

АННА ГЕЛЬМАН

СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ЭТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Исследование этиленовых соединений платины (1) показало, что этилен как заместитель ведет себя весьма своеобразно:

а) несмотря на отсутствие постоянного дипольного момента, он легко присоединяется к иону платины, образуя целый ряд типичных комплексных соединений;

б) этилен проявляет во внутренней сфере комплекса большое транс-влияние, превышающее транс-влияние Cl' , Br' и NO_2' .

Получение изомеров состава $\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2$ и $\text{PtC}_2\text{H}_4\text{PyCl}_2$ путем очедности введения нейтральных молекул во внутреннюю сферу (2) послужило прекрасным подтверждением высказанного нами положения о большом транс-влиянии этилена.

Замена хлора бромом во внутренней сфере этиленовых соединений, как мы увидим в дальнейшем, никаких существенных изменений в свойства их не внесла.

Эти особенности этиленовых соединений платины побудили нас продолжить исследование, чтобы выяснить, — связаны ли эти особенности именно с этиленом или же они распространяются и на его гомологи.

Соединения платины с гомологами этилена впервые были исследованы Бирнбаумом (K. Birnbaum, 3), получившим в 1868 г. пропиленовую и амиленовую соли Цейзе. Работы Андерсона (S. Anderson, 4), Хараша и Ашфорда (M. S. Kharash и T. A. Ashford, 5) значительно расширили число известных соединений платины с непредельными углеводородами.

Нам интересно было провести исследование этих соединений в том же направлении, что и в случае с этиленом, т. е. выявить координационную прочность этих углеводородов, транс-влияние, наличие пространственной изомерии.

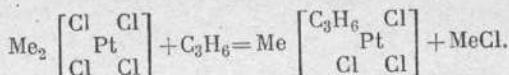
В качестве объектов исследования на первое время мы выбрали пропилен, бутилен и стирол по вполне понятным соображениям: постоянные дипольные моменты этих молекул, если и не равны нулю, то определенно малы (порядка $0,37 \cdot 10^{-24}$ эл. ед.) и вряд ли могут иметь какое-нибудь значение для координационного присоединения. Следовательно, речь может итти только о наведенных дипольных моментах, связанных с молекуллярной рефракцией пропилена, бутилена и стирола.

Исследование мы начали с пропиленовых соединений. Методика работы осталась прежней.

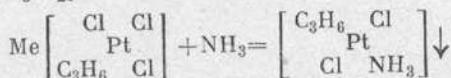
Пропилен, полученный пропусканием паров изопропилового спирта над нагретым гелем окиси алюминия, промывался щелочью и серной кислотой и собирался в газометр. Концентрированный раствор хлороплатината калия или аммония, слегка подкисленный соляной кислотой во избежание восстановления, обрабатывался пропиленом на холода.

Через двое-трое суток раствор заметно желтел, а через семь суток ста-

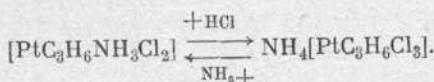
новился совершенно желтым и прозрачным. Реакция гладко протекала по уравнению:



Прибавляя к золотисто-желтому фильтрату аммиак (осторожно, по каплям), получили $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{NH}_3\text{Cl}_2]$:



Желтый мелкокристаллический осадок $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ надо немедленно отфильтровать, в противном случае он начинает зеленеть и разлагаться. Правда, его легко очистить, растворяя в 2N соляной кислоте, фильтруя и вновь осаждая аммиаком по уравнению:



Привожу анализ этого вещества:

| Навеска (г) | Обработка | Pt (г) | AgCl (г) | % Pt | % Cl |
|---|---|-----------|-------------|-------|-------|
| 0.0794 | Прокаливание с H_2SO_4 | 0.0478 | | 60.20 | |
| 0.0792 | Восстановление цинком и прибавление AgNO_3 | | 0.0695 | | 21.71 |
| Теоретически для $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, мол. в. 325.15, рассчитано: | | 60.03 | | 21.83 | |

Прибавляя к раствору пропиленовой соли Цейзе пиридин, получаем соответственно пропиленпиридиновый дихлорид платины:



Практически вместо пиридина лучше действовать PyHCl (не получается грязной, клейкой массы); при этом сначала происходит побеление, затем порозование раствора, и, наконец, при постоянном помешивании стеклянной палочкой, выпадает прекрасный ярко-желтый мелкокристаллический осадок.

