

---

---

## DISKUSIA

---

---

### K otázke izomérie komplexných zlúčenín meďnatých

J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Práca zhrnuje výsledky štúdia prípravy a vlastností izomérov meďnatých komplexov a dáva ich do súvislosti so súčasnými teoretickými predstavami.

Hoci dodnes bol pripravený veľký počet komplexných zlúčenín meďnatých, takmer niet preukazných experimentálnych poznatkov, ktoré by umožnili uspokojivo objasniť otázku izomérie komplexov tohto typického centrálného atómu. V tejto práci sa pokúsime zhodnotiť naše experimentálne výsledky a konfrontovať ich so súčasnými teoretickými predstavami, ktoré sa dotýkajú možností stereoizomérie meďnatých komplexov.

Pred niekoľkými rokmi sme pripravili [1] prvé dve dvojice rozdielnych modifikácií typu  $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Dovtedy v literatúre boli len zmienky o existencii rozdielnych modifikácií meďnatých komplexov [2]. Povaha týchto rozdielov nebola však objasnená. V poslednom období okrem našich ďalších prác [3] nachádzame aj iné práce, ktoré sa zmieňujú o takomto stave pri meďnatých zlúčeninách [4, 5]. Ako ukážeme ďalej, v práci [1] išlo o prípravu nového typu anorganických izomérov, ktoré pri komplexoch  $\text{Cu}^{\text{II}}$  budú pravdepodobne i častejšie. Nami pripravené látky vyvolali vyslovenie zaujímavých názorov a diskusiu [6, 7], ktorá sa dotýka niektorých základných otázok súčasných teórií o stavbe komplexných zlúčenín prechodných kovov.

Cieľom našej práce bolo a je predovšetkým získať také experimentálne údaje, ktoré by pomohli riešiť otázku izomérie komplexov  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , vzájomného vplyvu ligandov v týchto komplexoch (a tým aj mechanizmov substitučných reakcií) a slúžili ako kritérium správnosti súčasných predstáv. Keďže ide o zásadné otázky a výsledky našich výskumov sú relatívne obmedzené, doteraz získané údaje sú iba príspevkom k riešeniu uvedených úloh.

Vychádzajúc predovšetkým zo stechiometrického zloženia komplexných zlúčenín meďnatých, ustálil sa v chémii názor, že pre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  je typické koordinačné číslo 4. Poznatky o vlastnostiach meďnatých komplexov (neexistovanie optických antipódov, hodnoty dipólových momentov niektorých heterogénnych komplexov a prvé údaje o štruktúre týchto látok, získané röntgenovou štruktúrnou analýzou) udomácnili predstavu o štvorcovo-planárnej koordinácii ligandov okolo centrálného atómu  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Zásluhou priamej štruktúrnej analýzy sa predstavy o stereochemii meďnatých komplexov čiastočne pozmenili.

Z hľadiska priestorového usporiadania ligandov ani novšie poznatky však nevyklúčujú možnosť existencie *cis-trans*-izomérov pri prevažnej väčšine meďnatých komplexov [8, 9].

Doteraz v prípade koordinačne jednofunkčných ligandov, napríklad v komplexoch typu  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  boli však pripravené len látky s *trans*-usporiadaním ligandov. Staršie hypotézy vyslovené na objasnenie tejto skutočnosti vychádzali z poznatkov získaných pri komplexoch iných centrálnych atómov. Napríklad v [10] sa neúspechy pri príprave *cis*-izomérov meďnatých komplexov pripisujú pravdepodobne väčšej rozpustnosti, ako aj väčšej stabilite *trans*-izomérov.

Teória valenčných štruktúr neobjasňuje diskutovanú otázku stereoizomérie meďnatých komplexov. Keď porovnáваме analógie možných typov hybridizácie pri komplexoch  $\text{Pt}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (napríklad  $dsp^2$ ) a poznáme dobre preskúmaný a veľmi rozšírený jav *cis-trans*-izomérie pri platnatých komplexoch, dala by sa očakávať podobnosť medzi platnatými a meďnatými komplexmi. Táto skutočnosť (ako aj to, že kritériom správnosti predstáv o *trans*-efekte je vznik jednotlivých stereoizomérov) nás podnietila, aby sme preskúmali otázky analógie v prípade stereoizomérov  $\text{Pt}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  známymi, dnes už možno povedať klasickými postupmi prípravy *cis-trans*-izomérov platnatých komplexov.

