

А. А. ГРИНБЕРГ

ПУТИ ОБЪЯСНЕНИЯ ТРАНСВЛИЯНИЯ

Идея трансвлияния была высказана И. И. Черняевым в 1926 г. в результате обобщения данных опыта [1]. Современников открытия этого в высшей степени важного эффекта осталось уже немного. Автор этих строк помнит время, когда термин «трансвлияние» не был введен в химию и когда И. И. Черняев говорил еще не о «трансвлиянии», а о «транс-действии». Сейчас очевидно, что учение о трансвлиянии является чрезвычайно существенным дополнением к координационной теории.

Как и большинство новых крупных идей, идея трансвлияния отнюдь не сразу получила широкое признание. Автор этой идеи еще в 1927 г. писал: «Отказавшись от всякой зависимости между силами притяжения групп, образующих комплекс, и их активностью, придется признать бесполезность понятия силы в химии комплексов и искать причину активности в чем-то другом, но не в механике центральных сил. Сказать же, что причиной активности является транс-радикал, кажется чудовищным парадоксом, но пока исключений из этого парадокса мне найти не удалось и, возможно, не удастся» [2].

В 1927 г. И. И. Черняеву было уже совершенно ясно как то, что активность внутрисферных групп в очень сильной степени зависит от транс-радикала, так и то, что все основные закономерности образования и реагирования комплексов двухвалентной платины являются следствием трансвлияния. В то же время само явление представлялось чем-то парадоксальным.

С каждым следующим годом роль и значение трансвлияния для химии комплексных соединений все возрастили. В связи с этим возникла настоятельная потребность в выяснении сущности этого явления.

Вначале И. И. Черняев формально сводил трансвлияние к уменьшению пассивного сопротивления заместителя, стоящего в транс-положении к «трансвлияющей» группе. Он же дал качественный ряд координированных заместителей в порядке величины оказываемого влияния. Этот ряд имеет вид:



И. И. Черняев полагал, что наибольшей способностью к трансвлиянию характеризуются кислотные остатки, а нейтральные молекулы уступают им в этом отношении. Особое положение тиомочевины объяснялось тем, что она является изомером роданистого аммония, а родан по трансвлиянию приближается к нитрогруппе.

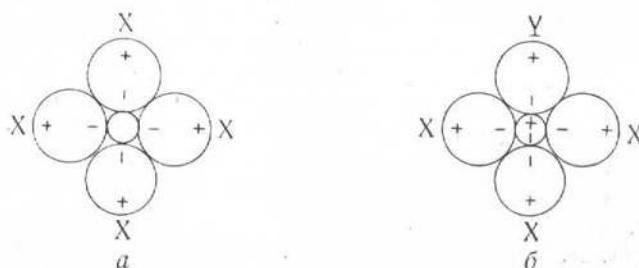
Уже в первых работах по трансвлиянию Черняев показал, что различие в химической активности цис- и транс-изомеров не находится

в согласии с представлением о кулоновском взаимодействии координированных кислотных остатков [2]. Не давая сколько-нибудь развернутого объяснения открытого им эффекта, И. И. Черняев [2] лишь в общей форме говорил о том, что, повидимому, объяснения трансвлияния, как и некоторых случаев лабилизации в соединениях углерода, следует искать в процессе передачи энергии при столкновении молекул (тройные соударения).

Конец 20-х годов характеризовался развитием поляризационных представлений. Естественно было попытаться применить эти представления и для объяснения рассматриваемого эффекта. Подобные попытки были сделаны как докладчиком [3], так и Б. В. Некрасовым [4].

А. А. Гриберг впервые сделал такую попытку еще в 1932 г., исходя из представления о квадрате, в углах которого находятся три группы, обладающие одинаковой величиной поляризуемости, и одна, отличная от них группа, обладающая большей поляризуемостью. Большая поляризуемость этой четвертой группы оказывается в смещении центра тяжести отрицательных зарядов в направлении заместителя, находящегося в трансположении к данной группе, и тем самым создаются условия, благоприятные для его лабилизации.

