

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В работах Л. А. Чугаева выяснены условия образования комплексных соединений и влияние ряда факторов на степень их устойчивости.

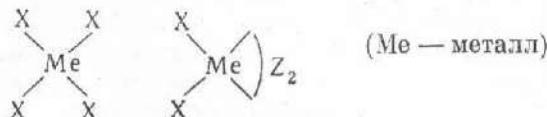
Л. А. Чугаев первый посвятил свои исследования вопросам циклообразования в комплексных соединениях и первый в 1906 г. установил «правило циклов» об особой устойчивости пяти- и шестичленных циклов [1].

В связи с этим, необходимо отметить следующее. В 1952 г. вышла книга А. Мартелля и М. Кальвина [2], в которой авторы указывают (стр. 134), что особенная устойчивость пяти- и шестичленных циклов была установлена Леем при исследовании внутренних комплексных солей меди с аминокислотами. Однако цитированная работа Лей [3], относящаяся к 1904 г., вообще не касается вопроса устойчивости циклических группировок. Следующая работа Лей [4], в которой различные аминокислоты сравниваются по своей способности давать устойчивые внутренние комплексные соли, относится уже к 1909 г.

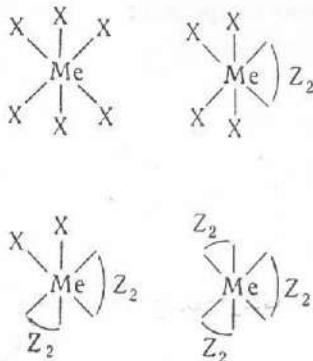
В 1906 г. Л. А. Чугаев установил на основании исследований в области комплексных соединений металлов с 1,2-диаминами и α -диоксимиами известное «правило циклов» об особой устойчивости пяти- и шестичленных группировок. Поэтому автором этой закономерности, очень важной для химии циклических комплексных соединений, является Л. А. Чугаев, а не Лей.

«Циклообразование, — пишет И. И. Черняев [5], — состоит в том, что периферическая молекула может взять на себя две побочных или одну побочную и одну главную валентность и занять два координационных места около центрального атома». Координационное число металла-комплексообразователя определяет количество частиц во внутренней сфере комплексного соединения. С увеличением координационной емкости заместителя для одного и того же координационного числа будет иметь место уменьшение количества присоединяемых частиц. Например, при координационном числе 4 могут быть присоединены четыре молекулы типа амиака, но уже только две молекулы типа этилендиамина. Обозначая заместитель с координационной емкостью, равной единице, через X , а с координационной емкостью, равной двум, через Z_2 , мы можем схематически представить себе следующие структуры для наиболее распространенных значений координационного числа 4 и 6:

Для координационного числа 4:



Для координационного числа 6:



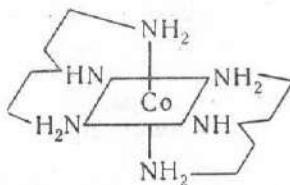
Мы не рассматриваем более сложных случаев для заместителей с большей координационной емкостью, но уже из приведенных схем вытекает чрезвычайное разнообразие циклических соединений.

Пфейффер [6] различает два типа циклов: координационное кольцо первого рода, которое образуют молекулы типа аминоуксусной кислоты и которое, следовательно, характерно для внутренних комплексных солей; координационное валентное кольцо второго рода содержит только координационные связи (как, например, этилендиамин).

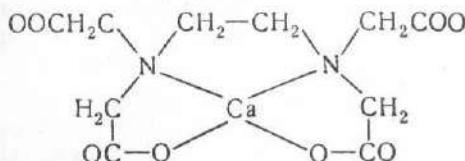
Циклические системы, содержащие только валентные связи (например, платооксалаты), Дил [7] предложил отнести к третьему типу.

В качестве примеров соединений, содержащих во внутренней сфере заместители с высокой координационной емкостью, можно привести следующие.

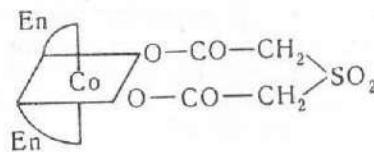
Координационной емкостью, равной трем, обладает диэтилентриамин. С кобальтом диэтилентриамин образует соединение типа гексамина с четырьмя пятичленными циклами:



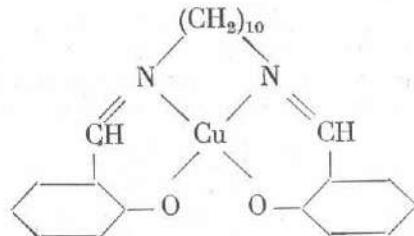
Этилендиаминтетрауксусная кислота обладает координационной емкостью, равной 4. Соединение такого рода было получено Пфейффером и Офферманом [8] для кальция:



Прайсом и Бразиром [11] был получен восьмичленный цикл в соединении кобальта с сульфанилдиацетоуксусной кислотой:

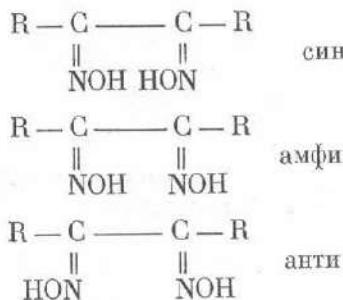


В 1933 г. Пфейффером [12] с сотрудниками для солей меди, никеля, цинка и кадмия были получены в спиртовом растворе комплексные соединения с семи-, восьми- и девятичленными циклами с тетра-, пента- и гексаметилендиамином. Пфейфферу удалось получить 13-членный цикл в соединении меди с салицилальдегидодекаметилендиамином:



Все эти соединения очень непрочны и существуют только в спиртовых растворах.

Строение молекулы заместителя также обуславливает возможность замыкания цикла. Исследованиями Л. А. Чугаева [1] установлено, что из трех изомерных форм циклических диоксимов:

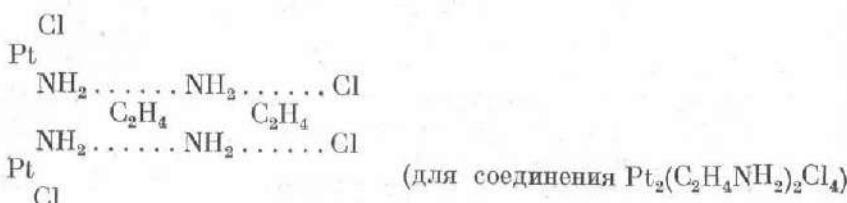


только диоксимы син-конфигурации способны при комплексообразовании замкнуть цикл.

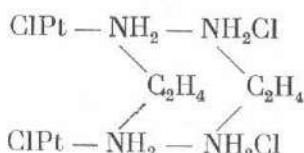
В настоящее время известно большое количество комплексных соединений различных металлов, содержащих во внутренней сфере цикл, причем циклическими заместителями являются разнообразные органические и неорганические молекулы.

Исследованию таких соединений посвящено большое количество работ. Особенно много исследований проведено в области изучения внутренних комплексных солей различных металлов, и, прежде всего, меди, кобальта, цинка, хрома. Однако известно очень немного работ, освещдающих вопросы условий циклообразования, устойчивости циклов, перехода от циклических структур к нециклическим и обратно, влияние природы циклообразующего заместителя на устойчивость соединения и пр.

