

Objasnenie oxidačno-redukčných zmien v mednatých komplexoch ako dôsledku vzájomného vplyvu ich ligandov

J. GAŽO

*Katedra anorganického chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Objasňujú sa oxidačno-redukčné zmeny v mednatých komplexoch v súvislosti so vzájomným ovplyvňovaním ich ligandov ako dôsledok rozdielnej tendencie ligandov, nachádzajúcich sa v *trans*-polohe, tvoriť σ väzby (so zníženou polaritou $\text{Me}^{\text{II}} \rightarrow \text{X}$) a datívne π väzby s centrálnym atómom. Zvýšená tendencia jedného liganda viazať sa datívnou π väzbou s centrálnym atómom za súčasnej tendencie druhého *trans*-liganda viazať sa s centrálnym atómom σ väzbou (pri ktorej sú dobré predpoklady posunu väzbových elektrónov k centrálnemu atómu) môže viesť k oxidácii posledného na úkor redukcie centrálného atómu.

V predchádzajúcich prácach [1—4] sme na základe rozličných experimentálnych poznatkov urobili záver, že sa mnohé oxidačno-redukčné zmeny, ktorým podliehajú mednaté komplexy, uskutočňujú aj ako dôsledok vzájomného vplyvu ich ligandov. Dospeli sme napríklad k záveru, že niektoré ligandy viazané na Cu^{II} ako centrálny atóm môžu väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$, ktorá sa rovnako nachádza v komplexe, ovplyvniť tak, že sa viazaný chlór oxiduje na Cl^0 a centrálny atóm sa redukuje na Cu^{I} . V prípade vplyvu tiomočoviny ako liganda sme i priamo dokázali takto vzniknutý chlór [2]. Aj v iných prípadoch sme priebeh napríklad reakcie



objasnili vznikom Cl^0 (v dôsledku vzájomného vplyvu acetónu a chlóru cez centrálny atóm Cu^{II}) a nasledujúcou reakciou vzniknutého chlóru s acetónom [1, 3]. Rovnako aj niektoré kinetické otázky sme vysvetľovali ako dôsledok uvažovaného vzájomného vplyvu ligandov. Napríklad relatívne rýchlejšia redukcia chloromednatých komplexov v acetóne, obsahujúcich ako ligand aj dusičnanovú skupinu (v porovnaní s rýchlosťou redukcie samotných chloromednatých komplexov v acetóne, v ktorých sa na centrálny atóm viažu okrem atómov chlóru iba molekuly rozpúšťadla), objasnila sa zvýšeným vplyvom dusičnanovej skupiny ako liganda na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$ v porovnaní s takýmto vplyvom molekuly acetónu [4]. Vypracovanou predstavou sa mohli úspešne objasniť aj iné zmeny, ktoré súviseli s oxidačno-redukčnými zmenami mednatých komplexov [3]. Mohlo by sa ukázať, že okrem príkladov použitých v [3] aj iné prípady potvrdzujú názor, že vzájomný vplyv ligandov v mednatých komplexoch môže viesť k oxidácii jedného liganda na úkor redukcie centrálného atómu.

Okrem toho, že sa vyslovený názor dával do súvislosti s Grinbergovou úvahou o vzťahu medzi *trans*-aktivitou ligandov a ich redukčným účinkom [5], prípadne s vplyvom kyslíka skupiny C=O na väzbu Cu^{II}—Cl, cez ktorý sa ketóny viažu na centrálny atóm Cu^{II} [3], neurobil sa pokus hlbšie objasniť pozorované deje a vyslovené názory.

Práca I. B. Bersukera [6], ktorá sa snaží podrobnejšie osvetliť *trans*-efekt, vychádzajúc z predchádzajúcich teoretických úvah a zistených empirických závislostí, podnietila nás osvetliť vzťah medzi vyššie uvažovanou reláciou o vzájomnom vplyve ligandov a oxidačno-redukčnými zmenami v mednatých komplexoch.