Б. В. Некрасов сделал гораздо более совершенную попытку дать модель трансвлияния, исходя из представления о диполе, индуцированном в центральном ионе. Он также исходил из представления о комплексе с координационным числом 4 и пространственным расположением в виде



Фиг. 1

квадрата. Если все четыре координированных заместителя (адденды) одинаковы (Х на фиг. 1, а), то в каждом из них под действием положительного заряженного комплексообразователя индуцируется одинаковый диполь, что ведет к одинаковому закреплению их связей с центральным атомом. При этом в последнем диполь не возникает, и поле его остается изотропным.

При замене одного из первоначальных аддендов Х на адденд Y в комплексообразователе возникает результирующий диполь, тем больший, чем сильнее Y отличается от X по своим поляризационным свойствам и чем легче деформируется комплексообразователь. Если взаимная поляризация Y и центрального атома больше, чем последнего и X, то диполь этот направлен так, как показано на фиг. 1, б; если она меньше,— то в обратную сторону. И в том и в другом случае поле центрального атома становится анизотропным.

Оба способа рассмотрения приводят к тому, что трансвлияние представляет собой особый случай явления контрполяризации.

Подобного рода объяснение сделало трансвлияние понятным с физической точки зрения и позволило сопоставлять способность аддендов к трансвлиянию с другими присущими им свойствами.

Оставалось неясным, может ли эффект контраполяризации, который следует из схемы Б. В. Некрасова, объяснить реально наблюдаемые на опыте эффекты трансвлияния. Для выяснения этого нужно было попытаться, хотя бы приближенно оценить величину эффекта трансвлияния, исходя из рассматриваемой модели. Соответствующий приближенный расчет можно провести только при условии ряда допущений, которые сводились к тому, что:

1) сила притяжения между центральным ионом и координированным анионом обусловлена взаимодействием зарядов и индуцированных диполей;

2) величина индуцированного диполя вычислялась исходя из предположения, что поле второго компонента однородно и соответствует полю, в действительности возникающему в центре первого компонента. При вычислении индуцированного диполя в ионе хлора вторым компонентом принимался ион платины, при обратном положении — ион хлора;

3) величина расстояния $Pt - Cl$ не изменяется под влиянием транс-партнера.

Сделанные допущения были, разумеется, во многих отношениях уязвимы и даже несомненно неправильны.

Первое допущение мы, разумеется, были вправе сделать, особенно принимая во внимание, что в пределе поляризационное взаимодействие должно приводить к ковалентной связи.

Третье допущение, несомненно неправильное, было сделано только за отсутствием соответствующих экспериментальных данных.

Второе допущение также вряд ли соответствует действительному положению вещей, так как поля таких «ионов», как Pt^{++} , Cu^{++} и даже Ag^+ , скорее всего неоднородны.

В соответствии со сказанным значение сделанного расчета никогда не переоценивалось, и в соответствующей работе неоднократно подчеркивалось, что речь идет не о «вычислении» эффекта трансвлияния, но лишь об ориентировочной оценке порядка его величины [5].

Подобная оценка показала, что:

1. Минимальное (несомненно, заведомо малое) значение силы притяжения между «ионом» Pt^{++} и ионом хлора составляет около $30 \cdot 10^{-4}$ дин. Значение это было получено с учетом поляризационного взаимодействия.

2. Кулоновское притяжение ионов (без учета поляризационного взаимодействия) составляет около одной трети указанной (минимальной) величины.

3. Сила притяжения между Pt^{++} и Cl^- снижается за счет трансвлияния иона хлора примерно вдвое по сравнению с той, которая имеет место без транс-партнера.

Эти результаты привели к выводу, что вышеуказанной поляризационной моделью можно пользоваться для качественного объяснения трансвлияния.

