

И. И. ЧЕРНЯЕВ

О ПРИНЦИПЕ ТРАНСВЛИЯНИЯ*

Я не буду касаться теоретического обоснования самого явления трансвлияния, но хотел бы, считая это явление доказанным, рассмотреть некоторые следствия, вытекающие из наличия этой любопытной черты межатомных процессов.

Я уже давно принял, что всякое приближение атома или молекулы к атому *A* вызывает вокруг этого атома изменение распределения химической активности. Вместо прежнего сферического распределения ее химическая активность, понимавшаяся как способность к реакциям замещения, уменьшается на стороне атома *A*, обращенной к атому (молекуле) *B*, а на противоположной (транс) стороне она увеличивается (Изв. Сектора платины, вып. 5, стр. 120, 1927). Следствия из этого положения были проверены на комплексных соединениях платины и других металлов и оправдались на опыте.



Однако небезынтересно посмотреть, какие следствия из этого принципа получаются при рассмотрении простейших соединений. На комплексных соединениях была проверена только первая часть положения о повышении активности в трансположении атома *A*. Между тем тот же принцип требует понижения химической активности атома *A* на поверхности, обращенной к атому *B*. Это второе следствие не подвергалось систематической экспериментальной проверке потому, что в комплексном соединении при наличии только одного транзаместителя всегда имеются четыре или два цисзаместителя, а поэтому очень трудно получить однозначный экспериментальный результат. Есть несколько фактов, в общем подтверждающих эту вторую половину положения о трансвлиянии. Показать справедливость приложения трансвлияния к простейшим соединениям вовсе не так просто, и я пока не вижу возможности точной экспериментальной проверки. Поэтому будем рассуждать чисто теоретически. Представим, что мы имеем молекулу типа хлористого калия, т. е. образованную из ионов: одного сильно трансвлияющего — хлора, а другого очень слабо трансвлияющего — калия. Рассмотрим прежде всего внешнее пространство около такой молекулы. Принцип трансвлияния требует только одного, чтобы обратимые реакции присоединения шли гораздо легче на калиевой стороне молекулы, а не на хлорной.

В целом известно, что металлы действительно легче дают такие продукты присоединения различных молекул, ионов и т. д., в которых металл занимает центральное положение; так что в целом нельзя ни подтвердить,

* Доложено третьему Совещанию по химии комплексных соединений 15 ноября 1944 г. в Москве.

ни отвергнуть положений трансвлияния. Гораздо более любопытный вывод получается, если рассмотреть междуатомное пространство такой молекулы, т. е. химическую связь между калием и хлором. Ион хлора на стороне, обращенной к калию, будет мало пассивирован, т. е. реакции замещения путем подхода с калиевой стороны будут идти легко, т. е. связь калий — хлор очень легко разорвать таким путем замещения хлора.

Связь будет себя вести как обычная ионная связь. Если же пробовать провести тот же процесс замещения с калием, то из-за большого трансвлияния хлора реакция становится невозможной. Получается нелепый механический результат, что химическая связь калий — хлор в одном направлении рвется легко, а в прямо противоположном — очень трудно. Можно оторвать хлор от калия, а наоборот — калий от хлора — нельзя. Химическую связь можно уподоблять своеобразной полупроницаемой перегородке, пропускающей частицы материи или энергии в одном направлении и задерживающей в прямо противоположном. Можно мыслить также такую асимметрическую связь, как пластинку из материала, прозрачного для лучей света в одном направлении и непрозрачного в прямо противоположном. Очень может быть, что в молекуле типа хлористого калия такая особенность химической связи не имеет никакого значения при течении химических реакций. Они могут протекать путем подхода заменяющего хлор иона со стороны калия и последующего отхода иона хлора. Разумеется, может произойти и замещение калия другим положительным ионом путем подхода этого иона со стороны хлора. Таким образом, я пока не вижу практических путей обнаружить это парадоксальное свойство связи химическим путем именно из-за возможности протекания реакций по этой второй схеме. Кроме того, в растворах, где обычно проводятся реакции, молекулы подобного рода часто напело диссоциированы.

