

Über die Kupfer-salze der ω -Aminosäure.

II. Über die Kristallstruktur des Kupfer-Glycin-Monohydrates

Von Ken-ichi TOMITA und Isamu NITTA

(Eingegangen am 23 Juli, 1960)

Wie schon in Teil I gesagt¹⁾, hat das Kupfer-Glycin zwei Hydrate, Mono- und Di-hydrat, die sich durch die Kristallstruktur unterscheiden. Während diese beiden Kristallstrukturen durch die röntgenographischen Untersuchungen bestimmt werden können, wurde zunächst das Kupfer-Glycin-Monohydrat (Kristall I in Teil I) als Strukturbestimmungsmaterie genommen, weil ein reiner Einkristall von Kupfer-Glycin-Dihydrat (Kristall II in Teil I) schwer zu bekommen war.

Vor kurzem erschien eine Mitteilung von Stosick^{2,3)}, dass sowohl Nickel-Glycin-Dihydrat als auch Kupfer-*dl*- α -Aminobuttersäure eine plane trans Konfiguration haben. Schon vorher haben wir durch unsere infrarotspektroskopischen Untersuchungen¹⁾ vermutet, daß das Kupfer-Glycin-Monohydrat eine plane cis Konfiguration und das Kupfer-Glycin-Dihydrat eine plane trans Konfiguration hat.

Im Anschluss daran haben wir die Kristallanalyse von Kupfer-Glycin-Monohydrat mit der röntgenographischen Methode unternommen, das Verhalten des Kristallfeldes um das zentrale Metallatom zu untersuchen, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

Experimentelles

Bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode, wie schon in Teil I gesagt¹⁾, konnte man der Kristall von Kupfer-Glycin-Monohydrat erhalten; die Grösse der angewandten Kristallnadeln bei der röntgenographischen Untersuchung ist ungefähr 0.2 mm \times 0.2 mm \times 0.6 mm. Mittelst der Oszillationsmethode, wobei die mit dünner Ni-Folie filtrierte CuK_{α} -Strahlung ($\lambda_{CuK_{\alpha}}=1.542 \text{ \AA}$) gebraucht wurde, konnten die Gitterkonstanten dieses Kristalls wie folgt ausgemessen werden.

$$a = 10.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b = 5.208 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$c = 13.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

Dabei wurden die genauen Werte der Gitterkonstanten nach der folgenden Methode bestimmt.

Bei der Benutzung des Norelco-Diffraktometers (von North American Philips Gesellschaft geliefert) haben wir zuerst die Beugungswinkel $2\theta_0$ von acht Reflexionen des pulverigen Silikon-Kristalls (normale Materie) beobachtet. Von dem Diagramm des Winkels $2\theta_0$ versus $A(2\theta) = 2\theta_s - 2\theta_0$, wobei Winkel θ_s den normalen Wert der Reflexion des Silikons (nach der Tabelle von Norelco-Gebrauchsleitung) zeigt, wurde der Nullpunkt-fehler des Norelco-Diffraktometers mit der Methode der kleinsten Quadrate korrigiert. Zunächst wurden die Bragg-Winkel von acht Reflexionen des Kupfer-Glycin-Monohydrates beobachtet, die in dem Gebiet $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$ erschienen, und nach der Berichtigung des Nullpunkt-fehlers, wie oben gesagt, wurden die genauen Werte der Gitterkonstanten mit der Methode der kleinsten Quadrate festgestellt.

Die Dichte dieses Kristalls beträgt nach einer Messung mittels der Schwemmethode (Äthylen-Dibromid/Benzol-Gemisch) bei $15^\circ C$ 1.998 g/cc. Aus diesem Wert kann man annehmen, daß vier Moleküle von der Formel $Cu(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$ in jedem Zellinhalt vorhanden sind (Die röntgenographische Dichte dieses Kristalls beträgt 2.016 g/cc).

Die Auswertung der Weissenberg- und Sauter-Aufnahmen ergab folgende Auslöschungsgesetze:

- (hkl) in allen Ordnungen vorhanden,
- ($h00$), ($0k0$) und ($00l$) jeder für sich nur mit $h=2n$, $k=2n$ und $l=2n$ vorhanden.