Осадок легко растворяется в спирте и в N/2 HCl на холода. Хорошо промытый холодной дистиллированной водой и высущенный в эксикаторе над P_2O_5 , осадок дал при анализе следующие результаты:

| Навеска (г) | Обработка | Pt (г) | AgCl (г) | % Pt | % Cl |
|---|--|-----------|-------------|-------|-------|
| 0.1353 | После прокаливания с H_2SO_4 | 0.0680 | — | 50.26 | — |
| 0.0972 | После спекания с содой и прибавления AgNO_3 | — | 0.0740 | — | 18.83 |
| Теоретически для $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}_2]$, мол. в. 387.23, рассчитано: | | 50.41 | | 18.34 | |

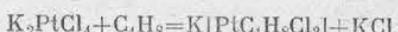
Свойства аммиачного и пиридинового пропилендихлоридов платины совершенно аналогичны со свойствами соответствующих этиленовых соединений транс-конфигурации, но они менее устойчивы, чем этиленовые.

Любопытно отметить, что при действии на пропиленовый трихлорид

солью 1-го основания Рейзе получить стойкий цеизит не удается. Вначале образуется, как обычно, желтый осадок, но он тут же начинает зеленеть и переходит в соль Магнуса.

При обработке пропиленом водного раствора соли Косса цис-дихлорид не выпадает. Из спиртового раствора пропилен выделяет небольшой кристаллический осадочек ярко-желтого цвета; из-за малого выхода осадок не исследован.

Бутиленовыми соединениями платины занималась студентка М. М. Бауман. Совершенно гладко протекала реакция:



Реакция:



также шла обычным порядком.

Бутиленпиридиновый дихлорид платины представляет собой клейкую, маслянистую массу желтого цвета. Закристаллизовать его полностью так и не удалось. Вследствие этого вещество получалось всегда загрязненным, и анализ его давал только приближенные результаты:

Навеска 0.0647 г после прокаливания с H_2SO_4 дала 0.0326 г Pt; % Pt — 50.39

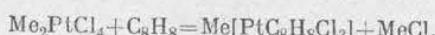
» 0.0747 » » » 0.0355 » Pt; % Pt — 47.52

Теоретически для $[\text{PtC}_4\text{H}_8\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}_2]$, мол. в. 401.26, рассчитано: % Pt — 48.65

Поведение бутиленпиридинового хлорида платины полностью напоминает транс-этиленпиридиновый хлорид; цис-форму получить не удалось.

ФЕНИЛЭТИЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Со стиролом реакция протекает гладко на холода в односпиртовом растворе по уравнению:



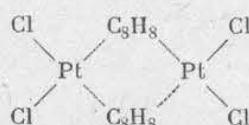
В результате реакции, кроме растворимой соли Цеизе $\text{Me}[\text{PtC}_8\text{H}_8\text{Cl}_3]$, всегда получается побочный, нерастворимый продукт реакции. Это мелко-кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Скорее всего можно было ожидать, что выпал дистиролдихлорид платины $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Cl}_2]$. Отфильтрованное, промытое водой и спиртом вещество, после сушки в экскаторе над P_2O_5 , было проанализировано, и анализ указал на совершенно другое соединение.

Навеска 0.0735 г после прокаливания с H_2SO_4 дала 0.0381 г Pt; % Pt — 51.84

» 0.0800 » » » 0.0421 » Pt; % Pt — 52.62

» 0.0525 » » восстановления Zn и прибавления AgNO_3 дала 0.0408 г AgCl; % Cl — 19.22

Видимо, мы получили стиролдихлоридплатину



Для $[\text{PtC}_8\text{H}_8\text{Cl}_2]$, мол. в. 370.23, требуется Pt — 52.73%, Cl — 19.18%. Раствор, приготовленный из 0.4 г $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, 3 мл воды, 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 0.2 мл стирола, выделил через трое суток 0.05 г $[\text{PtC}_8\text{H}_8\text{Cl}_2]$. Выход составляет 12.5% теории.

Соединение это получено другими способами и описано американцами Харашем и Апфордом (5), а также английским ученым Андерсоном в 1936 г.

Попытка перейти от $[PtC_8H_8Cl_2]_2$ к $[Pt(C_8H_8)_2Cl_2]$ не увенчалась успехом. Невольное сомнение вызывает замечание Андерсона (4), что при действии стиролом на $[PtC_2H_4Cl_2]_2$ получается $[PtC_8H_8Cl_2]$ со значительной примесью $[Pt(C_8H_8)_2Cl_2]$. При анализе фенилэтиленовых соединений можно легко допустить ошибку. Автор определял только содержание платины и, получив пониженный результат последней, объяснил это примесью $[Pt(C_8H_8)_2Cl_2]$.

