

O VZÁJOMNOM VPLYVE LIGANDOV V MEĎNATÝCH KOMPLEXOCH

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Na základe niektorých údajov o vlastnostiach acetónových sústav halogeno-meďnatých komplexov vyslovili sme v predchádzajúcich prácach [1, 2] predpoklad, že sa aj v meďnatých komplexoch prejavuje *trans*-efekt. V nasledujúcom období sme sa podrobnejšie zaoberali otázkou vzájomného vplyvu ligandov v meďnatých komplexoch, najmä závislosťou oxydačno-redukčných procesov v meďnatých komplexoch od vzájomného vplyvu ligandov, ako aj otázkou možnosti prípravy izomérov meďnatých komplexov. Táto práca sa zameriava na uvedené otázky.

Vlastnosti každej zlúčeniny, ako aj jej jednotlivých zložiek v určitej miere závisia od vzájomného ovplyvňovania nepriamo viazaných atómov. Objavom *trans*-efektu sa prvý raz sformulovala všeobecná zákonitosť o vzájomnom vplyve ligandov (cez centrálny atóm) v komplexoch určitého centrálného atómu — v komplexoch platiny [3]. Od objavu zákonitosti *trans*-efektu prešlo už viac ako tri desaťročia. Dodnes sa však pre komplexy iných centrálnych atómov nepodarilo sformulovať také všeobecne platné pravidlo o vzájomnom pôsobení ligandov cez centrálny atóm, ako to urobil I. I. Čerňajev, ktoré umožňuje pripravovať látky vopred určeného zloženia a priestorového usporiadania.

V literatúre síce možno nájsť práce zaoberajúce sa otázkou vzájomného vplyvu ligandov — konkrétne otázkou *trans*-efektu — aj pri iných prvkoch, než je platina. Vo väčšine prípadov je údajov pomerne málo, takže ťažko možno v celom rozsahu rozhodnúť, či nejde len o náhodný súhlas s predstavami o *trans*-efekte. Sú to práce zapodievané sa prejavom *trans*-efektu najmä v komplexoch prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy (Co^{III} [4, 5], Rh^{III} [6], Pd^{II} [7], Ir^{III} [8]) a v komplexoch Cr^{III} [9] a Re^{II} [10].

Skutočnosť, že pri ostatných prvkoch nie sú známe obdobné zákonitosti o vzájomnom vplyve ligandov, súvisí s tým, že *trans*-efekt pri komplexoch platiny doteraz nebol dôkladne teoreticky vysvetlený (hoci boli už vypracované rozličné teoretické zdôvodnenia *trans*-efektu [11–14]), ako aj s tým, že sa touto otázkou pri komplexoch iných prvkov až donedávna pomerne málo zaoberalo. V poslednom období sa tejto otázke venuje väčšia pozornosť predovšetkým v prácach, ktoré sa zapodieávajú vzájomným vplyvom ligandov, vychádzajúc z predstáv teórie poľa ligandov [15].

Priestorové usporiadanie meďnatých komplexov, ktoré umožňuje predvídať rozličné *cis*-konfigurácie a *trans*-konfigurácie usporiadania ligandov a dovoľuje

uvažovať o vzájomnom ovplyvňovaní ligandov viazaných navzájom v *trans*-polohe, viedlo k myšlienke skúmať, do akej miery sa poznatky o *trans*-efekte dajú aplikovať na mednaté komplexy a aké sú špecifické prejavy vzájomného vplyvu ligandov v komplexoch Cu^{II}. Výsledky skúmania priestorového usporiadania ligandov v mednatých komplexoch v tuhom skupenstve totiž ukazujú, že v týchto komplexoch sú ligandy usporiadané do štvorca, oktaédra, stlačeneho tetraédra alebo, a to najčastejšie, do deformovaného oktaédra (tetragonálna bipyramída vyťahnutá, stlačená alebo aj nesymetricky vyťahnutá) [16].

Oprávnenie postaviť si naznačený cieľ výskumu je ešte podčiarknuté tým, že sa pri komplexoch Cu^{II} rovnako ako pri komplexoch Pt^{II} predpokladá hybridizácia *DSF*².

Skutočnosť, že nepoznáme zákonitosti o vzájomnom vplyve ligandov v komplexoch takého typického komplexotvorného atómu, akým je Cu^{II}, v značnej miere súvisí s tým, že pri týchto komplexoch doteraz nebola objavená *cis-trans*-izoméria. Vznik jednotlivých *cis*-izomérov a *trans*-izomérov v závislosti od spôsobu prípravy je však pri komplexoch platiny základným kritériom overovania predstáv o vzájomnom vplyve ligandov. Ako je známe, dodnes sa nepodarilo ani v jednom prípade heterogénnych mednatých komplexov s koordinačne jednosýtnymi ligandmi zistiť usporiadanie *cis*, ale všetky doteraz preskúmané takéto komplexy majú usporiadanie *trans*. Situácia je v tomto smere pri mednatých komplexoch o to zložitejšia, že nielenže pre tieto zlúčeniny nie je typická *cis-trans*-izoméria, ale že sa doteraz len v niekoľkých prípadoch konštatuje existencia dvoch modifikácií danej zlúčeniny [17, 18]. Príčina rozdielnosti týchto modifikácií sa však ešte nezistila. Ako vyplynie z ďalšieho, nám sa síce tiež podarilo pripraviť dve rozličné modifikácie Cu(NH₃)₂X₂ (X = Cl a Br), avšak výsledky röntgenovej štruktúrnej analýzy ukázali, že ani v tomto prípade nejde o *cis-trans*-izomériu [19—22].

Z uvedených príčin bolo preto potrebné pre overovanie predstáv o vzájomnom vplyve ligandov v komplexoch Cu^{II} hľadať aj iné kritériá, než sa bežne používajú pri platine. Muselo sa pritom brať do úvahy, že tento vplyv s ohľadom na závislosť vlastností jednotlivých väzieb od povahy prvkov, ktoré ich tvoria, má len sekundárny charakter.

Pri skúmaní vzájomného vplyvu ligandov v mednatých komplexoch sme si predovšetkým postavili za úlohu experimentálne dokázať, že chemické vlastnosti mednatých komplexov závisia aj od vzájomného ovplyvňovania ligandov cez centrálny atóm, a zistiť, do akej miery možno urobiť analógiu medzi komplexmi platnatými a mednatými. Vychádzajúc z tohto cieľa, študovali sme vzťah medzi oxydačno-redukčnými vlastnosťami niektorých mednatých komplexov a vzájomným vplyvom ligandov v týchto komplexoch a pokúsili sme sa pripraviť izoméry typu Cu(NH₃)₂X₂ tými spôsobmi, ktorými sa pri komplexoch platiny získavajú *cis*-izoméry a *trans*-izoméry.

Oxydačno-redukčné procesy v meďnatých komplexoch

Poznatky o oxydačno-redukčných vlastnostiach niektorých meďnatých komplexov podnecujú skúmať závislosť týchto vlastností meďnatých komplexov od vzájomného vplyvu ligandov. Napríklad je známe, že jodid, kyanid a rodanid meďnatý sú nestále látky [31], avšak existuje celý rad relatívne stálych meďnatých komplexov, v ktorých musíme predpokladať väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{J}$, $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{CN}$ a $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{SCN}$. K takýmto látkam treba zaradiť zlúčeniny: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ [23—25], $[\text{Cuen}_2^*][\text{CuJ}_4]$, $\text{K}_2[\text{CuJ}_4]$ [26], $[\text{CuNH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{J}]\text{J}$ [27], $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{py}_2^{**}$ [28, 29], $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{CN})_4]$ [30] atď. Z porovnania ich stálosti so stálosťou CuJ_2 , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ a $\text{Cu}(\text{CN})_2$ možno urobiť predbežný záver, že za určitého zloženia vnútornej koordinačnej sféry komplexu sú väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{J}$, $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{SCN}$ a $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{CN}$ „stabilizované“ voči oxydačno-redukčným procesom, pri ktorých sa Cu^{II} redukuje na Cu^{I} a J^- , CN^- a SCN^- sa oxyduje na J_2 , $(\text{CN})_2$ a $(\text{SCN})_2$. Vychádzajúc z experimentálnych poznatkov, možno predpokladať, že uvažované väzby sú „stabilizované“ prítomnosťou ligandov, ktoré sa na meď viažu cez dusík (napr. NH_3 , py), alebo aj vytvorením homogénnej koordinačnej sféry okolo centrálného atómu (napr. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$).

