

NOVÉ ÚDAJE O KINETIKE SUBSTITUČNÝCH REAKCIÍ A O VZÁJOMNOM
VPLYVE KOORDINOVANÝCH SKUPÍN*

A. A. GRINBERG

Leningradský technologický inštitút Lensovietu

Za posledné roky sa viaceré práce [1—4] zaoberali kvantitatívnou charakteristikou *trans*-efektu** a predložili sa aj nové objasnenia [5—9] tohto dôležitého javu objaveného I. I. Čerňajevom.

Organizačný výbor konferencie o zákonitosti *trans*-efektu r. 1952 navrhol [10] Čerňajevovu zákonitosť formulovať takto: „V zlúčeninách so štvorcovou alebo oktaedrickou štruktúrou vnútornej sféry, v strede ktorej je komplexotvorný atóm, rýchlosť substitučnej reakcie každého atómu (alebo molekuly), viazaného s týmto centrálnym atómom, je určená povahou liganda na opačnom konci uhlopriečky. Na pevnosť väzby kovu s ľubovoľným ligandom vplyva teda len veľmi málo povaha atómov alebo molekúl, ktoré s touto väzbou susedia; naproti tomu atómy alebo molekuly, ktoré sú v najvzdialenejšej oblasti molekuly komplexnej zlúčeniny (v *trans*-polohe) určenej uhlopriečkou štvorca, majú na túto väzbu silný vplyv.“

Prvá časť tejto definície vyjadruje kinetickú stránku *trans*-efektu. Druhá časť spája rýchlosť substitúcie (kinetickú veličinu) s pevnosťou väzby (t. j. s termodynamickou veličinou).***

* Prednesené pri príležitosti návštevy akademika A. A. Grinberga na Oddelení anorganickej chémie Chemického ústavu SAV v Bratislave dňa 8. 9. 1958. Z ruštiny preložil M. Zikmund.

** Pre označenie tohto javu používame v slovenčine termín *trans*-efekt v súhlase s novšou sovietskou i americkou [17] literatúrou. V sovietskej literatúre sa termín „*trans*-effekt“ (napr. [10], str. 58) používa obvykle v rovnakom význame ako termín „*effekt* *trans*vlijanija“ alebo dokonca „*trans*vlijanije“ (napr. [10], str. 47). Došlovným prekladom tohto termínu do slovenčiny vznikol termín *trans*pôsobenie [49, 50], ktorý však výstižnejšie označuje usmerňujúci účinok *trans*-liganda než sám jav. Pre usmerňujúci účinok liganda do polohy *trans* sa v ruštine obvykle používa tak isto termín „*trans*vlijanije“, i keď sa najnovšie pre rozlíšenie zavádza termín „*trans*-aktivnosť“ [2, 10], ktorý odporúčame používať aj v slovenčine. Namiesto ruských termínov „*addend*“ a „*zamestitel*“ používame v slovenčine termín *ligand*, ak chceme zdôrazniť, že ide o koordinované skupiny bez ohľadu na to, či sa do vnútornej koordinačnej sféry dostali adíciou alebo substitúciou. — *Pozn. prekl.*

*** Roku 1955 J. Chatt, L. A. Duncanson a L. M. Venanzi [6, 7] definovali *trans*-efekt ako tendenciu koordinovanej skupiny orientovať novú vstupujúcu skupinu do *trans*-polohy voči sebe.

A. A. Grinberg a L. J. Nikol'ská [11, 12] r. 1949 po prvý raz ukázali na príklade reakcií izotopovej výmeny v zlúčeninách platičitých, že môže nastať prípad, keď zlúčeniny stálejšie z termodynamického hľadiska môžu byť labilnejšie z kinetického hľadiska. Tento záver neskoršie potvrdili výskumy amerických autorov [13, 14].

Už dávno je známe, že termodynamika a kinetika nemusia byť vo vzájomnej zhode. Jednako v tomto prípade je pozoruhodná ich protikladnosť. V každom prípade je zrejmé, že prvú časť spomínanej definície možno používať ako kinetickú definíciu *trans*-efektu. Avšak niet pochybností, že *trans*-efekt má aj termodynamickú stránku. Osobitne zjavne to vyplýva z údajov svedčiacich o vplyve *trans*-ligandov na disociáciu koordinovaných molekúl obsahujúcich protón za vzniku kyselín alebo zásad [15—17].

Definíciu *trans*-efektu, ktorá môže zahrňovať kinetickú i termodynamickú stránku javu, navrhol A. A. Grinberg ešte r. 1936. Podľa tejto definície [18] *trans*-efekt je priblíženie koordinovaných skupín k tým vlastnostiam, ktoré ich charakterizujú v nekoordinovanom stave.

Túto definíciu možno principiálne vzťahovať na ľubovoľné vlastnosti. Napríklad chloridový ión v nekoordinovanom stave sa chová ako voľný ión ľahko vstupujúci do reakcií podvojnnej výmeny. Naproti tomu chloridový ión vo vnútornej koordinačnej sfére je polarizovaný a jeho schopnosť vstupovať do výmenných a substitučných reakcií je určená povahou liganda, ktorý je voči nemu v *trans*-polohe. Molekula amoniaku alebo vody, ktorá je v silnom poli vysoko nabitého centrálného iónu, má vlastnosti kyselín, ktoré sa oslabujú účinkom liganda v *trans*-polohe.

V tejto práci sa budeme zapodievať predovšetkým kinetickou stránkou *trans*-efektu. Kinetické výskumy reakcií komplexných zlúčenín platiny s amínmi začala A. D. Gelmanová a J. F. Karandaševová [1]. Ich práca mala za úlohu získať údaje pre kvantitatívne hodnotenie *trans*-aktivity jednotlivých ligandov. Na roztok komplexnej zlúčeniny typu $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{X} \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{array} \right] \text{M}$ sa účinkovalo pyridínom. Rýchlosť priebehu reakcie sa posudzovala podľa tvorby zrazeniny diamínu. A. A. Grinberg upozornil, že pri takejto metodike kinetické údaje môžu byť nespoľahlivé v dôsledku javu presýtenia.

Po zdokonalení metodiky skúmali tie isté reakcie O. J. Zviagincev a J. F. Karandaševová [2], ktorým sa skutočne podarilo získať hľadané charakteristiky jednotlivých ligandov. Ďalšie pokusy sa rozšírili aj na zlúčeniny platičité. Podrobný prehľad všetkých zistených údajov podal I. I. Čerňajev [4]. O. J. Zviagincevom a J. F. Karandaševovou zistené hodnoty rýchlostných konštánt substitučných reakcií derivátov dvojmočnej a štvormočnej platiny pri rôznych teplotách uvádzame v tab. 1 a 2, kde sú súčasne aj hodnoty aktivačných energií a logaritmu sterického faktora.

Tabuľka 1

Rýchlostné konštanty reakcií zlúčenín platnatých

Reakcia	$k \cdot 10^4$				$E_{\text{str.}}$ (kcal)	log B
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C		
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right] + \text{py}$	36,60	63,00	108,0	180,0	19,00	11,74
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & & \text{Br} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right] + \text{py}$	108,3	176,3	286,0	450,0	17,00	10,74
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right] + \text{py}$	400,0	555,1	753,4	1003,2	11,00	6,78
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{NO}_2 \end{array} \right] + \text{py}$	368,2	515,4	722,8	975,2	11,64	7,25
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & & \text{Cl} \end{array} \right] + \text{py}$	216,3	323,1	472,0	688,4	13,78	8,63
$\kappa \left[\begin{array}{ccc} \text{py} & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right] + \text{py}$	49,40	85,30	142,8	235,2	18,60	11,57

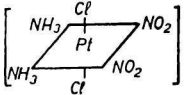
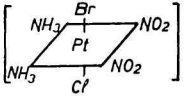
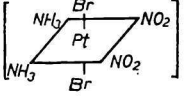
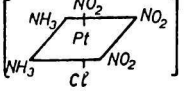
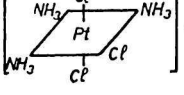
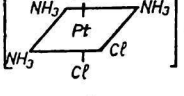
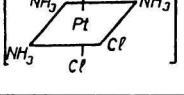
Údaje v tab. 1 a 2 ukazujú na príklade zlúčenín so štruktúrou úplne rovnakého typu, že rýchlostné konštanty (vypočítané podľa rovnice reakcie druhého rádu) charakterizujú hodnotu *trans*-aktivity chlóru, brómu a nitroskupiny v zlúčeninách platnatých a platičitých. Autori celkom správne vyvodzujú, že v zlúčeninách platnatých je *trans*-aktivita skupiny NO_2 väčšia než *trans*-aktivita brómu, pričom *trans*-aktivita brómu zreteľne prevyšuje *trans*-aktivitu chlóru.

V analogických sústavách, kde *trans*-aktívnou skupinou bol etylén, substitúcia prebiehala tak rýchlo, že nebolo možné robiť kinetické merania. Z toho vyplýva, v plnom súhlase s predtým opísanými preparatívnymi prácami I. I. Čerňajeva a A. D. Gelmanovej, že *trans*-aktivita etylénu v zlúčeninách platnatých značne prevyšuje *trans*-aktivitu nitroskupiny.

