Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. А. ГРИНБЕРГ, Л. Е. НИКОЛЬСКАЯ
и Г. А. ШАГИСУЛТАНОВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на большое число работ, в которых осуществлялись процессы замещения координированных при центральном атоме аддендов, механизм процессов замещения еще мало изучен. До появления меченых атомов изучались процессы замещения первоначально координированных аддендов новыми. Наличие меченых атомов сделало возможным изучение реакций обмена координированных групп на идентичные группы, находившиеся в растворе.

Начало в этом отношении было положено работами А. А. Гринберга и Ф. М. Филинова (1), изучавших изотопный обмен брома в комплексных бромидах двух- и четырехвалентной платины, а также А. Е. Полесицким (2), работавшим с обменом иода в комплексных иодидах ртути. В этих работах было показано, что ионы брома или иода, координированные при Pt или Hg, способны в водном растворе с измеримой скоростью обмениваться на свободные ионы брома или иода из окружающей среды.

Уже в 1940 г. (3) было высказано предположение, что обмен протекает через посредство промежуточно образующихся акво-ионов типа $[PtBr_3H^2O]^-$. Однако это предположение до последнего времени не было подтверждено экспериментально. В настоящей работе описывается новый эффект, который, как нам кажется, дает доказательство в пользу механизма, принимающего промежуточное взаимодействие комплексного иона с растворителем.

Эффект сводится к тому, что скорость изотопного обмена зависит от возраста приготовленного раствора комплекса, т. е. от промежутка времени, прошедшего от момента приготовления водного раствора комплекса до осуществления обмена с аддендом, заключающим меченый атом.

Пока опыты были проведены с $K_2[PtBr_4]$. Опыты были поставлены следующим образом. Был приготовлен водный раствор $K_2[PtBr_4]$, молекулярная концентрация которого равнялась $0{,}55 \cdot 10^{-2}$. К нему добавлялся раствор KBr, содержащий меченый бром. Концентрация раствора по KBr была $2{,}2 \cdot 10^{-2}$. В этих условиях при достижении равновесного распределения в комплекс должно было попасть 50% активности. Продолжительность обмена 30 мин., $t = 20°$. По истечении 30 мин. ион $[PtBr_4]^{--}$ осаждался посредством добавления $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Промытый тщательно водой, а затем спиртом и эфиром осадок растворялся в горячей щелочи и поступал на β-измерение.

Получены следующие результаты: через 15—20 мин. после приготовления раствора комплекса степень обмена 18—20%; через 24 часа 35%; через 48 час. 41% *.

* Практически степень обмена через 24 и 48 час. одинакова.

Специальными опытами было установлено, что солнечный свет в данном случае не влияет на скорость обмена (степень обмена в темноте и на свету была практически одинакова).

Приведенные данные могут рассматриваться как непосредственное подтверждение того, что обмен протекает через промежуточное образование акво-ионов. У нас есть основание считать, что подобный механизм отнюдь не является характерным только для реакций изотопного обмена.

После написания этой статьи нам стала известна статья Адамсона и Вилкинса ([4]), которые обнаружили сходные явления на роданидных комплексах кобальта и хрома.

Поступило
1 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН, **23**, 912 (1939). [2] А. Е. Полесицкий, ДАН, **24**, 540 (1939). [3] А. А. Гринберг, Усп. хим., **9**, 7 (1940). [4] A. W. Adamson, R. G. Wilkins, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3379 (1954).