

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49

ВЗАЙМОВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ю. Н. Кукушкин

В обзоре рассмотрены теоретические представления и экспериментальные данные по взаимному влиянию лигандов в комплексных соединениях. Охвачены работы, опубликованные после 1952 года.
Библиография — 166 наименований.

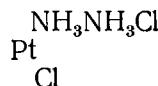
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1689
II. Теории <i>транс</i> - и <i>цис</i> -влияния	1691
III. Кристаллохимическое проявление <i>транс</i> -влияния	1698
IV. <i>Транс</i> -влияния в колебательной спектроскопии	1701
V. <i>Транс</i> -влияния в кинетике реакций замещения	1705
VI. Взаимное влияние лигандов и кислотные свойства комплексных соединений	1709

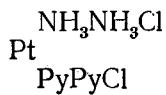
I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема взаимного влияния атомов применительно к неорганической химии была выдвинута Черняевым. В 1926 г. он сформулировал закономерность *транс*-влияния¹, которая после создания координационной теории Вернера была наиболее важным обобщением в химии комплексных соединений. В последние годы некоторые зарубежные ученые приписывают открытие закономерности *транс*-влияния Вернеру. Эта тенденция ведет свое начало от обзора Квальяно и Шуберта², которые, ссылаясь на работу Вернера³, утверждают, что Вернер ввел понятие элиминирования групп в *транс*-положении.

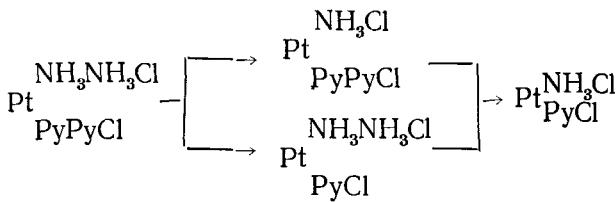
Корни этого обстоятельства связаны, по-видимому, с тем, что Иергенсен, который, как известно, придерживался взглядов Бломстранда на строение комплексных соединений, и считал, что хлорид Пейроне имеет следующее строение:



При его взаимодействии с пиридином получается смешанный тетрамин, которому приписывалось строение



Расщепление этого тетрамина соляной кислотой происходит по следующим стадиям:



Вернер в работе³ высказал основы координационной теории. В этой статье он объяснял изомерию диаминихлоридов двухвалентной платины с точки зрения впервые выдвинутого им представления о плоскостном строении комплексных соединений двухвалентной платины. В качестве экспериментального материала при разработке гипотезы о плоскостном строении комплексов Pt^{II} Вернер основывался на результатах, полученных Иергенсеном⁴. Он ввел понятие о плоскостной конфигурации комплексов Pt^{II} и пришел к выводу, что при взаимодействии тетрамина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с соляной кислотой получается комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ транс-конфигурации. Однако правило транс-расщепления (правило Иергенсена) отнюдь нельзя рассматривать в качестве законаомерности транс-влияния. Как известно, закономерность транс-влияния Черняева включает в себя не только правило Иергенсена, но и правило Пейроне и правило Курнакова. Таким образом, нет оснований приписывать Вернеру открытие закономерности транс-влияния.

В марте 1952 г. было проведено совещание, посвященное закономерности транс-влияния⁵. На этом совещании был подведен итог 25-летнего изучения и углубления обобщения, сделанного Черняевым. В настоящем обзоре изложены основные достижения в этой области за последние два десятилетия.

В 1952 г. закономерность транс-влияния основывалась на комплексных соединениях двух- и четырехвалентной платины и отчасти на комплексных соединениях двухвалентного палладия^{6, 7}. Препартивные работы Лебединского показали проявление транс-влияния в соединениях трехвалентных — родия и иридия^{(3), стр. 95}. В то время Аблов только поставил вопрос о транс-влиянии в соединениях трехвалентного кобальта, а Волштейн по отношению к комплексным соединениям трехвалентного хрома. При подведении итогов совещания Черняев выразил уверенность, что закономерность транс-влияния будет распространена на многие другие элементы периодической системы Д. И. Менделеева.

Можно сказать, что и в настоящее время подавляющее число работ, связанных с транс-влиянием, выполнено на соединениях платины. Однако изучение транс-влияния в комплексных соединениях кобальта приняли значительный размах, и этому вопросу посвящен специальный обзор⁸, опубликованный в 1969 г. Большое число исследований уделено изучению транс-влияния в соединениях трехвалентного родия, появились работы по трехвалентному золоту и рутению. Имеются отдельные работы по транс-влиянию в соединениях галлия, олова, хрома рения и железа.

Характерной чертой исследований после 1952 г. является переход от качественного подхода к количественному изучению явления. Первой попыткой количественной характеристики *транс*-влияния была работа Гельман и Карапашевой⁹. Развитие этих исследований позволило Звягинцеву и Карапашевой построить на количественной основе шкалу *транс*-влияния отдельных лигандов^{10, 11}. Кинетические исследования реакций замещения в комплексных соединениях двухвалентной платины привели Гринберга и Кукушкина в 1957 г. к выявлению *цис*-влияния лигандов в комплексных соединениях¹².

II. ТЕОРИИ *ТРАНС*-И *ЦИС*-ВЛИЯНИЯ

Теории *транс*-влияния подробно изложены в ряде книг и обзоров^{13–17}. Поэтому представляется возможным не останавливаться на них подробно, а только перечислить те, которые явились этапами в развитии закономерности *транс*-влияния.

Первой теорией следует считать поляризационную теорию Гринберга — Некрасова^{18, 19}. Истолкование Гринбергом *транс*-влияния на

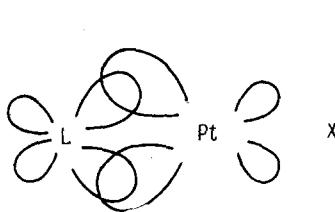


Рис. 1. Схема образования π -связи металл — лиганд

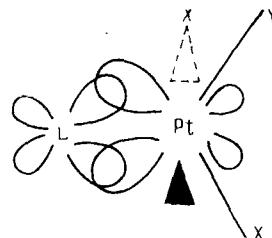


Рис. 2. Схема стабилизации лигандом интермедиата тригонально-бирамидальной конфигурации

основе окислительно-восстановительного взаимодействия лиганда с центральным атомом²⁰ расширило применимость поляризационной теории. Эта теория обладает большой предсказательной силой и до сих пор объясняет σ -*транс*-влияние лигандов.

Следующим этапом было объяснение *транс*-влияния Сыркиным²¹ на основе допущения в комплексных соединениях *ds*-гибридизации. В последние годы эти взгляды вновь привлекли внимание теоретиков при обсуждении явления «регибридизации» гибридных dsp^2 -орбиталей центрального атома^{22–24}.

Важным этапом в теории *транс*-влияния было установленное Гельман высокое *транс*-влияние для таких ненасыщенных лигандов, как этилен и окись углерода²⁵. Для объяснения этих фактов поляризационная теория оказалась недостаточной. Однако они послужили фундаментом для развития теории, которая была предложена практически одновременно Чаттом^{26, 27} и Оргелом²⁸. Теория Чатта — Оргела относится к лигандам, обладающим ярко выраженнымными π -акцепторными свойствами, такими как этилен, фосфины или окись углерода. Благодаря π -акцепторным свойствам этих лигандов становится возможным образование двойных связей металл — лиганд. σ -Связь образуется по донорно-акцепторному механизму, а в результате перекрывания подходящей по симметрии заполненной *d*-орбитали платины с вакантной орбиталью π -акцептора образуется π -связь (рис. 1).

Лигандом L в данном случае может быть фосфин или серусодержащий лиганд. Эта схема (рис. 1) объясняет повышенную скорость замещения лиганда X. В результате образования π -связи облегчается атака связи Pt—X и стабилизируется переходное состояние, каковым является интермедиат тригонально-бипирамидальной конфигурации (рис. 2).

Берсукер указал на очень существенный момент в теории Чатта—Оргела, а именно, он акцентировал внимание на взаимозависимости между σ -донорными и π -акцепторными свойствами лигандов²⁹. При до-

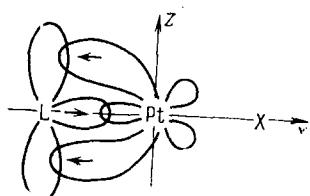


Рис. 3. Схема взаимодействия орбиталей лиганда и центрального атома по σ - и π -типу

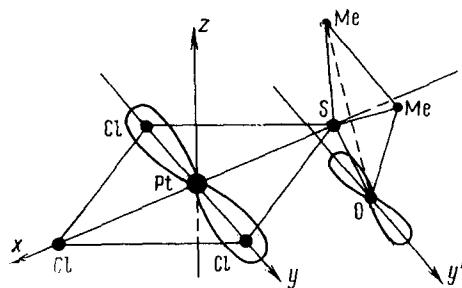


Рис. 4. Схема взаимодействия p_y -орбиталей центрального атома и атома кислорода координированного сульфоксида

норно-акцепторном взаимодействии лиганд отдает σ -электроны центральному атому и тем самым понижает по энергии свои π -орбитали. В результате этого он становится более сильным π -акцептором. Таким образом, получается, что чем сильнее выражены σ -донорные свойства, тем больше возможностей для обратного переноса заряда с центрального атома на π -орбитали этого лиганда (рис. 3).

Уточняя взгляды Берсукера, Барановский и Сизова отмечают³⁰, что усиление донорной способности лиганда, находящегося в *транс*-положении к L, будет стимулировать перенос электронной плотности на π^* -орбитали лиганда L и одновременно препятствовать смещению электронов от L к центральному атому по σ -связи. Таким образом, при рассмотрении относительной роли вклада донорно-акцепторной и дативной составляющих связи металл—лиганд необходимо учитывать также и донорные свойства лиганда, находящегося в *транс*-положении к L.

Ленгфорд и Грей³¹ предложили на основании σ - и π -электронных эффектов подразделять *транс*-влияние на σ - и π -*транс*-влияние. В соответствии с этим получились два ряда лигандов:

Ряд лигандов по σ -эффекту

$H^- > PR_3 > DMCO \sim SCN^- > CH_3^-, CO, CN^- > Br^- >$
0,5169 0,3770 0,360 0,3574 0,3494 0,3357
$Cl^- > NH_3 > OH^- > C_2H_4$
0,3332 0,3139 0,2877 0,189

Ряд лигандов по π -эффекту

$DMCO > C_2H_4 > CO > CN^- > NO_2^- > SCN^-$
0,136 0,096 0,093 0,088 0,066 0,052
0,124

Относительное положение лигандов в этих рядах установлено на основании величин соответствующих интегралов перекрывания. Лиганда в ряду σ -*транс*-влияния были расположены по величинам интегралов перекрывания между бр-орбиталью платины и соответствующей

p_{σ} -валентной орбиталью лиганда [$\int (6p_{\sigma}/np_{\sigma})$]. Относительное положение лигандов внутри ряда π -транс-влияния было оценено из величин интегралов перекрывания между $5d_{\pi}$ -орбиталью платины и свободной π^* -молекулярной орбиталью лиганда. Аналитические радикальные функции для платины были взяты из работ Баша³², а для атомов лигандов — из работы³³.

В работах^{34–37} показано, что транс-влияние диметилсульфоксида (ДМСО) в комплексных соединениях Pt^{II} весьма близко к транс-влиянию этилена. Комплексный ион [Pt ДМСО Cl₃][–] по своим свойствам напоминает ион [PtC₂H₄Cl₃][–]^{35, 38}. Барановский, Панина и Кукушкин вычислили соответствующие интегралы перекрывания и установили положение ДМСО и этилена в рядах σ - и π -транс-влияния лигандов³⁹. Молекулярные орбитали ДМСО и этилена рассчитывались по методу MO ЛКАО ССП в приближении ППДП^{40, 41}.