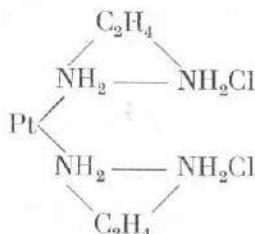
Явление замыкания цикла при комплексообразовании известно давно. Иергенсен [13] впервые получил ряд соединений платины и кобальта с этилендиамином и отметил их особенную устойчивость. Правда, в соответствии с собственной теорией строения аммиакатов, он приписывал этим соединениям, как, например, соединениям платины, следующее строение:



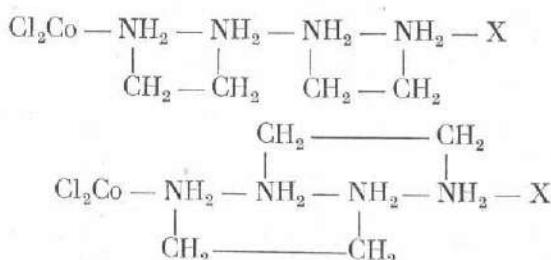
В дальнейшем исследовании [14], на основании изученных свойств полученных им этилендиаминовых соединений, Иергенсен не только признал возможность циклических группировок внутри комплексной молекулы, например для упомянутого выше соединения платины



или



но даже объяснял изомерию виолео- и празеосолей кобальта $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_3]\text{X}$ разным характером циклов, образованных этилендиамином:

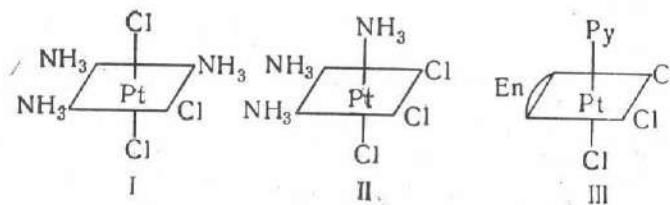


Заметим, что после работ Вернера и Чугаева эти представления Иергенсена могут иметь только исторический интерес. Большое количество этилендиаминовых соединений хрома, железа, палладия, никеля, цинка было получено Н. С. Курнаковым [14] и А. Вернером [15]. Исследования этих ученых показали, что циклические соединения перечисленных металлов обладают большой прочностью по сравнению с комплексными соединениями, не содержащими цикла. Например, такое соединение, как

тетраминплатохлорид $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ при действии соляной кислоты отщепляет две молекулы аммиака с образованием транс-диамминдихлорплатины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Но если в молекулу соединения вместо аммиака входит этилендиамин, то получающийся тетраамин уже не расщепляется соляной кислотой. То же самое известно для соединений кобальта: дихлоротетраминкобальтихлорид $[Co_4NH_3Cl_2]X$ подвергается в растворе гидролизу и постепенно переходит в диаквосоединение $[Co_4NH_32H_2O]Cl_3$. Но для соединения $[Co_2EnX_2]X$ этот процесс чрезвычайно замедлен.

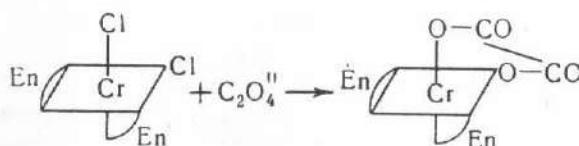
В ряду аммиачных соединений четырехвалентной платины, относящихся к классу триаминов, из двух соединений, отвечающих составу $[Pt(NH_3)_3Cl_3]I$, получено только одно, имеющее строение I.

Второй изомер, который должен был бы иметь граневое строение, до сих пор не получен (II). При замене двух аммиаков на этилендиамин получение такого триамина оказалось возможным [17]. Он имеет строение III.



Особенно большое количество циклических соединений было получено в связи с успехом координационной теории в области синтеза предсказанных ею изомеров.

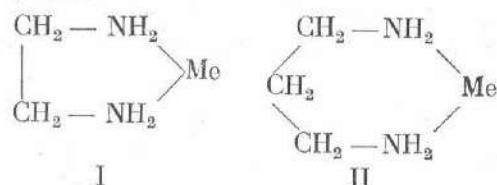
Возможность образования циклической связи в этилендиаминовых соединениях различных металлов логически вытекала из координационной теории, допускающей существование непосредственной связи между азотом аминогруппы и центральным атомом металла-комплексообразователя. Впоследствии такое допущение было сделано Вернером и для радикалов двухосновных кислот: сульфато-, карбонато- и оксалатогрупп. Явление замыкания циклов при комплексообразовании нашло применение как в работах Вернера, так, в особенности, и Пфейффера [16] для определения конфигурации изомерных солей хрома: виолео- и празео- $[CrEn_2X_2]X$. В связи с тем, что виолеосоли хрома взаимодействовали со щавелевой кислотой с вытеснением атомов хлора, а празеосоли соединений не давали, Пфейффер отнес первые к цис-ряду, так как со стереохимической точки зрения в реакцию со щавелевой кислотой с образованием цикла может вступать только соединение, в котором атомы хлора находятся в цис-положении:



Впоследствии этот способ определения строения геометрически изомерных соединений, наряду с реакцией Н. С. Курнакова [18], получил очень большое распространение.

При изучении комплексных соединений различных металлов с диаминами жирного ряда Л. А. Чугаев [1] впервые установил причину

особенной прочности соединений металлов с 1,2- и 1,3-диаминами. При этом Л. А. Чугаев прежде всего исходил из координационной теории Вернера, допускающей образование координационной связи $N - Me$ (металл). В диаминах имеются две аминогруппы, каждая из которых способна к координационному присоединению. А так как из химии углерода известно, что наиболее устойчивые циклические соединения образуются при замыкании пяти- и шестичленных циклов, то Л. А. Чугаев, применяя эту закономерность к полученным им комплексным соединениям металлов с диаминами, показал, что устойчивые соединения образуют только 1,2- и 1,3-диамины жирного ряда, так как только в этих случаях имеется возможность для замыкания пяти- (I) и шестичленных (II) циклов:

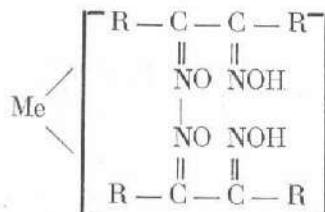


В тех же условиях 1,4- и 1,5-диамины должны замкнуть при циклообразовании семи- и восьмичленные циклы, но так как они не являются прочными, то реакции направляются в другую сторону.

На основании результатов исследований комплексных соединений металлов с диаминами Л. А. Чугаев [1] предположил, что замыкание пяти- и шестичленных циклов при комплексообразовании будет происходить в том случае, если в молекуле заместителя имеются две группы, способные к координационному присоединению. Это предположение Л. А. Чугаев блестяще подтвердил получением комплексных соединений многих металлов (никеля, меди, кобальта, палладия, платины и др.) с 1,2-диоксимами [1].

Комплексные соединения металлов с 1,2-диоксимами, названные Л. А. Чугаевым диоксимиами или глиоксимиами, очень резко отличаются по свойствам от всех остальных металлических производных оксигенов своей исключительной прочностью и устойчивостью к различным воздействиям. Так, например, диоксимин никеля состава $\text{Ni}(\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3)_2$

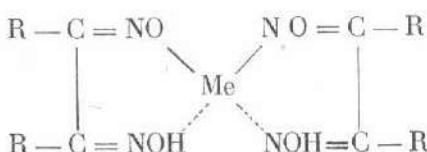
настолько прочен, что образуется при действии диметилглиоксина на комплексные соединения никеля с 1,2- и 1,3-диаминами. Л. А. Чугаев получил соединения никеля, меди, кобальта, палладия, платины и железа со многими диоксимиами жирного, жирно-ароматического и ароматического рядов. Все исследованные диоксимины построены по следующему типу:



но каждому из этих соединений присущи свои особенности. Так, например, диоксимины трехвалентного кобальта являются более сложными по составу и, кроме остатка $D\text{H}_2$ (D — молекула диоксимида, лишенная двух

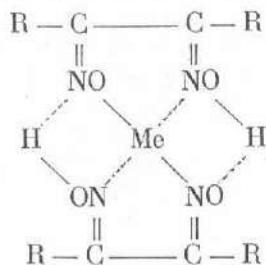
атомов водорода), присущего всем диоксимам, содержат еще аммиак или органические амины и обладают резко выраженным основными свойствами; диоксимины двухвалентного железа хорошо растворимы в воде и образуются только в присутствии органических оснований, например пиридина; медные соли диоксимов менее устойчивы, чем никелевые, платиновые и палладиевые. Для диоксиминов платины характерно образование бромистых соединений типа $\text{PtDDH}_2\text{Br}_2$. При образовании диоксиминов у диоксимов, являющихся по своей природе соединениями амфотерными, нейтрализуются как основная, так и кислотная функции. Отсюда следует, что молекула диоксима занимает два координационных места, т. е. к центральному атому металла присоединяются при комплексообразовании обе группы NOH каждой молекулы диоксима.

