

# Struktury krystaliczne soli kwasu szczawiowego i amin alifatycznych

Błażej DZIUK, Krzysztof EJSMONT\*, Jacek ZALESKI – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 4, 391–395

## Wstęp

Kwas szczawiowy jest pierwszym przedstawicielem w szeregu homologicznym alifatycznych kwasów dikarboksylowych. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, z której krystalizując zwykle tworzy kryształy dihydratu. Z racji jego reaktywności oraz dużej zdolności do tworzenia kryształów, zbyt duża koncentracja kwasu szczawiowego w organizmie może być przyczyną niedoboru niektórych mikroelementów oraz skutkować kamicią nerkową.

Projektowanie nowych materiałów o zadanej strukturze oraz właściwościach jest obecnie bardzo ważnym obszarem badawczym w inżynierii materiałowej i opiera się między innymi na potencjalnych możliwościach tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami/jonami w kryształach [1].

Molekuły kwasów karboksylowych, zarówno w formie sprotonowanej jak również w postaci anionowej, oddziałują w kryształach poprzez silne wiązania wodorowe, tworząc formy dimeryczne lub, jak w przypadku kwasów dikarboksylowych, liniowe łańcuchy. Wiązania wodorowe w tych układach zaliczane są do silnych, dlatego kwasy karboksylowe są często stosowane jako "klocki" w konstrukcji supramolekularnych sieci krystalicznych opartych na wiązańach wodorowych [2].

## Opis

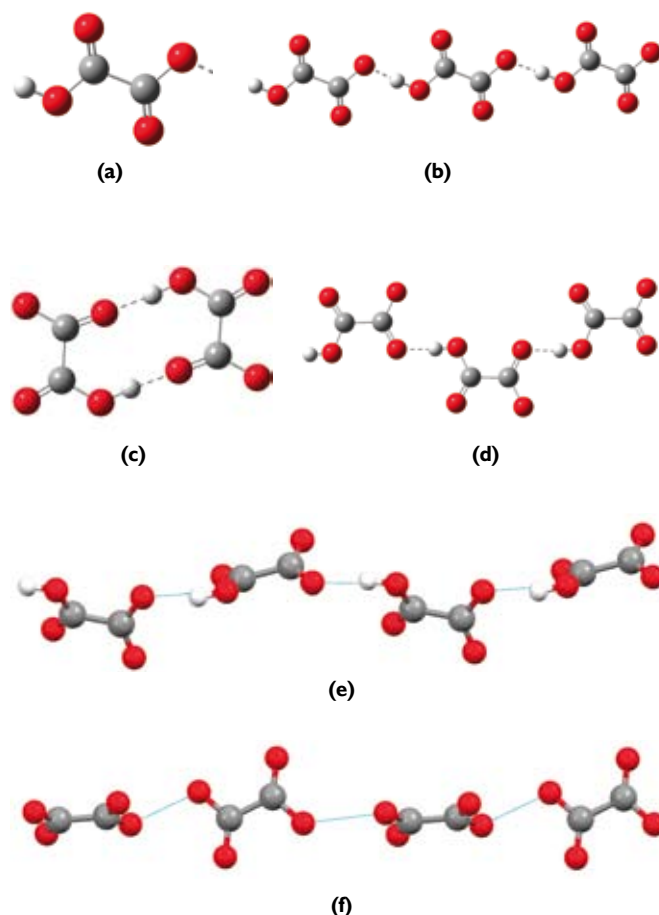
Cząsteczka kwasu szczawiowego jak i jej postaci anionowe, posiada cztery atomy/jony tlenu będące potencjalnymi zarówno donorami jak i akceptorami silnych wiązań wodorowych. Dlatego też jest idealnym elementem składowym przy projektowaniu sieci krystalicznych stabilizowanych silnymi wiązaniami wodorowymi.

W tym obszarze inżynierii materiałowej zastosowanie mają również aromatyczne kwasy wielokarboksylowe. I tak na przykład, kwas piromelitowy posiadający cztery grupy karboksylowe, ma potencjalne możliwości do tworzenia zarówno dwu – jak i trójwymiarowych sieci wiązań wodorowych w kryształach [3].

Sieci krystaliczne soli kwasów karboksylowych i amin, dodatkowo zawierają wiązania wodorowe, w których atom azotu może pełnić zarówno rolę donora jak i akceptora. Kryształy tych soli były przedmiotem wielu badań przy użyciu między innymi dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania te pokazały, iż aniony jednoujemne kwasu szczawiowego mogą występować w kryształach jako izolowane jony lub tworzyć zarówno płaskie jak i skręcone łańcuchy. Dodatkowo jedno-ujemne aniony mogą tworzyć cykliczne ośmioczłonowe dimery [4–6]. Aniony dwu-ujemne kwasu szczawiowego również mogą występować w formie izolowanej, tworzyć łańcuchy liniowe płaskie oraz łańcuchy liniowe zawierające aniony ułożone względem siebie prostopadłe (Rys. 1) [7, 8].