Соединение $[PtC_8H_8Cl_2]_2$ приходится анализировать на платину с большими предосторожностями, иначе происходит потеря нескольких процентов платины, определение же содержания хлора всегда дает хорошие результаты.

Мы уже давно стремимся получить соединения типа $[Pt(C_nH_{2n})_2Cl_2]$, но пока совершенно безрезультатно. Соединения этого типа очень интересны с теоретической точки зрения, с точки зрения транс-влияния.

Приписывая этилену и этиленовым углеводородам большое транс-влияние во внутренней сфере комплексного соединения, мы не можем это совместить с невозможностью получения соединений типа $[Pt(C_nH_{2n})_2Cl_2]$ и в то же время не можем дать этому факту рационального объяснения. Теперь Андерсону, вероятно, станет понятным, почему нас так заинтересовало соединение $[Pt(C_8H_8)_2Cl_2]$ и почему мы относимся с некоторой осторожностью к его утверждениям.

Прибавлением амиака к фенилэтиленовой соли Цейзе получен фенилэтиленаминхлорид платины:



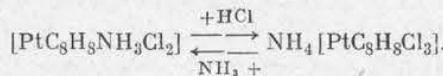
Оранжевый мелкокристаллический осадок отфильтровывался, промывался несколько раз водой, дважды небольшим количеством этилового спирта и сушился в экскаторе до постоянного веса, после чего анализировался.

Навеска 0,0831 г дала при прокаливании 0,0417 г Pt; % Pt — 50,19
 » 0,0910 » » » 0,0455 » Pt; % Pt — 50,00
 » 0,0992 » » после восстановления Zn и прибавления

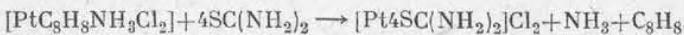
$AgNO_3$ дала 0,0755 г $AgCl$; % Cl — 18,82

Теоретически для $[PtC_8H_8NH_3Cl_2]$, мол. в. 387,23, рассчитано:
 % Pt — 50,42; % Cl — 18,34

$[PtC_8H_8NH_3Cl_2]$ можно растворить в соляной кислоте и вновь осадить амиаком. Наблюдается хорошо знакомое равновесие:



С тиомочевиной $[PtC_8H_8NH_3Cl_2]$ реагирует по уравнению:



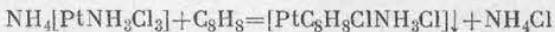
Навеска 0,0439 дала после прокаливания 0,0150 г Pt; % Pt — 34,16

$Pt_4SC(NH_2)_2$ содержит % Pt — 34,21

Полностью свойства $[PtC_8H_8NH_3Cl_2]$ приведены в табл. 1.

Прибавлением пиридина к $Me[PtC_8H_8Cl_3]$ получено соединение состава $[PtC_8H_8PyCl_2]$, сходное по свойствам с $[PtC_8H_8NH_3Cl_2]$.

При действии стирола на насыщенный спиртовый раствор соли Косса, при комнатной температуре, через сутки выпал великолепный кристаллический осадок желтого цвета, напоминающий по виду $[PtNH_3C_2H_4Cl_2]$ (пис):



Осадок промывался водой и спиртом, после чего сушился в экскаторе.

Результаты анализа:

Навеска 0.0679 г после прокаливания дала 0.0341 г Pt; %Pt — 50.22
 » 0.0931 » » » 0.0469 » Pt; %Pt — 50.37
 » 0.1356 » » восстановления Zn и прибавления AgNO₃
 » 0.4301 г при $p = 761.8$ мм и $t = 17^{\circ}\text{C}$ дала 4.5 см³ N₂; N — 3.99
 Для [PtC₈H₈ClNH₃Cl], мол. в. 387.23, рассчитано: Pt — 50.42%;
 Cl — 18.34%; N — 3.62%.

Свойства этого соединения также приведены полностью в табл. 1.