Эти значения приведены в соответствующих рядах. Величина интеграла перекрывания $\int (5d_{\pi}/\pi^* C_2H_4)$ близка к значению, полученному в работе³¹. Некоторое отличие объясняется различным выбором радиальной части p -функции углерода и тем, что Ленгфорд и Грей оценивали длины связей на основании ковалентных радиусов, а в работе³⁹ использовались данные нейтронографических исследований комплекса K[PtC₂H₄Cl₃]·H₂O⁴².

Из вычислений интегралов перекрывания был сделан вывод, что ДМСО обладает значительно большим σ -транс-влиянием, чем этилен. На основании величины интегралов перекрывания $\int (5d_{\pi}^{pt}/\pi^*)$ для ДМСО и C₂H₄ сделан вывод, что их π -транс-влияния близки и однозначное расположение ДМСО и C₂H₄ в ряду транс-влияния сделать трудно.

Схема Берсукера^{29, 43} объясняет цис-влияние лигандов, которое было обнаружено на соединениях Pt^{II}. Действительно, смещение σ -электронов от лиганда L к центральному атому должно зависеть от σ -донорных свойств лигандов, находящихся в цис-положении к этому лиганду (рис. 3). Если σ -донорные свойства цис-соседей выражены сильно, то это должно приводить к меньшему смещению σ -электронов от L к центральному атому, а это, в свою очередь, приведет к уменьшению π -акцепторного взаимодействия лиганда с центральным атомом, и, следовательно, к уменьшению транс-влияния L. Этот механизм цис-влияния хорошо объясняет экспериментально установленную антибатность рядов цис- и транс-влияния. Мнение о том, что лиганд, лабилизирующий противолежащий заместитель, стабилизирует рядом стоящий и наоборот, было высказано уже в работе¹². Действительно, аммиак и пиридин по сравнению с хлором обладают малым транс-влиянием, но сравнительно сильным цис-влиянием^{44, 45}. Особое место среди этих работ следует отвести исследованиям Гринберга и Кузьминой по изучению обмена хлора в комплексном ионе [PtC₂H₄Cl₃][–]. Они показали, что этилен, обладающий большим транс-влиянием, закрепляет в комплексном ионе цис-расположенные атомы хлора^{46, 47}. Противоположность рядов транс- и цис-влияния лигандов C₂H₄, Cl[–], NH₃, Ru наглядно вытекает из данных по скоростям изотопного обмена хлора, сопоставленных в табл. 1.

Автор совместно с Кузьминой и другими сотрудниками изучил цис-влияние диалкилсульфоксидов на скорость обмена хлора^{35, 48, 49}. В этих работах установлено, что ион хлора, расположенный против диалкилсульфоксидов, обменивается практически мгновенно, т. е. со скоростью «нулевого обмена». Такое поведение комплексных ионов типа [Pt(R₂SO)Cl₃][–] в отношении обмена транс-расположенного иона

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости обмена хлора в комплексных ионах Pt^{II}

Комплексный ион	Cl—Pt—Cl	L—Pt—Cl	Ссылки на литературу	Комплексный ион	Cl—Pt—Cl	L—Pt—Cl	Ссылки на литературу
Cl ⁻ Cl ²⁻ Pt	1,04 · 10 ⁻⁵	1,04 · 10 ⁻⁵	44	C ₂ H ₄ Cl ⁻ Pt Cl Cl	4,92 · 10 ⁻⁶	Очень быстро	46
NH ₃ Cl ⁻ Pt	2,91 · 10 ⁻⁵	4,16 · 10 ⁻⁶	45	ДМСО Cl ⁻ Pt Cl Cl	4,96 · 10 ⁻⁴	Очень быстро	33
Py Cl ⁻ Pt	3,82 · 10 ⁻⁵	2,87 · 10 ⁻⁶	45	ДЭСО Cl ⁻ Pt Cl Cl	1,55 · 10 ⁻⁴	Очень быстро	48

хлора аналогично поведению [PtC₂H₄Cl₃]⁻⁴⁶. Это также указывает на близость транс-влияния ДМСО и этилена.

Неожиданно большой оказалась скорость обмена цис-расположенных ионов хлора в комплексах [PtR₂SOCl₃]⁻. Несмотря на большое транс-влияние диалкилсульфоксиды не закрепляют, а лабилизируют ионы хлора в цис-положении. Ионы хлора на координате Cl—Pt—Cl в диэтилсульфоксидном комплексе весьма подвижны, но примерно в три раза менее лабильны, чем в диметилсульфоксидном соединении. По-видимому, это связано с увеличением размеров алкильных радикалов, что должно приводить к «экранированию» ионов хлора.

Из расчета электронной структуры молекулы ДМСО, проведенного методом ССП МО ЛКАО в приближении ППДП, вытекает⁴⁹, что p_{π} -орбитали кислорода обладают ярко выраженной донорной способностью. По-видимому, цис-влияние ДМСО в комплексных ионах типа [PtDMSCl₃]⁻ можно объяснить взаимодействием p_{π} -орбиталей кислорода и центрального атома, благодаря которому лабилизируется связь платина — хлор в цис-положении (рис. 4).

Большинство теорий построено для объяснения кинетической стороны транс-влияния. Однако сейчас накоплено много данных, которые позволяют говорить о проявлении транс-влияния в основном, а не переходном состоянии комплекса. Такие методы исследования, как рентгеноструктурный анализ, колебательная спектроскопия, метод ЯМР и др., позволяют обнаруживать транс-влияние в статическом состоянии комплекса. В мировой литературе наметилась четкая тенденция различать транс-влияние в статическом и динамическом состояниях. Для их различия первый случай называют транс-влиянием (*trans-influence*), а второй — транс-эффектом (*trans-effect*). К этому необходимо добавить, что в динамическом состоянии также исследуются два случая: с одной стороны, скорость реакции, а с другой,— положение равновесия реакции. Таким образом, в динамическом состоянии рассматривается проявление двух сторон транс-эффекта: кинетической и термодинамической.

Особое место среди работ по теории транс-влияния занимает исследование Цумдала и Драго²⁴. Эти авторы, используя модификацию расширенного метода Хюккеля, предложенную Хоффманом, произвели расчет электронной структуры ряда комплексов типа транс-[PtLNH₃Cl₂]. В табл. 2 комплексы расположены по мере роста транс-влияния лигантов L, которое было определено для них ранее. Некоторые из лигандов в изученном ряду гипотетические, как, например, H₂S или RH₃. Углево-

ТАБЛИЦА 2
Заселенности перекрывания для комплексов *транс*-[PtLNH₃Cl₂]

L	Длина связи Pt—L Å	Заселенности перекрывающие						
		Pt—N	Pt—Cl	Pt—L	Pt(6p _y)—L	Pt(6p _y)—N	Pt(6s)—N	Pt(5d _{x²-y²})—N
H ₂ O	2,00	0,3370	0,3903	0,2406	0,1114	0,1235	0,1205	0,1275
NH ₃	2,00	0,3221	0,3832	0,3221	0,1313	0,1313	0,1139	0,1145
Cl ⁻	2,33	0,3240	0,3843	0,3322	0,1759	0,1212	0,1181	0,1225
H ₂ S	2,30	0,3244	0,3745	0,4295	0,2070	0,1320	0,1158	0,1154
CH ₃	2,15	0,3009	0,3724	0,4637	0,1945	0,1431	0,1036	0,0949
PH ₃	2,25	0,3092	0,3559	0,5585	0,2435	0,1490	0,1054	0,0966
H ⁻	1,06	0,3074	0,3641	0,6069	0,2603	0,1415	0,1046	0,1009

дородные радикалы в этих лигандах заменены атомом водорода для упрощения расчетов и экономии машинного времени. Авторы²⁴ считают, что все рассматриваемые лиганды являются только σ -донорами; π -акцепторными свойствами лигандов они пренебрегают.

Одной из первых задач, которую поставили авторы²⁴, было определение относительной прочности связей. Эту информацию они получили путем анализа заселенности орбиталей по Малликену. Анализ заселенности дает два критерия для измерения относительной прочности связей в молекулах: 1) заселенности перекрывания; 2) энергии перекрывания. Напомним, что заселенность перекрывания есть мера электронной плотности в области между двумя атомными орбиталями. Из рассмотрения заселенностей (табл. 2) выходит, что чем ярче выражено *транс*-влияние лигандов L, тем слабее противоположная к нему связь Pt—N.

Это находится в согласии с закономерностью *транс*-влияния для σ -лигандов. Интересно то, что уменьшение заселенности связи Pt—N вызвано не уменьшением участия 6p_y-орбитали платины. Расчет показывает, что с ростом *транс*-влияния лигандов происходит также увеличение участия этой орбитали в связи платины с азотом. Уменьшение же заселенности связи Pt—N вызвано уменьшением участия 6s- и 5d_{x²-y²}-орбиталей платины. Аналогичный вывод об уменьшении участия 6s- и 5d_{x²-y²}-орбиталей с увеличением *транс*-влияния противоположного заместителя был сделан в работе²² на основании значений констант взаимодействия ¹⁹⁵Pt—³¹P. Уместно напомнить, что на важную роль 6s- и 5d_{x²-y²}-орбиталей в передаче *транс*-влияния впервые указал Сыркин²¹.

Другим интересным выводом является то, что связи Pt—Cl в *цис*-положении также ослабляются с увеличением *транс*-влияния L. Оба эти вывода относятся к молекулам, находящимся в статическом состоянии.

Табл. 2 показывает, что при переходе от лиганда с низким *транс*-влиянием (H₂O) к лиганду высокого *транс*-влияния (H⁻) ослабление связи происходит всего лишь на 10%. Этот факт говорит о том, что

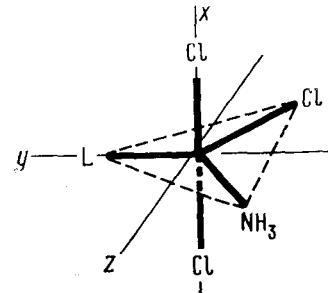


Рис. 5. Направление осей декартовых координат в интермедиате тривиально-бипирамидального типа

ослабление связи не является основной причиной проявления *транс*-влияния в кинетике реакций замещения, по крайней мере для σ -связанных лигандов. Поэтому, так же как Ленгфорд и Грей³¹, авторы работы²⁴ приходят к заключению, что причина различия скоростей реакций замещения в широком диапазоне заключается в различной стабилизации переходного состояния. Проявление *транс*-влияния σ -связанных лигандов Цумдал и Драго объясняют следующим образом. В основном состоянии лиганд L и уходящая группа (NH_3) делят ту же самую $\text{Pt}(6p_y)$ -орбиталь. Допустим, что в комплекс входит Cl^- , и интермедиатом является

ТАБЛИЦА 3

Заселенности перекрывания
в тригонально-бипирамидальных
комплексах

Комплекс	$\text{Pt}(6p_y)-\text{L}$	$\text{Pt}-\text{L}$
$\text{PtH}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3^-$	0,1602	0,1895
$\text{PtH}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3^{2-}$	0,3356	0,5868
$\text{Pt}-\text{Cl}$ (на оси x)	$\text{Pt}-\text{Cl}$ (в плоскости)	$\text{Pt}-\text{N}$
0,3441	0,3117	0,2920
0,3198	0,2859	0,2674

ТАБЛИЦА 4

Разности заселеностей перекрывания

L	$\text{Pt}(6p_y)-\text{L}$	$\text{Pt}(6s)-\text{L}$	$\text{Pt}(5d_{x^2-y^2})-\text{L}$
H_2O	0,0488	-0,0071	-0,0447
H^-	0,0753	-0,0142	-0,0382
$\text{Pt}-\text{L}$	$\text{Pt}-\text{Cl}$ (на оси x)	$\text{Pt}-\text{Cl}$ (в плоскости)	$\text{Pt}-\text{N}$
-0,0511	-0,0468	0,3117	-0,0450
--0,0213	-0,0443	0,2859	-0,0400

