовать в виде двух геометрических изомеров. Фактически все полученные в наших опытах образцы $[Pt\beta_2]$ имели одинаковые свойства и при микроскопическом исследовании оказывались однородными. То же самое можно сказать об образцах дихлорида. Несомненно, что в условиях наших опытов получался только один из двух теоретически возможных изомеров $[Pt\beta_2]$ и, соответственно, $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$.

Для установления конфигурации дихлорида мы использовали тиомочевинную реакцию Н. С. Курнакова. В мягких условиях ведения

* Координированные молекулы β-аланина ниже обозначаются βH. Замкнувшие цикл радикалы $NH_2CH_2CH_2CO_2^-$ обозначаются β.

реакции дихлорид образует с Thio ($=CSN_2H_4$) дитиопроизводное $[Pt(\beta H)_2(Thio)_2]Cl_2$ (дибетааланиндитиокарбамидплатохлорид), выпадающее в виде белого осадка при добавлении концентрированной HCl. Это соединение показывает в растворе сильно кислую реакцию и количественно оттитровывается щелочью. Мы анализировали воздушно-сухое вещество, так как сушение при температуре выше 70—80° приводит к частичному разложению. Получение этого соединения повторялось несколько раз, результаты анализов оказались воспроизводимыми и отвечающими моногидрату дитиопроизводного.

Найдено %: Pt 31,87; 31,95; 32,04; 31,88; Cl 11,79; H^+ 0,326
$[Pt(\beta H)_2(Thio)_2]Cl_2$, H_2O. Вычислено %: Pt 31,78; Cl 11,54; H^+ 0,328

Получение дитиопроизводного (со значительным выходом — до 87%) и отсутствие в продукте реакции тетратиопроизводного $[Pt(Thio)_4]Cl_2$ являются доказательством транс-конфигурации дихлорида.

Далее мы действовали на дихлорид концентрированным раствором аммиака при нагревании. Желтый дихлорид при этом превращался в белый осадок. Отдельные опыты показали, что белый осадок представляет собой тетрамин-неэлектролит состава $[Pt\overset{I}{\beta}_2(NH_3)_2]$, где $\overset{I}{\beta}$ обозначает радикал β-аланина, не замкнувший цикла. Затем мы приливали к белому осадку избыток концентрированной HCl, что превращало его в новый продукт реакции, плохо растворимый в кислоте. Осадок отсасывался, промывался раствором HCl (1:1), спиртом, эфиром, высушивался до постоянного веса при 110°. Полученное вещество имеет белый цвет, растворимо в воде, раствор моментально дает осадок с $AgNO_3$, показывает сильно кислую реакцию и четко титруется щелочью в присутствии фенолфталеина. Эти свойства в совокупности с данными анализов показывают, что в конечном итоге мы выделили соединение состава $[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ (диаминдибетааланинплатохлорид).

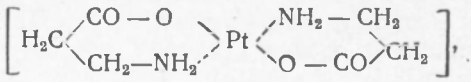
Найдено %: Pt 40,71; 40,67; H^+ 0,412
$[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$. Вычислено %: Pt 40,81; H^+ 0,421

Добавление избытка HCl к $[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ и продолжительное кипячение приводят к образованию бледножелтого осадка хлорида 2-го основания Рейзе $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Найдено Pt 65,34 и 65,4%, теория 65,03%. Отношение полученного осадка к тиомочевине и другие качественные испытания показали, что он не содержит хлорида Пейроне. Выход $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ по отношению к количеству $[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ составлял ~52%. Получение хлорида 2-го основания Рейзе является доказательством транс-конфигурации исходного дихлорида. Описанные превращения последовательно идут согласно схеме:

$$\begin{bmatrix} \beta H & Cl \\ & Pt \\ Cl & \beta H \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \overset{I}{\beta} & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & \overset{I}{\beta} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \beta H & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & \beta H \end{bmatrix} Cl_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} Cl & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}$$

Последняя стадия превращения, представляющая собой иергенсеновское расщепление, может привести также к исходному дихлориду. Опыты показали, что дихлорид длительное время сохраняется даже в условиях кипячения с концентрированной HCl. При проведении иергенсеновского расщепления в концентрированном растворе получается смесь $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$. Поэтому нам приходилось кипятить в сравнительно разбавленном растворе, чтобы по охлаждении дихлорид не выкристаллизовывался и получалась бы чистая соль Рейзе.

Доказательство транс-конфигурации дихлорида является вместе с тем доказательством транс-конфигурации внутрикомплексной соли



поскольку последняя получается из дихлорида и легко вновь переходит в него: (1) и (2). Отметим, что внутрикомплексная соль двухвалентной платины с α-аланином также получена только в виде транс-изомера ([2]).

При оттитровывании 0,1 *М* раствором КОН навески $[Pt(\beta H)_2(Thio)_2]Cl_2$ выпадал белый осадок. Выяснилось, что при этом получается тетраминнеэлектролит, имеющий состав $[Pt\overset{I}{\beta}_2(Thio)_2]$ (дибетааланинодитиокарбамидплатина). Найдено Pt 37,43%, теория 37,30%. Молекулярная электропроводность в 0,0005 *М* растворе найдена при 25° равной 2,6 $ом^{-1}см^2$.

Таким образом, мы получили соединения с β-аланином, в которых реализованы 3 вида связи аминокислот с металлами, а именно: циклическое соединение $[Pt\beta_2]$, соединения с молекулами аминокислоты $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$, $[Pt(\beta H)_2(Thio)_2]Cl_2$, $[Pt(\beta H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ и соединение с незамкнувшим цикл радикалом $[Pt\overset{I}{\beta}_2(Thio)_2]$.

Остается открытым вопрос о возможности получения цис-изомера $[Pt\beta_2]$ и вопрос о природе тех растворимых в воде соединений (образующихся при взаимодействии K_2PtCl_4 с βH и щелочью), из которых мы получали дихлорид $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$. Исследование продолжается.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
12 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Платин. инст., 9, 55 (1932). [2] А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 885 (1937). [3] Л. М. Волштейн, Г. Г. Мотягина, ДАН, 99, 399 (1954). [4] Л. А. Чугаев, Е. Сербин, C. R., 151, 1361 (1910).