V práci [1] sme sa pokúšali riešiť otázku prípravy izomérov  $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$  na základe tzv. Peyronovho a Jörgensenovho pravidla [11, 12]. Experimentálne výsledky umožnili urobiť záver o existencii dvoch rozdielnych modifikácií  $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  [1]. Poznatky o priestorovom usporiadaní ligandov v meďnatých komplexoch a analógie vo vlastnostiach zodpovedajúcich meďnatých a platnatých komplexov mohli priviesť k záveru, že sa pripravili *cis-trans*-izoméry komplexov typu  $\text{CuX}_2\text{A}_2$ . Na túto možnosť poukazovala aj štruktúra  $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$  [13], kde atómy halogénov boli navzájom v *trans*-polohe, čo dobre súhlasilo s predpokladmi Jörgensenovho pravidla. Rovnako i niektoré teoretické predstavy mohli podporovať vytvorenie takéhoto názoru. Myslíme tu na závery, ktoré sa urobili v súvislosti s pokusmi pripraviť *cis-trans*-izoméry pri komplexoch  $\text{CuCl}_2\text{py}_2$  [14]. Neúspech prípravy *cis*- $\text{CuCl}_2\text{py}_2$  sa objasňoval stérickými zábranami. V prípade *cis*-usporiadania komplexu museli by totiž molekuly pyridínu byť vychýlené z roviny, čím by sa narušila symetria komplexu a zvýšili by sa medzimolekulové vzdialenosti v mriežke. V prípade našich modifikácií  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  takéto úvahy o stérických zábranách neprichádzali do úvahy.

Štruktúrne analýzy  $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , ako aj  $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  [13, 15, 16] ukázali, že prípadne vyslovené závery o príprave *cis-trans*-izomérov  $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$  by boli nesprávne. Rozdielne vlastnosti jednotlivých modifikácií dihalogeno-diamomednatých komplexov sú spôsobené „jemnejšími“ stereochemickými príčinami, než je *cis-trans*-izoméria.

$\alpha$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  sa z chemického hľadiska môže považovať za látku pozostávajúcu z molekúl  $[\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2]$  s *trans*-usporiadaním ligandov [15]. Vzdialenosti dvoch väzieb  $\text{Cu}-\text{N}$  a  $\text{Cu}-\text{Br}$  zodpovedajú v podstate vzdialenostiam kovalentných väzieb ( $\text{Cu}-\text{N}$  1,93 Å,  $\text{Cu}-\text{Br}$  2,45 Å). Z hľadiska kryštalochemického (a pravdepodobne i chemického) koordinačné číslo v tuhom skupenstve pre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  však nie je 4, ale 6. Ďalšie dve koordinačné miesta obsadzujú znovu atómy brómu, ktoré sú však podstatne vzdialenejšie od centrálného atómu než prvé dva atómy brómu a dve molekuly amoniaku. Medziatómová vzdialenosť medzi  $\text{Cu}$  a týmito dvoma atómami brómu je 3,08 Å. Celá koordinácia centrálného atómu v komplexe  $\alpha$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  sa môže teda považovať za koordináciu v podobe deformovaného oktaédra s jednou obzvlášť pretiahnutou koordinátou. V podstate ide o látku, v ktorej atómy brómu spôsobujú reťazové viazanie v celej kryštálovej mriežke [15].