[PtC₈H₈NH₃Cl₂]

Таблица 1

| Свойство | Цис-изомер | Транс-изомер |
|---|--|--|
| Цвет | Бледно-желтый | Оранжевый |
| Растворимость в воде при 25°C | 0.000 г в 100 см ³ раствора | 0.007 г в 100 см ³ раствора |
| Растворимость в C ₂ H ₅ OH при 25°C | 0.119 г в 100 см ³ раствора | 0.746 г в 100 см ³ раствора |
| Отношение к AgNO ₃ на холоду | Дает осадок AgCl | Слабая опалесценция через 5—7 минут |
| Отношение к HCl на холоду | Не растворяется | Растворяется, образуя NH ₄ [PtC ₈ H ₈ Cl ₃] |
| Отношение к SC(NH ₂) ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Cl ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Cl ₂ |
| Отношение к нагреванию водного раствора | Начинает разлагаться на 20—25-й минуте кипячения | Начинает разлагаться на 15-й минуте кипячения |
| Отношение к нагреванию сухого вещества в капилляре | Разлагается при 178° | Разлагается при 134—135° |

Из таблицы видно, что фенилэтиленовые соединения платины существуют в тех же двух формах, что и этиленовые.

На примере стироловых соединений платины мы еще раз убеждаемся, что непредельные углеводороды этиленового ряда, вступая в комплексную молекулу, проявляют, подобно этилену, большое транс-влияние.

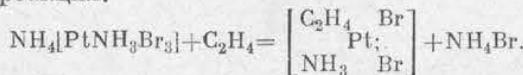
Подтверждается и высказанное нами положение, что изомеры подобных соединений получаются только путем смены очередности введения аминов и непредельных углеводородов во внутреннюю сферу.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕНАМИНБРОМИДОВ ПЛАТИНЫ

На полученную по способу Иоргенсена соль Косса подействовали бромистым калием. Раствор слегка нагрели и оставили на холода в течение двух часов. Затем обработали его этиленом под небольшим давлением (из газометра).

На другой день выпали красивые оранжево-желтые кристаллы.

Ожидаемая реакция:



Анализ полученного осадка подтвердил наше предположение:

Навеска 0.0881 г дала 0.0822 г AgBr; %Br — 39.71

» 0.0801 » » 0.0395 » Pt; %Pt — 49.31

Рассчитано для [PtC₂H₄Br NH₃Br], мол. в. 400.07,

Pt — 48.8%; Br — 39.94%

Несколько повышенное содержание платины объясняется небольшой примесью хлорида. Транс-форма легко получается при обработке бромистым калием соли Цейзе с последующим осаждением аммиаком (см. табл. 2).

[PtC₂H₄NH₃Br₂]

Таблица 2

| Свойство | Цис-изомер | Транс-изомер |
|---|--|---|
| Цвет | Ярко-желтый | Желтый |
| Растворимость в воде при 25°C | 0.226 г в 100 см ³ раствора | 0.103 г в 100 см ³ раствора |
| Растворимость в C ₂ H ₅ OH при 25°C | 0.136 г в 100 см ³ раствора | 0.407 г в 100 см ³ раствора |
| Отношение к AgNO ₃ | Сразу появляется муть и осаждается AgBr | Слабая опалесценция, осадка нет |
| Отношение к HCl на ходу | Не растворяется | Образует NH ₄ [PtC ₂ H ₄ Br ₂ Cl] |
| Отношение к SC(NH ₂) ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Br ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Br ₂ |
| Отношение к нагреванию водного раствора | Разлагается при кипячении на 5—6-й минуте | Разлагается при кипячении на 2—3-й минуте |
| Отношение к нагреванию сухого вещества в капилляре | Разлагается при 167.5° | Разлагается при 138—138.5° |

Совершенно аналогично получены этиленпиридиндибромиды платины [PtC₂H₄PyBr₂] и [PtC₂H₄Br PyBr] (см. табл. 3).

[PtC₂H₄C₅H₅NBr₂]

Таблица 3

| Свойство | Цис-изомер | Транс-изомер |
|--|--|--|
| Цвет | Оранжево-желтый | Темножелтый |
| Растворимость в воде при 25°C | 0.065 г в 100 см ³ раствора | 0.020 г в 100 см ³ раствора |
| Растворимость в C ₂ H ₅ OH при 25° | 0.000 г в 100 см ³ раствора | 0.451 г в 100 см ³ раствора |
| Отношение к AgNO ₃ на ходу | Дает осадок AgBr | Осадка нет |
| Отношение к HCl на ходу | Не растворяется | Растворяется и образует PyH[PtEtBr ₂ Cl] |
| Отношение к SC(NH ₂) ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Br ₂ | Образует Pt ₄ SC(NH ₂) ₂ Br ₂ |
| Отношение к нагреванию водного раствора | Частично разлагается при кипячении на 9—10-й минуте | Разлагается при кипячении через 2—3 минуты |
| Отношение к нагреванию сухого вещества | Разлагается при 159.5—160° | Разлагается при 118—118.5° |

