

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ  
С ДИАЛЛИЛАМИНОМ**

Систематическое исследование комплексных соединений платины с ненасыщенными молекулами было начато работами И. И. Черняева и А. Д. Гельман [1]. В дальнейшем А. Д. Гельман [2] получила и изучила соединения платины с этиленом и некоторыми его гомологами, бутадиеном и диаллилом, а также соединениями типа окиси углерода и окиси азота. При этом было установлено, что ненасыщенные молекулы во внутренней сфере комплексного соединения обладают повышенной трансактивностью. Для соединений с двумя двойными связями было установлено, что обе ненасыщенные связи могут участвовать в координационном присоединении отдельно с образованием многоядерных комплексных соединений, не замыкая цикла с центральным атомом. Этими работами было показано, что все исследованные ненасыщенные молекулы образуют комплексные соединения только с двухвалентной платиной, и констатирована невозможность получения соединений, содержащих во внутренней сфере две или более ненасыщенные молекулы, и отсюда как следствие невозможность получить циклические соединения с ненасыщенными заместителями.

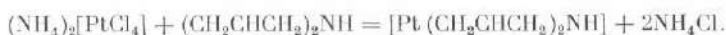
Проведенные ранее А. М. Рубинштейном [3,4] исследования комплексных соединений платины со сложными аминами ( $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами, галондоаминопиридинами) также не привели к получению соединений, содержащих во внутренней сфере цикл. Все амины занимали одно координационное место.

Представим себе такой нейтральный заместитель, в молекуле которого кроме двойной связи имеются атомы, способные к координации. Будет ли в этом случае иметь место присоединение с образованием цикла? Для решения этого вопроса нами было начато исследование комплексных соединений платины с диаллиламином.

Диаллиламин, строение которого выражается формулой  $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{NH}$ , является вторичным амином и относится к классу ненасыщенных соединений; в связи с этим в координационном присоединении у него могут участвовать как азот аминогруппы, так и двойные связи. Поэтому изучение комплексных соединений платины с диаллиламином представляет интерес как с точки зрения изучения характера связи диаллиламина с платиной, так и с точки зрения подтверждения правила циклов Л. А. Чугаева [5].

Диаллиламин (для краткости мы в дальнейшем будем обозначать его буквой D) представляет собой жидкость с температурой кипения  $111-112^\circ$ . При действии диаллиламина на насыщенный раствор хлорплатинита аммония (насыщенный раствор может иметь в осадке и твердую

фазу) уже в первые 2—3 мин. начинается выделение темножелтой соли. Через 15—20 мин. из раствора начинает выделяться вторая соль — светложелтая. Пользуясь тем, что эти соли имеют различную скорость образования, мы их разделили обычным фильтрованием. Исследование состава темножелтой соли показало, что она содержит только одну молекулу диаллиламина. Состав полученного соединения отвечает формуле  $[\text{PtDCl}_2]$ . Следовательно, диаллиламин занимает два координационных места, т. е. образует цикл. Образование этой соли протекает по уравнению



Многочисленные повторения синтеза привели к одним и тем же результатам. Выход соли колеблется в пределах 57—72%.

Приводим данные анализов:

0,1161 г соли дали	0,0622 г Pt
0,1580 г » »	0,0848 г Pt
0,0830 г » »	0,0668 г AgCl
0,0791 г » »	0,0634 г AgCl
0,005341 г » »	0,24 мл $\text{N}_2$ при $p = 751$ мм, $t = 18,6^\circ$

Найдено: Pt — 53,57; 53,67%; Cl — 19,90; 19,87%; N — 5,04%

Вычислено для  $[\text{PtDCl}_2]$ : Pt — 53,73%; Cl — 19,52%; N — 3,85%

Исследование осадка светложелтой соли, всегда получающейся при синтезах первой соли, показало, что он имеет то же процентное содержание Pt, Cl и N, что и темножелтая соль и, следовательно, ее состав выражается также формулой  $[\text{PtDCl}_2]$ .

