

Komplexné zlúčeniny meďnaté s organickými ligandmi (IV) Modifikácie bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu

J. GARAJ, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

*Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,
k 65. narodeninám*

V práci sa referuje o existencii dvoch izomérnych foriem bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu a o prechodných preparátoch tejto zlúčeniny, vzniknutých v závislosti od podmienok prípravy. Ich rozlíšenie sa uskutočnilo na základe porovnania röntgenových práškových záznamov.

Štúdium izomérie meďnatých zlúčenín má teoretické i praktické dôvody [1]. Aplikovaním postupov analogických s postupmi pri platnatých komplexoch [2—3] sa nepozorovala analógia v štruktúre meďnatých komplexov. Geometrické izoméry meďnatých zlúčenín s jednofunkčnými ligandmi sa dosiaľ nepozorovali. Podarilo sa pripraviť rozličné modifikácie meďnatých zlúčenín [2—8], avšak len pri niektorých z nich sa vyriešili štruktúry dvoch modifikácií [7, 9—12].

Pozoruhodná je skutočnosť, že v niektorých prípadoch sa pripravil celý rad tzv. prechodných preparátov, ktoré predstavujú postupný prechod od jednej modifikácie k druhej [2, 14, 15]. V súvislosti s tým je zaujímavý poznatok o vzájomnej premene jednotlivých izomérnych foriem dibromo-diamomeďnatého komplexu účinkom zvýšenej teploty a tlaku [13].

Teoretická interpretácia pozorovaných prípadov izomérie a existencie prechodných preparátov pri meďnatých komplexoch, vyslovená na báze kvantovomechanických predstáv, predpokladá existenciu tzv. afínnej izomérie [16, 17].

V predkladanej práci sa študuje vznik izomérnych foriem bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu [18—20] v závislosti od spôsobu ich prípravy.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a bezvodý salicylan meďnatý sa pripravili podľa [21]. Pyridín a použité rozpúšťadlá boli analyticky čisté alebo najčistejšie. Pred upotrebením sa ešte čistili laboratórnymi postupmi.

Získané preparáty sa skúmali práškovými röntgenovými metódami. Snímkovalo sa na práškovom difraktografe čs. výroby GON III s automatickou registráciou difrakčného žiarenia. Použilo sa $\text{CuK}\alpha$ žiarenie.

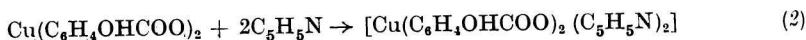
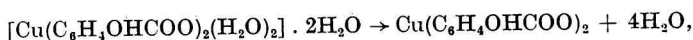
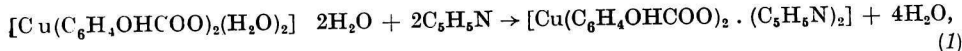
Podmienky snímkovania: napätie 36 kV, prúd 12 mA, časová konštanta prístroja 4, intenzita 500. Rýchlosť posunu ramena a papiera bola $1^\circ/\text{min.}$, resp. 1 cm/min.

Príprava preparátov bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu

a) Reakcie kryštalického dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a bezvodého salicylanu meďnatého s parami pyridínu

Reakcie sa uskutočnili pri laboratórnej teplote uchovávaním návažkov východiskových látok v uzatvorenom exsikátore nad voľne sa vyparujúcim pyridínom. V priebehu reakcií sa tyrkysové sfarbenie dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, resp. zelenohnedé sfarbenie bezvodého salicylanu meďnatého postupne menilo na modré sfarbenie vznikajúceho bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu. Po 24 hodinách sa vzorky premiestili do exsikátora nad kyslíčnik fosforečný a sušili sa pri laboratórnej teplote a zníženom tlaku (20–30 torr) do ustálenia váhy. V každom prípade sa navažoval dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, ktorý sa pri reakcii použil priamo (1) alebo po dehydratácii nad kyslíčnikom fosforečným pri laboratórnej teplote a zníženom tlaku (20–30 torr) ako bezvodý salicylan meďnatý (2).