Применение физико-химической оценки ионности или ковалентности связи дает, как известно, наложение этих двух качественно различных свойств связей друг на друга, т. е. во всякой связи есть какой-то процент ковалентности и какой-то ионности.

Однако из этих коэффициентов ионности связи нельзя вывести степени диссоциации молекул или реакционной способности. Из моих рассуждений вытекает, что причиной диссоциации простых молекул является скорее степень асимметрии трансвлияния атомов их составляющих, чем непрочность связи. Связь в одном направлении может быть очень прочна, но зато в другом она будет ослаблена, и этого вполне достаточно для осуществления разрыва молекулы.

В случае симметричных молекул типа H_2 , Cl_2 , O_2 и т. д. должно получиться сильное повышение прочности связи, которое можно приписать просто их симметричному строению, так как в таких молекулах связь утрачивает ту особенность направленности своей прочности, про которую я говорил выше.

Теория резонанса Паулинга, дающая объяснение повышения прочности связи, может быть выражена, как повышение прочности связи из-за повышения степени симметрии в расположении электронов в молекуле.

Координационные числа 4 и 6, характеризующие квадратное и октаэдрическое расположение аддендов в молекуле комплексного соединения, объяснялись мной ранее как наиболее вероятные формы, возникающие при наличии трансвлияния. Сейчас я бы хотел рассмотреть влияние этой конфигурации на прочность связи в комплексном соединении. Уже давно было принято мною, что в центре комплексного соединения находится атом, обладающий меньшим трансвлиянием, а на краях молекулы становятся атомы (молекулы), имеющие большее трансвлияние.

Реакции замещения в молекуле комплексного соединения могут идти двояким путем. Либо молекула, вступающая вместо краевого заместителя, может двигаться к центральному атому, либо она может оторвать краевой заместитель путем удара, направленного от центрального атома. Первый случай более естествен и, вероятно, этим путем происходит большая часть внутрисферных реакций. Однако второй путь отрыва заместителей также не исключен.

Для простоты рассмотрим комплексные ионы, образованные из галогенов. Если центральный атом будет обладать малым трансвлиянием, то оторвать от него ион галогена можно очень легко, но если он одновременно будет окружен сильно трансвлияющими ионами галогенов, то такой простой отрыв сделается гораздо более трудным. Произойдет очень сильное упрочнение молекулы, которое можно истолковать, как осуществление притяжения галогенов друг к другу.

В этом упрочнении и состоит трансвлияние, но нужно всегда помнить, что оно оказывается только для процессов «центробежного» замещения в молекуле комплекса. Для «центростремительного» замещения цисзаместители не должны играть существенной роли. Получается очень странный взгляд на прочность комплексного соединения, обратный общепринятому. Прочность молекул является следствием ее формы, а не форма — следствием устойчивости определенной электростатической конфигурации. Во всяком случае очевидное преобладание координационных чисел 4 и 6 у самых разнообразных элементов должно зависеть не только от строения центральных атомов, но и от какой-то более общей причины.

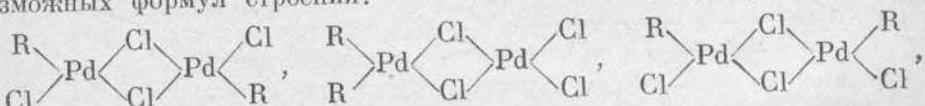
Может быть, прочность так называемых многоядерных комплексных соединений, весьма инертных к замещению группы, соединяющей центральные атомы, зависит от той же причины. Нахождение краевых заместителей, окружающих с обеих сторон эту группу, затрудняет реакции ее замещения по обеим схемам.