Приводим данные анализов:

0,0826 г соли дали	0,0442 г Pt
0,1062 г » »	0,0566 г Pt
0,0874 г » »	0,0680 г AgCl
0,006836 г » »	0,26 мл $\text{N}_2$ при $p = 751$ мм, $t = 22,5^\circ$
0,003600 г » »	0,15 мл $\text{N}_2$ при $p = 746$ мм, $t = 22,2^\circ$

Найдено: Pt — 53,54; 53,30%; Cl — 19,29%; N — 4,18; 4,57%

Вычислено для  $[\text{PtDCl}_2]$ : Pt — 53,73%; Cl — 19,52%; N — 3,85%

Содержание азота в светложелтой соли ближе к теоретическому, так как эта соль образуется во вторую фазу реакции, когда избытка диаллиламина, удалить который при промывании соли водой трудно, уже нет.

Несмотря на одинаковый состав, такие свойства светлой соли, как цвет, показатель преломления (для темножелтой 1,68, для светлой 1,72), растворимость (темножелтая соль плохо смачивается водой и нерастворима, растворимость светложелтой соли составляет 0,040 г в 100 г раствора), отличаются от этих же свойств темножелтой соли.

По аналогии с реакцией взаимодействия аммиака с хлороплатинитом, в результате которой имеет место образование дихлордиамминплатины  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и ее димера — соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  мы предположили, что светложелтая соль, выделяющаяся во вторую фазу реакции между диаллиламином и хлороплатинитом, представляет собой тоже димер состава  $[\text{D}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ . Для доказательства справедливости подобного предположения была получена в растворе соль  $[\text{PtD}_2]\text{Cl}_2$  действием избытка диаллиламина на диаллиламиндихлоридплатину  $[\text{PtDCl}_2]$ . Хлороплатинит аммония из этого раствора выделил светложелтую соль, состав и свойства которой полностью отвечали свойствам светложелтой

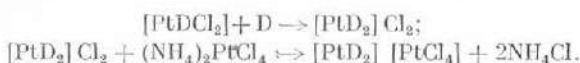
соли, полученной при реакции между хлороплатинитом и диаллиламином, что, таким образом, и подтвердило наше предположение.

Данные анализа:

0,0587 г	соли дали	0,0315 г Pt
0,0964 г	»	» 0,0520 г Pt
0,0588 г	»	» 0,0445 г AgCl
0,006740 г	»	» 0,29 мл N <sub>2</sub> при $p = 751$ мм, $t = 23^\circ$

Найдено: Pt — 53,66; 53,94%; Cl — 18,76%; N — 4,72%  
 Вычислено для [PtD<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>] — 53,73%; Cl — 19,52%; N — 3,85%

Протекающие реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



Таким образом, при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония нам удалось выделить два соединения: [PtDCl<sub>2</sub>] и [PtD<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>], в которых диаллиламин занимает два координационных места, образуя цикл.

Дальнейшим подтверждением существования диаллиламинового цикла и его прочности послужило получение и исследование смешанных аммиачно-диаллиламиновых и пиридиндиаллиламиновых соединений и их производных.

Растворение диаллиламиндихлорида платины в аммиаке происходит при осторожном нагревании соли с водным аммиаком, который прибавляют к сухой соли до ее растворения. Образуется темнокоричневый раствор, при испарении которого при температуре не выше 50° выделяется коричневая соль (выход достигает 92%). Соль частично растворима в воде. Из ее раствора действием хлороплатинита может быть выделена серо-зеленая соль. На основании данных химического анализа обеих солей (полученных при многократном повторении опытов), установлен их состав. Он отвечает соответственно формулам: [PtD(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и [PtD(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>].

Приводим данные соответствующих анализов:

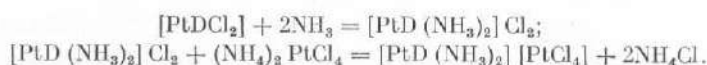
0,0357 г	соли дали	0,0175 г Pt
0,1083 г	»	» 0,0524 г Pt
0,0808 г	»	» 0,0592 г AgCl
0,0892 г	»	» 0,0662 г AgCl
0,006484 г	»	» 0,625 мл N <sub>2</sub> при $p = 751$ мм; $t = 25^\circ$
0,006139 г	»	» 0,58 мл N <sub>2</sub> при $p = 739$ мм; $t = 21,5^\circ$