Diese Auslösungen kommen nur in der Raumgruppe $D_{\bar{2}}^{\frac{1}{2}}P2_12_1$ vor.

Mittels Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [010], [100] und Schwenkaufnahme um [001] mit CuK_{α} -Strahlung (Ni-Folie) werden die Intensitäten nach der „multiple-film method“ aus vier Filmen im Vergleich zu einer Intensitätsskala geschätzt, und das Verhältnis der relativen Intensitäten von stärkster Reflexion zu schwächster Reflexion war ungefähr 3000 : 1 für ($h0l$) Zone, 1800 : 1 für ($0kl$) Zone, und 120 : 1 für ($hk0$) Zone. Unberücksichtigt

1) K. Tomita, Diese Zeitschrift, 34, 280 (1961).

2) A. J. Stosick, J. Am. Chem. Soc., 67, 365 (1945).

3) A. J. Stosick, ebenda 67, 362 (1945).

der Absorption und Extinktion wurden die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe mit der gewöhnlichen Weise ermittelt. Die totalen Zahlen der unabhängigen Äquator-Reflexionen, die in der Ausbreitungskugel enthalten sind, sind 190 für [010]-Projektion, 92 für [100]-Projektion und 74 für [001]-Projektion, während die beobachteten Zahlen jeder für sich 170, 75 und 26 sind.

Strukturbestimmung

Es wurde eine Pattersonprojektion nach [010] gerechnet, die in Abb. 1 wiedergegeben ist. Eine „zugespitzte“ („sharpened“)⁴⁾ Synthese unter Verwendung „unitärer“ Atomformamplituden wurde ausgeführt. Berücksichtigt man

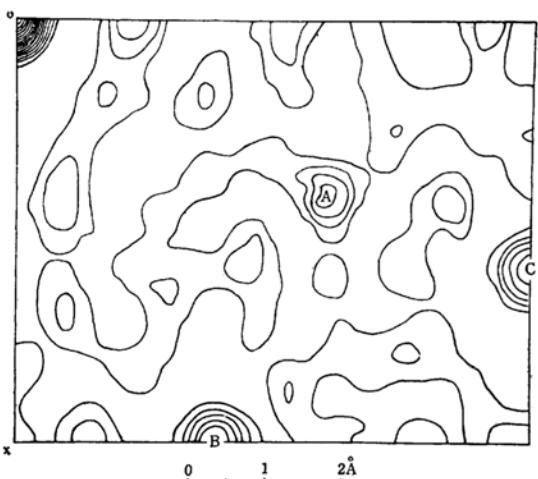


Abb. 1. „Zugespitzte“ Pattersonprojektion nach [010].

die Raumgruppe und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle von diesem Kristall, können alle Metallatome (Cu-Atome) eine allgemeine Lage in der Elementarzelle einnehmen. Aus den Maxima A, B und C in der Pattersonprojektion nach [010] kann aber der x- und z-Parameter des Kupferatoms leicht gefunden werden.

Raumgruppe $D_{\frac{1}{2}}^1$ - $P2_12_12_1$ hat kein symmetrisches Zentrum im Kristall. Wird für jede Projektion dabei der Anfangspunkt auf der z_1 -Achse aufgewählt, so steht dieser Anfangspunkt auf symmetrischem Zentrum in Projektion. Dann wurde eine vorläufige Fourier-Synthese mit 87 ($h0l$)-Reflexen gerechnet (Abb. 2), und die Vorzeichen jedes Reflexes wurden von der mit Parameterswert des Cu-Atoms gerechneten Strukturfaktoren geführt. (Von den gebrauchten 87 Reflexen veränderten im

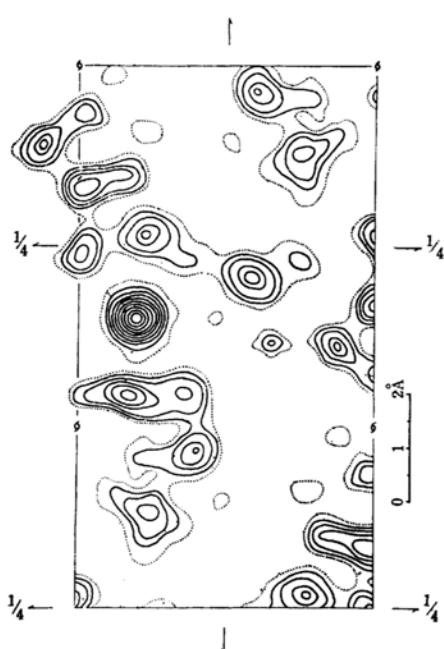


Abb. 2. Erste Fourierprojektion nach [010]. Es wurde die für die Kupferlagen berechneten Vorzeichen eingesetzt (Methode des schweren Atoms).