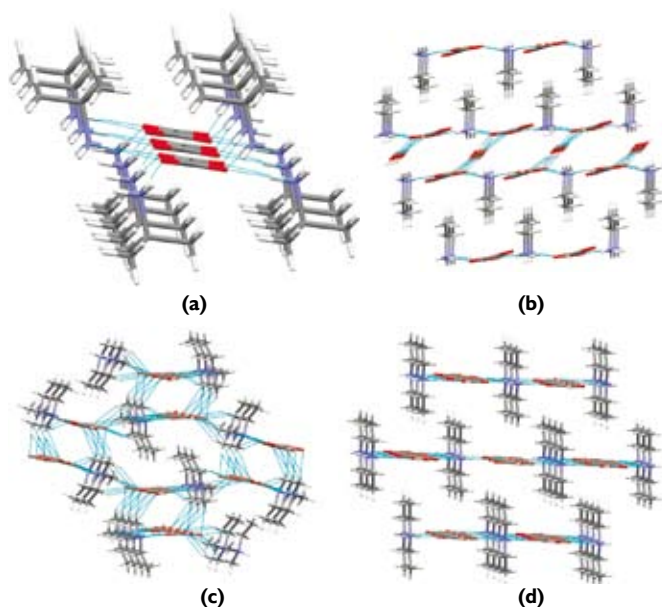
Przykładem sieci krystalicznej, w której występuje izolowany dwu-ujemny anion szczawianowy jest struktura soli utworzona z *tert*-butyloaminy. W jednoskośnych kryształach (grupa  $C2/m$ ) tego związku, każdy anion szczawianowy jest otoczony przez dwa kationy *tert*-butyloamoniowe, tworząc silne wiązania wodorowe typu  $N-H...O$  (Rys. 2a) [9]. Struktura krystaliczna szczawianu ety-

loamonowego (Rys. 2b, układ jednoskośny, grupa  $C2/c$ ) zawiera kationy etyloamoniowe, jednoujemne aniony szczawianowe oraz molekuly wody. Silne wiązania wodorowe  $O-H...O$  pomiędzy jednoujemnymi anionami szczawianowymi powodują powstanie łańcucha równoległego do osi  $Y$  sieci krystalicznej. Wiązania wodorowe  $O-H...O$  oraz  $N-H...O$  pomiędzy kationami etyloamoniowymi, cząsteczkami wody oraz jedno-ujemnymi anionami szczawianowymi tworzą w kryształach kanały o rozmiarach  $7,1909(6)$  i  $3,078(4)\text{Å}$ , równoległe do osi  $Y$  [10]. W strukturze krystalicznej szczawianu etylo-dimetyloamonowego (Rys. 2c, układ jednoskośny, grupa  $P2_1/n$ ) znajdują się również silne wiązania wodorowe  $O-H...O$  pomiędzy jedno-ujemnymi anionami szczawianowymi, tworzą w ten sposób płaski łańcuch równoległy do kierunku  $Y$  sieci krystalicznej. Wiązania wodorowe  $O-H...O$ ,  $N-H...O$  oraz  $C-H...O$  pomiędzy kationami etylo-dimetyloamoniowymi i jednoujemnymi anionami szczawianowymi tworzą w kryształach kanały o rozmiarach  $5,073(5)$  i  $3,267(4)\text{Å}$  równoległe do osi  $Y$  [11].



Rys. 1. Różne motywy anionów kwasu szczawiowego występujące w kryształach soli z aminami: (a) pojedynczy anion; (b) liniowy; (c) płaski łańcuch monoanionów; (d) cykliczne dimery anionowe; (e) mieszany; (f) płaski łańcuch jedno-ujemnych anionów; (g) łańcuch jedno-ujemnych anionów skręconych względem siebie; (h) łańcuch dwu-ujemnych anionów ułożonych względem siebie prostopadłe

Autor do korespondencji:  
Dr hab. Krzysztof EJSMONT, e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl



Rys. 2. Ułożenie molekuł w kryształach (a) *tert*-butyloamonowego [9]; (b) etyloamonowego [10]; (c) etyldimetyloamonowego [11]; (d) dietyloamonowego [12]

