

DISKUSSION

Redox-Veränderungen in einigen Komplexen und die *trans*-Aktivität

J. GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Herrn Prof. Dr. Ing. Mikuláš Gregor, korrespondierendes Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Arbeit weist auf gemeinsame Grundlagen, die sowohl Substitutionsprozesse nach einem S_N2 -Mechanismus als auch — bei einigen Komplexverbindungen — Prozesse der Ladungsverschiebung auf der *trans*-Koordinate bedingen.

Der Aufklärung der *trans*-Aktivität wird praktisch Aufmerksamkeit gewidmet seitdem I. I. Černjajev diese empirische Gesetzmäßigkeit formulierte [1]. Zuerst versuchte man sie mittels Polarisations-Erscheinungen zu interpretieren [2, 3]. Später wurden Zusammenhänge zwischen der *trans*-Aktivität und dem Charakter der Bindung Ligand—Zentralatom [4, 8] gesucht, bzw. zwischen bestimmten Reduktionseigenschaften des Liganden und seiner *trans*-Aktivität [9]. Im vergangenen Jahrzehnt, ja auch noch heute, wurde die *trans*-Aktivität meist im Zusammenhang mit der Fähigkeit der Liganden erklärt, als Elektronenakzeptor zu fungieren, resp. mit der Wirkung, die diese Fähigkeit auf die Kinetik der Substitutionsprozesse ausübt [10—13]. Im Jahre 1963 unternahm I. B. Bersuker den Versuch, die Vorstellungen über die Natur der *trans*-Aktivität zu erweitern und zu vervollkommen. Diese betrafen die Beziehungen zwischen der *trans*-Aktivität der Liganden und deren Fähigkeit, sich mit dem Zentralatom über eine dative π -Bindung zu verknüpfen, und zwischen den Reduktionseigenschaften der Liganden [14]. Vor kurzem gelang es uns, den Zusammenhang zwischen den Redox-Veränderungen in Kupfer(II)-Komplexen und der wechselseitigen Wirkung ihrer Liganden aufzuklären und zu zeigen, daß diese Veränderungen vor allem durch die gegenseitige Wirkung jener Liganden, die in den Kupfer(II)-Komplexen eine *trans*-Position zueinander einnehmen, beeinflußt werden [15].

Die Redox-Eigenschaften einiger Platinkomplexe sowie gewisse gemeinsame Züge in den Arbeiten [10—14] und in unserer Arbeit [15] veranlaßten uns, die Zusammenhänge zwischen den gemeinsamen Voraussetzungen für die Redox- und die Substitutionsreaktionen in Komplexen, bei denen *trans*-Aktivität in Erscheinung tritt, abzuleiten. Die vorliegende Arbeit soll zur qualitativen Aufklärung dieser Zusammenhänge beitragen.

Durch Vergleiche der *trans*-Aktivität verschiedener Liganden gelangte man bei Platinkomplexen zu dem Ergebnis, daß ungesättigte Moleküle des Typs Äthylen, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und Thioharnstoff in der nach ihrer *trans*-Aktivität geordneten Liganden-Reihe eine Vorrangstellung einnehmen [16—19]. Wir können hier auch darauf hinweisen, daß der einzige erbringbare kristallchemische Beweis für die Wirkung der *trans*-Aktivität der Liganden auf die interatomaren Abstände Ligand—Zentralatom bei Komplexen dieses Typs festgestellt wurde [20]. Dabei zeigte es sich, daß wir auch bei Platin(IV)-Verbindungen, bei denen ebenfalls *trans*-Aktivität auftritt, keine Komplexe kennen — es sei denn, diese wären äußerst unbeständig — in denen an das zentrale Platin(IV)-Atom die erwähnten Liganden gebunden sind. Wenn man auf Salzsysteme des vierwertigen Platins, die die Bindung Pt(IV)—Cl enthalten, Äthylen, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid oder Thioharnstoff einwirken läßt, kommt es zur Reduktion von Pt(IV) zu Pt(II) und wir erhalten Produkte, deren Bildung mit der Oxydationswirkung des Halogens erklärbar ist [21]. Jedoch auch Pt(II)-Komplexe mit Liganden des Typs ungesättigter Verbindungen sind nicht besonders beständig. In der Literatur wird oft erwähnt, daß bei Systemen, die solche zweiwertige Platinkomplexe enthalten, durch Erwärmen Redox-Prozesse auftreten, deren Folge, bei gleichzeitigem Chloridverlust, die Bildung von Platin(0) [6] ist.

