

Kondenzácia keto-formy a enol-formy acetónu účinkom mednatých iónov a amoniaku

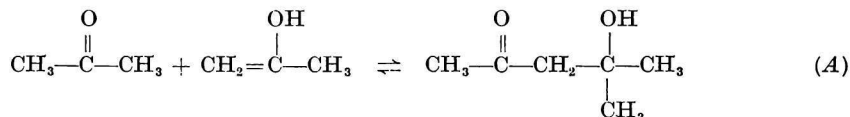
F. HANIC, M. SERÁTOR

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

V roztoku dusičnanu mednatého v acetóne dochádza účinkom plynného NH_3 ku kondenzácii, produktom ktorej je 2-imín-4-amínmetylpentán. Tento ligand vytvára prostredníctvom aminovej a imínovej skupiny s katiónom Cu^{2+} kryštalický stabilný komplex chelátového typu. Štruktúra komplexu sa potvrdila röntgenovou štruktúrnou analýzou. Chelátová väzba spôsobuje relatívnu stálosť dusičnanu bis(2-imín-4-amínmetylpentán)mednatého voči hydrolyze.

Ketóny s ohľadom na elektrónovú štruktúru a sférickú stavbu sú zlúčeniami menej reaktívnymi než aldehydy. Karbonylová skupina v ketónoch má menšiu afinitu k elektrónom než v aldehydoch, pretože alkylové skupiny silnejšie odpudzujú elektróny než samotný vodík. Okrem toho je i v adičných reakciách atóm vodíka reaktívnejší. Ku kondenzácii keto-formy a enol-formy acetónu za normálnych podmienok a za neprítomnosti katalyzátorov dochádza len v nepatrnej miere, pretože rovnováha reakcie



je prakticky úplne posunutá na stranu východiskových produktov.

Výťažok dvojacetónového alkoholu v reakcii (A) možno zvýšiť účinkom zásaditého katalyzátora ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) v extrakčnom prístroji [1].

Mednaté komplexy, ktoré kryštalizujú z acetónových roztokov, podliehajú v styku s roztokmi štruktúrnym zmenám, ktoré sa prejavujú v substitučných, resp. oxydačno-redukčných reakciách. K štruktúrnym zmenám dochádza i v samotných roztokoch mednatých komplexov v acetóne [2, 3]. Súhrnne boli tieto zmeny označené ako „starnutie“ acetónových roztokov. Spektrofotometrický výskum roztokov mednatých komplexov v acetóne ukázal [2—5], že kinetika týchto štruktúrnych zmien závisí predovšetkým od povahy ligandov v koordinačnej sfére medi.

Pri sledovaní týchto otázok sa doteraz neuvažovala možnosť kondenzačných reakcií molekúl acetónu. Priebeh kryštalizácie dusičnanu mednatého z acetónového roztoku, do ktorého sa zavádzal plynný NH_3 , však ukázal, že takéto

reakcie zrejme môžu nastať. Povahu týchto zmien sme sa pokúsili vysvetliť z údajov o štruktúre produktu, ktorý vykryštalizoval zo sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — NH_3 —acetón.

Experimentálna časť

Z roztokov dusičnanu meďnatého v acetóne, do ktorého sa zavádzal plynný NH_3 , zrážal sa spoiatku modrý produkt, ktorý sa postupne v acetónovom roztoku znovu rozpúšťal. Produkt, ktorý po niekoľkých dňoch kryštalizoval z roztoku, tvorili fialové ihličkovité kryštály. Pozoruhodnou vlastnosťou týchto kryštálov je ich relatívne veľká stálosť voči hydrolyze. Vo fialových kryštáloch sa stanovila meď, aminický dusík a dusičnanový dusík. Meď sa stanovila elektrolyticky, aminický dusík destilačne s KOH a dusičnaný po redukcii na NH_3 s Devardovou zliatinou destilačne. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

	% Cu	% N (amin.)	% N (NO_3^-)	<i>M</i>
Exp.	16,60	14,50	6,32	
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})_2(\text{NO}_3)_2$	15,28	13,47	6,74	415,9
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{13,75})_2(\text{NO}_3)_{1,5}$	16,52	14,58	5,47	384,4

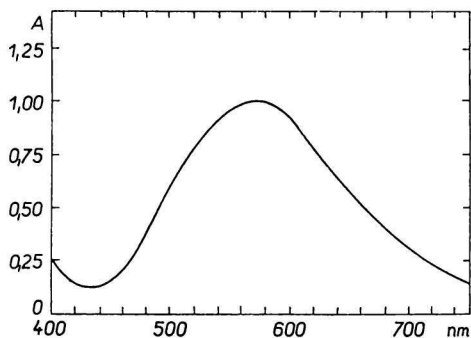
Molárny pomer $\text{Cu} : \text{N (aminický)} : \text{NO}_3 = 1 : 4,03 : 1,73$. Absorpčná krivka roztoku čerstvo pripravených fialových kryštálov vo viditeľnej oblasti je znázornená na obr. 1.