Sú však známe aj také prípady, z ktorých možno vyvodiť, že vstupom niektorých ligandov do vnútornej koordinačnej sféry meďnatých komplexov nastáva také ovplyvňovanie väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$), ktorého dôsledkom je oxydácia X a redukcia Cu^{II} na Cu^{I} . Napríklad rodanid meďnatý pripravený podvojným rozkladom z koncentrovaných roztokov sa po rýchlom usušení môže za chladu dlho uchovávať. Pri styku s vodou sa však postupne rozkladá na CuSCN [32]. Ďalej sa zistilo, že čierny $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ sa v acetóne nerozpúšťa, ale sa ním rozkladá na CuSCN a $(\text{SCN})_2$, naproti tomu sa čiastočne rozpúšťa v alkohole za vzniku žltó sfarbeného roztoku [33]. Odfarbovanie žltozeleného éterického roztoku CuCl_2 vplyvom slnečného svetla, spôsobené redukciami CuCl_2 na CuCl [34, 35], súvisí s reakciou [36]:



Ako je známe, vodné roztoky chloridu meďnatého takýmto zmenám nepodliehajú. Koncentrovaný vodný roztok bromidu meďnatého sa rozkladá čiastočne za vzniku Br_2 a CuBr až vtedy, keď sa roztok uvedie do varu [37], zatiaľ čo acetónový roztok CuBr_2 sa už aj za normálnych podmienok mení za vzniku CuBr [38]. Zistilo sa, že i CuCl_2 reaguje s acetómom za tvorby CuCl [39, 40]. Chlorid meďnatý sa kvantitatívne redukuje aj v glycerínovom roztoku po zahriatí na teplotu 150—200 °C. Obdobne reaguje CuCl_2 i v roztokoch ďalších

*en = etyléndiamín.

**py = pyridín.

polyalkoholov [41]. Tieto, ako aj niektoré ďalšie údaje o komplexných zlúčeninách mednatých, obsahujúcich väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$, oprávňujú uvažovať o „labilizácii“ týchto väzieb vstupom niektorých ligandov do vnútornej koordinačnej sféry mednatého komplexu.

V našich výskumoch sme sa zamerali na sledovanie oxydačno-redukčných procesov v mednatých komplexoch s väzbou $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$ v acetónových roztokoch v závislosti od zloženia vnútornej sféry mednatého komplexu. Pokusy vykonané predtým [1, 2, 42—46], ako aj pokusy uvádzané nižšie dokazujú, že charakter väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$, najmä oxydáciu chlóru na elementárny chlór a redukciu Cu^{II} na Cu^{I} ovplyvňujú ďalšie ligandy viazané na meď a že priebeh samovoľných postupných zmien acetónových roztokov halogenomednatých komplexov súvisí práve so vzájomným vplyvom ligandov v mednatých komplexoch. Svoje práce sme zamerali predovšetkým na výskum komplexov v roztokoch, a to v tej súvislosti, že na rozdiel od stavu v roztokoch vzájomný vplyv ligandov v tuhom skupenstve závisí nielen od vnútornej koordinačnej sféry jedného centrálného atómu, ale aj od kryštálovej štruktúry ako celku. Údaje o štruktúre takých zlúčenín, ako je napríklad $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{py}_2$, totiž poukazujú na to [47], že nemožno vzájomný vplyv ligandov na oxydačno-redukčné vlastnosti mednatých komplexov redukovať na vplyv ligandov viazaných len na jednej koordináte. M. A. Poraj-Košic a G. N. Tiščenko zistili, že štruktúra $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{py}_2$ je taká, že meď je v rovine koordinovaná štyrmi skupinami SCN, pričom každá skupina SCN viaže dva atómy medi, raz cez dusík a druhý raz cez síru, takže je každý atóm medi v rovine viazaný dvoma dusíkmi a dvoma sírami (zo skupiny SCN). Molekuly pyridínu sú okolo medi koordinované pozdĺž osi c, a to tak, že meď je koordinovaná šiestimi ligandmi v podobe tetragonálnej bipyramídy (deformácia oktaédra pozdĺž osi c). Relatívna stálosť $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{py}_2$ je teda spôsobená pravdepodobne nielen vzájomným vplyvom niektorých ligandov, ale súvisí aj so začlenením medi do celej kryštálovej mriežky.

Len nedávno sa dôkladnejšie preštudovala reakcia chloridu mednatého s acetónom [40]:



Keďže acetón je pomerne odolný voči vplyvu oxydačných činidiel (môže sa napríklad čistiť s KMnO_4 [48—50]), je prekvapujúca reakcia chloridu mednatého s acetónom.

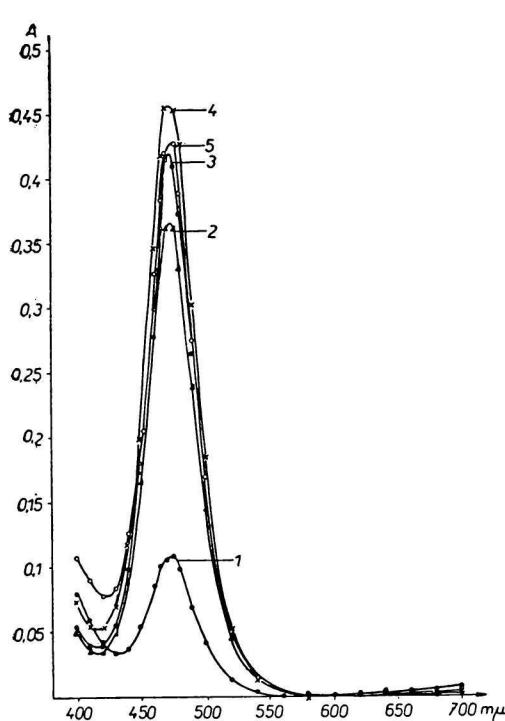
Skutočnosť, že vodné, ba aj iné (napríklad alkoholické) roztoky chloridu mednatého sú stále (hoci v prípade alkoholických roztokov by sa skôr dali očakávať oxydačno-redukčné procesy), poukazovala na to, že oxydačno-redukčné procesy acetónových sústav chloromednatých komplexov súvisia s dejmi prebiehajúcimi vo vnútornej koordinačnej sfére mednatého komplexu, v ktorom sú viazané aj chlór a acetón.

Na dôkaz oprávnenosti práve uvedenej myšlienky sa pokusy zamerali predovšetkým tak, aby sa potvrdilo, že spomínané oxydačno-redukčné procesy skutočne súvisia s interakciou chlóru, medi a acetónu a nielen medi a acetónu alebo medi a viazaného chlóru.

