

KRYŠTALOCHEMIA KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN Cu(II) (I) MECHANIZMUS SUBSTITUČNÝCH REAKCIÍ

FRANTIŠEK HANIC

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

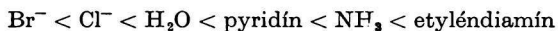
Úvod

Vlastnosti komplexných zlúčenín Cu(II), podmienky ich vzniku, ich stálosť, geometrická štruktúra, mechanizmus substitučných a oxydačno-redukčných reakcií vysvetľujú sa z dvoch hľadísk:

1. Paulingov model [1] mednatého komplexu predpokladá vznik štyroch kovalentných planárnych väzieb, smerujúcich do rohu štvorca, v strede ktorého sa nachádza med'. Kovalentné väzby vznikajú použitím hybridných orbitov d , s , p centrálného atómu, pričom planárny komplex zahrnuje $\{DSP^2\}$ hybridizáciu. Pretože 9 elektrónov sa môže umiestiť iba v štyroch $3d$ -orbitoch centrálného atómu, nespárený elektrón obsadí orbit $4p_z$. Nedostatkom tohto modelu je, že nevysvetľuje stereochemiu komplexných zlúčenín Cu(II), pre ktoré je najtypickejším usporiadaním deformovaná oktaedrická koordinácia centrálného atómu, zahrnujúca štyri krátke a dve dlhé väzby. Takisto nevysvetľuje rezistenciu mednatých komplexov voči oxydácii. Model komplexu s hybridizáciou $4s4p^34d^2$ nevysvetľuje zasa odklon od pravidelnej oktaedrickej koordinácie, podobne ako model, predpokladajúci vznik elektrostatických väzieb bez prenosu elektrónov medzi ligandmi a centrálnym atómom.

2. Teória ligandového poľa predpokladá vznik kryštalového poľa v okolí centrálného atómu medi vplyvom ligandov rozložených oktaedricky okolo Cu(II), pričom dochádza k čiastočnému presunu elektrónov medzi ligandmi a centrálnym atómom. V oktaedrickom poli ligandov sa d -orbity štiepia do dvoch stavov: dolného tripletu t_{2g} a horného dubletu e_g [2]. Dolný triplet t_{2g} orbitov d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} je úplne obsadený neväzbovými elektrónmi. Horný dublet e_g orbitov $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} je obsadený troma silne anti-väzbovými elektrónmi, a to tak, že orbit $d_{x^2-y^2}$ je obsadený jedným elektrónom. To spôsobuje, že základný elektrónový stav Cu(II) v pravidelnom oktaedrickom poli je degenerovaný. Stabilita mednatých komplexov a tým aj odstránenie degenerovaného stavu sa dosiahne deformáciou oktaedrickej symetrie. Dvojica ligandov sa pozdĺž osi z vzdaluje od centrálného atómu medi a zaoštvávajúce štyri ligandy v rovine xy sa súčasne k nej blížia, resp. vzniká komplex s dvoma krátkymi a štyrmi dlhými väzbami (efekt H. A. Jahna a E. Tellera [3]). Druhý typ komplexu s dvojicou krátkych väzieb sa zatiaľ pozoroval iba v prípade β -Cu(NH₃)₂Br₂ [4]. Ak nie sú ligandy v mednatom komplexe identické, ligandy so slabšími poľami vytvárajú vždy dvojicu dlhších väzieb, ligandy

so silnejšími poľami sa zúčastňujú tvorby štyroch krátkych väzieb. Podľa rastúcej sily poľa sú niektoré ligandy zostavené do tohto radu [2]:



