Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ХИМИЯ

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Е. Ф. КАРАНДАШЕВА

О ТРАНС-АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 IX 1954)

Настоящая работа по изучению кинетики образования цис-диаминов двухвалентной платины из триацидомоноаминоплатоатов калия связана с вопросом о количественной характеристике транс-влияния И. И. Черняева ([1]) и ставила своей задачей измерение его кинетического эффекта.

Вопросу кинетики реакций обмена внутрисферных групп посвящены исследования А. А. Гринберга и А. Е. Никольской ([2]), Н. В. Николаевой и В. И. Пресняковой ([3]).

А. Д. Гельман и Е. Ф. Карандашева ([4]) показали, что при действии пиридина на триацидомоноаминоплатоаты калия реакция идет в направлении образования цис-диаминов, причем замещение пиридином того или иного кислотного остатка происходит с различной скоростью в зависимости от транс-заместителя.

Применявшаяся методика, основанная на измерении скорости выпадения осадков, не совсем удовлетворяла поставленной задаче: не все исходные моноамины выделялись в чистом виде, а также не была исключена возможность образования пересыщенных растворов. Для выяснения количественного кинетического эффекта транс-влияния необходимо было изменить методику изучения кинетики реакций.

Нами были синтезированы соли состава:

$$K\,[Pt\,NH_3Cl_3],\ K\,[Pt\,NH_3ClClBr],\ K\,[Pt\,NH_3ClBr_2],$$

$$K\,[Pt\,NH_3NO_2ClNO_2],\ K\,[PtC_2H_4Cl_3].$$

Изучение кинетики образования цис-диаминов проводилось на следующих реакциях:

$$K\,[PtNH_3Cl_3] + Py = [PtNH_3ClPyCl] + KCl,$$

$$K\,[PtNH_3ClClBr] + Py = [PtNH_3ClPyBr] + KCl,$$

$$K\,[PtNH_3ClBr_2] + Py = [PtNH_3ClPyBr] + KBr,$$

$$K\,[PtNH_3NO_2ClNO_2] + Py = [PtNH_3NO_2PyNO_2] + KCl,$$

$$K\,[PtC_2H_4Cl_3] + Py = [PtC_2H_4ClPyCl] + KCl.$$

Для доказательства того, что реакции проходят именно таким образом, были выделены цис-диамины, получаемые при этих реакциях, и тщательно проанализированы. Было показано, что получаемые диамины отвечают заданному составу и имеют цис-строение.

Расчет констант скорости исследуемых реакций производился по формуле для реакций второго порядка. Было определено время полупериода реакций, которое оказалось обратно пропорциональным начальной концентрации, что характерно для реакций второго порядка.

Все опыты проводились в термостате. За начало реакции принимался момент смешения пиридина с раствором моноамина. Течение реакции во времени фиксировалось по количеству пиридина, не вошедшего в реакцию, который через различные промежутки времени оттитровывался потенциометрическим методом соляной кислотой.

Потенциометрическое титрование проводилось при помощи лампового потенциометра ЛП-5 с применением стеклянного электрода в качестве индикаторного электрода и каломельного электрода как сравнительного электрода.

Титрование проводилось в стеклянном сосуде емкостью 50 мл, герметически закрытом крышкой. В крышку были вмонтированы стеклянный и каломельный электроды. Перемешивание осуществлялось при помощи мешалки с масляным затвором. В крышке же имелось отверстие для носика микробюретки, которое закрывалось во время прохождения реакции.

Реакции по взаимодействию различных моноаминов с пиридином проводились при 4 температурах, что позволило вычислить энергию активации этих реакций.

Экспериментальные результаты 4 бимолекулярных реакций сопоставлены в табл. 1, в которой приводятся значения констант скорости при различных температурах и вычисленные энергии активации *. Реакции проводились при начальных концентрациях реагирующих веществ, равных 0,03 мол/л.

