

УДК 541.49+546.92

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. ФЕЛИН, Н. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ, академик Викт. И. СПИЦЫН

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТРАНС-ВЛИЯНИЯ В ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt(IV)**

Характерной особенностью современной координационной химии является ее постепенное превращение в строго количественную науку. Ф. Гайн в своей книге (1) писал, что теория А. Вернера была последней большой чисто химической теорией. В начале 50-х г. были предприняты лишь первые попытки количественно оценить транс-активность отдельных лигандов, поэтому на состоявшемся в 1952 г. совещании по закономерности транс-влияния отмечалось, что для развития настоящей теории транс-влияния нужно изучить это интереснейшее явление с количественной стороны; нужно добиться такого положения, чтобы каждой группе можно было приписать некоторый коэффициент транс-влияния (2). Работы по изучению термодинамического и кинетического аспектов транс-влияния позволяют получить величины, на основе которых возможно количественно охарактеризовать способность аддендов к проявлению транс-влияния.

Исследование кислотно-основных свойств ряда аминок комплексов Pt(IV) методом потенциометрического титрования гидроксокомплексов кислотами с последующим расчетом по Бьерруму (3, 4), результаты которого представлены в табл. 1, позволило рассмотреть возможность количественной характеристики транс-влияния аддендов на основе величин рК кислотной диссоциации аквагрупп, находящихся в транс-положении к изучаемым лигандам на координате  $H_2O - Pt - X$ , где  $X = Cl^-; Br^-; J^-; NO_2^-; NO_3^-; OH^-; H_2O; NH_3$ .

Известно, что в зависимости от транс-влияния групп X существенным образом меняются кислотные свойства координированной молекулы воды, а именно: чем больше величина транс-влияния заместителя, тем в меньшей степени проявляет кислотные свойства его протонсодержащий транс-партнер. Если расположить заместителя в ряд по возрастанию величин рК кислотной диссоциации аквагрупп, находящихся в транс-положении к ним,

Т а б л и ц а 1

Соединение	$pK_{ОНН_2O}$	$pK_{(H_2O)_2}$	Соединение	$pK_{ОНН_2O}$	$pK_{(H_2O)_2}$
$(NH_3)_2(NO_2H_2O)_2Pt^{2+}$	2,64	2,56	$(NH_3)_3Cl(H_2O)_2Pt^{3+}$	3,23	2,66
$(NH_3)_2(NO_2H_2O)_2Pt^{2+}$	3,04	2,83	$(NH_3)_3ClClH_2OPt^{2+}$	3,35	
$(NH_3)_2(ClH_2O)_2Pt^{2+}$	3,27	3,35	$En_2(H_2O)_2Pt^{4+}$	2,90	2,31
$(NH_3)_2Cl_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,57	2,67	$En(NH_3)_2(H_2O)_2Pt^{4+}$	2,97	2,46
$(NH_3)_2Br_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,57	2,49	$(NH_3)_4NO_2H_2OPt^{3+}$	2,56	
$(NH_3)_2J_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,68	2,45	$(NH_3)_4(H_2O)_2Pt^{4+}$	3,07	2,72
$(NH_3Cl)_2NO_3H_2OPt^+$	2,65	—	$(NH_3)_4ClH_2OPt^{3+}$	3,43	
$(NH_3Cl)_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,49	2,64	$(NH_3)_4BrH_2OPt^{3+}$	3,60	
$(NH_3Cl)_2ClH_2OPt^+$	3,59	—	$(NH_3)_4JH_2OPt^{3+}$	5,76	
$(NH_3Cl)_2BrH_2OPt^+$	3,77	—	$(NH_3)_5H_2OPt^{4+}$	2,63	
$(NH_3Br)_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,62	2,57	$(NH_3)_4NH_3ClPt^{3+}$	8,04	
$(NH_3J)_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,71	2,52	$(NH_3)_4NH_3BrPt^{3+}$	8,35	
$EnCl_2(H_2O)_2Pt^{2+}$	3,28	2,51			