Pomocou röntgenografických údajov sme sa pokúsili určiť molekulovú váhu fialových kryštálov. Za tým účelom sme pomocou precesných a Weissenbergových snímkov určili parametre elementárnej bunky a jej symetriu. Monoklinická bunka má mriežkové konštanty:

$$a = 7,10 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad b = 14,63 \pm 0,04 \text{ \AA}; \quad c = 9,24 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad \beta = 99^\circ 21'$$

Priestorová grupa symetrie vyplynula zo systematického vynechávania reflexií. Prítomnosť reflexií typu $h0l$ je obmedzená podmienkou $l = 2n$, reflexie typu $0k0$ sú prítomné len pre $k = 2n$. Priestorová grupa je $P2_1/c$.

Na určenie molekulovej váhy sme použili údaj o hustote $d_{\text{exp}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ fialových kryštálov, ktorý sme zistili suspenzačnou metódou. Po dosadení hodnôt $d_{\text{exp}} = 1,448 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ a $V = 947,03 \text{ \AA}^3$ do vzťahu



Obr. 1. Absorpčná krivka vodného roztoku dusičnanu bis(2-imín-4-amínmetylpentán)-meďnatého.

Koncentrácia 0,5 %, hrúbka vrstvy 1 cm.

$$M = \frac{V(\text{cm}^3) \cdot 10^{-24} \cdot d_{\text{exp}}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}{n \cdot 1,6602 \cdot 10^{-24} (\text{g})} \quad (1)$$

vyplývala pre molekulovú váhu fialových kryštálov hodnota $826/n$. V prípade priestorovej grupy $P2_1/c$ môže n nadobudnúť hodnoty 2, 4, 8 atď. S ohľadom na to, že súčasťou štruktúrnej jednotky elementárnej bunky je minimálne $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{N}$, najnižšia možná molekulová váha fialových kryštálov je 246,6. Tento výsledok obmedzuje výber n na hodnotu 2 a experimentálne zistená molekulová váha fialových kryštálov je potom 413.

Atóm Cu obsadzuje v priestorovej grupe $P2_1/c$ dvojnásobnú polohu a , b , c alebo d v strede súmernosti $\bar{1}$. Zostatok molekuly je symetricky rozložený okolo stredu súmernosti, takže sumárny vzorec štruktúrnej jednotky možno napísať v tvare $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2$.

Podiel molekulovej váhy pripadajúci na X je 113. X zahrnuje tú časť štruktúrnej jednotky, ktorá okrem dvoch atómov dusíka môže obsahovať atómy C a O. Ak predpokladáme priemernú atómovú váhu atómov v časti štruktúrnej jednotky X rovnú 14, obsahuje táto časť molekuly 8 atómov.

Umiestenie atómov Cu v strede súmernosti ovplyvňuje difrakčný obraz kryštálu. Príspevok atómov medi k štruktúrnemu faktoru je $2f_{\text{Cu}}$ pre všetky reflexie hkl , ktoré spĺňajú podmienku $k + l = 2n$. Pre všetky ostatné reflexie je príspevok atómov medi nulový. V prípade reflexií hkl , ktoré spĺňajú podmienku $k + l = 2n$, možno preto očakávať prevažne pozitívne znamienko, ovplyvnené príspevkom medi.

