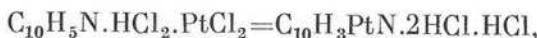


А. М. РУБИНШТЕЙН

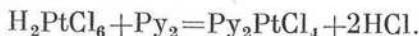
О ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ¹

Пиридиновые комплексные соединения уже с давних пор были объектами исследования. Пиридин образует комплексные соединения несмотря на то, что является третичным амином. Первые работы по пиридиновым комплексным соединениям носили исключительно препаративный характер, но, начиная уже с классических работ Иёргенсена, пиридиновые комплексные соединения играли большую роль в разработке теории строения комплексных соединений и исследовались систематически.

Первая работа по пиридиновым комплексным соединениям Андерсена относится к 1855 году. Андерсон (1) в своей работе «Предварительные замечания о разложении двойных солей платины с органическими радикалами» впервые изучил некоторые комплексные соединения платины с пиридином и николином. Еще до Андерсена было известно, что нагревание двойных солей Pt с органическим основанием при избытке хлористой платины (под этим подразумевалась платино-хлористоводородная кислота), ведет к разложению двойных солей (хлористой платины). Андерсен нашел, что если нагреть двойную соль платины (H_2PtCl_6) с пиридином, то начинается выделение желтого кристаллического осадка, которому он придал формулу $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{PtN.2HCl}$. Осадок нерастворим в воде, разлагается щелочами. Реакцию образования этой соли он объясняет следующим уравнением:



т. е. образование этой соли состоит в выделении одного эквивалента HCl. Если написать это уравнение согласно современным взглядам, то оно примет следующий вид:

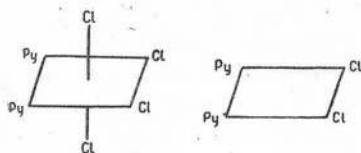


Ценность работы Андерсена заключается в том, что он показал возможность получения пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины и установил согласно своим анализам формулы этих соединений. В дальнейшем Иёргенсен показал, что при реакции Андерсена получается цис-изомер, тождественный с изомером, полученным при окислении (фиг. 1 и 2).

¹ Диссертация на степень кандидата химических наук.

Следующим этапом в развитии вопроса о пиридиновых комплексных соединениях служат классические работы Иёргенсена. Большая заслуга Иёргенсена в том, что он впервые на основе своих классических экспериментальных работ поставил вопрос о закономерностях, происходящих при образовании комплексных соединений. В своей замечательной работе «О строении комплексных соединений» (2) он развел свою теорию строения комплексных соединений, причем для развития этой теории большую роль сыграли изученные им пиридиновые комплексные соединения платины, меди и серебра. Иёргенсен рассматривает в своих работах вопрос об изомерии комплексных соединений двухвалентной платины типа Pt_2AX_2 .

Несмотря на то, что некоторые его предположения имеют в настоящий момент лишь исторический интерес, уступив место стереохимическим взглядам Вернера, все же его работы до настоящего времени считаются классическими благодаря обилию в них ценных экспериментальных фактов. Иёргенсен подверг критическому рассмотрению существовавшие до него теории строения комплексных соединений.



Фиг. 1.

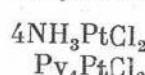
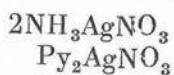
Фиг. 2.

В 1841 г. Грэм (3) высказал предположение, что металлоаммиачные соли могут быть рассматриваемы как соли аммония, у которых один водород замещен металлом.

В 1851 г. Гофман (4) предложил рас-

сматривать металлоаммиачные соли как аммониевые соли, в которых водород аммония может быть замещен аммонийной группой. Иёргенсену удалось на основе своих экспериментальных работ показать несостоятельность этих теорий. В этом отношении решающую роль сыграли пиридиновые комплексные соединения, так как пиридиновые соли нельзя считать солями аммония.

Для опровержения теории Гофмана Иёргенсену необходимо было получить аналоги металлоаммиачных соединений, в которые бы не входили молекулы амиака, но которые по своим свойствам были бы подобны металлоаммиачным соединениям. Нужно было взять такой амин, все водороды которого были уже заранее замещены. Таким амином Иёргенсен избирает пиридин. Иёргенсену удалось получить целый ряд пиридиновых комплексных соединений, аналогичных по своим свойствам металлоаммиачным соединениям и таким образом показать несостоятельность теории Гофмана. Например, в следующих парах соединений пиридин очевидно замещает амиак молекула на молекулу:

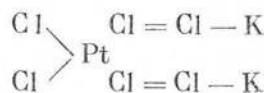


Работами Иёргенсена временно утверждалась теория Бломстрanda (5) цепеобразного строения комплексных соединений. Бломстранд принимает строение металлоаммиачных соединений наподобие органических соединений.

Бломстранд, а за ним Иёргенсен, сделали следующие допущения.

1. Для элементов с различной валентностью, при рассмотрении вопроса о строении комплексных соединений, необходимо принимать во внимание лишь высшую валентность.