$\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  sa z chemického hľadiska môže chápať ako zlúčenina s iónmi  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  [13]. Takýto záver sa urobil na základe zistených medziatómových vzdialeností v tomto komplexe ( $\text{Cu}-2\text{N}$  2,03 Å a  $\text{Cu}-4\text{Br}$  2,87 Å). Aj v tomto prípade však koordinačné číslo centrálného atómu je 6. Centrálny atóm  $\text{Cu}^{\text{II}}$  je koordinovaný dvoma molekulami amoniaku a štyrmi atómami brómu. Znovu teda ide o deformované oktaedrické usporiadanie ligandov okolo centrálného atómu. Kým v predchádzajúcom prípade máme do činenia s nepravidelnou pretiahnutou tetragonálnou bipyramídou, tu ide o stlačenú tetragonálnu bipyramídu. Ako v predchádzajúcom prípade aj v tomto atómy brómu spôsobujú reťazové usporiadanie atómov v kryštálovej mriežke [13].

V práci [13] sa zistilo, že komplexy  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\beta$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  sú izoštruktúrne. Iný je prípad v porovnaní látok  $\alpha$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\alpha$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ . Tieto nie sú navzájom izoštruktúrne. Zistilo sa [16], že existuje značná podobnosť medzi  $\alpha$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  a preskúmaným  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ . Rozdiel medzi týmito dvoma látkami je v tom, že kým v  $\alpha$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  sú atómy medi v kryštálovej mriežke pravidelne usporiadané, v  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  je med zastúpená v mriežke štatisticky. Súvis medzi elementárnou bunkou  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\alpha$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  je tento: Elementárna bunka  $\alpha$ - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$  obsadzuje 8 čiastočne deformovaných elementárnych buniek  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  [16].

Príprava a poznanie priestorového usporiadania atómov v dvoch rozdielnych modifikáciách dibromo-diamomednatého komplexu podnietili M. J. Ďatkinová a M. A. Poraj-Košica [6] dať do súvisu experimentálne zistené poznatky s predstavami teórie ligandového poľa, konkrétne so známym efektom H. A. Jahna a E. Tellera [17]. Autori [6] dospeli k záveru, že na základe tohto efektu možno v prípade koordinácie  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{CuX}_4\text{Y}_2$  očakávať existenciu štyroch rozdielnych modifikácií, ktoré sú vždy v podstate deformovaným oktaédrom [6]. Nami pripravené a v prácach [13, 15] štruktúrne doriešené  $\alpha$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\beta$ - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  považovali za prvý príklad experi-

mentálneho dôkazu takejto možnosti. K práci [6] sa kriticky vyjadril I. B. Bersuker [7]. Zdôraznil, že na komplexy s heterogénnou koordinačnou sférou nemožno aplikovať Jahnov—Tellerov efekt, keďže už samotná heterogénna koordinačná sféra automaticky spĺňa tento efekt. I. B. Bersuker [7] urobil aj všeobecnejší záver. Na základe výpočtov minima energie, ktoré môžu dosiahnuť komplexy typu  $\text{MeX}_2\text{A}_4$ , zistil, že v komplexe s koordináciou  $\text{MeX}_2\text{A}_4$  môže deformácia nastať len na diagonále, na ktorej sú ligandy X, a že teda môžu existovať len dva typy oktaédrov — stlačený a pretiahnutý pozdĺž diagonály, kde sa nachádzajú viazané ligandy X. Nepredpokladal existenciu metastabilných stavov, čo ako ukážeme v ďalšom, prichádza prakticky tiež do úvahy.