В последнее время начинают накапливаться факты, позволяющие примерно оценить степень величины трансвлияния у разных элементов. Наиболее ясна эта оценка для галогенов. Сумма фактов, известных из химии двухвалентной платины, позволяет дать ряд, по степени убывания трансвлияния от иода, далее брома к хлору. Фтор-ион, вероятно, дает трансвлияние, меньше чем хлор, но комплексы его мало исследованы. Собственно говоря, вопрос о трансвлиянии фтора можно поставить в связи с вопросом о трансвлиянии гидроксила. Пока можно сказать с уверенностью, что трансвлияние гидроксила меньше трансвлияния хлора, но будет ли оно меньше или больше трансвлияния фтора — затруднительно решить из-за недостатка опытных данных.

В совместной работе с Г. С. Муравейской мы показали, что и для четырехвалентной платины порядок величины трансвлияния остается тем же.

Мы исследовали реакции солей типа Бломстранда и, между прочим, обмен внутрисферных заместителей при совместной кристаллизации ди-хлорида и дибромида с дигидроксосолью. При этом оказалось, что дигидроксосоль не дает реакции обмена, а с галогенными производными этой соли обмен идет очень легко с образованием смешанных галогенопроизводных. Кроме того, выяснилось, что бром- и еще легче иод-ион могут вытеснить нитрогруппу из внутренней сферы, тогда как хлор-ион не в состоянии этого сделать, причем вытеснение нитрогруппы обусловлено именно трансположением галогена. В шестой группе периодической системы производные сероводорода, а вероятно, и сероводород, имеют трансвлияние большее, чем вода или гидроксил. Это совершенно убедительно показано работой Иенсена, а также исследованиями, произведенными в нашей лаборатории. Следовательно, и в шестой группе ход изменения

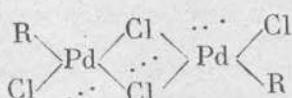
трансвлияния тот же самый, т. е. оно увеличивается по мере возрастания атомного номера в группе. В пятой группе периодической системы трансвлияния соединений фосфора больше, чем азота. Это было показано работами Манна (J. Ch. Soc., 1938, стр. 1949—1954 и 2086—2093, *ibid.* 1939, стр. 1622—1634) и А. А. Гринберга. Было бы очень интересно проследить это возрастание трансвлияния на соединениях кремния, мышьяка, сурьмы, селена и теллура, но я отдаю себе полный отчет в трудности постановки исследований такого рода. Очень интересен следующий факт, наблюдаемый для групп с большим трансвлиянием. При вступлении только одной такой группы во внутреннюю сферу очень легко образуются соединения типа $[RMeCl_2]_2$. Эти соединения образуются при $R=CS(NH_2)_2$; C_2H_4 ; CO ; NO и при некоторых сульфидах. Манн в 1938—1939 гг. показал, что эти соединения образуются при $R=Bu_3P$, Bu_3As , Me_3P , Me_3As^* и с другими, более сложными радикалами этого типа. Хлор может быть заменен бромом, нитрогруппой, роданат-ионом, оксалатобромо- и т. д. Он же, определив структуру в твердом состоянии методом рентгеновского анализа, нашел строение этих соединений. Он показал, что из трех возможных формул строения:



существует только первая. Все попытки получить изомеры второй и третьей кончились неудачей. Неизменно получалась первая структура. Эти двойные соединения отличаются от многоядерных соединений типа А. Вернера, кроме отсутствия изомерии, и большой реакционной способностью. Мне кажется, что не случайно в платиновых соединениях этого типа неизменно присутствует какой-нибудь сильно трансвлияющий радикал, вероятно, определяющий возможность их образования. В самом деле, предположим для простоты, что этот радикал может своим трансвлиянием заставить совсем отойти трансзаместитель. Получится со-

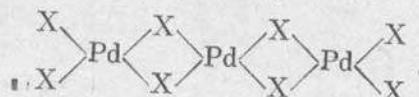
единенный радикал типа $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ R > Pd \begin{array}{c} \backslash \\ / \end{array} < Cl \end{array}$. Соединить два таких радикала в одну