W kryształach szczawianu dietyloamonowego również obecne są liniowe łańcuchy utworzone pomiędzy jedno-ujemnymi anionami szczawianowymi poprzez wiązania wodorowe typu O–H...O (Rys. 2d, układ jednoskośny, grupa P2/c). Z racji niewielkiej odległości O...O równej 2,452(1) Å, atom wodoru w tym oddziaływaniu położony jest w identycznej odległości od donora i akceptora. Prostopadle do tych łańcuchów ułożone są w szereg kationy dietyloamonowe tworząc silne trójęntrowe wiązania wodorowe N–H...O [12]. Dwa jedno-ujemne aniony kwasu szczawianowego mogą tworzyć wspomniane wcześniej ośmiocłonowe cykliczne pierścienie (Rys. 1c). W strukturze tej obok dwóch silnych wiązań wodorowych typu O–H...O tworzących dimer, obecne są również wiązania wodorowe typu N–H...O utworzone pomiędzy dimerem i aminą [13].

Tablica I

Parametry geometryczne wiązań wodorowych typu O–H...O w różnych ułożeniach anionów w kryształach oraz wyliczone metodami kwantowo-mechanicznymi

Typ motywu		O–H [Å]	H...O [Å]	O...O [Å]	O–H...O [°]	Literatura
Cykliczny dimer (Rys. 1c)	Kryształ	0,820	1,875	2,618	149,98	[5]
	MP2	0,983	2,059	2,880	139,67	
Liniowy, płaski łańcuch monoanionów (Rys. 1b)	Kryształ	0,963	1,605	2,563	172,40	[5]
	Średnia z bazy CSD	0,906	1,652	2,552	173,13	[16]
	MP2	1,207	1,207	2,414	180,00	
Mieszany, płaski łańcuch jedno-ujemnych anionów (Rys. 1d)	Kryształ	0,896	1,623	2,514	171,81	[6]
Łańcuch jedno-ujemnych anionów skręconych względem siebie (Rys. 1e)	Kryształ	0,900	1,690	2,588	176,60	[8]
Łańcuch dwu-ujemnych anionów ułożonych względem siebie prostopadle (Rys. 1f)	Kryształ	0,850	2,200	2,919	143,00	[7]

W Tablicy I zebrano parametry geometryczne wiązań wodorowych typu O–H...O występujących w różnych motywach, utworzonych przez aniony kwasu szczawianowego w kryształach. Dane te porównano z danymi geometrycznymi uzyskanymi na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych przy użyciu programu Gaussian09 [14] metodą MP2 [15] w bazie funkcyjnej 6–31G++(2d,2p).

Dodatkowo dla liniowego, płaskiego łańcucha monoanionów, który najczęściej występuje w kryształach soli kwasu szczawianowego i amin alifatycznych, wyliczono wartości średnie parametrów geometrycznych wiązania O–H...O, na podstawie danych z krytalograficznej bazy Cambridge Structural Database (CSD) [16]. Obliczenia kwantowo-mechaniczne pokazały, iż z pięciu motywów strukturalnych tworzonych w ciele stałym przez aniony kwasu szczawianowego, w postaci izolowanej mogą istnieć tylko cykliczny dimer oraz liniowy, płaski łańcuch monoanionów. Na podstawie danych geometrycznych zamieszczonych w Tablicy I można stwierdzić, że aniony tworzące izolowany dimer znajdują się od siebie w nieco większej odległości niż ma to miejsce w kryształach. W przypadku izolowanego liniowego, płaskiego łańcucha monoanionów, wiązanie wodorowe O–H...O łączące aniony, staje się liniowe a atom wodoru przyjmuje położenie dokładnie pośrodku między donorem i akceptorem.

W bazie CSD [16] znajduje się prawie 70 struktur soli kwasu szczawianowego z aminami alifatycznymi. W strukturach tych izolowany dwu-ujemny anion kwasu szczawianowego występuje najczęściej (ok. 35%), natomiast niewiele mniej (ok. 30%) można spotkać liniowych łańcuchów złożonych z jedno-ujemnych anionów. Pozostałe aniony stanowią znacznie mniejszą część i są to jedno-ujemne aniony izolowane (ok. 15%) oraz liniowe łańcuchy dwu-ujemnych anionów (ok. 5%). Aniony w postaci dimerów i łańcuchów liniowych mieszanych stanowią najmniejszą grupę z pośród znalezionych w bazie CSD.

## Podsumowanie

W krystalicznych strukturach soli kwasu szczawianowego i amin alifatycznych występuje bogactwo form ułożenia i upakowania obecnych w sieci jonów. Aniony jedno-ujemne mogą tworzyć cykliczne dimery lub układać się w liniowe łańcuchy o charakterze zarówno przypominającym strukturę schodkową jak i łańcuchy mieszane. W przypadku anionów dwu-ujemnych można wyróżnić łańcuchy liniowe płaskie oraz łańcuchy liniowe, zawierające aniony ułożone względem siebie prostopadle. Dodatkowo oba rodzaje anionów mogą być izolowane. W kryształach tych występuje wiele rodzajów silnych wiązań wodorowych, głównie typu O–H...O oraz N–H...O.