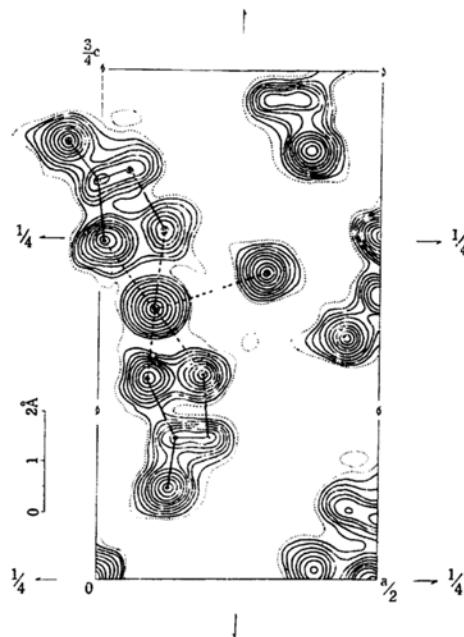


Abb. 3. Elektronendichtheprojektion nach [010]. Das punktierte Niveau der Kurven geht durch $2 e/\text{\AA}^2$ und die Kurven gleicher Elektronendichte liegen um $1 e/\text{\AA}^2$ auseinander, ausgenommen in den Kupfermaxima, wo die Äquidistanz $5 e/\text{\AA}^2$ beträgt.

4) H. Lipson und W. Cochran, „The Determination of Crystal Structures“, G. Bell & Sons, London (1953), S. 170.

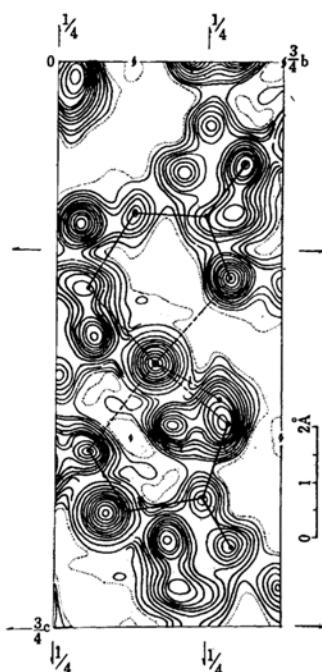


Abb. 4. Elektronendichteprojektion nach [100]. Das punktierte niedrigste Niveau der Kurven liegt bei $3 e/\text{\AA}^2$ und die Kurven gleicher Elektronendichte sind in Abständen von $1 e/\text{\AA}^2$ gezeichnet, von den Cu-Maxima abgesehen, wo diese Äquidistanz fünfmal grösser ist.

Vergleich zu den endgültigen F_c -Werten nur 7 Reflexe die Vorzeichen.)

Zur Berechnung der Strukturamplituden wurde die Atomstreukurve für Cu nach Berghuis et al.⁵⁾ gebraucht, die mit der genauen Berechnungsmethode gefunden wurde und im Vergleich zu den Werten von „Internationalen Tabellen“⁶⁾ bei weitem die besseren Werte zeigt. Für C, N und O benutzen wir die Atomstreukurven nach McWeeny⁷⁾.