Predpokladaný priebeh reakcií podľa rovníc:



sa potvrdil porovnaním váhy jednotlivých vzoriek vzniknutého bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu s vypočítanými hodnotami. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Vypočítané a zistené váhy vzoriek bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu, získaných z návažkov dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu

Návažok (g)	Váhy vzoriek po reakcii		Rozdiel (g)	Označenie preparátu
	vypočítané (g)	zistené (g)		
2,0001	2,4205	2,4223	+ 0,0018	I
3,0005	3,6312	3,6342	+ 0,0030	
2,5052	3,0318	3,0304	– 0,0014	II
3,4992	4,2348	4,2359	+ 0,0011	

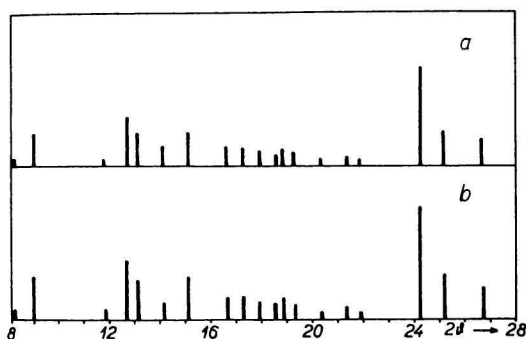
Analýza

Zloženie vzniknutého bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu sa overilo aj na základe stanovenia obsahu medi v jednotlivých preparátoch chelátometricky. Uvedené výsledky sú priemerom troch stanovení.

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)

vypočítané:	12,81 % Cu;	Označenie preparátu
zistené:	12,83 % Cu,	I
	12,76 % Cu.	II

Difrakčné záznamy látok I a II sú uvedené na obr. 1.



Obr. 1. Difrakčné práškové záznamy vzorky I (a) a vzorky II (b).

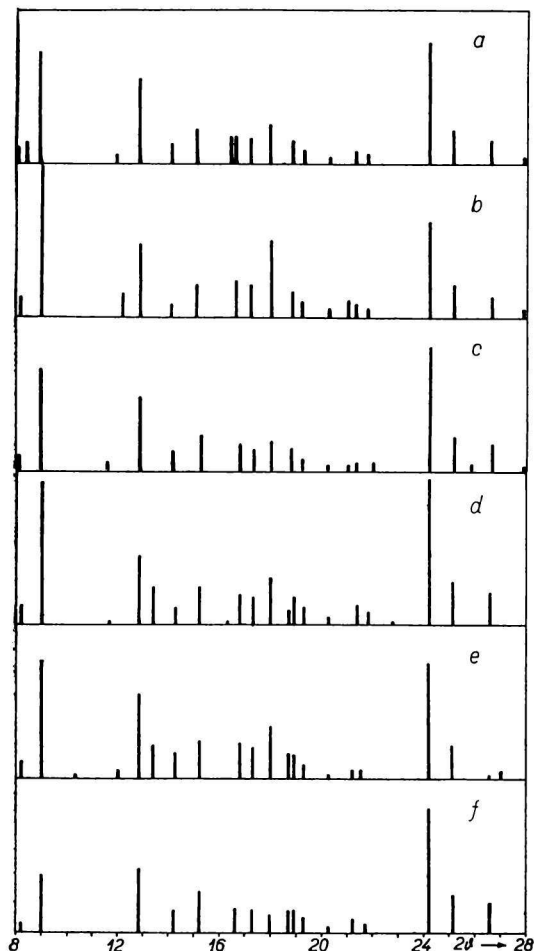
b) Reakcie bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu s pyridínom v etanolových roztokoch