Základným Bersukerovým príspevkom k objasneniu *trans*-efektu je syntéza predstáv o vplyve π väzieb na *trans*-aktivitu liganda [7—12] s predstavou o súčasnom vplyve σ väzieb ligand—centrálny atóm na tento jav. Jedným z podnetov k takejto syntéze bolo už spomínané Grinbergovo zistenie vzťahu medzi *trans*-aktivitou a redukčnými vlastnosťami ligandov [5].

Naša nižšie rozvinutá predstava vychádza zo základnej myšlienky Bersukerovej úvahy, s tým rozdielom, že ju aplikujeme nie na substitučné, ale na oxidačno-redukčné zmeny pri súčasnom sledovaní dôsledkov rozdielnej tendencie tvoriť σ väzby a π väzby pri dvoch ligandoch nachádzajúcich sa navzájom v *trans*-polohe. Objasňuje aj rozdielny vplyv *trans*-ligandov a *cis*-ligandov na spomínané oxidačno-redukčné zmeny.

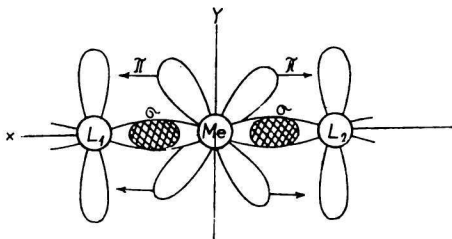
Z doterajších štruktúrnych výskumov mednatých komplexov vyplýva, že ich koordinačné číslo je najčastejšie 6. Oktaedrické usporiadanie ligandov je pritom zriedkavejšie než tetragonálno-bipyramidálne. Došlo sa tiež k záveru, že pretiahnutá tetragonálna bipyramída je pravdepodobnejšia než stlačená (ak ide o homogénnu koordinačnú sféru; okrem experimentálnych výsledkov nasvedčujú tomu i niektoré výpočty [13]). V niektorých prípadoch sú zase ligandy na osi z tak vzdialené od centrálného atómu, že možno uvažovať o štvorcovoplošnej koordinácii, v ktorej centrálny atóm Cu^{II} má koordinačné číslo 4. Pre všetky uvedené prípady, kde je možné v komplexe predpokladať ligandy v *trans*-polohe, môžeme uplatniť túto úvahu:

Orbity d_{xy} , d_{yz} a d_{zx} centrálného atómu Cu^{II} môžu tvoriť datívne π väzby. Schematické znázornenie tvorby σ väzieb a π väzieb pre dva ligandy, nachádzajúce sa v *trans*-polohe, je na obr. 1, ktorý znázorňuje situáciu, keď ligandy I a II sú totožné. Ak sú však tieto ligandy rozdielne, nastáva nová situácia.

Uvažujme o príklade, keď ligand I má zvýšenú tendenciu tvoriť π väzby a ligand II σ väzby. Takáto situácia privádza k posunu náboja od liganda II k centrálnemu atómu a od centrálného atómu k ligandu I. Jedným z dôsledkov takéhoto posunu môže byť redukcia centrálného atómu (napríklad redukcia

Cu^{II} na Cu^{I}) a oxidácia liganda *II* (napríklad oxidácia Cl^- na Cl^0). Schematicky znázornené, pre príklad acetón— Cu^{II} —chlór ide o posun $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \leftarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cl}$.

