

KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA KOMPLEXU OCTANU MEĎNATÉHO S PYRIDÍNOM $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

F. HANIC, D. ŠTEMPELOVÁ, K. HANICOVÁ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Úvod

Kryštálová štruktúrna analýza komplexu octanu meďnatého s pyridínom $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ sa ukázala zaujímavou v súvislosti s výsledkami, ktoré sa získali pri štruktúrnej analýze akvokomplexu $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ [1]. Išlo predovšetkým o objasnenie mechanizmu substitúcie, či napríklad substitúcia molekúl vody molekulami pyridínu prebieha priamo, ďalej o zistenie vplyvu poľa pyridínového liganda na deformáciu oktaedrickej koordinácie medi a o dôkaz, že sa substitúciou neporuší štruktúra dvojjadrového komplexu, zahrnujúca väzbu Cu—Cu, spôsobenú prekryvaním $3d_{\delta}$ -orbitov atómov medi [2].

Experimentálna časť

Tmavozelené kryštály komplexu octanu meďnatého s pyridínom $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ sa získali pozvoľnou kryštalizáciou octanu meďnatého zo zriedeného vodného roztoku za prítomnosti pyridínu.

Parametre základnej bunky sa zistili pomocou rotačných a weissenbergových snímok. Ako kalibračná látka sa použil Al. Exponovalo sa žiarením Cu_K ($\lambda_{\text{Cu}_K\alpha} = 1,5387$). Rozmery ortorombickej základnej bunky sú:

$$a = 13,08 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b = 8,59 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad c = 19,57 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Za predpokladu, že základná bunka, podobne ako štruktúra hydrátu octanu meďnatého [1], obsahuje 4 štruktúrne jednotky $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, vyplýva pre octan meďnatý z rozmerov základnej bunky hustota 1,575. Predpoklad sa v ďalšom priebehu štruktúrnej analýzy potvrdil.

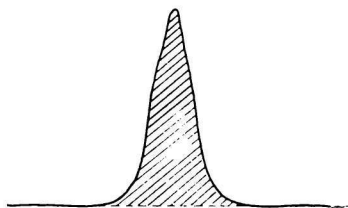
Prítomnosť reflexií je podmienená týmito podmienkami:

- Z reflexií $0kl$ sú prítomné len reflexie s $k = 2n$
- Z reflexií $h0l$ sú prítomné len reflexie s $l = 2n$
- Z reflexií $hk0$ sú prítomné len reflexie s $h = 2n$
- Z reflexií $h00$ sú prítomné len reflexie s $h = 2n$
- Z reflexií $0k0$ sú prítomné len reflexie s $k = 2n$
- Z reflexií $00l$ sú prítomné len reflexie s $l = 2n$

Prítomnosť reflexií typu hkl nie je obmedzená nijakou podmienkou. Systematické vynechávanie reflexií jednoznačne vedie k priestorovej grupe symetrie $Pbca (D_{2h}^{15})$.

Intenzity reflexií sa určili fotometricky zo snímok získaných metódou násobných filmov. Za tým účelom sa exponovalo interval 20° , v ktorom sa nachádzala jedna z intenzívnych difrakčných stôp, v postupne rastúcich expozičných dobách a za konštantných podmienok. Použilo sa žiarenie Cu_K a tie isté kryštály, pomocou ktorých sa nasnímkovali

weissenbergove snímky ($h0l$) a ($0kl$). Závislosť integrálnej intenzity od expozičnej doby sa zistila fotometricky pomocou rýchlofotometra Zeiss premeraním profilu difrakčných stôp v smere pásov spojitého černenia, pričom výška štrbiny mikrofotometra máličko presahovala rozmery stôp. Rozsah fotometrovanej oblasti sa zvolil vždy dostatočne veľký, aby bolo možné určiť a odpočítať „pozadie“ p , tvorené zložkou spojitého spektra, fluorescenčným žiarením, ako aj žiarením vznikajúcim v dôsledku teplotných kmitov atómov, Comptonovho efektu, rozptylu žiarenia na čiastočkách vzduchu, na sklenej tyčinke nesúcej kryštál, a pod. Ako integrálna intenzita sa brala hodnota úmerná ploche ohraničenej pozadím p a krivkou závislosti černenia difrakcie od polohy (obr. 1). Od-



Obr. 1. Profil intenzity reflexie. Vyšrafovaná plocha predstavuje integrálnu intenzitu.

chýlky od lineárnej závislosti integrálnych intenzít od expozičnej doby sa znázornili graficky. Podobným spôsobom ako intenzitná stupnica sa premerali profily všetkých difrakčných stôp $h0l$, resp. $0kl$ a urobila sa korekcia experimentálne určených hodnôt integrálnych intenzít za účelom odstránenia odchýlok od lineárnej závislosti. Hodnoty integrálnych intenzít najintenzívnejších reflexií sa určili pomocou najslabšie exponovaných filmov, kde hodnota sčernenia bola menšia než 2,5. Intenzity najslabších reflexií sa odhadli vizuálne. Takto opravené intenzity sa potom korigovali na Lorenzov a polarizačný faktor a na absorpčný faktor. Teplotný faktor a prevodná konštanta C z relatívnej stupnice na absolútnu sa určili pomocou štatistickej Wilsonovej metódy [3]. Intenzity reflexií rozdelené pri výpočte strednej intenzity \bar{I} do intervalov v závislosti od $\sin^2 \Theta$ sú v tab. 1.