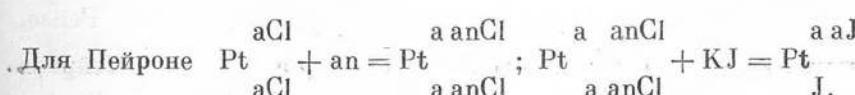
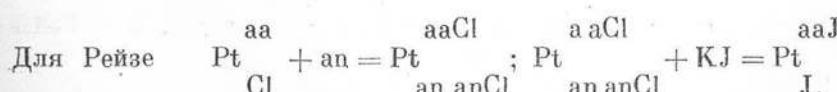
2. Строение комплексных соединений представляется в виде цепей, причем валентность одного и того же элемента в различных цепях различна. Для хлороплатината калия Бломстранд принимает следующую формулу, которая находится в полном противоречии с современными взглядами, требующими идентичности всех шести атомов хлора:



3. Причина изомерии по Бломстранду заключается в различной связи кислотных остатков с металлом. Одни остатки, переходящие в ионное состояние, связаны с металлом не непосредственно, а через какую-либо группу, а другие, не дающие ионных реакций, связаны непосредственно с металлом. На основе последнего предположения можно было уже приступить к рассмотрению вопроса об изомерии, так как к тому времени была показана изомерия солей типа $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$. Клеве (6) и Бломстранд принимают без строгих теоретических доказательств для соли Пейроне строение $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$, а для соли 2-го Рейзе — формулу $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ | \\ \text{NH}_3\text{Cl} \end{matrix}$.

Свое допущение они объясняют исключительно экспериментальными данными о действии анилина на соль Пейроне и соль 2-го Рейзе. Они принимают, что при действии на соль 1-го Рейзе анилина получается соединение $\text{Pt} \begin{matrix} \text{an} & \text{an} \\ | & | \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$, которое при кипячении с иодистым калием дает $\text{Pt} \begin{matrix} \text{an} & \text{J} \\ | & | \\ \text{J} & \text{J} \end{matrix}$, а при действии анилина на соль Пейроне получается соединение $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a} & \text{a} \\ | & | \\ \text{an} & \text{an} \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$, которое при действии иодистого калия дает следующие соединения: $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a} & \text{J} \\ | & | \\ \text{an} & \text{J} \end{matrix}$.

Эта реакция действия анилина на изомеры не может служить доказательством правильности принятого Клеве и Бломстрандом строения соли Пейроне и 2-го Рейзе, так как при помощи этой реакции можно также доказать второе предположение, что соль Пейроне имеет строение 2-го Рейзе, а соль 2-го Рейзе имеет строение Пейроне:



Из этих данных Клеве и Бломстранд для Иёргенсена стало ясным, что соли типа $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ дают явления изомерии. Необходимо было выяснить строение этих изомеров. Экспериментальные данные Иёргенсена по пиридиновым комплексным соединениям опровергли теорию, высказанную некоторыми, что изомерию солей Пейроне и 2-го Рейзе можно объяснить двумя различными сортами валентности у атома платины. Впоследствии Иёргенсену удалось показать, что при действии пиридина на хлорид соли Пейроне и 2-го Рейзе получаются совершенно одинаковые вещества, как при действии аммиака на пиридиновые соли Пейроне и 2-го Рейзе, что не могло быть, если бы у атома платины были две разные валентности.

При рассмотрении явлений изомерии Иёргенсен исходит из генетической связи комплексных соединений между собой.

Способ получения хлорида 2-го Рейзе отщеплением двух аммиаков от соли 1-го Рейзе дал возможность Иёргенсену подойти к вопросу о строении соли 2-го Рейзе. Весь вопрос заключался в том, чтобы найти, какие аммиаки при этом отщепляются. При этом можно было сделать несколько предположений: отщепляются 1) два аммиака, связанные друг с другом; 2) аммиаки, связанные порознь с платиной; 3) аммиаки, связанные с хлором; 4) два аммиака, не связанные между собой, причем один аммиак, связанный с хлором, а другой — с платиной.

Согласно первому предположению отщепления аммиаков от 1-го Рейзе, мы должны для соли Пейроне принять формулу — $\text{Pt}^{\text{a}} \text{Cl}_{\text{a}} \text{Cl}$, а для соли 2-го Рейзе — $\text{Pt}^{\text{aa}} \text{Cl}_{\text{Cl}}$.

Если взять плато-дипиридин $\text{Pt}^{\text{Py}} \text{Py} \text{Cl}_{\text{NH}_3 \text{NH}_3 \text{Cl}} \text{H}_2\text{O}$, полученный из соли Пейроне, и к горячему раствору этой соли прибавить избыток HCl , то вскоре начинают выделяться желтые иглы, которые представляют $\text{Pt}^{\text{Py}} \text{Cl}_{\text{NH}_3 \text{Cl}}$, так что при этой реакции происходит отщепление аммиака и пиридина. Если взять $\text{Pt}^{\text{Py}} \text{NH}_3 \text{Cl}_{\text{NH}_3 \text{PyCl}}$, полученный из Py_2PtCl_2 действием на него аммиака или действием пиридина на $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ и подействовать на него большим избытком HCl , то при нагревании получается осадок, имеющий формулу не Py_2PtCl_2 , а, как показал Иёргенсен, соль представляет смесь из Py_2PtCl_2 и $(\text{NH}_3)\text{PtCl}_2$.