Трактуя трансвлияние с поляризационной точки зрения, можно было сделать ряд выводов, а также высказать некоторые прогнозы. Они сводились к следующему.

1. Явление трансвлияния должно наблюдаться в заметной степени лишь на соединениях, центральный ион которых обладает большой поляризуемостью. Этот вывод в особенности относится к эффектам трансвлияния, наблюдаемым в растворах.

2. Транс-активность заместителей должна определяться взаимной поляризацией заместителя (аддента) и центрального иона. При данном центральном ионе трансвлияние заместителя определяется его поляризуемостью и расстоянием его от центрального иона.

3. В ряде случаев за мерилом транс-активности можно принять величину поляризуемости атома, связанного с центральным ионом. Это применимо к ионам галогенов, к ионам, сочетающимся с центральным ионом при посредстве кислорода, а также к ряду молекул гидридов металлоидов, в частности к молекулам воды и аммиака.

4. Трансвлияние должно сказываться не только на подвижности и реакционной способности координированных групп, но и на всей совокупности их свойств, которые определяются поляризацией. Если вступившая в комплексное соединение группа в результате сочетания с центральным ионом претерпела какое-либо изменение свойств по сравнению со свойствами, присущими ей в свободном (некоординированном) состоянии, то под влиянием контрольной поляризующего действия транс-радикала это изменение свойств должно быть уменьшено.

Из приведенных выводов наиболее важен четвертый. Действительно, он расширяет область применения трансвлияния на такие явления, которые первоначально не рассматривались.

В первоначальной трактовке И. И. Черняева трансвлияние характеризовалось как изменение подвижности и реакционной способности координированной группы. Если же рассматривать трансвлияние как приближение координированной группы по свойствам к тем, которые характеризуют ее в некоординированном состоянии, то открывается возможность предвидеть и учитывать влияние транс-радикала на кислотные и основные свойства координированных молекул, на спектральное поглощение и рефракцию координированных групп, а также на ряд других свойств, которые трудно было сразу перечислить.

Имеющиеся в настоящее время данные по кислотным и основным свойствам комплексов подтверждают высказанное положение. В области оптических свойств координированных молекул пока еще накоплено мало материала, но можно не сомневаться, что на этом пути также будут обнаружены интересные эффекты трансвлияния.

Особенно хотелось бы подчеркнуть необходимость систематических исследований по изучению влияния транс-радикала на величину расстояния между центральным ионом и лабилизируемым аддендом. Как было уже указано (стр. 47), трансвлияние вообще должно менять величину этого расстояния. Разумеется, она будет зависеть не только от транс-радикала, но и от других факторов, в частности от всего состава координационной сферы. Но при правильном выборе объектов, вероятно, можно было бы констатировать такое положение, что, например, расстояние Pt — Cl должно увеличиваться при противопоставлении хлору другого аниона и притом в тем большей степени, чем больше трансвлияние данного аниона.

Возможно, что таким путем можно было бы подойти к количественной характеристике трансвлияния отдельных групп в соединениях, находящихся в твердом состоянии.

Подход с такой точки зрения дает, между прочим, возможность ближе сопоставлять трансвлияние с другими случаями контрольной поляризации.

Попутно хотелось бы коснуться уже имеющихся данных по трансвлиянию в твердом состоянии.

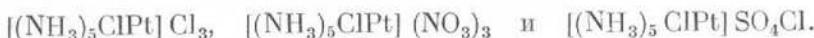
Эти данные относятся не к межатомным расстояниям, а к термической устойчивости комплексных соединений. Докладчик в совместной работе с Б. В. Птицыным [6] в 1932 г. при изучении термического разложения аммиакатов двухвалентной платины обнаружил, что трансвлияние, столь характерное для комплексных соединений в растворе, относительно слабо выражено в кристаллическом состоянии. Явление это было поставлено в связь с самой природой пространственной решетки. Авторы следующим образом сформулировали вывод своей работы: для проявления трансвлия-

ния нужны четыре компонента: центральный атом, лабилизующая группа, лабилизуемая группа и кандидат на место лабилизируемой группы. В решетке изучавшихся солей и, в частности, триамминов и тетрамминов типа



роль этого четвертого компонента играет ион NO_2^- . Для того чтобы он мог выполнить свою роль, он должен обладать достаточной величиной энергии колебаний, позволяющей ему попасть в сферу действия лабилизованной молекулы NH_3 .