Mechanizmus substitučných reakcií meďnatých komplexov sa prvou z uvedených teórií nedá objasniť. Napríklad v dôsledku podobnej planárnej hybridizácie dsp^2 -orbitov v zlúčeninách Cu(II) a Pt(II) mali by sa v prípade meďi prejaviť pri substitučných reakciách zákonitosti *trans*-efektu podobným spôsobom ako v prípade zlúčenín Pt(II). Pokusy aplikovať zákony *trans*-efektu, zistené pri Pt(II), na komplexné zlúčeniny Cu(II) viedli k veľmi zaujímavým výsledkom [5]. Substitučné, resp. termické reakcie, ktoré v prípade komplexných zlúčenín Pt(II) viedli k vzniku *cis*-derivátov a *trans*-derivátov, poskytli síce i v prípade Cu(II) rozdielne produkty, avšak kryštalová štruktúrna analýza [4, 6] ukázala, že v oboch prípadoch ide o *trans*-deriváty. V dôsledku rozdielnych podmienok prípravy vzniká v jednom prípade vytiahnutá, v druhom sploštená tetragonálne bipyramidálna koordinácia meďi (efekt H. A. Jaha a E. Tellera [7]). Najdôležitejším výsledkom týchto prác bol poznatok, že vzájomný vplyv ligandov musí byť v prípade komplexných zlúčenín Cu(II) iný než v prípade Pt(II).

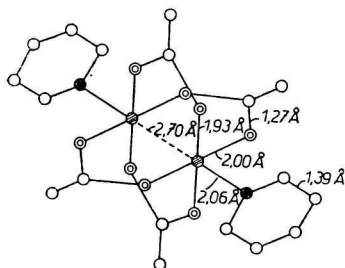
Zostavením ligandov do poradia podľa stúpajúcej sily ich poľa umožnila teória ligandového poľa predpovedať smer priebehu substitučných reakcií v komplexných zlúčeninách Cu(II). Substitučné reakcie v komplexných zlúčeninách Cu(II) majú tendenciu prebiehať tým spôsobom, že sa v koordinačnej sfére meďi nahradzujú ligandy so slabším poľom ligandmi so silnejším poľom až do ustálenia rovnovážneho stavu.

Priebeh substitučnej reakcie je samozrejme ovplyvnený aj reagujúcim prostredím, koncentráciou reagujúcich zložiek, stérickými efektmi a často i oxydačno-redukčnými procesmi, takže ide o zložitý vplyv rozličných faktorov. Predsa však je nápadné, že pri týchto reakciách, okrem prípadu, keď sa mení oxydačný stupeň meďi Cu(II) \rightarrow Cu(I), vznikajú v prevažnej miere *trans*-deriváty, kým tvorba *cis*-derivátov prebieha len výnimočne. Bolo preto účelné pokúsiť sa vysvetliť mechanizmus substitučných reakcií v komplexných zlúčeninách Cu(II) kryštalochemickým výskumom dvoch zlúčenín, pri ktorých prebehla substitúcia len v prípade jedného liganda, a vyšetriť, aký vplyv mala substitúcia na zmenu štruktúry oboch komplexných zlúčenín.

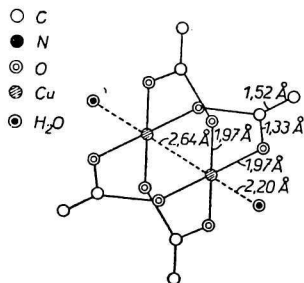
Experimentálna časť

Zlúčenina $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ vzniká priamym účinkom pár pyridínu na kryštalický hydrát $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ alebo účinkom pyridínu na vodný roztok octanu meďnatého. Kryštalová štruktúrna analýza $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] a $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [9] ukázala, že v oboch prípadoch je zachovaný dvojjadrový komplex s typickou väzbou Cu—Cu. Dĺžka väzby v akvokomplexe je 2,64 Å,

v pyridínovom komplexe 2,70 Å. Štyri octanové skupiny koordinujú atómy medi tým spôsobom, že z dvoch kyslíkov karboxylovej skupiny koordinuje každý jednu z medi (obr. 1). Štyri karboxylové kyselky vytvárajú okolo medi v pyridínovom komplexe



Obr. 1a. Model štruktúry pyridino-diacetato-mednatého komplexu.



Obr. 1b. Model štruktúry akvo-diacetato-mednatého komplexu.

planárnu kosoštvorcovú koordináciu, s atómom medi približne v ťažisku kosoštvorca, s dvojicami väzieb Cu—O: 1,93 Å a 2,00 Å. V akvokomplexe sú tieto väzby približne rovnaké (1,97 Å). Väzba Cu—O medzi medou a kyslíkom vody má v akvokomplexe hodnotu 2,20 Å, kým dusík pyridínového kruhu je v pyridínovom komplexe vzdialený od medi 2,06 Å. Obidve molekuly sú centrosymetrické, pričom stred symetrie rozdeľuje väzbu Cu—Cu.