Takáto úvaha — jednostranne posudzované — je v dobrom súhlase so známymi poznatkami o redukčných vlastnostiach ligandov na strane jednej a so



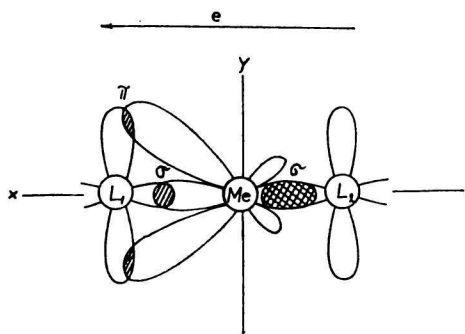
Obr. 1. Schematické znázornenie tvorby σ väzieb a π väzieb s ligandmi v *trans*-polohe za podmienok $L_1 = L_2$.

schopnosťou tvoriť π väzby na strane druhej, ako aj s *trans*-aktivitou týchto ligandov. Predpokladajme, že ligandmi *II* sú Cl^- , Br^- a J^- . Nie je ťažké si predstaviť, že ich redukčné schopnosti dobre súhlasia so snahou o zvýšené prekryvanie elektrónových obalov na σ väzbe, resp. s posunom väzbových elektrónov k centrálnemu atómu (v dôsledku poklesu elektronegativity v poradí Cl , Br , J). Rovnako ak predpokladáme, že ligandmi *I* sú napríklad $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, ketóny a voda, môžeme prísť k záveru, že oxidácia ligandov *II* bude tým výraznejšia, čím väčšia je tendencia tvorby datívnej π väzby pri ligande *I*.

Proti tejto úvahe by sa predovšetkým mohla namietať vyrovnávajúca tendencia tvorby σ väzby a π väzby liganda s centrálnym atómom (Paulingova úvaha o tendencii viazaných atómov dosiahnuť elektroneutralitu). Hoci takáto tendencia zrejme existuje, treba mať na zreteli, že pri rozličných ligandoch prevláda rozdielna schopnosť viazať sa s centrálnym atómom σ väzbou a π väzbou. Ak je ligandom napríklad Cl^- , môžeme očakávať, že bude prevládať prvá tendencia, ak je ligandom nenasýtená molekula, bude prevládať druhá tendencia. Znamená to teda, že posun náboja v uvedenom smere bude predovšetkým určený zvýšenou tendenciou liganda *I* tvoriť datívne π väzby a zväčšenou tendenciou liganda *II* tvoriť menej polárne σ väzby (menej polárne v zmysle polarizácie $\text{Me} \rightarrow \text{X}$). Aby sa teda zoxidoval ligand *II* na úkor redukcie centrálného atómu, treba nájsť iba vhodné ligandy *I* a *II*. Prirodzené je však, že výrazný vplyv na to, či takáto zmena nastane, má i povaha centrálného atómu. Výhodné pomery pre uvažovanú zmenu schematicky znázorňuje obr. 2.

Vyššie sa opisuje konečný dôsledok uvažovaného vzájomného vplyvu ligandov. Je zrejme, že i keď nenastane takýto konečný stav, napríklad oxidácia Cl^- na Cl^0 , opisovaným vplyvom liganda *I* vždy sa zvyšuje chloračný potenciál viazaného chlóru na centrálnom atóme Cu^{II} (znižuje sa polarita väzby v smere $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cl}$). Týmto možno vysvetliť aj rozličné chloračné účinn-

ky CuCl_2 . Spomínaná predstava obsahuje i zdanlivý protiklad v tom, že datívne väzby spôsobujú akúsi oxidáciu centrálneho atómu a Cu^{II} sa v konečnom dôsledku redukuje. Takto „oxidovaný“ centrálny atóm však pozitívne vplyva na zníženie uvažovanej polarizácie väzby $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cl}$ a tým aj na jej možnosti nepolárneho štiepenia (vznik Cl^0 a redukcia Cu^{II}).



Obr. 2. Schematické znázornenie vzniku σ väzieb a π väzieb s ligandmi v *trans*-polohe s naznačením smeru prenosu záporného náboja za podmienok, ak L_1 má výraznejšiu tendenciu tvoriť datívne π väzby a L_2 σ väzby s nízkou polaritou $\text{Me} \rightarrow \text{X}$.