Tabuľka 1
Počet reflexií pripadajúcich na jednotlivé obory ($\sin^2 \Theta$).
Čísla v zátvorkách označujú počet nulových reflexií v jednotlivých oborochoch

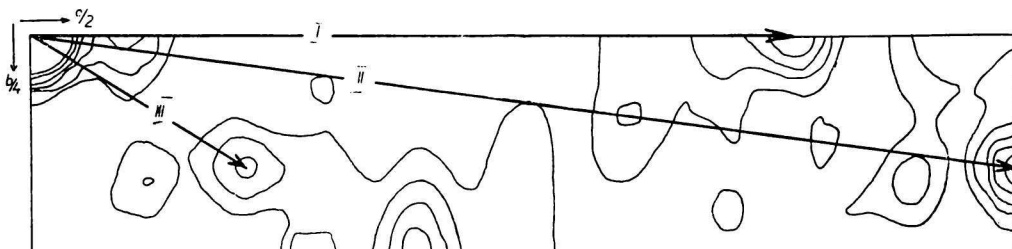
$\sin^2 \Theta$	0,0—0,1	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,7	0,7—0,9	Celkový počet reflexií
Reflexie $h0l$	18 (3)	30 (8)	26 (12)	18 (17)	18 (29)	110
Reflexie $0kl$	8 (3)	23 (2)	17 (2)	23 (3)	17 (6)	88

Pri výpočte strednej intenzity \bar{I} sa k počtu reflexií v danom obore pripočítal polovičný počet „nulových“ reflexií. Tieto údaje sa použili na určenie izotropného teplotného faktora B spôsobom opísaným v [4]. Hodnota teplotného faktora B , určená pomocou Wilsonovej metódy, bola 0,61.

Ako atómové faktory sa pre Cu, C, N a O použili hodnoty uvedené v [5].

Určenie štruktúry

Intenzity reflexií, prepočítané na absolútnu stupnicu, použili sa na výpočet Pattersonových funkcií $P(vw)$ a $P(uw)$. Už vopred bolo možné očakávať, že v koncových bodoch medziatómových vektorov Cu—Cu vystúpia výrazné maximá v dôsledku značného rozdielu medzi atómovými číslami Cu a ostatných atómov (C, N, O). Prítomnosť troch sklzných rovín spôsobuje vo všetkých troch projekciách štruktúry skracovanie osí. V projekcii do (100) sa skrakuje os b , v projekcii (010) os c a v projekcii do (001) os a na polovicu. Skrátene projekcie štruktúry majú symetriu pgm . V nezávislej časti Pattersonovej projekcie $P(vw)$ (obr. 2) musia sa preto nachádzať maximá odpovedajúce medzi-

Obr. 2. Pattersonova projekcia $P(vw)$.

atómovým vektorom Cu—Cu: jedno na osi z o súradniciach $\left(0; \frac{1}{2} - w_{Cu-Cu}\right)$, druhé v bode o súradniciach $\left(v_{Cu-Cu}; \frac{1}{2}\right)$. Tretie maximum o polovičnej výške leží v bode o súradniciach $(v_{Cu-Cu}; w_{Cu-Cu})$ a odpovedá atómom Cu v polohách viazaných stredom symetrie. Týmto podmienkam vyhovuje rozloženie maxim I, II a III , znázornené na obr. 2. Súradnice medzi y_{Cu} a z_{Cu} súvisia s rozložením maxim v Pattersonovej projekcii $P(vw)$ nasledujúcim spôsobom:

$$w_{Cu-Cu} = \pm 2 z_{Cu} = 0,110_3 \quad (1a)$$

$$v_{Cu-Cu} = \pm 2 y_{Cu} = 0,152_3 \quad (1b)$$

Z podobných dôvodov musia sa v Pattersonovej projekcii $P(uw)$ (obr. 3) nachádzať maximá odpovedajúce medziatómovým vektorom Cu—Cu v polohách: $\left(\frac{1}{2} - u_{Cu-Cu}, 0\right)$; $\left(\frac{1}{2}, w_{Cu-Cu}\right)$; (u_{Cu-Cu}, w_{Cu-Cu}) , pričom naposledy uvedená poloha s polovičnou výškou sa nachádza v koncovom bode medziatómového vektora, spájajúceho dvojicu centrosymetrických atómov medi. Rozloženie hlavných maxim, ktoré vyhovuje uvedenej podmienke, je v Pattersonovej projekcii $P(uw)$ (obr. 3) označené vektormi I, II, III . Medzi súradnicami atómov Cu v základnej bunke x_{Cu} a z_{Cu} a medzi polohami maxim v Pattersonovej projekcii $P(u, w)$ platí vzťah