Найдено: Pt — 49,01; 48,40%; Cl — 18,16; 18,40%; N — 10,48; 10,20%  
 Вычислено для [PtD(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : Pt — 49,14%; Cl — 17,84%; N — 10,57%

0,0562 г	соли дали	0,0328 г Pt
0,0608 г	»	» 0,0526 г AgCl
0,007393 г	»	» 0,48 мл N <sub>2</sub> при $p = 739$ мм, $t = 19^\circ$
0,006648 г	»	» 0,43 мл N <sub>2</sub> при $p = 744$ мм, $t = 21,5^\circ$

Найдено: Pt — 58,36%; Cl — 21,45%; N — 7,11; 7,05%  
 Вычислено для [PtD(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>] : Pt — 58,84%; Cl — 21,38%; N — 6,33%

Реакции образования указанных солей можно изобразить следующими уравнениями:



Последнюю соль можно получить и не выделяя хлорида тетрамина из раствора. Для этого аммиачный раствор диаллиламидихлорида платины нейтрализуют соляной кислотой и действием хлороплатинита выделяют хлороплатинит тетрамина. Растворение в аммиаке димера  $[\text{PtD}_2][\text{PtCl}_4]$  приводит тоже к образованию смешанного тетрамина  $[\text{PtD}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ . Аналогичным образом были получены и исследованы смешанные пиридиндиаллиламиновые соединения платины состава  $[\text{PtDPy}_2]\text{Cl}_2$  и  $[\text{PtDPy}_2][\text{PtCl}_4]$ .

Ниже приводим результаты их химических анализов:

0,0597 г	соли дали	0,0228 г Pt
0,0698 г	»	» 0,0397 г AgCl
0,006285 г	»	» 0,497 мл N <sub>2</sub> при p = 750 мм, t = 21°
0,009200 г	»	» 0,71 мл N <sub>2</sub> при p = 750 мм, t = 22°

Найдено: Pt — 37,35%; Cl — 14,10%; N — 8,74, 8,62%  
 Вычислено для  $[\text{PtDPy}_2]\text{Cl}_2$ : Pt — 37,43%; Cl — 13,59%; N — 8,05%

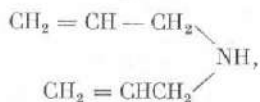
0,0788 г	соли дали	0,0387 г Pt
0,0785 г	»	» 0,0567 г AgCl
0,0810 г	»	» 0,0570 г AgCl
0,008689 г	»	» 0,45 мл N <sub>2</sub> при p = 746 мм, t = 19°
0,008740 г	»	» 0,42 мл N <sub>2</sub> при p = 756 мм, t = 23°

Найдено: Pt — 49,42%; Cl — 17,91; 17,45%; N — 5,74; 5,93%  
 Вычислено для  $[\text{PtDPy}_2][\text{PtCl}_4]$ : Pt — 49,57%; Cl — 18,00%; N — 5,33%

Следует отметить, что растворение  $[\text{PtDCl}]$  в пиридине идет легче, чем в аммиаке.

При действии этилендиамина на диаллиламидихлорид платины  $[\text{PtDCl}_2]$  выделить смешанный тетраминхлорид пока не удалось. Получен только его хлороплатинит  $[\text{PtDEt}][\text{PtCl}_4]$ . Таким образом, во всех до сих пор полученных и изученных нами соединениях диаллиламин, образуя цикл, занимает два координационных места.

Так как диаллиламин имеет строение



то здесь (как уже упоминалось в начале нашей работы) для координационного присоединения с образованием цикла имеются принципиально две возможности: или за счет двух двойных связей диаллиламина или за счет одной двойной связи и азота аминогруппы. Учитывая данные работы А. Д. Гельман, от первого предположения об образовании цикла за счет одних двойных связей, следует отказаться. Что касается второго предположения — циклообразования за счет азота аминогруппы и одной двойной связи, то оно кажется тем более правильным, что в этом случае должен образоваться пятичленный цикл. Как мы знаем, согласно правилу циклов Чугаева, такие циклы обладают особой прочностью.