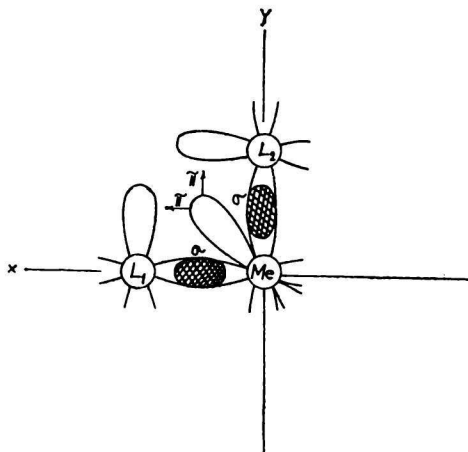
S uvedenou úvahou relatívne dobre súhlasí nami zistený empirický rad ligandov podľa ich klesajúceho vplyvu na oxidáciu Cl^- a redukciu Cu^{II} väzby $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cl}$ [3]: tiomočovina (a niektoré od nej odvodené deriváty), ketóny (z toho poradie: acetón, metyletylketón, dietylketón), voda a alkoholy a amoniak.

V tejto súvislosti je zaujímavý aj neskoršie získaný poznatok o vplyve skupiny NO_3^- ako liganda na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cl}$ [4], pri ktorom sa na základe kinetických údajov usudzuje na väčší vplyv skupiny NO_3^- ako liganda (v porovnaní s acetónom ako ligandom) na posun záporného náboja v smere $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$. Pravdepodobne ide o prejav vplyvu zvýšeného väzbového poriadku v dusičnanovej skupine na vznik datívnej π väzby. V súhlase s posledným možno napríklad očakávať aj podstatne rozdielny vplyv atómu dusíka z amoniaku a akrylonitrilu alebo rozdielny vplyv rozličných ketónov v súvislosti s rozdielnou možnosťou posunu π elektrónov väzby $\text{>C}=\bar{\text{O}}$ smerom k uhlíku [3]. Možno predpokladať i zvýšený vplyv charakteristickej väzby v tzv. π komplexoch (v prípade ich vzniku), podobne ako sa prejavuje vplyv etylénu v platnatých komplexoch na substitúciu liganda v *trans*-polohe mechanizmom $\text{S}_{\text{N}}2$ a pod. Podľa tejto úvahy by sa dali vysvetliť i niektoré oxidačno-redukčné procesy, v ktorých meďnaté zlúčeniny vystupujú ako katalyzátory. Napríklad známy Deaconov proces možno vysvetliť tým, že pri vedení zmesi HCl a kyslíka nad CuCl_2 vznikajú prechodné útvary, v ktorých je na Cu^{II} viazaný kyslík a atóm chlóru. Vzájomné ovplyvňovanie atómu chlóru a kyslíka môže viesť až k oxidácii Cl^- a k redukcii Cu^{II} (Cu^{I} sa ihneď oxiduje kyslíkom späť na Cu^{II}).

Na dôsledky spomínaných vplyvov bude mať zrejme účinok aj typ uvažo-

vaného koordinačného polyédra, avšak iba účinok doplňujúci. V prípade oktaedrického usporiadania ligandov pôjde o obdobné efekty, ako sa v takýchto komplexoch predpokladajú v práci [6]. Ak pôjde o pretiahnutú bipyramídu, vplyv ligandov z osi z bude ešte viac znížený (najviac však vtedy, ak pôjde o štvorcovoplošné usporiadanie ligandov). V prípade stlačenej tetragonálnej bipyramídy sa budú vzájomne ovplyvňovať predovšetkým ligandy na najkratšej koordináte. Podľa našej úvahy sa oxidačno-redukčné zmeny v komplexoch prejavujú predovšetkým ako dôsledok vzájomného vplyvu ich ligandov na najkratších koordinátach. Dlhé koordináty sú zasa pravdepodobne vhodnejšie pre uskutočnenie substitučných dejov podľa mechanizmu S_N1 [14].