## Podziękowania

Autorzy dziękują Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu za umożliwienie wykonania obliczeń kwantowo-mechanicznych.

## Literatura

- Desiraju R., Acc. Chem. Res. 2002, **35**, 565–573.
- Rodriguez-Caumatzki P., Arillo-Flores O.I., Bernal-Uruchutru M.I., Höpfl H.: Cryst. Grow. Des. 2005, **5**, 167–175.
- Ejsmont, K., Zaleski, J.: Acta. Cryst. 2006, **E62**, o2672-o2674.
- MacDonald J.C., Doeewstein C.P., Pilley M.M.: Cryst. Grow. Des., 2001, **1**, 29–38.
- Vaidhyanathan R., Natarajan S., Rao C.N.R.: J. Mol. Struct. 2002, **608**, 123–133.
- Ali A.J., Athimoolam S., Bahadur S.A.: Acta. Cryst. 2012, **E68**, o416.
- Braga D., Chelazzi L., Ciabatti I., Grepioni F.: New J. Chem. 2013, **37**, 97–104.
- Larsen I.K., Acta. Cryst. 1985, **C41**, 749–752.
- Ejsmont K., Zaleski J.: Acta. Cryst. 2006, **E62**, o2512–2513.
- Ejsmont K., Zaleski J.: Acta. Cryst. 2006, **E62**, o3879-o3880.
- Ejsmont K.: Acta. Cryst. 2006, **E62**, o5852-o5854.
- Ejsmont K.: Acta. Cryst. 2007, **E63**, o107-o109.

13. Vaidhyanathan R., Natarajan S., Rao C.N.R.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 699–706.
14. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
15. Møller C., Plesset M.: Phys. Rev. 1934, **46**, 618–622.
16. Allen F. H.: Acta. Cryst. 2002, **B58**, 380–388.

Błażej DZIUK jest studentem II roku II stopnia Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Opolskiego (kierunek studiów: Chemia Biologiczna). Zainteresowania naukowe: chemia supramolekularna, sieci krystaliczne soli kwasów wielokarboksylowych z aminami alifatycznymi.

\* Dr hab. Krzysztof EJSMONT jest absolwentem Wydziału Fizyki, Matematyki i Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu (1992). Doktorat w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu (1999). Habilitacja na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2013). Obecnie pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zainteresowania naukowe: chemia strukturalna,  $\pi$ -elektronowa delokalizacja a aromatywność układów cyklicznych. Jest autorem 61 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej.

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl, tel. 774527106

Prof. dr. hab. inż. Jacek ZALESKI był absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (1987). Doktorat (1990) oraz habilitacja (1996) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Tytuł profesora w 2002 roku. Zainteresowania naukowe: badania struktur i przemian fazowych halogenoantymonianów(III) i bizmutanów(III); projektowanie i analiza sieci krystalicznych kwasów wielokarboksylowych i amin na bazie wiązań wodorowych; analiza rozkładu gęstości elektronowej związków organicznych i nieorganicznych. Zmarł w 27 grudnia 2008 roku.



POLSKA IZBA  
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO



12 – 13 czerwca 2014 roku

w siedzibie „Puławskiego Parku Naukowo – Technologicznego” w Puławach

Zakres tematyczny Kongresu:

- Znaczenie polskiego przemysłu chemicznego dla gospodarki Unii Europejskiej.
- Konkurencja na światowych rynkach chemikaliów i produktów chemicznych – ochrona europejskiego rynku.
- Energia dla Chemii.
- Logistyka produktów chemicznych.
- Funkcje wsparcia w przemyśle chemicznym.
- Kształcenie kadr dla przemysłu chemicznego.
- Bezpieczna Chemia – sesja plenerowa.
- Inwestycje rozwojowe w Polskiej Chemii.
- Wizyta w zakładzie produkcyjnym Grupa Azoty ZA Puławy.

Wszelkie informacje znajdą Państwo na stronach:  
[www.kongrespolskachemia.pl](http://www.kongrespolskachemia.pl) oraz [www.pipc.org.pl](http://www.pipc.org.pl)

Dla członków Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego udział w Kongresie jest bezpłatny.

Partner Strategiczny



Patronat Honorowy



Patronat Honorowy



Patronat Honorowy



Partner Kongresu



Patronat Medialny