Diskusia

Štruktúrna analýza komplexu $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I) a komplexu $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (II) potvrdila, že substitúcia molekuly vody molekulou pyridínu prebieha priamo. Molekula vody v komplexe (I) dopĺňa koordináciu sféru medi na bipyramidálne tetragonálnu. Spolu s väzbou Cu—Cu v *trans*-polohe predstavuje dvojicu slabších väzieb a obsadzuje jeden z vrcholov vytiahnutej bipyramídy. Substitúcia H_2O silnejším ligandom $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ prebieha teda cez polohu najslabšie viazaného liganda. Prítomnosť pyridínu však nezostáva bez vplyvu na kryštálové pole v okolí centrálnemu atómu medi. Pole liganda viazaného v *trans*-polohe slabou väzbou sa substitúciou nezosilní, naopak dochádza k ďalšiemu zoslabeniu väzby. Zo štyroch silných planárnych väzieb Cu—O medzi medou a acetátovými kyslíkmi sa dvojica kyslíkov, orientovaná približne v rovine pyridínového kruhu, vzdiali od medi a druhá dvojica kyslíkov, orientovaná kolmo, sa priblíži. Hoci rozdiely vo vzdialenostiach nie sú veľké (0,07 Å), poukazujú na to, že jedna dvojica väzieb Cu—O sa čiastočne zoslabí. Pritom väzba Cu—Cu, orientovaná v *trans*-polohe k molekule pyridínu, zostáva najslabšou väzbou, preto v tejto polohe môže prebehnúť substitúcia molekulou, ktorej ligandové pole je natoľko silné, že stačí rozrušiť väzbu Cu—Cu a vytvoriť stabilnejší komplex. Čiastočné zoslabenie dvojice silných väzieb v koordináčnom kosoštvorci súčasne poukazuje na možnosť

substitúcie tejto polohy substituentmi chelátového typu, ako sú etyléndiamín, fenyléndiamín a i., za vzniku *cis*-derivátov.

Najdôležitejšie výsledky, ktoré prinieslo porovnanie dvoch kryštálových štruktúr: $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] a $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [9], možno zhrnúť do týchto bodov:

1. Substitúcia v komplexných zlúčeninách Cu(II) prebieha cez polohu najslabšie viazaného liganda.

2. Ak sa pri substitúcii dostáva do koordinačnej sféry centrálného atómu medi ligand L_1 so silným polom, prichádza k zmene kryštálového poľa v okolí medi, a to tým spôsobom, že najslabšie viazaný ligand L_2 je orientovaný k ligandu L_1 v *trans*-polohe, čím sa táto poloha stáva vhodnou pre substitúciu ďalším ligandom L_1 .

3. *Cis*-deriváty vznikajú iba v prípade substitúcie ligandmi chelátového typu, ako sú etyléndiamín, *o*-fenyléndiamín a pod.

4. Kryštálové pole komplexných zlúčenín Cu(II) je potrebné považovať za dynamický systém, ktorý sa mení účinkom nových substituentov, dostávajúcich sa do kryštálového poľa, čím sa dvojica slabých väzieb môže orientovať v smere všetkých troch osí koordinačného oktaédra Cu(II).

Uvedené zovšeobecnenia potvrdzuje skutočnosť, že pri substitučných reakciách vznikajú v prípade komplexných zlúčenín Cu(II) v prevažnej miere *trans*-deriváty.

Súhrn

Kryštalochemický výskum komplexných zlúčenín $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] a $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [9] objasnil mechanizmus substitučných reakcií v komplexných zlúčeninách Cu(II). Substitúcia v komplexných zlúčeninách Cu(II) prebieha cez polohu najslabšie viazaného liganda. Ak sa pri substitúcii dostáva do koordinačnej sféry centrálného atómu medi ligand L_1 so silným polom, najslabšie viazaný ligand L_2 je orientovaný k ligandu L_1 v *trans*-polohe, čím sa táto poloha stáva najvhodnejšou pre substitúcie ďalším ligandom L_1 . *Cis*-deriváty vznikajú iba v prípade substitúcie ligandmi chelátového typu, ako sú etyléndiamín, *o*-fenyléndiamín a pod. Kryštálové pole komplexných zlúčenín Cu(II) je preto potrebné považovať za dynamický systém, ktorý sa mení účinkom nových substituentov, dostávajúcich sa do kryštálového poľa, čím sa dvojica slabých väzieb môže orientovať v smere všetkých troch osí koordinačného oktaédra Cu(II). Uvedený mechanizmus je v zhode s pozorovaným priebehom substitučných reakcií, ktoré v prevažnej miere vedú k vzniku *trans*-derivátov.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II) (I), МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