Reakcie sa uskutočnili pri laboratórnej teplote premiešaním roztokov východiskového mednatého komplexu a pyridínu v molárnom pomere 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 12, 1 : 18. Použil sa vždy roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) v 50 ml etanolu a roztoky 1,9 g ($2,44 \cdot 10^{-2}$ M), 3,9 g ($4,88 \cdot 10^{-2}$ M), 5,8 g ($7,32 \cdot 10^{-2}$ M), 11,6 g ($1,46 \cdot 10^{-1}$ M) alebo 17,4 g ($8,78 \cdot 10^{-1}$ M) pyridínu v 20 ml etanolu. Z reagujúcich sústav sa po niekoľkých minútach vylučovali modro sfarbené kryštalické produkty, ktoré sa po izolovaní a premytí etanolom a éterom sušili pri laboratórnej teplote, najprv voľne, potom v exsikatore nad kyslíčným fosforečným pri zníženom tlaku (20–30 torr). Výnimku tvorila reagujúca sústava s molárnym pomerom východiskových látok 1 : 2. V tomto prípade sa nepodarilo izolovať definovaný produkt. Syntéza bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu (VIII) v reagujúcej sústave s veľkým nadbytkom pyridínu sa uskutočnila aj odlišným postupom: 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu sa rozpustilo v 25 ml mierne zahriateho pyridínu a získaný roztok sa po vychladnutí v chladničke zriedil 80 ml etanolu. Vylúčený modro sfarbený kryštalický produkt sa izoloval, premyl a sušil rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch.

Okrem toho sa pripravil bis(salicyláto)dipyridínmednatý komplex (IV) prídavkom kyseliny salicylovej do reagujúcej sústavy. Použil sa roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) a 1,7 g kyseliny salicylovej ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) v 50 ml etanolu a roztok 3,9 g pyridínu ($4,88 \cdot 10^{-2}$ M) v 20 ml etanolu. Po premiešaní

roztokov východiskových látok sa spontánne vylúčil modro sfarbený mikrokryštalický produkt, ktorý sa izoloval, čistil a sušil rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch.

Zloženie izolovaných preparátov bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu sa overilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka. Obsah medi sa stanovil chelátometricky, obsah dusíka metódou podľa Dumasa. Výsledky analýz sú uvedené v tab. 2 a difrakčné záznamy látok *III* až *VIII* sú na obr. 2.



Obr. 2. Difrakčné práškové záznamy látok pripravených z alkoholického prostredia pri izbovej teplote roztoku.

a) záznam vzorky *III*; b) záznam vzorky *V*; c) záznam vzorky *IV*; d) záznam vzorky *VI*; e) záznam vzorky *VII*; f) záznam vzorky *VIII*. Difrakčný záznam vzorky *V* je charakteristický pre látku zloženia $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$, konvenčne označené ako α -modifikácie.

Preparáty bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu sa získali aj kryštalizáciou z chladnúcich etanolových roztokov tejto zlúčeniny, nasýtených pri teplote bodu varu rozpúšťadla. Nasýtené roztoky sa pripravili reakciou 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvo-mednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) a 3,9 g pyridínu ($4,88 \cdot 10^{-2}$ M) s prísadou 1,7 g kyseliny salicylovej ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) v práve potrebnom množstve vrúceho etanolu (ca 350 ml). Modro sfarbené kryštalické produkty, vylúčené pri ochladzovaní prefiltrovaných horúcich roztokov, izolovali sa a sušili už opísaným spôsobom. V jednom prípade sa proces

kryštalizácie neovplyvňoval (IX). V druhom prípade (X) sa horúci roztok ešte pred vylúčením prvých kryštálikov očkoval rozotreným preparátom I (získaným reakciou kryštalického dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s parami pyridínu).

Analýza

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)

vypočítané: 12,81 % Cu, 5,65 % N; Označenie preparátu
 zistené: 12,77 % Cu, 5,48 % N, IX
 12,69 % Cu, 5,80 % N. X

Práškové röntgenové snímky týchto látok sú na obr. 3.

Tabuľka 2

Analytické zhodnotenie preparátov bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu, izolovaných zo sústav v etanole

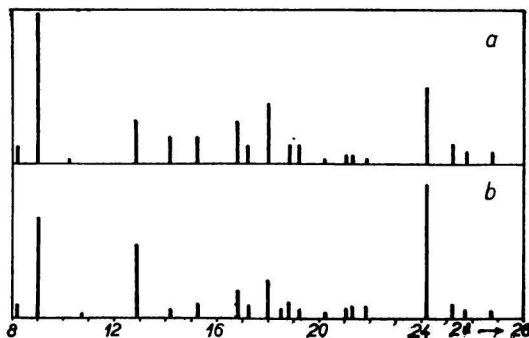
Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)

vypočítané: 12,81 % Cu, 5,65 % N

Molárny pomer východiskových látok $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] : \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	% Cu	% N	Označenie preparátu
1 : 4	12,86	5,49	III
1 : 4 (+ kyselina salicylová)	12,74	5,60	IV
1 : 6	12,69	5,79	V
1 : 12	12,74	5,52	VI
1 : 18	12,70	5,80	VII
zrážaný etanolom z roztoku v pyridíne	12,71	5,84	VIII