тригональная бипирамида, изображенная на рис. 5. В этой структуре входящая и уходящая группы (Cl^- и NH_3) лежат по обе стороны орбитали $\text{Pt}(6p_y)$ и используют для связи как p_y -, так и p_z -орбитали. Таким образом, L владеет более, чем половиной $6p_y$ -орбитали. Это означает, что, если L — хороший σ -донор и может эффективно занимать частично вакантную p_y -орбиталь, то переходный комплекс будет стабилизирован. Таким образом, разница в энергиях между основным и переходным состояниями будет относительно малой для лигандов, которые могут эффективно взаимодействовать с p_y -орбиталью. Такими лигандами должны быть хорошие σ -доноры. Вычисленные заселенности перекрывания $\text{Pt}(6p_y)-\text{L}$ (табл. 2) показывают, что имеется почти точное совпадение между способностью лиганда взаимодействовать с $6p_y$ -орбиталью платины и положением этого лиганда в экспериментально установленном ряду *транс*-влияния. Расчет заселеностей перекрывания приведен в табл. 3. Эта таблица показывает, что при переходе от H_2O к H^- действительно наблюдается усиление связей $\text{Pt}-\text{L}$, тогда как другие связи ослабляются. Наиболее интересные результаты приведены в табл. 4. Она включает разности заселеностей перекрывания отдельных связей и орбиталей при переходе от четырехкоординатного комплекса плоскостного типа к пятикоординатному комплексу бипирамидального типа. Эта разница показывает, что при переходе от H_2O к H^- ослабляются все связи и примерно в одинаковой мере. Связь $\text{Pt}-\text{Cl}$, лежащая в плоскости в основном состоянии отсутствует. Поэтому в табл. 4 фактически для нее приведена не разность, а сама заселенность перекрывания в переходном состоянии. Из табл. 4 видно, что в случае $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ ослабление связи $\text{Pt}-\text{L}$ гораздо меньше, чем в случае $\text{L}=\text{H}^-$. Причем это различие почти полностью относится к взаимодействию $\text{Pt}(6s)-\text{L}$ и $\text{Pt}(5d_{x^2-y^2})-\text{L}$. Сумма этих ослаблений почти одинакова в обоих случаях.

Авторы²⁴ вычислили также разницу в энергиях активации при переходе от комплекса плоскостного типа к пирамидальному для $L=H^-$ и $L=H_2O$:

$$E_a = E_{H^-} - E_{H_2O}$$

Они нашли, что разница в энергиях активации должна быть равна ~ 8 ккал/моль. Таким образом, в случае лиганда с высоким транс-влиянием, такого как H^- по сравнению с лигандом слабого транс-влияния (H_2O) энергии нужно на ~ 8 ккал/моль меньше для того, чтобы перейти от плоской к тригонально-бирамидальной конфигурации.

Яцимирский недавно рассмотрел возможные типы взаимодействия лигандов в комплексных соединениях⁵⁰. Представляет интерес анализ взаимодействия орбиталей металла с орбиталями лигандов по σ -типу и π -типу для фрагмента молекулы LMX , находящегося в плоскости xy . В табл. 5 и 6 приведены квадраты коэффициентов линейных комбинаций соответствующих атомных орбиталей.

Табл. 5 показывает, что при транс-расположении лигандов L и X происходит 100%-ное перекрывание орбиталей. В то же время при их цис-расположении перекрываются только 50% орбиталей. Такое же положение имеет место и в случае образования связей по π -типу.

Таким образом, если говорить о диссоциации связей $M-X$, то из табл. 5 и 6 вытекает, что лиганды, обладающие сильно выраженным σ - и π -донорными свойствами, должны проявлять лабилизирующее действие, направленное, главным образом, на транс-партнера. Ссылаясь на работу²⁴, здесь можно заметить, что при неодинаковой заселенности перекрываний атомных орбиталей этот вывод становится не столь очевидным.

В случае лигандов, обладающих акцепторными свойствами, должно происходить упрочнение связей $M-X$. При этом лиганд, находящийся в транс-положении, проявляет свое действие сильнее, чем лиганд, находящийся в цис-положении. Для ассоциативного механизма сохраняют значение выводы, вытекающие из представлений Чатта, Оргела и Берсукера.

Важным результатом исследования⁵⁰ является вывод о возможности обращения рядов транс- и цис-влияния в зависимости от механизма реакции (диссоциативного или ассоциативного).

ТАБЛИЦА 5

Характеристика взаимодействия орбиталей металла с орбиталями лигандов, находящихся в плоскости xy по σ -типу

Орбитали металла	$L_{\text{транс}}$	X	$L_{\text{цис}}$
$d_{x^2-y^2}$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
S	$1/6$	$1/6$	$1/6$
P_x	$1/2$	$1/2$	0
P_y	0	0	$1/2$
d_{z^2}	$1/12$	$1/12$	$1/12$
P_z	0	0	0
Общие орбитали с X	100%	—	50%

ТАБЛИЦА 6

Характеристика взаимодействия орбиталей металла с орбиталями лигандов, находящихся в плоскости xy по π -типу

Орбитали металла	$L_{\text{транс}}$	X	$L_{\text{цис}}$
d_{xy}	$1/4$	$1/4$	$1/4$
d_{xz}	$1/4$	$1/4$	0
d_{yz}	0	0	$1/4$
Общие орбитали с X	100%	—	50%

Существенно также замечание Яцимира⁵⁰, что, кроме образования общих орбиталей, важное значение имеет кулоновское взаимодействие между лигандом и центральным атомом. Естественно, кулоновское взаимодействие проявляется тем сильнее, чем выше эффективные заряды на центральном атоме и лиганде. Это взаимодействие приводит к ненаправленным эффектам. Уменьшение эффективного заряда на центральном атоме комплекса должно приводить к облегчению диссоциации и ослаблению ассоциации и наоборот.

III. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ

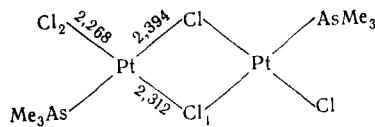
В последние годы значительно увеличилось число исследований выполненных с целью установления взаимосвязи *транс*-влияния отдельных лигандов с длинами соответствующих связей. Ранние исследования в этом направлении проводились исключительно на комплексных соединениях платины. Разбор этих работ, выполненных до 1962 г., был сделан в обзоре⁵¹. Более поздние работы нашли отражение в обзорах^{52, 53}.

Работа⁵⁴ является одной из первых, где убедительно показано, что межатомные расстояния зависят от природы *транс*-расположенного лиганда. В комплексе $K[PtC_2H_4Br_3] \cdot H_2O$ атом брома в *транс*-положении к этилену примерно на 0,1 Å отстоит дальше от атома платины, чем атом брома, расположенный против другого атома брома. Различие в расстояниях Pt—Br было обнаружено и в соли *цикло*- $[PtC_2H_4NH_3Br_2]$. Здесь также длина связи платина — бром на координате C_2H_4 —Pt—Br примерно на 0,1 Å больше, чем на координате NH_3 —Pt—Br^{55, 56}.

Изменение межатомных расстояний, по-видимому, имеет место лишь при большом различии *транс*-влияния внутрисферных лигандов. Так, в комплексном соединении $K[PtNH_3Cl_3]$ судить о различии межатомных расстояний Pt—Cl нельзя. Это различие находится в пределах погрешности опыта^{57, 58}. В работе⁵⁹ показано, что длины связей Pt—Cl и Pt—N в *цикло*- и *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ практически одинаковы.

Длины связей Pt—Cl и Pt—Br в комплексных соединениях обычно колеблются в довольно узких пределах. Оказалось, что в гидридных соединениях *транс*- $[Pt(PEt_3)_2BrH]$ ⁶⁰ и *транс*- $[Pt(PPh_2Et)_2ClH]$ ⁶¹ длины этих связей необычно велики. Авторы объясняют это высоким *транс*-влиянием лиганда H^- . На примере триалкилфосфиновых комплексных соединений *транс*- и *цикло*- $[Pt(PR_3)_2X_2]$, где X — галогенид-ионы, обнаружено увеличение длины связей Pt—X, расположенных против триалкилфосфина. Длина связи Pt—Cl в *транс*-изомере равна 2,30 Å, а в *цикло*-изомере расстояние Pt—Cl возрастает до 2,37 Å^{62, 63}. Из этого следует, что фосфиновые группы обладают довольно сильным *транс*-влиянием.

В работах^{64, 65} определены межатомные расстояния и валентные углы в мостиковом соединении $Pt_2Cl_4[As(CH_3)_3]_2$. Установлено, что расстояние Pt—Cl в *транс*-положении к мышьяку длиннее нормальных расстояний примерно на 0,1 Å.



Эти данные рассматриваются как проявление сильного *транс*-влияния триметиларсина. Аналогичная картина наблюдается в димерном трипропиленфосфиновом комплексе *транс*- $Pt_2Cl_4(PPr_3)_2$ ⁶⁶. Уместно отметить, что расстояния Pt—Br для брома мостикового и концевого в $[N(C_2H_5)_4]_2$.

ТАБЛИЦА 7

Расстояние Pt—Cl в некоторых комплексах Pt^{II}

Комплекс	Транс-лиганд	Длина связи, Å	Ссылки на литературу
[Pt(acac) ₂ Cl] ⁻	O	2,28±0,01	69
Транс-[Pt(PEt ₃) ₂ Cl ₂]	Cl	2,30±0,01	62
[(C ₁₂ H ₁₂) ₂ Pt ₂ Cl ₂] ₂	C=C	2,31±0,01	70
Цис-[Pt(PEt ₃) ₂ Cl ₂]	P	2,37±0,01	63
Транс-[Pt(PMe ₂ Ph) ₂ Cl(CH ₂ SiMe)]	C	2,415±0,005	71
Транс-[Pt(PPh ₂ Et) ₂ ClH]	H	2,42±0,01	61
Транс-[Pt(PPhMe ₂) ₂ (SiPh ₂ Me)Cl]	Si	2,45±0,01	68

* acac — ацетилацетонатный ион.

·[Pt₂Br₆] различаются на 0,04 Å⁶⁷. Эта разница такого же порядка, как разница в расстояниях Pt—Cl₁ и Pt—Cl₂ в Pt₂Cl₄[AsMe₃]₂.

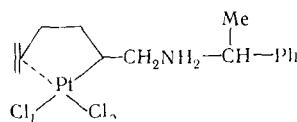
Сводка длин связей Pt—Cl в некоторых комплексах Pt^{II} дана в обзоре⁶⁸. Представляется интересным привести эту таблицу в несколько дополненном виде (табл. 7).

Из табл. 7 ясно, что порядок атомов по транс-влиянию в комплексных соединениях Pt^{II} следующий:



Заслуживают особого внимания факты гораздо более сильного транс-влияния σ-связанного углеродного атома по сравнению с транс-влиянием π-олефиновой связи. Кроме данных, приведенных в табл. 7, об этом также свидетельствуют результаты работ^{72, 73}. В работе⁷³ изучен циклический комплекс платины [PtLPyCl], где L — метокси-циклоокта-1,5-диен. Этот лиганд замыкает цикл за счет σ-связанного атома углерода, с одной стороны, и π-олефиновой связи, — с другой. Установлено, что расположенная против связи Pt—C связь Pt—N имеет необычно большую длину (2,02 Å). Это может рассматриваться как доказательство в пользу высокого транс-влияния углеродного атома.

