—ОХН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

Д. Б. СМОЛЕНСКАЯ

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С АММИАКОМ И АМИНАМИ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА
1962

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

50713-
Ав;

Д. Б. СМОЛЕНСКАЯ

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С АММИАКОМ И АМИНАМИ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
действительный член АН СССР, доктор химических наук,
профессор А. А. ГРИНБЕРГ

МОСКВА
1962

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Работа выполнена в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в 1962 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения Химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 1962 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР кандидат хим. наук М. А. Глушкова

М-37255. 20/IV 1962 г. Зак. 315. Тир. 180. Бесплатно

Тип. ЛТИ. им. Ленсовета. Ленинград, Московский пр., 26

В основе современных представлений о природе химических соединений лежит теория химического строения, созданная великим русским химиком А. М. Бутлеровым. Центральное место в его системе занимает положение о том, что химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением. Причину зависимости химических свойств молекулы от ее состава и строения А. М. Бутлеров видел во взаимном влиянии атомов.

Изучая взаимное влияние атомов в комплексных соединениях, И. И. Черняев установил закономерность, названную им трансвлиянием. Представление о трансвлиянии позволило объяснить суть открытых ранее эмпирических закономерностей, свело их в единое целое и стало важным орудием в руках химиков-синтетиков.

Однако несомненно, что атомы или молекулы, стоящие в цис-положении, также должны оказывать влияние друг на друга. На это неоднократно указывалось в литературе.

Одним из возможных методов изучения взаимного влияния атомов является кинетический метод, основанный на определении скоростей процессов обмена и замещения.

Первые кинетические исследования на соединениях двухвалентной платины были выполнены А. Д. Гельман и Е. Ф. Карандашевой. Целью этих исследований было получение количественных данных для характеристики трансвлияния отдельных групп. С этой же целью были поставлены многочисленные исследования О. Е. Звягинцева и Е. Ф. Шубочкиной.

Кинетические исследования, направленные на обнаружение цис-эффекта, были проведены А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным на целом ряде систем. Ими установлено, что наличие одной молекулы аммиака или пиридина во внутренней сфере комплекса $K[PtNH_3Cl_3]$ или $K[PtPyCl_3]$ способствует бо́льшей скорости внедрения второй молекулы аммиака, пиридина или воды по сравнению со скоростью их внедрения в хлороплатинит. Это можно объяснить лишь с учетом цисвлияния молекул аммиака или пиридина на стоящий в

цис-положении к ним ион хлора. Авторами показано, что цисвлияние пиридина больше такового для аммиака, а также тот факт, что в бромистых солях цисвлияние аммиака проявляется сильнее, чем в хлористых.

Настоящая работа была поставлена с целью обнаружения цисвлияния аммиака и пиридина на Cl^- в отношении вступления метил- или этиламина во внутреннюю сферу комплекса, а также с целью изучения кинетики взаимодействия соединений типа $[PtX_4]^{-2}$, где $X=Cl^-$; Br^-, J^-, CNS^- с этими же аминами и аммиаком. Реакции были изучены при различных концентрационных и температурных вариациях.

Экспериментальная часть

В сравнимых условиях была изучена кинетика следующих реакций:

1. $K_2\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} K\left[\begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

2. $K_2\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} K\left[\begin{matrix}m\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}m\\m\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

3. $K_2\left[\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} K\left[\begin{matrix}Et\\Br\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]$

4. $K_2\left[\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} K\left[\begin{matrix}m\\Br\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}m\\m\end{matrix}Pt\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]$

5. $K_2\left[\begin{matrix}J\\J\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} K\left[\begin{matrix}Et\\J\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right]$

6. $K_2\left[\begin{matrix}J\\J\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} K\left[\begin{matrix}m\\J\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}m\\m\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right]$

7. $K_2\left[\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} K\left[\begin{matrix}Et\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right]$

8. $K_2\left[\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} K\left[\begin{matrix}m\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}m\\m\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right]$

9. $K_2\left[\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{NH_3} K\left[\begin{matrix}NH_3\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{NH_3} \left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right]$

10. $K_2\left[\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{Py} K\left[\begin{matrix}Py\\CNS\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right] \xrightarrow{Py} \left[\begin{matrix}Py\\Py\end{matrix}Pt\begin{matrix}CNS\\CNS\end{matrix}\right]$

11. $K\left[\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}NH_3\\Et\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

12. $K\left[\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}NH_3\\m\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