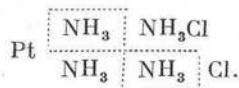
Таким образом, согласно первому предположению Иёргенсена, необходимо соли Пейроне приписывать формулу $\text{Pt}^{\text{a}} \text{Cl}_{\text{a}}$, а для 2-го Рейзе $\text{Pt}^{\text{aa}} \text{Cl}_{\text{Cl}}$.

Если принять 2-ю и 3-ю схему отщепления аммиаков от 1-го Рейзе, то нужно принять, наоборот, для 2-го Рейзе $\text{Pt}^{\text{a}} \text{Cl}_{\text{a}}$, а для соли Пейроне

$\text{Pt}^{\text{aaCl}}_{\text{Cl}}$. При этом нужно заметить, что отщепление по второй и третьей схеме для производных соли Пейроне проходит нормально, а для производных 2-го Рейзе идет по разному: иногда отщепление аммиака, связанного с хлором, иногда — связанного с платиной.

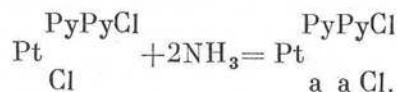
Экспериментальные данные заставляют уже самого Иёргенсена отказаться от первых трех высказанных им предположений об отщеплении аммиака от 1-го Рейзе при получении 2-го Рейзе.

Отказываясь от всех трех первых допущений, Иёргенсен в качестве основной закономерности выдвигает следующее: аммиаки отщепляются при кипячении с соляной кислотой или с иодистым калием, причем один — связанный с хлором, а другой — связанный с платиной

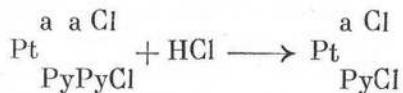
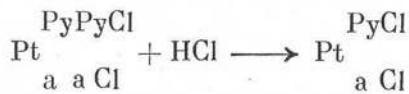


При этом предположении отщепления аммиака для соли 2-го Рейзе необходимо принять формулу $\text{Pt}^{\text{aaCl}}_{\text{aCl}}$, а для соли Пейроне — $\text{Pt}^{\text{aaCl}}_{\text{Cl}}$. В качестве доказательства Иёргенсен приводит свои экспериментальные данные по пиридиновым комплексным соединениям.

При действии на плато-семидиамминхлорид $\text{Pt}^{\text{aaCl}}_{\text{Cl}}$ пиридином получается соединение $\text{Pt}^{\text{aaCl}}_{\text{PyPyCl}}$. Если подействовать на $\text{Pt}^{\text{PyPyCl}}_{\text{Cl}}$ аммиаком, то получается то же самое соединение:



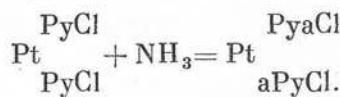
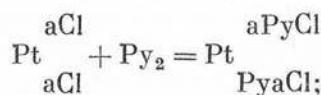
Если на эти соединения подействовать HCl , то в обоих соединениях произойдет отщепление одного аммиака и пиридина и получится смешанное соединение:



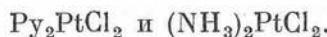
В этом случае при отщеплении переход осуществляется с переходом в транс-соль или, как Иёргенсен называет ее, платозамминохлорид. Если мы имеем дело с производным 2-го Рейзе $\text{Pt}^{\text{aCl}}_{\text{aCl}}$, то мы ее можем рассматривать как генетически связанную с солью 1-го Рейзе, от которой

были отщеплены два аммиака — один, связанный с платиной, а другой — с хлором Pt $\begin{array}{c} \text{a} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ a Cl.

При действии пиридина на хлорид 2-го Рейзе и при действии аммиака на пиридиновую соль 2-го Рейзе пиридин занимает места, которые раньше занимали отщепленные аммиаки:



При действии соляной кислоты на эти соединения происходит одновременное отщепление двух пиридинов или двух аммиаков с образованием смешанного соединения:



Эта транс-закономерность Иёргенсена, выведенная из его классических работ, главным образом по пиридиновым комплексным соединениям, играет в настоящее время большую роль при определении конфигураций комплексных соединений.

Несмотря на классические работы Иёргенсена, его теория комплексных соединений, представляющая развитую теорию Бломстрранда, оказалась не в состоянии объяснить все свойства комплексных соединений. Рамки классической теории валентности мешали Иёргенсену выдвинуть строго обоснованную теорию строения комплексных соединений.

В вопрос о строении комплексных соединений была внесена большая ясность только после работ Вернера (7). Теория Вернера одержала победу над теорией Иёргенсена. Дискуссия между Иёргенсеном и Вернером окончательно подтвердила правильность теории Вернера. Вернер ввел в химию комплексных соединений идею непрерывности. Во всяком комплексном соединении имеется центральный атом, причем валентность этого атома может дробиться на части. Дробление валентности в каждом соединении по Вернеру происходит по своему. Образование комплексных соединений Вернер объясняет, с одной стороны, дроблением валентности центрального атома, а с другой стороны тем, что в атоме при образовании комплексных соединений возникает новая особая валентность, которую он назвал побочной валентностью. По Вернеру добавочная валентность отлична от основной валентности. Все дальнейшее развитие химии комплексных соединений показало, что разницы между обычной валентностью и добавочной валентностью нет. Вследствие неясности теории Вернера в этом пункте, до сих пор нельзя решить, принять ли дробление валентностей или различную природу главной и побочной валентности.