Obr. 3. Difrakčné práškové záznamy látok pripravených z alkoholického prostredia pri vyššej teplote roztokov.

a) záznam vzorky IX; b) záznam vzorky X.



c) Reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s pyridínom v acetónových roztokoch

Reakcie sa uskutočnili pri laboratórnej teplote s molárnym pomerom východiskového meďnatého komplexu a pyridínu 1 : 2, 1 : 4 a 1 : 6. Sústava s molárnym pomerom východiskových látok 1 : 4 sa okrem toho pripravila aj s prísadou kyseliny salicylovej v ekvimolárnom pomere vzhľadom na bis(salicyláto)diakvomeďnatý komplex. Použil sa vždy roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v 40 ml acetónu a roztoky príslušných množstiev pyridínu (pozri reagujúce sústavy v etanolových roz-

Tabuľka 3

Analýza preparátov bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu, izolovaných zo sústav v acetóne

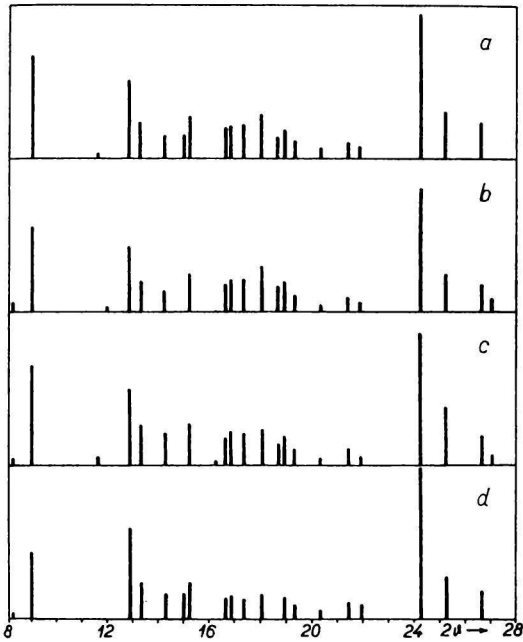
Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)
vypočítané: 12,81 % Cu, 5,65 % N

Molárny pomer východiskových látok $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] : \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	% Cu	% N	Označenie preparátu
1 :	13,04	5,40	XI
1 : 4	12,79	5,58	XII
1 : 4 (+ kyselina salicylová)	12,86	5,49	XIII
1 : 6	12,62	5,90	XIV

tokoch) v 15 ml acetónu. Bis(salicyláto)dipyridínmeďnatý komplex kryštalizoval z pripravených sústav spontánne v priebehu niekoľkých minút. Izolované produkty sa premývali ochladeným acetónom a éterom, sušili sa a analyticky zhodnotili ako v predchádzajúcich prípadoch. Výsledky analýz sú uvedené v tab. 3, difrakčné práškové záznamy sú na obr. 4.

d) Reakcie bezvodého salicylanu meďnatého s pyridínom v benzéne

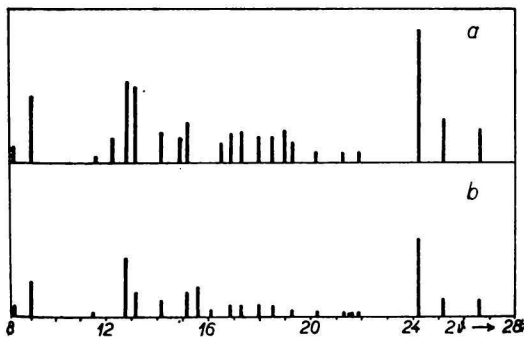
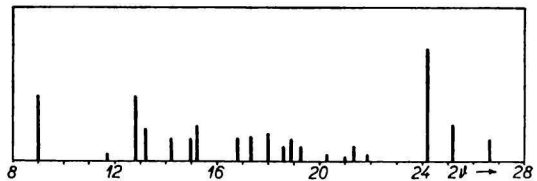
Reakcia sa uskutočnila pri laboratórnej teplote pôsobením pyridínu (v nadbytku) na suspenziu bezvodého salicylanu meďnatého v benzéne. Po pridaní pyridínu do reagujúcej sústavy sa suspendovaný salicylan meďnatý okamžite rozpustil a zo vzniknutého modrozeleného roztoku vykryštalizoval po niekoľkých minútach modro sfarbený produkt, ktorý sa izoloval a sušil už opísaným spôsobom. Použila sa suspenzia bezvodého salicylanu meďnatého (získaného dehydratáciou 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) pri 90 °C počas 2 hodín) v 20 ml benzénu a roztok 5,8 g pyridínu ($7,32 \cdot 10^{-2}$ M) v 10 ml benzénu. Označenie preparátu XV pozri na obr. 5.