13. $K\left[\begin{matrix}Py\\Cl\end{matrix}\ Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{C_2H_5NH_2} \left[\begin{matrix}Py\\Et\end{matrix}\ Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

14. $K\left[\begin{matrix}Py\\Cl\end{matrix}\ Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{CH_3NH_2} \left[\begin{matrix}Py\\m\end{matrix}\ Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$

Примечание: Et — $C_2H_5NH_2$ — этиламин
m — CH_3NH_2 — метиламин
Py — C_5H_5N — пиридин

Изучение кинетики реакций

О скорости взаимодействия аминов с соответствующими комплексными соединениями платины в работе судили по изменению в ходе реакции количества амина по сравнению с исходным. Определение не вошедшего в реакцию амина производилось путем обратного визуального титрования аликвотной части реакционной смеси. В качестве индикатора во всех случаях, кроме роданоплатинита, был выбран бромфеноловый синий. При изучении кинетики взаимодействия роданоплатинита с аммиаком и аминами индикатором служил конго-красный, позволяющий лучше установить точку перехода. Реакции 5 и 6 протекают практически мгновенно. Скорость реакции 10 также очень велика. Эти три реакции изучены только качественно.

Все остальные реакции с целью установления их порядка изучались при различных концентрационных вариациях.

Установлено, что скорость всех изученных реакций находится в прямопропорциональной зависимости как от концентрации комплекса, так и от концентрации амина. Это дает возможность предположить, что реакции 1—4, 7—9, 11—14 являются реакциями второго порядка.

Для всех перечисленных выше реакций была установлена температурная зависимость, вычислены энергии активации и предэкспоненциальный фактор.

Константы скорости для взаимодействия $K_2[PtX_4]$ с аминами рассчитывались по уравнению

$$K = \frac{1}{t \cdot b} \ln \frac{a}{a-x} \text{ л мол. сек},$$

где K — константа скорости;
a — начальная концентрация амина — *мол/л*;
b — начальная концентрация комплекса — *мол/л*;
x — уменьшение концентрации амина к моменту времени t.

Константы скорости для случаев взаимодействия моноаминов $K[PtACl_3]$ с метил- и этиламином в зависимости от

соотношения концентрации реагентов вычислялись по одному из уравнений:

$$K = \frac{x}{t \cdot a(a-x)}; \quad K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

В этих уравнениях K, a, b, x имеют те же значения, что и в приведенном ранее уравнении.

Следует заметить, что взаимодействие солей $K[PtACl_3]$ с этиламином и $K[PtPyCl_3]$ как с метил-, так и с этиламином при соотношении комплекса к амину = 1 : 1 затрудняется быстро идущими гидролитическими процессами. Повышение концентрации амина подавляет эти процессы. С целью устранения их влияния при изучении зависимости скорости реакции от концентрации комплекса была выбрана такая концентрация амина, при которой подавлялись гидролитические процессы, и константа скорости реакции практически сохраняла свое постоянство. При таких же условиях была изучена и температурная зависимость для этих реакций (11, 13, 14).

Обсуждение результатов

При сравнении результатов этой работы с полученными ранее А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным оказалось, что все изученные амины по скорости их взаимодействия с $[PtX_4]^{-2}$, где $X = Cl^-$, Br^-, J^-, CNS^-, и $[PtACl_3]^-$, где А — аммиак или пиридин, могут быть расположены в следующий ряд:

$$NH_3 < C_2H_5NH_2 < CH_3NH_2 < C_5H_5N.$$

Этот ряд лишь несколько нарушается для роданоплатинита, где этиламин внедряется с чуть бо́льшей скоростью, чем метиламин.

Однако обращает на себя внимание практическое постоянство отношений констант скоростей реакций при одной и той же температуре при переходе от $K_2[PtCl_4]$ к $K_2[PtBr_4]$. Это отношение для различных аминов близко к 6,5. Это отношение довольно близко и к отношению соответствующих периодов полуобмена для реакций $K_2[PtCl_4] + 4KCl^*$ и $K_2[PtBr_4] + 4KBr^*$. Эти данные свидетельствуют о гораздо бо́льшей реакционной способности координаты Br—Pt—Br по сравнению с Cl—Pt—Cl не только в отношении скоростей обмена, но и в отношении скоростей реакций замещения ацидогрупп на амин.