Теория Вернера не касается механизма образования комплексных соединений. Она не касается вопроса, какими именно силами координированы вокруг центрального атома атомы или радикалы, она только дает их пространственное расположение вокруг центрального атома.

Теория Вернера дает возможность вывести число изомеров, предсказать присутствие или отсутствие молекулярной асимметрии и т. д. По Вернеру молекулы или атомы координированы вокруг центрального атома и занимают, например, для четырехвалентной платины углы октаэдра. Эти группы или атомы мало активны, т. е. имеют большое пассивное сопротивление, или, как Вернер выражается, находятся во внутренней сфере, — в отличие от атомов или молекул, находящихся во внешней сфере и обладающих большей активностью, т. е. связанных ионно. Вернер вводит в теорию строения комплексных соединений так называемое координационное число, причем для большинства соединений оно не больше шести.

Можно считать, что строение внутренней сферы Вернер принимает как сплошное, а пассивное сопротивление — как равномерное распределение по всей внутренней сфере. Если строение внутренней сферы сплошное, тогда становятся непонятными координационные числа 2, 4, 6, которые играют такую большую роль в теории Вернера.

Принимая равномерное распределение пассивности сопротивления во внутренней сфере, Вернер не выяснил, какова связь между пассивным сопротивлением координации молекул и числом внутрисферных заместителей.

Теория Вернера — чисто геометрическая, пространственная; она скорее дает ответ на вопрос, как происходит реакция, нежели на вопрос, почему происходит реакция. Дальнейшее развитие теории Вернера требовало в первую очередь всестороннего изучения химизма внутренней сферы и распределения в ней пассивного сопротивления.

И. И. Черняев (8), изучая мононитраты двухвалентной платины, пришел к выводу, что между двумя кислыми остатками, в случае их транс-положения, происходит ослабление связи. В двух изомерах

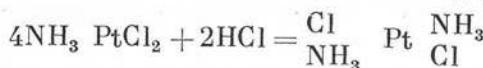


подвижность группы NO_2 увеличена в случае их транс-положения. Это дало возможность И. И. Черняеву высказать предположение, что при вступлении группы или радикала во внутреннюю сферу происходит повышение активности радикала, стоящего в транс-положении. Дальнейшие экспериментальные данные показали, что правило транс-влияния также приложимо к четырехвалентной платине и является общей закономерностью для всех комплексных соединений.

Принцип транс-влияния И. И. Черняева дает возможность объяснить очень многие экспериментально выведенные закономерности для всех комплексных соединений.

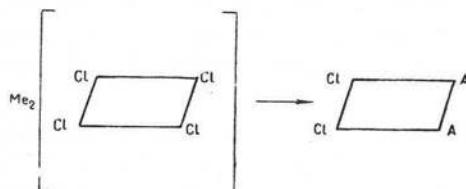
Принцип транс-влияния дает возможность вывести цис-закономерность Пейроне из транс-закономерности Иёргенсена.

Образование цис-соединений из Me_2PtX_4 и амина находится в связи со способностью кислого заместителя понижать пассивное сопротивление, т. е. уменьшать устойчивость противоположной группы. Реакция получения 2-го Рейзе из 1-го Рейзе отщеплением двух аммиаков:



безусловно идет через промежуточные соединения, т. е. через триамин

Клеве $\begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{ Pt } \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Cl}$. При действии соляной кислоты на соль Клеве происходит отщепление аммиака (1) ослабленным транс-влиянием хлора.



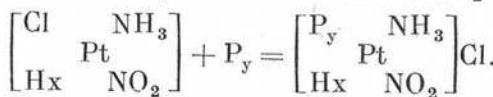
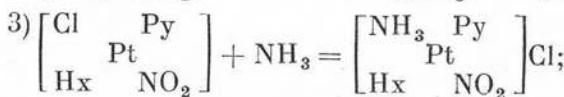
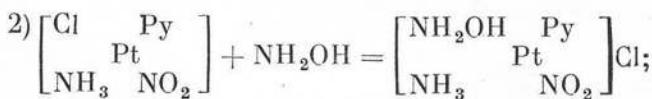
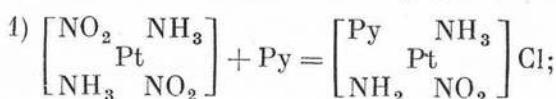
Фиг. 3.

Реакция получения соли Пейроне из хлороплатинита и аммиака $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_3 = \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{ Pt } \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} + 2\text{KCl}$ идет через промежуточную соль

Косса $\left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{ Pt } \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right] \text{K}$. В соли Косса хлор (1) ослаблен транс-влия-

нием другого хлора, поэтому должна получиться цис-соль Пейроне.

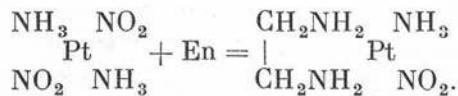
Ослабление связи в транс-положении можно показать при действии пиридинина на динитриты, где реакция идет с большим трудом, при сравнительной легкости взаимодействия пиридинина с нитрохлоридами.