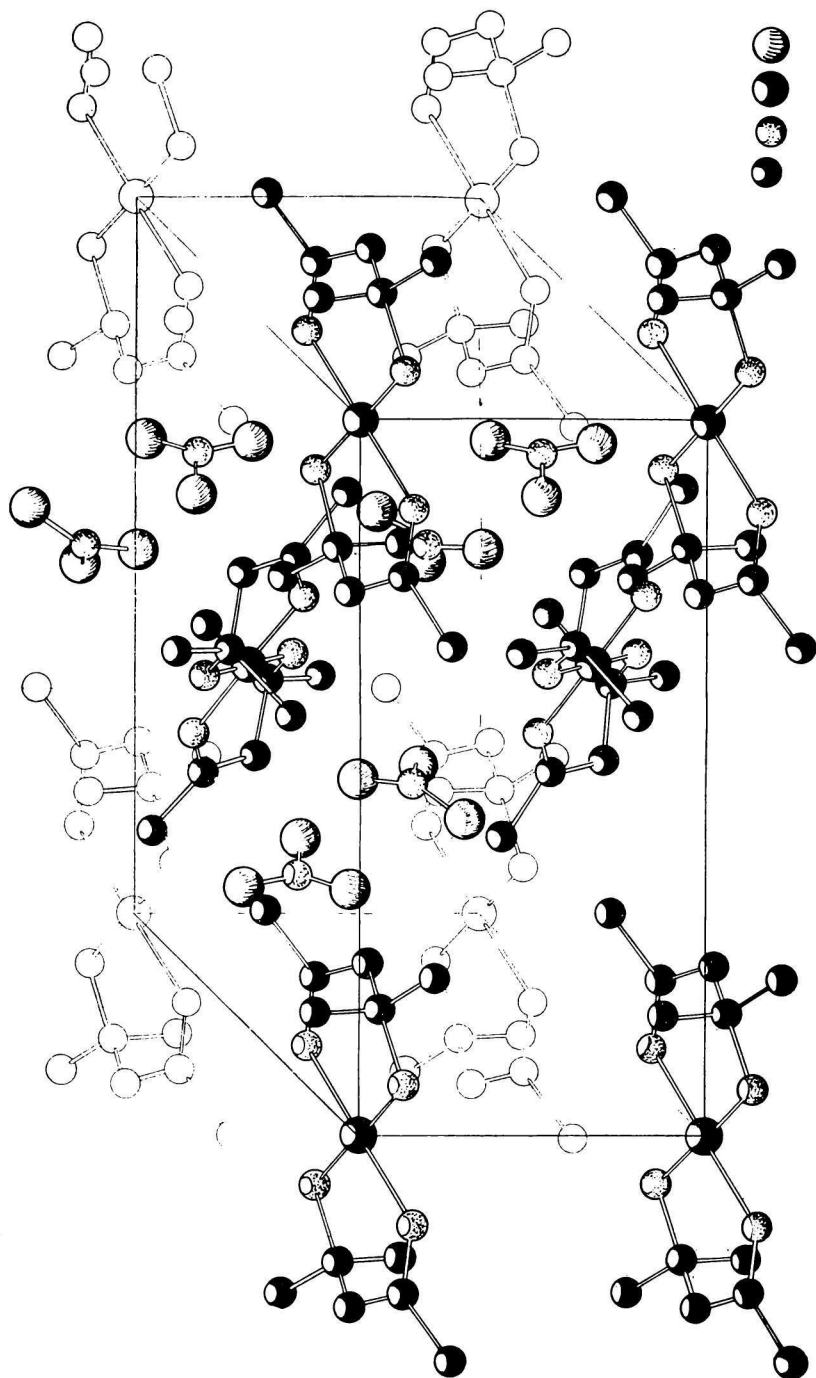
Prítomnosť atómu medi umožnila určiť rozmiestenie atómov v štruktúre pomocou priamej metódy. Predovšetkým bolo možné vypočítať trojrozmernú Fourierovu syntézu $g(x, y, z)$ pomocou koeficientov $F(hkl)$, ktorých indexy spĺňajú podmienku $k + l = 2n$. Znamienka týchto koeficientov s ohľadom na prevládajúci vplyv atómov Cu sme v prvom priblížení zvolili všetky pozitívne. V ďalšom procese vypresňovania sa len pri g z 562 koeficientov ukázala nevyhnutnosť zmeniť znamienko na opačné.

Trojrozmerná Fourierova syntéza vypočítaná pomocou koeficientov $F(hkl)$ s $k + l = 2n$ vedie k modelu štruktúry s vyššou symetriou. Vzniká A centrovaná mriežka. V smere osi b je orientovaná dvojnásobná rotačná os, resp. kolmo na ňu rovina symetrie namiesto pôvodnej dvojnásobnej skrútkovej osi a sklznej roviny c . Prítomnosť nových prvkov symetrie spôsobuje, že v polohách maxim možno lokalizovať dvojnásobný počet atómov v porovnaní s pôvodnou štruktúrou. Pri výbere správnych polôh atómov tvoriacich „molekulu“ sa vychádzalo z týchto princípov:

1. Skupina NO_3 sa zachováva v štruktúre s nezmenenou planárnou konfiguráciou.
2. Atóm Cu v strede súmernosti je koordinovaný štvorcovoplanárne ligandmi vo vzdialenosti približne 2 Å.
3. Medziatómové vzdialenosti chemicky viazaných atómov C, N, resp. O neklesnú pod hodnotu 1,1 Å.
4. Za predpokladu, že existuje interakcia molekúl acetónu s meďnatým komplexom, budú sa v štruktúre fialového produktu nachádzať skupiny atómov s podobným usporiadaním ako v acetóne.

Vďaka dobrej rozlíšiteľnosti 24 maxím v nezávislej časti trojrozmernej Fourierovej syntézy, vypočítanej pomocou koeficientov $F(hkl)$ s $k + l = 2n$, bolo možné veľmi rýchlo lokalizovať skupiny NO_3 , ako aj identifikovať polohy atómov vytvárajúcich štvorcovoplanárnu koordináciu okolo medi. Tým bolo možné určiť 6 správnych polôh atómov z možných 12.

