

ВЫСТУПЛЕНИЯ

*На совещании**A. A. Гринберг (Ленинград)*

Мое выступление будет состоять из ряда замечаний.

Первая группа замечаний относится к докладу Оргкомитета. В докладе на стр. 12¹ написано, что «выяснение причины эффекта трансвлияния является только частью более общей проблемы, вставшей сейчас во весь рост перед химией комплексных соединений,— проблемы полного раскрытия природы химической связи атомов во внутренней сфере». В целях разработки этого вопроса на основе материалистической теории необходимо прежде всего изжить взгляд на химию комплексных соединений как на изолированный, замкнутый отдел химии. Еще не редко можно услышать мнение, что собственно настоящими комплексными соединениями являются лишь производные благородных металлов.

Следует вернуться к правильным взглядам Л. А. Чугаева и расширить понятие комплексного соединения, распространив его на производные возможно большего числа элементов».

Упомянутый здесь взгляд, отождествляющий химию комплексных соединений с химией комплексных соединений платины, ни в коем случае не представляет широко распространенного взгляда. В литературе за последние годы прибавилось много определений комплексных соединений.

Мне пришлось это сделать, в связи с переизданием моей монографии, сделали это некоторые другие авторы. Все эти определения более или менее уязвимы в разных пунктах, но ни одно из них не замкнуло представление о комплексном соединении в столь узкие рамки.

Дело в том, что на примере производных платиновых металлов, благодаря их прочности и чрезвычайно малой склонности к изомеризации, гораздо легче установить закономерности образования и реагирования комплексов различного типа. Как всем известно, на соединениях платины и была И. И. Черняевым установлена закономерность трансвлияния, обсуждению которой посвящено наше теперешнее совещание. Поэтому представляется в высшей степени перспективным и целесообразным продолжить исследование комплексных соединений платины, но не замыкаться только в этой области, а всячески распространять получающиеся выводы и результаты на область других комплексообразователей, обращая особое внимание на те случаи, когда установленные на примере платиновых комплексов закономерности и выводы могут быть непосредственно применены к новым объектам, а также и на обнаруженные отклонения. Это в значи-

¹ Здесь и далее страницы докладов даны соответственно страницам настоящей книги, а не ранее опубликованной брошюры «Доклады на совещании по закономерности трансвлияния». Изд. АН СССР, М., 1952.

тельной мере поможет нам в дальнейшем выяснить многие важные соотношения.

Второе замечание относится к стр. 12 доклада, где сказано: «...необходимо принять, что эффект трансвлияния есть частный случай проявления более широкой закономерности, открытой А. М. Бутлеровым и развитой В. В. Марковниковым, заключающейся во взаимном влиянии непосредственно связанных в единую молекулу атомов». Это положение абсолютно бесспорно, и это ни у кого из присутствующих не вызывает возражений.

Следующая фраза, которая говорит о том, что: «Причины, вызывающие трансвлияние в комплексных соединениях, вероятно близки, а возможно и тождественны с причинами, вызывающими взаимное влияние атомов в органических соединениях», — значительно более дискуссионна. Во всяком случае, к ней надо подходить более осторожно.

В связи с этим, я приведу цитату из «Основ химии» Д. И. Менделеева («Основы химии», изд. III, глава 51, стр. 1288), где, как бы специально для этого случая, написано, что «гораздо вероятнее найти выход из затруднений, встречающихся при постановке подобных вопросов, в двух приемах, ведущих и в других случаях к точному решению задач естествознания. Первый прием состоит в сличении многих или нескольких вопросов подобного рода друг с другом, т. е. в сравнительном или параллельном изучении нескольких сходных предметов, а второй прием состоит в точном измерении явлений или данных, относящихся к вопросу».

Понятие о геометрической изомерии комплексных соединений создавалось путем проведения аналогии между производными этилена и соединениями двухвалентной платины. Л. А. Чугаев в своих классических исследованиях подчеркивал и подкреплял новыми экспериментальными данными представление об этой аналогии. Так, он показал, что она проявляется не только в наличии геометрической изомерии, но также в совершенно однотипном характере продуктов окисления, т. е. реакция Вагнера применима и к производным двухвалентной платины.