При этом И. И. Черняеву удалось найти для последнего соединения все три изомера. В дальнейшем И. И. Черняев показал реакцией с этилендиамином, что подвижность

группы NO_2 в $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{ Pt } \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ больше, чем в $\begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{ Pt } \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$:

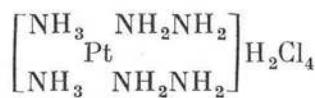
$\text{NH}_3 \text{ Pt } \text{NO}_2 + \text{En} = \text{EnPt}(\text{NO}_2)_2$ т. е. замещения групп NO_2 на En нет:



Здесь сначала En становится на место NO_2 , ослабленной транс-влиянием другой NO_2 , а затем происходит замыкание цикла с выделением NH_3 .

Принцип транс-влияния дает возможность объяснить наблюдаемые факты исключений из транс-закономерности Иёргенсена.

Л. А. Чугаев совместно с М. С. Григорьевой (9) показал, что при обработке соляной кислотой соединения



образуется не смешанная соль $\left[\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{NH}_2 \text{NH}_2 \\ \text{NH}_3 & \text{Pt} \text{ Cl} \end{array} \right] \text{HCl}$, как следовало по правилу Иёргенсена, а отщепляются две молекулы гидразина.

Принцип транс-влияния очень легко объясняет этот факт и делает его противоречащим транс-закономерности Иёргенсена. В промежуточном соединении $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{Pt} \text{ NH}_2 \text{NH}_2 \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right]$ аммиак ослабляет и без того непрочную связь гидразина с платиной, благодаря чему отщепление гидразина идет раньше, чем аммиака.

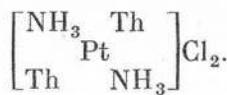
Второе исключение, найденное Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (10), заключающееся в том, что при действии соляной кислоты на $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{Pt} \text{ ac} \\ \text{NH}_3 & \text{ac} \end{array} \right] \text{Cl}$ получается соль Пейроне, а не смешанное соединение $\left[\begin{array}{cc} \text{ac} & \text{Pt} \text{ ac} \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}$, которое должно было бы получиться согласно транс-закономерности Иёргенсена. Эта реакция идет также через промежуточные стадии, при которых образуется промежуточное соединение $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{ac} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right]$,

где аммиак ослабляет связь ацетонитрила с платиной, благодаря чему происходит отщепление ацетонитрила.

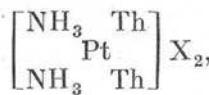
Другие исключения из транс-закономерности Иёргенсена также могут быть объяснены при помощи принципа транс-влияния.

Принцип транс-влияния дает возможность объяснить закономерность Н. С. Курнакова о действии тиомочевины на цис- и транс-изомеры двухвалентной платины. Н. С. Курнаков показал, что при действии тиомочевины на цис-соединение происходит вытеснение всех заместителей внутренней сферы тиомочевиной; в транс-изомерах замещается только половина заместителей на тиомочевину.

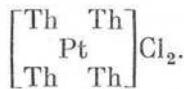
При действии тиомочевины на соль 2-го Рейзе получается соединение



В этом соединении тиомочевина не оказывает никакого действия, а амины находятся только под влиянием друг друга. Следовательно, дальнейшее внедрение тиомочевины во внутреннюю сферу не должно идти, так как в транс-положении не имеется группы с ослабленной связью. При действии тиомочевины на соль Пейроне реакция идет через соединение

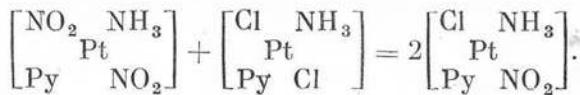


где тиомочевина оказывает транс-влияние на амиаки, благодаря чему амиаки могут легко замещаться на тиомочевину с образованием



Дальнейшие экспериментальные данные И. И. Черняева (12) с нитрохлоридами показали, что правило транс-влияния, т. е. повышение активности радикала, стоящего в транс-положении к нитро-группе, или уменьшение пассивного сопротивления, не только приложимо ко всем комплексным соединениям двухвалентной платины, но и приложимо к соединениям четырехвалентной платины. С точки зрения принципа транс-влияния может быть истолкована устойчивость последней нитро-группы в комплексном соединении.

Возьмем реакцию обмена:



В данном случае должен был бы произойти обмен одной нитро-группы на хлор. Замена последней нитро-группы на хлор не может произойти вследствие того, что транс-влияние хлора, стоящего в транс-положений к ней, недостаточно, чтобы придать ей соответствующую активность.

Устойчивость последней нитро-группы дает нам прекрасный метод при совместной кристаллизации или при обменной реакции получать нитрохлориды. Сравнение нитрохлорида «цик» и «транс» показывает чрезвычайную слабость связи хлора в транс-нитрохлориде. Это подтверждает то, что транс-влиянию подвержены только группы или радикалы, расположенные на одной координате.

Правило транс-влияния дает возможность решить вопрос не только о формуле продукта реакции, но и установить его конфигурацию. При-

менение правила транс-влияния при синтезе комплексных соединений, как одного из принципов определяющего хода реакции, будет показано ниже.

Опытной проверке правила транс-влияния был посвящен целый ряд работ, главным образом для комплексных соединений платины, и показал полную приемлемость этого правила внутрисферного транс-влияния для всех комплексных соединений двухвалентной и четырехвалентной платины. Исследование комплексных соединений кобальта, хрома, родия, палладия и др. показало, что правило транс-влияния в такой же степени применимо и к комплексным соединениям этих металлов. Все это показывает, что правило транс-влияния является общей закономерностью для всех комплексных соединений. Необходимость обоснования правила транс-влияния заставила исследователей еще ближе подойти к выяснению химизма внутренней сферы комплексных соединений.

