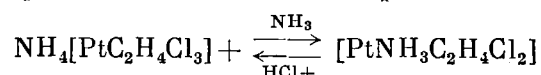


АННА ГЕЛЬМАН

К ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 15 VI 1939)

При исследовании этиленовых соединений платины (1) нам пришлось столкнуться с чрезвычайно любопытными фактами: во-первых, реакции



текут со скоростью ионных; во-вторых, в результате прямой реакции всегда получается дихлорид трансконфигурации, тогда как по правилу Пейроне следовало ожидать цисформу.

Для объяснения этих фактов пришлось сделать допущение, что этилен проявляет во внутренней сфере повышенное трансвлияние.

Правда, на первых порах это допущение казалось несколько рискованным. Черняев, формулируя открытую им в 1926 г. закономерность трансвлияния (2), считал трансактивными только кислотные остатки. В качестве исключения было известно, что повышенное трансвлияние по сравнению с кислотными остатками проявляет только тиомочевина (3).

В ряде последующих работ мы старались экспериментально подтвердить идею повышенного трансвлияния этилена. Прежде всего нам удалось синтезировать хлорид $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClNH}_3\text{Cl}]$ цисформы [действуя этиленом на соль Косса (4)], который резко отличается по своим свойствам от хлорида $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$, полученного из соли Цейзе.

Аналогичные соединения цис- и трансформы были получены с пропиленом, стиролом (5), дивинилом (6), а также с окисью углерода (7) и окисью азота (8). Наконец, получение цис $[\text{PtNH}_3\text{ClPyCl}]$ (9) как при действии пиридинол на аммиачную соль Косса, так и при действии аммиаком на пиридиновую соль Косса однозначно решило вопрос о повышенной трансактивности ненасыщенных молекул.

Характер связи этилена с платиной в течение последних лет обсуждался неоднократно. Причину связи искали или в дипольном моменте, который кстати сказать равен 0, или в образовании уединенной пары электронов (10).

В последнем случае координационное присоединение этилена к платине должно было бы осуществляться за счет неразделенной пары электронов у первого углеродного атома, т. е. по типу присоединения аммиака по Сиджвику (11); так же должно происходить присоединение CO и NO.

Хотя аналогия между этиленовыми и аммиачными соединениями проводится многими исследователями (12,—15), однако она заключается только в том, что этилен, подобно аммиаку, занимает одно координационное место.

При последовательном изучении комплексных соединений платины с ненасыщенными молекулами (l. с.) нам удалось наблюдать более тонкое химическое поведение этих соединений.

В первую очередь я имею в виду повышенную трансактивность этиленовых углеводородов и ненасыщенных молекул вообще.

Откуда же у них берется эта повышенная трансактивность?

Если к этиленовым углеводородам, CO и NO подходить при координационном присоединении к платине, как к аммиаку, как это делали до сих пор, то, конечно, совершенно нельзя понять этого явления.

Я предлагаю отказаться рассматривать ненасыщенные молекулы, как донорские группы, и смотреть на них, как на акцепторы электронов или, еще лучше, как на акцепторы и доноров одновременно.

Общеизвестно, что электронное строение этилена можно рассматривать двояко:



В свободном состоянии этилен представлен преимущественно структурой I; попадая же в сферу действия центрального атома, этилен возбуждается и приобретает структуру II. Наши рассуждения здесь еще не расходятся с рассуждениями цитированных выше авторов. Разногласие начинается дальше.

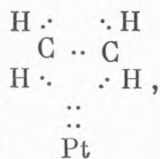
По структуре II один углеродный атом имеет законченный октет из восьми электронов, второму же углеродному атому недостает двух электронов.

Я считаю, что второй углеродный атом может достроить свой октет за счет пары электронов, отдаваемых в общее пользование платиной (центральным атомом).

Проявив себя донором, атом платины становится несколько более положительно заряженным и может выступить в качестве акцептора неразделенной пары электронов, образовавшейся в результате поляризации у первого углеродного атома.

В конечном счете мы имеем дело с четырехэлектронной ковалентной связью.

Возможно, что эта четырехэлектронная связь образуется просто за счет резонанса по схеме

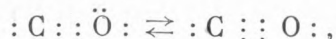


так как вторая пара электронов, осуществляющих двойную связь в этилене, находится в плоскости, перпендикулярной к плоскости нахождения первой пары электронов.

Для окиси углерода в настоящее время общепринята формула



или, вернее, равновесие двух состояний

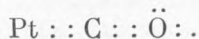


сдвинутое вправо. Третью пару электронов в общее пользование дает только кислород, образуя координационную связь по схеме:

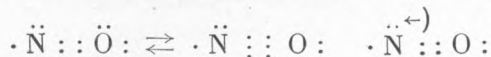


Таким образом, углеродный атом в окиси углерода уже проявляет себя акцептором и потому, попадая в сферу действия центрального атома, ему гораздо легче, чем углеродному атому этилена, достроить свой октет за счет пары электронов, даваемых платиной.

Снова получается ковалентная связь, образованная двумя парами электронов, как и в случае присоединения этилена:



По своему строению окись азота вполне напоминает окись углерода



и подобно последней образует связь с центральным атомом.