Казалось бы, что все находится в полном согласии с соответствующим пунктом доклада Оргкомитета. Но более глубокое изучение этого вопроса, а именно — количественное изучение, о котором писал Менделеев, на одном примере ясно показало, что наряду со сходством имеются и черты большого различия. Это характерное различие свойств было обнаружено мною и Д. И. Рябчиковым при измерении основных свойств геометрически-изомерных платооснований. В дальнейшем это было подтверждено также Иенсеном при изучении кислотных свойств соответствующих диаквоионов. Сопоставим данные по кислотным свойствам геометрически-изомерных кислот олефинового ряда и соответственные данные для геометрически-изомерных аквоионов.

Так, для малеиновой кислоты $K_1 = 1,42 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 8,6 \cdot 10^{-7}$, а для фумаровой кислоты $K_1 = 9,3 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-5}$. Соответственно, для цисдиаквоиона цис-[Pt(NH₃)₂(H₂O)₂]⁺⁺ имеем $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-6}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$, а для транс-диаквоиона транс-[Pt(NH₃)₂(H₂O)₂] имеем $K_1 = 5 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-8}$.

У малеиновой кислоты (и вообще у цис-кислот данного гомологического ряда) K_1 больше, чем у фумаровой кислоты (и ее аналогов), между тем как K_2 у цис-кислоты меньше, чем K_2 у транс-кислоты.

У диаквоионов соотношения обратные, и это как раз прекрасно объясняется тем, что в случае платосолей решающую роль играет трансвлияние, в то время как у этиленовых производных транс-эффект выражен очень слабо. Наоборот, в последнем случае довольно резко выражен эффект электростатического отталкивания карбоксильных водородов друг от друга.

Из всего сказанного следует, что в полном согласии с закономерностью А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова характер взаимодействия атомов в молекуле сводится к одной и той же основной причине, но форма проявления этого взаимодействия может быть различной. Непризнание этого положения несовместимо с существованием транс-эффекта. Однако, разумеется, и в цис-положении должно существовать какое-то взаимодействие атомов.

Третье замечание относится к тому, что в докладе (стр. 12) написано: «этому способствовала чрезвычайная простота выражения закономерности трансвлияния: у соединений с квадратным или октаэдрическим строением внутренней сферы, в центре которой находится комплексообразующий атом, скорость реакции замещения всякого атома (или молекулы), связанного с этим центральным атомом, определяется природой заместителя, занимающего противоположный конец диагонали».

Это определение подчеркивает кинетическую сторону. Между тем, трансвлияние должно существовать и в покоящейся молекуле. Оно, несомненно, должно проявляться не только в процессе замещения, но быть в молекуле и перед тем, как происходит процесс замещения.

Это один из вопросов, которые должны быть основательно обсуждены в дискуссии.

Что трансвлияние должно быть не только кинетическим, но и термодинамическим эффектом, полностью вытекает из той поляризационной модели, которую предлагали Б. В. Некрасов и я. Оттуда это вытекает как необходимое следствие. Поэтому Б. В. Некрасов в свое время говорил о трансвлиянии, как о частном случае контр-поляризации, т. е. считал, что если говорить о поляризационном взаимодействии составных частей молекулы, то трансвлияние должно рассматриваться как его частный случай. Это должно рассматриваться не как уменьшение значения трансвлияния, а как попытка связать транс-эффект с другими эффектами, существующими в природе.

Я в свое время пытался определить трансвлияние как приближение свойств координированной группы к тем, которые характеризуют ее в некоординированном состоянии. Во всяком случае, как бы ни подходить и каким бы определением не пользоваться, все же нужно признать, что транс-эффект должен сказываться на степени «ионности» заместителя и на всей совокупности свойств, которые находятся от нее в функциональной зависимости. Сейчас, может быть, даже трудно было бы полностью перечислить все те свойства аддента, которые должны чувствительно отзываться на транс-эффект заместителя, стоящего против него. Поэтому определение трансвлияния должно отражать как кинетическую, так и термодинамическую сторону явления. Интересно, что и сам И. И. Черняев в 1934 г. определял трансвлияние как переход связи в более ионогенную форму, т. е. подходил к явлению более широко, чем сделано в докладе.

Четвертое замечание — это дополнение к моему докладу.

Выводы из моего доклада могли бы быть сформулированы следующим кратким образом:

а) Полноценной теории механизма трансвлияния пока не существует.

б) Качественные представления о природе этого важного эффекта, высказанные разными авторами, в основных чертах совпадают.