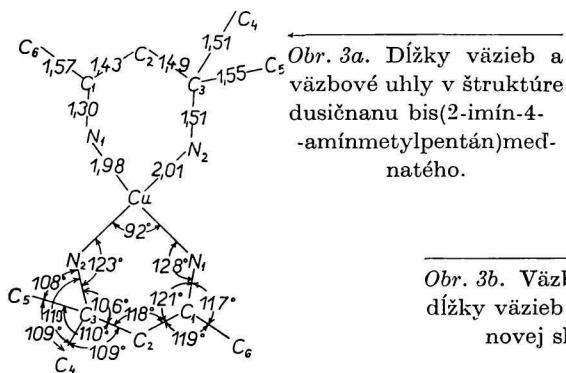
Lokalizácia ďalších 6 atómov v polohách 12 maxím sa opierala o princípy, formulované v bodoch 3 a 4. Lokalizácia viedla k neočakávanému výsledku. Všetkých 6 atómov



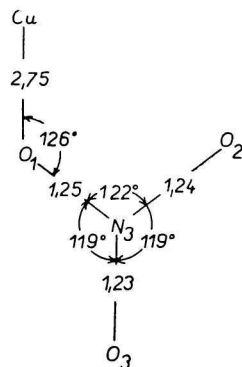
Obr. 2. Elementárna bunka dusičnanu bis(2-imín-4-aminmetylpentán)mednatého.

spolu s 2 atómami, ktoré priamo koordinujú meď, vytvárajú symetrickú polovicu molekuly, ktorej tvar je znázornený na obr. 2 a 3.

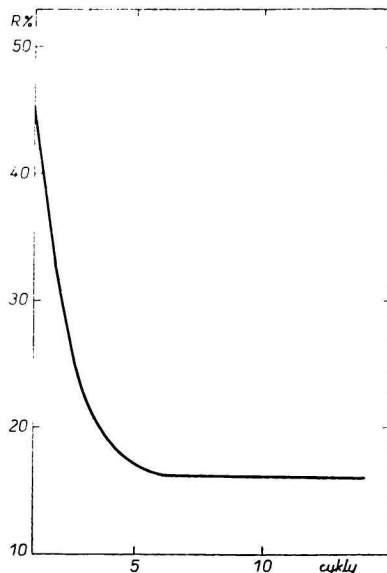
Polohy atómov sa vypresnili metódou najmenších štvorcov [6]. Polohy atómov, z ktorých sa vychádzalo pri vypresňovaní, určili sa pomocou trojrozmernej Fourierovej syntézy, počítanej pomocou koeficientov $F(hkl)$ s $k + l = 2n$. Jednotlivé polohy atómov sa okrem toho kontrolovali z rozloženia maxím v trojrozmernej Pattersonovej syntéze $P(uvw)$. Rozloženie maxím v obidvoch funkciách bolo veľmi podobné. Na vypresnenie štruktúrnych parametrov (polohy atómov, individuálne teplotné faktory, škálové konštanty jednotlivých vrstevníc) sa využili nenulové reflexie. V priebehu 14 cyklov poklesol faktor spoľahlivosti $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ z hodnoty 0,456 na hodnotu 0,161.



Obr. 3b. Väzbové uhly a dĺžky väzieb pri dusičnanej skupine.



Značne vysoká hodnota faktora R na začiatku vypresňovania bola spôsobená predovšetkým chybami v stanovení škálových konštant jednotlivých vrstevníc. Pokles faktora R v priebehu jednotlivých cyklov je znázornený na obr. 4. Výsledné súradnice atómov a individuálne teplotné faktory spolu so štandardnými odchýlkami sú uvedené v tab. 2. Je pozoruhodné, že najvyššiu hodnotu individuálneho izotropného teplotného faktora vykazujú „koncové“ uhliky C_4 , C_5 a C_6 dvojacetónového reťazca, viazaného na meď a kyslíky skupiny NO_3 , čo možno pravdepodobne vysvetliť väčšími teplotnými kmitmi v porovnaní s ostatnými atómami. V prípade skupiny NO_3 treba brať do ohľadu aj okolnosť, že môže dochádzať k väzbe $\text{Cu}-\text{N}$ substitúciou vodíka v skupine $-\text{NH}_2$ alebo $=\text{NH}$, v dôsledku čoho by sa potom mohol štatisticky znižovať počet polôh obsadených skupinami NO_3 . Túto možnosť potvrdzuje i výsledok chemických analýz, uvedený v tab. 1.



Obr. 4. Pokles faktora spoľahlivosti R v priebehu 16 cyklov vypresňovania štruktúrnych parametrov metódou najmenších štvorcov.