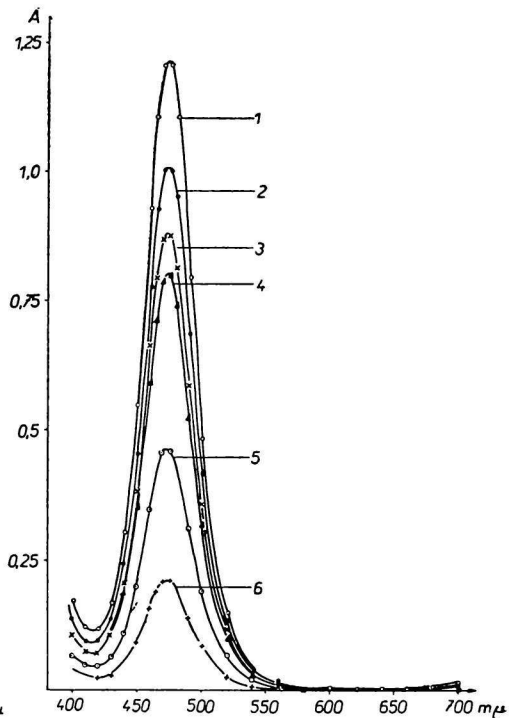
Pokusy predovšetkým dokázali, že na rozdiel od acetónových roztokov chloromednatých komplexov sú acetónové roztoky dusičnanu mednatého, v ktorých je Cu^{II} koordinovaný homogénne molekulami acetónu [51, 52], relatívne stabilné [53]. Spektrálne fotometrické merania totiž ukázali, že roztok pripravený rozpúšťaním dusičnanu mednatého v acetóne má aj po niekoľkých dňoch rovnakú absorpčnú krivku vo viditeľnej časti spektra.

Na súvislosť interakcie chlóru, medi a acetónu s oxydačno-redukčnými procesmi v chloromednatých komplexoch veľmi názorne poukazujú spektrálne fotometrické merania v sústavách $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Ako sa ukázalo v našich

predchádzajúcich prácach [43, 51, 54], zvyšovaním pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ sa rovnováha v acetónových sústavách posúva postupne v smere tvorby vyšších chloromiednatých komplexov, čo je sprevádzané silným zvyšovaním extinkcie v oblasti $480 \text{ m}\mu$ (presnejšie $475 \text{ m}\mu$). Charakter svetelnej absorpcie vo viditeľnej časti spektra v závislosti od pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ sa pritom nemení (obr. 1). V týchto sústavách existuje jeden silný absorpčný



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. Absorpčné krivky sústav $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ v závislosti od pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$: $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,002$, $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}] = 1. 2:1, 2. 3:1, 3. 4:1, 4. 5,4:1, 5. 10,8:1$. Merané v 1mm kyvete ihneď po príprave roztoku.*

Obr. 2. Zmena svetelnej absorpcie roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,002$, $[\text{Cl}^-] = 0,006$.

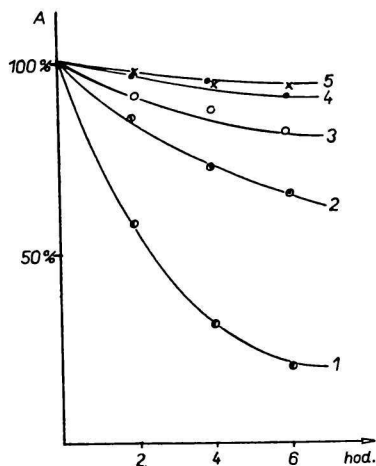
1. ihneď po príprave roztoku, 2. 2 hodiny po príprave roztoku, 3. 4 hodiny po príprave roztoku, 4. 6 hodín po príprave roztoku, 5. 24 hodín po príprave roztoku, 6. 48 hodín po príprave roztoku. Merané v 3 mm kyvete.

pás v oblasti $475 \text{ m}\mu$. Svetelná absorpcia dosahuje v oblasti maximálnej absorpcie vo viditeľnej časti spektra maximum pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-] \approx 1 : 5,5$ [51]. Ďalším zvyšovaním tohto pomeru sa extinkcia dokonca oniečo znižuje [51, 54] (obr. 1). Pri dosiahnutí maximálnej extinkcie je rovnováha v sústave posunutá prakticky úplne ku chloromiednatým komplexom, ktoré sú homogénne koordinované atómami chlóru (uvažuje sa len koordinačné číslo štyri). V predchádzajúcich prácach sa došlo k záveru, že silný absorpčný pás je spôsobený len iónmi CuCl_4^{2-} [51]. Niektoré naše novšie údaje nasved-

* Všetky spektrálne fotometrické merania sa vykonali na sovietskom spektrálnom fotometri SF-4.

čujú, že okrem týchto iónov v skúmaných sústavách absorpciu spôsobujú prípadne aj viacjadrové komplexy, napr. $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, v ktorých je meď rovnako koordinovaná štyrmi atómami chlóru [55]. Pokusy ukázali, že rovnako ako v prípade sústavy $\text{CuCl}_2\text{—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ aj tieto sústavy „starnú“ v dôsledku redukcie chloridu mednatého. „Starnutie“ je pritom pri všetkých pomeroch sprevádzané postupným poklesom extinkcie, najmä v oblasti maxima absorpčného pásu, pričom charakter svetelnej absorpcie vo viditeľnej časti spektra sa do určitého obdobia prakticky nemení (obr. 2). Treba však zdôrazniť, že nemožno sledované vlastnosti sústav $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ a $\text{Cu(NO}_3)_2\text{.3H}_2\text{O—LiCl—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ úplne stotožňovať. Súvisí to s tým (ako ukážeme v našich ďalších prácach), že aj NO_3^- skupina v acetónovom prostredí môže vstupovať do vnútornej sféry mednatého komplexu.

Vychádzajúc z uvedeného zistenia, rozhodli sme sa skúmať závislosť rýchlosti zmien v sústavách $\text{Cu(NO}_3)_2\text{.3H}_2\text{O—LiCl—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ od pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ meraním extinkcie pri jednotlivých vlnových dĺžkach a z toho usudzovať na rýchlosť redukcie chloromednatých komplexov v acetóne, resp. na závislosť „stability“ chloromednatých komplexov od zloženia vnútornej koordinačnej sféry komplexu. S ohľadom na to, že rýchlosť zmien v týchto sústavách závisí aj od koncentrácie $[\text{Cu}^{\text{II}}]$, merali sa roztoky, v ktorých analytická koncentrácia Cu^{II} bola rovnaká, rozdielny bol len pomer $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$. Vychádzajúc z predchádzajúcich prác, v ktorých sa konštatovalo, že posunom rovnováhy v sústave $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ v smere tvorby iónov CuCl_4^{2-} sa acetónový roztok chloromednatých komplexov „stabilizuje“ [43], dalo sa predpokladať, že sa zistí úmernosť medzi poklesom rýchlosti „starnutia“ skúmaných roztokov a zvyšovaním pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$. Ako ukazuje obr. 3, predpoklad sa splnil. Zo zistených údajov teda vyplýva,



Obr. 3. Časová závislosť zmeny extinkcie v percentách v roztokoch $\text{Cu(NO}_3)_2\text{.3H}_2\text{O—LiCl—CH}_3\text{.CO.CH}_3$ pri $475\text{ m}\mu$; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0.002$, $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}] = 1. 2:1, 2. 3:1, 3. 4:1, 4. 5,4:1, 5. 10,8:1$.

že zvyšovaním koncentrácie chloromednatých komplexov, v ktorých je meď koordinovaná len atómami chlóru, brzdia sa oxydačno-redukčné procesy v acetónových sústavách chloromednatých komplexov.