Obr. 3. Schematické znázornenie vzájomného ovplyvňovania L_1 a L_2 v *cis*-polohe na tvorbu π väzieb.



Táto úvaha vychádza z modelu, ktorý berie do úvahy predovšetkým vzájomný vplyv ligandov v *trans*-polohe. Ligandy v *cis*-polohe podstatne menej ovplyvňujú oxidačno-redukčné zmeny. Tento predpoklad si objasňujeme takto: Kým tvorba datívnej väzby s ligandom *I* zhoršuje podmienky tvorby datívnej π väzby s ligandom *II* v *trans*-polohe (obr. 2), tvorba datívnej π väzby s ligandom *I* do určitej miery dokonca „zlepšuje“ podmienky tvorby datívnej π väzby s ligandom *II* v *cis*-polohe (obr. 3). Posledným sa vzájomne ovplyvňuje prekrývanie orbitu, napríklad d_{xy} s π orbitmi ligandov v *cis*-polohe a prenos náboja z centrálného atómu na obidva *cis*-ligandy. Týmto sa podľa nás zhoršujú podmienky prenosu záporného náboja z liganda *II* na Me. Uvedená interpretácia teda podporuje predstavu o existencii predovšetkým *trans*-efektu v komplexoch a o primárnom vplyve *trans*-efektu na oxidačno-redukčné zmeny v komplexoch. Vzájomné ovplyvňovanie ligandov cez centrálny atóm môže však byť brzdené aj inými faktormi (napríklad ak stericke efekty zabráňujú tvorbe π väzieb liganda s centrálnym atómom, tento ligand bude v menšej miere pôsobiť na oxidáciu liganda *II*; posledným sa napríklad dá vysvetliť roz-

dielny *trans*-efekt skupiny NO_2^- v komplexoch Pt^{II} a Pt^{IV} [6]). Na celkový oxidačnoredukčný dej v danej konkrétnej sústave budú pochopiteľne vplyvať aj sekundárne javy (termodynamické vlastnosti vzniknutých produktov, substitučné reakcie, ovplyvňovanie ktorých má obdobnú interpretáciu, atď.).

Záverom možno uviesť, že objasnenie oxidačno-redukčných procesov, prebiehajúcich v mednatých komplexoch, na základe vzájomného vplyvu ich ligandov, resp. rôznej tendencie tvoriť datívne π väzby a σ väzby (so zníženou polaritou $\text{Me} \rightarrow \text{X}$) pri ligandoch v *trans*-polohe môže byť prenesené i na komplexy iných centrálnych atómov s podobným geometrickým usporiadaním ligandov, aké sa uvažovalo pri komplexoch Cu^{II} . Či dôjde k oxidácii liganda a k redukcii centrálného atómu, bude značne závisieť nielen od ligandov, ale aj od vlastností valenčných obalov centrálného atómu a od jeho možností redukovať sa. Opísanou úvahou možno napríklad vysvetliť reakciu tiomočoviny s PtCl_6^{2-} , pri ktorej vzniká chlór a Pt^{IV} sa redukuje na Pt^{II} [15]. Žiaľ, často nekompletné údaje v literatúre o zmenách, ktorým podliehajú jednotlivé zložky komplexu, keď sa centrálny atóm redukuje, budú sťažovať overovanie správnosti uvedenej interpretácie vzťahu oxidačno-redukčných zmien komplexov a vzájomného vplyvu ich ligandov.

ОБЪЯСНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В КОМПЛЕКСАХ Cu^{II} КАК СЛЕДСТВИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ИХ АДДЕНДОВ

Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Объясняются окислительно-восстановительные изменения в комплексах двухвалентной меди в связи с взаимным влиянием их аддендов как следствие различных тенденций аддендов, находящихся в *trans*-положении, к образованию мало полярных ($\text{Me} \rightarrow \text{X}$) σ -связей и дативных π -связей с центральным атомом. Повышенная тенденция одного адденда связаться дативной π -связью с центральным атомом при одновременной тенденции второго *trans*-адденда соединиться с центральным атомом σ -связью (при которой электроны связи слабо притягиваются к адденду) могут вести к окислению второго адденда за счет восстановления центрального атома. Приводятся конкретные примеры данного случая. Пришлось к заключению, что дискутированные окислительно-восстановительные изменения находятся в связи с влиянием аддендов в *trans*-положении. Адденды в *cis*-положении тормозят, приведённые окислительно-восстановительные изменения. Предполагается, что вышеупомянутые рассуждения могут быть применены и для других комплексов с подобным геометрическим расположением аддендов как их имеет Cu^{II} в плоскостных, октаэдрических и тетрагонально-пирамидальных и -бипирамидальных комплексах, при условиях соответствующих электронных строениях валентного слоя центрального атома.

Preložil M. Fedoroňko

ERLÄUTERUNG DER OXYDATIONS- UND REDUKTIONSÄNDERUNGEN IN KOMPLEXEN Cu^{II} ALS FOLGEERSCHEINUNG DER WECHSELWIRKUNG VON LIGANDEN

J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es werden die Oxydations- und Reduktionsänderungen in Kupfer(II)-komplexen im Zusammenhang mit der Wechselwirkung deren Liganden erläutert, u. zw. als Folgeerscheinung unterschiedlicher Tendenz der Liganden in *trans*-Steilung zur Bildung schwach polarer σ -Bindungen ($Me \rightarrow X$) und π -Bindungen mit dem Zentralatom. Die erhöhte Tendenz eines Liganden zur π -Bindung am Zentralatom und zugleich die Tendenz des zweiten *trans*-Liganden zur σ -Bindung (bei schwacher Anziehung der Bindungselektronen zum Liganden) kann zur Oxydation des zweiten Liganden und zur Reduktion des Zentralatoms führen. Es werden für diesen Fall konkrete Beispiele angeführt. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die diskutierten Oxydations- und Reduktionsänderungen vorwiegend im Zusammenhang mit der Beeinflussung des Liganden in *trans*-Stellung stehen, während durch die Liganden in der *cis*-Stellung diese Oxydations- und Reduktionsänderungen vielmehr gehemmt werden. Es wird angenommen, daß die vorliegenden Ausführungen auch für andere Komplexe mit einer geometrischen Liganden-Anordnung ähnlichen derjenigen von Kupfer(II) in quadratischen, oktaedrischen und tetragonal-pyramidalen und bipyramidalen Komplexen anwendbar sind, u. zw. unter Voraussetzung einer entsprechenden Elektronenstruktur der Valenzhülle des Zentralatoms.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Ž. neorg. chim* **3**, 1166 (1958).
2. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., Kováčová J., *Chem. zvesti* **14**, 497 (1960).
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
4. Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 479. Pergamon Press, Oxford; Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa 1964.
5. Grinberg A. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **350** (1943).
6. Bersuker I. B., *Ž. neorg. chim.* **9**, 36 (1964).
7. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc.* **1955**, 4461.
8. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *Rec. trav. chim.* **75**, 681 (1956).
9. Chatt J., Duncanson L. A., Schaw B. L., *Chem. and Ind.* **27**, 859 (1958).
10. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc.* **1955** 4456.
11. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *Chem. and Ind.* **26**, 749 (1955).
12. Orgel L. E., *J. Inorg. Nuclear Chem.* **2**, 137 (1956).
13. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimičeskaja svjaz v kompleksnyh sojedinenijach*, 160. Štiinca, Kišinev 1962.
14. cit. [13], str. 161.
15. Ray B. Ch., *J. Chem. Soc.* **115**, 817 (1919).

Do redakcie došlo 26. 6. 1965

Adresa autora:

Doc. inž. Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.