Л. А. Чугаев, в полном соответствии с современными ему теоретическими представлениями о химической связи и строении химических соединений на основании изученных им свойств диоксиминов, дал правильную формулу строения этих соединений, отнеся их к внутренним комплексным солям:



Присоединение 1,2-диоксимов к солям металлов всегда связано с замыканием пятичленного цикла, и отсюда все особенности диоксиминов и, прежде всего, их исключительная устойчивость.

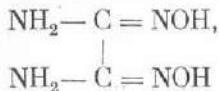
На основе возникшего в современном учении о химической связи представления о водородной связи строение диоксиминов выражается следующей формулой (Брэди [19]):



Эта формула хорошо объясняет многие свойства диоксиминов, например, отсутствие изомерии, связанной с различным положением групп NO и NOH , а также отсутствие у гидроксильных групп свойственных ей реакций.

Л. А. Чугаеву [20] впервые удалось получить при действии соляной или бромистоводородной кислоты на диоксимин платины соединение состава $[\text{PtDH}_2\text{Cl}_2]$, в которое входит только одна молекула диоксима.

Если в диоксимах образование циклов происходит за счет присоединения обеих оксимных групп, то соединения типа оксалендиамиодоксима

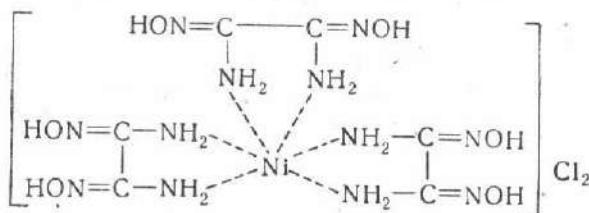


в котором наряду с оксимными группами содержатся по две амидогруппы, могут дать два ряда циклически построенных соединений — типа

диоксиминов и типа диаминов. И в том и в другом случае будет замыкаться пятичленный цикл.

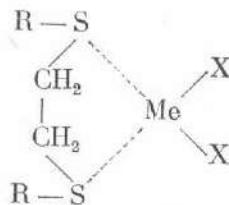
Действительно, Л. А. Чугаеву и Суренянцу [21] удалось при действии двух молекул оксалендиамиоксима на одну молекулу соли никеля получить соединение $\text{Ni}(\text{OCH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где OCH_2 -оксалендиамиоксим), по своим свойствам вполне аналогичное диметилглиоксимину никеля и, очевидно, имеющее то же строение. Так как соединение является не электролитом, то вода входит в состав комплекса.

При действии хлористого никеля на оксалендиамиоксим в возможно концентрированном растворе, содержащем уксусную кислоту, получается соединение, отвечающее составу $\text{Ni}(\text{ZOC}_2)\text{Cl}_2$. Хлор мгновенно осаждается нитратом серебра и, следовательно, не входит во внутреннюю сферу. Соединение по своим свойствам аналогично триэтилендиаминовым комплексам никеля и построено по соответствующему типу:



Исследованиями комплексных соединений платины и палладия с дисульфидами общей формулы $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}'$ Л. А. Чугаев установил [22], что способность к комплексообразованию проявляется больше всего у тех дисульфидов, для которых $n = 2$, т. е. когда атомы серы разделены двумя атомами углерода.

Это особенно отчетливо выражено для соединений никеля и кобальта. При $n = 0, 1, 3$ эти металлы соединений не образуют. Так как путем получения двойных соединений органических сульфидов с солями металлов доказана способность атома серы вступать в связь с металлом, то допущение циклической связи при взаимодействии с дисульфидами является вполне логичным. Отсюда ясно, что только 1,2-дисульфиды ($n = 2$), замыкающие пятичленные циклы, дают устойчивые соединения, строение которых выражается следующей формулой:



Соединения с шестичленным циклом вообще менее устойчивы, а связь металл — сера менее прочна, чем металл — азот. Поэтому 1,3-дисульфиды в большинстве случаев и не образуют соединений.

1,2- и 1,3-дитиоэфиры, способные замыкать пяти- и шестичленные циклы, реагируют так же, как 1,2-дисульфиды. Все эти соединения были получены Л. А. Чугаевым и его учениками [23] в одной единственной, отвечающей их циклическому строению, цис-форме.

Повышение устойчивости соединений за счет образования циклов особенно хорошо заметно на комплексных соединениях палладия [24]. Так, если тетра-

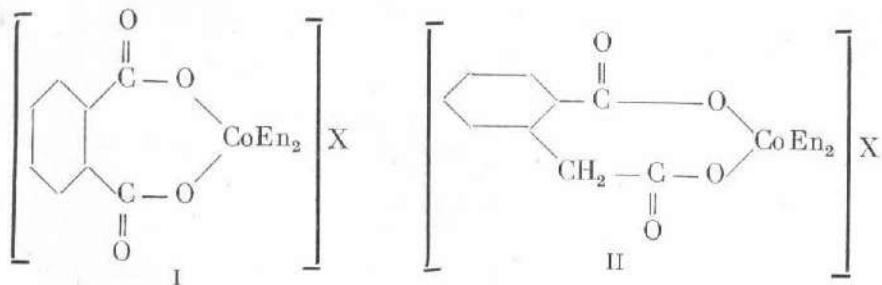
аммиакат палладия $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ легко восстанавливается окисью углерода при обыкновенной температуре, то соединение $[PdS''X_2]$, где S'' означает дитиоэфир $R-S-CH_2-CH_2-S-R$, образующий с палладием устойчивую циклическую групшивовку, восстанавливается при действии CO очень медленно и то только в том случае, если $X = Cl$.

Л. А. Чугаеву принадлежат также исследования в области соединений родия с α -диоксимами. В совместной работе с В. В. Лебединским [25] показано, что родий вполне аналогично кобальту образует очень устойчивые диметилглиоксимиевые соединения: $[Rh_2NH_3D_2H_2]Cl \cdot 5H_2O$, $[Rh_2NH_3D_2H_2]_3$ и комплексную кислоту состава $H[RhD_2H_2Cl_2]$. Впоследствии эти исследования были продолжены и распространены на соединения придия В. В. Лебединским и И. А. Федоровым [26].

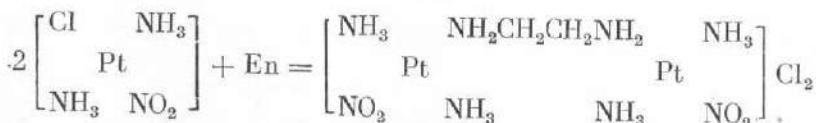
Работами Л. А. Чугаева и его учеников в области синтеза комплексных соединений с циклическими заместителями установлены основные закономерности образования и устойчивости циклов.

Во многих случаях правило циклов и положение о повышенной устойчивости циклически построенных комплексных соединений объясняют особенности поведения этих соединений, например, отклонение от закономерности Иергенсена [27].

В качестве исключения из правила циклов можно привести примеры образования устойчивых комплексных соединений с семи- и восьмичленными циклами. Таковы комплексные соединения кобальта с фталевой (I) и гомофталевой (II) кислотами [28]:



В других случаях отклонение от правила циклов происходит вследствие того, что заместитель с координационной емкостью два не замыкает цикла, а связывает в виде мостика два атома металла. Именно такой случай наблюдал И. И. Черняев [29] при изучении нитритов двухвалентной платины. Оказалось, что при осторожном действии этилендиамина на транс-хлоронитродиамминплатину $[(NH_3)_2ClNO_2Pt]$ происходит следующая реакция:



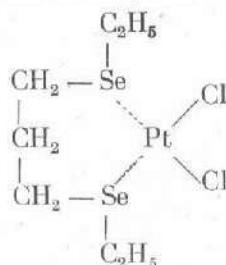
Как обычно, обе аминогруппы этилендиамина участвуют в присоединении, но цикла не образуют, так как связываются с двумя атомами платины.

Как показала А. Д. Гельман [30], точно также ведет себя этилендиамин в присутствии этиленовых углеводородов.

Правило циклов Чугаева нашло и продолжает находить подтверждение в огромном экспериментальном материале.