Рассмотрение более поздних данных А. В. Николаева и А. М. Рубинштейна [7] также показывает, что проявление трансвлияния в кристаллическом состоянии осложнено по сравнению с условиями водного раствора. Это очень наглядно видно при сопоставлении температур начала разложения солей



Во всех этих солях имеется координата $\text{NH}_3 - \text{Pt} - \text{Cl}$ (молекула аммиака лабилизована противолежащим хлором). Однако $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}] \text{Cl}_3$ начинает разлагаться уже при 170° , $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}] (\text{NO}_3)_3$ — при 255° , а хлоросульфат — даже при 360° . Совершенно ясно, что дело тут не только в лабилизации аммиака противолежащим хлором, но и в условиях, обеспечивающих достаточную легкость вступления внешнесферного аниона на место молекулы NH_3 .

Рассмотренное выше поляризационное объяснение трансвлияния вызвало ряд возражений.

Одно возражение сводится к тому, что при поляризационном объяснении в исходных предположениях пользуются понятием иона платины Pt^{++} , которого в этих соединениях, повидимому, нет, поскольку комплексные соединения платины диамагнитны [8].

Второе возражение состоит в том, что вышеупомянутые расчетные оценки эффекта трансвлияния применены к системам, взаимодействие составных частей которых уже не может быть сколько-нибудь точно описано в терминах классических электростатических и поляризационных представлений.

Наконец, третье возражение состоит в том, что отчетливый параллелизм между величинами поляризуемости (рефракции) и трансвлияния выражен отнюдь не всегда [9]. Так, вышеупомянутая поляризационная схема не дает достаточного объяснения большого трансвлияния нитрогруппы, иона циана, а также ненасыщенных молекул, подробно изучавшихся А. Д. Гельман [10].

Первое из упомянутых возражений справедливо только отчасти, так как связь между платиной и координированными группами, несомненно, носит промежуточный характер, к которому мы можем приближаться как с «ковалентной», так и с «ионной» стороны. Тот факт, что связь в гораздо большей степени является ковалентной, еще не лишает нас права использовать указанную модель в качестве предельного представления.

Второе возражение бесспорно правильно в том смысле, что вышеупомянутый ориентировочный расчет должен был быть заменен волново-механическим. Такой расчет безусловно должен быть сделан в дальнейшем. Можно, однако, полагать, что приведенный выше расчет с соответствующими поправками является частным случаем волново-механического решения.

Недостаточность поляризационной схемы для объяснения трансвлияния в особенности следует из третьего возражения. В связи с этим были предприняты попытки дать другие объяснения трансвлияния.

И. И. Черняев и А. Д. Гельман высказали предположение, что производимое группой трансвлияние должно быть тем больше, чем более ковалентна ее связь с центральным атомом [11]. Это предположение в значительной мере основывалось на очень интересном экспериментальном материале, полученном А. Д. Гельман при изучении трансвлияния ненасыщенных молекул типа этилена, пропилена, окиси углерода, окиси азота и т. п. [10]. В указанных работах Гельман пришла к выводу, что особенно большой транс-активностью характеризуются заместители, связанные с платиной двойной ковалентной связью.