молекулу можно только одним способом, а именно с образованием I — транссимметрической формы. Непонятно здесь одно: почему связь палладий — транс- R — Cl будет образовываться, если она будет нарушена трансвлиянием? В пользу образования этой связи могут только привести данные по исследованию нитритов платины из незаконченной работы с Г. С. Муравайской. Получается, что, например, хлор, или бром в транс- положении к нитрогруппе ведет себя, в смысле замещения, сходно с обычным ионным хлором и может быть замещен нитрато-группой, обычно не вступающей во внутреннюю сферу. Такое безразличие к координационной цепкости может создать предпосылки для образования связей, соединяющих два атома палладия в одну молекулу. Обратно то же трансвлияние R делает это соединение $[RMeCl_2]_2$ реакционно-способным в смысле расщепления молекулы на одноядерные производные. Это расщепление должно идти по диагонали, обозначенной пунктиром:



* $Bu=CH_3CH_2\cdot CH_2CH_2$; $Me=CH_3$.

Достойно замечания, что Манн, случайно или нет, после длительных поисков определения механизма расщепления этих молекул, решил задачу, проведя диагональ именно таким путем. Позволю себе считать, что реакционность этих соединений зависит от трансвлияния радикала R и их существование подтверждает мысль о ходе изменения трансвлияния в группах периодической системы. Она доказывает, что трансвлияние соединений мышьяка выше трансвлияния соединений азота и примерно одинаково по порядку с соединениями фосфора. Эти соединения $RMeCl_2$ являются переходными к типу соединений RX_2 , и образование кристаллической решетки последних будет сильно облегчаться трансвлиянием. Представив соединение $Me_2[PdX_4]$ с сильно трансвлияющим X, можно легко вывести, что в растворе будут образовываться с растворителем Si соединения типа Si_2PdX_2 , где X будет находиться в цисположении. Молекулы Si могут легко отщепляться, и получится легкая возможность к переходу в кристаллическую решетку типа



То же самое может произойти с соединениями платины, типа, сходного с палладиевыми. Такое облегчение образования решетки соединений типа MeX_2 действительно происходит при повышении трансвлияния X. Так, например, в ряду Cl, Br, I как раз иодистый палладий осаждается настолько легко, что им пользуются для аналитических реакций на палладий. Легкость образования сульфидов платины и палладия, видимо, зависит от тех же причин (т. е. вследствие большого трансвлияния серы). Однако легкость образования таких ангидридного типа соединений MeX_2 связана с определенной кристаллической структурой, а именно с квадратным расположением заместителей около атома платины или палладия. Я. К. Сыркин в своих докладах указывал уже на то, что строение решеток такого типа не может быть целиком отнесено за счет учения об ионных радиусах. Вполне соглашаясь с ним, я могу добавить к его рассуждениям, что принцип трансвлияния требует для платины той же самой структуры решеток соединений, что и для палладия. В заключение я должен сказать, что все мои рассуждения в части трансвлияния P и As опираются лишь на структуру трех соединений, определенную Манном, и совершенно ясна необходимость рентгеновского изучения соединений типа MeX_2 для всех случаев их образования и для всех R, для всех X и для всех Me. Этот материал, вместе с определениями дипольных моментов, может дать окончательный ответ на вопрос, прав я или не прав, приписывая трансвлиянию существование соединений этого типа и строение кристаллической решетки платиновых соединений типа MeX_2 .

ВЫВОДЫ

1. Химическая связь может быть полярно асимметрическим явлением, т. е. ее прочность может быть неодинакова во взаимно противоположных направлениях.
2. Величина трансвлияния увеличивается в группах периодической системы с увеличением атомного номера элемента.
3. Соединения типа $[RMeCl_2]_2$ возникают из-за большого трансвлияния R. Они имеют строение, подтверждающее это положение.