Так, Э. Х. Фрицман [31] проследил влияние кольчатой групшивовки на устойчивость диселенидов платины. В соответствии со всем ранее

изложенным, соединения типа $[PtSe''Cl_2]$ (где Se'' обозначает диселенид $C_2H_5—Se—(CH_2)_3—Se—C_2H_5$) отличаются большой прочностью и существуют только в виде одной цис-модификации

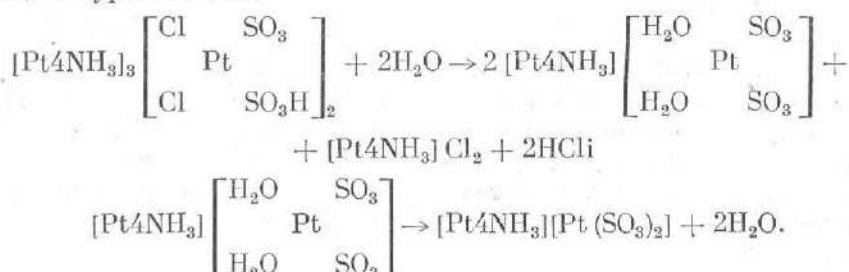


Общая устойчивость этих соединений меньше, чем соответствующих сернистых. Палладий аналогично платине также образует с диселеноэфирями циклические комплексные соединения.

Прочность циклов, образованных различными атомами, неодинакова. Наиболее прочными циклами в комплексных соединениях платины являются те, при образовании которых возникает координационная связь $Pt—N$.

Четырехчленные циклы чаще всего образуются сульфитогруппой SO_3 . Изучение В. В. Лебединским и З. М. Новоженюк [32] комплексных сульфитосоединений платины показало, что сульфитогруппа способна занимать во внутренней сфере и одно и два координационных места. Авторы констатировали образование сульфитоциклов при кипячении с водой соединения $[Pt4NH_3]_3 [PtCl_2SO_3SO_3H]_2$. В результате этой своеобразной реакции гидролиза как промежуточный продукт образуется диаквосоединение. Последнее, вследствие незначительной прочности координационной связи воды, легко ее отцепляет. При этом сульфитогруппа, способная при известных условиях занимать два координационных места, замыкает цикл.

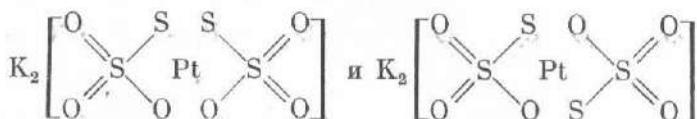
Как указывают авторы, эти реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



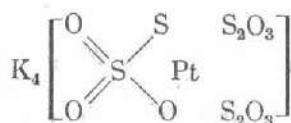
В последнем соединении при действии аммиака очень легко происходит размыкание обоих циклов.

Весьма разнообразные комплексные соединения платины с тиосульфатом были получены Д. И. Рябчиковым [33]. Среди этих соединений имеются соединения, которые содержат четырехчленный тиосульфатный цикл. Особенность тиосульфатного цикла состоит в том, что связь молекулы тиосульфата с платиной неодинакова: со стороны серы более прочная, со стороны кислорода более слабая. Автор считает это основной причиной непрочности тиосульфатного цикла. Однако здесь следует заметить, что, может быть, правильнее было бы считать основной причиной непрочности, согласно правилу Чугаева, четырехчленность тиосульфатного цикла. Как заместитель тиосульфат прочно

удерживается во внутренней сфере. В полном согласии с теорией Вернера Д. И. Рябчиковым были синтезированы цис-, транс-изомеры следующего состава:



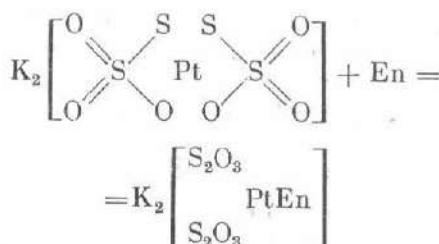
Среди тиосульфатных соединений платины следует отметить те, которые содержат молекулу тиосульфата в двух разных формах: две молекулы занимают по одному координационному месту, а одна — два. Соединение имеет вид:



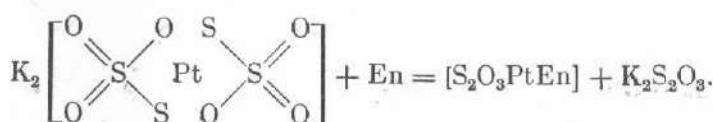
При действии на это соединение тиомочевины тиосульфатный цикл легко размыкается по месту связи кислорода с платиной. С тиомочевиной автор получил своеобразный неэлектролит состава $[Pt_2CS(NH_2)_2S_2O_3]$.

Интересно протекают реакции изомерных солей состава $K_2[Pt(S_2O_3)_2]$ с этилендиамином.

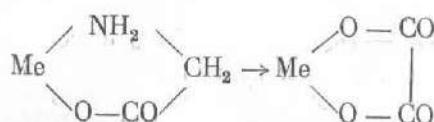
В цис-соединении при действии этилендиамина происходит размыкание обоих циклов по месту кислородной связи в цис-положении:



Действие этилендиамина на транс-соединение приводит к полному отрыву одной из тиосульфатных групп:

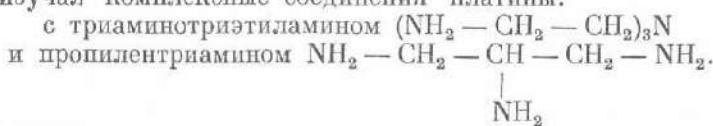


Соединение с разными циклами впервые было получено Вернером [34] при действии большого избытка гликоколя NH_2CH_2COOH на цис-диоксалатодиаквохромиат калия. В этих соединениях Вернером осуществлен переход от неэлектролита $[CrGly_3]$, $[Gly - NH_2CH_2COO]$ к аниону $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, при котором гликоколовые циклы последовательно замещаются оксалатными:



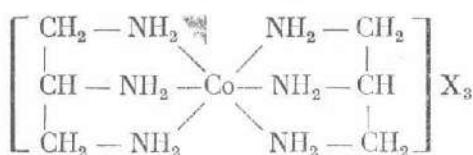
Из работ английских химиков особенного внимания заслуживают исследования Манна [35].

Мани изучал комплексные соединения платины:

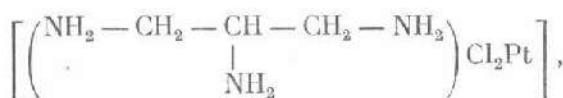


Три аминогруппы пропилентриамина могут одновременно замыкать два цикла. Соединения такого рода, относящиеся к классу гексаминонов, были получены Манном для кобальта. Характерной особенностью этих соединений является принадлежность одного атома углерода и средней аминогруппы к обоим циклам.

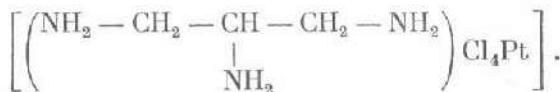
Соединение построено следующим образом:



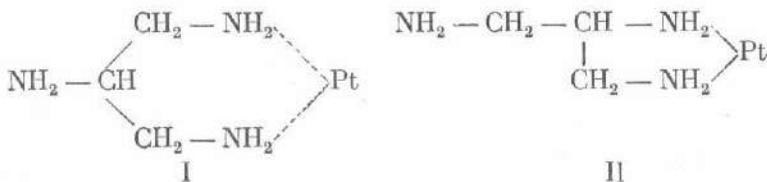
Как показали исследования Манна, в соединениях двух- и четырехвалентной платины пропилентриамин занимает только два координационных места. С двухвалентной платиной пропилентриамин образует соединение



а с четырехвалентной — соединение



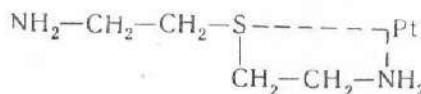
В обоих случаях возможно образование как шестичленного цикла, если присоединяются крайние аминогруппы (I), так и пятичленного, если присоединяются средняя и крайняя аминогруппы (II):



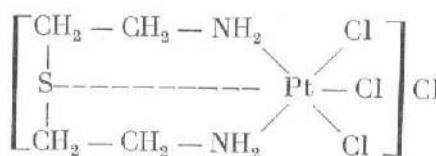
Разделив полученные им комплексные соединения двух и четырехвалентной платины с пропилентриамином на оптические антиподы, Мани доказал, что они содержат пятичленный, а не шестичленный цикл, так как только при замыкании пятичленного цикла углерод группы CH становится асимметричным. Этим самым была доказана большая устойчивость пятичленного цикла по сравнению с шестичленным, а также полная равнозначность главной и побочной валентности.