А. А. Гринберг, сопоставляя отдельные группы, характеризующиеся большой транс-активностью, обнаружил, что общим признаком их является наличие восстановительных свойств. Нитрогруппа, ион циана, сернистые соединения типа тиомочевины, тиосульфата, иона SCN^- , а также молекулы этилена, пропилена, окиси углерода и окиси азота являются типичными восстановителями. Все эти молекулы или атомные группы содержат неиспользованные «резервные» электроны, которые могут смещаться в направлении электронной системы металла и тем самым, грубо говоря, обусловливать смещение центра тяжести отрицательных зарядов (или увеличение плотности электронного облака) в направлении группы, стоящей в транс-положении к координированному восстановителю. С этой точки зрения трансвлияние заместителя должно быть тем больше, чем (при прочих равных условиях) сильнее выражены восстановительные свойства [12].

Упомянутые новые объяснения трансвлияния на первый взгляд могут показаться различными. Однако более внимательное рассмотрение приводит к выводу, что окислительно-восстановительное взаимодействие центрального иона с аддендом как раз и приводит к увеличению степени ковалентности (или к уменьшению вероятности ионной связи) [13].

Таким образом, представления И. И. Черняева и А. Д. Гельман, а также автора этих строк по существу совпадают. Необходимо отметить, что истолкование трансвлияния на основе степени ковалентности или степени окислительно-восстановительного взаимодействия не подменяет ранее высказанных представлений Б. В. Некрасова и А. А. Гринberга, но открывает их, так как представление о степени ковалентности связи применимо и к тем случаям, в которых истинная величина поляризуемости нам пока неизвестна.

Важно отметить также, что поляризационные представления были введены для объяснения уклонения взаимодействия ионов от того поведения, которое должно было бы характеризовать их, если бы они представляли собой твердые несжимаемые шары, взаимодействующие по закону Кулона. Согласно представлениям ряда авторов, пределом поляризационного взаимодействия является образование ковалентной связи.

Учитывая сказанное, можно сделать вывод, что все предлагавшиеся пока объяснения явления трансвлияния в конечном счете сводятся к тому, что группы, связанные более ковалентно, уменьшают степень ковалентности (или увеличивают полярность связи) противолежащих групп. Это относится и к самому позднему из объяснений трансвлияния, а именно к объяснению Я. К. Сыркина [8].

Если рассматривать комплексные соединения платины с точки зрения учения о ковалентной связи, то адденды сочетаются с центральным ионом посредством связей dsp^2 . Эти связи равнозначны, если присоединенные группы одинаковы. Если же группы неодинаковы, то связи перестают быть равнозначными: одни группы оказываются связанными более ковалентно, чем другие. Однако из этого представления не следует непосредственно определенная направленность транс-эффекта, которая вытекает

из поляризационной схемы при всем ее несовершенстве в смысле количественной трактовки.

Я. К. Сыркин допустил в комплексных соединениях платины *ds*-гибридизацию, поскольку в атоме платины имеются два электрона (*s* и *d*), могущие принять участие в образовании ковалентных связей. При этом образуются две связи с наибольшим перекрыванием электронных облаков под углом в 90°. Это обстоятельство, по Я. К. Сыркину, и позволяет объяснить транс-эффект.

Для пояснения приведем следующий пример: допустим, что в соединении $[PtX_3Y]$ связь Pt—Y более ковалентна, чем Pt—X. Тогда благодаря принимаемой *ds*-гибридизации более ковалентная связь Pt—Y вовлекает в ковалентную связь атомы, расположенные в цис-положении к Y. При этом наименее ковалентно (и наименееочно) оказывается связан атом (группа) X, находящийся в транс-положении к Y.

Использование идеи Сыркина дает возможность истолковать в согласии с фактами много реакций, характерных для соединений двухвалентной платины, и, в частности, закономерности образования цис- и транс-соединений.

Однако известны реакции, применительно к которым взгляды Сыркина приводят к выводам, которые не столь легко согласовать с фактами. Так, если сравнивать относительную степень ковалентности связи молекулы аммиака в ионах состава $[PtAX_3]$, то при $X = J$, A должна быть в большей степени ковалентно связана, чем при $X = Cl$. Между тем, нет сомнения в обратном.