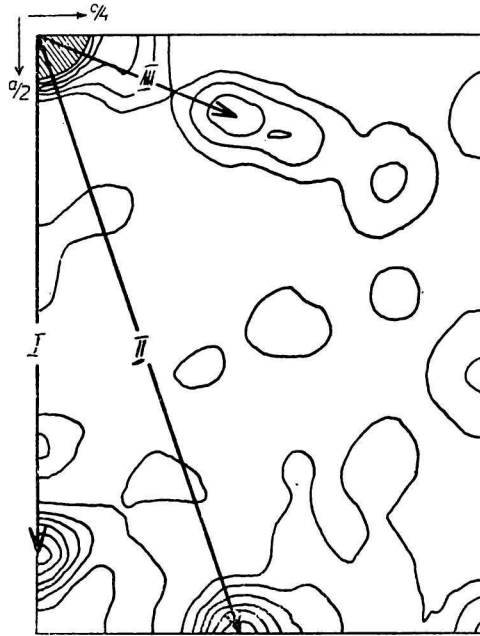
$$u_{Cu-Cu} = \pm 2 x_{Cu} = 0,066_7 \quad (2a)$$

$$w_{Cu-Cu} = \pm 2 z_{Cu} = 0,110_7 \quad (2b)$$

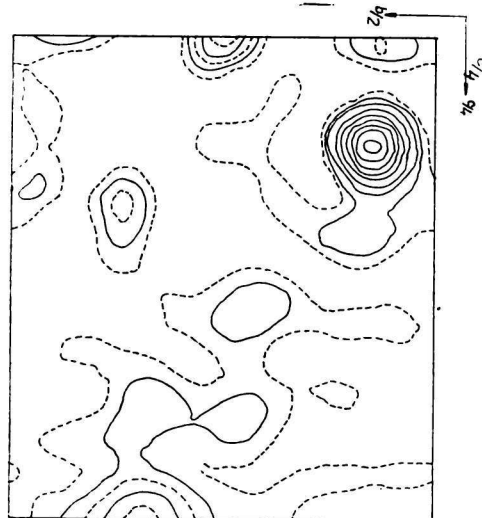
Pomocou Pattersonových projekcií $P(0vw)$ a $P(u0w)$ bolo možné určiť priestorové súradnice atómu Cu:

$$x_{Cu} = 0,033_3; \quad y_{Cu} = 0,076_3; \quad z_{Cu} = 0,055_3$$

Z týchto súradníc vyplývala pre medziatómovú vzdialenosť dvoch atómov Cu, viazaných stredom symetrie, hodnota $2,68 \text{ \AA}$, čo je veľmi blízke medziatómovej vzdialenosti Cu—Cu v tetraacetáto-diakvo-dvojmednatom komplexe ($2,64 \text{ \AA}$). Uvedený výsledok



Obr. 3. Pattersonova projekcia $P(uv)$.

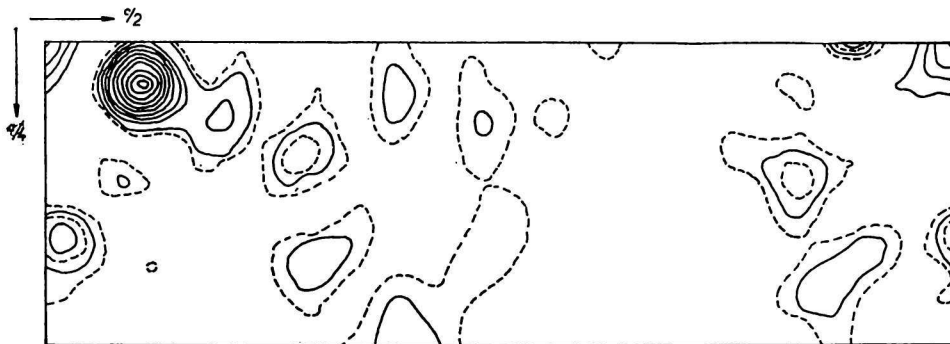


Obr. 4. Fourierova syntéza $q(yz)$. Čiarkované vrstevnice označujú stúpanie $5e/\text{Å}^2$, plne vytiahnuté vrstevnice stúpanie $10e/\text{Å}^2$.

potvrdil, že i v prípade tetraacetáto-dipyridín-dvojmednatej zlúčeniny ide o dvojjadrový komplex, pričom celá molekula je centrosymetrická so stredom symetrie v bode rozdeľujúcom väzbu Cu—Cu.