Такой же результат Мани получил и при изучении комплексных соединений платины с диаминтиоэфиром $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{S} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$.

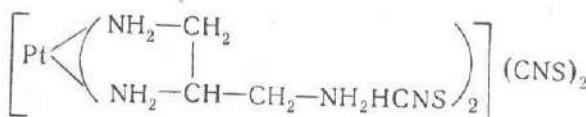
Так как комплексное соединение оказалось способным к присоединению элементов кислоты HX , то очевидно, что при комплексообразовании одна аминогруппа остается свободной. Следовательно, несмотря на то, что связь $\text{Pt} - \text{S}$ менее прочна, чем связь $\text{Pt} - \text{N}$, присоединение тиоэфира к платине происходит через атом серы, а не азота второй аминогруппы, так как только в первом случае образуется пятичленный цикл, именно:



С диаминтиоэфиром Манн получил также комплексное соединение четырехвалентной платины, в котором и обе аминогруппы и сера диаминтиоэфира участвуют в присоединении с образованием двух циклов:

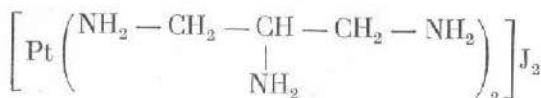


При действии пропилентриамина (триаминопропан) на хлороплатинит калия с последующим добавлением роданистого калия Манн получил соединение с двумя молекулами пропилентриамина. В этом случае две свободные аминогруппы нейтрализуются роданистой кислотой:



Возможные оптически активные формы пока не получены.

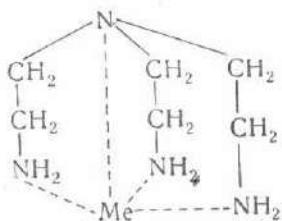
После осаждения этой соли из маточного раствора при его концентрировании осаждается иодистым калием соединение, в котором, как утверждает Манн, не содержится ни одной свободной аминогруппы:



При решении вопроса о строении этого соединения автор допускает для двухвалентной платины возможность существования координационного числа 6. Однако, как мы знаем, плоскостная структура комплексных соединений двухвалентной платины доказана на таком большом количестве фактов, что допущение Манна не может быть принято.

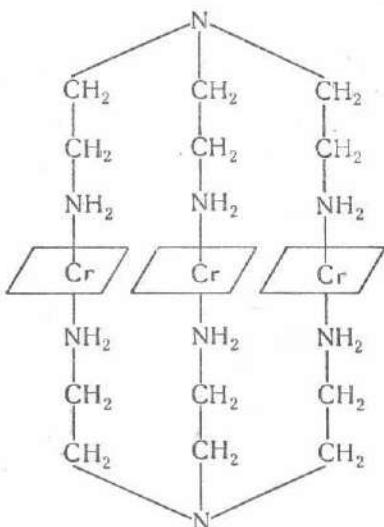
Несколько сложнее обстоит дело с полученными Манном комплексными соединениями платины с триаминотриэтиламином $(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{N}$. В этом соединении имеются три аминогруппы и третичный азот. В том случае, если третичный азот присоединяется к металлу, могут

образоваться пятичленные циклы, как это может быть видно из следующей схемы:



Но третичный азот только у пиридина и его гомологов обладает способностью к координационному присоединению. Из работ Л. А. Чугаева [1] известно, что третичные амины алифатического ряда комплексных соединений с солями металлов не дают. Тем не менее, Манн утверждает, что для платины, палладия и никеля им получены соединения с триамино-триэтиламином, в которых последний занимает четыре координационных места и образует три пятичленных цикла.

Однако Иегер [36] показал, что триамино-триэтиламин с солями кобальта образует многоядерные комплексные соединения, причем присоединение триамино-триэтиламина к атому кобальта происходит только через азот вторичных аминогрупп:



Свободные места во внутренней сфере соединения заняты этилендиамином.

Подобные рассуждения Иегера вполне могут быть отнесены и к соединениям, полученным Манном. Поэтому предположения Манна о строении соединений платины с триамино-триэтиламином требуют дальнейшего подтверждения.

Большое количество комплексных соединений двухвалентной платины было получено разными исследователями в связи с доказательством плоскостной структуры соединений двухвалентной платины и синтеза оптически деятельных изомеров четырехвалентной платины.

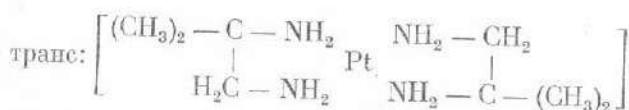
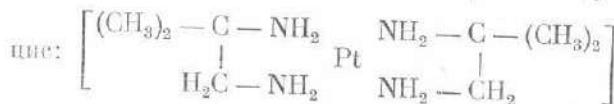
Так, еще в 1911 г. И. Остромысленский и А. Бергман [37] синтезировали 1,3,4-толуилендiamиновое производное двухвалентной платины следующего состава: $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2)_2 < \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3]$. Толуилендамин замыкает в этом соединении пятичленный цикл. Авторы пытались получить оптически активные формы, но безуспешно.

Рейлен и Гюн [38] получили циклическое комплексное соединение платины с изобутилендиамином $(\text{CH}_3)_2 - \overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ и пытались расщепить



его на оптические антиподы, основывая на этом доказательство неплоскостной структуры соединений двухвалентной платины. Иенсен [39] на основании опытных данных показал, что ошибка Рейлена состояла в применении несимметричной бромкамфорсульфоновой кислоты, обладающей даже в свободном состоянии оптической активностью, в качестве аниона для разделения оптических антиподов. Следовательно, получение Рейленом оптически активных форм указанного соединения не свидетельствует против плоскостного строения. Иенсен [40] получил комплексное соединение двухвалентной платины с тиосемикарбазидом аналогичного типа и показал, что оно не обладает оптической активностью.

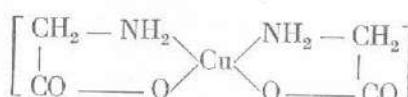
Ошибочность взглядов Рейлена была установлена и исследованиями Дрю с сотрудниками [41]. Они показали, что синтезированное Рейленом соединение двухвалентной платины с изобутилендиамином, в полном согласии с представлениями Вернера о плоскостной структуре соединений двухвалентной платины, существует в виде двух изомеров — цис- и транс-строения. Оба изомера были ими выделены и имеют следующее строение



и

В 1904 г. Леем [3] и Бруни [42] был открыт новый класс циклических соединений, названный ими внутренними комплексными солями. В этом названии термин «внутренняя» указывает образование кольца, «комплексная» — на наличие координационной связи, а «соль» — на существование валентной связи. В случае образования внутренних комплексных солей молекула присоединяется к центральному атому металла-комплексообразователя как силами главной, так и силами побочной валентности. Число донорных групп и зарядов заместителя внутренней комплексной соли отвечают координационному числу и заряду металла-комплексообразователя.

Например, аминоуксусная кислота может присоединиться к металлу азотом аминогруппы и кислородом карбоксильной группы. При этом образуется пятичленное кольцо. Глицинат меди был первой внутренней комплексной солью:



Внутренние комплексные соли являются неэлектролитами. Большая устойчивость и малая растворимость внутренних комплексных солей

многих металлов представляют большую ценность для аналитической химии. Первое применение внутренних комплексных солей для количественного определения некоторых металлов было сделано русскими учеными Ильинским и Кнорре [43].