И. И. Черняеву, высказавшему правило транс-влияния, пришлось расширить понятие химизма внутренней сферы и пассивного сопротивления. Пассивное сопротивление является обязательным условием прочности комплексного соединения. Внутреннюю сферу, где молекулы или атомы находятся в малом активном состоянии, можно назвать областью пассивного сопротивления. Пассивное сопротивление не только является препятствием к переходу от одного изомера к другому, но самая форма образования молекул есть результат пассивного сопротивления.

Основное, что подлежало выяснению в химизме внутренней сферы, был вопрос о том, как распределяется пассивное сопротивление вокруг центральных атомов. Равномерное распределение пассивного сопротивления вокруг центрального атома не объясняет транс-влияния, а наоборот, делает непонятным четные координационные числа, которые в большинстве являются постоянными и не превышают шести.

Рассмотрим, как влияют молекулы, входящие во внутреннюю сферу, на изменение пассивного сопротивления центрального атома. Если принять равномерность и однородность распределения пассивного сопротивления, то можно себе представить четыре различных возможных изменения пассивного сопротивления в связи с вступлением молекулы во внутреннюю сферу.

Можно предположить, что входящая молекула не изменяет пассивного сопротивления центрального атома, но тогда совершенно непонятно, почему ограничено число координированных групп вокруг центрального атома, так как в таком случае валентность может дробиться на части, и ее будет достаточно для координирования еще многих заместителей.

Можно представить, что каждая молекула, находящаяся во внутренней сфере, может как-то изменять пассивное сопротивление. Если бы она уменьшила пассивное сопротивление, то наиболее устойчивыми соединениями оказались бы соединения вроде хлористого натрия и т. д., т. е. наиболее устойчивыми оказались бы комплексные соединения с одним внутрисферным заместителем, так как дальнейшее вступление молекулы во внутреннюю сферу уменьшает прочность комплексного соединения. Но как видно, весь экспериментальный материал по изучению устойчивости комплексных соединений противоречит этому предположению.

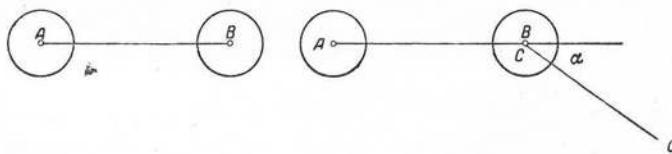
Если представить, что вступающая молекула увеличивает пассивные сопротивления центрального атома, то в этом случае прочность комплексного соединения будет увеличиваться с вступлением новых молекул или групп во внутреннюю сферу. Это предположение также противоречит экспериментальным данным.

Если предположить, что различные молекулы, вступающие во внутреннюю сферу, различным образом изменяют пассивные сопротивления центрального атома,—например, хлор уменьшает, аммиак увеличивает и т. д.,—тогда совершенно непонятно постоянство координационного числа для одного и того же комплексного соединения с различными заместителями.

Как видно, все эти предположения об изменении пассивного сопротивления с вступлением молекулы во внутреннюю сферу не дают возможности объяснить химические реакции, происходящие во внутренней сфере.

И. И. Черняев (13) делает одно предположение, дающее возможность объяснить это изменение пассивного сопротивления. Пассивное сопротивление, по его предположению, кроме абсолютной величины, имеет и направление, т. е. представляет вектор. Вступившие во внутреннюю сферу молекулы направляют пассивное сопротивление так, чтобы в той части внутренней сферы, где вступила молекула, пассивное сопротивление увеличивалось, а на противоположной стороне внутренней сферы — уменьшалось. Вступление второй молекулы во внутреннюю сферу идет на месте, где произошло уменьшение пассивного сопротивления, а оно находится на противоположной стороне от вступающей молекулы, т. е. вторая молекула встает в транс-положение от вступившей молекулы. В этом месте, благодаря уменьшению пассивного сопротивления увеличивается возможность химической реакции во внутренней сфере.

Пусть атом *A* уменьшает пассивное сопротивление атома *B* на про-



Фиг. 4.

тивоположной стороне от атома *A* (фиг. 4). Уменьшение пассивного сопротивления И. И. Черняев принимает обратно пропорционально квадрату расстояния *AB*, а для точки *C* на поверхности атома *B* — пропорционально $\cos \alpha$, где α — угол между *AB* и *OC*; сила, соединяющая точку *O* с центром атома *B*:

$$\eta = \frac{R \cos \alpha}{e^2},$$

где η — пассивное сопротивление, e — величина, характеризующая атом *A*, $R = AB$. Если α больше 90° , то уменьшение пассивного сопротивления равно нулю или отрицательно, т. е. происходит не уменьшение

пассивного сопротивления, а, наоборот, его увеличение. Этот эффект транс-влияния производится различными атомами различно и для разных элементов различен.

Исходя из принципа транс-влияния, мы видим, что все внутрисферные заместители попарно связаны друг с другом. Всякий внутрисферный заместитель связан не с ближайшим с ним заместителем, а, наоборот, с наиболее удаленным от него.