Z opisovaných pokusov možno jednoznačne uzavrieť, že oxydačno-redukčné procesy v acetónových sústavách chloromednatých komplexov súvisia so zmenami, ktoré pre-

biehajú v mednatých komplexoch, obsahujúcich vo vnútornej sfére aj chlór aj acetón. Tento poznatok, ako aj poznatok o priebehu reakcie chloridu mednatého s acetónom [40] a poznatky o komplexoch obsahujúcich väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{J}$, $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{CN}$ a $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{SCN}$ nás priviedli k záveru, že v skúmaných acetónových sústavách v dôsledku vzájomného ovplyvňovania acetónu a chlóru cez centrálny atóm Cu^{II} nastáva taký posun elektrónovej sústavy v oblasti väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$, ktorého dôsledkom je oxydácia viazaného chlóru na elementárny chlór a redukcia Cu^{II} na Cu^{I} . Vzniknutý elementárny chlór potom reaguje s acetónom (pozri rovnicu reakcie chloridu mednatého s acetónom). Uvažovaný posun elektrónov priamo súvisí so vznikom väzby $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{Cu}^{\text{II}}$, dôsledkom čoho je také rozvrstvenie elektrických nábojov, ktoré zapríčiňuje posun elektrónov v smere $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{OC}(\text{CH}_3)_2$.

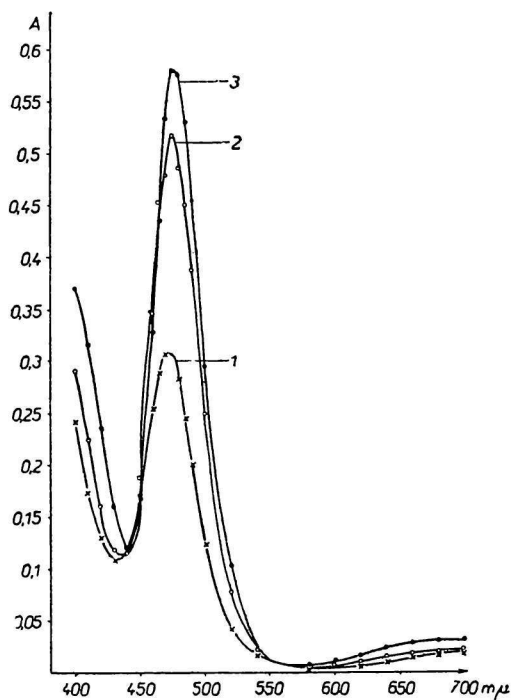
Empiricky zistený poznatok, že redukcia bromomednatých komplexov v acetóne prebieha rýchlejšie [1] než redukcia chloromednatých komplexov, je v dobrej zhode s touto predstavou. Elektróny viazaného brómu majú totiž väčšie možnosti presúvať sa v smere elektrónovej sústavy centrálného atómu a zapríčiniť jeho redukciu.

Nie bez zaujímavosti je porovnanie týchto úvah s predstavami o vzťahu redukčných vlastností ligandov k ich *trans*-aktivite pri komplexoch platiny [11]. A. A. Grinberg došiel k záveru, že existuje vzťah medzi redukčnými vlastnosťami ligandov a ich *trans*-aktivitou. V spomínanej práci [11] sa píše: „Získavame dojem, že čím pohyblivejšie sú elektróny koordinovanej skupiny, čím vo väčšej miere sa môžu posúvať v smere elektrónovej sústavy centrálného atómu, tým silnejší je *trans*-efekt. Hraničným prípadom posunu elektrónov z koordinovanej skupiny na centrálny atóm je jeho úplný prechod za odtrhnutia z koordinovanej skupiny, t. j. redukcia centrálného atómu ligandom.“ Z hľadiska práve uvedených názorov a našich poznatkov možno vyvodit, že v dôsledku vzájomného ovplyvňovania acetónu a chlóru viazaných na Cu^{II} nastal Grinbergom uvažovaný prípad, keď sa elektrón z chlóru „odtrhol“ a prešiel na centrálny atóm. Podľa všetkého spomínaný posun elektrónov v našom prípade súvisí primárne nie s „tlakom“ elektrónov uskutočňujúcich väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$ na Cu^{II} , ale s priťahovaním týchto elektrónov k Cu^{II} v dôsledku existencie kladného elektrického centra na strane $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2$, ktoré vzniká rozvrstvením elektrónov po uskutočnení väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2$.

Treba poznamenať, že uvedené úvahy o priebehu reakcie chloromednatých a bromomednatých komplexov v acetóne sú v dobrej zhode so spomínanými poznatkami o reakcii CuX_2 s niektorými organickými rozpúšťadlami. Napríklad reakciu $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ s acetónom alebo zmenu éterického roztoku CuCl_2 účinkom slnečného svetla, ako aj relatívnu stabilitu vodných a alkoholických roztokov CuCl_2 a CuBr_2 , prípadne predpokladané rozpúšťanie $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ v alkohole atď. možno dobre vysvetliť práve rozdielnym vplyvom molekuly rozpúšťadla viazanej v mednatom komplexe, v ktorom existuje väzba $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$.

Porovnanie rýchlosti zmien v priebehu času acetónového, metyletylketónového a dietylketónového roztoku chloromednatých komplexov len potvrdilo, že zmeny v týchto sústavách súvisia so vzájomným ovplyvňovaním ligandov v mednatom komplexe. Spektrálne fotometrické merania ukázali, že charakter svetelnej absorpcie týchto sústav je rovnaký a že rozdiely sú len v absolútnych hodnotách extinkcie, čo súvisí s dielektrickou konštantou rozpúšťadla (obr. 4). Acetón, metyletylketón a dietylketón sa rovnako čistili a sušili pomocou KMnO_4 a CaCl_2 . Acetón má dielektrickú konštantu pri 25 °C 20,70, metyletylketón pri 20 °C 18,51 a dietylketón pri 20 °C 17,00 [48]. Závislosť rýchlosti priebehu oxydačno-redukčných zmien od povahy rozpúšťadla, resp. od druhu ketónu viazaného v komplexe Cu^{II} , ktorý obsahuje aj väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$, takisto sa zisťovala spektrálne fotometricky meraním poklesu extinkcie roztoku pri 475 m μ v priebehu času.

Na obr. 5 vidieť, že so zmenou skupín viazaných na ketonickej skupine sa mení aj rýchlosť „starnutia“ skúmaných roztokov, pričom badať pravidelnosť pri zmene týchto skupín. Pri porovnaní izokoncentrických roztokov zistujeme, že najrýchlejšie „stare“



Obr. 4. Absorpčné krivky sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, resp. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,0065$, $[\text{Cl}^-] = 0,013$.

1. v acetóne, 2. v metyletylketóne, 3. v dietylketóne. Merané v 1 mm kyvete.

roztok v dimetylketóne, pomalšie v metyletylketóne a najpomalšie v dietylketóne. To, že tieto rozdiely nesúvisia len s tým, že v dôsledku zmeny dielektrickej konštanty rozpúšťadla rovnováha je rozdielne posunutá v smere tvorby mednatých komplexov homogénne koordinovaných atómami chlóru (najviac v dietylketóne), dokazuje aj obr. 6. Na obraze vidieť, že hoci je rovnováha v acetóne v porovnaní s metyletylketónom posunutá viac v smere tvorby takýchto komplexov (pri konštantnej analytickej koncentrácii Cu^{II}), acetónový roztok „stare“ rýchlejšie.

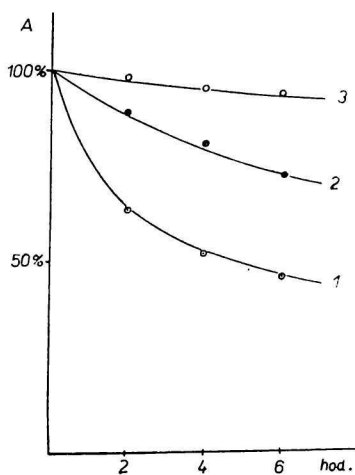
Z týchto, ako aj niektorých ďalších poznatkov (pozri ďalej) možno uzavrieť, že na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cl}$ nevlýva len charakter ďalšieho atómu viazaného na centrálny atóm, ale aj charakter celej molekuly. V danom prípade to súvisí s tým, že ketonický kyslík je ovplyvňovaný chemickou povahou skupín viazaných na ketonickej skupine. Zo zisteného vyplýva, že etylová skupina v porovnaní s metylovou brzdí posun elektrónov v zmysle $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{OCR}_1\text{R}_2$. Získaný poznatok je v protiklade s niektorými poznatkami z organickej chémie o indukčnom efekte skupiny CH_3 a C_2H_5 .