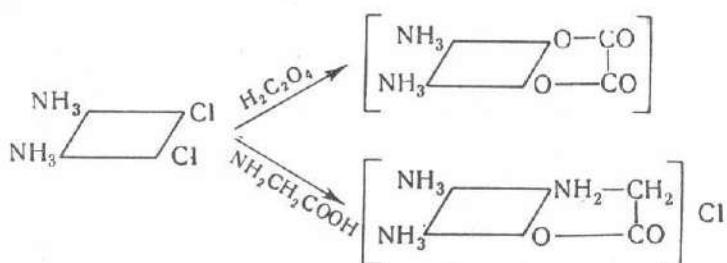
Л. А. Чугаев и Е. Сербин [44] в своих исследованиях показали, что только α -аминокислоты способны замыкать пятичленные циклы с образованием внутренних комплексных солей, β -аминокислоты реагируют с трудом, а γ -и δ -соединений не образуют.

Если принять во внимание количество и разнообразие групп атомов, способных соединяться с металлами как силами главной ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т. д.), так и силами побочной валентности ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $\equiv \text{N}$, $=\text{S}$, и др.), то станет ясно, как велико должно быть количество и разнообразие внутренних комплексных солей. Факторами, ограничивающими это разнообразие, являются правило циклов Л. А. Чугаева, а также избирательность металла-комплексообразователя в отношении способных к координации групп.

Очень большое значение для химии комплексных соединений имели работы А. А. Гринберга, Б. В. Птицына и Л. М. Волштейна в области внутренних комплексных солей.

Исследование взаимодействия щавелевой и аминоуксусной кислот с изомерными дихлородиамминсоединениями платины [45] дало возможность А. А. Гринбергу не только очень убедительно доказать наличие цис-транс-изомерии в соединениях двухвалентной платины, но и показать, что характер взаимодействия щавелевой кислоты и гликоколя с цис- и транс-дихлородиамминплатиной зависит от стереохимической конфигурации этих соединений.

Так, если в соответствии с цис-конфигурацией соли Пейроне $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ при взаимодействии со щавелевой кислотой и гликоколем происходит замыкание пятичленных циклов:



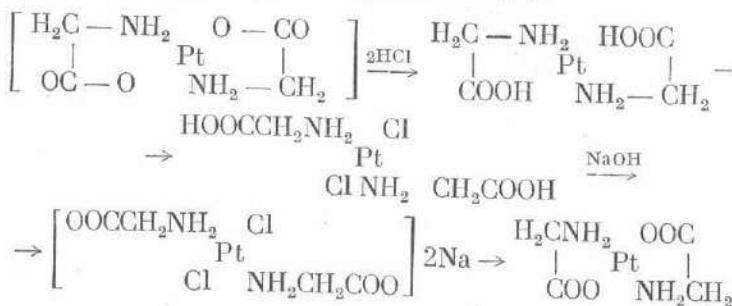
то транс-изомер дает соединения, в которых и оксалат-ион и остаток аминогруппы занимают только одно координационное место:



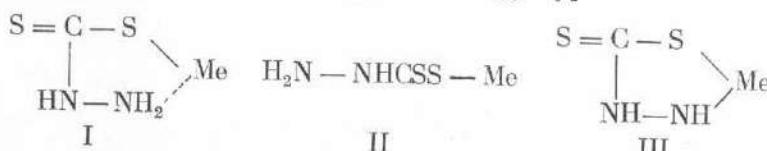
В 1912 г. Лей и Фиккен [46] впервые получили диглициноплатину $[\text{PtGI}_2]$, $[\text{GI} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]$ при взаимодействии гликоколя (аминоуксусная кислота) с хлорплатинитом калия. Это соединение Лей и Фиккен получили только в одной форме, тогда как, согласно теории Вернера, оно должно существовать в двух изомерных формах. Правда, авторы предполагали возможность изомерии, но получить изомеры и установить их строение не смогли. Точно также в 1913 г. Л. Рамбергом [47] были получены два соединения платины с этилтиогликоловой кислотой состава

[Pt(CO₂CH₂SC₂H₅)₂], одно при действии этилтиогликолята калия на хлороплатинит калия — α -соединение, другое — при облучении водных растворов α -соединения. Рамберг также допускает возможность цис-транс-изомерии, однако, строгого доказательства не приводит.

А. А. Гринбергу в совместной работе с Б. В. Птицыным [48] не только удалось получить оба указанных выше изомера диглициноплатины и доказать их строение, но и перейти от соединений циклических к соединениям с разомкнутым циклом и обратно, т. е. осуществить переход следующего типа (например, для транс-изомера):

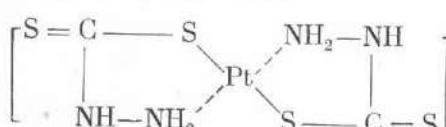


Реакция взаимодействия гликоколя с хлороплатинитом приводит к одновременному образованию цис- и транс-изомера. Объяснение этого отклонения от закономерности Пейроне было дано в работе А. А. Гринберга и Л. М. Волштейна [49]. Оказалось, что если вести реакцию в щелочной среде, то закономерность Пейроне сохраняется, и получается цис-диглицин. Если же реакция между хлороплатинитом и гликоколем протекает без добавления щелочи, то выделяющаяся в результате реакции соляная кислота, в соответствии с закономерностью Иергенсена, расщепляет своеобразный «тетрамин» [Pt(GIH)₄]Cl₂ с образованием транс-диглицина. Большинство исследованных до настоящего времени внутренних комплексных солей содержало в качестве заместителей молекулы органических соединений. Большого внимания заслуживает работа И. И. Черняева и А. И. Машенцева [50], посвященная образованию внутренних комплексных солей чисто неорганическими молекулами. А. И. Машенцев и И. И. Черняев исследовали комплексные соединения платины с гидразидами кислот. В соответствии со строением гидразида NH₂NHCSS можно представить себе при комплексообразовании три типа структур:

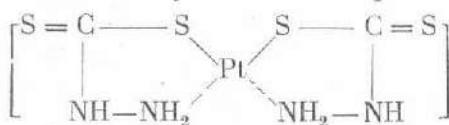


Внутренней комплексной соли будет отвечать только первый тип.

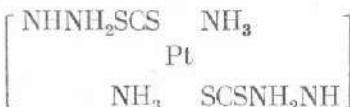
При действии гидразида дитиокарбоната аммония NH₄SCSNHHN₂ на хлороплатинит калия или аммония, авторы получили соединение, состав которого отвечает содержанию двух молекул гидразида дитиоугольной кислоты и придали ему транс-строение:



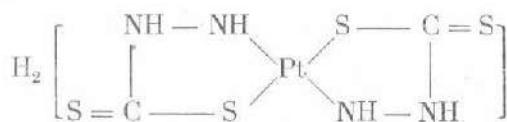
При действии гидразида на цис- или транс-дихлородиамминплатину происходят существенно различные реакции. Цис-дихлородиамминплатина образует внутреннюю комплексную соль цис-строения:



тогда как реакция гидразида с транс-дихлородиамминплатиной приводит к образованию транс-*bis* (дитиокарбогидразида) — диамминплатины, в которой молекула гидразида занимает только одно координационное место и циклов не образует:

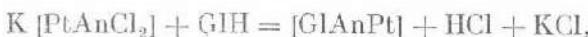


Внутренняя комплексная соль транс-строения, которая получается при взаимодействии гидразида с хлороплатином, дает в слабощелочной среде своеобразную гидразореакцию, заключающуюся в том, что под действием гидроксильных ионов происходит отщепление протона амидогруппы, и соединение превращается в циклическую кислоту, в которой платина со всеми заместителями связана уже только главными валентностями:



Эта кислота не была выделена в чистом виде, но полученное соединение ее с тетрамминплатохлоридом состава $[4NH_3Pt][NHNHSCS]_2Pt$ не оставляет сомнения в ее существовании.

А. А. Гриберг и Л. М. Волштейн [51] при действии гликоколя на дихлоромоноаланинплатоат калия впервые получили внутреннюю комплексную соль, содержащую два различных цикла

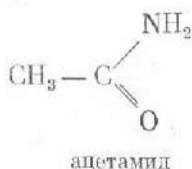


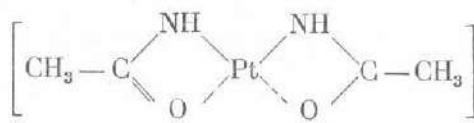
где An — аланин.