Чем же можно объяснить, что во внутренней сфере комплексного соединения имеется транс-влияние? Если дать объяснение с электронной точки зрения, то получается как раз обратное тому, что наблюдается при принципе транс-влияния, т. е. цис-изомеры должны были быть более активны, чем транс. Опытные данные как раз дают обратное. Таким образом лабилизация радикала не зависит от электро-химического характера лабилизируемого радикала, что было показано работами Конанта и другими. До настоящего времени еще нет полного физико-химического объяснения принципа транс-влияния. Настоящие наши познания о строении молекулы не достаточны для объяснения принципа транс-влияния.

И. И. Черняев в своем докладе на Менделеевском съезде дал первую наметку обоснования правила транс-влияния.

Для объяснения правила транс-влияния И. И. Черняев принимает динамические представления. Он исходит из некоторых принципов волновой механики. По волновой механике химическая связь есть путь движения электронов от одного атома к другому. И. И. Черняев предполагает, что при химических реакциях во внутренней сфере преимущественную роль играет инерция электронов. Он представляет, что при движении электронов, благодаря их инерции, получается явление пролета электронов через атом, т. е. происходит перескок химического действия через центральный атом. На противоположной стороне атома возникает электронное облако, которое и вызывает лабилизацию транс-заместителя. Кислые заместители имеют больше шансов для переброски своих электронов через атом, благодаря своему заряду, чем нейтральные молекулы.

При этом объяснении необходимо принять, что область, занятая центральным атомом, прозрачна для пролета электронов. Приходится принять, что центральный атом комплексного соединения не есть центр сил притяжения, а есть центр передачи энергии от одного края молекул к другому. Оба эти предположения противоречат данным физики. Таким образом И. И. Черняев не дает полной характеристики и объяснения транс-влияния.

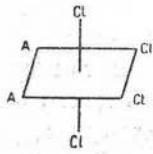
Некоторые факты для объяснения правила транс-влияния можно вывести из поляризации комплексных соединений, но они также совершенно недостаточны.

Если физико-химического обоснования правила транс-влияния до сих пор нет, то все же правило транс-влияния является общим принципом для всех комплексных соединений, дающим возможность предвидеть ход реакции.

Систематические работы по комплексным соединениям двухвалентной платины позволили И. И. Черняеву (14) проверить этот принцип на целом ряде экспериментальных работ. Если по отношению к двухвалентной платине принцип транс-влияния мог быть хорошо проверен, то систематического изучения комплексных соединений четырехвалентной платины в этом направлении никем произведено не было. Но уже некоторыми работами И. И. Черняева удалось показать полную приложимость принципа транс-влияния также к комплексным соединениям четырехвалентной платины. Среди комплексных соединений четырехвалентной платины были также исследованы некоторые пиридиновые комплексные соединения четырехвалентной платины. Систематическим изучением комплексных соединений четырехвалентной платины с пиридином до последнего времени очень мало занимались, имелись отрывочные данные о некоторых комплексных соединениях. Число известных комплексных соединений двухвалентной платины с пиридином в десятки раз больше известных комплексных соединений четырехвалентной платины. Если по пиридиновым комплексным соединениям двухвалентной платины имеются классические работы Иёргенсена, то для четырехвалентной таких работ нет. Изомерия, хорошо изученная для пиридиновых комплексов двухвалентной платины, оказалась очень мало изученной для четырехвалентной. Если принцип транс-влияния мог быть достаточно хорошо проверен в отношении пиридиновых комплексов двухвалентной платины, то приложение принципа транс-влияния к четырехвалентной платине требовало дальнейшей работы. Все это заставило заняться систематическим изучением пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИРИДИНА С СОЛЯМИ КЛЕВЕ И ЖЕРАРА

Исследование взаимодействия пиридина с двумя геометрически изомерными не-электролитами: солями Клеве и Жерара представляло принципиальный интерес. Согласно правилу транс-влияния можно было заранее сделать предположение о ходе реакции взаимодействия с пиридином этих солей (фиг. 5).



Фиг. 5.

Соль Клеве имеет два амиака в транс-положении к хлору, а кроме того один хлор, активированный присутствием на той же координате другого хлора. Следовательно, согласно принципу транс-влияния, реакция могла идти либо в сторону замещения одного хлора пиридином, либо в сторону замещения амиаков; последнее

казалось с первого взгляда мало вероятным, потому что замещение пиридином амиака пока не наблюдалось для хлористых комплексных соединений двухвалентной платины.

Оказалось, что при взаимодействии соли Клеве с безводным пиридином происходит вытеснение обоих амиаков пиридином по реакции $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{Py} = (\text{PyCl})_2\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{NH}_3$, т. е. пиридин замещает амиаки (фиг. 6), которые лабилизированы противолежащими хлорами аналогично реакции цис-динитрита двувалентной платины (фиг. 7).

Исследование взаимодействия соли Клеве с пиридином на холода показало, что здесь не происходит никакой реакции. Непосредственно после прибавления пиридина можно заметить растворение соли Клеве в пиридине, которое через некоторое время оканчивается полным исчезновением твердой фазы. При разбавлении водой пиридинового раствора выпадает обратно неизмененная соль Клеве.

