

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 NO_2PtNO_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

с платиной, то можно сказать, что партнер «А» более трансактивен, чем партнер «В», партнер «А» сильнее ослабляет связь Pt — X, «ионизируя» ее. К этому приходят и И. И. Черняев и А. А. Гринберг. Что же это за партнеры «А» и «В»? Чем они отличаются? Партнер «А» склонен к образованию ковалентной связи с платиной больше, чем партнер «В». Обычно партнер «А» имеет более сильные восстановительные свойства, он легче отдает свои электроны.

Таким образом, представление о самой сущности трансвлияния уже довольно четко выкристаллизовалось. Почему же более ковалентно-связанный атом должен более сильно «ионизировать» противоположащую связь? На этот вопрос еще нет удовлетворительного ответа, но и тут можно наметить путь к поискам ответа на этот вопрос.

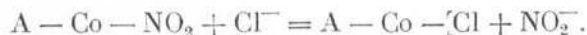
Атом платины образует несколько химических связей. Трудно предположить, что все эти химические связи будут энергетически равноценны. Скорее, наоборот, существуют различные энергетические уровни. Пока мы имеем одни и те же адденды, то в этом случае нельзя установить различия в энергетических уровнях, но коль скоро адденды неравноценны, то начинается борьба за более глубокие энергетические уровни и в этой борьбе выигрывает партнер, легче отдающий электроны и поэтому занимающий более глубокий уровень.

Здесь следует напомнить, что в соединениях двухвалентной платины осуществляется dsp^2 -связь. Против d -связи находится p -связь.

Какие же требования должны быть предъявлены к теоретическому обоснованию? Оно должно давать возможность предвидения. Можно ли предвидеть на основе использования принципа трансвлияния? Огромное количество синтезов говорит за то, что можно. А можно ли пытаться перейти к атомам других элементов, кроме платины, опираясь на уже сделанные обобщения? Можно, и я постараюсь это кратко показать.

Можно утверждать, что закономерность трансвлияния относится не только к кинетике реакции, но и к ее термодинамике. То, что трансвлияние влияет на кинетику в первую очередь, в этом нет сомнений. Это было показано еще И. И. Черняевым совместно с С. И. Хорунженковым при изучении электропроводности цис- и транс-нитрохлоридов платины (II).

Поскольку речь идет о термодинамике процесса, необходимо получить данные об энергии связи соответствующих атомов в комплексе, в зависимости от того, какие атомы (или группы) находятся по отношению к ним в транс-положении. Энергию связи следовало бы измерять для идеально-газового состояния или в растворе. Подобного рода измерения могли бы дать много. Но при попытке измерения термодинамических величин в растворе мы сталкиваемся с одним парадоксом. Предположим, мы имеем какое-либо нитросоединение кобальта, в котором против нитрогруппы находится заместитель «А», и будем действовать на него хлорионом. При этом нитрогруппа вытесняется во внешнюю сферу, а хлор становится на ее место:



Нас заинтересовал следующий вопрос: зависит ли тепловой эффект этой реакции от природы транс-заместителя? Мы получили следующие данные: тепловой эффект в зависимости от того, подразумеваем ли мы под «А» нитрогруппу, аммиак или хлор, принимает значения 3,8, 11,4 или 17,3 ккал. Так что, казалось бы, чем сильнее трансвлияние партнера «А», тем легче протекает данная реакция. Но здесь мы сейчас же сталкиваемся с парадоксом. Это ведь чисто условная запись уравнения реакции. Уравнение может быть обращено и записано так:



Тогда знаки всех тепловых эффектов обращаются, и приходится констатировать, что хлор действует наиболее сильно, а нитрогруппа наиболее слабо.

Выход из этого есть, и он подсказывается тем же теоретическим обобщением, которое уже сделано, а именно: следует думать, что различные группы будут по-разному воспринимать трансвлияющее действие соответствующих партнеров — одни группы будут весьма восприимчивыми к трансвлиянию, другие — нет.

Если определить, что трансвлияние — это усиление поинности противоположащей связи, то адденд, мало склонный к деформации, будет мало изменяться под действием транс-партнера, а адденд, образующий чрезвычайно сильно деформированную связь, будет резко реагировать на природу того партнера, который находится по отношению к нему в транс-положении.

При термодинамическом рассмотрении ряд трансвлияния сохраняется, когда более восприимчивая группа вытесняется менее восприимчивой группой; если же речь идет о процессах обратных, то ряд трансвлияния должен быть перевернут. Такого рода объяснение может вывести из затруднения и в тех случаях, которые приводил И. И. Черняев. На самом деле, рассмотрим случай соединения с координатой $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$. Казалось бы, хлор здесь стабилизирован нитрогруппой и он должен быть подвижен, но И. И. Черняев пишет, что этот хлор не может быть замещен на нитрогруппу и, по видимому, на аммиак. Это происходит потому, что речь идет о замещении того адденда, который менее восприимчив к трансвлиянию (Cl), более восприимчивым к трансвлиянию (NO_2). Хлор из этого соединения легко «вымывается» водой, потому что он более восприимчив к трансвлиянию, чем H_2O .

