

## PŮVODNÉ OZNÁMENIA

## Kryštalová štruktúra sulfáto-diakvo-etyléndiamínmednatého komplexu

M. DUNAJ-JURČO, M. A. PORAJ-KOŠIC

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava**Laboratórium kryštalochémie Chemickej fakulty Štátnej moskovskej  
Lomonosovovej univerzity, Moskva**Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,  
k 65. narodeninám*

Uvádzajú sa niektoré výsledky röntgenovej štruktúrnej analýzy komplexnej zlúčeniny  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$ .

Zistilo sa, že meď je koordinovaná štvorcovoplanárne jednou chelátovo viazanou molekulou etyléndiamínu a dvoma molekulami vody v *cis*-polohe. Koordinačný mnohosten sa dopĺňa na vytiahnutú bipyramídu dvoma atómami kyslíka rozličných síranových skupín.

Štruktúru tvoria nekonečné reťazce typu  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}] - \text{SO}_4 - [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$ , ktoré sa navzájom viažu vodíkovými mostíkmi.

Cieľom riešenia štruktúry látky  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$  (I) bolo zistiť:

- či síranová skupina vstupuje do vnútornej koordinačnej sféry centrálného atómu,
- či etyléndiamínová skupina ako dvojfunkčný ligand je chelátovo viazaná,
- či voda je viazaná v *cis*-polohe, čo by bolo zaujímavé z hľadiska možnosti prípravy ďalších *cis*-izomérov substitúciou vody inými jednosýtnymi ligandmi v tuhom skupenstve.

Odpovede na dané otázky sú príspevkom ku stereochemii  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , čo je súčasťou širšie postaveného problému — riešenia otázky vzájomného vplyvu ligandov v mednatých komplexoch [1—3].

## Experimentálna časť

V literatúre [4] sa uvádza príprava viacerých komplexných zlúčenín  $\text{Cu}^{\text{II}}$  so síranovým aniónom, etyléndiamínom a vodou ako ligandmi. V tejto práci sa (I) opisuje ako práškový preparát. Pre prípravu monokryštálov vhodných na röntgenovú štruktúrnu analýzu bolo potrebné modifikovať spôsob prípravy [5]. Pri príprave kryštálov sa vychádzalo z 1 M roztoku  $\text{CuSO}_4$ , do ktorého sa pridával etyléndiamín. Molárny pomer  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{en} = 1 : 1,1$ . Po 24 hodinách sa z roztoku izolovali lazúrovomodré kryštály, ktoré sa premyli destilovanou vodou a etylalkoholom. Kryštály sú stále a ani dlhším stáťím na vzduchu sa nerozkladajú. Majú hranolčekovitý tvar. Jednotlivé zložky sa v nich stanovili nasledujúcim spôsobom:

*Meď* sa stanovila gravimetricky zrážaním *o*-hydroxychinolínom.

*Etyléndiamín*: Jeho komponenty sa stanovili elementárnou organickou analýzou.

*Strany* sa stanovili gravimetricky ako  $\text{BaSO}_4$ .

*Voda* sa stanovila vážkovou termickou analýzou.

### Analýza

Pre  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$  ( $M = 255,72$ )

vypočítané: 24,84 % Cu, 23,49 % en, 37,56 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 14,09 %  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
zistené: 24,78 % Cu, 23,61 % en, 37,50 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 14,14 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Z uvedených výsledkov analýz vyplýva tento stechiometrický pomer jednotlivých zložiek:

$$[\text{Cu}^{2+}] : [\text{en}] : [\text{SO}_4^{2-}] : [\text{H}_2\text{O}] = 1,000 : 1,007 : 1,001 : 2,009.$$

### Výsledky röntgenovej štruktúrnej analýzy

Kryštály (*I*) sa snímkovali pomocou  $\text{CuK}_\alpha$  žiarenia. Weissenbergovou metódou sa získali snímky vrstevníc *0kl*–*6kl*. Okrem toho sa ešte nasnímkovali vrstevnice *hk0*, *hk1*, *hk2* a *h0l*, *h1l*. Kryštály majú jednoklonnú symetriu.

Podľa pravidiel pre možné reflexie prichádzajú do úvahy dve priestorové grupy: *B b* a *B 2/b* [6].

