

Марксизм-ленинизм является чрезвычайно могучим орудием в нашей науке. В этом колоссальное преимущество советской науки перед реакционной буржуазной наукой. Партия учит нас, что подлинное развитие науки может идти только на основе марксизма-ленинизма, на основе диалектического материализма. Марксизмом-ленинизмом необходимо овладеть глубоко и строить науку на основе диалектического метода нужно всерьез, а не так, как это пытался сделать М. М. Якишин.

Мы слушали выступление А. Н. Фрумкина о катодном восстановлении анионов. При изучении этого явления он пользовался комплексными соединениями и получил интересные результаты.

В Ленинграде мною и В. Л. Хейфецом также ведутся полярографические исследования комплексных соединений. В. Л. Хейфец провел исследование гликоколятов меди, причем было установлено, что игольчатая и пластинчатая формы по-разному ведут себя при восстановлении на ртутном капальном катоде. В нашей лаборатории исследованы тетрааммины трехвалентного кобальта (кхроцео- и флавосоли).

Метод полярографии может дать очень многое для изучения строения комплексных соединений и, в частности, для изучения явления трансвлияния. Этот метод может дать богатейший материал при довольно нетрудном эксперименте.

М. В. Волькенштейн (Ленинград)

В явлении трансвлияния мы сталкиваемся с очень четким случаем взаимного влияния атомов в молекуле. В докладах совещанию совершенно правильно указывается, что трансвлияние следует рассматривать, исходя из тех же общих позиций, из которых мы исходим при изучении взаимного влияния в органических соединениях. Это взаимное влияние проявляется очень резко и наглядно, прежде всего, в связи с геометрической структурой, и И. И. Черняев в своем докладе указал, какое значение имеет геометрическая структура соединения.

Мне представляются совершенно беспочвенными разговоры о том, в каких единицах выражать трансвлияние. По-моему, этот вопрос совершенно неуместный. Почему эти вопросы не задаются, когда речь идет о взаимном влиянии в органических соединениях? Совершенно ясно, что в зависимости от того, о каких свойствах вы будете говорить, вы будете выражать это в тех или других единицах. Трансвлияние находит свое выражение в кинетическом поведении вещества и, очевидно, независимо от взаимодействия с другими молекулами оно существует уже в самой молекуле. Работы проф. Бокия показали, что трансвлияние проявляется в межатомных расстояниях, но нельзя говорить, что трансвлияние изменяется в сантиметрах.

Ведь химики имеют дело с гораздо более общими категориями, более сложными категориями взаимодействия, которые не могут быть выражены в какой-то одной единственной единице измерения.

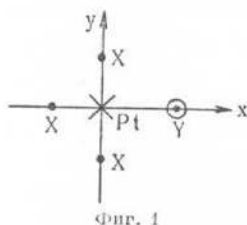
Я не в состоянии сейчас предложить какую-нибудь точку зрения на природу связи, но мне хочется указать на одно обстоятельство: в электростатических расчетах, изложенных в докладе А. А. Гринберга, и вообще в большинстве расчетов такого рода обычно учитывается поляризуемость молекулы, которая характеризуется элементарными значениями рефракции. При этом обычно предполагают, что поляризуемость изотропна, т. е., если мы имеем дело с какой-то молекулой, то она одинаково поляризуется по всем направлениям. Между тем в настоящее время мы располагаем целым рядом экспериментальных данных и теорией, показывающей, что поляризуемость любой молекулы или любой связи в большинстве случаев различна по разным направлениям.

Если мы будем рассматривать простейшую молекулу водорода, то ее поляризуемость в направлении связи больше, чем в поперечном направлении. Поляризуемости молекул и связей анизотропны.

Как обстоит дело с поляризуемостью в случае соединений двухвалентной платины?

