

Vergleich der Redox-Veränderungen bei Platin(IV)- und Kupfer(II)-Komplexen mit Thioharnstoff als Ligand

J. KOVÁČOVÁ und J. GAŽO

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 23. März 1979

Zur Publikation angenommen am 30. Mai 1979

Untersucht wurde die Reaktion der Komplexverbindungen PtL'_2Cl_4 und PtL''_2Cl_4 mit Thioharnstoff ($L' = N,N,N',N'$ -Tetramethylthiourea und $L'' = N,N'$ -Äthylthiourea). Durch Wechselwirkung von PtL'_2Cl_4 und PtL''_2Cl_4 mit Thioharnstoff werden Pt(II)-Komplexverbindungen mit diesem Ligand gebildet. Auf den möglichen Verlauf eines Substitutions- und Redoxvorganges wird indirekt auf Grund chemischer Veränderungen und der Reaktionsprodukte gefolgert. Die Unterschiede zwischen den Redox-Veränderungen von Pt(IV)- und Cu(II)-Komplexen nach Eintritt von Thiourea in die innere Komplexsphäre werden im Zusammenhang mit der Frage des gegenseitigen Ligandeneinflusses verglichen.

The reaction of PtL'_2Cl_4 and PtL''_2Cl_4 complexes with thiourea ($L' = N,N,N',N'$ -tetramethyl thiourea and $L'' = N,N'$ -ethylene thiourea) was studied. An interaction of those complexes with thiourea yields Pt(II) complexes with this ligand. The possible course of substitution and redox processes was inferred indirectly from chemical changes and the reaction products. Differences in the redox changes of Pt(IV) and Cu(II) complexes after entering of thiourea the inner sphere of complexes are given in the connection with the question of mutual influence of ligands.

Исследована реакция комплексов PtL'_2Cl_4 и PtL''_2Cl_4 с тиомочевинной ($L' = N,N,N',N'$ -тетраметилтиомочевина и $L'' = N,N'$ -этилендиомочевина). Взаимодействием указанных комплексов с тиомочевинной образуются комплексы Pt(II) с этим лигандом. На возможный ход замещения и окислительно-восстановительного процесса указывается косвенно на основании химических превращений и продуктов реакций. Сравняются разности в окислительно-восстановительных превращениях комплексов Pt(IV) и Cu(II) после ввода тиомочевины в внутреннюю сферу комплексов в связи с вопросом взаимного влияния лигандов.

Bis nun gibt es nur verhältnismäßig wenig erschöpfender Informationen über die Stöchiometrie der durch die Wirkung von Thiourea auf Pt(IV)-Komplexe hervorgerufenen Redoxprozesse, und nur selten werden die möglichen Mechanismen dieser Vorgänge erwogen. In den Arbeiten [1—3] wird die durch Einwirkung von Thiourea auf Platin(IV)- und Kupfer(II)-Verbindungen verursachte Reduktion des Zentralatoms erwähnt, jedoch die Erklärungen werden nicht gegeben. Die Reaktion von Platin(IV)-Komplexen, die die Bindung Pt—Cl enthalten, mit Thioharnstoff (bzw. NO, CO, C₂H₄) gibt Produkte, deren Bildung auch mit der oxidierenden Wirkung des Halogens erklärt werden kann [4]. In Arbeit [5] wird bei der Wechselwirkung von Thiourea mit Pt(IV)-Komplexen ebenfalls ein Freisetzen von Chlor angenommen.

Die in den Beiträgen [6—8] beobachteten Redox-Veränderungen im System CuCl₄²⁻—Thioharnstoff—Azeton werden im Zusammenhang mit dem gegenseitigen Ligandeneinfluß erklärt [9, 10]. Einige auf Cu(II) koordinierten Liganden können die Bindung Cu(II)—Cl so beeinflussen, daß der Chloroligand zu Cl⁰ oxidiert wird, während das Zentralatom eine Reduktion auf Cu(I) erfährt. Die Bildung von Chlor bei Einwirkung von Thioharnstoff auf Chlorokupfer(II)-Komplexe in manchen Systemen wurde direkt, experimentell nachgewiesen [6, 7].

Die bisherigen Informationen über die Reaktion von Thiourea (evtl. ihrer Derivate) mit Chloroplatin(IV)- und Chlorokupfer(II)-Komplexen führten zum Studium weiterer Reaktionen von Chloroplatin(IV)-Komplexen mit Thiourea, um zu untersuchen, ob eine Analogie zwischen Systemen mit Pt(IV)- und Cu(II)-Komplexen besteht.

In den Arbeiten [11, 12] wird die Stöchiometrie der Reaktion des PtCl₆²⁻-Anions mit Thiourea und einigen ihrer Alkylderivate beschrieben. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Reaktion von Thiourea mit den Komplexen PtL₂Cl₄ und PtL₂'Cl₄.