Mriežkové konštanty sa určovali z nultých vrstevníc Weissenbergových snímok okalibrovaných štandardom s  $\text{NaCl}$ . Ich hodnoty so strednou kvadratickou chybou sú:  $a = 7,252 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,777 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,859 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105^\circ 36'$ . Namevaná hustota kryštálov je  $\rho_{(\text{exp})} = 2,133 \text{ kg/l}$ , vypočítaná hustota je  $\rho_{(\text{rtg})} = 2,096 \text{ kg/l}$ . V základnej bunke sú štyri vzorové jednotky.

Pri výpočtoch Pattersonovej funkcie a funkcie elektrónovej hustoty sa pracovalo s 596 nenulovými reflexiami vrstevníc *0kl*–*6kl*. Sčernania jednotlivých reflexií sa merali neregistračným mikrofotometrom Zeiss. Namerané hodnoty sa korigovali na nelineárnu závislosť expozície a logaritmu sčernania a na Lorentzov polarizačný faktor. Korekcia na absorpciu sa zanedbala. (Súčín  $\mu \cdot R = 1,00$ .) Takto získané  $|F|^2$  uvedených vrstevníc sa privedli na jednotnú stupnicu pomocou bočnej vrstevnice *h0l*.

Všetky potrebné experimentálne údaje sa získali na Katedre anorganickej chémie SVŠT v Bratislave. Výpočty sa robili na elektrónkovom počítačom stroji M-20 vo výpočtovom stredisku Štátnej moskovskej Lomonosovovej univerzity v Moskve, s programami vypracovanými pre tento druh výpočtov v matematickom oddelení Ústavu chemickej fyziky Akadémie vied SSSR v Moskve.

### Riešenie štruktúry

Pri riešení štruktúry sa vychádzalo z trojrozmernej Pattersonovej funkcie a pracovalo sa metódou ťažkého atómu. Pattersonova funkcia sa počítala pre časť základnej bunky s  $a = 60/120$ ,  $b = 60/120$ ,  $c = 60/120$ . Z trojrozmerného rozdelenia Pattersonovej funkcie sa lokalizovali atómy medi a síry. Uvažovali sa dva modely z nej vyplývajúce. V prvom modeli sa jedno z dvoch najvyšších symetricky nezávislých rovnakých maxím, prítomných v Pattersonovej funkcii, interpretovalo ako vektor  $\text{Cu}-\text{Cu}$  a druhé ako dva rovnako orientované, prekrývajúce sa  $\text{Cu}-\text{S}$  vektory. V druhom modeli priradenie vektorov k jednotlivým maximám bolo opačné. O správnosti jedného z modelov malo rozhodnúť trojrozmerné rozdelenie elektrónovej hustoty. *R* faktor počítaný pre obidva modely so zadanými atómami  $\text{Cu}$  a  $\text{S}$  bol rovnaký (40 %). Trojrozmerná elektrónová hustota sa spočí-

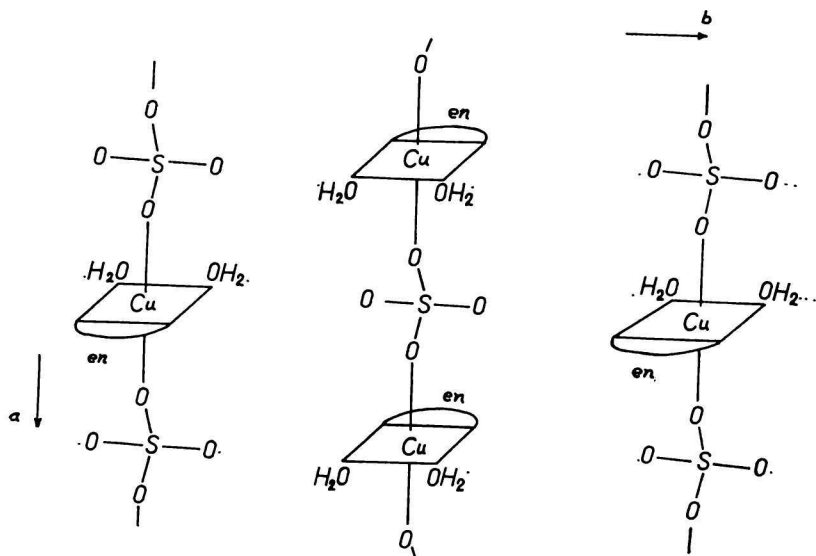
tala pre obidva navrhnuté modely podľa priestorovej grupy  $Bb$ , pre časť základnej bunky s  $a = 120/120$ ,  $b = 60/120$ ,  $c = 60/120$ . Pri analýze maxim v takto vypočítaných elektrónových hustotách, opierajúc sa o stereochemiu aniónu  $\text{SO}_4^{2-}$ , etyléndiamínu a z literatúry [7] známe údaje o medziatómových vzdialenostiach v nich, jedna z možností sa vylúčila. Po umiestení všetkých atómov do základnej bunky sa pristúpilo k vypresneniu štruktúry metódou najmenších štvorcov. Vypresňovali sa tieto veličiny:

- všeobecná stupnicová konštanta  $K$ ,
- stupnicové konštanty jednotlivých vrstevníc  $K_L$ ,
- všeobecný teplotný faktor  $B$ ,
- koordináty atómov  $x_j y_j z_j$ ,
- individuálne izotropné tepelné faktory  $\mu_j$ .

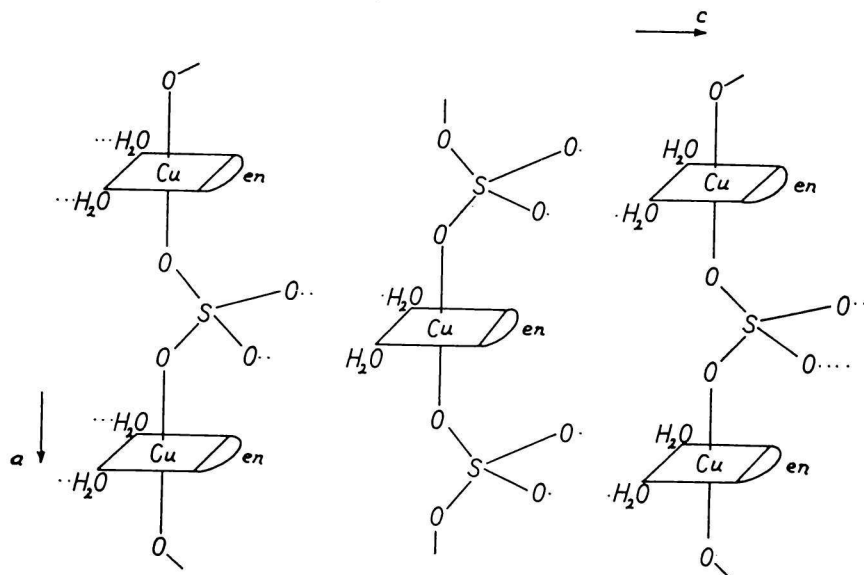
Po vypresnení všetkých uvedených parametrov  $R$  faktor bol 14,2 %.

### Opis štruktúry

Úplnou röntgenovou štruktúrnou analýzou látky (I) sa zistilo, že meď má koordinačné číslo 6 ( $4 + 2$ ) a že koordinačný mnohosten je vytiahnutá bipyramída (obr. 1 a 2). Dusíkové atómy etyléndiamínovej skupiny a dve molekuly vody koordinujú meď štvorcovoplanárne. Etyléndiamínová skupina je chelátovo viazaná na centrálny atóm a molekuly vody sú vzhľadom na ňu v *cis*-polohe. Kyslík síranového aniónu vchádza do vnútornej koordinačnej sféry a obsadzuje polohu vo vrchole vytiahnutej bipyramídy. Komplexné katióny  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{en}]^{2+}$  sú síranovým aniónom pospájané do nekonečného reťazca takým spôsobom, že dva kyslíkové atómy každej síranovej skupiny sú viazané



Obr. 1. Schematické znázornenie štruktúry  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{en}]$  a spôsob viazania reťazcov do štruktúry vodíkovými väzbami v smere osi  $b$ .



Obr. 2. Schematické znázornenie štruktúry  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{en}]$  a spôsob viazania reťazcov do štruktúry vodíkovými väzbami v smere osi  $c$ .

vo vnútornej sfére dvoch atómov medi, kým každý z ostávajúcich dvoch tvorí dve vodíkové väzby s rozličnými molekulami vody. Reťazec sa tiahne v smere mriežkovej konštanty  $a$  (obr. 1 a 2). Uvedené reťazce tvoria základ štruktúry. Sú navzájom posunuté a pootočené tak, že medzi nimi sú dobré podmienky pre vznik vodíkových väzieb. Systém viazania nekonečných reťazcov do štruktúry vodíkovými väzbami v smere osi  $b$  je vyznačený na obr. 1. Z obr. 2 je zrejmý spôsob viazania reťazcov do štruktúry v smere osi  $c$ . Obr. 1 a 2 len schematicky ukazujú spôsob koordinácie okolo medi a spôsob viazania reťazcov vodíkovými väzbami. Nie je v nich dodržaná presná priestorová orientácia atómov v koordinačnom mnohostene okolo medi, v molekule etyléndiamínu a v síranovom anióne. Každá molekula vody takisto tvorí dve vodíkové väzby s atómami kyslíka rozličných síranových skupín, preto anión  $\text{SO}_4^{2-}$  má v štruktúre významnú úlohu z aspektu stereochemického, ako aj kryštaloštruktúrneho.

