

Г. Б. БОКИЙ

### О ВОЗМОЖНОМ НОВОМ ВИДЕ ИЗОМЕРИИ У НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Различные случаи изомерии у обычных (одноядерных) комплексных соединений могут быть подразделены на три больших группы:

1. Если один изомер отличается от другого взаимной заменой адденда внешней сферы аддендом из внутренней, то мы имеем дело с гидратной изомерией или ионизационной метамерией.

2. Если многоатомный адденд может связываться с центральным атомом в одном случае с помощью одного из своих атомов, а в другом случае — другого, то мы имеем дело с солевой изомерией.

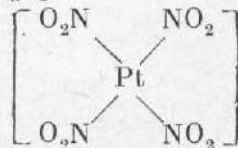
В случае структурной изомерии отдельные изомеры отличаются структурной формулой аддендов, например, комплексные соединения ртуть с тиомочевинной в одном случае и с роданидом аммония — в другом. В этом примере вместе со структурным изменением адденда меняется и атом, через который осуществляется связь с центральным (S вместо N), следствием чего является чрезвычайная близость этого типа изомерии к солевой. При достаточно сложных многоатомных аддендах возможна, конечно, структурная изомерия в чистой форме, т. е. без замены одного атома на другой для связи с центральным. В этом случае мы по существу имеем дело с комплексными соединениями с различными аддендами, поэтому выделение этого типа изомерии в самостоятельный вряд ли целесообразно.

3. Третью, самую большую группу составляют случаи с различным взаимным положением аддендов в комплексе. Сюда относится, в частности, дис-транс-изомерия соединений с комплексами в форме квадратов или октаэдров. У соединений с октаэдрическим комплексом возможна еще граневая изомерия. Более сложные случаи получаются у соединений с аддендами более чем двух видов.

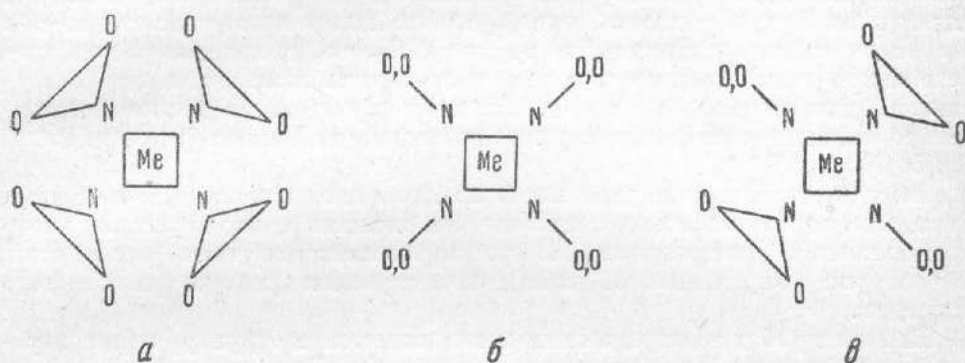
В третью же группу следует отнести и зеркальную изомерию.

Все указанные в этом пункте случаи изомерии могут быть названы изомерией положения.

От них следует, однако, отличать еще один вид возможной изомерии, связанный с взаимной ориентацией многоатомных аддендов. Для этого вида изомерии не требуется даже химического различия аддендов. Так, например, структуру тетранитро-комплексного иона двухвалентного металла обычно изображают в форме



не затрагивая вопроса о взаимной ориентации нитрогрупп. Между тем, такой комплексный ион может быть построен весьма различно. В частности, ввиду того что  $\text{NO}_2$ -группа сама имеет особую плоскость симметрии, последняя может быть различно ориентирована к плоскости всего комплексного иона. В случае совпадения плоскостей  $\text{NO}_2$ -групп с плоскостью самого комплекса (фиг. 1, а) мы будем иметь «тетрапланальный» изомер (или, сокращенно, «планальный») (а), а в случае когда плоскости  $\text{NO}_2$ -групп будут расположены не параллельно, а нормально к плоскости комплекса — «тетранормальный» (или, сокращенно, «нормальный» изомер) (б).



Фиг. 1

Можно предполагать и промежуточный случай (в) «транс-двунормального» изомера и других изомеров более сложной конфигурации.

Такие случаи изомерии, нам кажется, целесообразно называть ориентационной изомерией. Этим термином следует объединить большую группу изомеров, отличающихся не взаимным расположением аддендов (как это имеет место при изомерии положения), но ориентировкой самих аддендов по отношению к своим соседям и к самому комплексу. На отдельные частные случаи подобного строения комплексных соединений уже указывали, например, в 1935 г. Иенсен [1] и в 1937 г. Тейлакер [2]. Иенсен при исследовании дипольных моментов комплексных соединений  $[\text{PtCl}_2(\text{SR}_2)_2]$  рассматривает две возможные ориентировки групп  $\text{SR}_2$ : а) обе группы находятся по одну сторону от плоскости комплекса — транс-конфигурация и б) группы находятся по разные стороны — транс-транс-конфигурация.

Тейлакер указывает на возможность различных случаев расположения двух этилендиаминов в комплексных соединениях двухвалентной платины и палладия.

Ни в одном из упомянутых случаев не было сделано попытки решить вопрос прямым экспериментом. Пользуясь же арсеналом методов классической стереохимии, убедительно доказать существование подобной изомерии чрезвычайно трудно. Между тем, в настоящее время положение резко изменилось. Теперь расположение атомов в пространстве может быть непосредственно определено методом рентгеноструктурного анализа, и последний с каждым годом проникает все глубже в стереохимию и становится постепенно ее рабочим методом.

В 1936 г. Ван-Дрил и Фервил [3] на примере соединений кобальта, никеля и др. доказали, что в случае комплексного иона из шести нитро-

групп последние чередуются так, что в каждом квадратном сечении октаэдра комплекса нитрогруппы располагаются транс-двунормальным образом. В этом случае оси координат комплекса являются осями симметрии второго порядка. Эти авторы весьма убедительно показали ошибочность работ Феррари и Кола [4], приписывающих комплексу более высокую симметрию и отсутствие в комплексе отдельных нитрогрупп. Выводы Вандрила и Фервила в 1945 г. вторично были подтверждены нами [5] на примере комплексного соединения родия.

Менее точно выяснено строение комплекса с четырьмя нитрогруппами. Если выделить из октаэдрического комплекса гексанитрокомплексного соединения четыре любые нитрогруппы, лежащие в плоскости, то расположение их будет транс-двунормальным. Однако, если пятый и шестой адденды не будут обладать одной особой плоскостью симметрии, как это имеет место, например, в группе  $\text{NH}_3$ , то, повидимому, наиболее устойчивое расположение четырех нитрогрупп, лежащих в одной плоскости, будет нормальное к ней. К такому строению комплекса действительно привело рентгеноструктурное исследование Уэллса [6] соединения  $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ .

Если бы две молекулы аммиака были бы заменены, скажем, молекулами пиридина, то скорее всего следовало бы ожидать транс-двунормального расположения нитрогрупп. В рассмотренных случаях ориентация нитрогрупп определялась влиянием строения пятого и шестого аддендов.

Никаких работ по определению кристаллических структур пентанитрокомплексных соединений пока не производилось. Излишне говорить о том, какой исключительный интерес для стереохимии имели бы эти исследования. Не меньший, однако, интерес имели бы и детальные исследования тетранитрокомплексных соединений и их аналогов, в которых вовсе отсутствует влияние других аддендов. В 1943 г. Ламбо [7] исследовал структуру  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ , в которой он предполагает тетранормальную конфигурацию комплекса. К сожалению, работа содержит слишком много дефектов, чтобы с нею можно было бы серьезно считаться. Вследствие этого исследование кристаллической структуры указанного соединения поставлено вновь. Работа проводится в лаборатории кристаллографии ИОНХ М. А. Порай-Кошицем.

Из всего вышесказанного ясно, что по разделу стереохимии, затронутом нами в настоящей статье, известно еще очень немного. Однако не подлежит сомнению, что наступило время более широкого развития экспериментальных и теоретических работ по кристаллохимии комплексных соединений. Это специфическое направление, связанное с надежными измерениями межатомных расстояний, несомненно будет способствовать новому подъему стереохимии.

В заключение выражаю благодарность члену-корреспонденту АН СССР В. В. Лебединскому за замечания по этой статье.

Поступило в редакцию  
4 марта 1947 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Jensen. Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 225, H. 2, 97 (1935).
2. W. Theilacker. Die Anordnung der Valenzen im koordinativ 4-wertigen Palladium und Platin. Z. f. anorg u. allg. Chem. 234, H. 2, 161 (1937).

3. M. Von Driël u. H. J. Verveel. Über die Struktur der Tripelnitrite. Z. f. Krist. (A) **95**, 308—314 (1936).
  4. A. Ferrari, C. Colla. Ricerche chimiche e cristallografiche sui cobaltinitriti di ammonio, di potassio, di rubidio, di cesio a di tallio. C. Rend. Accad. Lincei (6), **17**, 390—398 (1933); Gazz. **65**, 797—809 (1935).
  5. Г. Б. Бокний и Л. А. Попова. Рентгенографическое исследование структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)]_6$ . ИАН СССР, ОХН, № 2 (1945).
  6. A. F. Wells. The structure of silver—diammino-tetra-nitro-cobaltiate  $(\text{Ag}/\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$ . Z. für Krist. (A) **95**, 74—82 (1936).
  7. H. Lambert. Recherches sur le platonitrite di potassium  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . Bull. Soc. Roy. Liège, № 6—7, (1943).
-