Все дело в том, что по существу взгляды Сыркина отрицают трансвлияние как таковое. Представление о трансвлиянии заменяется представлением о «цис-закреплении». Таким образом, трансвлияние превращается в *ка ж у щ и й с я* эффект. Такой вывод не может быть принят комплексниками без чрезвычайно серьезного дополнительного обоснования.

Кроме того, следует иметь в виду, что огромный экспериментальный материал показывает, что эффект трансвлияния столь же характерен для соединений четырехвалентной платины (октаэдрическая структура), сколь и для двухвалентной платины (плоскостная структура). Благодаря этому схема Сыркина должна была бы прилагаться к октаэдру в той же мере, что и к плоскости, чего пока не наблюдается.

Сопоставляя все вышеприведенные данные, мы можем видеть, что настоящей полноценной теории трансвлияния еще не существует. Имеются отдельные взгляды на существование этого явления, которые в основных чертах совпадают друг с другом. Общим у всех них является то, что транс-радикал влияет на полярность противолежащей связи. Упомянутые отдельные взгляды на природу трансвлияния, несмотря на их несовершенство, все же весьма полезны, ибо они позволяют не только описывать и истолковывать уже известные явления, но и предвидеть новые, а также намечать новые направления исследования.

Как было выше указано, поляризационная схема позволила распространить идею трансвлияния на процессы, первоначально не рассматривавшиеся с этой точки зрения.

С точки зрения изложенных представлений мы можем предвидеть и грубо приблизительно оценивать транс-активность той или иной координированной группы, если мы располагаем параметрами, определяющими степень ковалентности ее связи с центральным атомом.

В этом отношении можно использовать такие величины, как электроотрицательность или электросродство «соединяющего атома» координируемой группы по сравнению с соответствующей величиной для централь-

ного атома, величины окислительно-восстановительных потенциалов, эффективной рефракции и т. п.

В учении о трансвлиянии, как и во всех науках вообще, не должно быть никакого догматизма, и здесь, как и везде, теоретическое положение должно быть не догмой, а руководством к действию.

При всем несовершенстве наших сегодняшних представлений мы теперь уже не можем считать, что основными носителями трансвлияния являются кислотные остатки, а координированные нейтральные молекулы вообще уступают им в этом отношении. Все зависит от того, о каком кислотном остатке и о какой нейтральной молекуле идет речь [10, 13].

Однако наши представления о трансвлиянии и сейчас еще носят качественный характер, а для развития настоящей теории трансвлияния нужно изучить это интереснейшее явление с количественной стороны.

Нужно добиться такого положения, чтобы каждой группе можно было приписать некоторый коэффициент трансвлияния и изучить зависимость этого коэффициента от ряда факторов, в том числе от природы противолежащей группы.

Нужно в гораздо большей степени вскрыть природу трансвлияния с точки зрения термодинамики и химической кинетики.

По существу, мы пока еще не можем должным образом разграничить термодинамическую и кинетическую стороны трансвлияния. И. И. Черняев, говоря об уменьшении пассивного сопротивления заместителя под влиянием транс-радикала, а также о «внутримолекулярном катализе» [14], тем самым как бы подчеркивал кинетическую сторону трансвлияния. Множество фактов, на которых основывалось обобщение И. И. Черняева, во всяком случае отчасти носит кинетический характер.

О большой роли кинетики в процессе трансвлияния говорят также вышеописанные опыты по термической устойчивости комплексных соединений.

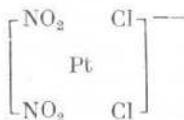
Однако вряд ли можно сомневаться в том, что трансвлияние нельзя свести только к одной кинетике. Ведь, поскольку транс-радикал влияет на полярность связи противолежащей группы, он должен влиять и на энергию связи.