Obr. 4. Difrakčné práškové záznamy látok pripravených z acetónových roztokov.

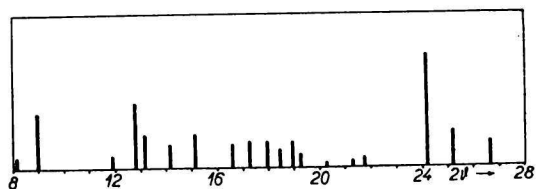
a) záznam vzorky XI; b) záznam vzorky XII; c) záznam vzorky XIII; d) záznam vzorky XIV.

Obr. 5. Difrakčný práškový záznam vzorky XV, pripravenej z benzénu.



Obr. 6. Difrakčné práškové snímky vzoriek XVI (a) a XVII (b), ktoré sa pripravili z vodného prostredia.

Obr. 7. Difrakčný práškový záznam látky označenej V (práškový záznam pred spracovaním pozri na obr. 2b) po pôsobení tlaku 130 atm.



Analýza

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)

vypočítané:	12,81 % Cu,	5,65 % N;
zistené:	12,71 % Cu,	5,61 % N.

e) Reakcie meďnatých a salicylanových iónov vo vodnom roztoku v prítomnosti pyridínu

Reakcie sa uskutočnili premiešaním vodných roztokov pentahydrátu síranu meďnatého a salicylanu sodného, pričom sa pyridín v jednom prípade pridával do roztoku síranu meďnatého (XVI) (obr. 6a), kým v druhom prípade do roztoku salicylanu sodného (XVII) (obr. 6b). Použili sa:

XVI. Roztok 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 10^{-2}$ M) a 6,3 g pyridínu ($8 \cdot 10^{-2}$ M) v 100 ml vody a roztok 16 g salicylanu sodného (10^{-1} M) v 250 ml vody.

XVII. Roztok 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 100 ml vody a roztok 16 g salicylanu sodného a 6,3 g pyridínu v 250 ml vody.

Z reagujúcich sústav sa okamžite vylúčila zeleno sfarbená zrazenina, ktorá sa v priebehu niekoľkých minút premenila na modro sfarbený kryštalický produkt. Sústavy sa intenzívne miešali až do vymiznutia zeleno sfarbeného medzi produktu. Izolované produkty sa potom dôkladne premyli vodou, etanolom a nakoniec éterom. Sušili sa pri laboratórnej teplote najprv voľne, potom nad kyslíčnikom fosforečným pri zníženom tlaku 20–30 torr).

Analýza

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M = 495,98$)

vypočítané:	12,81 % Cu,	5,65 % N;	Označenie preparátu
zistené:	12,87 % Cu,	5,52 % N,	XVI
	12,83 % Cu,	5,61 % N.	XVII

Všetky izolované preparáty bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu sú modro sfarbené. Pri vzájomnom porovnaní však možno pozorovať jemné rozdiely v odtieňoch sfarbenia.

Výsledky a diskusia

Z dvoch známych modifikácií tetrahydrátu salicylanu meďnatého s výrazne rozdielnymi hodnotami magnetického momentu pre Cu^{II} [5] sa v práci používala ako východisková látka výlučne zlúčenina, ktorú na základe údajov priamej štruktúrnej analýzy možno označiť ako dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu [22]. Z modifikácií bezvodého salicylanu meďnatého sa používala hnedo sfarbená forma, pripravovaná dehydratáciou dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu podľa [21].