Na určenie znamienok koeficientov pre Fourierove syntézy $\rho(yz)$ a $\rho(xz)$ sa využila metóda ťažkého atómu (z celkového počtu elektrónov patrí atómom medi 23,8 %). Pri výpočte Fourierových syntéz $\rho(yz)$ a $\rho(xz)$ sa použili pri koeficientoch znamienka udané príspevkami Cu. Pri porovnaní so znamienkami určenými príspevkami všetkých atómov lokalizovaných vo výsledných polohách došlo k zmene znamienka pri projekcii do (100) v 11 prípadoch (celkový počet reflexií 88), pri projekcii do (010) v 6 prípadoch (celkový počet reflexií 110), a to prevažne pri slabých reflexiách.

Polohy atómov sa vypresnili pomocou Fourierových syntéz (obr. 4 a 5). Zhoda medzi

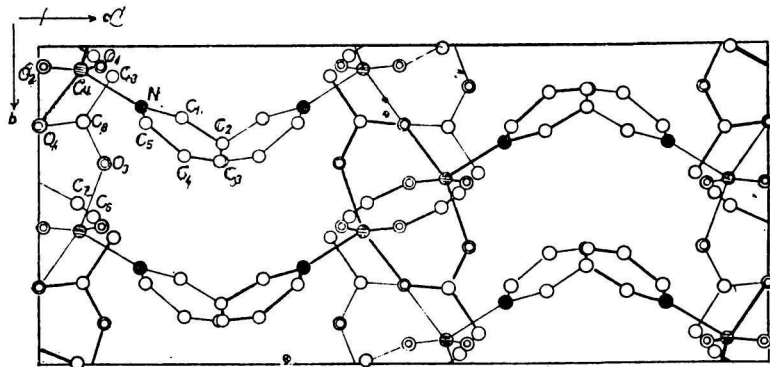


Obr. 5. Fourierova syntéza $\rho(xz)$. Čiarkované vrstevnice označujú stúpanie $4e/\text{Å}^2$, plne vytiahnuté vrstevnice stúpanie $8e/\text{Å}^2$.

pozorovanými F_o hodnotami a počítanými F_c hodnotami štruktúrnych faktorov, vyjadrená pomocou faktora spoľahlivosti R , počítaného podľa vzťahu

$$R = \frac{\sum ||F_c| - |F_o||}{\sum |F_o|}, \quad (3)$$

bola pre projekciu do (010) 0,269 a pre projekciu do (100) 0,306. Dvoma diferenciálnymi syntézami sa faktor R zlepšil na hodnoty 0,219, resp. 0,208 (bez „nulových“ reflexií 0,167)

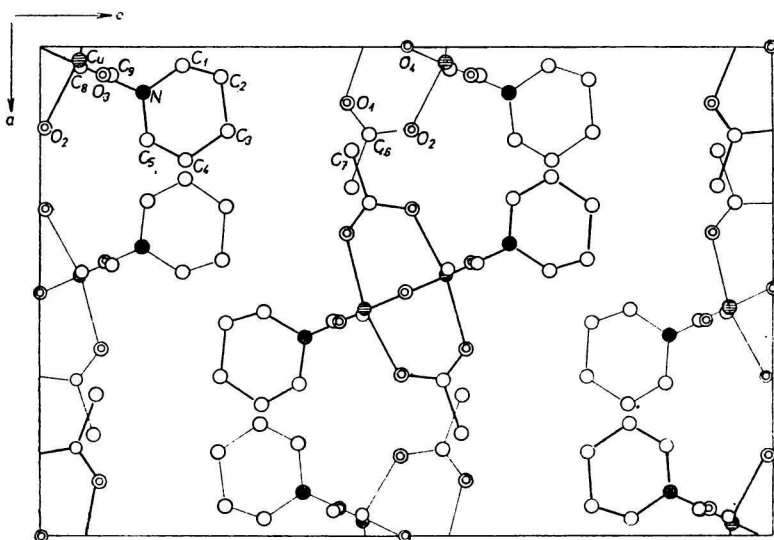


Obr. 6. Projekcia štruktúry do roviny (100).

Tabuľka 2
Súradnice atómov

	x	y	
Cu	0,0326	0,0750	0,0567
O ₁	0,387	0,065	0,415
O ₂	0,164	0,067	0,006
O ₃	0,443	0,367	0,089
O ₄	0,003	0,250	0,499
N	0,093	0,190	0,140
C ₁	0,038	0,223	0,194
C ₂	0,063	0,305	0,249
C ₃	0,163	0,359	0,253
C ₄	0,231	0,339	0,198
C ₅	0,187	0,243	0,145
C ₆	0,178	0,490	0,448
C ₇	0,210	0,033	0,424
C ₈	0,459	0,236	0,060
C ₉	0,443	0,094	0,100

pre projekciu (010) a na 0,197, resp. 0,187 (bez „nulových“ reflexií 0,165) pre projekciu do (100). Súradnice atómov, vypočítané pomocou druhej diferenciálnej syntézy, sú uvedené v tab. 2. Zistiť presnú polohu niektorých atómov nebolo však možné, pretože nastalo ich prekryvanie; presné údaje o polohách všetkých atómov bude možné zistiť až pomocou trojrozmernej syntézy. V projekcii do (010) (obr. 6) sa prekryvajú atómy:



Obr. 7. Projekcia štruktúry do roviny (010).