Эта, почти пока не охарактеризованная, термодинамическая сторона явления непосредственно следует из рассмотрения поляризационной схемы. Если даже отвлечься от этой схемы, то все же в пользу представления о трансвлиянии как термодинамическом эффекте говорят такие «равновесные» явления, как изменение константы диссоциации координированных групп RH по влиянию транс-радикала, а также новые данные К. Б. Яцимицкого [15] по термохимии трансвлияния.

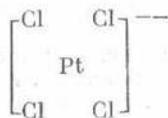
Повторяю, что изучение трансвлияния с точки зрения термодинамики и кинетики находится еще в начальной стадии, и здесь настоятельно необходимы дальнейшие исследования.

Производившееся в последнее время в лаборатории докладчика изучение явлений обмена в комплексных соединениях позволило прежде всего установить эффект трансвлияния и применительно к реакции замены групп X, первоначально находившихся в комплексе, идентичными группами X из раствора.

Так, обмен «внутреннего» хлора на «наружный» в случае аниона

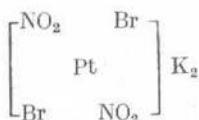


протекает гораздо скорее, чем в случае аниона



По данным Л. Е. Никольской и автора, в первом случае (при одинаковых условиях концентрации и температуры) скорость обмена примерно вчетверо больше, чем во втором.

Распространение этих исследований на динитродибромоплатоат калия привело к получению ориентировочных данных, указывающих на возможность существования транс-изомера строения



Если это подтвердится, то старую задачу получения изомерных платинитов (тетрацидоплатоатов) можно будет считать решенной.

Применительно к платинатам (гексацидоплатеатам) эта задача была недавно разрешена А. В. Бабаевой [16].

Следует отметить, что работами докладчика и Л. Е. Никольской по изучению реакций обмена в комплексных тетрацидоплатоатах показано, что в этом ряду соединений, системы, более устойчивые в термодинамическом отношении, являются в то же время более лабильными в кинетическом отношении [17]. Обмен происходит с тем большей скоростью, чем прочнее комплекс. Эти очень интересные соотношения требуют дальнейшего изучения.

Подобные процессы обмена могут протекать либо через первую фазу вторичной диссоциации по схеме



либо при посредстве промежуточного присоединения дополнительного заместителя с последующим перераспределением связей.

При переходе к менее типичным комплексообразователям, образующим более ионные связи с трансвлиянием как фактором, определяющим направление превращений, все в большей степени будут конкурировать другие факторы, вытекающие из правила Бертолле.

Для иллюстрации одного из возможных подходов к оценке величины трансвлияния рассмотрим взаимодействие хлороплатинита калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с аммиаком. Первичным продуктом здесь должен быть $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$. В смысле первого акта замещения все атомы хлора $[\text{PtCl}_4]^{--}$ совершенно равнозначны. Вторая молекула аммиака может стать на место одного из противостоящих друг другу атомов хлора или же на место хлора, стоящего против молекулы аммиака. Первый вариант вдвое более вероятен, чисто статистически, даже если не принимать во внимание трансвлияния и считать, что энергия активации при замещении всех трех атомов хлора одинакова. Из-за наличия трансвлияния вероятность первого варианта еще значительно увеличивается.

Если предположить, что трансвлияния нет и что все три атома хлора в $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ равнозначны в смысле легкости замещения, то на каждые две молекулы цис-изомера должна получаться одна молекула транс-изомера. Благодаря этому получающаяся при реакции дихлородиамм и-

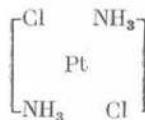
платина должна была бы примерно на две трети состоять из цис- и на одну треть их транс-изомера (пренебрегая поправкой на растворимость).

Транс-дихлородиамминплатина в семь раз менее растворима, чем цис-изомер. Поэтому, если считать, что трансвлияния нет, и отвлечься от явлений пересыщения, то должен был бы наступить момент, когда раствор будет насыщен в отношении транс-изомера и не насыщен в отношении цис-изомера. Результатом должно было быть выделение из раствора сначала чистого транс-изомера и лишь после насыщения по цис-компоненту параллельное выделение в твердую фазу обоих изомеров.

