

TRANS-EFFECT AND THE ISOMERIZATION OF SQUARE-PLANAR COMPLEXES

Yu. N. KUKUSHKIN

The phenomena of trans-influence and trans-effect that allow one to design and carry out multi-step synthesis of desired square-planar and/or octahedral mixed-ligand complexes are discussed. The simple rule is formulated which helps to predict the route of isomerization reaction and the relative thermodynamic stabilities of isomers.

Изложена закономерность транс-влияния, позволяющая планировать и целенаправленно осуществлять синтез координационных соединений заданного состава и строения. Сформулировано правило изомеризации квадратно-плоскостных комплексов, предсказывающее направление процесса изомеризации и относительную термодинамическую устойчивость изомерных комплексов.

ТРАНС-ВЛИЯНИЕ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КВАДРАТНО-ПЛОСКОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ю. Н. КУКУШКИН

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

ВВЕДЕНИЕ

Координационная теория, созданная А. Вернером и опубликованная в 1893 году, ввела в неорганическую химию пространственные представления (см. статью Ю.Я. Харитонов: Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 48–56). Теория строения органических соединений, ведущая свое начало от А.М. Бутлерова (1861 год), уже в 1874 году пополнилась стереохимическими представлениями, которые были разработаны одновременно и независимо друг от друга Вант-Гоффом и Ле Белем. Согласно этим представлениям, атом углерода в органическом соединении тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами. Аргумент в пользу данного заключения вытекает из того, что для производных метана типа CR_2X_2 всегда получается лишь одна форма. Если бы производные метана состава CR_2X_2 имели квадратное строение, в центре молекул которых находятся атом углерода или пирамидальное строение с атомом углерода в вершине, то должны существовать две изомерные формы. Однако при многочисленных исследованиях, проведенных позже в различных лабораториях многих стран, изомерные формы для соединений такого состава никем не были обнаружены.

А. Вернер обратил внимание на то, что для соединений некоторых металлов, в частности для комплексов платины(II), характерно явление изомерии. На этом основании ученый пришел к заключению, что изомерные соединения, например $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, имеют квадратно-плоскостное строение, а их две формы различаются расположением лигандов по углам квадрата, то есть



На основании аналогичного рассуждения о наличии изомерных пар и геометрического строения Вернер пришел к заключению, что комплексы с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение.

В теории химического строения органических соединений Бутлеров сразу же поставил вопрос о взаимном влиянии атомов в молекуле, так как одно из основных положений этой теории – зависимость химических свойств соединений от их строения. Словами Бутлерова оно выражается следующим образом: “Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением”. В следующих же строках автор теории химического строения говорит, что он далек от того, чтобы считать это положение достаточно выражающим все условия, от которых зависят свойства веществ. Он надеялся, что “дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет... какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы”. В последующие годы в своих трудах Бутлеров неоднократно ставил вопрос о взаимном влиянии атомов.

Продолжателем Бутлерова в деле развития теории химического строения и учения о взаимном влиянии атомов в России был другой крупнейший химик – В.В. Марковников (см. статью В.И. Высоцкого: Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 1. С. 35–39).

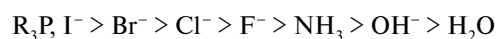
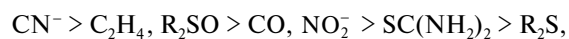
После Бутлерова и Марковникова вопросы взаимного влияния атомов в молекуле продолжали постоянно находиться в поле зрения российских химиков. Эта традиция сохранялась и развивалась на протяжении всего XX столетия.

Вернер в координационной теории детально для своего времени осветил вопрос строения координационных соединений. Однако проблема взаимного влияния лигандов в его работах осталась незатронутой. Вероятно, причиной этому послужила длительная борьба с оппонентами, отнимавшая много сил и времени. Основные усилия Вернера были направлены на изучение изомерии, детали которой предсказывала координационная теория. Результатом напряженного труда было не только всемирное признание координационной теории, но и присуждение Вернеру в 1913 году Нобелевской премии. Вопрос же взаимного влияния лигандов в координационных соединениях предстояло решать российским химикам Л.А. Чугаеву и И.И. Черняеву.

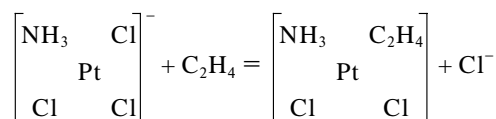
ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ

Среди русских химиков Л.А. Чугаев первым по достоинству оценил значение координационной теории и стал ее горячим сторонником. Воспитанный на традициях российской органической химии, Л.А. Чугаев основал новое направление в координационной химии, характеризующееся тесным слиянием теории Вернера с изучением взаимного влияния лигандов в молекуле. Задача выявления характера взаимного влияния лигандов во внутренней сфере координационных соединений была поставлена Чугаевым и начала решаться совместно с

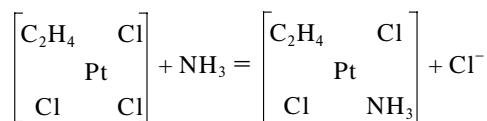
И.И. Черняевым. Однако она была завершена уже после безвременной кончины Чугаева. На основании собственных экспериментальных результатов и литературных данных в 1926 году Черняев пришел к заключению, что каждый лиганд в комплексном соединении характеризуется определенным влиянием на другой внутрисферный лиганд, находящийся в *транс*-положении. Четкая формулировка закономерности *транс*-влияния была дана в 1952 году на юбилейном заседании, посвященном 25-летию открытия этой закономерности: “У соединений с квадратным или октаэдрическим строением внутренней сферы, в центре которой находится комплексообразующий атом, скорость реакции замещения всякого атома (или молекулы), связанного с этим центральным атомом, определяется природой заместителя, занимающего противоположный конец диагонали”. В результате трудов многих ученых ряд *транс*-влияния лигандов в настоящее время выглядит следующим образом:



Ряд *транс*-влияния лигандов дает возможность делать важные предсказания. В частности, с его помощью можно судить о направлении реакций замещения лигандов во внутренней сфере координационных соединений. Например, взаимодействие этилена с плоскоквадратным комплексным ионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ принципиально может привести к образованию *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ или *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$. Зная положение молекулы аммиака и хлоридного лиганда в ряду *транс*-влияния, можно прогнозировать образование *цис*-изомера. Это вытекает из следующего рассуждения. Поскольку *транс*-влияние NH_3 меньше, чем *транс*-влияние Cl^- , то внутрисферный хлоридный лиганд, находящийся в *транс*-положении к NH_3 , оказывается не столь легко замещаемым, как лиганды на диагонали $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$. Поэтому замещению на этилен должен подвергаться любой из них с образованием комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$:

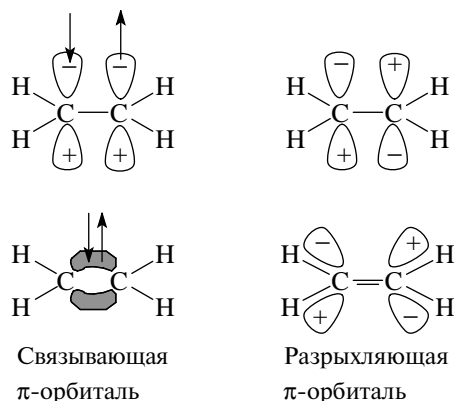


Если же взаимодействовать будет аммиак с ионом $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$, то ситуация будет иная. Поскольку молекула этилена обладает более высоким *транс*-влиянием, чем Cl^- , то в данном случае более подвижным оказывается хлоридный лиганд, находящийся в *транс*-положении к молекуле этилена. В результате взаимодействие приводит к образованию *транс*-изомера:

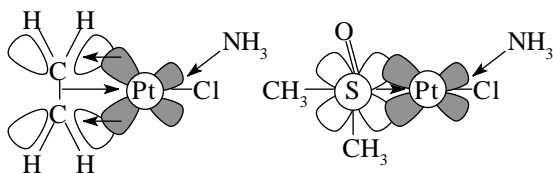


Различные свойства изомерных комплексов *цис*-[PtNH₃(C₂H₄)Cl₂] и *транс*-[PtNH₃(C₂H₄)Cl₂] легко фиксируются как химическими, так и физическими методами.

Ученые давно обратили внимание на то, что более сильное *транс*-влияние характерно для лигандов, обладающих π-акцепторными свойствами. К их числу относятся этилен, диалкилсульфоксиды, фосфины. В настоящее время электронная структура молекулы этилена наиболее понятно описывается на основе представлений о молекулярных орбиталях. Если не выделять электроны, участвующие в образовании σ-связей, то образование связывающей и разрыхляющей молекулярной π-орбитали молекулы этилена иллюстрируется следующей схемой:



Электронная пара, образованная р-электронами двух атомов углерода, занимает связывающую π-орбиталь этилена, а разрыхляющая орбиталь не заполнена электронами и является вакантной. Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексе [Pt(C₂H₄)Cl₃]⁻ молекула этилена расположена перпендикулярно плоскости комплекса. Его π-электронная пара обеспечивает образование σ-донорно-акцепторной связи с платиной(II), а разрыхляющая орбиталь способна принимать на себя электронную плотность с подходящей по симметрии d-орбитали центрального атома:



В результате этого π-смещения уменьшается электронная плотность в области связи Pt—Cl, она становится более доступной для атаки входящим в комплекс лигандом, и потому хлоридный лиганд, находящийся в *транс*-положении к этилену, замеща-

ется с большей скоростью, чем лиганды, расположенные к этилену в *цис*-положении. Аналогичная картина наблюдается и для других π-акцепторных лигандов, например для органических сульфоксидов.

В рамках данной статьи нет возможности останавливаться на теоретических толкованиях явления *транс*-влияния. Работы в этом направлении проводятся во многих лабораториях различных стран, и интерес к ним со временем не ослабевает. В настоящее время экспериментально установлено, что кроме комплексных соединений платины(II) и платины(IV) *транс*-влияние лигандов проявляется в комплексах палладия, родия, иридия, рутения, осмия, рения, кобальта, железа, хрома, молибдена и вольфрама. Для каждого элемента в определенной степени окисления существует свой ряд лигандов по *транс*-влиянию. Однако все эти ряды сохраняют примерно тот же порядок, что и для комплексов платины(II), отличаясь друг от друга лишь положением отдельных лигандов.

В реакциях замещения лигандов, естественно, отражается кинетическая сторона явления *транс*-влияния. Однако оказалось, что это явление более широкое и сложное. Оно проявляется не только в динамике, но и в статике, сказываясь на длинах связей и различных спектроскопических характеристиках координационных соединений. Исследования по выявлению статической стороны явления *транс*-влияния был предпринят еще самим Черняевым, а затем его учениками и последователями. Однако в конце 60-х и особенно в 70-х годах за рубежом динамическое проявление данного явления стали называть *транс*-эффектом, а статическое проявление — *транс*-влиянием. Это нашло поддержку у многих зарубежных ученых и теперь считается общепринятым. Не будем обсуждать целесообразность данной терминологии. Это нужно принимать как факт. По мнению же автора, явление *транс*-влияния единое. У него имеются лишь две стороны: статическая и динамическая. Однако зайдем и мы общепринятую позицию.

ПРАВИЛО ИЗОМЕРИЗАЦИИ КВАДРАТНО-ПЛОСКОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В разработке координационной теории, так же как и при создании теории строения органических соединений, важную роль сыграло явление изомерии. Изомеры должны отличаться друг от друга по энергии, хотя это различие может быть и небольшим. Для лабильных, легко превращающихся комплексов изомер с большей энергией должен переходить в изомер с меньшей энергией, и в результате экспериментально будет наблюдаться лишь одна форма. Изомерия в координационной химии должна проявляться прежде всего для так называемых инертных комплексов, у которых взаимное превращение изомеров затруднено. К инертным комплексам относятся соединения платины, кобальта и

хрома. Для химиков они открывают большую возможность для исследований. Именно на них разрабатывалась и развивалась координационная теория.

Явление изомеризации (превращения одного изомера в другой) наблюдается как в растворе, так и в твердой фазе. Растворитель вносит существенный вклад в механизм и энергетику процессов химического превращения, что полностью справедливо и для координационных соединений. Во многих работах показано, что положение равновесия *цис* \rightleftharpoons *транс*-изомеризации комплексов зависит от полярности растворителя. Полярный растворитель иногда нацело смещает равновесие в сторону образования полярного комплекса, то есть *цис*-конфигурации. При изомеризации в твердой фазе отсутствует влияние растворителя, но зато появляется другой осложняющий фактор — различие энергий кристаллической решетки изомеров, которое может быть движущей силой процесса изомеризации. Тем не менее из практики следует, что изомеризация в твердой фазе менее затруднена, чем изомеризация в растворе.

Для исследования веществ в твердой фазе уже более 80 лет успешно применяется метод дифференциального термического анализа (ДТА). В координационной химии этот метод оказался особенно плодотворным для изучения процессов изомеризации. Для комплексов платины метод ДТА впервые был использован А.В. Николаевым. Одним из наиболее интересных результатов его исследования было выявление для *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] на кривой ДТА экзотермических пиков, которые и были связаны с изомеризацией *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] в *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. То, что изомеризация происходит, подтверждено химической идентификацией *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Следует заметить, что изомеризация *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] в *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] осложнена частичным разложением комплекса с выделением металлической платины. Не исключается возможность того, что металлическая платина играет роль катализатора реакции изомеризации.

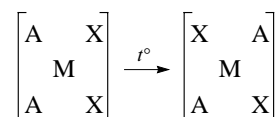
Термодинамическая вероятность изомеризации *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] в *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] позднее получила обоснование в работе Черняева с сотрудниками. Они установили, что полная энергия *транс*-формы [Pt(NH₃)₂Cl₂] на 3 ккал меньше, чем *цис*-изомера. В лаборатории автора было установлено, что бромидные, иодидные и некоторые роданидные комплексы типа *цис*-[PtA₂X₂], где А — амины, X — Br⁻, I⁻, SCN⁻, изомеризуются при нагревании в твердом состоянии без разложения с выделением энергии и образованием соответствующих соединений *транс*-конфигурации. Сравнение температур, при которых начинается *цис* → *транс*-изомеризация галогенидных комплексов типа [PtA₂X₂], показывает, что при переходе по ряду X = I, Br, Cl они закономерно увеличиваются. Процесс изомеризации хлоридных комплексов платины часто осуществля-

ется уже при столь высоких температурах, что начинается их разложение. Было показано, что оксимные комплексы платины(II) типа *цис*-[PtOx₂X₂] изомеризуются при более низких температурах, чем аминные. В этом случае изомеризация хлоридных комплексов не осложняется разложением комплексов и потому удобна для изучения. Таким образом, оксимные комплексы позволили расширить рамки изучаемого явления.

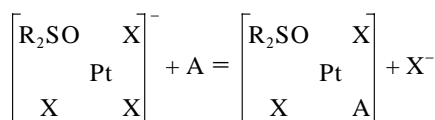
Метод ДТА позволил оценить по площади экзотермического пика изменение энтальпии превращения комплексов *цис*-[PtA₂X₂] в *транс*-[PtA₂X₂]. Было установлено, что это изменение энтальпии растет при переходе от хлоридных комплексов к бромидным и далее к иодидным, что находится в соответствии с калориметрическими данными, полученными В.А. Палкиным. Он же показал, что разность абсолютных энтропий изомерных комплексов платины(II) [Pt(NH₃)₂X₂] невелика. При 297,15 К разность в значениях TΔS составляет 0,4 ккал/моль для хлоридных комплексов и 0,5 ккал/моль для бромидных. Это свидетельствует о том, что направление реакций изомеризации *цис*-[PtA₂X₂] в *транс*-[PtA₂X₂] определяется главным образом величинами энтальпий реакций.

Комплексные соединения палладия более лабильны, чем аналогичные комплексы платины. Поэтому можно было ожидать, что изомеризация соединений [PdA₂X₂] должна протекать легче, чем соединений платины такого же типа. Действительно, А.А. Гринбергом и В.М. Шульманом было показано, что в водном растворе *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] легко переходит в *транс*-изомер. Этот переход наблюдается в твердом состоянии при комнатной температуре.

Таким образом, многочисленные экспериментальные данные показывают, что изомеризация комплексов типа [MA₂X₂], где M = Pt(II), Pd(II); А — амины и оксимы; X = галогенидные или роданидные лиганды, осуществляется в направлении образования соединений, в которых лиганд А располагается напротив лиганда с наименьшим *транс*-эффектом. Если не наступает разложение, то комплексы *цис*-[MA₂X₂] изомеризуются в соединения *транс*-конфигурации:

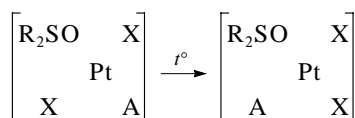


Среди возможных причин такого направления изомеризации могла быть более высокая симметрия образующегося соединения, а не взаимное влияние лигандов. Для выяснения этого вопроса большую роль сыграли сульфоксидные комплексы. В лаборатории автора были синтезированы соль K[Pt(Me₂SO)Cl₃] и ее диалкилсульфоксидные и галогенидные аналоги, из которых было получено большое число различных комплексов по схеме:



где X = Br, Cl; A – амины, оксимы, имидазолы и др.

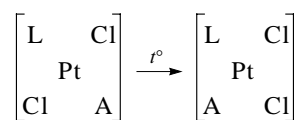
Из этих реакций следовало, что диалкилсульфоксиды обладают гораздо более высоким *транс*-эффектом, чем хлоридные или бромидные лиганды. Оказалось, что комплексы *транс*-[Pt(R₂SO)AX₂] при нагревании в твердом состоянии изомеризуются в соответствии со схемой:



Важно то, что здесь при реакции симметрия комплексов понижается и потому она не является причиной изомеризации. Это справедливо как для хлоридных, так и бромидных соединений. Процесс изомеризации проявляется на кривой ДТА в виде характерных спаренных эндо- и экзотермических пиков. Экспериментально установлено, что эндотермический пик связан с плавлением вещества. В расплаве происходит реакция изомеризации. Температуры плавления *цис*-изомеров типа [Pt(R₂SO)AX₂] обычно выше температур плавления соответствующих *транс*-изомеров, поэтому после изомеризации образующиеся комплексы *цис*-[Pt(R₂SO)AX₂] кристаллизуются из расплава. Таким образом, экзотермические пики вызваны выделением энергии изомеризации и энергии кристаллизации.

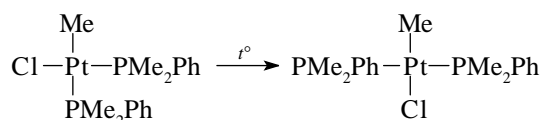
Несмотря на то что в случае сульфоксид-аминных комплексов происходит не *цис* → *транс*-изомеризация, а, наоборот, *транс* → *цис*-превращение, направление процесса хорошо отражается правилом, а именно: процесс идет в направлении образования комплексов, в которых амин располагается против лиганда с наименьшим *транс*-эффектом. Акцентируем внимание на том, что *транс*-эффект диалкилсульфоксидов гораздо выше, чем хлоридного или бромидного лиганда и приближается к *транс*-эффекту этилена.

Вслед за нашими работами по изомеризации сульфоксид-аминных комплексов Эллис, Вайль и Орчин осуществили *транс* → *цис*-изомеризацию карбонильных комплексов типа [Pt(CO)ACl₂], где A – амины. Лиганд CO обладает *транс*-эффектом гораздо более высоким, чем хлоридный лиганд (см. ряд *транс*-влияния на с. 41). В лаборатории автора было синтезировано и подвергнуто термоизомеризации большое число комплексов типа [PtLACl₂], где L – лиганды высокого *транс*-эффекта: тиоэфиры, трифенилфосфин, триэтилфосфит. Установлено, что практически во всех случаях комплексы *транс*-[PtLACl₂] изомеризуются при нагревании в соответствующие соединения *цис*-конфигурации:



Правило изомеризации распространяется не только на аминсодержащие комплексы, но и на фосфиновые соединения. Например, *транс*-[Pt(PPh₃)(R₂S)Cl₂], где R₂S – диэтилсульфид или диизопропилсульфид, при нагревании превращается в *цис*-изомер. Таким образом, нейтральные лиганды – трифенилфосфин и тиоэфиры стремятся занять положение против лигандов с наименьшим *транс*-эффектом, то есть против хлоридных лигандов.

Термическая изомеризация *цис*-[Pt(PMe₂Ph)₂MeCl] протекает в соответствии со схемой:



На кривой ДТА комплекса *цис*-[Pt(PMe₂Ph)₂MeCl] также имеется эндотермический пик плавления, вслед за которым сразу идет экзотермический пик изомеризации. Отметим, что лиганды, координированные к металлу по углероду, обладают весьма высоким *транс*-эффектом. Таким образом, этот пример также укладывается в правило изомеризации.

Не будем далее перечислять все экспериментально выявленные случаи изомеризации. Однако важно отметить, что изомеризация в растворе, как правило, осуществляется в том же направлении, что и в твердой фазе. Кроме комплексов платины(II) и палладия(II) правило изомеризации справедливо и для других металлов электронной конфигурации d⁸: никеля(II), родия(I), иридия(I), золота(III). Комплексы никеля весьма лабильны, и потому квадратно-плоскостные соединения типа [NiL₂X₂], как правило, существуют лишь в одной форме. Однако если посмотреть на эти формы с точки зрения правила, то окажется, что именно они должны быть наиболее стабильны и именно в их направлении должна проходить изомеризация.

Таким образом, для предсказания направления изомеризации квадратно-плоскостных комплексов в качестве индикаторного необходимо выбрать нейтральный лиганд низкого *транс*-эффекта. *Изомеризация будет осуществляться в направлении образования комплекса, в котором этот лиганд расположится против другого лиганда с наименьшим *транс*-эффектом.* Исключения из правила могут быть связаны со стерическими препятствиями, вызванными объемными лигандами.

Изомеризация плоскоквдратных комплексов без признаков разложения позволила предположить внутримолекулярный механизм с тетраэдрическим интермедиатом. При повышенных температурах в результате колебательных движений искажения

комплекса могут быть столь велики, что плоско-кватратный комплекс превращается в тетраэдрический.

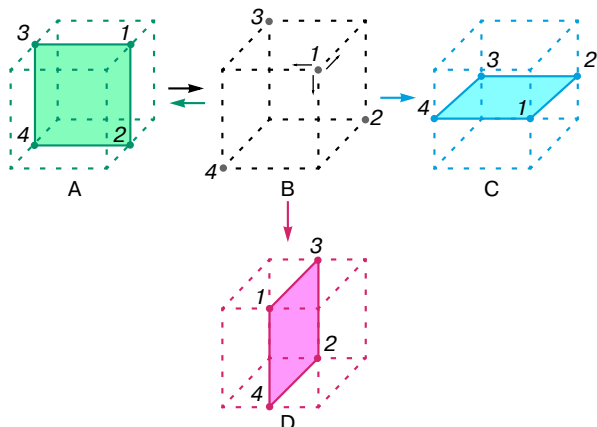


Схема изомеризации квадратно-плоскостных комплексов

Обратный переход тетраэдрического интермедиата в плоскокватратный комплекс может осуществляться по трем направлениям. Одно из них приведет к прежнему расположению плоскости квадрата, а два других вызывают поворот плоскости по отношению к исходному положению на 90° . Одновременно с поворотом плоскости квадрата меняется расположение лигандов, то есть геометрическая конфигурация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изомерные соединения часто отличаются по реакционной способности. Одна из причин этого заключается в различной подвижности лигандов. Если комплексы обладают каталитической активностью, то для отдельных изомеров она также бывает различна. В этом случае наличие индукционного периода в каталитической реакции может обуславливаться предварительной изомеризацией и большей активностью образующегося изомера. Изомериза-

ция может служить причиной затухания каталитического процесса, если образующийся изомер менее активен.

Изомерные соединения часто обладают не только различной каталитической, но и биологической активностью. Поэтому бывает весьма важно знать относительную устойчивость отдельных изомерных форм и способность изомеризоваться в определенных условиях. Например, в настоящее время в химиотерапии опухолевых заболеваний в различных странах широко используется *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Важно отметить, что изомерное соединение *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ противоопухолевой активностью не обладает.

Закономерность *транс*-влияния помогает целенаправленно синтезировать координационные соединения, в том числе и изомерные пары, а правило изомеризации квадратно-плоскостных соединений позволяет предвидеть наиболее устойчивую форму и предсказывать направление процесса изомеризации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
2. Кукушкин Ю.Н., Бобоходжаев Р.И. Закономерность *транс*-влияния И.И. Черняева. М.: Наука, 1977. 183 с.

* * *

Юрий Николаевич Кукушкин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института, академик РАЕН, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии им. Л.А. Чугаева Академии наук СССР. Область научных интересов: координационная химия и химия платиновых металлов. Автор и соавтор более 600 научных статей, 14 монографий, учебников и научно-популярных книг.