Úvaha o možnosti oxydácie viazaného chlóru na elementárny chlór v dôsledku vzájomného vplyvu ligandov bola spomínanými pokusmi dokazovaná len nepriamo. Priamy

dôkaz o takejto možnosti sme získali skúmaním acetónových sústav chloromeďnatých komplexov, do ktorých sa pridával acetónový roztok tiomočoviny [19, 45]. Experimentálne sa zistilo, že tiomočovina nereaguje s iónmi CuCl_4^{2-} rovnako ako s iónmi PtCl_4^{2-} . Kým v prípade platiny môžu sa získať čiastočne alebo úplne tiomočovinou substituované deriváty [56], pri reakcii tiomočoviny s chloromeďnatým komplexom v acetóne v konečnom dôsledku prebehne oxydačno-redukčný proces. Ukázalo sa, že sa za určitých koncentračných pomerov v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ môže nad sústavou dokázať elementárny chlór. Na základe pokusov sa usúdilo, že v prvej fáze vzniká nestály komplex s heterogénnou koordinačnou vnútornou sférou, ktorú tvoria atómy chlóru, ako aj tiomočovina (prechodné červené sfarbenie roztoku [19, 45]), v druhej fáze v dôsledku silného vplyvu tiomočoviny nastáva redukcia Cu^{II} na Cu^{I} za súčasnej oxydácie chlóru a v tretej fáze elementárny chlór sčasti reaguje s prítomnou tiomočovinou (vzniká nerozpustný produkt s oxydačnými vlastnosťami, obsahujúci chlór) a sčasti uniká zo sústavy.

Pokusy s tiomočovinou priamo dokazujú, že je úvaha o možnosti oxydácie viazaného chlóru v meďnatom komplexe na elementárny chlór v dôsledku vzájomného vplyvu ligandov oprávnená.

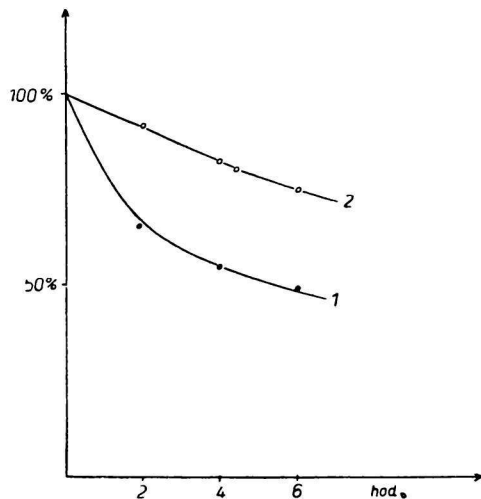
Údaje získané o určitých kvantitatívnych rozdieloch pri reagovaní tiomočoviny a difenyltiomočoviny, resp. merkaptobenzotiazolu s chloromeďnatým aniónom [45] potvrdzujú vyššie vyslovený názor, že pri skúmaní vzájomného vplyvu ligandov musí byť rešpektovaný vplyv celej molekuly na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cl}$ a nielen atómu priamo viazaného na centrálny atóm.



Obr. 5.

Obr. 5. Zmeny extinkcie v percentách v priebehu času pri 475 $m\mu$ v závislosti od rozpúšťadla v roztokoch o $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,0065$, $[\text{Cl}^-] = 0,013$.

1. v acetóne, 2. v metyletylketóne, 3. v dietylketóne.



Obr. 6.

Obr. 6. Zmeny extinkcie v percentách v priebehu času pri 475 $m\mu$ v roztokoch o $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,0065$, pri extintkcií 1,01 v acetóne a 0,575 v metyletylketóne (merané v 1 mm kvyete, zmena extinkcie spôsobená zmenou $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$).

1. v acetóne, 2. v metyletylketóne.

Záverom k spomenutým problémom uvádzame ešte výsledky polarografického štúdia acetónových sústav chloromednatých komplexov [46, 53, 57]. Je len prirodzené, že sa v súvislosti s vyššie povedaným musí vzájomný vplyv ligandov prejavovať aj na súhrnných oxydačno-redukčných vlastnostiach komplexov. Je veľmi pozoruhodné, že sme pri polarografickom skúmaní acetónových sústav chloromednatých komplexov zistili, že anodickú polarografickú vlnu dáva kation $\text{CuCl}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x^+$, v ktorom sú na Cu^{II} viazané aj chlór aj acetón.

Z doteraz uvádzaných údajov v literatúre, ako aj z našich údajov nemožno ešte jednoznačne usúdiť, či spomínaný vplyv viazaných ligandov v mednatých komplexoch na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ súvisí prevažne len s ovplyvňovaním ligandov viazaných navzájom v *trans*-polohe, alebo či ide o ovplyvňovanie ligandov nezávisle od ich polohy vo vnútornej koordinačnej sfére mednatého komplexu. Vychádzajúc z predpokladu, že mechanizmus vzájomného ovplyvňovania ligandov v mednatých a platnatých komplexoch bude rovnaký (na čo do určitej miery oprávňuje napríklad to, že sa predstavy A. A. Grinberga o vzťahu redukčných vlastností ligandov k ich *trans*-aktivite pri komplexoch Pt^{II} dajú čiastočne aplikovať na komplexy mednaté, napríklad súhlas v poradí *trans*-efektu Cl, Br a J pri komplexoch platnatých s poradím „stability“ halogenomednatých komplexov v acetóne), možno vysloviť hypotézu, že aj v mednatých komplexoch najviac na seba pôsobia tie ligandy, ktoré sú navzájom viazané v *trans*-polohe. Je však zrejmé, že doteraz niet dostatok údajov, aby sa na túto otázku mohlo jednoznačne odpovedať.

Záverom k otázke vzťahu oxydačno-redukčných procesov prebiehajúcich v mednatých komplexoch k vzájomnému vplyvu ligandov možno jednoznačne povedať, že údaje literatúry, ako aj údaje našich prác dokazujú, že vzájomný vplyv ligandov v značnej miere ovplyvňuje oxydačno-redukčné vlastnosti mednatých komplexov. Z doteraz známych poznatkov možno predbežne urobiť tieto dielčie závery:

a) Vstupom niektorých ligandov do vnútornej koordinačnej sféry komplexov sa väzba $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ovplyvní tak, že sa Cu^{II} redukuje na Cu^{I} a viazaný X sa oxyduje na X^0 (napríklad reakcia CuCl_2 , CuBr_2 a $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ s acetónom, možnosti redukcie CuCl_2 v éteri atď.).

b) Niektoré ligandy „stabilizujú“ väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ voči uvažovaným oxydačno-redukčným zmenám. K takýmto ligandom treba zaradiť napríklad NH_3 , čo potvrdzuje relatívna stálosť takých zlúčenín, ako je $\text{CuJ}_2(\text{NH}_3)_2$.

c) Ak je vnútorná koordinačná sféra mednatého komplexu homogénna, sú horšie podmienky, aby prebehla uvažovaná zmena na väzbe $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$. Takýto záver zdôvodňuje napríklad relatívna „stabilita“ iónu $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, ako aj pomalší priebeh oxydačno-redukčných zmien v acetónových sústavách chloromednatých komplexov, keď v týchto sústavách dominujú komplexy s homogénnou chlórovou koordinačnou sférou okolo Cu^{II} .

d) Vychádzajúc zo zistených údajov, môžeme predbežne urobiť toto poradie podľa poklesu vplyvu na uvažovaný posun elektrónovej sústavy od liganda X k centrálnemu atómu Cu^{II} : tiomočovina (a niektoré organické sírne zlúčeniny s väzbou $\text{C}=\text{S}$), ketóny (z preskúmaných poradie: acetón, metyletylketón, dietylketón), éter, alkoholy (prednostne pravdepodobne polyalkoholy) a voda, amoniak a pyridín (prípadne iné organické látky, ktoré sa na med viažu cez dusík).