Na základe Jahnovho—Tellerovho efektu treba v prípade meďnatých komplexov s homogénnou koordinačnou sférou so šiestimi ligandmi očakávať ich usporiadanie v podobe stlačenej alebo pretiahnutej tetragonálnej bipyramídy. Existujú práce, ktoré sa zaoberajú otázkou stability týchto dvoch možných modifikácií. M. Öpik a M. A. L. Pryce [18], [19, str. 64] urobili výpočty, na základe ktorých možno predpovedať, že modifikácia pretiahnutej tetragonálnej bipyramídy bude stabilnejšia. Závety práce [18] podrobili A. D. Liehr a C. L. Ballhausen [20], [19, str. 64] kritike. Doteraz priamymi metódami zistené štruktúry meďnatých komplexov ukazujú, že v prevažnej miere ide o deformáciu oktaédra v podobe pretiahnutej tetragonálnej bipyramídy [19, str. 67]. Známých je len niekoľko štruktúr, v ktorých sú ligandy usporiadané v podobe stlačenej tetragonálnej bipyramídy ( $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ,  $\text{MCuF}_3$ , kde M je alkalický kov [19, str. 67]). I. B. Bersuker [21] uvádza, že energia útvaru, ktorý má usporiadanie ligandov v podobe stlačenej tetragonálnej bipyramídy, je rádovo len o 1 kcal/mol vyššia než útvaru s usporiadaním ligandov v podobe pretiahnutej tetragonálnej bipyramídy. Tento rozdiel spôsobuje, že prvý typ komplexu existuje v rovnováhe s druhým typom v pozorovateľnom množstve.

I keď sa naše experimentálne poznatky týkajú komplexov s heterogénnym usporiadaním ligandov, zdá sa nám, že zistenie samovolnej izomerizácie  $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  na modifikáciu  $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  [1, 22], ďalej zistenie, ktoré by mohlo nasvedčovať, že samovolná izomerizácia prebieha za určitých podmienok aj v prípade premeny jednej modifikácie  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$  na druhú [23], a napokon objavenie existencie „prechodných“ preparátov [22, 23] by pre doriešenie otázok relatívnej stability jednotlivých typov diskutovaných modifikácií (prípadne aj ich reaktivity) mohlo znamenať príspevok.

Už v práci [1] sme konštatovali dve skutočnosti, ktoré sme v ďalšom [22] oniečo detailnejšie preskúmali. Zistili sme totiž, že sa opisovanou prípravou  $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  a  $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  najčastejšie získajú preparáty vzájomne „znečistené“ a že za určitých podmienok prebieha samovolná „izomerizácia“ preparátu  $\beta$  na preparát  $\alpha$ . Ako ukazuje naša práca [22], uvažované vzájomné

„znečistenie“ má pozoruhodnú povahu. Z pokusov sme totiž vyvodili [22], že pri tomto ich znečistení vzájomné zastúpenie jednotlivých zložiek v pripravených preparátoch nemá jednoznačne povahu jednoduchých zmesí, ale skôr povahu preparátov, ktoré obsahujú [23] štruktúrne jednotky dvoch krajných modifikácií. Rovnako sa dokázalo, že v priebehu dlhšieho obdobia samovolná „izomerizácia“  $\beta$ -CuBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na  $\alpha$ -CuBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prebieha cez vznik týchto „prechodných“ preparátov aj vtedy, keď látky nestoja pod kryštalizačným roztokom (čiže ide o proces postupnej samovolnej premeny menej stabilnej modifikácie — metastabilného stavu — na stabilnejšiu modifikáciu).

Zistené poznatky [22] poukazujú na nevyhnutnosť uvažovať o existencii metastabilných modifikácií komplexov typu CuX<sub>2</sub>A<sub>4</sub>, ako aj na pravdepodobne malé energetické rozdiely tiež pri rozdielne deformovaných oktaedrických usporiadaniach komplexov uvažovaného typu s heterogénnou koordinačnou sférou. Posledný záver potvrdzuje zistenie, že pri syntéze spomínaných modifikácií dibromo-diamomednatých komplexov najčastejšie získavame preparáty, ktoré sú na „prechode“ medzi dvoma krajnými modifikáciami.

Naše práce z posledného obdobia [3, 23] naznačujú, že zistené poznatky pri dihalogeno-diamomednatých komplexoch budú mať pravdepodobne širšie uplatnenie.