Навеска 0.0960 г дала после прокаливания с H₂SO₄ 0.404 г Pt; %Pt — 42.08
Для [PtPyBrC₂H₄Br] рассчитано: %Pt — 42.25

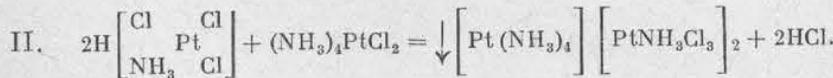
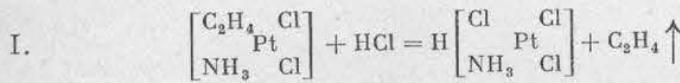
В заключение следует еще остановиться на своеобразной попытке перехода от цис- к транс-форме. При кипячении [PtNH₃ClC₂H₄Cl] (цис) с 10—12% HCl в течение 15—20 мин. вещество постепенно растворяется. По ох-

лаждении только часть вещества выпала без изменения (перекристаллизовалась), большая же часть осталась в растворе. Зная, что $[PtNH_3ClC_2H_4Cl]$ на холода не растворяется в HCl, в фильтрате можно было ожидать или соль Цейзе или соль Косса. Если бы оказалась соль Цейзе, то, обработав ее аммиаком, можно было бы получить $[PtNH_3C_2H_4Cl_2]$ транс-формы.

Однако фильтрат не дал осадка ни с аммиаком, ни с пиридином. С солью 1-го основания Рейзе выпал обильный ярко-желтый осадок. Анализ показал, что мы имеем дело с $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$, т. е. что в фильтрате была соль Косса, а не соль Цейзе.

Навеска 0.1044 г дала при прокаливании 0.0680 г Pt; %Pt — 65.13
Рассчитано %Pt — 65.02

Следовательно, реакции протекали таким образом:



Для характеристики этилена как заместителя этот факт очень интересен. С одной стороны, этилен носитель большого транс-влияния, а с другой стороны, легко вытесняется из соединений при действии избытком аммиака или пиридина, точно так же, как и при кипячении с крепким раствором соляной кислоты. Безупречно объяснить эти факты сейчас не беремся.

ВЫВОДЫ

1. Исследование пропиленовых, бутиленовых и фенилэтиленовых соединений платины показало, что все эти углеводороды, подобно этилену, обладают большим транс-влиянием.

2. Фенилэтиленовые соединения платины нашим методом получены в цис- и транс-форме; получены пространственные изомеры этиленаминыдибромидов платины.

3. Большое транс-влияние этилена и этиленовых углеводородов (нейтральных молекул, обладающих нулевым или определенно малым дипольным моментом) требует теоретического объяснения. Для нас сейчас ясно только одно, что здесь имеется связь с ненасыщенностью атомов углерода.

4. Формулировку закономерности транс-влияния, данную И. И. Черняевым в 1926 г., необходимо расширить таким образом.

Наиболее реакцеспособным местом во внутренней сфере комплекса является то, которое находится в транс-положении к активному заместителю. При этом активными заместителями (обладающими большим транс-влиянием) являются не только «кислые группы» (старая формулировка), но и такие молекулы, как тиомочевина и этиленовые углеводороды.

Окись углерода также занимает место в этом ряду. (Совместная работа автора и М. М. Бауман о соединениях платины с окисью углерода готовится к печати.) Можно полагать, что число таких молекул при дальнейших исследованиях будет все увеличиваться.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить члена-корреспондента Академии Наук СССР проф. И. И. Черняева за ряд советов при выполнении настоящего исследования, а также за дружескую помощь в реактивами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. и Гельман А. Д. Изв. Сектора платин, ИОНХ АН, вып. 14, 77 (1936).
2. Черняев И. И. и Гельман А. Д. ДАН, т. IV, № 4, 173, 1936.
3. Birnbaum K. Lieb. Ann., 145, 67, 1868.
4. Anderson S. Journ. Chem. Soc., 1042, июль 1936.
5. Kharash M. S. и Ashford T. A. Journ. Am. Chem. Soc., 58, 9, 1733 (1936).

Поступило в редакцию
15 апреля 1938 г.

Лаборатория неорг. химии
Ленинградского гос. университета