Pokusy o prípravu izomérov $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$

Ako sme už uviedli, zákonitosť *trans*-efektu sa pri komplexoch platiny prejavuje predovšetkým vznikom *cis*-izomérov a *trans*-izomérov jednotlivých látok v závislosti od spôsobu ich prípravy. Pri komplexoch platiny sú známe dva spôsoby prípravy *cis*-izomérov a *trans*-izomérov látok PtX_2A_2 , formulované tzv. Peyronovým a Jørgen-

senovým pravidlom [58, 59]. Spomínané pravidlá sa dobre vysvetlili pomocou predstáv o *trans*-efekte.

Hoci je známy celý rad zlúčenín typu $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ [60], podľa našich zistení doteraz nie sú v literatúre opísané nijaké izoméry týchto látok. Vztahuje sa to aj na zlúčeniny $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, ktoré sa pripravili už značne dávno a ktoré preskúmali viacerí autori [61].

V súvislosti so skúmaním otázky, do akej miery existuje analógia medzi komplexmi platnatými a mednatými v zákonitostiach vzájomného vplyvu ligandov, najmä jeho prejavu pri vzniku jednotlivých izomérov, sa preštudovalo, či dvojica izomérov vznikne aj vtedy, keď sa mednaté komplexy $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ a Br) budú pripravovať tými spôsobmi, ktoré pri obdobných komplexoch platiny vedú ku vzniku *cis*-izomérov a *trans*-izomérov [19, 20].

Naše práce ukázali, že v prípade $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ možno prípravou tejto látky v súhlase so schémou M. Peyrona (substitúcia dvoch acidoskupín v tetraacidokomplexe dvoma molekulami amoniaku) a S. M. Jørgensena (substitúcia dvoch molekúl amoniaku dvoma acidoskupinami v komplexe s homogénnou amoniakovou sférou) získať dva izoméry [19, 20, 62].

Bolo len prirodzené, že poznatok o príprave dvoch izomérov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ zvädzal postaviť pracovnú hypotézu, že sa získali *cis*-izomér a *trans*-izomér tejto látky (s ohľadom na možnosti priestorového usporiadania ligandov okolo Cu^{II} v mednatých komplexoch a na predpokladanú hybridizáciu DSP^2 v komplexoch Pt^{II} a Cu^{II}). K takýmto úvahám podnecovala aj skutočnosť, že sa zistila určitá analógia vo vlastnostiach $\alpha\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ a *cis*- $\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2$ a *trans*- $\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2$ (na základe porovnania termických vlastností týchto látok) [19, 20, 63].

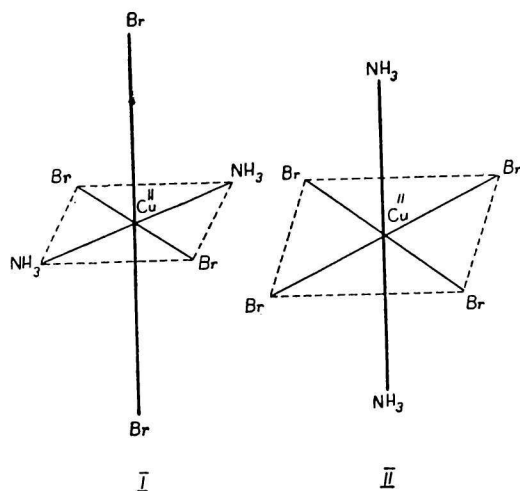
Výsledky röntgenovej štruktúrnej analýzy $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ však ukázali [21, 22], že existencia dvoch rozličných modifikácií dibromodiamátu mednatého nesúvisí s existenciou *cis*-izoméru a *trans*-izoméru $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Zistilo sa totiž [21, 22], že rozdielna štruktúra $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ je spôsobená tým, že v prípade $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ sú kryštály stavané z molekúl $[\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2]$, kým v prípade $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ z iónov $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ a Br^- . V jednom i v druhom prípade sa dokázalo, že med' je obklopená ligandmi oktaedricky a molekuly amoniaku sú v *trans*-polohe. Rozdiely súvisia len s rozdielnou vzdialenosťou medzi centrálnym atómom a ligandmi.

Oniečo neskoršie M. J. Ďatkinová a M. A. Poraj-Košic [64] interpretovali výsledky, ktoré získal F. Hanic a I. A. Čakajdová pomocou predstáv teórie ligandového poľa, a dospeli k záveru, že nami pripravené izoméry sú dva teóriou ligandového poľa predpokladané prípady deformácie oktaedrického usporiadania ligandov okolo centrálného atómu Cu^{II} na „oktaéder“ stlačený a vytiahnutý (v dôsledku efektu H. A. Jahn a E. Tellera) (obr. 7). M. A. Poraj-Košic [65] v tejto súvislosti píše: „Izoméria, ktorú objavili J. Gažo a F. Hanic (a ich spolupracovníci, pozn. J. G.), je teda celkom špecifický jav, predtým zrejme neopísaný ani pri medi ani pri iných prechodných kovoch.“

Našími pokusmi sa teda dokázalo, že aj v prípade mednatých komplexov v závislosti od spôsobu prípravy môžu v jednotlivých prípadoch pri látkach $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ (konkrétne pri $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$) vznikáť izoméry, avšak nie sú to *cis*-izoméry a *trans*-izoméry.

V tejto súvislosti možno postaviť otázku, či vznik α -dibromodiamátu a β -dibromodiamátu mednatého súvisí so vzájomným vplyvom ligandov, čiže s mechanizmom vzniku látky, alebo či je podmienený inými faktormi (napríklad menšia rozpustnosť $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ v acetóne, a preto z acetónového roztoku pri zrážaní prednostne vzniká táto modifikácia dibromodiamátu mednatého). V súčasnosti na uvedenú otázku nemožno ešte celkom jednoznačne odpovedať. Niektoré poznatky, ako napríklad skutočnosť, že pri príprave

$\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ podľa Jørgensenovej schémy (termický rozklad na suchej ceste) vzniká termodynamicky menej stabilný β -preparát (β -modifikácia sa samovoľne priebehom času mení na α -preparát [62]), nasvedčujú, že pri vzniku jednotlivých izomérov je priebeh substitúcie ovplyvňovaný vzájomným vplyvom ligandov.



Obr. 7. I. α - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, II. β - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$.

Zdá sa tiež, že bude možné vysvetliť vznik α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ vychádzajúc z predpokladu [66], že substitúcia v mednatých komplexoch prebieha predovšetkým na jednom mieste dlhšej koordináty (vytiahnutý deformovaný oktaéder, čiže tetragonálna bipyrámda), čím sú vytvorené podmienky — v dôsledku silného ovplyvňovania ligandov na tejto koordináte — pre prednostnú substitúciu ligandov spomenutej koordináty.

Súhrn

Úlohou práce bolo dokázať, že chemické vlastnosti, najmä oxidačno-redukčné procesy prebiehajúce v mednatých komplexoch závisia aj od vzájomného ovplyvňovania ligandov cez centrálny atóm. Súčasne sa skúmalo, do akej miery možno robiť analógiu medzi komplexmi Pt^{II} a Cu^{II} v otázke závislosti vzniku *cis*-izomérov a *trans*-izomérov od vzájomného vplyvu ligandov.