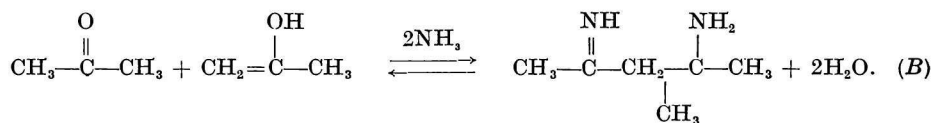
Tabuľka 2
Výsledné parametre atómov

Atóm	x/a	y/b	z/c	B
Cu	0	0	0	$1,95 \pm 0,08$
O ₁	$0,458 \pm 0,002$	$0,379 \pm 0,001$	$0,458 \pm 0,002$	$3,83 \pm 0,30$
O ₂	$0,193 \pm 0,002$	$0,407 \pm 0,001$	$0,312 \pm 0,002$	$3,19 \pm 0,27$
O ₃	$0,448 \pm 0,002$	$0,378 \pm 0,001$	$0,226 \pm 0,002$	$3,95 \pm 0,31$
N ₁	$0,873 \pm 0,002$	$0,113 \pm 0,001$	$0,051 \pm 0,001$	$1,91 \pm 0,26$
N ₂	$0,233 \pm 0,002$	$0,026 \pm 0,001$	$0,149 \pm 0,001$	$1,34 \pm 0,22$
N ₃	$0,367 \pm 0,002$	$0,390 \pm 0,001$	$0,333 \pm 0,002$	$1,84 \pm 0,26$
C ₁	$0,951 \pm 0,003$	$0,181 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,002$	$1,14 \pm 0,26$
C ₂	$0,153 \pm 0,003$	$0,182 \pm 0,001$	$0,200 \pm 0,002$	$1,93 \pm 0,31$
C ₃	$0,236 \pm 0,003$	$0,096 \pm 0,001$	$0,270 \pm 0,002$	$1,64 \pm 0,29$
C ₄	$0,444 \pm 0,003$	$0,116 \pm 0,001$	$0,344 \pm 0,002$	$2,85 \pm 0,38$
C ₅	$0,127 \pm 0,004$	$0,056 \pm 0,002$	$0,383 \pm 0,003$	$3,94 \pm 0,46$
C ₆	$0,823 \pm 0,003$	$0,267 \pm 0,001$	$0,145 \pm 0,002$	$3,62 \pm 0,43$

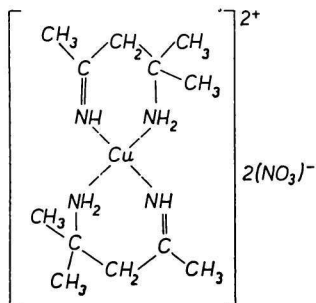
x/a , y/b , z/c sú frakčné súradnice atómov, B je individuálny teplotný faktor.

Diskusia

Najpozoruhodnejším výsledkom štruktúrnej analýzy fialového produktu kryštalizujúceho z roztoku dusičnanu meďnatého v acetóne, do ktorého sa zavádzal prúd plynného NH₃, bol dôkaz, že za uvedených podmienok dochádza ku kondenzácii acetónu:



Produkt kondenzácie je 2-imín-4-amínmetylpentán, ktorý prostredníctvom aminovej a imínovej skupiny vytvára s kationmi Cu²⁺ stabilný komplex chelátového typu:



Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly komplexu sú znázornené na obr. 3a—b. Atómy dvojacetónového reťazca C_1 , C_2 , C_3 , N_1 , N_2 spolu s Cu vytvárajú stabilný šesťčlenný kruh, ktorý však nemá rovinné usporiadanie. Planárne usporiadanie má skupina atómov N_1 , C_1 , C_2 a C_6 organickej časti komplexného katiónu, ktorá zahŕňa dvojité väzby >C=NH . Koordinácia atómu C_3 je tetraedrická s väzbovými uhlami: 106° , 108° , 109° , 110° , 110° , 109° . V dĺžke väzieb C_1-N_1 a C_3-N_2 je pozoruhodný rozdiel, ktorý zodpovedá rozdielu dĺžok jednoduchej väzby $C-NH_2$ a dvojitej väzby $C=NH$. Dĺžka väzby C_1-N_1 je $1,30 \text{ \AA}$, zatiaľ čo pre dĺžku väzby C_3-N_2 sa zistila hodnota $1,51 \text{ \AA}$. Dusík imínovej skupiny koordinuje meď vo vzdialenosti $1,98 \text{ \AA}$, kým amínová skupina vytvára koordinačnú väzbu o dĺžke $Cu-N$ $2,01 \text{ \AA}$. Koordinácia 4 atómov N okolo Cu je v dôsledku umiestenia atómu medi v strede súmernosti planárna. Uhol N_1-Cu-N_2 je 92° . V tab. 3 sú pre porovnanie uvedené medziatómové vzdialenosti $Cu-N$, vytvárané amínovými, resp. imínovými skupinami v koordinačnej sfére medi pri rozličných kryštalických zlúčeninách, ktorých štruktúry boli rozriešené. Výsledky štruktúrnej analýzy 2-imín-4-amínmetylpentánového komplexu dusičnanu mednatého sú v súlade s údajmi uvedenými v tab. 3. Dusičnanové skupiny NO_3 dopĺňajú koordináciu medi na tetragonálne bipyramidálnu vo vzdialenosti $Cu-O$ $2,75 \text{ \AA}$ a obsadzujú vrcholy pretiahnutého koordinačného polyédra. Dusičnanová skupina však nie je s ohľadom na meď orientovaná symetricky, ale väzbový uhol $Cu-O-N$ cez kyslík O_1 je 126° (obr. 3b). Väzba $Cu-O_1$ medzi meďou a kyslíkom dusičnanovej skupiny je orientovaná približne kolmo na rovinu koordinačného štvorca CuN_4 . Uhol O_1-Cu-N_1 je 92° a uhol O_1-Cu-N_2 je 96° . Uhlíkový atóm C_2 , ktorý viaže tetraedrickú a planárnu skupinu dvojacetónového reťazca, vytvára s centrálnymi uhlíkmi C_1 a C_3 týchto polyédrov uhol 118° , ktorý je niečo väčší než ideálny tetraedrický uhol. Veľkosť tohto uhla ovplyvňuje pravdepodobne snaha chelátotvorných skupín dvojacetónového reťazca vytvoriť okolo atómu medi planárne štvorcové usporiadanie ligandov.