Таблица 1

Реакция	20°	25°	30°	35°	E, кал
	K, л/моль · сек				
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & Cl\\ Cl & Cl\end{matrix}Pt\right] + Py$	0,218	0,402	0,720	1,285	21 020
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ Cl & Cl\end{matrix}Pt\right] + Py$	0,652	1,102	1,830	3,030	18 400
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ Br & Cl\end{matrix}Pt\right] + Py$	0,860	1,390	2,200	3,450	16 560
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & NO_2\\ Cl & NO_2\end{matrix}Pt\right] + Py$	2,401	3,450	4,951	7,060	12 880

В табл. 2 приводятся значения констант скорости и энергий активации для тех же реакций, но при другой начальной концентрации (0,06 мол/л).

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что замена хлора на бром в соединении $K[PtNH_3Cl_3]$ вызывает увеличение константы скорости почти в 3 раза. Это увеличение константы скорости происходит за счет снижения энергии активации, т. е. за счет большей реакционноспособности соединения $K[PtNH_3Cl_2Br]$.

Такая же закономерность наблюдается при сравнении реакций $K[PtNH_3Cl_2Br] + Py$ с реакцией $K[PtNH_3ClBr_2] + Py$. Реакция $K[PtNH_3ClBr_2]$ с пиридином, содержащая в соединении $K[PtNH_3ClBr_2]$ группу брома в транс-положении к брому, по сравнению с транс-активностью группы хлора против брома в случае соли $K[PtNH_3Cl_2Br]$ характеризуется более высоким значением K и меньшим значением E. Реакция

* В работе мы пользовались ценными методическими указаниями проф. М. М. Якшина.

$K[PtNH_3NO_2ClNO_2]$ + Py характеризуется наибольшим значением K и наименьшим значением E.

В данном случае из-за трудности получения $K[PtNH_3Cl_2NO_2]$ изучалась реакция $K[PtNH_3NO_2ClNO_2]$ + Py. Поэтому, может быть, не совсем правильно было бы сравнивать эту реакцию с реакциями $K[PtNH_3Cl_3]$ + Py и $K[PtNH_3Cl_2Br]$ + Py, но наибольшее значение константы скорости реакции, превышающее почти в 12 раз значение константы скорости реакции $K[PtNH_3Cl_3]$ + Py, говорит о том, что транс-активность группы NO_2 намного превышает транс-активность групп Cl и Br.

Таблица 2

Реакция	20°	25°	30°	35°	E, кал
	K, л/моль · сек				
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & Cl\\ & Pt\\ Cl & Cl\end{matrix}\right]$ + Py	0,190	0,362	0,670	1,220	22 250
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ & Pt\\ Cl & Cl\end{matrix}\right]$ + Py	0,560	0,980	1,700	2,880	19 600
$K\left[\begin{matrix}NH_3 & NO_2\\ & Pt\\ Cl & NO_2\end{matrix}\right]$ + Py	0,770	1,280	2,080	3,350	17 550

При взаимодействии $K[PtC_2H_4Cl_3]$ с пиридином происходит мгновенная реакция, характеризующаяся очень быстрым замещением группы хлора, находящимся в транс-положении к этилену, на пиридин. Эта реакция проходит настолько быстро, что не удается измерить изменение концентраций реагирующих веществ. Константы скорости этой реакции должны немного превышать приведенные выше значения констант скорости для других реакций.

При сравнении результатов, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что константа скорости различна при разных начальных концентрациях реагирующих веществ. Для большинства бимолекулярных реакций характерно возрастание константы скорости с разбавлением. В данном случае наблюдается также увеличение K с уменьшением начальной концентрации реагирующих веществ.

Из полученных данных по константам скорости и энергиям активации можно заключить, что изучение кинетики реакций дает возможность сравнивать количественно транс-активность некоторых внутрисферных заместителей.

Данные по константам скорости и энергиям активации подтверждают порядок расположения некоторых внутрисферных заместителей по величине транс-влияния, качественно данный И. И. Черняевым (5).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Черняев, Изв. Инст. по изуч. платины, в. 5, 118 (1927). [2] А. А. Гринберг, А. Е. Никольская, ЖПХ, № 5, 542 (1949). [3] Н. В. Николаева, В. И. Преснякова, ДАН, 87, № 1, 61 (1952). [4] А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашева, ДАН, 87, № 4, 597 (1952). [5] И. И. Черняев, Изв. Сектора платины и друг. благородн. мет., в. 28, 20 (1954).