В работе⁷⁴ показано, что в комплексе

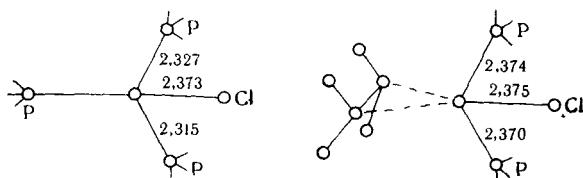


связь Pt—Cl₁, расположенная против σ-связанного атома углерода, длиннее на 0,09 Å связи Pt—Cl₂, расположенной в транс-положении к π-олефиновой связи. Аналогичная картина наблюдается в димерных μ-ацетатных комплексах палладия⁷⁵. Связи Pd—O, расположенные против σ-углеродного атома, длиннее, чем связи Pd—O, расположенные против π-олефиновой связи. Различие в транс-влиянии олефиновой связи и σ-связанного атома углерода обсуждалось также в работах^{76, 77}.

В двух работах последних лет установлено ярко выраженное проявление транс-влияния углеводородных радикалов в комплексных соединениях родия. Так, в комплексном ионе [Rh(C₂H₅)(NH₃)₅]²⁺ длина связи родий — азот, расположенной против этильного радикала, равна 2,256 Å, а длины остальных связей Rh—N равны 2,072 Å⁷⁸.

Исследование структуры $[RhPy_2Cl_2\{P(o-C_6H_4CH_3)_2(o-C_6H_4ClH_2)\}]$ показало, что длина связи $Rh-Cl$ на координате $Py-Rh-Cl$ равна 2,339 Å, а на координате $C-Rh-Cl$ равна 2,531 Å⁷⁹. Таким образом, бензильный радикал, так же как и этильный, обладает сильным транс-влиянием.

Рентгеноструктурные исследования $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и $[Rh(PPh_3)_2 \cdot (CF_2=CF_2)Cl]$ показали, что при замене трифенилfosфина на тетрафторэтилен не происходит существенного изменения транс-расположенной связи $Rh-Cl$, зато заметно увеличиваются связи $Rh-P$ в цис-положении к тетрафторэтилену⁸⁰.



В работе⁸¹ показано, что в октаэдрических комплексах типа ML_3Cl_3 реберного (меридианного) типа, где L — диметилфенилфосфин, а $M=Re^{III}$, Os^{III} , Ir^{III} , связи $M-Cl$ и $M-P$, расположенные против фосфинов, длиннее тех же связей, расположенных против атомов хлора. Различие составляет примерно 0,1 Å (см. табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Длины связей в соединениях типа ML_3Cl_3

Связь	Re^{III}	Os^{III}	Ir^{III}
$M-Cl$ (в транс к Cl)	2,353 (6)	2,347 (6)	2,361 (6)
$M-Cl$ (в транс к P)	2,454 (6)	2,439 (6)	2,429 (6)
$M-P$ (в транс к Cl)	2,401 (6)	2,350 (6)	2,277 (6)
$M-P$ (в транс к P)	2,458 (6)	2,408 (6)	2,363 (6)

Измерения, проведенные с высокой степенью точности, показали⁸², что в комплексном соединении $Cs[RuCl_3(H_2O)]$ связь $Ru-Cl$ в транс-положении к молекуле воды оказалась более короткой, чем остальные связи. Можно думать, что такое положение является следствием низкого транс-влияния молекулы воды.

В работе⁸³ установлено, что димерный комплекс $[Ir_2(CO)_4Me_2Cl_4]$ образован двойным хлоридным мостиком. Заслуживает внимания то, что мостиковые связи $Ir-Cl$ резко неравноценны. Длина связи $Ir-Cl$, находящейся в транс-положении к Me равна 2,52 Å, а в транс-положении к CO — равна 2,38 Å. Эти данные могут рассматриваться как аргумент в пользу гораздо большего транс-влияния алкильной группы по сравнению с молекулой CO.

В обзорной статье⁵³ Порай-Кошиц приводит интересные данные о влиянии связи $Rh-Rh$ в димерных формиатных и ацетатных комплексах на удлинение транс-расположенных связей $Rh-H_2O$, $Rh-Cl$ и $Rh-Br$. Кроме того, он отмечает, что природа транс-лигандов, в свою очередь, также оказывается на длине связи $Rh-Rh$. В галогенидных комплексах эта связь заметно длиннее, чем в гидридных (2,45—2,47 и 2,35—2,38 Å, соответственно).

Порай-Кошиц⁵³ отмечает, что структурные проявления *транс*-влияния лигандов являются весьма тонким эффектом, который зависит от многих факторов. Учет всех этих факторов представляется еще не всегда возможным. Так, очень большое противоречие получается при проявлении *транс*-влияния кратной связи. В соединениях молибдена кратная связь Mo=O заметно удлиняет *транс*-связи с любыми лигандами. В соединениях рения и рутения удлинение связей в *транс*-положении к M=O происходит только в случае нейтральных лигандов, но не проявляется в случае ацидолигандов. Особым случаем является тройная связь Os≡N. В комплексе K₂[OsNCl₅] длина связи Os—Cl на координате N≡Os—Cl увеличена до 2,60 Å по сравнению с остальными связями, длина которых равна 2,32—2,37 Å. Теоретическое рассмотрение вопроса зависимости прочности связи металл — лиганд, расположенной напротив кратносвязанного лиганда, в гексакоординационных соединениях дано в работе⁸⁴. Влияние илового кислорода на внутрисферные ионы фтора в комплексах переходных металлов V и VI групп периодической системы методом ЯМР исследовано в работах^{85, 86}.

В работе⁸⁷ изучена структура трипиридильного октаэдрического комплекса галлия GaCl₃·2,2',2"-трипиридила и установлено, что длина связи Ga—Cl, расположенной против азота, гораздо короче двух других связей на координате Cl—Ga—Cl. Это обстоятельство авторы⁸⁷ приписывают проявлению *транс*-влияния.

IV. ТРАНС-ВЛИЯНИЕ В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Как известно, силовые константы могут служить мерой прочности химической связи. При сравнении комплексов одного и того же типа вместо силовых констант в качестве меры усиления или ослабления связи часто используют частоты валентных колебаний химический связей.

Здесь не будут рассматриваться исследования, в которых об относительной прочности связи металл — лиганд судили на основании косвенных данных. Они разобраны в монографии⁽¹⁶⁾, стр. 315). Несмотря на то, что чувствительность валентных колебаний связи металл — лиганд к природе лиганда в *транс*-положении первоначально была установлена на связях Pt—H⁸⁸ и Pt—C⁸⁹, все же целесообразно начать рассмотрение этого материала с работ, в которых изучены колебания связи Pt—Cl.

Большая информация на базе обширного экспериментального материала по влиянию внутрисферных лигандов на связи Pt—Cl получена Чаттом с сотр.⁹⁰ Авторы этой работы, так же как и Берсукер²⁹, пришли к выводу, что причинами *транс*-влияния служат по крайней мере две: σ-электронное смещение от лиганда к центральному атому и π-электронное смещение от центрального атома к лиганду. σ-Электронное смещение, по-видимому, является главной причиной высокого *транс*-влияния гидридов, алкильных и арильных карбанионов, а π-электронное смещение характерно для олефинов. σ-Электронный механизм передачи *транс*-влияния должен способствовать ослаблению *транс*-расположенной связи в статическом состоянии молекулы. π-Электронный механизм передачи *транс*-влияния, напротив, должен приводить к упрочнению противоположной связи.

На основании частот валентных колебаний Pt—Cl и Pt—Br в работе⁹⁰ составлена шкала *транс*-влияния лигандов. Дополненная данными работ^{91—93} эта шкала изображена на рис. 6. По сравнению с аммиаком и пиридином (лигандами слабого *транс*-влияния) фосфины и арсины

понижают прочность противоположных связей. В работе²³ утверждается, что транс-влияние фосфинов обусловлено, главным образом, σ -составляющей, а π -составляющая фосфинов незначительна. Диэтилсульфид, диэтилселенид и особенно циклооктадиен (какодил), проявляющие сильное динамическое транс-влияние по сравнению с фосфинами, приводят не к ослаблению, а наоборот, к закреплению противоположной связи. В этом факте Басоло и Пирсон¹⁶ видят несоответствие с другими экспериментальными данными (¹⁶, стр. 316). Однако, если иметь в виду, что эта шкала относится, к транс-влиянию в статическом состоянии молекулы, то никакого несоответствия не будет. Благодаря π -акцепторным свойствам сульфидов и особенно олефинов должен повышаться эффективный заряд на атоме платины, а это должно приводить к усилению кулоновского взаимодействия центральный атом — лиганд.

Расчетным путем и экспериментально показано^{36—38, 94, 95}, что диалкилсульфоксиды обладают довольно сильными π -акцепторными свойствами. В связи с этим было интересно установить их местоположение в шкале транс-влияния Чатта. В табл. 9 приведены значения частот колебаний связей Pt—Cl в комплексах типа цис- и транс-[Pt(R₂SO)₂Cl₂].

Рис. 6. Спектроскопическая шкала транс-влияния лигантов, построенная на основе комплексов типа цис-[PtL₂·Cl₂]

Аналогичная таблица составлена на основании работ^{92, 93} для цис- и транс-[Pt(DMCO)Cl₂L], где L — амины или олефины (табл. 10).

Шкала транс-влияния Чатта (рис. 6) построена на основании данных для комплексов цис-конфигурации. Значение $\nu_{\text{Pt}-\text{Cl}}$ в этой шкале является средним из значений двух полос Pt—Cl. Шкала для соедине-

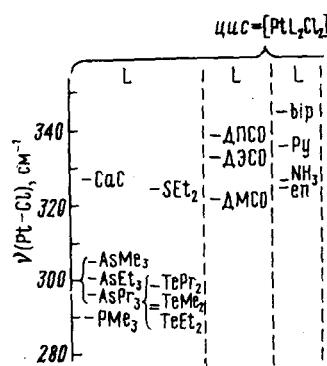


ТАБЛИЦА 9

Значения частот колебания связей Pt—Cl в комплексах цис- и транс-[Pt(R₂SO)₂Cl₂], см⁻¹

Тип колебания	R ₂ SO				
	ДМСО		ДЭСО		ДПСО
	цис	цис	цис	транс	транс
Pt—Cl	333 с 309 с	342 с 322 с	350 с 326 с	355 с	353 с

ТАБЛИЦА 10

Значения частот колебания связей Pt—Cl в комплексах цис- и транс-[PtL(DMCO)Cl₂] в см⁻¹

Тип колебания	L							
	NH ₃		NH ₂ CH ₃		NH ₂ Et		C ₂ H ₄	C ₈ H ₆
	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис	цис
Pt—Cl	346 с 312 с	344 с 313 с	334 с 348 с	348 с	338 312	349	338 с 311 с	334 306

ий *транс*-конфигурации могла бы характеризовать *цис*-влияние, но на самом же деле она, по-существу, является отражением ненаправленного влияния эффективного заряда центрального атома на лиганды, несущие противоположный заряд. Из шкалы *транс*-влияния вытекает следующее:

1. По суммарному влиянию σ -донорных и π -акцепторных свойств сульфоксиды близки к олефинам, в частности, к циклооктадиену. На близость свойств олефиновых и сульфоксидных комплексных соединений указывалось неоднократно^{32, 33, 36, 37, 47, 48}.

2. Сравнение положения диэтилсульфида и диэтилсульфоксида показывает, что сульфоксиды в большей степени способствуют закреплению хлора в *транс*-положении. Наличие кислорода при атоме серы должно повышать эффективный заряд атома сульфоксидной серы по сравнению с сульфидной. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии действительно показано^{96, 97}, что эффективный положительный заряд на атоме серы в сульфоксидах выше, чем в сульфиде. Такой же вывод был сделан в работе⁹⁵ на основании кислотных свойств аналогичных сульфидных и сульфоксидных соединений. Более высокий положительный эффективный заряд может являться причиной несколько больших π -акцепторных свойств сульфоксидов по сравнению с соответствующими сульфидами.