V práci [3] sa zistilo, že aj v prípade dirodano-diamomednatých komplexov existujú dve modifikácie. Doteraz je však vyriešená len štruktúra jednej z nich [24]. V prípade syntézy Cu(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sa takisto zistilo, že v prevažnej miere vznikajú preparáty, ktoré znovu možno chápať ako „prechodné“ [23]. Keďže sa však nepozná štruktúra  $\beta$ -Cu(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, z nasledujúcich úvah o povahe tzv. prechodných preparátov treba predbežne len kondicionálne uvažovať prípad dirodano-diamomednatých komplexov. Nie bez zaujímavosti bola pre nás skutočnosť, že sme možnosť premeny jednej modifikácie na druhú zistili aj pri dirodano-diamomednatých komplexoch [23] (hoci doteraz nemáme dôkazy o takejto premene aj nezávisle od vplyvu vonkajšieho faktora — premena sa zistila len pri látkach nachádzajúcich sa pod roztokom). V práci [4] sa rovnako uvádza poznatok, že jedna modifikácia  $\alpha$ -Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sa pri zvýšenej teplote mení na modifikáciu  $\beta$ -Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

I keď v súčasnom období nemáme jednoznačné experimentálne podklady pre úvahu o charakteristike „prechodných“ preparátov (ide o práškovité látky, pri ktorých sa zložitejšie zisťuje štruktúra röntgenovou štruktúrnou metódou), vychádzajúc zo znalosti štruktúr  $\alpha$ -CuBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a  $\beta$ -CuBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a charakteru ich debyeogramov, ako aj debyeogramov „prechodných“ preparátov CuBr<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Cu(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [1, 13, 15, 22, 23], uvažujeme, že by „prechodné“ preparáty mohli byť prípadom rozdielneho stavu kontinuálneho prechodu látok z jedného krajného stavu deformácie oktaedrického usporiadania ligan-

dov okolo centrálného atómu do druhého krajného stavu. Jeden možný prípad takéhoto kontinuitného prechodu by mohol spočívať v postupnom prechode z jednej modifikácie na druhú (iný v postupnej zmene vzájomného zastúpenia jednotlivých štruktúrnych typov koordinácie  $\text{Cu}^{\text{II}}$  v mriežke). Takto chápaný prechod môže byť zdôvodniteľný tým, že sa uskutočňuje v tuhom skupenstve, kde je premena z metastabilného stavu na stabilný obťažnejšia, pomalšia a súvisí so zmenami nielen v priamej koordinácii centrálného atómu, ale sa dotýka aj celej kryštálovej mriežky. Úvaha o postupnom prechode jednej modifikácie na druhú (čiže postupné znižovanie, resp. zväčšovanie jednotlivých medziatómových vzdialeností centrálny atóm—ligand) je podporovaná tým, že v prípade meďnatých komplexov majú väzby  $\text{Cu}^{\text{II}}$  s jednotlivými ligandmi relatívne širokú toleranciu v medziatómových vzdialenostiach.

Naše práce [1, 3] boli predovšetkým motivované snahou overiť platnosť dvoch pravidiel, pomocou ktorých sa pri diacido-diamoplatnatých komplexoch pripravujú *cis-trans*-izoméry, a tým zistiť, aké sú analógie v mechanizmoch substitučných reakcií medzi platnými a meďnatými komplexmi. I keď máme určité informácie, na základe ktorých možno povedať, ktorá modifikácia za akých podmienok prevažne vzniká, doterajšie experimentálne poznatky neumožňujú jednoznačne vysloviť názor o mechanizmoch substitučných reakcií v prípade meďnatých komplexov. Možno len vyslovovať určité hypotézy na základe niektorých experimentálnych poznatkov, ako aj na základe teoretických záverov o stabilite jednotlivých modifikácií a energií príslušných väzieb v týchto modifikáciách (závery sa týkajú zasa len komplexov s homogénnou koordinačnou sférou).