Dusičnanová skupina je planárna s priemernou dĺžkou väzieb $N-O$ $1,24 \text{ \AA}$. Dĺžka väzby $N-O$ medzi dusíkom a kyslíkom, cez ktorý je dusičnanová skupina viazaná na meď, je len o málo dlhšia než ostatné väzby v dusičnanovom ióne (obr. 3b). Komplexné ióny $Cu[NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)=NH]^{2+}$ sú v kryštálovej štruktúre viazané prostredníctvom skupín NO_3^- . Ide pritom pravdepodobne o väzbu prostredníctvom vodíkových mostíkov typu $N-H \dots O$ medzi amínovou a imínovou skupinou s kyslíkom dusičnanovej skupiny. Napríklad medziatómové vzdialenosti kyslíka O_2 a atómov dusíka N_1 a N_2 zo skupín $=NH$, resp. $-NH_2$, ktoré patria dvom komplexným iónom medi, sú $2,92 \text{ \AA}$ a $2,94 \text{ \AA}$. Väzby tohto typu podmieňujú aj rast kryštálov v smere

Tabuľka 3

Komplexné zlúčeniny Cu(II) s dusíkatými ligandmi

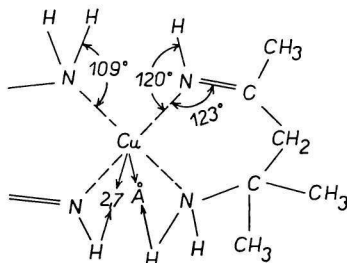
Látka	Dusíkatý ligand	Koordinačné číslo	Zafarbenie kryštálov	Medziatómová vzdialenosť (Å)	Literatúra
[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ · H ₂ O	amoniak	4 + 4 + 1	modrofialové	Cu—NH ₃ 2,04; 2,06	[7, 8]
Cu(NH ₃) ₂ CO ₃	amoniak	4 + 1	tmavomodré	Cu—NH ₃ 1,81; 2,02	[9, 10]
α-Cu(NH ₃) ₂ Br ₂	amoniak	4 + 2	svetlomodré	Cu—NH ₃ 1,93	[11]
Cu(NH ₃) ₅ (ClO ₄) ₂ · NH ₄ ClO ₄	amoniak	4	modré	Cu—NH ₃ 2,05	[12]
[CuCl ₂ (NH ₂ · CH ₂ · CH ₂ · NH ₂) ₂] · H ₂ O	etyléndiamín	4 + 2	modrofialové	Cu—NH ₂ 1,98; 1,98; 1,99; 1,99	[13]
[CuBr ₂ (NH ₂ · CH ₂ · CH ₂ · NH ₂) ₂] · H ₂ O	etyléndiamín	4 + 2	modrofialové	Cu—NH ₂ 1,97; 1,98; 1,98; 1,98	[13]
[Cu(NH ₂ · CH ₂ · CH ₂ · NH ₂)Cl ₂]	etyléndiamín	4 + 1 + 1	azúrovomodré	Cu—NH ₂ 2,02; 2,07	[14]
Cu(NH ₂ · C ₃ O ₆ CO ₂) ₂ · 2H ₂ O	β-aminobutyriát	4 + 2	tmavomodré	Cu—NH ₂ 1,992	[15]
Cu(NH ₂ · CH ₂ CO · N(CH ₂ CO ₂)) · 3H ₂ O	glycylglycinát	4 + 2	tmavomodré	Cu—NH ₂ 2,018; 2,045	[16]
K ₂ [Cu(NHCONHCONH) ₂] · 4H ₂ O	biuretán	4 + 2	fialovočervené	Cu—NH 1,932; 1,938	[17]
Cu(C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄) · 2H ₂ O	prolinát	4 + 2	tmavomodré	Cu—N 1,99	[18]
Cu(C ₄ N ₂ O ₂ H ₈) ₂	dimetylglyoximát	4 + 1	vínovočervené	Cu—N 1,91; 1,93; 1,95; 1,96	[19]
[Cu(C ₅ H ₅ N) ₂ Cl ₂]	pyridín	4 + 2	modré	Cu—N 2,02	[20, 21]
Cu ₂ (CH ₃ · CO ₂) ₄ · 2C ₅ H ₅ N	pyridín	4 + 1 + 1	modrozelené	Cu—N 2,122; 2,129 (monokl.) Cu—N 2,186 (ortoromb.)	[22] [23]
[Cu(C ₅ H ₅ N) ₂ Br ₂]	pyridín	4 + 2	zelené	Cu—N 1,99	[24]