Wie wir wissen, sind bivalente Kupferkomplexe mit ungesättigten Verbindungen als Liganden gleichwohl unbekannt, wohingegen monovalente Verbindungen mit solchen Liganden dargestellt wurden und relativ gut erforscht sind.

Außer diesem Vergleich gibt es noch andere Vergleichsmöglichkeiten, die uns die Existenz eines Zusammenhanges zwischen der *trans*-Aktivität der Liganden und ihrer Reduktionswirkung gleichsam suggerieren; und zwar nicht nur bei Platin(II)-Komplexen (wie dies A. A. Grinberg [9] schon vor längerer Zeit feststellte), sondern auch bei Kupfer(II)-Komplexen. So tritt z. B. Thioharnstoff als starkes Reduktions-Reagens gegen das zentrale Cu(II)-Atom auf [22, 23], ähnlich wie die Liganden CN^- , SCN^- und I^- . Diese Liganden weisen auch in Platin(II)-Komplexen — wie dies wohl bekannt ist — außerordentlich starke *trans*-Aktivität auf.

Wenn wir die Vorstellung akzeptieren, daß *trans*-Aktivität hauptsächlich bei der Kinetik derjenigen Substitutionsprozesse in Erscheinung tritt, die nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufen [10—12, 17, 19, 24] und wenn wir die inneren Redox-Prozesse auf Grund der unterschiedlichen Tendenz der Liganden, sich mit dem Zentralatom durch dative π -Bindungen und mittels wenig polaren σ -Bindungen (im Sinne $\text{Me} \rightarrow \text{X}$) zu verknüpfen [15] erklären, können wir gewisse gemeinsame Grundlagen dieser beiden Vorstellungen feststellen.

Sowohl im Fall der Substitutionsreaktionen nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus,

als auch im Fall der inneren Redox-Prozesse in Komplexen mit planarer und oktaedrischer (eventuell deformierter oktaedrischer) Konfiguration wird die Substitution des Liganden, bzw. seine Oxydation gegenüber dem Zentralatom begünstigt, wenn die Tendenz seines Partners in der *trans*-Position sich mit dem Zentralatom über eine dative π -Bindung zu verknüpfen größer ist. Das bedeutet also, daß Liganden mit erhöhter *trans*-Aktivität gleichzeitig die Oxydation der Liganden in der *trans*-Lage in erhöhtem Masse fördern sollten.

Im Verlauf unserer Untersuchungen konnten wir feststellen, daß die in der Arbeit [15] dargelegte Konzeption über innere Redox-Prozesse für den Fall der Kupfer(II)-Komplexe Gültigkeit besitzt. Ebenso kann sie mit Erfolg auch bei Platin- und Palladiumkomplexen angewendet werden (bemerkenswert in diesem Sinne ist auch die Erwägung in [25]), teilweise auch zur Aufklärung mancher Redox-Vorgänge in Komplexverbindungen mit anderen Zentralatomen, z. B. bei Eisen(III)-Komplexen [26, 27]. Leider sind die in der Literatur angeführten experimentellen Daten oft nicht ausreichend, um selbst die grundlegendsten Informationen über den festgestellten Redox-Prozeß zu übermitteln. So wird z. B. oft nur die Reduktion des Zentralatoms konstatiert, ohne anzugeben, was durch diese Reduktion eigentlich oxydiert wird (z. B. in [6]).

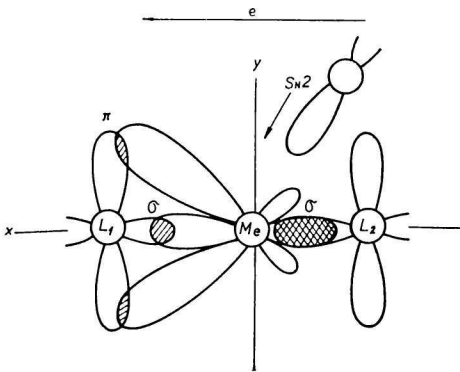


Abb. 1. Die durch den S_N2 -Mechanismus begünstigte Substitution auf der Position des Liganden L_2 und die Förderung der Verschiebung der negativen Ladung vom Liganden L_2 auf das zentrale Atom.