Pri skúmaní vzťahu oxidačno-redukčných reakcií v mednatých komplexoch k vzájomnému vplyvu ligandov cez centrálny atóm sledovalo sa ovplyvňovanie väzby $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$ rozličnými ligandmi vo vnútornej koordinačnej sfére mednatého komplexu. Najmä sa zisťovalo, ako jednotlivé ligandy vplývajú na oxidáciu chlóru viazaného v komplexe na elementárny chlór za súčasnej redukcie Cu^{II} na Cu^{I} .

Údaje, ktoré sme zistili, a údaje literatúry dokazujú:

a) Vstupom niektorých ligandov do vnútornej koordinačnej sféry mednatého komplexu sa väzba $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$) ovplyvní tak, že sa Cu^{II} redukuje na Cu^{I} a viazaný X sa oxyduje na X^0 . Niektoré ligandy zasa „stabilizujú“ väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ (napríklad NH_3).

b) Ak je vnútorná koordinačná sféra homogénna, väzba $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ je takisto „stabilizovaná“.

c) Predbežne možno uviesť toto poradie podľa klesania vplyvu na posun elektrónovej sústavy z X smerom k Cu^{II} : tiomočovina (a niektoré organické sírne zlúčeniny s väzbou $\text{C}=\text{S}$), ketóny (z toho poradie: acetón, metyletylketón, dietylketón), voda a alkoholy, amoniak a pyridín (prípadne iné ligandy, ktoré sa viažu na Cu^{II} cez dusík).

Doteraz nemožno jednoznačne usúdiť, či uvažovaný vplyv súvisí prevažne s ovplyvňovaním ligandov viazaných na určitých miestach v koordinačnej sfére (napríklad v *trans*-polohe), alebo či súvisí s ovplyvňovaním viacerých ligandov vnútornej koordinačnej sféry.

Pokus pripraviť *cis*-izoméry a *trans*-izoméry $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ analogickým spôsobom ako pri komplexoch platiny viedol k príprave izomérov nového druhu, ktoré neboli doteraz experimentálne dokázané, ale len predpokladané teóriou ligandového poľa.

Dokázalo sa, že prejavy vzájomného vplyvu ligandov v komplexoch Cu^{II} a Pt^{II} nie sú analogické, čo súvisí so špecifickými chemickými vlastnosťami Cu^{II} (hoci vychádzajúc z predstáv o možnostiach vzniku *cis*-izomérov a *trans*-izomérov komplexov Cu^{II} v súvislosti s priestorovým usporiadaním týchto zlúčenín a z predpokladanej obdobnej hybridizácie d^2sp^2 v komplexoch Pt^{II} a Cu^{II} bolo možné takúto analógiu očakávať).

О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Задачей этой работы является доказательство, что химические свойства, особенно окислительно-восстановительные процессы протекающие в комплексах двухвалентной меди зависят тоже и от взаимного влияния лигандов через центральный атом. Одновременно исследовалось, как далеко идет аналогия между комплексами Pt^{II} и Cu^{II} в случае зависимости возникновения *цис*- и *транс*-изомеров от взаимного влияния лигандов.

При изучении соотношения окислительно-восстановительных реакций в комплексах двухвалентной меди от взаимного влияния лигандов через центральный атом, исследовалось действие на $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}$ связь различных лигандов в внутренней координационной

сфере комплекса двухвалентной меди. Особенно определялось, как отдельные лиганды влияют на окисление хлора соединенного в комплексе на хлор элементарный при одновременном восстановлении Cu^{II} на Cu^{I} .

Данные, определенные нами и литературные данные доказывают:

а) Вход некоторых лигандов в внутреннюю координационную сферу комплекса двухвалентной меди окажет на связь $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$) такое влияние, что Cu^{II} восстанавливается до Cu^{I} и связанный X окисляется до X° . Некоторые лиганды наоборот «стабилизируют» связь $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ (напр. NH_3).

б) Если внутренняя координационная сфера гомогенная, связь $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ тоже «стабилизирована».

в) Предварительно можно привести следующую последовательность, в зависимости от падающего влияния на смещение системы электронов от X в направлении к Cu^{II} : тиомочевина (и некоторые органические соединения серы с связью $\text{C}=\text{S}$), кетоны (из этого последовательность ацетон, метилэтил кетон, диэтил кетон), вода и спирты, аммиак и пиридин (а так же и другие лиганды, которые соединяются с Cu^{II} через азот).

До сих пор нельзя однозначно заключить, находится ли рассуждаемое влияние в связи преимущественно с влиянием лигандов соединенных только на определенных местах в координационной сфере (напр. в положении *транс*), или это влияние большего числа лигандов.

Опыт приготовить изомеры *цис*- и *транс*- $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ аналогичным путем, как при комплексах платины вел к приготовлению изомеров нового типа, которые до сих пор экспериментально не были приготовлены, только предполагались из теории поля лигандов.

Определилось, что проявление взаимного влияния лигандов в комплексах Cu^{II} и Pt^{II} не аналогичные, что находится в связи с специфическими химическими свойствами Cu^{II} (хотя выходя из представлений о возможностях возникновения *цис*-изомеров и *транс*-изомеров комплексов Cu^{II} в связи с пространственным расположением этих соединений и из предполагаемой подобной гибридизации dsp^2 в комплексах Pt^{II} и Cu^{II} можно такую аналогию ожидать).

Поступило в редакцию 26. 5. 1960 г.

ÜBER DEN GEGENSEITIGEN EINFLUSS DER LIGANDEN IN KUPFERKOMPLEXEN

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Die Aufgabe dieser Arbeit ist der Nachweis, dass die chemischen Eigenschaften, namentlich die Oxydoreduktionsprozesse, welche in Kupferkomplexen verlaufen, auch von der gegenseitigen Beeinflussung der Liganden über das Zentralatom abhängig sind. Zugleich wird untersucht, bis zu welchem Masse es möglich ist, eine Analogie zwischen den Komplexen des $\text{Pt}(\text{II})$ und $\text{Cu}(\text{II})$ in der Frage der Abhängigkeit der Entstehung von *cis*- und *trans*-Isomeren von dem gegenseitigen Einfluss der Liganden aufzustellen.

Bei der Forschung der Relation der Oxydoreduktionsreaktionen in Kupferkomplexen vom gegenseitigen Einfluss der Liganden über das Zentralatom wurde die Beeinflussung

der Bindung Cu(II)—Cl durch verschiedene Liganden in der inneren Koordinationssphäre des Kupferkomplexes untersucht. Namentlich wurde festgestellt, in welcher Weise die einzelnen Liganden auf die Oxydation des im Komplexe gebundenen Chlors auf das elementare Chlor unter gleichzeitiger Reduktion des Cu(II) zum Cu(I) Einfluss nehmen.

Die Angaben, welche der Autor festgestellt hat, und Angaben aus der Literatur weisen folgendes nach:

a) Durch den Eintritt einiger Liganden in die innere Koordinationssphäre des Kupferkomplexes wird die Bindung Cu(II)—X (X = Cl, Br, J, CN, SCN) derart beeinflusst, dass sich Cu(II) zu Cu(I) reduziert und das gebundene X zu X⁰ oxydiert wird. Einige Liganden „stabilisieren“ wiederum die Bindung Cu(II)—X (z. B. NH₃).

b) Falls die innere Koordinationssphäre homogen ist, so ist die Bindung Cu(II)—X ebenso „stabilisiert“.

c) Vorläufig kann man nachstehende Reihenfolge anführen, u. zw. nach dem Sinken des Einflusses auf die Verschiebung des Elektronensystems von X in Richtung zu Cu(II): Thioharnstoff (und einige organische Schwefelverbindungen mit der Bindung C=S), Ketone (unter ihnen die Reihenfolge Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon), Wasser und Alkohole, Ammoniak und Pyridin (gegebenenfalls andere Liganden, welche an das Cu(II) über den Stickstoff gebunden sind).