osi a . Väzba typu $—Cu—O—N—O—Cu—$ sa v štruktúre neuskutočňuje, pretože



dusičnanová skupina je k atómu Cu viazaná iba jedným kyslíkom. Ďalšie dva kyslíky sú vzdialené od atómov Cu susedných skupín v minimálnej vzdialenosti 4,20 Å.

Polohy vodíkov v skupinách $=NH$ a $—NH_2$ síce nie je možné pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy určiť, avšak z niektorých úvah o sférickom usporiadaní atómov v organických zlúčeninách v závislosti od povahy väzieb možno vypočítať vzdialenosť $Cu \dots H$. Situácia je znázornená na obr. 5.



Obr. 5. Geometrické usporiadanie atómov pri výpočte medziatómovej vzdialenosti $Cu \dots H$.

Za predpokladu, že dĺžka väzby $N—H$ je približne 1,1 Å, uhol $Cu—N—H$ v prípade imínovej skupiny je $\sim 120^\circ$ a v prípade amínovej skupiny $\sim 109^\circ$ (dĺžka väzby $Cu—N_1$ a $Cu—N_2$ je známa zo štruktúrnej analýzy), vychádza pre vzdialenosť $Cu \dots H$ približne hodnota 2,7 Å.

Štruktúrne parametre kryštálovej štruktúry dusičnanu bis-2-imín-4-amín-metylpentánu mednatého sú ďalej vypresňované z trojrozmerných difrakčných údajov pomocou metódy najmenších štvorcov a diferenčných syntéz [6].

Ďakujeme prof. D. Hodgkinovej a akademikovi A. A. Grinbergovi za veľmi podnetné diskusie.

Ďakujeme švédskemu výpočtovému stredisku Swedish Board of Computing Machinery za poskytnutie výpočtového času na počítačoch BESK a FACIT EDB.

Trojrozmerná Fourierova a Pattersonova syntéza sa vypočítali vo výpočtovom stredisku SAV na samočinnom počítači ZRA-1.

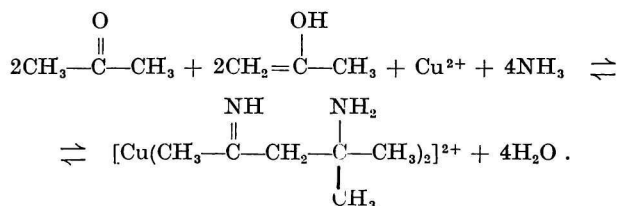
Ďakujeme odbornej laborantke O. Šalyovej za spracovanie pomocných výpočtov a grafov.

КОНДЕНСАЦИЯ КЕТО- И ЭНОЛЬ-ФОРМЫ АЦЕТОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ МЕДИ В АММИАКЕ

Ф. Ганиц, М. Сератор

Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава
Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В ацетонном растворе нитрата меди под влиянием газообразного аммиака происходит конденсация по следующей схеме:



Образуется хелатосоединение азотнокислой бис(2-имин-4-аминметилпентан)меди. Структура комплекса была разрешена прямыми методами рентгеноструктурного анализа. Моноклинные фиолетовые кристаллы имеют следующие параметры элементарной ячейки:

$$a = 7,10 \pm 0,03 \text{ \AA}; b = 14,63 \pm 0,04 \text{ \AA}; c = 9,24 \pm 0,02 \text{ \AA}; \beta = 99^\circ 21'$$

Пространственная группа симметрии $P2_1/c$; $N = 2$; $d_{\text{exp}} = 1,448 \text{ гсм}^{-3}$. Атом меди расположен в центре квадрата с амино и иминогруппами по углам; расстояние $\text{Cu}-\text{NH}$ 1,98 Å, $\text{Cu}-\text{NH}_2$ 2,01 Å. Следующие две азотнокислые группы приводят к октаэдрическому расположению лигандов около атома меди; расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ 2,75 Å. Имеется существенное различие в межатомных расстояниях $\text{C}=\text{NH}$ и $\text{C}-\text{NH}_2$ 1,30 Å или 1,51 Å. Комплексные ионы связаны между собой в кристаллической структуре водородной связью через NO_3 группы. Фиолетовая окраска кристаллов объясняется присутствием четырех пептидных атомов азота в координационной сфере меди. Хелатная связь лигандов сообщает относительную устойчивость комплекса по отношению к гидролизу.