в) Самая суть этих качественных представлений о природе трансвлияния сводится к тому, что трансвлияние есть увеличение полярности связи заместителя, вызванное взаимодействием электронной оболочки активного аддента с электронной оболочкой центрального атома. Это взаимодействие можно трактовать и как ковалентное и как окислительно-восстановитель-

ное взаимодействие. Это -- термины, в которых можно выражать это взаимодействие электронных оболочек.

И. И. Черняев сказал, что я объяснил трансвлияние с точки зрения восстановительных свойств. Исторически было так: в первый раз идею о трансвлиянии электронов высказал И. И. Черняев в 1927 г. в статье «К теории комплексных соединений». Он впервые дал там ряд по трансвлиянию разных групп и атомов в том порядке, как он себе представлял, и написал, что максимальным трансвлиянием должен обладать свободный электрон. Далее И. И. Черняев это представление не развивал и в последующих работах больше пользовался механическими моделями.

Другие авторы (Б. В. Некрасов и я) пользовались поляризационными представлениями. Поляризационная схема в том виде, как она была дана Б. В. Некрасовым, приведена в моем докладе (стр. 46).

Как Б. В. Некрасов, так и я по существу представляли себе смещение электронной оболочки аддента к центральному атому. Мы, однако, никак не конкретизировали состояние этой электронной оболочки, которая смещалась в направлении центрального атома. Такая конкретизация была сделана А. Д. Гельман, которая высказала идею о том, что электроны аддента-донора не просто создают какие-то изменения в симметрии электронов, расположенных около центрального атома, а определенным образом реагируют с его «валентными» электронами. Эта идея, высказанная А. Д. Гельман, представляется весьма ценной. Она дала возможность И. И. Черняеву и А. Д. Гельман впоследствии высказать положение о том, что трансвлияние, производимое данной группой, должно быть тем больше, чем более ковалентна ее связь с центральным атомом.

Дальше уже мной было выдвинуто окислительно-восстановительное объяснение. Это было возвращение к мысли о большом трансвлиянии свободного электрона, но на большом материале, и развитое в виде общего положения. Мне кажется, что окислительно-восстановительное объяснение должно синтезироваться и увязываться с взглядами, высказанными А. Д. Гельман. Действительно, трансвлияние аддента определяется его восстановительными свойствами, а причины, характер этого влияния сводятся не только к изменению симметрии электронного облака, а к тому, что эти подвижные электроны аддента, в той или иной степени взаимодействуя с центральным атомом, размыкают его внутренние пары. Здесь, разумеется, нужно быть очень осторожными. Действительное объяснение трансвлияния должно быть в одинаковой степени приложимо как к платине, так и к другим центральным атомам.

Далее, если мы считаем в настоящее время, что основным свойством аддента, определяющим его трансвлияние, является подвижность его электронов, его восстановительные свойства, то распространение этого объяснения на более широкий круг явлений тормозится трудностью точного измерения и количественной характеристики этих восстановительных свойств. Подобные измерения легко осуществить на таких аддентах, как ионы галогенов. В этом случае восстановительные свойства могут быть охарактеризованы значениями сродства к электрону, электродными потенциалами, величинами рефракции и т. п. Когда мы имеем сложные молекулы типа сульфидов, спиртов, фосфинов, то об их восстановительных свойствах мы можем судить по их реакциям. Но точное их измерение, которое позволило бы расположить соответствующие молекулы (группы) в определенный ряд и гарантировать сохранение этого ряда хотя бы для однотипных центральных атомов, — это далеко не легкая вещь. Таким образом, чтобы двигаться дальше, нужно иметь уточненную методику для количественной характеристики восстановительных свойств различных аддендов.

Я приведу некоторые новые данные. А. Д. Гельман поставила передо мной в ноябре 1951 г. вопрос об относительном сравнении трансвлияющей способности таких ненасыщенных молекул, как CO, этилен и фосфины. Недавно появилась статья, которую ни А. Д. Гельман, ни я тогда не читали, статья американца Вилькинсона, которому удалось синтезировать соединения никеля, аналогичные $\text{Ni}(\text{CO})_4$, но роль CO играют производные трехвалентного фосфора типа PX_3 . Получены соединения состава $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$, где X = F и Br. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ представляет собой более прочное, а $\text{Ni}(\text{PBr}_3)_4$ менее прочное соединение. Существование таких соединений показывает, что CO и производные трехвалентного фосфора могут проявлять аналогию не только в отношении величины проявляемого трансвлияния, но и в отношении других свойств.

