

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina

Stabilizace vyšších oxidačních stupňů lanthanidů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
11 (1971), No. 1, 345--349

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119950>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

STABILIZACE VYŠŠÍCH OXIDAČNÍCH STUPŇŮ LANTHANIDŮ

RNDr. FRANTIŠEK BŘEZINA, CSc.

(Předloženo 6. března 1970)

Chemie přechodných prvků nashromáždila poměrně bohatý experimentální materiál týkající se studia méně obvyklých oxidačních stupňů, kdežto studium této problematiky v řadě lanthanidů je značně kusé, nesoustavné a chybí zatím jakýkoliv pokus o zobecnění experimentálních výsledků. Předložená práce diskutuje některé teoretické aspekty svrchu uvedené problematiky.

Pojem „obvyklý oxidační stav“ je pojem relativní a vztahujeme jej obvykle ku prostředí tvořenému částicemi jsoucími běžnými složkami anorganických systémů (voda, kyslíčníky, halogeny). Tyto partikule však představují jen menšinu možných ligandů a lze proto nahlížet na diskutovaný pojem pouze jako na pojem historický. Vzhledem k tomu, že lanthanidy vytvářejí i komplexní sloučeniny převážně iontového typu, není v tomto příspěvku nutné se zabývat definicí pojmu „oxidační stupeň“, jež v případě sloučenin převážně kovalentního typu naráží na jisté obtíže. Stabilitu určitého oxidačního stavu je třeba považovat rovněž za veličinu relativní, vyžadující definici určitého základního stavu. Stabilizaci určitého oxidačního stavu rozumíme pak takové snížení jeho relativní energie vzhledem ku referentnímu stavu, které činí uvažovaný oxidační stupeň dosažitelný za reálných experimentálních podmínek. Lze tedy tvrdit, že stabilizace oxidačního stavu je spojena se schopností uvažovaného systému stabilizovat určitou elektronovou konfiguraci a snížit tendenci systému tuto konfiguraci spontánně měnit. Z toho pak plyne, že oxidační stav je nutno chápat jako jistou vlastnost celého systému, tvořeného jistým centrálním atomem a určitými ligandy.

Lze očekávat, že v případě sloučenin převážně iontového typu budou faktory, hrajícími dominantní roli při úvahách o stabilitě uvažované sloučeniny ionizační potenciál kovu, elektronová afinita donorového prvku a velikost mřížkové energie. Je zřejmé, že stabilizace bude efektivnější v případě, kdy negativní náboje budou kolem centrálního atomu uspořádány symetricky (v optimálním případě kulové symetricky), čímž bude zajištěna isotropie elektrostatických sil a vyloučena směrová polarizace. V případě asymetrického uspořádání nutně dochází ku směrové polarizaci, představující odchylku od modelu elektrostatické vazby. Zmíněný efekt se uplatňuje zejména v případě polyvalentních ligandů aniontového typu, které pak přinášejí do

původně elektrostatické vazby jistý podíl kovalentnosti, rostoucí se vzrůstající polarizační silou kationtu. Z této úvahy vyplývá, že v jistých případech je nutno přihlížet i ku kovalentnímu charakteru sledované látky. V případě kovalentních sloučenin však značně klesá význam ionizačního potenciálu a elektronové afinity partnerů pro posouzení stability sloučeniny, naproti tomu významnou roli hraje energie potřebná pro hybridizaci a elektronová konfigurace kovového atomu.

Hodnotíme-li z tohoto hlediska možnosti lanthanidů vystupovat ve čtyřmocennství, jeví se mimořádně vhodnými prvky cer a terbium. Oba totiž odštěpením čtyř elektronů dosahují velmi výhodných elektronových konfigurací – cer získává konfiguraci xenonu se základní termem 1S , zatímco terbium dosahuje maximální multiplicity a je rovněž v S-stavu. Již ne tak výhodné elektronové uspořádání má praseodym, který by pro dosažení konfigurace xenonu musel vystupovat v pětmocennství. Rovněž hodnota redoxpotenciálu systému $\text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{III}} \rightarrow \text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ ($-2,86 \text{ V}$) je ve srovnání s potenciálem $\text{Ce}_{\text{aq}}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ce}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ ($-1,74 \text{ V}$) nepříznivě vysoká. Nepřekvapí proto, že kromě fluoridu ceričitého byl připraven pouze fluorid terbičitý, zatímco jednoduchý fluorid praseodymčitý se dosud nepodařilo získat. Oba svrchu uvedené fluoridy byly kromě kyslíčků CeO_2 , PrO_2 a TbO_2 donedávna jedinými známými jednoduchými sloučeninami čtyřmocných lanthanidů, ve všech ostatních případech bylo čtyřmocennství stabilizováno tvorbou komplexů. Příprava solí ceričitých, která by vzhledem k svrchu uvedeným důvodům neměla činit přílišné experimentální potíže, je komplikována velkou náchylností iontu Ce^{4+} k hydrolyze. Z toho důvodu ve vodě rozpustné soli ceričité jsou izolovány ze silně oksylovaných roztoků, z nichž se pak vesměs vylučují ve formě acidokomplexů.