Experimenteller Teil

Als Liganden wurden verwendet:

L — Thiourea (NH₂)₂CS;

L' — N,N,N',N'-Tetramethylthiourea [(CH₃)₂N]₂CS;

L'' — N,N'-Äthylthiourea (CH₂NH)₂CS.

Die Verbindungen PtL₂Cl₄ (I), PtL₂'Cl₄ (II), PtL₂'Cl₂ (III) und PtL₂''Cl₂ (IV) wurden nach Anleitung in [11, 12] dargestellt.

Die Identifizierung von L, L', L'' und von Formamidindisulfid ([L—L]Cl₂, weiter als V bezeichnet) erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (TLC) auf Silufolplatten (Eluent: Essigsäure—Wasser—Azeton im Verhältnis von 1:2:1) durch Vergleich mit den Standards: Thiourea R_f: Standard 0,73; gef. 0,75. Zur Identifizierung von L' bzw. L'' diente als Eluent Wasser—Azeton im Verhältnis von 3:1. L' R_f: Standard 0,80; gef. 0,84. L'' R_f:

Standard 0,81; gef. 0,82. $[L-L]Cl_2$ R_1 : Standard 0,55; gef. 0,57. Die Flecke wurden mit Joddämpfen und Ammoniak hervorgerufen. Alle verwendeten Chemikalien (Lachema und Fluka) hatten die Reinheit p. a.

Die Reaktionen von Thiourea mit Komplexen

A. 0,002 Mol des Komplexes *I*, bzw. *II* wurden in Wasser, Methanol oder Tetrahydrofuran mit 0,013 Mol von Thiourea bei Raumtemperatur, bis zur Beendigung der durch Auflösung des Komplexes *I*, bzw. *II* indizierten Reaktion (ca. 2 Stunden) gemischt. Das resultierende Produkt PtL_4Cl_2 (*VI*) wurde aus einer wäßrigen Lösung nach [2, 11], aus Methanol und Tetrahydrofuran durch Vakuumverdunstung des Lösungsmittels und Kristallisation isoliert. Die Analyse (von *VI*) zeigte mit den Literaturangaben [2, 11] Übereinstimmung. Die aus der Koordinationssphäre verdrängten Liganden L' bzw. L'' und das Oxidationsprodukt *V* wurden qualitativ mittels TLC identifiziert.

B. 0,002 Mol des Komplexes *III*, bzw. *IV* wurden in Tetrahydrofuran oder Azeton mit 0,013 Mol von Thiourea, bis zum Sieden, d. h. ca. 12 Stunden lang erhitzt. Das gewonnene feste Produkt zitronengelber Farbe wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und analysiert. Ein weiteres Erhitzen des erhaltenen Komplexes (*VII*, bzw. *VIII*) (ca. 12 Stunden) im Überschuß von L führte zur Bildung der Verbindung *VI*.

Analysenergebnisse der Komplexe:

Für $PtL_2L_2Cl_2$ (*VII*) berechnet: 28,55% Pt, 18,77% S, 10,38% Cl; gefunden: 28,96% Pt, 18,22% S, 11,14% Cl.

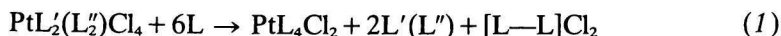
Für $PtL_2L_2Cl_2$ (*VIII*) berechnet: 31,34% Pt, 20,60% S, 11,19% Cl; gefunden: 31,16% Pt, 20,38% S, 11,96% Cl.

Auf Grund der Literaturangaben [4—6, 9] wurde die Möglichkeit einer Freisetzung von elementarem Chlor angenommen. Alle Versuche, die unternommen wurden, um den laut [6] freigesetzten Chlor in den untersuchten Systemen nachzuweisen, blieben erfolglos.

Ergebnisse und Diskussion

Die Interaktion der Komplexe $PtL_2L'_2Cl_4$ und $PtL_2L''_2Cl_4$ mit L wurde von einem Redoxvorgang begleitet und Liganden L' bzw. L'' wurden durch L ersetzt. Auf den möglichen Verlauf eines Substitutions- und Redoxvorganges in den untersuchten Systemen wird indirekt aus den chemischen Veränderungen der ursprünglichen Komplexe sowie aus dem Nachweis der freigesetzten Liganden L' bzw. L'' und aus dem Oxidationsprodukt *V* gefolgert.

Auf Grund der gewonnenen experimentellen Ergebnisse kann die Wirkung von Thioharnstoff auf den Komplex $PtL_2L'_2Cl_4$ bzw. $PtL_2L''_2Cl_4$ durch die stöchiometrische Gleichung ausgedrückt werden

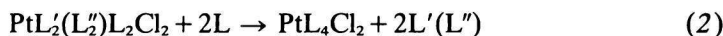


So eine Veranschaulichung stellt, mit Rücksicht auf den Umstand, daß sie nur die Ausgangs- und Endprodukte in Betracht zieht, eine Vereinfachung dar. Wenn auch keine direkten Beweise für Zwischenprodukte der untersuchten Reaktionen

zur Verfügung stehen, einige Ergebnisse erlauben die indirekte Schlußfolgerung auf deren möglichen Verlauf.