Если допустить, что к цис-изомеру примешан только 1% транс-изомера, то это означало бы, что за счет трансвлияния скорость образования цис-изомера примерно в 50 раз превышает скорость образования транс-изомера. Если бы наряду с 95% цис-изомера образовывалось 5% транс-изомера, то это свидетельствовало бы о том, что скорость замещения хлора, лабилизованного противолежащим хлором, в 9,5 раз больше, чем скорость замещения хлора, находящегося в транс-положении к молекуле аммиака.

При наличии метода, который давал бы возможность параллельно определять в растворе (а также в твердой фазе) содержание обоих изомеров, можно было бы таким образом оценить величину трансвлияния.

На опыте пока не констатировано содержание транс-изомера в цис-диаммине, получаемом из $K_2[PtCl_4]$ действием аммиака. Это могло бы объясняться или очевидной большой величиной транс-эффекта (что маловероятно) или тем, что образующиеся молекулы транс-дихлородиамминплатины испытывают дальнейшее превращения. Одно из таких превращений может состоять в том, что молекулы



заключая в своем составе координату $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, повидимому, успевают далее прореагировать с аммиаком, переходя в труднорастворимые соли



всегда получающиеся наряду с цис-дихлородиамминплатиной.

Точное установление относительных количеств параллельно образующихся изомеров в совокупности со знанием механизма реакции, как уже указывалось, могло бы служить в качестве одного из путей для количественной характеристики трансвлияния.

Уменьшение величины трансвлияния в сочетании с возможностью взаимных превращений изомеров должно повысить роль таких факторов, как различие растворимости, в определении направления течения реакций замещения.

В заключение своего доклада я хотел бы еще раз подчеркнуть важность теоретического обобщения, которым наука обязана И. И. Черняеву, и необходимость его дальнейшего изучения с количественной стороны.

Важно также отметить, что учение о трансвлиянии является как бы частным случаем большой проблемы о взаимном влиянии атомов в молекуле, которая в свое время была поставлена гениальным русским химиком А. М. Бутлеровым.

Учение о трансвлиянии является детицем советской химии. Быстрое и плодотворное развитие этого учения стало возможным лишь в условиях, созданных в нашей стране.

Зарубежные химики относятся к трансвлиянию различным образом; большая часть просто замалчивает или почти замалчивает это явление.

Немногие авторы (например, Ионассен и Кулль) изучают трансвлияние, цитируя работы советских химиков. Наконец, некоторые американские авторы склонны приписывать себе установление трансвлияния на производных четырехвалентной платины. Вряд ли нужно доказывать абсолютную беспочвенность подобных притязаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 213.
2. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 118; Труды Юбил. Менделеевского съезда, 1936, 455.
3. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 10, 58; 1935, вып. 12, 119.
4. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М.—Л., 1935, т. II, 777.
5. А. А. Гринберг. *Acta physicochimica*, 1935, III, 573; Введение в химию комплексных соединений. Издание второе, Госхимиздат, М.—Л., 1951, 306.
6. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 73.
7. А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 126.
8. Я. К. Сыркин. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 1, 69.
9. И. И. Черняев. Успехи химии, 1936, V, вып. 7—8, 1130.
10. А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
11. И. И. Черняев и А. Д. Гельман. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1937, вып. 14, 77.
12. А. А. Гринберг. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, стр. 350; Б. В. Птицын, В. А. Гороухина и П. А. Ходунов. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 67.
13. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Изд. второе Госхимиздат, М.—Л., 1951, 280.
14. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 108.
15. К. Б. Яцмирский. ДАН СССР, 1950, 72, 307.
16. А. В. Бабаева, ДАН СССР, 1951, 81, № 5, 833.
17. А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская. ЖПХ, 1951, 24, 893.