

Г. Б. БОКИЙ и С. С. БАЦАНОВ

К ВОПРОСУ О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 17 II 1954)

Взаимное влияние атомов во внутренней сфере комплексных соединений платины обуславливает различный характер связи платины с одним и тем же заместителем в зависимости от того, какой атом находится в транс-положении к данному заместителю — транс-влияние. Транс-влияние сказывается в лабилизации адденда, находящегося в транс-положении к сильно влияющему заместителю ⁽¹⁾. Такая лабилизация, возможно, сопровождается изменением длин связей. Однако величина эффекта транс-влияния, повидимому, лежит в пределах точности рентгеноструктурного определения координат легких атомов. Поэтому наряду с совершенствованием методики рентгеноструктурного анализа следует искать и другие методы, позволяющие подойти к количественной характеристике транс-влияния. В настоящей работе сделана попытка использовать для этой цели рефрактометрический метод ⁽⁵⁾.

В табл. 1 приведены координатные рефракции двувалентной платины, определенные для $\lambda = \infty$.

Таблица 1

Координата	Рефракция
Cl—Pt—Cl	17,55
Cl—Pt—NH ₃	14,90
NH ₃ —Pt—NH ₃	11,46
NH ₃ —Pt—NO ₂	16,19
NO ₂ —Pt—NO ₂	19,76

Таблица 2

Координата	Рефракция
Cl—Pt—Cl	16,90
Cl—Pt—NH ₃	13,63
NH ₃ —Pt—NH ₃	9,83
NH ₃ —Pt—NO ₂	14,29
NO ₂ —Pt—NO ₂	19,16

Из данных таблицы видно, что $R_{X-Pt^{II}-A} > \frac{R_{X-Pt^{II}-X} + R_{A-Pt^{II}-A}}{2}$ (для Cl—NH₃: 14,90 > 14,50, $\Delta = 0,40$ см³; для NO₂—NH₃: 16,19 > 15,61, $\Delta = 0,58$ см³).

В табл. 2 приведены координатные рефракции четырехвалентной платины, определенные для $\lambda = \infty$.

Из данных табл. 2 видно, что $R_{Cl-Pt^{IV}-NH_3} > \frac{R_{Cl-Pt^{IV}-Cl} + R_{NH_3-Pt^{IV}-NH_3}}{2}$ (13,63 > 13,36, $\Delta = 0,27$ см³), тогда как

$R_{NO_2-Pt^{IV}-NH_3} < \frac{R_{NO_2-Pt^{IV}-NO_2} + R_{NH_3-Pt^{IV}-NH_3}}{2}$ (14,29 < 14,50, $\Delta = -0,21$ см³).

Поскольку рефракция есть мера подвижности электронов, постольку увеличение рефракции разноименной координаты по сравнению с полусуммой рефракций соответствующих одноименных координат свидетельствует об увеличении лабильности электронов адденда, находящегося в транс-положении к сильно влияющему заместителю. Согласно закономерности И. И. Черняева (²), нитро-группа в соединениях двухвалентной платины влияет сильнее, чем

Т а б л и ц а 3

Координата	Рефракция
$\text{NH}_3\text{—Co—NH}_3$	9,42
$\text{NH}_3\text{—Co—NO}_2$	13,91
$\text{NO}_2\text{—Co—NO}_2$	19,24

хлор, — в изменениях координатных рефракций наблюдается параллелизм: рефракция координаты $\text{NO}_2\text{—Pt}^{\text{II}}\text{—NH}_3$ увеличилась больше по сравнению с полусуммой одноименных рефракций ($0,58 \text{ см}^3$), чем рефракция координаты $\text{Cl—Pt}^{\text{II}}\text{—NH}_3$ ($0,40 \text{ см}^3$). Рефракция координаты $\text{NO}_2\text{—Pt}^{\text{IV}}\text{—NH}_3$ уменьшилась по сравнению с аддитивной полусуммой координатных рефракций.

Исходя из параллелизма, отмеченного выше, можно предположить, что транс-влияние нитро-группы в соединениях четырехвалентной платины меньше, чем транс-влияние хлора, ибо

$$R_{\text{Cl—Pt}^{\text{IV}}\text{—NH}_3} \quad \frac{R_{\text{Cl—Pt}^{\text{IV}}\text{—Cl}} + R_{\text{NH}_3\text{—Pt}^{\text{IV}}\text{—NH}_3}}{2}$$

Это находится в соответствии с химическим фактом «неподвижности» хлора против нитро-группы в соединениях четырехвалентной платины (^{3,4}).

Следует отметить, что уменьшение рефракции координаты $\text{NO}_2\text{—Pt}^{\text{IV}}\text{—NH}_3$ по сравнению с полусуммой соответствующих одноименных координат не является исключением — у трехвалентного кобальта имеет место аналогичное положение, как видно из табл. 3.

Из всего сказанного выше следует, что величины координатных рефракций могут быть использованы для количественной характеристики транс-влияния.

Поступило
10 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 197 (1953). ² И. И. Черняев, Изв. сектора платины, 4, I (1926). ³ И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, там же, 23, 39 (1949). ⁴ И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, там же, 25, 35 (1950). ⁵ Г. Б. Бокий, С. С. Баданов, Вестн. МГУ, 2, 147 (1952).