Die Liganden L' und L'' sind in den Komplexen *VII* und *VIII* innerhalb der Koordinationssphäre durch das Schwefelatom an das Zentralatom koordiniert [11]. Damit durch Wirkung von Thioharnstoff auf *I* und *II* das Pt(IV) reduziert wird, ist es offensichtlich notwendig, daß das L in die Koordinationssphäre dringt. Wenn dies geschieht, kann es entweder den Chloroligand oder das L' bzw. L'' substituieren. Wird Cl^- durch L ersetzt, könnte nach erfolgter Reduktion von Pt(IV) und einer weiteren Interaktion des Pt(II)-Komplexes mit L, die Bildung des Zwischenproduktes $PtL'_2L_2Cl_2$ bzw. $PtL''_2L_2Cl_2$ erwartet werden. Dieses Produkt wurde nicht gefunden. Es kann aber aus *III* und *IV* durch Reaktion mit L dargestellt werden.

In den Komplexen *VII* bzw. *VIII* wurde durch Überschuß von L das L' bzw. L'' vollständig ersetzt, wobei sich PtL_4Cl_2 (*VI*) bildete



Die Reaktion (2) wurde durch Erhitzen des Systems bis zum Sieden, während ungefähr 12 Stunden, verwirklicht. Die Veränderung der Polarität des Lösungsmittels hat die Geschwindigkeit des Austausches von L' bzw. L'' für L nicht sichtbar beeinflußt.

Die Reaktion der Komplexe *I* bzw. *II* mit L unter intensiven Rühren bei Labortemperatur wurde ungefähr in 2 Stunden beendet, wobei *VI* als Endprodukt gebildet wurde.

Ein Vergleich des Verlaufes der Reaktionen (1) und (2) erlaubt daher die Annahme, daß in der Reaktion (1) L' bzw. L'' durch L ersetzt wird, was zur Reduktion von Pt(IV) auf Pt(II) führt, wobei keine Zwischenprodukte der Zusammensetzung $PtL'_2L_2Cl_2$ bzw. $PtL''_2L_2Cl_2$ gebildet werden.

Falls der Eintritt von L in die Koordinationssphäre eine Aufspaltung der Bindung Pt—Cl bewirkte, analog, wie dies bei der Bindung Cu—Cl [6—9] in Übereinstimmung mit [5] beobachtet wurde, wäre der elementare Chlor fähig den vorhandenen freien Thioharnstoff auch außerhalb der Koordinationssphäre auf *V* zu oxidieren. Diese zuletzt angedeutete Redox-Veränderung setzt die Bildung des Übergangskomplexes von Pt(III) voraus, für dessen Existenz die Literatur bis nun keine eindeutigen Beweise bringt. Während in den Arbeiten [6—8] die Anwesenheit von freiem Chlor festgestellt wurde, in den analogen Pt(IV)-Systemen konnte kein Chlor nachgewiesen werden. Demgegenüber können die Erkenntnisse, wonach in Pt(IV)-Komplexen das L' bzw. L'' das L substituiert wird und der Nachweis von Formamidindisulfid andeuten, daß der Thioharnstoff direkt durch das Zentralatom oxidiert wird. Die oben ausgeführten Erkenntnisse erlauben die Schlußfolgerung, daß die gegenseitige Wechselwirkung von Thioharnstoff und Cl als Liganden durch die Zentralatome in Kupfer(II)- und Platin(IV)-Komplexen unterschiedliche Folgen zeitigt.

Literatur

1. Reynolds, J. E., *Ann. Chem. Pharm.* 150, 232 (1869).
2. Kurnakov, N. S., *Trudy po chimii kompleksnykh sojedinenij*, S. 49. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau 1963.
3. Ratke, B., *Ber.* 17, 297 (1884).
4. Gažo, J., *Chem. Zvesti* 21, 937 (1967).
5. Ray, B., *J. Chem. Soc.* 115, 871 (1919).
6. Gažo, J., Serátorová, K., Kováčová, J. und Serátor, M., *Chem. Zvesti* 14, 497 (1960).
7. Kováčová, J., Horváth, E. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* 23, 64 (1969).
8. Horváth, E., Kováčová, J. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* 23, 81 (1969).
9. Gažo, J., *XIII Int. Conf. Coord. Chem.*, S. 293. Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
10. Gažo, J., *Chem. Zvesti* 19, 826 (1965).
11. Kováčová, J., Melník, M. und Gažo, J., *Proc. Conf. Coord. Chem.*, S. 143. Smolenice—Bratislava 1976.
12. Kováčová, J. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 45, 1331 (1980).

Übersetzt von T. Guttmanová