Теоретически это соединение может существовать в двух изомерных формах, но пока получена только одна, которой авторы придают транс-строение.

Как указывалось выше, соединения, содержащие во внутренней сфере четырехвалентный цикл, являются сравнительно малоустойчивыми. Однако И. И. Черняев и Л. А. Назарова [52] получили очень прочные и устойчивые ацетамидные соединения платины, принадлежащие к внутренним комплексным солям.

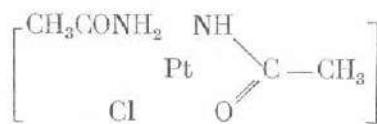
Строение ацетамидного производного платины, полученного при действии ацетамида на хлороплатинит калия в водном растворе, авторы изображают следующей формулой:



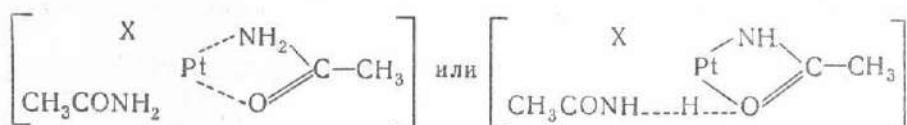


диацетимидплатина

Особенно устойчиво соединение, получающееся при действии ацетамида на хлороплатинит калия в водно-спиртовой среде. Результаты химического анализа полученного соединения указывают на то, что оно имеет состав, выраженный формулой $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{COCH}_3\text{NHCOCH}_3)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так как вода удаляется при нагревании соединения до 110° , то, очевидно, она не входит во внутреннюю сферу. В соответствии с реакцией получения этому соединению придано цис-строение



Соединение, полученное И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой, настолько устойчиво, что даже такие сильные окислители, как газообразный хлор, концентрированная азотная кислота и царская водка на него не действуют. Точно так же не удается заместить одну из молекул ацетамида на какой-либо другой заместитель, в то время как кислотный остаток легко замещается на другие анионы. Особенно важен установленный авторами факт обязательного присутствия в молекуле комплексного соединения двух молекул ацетамида. Учитывая все особенности химического поведения ацетамидных соединений и, прежде всего, их исключительную устойчивость и неразлучность двух молекул ацетамида И. И. Черняев и Л. А. Назарова предполагают, что при образовании этих соединений возникает дополнительная химическая связь в виде водородной связи между двумя молекулами ацетамида. С этой точки зрения строение соединения может быть представлено в следующем виде: например, для транс-формы

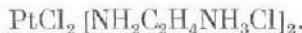


Нам кажется это объяснение вполне вероятным. К сожалению, неизвестно, распространяют ли авторы предположение о наличии водородной связи на диацетимидплатину, имеющую характер внутренней комплексной соли, так как отсутствие твердоустановленного для этого соединения факта изомерии, по аналогии с диоксиминами, может быть объяснено наличием водородной связи между двумя молекулами ацетамида. Указания на существование цис-, транс-изомерий диацетимидплатины, данные в работе В. Ф. Барковского и Л. М. Кульберга [53], пока не кажутся достаточно убедительными.

Из изложенного выше видно, что вопросы образования циклических группировок во внутренней сфере комплексных соединений платины изучены довольно детально.

Значительно менее изучены вопросы, связанные с разрывом или размыканием этих циклических группировок.

Первая работа по размыканию циклов была выполнена Дрю [54]. Подвергая этилендиаминовые соединения платины длительному кипячению с концентрированной соляной кислотой, Дрю пришел к выводу, что соединение $[\text{En}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$ при этом переходит в соединение

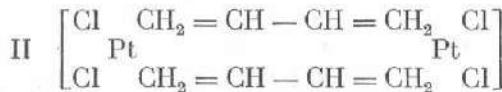
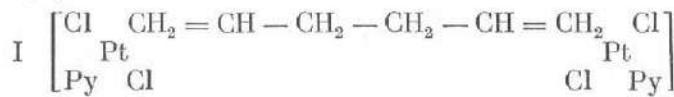


И. И. Черняев и А. Н. Федорова [55] установили, что при нагревании этилендиаминового триаммина четырехвалентной платины с солянокислым гидразином одновременно протекают две реакции: восстановление триамина четырехвалентной платины и размыкание этилендиаминового цикла с образованием $[\text{ClHEnNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}]$. При перекристаллизации этого соединения из воды происходит обратное замыкание цикла. Замыкание цикла происходит и при действии аммиака с одновременным его внедрением во внутреннюю сферу. И. И. Черняев и А. Н. Федорова показали, что место разрыва цикла, в соответствии с закономерностью трансвлияния, находится в транс-положении к активному заместителю.

Рассматривая строение молекул различных заместителей в комплексных соединениях, можно сделать вывод, что молекулы с координационной емкостью два и больше, как правило, образуют с атомом металла-комплексообразователя циклически построенные соединения. В особенности это следует отнести к таким молекулам, присоединение которых связано с замыканием пяти- или шестичленных циклов.

В заключение необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени мы не знаем случая, когда бы в комплексных соединениях платины цикл был образован молекулой ненасыщенного соединения.

Обширные и всесторонние исследования комплексных соединений платины с ненасыщенными молекулами, проведенные А. Д. Гельман [56], показали, что координационное присоединение этиленовых углеводородов осуществляется атомами углерода, стоящими при двойной связи. Однако если в молекуле ненасыщенного соединения имеются две двойные связи, каждая из них отдельно участвует в координационном присоединении, но с образованием многоядерных комплексных соединений. В качестве примера можно привести соединения, образованные диаллилом (I) или бутадиеном (II):



Точно так же к одному атому платины не присоединяется более одной ненасыщенной молекулы.

Объяснение особенностей поведения ненасыщенных молекул при комплексообразовании, в том числе и отклонение от правила циклов, А. Д. Гельман предполагает в особом типе связи, образуемом ненасыщенными молекулами при координационном присоединении.

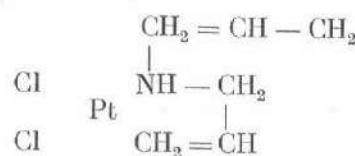
Электронная структура ненасыщенных молекул допускает возникновение в сфере действия центрального атома неполного октета электронов у одного из атомов углерода, стоящих при двойной связи. Достройка или заполнение этого октета происходит за счет двух свободных электронов платины, тех, которые она может отдать, переходя в четырехвалентное состояние. По отношению к этому атому углерода платина проявляет себя донором электронов. Но это не лишает платину возможности проявить себя, как обычно, акцептором. Этот процесс осуществляется за счет неразделенной пары электронов второго углеродного атома. Таким образом, возникает двойная ковалентная связь между центральным атомом платины и координируемой молекулой ненасыщенного соединения.

так как в одном и том же соединении платина не может дважды проявить себя донором электронов, следовательно, она не может присоединить более одной ненасыщенной молекулы или образовать циклические соединения с ненасыщенной молекулой, имеющей две двойные связи.

Исследования Пфейффера и Гойера [57] показали, что ненасыщенные альдегиды и спирты участвуют в координационном присоединении только за счет двойной связи. Кислород альдегидной группы или спиртового гидроксила, являющийся вторым возможным местом присоединения, не образует координационной связи с центральным атомом; поэтому альдегиды и спирты не дают с платиной циклически построенных комплексных соединений.

Нашиими исследованиями [58] комплексных соединений двухвалентной платины с диаллиламином ($\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2\text{NH}$, относящимся к классу ненасыщенных соединений, было показано, что лиаллиламин с хлороплатинитом аммония в нейтральной среде образует два соединения — диаллиламинодиахлороплатину $[\text{DCl}_2\text{Pt}]$ (где D — символ диаллиламина) и бис-диаллиламинплатотетрахлороплатоат $[\text{D}_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$. В обоих этих соединениях диаллиламин занимает два координационных места и образует с платиной пятичленный цикл. Присоединение диаллиламина к платине в обоих случаях осуществляется азотом аминогруппы и атомами углерода, стоящими при двойной связи.