Difrakčné záznamy ukázali, že preparáty bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu (v ďalšom $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$), ktoré vznikli heterogénnymi reakciami obidvoch východiskových látok s parami pyridínu (I, II), sú čo do štruktúrnych vlastností rovnaké (obr. 1a, 1b). Tieto preparáty sú súčasne jedným z krajných prípadov izomérie študovanej látky, ktorý sa konvenčne označil

ako β -Cu(sal)₂(py)₂. Druhým extrémnym prípadom, konvenčne označeným ako α -Cu(sal)₂(py)₂, je preparát (V), izolovaný z etanolu (obr. 2b). Prakticky identický difrakčný záznam má aj preparát (IX) (obr. 3a). Za mieru α charakteru, resp. β charakteru vzoriek sa vzali predovšetkým relatívne výšky difrakčných maxím pri uhloch $2\theta = 9^\circ$, resp. $12,9^\circ$. Pozorovali sa aj zmeny v relatívnych výškach a polohách ďalších maxím. Tieto zmeny boli reprodukovateľné, avšak sú menej výrazné, alebo nie sú takou jednoznačnou charakteristikou pre prechod od α modifikácie k β modifikácii Cu(sal)₂(py)₂. Zmeny v podmienkach syntézy, ktoré možno charakterizovať najmä rozdielnymi koncentraciami pyridínu v reagujúcich sústavách, resp. rozpúšťadlovým efektom, viedli ku vzniku tzv. prechodných preparátov. Tieto predstavujú postupný prechod α -Cu(sal)₂(py)₂ na β izomér a rozdiely v ich štruktúrach sa na difrakčných záznamoch prejavujú predovšetkým v intenzite difrakčných stôp. Pri mikroskopickom vyšetrení sa nepozorovali rozdiely v habite kryštálikov v rámci jednotlivých prechodných preparátov, ktoré podľa nášho názoru nie sú mechanickými zmesami α izoméru a β izoméru študovanej látky.

Naše pozorovania sú v súlade s poznatkami o CuCl₂(NH₃)₂, CuBr₂(NH₃)₂ a Cu(SCN)₂(NH₃)₂, podľa ktorých otázka vzniku jednotlivých izomérov (resp. prechodných preparátov) závisí predovšetkým od podmienok prípravy preparátov [2, 3, 14, 15]. Spôsob syntézy preparátov (I, II) s typickým difrakčným obrazom pre β -Cu(sal)₂(py)₂ (reakciou tuhých východiskových látok s parami pyridínu) možno dať do vzťahu s metódou, ktorá sa použila pri izolácii jedného z izomérov CuBr₂(NH₃)₂, resp. Cu(SCN)₂(NH₃)₂ [2, 3]. Vzhľadom na možnosť reakcie východiskových látok s parami pyridínu v nadbytku (pričom je eliminovaný rozpúšťadlový efekt) totiž ani v týchto prípadoch nie je vylúčená možnosť prechodnej tvorby labilných vyšších pyridinátov, ktorých odbúraním by potom vznikali finálne produkty. V dobrej zhode s touto predstavou je aj zmena charakteru preparátov, ktoré sa vylučujú z reagujúcich sústav v etanole pri zvyšujúcej sa koncentrácii pyridínu. Zo sústav s menším nadbytkom pyridínu sa vylučujú preparáty s prevažným charakterom α modifikácie, najvýraznejším pri molárnom pomere východiskových látok 1 : 6 (V, obr. 2b). Ďalšie zvyšovanie koncentrácie pyridínu v reagujúcich sústavách vedie k opačnému procesu, t. j. k postupnému prehlbovaniu β charakteru vznikajúcich prechodných preparátov (VI—VIII, obr. 2d—f). Difrakčný záznam veľmi blízky β -Cu(sal)₂(py)₂ má z tejto série syntéz preparát (VIII, obr. 2f), ktorý sa získal spontánnou kryštalizáciou z roztoku dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v pyridíne po zriedení etanolom.

