

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Е. Ф. ШУБОЧКИНА

ИЗУЧЕНИЕ
СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ
ВНУТРИСФЕРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
ПЛАТИНЫ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва—1956 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ
Москва

1965

Л. С. ШУВАКОВА

Научный руководитель
доктор химических наук
профессор О. Я. ЗВЯГИНЦЕВ

СКОРОСТНО-РЕАКЦИОННЫЕ

ВНЕШНЕФОРМНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

ПЛАТНЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ
Москва

1965

На основании многочисленных экспериментальных работ И. И. Черняев в 1926 г. установил, что во внутренней сфере комплексных соединений существует взаимное влияние атомов.

Было отмечено, что на прочность связи центрального атома с любым заместителем очень мало влияют соседние атомы или молекулы и сильно влияют атомы или молекулы, находящиеся в трансположений к заместителю. Взаимное влияние атомов в комплексных соединениях всегда передается через центральный атом. Трансвлияние для разных координированных групп различно.

Закономерность трансвлияния позволяет определить наиболее «уязвимое» реакционноспособное место во внутренней сфере комплексного соединения, предсказать направление реакции и таким образом сознательно подойти к синтезу соединений заранее намеченного состава и строения.

Представления о трансвлиянии пока носят качественный характер. Природа и количественная сторона его остаются до сих пор невыясненными.

Назревшей задачей химии комплексных соединений является раскрытие термодинамической и кинетической стороны трансвлияния, нахождение его количественной характеристики.

Настоящая работа является одним из первых шагов в разрешении этой задачи. Методом изучения кинетики реакций замещения в соединениях двухвалентной и четырехвалентной платины мы попытались количественно охарактеризовать трансактивность некоторых внутрисферных заместителей.

Изучению кинетики реакций в комплексных соединениях платины посвящено незначительное число работ. Прежде всего это работы И. И. Черняева совместно с С. И. Хорунженковым, а в дальнейшем с М. М. Якшиным по изучению молекулярной электропроводности. Эти работы показывают, что трансвлияние сказывается на кинетической стороне процесса гидратации.

Полярграфическое изучение кинетики обменных реакций проведено Н. В. Николаевой и В. Н. Пресняковой.

Очень интересны работы А. А. Гринберга, Л. Е. Никольской и Г. А. Шагисултановой по скорости изотопного обмена в ацидокомплексных соединениях платины.

Систематических работ по изучению кинетики реакций внутрисферного замещения к настоящему времени не имеется, хотя изучение кинетики реакций позволяет количественно охарактеризовать реакционную способность реагирующих молекул.

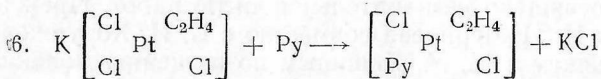
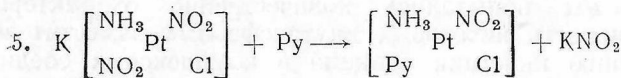
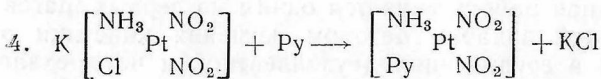
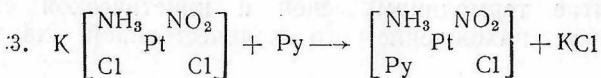
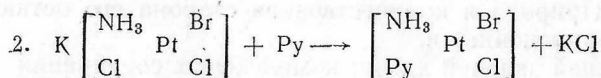
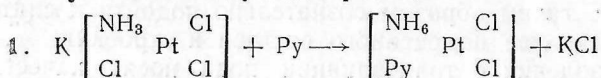
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции соединений двухвалентной и четырехвалентной платины с пиридином

В качестве объектов исследования были выбраны такие соединения двух- и четырехвалентной платины, у которых реакции замещения проходили только на одной координате.

В соединениях двухвалентной платины наиболее подходящими нам представлялись реакции образования цисдиаминов из моноаминов. В каждой из этих реакций замещение проходит лишь на одной координате, при этом на пиридин замещается одна кислотная группа, находящаяся в трансположении к другой.