Cu, C₆; C₉, O₃; C₆, C₇; C₄, C₄'; O₄, O₄', V projekcii do (100) (obr. 7) sa prekryvajú atómy: Cu, C₇, O₁; O₄, O₄'; N, C₅; C₂, C₃, čím je samozrejme ovplyvnená i presnosť stanovenia polôh uvedených atómov a príslušných medziatómových vzdialeností (tab. 3).

Tabuľka 3

Pozorované F_o a vypočítané F_c hodnoty štruktúrnych faktorov

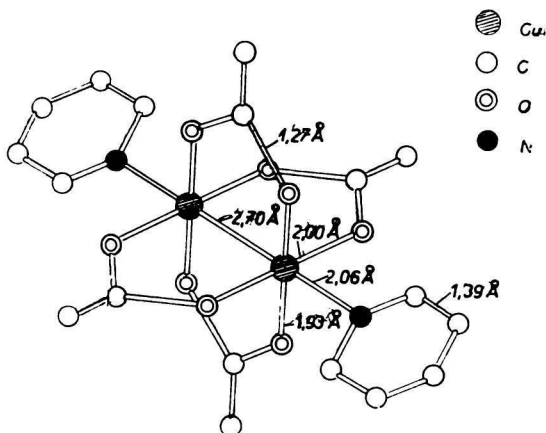
hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o
002			2.0.14	+ 3,21	—	500	—	—
004	+ 8,28	9,22	2.0.16	+12,43	10,51	502	-27,49	22,55
006	-22,41	17,54	2.0.18	+14,63	12,58	504	-23,80	21,37
008	-16,05	14,51	2.0.20	+11,12	14,10	506	-19,17	19,10
0.0.10	-11,04	13,28	2.0.22	+ 3,55	5,51	508	+ 4,68	4,03
0.0.12	+ 7,04	5,08				5.0.10	+12,05	10,97
0.0.14	+13,02	10,87	300	—	—	5.0.12	+11,11	11,15
0.0.16	+21,16	15,98	302	-21,38	17,86	5.0.14	+15,61	15,29
0.0.18	+ 6,67	9,94	304	-21,39	18,75	5.0.16	+ 7,94	11,24
0.0.20	+23,13	20,15	306	- 8,12	8,96	5.0.18	+ 2,26	7,20
0.0.22	+ 4,37	8,86	308	- 2,40	5,88	5.0.20	- 4,17	—
			3.0.10	+ 5,28	7,28	5.0.22	-15,22	11,57
100	—	—	3.0.12	+11,23	12,48			
102	- 9,37	10,37	3.0.14	+ 8,99	10,56	600	+10,43	13,26
104	+10,03	12,03	3.0.16	+ 5,29	5,74	602	+14,98	16,09
106	- 0,18	2,38	3.0.18	- 1,38	—	604	+16,06	18,11
108	- 6,08	7,63	3.0.20	- 4,84	—	606	+ 7,40	9,97
1.0.10	- 4,24	6,11	3.0.22	-10,09	9,47	608	+ 0,96	—
1.0.12	+ 0,32	—				6.0.10	- 5,41	5,23
1.0.14	+ 4,67	—	400	+18,04	17,89	6.0.12	+ 0,93	3,17
1.0.16	+ 3,27	—	402	+12,57	13,76	6.0.14	+ 4,84	2,48
1.0.18	+ 1,94	—	404	+ 9,03	10,86	6.0.16	+10,85	11,50
1.0.20	- 1,95	—	406	- 2,46	—	6.0.18	+12,69	10,49
1.0.22	- 8,88	8,39	408	-17,43	17,50	6.0.20	+ 6,63	4,66
			4.0.10	- 6,09	5,47			
200	+36,20	26,92	4.0.12	- 6,92	9,69	700	—	—
202	+25,09	20,16	4.0.14	+ 3,98	5,83	702	-19,98	18,71
204	+ 2,22	5,43	4.0.16	+12,80	12,36	704	-24,20	22,48
206	-14,96	14,11	4.0.18	+12,04	14,10	706	-15,19	15,30
208	-15,42	15,64	4.0.20	+ 8,19	10,48	708	+ 0,34	—
2.0.10	-10,21	11,37	4.0.22	- 2,06	—	7.0.10	+11,33	9,49
2.0.12	- 2,07	4,88	4.0.24	- 6,41	9,71	7.0.12	+10,59	11,14
7.0.14	+ 9,07	9,31	11.0.6	-10,62	10,66	023	-30,11	31,68
7.0.16	+ 3,86	7,11	11.0.8	- 9,41	7,60	024	- 0,49	—
7.0.18	- 1,14	—	11.0.10	+ 0,94	—	025	-13,23	11,78
7.0.20	- 8,69	9,23	11.0.12	+12,99	12,14	026	-17,91	16,29
7.0.22	-13,44	10,85	11.0.14	+16,30	16,27	027	-13,50	14,16
			11.0.16	+ 8,94	10,17	028	-19,43	15,89
800	-10,78	12,16				029	+ 0,82	—
802	+ 1,48	—	12.0.0	-10,47	11,26	0.2.10	- 9,29	8,83
804	+ 2,51	4,45	12.0.2	- 7,81	7,98	0.2.11	+ 7,74	8,70
806	+ 8,72	6,54	12.0.4	+ 5,67	—	0.2.12	+ 0,04	3,63
808	+ 0,40	—	12.0.6	+13,61	13,95	0.2.13	+17,62	16,84
8.0.10	+ 8,11	7,64	12.0.8	+21,27	17,66	0.2.14	+ 0,57	3,17
			12.0.10	+ 7,28	8,24	0.2.15	+ 5,52	6,79
900	—	—	12.0.12	+ 5,51	7,76	0.2.16	+ 2,06	—
902	-10,79	11,07				0.2.17	+ 3,16	5,39
904	-13,77	18,68	13.0.0	—	—	0.2.18	+10,71	11,87
906	-21,57	18,76	13.0.2	- 2,98	2,80	0.2.19	- 7,51	5,63
908	- 1,30	—	13.0.4	- 2,18	—	0.2.20	+ 1,72	—
9.0.10	+10,02	8,94	13.0.6	- 3,53	3,91	0.2.21	- 9,70	7,51
9.0.12	+10,40	9,60	13.0.8	- 6,25	5,10	0.2.22	- 1,36	—
9.0.14	+17,14	16,85	13.0.10	+ 0,90	—	0.2.23	-10,25	15,12