Но в окиси азота имеется еще один лишний электрон. Можно ожидать, что он целиком перейдет в распоряжение центрального атома; вследствие этого атом платины заряжается отрицательно, а атом азота положительно и на ковалентную связь налагается еще электростатическое притяжение между ними.

Этим, вероятно, можно объяснить увеличение координационной прочности NO по сравнению с CO и C₂H₄.

Итак, атом платины при образовании комплексных соединений с ненасыщенными молекулами проявляет себя одновременно и донором и акцептором.

Однако за счет каких же электронов атом платины становится донором?

Я думаю, что это те же самые электроны, за счет которых платина проявляет свою четырехвалентность.

Необходимо отметить, что как по литературным данным, так и по нашим наблюдениям (работа готовится к печати) только двухвалентная платина и вообще металлы на низшей ступени окисления образуют комплексные соединения с ненасыщенными молекулами.

Проявление атомом платины донорских свойств, образование четырехэлектронной ковалентной связи должно сразу сказаться на тонком химизме внутренней сферы, что мы фактически и наблюдаем в виде повышенной активности внутренней сферы — повышенного трансвлияния ненасыщенных молекул.

С этой точки зрения можно объяснить многое, что казалось до сих пор непонятным в поведении комплексных соединений платины с ненасыщенными молекулами.

1. При большом трансвлиянии ненасыщенных молекул не удастся внедрить в комплекс две таких молекулы (как это наблюдается при образовании комплексных соединений с тиомочевинной) потому, что у атома платины нет больше донорских возможностей.

2. Трансактивные ненасыщенные заместители легко вытесняются избытком аммиака или пиридина, т. е. обладают меньшей по сравнению с ними координационной прочностью, потому что хотя центральный атом и проявляет себя донором, но более выгодная в энергетическом отношении конфигурация получается тогда, когда атом платины выступает как акцептор.

3. Координационная прочность углеводородов падает по ряду:



Очевидно потому, что одни из радикалов способствуют поляризации двойной связи (фенильная группа), а другие ее замедляют, одни усиливают четырехэлектронную связь с центральным атомом, другие ее ослабляют.

Нам остается выяснить еще один вопрос: почему тиомочевина проявляет повышенное трансвлияние?

По характеру строения тиомочевина может быть только донором, но в отличие от аммиака и пиридина она может дать в общее пользование четыре электрона:



Такая связь сразу сказывается на химических свойствах внутренней сферы и снова проявляется в виде повышенного трансвлияния.

В противоположность ненасыщенным молекулам тиомочевина может вступать в комплекс в количестве двух и четырех молекул, так как координационное присоединение происходит исключительно за ее счет (как у аммиака, пиридина и пр.).

Так же должны вести себя в платиновых комплексах тиоэфир, тиосульфатный ион и т. п. Разница будет только в деталях, благодаря тому, что атом серы соединен с различными атомами, следовательно возможно наложение поляризационных явлений, пространственных и пр.

Можно полагать, что при действии не хлор-платинит тиоэфиром в первую очередь образуется дихлорид $[\text{Pt}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}_2]$ трансформы (α), как и в случае с тиомочевинной.

Допуская у тиоэфиров повышенное трансвлияние, мы можем ожидать, что цис (β) и транс (α) изомеры будут резко отличаться по своему химическому поведению, как нам удалось это наблюдать на примере этиленовых и карбонильных аминдихлоридов платины (⁴). Цисизомер (β) должен вести себя почти как электролит, что и подтверждается опытом (¹⁶).

Поведение его целиком укладывается в рамки вернеровской координационной теории и все надуманные построения Дрю с сотрудниками относительно цис (β) изомера совершенно излишни.

Закономерность трансвлияния (²), развивая учение Вернера, не только указывает экспериментатору верный путь в достижении намеченной цели, но и объясняет специфичность поведения различных заместителей в во внутренней сфере, связанную с их природой.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
20 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев и А. Д. Гельман, Изв. сект. по изуч. плат., 14, 77 (1937). ² И. И. Черняев, Изв. сект. по изуч. плат., 5, 118 (1926). ³ Н. С. Курнаков, Осложн. метал. основ. (1898). ⁴ И. И. Черняев и А. Д. Гельман, ДАН, XIII, № 4 (1936). ⁵ А. Д. Гельман, ДАН, XVI, № 7 (1937). ⁶ А. Гельман, ДАН, (1939). ⁷ А. Гельман и М. Бауман, ДАН, XVIII, № 9 (1938). ⁸ А. Гельман и З. П. Максимова, ДАН (1939). ⁹ А. Гельман, ДАН, XXI, № 3 (1939). ¹⁰ Anderson, J. chem. Soc., 1042 (1936); Charascha, Ashford, J. Am. chem. Soc., 58, 1733 (1936). ¹¹ Sidgwick, ZS f. Electrochem., 34, 455 (1928). ¹² Jørgensen, ZS f. anor. ch., 24, 158 (1900). ¹³ В. Хюккель, Теорет. основы орг. хим. (1933). ¹⁴ Anderson, J. chem. Soc., 971 (1934). ¹⁵ J. C. Bailar, Chem. Rev., 23, № 1, 65 (1938). ¹⁶ F. G. Angell, H. D. K. Drew a. W. Wardlaw, ZS chem. Soc., 349 (1930).