Нами изучались следующие реакции:

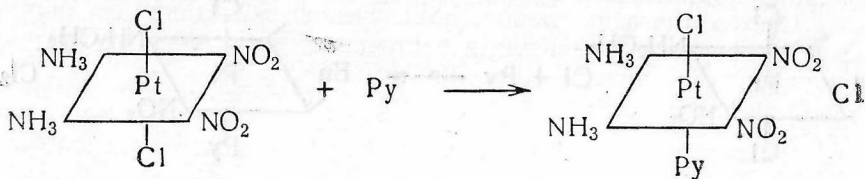


Для соединений четырехвалентной платины были выбраны реакции образования триаминов и тетраминов. Эти реакции

проходят на координатах, содержащих кислотные заместители, не затрагивая аминные части молекул.

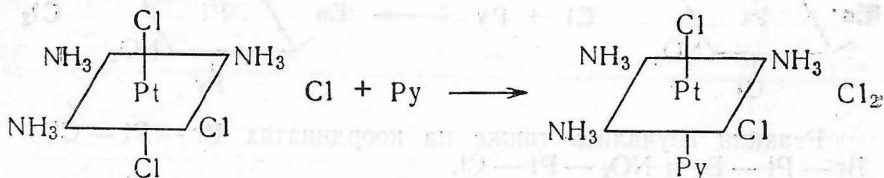
Изучались реакции следующих типов:

а) Образование триаминов из диаминов типа



Кроме указанного диаминна с координатой $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, в качестве исходных веществ были взяты диамины с координами $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$, $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ и $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$.

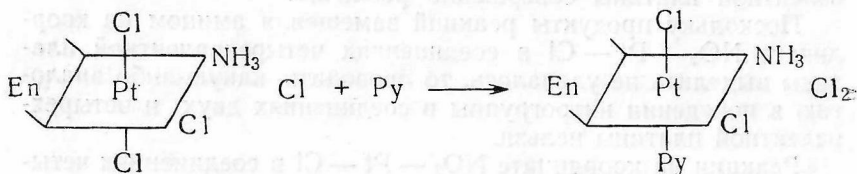
б) Образование тетраминов из нециклических триаминов типа $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{XPt}]\text{Cl}$



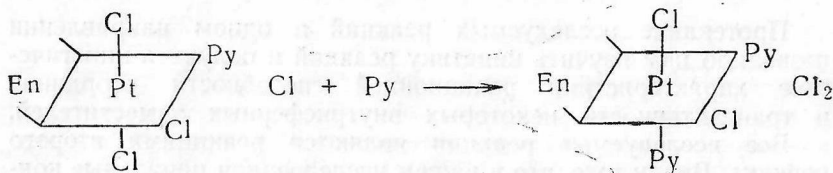
Кроме указанной реакции, изучались аналогичные реакции, протекающие на координатах $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$ и $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$.

в) Образование тетраминов из моноциклических триаминов.

1) Из триаминов типа $[\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{XPt}]\text{Cl}$

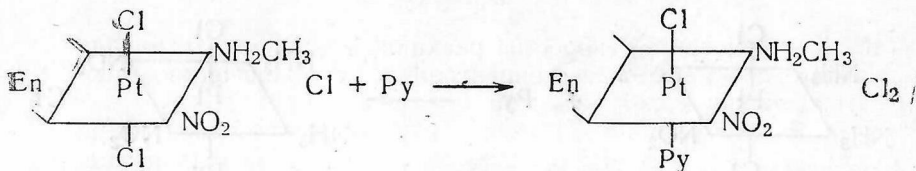


В качестве исходных веществ были взяты также моноциклические триамины с координами $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$, $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$ и $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$.



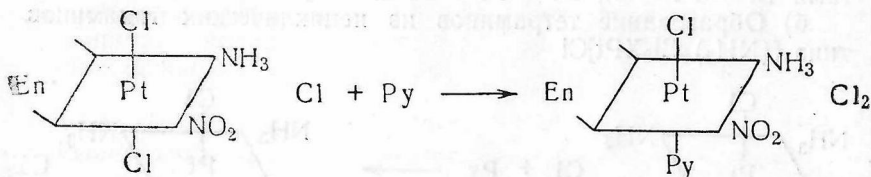
- 2) Из триаминов типа $[EnPyCl_2XPt]Cl$
 Помимо координаты $Cl - Pt - Cl$, реакции изучались на координатах $Br - Pt - Cl$ и $NO_2 - Pt - Cl$.

3) Из триаминов типа $[EnNH_2CH_3NO_2ClXPt]Cl$



Изучались аналогичные реакции, протекающие на координатах $Br - Pt - Cl$ и $NO_2 - Pt - Cl$.

4) Из триаминов типа $[EnNH_3NO_2XPt]Cl$



Реакции изучались также на координатах $Br - Pt - Cl$, $Br - Pt - Br$ и $NO_2 - Pt - Cl$.

Выделение продуктов почти всех изученных реакций подтвердило протекание реакции на указанной одной координате с замещением на пиридин одной кислотной группы.

Необходимо отметить, что протекание реакций на координате $NO_2 - Pt - Cl$ для соединений двухвалентной и четырехвалентной платины совершенно различно.

Поскольку продукты реакций замещения амином на координате $NO_2 - Pt - Cl$ в соединениях четырехвалентной платины выделить не удавалось, то проводить какую-либо аналогию в поведении нитрогруппы в соединениях двух- и четырехвалентной платины нельзя.

Реакции на координате $NO_2 - Pt - Cl$ в соединениях четырехвалентной платины должны рассматриваться совершенно отдельно.

Изучение кинетики реакций

Протекание исследуемых реакций в одном направлении позволило нам изучить кинетику реакций и получить кинетические характеристики реакционной способности координат и трансактивности некоторых внутрисферных заместителей.

Все исследуемые реакции являются реакциями второго порядка. Ввиду того, что в нашем исследовании начальные кон-

центрации реагирующих веществ брались равными, то применялось для расчета кинетическое уравнение следующего вида:

$$K = \frac{x}{ta(a-x)},$$

где K — константа скорости реакции, t — время от начала реакции, a — начальная концентрация, x — количество прореагировавших молей вещества.

За ходом реакции следили по изменению концентрации пиридина. Для определения количества пиридина был применен метод потенциометрического титрования пиридина, не вышедшего в реакцию. Зная концентрации исходных веществ и количество непрореагировавшего пиридина, можно было рассчитать количество получающихся продуктов в любой момент времени, а следовательно и константу скорости реакции. Определение концентраций реагирующих веществ потенциометрическим методом обеспечивает вполне достаточную точность.

Для измерения Э. Д. С. цепи была использована схема установки лампового потенциометра ЛП-5 со стеклянным электродом.

Кинетику реакции, помимо константы скорости, характеризуют энергия активации и предэкспоненциальный фактор.

Для определения энергии активации мы определяли значения константы скорости при четырех различных температурах. Величина энергии активации определялась из интегрального выражения Аррениуса

$$E = \ln \frac{k_2}{k_1} \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}.$$

В это уравнение попарно подставлялись значения констант скорости при двух температурах и из всех вычисленных значений E находилось среднее.

Предэкспоненциальный фактор Z рассчитывался с помощью уравнения

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{RT}.$$

Наши исследования показали, что в соединениях двухвалентной платины наибольшим значением константы скорости реакции и наименьшим значением энергии активации характеризуются реакции замещения хлора на пиридин на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ как в моноамине $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{ClNO}_2\text{Cl}]$, так и в моноамине $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{NO}_2\text{ClNO}_2]$ (реакция 3 и 4 на стр. 4). Значение константы скорости реакции замещения на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ почти в 10 раз превышает значение кон-

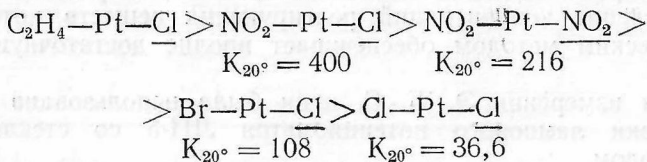
станты скорости реакции замещения для координаты $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$ (реакция 1).

Координата $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{NO}_2$ (реакция 5), где на пиридин замещается одна из нитрогрупп, несколько менее реакционно-способна, чем координата $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$.

Значение константы скорости реакции замещения на координате $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$ (реакция 2) в 3 раза превышает значение константы скорости реакции на координате $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$. Увеличение констант скорости связано с изменением энергии активации и предэкспоненциального фактора.

Таким образом, из всех изученных координат двухвалентной платины, координата $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ является наиболее реакционноспособной.