Ako ukázali O. J. Zviaginev a J. F. Karandaševová, absolútne hodnoty rýchlostných konštánt pre zlúčeniny platičité sú oveľa nižšie než v prípade zlúčenín platnatých. Avšak aj v tomto prípade *trans*-aktivita brómu prevyšuje *trans*-aktivitu chlóru. Je pozoruhodné,

Tabuľka 2

Rýchlostné konštanty reakcií zlúčenín platičitých

Reakcia	$k \cdot 10^4$				E (kcal)	$\log Z$
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C		
 $+ py$	2,820	3,050	9,000	15,56	21,10	11,93
 $+ py$	7,590	13,06	22,00	36,00	19,20	10,97
 $+ py$	5,520	9,569	16,32	—	19,65	11,16
 $+ py$	1,260	2,302	4,180	7,410	21,87	12,14
 $Cl + py$	1,880	3,42	6,052	10,56	21,25	11,86
 $Cl + py$	5,20	9,00	15,00	25,00	19,30	10,88
 $Cl + py$	0,660	1,200	2,180	3,85	21,80	11,81

že *trans*-aktivita nitroskupiny v zlúčeninách platičitých je omnoho menšia než *trans*-aktivita chlóru. Táto skutočnosť, ktorú nezávisle zistili aj G. B. Bokij a S. S. Bacanov [19], ďalej I. I. Čerňajev a G. S. Muravejská [20], ako aj A. D. Gelmanová a L. N. Essenová [21], jednoznačne ukázala, že rady skupín usporiadaných podľa prejavujúcej sa *trans*-aktivity nemajú absolútny charakter, takže poradie skupín môže byť vo všeobecnosti rozdielne pre rovnaké centrálné atómy s rôznymi mocenstvami, a tým viac pre rozličné centrálné atómy. I. I. Čerňajev [4], analyzujúce údaje O. J. Zviagineva a J. F. Karandaševovej, ako aj iných autorov, venoval osobitnú pozornosť rozdielnemu chovaniu nitroskupiny vo vnútornej koordinačnej sfére nerovnakých centrálnych atómov, ako aj významu tejto neobyčajne dôležitej skutočnosti pre objasnenie rozmanitých premien zlúčenín platičitých, avšak aj zlúčenín kobaltitých, roditých a iriditých. A. A. Grinberg vo svojej prednáške na VII. všesväzovej konferencii

o chémii komplexných zlúčenín upozornil na skutočnosť, že so zvyšovaním teploty sa znižuje rozdiel v hodnotách *trans*-aktivít jednotlivých skupín. Ak porovnáваме rýchlostné konštanty vnikania pyridínu do soli $K[PtNH_3ClBrCl]$ a $K[PtNH_3Cl_3]$, pri $20^\circ C$ $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = 2,96$, pri $30^\circ C$ 2,65 a pri $35^\circ C$ 2,5.

Ak tú istú reakciu porovnáваме v prípade $K[PtNH_3ClNO_2Cl]$ a $K[PtNH_3ClBrCl]$, dostaneme pri $20^\circ C$ $\frac{k_{NO_2}}{k_{Br}} = 3,7$ a pri $35^\circ C$ 2,2.

Z porovnania diamínov platičitých uvedených v tab. 2 vyplýva pre $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}}$ pri $25^\circ C$ hodnota 2,69, pri $30^\circ C$ hodnota 2,59, pri $35^\circ C$ 2,44 a pri $40^\circ C$ 2,31. Ak porovnáваме triamíny uvedené v tej istej tabuľke, $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}}$ pri $25^\circ C$ bude mať hodnotu 2,76 a pri $40^\circ C$ hodnotu 2,37.

Ako vidieť, za ostatných rovnakých podmienok hodnota *trans*-aktivity skutočne závisí od teploty. Charakter tejto závislosti pri porovnávaní *trans*-aktivity brómu a chlóru v zlúčeninách platnatých a platičitých je takmer rovnaký. V prípade nitroskupiny teplotná závislosť hodnoty jej *trans*-aktivity v zlúčeninách platnatých sa zrejme prejavuje omiečo silnejšie než pri bróme a chlóre. So zreteľom na úplne rozdielne chovanie nitroskupiny v zlúčeninách platnatých a platičitých možno povedať, že závislosť *trans*-aktivity nitroskupiny od fyzikálnych a chemických faktorov sa prejavuje silnejšie než v prípade halogénov.

Práce sovietskych bádateľov za posledné roky teda ukázali, že hodnota *trans*-aktivity prejavovanej skupinou A voči skupine B je funkciou povahy centrálného atómu, ako aj funkciou teploty. K tomu treba doplniť, že A. A. Grinbergovi a A. I. Dobroborskej [22] sa podarilo zistiť skutočnosť nasvedčujúcu na to, že *trans*-aktivita prejavovaná skupinou A voči skupine B závisí aj od povahy ostatných ligandov vo vnútornej koordinačnej sfére.

Takéto „*cis*-efekty“ zistil aj R. G. Pearson, C. R. Boston a F. Basolo [23] pri sledovaní rýchlosti hydratácie zlúčenín *trans*- $[Co(AA)_2Cl]X$, kde AA je cyklický ligand obsadzujúci dve koordinačné miesta.

Prv než prejdeme k podrobnejšiemu štúdiu nových údajov o vzájomnom vplyve skupín vo vnútornej koordinačnej sfére, zhodnotíme výsledky výskumov izotopovej výmeny v komplexných zlúčeninách.*

* Závery našich prác o izotopovej výmene sú v súhlase s výsledkami systematických výskumov elektrickej vodivosti komplexných zlúčenín, ktoré urobili I. I. Čerňajev, S. I. Choruzenkov a M. M. Jakšin, ďalej s údajmi N. K. Pšenicyna a S. I. Ginzburgovej o pomalej hydrolyze komplexných chloridov, ako aj s polarografickými údajmi A. N. Frumkina a N. V. Nikolajevovej.

Vo svojich prvých prácach sme konštatovali sám fakt izotopovej výmeny ligandov v komplexných zlúčeninách platiny a paládia, závislosť rýchlosti výmeny od povahy koordinovaných skupín, ďalej skutočnosť, že v zlúčeninách trojmocného irídia nedochádza k izotopovej výmene, ako aj pre zlúčeniny platnaté charakteristický fakt opačnej závislosti medzi termodynamickou stálosťou komplexu rozpusteného vo vode a rýchlosťou izotopovej výmeny.

Ďalej sme skúmali kinetiku izotopovej výmeny brómu v komplexných bromidoch platnatých a platičitých.

Analogické práce sa veľmi rozvinuli aj za hranicami. Pri zovšeobecňovaní experimentálneho materiálu H. T a u b e [24] vyslovil teóriu, podľa ktorej existencia alebo nejestvovanie rýchlo prebiehajúcej výmeny, určujúca „labilnosť“ alebo „inertnosť“ komplexu, závisí od elektrónovej štruktúry komplexotvorného atómu.

Podľa Taubeho rýchla výmena je charakteristická pre centrálné atómy s vakantným *d*-orbitom. Ak takéhoto orbitu niet, obvykle prebieha pomalá výmena. Vo väčšine prípadov je táto teória v súhlase s experimentom, avšak sú známe aj výnimky. Napríklad r. 1955 A. A. G r i n b e r g [25] poukázal na to, že experimentálne údaje o zlúčeninách platnatých nie sú v súhlase s Taubeho predstavami, keďže v zlúčeninách typu $K_2[PtX_4]$ je veľmi rozdielna rýchlosť výmeny v závislosti od povahy X. V poslednom čase sme svoje pokusy rozšírili na komplexy platnaté s neutrálnymi adendami, napríklad s tiomočovinou [26] a s etylamínom [27]. Syntéza tiomočoviny s označenou sírou alebo uhlíkom umožnila zistiť veľmi rýchlu výmenu v sústave

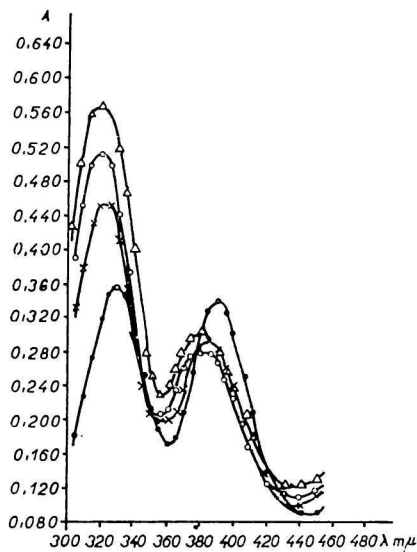
$[Pt\{SC(NH_2)_2\}_4]^{2+} + 4 \overset{*}{SC(NH_2)_2}$ a syntéza etylamínu s označeným uhlíkom zasa mimoriadne pomalý (prakticky nijaký) priebeh výmeny v sústave $[Pt(NH_2C_2H_5)_4]^{2+} + 4 \overset{*}{C_2H_5NH_2}$ (pokusy J. N. Iňkovovej).