Diese Arbeit soll auf Grund einer Reihe experimenteller Erkenntnisse die qualitative Erwägung ausdrücken, daß sowohl Substitutionsprozessen als auch — bei einigen Komplexverbindungen — Prozessen der Ladungverschiebung auf der *trans*-Koordinate gemeinsame Ursachen zugrunde liegen (Abb. 1).

Unsere gegenwärtige experimentelle Forschung richtet sich auf die Gewinnung weiterer Ergebnisse, die die Richtigkeit dieser Erwägung bestätigen könnten.

OXIDAČNO-REDUKČNÉ ZMENY V NIEKTORÝCH KOMPLEXOCH A *TRANS*-EFEKT

J. Gažo

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Na základe experimentálnych poznatkov sa v práci vyslovuje úvaha o spoločných základoch, ktoré podmieňujú substitučné procesy a procesy prenosu náboja na *trans*-koordináte v niektorých komplexoch. Pomocou modelu sa ukazuje, že ligandy so zvýšenou *trans*-aktivitou, resp. schopnosťou tvoriť datívne π väzby vo zvýšenej miere podporujú aj oxidáciu liganda v *trans*-polohe.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСАХ И *ТРАНС*-ЭФФЕКТ

Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

На основе экспериментальных данных в работе сформулировано представление об аналогичных причинах, которые влияют на процессы замещения и переноса заряда на *trans*-координате у некоторых комплексов. Помощью модели показано, что адденды с большим трансвлиянием, или большой способностью связываться с центральным атомом дативной π -связей одновременно положительно влияют и на окисление адденда в *trans*-положении.

Preložil J. Gažo

LITERATUR

1. Černjajev I. I., *Izv. Instituta po izuč. platiny* **4**, 213 (1926); **5**, 118 (1927).
2. Grinberg A. A., *Izv. Instituta po izuč. platiny* **10**, 58 (1932).
3. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chimii*, 555. Moskva 1935.
4. Černjajev I. I., Gelman A. P., *Izv. Sektora platiny* **15**, 5 (1938).
5. Gelman A. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **24**, 550 (1939).
6. Gelman A. P., *Kompleksnyje sojedinenija platiny s nenasyščennymi molekulami*, Moskva 1945.
7. Gelman A. P., Rjabčikov D. J., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **33**, 464 (1941).
8. Syrkin J. K., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1948**, 69.
9. Grinberg A. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1943**, 350.
10. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc.* **1963**, 1456, 4461.
11. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., *Rec. trav. chim.* **75**, 681 (1956).
12. Orgel L. E., *J. Inorg. Chem.* **2**, 137 (1956).
13. Simon Z., Breseanu M., *Revue Roumaine de Chimie* **9**, 113 (1964).
14. Bersuker I. B., *Ž. neorg. chim.* **4**, 461 (1963).
15. Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 826 (1965).

16. Grinberg A. A., *Vvedenije v chimiju kompleksnych sojedinenij*, 364. Chimija, Lenin-grad—Moskva 1966.
17. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2310. Wiley, New York 1958.
18. Orgel L. E., *An Introduction to Transition-Metal Chemistry. Ligand-Field Theory*, 124. Methuen, London 1958; ruský preklad: *Vvedenije v chimiju perechodnych metallov*, Mir, Moskva 1964.
19. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimičeskaja svjaz v kompleksnych sojedinenijach*, 148. ŠTIINCA, Kišinev 1962.
20. Bokij G. B., *Izv. Sektora platiny* **28**, 71 (1954).
21. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Platin*, Teil C, 66, 118. Verlag Chemie, Weinheim.
22. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., Kováčová J., *Chem. zvesti* **14**, 467 (1960).
23. Horváth E., Gažo J., Kováčová J., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, 29. Bra-tislava 1964.
24. Jacimirskij K. B., *Teoret. exper. chim.* **2**, 451 (1966).
25. Chatt J., Duncanson A., Shaw B. L., Venanzi L. M., *Discussions Faraday Soc.* **26**, 131 (1958).
26. Ondrejovič G., Čislovova J., Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 729 (1960).
27. Čislovova J., Ondrejovič G., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 429 (1966).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1967

Adresse des Autors:

Prof. Ing. Ján Gažo, DrSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.