то для всех классов изученных соединений будут получены ряды, сходные с известным рядом транс-влияния для соединений Pt(IV):

для цис-диаминов	$\text{NO}_3^-$ ; $\text{OH}^-$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{Br}^-$ .	} Увеличение транс-влияния Уменьшение констант кислотной диссоциации.
для триаминов	$\text{OH}^-$ ; $\text{Cl}^-$ .	
для тетраминов	$\text{NO}_2^-$ ; $\text{OH}^-$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{Br}^-$ ; $\text{J}^-$ .	

Аналогичная закономерность наблюдается и в случае амидотетрааминов Pt(IV), где в качестве диссоциирующей выступает образующаяся амминогруппа.

Наличие столь устойчивой закономерности изменения кислотных свойств протонсодержащей группы в зависимости от величины транс-

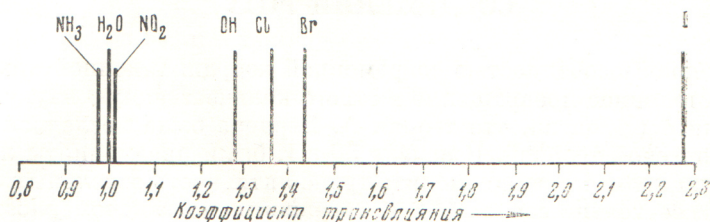


Рис. 1. Шкала транс-влияния аддендов

влияния транс-партнера и дало возможность построить термодинамическую шкалу транс-влияния аддендов на основе величин  $pK$  кислотной диссоциации координированных аква- и амминогрупп. Коэффициент транс-влияния хлора был принят сначала за единицу и вычислены коэффициенты для других аддендов, как отношение величин  $pK$  интересующих нас соединений и аквахлорокомплекса для различных классов соединений. Поскольку  $\text{NO}_3^-$ -группа в силу своей подвижности легко замещается в растворе на аквагруппу, все константы для соединений, содержащих координату  $\text{NO}_3 - \text{Pt} - \text{OH}_2$ , рассматривались как величины, характеризующие транс-влияние аквагруппы. Впоследствии за единицу было принято транс-влияние  $\text{H}_2\text{O}$ -группы и получены коэффициенты, характеризующие транс-влияние ряда аддендов по отношению к транс-влиянию аквагруппы. Результаты вычисления коэффициентов транс-влияния аддендов представлены в табл. 2. Составленная на их основе термодинамическая шкала транс-влияния приведена на рис. 1.

Таблица 2

Результаты вычисления коэффициентов транс-влияния ряда аддендов

Адденды	Цис-ди-аммины	Три-аммины	Тетр-аммины	Амидотетр-аммины	Пент-аммины	Окончатель-ный результат
$\text{NH}_3$					0,97	0,97
$\text{H}_2\text{O}$	0,74				1,00	1,00
$\text{NO}_2$			0,75			1,01
$\text{OH}$	0,97	0,96	0,90			1,28
$\text{Cl}$	1,00	1,00	1,00	1,00		1,36
$\text{Br}$	1,05		1,05	1,04		1,43
$\text{J}$			1,68			2,28

Последовательность расположения аддендов на шкале такая же, как и в качественном ряду транс-влияния И. И. Черняева.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig, 1950; цит. по: А. А. Гринберг, Усп. хим., 30, в. 6, 755 (1961). <sup>2</sup> А. А. Гринберг, Докл. на совещ. по закономерности транс-влияния, М., 1952, стр. 70. <sup>3</sup> Я. Бьеррум, Образование аминометаллов в водных растворах, ИЛ, 1961, стр. 125. <sup>4</sup> Н. Н. Желиговская, М. Г. Фелин, В. И. Спицын, ДАН, 195, № 1, 114 (1970).