Последовательность увеличения реакционной способности координат может быть представлена в следующем порядке:



(подчеркнуты группы, замещаемые на пиридин).

На первое место мы помещаем координату $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{Pt} - \text{Cl}$ на том основании, что реакции замещения протекают на этой координате практически мгновенно. Количественно охарактеризовать реакционную способность этой координаты не удастся.

Полученные нами экспериментально величины констант скорости замещения хлора пиридином на координатах $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$, $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ количественно характеризуют трансвлияние внутрисферных групп и полностью согласуются с качественной оценкой трансвлияния этих групп, установленной И. И. Черняевым еще в 1926 г.

Если оценивать трансактивность значениями констант скорости, то трансактивность брома в 3 раза больше, чем трансактивность хлора. Нитрогруппа при такой же оценке в 10 раз более трансактивна, чем хлор, и в 4 раза трансактивнее брома.

При изучении кинетики реакций замещения в соединениях четырехвалентной платины мы прежде всего отмечаем, что эти реакции протекают значительно медленнее, чем в соединениях двухвалентной платины. Это, вероятно, связано с упорчением связи платина — внутрисферный заместитель при переходе платины в четырехвалентное состояние.

Значение констант скорости реакций, протекающих на одной и той же координате, в соединениях четырехвалентной платины несколько изменяются при переходе от одного типа соединений к другому. Можно полагать, что это связано с тем, что в изу-

чаемых нами соединениях одинаковыми являлись только кислотные части молекулы, аминная часть молекулы была различной.

Интересно отметить, что этилендиаминовый цикл в изученных соединениях четырехвалентной платины влияет на реакционную способность, причем это влияние различно для различных типов соединений.

В соединениях типов $[\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{XPt}]\text{Cl}$, $[\text{EnPyCl}_2\text{XPt}]\text{Cl}$ и $[\text{EnNH}_2\text{CH}_3\text{NO}_2\text{ClXPt}]\text{Cl}$ (где X — Cl, Br, NO_2) этилендиаминовый цикл как бы ускоряет реакцию внутрисферного замещения. Но соединения типа $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClXPt}]\text{Cl}$ (где X — Cl, Br, NO_2) характеризуются гораздо меньшими значениями констант скорости и по значениям более близки к нециклическим триаминам.

Во всех исследуемых соединениях четырехвалентной платины, как и в случае соединений двухвалентной платины, координата $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$ более реакционноспособна, чем координата $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$; значение константы скорости реакции на координате $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$ примерно в три раза превышает значение константы скорости реакции на координате $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$.

В исследуемых нами трех соединениях четырехвалентной платины было замечено, что, по сравнению с координатой $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Cl}$, реакционная способность координаты $\text{Br} - \text{Pt} - \text{Br}$, где на пиридин замещается бром, находящийся в трансположении к бром, несколько снижается.

Наименьшим значением константы скорости характеризуются реакции внутрисферного замещения на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$. Лишь реакция замещения в триамине $[\text{EnNH}_2\text{CH}_3\text{NO}_2\text{Cl}(\text{NO}_2\text{Pt})]\text{Cl}$ на этой координате составляет исключение. Она характеризуется значением константы скорости, в полтора раза превышающем значение константы скорости для соответствующего триамина с координатой $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$.

Во всех остальных случаях полученные значения констант скорости реакций замещения на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ говорят о малой реакционной способностью этой координаты в соединениях четырехвалентной платины.

На особое поведение нитрогруппы в соединениях четырехвалентной платины неоднократно указывали в своих работах И. И. Черняев и Г. С. Муравейская, а в последнее время и другие авторы.

Следует упомянуть, что если в соединениях двухвалентной платины на координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ замещается всегда хлор, для соединений четырехвалентной платины известны случаи, когда замещается не хлор, а нитрогруппа.

Весьма вероятно особое поведение нитрогруппы в соединениях четырехвалентной платины связано с изменением ее валентного состояния.

Поэтому не представляется возможным говорить о трансактивности нитрогруппы в соединениях четырехвалентной платины.

Интересно было проследить влияние растворителя на кинетику реакции замещения. Была изучена кинетика взаимодействия с пиридином динитродиаминосоединений четырехвалентной платины состава $[(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{ClXPt}]$ (где X — Cl, Br, NO_2) в ацетоне.