Анализ. Навеска 0.0880 г соли дала 0.0458 г. Pt; Pt — 52.04%; теор. Pt в соли Клеве — 52.6%.

Следовательно на холода идет только простое растворение соли Клеве в пиридине.

Исследование взаимодействия пиридина с солью Клеве при нагревании показало, что внедрение пиридина во внутреннюю сферу происходит уже при нагревании на водяной бане. При этом реакцию можно вести двумя путями — или соль Клеве сначала

растворяется в безводном пиридине на холода, а затем раствор нагревается, или соль обливается пиридином и еще до полного растворения соли в пиридине нагревается



Фиг. 7.

на водяной бане. И в том и другом случае выпадает неэлектролит $(\text{PyCl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, нерастворимый в воде, пиридине и минеральных кислотах.

Анализ. Навеска 0.1031 г соли дала 0.0424 г Pt; Pt — 39.59%; теор. Pt в $\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ — 39.39%;

0.0602 г дали 0.0239 г Pt; Pt — 39.67%; теор. Pt — 39.39%;

0.1003 г дали 0.1142 г хлористого серебра; хлора — 28.17%; теор. — 28.69%.

0.1642 г дали 0.1496 г углекислоты, т. е. углерода — 24.80%, теор. углерода 24.24%.

0.2244 г дали 10.55 см³ азота при $t = 12^\circ\text{C}$ и $P = 765$ мм; азота — 5.59%; теор. — 5.65%.

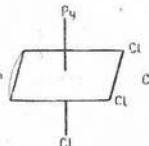
Таким образом результаты анализа полностью подтверждают получение неэлектролита.

Принципиальное значение этой реакции замещения пиридином аммиаков заключается в том, что она доказывает полную химическую симметричность октаэдра четырехвалентной платины. Обычно реакция замещения в четырехвалентной платине происходит на координате, возникшей вследствие окисления двухвалентной платины. Примером этого может служить реакция перехода тетрамина Гро в пентамин:



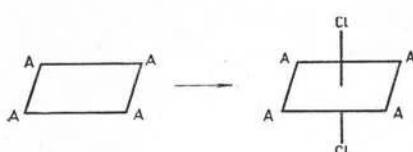
Координата, на которой находятся оба хлора и на которой произошла реакция, возникла именно при окислении первого образования Рейзе при получении хлорида Гро.

Легкое замещение заместителей на этой вновь возникшей координате объяснялось некоторыми исследователями тем, что реакция идет по вновь возникшей координате из-за ее большей длины по сравнению с двумя



Фиг. 6.

другими координатами. Так например Drew (15) считает, что реакция замещения на вновь возникшей координате происходит с легкостью благодаря несимметричности октаэдра четырехвалентной платины. В соли Клеве обе координаты $\text{NH}_3\text{—Cl}$ перешли из двухвалентной платины,



Фиг. 8.

а третья координата, $\text{Cl}\text{—Cl}$, возникла во время окисления соли Пейроне до соли Клеве (фиг. 9). Реакция взаимодействия соли Клеве с пиридином, идущая не по этой вновь возникшей координате, показывает, что это предположение неправильно. Эта реакция

показывает полную стереохимическую равнозначность всех координат октаэдра четырехвалентной платины.

Еще более доказательно равнозначность координат в октаэдре четырехвалентной платины обнаруживается при действии пиридина на геометрический изомер соли Клеве — соль Жерара (фиг. 10).

Соль Жерара более симметрична, чем соль Клеве; в ней в равном стереохимическом положении находятся все четыре хлора. По принципу транс-влияния в соли Жерара должны активироваться хлоры, но не аммиаки, поэтому здесь не должно идти замещение аммиаков пиридином, а реакция должна идти с замещением двух хлоров пиридинами с переходом в цис-тетрамин строения, показанного на фиг. 11.

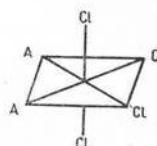
В данном случае реакция замещения идет как на координате, существовавшей до окисления, так и на координате, вновь возникшей при окислении.

Опыт подтвердил теоретическое предположение. При действии пиридина на соль Жерара нельзя было обнаружить никаких признаков замещения аммиаков пиридином. При действии пиридина на соль Жерара

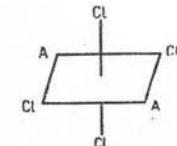
на холода никакой реакции не происходит, причем соль Жерара хуже растворима в пиридине, чем соль Клеве. При нагревании с пиридином происходит полное растворение соли Жерара в пиридине. При испарении этого раствора получается желтый осадок, содержащий вместо 36.9% платины, как для цис-тетрамина, — от 36.49 до 35.40%. Следовательно, необходимо было эту соль перекристаллизовать. Соль для перекристаллизации растворялась

в 50%-ном водном спирте, а затем раствор испарялся при комнатной температуре, так как при выпаривании на водяной бане происходит некоторое восстановление до двухвалентной платины.

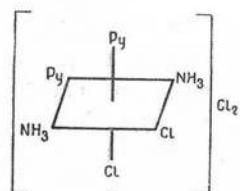
Хлорид тетрамина представляет бесцветные хорошо образованные ромбические призмы и кристаллизуется с четырьмя молекулами воды, которые теряются при нагревании до 110°.



Фиг. 9.



Фиг. 10.



Фиг. 11.