



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, СО 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.

Общезвестно, 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.

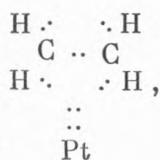
По структуре II один углеродный атом имеет законченный октет из восьми электронов, второму же углеродному атому недостает двух электронов.

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

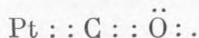


сдвинутое вправо. Третью пару электронов в общее пользование дает только кислород, образуя координационную связь по схеме:

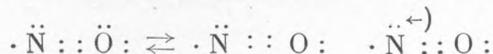


Таким образом, углеродный атом в окиси углерода уже проявляет себя акцептором и потому, попадая в сферу действия центрального атома, ему гораздо легче, чем углеродному атому этилена, достроить свой октет за счет пары электронов, даваемых платиной.

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 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

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 ( $\alpha$ ), как и в случае с тиомочевинной.

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

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

Закономерность трансвлияния (<sup>2</sup>), 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

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