Zo stereochemického aspektu najzaujímavejšie sú tieto mediatómové vzdialenosti:

$$\text{Cu}-\text{N} (\text{z en}) = 1,98 \text{ \AA}, 2,03 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}-\text{O} (\text{z H}_2\text{O}) = 1,96 \text{ \AA}, 2,03 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}-\text{O} (\text{z SO}_4^{2-}) = 2,44 \text{ \AA}, 2,59 \text{ \AA}.$$

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФАТО-ДИАКВО-ЭТИЛЕНДИАМИН-МЕДНОГО КОМПЛЕКСА

М. Дунай-Юрчо, М. А. Порай-Кошиц

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Лаборатория кристаллохимии Химического факультета Государственного Московского университета им. Ломоносова, Москва

Кристаллы  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$  относятся к моноклонной системе. Пространственная группа  $Bb$ . Параметры решетки имеют значения:  $a = 7,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105^\circ 36'$

Элементарная ячейка состоит из четырех единиц приведенной формулы.  $R$ -фактор =  $14,2\%$ . Медь координирована квадратноплоскостно и хелатовидно присоединенной молекулой этилендиамина и двумя молекулами воды в *cis*-положениях. Координационный многогранник дополняют до вытянутой бипирамиды два атома кислорода различных сульфатных групп, причем образуется бесконечная цепь  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}] - \text{SO}_4 - [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$ . Каждый атом кислорода сульфатной группы, который не координирует центральный атом образует две водородные связи с различными молекулами воды. Также каждая молекула воды образует две водородные связи с атомами кислорода различных сульфатных групп. Водородные связи играют важную роль при соединении бесконечной цепи в кристаллическую структуру.

*Preložil M. Fedoroňko*KRISTALLSTRUKTUR  
DES SULFATO-DIAQUO-ÄTHYLENDIAMIN-KUPFER(II)-KOMPLEXES

М. Dunaj-Jurčo, М. А. Порай-Кошиц

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Laboratorium für Kristallchemie der Chemischen Fakultät an der Staatlichen Moskauer Lomonosov-Universität, Moskau

Кристаллы  $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$  gehören zum monoklinen Kristallsystem. Die Raumgruppe ist  $Bb$  und Gitterkonstanten  $a = 7,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105^\circ 36'$ .

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.  $R$ -Faktor =  $14,2\%$ . Das Kupferatom ist vom chelatartig gebundenem Äthylendiaminmolekül und von zwei Wassermolekülen in *cis*-Stellung tetragonal-planar koordiniert. Das Koordinationspolyeder wird durch zwei Sauerstoffatome zu einer ausgedehnten Bipyramide ergänzt, wodurch eine unendliche Kette  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}] - \text{SO}_4 - [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ en}]$  entsteht. Jedes Sauerstoffatom der Sulfatgruppe, das dem Zentralatom nicht koordiniert ist, bildet zwei Wasserstoffbindungen mit verschiedenen Wassermolekülen und jedes Wassermolekül bildet zugleich zwei Wasserstoffbindungen mit den Sauerstoffatomen verschiedener Sulfatgruppen. Wasserstoffbindungen spielen in der Kristallstruktur eine wichtige Rolle, u. zw. beim Verbinden der unendlichen Ketten.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
2. Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 826 (1965).
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).
4. Gorden G., Birdwhistell R. K., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 35 (1959).
5. Garaj J., Neuvěřené výsledky.
6. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. **1**, 88. Kynoch Press, Birmingham 1952.
7. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, M 74. The Chemical Society, London 1958.

Do redakcie došlo 15. 6. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Michal Dunaj-Jurčo, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.  
Prof. RNDr. M. A. Poraj-Košic, DrSc., Laboratórium kryštalochémie Chemickej  
fakulty Štátnej moskovskej Lomonosovovej univerzity, Moskva.*