Образование соединений подобного типа можно представить себе следующим образом: принимая, что окись углерода присоединяется к металлу при посредстве углерода, можно предполагать образование координационной связи за счет $2s^2$ -пары атома углерода. Эта $2s^2$ -пара при наличии соответствующих условий может разомкнуться и прореагировать с валентными электронами металла. В таком случае вместо координационной связи возникла бы обычная «главно-валентная» связь.

Строение атома фосфора выражается формулой $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. Координационная связь возникает за счет $3s^2$ -пары, которая тоже может разомкнуться с переходом одного из электронов на $3d$ -уровень фосфора. В этом случае, как и в предыдущем, принципиально возможно образование новых пар с валентными электронами металла.

Это позволяет понять аналогию в поведении ненасыщенных молекул типа CO и производных трехвалентного фосфора. Разница же в поведении может быть связана с различием восстановительных свойств. Судя по протеканию некоторых химических реакций, восстановительные свойства CO выражены сильнее, чем у PX_3 . Поэтому CO должно обладать и большим трансвлиянием и большей тенденцией к переходу координационной связи в обычную валентную связь.

Далее, я остановлюсь на развитии высказанного мною в докладе положения о том, что существующие представления о природе трансвлияния, несмотря на их несовершенство, все же полезны, так как они способствовали и способствуют расширению области применения учения о трансвлиянии.

Действительно, эти представления привели к тому, что:

- 1) трансвлияние перестало быть изолированным эффектом и стало, по крайней мере отчасти, физически понятным;
- 2) была подчеркнута необходимость существования и изучения термодинамической стороны трансвлияния;
- 3) трансвлияние было приведено в некоторую связь с другими свойствами как центрального атома, так и аддендов.

Связь эта пока устанавливается в грубой и несовершенной форме, но все же она существует. Она позволяет оценивать способность к трансвлиянию отдельных молекул или атомных групп (по величине восстановительных свойств), а также делает понятным, что трансвлияние особенно характерно, когда в роли центрального атома выступают платиновые металлы. В связи с уменьшением поляризационных свойств центрального «иона», трансвлияние в случае кобальта должно быть выражено слабее, в случае хрома и железа еще слабее. В еще более слабой степени трансвлияние должно проявляться в координационной сфере таких комплексообразователей, как бериллий или алюминий.

Пятое замечание — посвящено краткому изложению экспериментальных данных к моему докладу.

Как уже было упомянуто в напечатанном докладе, за последнее время нам с Л. Е. Никольской удалось констатировать эффект трансвлияния применительно к реакции обмена ионов хлора, связанных внутри комплекса, на ионы хлора из раствора. В частности, производилось сравнение скорости замещения ионов хлора в $[PtCl_4]^{--}$ и $[PtCl_2(NO_2)_2]^{--}$.

Реакция проводилась при одинаковых условиях концентрации и температуры, и благодаря этому можно было сравнить скорость замещения хлора, расположенного против хлора, и хлора, расположенного против нитрогруппы. Опыт показал, что скорость замещения хлора, стоящего против нитрогруппы, примерно в 4 раза больше (А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская и Г. А. Шагисултанова). Таким образом, могут быть получены цифровые данные, характеризующие относительную величину трансвлияния нитрогруппы. Упомянутые здесь данные носят предварительный характер и будут в дальнейшем уточнены. Однако мы сейчас располагаем не только ориентировочными данными по сравнительной скорости замещения хлора в зависимости от природы транс-партнера, но также ориентировочными данными по величине энергии активации реакции замещения анионов галогенов в $[PtCl_4]^{--}$ и $[PtJ_4]^{--}$. Удивительно, что транс-эффект нитрогруппы оказался (при данном способе сравнения) всего в 4 раза больше, чем транс-эффект хлора. В дальнейшем может быть оказаться, что коэффициент несколько больше, однако порядок его величины вряд ли изменится, имеющиеся же в литературе сравнительные данные по электропроводности транс-дихлородиамминплатины и транс-нитрохлородиамминплатины создавали на первый взгляд впечатление весьма значительной разницы в трансвлиянии хлора и нитрогруппы. Однако разница в отношении электропроводности сводится главным образом к тому, что транс-нитрохлорид является «полуэлектролитом», электропроводность которого не меняется во времени (гидратационное равновесие устанавливается практически сразу), между тем как транс-дихлорид ведет себя как неэлектролит с постепенно нарастающей во времени величиной электропроводности.