3. В смешанных соединениях диметилсульфоксид-амин и диметилсульфоксид-олефин *цис*-конфигурации среднее арифметическое частот колебания связей Pt—Cl примерно то же самое, что и для дисульфоксидных соединений. По-видимому, при наличии в комплексном соединении двух сильных π -акцепторов происходит уменьшение участия каждого из них во взаимодействии с d -орбиталами платины в такой степени, что эффективный заряд центрального атома остается примерно тем же самым.

Интересно отметить, что для соединений *транс*-конфигурации, несмотря на большое различие в природе лигандов, частоты валентных колебаний связей Pt—Cl остаются практически постоянными и находятся в интервале $339 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ ^{90, 91, 98, 99}. Поскольку *транс*-диолефиновые соединения неизвестны, то они не могут быть представлены в этой шкале. Было бы интересно дополнить ряд соединений комплексами типа *транс*-[PtAC₂H₄Cl₂].

В ряду соединений *транс*-конфигурации дисульфоксидные соединения занимают аномально высокое положение. Смешанные амин-сульфоксидные соединения характеризуются несколько меньшими частотами колебаний связей Pt—Cl. Необходимо отметить, что во всех изученных соединениях частоты валентных колебаний Pt—Cl в соединениях *транс*-конфигурации выше, чем в соответствующих соединениях *цис*-конфигурации. Возможно, это связано с более высокой симметрией распределения зарядов. На основании колебания связей Pt—Cl в комплексных соединениях *транс*-[Pt(PMe₂Ph)₂Cl]¹ лиганды L по *транс*-влиянию расположены в следующий ряд: Cl⁻, Me⁻, Me₂SiCH₂, Ph₂MeSi¹. При переходе от Cl⁻ и Ph₂MeSi частота колебания *транс*-расположенной связи изменяется от 370 до 242 см^{-1} . Этот ряд хорошо согласуется с результатами по *транс*-влиянию данных лигандов, полученными методом ПМР и рентгеноструктурными исследованиями.

На основании частот валентных колебаний Pt—Cl в комплексных соединениях [Pt(AsEt₃)₂Cl]ClO₄ в работе¹⁰⁰ построен следующий ряд *транс*-влияния: CO>RNC>ArNC>P(OPh)₃>P(OMe)₃>AsEt₃>PEt₃.

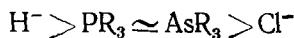
Значения частот колебаний связей Pt—H в комплексных соединениях *транс*-[PtA₂LH], где A=PEt₃ и AsEt₃, определенные в работе¹⁰¹,

позволили расположить лиганды по силе *транс*-влияния в следующий ряд:



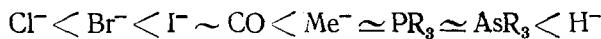
Интересно, что он почти полностью совпадает с рядом лигандов, построенным на основании частот колебания связей Pt—C в соединениях *транс*-[Pt(PR₃)₂(CH₃)L]¹⁰². Этот ряд выглядит следующим образом: NO₃⁻ < SCN⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ < NO₂⁻. Оба они аналогичны ряду *транс*-влияния, выявленному еще самим автором закономерности *транс*-влияния Черняевым. Из второго ряда выпадает только роданид-ион. Авторы¹⁰² высказывают предположение, что в данном случае он может быть координирован не атомом серы, а атомом азота.

В работе¹⁰³ методом ИК-спектроскопии удалось обнаружить проявление *транс*-влияния в комплексных соединениях Ir^{III}. Исследование спектров реберных соединений [Ir(PMe₂Ph)₃LCI₂] показало, что в ряду L=Cl⁻, PR₃ или AsR₃, H⁻ происходит закономерное понижение частоты Ir—Cl, что может говорить об относительном уменьшении прочности данной связи. Это находится в соответствии с изменением *транс*-влияния лигандов

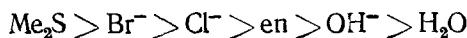


В этой же работе установлено, что в ряду лигандов L=Cl⁻, H⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, CN⁻ практически не происходит изменения частот колебания связей Ir—Cl в *цис*-положении.

При изучении октаэдрических комплексных соединений трехвалентных родия и иридия установлено¹⁰⁴, что частоты валентных колебаний связей Rh—Cl и Ir—Cl зависят главным образом от природы *транс*-расположенных лигандов. Частоты ν_{M—Cl} увеличиваются в ряду лигандов в следующем порядке:



Исследование частот колебания связей Au—С и деформационных частот метильной группы в ионе [Me₂AuX₂]⁻ показывает¹⁰⁵, что для комплексных соединений Au^{III} ряд *транс*-влияния является тем же самым, что и для Pt^{II}:



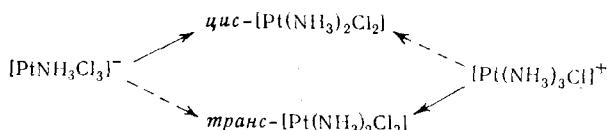
Замещение двух галогенид-ионов в плоско-квадратном ионе AuX₄⁻ (X=Cl или Br) на два карбаниона Me⁻ приводит к образованию комплексов только *цис*-конфигурации и понижает силовую константу связи Au—X более, чем на 30%¹⁰⁵. Таким образом, эти данные также свидетельствуют о гораздо более высоком *транс*-влиянии Me⁻ группы по сравнению с Cl⁻ или Br⁻.

В работе¹⁰⁶ изучены ИК спектры и спектры комбинационного рассеяния соединений Me₂SnX₄²⁻, где X=F, Cl, Br. Установлено, что эти соединения имеют *транс*-конфигурацию. При замещении двух ионов фтора в SnF₆⁴⁻ на Me⁻ происходит сильное понижение силовой константы связи Sn—F. В меньшей степени это имеет место при замене хлорид-иона и совсем небольшое в бромидных соединениях. Авторы связывают такое изменение с усилением ковалентности связей олово—галоген. Они отмечают, что в соединениях переходных металлов ослабление связей происходит в *транс*-положении к алкильной группе, в то время как в соединениях олова ослабление наблюдается в *цис*-положении.

В отличие от других исследователей, авторы работы¹⁰⁷ пришли к выводу, что в комплексах типа $[Pt(NH_3)_2Cl]X$ отсутствует корреляция между ν_{Pt-Cl} и рядом *транс*-влияния лигандов. В большинстве работ, в которых установлена такая корреляция, исследованию подвергались комплексы неэлектролитного типа. Возможно, результаты работы¹⁰⁷ объясняются использованием соединений, содержащих внешнесферные анионы.

V. ТРАНС-ВЛИЯНИЕ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

Кинетический аспект закономерности *транс*-влияния с очевидностью вытекает из классических реакций аммиака с хлороплатинитом с образованием *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и расщепления тетрамина $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ соляной кислотой с образованием *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Исключив стадии реакций, не имеющих принципиального значения, эти превращения схематично можно изобразить следующим образом:

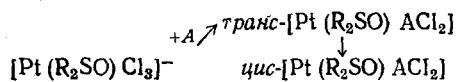


Трудно себе представить, чтобы изомерные соединения *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ имели бы одну и ту же свободную энергию. Действительно, по данным¹⁰⁸ разница в полных энергиях этих изомеров составляет 3 ккал/моль, причем *транс*-изомер имеет меньшую энергию. Еще раньше¹⁰⁹ было установлено, что более устойчивым с энергетической точки зрения является *транс*-изомер, так как при температуре 230° в сухом виде, наряду с разложением, происходит превращение *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в соответствующий *транс*-изомер. Таким образом, расщепление триаммина соляной кислотой происходит в соответствии с термодинамикой, а взаимодействиеmonoамина и аммиака с образованием *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ происходит по термодинамически менее выгодному пути. Следовательно, главную роль в направлении реакции $[PtNH_3Cl_3]^- + NH_3 \rightleftharpoons$ *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl^-$ играет кинетика^{110, 111}. Позднее аналогичный вывод был сделан в работе¹¹². В работе¹¹¹ установлено, что в незначительной мере при взаимодействии аммиака с хлороплатинитом наряду с *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ получается *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а при расщеплении тетрамина *транс*-изомер содержит небольшую примесь *цикло*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

В дальнейшем было показано^{113, 114}, что соединения *цикло*- $[PtA_2X_2]$, где A—амины, а X—Br или I, обладают большей свободной энергией, чем соответствующие *транс*-изомеры, так как при нагревании в сухом виде с выделением энергии имеет место *цикло*—*транс* изомеризация. В зависимости от природы амина энергия изомеризации иодидных комплексов равна 4÷6 ккал/моль, а бромидных 2÷3 ккал/моль.

Протекание реакций по термодинамически менее выгодному пути, но в соответствии с закономерностью *транс*-влияния, по-видимому, широко распространенное явление. В ряде работ^{32, 34, 115-117} было установлено, что сульфоксидные соединения *транс*- $[Pt(R_2SO)ACl_2]$ с выделением энергии изомеризуются в сухом виде в более устойчивые *цикло*-изомеры. Однако при взаимодействии иона $[Pt(R_2SO)Cl_3]^-$ с аминами реакция идет не по пути, более выгодному термодинамически с образованием *цикло*-

$[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{ACl}_2]$, а в кинетически благоприятном направлении с образованием *транс*- $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{ACl}_2]$.



Кинетическое проявление *транс*-влияния хорошо отражено в рядах книг и обзорных статей^{13-16, 30}. За последние годы по-прежнему большинство кинетических исследований *транс*-влияния проведено на комплексных соединениях платины. В работе¹¹⁸ изучен обмен меченого по ^{14}C диэтиламина в комплексах типа *транс*- $[\text{PtL}(\text{C}^{14}\text{N})\text{NEt}_2\text{Cl}_2]$ в метаноле и других неводных растворителях. Авторы пришли к ряду интересных выводов. Так, они установили, что триэтилфосфин, арсин и стибин по *транс*-влиянию располагаются следующим образом: $\text{R}_3\text{Sb} > \text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As}$. Для фосфора, мышьяка и сурьмы в изученных реакциях *транс*-влияние алкильных производных всегда выше, чем *транс*-влияние арильных производных. Из построенного ряда $\text{C}_2\text{H}_4 \approx i\text{-PrCH=CHMe} \approx \text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \equiv \text{CC}(\text{OH})\text{Me}_2 \gg \text{Et}_3\text{Sb} > \text{Ph}_3\text{Sb} > \text{Me}_3\text{P} > \text{Et}_3\text{P} > n\text{-Pr}_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{P} > \text{Et}_3\text{As} \gg \gg n\text{-Pr}_2\text{S}$ видно, что *транс*-влияние дипропилсульфида намного меньше, чем фосфинов, арсинов и стибинов.

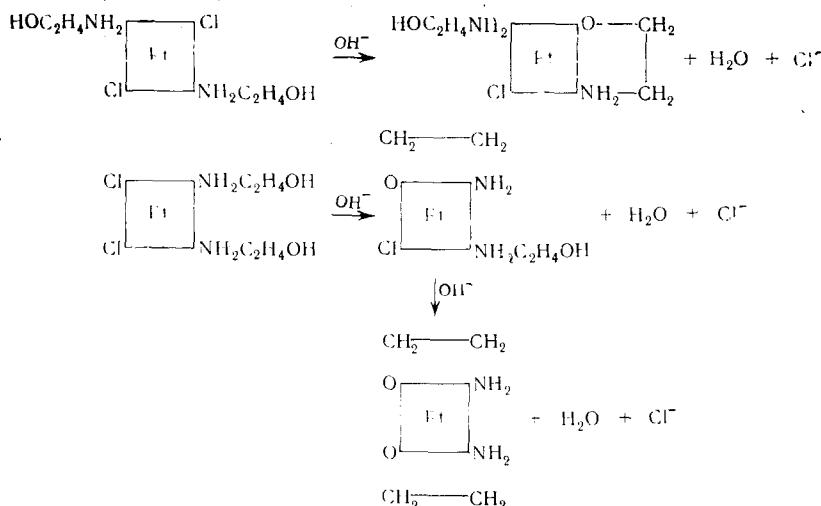
В большой и интересной работе¹¹⁹ изучена кинетика замещения в комплексных соединениях типа *транс*- $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ в зависимости от природы внутрисферного лиганда L и природы входящего лиганда. Можно было ожидать, что результаты этой работы позволят построить ряд лигандов по силе *цис*-влияния. К сожалению, константы скоростей иногда настолько близки, что в зависимости от изучаемых серий соседние лиганды в ряду меняются местами. По этой причине выявить строгий ряд *цис*-влияния не удалось. Тем не менее, работа¹¹⁹ однозначно указывает на большее *цис*-влияние триэтиларсина по сравнению с триэтилфосфином, т. е. вновь подтверждается антибатность *транс*-влияния и *цис*-влияния лигандов. Необходимо указать на то, что из изученных лигандов органические диалкилсульфиды обладают как низким *транс*-влиянием, так и низким *цис*-влиянием.