Pre skúmanie otázok mechanizmu substitúcie v meďnatých komplexoch má význam výpočtom zistená životnosť jednotlivých modifikácií a relatívne energie väzieb v týchto modifikáciách. Výpočtom sa zistilo, že životnosť obidvoch modifikácií je taká, že možno s nimi počítať ako so samostatnými chemickými objektami, že energia väzieb na dlhých koordinátach je nižšia než na krátkych (napríklad pre prípad iónu  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  tento rozdiel je ca 15 kcal/mol) a že v stlačenej tetragonálnej bipyramíde sú aj ligandy na kratších väzbách, aj ligandy na dlhších väzbách viazané k centrálnemu atómu pevnejšie (energia väzby je vyššia ca o 5 kcal/mol) než príslušné ligandy v pretiahnutom tetragonálno-bipyramidálnom usporiadaní [25, 26]. Nezávisle od posledného tetragonálno-bipyramidálne usporiadanie s jednou dlhšou osou je však stabilnejšie, keďže sú v ňom len dva ligandy viazané na dlhých, menej pevných väzbách.

Z týchto poznatkov sa dospelo k záveru [26], že v substitučných reakciách sa budú najskôr substituovať ligandy viazané na dlhších diagonálach (vhodný je mechanizmus  $\text{S}_{\text{N}}1$  i mechanizmus  $\text{S}_{\text{N}}2$ ), a ďalej, že v prípade pretiahnutého tetragonálno-bipyramidálneho usporiadania budú substitúciou vznikáť len



*trans*-izoméry komplexov  $\text{MeX}_2\text{A}_4$ . V prípade stlačeného tetragonálo-bipyramidálneho usporiadania by mohli vznikáť aj komplexy  $\text{MeX}_2\text{A}_4$  s *cis*-usporiadaním ligandov (hoci menej pravdepodobnejšie, keďže väzby v smere dlhých koordinát v tomto usporiadaní sú pevnejšie, zastúpenie tohto usporiadania a jeho životnosť je nižšia). Žiaľ, vieryhodnosť uvedených teoretických záverov doteraz nebola prakticky potvrdená (napríklad prípravou príslušných *cis-trans*-izomérov). Preto je prirodzené, že sa v [26] zdôrazňuje ich aktuálnosť.

Za určitých hypotetických predpokladov by bolo možné vysvetliť vznik jednotlivých nami pripravených modifikácií diacido-diamomednatých komplexov pomocou práve uvedených predstáv. Hypotetičnosť týchto predstáv je však zrejmä i z toho, že sa *a priori* neuvažuje možnosť substitúcie ligandov viazaných na kratších diagonálach, hoci vzájomný vplyv vhodného páru ligandov na krátkej *trans*-diagonále môže spôsobiť optimálne možnosti i pre substitúcie na týchto diagonálach mechanizmom  $\text{S}_{\text{N}}2$  [27] (analógia s komplexmi  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ).

V poslednom období sme sa pokúsili experimentálne riešiť otázku prípravy *cis-trans*-izomérov meďnatých komplexov, konkrétne  $\text{cis-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ , a to niektorými ďalšími postupmi, ktoré sa často používajú pri syntézach týchto izomérov v chémii komplexných zlúčenín. Myslíme tu na práce [28, 29], v ktorých sme sa snažili pripraviť  $\text{cis-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$  substitúciou karbonátoskupiny ako liganda v karbonáto-diamomednatých komplexoch dvoma rodanidovými skupinami. Z fyzikálnochemickej analýzy sme došli k záverom, že v roztokoch takáto substitúcia, ktorá vedie k vzniku  $\text{cis-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ , pravdepodobne aj prebieha, avšak žiaľ, nepodarilo sa nám v tuhej fáze identifikovať nijakú látku, ktorej vlastnosti by naznačovali, že ide o *cis-Cu}(\text{SCN})\_2(\text{NH}\_3)\_2. Na základe získaných poznatkov sme predpokladali [29], že aj keď  $\text{cis-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$  v roztokoch vzniká, z roztoku sa nevylučuje, keďže *trans*-konfigurácia je pravdepodobne menej rozpustná (a aj stabilnejšia).*

Z uvedeného možno urobiť záver, že otázka mechanizmu substitučných reakcií v meďnatých komplexoch (a tým aj otázka prípravy a existencie *cis-trans*-izomérie) nie je ešte doriešená a vyžaduje predovšetkým ďalšie experimentálne údaje, uskutočňovanie nových syntéz a riešenie štruktúr ďalších látok. Protiváhou teoretickému významu takýchto konfrontácií je vysoká náročnosť experimentov syntetickej, ako aj štruktúrne-identifikačnej povahy.

## ОБ ИЗОМЕРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе обсуждаются результаты экспериментального исследования вопросов изомерии комплексов двухвалентной меди и найденные сведения сравниваются с современными теоретическими представлениями.

Случай нового типа изомерии неорганических соединений, найденный у комплекса  $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  (представляющий различный способ деформирования октаэдрически расположенных лигандов), различная устойчивость отдельных модификаций этого комплекса, а также существование, так называемых, „переходных“ препаратов представляют экспериментальный вклад в более общее решение вопросов стереохимии комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Существование веществ  $\text{CuX}_2\text{A}_2$ , в которых было при координировании в твердой фазе  $\text{CuX}_4\text{A}_2$  найдено деформирование октаэдра вдоль диагонали, которой связаны лиганды X, противоречит некоторым теоретическим выводам до тех пор, пока не берется во внимание то, что одна из полученных модификаций метастабильна.

Хотя сведения о самопроизвольном взаимопереходе отдельных модификаций веществ типа  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  касаются комплексов с гетерогенной координационной сферой, где автоматически имеет место эффект Яна-Теллера, примечательным является то, что и здесь имеется более стабильная модификация, в которой лиганды размещены вокруг центрального атома не в виде сжатой, а в виде растянутой тетрагональной бипирамиды. Этот факт установлен при изомеризации  $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  в  $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  и согласуется с представлениями о неодинаковой устойчивости различным образом деформированных октаэдрических расположений комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  с координацией типа  $\text{CuA}_6$ .

Так называемые „переходные“ препараты комплексов  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  объясняются на основе гипотезы о возможности постепенного перехода комплексов с координацией  $\text{CuX}_4\text{A}_2$  (сжатая тетрагональная бипирамида) в другую модификацию (растянутая тетрагональная бипирамида). Представление о постепенном уменьшении или увеличении отдельных межатомных расстояний в исследуемых комплексах обосновано до сих пор установленными межатомными расстояниями между центральным атомом  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и отдельными лигандами (имеющиеся данные свидетельствуют о относительно больших отклонениях межатомных расстояний  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -данный лиганд в различных комплексах).

*Preložila T. Dillingarová*

ZUM PROBLEM DER ISOMERIE  
DER KUPFER(II)-KOMPLEXVERBINDUNGEN

J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der experimentalen Untersuchung des Problems der Isomerie der Kupfer(II)-Komplexe behandelt, und die erzielten Erkenntnisse den derzeitigen theoretischen Anschauungen gegenübergestellt.



Der Fall eines neuen Typus der Isomerie anorganischer Verbindungen, der bei dem Komplex  $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  festgestellt wurde (beruhend auf der unterschiedlichen Art der Deformation der oktaedrischen Anordnung von Liganden), die unterschiedliche Beständigkeit einzelner Modifikationen dieses Komplexes, sowie auch die Existenz der sog. „Übergangspräparate“, stellen einen experimentalen Beitrag zur allgemeinen Lösung des Problems der Stereochemie der Kupfer(II)-Komplexe dar.

Die Existenz von Verbindungen  $\text{CuX}_2\text{A}_2$ , bei welchen bei der Koordination in der festen Phase  $\text{CuX}_4\text{A}_2$  eine Deformation des Oktaeders entlang der Raumachse, an der sich die Liganden X befinden, festgestellt wurde, steht mit einigen theoretischen Ausführungen im Widerspruch, nur solange man die Tatsache, daß eine von den hergestellten Modifikationen metastabil ist, nicht in Erwägung zieht.

Obwohl sich die Erkenntnisse über die gegenseitige spontane Umwandlung einzelner Modifikationen von Verbindungen des Typus  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  auf Komplexe mit heterogener Koordinationssphäre beziehen (in welchen automatisch der Jahn—Tellersche Effekt gilt), ist es bemerkenswert, daß auch hier diejenige Modifikation als die stabilere auftritt, in der die Liganden in Form einer ausgedehnten (und nicht komprimierten) tetragonalen Bipyramide um das Zentralatom angeordnet sind. Diese Tatsache, die im Falle der Isomerisierung von  $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  in  $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$  festgestellt wurde, steht mit den Ansichten über unterschiedliche Stabilität der verschiedenartig deformierten oktaedrischen Anordnung der Kupfer(II)-Komplexe mit einer Koordination vom Typus  $\text{CuA}_6$  in Übereinstimmung.

Die Existenz der sog. „Übergangspräparate“ von Komplexen  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  wird erläutert, u. zw. mit Hilfe der Hypothese über die Möglichkeit der stufenweise verlaufenden Umwandlung einer Komplexmodifikation mit der Koordination  $\text{CuX}_4\text{A}_2$  (komprimierte tetragonale Bipyramide) in die andere Modifikation (ausgedehnte tetragonale Bipyramide). Die Betrachtung über die stufenweise Verminderung bzw. Vergrößerung der zwischenatomaren Abstände in den untersuchten Komplexen ist vom Standpunkt der bisher ermittelten Werte der Abstände zwischen dem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentralatom und einzelnen Liganden durchaus berechtigt (aus diesen Werten sind bei verschiedenen Komplexen relativ große Schwankungen der zwischenatomaren Abstände  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ligand ersichtlich).

Preložil M. Liška

## LITERATÚRA

1. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
2. Grinberg A. A., *Vvedenije v chimiju kompleksnych sojedinenij*, 224. Leningrad, Moskva 1951.
3. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 593 (1965).
4. Logan N., Simpson W. B., Walhwork S. C., *J. Chem. Soc.* **1964**, 4119.
5. Krätsmár-Šmogrovič J., *Súkromné oznámenie*.
6. Datkina M. J., Poraj-Košic M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **125**, 1030 (1959).
7. Bersuker I. B., *Ž. fz. chim.* **35**, 471 (1961).
8. Poraj-Košic M. A., *Chem. listy* **55**, 1141 (1961).
9. Poraj-Košic M. A., Bukovska M., *Ž. strukt. chim.* **3**, 38 (1962).
10. Martell A. E., Calvin M., *Chemie kovových chelátů*, 255. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.

11. Peyrone M., *Ann.* **51**, 1 (1844); cit. [2], 257.
12. Jörgensen I. M., *J. prakt. Chem.* **33**, 489 (1886); cit [2], 257.
13. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* **11**, 610 (1958).
14. Cox E. G., Sharrat E., Wardlaw W., Webster K. C., *J. Chem. Soc.* **1936**, 129.
15. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
16. Zsoldos L., *Magyar Fiz. Folyóirat* **10**, 189 (1962).
17. Jahn H. A., Teller E., *Proc. Royal Soc. A* **161**, 220 (1937).
18. Öpik M., Pryce M. A. L., *Proc. Royal Soc. A* **238**, 425 (1927); cit. [19], 64.
19. Orgel L. E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry*; ruský preklad: *Vvedeniye v chimiju perechodnykh metallov*. Izdatelstvo Mir, Moskva 1964.
20. Liehr A. D., Ballhausen C. L., *Ann. Phys. (N. J.)* **3**, 304 (1958).
21. Bersuker I. B., *Optika i spektroskopija* **11**, 319 (1961).
22. Serátor M., Gažo J., *Sbornik Chemickej fakulty SVŠT*, 47. Bratislava 1960.
23. Langfelderová H., Kabešová M., Garaj J., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 32 (1966).
24. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
25. Bersuker I. B., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **141**, 87 (1961).
26. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimičeskaja svjaz v kompleksnykh sojedinenijach*, 161. Izdatelstvo Štiinca, Kišinev 1962.
27. Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 593 (1965).
28. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 593 (1965).
29. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 196 (1965).

Do redakcie došlo 12. 10. 1965

*Adresa autora:*

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