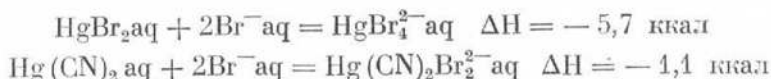
Что же касается кинетической стороны закономерности трансвлияния, то, несомненно, что энергия активации всегда будет уменьшаться у любого партнера, находящегося против группы с большим трансвлиянием.

Исходя из уже сделанных обобщений, можно сделать также и следующий вывод: если речь идет о борьбе некоторых групп за наиболее выгодные места около центрального атома, то соответствующий заместитель должен ослаблять не только связь, находящуюся по отношению к нему в транс-положении (она должна быть, действительно, наиболее сильно ослаблена), но и связи с цис-партнером должны быть слегка ослаблены. У И. И. Черняева мною найдено место, где он утверждает обратное, и это меня несколько смутило. Нужно было бы это положение проверить. Связи всех партнеров должны ослабляться, но непременно в разной степени: у транс-партнеров сильнее, а у цис-партнеров слабее.

Если это действительно так, а в случае комплексов кобальта мы имеем прямое доказательство того, что введение нитрогруппы ослабляет связи всех партнеров, то тогда можно было бы сделать следующий шаг и перейти к вопросу об изучении взаимного влияния атомов в соединениях, представляющих собой линейный комплекс, треугольный комплекс или тетраэдрический. Во всех этих случаях введение групп, связанных ковалентно, приводило бы к ослаблению соответствующей противоположащей или рядом находящейся связи. Таких примеров можно было бы привести много. Из работ Бертелло по термохимии ртутных комплексов следует, что ртуть образует комплексы с тетраэдрической конфигурацией: присоединение хлора к молекуле селены приводит к образованию HgCl_4^{2-} с выделением 4,5 ккал. Если же хлор присоединяется к цианистой ртути, где связи значительно более ковалентны, то протекает такая же реакция, но она сопровождается значительно меньшим выделением тепла. При

образовании $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_2^{2-}$ выделяется 0,3 ккал. Аналогично положение и для других галогенидов.

Приведем тепловые эффекты для двух реакций:



Подобного рода закономерности соблюдаются и для свободной энергии. Изменение свободной энергии при присоединении первых партнеров всегда намного больше, чем при присоединениях последующих партнеров.

Отсюда видно, что вопрос о взаимном влиянии аддендов является чрезвычайно важным для комплексных соединений.

Ограничивать закономерность трансвлияния только одной кинетикой было бы вредно еще и потому, что мы имеем фактически две принципиально отличающиеся группы комплексных соединений: 1) реагирующих во времени и 2) тех, для которых кинетика не существует. Это комплексы (ртути — меди — цинка и др.), которые разрушаются и образуются мгновенно.

Если считать, что закономерность трансвлияния связана только с кинетикой, то пришлось бы сказать, что к этим комплексам принцип трансвлияния неприменим, а дело обстоит не так.

Что же касается поляризационного представления, то прежде всего оно не дает объяснения, каким образом увеличивается ионный характер связи вследствие поляризации противолежащей связи. Неясно также, как объяснить наблюдавшееся А. А. Гринбергом и др. явление трансвлияния при всех одинаковых заместителях. Затем, с точки зрения поляризационного представления выходит так, что чем сильнее поляризуемость центрального атома, тем сильнее должно проявляться трансвлияние. Таким образом, отрицается наличие трансвлияния у протона, о поляризуемости которого нельзя говорить. А мне кажется, что даже и тут может быть если не трансвлияние, то явление, весьма его напоминающее. На самом деле известны комплексные ионы $[\text{FHF}]^-$, $[\text{HOHOH}]^-$ и т. д. и вместе с тем неизвестны комплексные ионы типа $[\text{NCHCN}]^-$ и т. д.

Циан-ион обладает ярко выраженным трансвлиянием и поэтому к протону не может присоединиться еще один анион. Следует указать, что прочность связи CN^- с протоном весьма велика, но связь здесь значительно более ковалентна, чем в случае HF . Следовательно, и у протона имеются элементы трансвлияния, поляризационные же представления здесь дать ничего не могут.

В. И. Горемыкин (Москва)

Наше совещание, посвященное закономерности трансвлияния, является как бы продолжением состоявшихся совещаний по философии, биологии, языкознанию и химическому строению органических соединений, прошедших под углом зрения борьбы за передовую материалистическую науку, против всяких идеалистических течений, проникших в советскую науку.

Совещание призвано решить задачу — найти пути и методы для установления природы и количественной характеристики трансвлияния.

Если сделать небольшую экскурсию в историю развития науки в нашей стране, то мы увидим, что характерной особенностью в развитии отечественной науки и, в частности, химии являются глубина и широта исследований, дальнейшая разработка и использование богатейшего наследия