Строение диаллиламиндинихлороплатины может быть представлено следующим образом:



О прочности диаллиламинового цикла свидетельствует и реакция даминдияллиламминиплатохлорида с соляной кислотой, приводящая в зави-

симости от условий реакции или к хлорамминодиаллизиламинплатохлориду $[D(NH_3ClPt)Cl]$ или к диаллизиламиндиихлороплатине $[DCl_2Pt]$. Первое из этих соединений относится к соединениям ряда триаминов, а второе — к ряду диаминов. Это отклонение от закономерности Иергенсена, очевидно, объясняется повышенной прочностью связи диаллизиламина с платиной в циклических комплексных соединениях.

При действии соляной кислоты на диаллизиламиндиихлороплатину $[DCl_2Pt]$ нами было осуществлено размыкание диаллизиламинового цикла. Размыкание цикла происходит в месте присоединения двойной связи. Образующееся соединение имеет состав $H[DCl_3Pt]$ (диаллизиламиновая кислота Косса) и по своим свойствам вполне аналогична другимmonoаминовым соединениям двухвалентной платины, к которым она может быть отнесена. При действии аммиака и пиридина на кислоту Косса были получены соединения состава $[D(NH_3)_3Pt]Cl_2$ и $[DPyCl_2Pt]$, в которых диаллизиламин занимает только одно координационное место и связан с платиной через атом азота аминогруппы.

Диаллизиламиновая кислота Косса $H[DCl_3Pt]$ образуется и в том случае, если реакцию действия диаллизиламина на хлороплатинит аммония вести в кислой среде. Кислота, таким образом, оказывает ослабляющее действие на циклическую связь диаллизиламина с платиной. Очень интересно, что это наблюдение подтверждается также действием тиомочевины на диаллизиламиндиихлороплатину и диамминодиализиламинплатохлорид в присутствии уксусной кислоты и без нее. В присутствии уксусной кислоты реакция Куриакова протекает нормально и образуется, как было сказано выше, тетратиомочевинный хлорид платины. Без добавления CH_3COOH реакция с тиомочевиной приводит к образованию смешанных диаллизиламинтиомочевинных соединений, имеющих состав $[D2ThiOPt]Cl_2$, в которых диаллизиламиновый цикл не изменяется.

При действии 5% -ных растворов щелочи на диаллизиламиновую кислоту Косса происходит обратное замыкание цикла с образованием диаллизиламиндиихлороплатины $[DCl_2Pt]$.

Таким образом, мы получили два ряда комплексных соединений платины с диаллизиламином — циклические и нециклические. В циклических соединениях в образовании координационной связи с платиной принимают участие азот аминогруппы и атомы углерода, стоящие при двойной связи; в нециклических — связь с платиной осуществляется атомом азота аминогруппы диаллизиламина. Это различие в характере связи в обоих типах соединений проявляется не только в их химических свойствах. Определение диамагнитной восприимчивости, произведенное В. И. Беловой для диаллизиламииндиихлороплатины, бис-диаллизиламинплатотетрахлороплатоата и диаллизиламиновой кислоты Косса, показало различие магнитных свойств циклических и нециклических комплексных соединений платины с диаллизиламином, что является дополнительным подтверждением различного характера связи диаллизиламина с платиной в тех и других соединениях.

Получение комплексных соединений двухвалентной платины с диаллизиламином имело принципиальное значение, так как до сих пор не было известно ни одного случая замыкания цикла молекулами ненасыщенных соединений.

Сообщение А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен [59] о комплексных соединениях платины с аллизиламином, в которых аллизиламин образует аналогичный цикл, подтверждает установленную нами возможность получения циклических соединений с молекулами ненасыщенных соединений.

Поступило в редакцию
25 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. Докторская диссертация. М., 1906; Издр. труды, т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1954.
2. A. Martell a. M. Calvin. Chemistry of the Metal chelate compounds. New York, 1952.
3. H. Ley. Z. Electrochem., 1932, 1904, 10, 954.
4. H. Ley. Ber., 1909, 42, 354.
5. И. И. Черняев. Изв. Ин-та по изучению платины, 1932, вып. 10, 33.
6. P. Pfeiffer. Angew. Chem., 1940, 13, 93.
7. Diehl. Chem. Rev., 1937, 21, 39.
8. P. Pfeiffer u. Offermann. Ber., 1942, 175.
9. F. P. J. Dwyer a. J. Lions. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1545.
10. Duff. J. Chem. Soc., 1921, 119, 385; 1922; 1923, 123, 580.
11. Th. S. Price a.s. A. Brazier. J. Chem. Soc., 1915, 107, 1367.
12. P. Pfeiffer, E. Schmitz u. A. Böhm. J. prakt. Chem., 1933, 136, 321.
13. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem., 1889, 39, 1.
14. Н. С. Курнаков. ЖРФХО, 1899, 31, 688.
15. A. Werner. Z. anorg. Chem., 1899, 21, 201.
16. P. Pfeiffer. Ber., 1904, 37, 4255.
17. И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. Изв. Ин-та по изучению платины, 1933, вып. 11, 69.
18. Н. С. Курнаков. ЖРФХО, 1893, 25, 865.
19. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л.—М., Госхимиздат, 1951, стр. 391.
20. Л. А. Чугаев. Издр. труды, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 335.
21. Там же, стр. 152.
22. Там же, стр. 166.
23. Там же, стр. 344 и далее.
24. Там же, стр. 404.
25. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. Избранные труды Л. А. Чугаева, т. I, 1954. М., Изд-во АН СССР, стр. 324.
26. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1938, вып. 15, 19, 27; 1941, вып. 18, 23, 30; 1948, вып. 21, 151; 1948, вып. 22, 158.
27. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem., 1886, 33, 989.
28. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л.—М., Госхимиздат, 1951, стр. 386.
29. И. И. Черняев. Изв. Ин-та по изучению платины, 1933, 1926, вып. 4, 243.
30. А. Д. Гельман. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 24.
31. Э. Х. Фрицман. Изв. Ин-та по изучению платины, 1926, вып. 4, 180.
32. В. В. Лебединский и З. М. Новоеженюк. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 83.
33. Д. И. Рябчиков. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 79.
34. A. Wernig. Ann., 1914, 406, 327.
35. F. G. Mapp. J. Chem., Soc., 1926, 2675; 1927, 1224; 1928, 840, 1261.
36. F. M. Jäger. Z. anorg. Chem., 1928, 170, 347.
37. J. Ostromisslensky u. A. Bergmann. Ber., 1911, 43, 2768.
38. Reihlen u. Nuhn. Ann., 1931, 489, 42; 1932, 499, 144.
39. K. A. Jensen. Z. anorg. Chem., 1939, 241, 1, 115.
40. K. A. Jensen. Z. anorg. Chem., 1936, 221, 6.
41. H. D. J. Drew a. F. Head. J. Chem. Soc., 1934, 221.
42. G. Втини. Z. Elektrochem., 1905, 5, 93.
43. М. Ильинский и Кнорре. Ber., 1885, 18, 699.
44. Л. А. Чугаев и Е. Сербин. С. р., 1910, 151, 361.
45. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та по изучению платины, 1931, вып. 8, 93.
46. H. Ley u. K. Ficken. Ber., 45, 377.
47. L. Ramberg. Ber., 1913, 46, 1696, 2353.
48. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та по изучению платины, 1932, вып. 9, 55.
49. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 1, 3.
50. А. И. Машепцев и И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 23, 72.
51. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 4 885.
52. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР 1951, вып. 26, 101; 1952, вып. 27, 175.

-
53. В. Ф. Барковский и Л. М. Кульберг. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 235.
 54. H. D. K. Drew. J. Am. Chem. Soc., 1932, 2328; 1933, 1336.
 55. Черняев и А. Н. Федорова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1937, вып. 14, 9.
 56. А. Д. Гельман (Никитина). Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
 57. R. Pfleiffer. Ноуэг. Z. anorg. Chem., 1933, 211, 3, 241.
 58. А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербишер. ДАН СССР, 1950, 74, № 2, 283.
 59. А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен. ДАН СССР, 1951, 77, № 2, 273.