V literatuře jsou uvedeny i údaje o existenci solí Nd^{IV} a Dy^{IV} (např. [2], [3]), o reálnosti některých však byly vysloveny pochybnosti [4]. Nicméně lze však soudit, že možnost existence zřejmě velmi nestabilních sloučenin posledně uvedených lanthanidů je vysvětlitelná pouze jako důsledek velmi příznivých hodnot mřížkové energie.

Výběr ligandů, vhodných ku stabilizaci vysokého oxidačního stupně lanthanidů, vychází z předpokladu, že atraktivní tendence centrálního kationtu musí být vysycena intramolekulárním procesem. Z toho hlediska se jeví vhodnými takové ligandy, které mají k dispozici nízkoležící obsazené orbity, schopné π ($M \leftarrow L$) interakce. Velmi účinnými jsou halogenidy, zejména fluorid a chlorid, do značné míry však shora uvedenou podmínku splňují i např. sírany či uhličitany. Tato skutečnost spolu s nutností kompenzovat hydrolytické tendence čtyřmocného ceru (o čtyřmocennství ostatních lanthanidů je v literatuře mnohem chudší experimentální materiál) výraznou úpravou acidity reakčního prostředí vysvětluje, proč nebyly činy pokusy stabilizovat čtyřmocný cer elektroneutralními ligandy. V literatuře bylo možno nalézt jen jedinou zprávu o komplexech čtyřmocného ceru s hydrazinem [5]. Při výběru elektroneutralních ligandů je třeba mít na zřeteli, že výchozí sloučeninou je zpravidla acidokomplex čtyřmocného ceru, který musí být použitým ligandem rozrušen. Požadujeme tedy, aby elektroneutralní ligand jednak vytvářel dostatečně pevný

komplex s centrálním atomem, jednak aby měl stabilizační účinky. Ukazuje se, že i při respektování těchto omezujících podmínek lze nalézt vhodné elektroneutrální ligandy. Jelikož je známo, že lanthanidy preferují O^- ligandy, lze při použití hexachloroceritánu jako výchozího preparátu očekávat částečnou substituci halogenidů např. trialkyl res. triarylfosfinoxidem, který je elektroneutrálním ligandem, schopným stabilizovat vyšší oxidační stupeň centrálního atomu. Jelikož totiž délka vazby $P-O$ (1,45–1,50 Å) je menší, než odpovídá jednoduché vazbě (1,7 Å), je zřejmě reálné na vazbu $P-O$ ve fosfinoxidech nazírat jako na $P \rightarrow O \sigma$ vazbu s jistým π -vazebným charakterem zpětné donace kyslíkových p -elektronů do vakantních d -orbítů fosforu. Tato představa je konsistentní s fosforylovou frekvencí (cca 1300 cm^{-1} např. v $POCl_3$), která je velmi citlivá na elektronegativitu substituentů na P -atomu. Je evidentní, že vazba $P^+ \rightarrow O^-$ je příhodnou pro koordinaci na pozitivně nabitý centrální atom. Reálnost této představy byla prokázána některými našimi preparativními výsledky [6], konečně i v literatuře [7] byly nalezeny zprávy o izolaci např. $AsCl_5 \cdot 2POPh_3$.

Úspěšné byly rovněž naše pokusy o využití *o*-fenantrolinu [8], v němž zřejmě polarizovatelný π -elektronový systém na heterocyklu může příznivě ovlivňovat hustotu elektronů na centrálním atomu a tak stabilizovat jak nízké, tak vysoké oxidační stupně, což je patrné z využití analogického ligandu ve sloučeninách $(Vdipy_3)^-$ (kde vystupuje vanad jako záporně jednomocný) a $(Ag(dipy)_2)^{2+}$, v němž dipyrídyl stabilizuje dvojmocné stříbro. Konečně i v případě *o*-fenantrolinu lze v literatuře nalézt příklady na jeho využití ku stabilizaci dvojmocného stříbra [10] v $(Agphen_2)^{2+}$ a trojmocného zlata [11] v $(Auphen Cl_2)Cl$, i když je tento ligand přednostně užíván ku stabilizaci nízkých oxidačních stupňů. [12]

Lze tedy závěrem konstatovat, že optimální podmínky pro výskyt ve čtyřmocenství mají v řadě lanthanidů cer a terbium, při čemž ku stabilizaci tohoto vysokého oxidačního stupně byly dosud používány vesměs acidoligandy. Některé poslední experimentální výsledky však ukazují, že lze využít i elektroneutrálních ligandů, pokud tvoří s centrálním atomem dostatečně pevné komplexy a mohou vytvářet π vazbu, schopnou vhodně regulovat hustotu elektronů na centrálním atomu.