Pokračovanie tab. 3

hkl	F_c	F_o	hkl	F_o	F_b	hkl	F_c	F_o
9.0.16	+ 8,59	12,23	13.0.12	+ 8,12	7,62	040	- 0,47	3,66
9.0.18	- 3,96	—	14.0.0	-17,03	17,71	041	-12,59	12,75
9.0.20	-11,24	8,77	14.0.2	- 8,60	12,16	042	+ 3,00	5,81
10.0.0	- 9,09	5,82	14.0.4	- 0,04	—	043	-19,87	18,41
10.0.2	- 2,80	4,97	14.0.6	+ 6,93	4,64	044	+ 4,26	4,16
10.0.4	- 3,97	5,08	14.0.8	+15,66	11,85	045	-27,35	22,44
10.0.6	+ 8,91	6,51	14.0.10	+15,20	14,29	046	+11,44	13,54
10.0.8	+ 9,26	9,04	14.0.12	+ 8,77	8,72	047	- 5,55	7,10
10.0.10	+ 2,83	—	16.0.0	- 9,27	11,28	048	+ 2,09	3,72
10.0.12	+ 2,70	—	16.0.2	- 7,89	8,43	049	+ 5,60	4,73
10.0.14	+ 5,94	6,50	020	+ 4,05	5,37	0.4.10	- 1,08	—
11.0.0	—	—	021	- 2,70	—	0.4.11	+12,16	10,70
11.0.2	- 2,97	—	022	+22,79	24,71	0.4.12	- 0,52	—
11.0.4	- 5,48	6,28	086	+ 5,61	4,78	0.4.13	+ 5,03	8,74
0.4.15	+10,80	11,30	087	+ 5,70	4,50	0.4.14	+ 9,37	9,95
0.4.16	+ 4,85	3,81	088	+ 8,73	9,77			
0.4.17	+ 2,00	3,26	089	- 3,19	2,80			
0.4.18	- 0,45	—	0.8.10	+ 9,14	11,74			
0.4.19	- 4,86	5,49	0.8.11	- 1,53	3,77			
0.4.20	- 0,20	—	0.8.12	+ 3,57	4,88			
0.4.21	-12,09	10,93	0.8.13	- 5,24	6,67			
0.4.22	- 0,91	—	0.8.14	- 1,95	3,27			
0.4.23	-10,04	11,53	0.8.15	- 9,29	6,41			
060	-22,43	20,22	0.8.16	- 7,13	5,37			
061	- 8,59	9,60	0.10.0	- 6,30	4,36			
062	-21,53	18,39	0.10.1	+ 4,36	4,52			
063	-11,23	11,02	0.10.2	- 3,86	3,31			
064	- 3,57	3,41	0.10.3	+14,64	14,66			
065	- 6,17	7,68	0.10.4	- 2,30	2,33			
066	+ 3,86	3,24	0.10.5	+12,56	13,31			
067	- 2,70	3,10	0.10.6	- 1,21	—			
068	+10,15	11,72	0.10.7	+ 2,77	3,07			
069	+ 4,51	3,23						
0.6.10	+ 5,75	9,41						
0.6.11	+ 3,85	4,14						
0.6.12	+ 2,24	4,00						
0.6.13	+ 4,79	3,45						
0.6.14	- 9,02	8,92						
0.6.15	+ 1,02	—						
0.6.16	- 9,22	12,30						
0.6.17	- 3,65	—						
0.6.18	-15,44	16,39						
0.6.19	- 0,03	—						
0.6.20	-11,87	11,39						
080	-10,41	7,80						
081	+ 8,81	9,55						
082	- 7,18	6,59						
083	+ 8,11	10,16						
084	- 1,90	1,82						
085	+ 7,87	8,42						