ФРАНТИШЕК ГАНИЦ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук
в Братиславе

Выводы

Кристаллохимическое исследование комплексных соединений $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [9] объяснило механизм реакций замещения комплексных соединений Cu(II). Замещение у комплексных соединений Cu(II) протекает через положение того лиганда, который соединен слабее всех. Если при замещении попадает в координационную сферу центрального атома меди лиганд L_1 с сильным полем, слабейшее соединенный лиганд L_2 ориентируется к лиганду L_1 в *транс*-положение, чем это положение становится самое удобное для замещения дальнейшим лигандом L_1 . *Цис*-производные возникают только в случае замещения лигандами типа хелата, как этилендиамин, *о*-фенилендиамин и другие. Поэтому поле кристалла комплексных соединений Cu(II) надо считать динамической системой, которая изменяется под действием новых заместителей, попадающих в поле кристалла, чем пара слабых связей может ориентироваться в направлении всех трех осей координационного октаэдра Cu(II). Приведенный механизм в согласии с наблюдаемым ходом реакций замещения, которые приводят в большей мере к возникновению *транс*-производных.

Поступило в редакцию 31. 5. 1960 г.

KRISTALLCHEMIE Cu(II)-KOMPLEXVERBINDUNGEN (I) MECHANISMUS DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN

FRANTIŠEK HANIC

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Zusammenfassung

Durch die kristalchem. Forschung der Komplexverbindungen $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] und $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [9] wurde der Mechanismus der Substitutionsreaktionen bei den Komplexverbindungen des Cu(II) aufgeklärt. Bei Komplexverbindungen des Cu(II) verläuft die Substitution durch die Lage des am schwächsten gebundenen Liganden. Wenn bei der Substitution der Ligand L_1 mit einem starken Feld in die Koordinationssphäre des zentralen Kupferatoms gelangt, so wird der am schwächsten gebundene Ligand L_2 zum Liganden L_1 in *trans*-Lage orientiert, wodurch diese Stellung für eine Substitution durch einen weiteren Liganden L_1 die geeignetste wird. Die *cis*-Derivate entstehen nur im Falle einer Substitution durch Liganden des Chelat-Typs, wie dies Äthylendiamin, *о*-Phenylendiamin u. ähnl. sind. Das Kristallfeld komplexer Cu(II)-Verbindungen muss deshalb notwendigerweise als ein dynamisches System betrachtet werden, welches sich durch die Wirkung neuer Substituenten, die in dieses Kristallfeld gelangen, verändert, wodurch sich das Paar der schwachen Bindungen in Richtung aller

drei Achsen des Koordinationsoktaeders des Cu(II) orientieren kann. Der angeführte Mechanismus steht in Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf der Substitutionsreaktionen, welche in überwiegendem Masse zur Entstehung von *trans*-Derivaten führen.

In die Redaktion eingelangt den 31. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, London 1945, 104. — 2. Orgel L. E., Dunitz J. D., *Nature* 179, 462 (1957). — 3. Jahn H. A., Teller E., *Proc. Roy. Soc. A* 161, 220 (1937). — 4. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* 11, 610 (1958). — 5. Gažo J., Serátor M., Serátorová K., *Chem. zvesti* 13, 3 (1959). — 6. Hanic F., *Acta Cryst.* 12, 739 (1959). — 7. Ďatkina M. E., Poraj-Košic M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 125, 1030 (1959). — 8. Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., *Acta Cryst.* 6, 227 (1953). — 9. Hanic F., Štempelová D., Hanicová K., neuverejnené výsledky.

Do redakcie došlo 31. 5. 1960

Adresa autora:

Dr. inž. František Hanic, kandidát matematicko-fyzikálnych vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT, Ústav anorganickej chémie SAV.