Как известно, аммиак и алифатические амины обладают значительно меньшим *транс*-влиянием, чем фосфина. Работа¹²⁰ показывает, что по силе *цис*-влияния аммиак и диэтилбензиламин значительно превышают триэтилфосфин. Это относится как к сольватации комплексов *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$, *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ и *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{NET}_2\text{CH}_2\text{PhCl}_2]$ в метаноле, так и к реакциям изотопного обмена хлора в этих комплексах.

Яркие факты, свидетельствующие о проявлении *транс*-влияния, были обнаружены при изучении обмена диэтилсульфоксида в комплексных ионах $[\text{Pt}(\text{ДЭСО})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{ДЭСО})\text{Cl}]^+$ ^{121, 122}. В то время, как обмен ДЭСО в первом комплексе протекает со сравнительно большой скоростью ($k = 7,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек), в ионе $[\text{Pt}(\text{ДЭСО})\text{Cl}]^+$ обмена практически не происходит. Это, безусловно, можно отнести за счет гораздо меньшего *транс*-влияния аминогруппы этилендиамина по сравнению с *транс*-влиянием иона хлора.

Стефен и Басоло установили¹²³, что при взаимодействии со щелочью *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ одна из двух молекул этаноламина замыкает цикл гораздо быстрее, чем вторая. В работах^{124, 125} исследованы скорости замыкания этаноламиновых циклов в *цис*- и *транс*-изомерных комплексах $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{Cl}_2]$. В результате получены данные, свидетельствующие о том, что замыкание первого цикла в комплексе *транс*-конфигурации происходит значительно быстрее, чем в комплексе *цис*-конфигурации. Напротив, второй цикл замыкается гораздо быстрее.

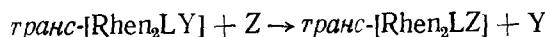
в комплексе *цис*-конфигурации, чем в изомерном ему соединении. Этот факт свидетельствует о проявлении *транс*-влияния, что наглядно вытекает из следующих схем:



Вследствие сравнительно высокого *транс*-влияния хлора замещение на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ протекает значительно легче, чем на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_2\text{R}$. Поэтому замыкание первого цикла в *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ происходит значительно быстрее. Для замыкания второго цикла в *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{Cl}]$ должно произойти замещение на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{OR}$, а в *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \cdot (\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{Cl}]$ — на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_2\text{R}$. Гораздо большая скорость замещения второго цикла в комплексе *цис*-конфигурации, по-видимому, является следствием большего *транс*-влияния аминогруппы по сравнению с группой OR^- . Уместно отметить, что в комплексах Pt^{II} *транс*-влияние аминогруппы циклически связанный аланина несколько больше, чем *транс*-влияние карбоксильной группы.¹²⁶

В тиоэфирах, входящих в комплексные соединения металлов, атом серы находится в вершине тригональной пирамиды. Следовательно, для платиновых и палладиевых комплексов типа $[\text{Pt}(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{X}_2]$ должны существовать три конформерные формы. В работе¹²⁷ методом ПМР изучено взаимное превращение этих форм, связанное с инверсией молекулярных структур относительно атома серы. Установлено, что скорость инверсии в комплексах $[\text{Pt}(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{X}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{X}_2]$ зависит от *транс*-влияния лигандов X. По влиянию на процесс инверсии, выражаемому в ее облегчении, изученные лиганды X располагаются в следующий ряд: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \ll \text{Ph}^-$. Показано, что инверсия в комплексах палладия протекает гораздо легче, чем в соответствующих платиновых соединениях.

Первое кинетическое исследование реакций замещения в комплексных соединениях Rh^{III} было проведено Звягинцевым и Шубочкиной¹²⁸. К сожалению, в дальнейшем эта работа не получила развития. Систематические исследования, которые позволили с очевидностью выявить *транс*-влияние в комплексных соединениях, были также выполнены Пюэ с сотр.¹²⁹⁻¹³⁴. В этих работах широко изучалась кинетика реакций замещения типа:



На основании результатов этих исследований ряд *транс*-влияния для Rh^{III} выглядит следующим образом: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- \approx \text{NH}_3 \leqslant \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Он во многом совпадает с соответствующим рядом *транс*-влияния для Pt^{II} .

В работе¹³⁵ установлено, что константы скорости замещения аммиака на воду в комплексных ионах $[\text{RhEt}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{RhC}_2\text{F}_2\text{H}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ на несколько порядков меньше, чем константа скорости замещения аммиака в ионе $[\text{RhH}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Однако аналогичное замещение в ионе $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ происходит еще медленнее. Таким образом, по *транс*-влиянию в комплексах Rh^{III} изученные лиганды могут быть расположены в следующий ряд: $\text{H}^- \gg \text{Et}^- > \text{C}_2\text{F}_4\text{H}^- \gg \text{Cl}^-$.

В работе¹³¹ показано, что относительное *транс*-влияние лигандов зависит от природы уходящего из комплекса лиганда.

Скорости реакций замещения в иридиевых комплексах *транс*- $[\text{Ir}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и *транс*- $[\text{Ir}(\text{en})_2\text{LCI}]^+ [\text{L} = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{I}]$ с различными нуклеофильными реагентами спектрофотометрически изучены в работе¹³⁶. Установлено, что эти реакции не усложняются ни катализом, ни стереохимическими перегруппировками. Их скорость не зависит от природы и концентрации входящего лиганда. Это предполагает, что реакция протекает через ступень, определяющую скорость:



Из результатов работы¹³⁶ вытекает, что *транс*-влияние увеличивается в ряду: $\text{NCS}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_2^- < \text{I}^-$. Положение роданид-иона иное, чем в соответствующем ряду для Pt^{II} . Это объясняется тем, что в комплексных соединениях Ir^{III} роданид связан с центральным атомом через азот¹³⁷.

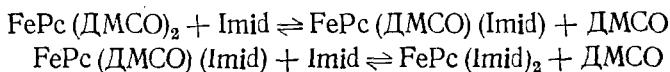
О высоком *транс*-влиянии гидридного иона по сравнению с хлоридным можно сделать заключение на основании того факта¹³⁸, что в комплексе $[\text{PtH}_2\text{Cl}(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$ при взаимодействии с иодидом натрия хлор легко замещается на иод. Однако установлено, что замещение на иод иона хлора, расположенного против другого хлора, требует высоких температур и длительного времени. На высокое *транс*-влияние третичных фосфинов указывает факт очень быстрого замещения в реберном комплексе $[\text{Ir}(\text{PET}_3)_3\text{Cl}_3]$ иона хлора, который расположен против фосфина. Это замещение в горячем ацетоне происходит за 3 минуты. Замещение же двух других ионов хлора требует кипячения в течение 3,5 часов.

В работе¹³⁹ изучен гидролиз *цикло*- $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$, *цикло*- $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{OHCl}]^+$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$. Установлено, что при гидролизе не происходит стереохимических изменений комплексов. Авторы предполагают механизм с участием сопряженного основания, в котором существенную роль играет *транс*-влияние. Они считают, что быстрое замещение галогена связано с *транс*-влиянием амидогруппы, в результате ее взаимодействия по $p_\pi - d_\pi$ -типу.

Представляет интерес работа¹⁴⁰, в которой изучена акватация иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]^{2+}$ в присутствии ионов Cl^- . В ней установлено, что основным продуктом реакции является $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ получается только 10—20%. В работе¹⁴¹ эта реакция изучена при помощи воды, меченой¹⁸O. Удалось показать, что уход иона из комплекса предшествует значительный обмен воды в ионе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]^{2+}$. Эти факты, наряду с наблюдением того, что ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ испытывает очень медленный обмен воды, привели к выводу, что внутрисферный ион иода оказывает лабилизирующее влияние на противоположную молекулу воды. Данный вывод представляется вполне вероятным и, если это так, то изло-

женный факт может рассматриваться как первый надежный аргумент в пользу наличия *транс*-влияния в комплексных соединениях трехвалентного хрома.

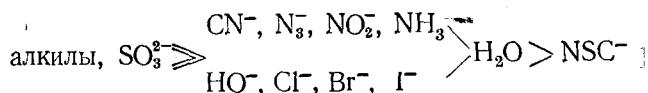
Предположение о проявлении транс-влияния во фталоцианиновом комплексе Fe^{II} было сделано авторами¹⁴². Они изучали скорость замещения ДМСО на имидазол в аксиальном положении в комплексе $\text{FePc}(\text{DMCO})_2$. Реакция проводилась в среде ДМСО. Было найдено, что стадией, определяющей скорость, является замещение первой молекулы ДМСО:



Вторая молекула замещается с большей скоростью, что вызвано большим транс-влиянием имидазола по сравнению с ДМСО.

Следует сказать, что, если имеется только одна возможность замещения (в *транс*- или *цикло*-положениях), то делать выводы о направленном внутримолекулярном взаимодействии лигандов опасно.

По числу кинетических исследований реакций замещения комплексные соединения кобальта, безусловно занимают первое место. Несмотря на это, вопрос о применимости закономерности *транс*-влияния к комплексам кобальта остается полностью не решенным. Интересно, что Басоло и Пирсон, внесшие большой вклад в исследования кинетики реакций замещения в комплексных соединениях кобальта, в своей книге¹⁶ даже не посвятили этому вопросу главы или параграфа. Обзорная статья Пратта и Тропа⁸, хотя и посвящена *цис*- и *транс*-эффектам в комплексных соединениях кобальта, не вносит полной ясности в этот вопрос. В этой статье приводится следующий ряд лигандов по *транс*-влиянию:



К сожалению, ряд транс-влияния в соединениях кобальта зависит от типа комплекса, на основе которого строится серия реакций замещения. Любая закономерность должна обладать предсказательной силой. Для комплексных соединений кобальта вышеприведенный ряд пока обладает сравнительно малой предсказательной силой.

VI. ВЗАЙМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Большой вклад в изучение проблемы влияния внутрисферных лигандов на кислотные свойства комплексных соединений внес Гринберг, осветив их в монографии (13, стр. 388). Еще в 1935 г. Гринберг и Рябчиков показали¹⁴³, что в комплексных соединениях Pt^{II} лиганда сильного *транс*-влияния понижают кислотную диссоциацию противоположных протонсодержащих групп. Они изучили кислотные свойства *цикло*- и *транс*-изомерных комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и установили, что первая константа кислотной диссоциации *транс*-изомера выше, чем первая константа кислотной диссоциации *цикло*-изомера. Вторые константы близки по своим значениям, но K_2 *цикло*-изомера несколько выше, чем K_2 *транс*-изомера. Объяснение этим фактам было дано с позиции усиления *транс*-влияния лигандов в ряду $\text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$. Согласно поляризационной модели *транс*-влияния, с увеличением σ-донорных свойств лиганда происходит деполяризация *транс*-расположенного лиганда и в резуль-

тате этого ослабляются кислотные свойства. Поскольку *транс*-влияние H_2O меньше, чем *транс*-влияние NH_3 , то первая константа кислотной

диссоциации иона $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ & \text{Pt} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$ действительно должна быть выше,

чем K_1 иона $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ & \text{Pt} \\ \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{2+}$. Вторые константы диссоциации отно-

сятся к ионам $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ & \text{Pt} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{NH}_3 \end{array} \right]^+$ и $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ & \text{Pt} \\ \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^+$.