Diskusia

Štruktúrna analýza $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ukázala, že táto zlúčenina, podobne ako $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, tvorí dvojjadrový komplex s charakteristickou väzbou $\text{Cu}-\text{Cu}$ 2,70 Å (v prípade akvokomplexu 2,64 Å). Táto väzba je k rovine (010) sklonená pod uhlom $28^\circ 27'$ (v prípade akvokomplexu $34,6^\circ$) a jej projekcia do roviny (010) zvierá s osou c uhol 21° (v prípade akvokomplexu $32,5^\circ$). Kyslíky štyroch planárnych acetátových skupín koordinujú med' tým spôsobom, že každý z dvoch kyslíkov karboxylovej skupiny koordinuje jeden z atómov medi (obr. 8). Kyslíky karboxylových skupín vytvárajú



Obr. 8. Model molekuly tetraacetáto-dipyridín-mednatého komplexu.

okolo každého z atómov medi koordinačný kosoštvorec s dvojicou väzieb $\text{Cu}-\text{O}$ 1,93 Å a s druhou dvojicou 2,00 Å. Dvojica kyslíkov s dlhšou väzbou $\text{Cu}-\text{O}$ leží približne v rovine pyridínového kruhu (odklon 19°). Dvojica kratších väzieb $\text{Cu}-\text{O}$ je orientovaná kolmo na prvú dvojicu. Med' je z ťažiska koordinačného kosoštvorca vysunutá v smere väzby $\text{Cu}-\text{Cu}$ o 2,25 Å smerom k atómu dusíka. V akvokomplexe sú väzby $\text{Cu}-\text{O}$ približne rovnako dlhé: 1,97 Å. Priemerná vzdialenosť $\text{C}-\text{O}$ v karboxylových skupinách je 1,27 Å. Dusík pyridínového kruhu je vzdialený od medi o 2,06 Å. V akvokomplexe je táto poloha obsadená molekulou vody vo vzdialenosti $\text{Cu}-\text{O}$ 2,20 Å. Priemerná vzdialenosť atómov v pyridínovom kruhu je 1,39 Å.

Substitúciou molekúl vody pyridínom sa v štruktúre tetraacetáto-dipyridín-mednatého komplexu zväčšujú priestory medzi molekulami, čo sa prejavuje znížením hustoty kryštálov $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ v porovnaní s akvokomplexom. Hustota akvokomplexu je 1,92, kým pyridínový komplex má hustotu 1,58. Substitúciou sa súčasne mení i symetria štruktúry z monoklinickej na rombickej.

Na vypresňovaní polôh atómov pomocou trojrozsomernej syntézy sa pokračuje.

Práca sa vykonala na Katedre fyziky Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského za spolupráce s T. Veselskou.

Ďakujeme doc. dr. J. K. Šmogrovičovi za poskytnutie kryštálov tetraacetáto-dipyridín-mednatého komplexu.

Súhrn

Komplex octanu mednatého s pyridínom $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ kryštaluje v tmavozelených kryštáloch ortorombickej symetrie. Základná bunka o rozmeroch: $a = 13,08 \text{ \AA}$; $b = 8,59 \text{ \AA}$; $c = 19,57 \text{ \AA}$ obsahuje štyri štruktúrne jednotky. Priestorová grupa symetrie je $Pbca$. Rozmiestenie atómov v základnej bunke sa určilo pomocou Fourierových syntéz $\rho(xz)$ a $\rho(yz)$. Na vypresnenie polôh atómov sa použili „rozdielové“ syntézy.