V zlúčeninách platnatých nie sú teda len predstavitelia „labilných“ a „inertných“ komplexov v zmysle Taubeho, ale v závislosti od povahy ligandov jestvuje celá stupnica zlúčení rôzneho stupňa „labilnosti“

Pripomeňme súčasne, že v tejto skupine charakteristických „typických“ komplexov sú zlúčeniny vyznačujúce sa veľkou termodynamickou stálosťou, ako aj zlúčeniny, ktorých zdanlivá stálosť je podmienená len kinetickými príčinami (napr. tetraamíny platiny).

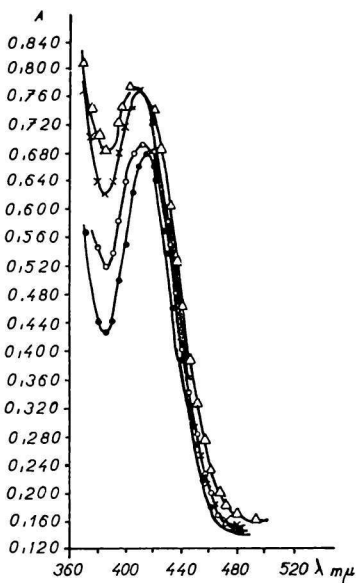
Pri podrobnejšom štúdiu mechanizmov izotopovej výmeny v zlúčeninách platnatých, paládnatých a platičitých podrobili sme zlúčeniny typu $K_2[PtX_4]$ a $K_2[PdX_4]$ kombinovanému výskumu kinetickou, spektrofotometrickou a potenciometrickou metódou, ako aj meraním pH a elektrickej vodivosti. Súbor zistených údajov umožnil získať pomerne presvedčivé predstavy o povahe procesov vo vodných roztokoch týchto zlúčení.

Na obr. 1 je absorpčné spektrum vodného roztoku $K_2[PtCl_4]$ vo viditeľnej oblasti spektra. Pri určitej koncentrácii soli a určitej teplote vzniká akési „začiatkové“ spektrum. V priebehu času pozorovať charakteristické zmeny tohto spektra. Súbežné štúdium priebehu optickej hustoty a pH ukazuje, že narastanie A v oblasti 320—340 $m\mu$ je sprevádzané znižovaním pH. V roztoku vzniká kyselina, ktorej množstvo vzrastá s časom, o čom sa možno presvedčiť titrovaním vzoriek roztoku.



Obr. 1. Premiestovanie absorpčnej krivky vodného roztoku $K_2[PtCl_4]$ ($0,55 \cdot 10^{-2}$ M) v priebehu času.

— — — čerstvo pripravený roztok
 —×—×— starnutie roztoku 24 hod.
 —○—○— starnutie roztoku 50 hod.
 —△—△— starnutie roztoku 336 hod.

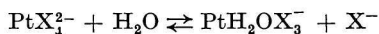


Obr. 2. Premiestovanie absorpčnej krivky vodného roztoku $K_2[PtBr_4]$ v priebehu času.

— — — čerstvo pripravený roztok
 —○—○— starnutie 90 min.
 —×—×— starnutie 5 hod.
 —△—△— starnutie 27 hod.

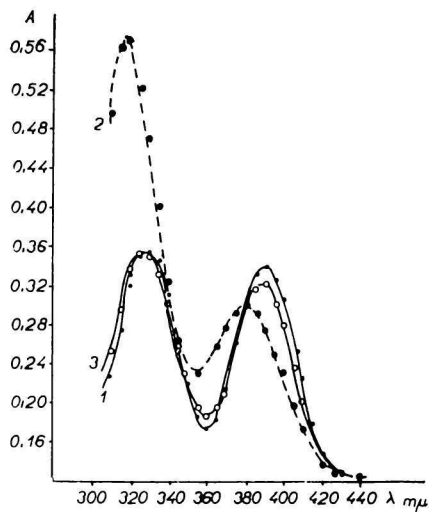
Analogický proces prebieha aj v roztoku $K_2[PtBr_4]$ (obr. 2), avšak jeho rýchlosť je v tomto prípade väčšia a stupeň premeny za rovnováhy menší.

Prvú fázu týchto premien možno vyjadriť rovnicou



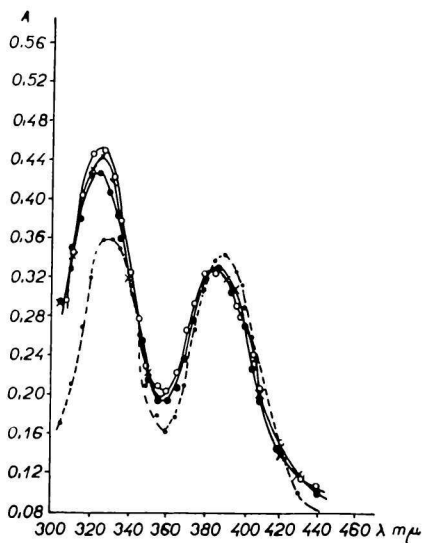
Ión $PtH_2OX_3^-$ je slabá kyselina, ktorej disociačná konštanta je rádovo 10^{-7} . V skúmanom časovom rozmedzí sú tieto hydratačné procesy vratné (pozri obr. 3 a 4). Po pridaní nadbytku iónov X^- vzniká začiatkové spektrum, ustáli sa východisková hodnota pH a rovnako ako na začiatku nie je za chladu v roztoku titrovateľná kyselina. Je prirodzené, že kinetika týchto procesov

je rozdielna pre chloridové a bromidové sústavy a závisí od koncentrácie X^- v roztoku. V bromidových sústavách substitúcia vodou i obnovovanie vnútornej koordinačnej sféry prebiehajú oveľa rýchlejšie (číselné hodnoty uvedieme neskoršie). Obdobné javy nastávajú aj v paládnatých sústavách, kde tak isto



Obr. 3. Absorpčná krivka roztoku $K_2[PtCl_4]$.

Krivka 1: čerstvo pripravený roztok, *krivka 2:* roztok starnúci 300 hod., *krivka 3:* roztok starnúci 300 hod. po pridaní 100 násobného nadbytku KCl.



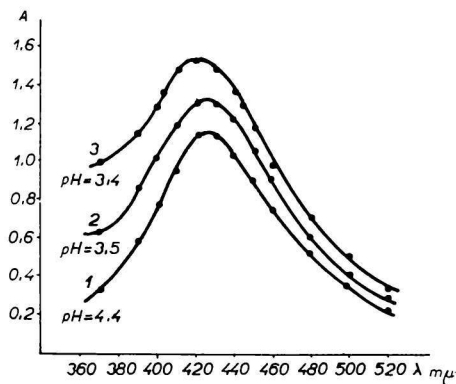
Obr. 4. Absorpčná krivka roztoku $K_2[PtCl_4]$ so štvornásobným nadbytkom KCl.

— — — čerstvo pripravený roztok
—●—●— roztok starnúci 22 hod.
—×—×— roztok starnúci 48 hod.
—○—○— roztok starnúci 14 dní.

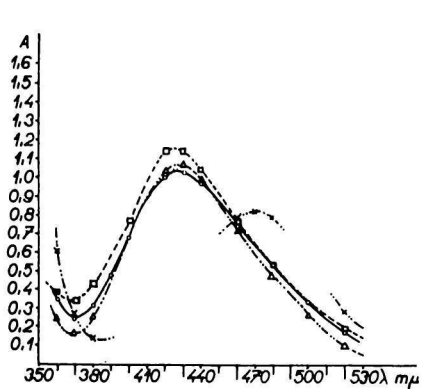
prebiehajú vratné hydratačno-hydrolytické procesy (obr. 5), ktoré možno v jednotlivých časových úsekoch zamedziť pridaním nadbytku iónov X^- . Avšak ak do paládnatých sústav pridáme z n a č n ý nadbytok iónov X^- (Cl^- alebo Br^-), dochádza k zmene optickej hustoty a k posunu maxima absorpcie (obr. 6 a 7), čo nasvedčuje na tvorbu iónov s koordinačným číslom väčším než 4, pravdepodobne $PdCl_5^{3-}$ alebo $PdCl_6^{4-}$. Tvorbu iónov takéhoto typu v prípade chloridu paládnateho prví konštatovali A. K. S u n d a r a m a E. B. S a n d e l l [28]. My sme ich údaje potvrdili a podobný jav sme zistili pri bromide paládnatom [29]. Ión $PdCl_5^{3-}$ sa tvorí pri väčšom nadbytku iónu X^- než ión typu $PdBr_5^{3-}$. Orientačné hodnoty konštánt nestálosti iónov zloženia $PdCl_5^{3-}$ a $PdBr_5^{3-}$ sú rádove 10^{-1} a 10^{-2} .

V prípade iónov $PtCl_4^{2-}$ a $PtBr_4^{2-}$ nadbytok iónov Cl^- alebo Br^- nespôsobuje v skúmanej oblasti koncentrácie a vlnových dĺžok zmenu absorpčného spektra v porovnaní so začiatočným absorpčným spektrom.

Tieto výsledky poukazujú na to, že v roztokoch $K_2[PdCl_4]$ a $K_2[PdBr_4]$ izotopová výmena koordinovaných iónov halogénu môže mať hydratačný (disociačný) i asociačný mechanizmus. Pri malých koncentráciách pridaných iónov X^- veľkú úlohu má zrejme hydratačný mechanizmus, kým pri veľkých koncentráciách sa uplatňuje asociačný mechanizmus.