Если у нас имеются плоские соединения с четырьмя одинаковыми заместителями вокруг центрального иона, то поляризуемость в любом направлении в этой плоскости совершенно одинакова. В этой плоскости она может быть представлена кругом. Если мы заменим какой-либо из атомов на другой, то получим другую симметрию конфигурации. Можно совершенно элементарным образом, очень грубо вычислить так называемую анизотропную поляризуемость, т. е. различную поляризуемость в направлении транс- и цис-.

Предположим, что каждая взятая отдельно группа, каждая связь и какая-то доля центрального иона (это не существенно, так же как не существенна природа связи — ковалентная или ионная) характеризуется своей поляризуемостью. Мы можем приписать каждой связи свой собственный эллипсоид поляризуемости, считая, что поляризуемость вдоль связи имеет одно значение, а поперек — другое. Возьмем такой случай (фиг. 1)



Обозначим продольную поляризуемость связи Pt — X α_1 , поперечную — α_2 . Аналогично для связи Pt — Y β_1 и β_2 . Мы получим следующие значения поляризуемости комплекса в направлениях x и y . Поляризуемость вдоль оси x равна

$$A_x = \alpha_1 + \beta_1 + 2\alpha_2.$$

В перпендикулярном направлении y имеем:

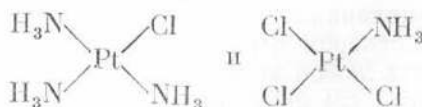
$$A_y = 2\alpha_1 + \beta_2 + \alpha_2.$$

Анизотропия определяется разностью этих величин. Мы получаем, что поляризуемость в транс-направлении минус поляризуемость в цис-направлении будет равна:

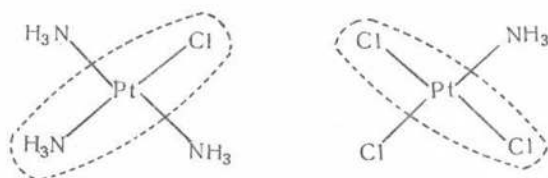
$$A_x - A_y = (\beta_1 - \beta_2) - (\alpha_1 - \alpha_2),$$

т. е. анизотропия комплекса будет определяться анизотропией этих двух групп.

Если анизотропия поляризуемости связи Pt — Y (фиг. 2) будет больше анизотропии поляризуемости связи Pt — X, то эллипсоид поляризуемости будет вытянут в транс-направлении. Если меньше — он будет вытянут в перпендикулярном направлении. Можно думать, что более реакционноспособной молекула является в том направлении, в каком она имеет большую поляризуемость. Поэтому комплексы



должны быть прямо противоположны по своему характеру, потому что их эллипсоиды поляризуемости вытянуты во взаимно-перпендикулярных направлениях:



Фиг. 2

Приведенные соображения являются очень грубыми и никак не характеризуют механизма взаимного влияния. Никакого электронного взаимного влияния в этих соображениях нет, есть только представление о том, как должен быть ориентирован эллипсоид поляризуемости, основанной на аддитивности поляризуемости.

Попробуем рассмотреть электростатическое взаимодействие в системе с двухвалентной платиной, состоящей из четырех разных групп, расположенных друг к другу под прямыми углами. Очевидно, что каждая группа в целом обладает не только индуцированным дипольным моментом, но и некоторым постоянным дипольным моментом, и этот постоянный дипольный момент, конечно, определяется не только самой этой связью, но и ее соседями.

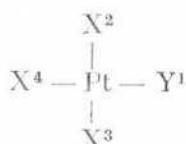
Если мы вычислим взаимную индукцию этих дипольных моментов, то мы получим, что в симметричном соединении дипольный момент отдельной связи равен:

$$p \cong \mu \left(1 - \frac{\alpha_1}{R^3} \frac{1 + 3\sqrt{2}}{V^2} \right),$$

где R — расстояние между соседними атомами, μ — дипольный момент изолированной связи.

Благодаря взаимному влиянию дипольных моментов, дипольный момент каждой связи несколько уменьшен в симметричном соединении.