Bis jetzt ist es nicht möglich, eindeutig zu urteilen, ob der in Erwägung gezogene Einfluss vorwiegend mit der Beeinflussung der an bestimmten Stellen in der Koordinationssphäre (z. B. in *trans*-Stellung) gebundenen Liganden in Zusammenhang steht, oder ob er mit der Beeinflussung mehrerer Liganden in der inneren Koordinationssphäre zusammenhängt.

Ein Versuch, die *cis*- und *trans*-Isomeren des CuBr₂(NH₃)₂ in analoger Weise herzustellen, wie bei den Platinkomplexen, führte zur Herstellung von Isomeren einer neuen Art, welche bisher experimentell nicht nachgewiesen wurden, sondern nur durch die Theorie des Ligandenfelds angenommen werden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Äusserungen eines gegenseitigen Einflusses der Liganden in Cu(II)- und Pt(II)-Komplexen nicht analog sind, was mit den spezifischen chemischen Eigenschaften des Cu(II) zusammenhängt (obgleich die Möglichkeit einer solchen Analogie zu erwarten war, wenn man von den Vorstellungen über die Möglichkeiten der Bildung von *cis*-Isomeren und *trans*-Isomeren von Cu(II)-Komplexen ausgeht, im Zusammenhang mit der räumlichen Anordnung dieser Verbindungen, und von der angenommenen analogen Hybridisation *DSP*² in Pt(II)- und Cu(II)-Komplexen).

In die Redaktion eingelangt den 26. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Gažo J., Chem. zvesti 11, 7 (1957). — 2. Gažo J., Ž. neorg. chim. 3, 5, 1166 (1958). — 3. Čerňajev I. I., Izv. In-ta po izuč. plat. 5, 118 (1927). — 4. Ablov A. V., VII. Vsesojuznoje soveščanje po chimii kompleksnych sojedinenij (Tezisy), Leningrad 1956, 7. — 5. Ablov A. V., Izv. In-ta po izuč. plat. 28, 109 (1952). — 6. Lebedinskij V. V., Izv. In-ta po izuč. plat. 12, 69 (1935). — 7. Grinberg A. A., Šulman V. J., Choruzhenkov S. J., Izv. In-ta po izuč. plat. 12, 119 (1935). — 8. Pšenicy N. K., Krasikov S. E., Izv. In-ta po izuč. plat. 11, 13 (1933). — 9. Voľštejn L. M., Izv. sektora platiny 28, 112 (1952). — 10. Tronev V. G., Bondin S. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 86, 87 (1952).
11. Grinberg A. A., Izv. Akad. nauk SSSR 350 (1943). — 12. Nekrasov B. V., Všeobecná a anorganická chémia III, Bratislava 1957, 271. — 13. Grinberg A. A., Izv. In-ta po izuč. plat. 10, 58 (1932). — 14. Čerňajev I. I., Gelman A. D., Izv. sektora

platiny 14, 77 (1937). — 15. Orgel L. E., J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955). — 16. Bukovska M., *Rentgenostruktúrneho issledovanije nekotorych ammiyačnych kompleksnych sojedinenij dvuchvalentnoj medi*, Avtoreferat dissertacii, Moskva 1960, 4. — 17. Grinberg A. A., *Vvedenije v chimiju kompleksnych sojedinenij*, Leningrad—Moskva 1951, 224. — 18. Krätsmar—Šmogrovič J., súkrmné oznámenie. — 19. Gažo J., Serátorová K., *Výskumná zpráva*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1957. — 20. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., Chem. zvesti 13, 3 (1959).

21. Hanic F., Čakajdová I. A., Acta Cryst. 11, 610 (1958). — 22. Hanic F., Acta Cryst. 12, 739 (1959). — 23. Ephraim F., Ber. 52, 940 (1919). — 24. Biltz W., Bröhan H., Wien W., Z. anorg. Chem. 148, 207 (1925). — 25. King H. J. S., J. Chem. Soc. 1930, 2307. — 26. Spacu G., Spacu P., Bull. Soc. Stiinte Cluj 5, 387 (1929—1931). — 27. Mann G. F., J. Chem. Soc. 1926, 2681. — 28. Litterscheid F. M., Arch. Pharm. 238, 336 (1901). — 29. Hein F., *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig 1954, 116. — 30. Nekrasov B. V., cit [12], 118—119.

31. cit. [12], 118. — 32. Pascal P., *Nouveau Traité de chimie minérale III*, Paris 1957, 355. — 33. Golub A. M., Kilimnik G. M., Ž. neorg. chim. 4, 1352 (1959). — 34. Gehler A. F., Gehler J., 3, 566, 570 (1804). — 35. Rohland P., Chem. Ztg. 22, 1078 (1898). — 36. Puxeddu E., Rendic Seminario Fac. Univ. Cagliari 1, 26 (1931). — 37. Riley H. L., Smith C. H., J. Chem. Soc. 1934, 1448. — 38. Naumann A., Ber. 37, 4328 (1904). — 39. Foote H. W., Walden P. T., J. Am. Chem. Soc. 33, 1032 (1911). — 40. Kochi J., J. Am. Chem. Soc. 77, 5274 (1955).

41. Vaidya B. K., Nature 123, 414 (1929). — 42. Gažo J., *Spektrofotometrické skúmanie halogenmednatých, kolalných a železitých komplexov v acetóne*. Dizertačná práca, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1956. — 43. Gažo J., Chem. zvesti 10, 612 (1956). — 44. Gažo J., *O vzájomnom vplyve ligandov v mednatých komplexoch*. Habilitačná práca, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1959. — 45. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., Kováčová J., Chem. zvesti 14, 497 (1960). — 46. Gažo J., Süß J., Chem. zvesti 15 (1960) (v tlači). — 47. Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., Kristallografija 4, 239 (1959). — 48. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., *Organic Solvents*, New York—London 1955. — 49. Bartecky A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., Przemysł Chem. 39, 210 (1960). — 50. Bartecky A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., Przemysł Chem. 39, 215 (1960).

51. Gažo J., Chem. zvesti 10, 509 (1956). — 52. Gažo J., Chem. zvesti 11, 107 (1957). — 53. cit. [44], 25. — 54. Arje Z., *Diplomová práca*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1959. — 55. Gažo J., Serátor M. (pripravované do tlače). — 56. Kurnakov N. S., Ž. Russ. fiz. chim. občestva 25, 565 (1893). — 57. Süß J., *Diplomová práca*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1959. — 58. Peyrone M., Ann. 51, 1 (1844). — 59. Jörgensen S. M., J. prakt. Chem. 33, 489 (1886). — 60. cit. [32], 376.

61. *Gmelins Handbuch*, Teil B, Lieferung 1, Kupfer, 301—302, 379. — 62. Serátor M., Gažo J., *Sborník vedeckej konferencie Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1959 (v tlači). — 63. Grinberg A. A., Pticyn V. G., Izv. In-ta po izuč. plat. 9, 73 (1932). — 64. Datkina M. J., Poraj-Košic M. A., Dokl. Akad. nauk SSSR 125, 1030 (1959). — 65. Poraj-Košic M. A., *Rentgenostruktúrneho issledovanije v oblasti kompleksnych sojedinenij kolalta i nikela*. Dissertacija, Mskva 1959, 229. — 66. Hanic F., Referát na sympóziu o koordinačných zlúčeninách s medzinárodnou účasťou, Praha 1960, 5.—8. septem.ber.

Do redakcie došlo 26. 5. 1960

Adresa autora:

Doc. inž. Ján Gažo, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický zavilón SVŠT.