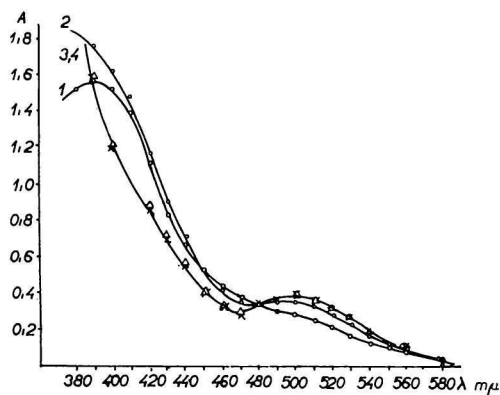


Obr. 5. Premiestovanie absorpčnej krivky roztoku $K_2[PdCl_4]$ v priebehu času. Krivka 1: po 5 minútovom starnutí, krivka 2: po 24 hodinovom starnutí, krivka 3: po 96 hodinovom starnutí.



Obr. 6. Vplyv nadbytku iónov Cl^- (pridávala sa HCl) na absorpčnú krivku roztoku $K_2[PdCl_4]$ ($0,55 \cdot 10^{-2}$ M).

- □ — □ — čerstvo pripravený roztok
- ○ — ○ — po pridaní $HClO_4$ v pomere $ClO_4^- : Pd = 200$
- △ — △ — po pridaní HCl v pomere $Cl : Pd = 5$
- × — × — po pridaní HCl v pomere $Cl : Pd = 200$



Obr. 7. Vplyv nadbytku iónov Br^- na absorpčnú krivku roztoku $K_2[PdBr_4]$. Krivka 1: $Br : Pd = 4$, krivka 2: $Br : Pd = 10$, krivka 3: $Br : Pd = 50$, krivka 4: $Br : Pd = 100$.

V prípade vodných roztokov $K_2[PtCl_4]$ a $K_2[PtBr_4]$ v súhlase s kinetickými údajmi A. A. Grinberga a G. A. Šagisultanovovej [30], ako aj L. F. Granthama, T. S. Ellemana a D. S. Martina [31] hlavnú úlohu má hydratačný mechanizmus. V prípade roztoku $K_2[PtCl_4]$ otázku mechanizmu výmeny možno zatiaľ považovať za otvorenú.

Uvedené spektrofotometrické údaje majú podstatnú dôležitosť z hľadiska úvah o pravdepodobnosti tvorby adičných medziproduktov s koordinačným číslom 5 v roztokoch komplexov platnatých. Vznik takýchto produktov považovali A. A. Grinberg a L. J. Nikolská za jeden z možných mechanizmov výmeny v zlúčeninách typu $K_2[PtX_4]$. Podobné produkty pripúšťali aj anglickí autori, napr. H. N. E. Cardwell [5], J. Chatta a spolupracovníci [6] a L. E. Orgel [9] pri objasňovaní javu *trans*-efektu.

Naše výsledky poukazujú na to, že takéto produkty vznikajú len v palád-natých sústavách, naproti tomu v prípade $K_2[PtCl_4]$ a $K_2[PtBr_4]$ treba predpokladať, že sa takéto ióny alebo netvorí v pozorovateľných množstvách, alebo že sa ich tvorba nijako neprejavuje na absorpčnom spektre odpovedajúcich roztokov.

Posledný predpoklad je málo pravdepodobný.*

Vráťme sa k substitučným reakciám.

Prác zapodievajúcich sa štúdiom kinetiky a mechanizmom substitučných reakcií v komplexných zlúčeninách je pomerne veľa. Avšak tieto práce sa takmer výlučne zaoberajú zlúčeninami kobaltitými. Ide predovšetkým o práce školy C. K. Ingolda, ako aj o výskumy F. Basola, R. G. Pearsona a ich spolupracovníkov. Tieto práce, bezprostredne súvisiace s objasnením mechanizmu priestorových preskupovaní, sú veľmi pozoruhodné. Naproti tomu prác skúmajúcich zlúčeniny platiny je len málo. Okrem už spomenutých štúdií sovietskych autorov bola uverejnená ešte práca o kinetike substitučných reakcií v niektorých zlúčeninách, ktorej autormi sú D. Banerjea, F. Basolo a K. G. Pearson [32].

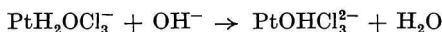
Práca amerických bádateľov prebiehala takmer v tom istom čase ako naše výskumy [33—35]. Ako ukážeme, naše výsledky a údaje amerických autorov sa navzájom dopĺňajú.

My sme skúmali kinetiku reakcií $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ a $K_2[PtBr_4]$ s alkalicým hydroxydom, $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $K[PtPyCl_3]$, $K_2[PtBr_4]$ a $K[PtNH_3Br_3]$ s amoniakom, $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$ a $K[PtPyCl_3]$ s pyridínom. Niektoré z týchto reakcií sa skúmali pri rôznych teplotách.

* Možnosť tvorby medziproduktov s koordinačným číslom 5 (na úkor orbitu 6p) je teoreticky mysliteľná v sústavách, kde sa neprejavuje vplyv coulombovskej bariéry.

Hoci z chronologického hľadiska naša prvá práca skúmajúca kinetiku substitučných reakcií sa zaoberala štúdiom zlučovania $K_2[PtCl_4]$ a $K[PtNH_3Cl_3]$ s amoniakom, objasnenie našich nových výsledkov začneme štúdiom zlučovania komplexov s alkalickými hydroxydmi.

Zlučovanie všetkých skúmaných komplexov s alkalickým hydroxydom je reakciou prvého rádu so zreteľom na komplex a reakciou nultého rádu so zreteľom na hydroxyd. Vo všetkých skúmaných prípadoch je rýchlosť reakcie určená vnikaním vody do komplexu za tvorby odpovedajúceho akvoiónu. Vzniknutý akvoión, ktorý je slabou kyselinou, prakticky okamžite reaguje s alkalickým hydroxydom za vzniku hydroxoiónu:



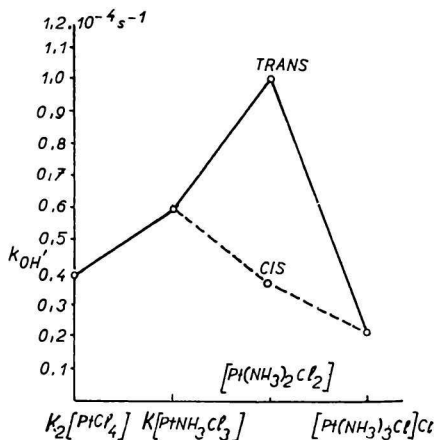
Rýchlostné konštanty k pri 25 °C, vypočítané podľa rovnice reakcií prvého rádu, sú:

pre $PtCl_4^{2-}$	$k = 0,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
pre $PtNH_3Cl_3^-$	$k = 0,60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
pre $Pt(NH_3)_3Cl^+$	$k = 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
pre $PtBr_4^{2-}$	$k = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Sú to konštanty rýchlosti vnikania vody.

Rýchlosť hydratácie $PtCl_4^{2-}$ nezávisle stanovovali aj L. F. Grantham, T. S. E l l e m a n a D. S. M a r t i n [31] ($0,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) a D. B a n e r j e a, F. B a s o l o a R. G. P e a r s o n [32] ($0,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). F. Basolo a R. G. Pearson zmerali aj rýchlosť zlučovania geometricky izomérnych solí $Pt(NH_3)_2Cl_2$ s alkalickým hydroxydom. Pre *trans*-izomér $k = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, pre *cis*-izomér $k = 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Z týchto údajov možno zostaviť graf (obr. 8), kde na osi úsečiek sú uvedené zlúčeniny tvoriace prechodný rad s iónmi $PtCl_4^{2-}$ až $Pt(NH_3)_3Cl^+$ a na osi poradníc sú hodnoty

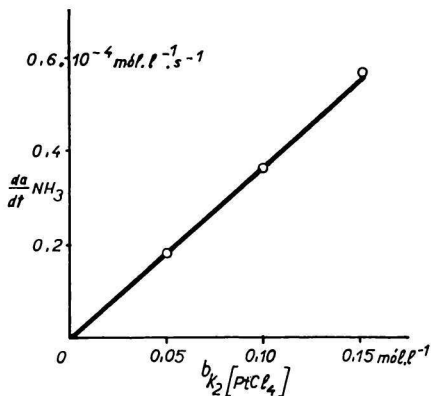


Obr. 8.

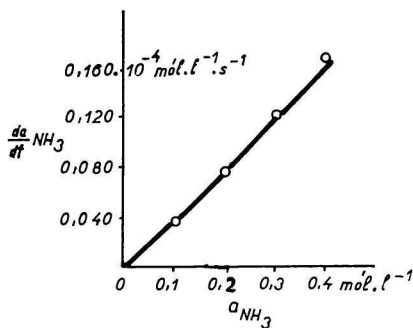
rýchlostných konštant. Z grafu vidieť, že maximum rýchlosti odpovedá *trans*-izoméru $Pt(NH_3)_2Cl_2$, naproti tomu minimum rýchlosti odpovedá iónu $Pt(NH_3)_3Cl^+$.

Rýchlosť hydratácie (alebo hydrolyzy) iónu $PtNH_3Cl_3^-$ je väčšia než rýchlosť hydratácie iónu $PtCl_4^{2-}$. Rýchlosť hydratácie iónu $PtBr_4^{2-}$ je približne 4,5 krát väčšia než iónu $PtCl_4^{2-}$.

Zlučovanie iónov PtCl_4^{2-} , $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$ a $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$ s amoniakom prebieha podľa rovnice reakcie druhého rádu. Reakčná rýchlosť je za skúmaných podmienok priamo úmerná koncentrácii komplexu i koncentrácii amoniaku. Odpovedajúce závislosti sú vyjadrené graficky (obr. 9 a 10).



Obr. 9. Koncentrácia $\text{NH}_3 = 0,2 \text{ M}$.



Obr. 10. Koncentrácia $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] = 0,1 \text{ M}$.

Priame experimentálne údaje poukazujú na to, že za ostatných rovnakých podmienok rýchlosť vnikania amoniaku do iónu $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$ je väčšia než do iónu PtCl_4^{2-} , naproti tomu do iónu PtCl_4^{2-} je oniečo väčšia než do iónu $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$. Rýchlostné konštanty sa vypočítali podľa rovnice reakcie druhého rádu. So zreteľom na skutočnosť, že Cossova soľ $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ reaguje s amoniakom rýchlejšie než $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, rýchlostná konštanta reakcie K_2PtCl_4 s amoniakom sa vypočítala aj za použitia špeciálne odvodených rovníc pre konsekutívne reakcie.

Hodnoty rýchlostných konštánt reakcie $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ s amoniakom, vypočítané rôznymi spôsobmi, navzájom sa málo líšia a vždy sú oveľa nižšie než rýchlostné konštanty reakcie iónu $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$ s amoniakom.

Rýchlostné konštanty pri 25°C , odpovedajúce začiatočným periódam reakcií (keď sa len v nepatrnom rozsahu prejavujú komplikácie v dôsledku vedľajších reakcií), sú tieto:

pre PtCl_4^{2-}	$k = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$
pre $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$	$k = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$
pre $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$	$k = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$

Za použitia hodnoty k pre $\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, zistenej výpočtom z experimentálnych údajov amerických autorov, možno zostaviť graf (obr. 11), analogický tomu, ktorý sme uviedli pre zlučovanie členov radu PtCl_4^{2-} až $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$ s alkalicým hydroxydom. Obidva grafy majú vo všeobecnosti analogický priebeh. Aj v tomto prípade maximum rýchlosti je pri $\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ a rýchlostná konštanta pre monoamoderivát je väčšia než pre chloroplatičitan, pričom pomer konštánt je väčší (2,7 namiesto 1,5).

Rýchlostné konštanty pri 25°C , ktoré sme určili pre zlučovanie s amoniakom, majú tieto hodnoty:

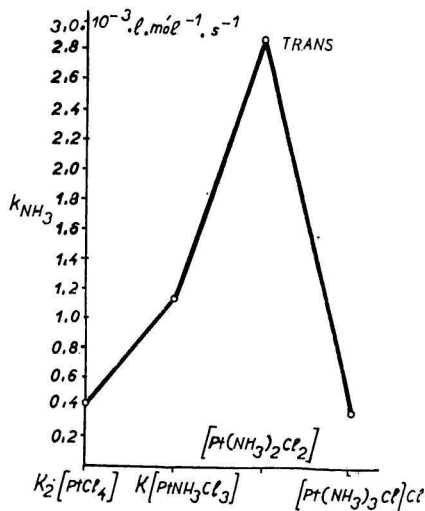
pre PtBr_4^{2-}	$k = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$
pre $\text{PtNH}_3\text{Br}_3^-$	$k = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$

Pri 25 °C pre PtBr_4^{2-} $k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ l/mól} \cdot \text{s}$. Pre $\text{PtNH}_3\text{Br}_3^-$ sa pri 25 °C nepodarilo k presne stanoviť pre veľkú rýchlosť reakcie.

V prípade zlučovania s pyridínom pri 25 °C sme zistili tieto hodnoty:

$$\begin{array}{ll} \text{pre } \text{PtCl}_4^{2-} & k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mól} \cdot \text{s} \\ \text{pre } \text{PtNH}_3\text{Cl}_3^- & k = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ l/mól} \cdot \text{s} \end{array}$$

Ďalej pre zlučovanie PtpyCl_3^- s pyridínom a s amoniakom sme dostali hodnoty $k = 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ l/mól} \cdot \text{s}$ a $1,82 \cdot 10^{-3} \text{ l/mól} \cdot \text{s}$. Dovedna sa preskúmalo 13 sústav (pokusy J. N. Kukuškina). Naše údaje, ako aj niektoré údaje iných autorov porovnávame v tab. 3 a 4.



Obr. 11.

Aktivačná energia a hodnoty logaritmu sterického faktora sa určili pre štyri sústavy. Pre tri z nich sa zistil obvyklý vzťah medzi hodnotami rýchlostných konštánt reakcie a hodnotami aktivačných energií (čím menšie E , tým väčšie k).

V sústave $K_2[\text{PtBr}_4] + \text{NH}_3$ je rýchlostná konštanta reakcie maximálna, avšak maximálna je aj hodnota aktivačnej energie (17,9 kcal, zatiaľ čo pre sústavu $K_2[\text{PtCl}_4] + \text{NH}_3$ $E = 16,6$ kcal).

V prípade sústavy $K_2[\text{PtBr}_4]$ najpozoruhodnejšia je však hodnota sterického faktora ($\log Z = 10,55$, na rozdiel od chloroplatnatanovej sústavy, kde $Z = 8,7$).

Z uvedených nových experimentálnych údajov vyplývajú tieto najdôležitejšie závery:

1. Opačná závislosť medzi termodynamickou stálosťou niektorých platnatých zlúčenín a ich kinetickou labilnosťou, ktorú sme dávnejšie zistili, vzťahuje sa nielen na reakcie izotopovej výmeny, ale aj na zlučovanie odpovedajúcich iónov s molekulami vody a amoniaku.

Komplexný ión PtBr_4^{2-} , ktorý podľa údajov W. M. L a t i m e r a [36] má menšiu hodnotu konštanty nestálosti ($K = 10^{-21}$) než ión PtCl_4^{2-} ($K = 10^{-16}$),

Tabuľka 3

Rýchlostné konštanty substitučných reakcií

Vstupujúca skupina Komplex	OH' (H ₂ O)	NH ₃	py
	s ⁻¹	l. mól ⁻¹ . s ⁻¹	l. mól ⁻¹ . s ⁻¹
$K_2 \left[\begin{array}{c} Cl \\ Pt \\ Cl \\ Cl \end{array} \right]$	0,39 · 10 ⁻⁴ 0,386 · 10 ⁻⁴ 0,32 · 10 ⁻⁴	0,42 · 10 ⁻³	1,71 · 10 ⁻³
$K \left[\begin{array}{c} Cl \\ Pt \\ Cl \\ NH_3 \end{array} \right]$	0,60 · 10 ⁻⁴	1,14 · 10 ⁻³	3,28 · 10 ⁻³
$K \left[\begin{array}{c} Cl \\ Pt \\ Cl \\ py \end{array} \right]$		1,75 · 10 ⁻³	5,71 · 10 ⁻³
$\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ Pt \\ NH_3 \\ Cl \end{array} \right] Cl$	0,22 · 10 ⁻⁴	0,37 · 10 ⁻³	
$\left[\begin{array}{c} Cl \\ Pt \\ NH_3 \\ Cl \end{array} \right]$	1,01 · 10 ⁻⁴	2,9 · 10 ⁻³	
$\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ Pt \\ Cl \\ NH_3 \end{array} \right]$	0,38 · 10 ⁻⁴		
$\left[\begin{array}{c} Br \\ Pt \\ Br \\ Br \end{array} \right]$	1,62 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻³	

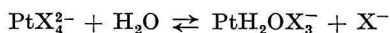
oveľa rýchlejšie vymieňa ióny Br⁻ z prostredia a tak isto oveľa rýchlejšie vstupuje do substitučných reakcií.

Neobmedzovali sme sa však na porovnanie celkových konštant nestálosti

Tabuľka 4
Kinetické charakteristiky substitučných reakcií

Reakcia	Teplota					E	$\log Z$
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C		
$K_2 \left[\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{array} \right] + NH_3$		0,27	0,42	0,68	1,07	16,6	8,7
$K \left[\begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{array} \right] + NH_3$	(0,48)	0,73	1,14	1,8	2,61	15,0	8,0
$K_2 \left[\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{array} \right] + py$	0,61	0,98	1,59	2,34		15,7	8,5
$K_2 \left[\begin{array}{ccc} Br & & Br \\ & Pt & \\ Br & & Br \end{array} \right] + NH_3$	1,17	1,94	3,1	5,5		17,9	10,55
$K \left[\begin{array}{ccc} Br & & NH_3 \\ & Pt & \\ Br & & Br \end{array} \right] + NH_3$	7,0						

vypočítaných Latimerom, ale sme experimentálne stanovili konštantu nestálosti odpovedajúcu procesu



Orientačné hodnoty týchto konštant pri 18 °C sú:

$$\begin{array}{ll} \text{pre } K_2[PtCl_4] & K = 2 \cdot 10^{-2} \\ \text{pre } K_2[PtBr_4] & K = 3 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Hodnota K_4 , ktorú sme zistili pre $K_2[PtCl_4]$, je v uspokojivom súhlase s hodnotou, ktorú nezávisle oniečo odlišným spôsobom zistili L. F. G r a n t h a m a spolupracovníci [31].

Tieto údaje presvedčivo ukazujú, že tzv. typické komplexy treba charakterizovať nielen termodynamickými parametrami, predovšetkým celkovou

konštantou nestálosti (alebo stálosti) a konštantami stupňovitej disociácie komplexu, ale aj kinetickými parametrami, najmä rýchlosťou dosiahnutia solvatačných rovnováh, uvádzanými s konštantami nestálosti.

Komplexné ióny možno charakterizovať aj dobou polovičného dosiahnutia solvatačných rovnováh.

2. Nové údaje o rýchlosti izotopovej výmeny symetrických komplexov platnatých, obsahujúcich také neutrálne ligandy, ako sú molekuly tiomočoviny a etylamínu, umožňujú dodatočne odôvodniť predtým naznačenú paralelu medzi rýchlosťou izotopovej výmeny liganda a jeho *trans*-aktivitou v koordinačnej sfére Pt(II). Možno sa preto pokúsiť aj o predpoveď a predvídať rýchlu výmenu (labilnosť podľa Taubeho) v komplexoch platnatých s ligandami, ako sú terciárne fosfíny typu $P(C_2H_5)_3$, fosfity typu $P(OC_2H_5)_3$ a sulfidy typu R_2S .

3. Zistilo sa, že rýchlosť vnikania amoniaku a pyridínu do iónov typu $PtNH_3Cl_3^-$ (resp. $PtNH_3Br_3^-$) oveľa prevyšuje rýchlosť vnikania amoniaku alebo pyridínu do iónov typu PtX_4^- .

Z porovnania údajov možno vyvodzovať, že ide o vnútromolekulový *cis*-efekt, prejavujúci sa zvýšenou pohyblivosťou a reaktívnosťou atómov chlóru alebo brómu, ktoré sú v *cis*-polohe voči molekule amoniaku alebo pyridínu. Rýchlostná konštanta vnikania amoniaku do iónu $PtNH_3Cl_3^-$ 2,7 krát prevyšuje odpovedajúcu konštantu pre ión $PtCl_4^-$.

V analogickej sústave bromoderivátov dochádza k približne 6 násobnému prevýšeniu (pri 15 °C). Rýchlostná konštanta vnikania amoniaku do iónu $PtPyCl_3^-$ je približne 1,6 krát väčšia než do iónu $PtNH_3Cl_3^-$. Vzbudzuje to dojem, že v tomto prípade *cis*-aktivita pyridínu je väčšia než *cis*-aktivita amoniaku.

K analogickému záveru môžeme dôjsť pri porovnávaní pomerov rýchlostných konštánt pre sústavy $PtCl_4^- + py$ a $PtPyCl_3^- + py$ (v druhom prípade hodnota *k* je približne 3,5 krát väčšia). Treba brať do úvahy aj skutočnosť, že pyridín vo všetkých skúmaných prípadoch vnikal do komplexov rýchlejšie než amoniak. Zporovnania hodnôt *cis*-efektu, vyjadrených rýchlostnými konštantami reakcie, s hodnotami *trans*-efektu, ktoré zistili O. J. Zviagincev a J. F. Karandaševová, vyplýva, že tieto hodnoty sú navzájom úplne porovnateľné.

Cis-efekt je oveľa silnejší na koordináte $Br-Pt-Br$ než na koordináte $Cl-Pt-Cl$. Na koordináte $NH_3-Pt-Cl$, ak sa vôbec prejavuje, je veľmi slabý. Zdá sa, že *cis*-efekt sa dostatočne výrazne prejavuje na koordinátach, ktoré sú charakteristické aj pre *trans*-efekt.

Cis-efekt sa spozoroval aj v prípade reakcie izotopovej výmeny brómu v sústave $PtNH_3Br_3^- + 3Br^-$ (pokusy G. A. Šagisultanovovej). Doba polovičnej výmeny v tejto sústave za rovnakých teplotných a koncentračných podmienok je približne 1,5 krát menšia (t. j. výmena prebieha rýchlejšie) než v prípade $PtBr_4^-$ (zistené hodnoty sú 78 minút a 120 minút pri 25 °C). Štúdium kinetiky

v posledne spomínanej sústave je aj samo osebe značne pozoruhodné. Napríklad presné zisťovanie závislosti $r \propto c \cdot h \cdot l \cdot o \cdot s \cdot t \cdot i$ výmeny od koncentrácie komplexného iónu $\frac{d \log k}{d \log C}$ ukázalo, že táto hodnota za skúmaných podmienok je približne 2, t. j. reakcia je bimolekulová so zreteľom na komplex.

4. S ohľadom na to, že *cis*-efekt je ešte len veľmi „mladý“, ako aj na to, že niet nijakého všeobecne prijateľého hľadiska na povahu I. I. Čerňajevom už dávno objaveného *trans*-efektu, nie je zatiaľ dostatočné množstvo údajov pre vypracovanie odpovedajúcej teórie. Možno vyslovovať len hypotézy, ktoré je potrebné ďalej preverovať.

Predovšetkým vzniká otázka, či opísaný *cis*-efekt je niečím nezávislým od *trans*-efektu alebo či tieto efekty vnútorne súvisia. Z najvšeobecnejších dôvodov sme toho názoru, že vnútorne súvisia a že v tejto etape je účelné skúmať *cis*-efekty uvedeného typu* ako jav zmeny *trans*-aktivity liganda vplyvom susedov vo vnútornej koordinačnej sfére. Ako sme už ukázali, údaje O. J. Zviaginceva a J. F. Karandaševovej svedčia o tom, že hodnota *trans*-aktivity na danej koordináte závisí od mocenstva centrálného atómu a od teploty. Tam sa súčasne uviedlo, že výsledky A. A. Grinberga a A. I. Dobroborskej poukazovali na závislosť *trans*-aktivity od povahy ostatných skupín vo vnútornej koordinačnej sfére dvojmocnej platiny.

V spomínanej poslednej práci sa zistilo zníženie *trans*-aktivity nitroskupiny, koordinovanej pri atóme dvojmocnej platiny, účinkom koordinovaných jodidových iónov nahromadených v *cis*-polohe voči skupine NO_2 .

Ak z hľadiska nových údajov pozorne preštudujeme tab. 1, zistíme, že v ióne $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{Pt} \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]^-$ *trans*-aktivita skupiny NO_2 voči protihlávku atómu chlóru je oniečo menšia než v ióne $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{Pt} \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right]^-$

V prípade zlúčení platnatých, kde je najviac údajov charakterizujúcich *trans*-efekt, možno považovať za zistené, že koordinácia skupín o veľkej *trans*-aktivite znižuje ľahkosť oxydácie centrálného atómu, t. j. sťažuje jeho prechod na platínu štvormocnú [37—40].

Z toho vidieť, že koordinácia takých ligandov, ktoré majú redukčné vlastnosti, súvisí s akousi formou vzájomného pôsobenia valenčných *5d*-elektrónov platiny s elektrónovými sústavami ligandov.

V polarizačnej schéme objasnenia *trans*-efektu, ktorú svojho času navrhol

* Ako sme už ukázali [22], charakter *cis*-aktivity musí v oveľa väčšej miere závisieť od povahy susedných ligandov než charakter vzájomného pôsobenia skupín oddelených centrálnym atómom. Napríklad dobre mysliteľné je vzájomné pôsobenie susedných ligandov prostredníctvom vodíkovej väzby.

B. V. Nekrasov a A. A. Grinberg, sa predpokladalo, že v *trans*-polohe voči aktívnejšiemu ligandu A dochádza, ako by sme teraz povedali, k zvýšeniu hustoty elektrónového oblaku, ktoré spôsobuje odpudzovanie liganda B.

Neskúmali sme otázku, čo sa konkrétne deje s týmto posunutým „elektrónovým oblakom“

A. D. Gelmanová [41] prvá vyslovila názor, že elektróny nenasýtených molekúl typu etylénu môžu vstupovať do vzájomných vzťahov s valenčnými elektrónmi dvojmocnej platiny, ktorá sa pri tom stáva „quasi“-štvormocnou. J. Chatt a jeho spolupracovníci rozvinuli ideu A. D. Gelmanovej a došli k predstave, že schopnosť liganda byť *trans*-aktívnym je podmienená jeho spôsobilosťou tvoriť s atómami dvojmocnej platiny dvojité väzby. Táto „dvojitá väzba“ sa podľa J. Chatta tvorí v dôsledku posunu valenčného elektrónového páru dvojmocnej platiny smerom k tomu ligandu, ktorý má π -orbity (napr. C_2H_4 , CO, NO_2) alebo nezaplnené *d*-orbity. Väzby, ktoré sa pri tom tvoria, nazýva J. Chatt [6, 7] „datívnymi“

I. I. Čerňajev vo svojom už spomenutom článku podal kritickú analýzu predstáv J. Chatta a jeho spolupracovníkov. Vyslovil pri tom názor, že sa *trans*-efekt vyskytuje nielen pri zlúčeninách platnatých, preto sa jeho všeobecná teória nemôže opierať o zvláštnosti elektrónovej štruktúry, ktorá charakterizuje výlučne dvojmocnú platinu.

S týmto názorom bezpochyby treba súhlasiť. V budúcej všeobecnej teórii *trans*-efektu, ktorá sa môže rozvinúť po nahromadení kvantitatívneho experimentálneho materiálu o iných centrálnych atómoch, dvojmocná platina dozaista bude veľmi význačným osobitným prípadom. Je možné, že J. Chatt [6, 7] má pravdu, keď hovorí, že „sotva ktorý kov v obvyklom mocenstve, s výnimkou trojmocného zlata, môže prejavovať takú silnú *trans*-aktivitu ako dvojmocná platina“

Pretože *cis*-efekty spomínaného typu boli zistené na zlúčeninách dvojmocnej platiny, ako aj preto, že zvýšenie *trans*-aktivity v zlúčeninách platnatých súvisí so vzájomným účinkom dvoch valenčných *d*-elektrónov platiny a odpovedajúcich ligandov, môžeme predbežne využiť túto pracovnú hypotézu:

Ak vo vnútornej koordinačnej sfére je niekoľko skupín, ktoré môžu navzájom pôsobiť s valenčným párom dvojmocnej platiny, stupeň vzájomného pôsobenia každej z týchto skupín bude menší, než by bol v neprítomnosti ostatných susedov. Napríklad *trans*-aktivita nitroskupiny musí sa z tohto hľadiska znižovať podľa toho, či v tej istej vnútornej koordinačnej sfére sú ióny bromidové, jodidové alebo iné ešte viac *trans*-aktívne skupiny.

Naopak, ak vo vnútornej koordinačnej sfére sú skupiny, ktoré nie sú spôsobilé alebo sú len málo spôsobilé vstupovať do vzájomného pôsobenia s valenčnými elektrónmi dvojmocnej platiny, musí sa zvýšiť účinnosť *trans*-aktívnych ligandov. Z tohto hľadiska možno pochopiť pozorované zvýšenie reaktivity

koordinát Br—Pt—Br a Cl—Pt—Cl účinkom molekúl NH_3 a pyridínu. Je úplne zrejme, že z tohto hľadiska sa *cis*-efekty môžu prejavovať ako v zosilnení, tak i v oslabení *trans*-efektu. Či táto hypotéza vydrží tlak ďalších faktov, nemožno ešte predvídať.

Treba však zdôrazniť, že nezávisle od toho, či *cis*-efekt považujeme za dôsledok zmeny hodnoty *trans*-efektu alebo za samostatný jav (bezpochyby môžu byť aj také formy *cis*-efektov), Čerňajevova zákonitosť *trans*-efektu i hromadiace sa fakty prejavu *cis*-efektu odrážajú idey A. M. Butlerova o vzájomnom vplyve v š e t k ý c h atómov v molekule.

5. V celom rade laboratórií pri výskume javu izotopovej výmeny v komplexných zlúčeninách sa spozorovalo, že v jednotlivých prípadoch rýchlostí reakcií zjavne závisela od osvetlenia. Treba spomenúť napr. prácu A. W. A d a m s o n a a J. M. G r u n l a n d a [42], ktorí spozorovali urýchlenie výmeny brómu v PtBr_6^{2-} pri osvetlení, ďalej analogické práce vykonané v našom laboratóriu [43], ako aj len celkom nedávno zistenú silnú citlivosť vodného roztoku $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Br}_3]$ voči svetlu.

Ďalej je nevyhnutné upozorniť na prácu R. L. R i c h a a H. T a u b e h o [44], ktorí zistili závislosť rýchlosti výmeny v chlorokomplexoch platiny od prítomnosti stôp oxidovadiel a redukovadiel, ako aj na prácu R. D r e y e r a [45], ktorý spozoroval, že rýchlosť izotopovej výmeny v kyslých roztokoch $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ a $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ závisí ako od osvetlenia, tak aj od stôp prímiesí v roztoku.

Tieto zistenia sú veľmi pozoruhodné a nástojčivo nabádajú k systematickému štúdiu výmenných a substitučných reakcií v komplexných zlúčeninách účinkom žiarenia o rôznych vlnových dĺžkach a za prítomnosti katalyzátorov.

6. Vo svojom už neraz spomenutom veľmi pozoruhodnom článku autor náuky o *trans*-efekte akademik I. I. Čerňajev dotýka sa neobyčajne aktuálnej otázky *trans*-efektu v prípade ostatných prvkov odlišných od platiny. Porovnáva známe údaje o vlastnostiach nitrozlučenín ródia, irídia a trojmocného kobaltu a dochádza k záveru, že „1. chovanie nitroskupiny v nitrozlučeninách štvormocnej platiny je výnimočné a nemá analógiu v chémii iných prvkov. Jednako jav zmeny poradia hodnôt *trans*-aktivity ligandov v závislosti od povahy centrálného atómu môže pravdepodobne nastávať často, ako o tom svedčia vlastnosti triamo-halogeno-dinitrokobaltitého komplexu, kde nepozorovať väčší rozdiel medzi chlóróm, brómóm a jódóm; 2. v prípade kobaltu hodnota *trans*-aktivity halogénov ubúda so zväčšovaním atómovej váhy; naproti tomu v zlúčeninách platiny, nezávisle od jej mocenstva, je priebeh opačný; 3. programom pre najbližšiu budúcnosť je presné porovnávanie *trans*-aktivít rozličných prvkov, ktoré v podobe centrálnych atómov vchádzajú do komplexných zlúčenín“.

Príhodnosť rozsiahleho nastolenia takejto úlohy ešte viac zdôrazňujú pozoru-

hodné výskumy R. G. Pearsona a F. Basola [46], ktorí zistili, že v zlúčeninách kobaltitých *trans*-aktívne sú také skupiny ako NO_2^- a SO_3^{2-} avšak nie ióny halogénov, ďalej práce A. V. Ablova [47], Ganieva, práce J. G a ž u [48—50] o *trans*-efekte v zlúčeninách mednatých atď.

Súhrn*

Autor po objasnení pojmu *trans*-efektu zaoberal sa jeho kinetickou charakteristikou. Ukázal, že hodnota *trans*-aktivity skupiny A voči skupine B závisí od povahy centrálného atómu, od teploty a od povahy ostatných ligandov vo vnútornej koordinačnej sfére.

Z údajov izotopovej výmeny v komplexných zlúčeninách vyplýva, že v roztokoch $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ a $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ izotopová výmena koordinovaných iónov halogénu môže prebiehať hydratačným (disociačným) i asociačným mechanizmom. V prípade vodných roztokov $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ a $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ hlavnú úlohu má hydratačný mechanizmus.

Takzvané typické komplexy treba charakterizovať nielen termodynamickými, ale aj kinetickými parametrami. V práci uvedené údaje odôvodňujú predtým naznačenú paralelu medzi rýchlosťou izotopovej výmeny liganda a jeho *trans*-aktivitou v koordinačnej sfére Pt(II).

Z údajov o rýchlosti vnikania molekúl amoniaku a pyridínu do iónov typu $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$ autor vyvodil záver o vnútromolekulovom *cis*-efekte, ktorý sa prejavuje zvýšením pohyblivosti a reaktívnosti atómov chlóru alebo brómu v *cis*-polohe voči molekule amoniaku alebo pyridínu. *Cis*-efekt sa môže prejavovať v zosilnení i v oslabení *trans*-efektu. Čerňajevova zákonitosť *trans*-efektu i hromadiace sa fakty prejavu *cis*-efektu sú odrazom ideí A. M. Butlerova o vzájomnom vplyve všetkých atómov v molekule.

Za veľmi aktuálny považuje autor aj výskum výmenných a substitučných reakcií komplexných zlúčenín účinkom žiarenia o rôznych vlnových dĺžkach a za prítomnosti katalyzátorov, ako aj štúdium *trans*-efektu pri ostatných prvkoch, než je platina.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ПО ВЗАИМНОМУ ВЛИЯНИЮ КООРДИНИРОВАННЫХ ГРУПП

A. A. ГРИНБЕРГ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Выводы

После определения понятия трансвлияния автор обсуждал его кинетическую характеристику и показал, что величина трансвлияния, оказываемого группой А на группу В, зависит от природы центрального атома, от температуры и также от природы других заместителей во внутренней координационной сфере.

* Zostavil prekladateľ.

При обсуждении данных изотопного обмена в комплексных соединениях показал, что в растворах $K_2[PdCl_4]$ и $K_2[PdBr_4]$ изотопный обмен координированных ионов галогена может происходить как по гидратационному (диссоциационному), так и по ассоциативному механизму. В случае водных растворов $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtBr_4]$ основную роль играет гидратационный механизм.

Так называемые типичные комплексы необходимо характеризовать не только термодинамическими параметрами, но также кинетическими параметрами. В статье приведенные данные обосновывают ранее намеченный параллелизм между скоростью изотопного обмена адденда и его способностью к трансвлиянию в координационной сфере Pt(II).

Сопоставлением данных о скорости внедрения аммиака и пиридина в ионы типа $PtNH_3Cl_3^-$ автор сделал вывод о внутримолекулярном эффекте *cis*-влияния, выражающемся в увеличении подвижности и реакционной способности атомов хлора или брома, находящихся в *cis*-положении к молекуле аммиака или пиридина. *Cis*-эффекты могут сказываться как в усилении, так и в ослаблении трансвлияния. Закономерность трансвлияния Черняева и накапливающиеся факты проявления *cis*-влияния отражают идеи А. М. Бутлерова о взаимном влиянии всех атомов в молекуле.

Чрезвычайно актуальным считает автор систематическое изучение реакций обмена и замещения в комплексных соединениях под влиянием излучений различных длин волн и в присутствии катализаторов, а также вопрос о трансвлиянии у элементов, отличных от платины.

NEUE ANGABEN ÜBER DIE KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN UND ÜBER DIE WECHSELWIRKUNG DER KOORDINIERTEN GRUPPEN

A. A. GRINBERG

Technologisches Institut „Lensoviet“, Leningrad

Zusammenfassung

Nach Erläuterung des Begriffes *trans*-Effekt wird dessen kinetische Charakteristik besprochen. Es wird gezeigt, dass ein Wert der *trans*-Aktivität der Gruppe A gegenüber der Gruppe B vom Charakter des Zentralatoms, der Temperatur und vom Charakter der übrigen Liganden in der inneren Koordinationssphäre abhängig ist.

Aus den Ergebnissen des Isotopenaustausches in den Komplexverbindungen folgt, dass der Isotopenaustausch der koordinierten Halogenionen in Lösungen von $K_2[PdCl_4]$ und $K_2[PdBr_4]$ in Form vom Hydratations- (Dissoziations-) sowie auch Assoziationsmechanismus vorgehen kann. In wässrigen Lösungen $K_2[PtCl_4]$ und $K_2[PtBr_4]$ ist an dem Isotopenaustausch vorwiegend der Hydratationsmechanismus beteiligt.

Es ist notwendig die sogenannten typischen Komplexe nicht nur durch thermodynamische sondern auch durch kinetische Parameter zu charakterisieren. Vorliegende Angaben begründen die vorher angedeutete Parallele zwischen der Geschwindigkeit des Isotopenaustausches und der *trans*-Aktivität der Liganden in der Koordinationssphäre von Pt(II).

Aus den Angaben über die Geschwindigkeit mit der die Ammoniak- und Pyridinmoleküle in Komplexionen vom Typus $PtNH_3Cl_3^-$ eindringen, wird die Schlussfolgerung über den intramolekularen *cis*-Effekt, der sich durch die erhöhte Beweglichkeit und Reaktivität der Chlor- und Bromatome in der *cis*-Stellung zu dem Ammoniak- oder Pyridinmolekül auswirkt, bezogen. Der *cis*-Effekt kann sich durch die Verstärkung sowie auch durch die Schwächung des *trans*-Effektes auswirken. Die durch Tscherniaew entdeckte Gesetzmässigkeit des *trans*-Effektes sowie auch das Anhäufen von Fakten der Auswirkung des

cis-Effektes sind im Einklang mit A. M. Butlerows Ideen über die Wechselwirkung aller Atome im Molekül.

Die Forschung auf dem Gebiete der Austausch- und Substitutionsreaktionen unter Einwirkung von Strahlung verschiedener Wellenlängen und unter Anwesenheit von Katalysatoren, sowie auch das Studium des *trans*-Effektes auch ausser Platin bei anderen Elementen, ist nach der Ansicht des Verfassers sehr aktuell.

LITERATÚRA

1. Gelman A. D., Karandaševa J. F., Dokl. Akad. nauk SSSR 87, 597 (1952). — 2. Zviaginцев O. J., Karandaševa J. F., Dokl. Akad. nauk SSSR 101, 93 (1955). — 3. Zviaginцев O. J., Karandaševa J. F., Dokl. Akad. nauk SSSR 108, 477 (1956). — 4. Čerňajev I. I., Ž. neorg. chim. 2, 475 (1957). — 5. Cardwell H. N. E., Chem. Ind. 1955, 422. — 6. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., Chem. Ind. 1955, 749. — 7. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., J. Chem. Soc. 1955, 4456. — 8. Bacanov S. S., Dokl. Akad. nauk SSSR 110, 390 (1956). — 9. Orgel L. E., J. Inorg. Nuclear Chem. 2, 137 (1956). — 10. Izv. Sektora platiny 28, 12 (1954).

11. Grinberg A. A., Nikoľskaja L. J., Ž. prikl. chim. 22, 542 (1949). — 12. Grinberg A. A., Nikoľskaja L. J., Ž. prikl. chim. 24, 893 (1951). — 13. Adamson A. W., Welker J. P., Volpe M., J. Am. Chem. Soc. 72, 4030 (1950). — 14. MacDiarmid A. G., Hall N. F., J. Am. Chem. Soc. 76, 4222 (1954). — 15. Grinberg A. A., Úvod do chemie komplexních sloučenin, Praha 1954. — 16. Bjerrum J., Rasmussen S. E., Acta chem. Scand. 6, 1265 (1952). — 17. Bailar J. C., *The Chemistry of the Coordination Compounds*, New York 1956. — 18. Werner A., *Novýje vozrenija v oblasti neorganičeskoj chimii*, preklad 5. nemeckého vydania s doplnkovými kapitolami A. A. Grinberga, Leningrad 1936, 382, 447. — 19. Bokij G. B., Bacanov S. S., Dokl. Akad. nauk SSSR 95, 1205 (1954). — 20. Čerňajev I. I., Muraevjskaja G. S., Izv. Sektora platiny 31, 5 (1955).

21. Essen L. N., Gelman A. D., Dokl. Akad. nauk SSSR 108, 651 (1956). — 22. Grinberg A. A., Dobroborskaja A. I., Ž. neorg. chim. 1, 42 (1956). — 23. Pearson R. G., Boston C. R., Basolo F., J. Am. Chem. Soc. 75, 3089 (1953). — 24. Taube H., Chem. Revs 50, 69 (1952). — 25. Grinberg A. A., *Sessija Akademii Nauk SSSR po mirnomu ispolzovaniju atomnoj energii 1—5 júla 1955 g. Zasedanija Otdelenija chimičeskich nauk*, Moskva 1955, 238. — 26. Grinberg A. A., Borzakova S. S., Ž. neorg. chim. 2, 2368 (1957). — 27. Grinberg A. A., Iňkova J. N. (v tlači). — 28. Sundaram A. K., Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc. 77, 855 (1955). — 29. Grinberg A. A., Kiseleva N. V., Ž. neorg. chim. 3, 1804 (1958). — 30. Grinberg A. A., Šagisultanova G. A., Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk 1955, 981.

31. Grantham L. F., Elleman T. S., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc. 77, 2965 (1955). — 32. Banerjea D., Basolo F., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc. 79, 4055 (1957). — 33. Grinberg A. A., Kukuškin J. N., Ž. neorg. chim. 2, 106 (1957). — 34. Grinberg A. A., Kukuškin J. N., Ž. neorg. chim. 2, 2360 (1957). — 35. Grinberg A. A., Kukuškin J. N., Ž. neorg. chim. 3, 1810 (1958). — 36. Latimer W. M., *The Oxydation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, New York 1952 (ruský preklad: Moskva 1954). — 37. Grinberg A. A., Pticyn B. V., Izv. Inst. po izučeníju platiny 11, 77 (1933). — 38. Grinberg A. A., Riabčikov D. I., Dokl. Akad. nauk SSSR 14, 120 (1937). — 39. Gelman

- A. D., Riabčikov D. I., Dokl. Akad. nauk SSSR 33, 464 (1941). — 40. Grinberg A. A., Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk 1943, 35.
41. Gelman A. D., Dokl. Akad. nauk SSSR 24, 550 (1939). — 42. Adamson A. W., Grunland J. M., J. Am. Chem. Soc. 73, 5508 (1951). — 43. Grinberg A. A., Šagisultanova G. A., Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk 1955, 981. — 44. Rich R. L., Taube H., J. Am. Chem. Soc. 76, 2608 (1954). — 45. Dreyer R., *Inaugural Dissertation*, Berlin 1958. — 46. Pearson R. G., Basolo F., J. Am. Chem. Soc. 78, 4878 (1956). — 47. Ablov A. V., Popa E. V., Mal'kova T. A., Ž. neorg. chim. 1, 2716 (1956). — 48. Gažo J., Ž. neorg. chim. 3, 1164 (1958). — 49. Gažo J., Chem. zvesti 10, 612 (1956). — 50. Gažo J., Chem. zvesti 11, 143 (1957).