Поскольку *транс*-влияние гидроксильной группы несколько выше *транс*-влияния аммиака, то K_2 *цик*-изомера оказывается несколько выше K_2 *транс*-изомера.

В работах^{144, 145} эта закономерность в изменении кислотных свойств была подтверждена на других парах изомерных диаквакомплексов. Аналогичная картина выявлена и для октаэдрических комплексов трехвалентных кобальта и хрома¹⁴⁶.

Кроме влияния *транс*-расположенных лигандов на свойства внутрисферных протонсодержащих молекул, Гринберг с сотр. выявили влияние лигандов, находящихся в *цик*-положении к диссоциирующей молекуле¹⁴⁴. В частности, установлено, что внутрисферная молекула пиридина приводит к усилению кислотных свойств молекул H_2O в комплексных соединениях Pt^{II} ^{144, 147} и молекул NH_3 в комплексных соединениях Pt^{IV} ^{148–150}. Стеценко систематизировала информацию о *транс*- и *цик*-влиянии лигандов на кислотные свойства комплексов платины и убедительно показала¹⁵¹, что при замене NH_3 на другой лиганд кислотные свойства комплексов *цик*- и *транс*- $[\text{PtA}_2\text{B}_2]^{2+}$ изменяются в одном направлении (усиливаются или ослабляются). Однако изменение кислотных свойств *цик*-изомера, как правило, происходит в большей степени.

Положение о том, что с увеличением *транс*-влияния лигандов происходит ослабление кислотных свойств внутрисферных протонсодержащих молекул как в *транс*-, так и в *цик*-положении справедливо только для σ -доноров. В 1955 г. Леден и Чатт¹⁵² оценили константу кислотной диссоциации комплекса $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{OCl}_2]$. Она оказалась приблизительно равной 10^{-5} . Таким образом, несмотря на очень высокое *транс*-влияние этилена, он не ослабляет, а, наоборот, усиливает кислотные свойства внутрисферной молекулы воды. Гринберг предполагал, что *транс*-активные лиганды, обладающие ярко выраженнымами π -акцепторными свойствами, могут усиливать кислотную диссоциацию внутрисферных лигандов за счет повышения положительного эффективного заряда на двухвалентной платине (13, стр. 391). В настоящее время обнаружены многочисленные факты, подтверждающие эту точку зрения^{94, 95, 153–158}. Несколько неожиданным оказалось сравнительно малое влияние на кислотные свойства аквакомплексов Pt^{II} при замене молекулы аммиака в ионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ на трифенилfosфин или трифенилстибин¹⁵⁸.

Совокупность экспериментальных данных показывает, что взаимное влияние лигандов, проявляющееся в изменении кислотных свойств, характеризуется сравнительно малой направленностью. Принципиально, если протонсодержащая молекула является только σ -донором, то влияние лигандов на ее кислотные свойства может быть сведено к следующим случаям (рис. 7): (I) — путем непосредственной передачи влияния

одного лиганда другому, расположенному в *цис*-положении; (II) — σ -доноры передают свое влияние в *транс*-положение посредством p_y -орбитали; (III) — σ -доноры, расположенные в *цис*-положении, осуществляют передачу электронной плотности через $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Таким образом, увеличение *транс*-влияния или *цис*-влияния, приводящее к увеличению электронной плотности на связи Pt—RH должно ослаблять кислотные свойства координированной молекулы RH.

Иная ситуация должна иметь место для лигандов с π -акцепторными свойствами (рис. 8). Если принять, что RH не обладает ни π -акцепторными, ни σ -донорными свойствами, то влияние на ее кислотные свойства

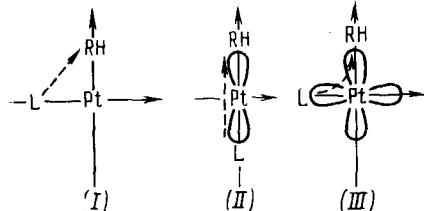


Рис. 7. Схема передачи влияния лиганда, характеризующегося σ -донорными свойствами

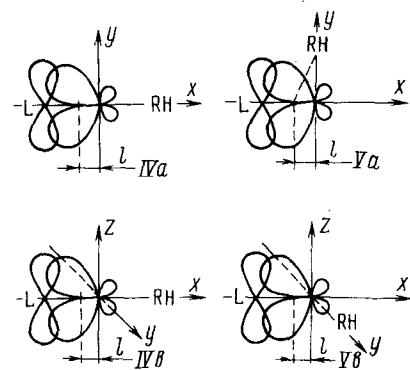


Рис. 8. Схема передачи влияния лиганда, характеризующегося π -акцепторными свойствами

π -лигандов может носить только электростатический характер. Эффективный заряд центрального атома слагается из заряда ядра и зарядов электронов на орбиталях, принадлежащих центральному атому. Поскольку по π -типу взаимодействует ограниченное число орбиталей, то об изменении эффективного заряда целесообразно судить по смещению электронной плотности на соответствующих орбиталях. Если закрепить лиганд L, обладающий π -акцепторными свойствами, на оси X, и менять относительно него местоположение лиганда RH, то во взаимодействии с первым, главным образом, будут участвовать d_{xy} и d_{xz} -орбитали центрального атома. При *транс*-расположении рассматриваемых лигандов центры тяжести электронной плотности орбиталей d_{xy} и d_{xz} будут смещены на расстояние l к π -акцептору и находиться на оси X (IVa , IVb).

Из схем (Va) и (Vb) видно, что при *цис*-расположении лигандов центры тяжести орбиталей d_{xy} и d_{xz} также удалены от RH, но на меньшее расстояние, чем в случае *транс*-расположения. Таким образом, вследствие π -акцепторных свойств лиганда L должны усиливаться кислотные свойства молекулы RH как в *цис*-, так и в *транс*-положении. Однако влияние должно быть выражено несколько сильнее при *транс*-расположении лигандов.

Если лиганд L обладает π -донорными свойствами, то он должен ослаблять кислотные свойства RH как в *транс*-, так и в *цис*-положении, причем в первом случае в несколько большей степени.

Закономерности проявления взаимного влияния лигандов в изменении кислотных свойств октаэдрических комплексов, в частности соединений Pt^{II} менее определены. Гринберг и Гильденгершель установили, что константа кислотной диссоциации бромидного комплекса

[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}$]³⁺ равна $5,6 \cdot 10^{-9}$, а хлоридного аналога [$\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$]³⁺ равна $7,9 \cdot 10^{-9}$ ¹⁶⁰. Это находится в согласии с поляризационной моделью *транс*-влияния. Ион брома, обладающий большим *транс*-влиянием, чем ион хлора, в большей степени контролирует противоположную молекулу аммиака. Вследствие этого кислотные свойства бромидного комплекса выражены слабее, чем хлоридного. Однако с этой точки зрения кислотные свойства *цикло*-[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$]²⁺ должны быть выражены слабее, чем кислотные свойства *транс*-[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$]²⁺, так как в первом случае из четырех молекул аммиака две находятся в *транс*-положении к ионам хлора. Экспериментальные данные, наоборот, свидетельствуют о более сильных кислотных свойствах *цикло*-изомера¹⁶¹. Из этого следует, что разница в *транс*-влиянии хлора и аммиака в комплексах Pt^{IV} имеет меньшее значение, чем расталкивание протонов *цикло*-расположенных молекул или полярность комплексного иона.

Спицын, Желиговская и Фелин установили, что по влиянию на кислотные свойства некоторых аквакомплексов Pt^{IV} лигандаe располагаются в определенный ряд. На этом основании они предложили шкалу *транс*-влияния лигандаe¹⁶².

* * *

В заключение следует сказать, что сейчас еще нет теории, объясняющей все экспериментальные факты и охватывающей все аспекты взаимного влияния лигандаe в комплексных соединениях. Одним из вопросов, который ждет своего разрешения, является проявление (или отсутствие) взаимного влияния лигандаe в равновесных системах, включающих замещение лигандаe. Систематические исследования в этом направлении проводит Пещевицкий^{112, 163-166}.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, Изв. ин-та по изучению платины, 1926, в. 4, 243.
2. J. V. Quagliano, L. Schubert, Chem. Rev., 50, 201 (1952).
3. A. Werner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 3, 267 (1893).
4. S. M. Jorgensen, J. prakt. Chem., 33, 489 (1886).
5. Изв. сект. платины, 1954, вып. 28.
6. А. А. Гринберг, В. М. Шульман, ДАН, 215, 1 (1933).
7. А. А. Гринберг, В. М. Шульман, С. И. Хорунженков, Изв. ин-та по изучению платины, 12, 119 (1935).
8. J. M. Pratt, R. G. Thorp, Adv. in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, v. 12, стр. 375 (1969), Academic Press, New York — London.
9. А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашева, ДАН, 87, 597 (1952).
10. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, Там же, 101, 93 (1955).
11. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, Там же, 108, 477 (1956).
12. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, Ж. неорг. химии, 2, 106 (1957).
13. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1966, стр. 339.
14. F. Basolo, R. G. Pearson, Progress in inorganic Chemistry. Interscience Publishers, 1962, v. 4, стр. 381.
15. F. Basolo, Advances in chemistry, series 49, 1965, стр. 81. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C.
16. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971, стр. 322.
17. И. Б. Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, «Химия», 1971, стр. 206.
18. А. А. Гринберг, Изв. ин-та по изучению платины, 10, 58 (1932).
19. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1935, М., т. II, стр. 777.
20. А. А. Гринберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 350.
21. Я. К. Сыркин, Там же, 1948, 69.
22. A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1707.
23. L. M. Venanzi, Там же, 1968, 992.
24. S. S. Zumdahl, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 90, 6669 (1968).

25. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 36.
26. J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 1955, 4456, 4461.
27. J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, Rec. trav. chim., 75, 681 (1956).
28. L. E. Orgel, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 137 (1956).
29. И. Б. Берсукер, Ж. неорг. химии, 9, 36 (1964).
30. В. И. Барановский, О. В. Сизова, Proc. XIV ICCC. р. 370, Toronto, 1972.
31. К. Ленгфорд, Г. Грэй, Процессы замещения лигандов. «Мир», М., 1969, стр. 44.
32. H. Basch, H. B. Gray, Theor. chim. Acta, 4, 367 (1966).
33. E. Clementi, J. Chem. Phys., 40, 1944 (1964).
34. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Л. И. Зорина, Ж. неорг. химии, 13, 3052 (1968).
35. Ю. Н. Кукушкин, М. А. Кузьмина, А. Ф. Выюгина, Радиохимия, 10, 470 (1968).
36. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Ж. неорг. химии, 15, 480 (1970).
37. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Там же, 15, 3289 (1970).
38. Ю. Н. Кукушкин, К. М. Трусова, Там же, 16, 1420 (1971).
39. В. И. Барановский, Ю. Н. Кукушкин, Н. С. Панина, Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Секция неорганической и физической химии, 1971, стр. 8.
40. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, 5129 (1965).
41. D. P. Santry, G. A. Segal, Там же, 47, 158 (1967).
42. W. C. Hamilton, K. A. Hamilton, R. Spratley, Acta Crystallogr., A25, 172 (1969).
43. И. Б. Берсукер, Ж. структ. химии, 4, 461 (1963).
44. L. F. Grantham, T. S. Eleman, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., 77, 2965 (1955).
45. А. А. Гринберг, М. А. Кузьмина, ДАН, 160, 1315 (1965).
46. А. А. Гринберг, М. А. Кузьмина, Там же, 144, 798 (1962).
47. Ю. Н. Кукушкин, М. А. Кузьмина, Радиохимия, 11, 358 (1969).
48. Ю. Н. Кукушкин, М. А. Кузьмина, В. Н. Слевак, Радиохимия, 13, 696 (1971).
49. В. И. Барановский, Ю. Н. Кукушкин, Н. С. Панина, А. И. Панин, Ж. неорг. химии, 18, 1602 (1973).
50. К. Б. Яцимирский, Там же, 15, 925 (1970).
51. Г. А. Кукина, Ж. структ. химии, 3, 474 (1962).
52. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинская, В сб. Итоги науки. Кристаллохимия, ВИНИТИ, М., 1966.
53. М. А. Порай-Кошиц, Итоги науки. Кристаллохимия, т. 7, ВИНИТИ, М., 1971.
54. Г. Б. Бокий, Г. А. Кукина, Кристаллография, 2, 400 (1957).
55. Г. Б. Бокий, Г. А. Кукина, ДАН, 135, 840 (1960).
56. Г. А. Кукина, Г. Б. Бокий, Ф. А. Бруссолов, Ж. структ. химии, 5, 730 (1964).
57. Г. Б. Бокий, Б. К. Вайнштейн, А. А. Бабареко, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 667.
58. Y. P. Jeannin, D. R. Russel, Inorg. Chem., 9, 778 (1970).
59. G. H. W. Milburn, M. R. Truter, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1609.
60. P. G. Owston, J. M. Partige, J. M. Rowe, Acta crystallogr., 13, 246 (1960).
61. R. Eisenberg, J. A. Ibers, Inorg. Chem., 4, 773 (1965).
62. G. G. Messmer, E. L. Amma, Там же, 5, 1775 (1966).
63. G. G. Messmer, E. L. Amma, J. A. Ibers, Там же, 6, 725 (1967).
64. S. F. Watkins, Chem. Commun., 1968, 504.
65. S. F. Watkins, J. Chem. Soc. (A), 1970, 168.
66. M. Black, R. H. B. Mais, P. G. Owston, Acta Cryst., B25, 1760 (1969).
67. N. C. Stephenson, Там же, 17, 587 (1964).
68. R. McWeeny, R. Mason, A. D. C. Towle, Disc. Faraday Soc., 47, 20 (1969).
69. R. Mason, P. Pauling, G. B. Robertson, J. Chem. Soc. (A), 1969, 485.
70. R. Mason, G. B. Robertson, P. O. Whimp, B. L. Shaw, G. Shaw, Chem. Commun., 1968, 868.
71. M. R. Collier, C. Eaborn, B. Jovanović, M. F. Lappert, J. C. S. Chem. Commun., 1972, 613.
72. W. A. Whittle, H. M. Powell, L. M. Venanzi, Chem. Commun., 1966, 350.
73. G. Bombieri, E. Forcellini, R. Graziani, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 525.
74. C. Pedone, E. Benedetti, J. Organomet. Chem., 31, 403 (1971).
75. M. Zocchi, G. Tieghi, A. Albinati, J. Organomet. Chem., 33, N 2, C47 (1971).
76. R. Mason, G. B. Robertson, P. O. Whimp, J. Chem. Soc. (A), 1970, 535.
77. J. F. Malone, W. S. McDonald, B. L. Shaw, G. Shaw, Chem. Commun., 1968, 868.
78. A. C. Skapski, P. G. Tronghton, Там же, 1969, 669.
79. R. Mason, A. D. Towle, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1601.
80. P. B. Hitchcock, M. McPartlin, R. Mason, Chem. Commun., 1969, 1367.
81. L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler, P. O. Whimp, Там же, 1970, 30.
82. T. E. Hopkins, A. Zalin, D. H. Templeton, M. G. Adamson, Inorg. Chem., 5, 1431 (1966).
83. N. A. Bailey, C. J. Jones, B. L. Show, E. Singleton, Chem. Commun., 1967, 1051.
84. Е. М. Шусторович, Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, Ж. структ. химии, 13, 111 (1972).

85. Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, В. Д. Копанев, ДАН, 196, 829 (1971).
 86. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарёва, Е. М. Шусторович, Ж. неорг. химии, 17, 3185 (1972).
 87. G. Beran, A. J. Carty, H. A. Patel, G. J. Palenik, Chem. Commun., 1970, 222.
 88. J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw, L. M. Venanzi, Disc. Faraday Soc., 26, 131 (1958).
 89. D. M. Adams, J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1960, 2047.
 90. D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt, A. D. Westland, Там же, 1964, 734.
 91. T. Boschi, G. Deganello, G. Carturan, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2433 (1969).
 92. Ю. Н. Кукушкин, Н. В. Иванникова, Краткие сообщения научно-технической конф. ЛТИ им. Ленсовета. Секция неорганической и физической химии, 1970, стр. 13.
 93. Ю. Н. Кукушкин, Н. В. Иванникова, К. А. Хохряков, Ж. неорг. химии, 15, 3062 (1970).
 94. Ю. Н. Кукушкин, С. Г. Стрелин, Там же, 14, 2446 (1969).
 95. Ю. Н. Кукушкин, Г. П. Гурьянова, Там же, 16, 1093 (1971).
 96. T. Sato, Y. Takahashi, K. Yabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 298 (1967).
 97. Y. Takahashi, K. Yabe, T. Sato, Там же, 42, 2707 (1969).
 98. D. A. Duddel, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton, J. G. Smith, J. Chem. Soc. (A), 1970, 545.
 99. J. R. Allkins, P. J. Hendra, Там же (A), 1967, 1325.
 100. M. J. Church, M. J. Mays, Там же, (A), 1970, 1938.
 101. J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, 1962, 5075.
 102. D. M. Adams, J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, 1960, 2047.
 103. J. M. Jenkins, B. L. Shaw, Там же, 1965, 6789.
 104. M. A. Bennett, R. J. H. Clark, D. L. Milner, Inorg. Chem., 6, 1647 (1967).
 105. W. M. Scovell, R. S. Tobias, Там же, 9, 945 (1970).
 106. C. W. Hobbs, R. S. Tobias, Там же, 9, 1037 (1970).
 107. Н. В. Иванникова, М. И. Гельфман, В. В. Разумовский. Ж. неорг. химии, 17, 1699 (1972).
 108. И. И. Черняев, В. А. Соколов, В. А. Палкин, Изв. сектора платины, 28, 142 (1954).
 109. А. В. Николаев, ДАН, 20, 577 (1938).
 110. Ю. Н. Кукушкин, Кандид. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, 1958.
 111. Ю. Н. Кукушкин, Е. И. Карпейская, В. А. Трофимов, Ж. неорг. химии, 16, 765 (1971).
 112. Б. И. Пещевицкий, В. А. Казаков, В. М. Шульман, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1963, № 3, 65.
 113. Ю. Н. Кукушкин, Е. С. Постникова, Ж. прикл. химии, 44, 1406 (1971).
 114. Ю. Н. Кукушкин, Е. С. Постникова, Там же, 45, 180 (1972).
 115. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Е. С. Постникова, Там же, 42, 926 (1969).
 116. Ю. Н. Кукушкин, В. Н. Спевак, Ж. неорг. химии, 16, 435 (1971).
 117. Ю. Н. Кукушкин, Ц. Найденова-Тодорова, Там же, 17, 1078 (1972).
 118. T. P. Cheeseman, A. L. Odell, H. A. Raethel, Chem. Commun., 1968, 1496.
 119. U. Bellucco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, A. Turco, J. Am. Chem. Soc., 87, 241 (1965).
 120. G. Carturan, D. S. Martin, Inorgan. Chem., 9, 258 (1970).
 121. Ю. Н. Кукушкин, В. В. Голосов, Ж. неорг. химии, 18, 472 (1973).
 122. Ю. Н. Кукушкин, В. В. Голосов, Там же, 18, 1420 (1973).
 123. K. H. Stephen, F. Basolo, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 775 (1967).
 124. Ю. Н. Кукушкин, В. Б. Украинцев, А. И. Мохов, Ж. неорг. химии, 16, 1663 (1971).
 125. Ю. Н. Кукушкин, В. Б. Украинцев, А. И. Мохов, Там же, 17, 2248 (1972).
 126. Л. М. Волштейн, Г. Д. Зегжда, Там же, 13, 1591 (1968).
 127. R. J. Cross, I. G. Dalglish, G. J. Smith, R. Wardle, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, № 8/9, 992.
 128. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Шубочкина, Ж. неорг. химии, 3, 2214 (1958).
 129. F. Basolo, E. J. Bounsall, A. J. Poë, Proc. Chem. Soc., 1963, 336.
 130. H. L. Bott, E. J. Bounsall, A. J. Poë, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1275.
 131. H. L. Bott, A. J. Poë, Там же, 1967, 205.
 132. A. J. Poë, M. J. Wendt, Inorg. chim. acta, 1, 371 (1967).
 133. A. J. Poë, K. Shaw, J. Chem. Soc. (A), 1970, 393.
 134. A. J. Poë, C. P. Vuik, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 2250.
 135. K. Thomas, J. A. Osborn, A. R. Powell, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1801.
 136. R. A. Bauer, F. Basolo, Inorg. Chem., 8, 2237 (1969).
 137. R. A. Bauer, F. Basolo, Там же, 8, 2231 (1969).
 138. J. M. Jenkins, B. Z. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 6789.
 139. J. A. Broomhead, L. Kane-Maguire, Inorg. Chem., 8, 2124 (1969).
 140. M. Ardon, Там же, 4, 372 (1965).
 141. P. Moore, F. Basolo, R. G. Pearson, Там же, 5, 223 (1966).
 142. J. G. Jones, M. V. Twigg, Там же, 8, 2120 (1969).
 143. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, Acta Physicochim., 3, 555 (1935).

144. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Е. П. Пантелейева, Ж. неорг. химии, 8, 2226 (1963).
145. Х. И. Гильденгершель, Там же, 6, 621 (1961).
146. F. Woldbye, Acta Chem. Scand., 12, 1072 (1958).
147. А. А. Гринберг, А. И. Стеценко, Ж. неорг. химии, 6, 112 (1961).
148. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова, Там же, 11, 2519 (1965).
149. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова, Там же, 13, 1365 (1968).
150. Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова, Там же, 13, 3040 (1968).
151. А. И. Стеценко, Там же, 15, 3088 (1970).
152. I. Leden, J. Chatt. J. Chem. Soc., 1955, 2936.
153. М. И. Гельфман, Д. Б. Смоленская, ДАН, 174, 1118 (1967).
154. М. И. Гельфман, Н. М. Карпинская, В. В. Разумовский, Ж. неорг. химии, 15, 2766 (1970).
155. М. И. Гельфман, Н. К. Пухова, В. В. Разумовский, ЖХХ, 41, 892 (1971).
156. М. И. Гельфман, В. В. Колин, Ж. неорг. химии, 16, 755 (1971).
157. Ю. Н. Кукушкин, К. М. Трусова, Там же, 17, 447 (1972).
158. Ю. Н. Кукушкин, К. М. Трусова, Ц. Наиденова-Тодорова, Там же, 17, 2581 (1972).
159. И. В. Гаврилова, М. И. Гельфман, Н. В. Иванникова и др., Там же, 18, 194 (1973).
160. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 479.
161. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Л. В. Врублевская, А. И. Стеценко, Ж. неорг. химии, 4, 1018 (1959).
162. М. Г. Фелин, Н. Н. Жемиговская, В. И. Спицын, ДАН, 199, 665 (1971).
163. Б. И. Пещевицкий, Г. Д. Мальчиков, Изв. СО АН СССР, 1969, № 7, 63.
164. Б. И. Пещевицкий, Г. Д. Мальчиков, Там же, 1969, № 7, 75.
165. Б. И. Пещевицкий, В. И. Белеванцев, Там же, 1971, № 14, 26.
166. Б. И. Пещевицкий, В. И. Белеванцев, Там же, 1971, № 14, 31.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета