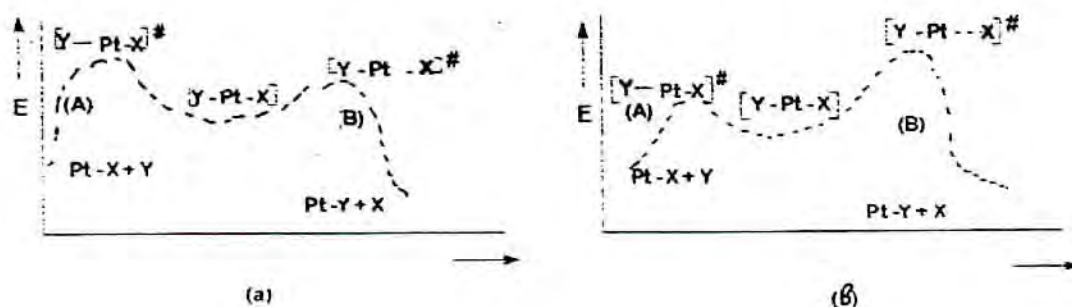
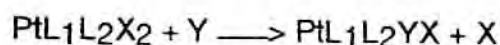


X αυξάνει κατά την σειρά $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Τα παραπάνω εξηγούνται βάσει των ενεργειακών διαγραμμάτων (α) και (β). Σε κάθε αντίδραση υπάρχουν δύο πιθανές μη συμμετρικές μεταβατικές καταστάσεις (A) και (B) και ένα ασταθές πενταεντεταγμένο συμμετρικό ενδιάμεσο $[\text{Y-Pt-X}]^\ddagger$. Στο διάγραμμα (α) η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση δίδεται από την διαφορά ενεργείας μεταξύ της βασικής κατάστασης και της μεταβατικής κατάστασης (A) που έχει την υψηλότερα ενέργεια. Στον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου πρωταρχικής σπουδαιότητας είναι ο σχηματισμός του δεσμού Pt-Y και όχι το σπάσιμο του δεσμού Pt-X. Συνεπώς η ταχύτητα της αντιδράσεως δεν θα εξαρτάται από την φύση του X: τέτοια είναι η περίπτωση για τα ιόντα Cl^- , Br^- και I^- . Στο διάγραμμα (β) το εμπόδιο στην αντίδραση είναι η διαφορά ενεργείας μεταξύ της βασικής και της μεταβατικής κατάστασης (B) και το σπάσιμο του δεσμού Pt-X είναι πρωταρχικής σπουδαιότητας, έτσι η ταχύτητα της αντικατάστασης θα εξαρτάται από την φύση του X: όπως στην περίπτωση για τα ιόντα N_3^- , SCN^- , NO_2^- και CN^- .

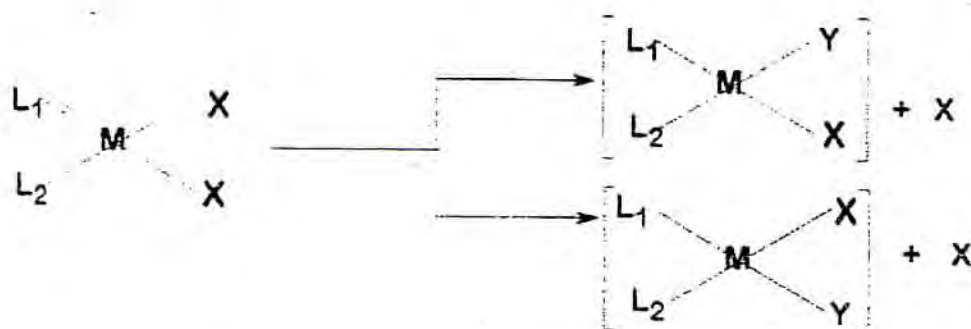


iii) Η φύση των υπόλοιπων ligands του συμπλόκου [Φαινόμενο *trans* (*trans-effect*)].

Ενδιαφέρον σε ότι αφορά την επίδραση των ligands L_1 , L_2 και L_3 του συμπλόκου $\text{PtL}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{X}$ πάνω στην ταχύτητα και την πορεία των αντιδράσεων πυρηνόφιλης αντικαταστάσεως παρουσιάζει το *trans*- ligand L_2 . Εστω η παρακάτω γενική αντίδραση πυρηνόφιλης αντικαταστάσεως:

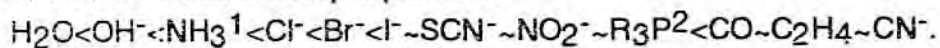


Στην αντίδραση αυτή μπορούν να σχηματισθούν δύο προϊόντα, όπως φαίνεται και από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Στο ένα από τα προϊόντα αυτά το Y καταλαμβάνει θέση *trans* σε σχέση με το L₂, ενώ στο άλλο θέση *trans* σε σχέση με το L₁ και *cis* με το L₂. Το ποιο από τα δύο αυτά προϊόντα θα σχηματισθεί εξαρτάται από την φύση των L₁ και L₂.

Γενικά, παρατηρείται ότι ορισμένοι υποκαταστάτες έχουν μεγαλύτερη ικανότητα από άλλους να κατευθύνουν στην αντίδραση πυρηνόφιλης αντικαταστάσεως τον νεοεισερχόμενο υποκαταστάτη σε θέση *trans* ως προς τον ευατό του. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν *trans φαινόμενο*. Οι διάφοροι υποκαταστάτες μπορούν να διευθετηθούν σε μια σειρά ανάλογα με την ικανότητά τους να οδηγήσουν τον εισερχόμενο υποκαταστάτη σε θέση *trans*, και η σειρά των υποκαταστατών είναι η παρακάτω:



Το *trans φαινόμενο* εξηγεί την σύνθεση των *cis* και *trans* ισομερών, π.χ. [Pt(NH₃)₂Cl₂]. Η σύνθεση του *cis* ισομερούς επιτυγχάνεται δια κατεργασίας του ιόντος [PtCl₄]²⁻ με την NH₃, εφ' όσον τα Cl⁻ έχουν μεγαλύτερο *trans* φαινόμενο από την NH₃, αντικατάσταση της αμμωνίας στο σύμπλοκο [Pt(NH₃)Cl₃]⁻ δεν είναι δυνατό να συμβαίνει σε θέση *trans* ως προς την παρούσα NH₃ και έτσι ευνοείται ο σχηματισμός του *cis* ισομερούς (α). Το *trans* ισομερές σχηματίζεται δια κατεργασίας του [Pt(NH₃)₄]²⁺ με Cl⁻, εδώ το μεγαλύτερο *trans* φαινόμενο του Cl⁻ κατευθύνει το δεύτερο Cl⁻ σε θέση *trans* ως προς το πρώτο και προκύπτει το *trans* ισομερές (β).

Η θεωρία του Grinberg τροποποιήθηκε από τους Langford και Grey, η θεωρία των οποίων αναφέρεται σαν θεωρία του σ -δεσμού.

Υποκαταστάτες που μπορούν να δώσουν ισχυρούς σ -δεσμούς, όπως H^- , CH_3^- , έχουν μεγάλη ισχύ *trans*. Από τα τέσσερα ατομικά τροχιακά ενός μετάλλου που μπορούν να δώσουν ισχυρούς σ δεσμούς [p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$], τα τροχιακά p μόνο μπορούν να επικαλυφθούν με δύο υποκαταστάτες *trans* μεταξύ τους. Οι δύο αυτοί



Εικόνα 4.12

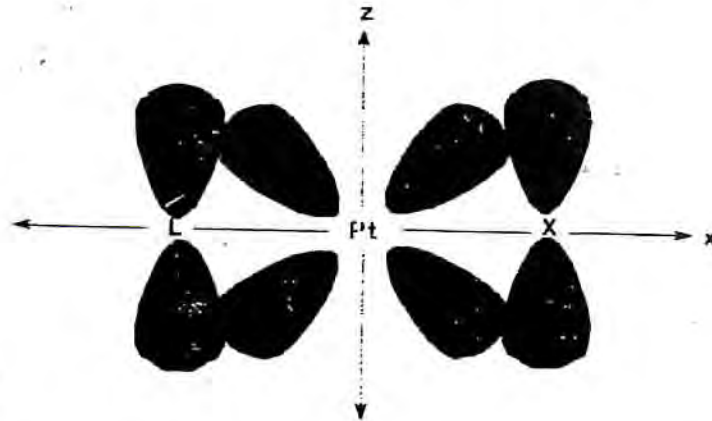
υποκαταστάτες είναι ο *trans* (L) και η εξερχόμενη ομάδα (X) που μοιράζονται από μισό τροχιακό π.χ. p_x . Εάν όμως η ομάδα *trans* έχει μεγάλη επικάλυψη σ με το τροχιακό p_x , τότε εξασθενίζει αναγκαστικά η επικάλυψη της εξερχόμενης ομάδας στην θεμελιώδη κατάσταση. Εύκολα τότε η εξερχόμενη ομάδα (X) απομακρύνεται από την περιοχή επικάλυψης του τροχιακού p_x και επιτρέπει την είσοδο της εισερχόμενης ομάδας (Y). Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι τα διαθέσιμα δεσμικά τροχιακά των υποκαταστατών H^- , PR_3 και CH_3^- έχουν πολύ μεγάλη επικάλυψη με το τροχιακό σ_{Pt} του Pt, άρα μεγάλη ισχύ *trans*, πράγμα που επιβεβαιώνεται στην πράξη. Η σειρά ισχύος *trans* σ είναι η παρακάτω:
 $H^- > PR_3 > SCN^- > I^- > CH_3^- > CO, CN^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^-$.

Πάντως στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο ο δεσμός σ της ομάδας L δεν είναι οπωσδήποτε ισχυρότερος απ' ότι είναι στην θεμελιώδη κατάσταση, στην πραγματικότητα και η εξερχόμενη (X) και η ομάδα *trans* (L) εξασθενίζουν τους δεσμούς τους, λόγω της παρουσίας της εισερχόμενης ομάδας (Y).

β) Θεωρία της σταθεροποίησης του ενεργοποιημένου συμπλόκου

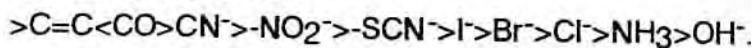
Στα τετραγωνικά σύμπλοκα υπάρχουν τρία τροχιακά d που μπορούν να επικαλυφθούν σε δεσμούς d_{π} με τροχιακά p των υποκαταστατών, τα d_{xy} , d_{yz} και d_{xz} . Από αυτά τα τροχιακά μόνο τα d_{xz} και d_{yz} μπορούν να επικαλυφθούν με δύο

trans υποκαταστάτες. Στο παρακάτω σχήμα το τροχιακό d_{xz} διαμοιράζεται σε π επικάλυψη από τον υποκαταστάτη trans (L) και την εξερχόμενη ομάδα X.



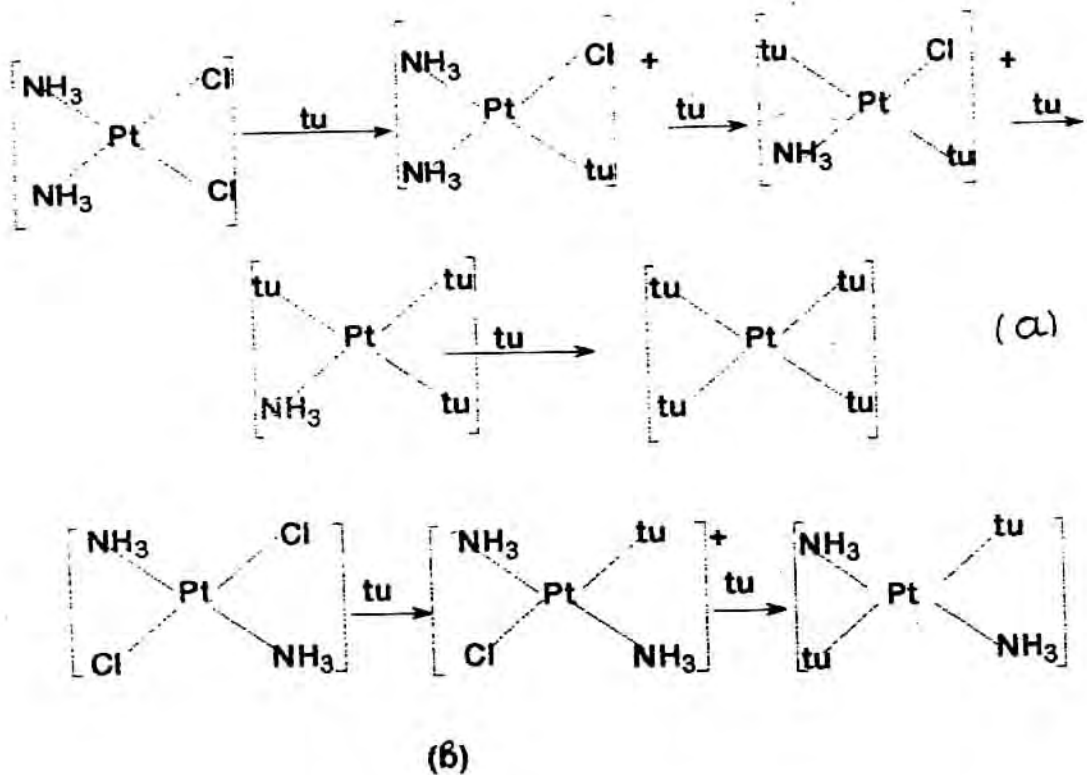
Εικόνα 4.13

Υποκαταστάτες σε θέση *trans* που διαθέτουν κενά p ή $p(\pi^*)$ τροχιακά έχουν την ικανότητα να επικαλύπτουν τα κενά αυτά τροχιακά με τα πλήρη d τροχιακά του μετάλλου και να σχηματίζουν δεσμούς (π - back donation) π -επιαναφοράς. Αποτέλεσμα του σχηματισμού των π -δεσμών είναι η ελάττωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας πάνω στο άτομο του μετάλλου και έτσι αυτό προσβάλλεται ευκολότερα από το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. Επίσης με το σχηματισμό των δεσμών π -επιαναφοράς αποφεύγεται η συσσώρευση ηλεκτρονικού νέφους πάνω στο άτομο του μετάλλου κατά την πυρηνόφιλη προσβολή του, με συνέπεια να σταθεροποιείται το ενεργοποιημένο σύμπλοκο αριθμού εντάξεως 5. Η υπολογιζο-μένη ισχύς *trans* π είναι η παρακάτω:



Οι δύο σειρές ισχύος *trans* π και σ συνδυάζονται σε μία που δόθηκε στην σελ. Γνώση της σειράς της ισχύος *trans* μπορεί να βοηθήσει στην πρόβλεψη αντιδράσεων όχι μόνο *in vitro*, αλλά και *in vivo*.

Μια άλλη σπουδαία εφαρμογή του φαινομένου *trans* είναι η ικανότητα διακρίσεως *cis* και *trans* ισομερών συμπλόκων αμμίνης, του τύπου PtA_2Cl_2 όπου A =αμμίνη και X =αλογόνο, με την γνωστή σαν αντίδραση Kumakoff. Επειδή η ισχύς *trans* της θειουρίας ($S=C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix} =tu$) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ισχύ των αμμινών και των αλογόνων, αντίδραση του συμπλόκου *cis*- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ με περίσσεια θειουρίας δίνει $[Pt(tu)_4]Cl_2$ (α), ενώ αντίθετα η ίδια αντίδραση με το *trans* ισομερές δίνει *trans* - $[Pt(NH_3)_2(tu)_2]Cl_2$ (β). Έτσι από τα προϊόντα της αντιδράσεως με tu μπορούμε να συμπεράνουμε για την αρχική *cis* ή *trans* ισομέρεια των συμπλόκων αμμινών του λευκοχρύσου του τύπου PtA_2X_2 .



Εικόνα 4.14

Αντικαρκινική δράση των συμπλόκων του Pt(II)

Το 1964 ο Rosenberg ανακάλυψε τυχαία ότι εάν εφαρμοσθεί εναλλασσόμενο ρεύμα μεταξύ ηλεκτροδίων λευκοχρύσου σε δοχείο στο οποίο αναπτύσσονται βακτηρίδια *Escherichia Coli*, προκαλείται παύση διαίρεσης των κυττάρων, συνεχίζονται όμως να αυξάνονται σε μακρά νημάτια. Αργότερα βρέθηκε ότι παράγεται το ίδιο αποτέλεσμα εάν τα βακτηρίδια τοποθετηθούν στο δοχείο, αφού έχει περάσει το εναλλασσόμενο ρεύμα. Μετά διετή επίμονη ερευνητική εργασία βρέθηκε ότι το ενεργό είδος ήταν το σύμπλοκο *cis*- [Pt(NH₃)₂Cl₂] και το *cis*- [Pt(NH₃)₂Cl₄] που είχαν σχηματισθεί σε μικρές ποσότητες (10 ppm) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων του λευκοχρύσου. Από τις παρατηρήσεις αυτές προήλθε η ιδέα της χρησιμοποίησης συμπλόκων του Pt σαν αντικαρκινικά φάρμακα.

Το σύμπλοκο *cis*- [Pt(NH₃)₂Cl₂] βρέθηκε ότι έχει σημαντική καρκινοστατική δράση που προκαλεί πλήρη οπισθοδρόμηση του μεταφυτευμένου καρκίνου Sarcoma 180 σε ελβετικά λευκά ποντίκια τα σώζει από τον θάνατο σε λίγες ημέρες. Το ίδιο σύμπλοκο βρέθηκε ότι είναι καρκινοστατικό πολλών ειδών καρκίνων ζώων και