Если мы заменим одну из групп X на Y , то у нас уже будет другое значение дипольного момента. Я приведу окончательные результаты этого грубого расчета, пренебрегающего изменением расстояний при переходе от PtX_4 к PtX_3Y . Перенумеруем группы в соответствии с формулой:



Имеем следующие значения дипольных моментов:

$$p_1 \cong \mu' - \frac{\beta_1}{R^3} \frac{1 + 3\sqrt{2}}{V^2} \mu$$

$$p_2 = p_3 \cong \mu - \frac{3\alpha_1}{2R^3} (\mu + \mu') - \frac{1}{R^3 V^2} \alpha_1 \mu$$

$$p_4 \cong \mu - \frac{3}{R^3} \alpha_1 \mu - \frac{1}{R^3 V^2} \alpha_1 \mu',$$

где μ' — дипольный момент изолированной группы.

Таким образом, получаются уже другие значения дипольного момента в результате взаимного влияния. Спрашивается, у какой группы дипольный момент будет больше? У четвертой, которая находится в транс-положении, или у второй и третьей, которые находятся в цис-положении?

Для этого мы должны вычислить разницу между p_2 и p_4 . Эта разность оказывается равной примерно:

$$p_2 - p_4 \cong \frac{1}{R^3} z_1 (\mu - \mu') \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cong 0,8 \frac{z_1}{R^3} (\mu - \mu')$$

В зависимости от того, будет ли группа Pt — Y более полярной или менее полярной, чем группа Pt — X, дипольный момент транс-группы будет больше или меньше, чем у цис-группы.

Следовательно, возможно различное распределение электронной плотности в зависимости от характера заместителя.

Это очень беглые расчеты, ни на что не претендующие. Но на основе такого рода электростатических расчетов можно кое-что понять в характере трансвлияния, хотя это явление настолько сложное и многообразное, что исчерпать такого рода представлениями его сущность, конечно, невозможно.

Хотелось бы указать на одну важную возможность исследования не только вопроса трансвлияния, но и более широких вопросов строения комплексных соединений. Не занимаясь комплексными соединениями, я много занимался явлением оптической активности. Как известно, одним из главных создателей теории оптической активности, нашедшим важнейшие закономерности связи этого явления со строением молекулы, являлся Л. А. Чугаев, чье направление в области комплексных соединений так успешно развивается в школах И. И. Черняева и А. А. Гринберга. Но, к сожалению, это направление — изучение оптической деятельности молекулы в связи с их строением — у нас находится в пренебрежении. Никто не развивает тех работ Чугаева, которые имеются в этом направлении. Ведь существенно не только качественные положения — констатация оптической активности того или иного вещества, но и количественные — связь оптической активности со строением. В настоящее время мы располагаем теорией, основанной на рассмотрении анизотропии поляризующихся групп, которая позволяет нам в случае органических соединений рассчитывать оптическую деятельность того или иного соединения и устанавливать его конфигурацию. Это направление является весьма перспективным в области комплексных соединений. В частности, соответствующие исследования дадут возможность определить анизотропию поляризуемости этих групп. Метод этот чрезвычайно чувствителен к изменению строения молекулы. Исследованиями этого вопроса занимается О. Н. Адрианова. Не только констатация качественная, но и количественное исследование оптической активности представляют, по моему мнению, очень интересное и нужное направление.

Г. С. Жданов (Москва)

Эффекты трансвлияния, повидимому, являются эффектами 2-го порядка в отношении изменения энергии связи аддендов в цис- и транс-положениях, в отношении величины междоатомных расстояний, магнитных свойств цис- и транс-комплексов, о чем сообщил в ответе на вопрос А. А. Гринберг. В этом одна из трудностей количественного измерения трансвлияния. Если бы эти эффекты были легко доступны измерению, они уже были бы выражены количественно в калориях, ангстремах, маг-