Der γ -Parameterswert des Kupferatoms kann auch mit der Pattersonsynthese nach [100] in gleicher Weise wie mit derselben nach [010] leicht gefunden werden. Die Parameterswerte von anderen leichten Atomen wurden schrittweise mit Fouriersynthese und sukzessiver Näherung („trial-and-error“ method) gefunden und verfeinert, wie in Tabelle I gezeigt. Der Abbruchsfehler von Parameterswerten wurde im Vergleich von F_0 - und F_c -Synthesen nach [010] und [100] korrigiert; dabei sind die Zahl und Vorzeichen der Reflexe von F_0 - und

F_c -Synthesen selbstverständlich gleich, und die Lagen der Maxima (Atome) von F_0 - und F_c -Synthesen wurden nach Booth-Methode⁸⁾ gerechnet. Die letzten absoluten Fourierprojektionen nach [010] und [100] zeigen sich in Abb. 3 und 4, während die letzte absolute Fourierprojektion nach [001] nicht gezeigt wurde. Die isotropischen B -Werte nach [010], [100] und [001] betragen jeder für sich 3.0, 2.8 und 2.5. Werden die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt, so beträgt der Zuverlässigkeitfaktor ($R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$) 0.16 für [010]-Projektion und 0.17 für [100]-Projektion. Für [001]-Projektion wurde $R=0.17$ berechnet; dabei wurden die aus dem Projektionen nach [010] und [100] gefundenen Parameterswerte und die beobachtbaren Reflexe benutzt. Die mit diesen endgültigen Parameterswerten (Tabelle I) berechneten F_c und die beobachteten F_0 sind graphisch in Abb.

TABELLE I. PARAMETER

Atomart	x/a	y/b	z/c
Cu	0.102	0.339	0.400
N ^I	0.185	0.110	0.302
N ^{II}	0.129	0.113	0.516
O ^I	0.083	0.572	0.290
O ^I ₂	0.119	0.620	0.131
O ^{II}	0.016	0.572	0.490
O ^{II} ₂	-0.064	0.582	0.648
O ₃	0.292	0.538	0.450
C ^I	0.191	0.252	0.210
C ^I ₂	0.126	0.494	0.211
C ^{II}	0.058	0.233	0.598
C ^{II} ₂	0.004	0.487	0.578

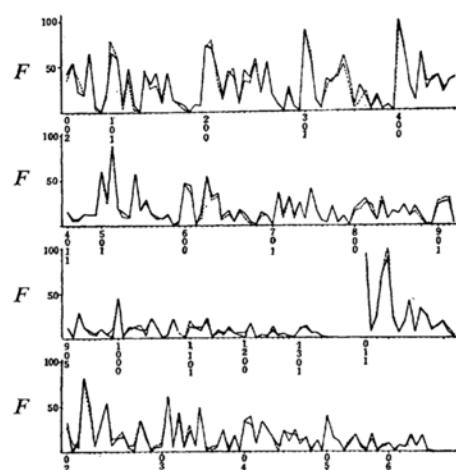


Abb. 5. Vergleich der beobachteten und berechneten F -Werte.

(— : F_0 , --- : F_c)

5) J. Berghuis, I. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendaal, *Acta Cryst.*, 8, 478 (1955).

6) „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Bornträger, Berlin (1935).

7) R. McWeeny, *Acta Cryst.*, 4, 513 (1951).

8) A. D. Booth, “Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis”, Cambridge at the University Press (1948), S. 62.

5 zusammengestellt, wobei sich die F_c auf vier Formeleinheiten in der Elementarzelle beziehen.

Zur Bestätigung der gefundenen Parameter wurde für jedes Atom und jede Bindungslänge noch mittlere Fehler nach Cruickshank⁹⁾ wie folgt gerechnet:

$$\begin{aligned}\sigma(x) &\approx 0.005 \text{ \AA}, \quad \sigma(y) \approx 0.006 \text{ \AA}, \\ \sigma(z) &\approx 0.006 \text{ \AA} \text{ für Cu,} \\ \sigma(x) &\approx 0.030 \text{ \AA}, \quad \sigma(y) \approx 0.025 \text{ \AA}, \\ \sigma(z) &\approx 0.030 \text{ \AA} \text{ für N,} \\ \sigma(x) &\approx 0.025 \text{ \AA}, \quad \sigma(y) \approx 0.027 \text{ \AA}, \\ \sigma(z) &\approx 0.029 \text{ \AA} \text{ für O,} \\ \sigma(x) &\approx 0.034 \text{ \AA}, \quad \sigma(y) \approx 0.043 \text{ \AA,} \\ \sigma(z) &\approx 0.043 \text{ \AA} \text{ für C,}\end{aligned}$$