Сравнение констант скоростей взаимодействия роданоплатинита с аминами с соответствующими данными для хлоро- и бромоплатинита показывает еще бо́льшую реакцион-

ную способность координаты CNS—Pt—CNS (~ в 100—200 раз больше реакционной способности координаты Cl—Pt—Cl и в 20—30 раз больше таковой для Br—Pt—Br). Эти отношения также довольно близки к отношениям соответствующих периодов полуобмена в системах $K_2[Pt(CNS)_4]+4KCNS^*$ $K_2[PtCl_4]+4KCl^*$ и $K_2[PtBr_4]+4KBr^*$.

Факт мгновенного протекания реакции иодоплатинита с аминами свидетельствует о еще бо́льшей реакционной способности координаты J—Pt—J.

Если учесть то, что по термодинамической прочности платиниты должны располагаться в такой последовательности

$$[PtCl_4]^{-2} < [PtBr_4]^{-2} < [Pt(CNS)_4]^{-2} < [PtJ_4]^{-2},$$

то установленный А. А. Гринбергом с сотрудниками факт обратного соответствия между термодинамической прочностью связи и скоростью изотопного обмена может быть отнесен и к реакциям замещения ацидогруппы на амин: чем прочнее платинит, тем быстрее происходит замещение.

Необходимо отметить, что разница в реакционной способности координат Cl—Pt—Cl, Br—Pt—Br и CNS—Pt—CNS в отношении реакций замещения ацидогруппы на амин убывает с температурой.

Исследования показали, что скорость замещения первого атома хлора в $K_2[PtCl_4]$ метил- или этиламином в 2—3 раза меньше скорости замещения атома хлора в $K[PtNH_3Cl_3]$ этими же аминами. Этот факт подтверждает наличие цисвлияния, оказываемого молекулой аммиака на Cl^-, и в отношении вступления во внутреннюю сферу комплекса метил- или этиламина.

Скорости внедрения этих аминов в пиридиновую соль Косса значительно больше скорости их внедрения в платинит (4—5 раза). Отсюда следует, что под влиянием молекулы пиридина увеличение подвижности атомов хлора, стоящих в цис-положении к нему, происходит в бо́льшей степени чем увеличение подвижности атомов хлора под влиянием молекулы аммиака. По-видимому, цисвлияние пиридина больше такового для аммиака приблизительно в два раза.

Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtBr_4]$ с метиламином и этиламином. Результаты сопоставлены с полученными ранее данными по кинетике взаимодействия этих соединений с аммиаком и пиридином.

2. Изучена кинетика взаимодействия $K_2[Pt(CNS)_4]$ с аммиаком, метил- и этиламином.

3. Показана бо́льшая реакционная способность координат Br—Pt—Br по сравнению с Cl—Pt—Cl и еще значительно бо́льшая реакционная способность координат CNS—Pt—CNS и J—Pt—J в отношении реакций замещения ацидогрупп на метил-, этиламин и аммиак.

4. Все реакции охарактеризованы значениями энергии активации и предэкспоненциального фактора.

5. Показана зависимость реакционной способности координат от температуры.

6. Установлен факт цисвлияния NH_3 и Py, находящихся во внутренней сфере комплексного соединения, выражающийся в лабилизации цис-стоящих хлоров при реакциях замещения их на этил- и метиламин.

7. Показано, что цисвлияние молекул пиридина на стоящие рядом ионы хлора больше цисвлияния аммиака приблизительно в 2,5 раза по отношению к вступлению во внутреннюю сферу метил- или этиламина.

8. Установлено, что по скорости внедрения во внутреннюю сферу указанных комплексных соединений платины изученные амины могут быть в основном расположены в ряд

$$NH_3 < C_2H_5NH_2 < CH_3NH_2 < C_5H_5N.$$

Обсуждается причина такого расположения аминов.

Публикации по материалам, вошедшим в диссертацию

1. *А. А. Гринберг, Д. Б. Смоленская.* «Кинетика взаимодействия платинитов с аминами». ЖНХ № 1, 95, 1961.

2. *А. А. Гринберг, Д. Б. Смоленская.* «Кинетика взаимодействия солей типа Косса с аминами». ЖНХ № 1, 103, 1961.

3. *A. A. Grinberg, S. S. Borsakova, I. N. Kukuskin, V. E. Mironov, L. E. Nikol'skaja, D. B. Smolenskaja*, und *G. A. Sagisultanova* „Über die kinetik der austausch — und ersatzreaktionen in platin — komplexen" Svensk Kemisk Tidskrift 73, 4, 1 61.

4. *А. А. Гринберг, Д. Б. Смоленская.* «О кинетике взаимодействия платиновых комплексов с аминами». Тезисы докладов Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Госхимиздат, (1960). 13 стр.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических наук АН СССР