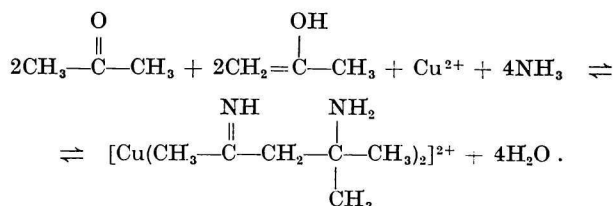
Preložila T. Dillingerová

THE CONDENSATION OF KETO- AND ENOL-FORMS OF ACETONE
IN THE REACTION WITH COPPER(II) IONS AND AMMONIA

F. Hanic, M. Serátor

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava.
Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava

In the solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in acetone and under the influence of gaseous NH_3 , a condensation is taking place according to the following reaction scheme:



A chelate compound copper(II)-bis(2-imine-4-amine methylpentane) nitrate is arising. The structure of this complex compound has been explained by direct methods of X-ray structure analysis. The lattice parameters of the violet crystals are:

$$a = 7,10 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad b = 14,63 \pm 0,04 \text{ \AA}; \quad c = 9,24 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad \beta = 99^\circ 21'$$

Space group $P2_1/c$; $N = 2$; $d_{\text{exp}} = 1,448 \text{ gcm}^{-3}$. The copper atom is square planar coordinated by four amine- and imine-groups at the distances $\text{Cu}-\text{NH}$ 1,98 Å and $\text{Cu}-\text{NH}_2$ 2,01 Å. Two nitrate groups complete the octahedral coordination of copper atom with interatomic distances $\text{Cu}-\text{O}$ 2,75 Å. A significant difference exists between the bond lengths $\text{C}=\text{NH}$ and $\text{C}-\text{NH}_2$ 1,30 Å and 1,51 Å, respectively. In the crystal structure, the complex ions are connected through hydrogen bonds. NO_3 -groups participate on hydrogen bonds, too. The violet colour of crystals is caused by copper(II) coordinated by four peptide nitrogen atoms. The chelate bonds effect the comparative stability of the complex compound against hydrolysis.

Preložil F. Hanic

LITERATÚRA

1. Cram D. J., Hammond G. S., *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Book Comp., New York 1959.
2. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 612 (1956).
3. Gažo J., Šramko T., *Chem. zvesti* **11**, 633 (1957).
4. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
5. Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 479. Proceedings of the Symposium Held at Wroclaw, Pergamon Press, Oxford 1964.
6. Hanic F., Lundgren G., Neuvěřené výsledky.
7. Simerská M., *Czech. J. Phys.* **4**, 277 (1954).
8. Mazzi F., *Acta Cryst.* **8**, 137 (1955).
9. Hanic F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **32**, 305 (1962).
10. Hanic F., *Chem. zvesti* **17**, 365 (1963).
11. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
12. Bukowska M., Poraj-Košic M. A., *Kristallografija* **5**, 140 (1960).
13. Mazzi F., *Rend. della Soc. Min. Ital.* **9**, 3 (1953).
14. Giuseppetti G., Mazzi F., *Rend. della Soc. Min. Ital.* **11**, 3 (1955).
15. Bujan R. F., Poljak R. J., Tomita K. I., *Acta Cryst.* **14**, 1125 (1961).
16. Strandberg B., Lindqvist I., Rosenstein R., *Krist.* **116**, 266 (1961).
17. Freeman H. C., Smith J. E. W. L., Taylor J. C., *Acta Cryst.* **14**, 407 (1961).
18. Mathieson A. McL., Welsh H. K., *Acta Cryst.* **5**, 599 (1952).

19. Frasson E., Bardi R., Bezzi S., *Acta Cryst.* **12**, 201 (1959).
20. Kabalkina S. S., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **110**, 1013 (1956).
21. Dunitz J. D., *Acta Cryst.* **10**, 307 (1957).
22. Barclay G. A., Kennard C. H. L., *J. Chem. Soc.* **1961**, 5244.
23. Hanic F., Štempelová D., Hanicová K., *Chem. zvesti* **15**, 102 (1961); *Acta Cryst.* (v tlači).
24. Kupčík V., Ďurovič S., *Czech. J. Phys. B* **10**, 182 (1960).

Do redakcie došlo 13. 4. 1964

Adresa autorov:

Doc. dr. inž. František Hanic, C. Sc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Inž. Miroslav Serátor, C. Sc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.