für Bindungslänge;

$$\begin{aligned}\sigma(r) &\approx 0.03 \text{ \AA} \text{ für Cu—N,} \\ \sigma(r) &\approx 0.03 \text{ \AA} \text{ für Cu—O,} \\ \sigma(r) &\approx 0.06 \text{ \AA} \text{ für N—C,} \\ \sigma(r) &\approx 0.06 \text{ \AA} \text{ für C—C,} \\ \sigma(r) &\approx 0.05 \text{ \AA} \text{ für C—O,} \\ \sigma(r) &\approx 0.04 \text{ \AA} \text{ für O—O,} \\ \sigma(r) &\approx 0.04 \text{ \AA} \text{ für N—O.}\end{aligned}$$

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Projektionen der Atomschwerpunkte nach [010] und [001] sind jeder für sich in Abb. 6 und 7 wiedergegeben. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel werden auch in Abb. 6 und 7 gezeigt.

Wie schon in Abb. 6 und 7 deutlich gezeigt, haben die um das zentrale Metallatom (Cu-Atom) koordinierten vier Atome der zwei Glycin-Molekülen (d. h., O_1^I , O_1^{II} , N^I und N^{II}) in Beziehung auf dem zentralen Metallatom eine plane cis Konfiguration; das Kupfer-Glycin-Monohydrat hat eine andere Kristallstruktur als wie in Nickel-Glycin-Dihydrat, das eine plane trans Konfiguration hat.

Um das zentrale Metallatom wurde ein entstellter Oktaeder mit sechs Atomen, d. h., O_1^I , O_1^{II} , N^I , N^{II} , O_3 (ein Sauerstoffatom von Kristallwassermolekül) und O_2^I (ein Sauerstoffatom der COO-Gruppe von einem anderen Salz, welches mit 2_1 -Achse zu dem zentralen Metallatom koordiniert wird) gebildet. In diesem entstellten Oktaeder gibt es eine intramolekulare Wasserstoffbindung zwischen N^{II} und O_3 und damit wird O_3 Atom nach einem Glycin-Molekül (II) mehr oder weniger gezogen.

Von den infrarotspektroskopischen Untersuch-

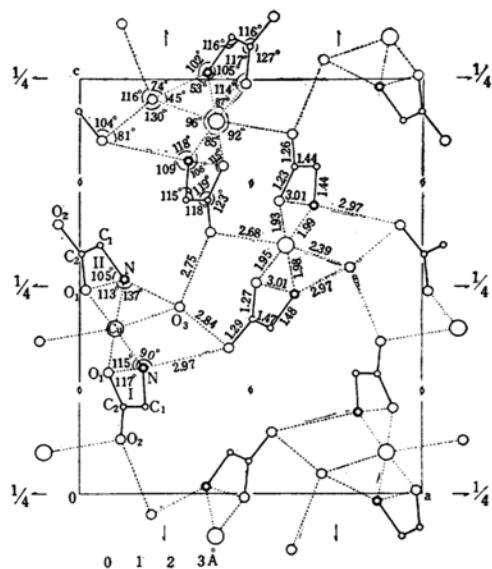


Abb. 6. Schematische Projektion der Atomschwerpunkte nach [010].

ungen haben schon Mizushima et al.¹⁰⁾ folgendes geschlossen: das Kupfer-Glycin-Monohydrat (Kristall I) hat wie Nickel-Glycin-Dihydrat eine plane trans Konfiguration, die mit sp Hybridisation geradlinig gebildet ist, und die Bindung zwischen COO-Gruppe von zwei Glycin-Molekülen und ein zentrales Metallatom (Cu-Atom) ist wesentlich eine Ionenbindung. Das Resultat unserer röntgenographischen Kristallanalyse stimmt aber nicht gänzlich mit ihrer Schlussfolgerung überein: das Kupfer-Glycin-Monohydrat hat eine um das zentrale Metallatom gebundene plane cis Konfiguration und deshalb können wir die Bindung zwischen der COO-Gruppe und dem zentralen Metallatom mit sp Hybridisation nicht anerkennen. Es scheint uns, dass diese, um das zentrale Metallatom gebildeten Bindungen auf dsp^2 oder d^2sp^3 Hybridisation beruhen, so daß ein planes Quadrat mit O_1^I , O_1^{II} , N^I und N^{II} gebildet wird.