Vzorky [Cu(sal)₂(py)₂], ktoré sa izolovali z reagujúcich sústav pri použití iných rozpúšťadiel (acetón, benzén; XI—XV, obr. 4a—d), prípadne iných postupov (sústavy vo vodných roztokoch; XVI, XVII, obr. 6a, 6b), mali

v každom prípade charakter prechodných preparátov. Vplyv zmeny koncentrácie pyridínu sa v týchto reagujúcich sústavách (okrem acetónových roztokov) neskúmal. Je zaujímavé, že zo sústavy s molárnym pomerom východiskových látok 1 : 6 v acetóne kryštalizuje prechodný preparát (XIV, obr. 4d), kým v etanole α izomér (V, obr. 1b) (rozpušťaťový efekt).

Spoločnou vlastnosťou reagujúcich sústav, pripravených pri laboratórnej teplote, bola taká koncentrácia východiskových látok, že finálne produkty kryštalizovali okamžite alebo v priebehu niekoľkých minút. Vylučovanie α -Cu(sal)₂(py)₂ z chladného etanolového roztoku, nasýteného pri bode varu rozpúšťača (preparát IX, obr. 3a), možno pravdepodobne pripísať účinku zvýšenej teploty, prípadne aj pomalšiemu priebehu kryštalizácie. (Roztok sa v tomto prípade pripravil s prísadou kyseliny salicylovej, bez ktorej dochádza pri zahrievaní sústavy k vylučovaniu zeleno sfarbeného produktu, dosiaľ neidentifikovaného zloženia.) Z reagujúcich sústav v etanole sa totiž vylučujú pri laboratórnej teplote a rovnakom molárnom pomere východiskových látok (1 : 4) prechodné preparáty, a to s prísadou kyseliny salicylovej (preparát IV, obr. 2c), ako aj bez jej pridania (preparát III, obr. 2a). Charakter látky, ktorá kryštalizuje z chladného etanolového roztoku, možno zaočkováním pomocou prášku β -Cu(sal)₂(py)₂ ovplyvniť natolko, že namiesto pôvodného α izoméru sa získal prechodný preparát (X, obr. 3b). Dokumentuje to značný vplyv štruktúry zárodkových centier kryštalizácie na povahu finálneho produktu.

α -Cu(sal)₂(py)₂ je veľmi citlivý na pôsobenie tlaku. Účinkom tlaku 130 atm počas ca 3 minút sa podarilo uskutočniť jeho premenu na β modifikáciu (obr. 7).

Na vytvorenie konkrétnejších predstáv o rozdieloch v štruktúre identifikovaných izomérov budú potrebné ďalšie experimentálne údaje. Pripisovať tieto rozdiely len zmenám medziatómových vzdialeností v koordinačnom polyédri okolo dvojmočnej medi by bolo redukovaním významu vzájomného vplyvu ligandov v mednatých komplexoch. Aj keď prvotná príčina pozorovaných zmien spočíva zrejme v povahe samotnej dvojmočnej medi, dôsledok môže presahovať rámec vnútornej sféry a prejavovať sa napríklad v priestorovej orientácii plošne formovaných ligandov, prípadne v orientácii celých komplexných molekúl, zabudovaných do kryštálovej mriežky, a vo vzdialenostiach medzi nimi.

Dá sa predpokladať, že existenciu modifikácií tohto druhu bude možné pozorovať pri rozsiahlej skupine mednatých komplexov. Na základe zmien v difrakčných záznamoch možno predpokladať, že modifikácie Cu(sal)₂(py)₂ sa kryštálovou štruktúrou len málo líšia.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ (IV) МОДИФИКАЦИЯ БИС(САЛИЦИЛАТО)ДИПИРИДИНМЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Я. Гарай, Ю. Кречмар-Шмогрович

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Кафедра неорганической и органической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Изучалась зависимость строения бис(салицилато)дипиридинмедного комплекса (в дальнейшем $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$) от способа получения. Твердые вещества состава $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$ изучались рентгеновскими порошкообразными методами.

Обнаружилось существование нескольких модификаций состава $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$. Действием паров пиридина на мелко кристаллический дигидрат бис(салицилато)диаквамедного комплекса, или на безводную салициловокислую окись меди, образуется β -модификация $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$. Подобную диффракционную картину дает вещество полученное из пиридинового раствора дигидрата бис(салицилато)диаквамедного комплекса, после осаждения этиловым спиртом.