LITERATURA

- [1] Moeller T.: The Chemistry of the Lanthanides. Reinold Publ. Corp., N. York 1963.
- [2] Varga L. P., Asprey L. B.: J. Chem. Phys. **49**, 2 674 (1968).
- [3] Kudo J., Nakatsuka Y.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 655 (1951); C. A. **46**, 6 981 (1952).
- [4] Jacinírskij K. B.: Chimija Kompleksnych Sojediněnij Redkozemelnych elementov. Izd. AN USSR, Kijev 1966.
- [5] Athavali V. T., Padmanabha Iyer C. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1 003 (1967).
- [6] Březina F.: dosud nepublikováno.
- [7] Schmulbach C. D.: Inorg. Chem. **4**, 1 232 (1965).
- [8] Březina F.: Monatsh. Chem. **100**, 1 684 (1969).

- [9] *Chatt J.*: J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 515 (1958).
[10] *Fowles G. W. A., Mathews R. W., Walton R. A.*: J. Chem. Soc. (A) **1968**, 1 108.
[11] *Cotton F. A., Wilkinson G.*: Advanced Inorganic Chemistry. 2. vydání, Interscience Publ., J. Wiley and Sons, N. York, London, Sydney 1966.
[12] *Hein F.*: Chemische Koordinationslehre. Hirschel Verlag, Zürich 1950.

Резюме

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ ЛАНТАНИДОВ

ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА

В работе обсуждаются общие возможности стабилизации четырехвалентности в ряду лантанидов. Показывается, что оптимальные условия для появления в четырехвалентности имеет цер и тербий. До сих пор употреблялись для стабилизации этой высокой окислительной степени прежде всего ацилолиганды. Однако, некоторые последние экспериментальные результаты показывают, что можно использовать и электронейтральные лиганды, насколько они образуют с центральным атомом довольно прочные комплексы и могут образовать систему π -связей, способную подходящим образом регулировать плотность электронов центрального атома.

Summary

THE STABILIZATION OF HIGHER OXIDATION STATES OF THE LANTHANIDES

FRANTIŠEK BRŽEZINA

A number of reviews have been written on the stabilization of unusual oxidation states of transition metals, but no theoretical study deals with the problem of stabilization of unusual oxidation states of the lanthanons.

The definition of a usual oxidation state refers to oxidation states that are stable in environments made up of those chemical species that were common in classical inorganic compounds, e.g., oxides, water, halogens. Such species constitute only a minority of the vast number of donor atoms and ligands that can be attached to metals, so that such a definition of normality has only historical significance.

The stability of electrovalent compounds will depend on the ionization potential of the metal, electron affinities of the donor atoms and ligands and continuing the purely electrostatic description of ionic compounds, it is necessary to consider the

energy that is released when the ions are assembled in the crystalline lattice. In coordination compounds with covalent binding the ionization potential of the metal and electron affinity of the donor atom play only a minor role. It is still desirable to consider the promotion energies of electrons in both atoms forming the bonds and the electron configurations. It was pointed out, that certain electronic configurations are less stable than others.

The most stable tetravalent ions are formed by lanthanons which can attain the f^0 and f^7 configurations (Ce^{IV} and Tb^{IV}). But the existence of Pr^{IV} , Nd^{IV} and Dy^{IV} provides particularly cogent evidence for believing that although the special stability of f^0, f^7 may be one factor, there are other factors which are of importance in determining the stability of oxidation state. $Ce(IV)$ is the only tetravalent lanthanide species sufficiently stable to exist in aqueous solution as well as in solid compounds.

The very highly charged Ce^{4+} ion has a pronounced tendency to hydrate, but, except at very low pH, hydrolysis of ceric ion is considerable. In acid media coordination of anions doubtless occurs. Although $Ce(IV)$ has its greatest affinity for acidoligands, there is some evidence for the existence of $Ce(IV)$ -complex compounds with neutral molecules as ligands [5], [6], [8]. Hexachloroceric acid or o-phenanthroline salt of hexachloroceric acid can be used to prepare compounds with o-phenanthroline or phosphin oxide. The neutral molecules form complexes with Ce^{4+} ion, in which the bonding can be formulated in much the same way as in all ordinary complexes of these same metal ions. Thus, there are presumably strong σ donor bonds, supplemented by some moderate degree of π bonding.