Die interatomaren Abstände von Cu— O_3 und Cu— O_2^I weichen miteinander über die Grenze von mittlerem Fehler ab: dieser Unterschied wird vielleicht auf den folgenden Ursachen basieren, nämlich auf den Unterschied der molekularen Anordnungsweisen, der Ioneneigenschaften und der Zahlen der Wasserstoffbindung von O_3 und O_2^I , die jedes Sauerstoffatom (O_3 und O_2^I) bilden kann.

Wenn die Bildung von Cu— O_1^I (oder Cu— O_1^{II}) wesentlich den Ionencharakter hat, soll sich diese Bindungslänge zwischen Cu und O_1^I (oder O_1^{II}) im Vergleich zu der Kovalenzbindungsgröße ziemlich verändern. Bis heute ist

9) D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, 2, 65 (1949).

10) D. N. Sen, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 211 (1955).

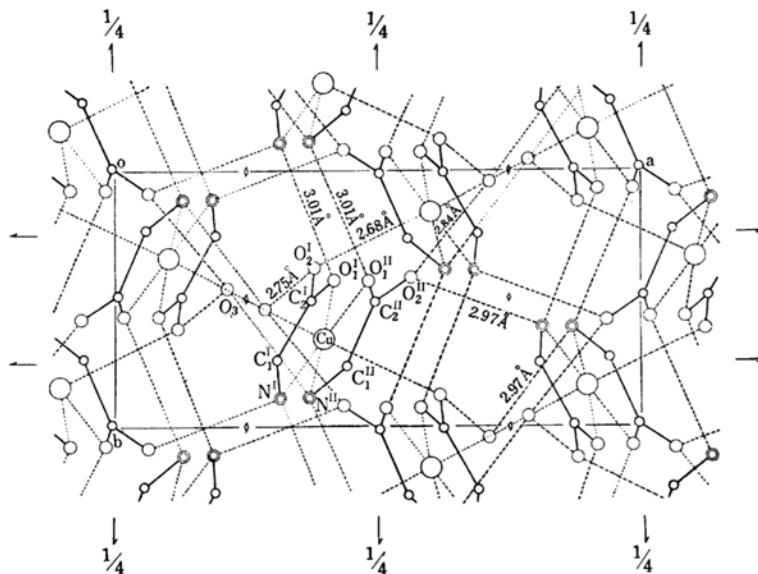


Abb. 7. Schematische Projektion der Atomschwerpunkte nach [001].

das genaue Resultat über den Ionenradius von Cu^{2+} -Ion noch nicht veröffentlicht geworden¹¹⁾, und es ist undenkbar, dass das Cu^{2+} -Ion die vollkommene Kugel-Konfiguration hat, wenn sich das Cu^{2+} -Ion mit anderen Atomen im Kristall verbindet. Damit ist es unmöglich, den Unterschied zwischen Ionen- und Kovalenzradius über die Bindung von $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{I}}$ (oder $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{II}}$) zu vergleichen und die Menge des Ionencharakters von $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{I}}$ (oder $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{II}}$) Bindung zu bestimmen.

Werden auch die Verbindungsweise berücksichtigt, müssen sich die interatomaren Abstände von $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{I}}$ (oder $\text{Cu}-\text{O}_1^{\text{II}}$) und $\text{Cu}-\text{N}^{\text{I}}$ (oder $\text{Cu}-\text{N}^{\text{II}}$) sichtbar voneinander verändern, weil das Cu-Atom einerseits mit Stickstoffatom eine Kovalenzbindung oder Koordinationsbindung bildet und andererseits mit Sauerstoffatom von COO-Gruppe zum Teil eine Ionenbindung und zum Teil eine Kovalenzbindung bildet. Wir konnten aber den Unterschied von diesen beiden Bindungslängen nicht erklären, weil der Unterschied von beiden beobachteten Abständen weniger als die Grenze von einem mittlerem Fehler war.

Wie in Abb. 6 und 7 gezeigt, formiert der zentrale Cu-Atom mit O_2^{I} von einem anderem Molekül die $\text{Cu}-\text{O}_2^{\text{I}}$ -Bindung und das Molekül von Kupfer-Glycin-Monohydrat bildet mit der 2_1 -Operation die unendliche spiralförmige Konfiguration nach der c -Achse, wobei zwei $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbindungen ($\text{N}^{\text{I}}-\text{H}\cdots\text{O}_1^{\text{I}}$

und $\text{N}^{\text{II}}-\text{H}\cdots\text{O}_1^{\text{II}}$) die Bindungskraft nach der c -Richtung verstärken. Die intermolekularen Bindungskräfte nach a - und b -Richtungen werden mit verschiedenen Wasserstoffbindungen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ und $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) zusammengesetzt.

Während dem, das Kupfer-Glycin-Monohydrat eine plane cis Konfiguration hat, was von uns festgestellt worden ist, können wir aber noch nicht bestätigen, welche Kristallstruktur das Kupfer-Glycin-Dihydrat hat. Obgleich wir den Schluss gezogen haben, daß das Kupfer-Glycin-Dihydrat (Kristall II von Teil I) der Analogie der Kristallstruktur des Nickel-Glycin-Dihydrates nach und aus dem Resultat der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Teil I eine plane trans Konfiguration mit zwei N und zwei O von Glycin-Molekülen hat, kann man aber nicht bestimmen, ob die zwei Kristallwassermoleküle einander mit gleicher Bindungsweise zu dem zentralen Metallatom koordinieren oder nicht. Wie aus DTA-Kurve von Teil I festgestellt, entwässert sich ein Kristallwassermolekül (Maximum O_2 in Abb. 1 von Teil I) leichter als ein anderes Kristallwassermolekül (Maximum O_3 in Abb. 1 von Teil I), so daß die Bindungsweise von beiden Kristallwassermolekülen nicht gleich ist: d. h., in dem Fall des Kupfer-Glycin-Dihydrates (Kristall II von Teil I) ist es also undenkbar, daß die zwei Kristallwassermoleküle mit der gleichen Bindungsweise koordiniert sind. Aus den Tatsachen, daß die Entwässerungswärme von Maximum O_1 (von Kupfer-Glycin-Monohydrat) in DTA-Kurve mit derselben von

11) V. M. Goldschmidt, *Nature*, 157, 192 (1949).

Maximum O₃ (von Kupfer-Glycin-Dihydrat) ungefähr gleich ist und die beiden Entwässerungstemperaturen voneinander ähnlich sind, kann man vermuten, daß das eine Kristallwassermolekül des Kupfer-Glycin-Dihydrates in seiner Bindungsweise dem Kristallwassermolekül des Kupfer-Glycin-Monohydrates ähnlich ist und das ein übriges Kristallwassermolekül des Kupfer-Glycin-Dihydrates mit einer anderen schwächeren Bindungskraft gebunden ist.

In Teil I haben wir schon bestimmt, daß das Kupfer-Glycin-Monohydrat (Kristall I von Teil I) und das Kupfer-Glycin-Dihydrat (Kristall II von Teil I) nach Entweichung des Kristallwassers eine vollkommen gleiche Kristallstruktur zeigt. Die Kristallstrukturen dieses Anhydrates und des Dihydrates sind noch nicht festgestellt. Berücksichtigt man aber das Resultat der DTA-Kurve von Teil I, so kann

man vermuten, daß nach Entwässerung von erstem Wassermolekül der Kristall II eine Umwandlung von planer trans Konfiguration nach planer cis Konfiguration beginnt und nach dem Durchgang von Maximum O₄ in DTA-Kurve eine plane cis Konfiguration hat, so daß die Kristalle I und II bei dem Zustand von Anhydrat eine gleiche Kristallstruktur haben.

Herrn Professor Dr. T. Watanabe danken wir herzlichst für mannigfache Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit. Sei auch dabei Herrn Dr. Y. Sasada für seinen hilfreichen Rat gedankt.

*Chemisches Institut
Naturwissenschaftliche Fakultät
Universität Osaka
Kita-ku, Osaka*