Было найдено, что значения констант скорости реакций, энергии активации и предэкспоненциальный фактор почти не изменяются, когда вместо воды в качестве растворителя берется ацетон. Но для окончательных выводов о влиянии растворителя на скорость реакций внутрисферного замещения необходимо изучить кинетику реакций в большем числе резко различных растворителей.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции взаимодействия с пиридином ряда соединений двухвалентной платины $\text{K}[\text{NH}_3 \text{ClClXPt}]$ (где X — Cl, Br, NO_2), $\text{K}[\text{NH}_3 \text{ClNO}_2 \text{NO}_2 \text{Pt}]$, $\text{K}[\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{ClNO}_2 \text{Pt}]$, $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl}_3 \text{Pt}]$ и четырехвалентной платины $(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{XPt}$, $[(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_2 \text{XPt}] \text{Cl}$, $[\text{EnAClXPt}] \text{Cl}$ (A = Py, NH_3), $[\text{EnNH}_2 \text{CH}_3 \text{NO}_2 \text{ClXPt}] \text{Cl}$ и $[\text{EnNH}_3 \text{NO}_2 \text{XPt}] \text{Cl}$ (где X — Cl, Br, NO_2 ; Y — Cl, Br).

2. Показано, что реакции внутрисферного замещения хлора пиридином в $\text{K}[\text{NH}_3 \text{Cl}_3 \text{Pt}]$, $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl}_3 \text{Pt}]$, $\text{K}[\text{NH}_3 \text{Cl}_2 \text{BrPt}]$, $\text{K}[\text{NH}_3 \text{ClNO}_2 \text{ClPt}]$, $\text{K}[\text{NH}_3 \text{NO}_2 \text{ClNO}_2 \text{Pt}]$ и нитрогруппы в $\text{K}[\text{NH}_3 \text{ClNO}_2 \text{NO}_2 \text{Pt}]$ проходят только на одной координате с образованием цисдиаминов.

3. Показано, что при действии пиридина на динитродиаминосоединения $[(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{XPt}]$, триамины Клеве $[(\text{NH}_3)_3 \text{ClXPt}] \text{Cl}$ и моноциклические триамины $[\text{EnAClXPt}] \text{Cl}$ (A = Py, NH_3), $[\text{EnNH}_2 \text{CH}_3 \text{NO}_2 \text{ClXPt}] \text{Cl}$ и $[\text{EnNH}_3 \text{NO}_2 \text{XPt}] \text{Cl}$ (где X — Cl, Br, NO_2 ; Y — Cl, Br) реакции так же, как и в соединениях двухвалентной платины, проходят только на одной координате с замещением одной кислотной группы на пиридин.

4. Изучена кинетика реакций внутрисферного замещения кислотных групп пиридином в соединениях двух- и четырехвалентной платины.

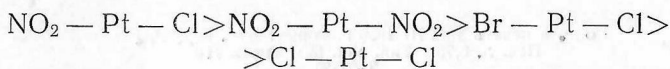
Все изученные реакции являются реакциями второго порядка.

5. Найдены кинетические характеристики этих реакций. Константы скорости реакций внутрисферного замещения

определены при четырех различных температурах методом потенциометрического титрования. Вычислены энергии активации и предэкспоненциальный фактор.

6. На основании полученных значений констант скорости энергий активации и предэкспоненциального фактора охарактеризована реакционная способность координат.

В соединениях двухвалентной платины изученные координаты по реакционной способности можно расположить в следующей последовательности:



7. Показано, что скорость замещения в соединениях четырехвалентной платины меньше, чем в соединениях двухвалентной платины.

8. Реакционная способность координат в соединениях четырехвалентной платины несколько иная, чем в соединениях двухвалентной платины и может быть представлена в виде следующей последовательности:



9. На трех реакциях соединений четырехвалентной платины показано, что на кинетику реакций почти не влияет замена воды на ацетон в качестве растворителя.

10. Показано, что изучение кинетики реакций внутрисферного замещения в комплексных соединениях двухвалентной и четырехвалентной платины дало возможность количественно оценить трансактивность внутрисферных заместителей.

Подп. в печать 16/VIII 1956 г. Формат бум. 60×92¹/₂.
Печ. л. 0,75. Тип. зак. 625. Тираж 110
Т-07830

Издательство Академии наук СССР.
Москва, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10