Для проверки возможности циклообразования за счет азота имидогруппы и двойной связи было бы интересно изучить возможность образования цикла в случае взаимодействия платины с аллиламином, у которого имеется только одна двойная связь и способный к координационному присоединению азот.

В последнее время, повидимому, нам удалось разомкнуть диаллиламиновый цикл и получить соединение, в котором диаллиламин занимает одно координационное место. При кипячении диаллиламиндихлорида  $[PtDCl_2]$  с концентрированной соляной кислотой происходит растворение соли, а затем при охлаждении выделяется светложелтая, очень чистая соль. На основании предварительных данных можно предположить, что здесь образуется соединение моноаминового ряда состава  $H[PtDCl_3]$ , где диаллиламин входит в состав комплексного аниона. Для проверки этого предположения к раствору  $[PtDCl_2]$  после кипячения его с  $HCl$  прибавили тетраминхлорид  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . При этом выделилась светлокоричневая соль. Опыт повторялся трижды. Анализ полученных солей на платину дал совпадающие результаты:

0,0567 г соли дали 0,0316 г Pt

0,0562 г » » 0,0310 г Pt

Найдено: Pt — 55,73; 55,16%; N — 7,44%

Вычислено для  $[Pt(NH_3)_4][PtDCl_3]_2$ : Pt — 55,21%; N — 7,99%

Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими схемами:



Присутствие катиона  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  можно легко обнаружить кипячением полученной соли с хлороплатинитом. При этом образуется характерная зеленая соль  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ . Образование этой соли подтверждено кристаллооптическими исследованиями, любезно выполненными Э. Е. Буровой.

Таким образом, приведенные данные подтверждают наше предположение о том, что при кипячении диаллиламиндихлорида платины с концентрированной  $HCl$ , повидимому, происходит размыкание цикла. Но для решения вопроса о характере присоединения диаллиламина к платине следует изучить такие свойства полученных нами соединений, которые непосредственно указали бы на наличие тех или иных связей в молекуле. Для этого в настоящее время исследуется возможность окисления смешанных аминодиаллиламиновых соединений хлором и расщепление их соляной кислотой.

### ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония получены два соединения состава  $[PtDCl_2]$  и  $[PtD_2][PtCl_4]$ , в которых диаллиламин занимает два координационных места и, следовательно, образует цикл.

2. При действии аммиака на диаллиламиндихлорид платины  $[PtDCl_2]$  происходит внедрение аммиака во внутреннюю сферу без вытеснения диаллиламина с образованием смешанного аммиачнодиаллиламинового тетрамина состава  $[PtD(NH_3)_2]Cl_2$ .

При взаимодействии водного раствора этой соли с хлороплатинитом аммония образуется хлороплатинит состава  $[PtD(NH_3)_2][PtCl_4]$ .

3. При действии пиридина на диаллиламиндихлороплатину  $[PtDCl_2]$  происходит внедрение пиридина без вытеснения диаллиламина. При этом образуется смешанный пиридиндиаллиламиновый тетрамин  $[PtDPy_2]Cl_2$ .

4. Действие аммиака на соль  $[PtD_2][PtCl_4]$  приводит к образованию смешанного тетрамина того же самого состава  $[PtD(NH_3)_2]Cl_2$ , как и при действии аммиака на диаллиламиндихлороплатину.

5. На основании предварительных данных можно предположить, что при кипячении диаллиламиндихлороплатины  $[PtDCl_2]$  с

концентрированной HCl происходит размыкание диаллиламинового цикла с образованием соединения моноаминового ряда состава  $H[PtDCl_3]$ .

6. Высказано предположение, что присоединение диаллиламина к платине с образованием цикла происходит за счет азота амидогруппы и одной из двух двойных связей диаллиламина.

Поступило в редакцию  
8 января 1951 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и А. Д. Гельман. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1937, вып. 14, 77.
2. А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
3. А. М. Рубинштейн. ДАН СССР, 1938, 20, № 7—8, 581.
4. А. М. Рубинштейн. ДАН СССР, 1940, 26, № 4, 380.
5. Л. А. Чугаев. Исследование в области комплексных соединений. М., 1906.