Различие между транс-дихлоридом и транс-нитрохлоридом в смысле скорости обмена с ионами хлора из раствора, может быть, меняется со временем. Представляется весьма интересным выяснить и только что упомянутое обстоятельство и зависимость трансвлияния нитрогруппы на противолежащий хлор, в зависимости от заряда комплексного иона и от природы остальных заместителей внутренней сферы.

Когда мы попытались распространить опыты по скорости обмена на соответствующие бромопроизводные, то мы получили результаты, свидетельствующие об относительной близости величины трансвлияния нитрогруппы и брома на противолежащий бром. Так, скорость обмена координированного при атоме двухвалентной платины брома на ионы брома из окружающей среды при одинаковых условиях концентрации и температуры оказалась близкой при сравнительных опытах с $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$. Это побудило нас подробно изучить свойства соединения $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$.

Действительно, если трансвлияние нитрогруппы и брома близки по величине, то можно было ожидать, что при взаимодействии $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$ получится не только цис-, но и транс-изомер. Подобного рода изомерию пытались обнаружить Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин на примере соединения состава $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$. Однако эта попытка не удалась.

Опыты, проведенные в сотрудничестве с Л. Е. Никольской, Г. А. Шагисултановой и А. И. Доброросской, показали, что соль $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ действительно существует в двух формах, образующихся в процессе взаимодействия: $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$. Нам пока еще не удалось разде-

лить эти изомеры и получить каждый из них в чистом виде, но существование их, подтвержденное химическими реакциями, уже не вызывает сомнений. Опыты, поставленные в работе с Г. А. Шагисултановой и А. И. Доброборской, дают основание говорить также об изомерии диiodодинитроплатоата калия.

Оставляя пока открытым вопрос о механизме реакций обмена, я закончу свое сообщение перечислением пунктов, которые по моему нуждаются в рассмотрении.

1. Определение трансвлияния. Определение должно быть таким, чтобы всесторонне охарактеризовать замечательный эффект, открытием которого мы обязаны И. И. Черняеву.

2. Кинетическая и термодинамическая стороны трансвлияния.

3. Пути количественной характеристики кинетического и термодинамического эффекта трансвлияния.

4. Направление дальнейшего развития существующих воззрений на механизм трансвлияния.

5. Необходимость расширения числа изучаемых в данном отношении комплексообразователей.

A. B. Бабаева (Москва)

В химии комплексных соединений, как и в органической химии, ведущей теорией является теория химического строения А. М. Бутлерова, развитая А. Вернером в координационное учение.

На данном этапе перед химией комплексных соединений стоят такие же задачи, как и перед химией соединений углерода. Эти задачи — раскрытие природы химической связи, познание природы взаимодействия атомов, групп и молекул, входящих в комплекс, выяснение механизма химических процессов, протекающих в комплексных соединениях.

Предметом настоящего обсуждения является закономерность трансвлияния, которую мы применяем постоянно в нашей химической практике. В докладе И. И. Черняева приведено много примеров того, как принцип трансвлияния используется, как он помогает при синтезе комплексных соединений. В ряде случаев, руководствуясь этим принципом и следствием из него, удалось получить такие соединения, которые долгое время не могли быть синтезированы. Приведу пример из моей практики в области синтеза. До недавнего времени не было выделено такое простое соединение, как цис-дихлородигидроксиламинплатина, хотя методы получения диаминов хорошо известны. Попытки синтеза этого соединения предпринимались многократно. В одной из работ за это соединение был принят продукт его гидролиза. Руководствуясь принципом трансвлияния, мы осуществили синтез указанного диамина.

Значение принципа трансвлияния при синтезе комплексных соединений особенно хочется подчеркнуть для университетской молодежи, которая здесь присутствует и которая в своей будущей исследовательской деятельности в области химии должна не упускать из поля своего зрения этот принцип и подумать над его разгадкой.

Руководствуясь принципом трансвлияния, мы совсем недавно впервые получили геометрические изомеры ацидокомплексов четырехвалентной платины. Но, пользуясь постоянно принципом трансвлияния, мы, к сожалению, до сих пор мало что знаем о его природе. Я бы сказала, что мы не можем построить теории трансвлияния в силу нашей неорганизованности. До сих пор устремления в накоплении нужного для построения теории материала не координированы. Проводятся, например, интересные исследования по комплексным соединениям кобальта и хрома, но при этом