Вещество, которое на основании диффрактографических измерений условно обозначилось как $[\alpha\text{-Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2]$ получилось из спиртового раствора, в котором $[\text{Cu}] : [\text{py}] = 1 : 6$. При других соотношениях концентраций, или других растворителях образуются вещества, которые обозначились аналогично $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ как переходные препараты. Обнаружилось, что давление имеет значительное влияние на превращение α -модификации в β -модификацию.

Preložil M. Fedoroňko

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES KUPFERS MIT ORGANISCHEN LIGANDEN (IV) MODIFIKATIONEN DES BIS(SALICYLATO)DIPYRIDIN-KUPFER(II)- KOMPLEXES

J. Garaj, J. Krätšmár-Šmogrovič

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurde der Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Struktur des Bis(salicylato)dipyridin-kupfer(II)-komplexes ($\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$) studiert. Feste Substanzen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$ wurden mittels der Röntgen-Pulvermethoden untersucht.

In der Arbeit beschreibt man die Herstellung von mehreren Modifikationen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$. Durch die Reaktion von Pyridindämpfen mit feinkristallinem Dihydrato-bis(salicylato)diaquo-kupfer(II)-komplex, oder mit wasserfreiem Kupfer(II)-salicylat, entsteht die β -Modifikation von $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{py})_2$. Eine Verbindung mit ähnlichem Diffraktionsbild entsteht auch durch Fällung der Pyridinlösung vom Dihydrat des Bis(salicylato)diaquo-kupfer(II)-komplexes mit Äthanol.

Die auf Grund diffraktographischer Aufnahmen konventionell als α -Cu(sal)₂(py)₂ bezeichnete Verbindung wurde aus einer alkoholischen Lösung mit dem Verhältnis [Cu]:[py] = 1 : 6 gewonnen. Im Falle anderer Konzentration bzw. anderer Lösungsmittel entstehen Verbindungen, die in Analogie zu CuBr₂(NH₃)₂ bzw. Cu(SCN)₂(NH₃)₂ als Übergangspräparate bezeichnet wurden. Es wurde beobachtet, da der Druck den Übergang der α -Modifikation in die β -Modifikation wesentlich beeinflusst.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).
2. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
3. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965); **19**, 593 (1965).
4. Martin R. L., Waterman H. J., *J. Chem. Soc.* **1959**, 1359.
5. Inue M., Kishita M., Kubo M., *Acta Cryst.* **16**, 699 (1963).
6. Logan N., Simpson W. B., Wallwork S. C., *Proc. Roy. Soc.* **1964**, 341.
7. McKinnon A. J., Waters T. N., Hall D., *J. Chem. Soc.* **1964**, 3290.
8. Ablov A. V., Ďakon I. A., Ivanova V. J., Proskina N. N., Čapurina L. F., *Ž. neorg. chim.* **10**, 628 (1965).
9. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* **11**, 610 (1958).
10. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
11. Zsoldos L., *Magyar Fiz. Folyóirat* **10**, 189 (1962).
12. Hall D., McKinnon A. J., Waters T. N., *J. Chem. Soc.* **1965**, 425.
13. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).
14. Serátor M., Gažo J., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, 47. Bratislava 1960.
15. Langfelderová E., Kabešová V., Garaj J., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 32 (1966).
16. Ďatkina M. I., Poraj-Košic M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **125**, 1030 (1959).
17. Bersuker I. B., *Ž. fiz. chim.* **35**, 471 (1961).
18. Ley H., Erler O., *Z. anorg. Chem.* **56**, 418 (1908).
19. Lapiere Ch., *J. pharm. Belg. (N. S.)* **3**, 17 (1948).
20. Babko A. K., Tananačko M. M., *Ž. obšč. chim.* **18**, 1607 (1948).
21. Krätšmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
22. Hanic F., Michalov J., *Acta Cryst.* **13**, 299 (1960).

Do redakcie došlo 10. 5. 1966

Adresa autorov:

Inž. Ján Garaj, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.
 Doc. RNDr. PhMr. Juraj Krätšmár-Šmogrovič, CSc., Katedra anorganickej
 a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.