

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 динододинитроплатоата 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.

### *А. В. 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-дихлордигидроксиламинплатина, 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.

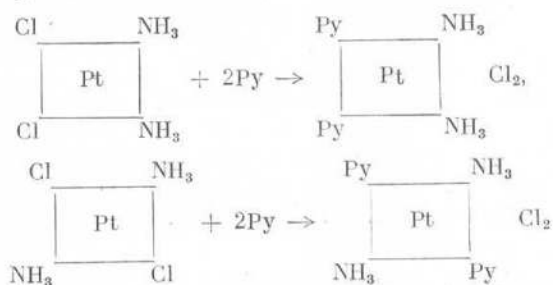
Руководствуясь принципом трансвлияния, мы совсем недавно впервые получили геометрические изомеры ацидокомплексов четырехвалентной платины. Но, пользуясь постоянно принципом трансвлияния, мы, к сожалению, до сих пор мало что знаем о его природе. Я бы сказала, что мы не можем построить теории трансвлияния 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

упускается из виду использование их для выяснения важных для теории трансвлияния моментов. В задачу нашего совещания входит: наметить направления исследований, которые следует развивать, чтобы накопить необходимые для построения теории трансвлияния данные.

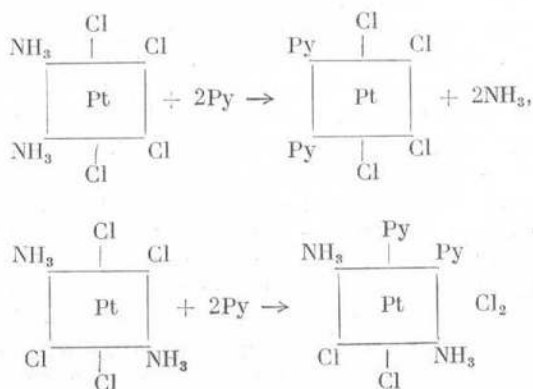
В связи с этим следует поставить вопрос о роли центрального атома в явлении трансвлияния. На стр. 27 доклада И. И. Черняева имеется абзац, в котором говорится, что «трансвлияние заместителей не зависит от изменения природы центрального атома». В конце доклада И. И. Черняев указывает, что в соединениях четырехвалентной платины координата  $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$  дает те же явления, что и в двухвалентной платине.

Так ли это? Природа центрального атома, безусловно, накладывает на явление трансвлияния свой отпечаток. К сожалению, в докладах совершенно не освещена роль центрального атома в трансвлиянии. Есть отдельные факты, не являющиеся, правда, результатом специально поставленных исследований, которые указывают на то, что трансвлияние обнаруживается в какой-то мере и в соединениях кобальта. Будет ли явление трансвлияния обнаружено с достаточной четкостью в соединениях других комплексообразователей, мы пока не знаем.

Пример того, что природа центрального атома играет роль в обсуждаемой закономерности, представляет реакция, изученная И. И. Черняевым совместно с А. М. Рубинштейном. Я имею в виду взаимодействие пиридина с солями четырехвалентной платины, именно, с цис- и транс-изомерами тетрахлордиамминплатины. Если считать, что порядок замещения, имеющийся в комплексных соединениях двухвалентной платины, таков же, как и в соединениях четырехвалентной платины, то эта реакция совсем непонятна. Поясняю в чем дело. При действии пиридина на изомерные диаммины двухвалентной платины получаются смешанные аммиачно-пиридиновые тетрамины:



При действии же пиридина на изомерные диаммины четырехвалентной платины ход замещения иной:



Т. е. цис-тетрахлородиаммин дает тетрахлородипиридин-платину, а транс-дает дихлородиамминдипиридинплатехлорид. Авторы объясняют такой ход реакции тем, что в цис-соединении четырехвалентной платины молекулы аммиака находятся под лабилизующим действием атомов хлора и поэтому легко замещаются на пиридин, обладающий большей координационной цепкостью, чем аммиак. Однако в цис-диаммине двухвалентной платины хлор не лабилизует аммиак в такой степени и пиридин замещает хлор, но не аммиак. Отсюда следует, что при изменении заряда центрального атома появляется нечто новое в поведении заместителей. Так, нельзя поместить друг против друга в транс-положении нитрогруппы в соединениях четырехвалентной платины, точнее с о з д а т ь координату  $\text{NO}_2\text{PtNO}_2$ , что легко осуществляется в соединениях двухвалентной платины. В своем докладе И. И. Черняев говорил, что ввести аммиак в транс-положение к нитрогруппе в комплексе четырехвалентной платины также не удастся. Однако в комплексах двухвалентной платины этот процесс осуществляется сравнительно легко. Известно также, что гексанитриты кобальта довольно устойчивые соединения, в то время как гексанитриты платины, видимо, не существуют. Этими примерами я хочу показать, что при рассмотрении закономерности трансвлияния нельзя обезличивать центральный атом.

Существует мнение, что до построения полноценной теории трансвлияния еще очень далеко; что для ее построения нехватает еще фактов; что изучены еще не все физико-химические свойства известных соединений и проч. и проч. Однако следует отметить, что попытка объяснения трансвлияния, которую сделали в свое время А. А. Гринберг и Б. В. Некрасов, исходя из поляризационных представлений, в значительной мере помогла поставить ряд вопросов, связанных с явлением трансвлияния.

В докладе А. А. Гринберга приведена попытка объяснения трансвлияния с привлечением квантовой химии, но не выявлено отношение к этой попытке. Я. К. Сыркин выдвинул объяснение цис- и транс-закономерности, исходя из представлений о направленных валентностях с привлечением осужденной лженаучной теории резонанса.

Следует услышать мнение специалистов, насколько перспективно вмешательство квантовой химии в выяснение природы трансвлияния.

Мне кажется, что для раскрытия загадки трансвлияния следует использовать все возможности, в том числе и квантовую механику, много давшую для понимания учения А. М. Бутлерова.

### **К. Б. Яцимирский (Иваново)**

В развитии учения о трансвлиянии можно наметить несколько стадий. Первая стадия относится к 1926 г., когда с ним впервые выступил И. И. Черняев. Это была стадия чрезвычайно широкого формулирования принципа трансвлияния. И. И. Черняев тогда считал, что этот принцип приложим к самым разнообразным комплексным соединениям.

Наступила следующая стадия, когда применение этого принципа было ограничено комплексными соединениями платины. Сейчас должна наступить третья стадия — распространение принципа трансвлияния на возможно большее число комплексных соединений различных типов.

Создать теорию трансвлияния — это значит прежде всего установить, что именно происходит с лабилизуемым атомом или группой. И. И. Черняев и его ученики дают на этот вопрос достаточно ясный ответ, а именно: если мы имеем два соединения с координатами  $A - \text{Pt} - X$  и  $B - \text{Pt} - X$  и в одном случае анион весьма слабо деформирован, а в другом случае этот анион чрезвычайно сильно деформирован и связан более прочной связью