Štruktúrnú jednotku komplexu octanu mednatého s pyridínom tvorí dvojjadrový komplex $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ s charakteristickou väzbou Cu—Cu $2,70 \text{ \AA}$. Väzba Cu—Cu sa vytvára prekryvaním $3d_{\delta}$ -orbitov atómov medi. Kyslíky planárnych acetátových skupín sú viazané súčasne k obidvom atómom medi. Každý z atómov medi je koordinovaný oktaedricky štyrmi kyslíkmi z acetátových skupín, ďalšou meďou z molekuly octanu mednatého a dusíkom pyridínovej molekuly. Kyslíky acetátových skupín koordinujú meď približne planárne. Protilahlé dvojice kyslíkov sa nachádzajú vo vzdialenostiach $1,93 \text{ \AA}$, resp. $2,00 \text{ \AA}$. Väzba Cu—N je $2,06 \text{ \AA}$. Pyridínové molekuly sú planárne s priemernou vzdialenosťou atómov v pyridínovom kruhu $1,39 \text{ \AA}$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА УКСУСНОКИСЛОЙ МЕДИ С ПИРИДИНОМ $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

Ф. ГАНИЦ, Д. ШТЕМПЕЛОВА, К. ГАНИЦОВА

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе
Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета Университета имени Коменского в Братиславе

Выводы

Комплекс уксуснокислой меди с пиридином $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ кристаллизует в темнозеленых кристаллах ромбической симметрии. Элементарная ячейка с размерами: $a = 13,08 \text{ \AA}$; $b = 8,59 \text{ \AA}$; $c = 19,57 \text{ \AA}$ содержит четыре структурные единицы. Пространственная группа симметрии является $Pbca$. Размещение атомов в элементарной ячейке определялось помощью фурьеровых синтезов $\rho(xz)$ и $\rho(yz)$. Для уточнения положений атомов употреблялись «разностные» синтезы.

Структурную единицу комплекса уксуснокислой меди с пиридином творит двухядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ с характеристической связью Cu—Cu $2,70 \text{ \AA}$. Связе Cu—Cu образуется перекрытием $3d_{\delta}$ орбит меди. Кислороды планарных уксуснокислых групп одновременно вяжутся к обоим атомам меди. Каждый из атомов меди координован октаэдрически кислородами из уксуснокислых групп, дальнейшим атомом меди из молекулы уксуснокислой меди и азотом пиридиновой молекулы. Кислороды уксуснокислых групп координуют мець приблизительно планарно. Противоположные пары кислородов находятся в расстояниях $1,93\text{--}2,00 \text{ \AA}$. Расстояние связи Cu—N $2,06 \text{ \AA}$. Молекулы пиридина планарны со средним расстоянием атомов в пиридиновом кольце $1,39 \text{ \AA}$.

Поступило в редакцию 31. 5. 1960 г.

KRISTALLSTRUKTUR DES KOMPLEXES KUPFER(II)-ACETAT MIT PYRIDIN $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

F. HANIC, D. ŠTEMPELOVÁ, K. HANICOVÁ

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Der Komplex aus Kupfer(II)-acetat mit Pyridin $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ kristallisiert in dunkelgrünen Kristallen von orthorhombischer Symmetrie. Die Elementarzelle mit den Dimensionen: $a = 13,08 \text{ \AA}$; $b = 8,59 \text{ \AA}$; $c = 19,57 \text{ \AA}$ enthält vier Struktureinheiten. Die Raumgruppe der Symmetrie ist $Pbca$. Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle wurde mit Hilfe der Fourier-Synthesen $\rho(xz)$ und $\rho(yz)$ ermittelt. Zur genauen Feststellung der Lagen der Atome wurden die „Differential-Synthesen“ verwendet.

Die Struktureinheit des Komplexes Kupfer(II)-acetat mit Pyridin bildet der Zweikernkomplex $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ mit der charakteristischen Bindung Cu—Cu $2,70 \text{ \AA}$. Die Bindung Cu—Cu wird durch Überdeckung der $3d_{\delta}$ Orbiten des Kupfers gebildet. Die Sauerstoffe der planaren Acetatgruppen sind gleichzeitig zu beiden Kupfern gebunden. Ein jedes der Kupferatome wird durch vier Sauerstoffe aus den Acetatgruppen, durch ein weiteres Kupferatom aus dem Kupfer(II)-acetatmolekül und durch den Stickstoff des Pyridinmoleküls oktaedrisch koordiniert. Die Sauerstoffe der Acetatgruppen koordinieren das Kupfer annähernd planar. Die gegenüberliegenden Sauerstoffpaare befinden sich in Entfernungen von $1,93 \text{ \AA}$ resp. $2,00 \text{ \AA}$. Die Bindung Cu—N ist $2,06 \text{ \AA}$. Die Pyridinmoleküle sind planar mit einer durchschnittlichen Entfernung der Atome in Pyridinring von $1,39 \text{ \AA}$.

In die Redaktion eingelangt den 31. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., Acta Cryst. 6, 227 (1953). — 2. Figgis B. N., Martin R. L., J. Chem. Soc. 1956, 837. — 3. Wilson A. I. C., Nature 150, 151 (1942). — 4. Hanic F., Chem. zvesti 9, 317 (1955). — 5. Viervoll H., Ögrim O., Acta Cryst. 2, 277 (1949).

Do redakcie došlo 31. 5. 1960

Adresa autorov:

Dr. inž. František Hanic, kandidát matematicko-fyzikálnych vied, prom. chem. Dalma Štempelová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.

Inž. Klára Hanicová, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského.