



L24

**Influence of X-Ray Structure Analysis on Development of Coordination Chemistry**  
**VPLYV RÖNTGENOVEJ ŠTRUKTÚRNEJ ANALÝZY NA ROZVOJ KOORDINAČNEJ CHÉMIE**

**M. Koman, G. Ondrejovič**

*Oddelenie anorganickej chémie Ústavu anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*  
*E-mail: marian.koman@stuba.sk*

V dňoch 2. až 5. mája 1955 usporiadalo Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v domove vedeckých pracovníkov v Smoleniciach 1. celoštátnu konferenciu o anorganickej chémii. Konferencie sa zúčastnilo vyše 100 účastníkov, zastupujúcich 51 vedeckých a výskumných ústavov a katedier z vysokých škôl z odboru anorganickej chémie, geochemie, analytickej chémie, fyzikálnej chémie, anorganickej technológie, silikátovej technológie a hutníctva. Na záver konferencie účastníci jednomyselne schválili uznesenie, ktoré smerovalo do štyroch oblastí. V časti B tohto uznesenia „Na úseku základného výskumu v anorganickej chémii“ sa konštatovalo: konferencia odmieta názory, podľa ktorých anorganická chémia ako vedný odbor je uzavretou disciplínou, ktorá sa svojou problematikou redukuje na fyzikálnu chémiu, analytickú chémiu, fyziku alebo na užšie špecializované vedné odvetvia. Konštatovalo sa, že anorganická chémia má stále svoju špecifickú a ustavične sa rozširujúcu problematiku, ktorá novými objavmi nadobúda na význame, a to tak pre rozvoj vedy, ako aj pre ďalší rozvoj priemyslu. Konferencia sa uzniesla, že treba sústavne rozvíjať teoretické a experimentálne bádanie predovšetkým v smeroch, medzi ktorými boli aj:

- a) základné štúdie v oblasti štruktúry anorganických látok a jej vzťahu k ich vlastnostiam,
- b) výskum v oblasti kryštalochémie anorganických látok,
- c) potreba rozvinúť výskum v oblasti komplexných zlúčenín,
- d) dobudovanie a vybavenie katedier všeobecnej a anorganickej chémie a technologických katedier anorganického zamerania na všetkých našich vysokých školách modernými vedeckými prístrojmi a laboratórnym zariadením, aby sa v tomto smere vyrovnali iným katedrám a výskumným ústavom.

Rok 1955 možno označiť za oficiálny rok zrodu modernej koordinačnej chémie na Slovensku, aj keď sa sporadicky a individuálne pracovalo v oblasti koordinačnej chémie už aj predtým.

Táto konferencia bola hlavným impulzom rozvoja koordinačnej chémie aj na Katedre anorganickej chémie Chemickej fakulty SVŠT. Nositeľom tohto trendu bol jednoznačne prof. Ján Gažo, ktorý od roku 1960 bol vedúcim katedry. Od svojho nástupu do funkcie začal prevratným spôsobom budovať katedru. Preukázal schopnosť zabezpečiť tento nástup ľudskými i materiálnymi zdrojmi. Za niekoľko rokov sa počet pracovníkov katedry

stojnásobil a prudko sa začala zlepšovať kvalifikačná štruktúra katedry novými kandidátmi vied a docentmi.

Hlavná pozornosť v tomto období bola venovaná komplexom medi a skúmaniu trans-efektu, ktorý bol objavený v štvorcových platnatých komplexoch. Zistilo sa, že v prípade mednatých komplexov v nevodných roztokoch trans-efekt nespôsobuje zmenu rýchlosti substitúcie ligandov ako v prípade platnatých komplexov, ale spôsobuje redukciu dvojmočnej medi na jednomočnú v dôsledku trans-pôsobenia ligandov cez centrálny atóm. Tento efekt sa sledoval aj v tuhých mednatých komplexoch s cieľom dokázať vznik cis-, trans-izomérov, ako to bolo známe v platnatých komplexoch. Takéto izoméry nevznikli, ale vznikli iné štruktúry, nazvané ako - a - modifikácie, prechodné modifikácie a distorzné izoméry. Paralelne prebiehal aj výskum nikelnatých komplexov, u ktorých neskoršie pod vplyvom štúdia mednatých komplexov dominoval výskum konfiguračnej izomérie.

Začiatkom šesťdesiatych rokov sa výskum na katedre začal uberať dvomi smermi. Jeden bol zameraný na štruktúrne prejavy vplyvu ligandov v komplexoch v tuhom stave a druhý na reakcie prebiehajúce v nevodných roztokoch v dôsledku vzájomného vplyvu ligandov. Štruktúrny smer sa v ďalšom období začal intenzívne rozvíjať. Na riešenie štruktúry röntgenovou štruktúrnou analýzou sa zamerali J. Garaj a M. Dunaj-Jurčo. Treba povedať, že v tých časoch mali absolventi CHTF SVŠT dobré vedomostné predpoklady na zaradenie do štruktúrneho výskumu vďaka vynikajúcim prednáškam S. Ďuroviča a cvičeniam V. Kupčička z mineralógie. Neskoršie k vyššie uvedeným pracovníkom katedry pribudli E. Ďurčanská, M. Kabešová, F. Valach, J. Kožíšek, D. Mikloš, V. Jorík a M. Koman a v súčasnosti mladí vedeckí pracovníci J. Moncol' a J. Maroszová. K rozvoju röntgenovej štruktúrnej analýzy v prvopočiatoch prispela aj aktívna spolupráca Katedry anorganickej chémie s inými pracoviskami a to najmä: Ústavom anorganickej chémie SAV v Bratislave (F. Hanic, M. Handlovič, D. Mikloš), Ústavom fyziky pevných látok AV ČR v Prahe (A. Líněk) a Ústavom štruktúrneho výskumu v bývalej NDR (K. Boll-Dornbergerová).

Štruktúrny výskum na Slovensku prevratne posilnila kúpa štvorkruhového počítačom riadeného difraktometra SYNTEX P2<sub>1</sub> z USA a zriadenie celoslovenského štruktúrneho laboratória na CHTF v roku 1975, ktorého vedúcim bol M. Dunaj-Jurčo. Prístroj bol spoločnou investíciou SVŠT, UK a SAV v Bratislave a na Katedre

anorganickej chémie sa podarilo vytvoriť materiálne, priestorové i kádrové podmienky pre chod difraktometra. Katedra anorganickej chémie CHTF ale aj sesterské katedry na UK v Bratislave (E. Gyepes, F. Pavelčík, V. Kettman) a UPJŠ Košice (J. Černák, I. Potočňák) sa vypracovali na centrá štruktúrneho výskumu koordinačných zlúčenín nielen počtom vyriešených štruktúr, ale aj posunom publikovaných prác na vyššiu kvalitatívnu úroveň.

Nové kryštalografické a kryštalochemické dimenzie, spojené s výsledkami iných metód a neoddeliteľné hodnotenie nových javov z teoretických hľadísk, ktoré reprezentovali najmä I. B. Bersuker (Moldava, USA), R. Boča a P. Pelikán, vrátane obohatenia o štruktúrne korelácie (M. Melník, F. Valach), to všetko sa premietlo do objavov nových štruktúrnych zákonitostí v oblasti koordinačnej chémie na CHTF SVŠT, aké predstavujú distorzná izoméria a plasticita koordinačnej sféry (J. Gažo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M. Serátor, F. Valach, 1976) a ekvatoriálno-axiálne interakcie, equ-ax-vplyv (J. Gažo, R. Boča, E. Jóna, M. Kabešová, L. Macášková, J. Šima, 1982). Teda koordinačné polyédre dvojmocenej medzi nie sú len tvrdé alebo mäkké, sú plastické od tvrdých až po mäkké v závislosti od naviazaných ligandov. Koncept equ-ax-vplyvu zasa prechádza od fragmentálnej interakcie ligandov pozdĺž trans-koordináty na kolektívne interakcie ligandov v equatoriálnej rovine voči tým, ktoré sa nachádzajú v axiálnych polohách. Distorzná izoméria a plasticita koordinačnej sféry a aqu-ax vplyv vzbudili značný ohlas v odbornej chemickej verejnosti a stali sa často citovanými pojmi v chemickej literatúre (325 + 56 citácií). Oblasť izomérie koordinačných zlúčenín sa obohatila o koligandovú izomériu M. Hvastijovej a neskoršie o -väzbovú izomériu (P. Baran, M. Koman, D. Valigura, J. Mrozinski, 1991). Vypracovala sa aj štruktúrna charakteristika a systematika kyanomednatých a kyanonikelnatých komplexov (M. Dunaj-Jurčo, J. Černák), tiokyanátokomplexov medi (M. Kabešová, A. Mašlejová) a niklu (T. Šramko, E. Jóna, M. Jamnický, M. Koman, P. Segľa) a niektorých podvojných solí (H. Langfelderová, B. Papánková), vrátane ich termických reakcií (E. Jóna, H. Langfelderová).

Röntgenová štruktúrna analýza zohrala dôležitú úlohu aj pri skupine halogenokomplexov medi a železa. Zásadný rozdiel v dôsledku vzájomného vplyvu ligandov v halogenomednatých a železitých komplexoch sa prejavil v prípade trifenylofosfánu a podobných ligandov, ktoré sa mednatými komplexami halogenujú (G. Ondrejovič, D. Makánová, D. Valigura, J. Gažo, 1973), ale v prípade železitých komplexov dochádza ku katalytickej oxidácii dikyslíkom na trifenylofosfánoxid (V. Vančová, G. Ondrejovič, J. Gažo, 1976). Neskoršie sa výskum týchto komplexov dostal na vyššiu kvalitatívnu úroveň vyriešením početných štruktúr s posunom do ekologických a biologických súvislostí.

Bol sformovaný tzv. princíp minimálneho prekryvu orbitálov, ktorý umožnil orientovať sa pri výbere ligandov určujúcich takú geometriu komplexu, ktorá neumožní prekryv orbitálov, potrebný na prechod elektrónu z redukujúceho liganda na centrálny atóm. Táto koncepcia

stereochemického riadenia redoxných procesov umožnila zaistiť redoxnú stabilizáciu  $\text{Cu}^{\text{II}}$  voči redukcii na  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Otvorila sa možnosť prípravy nových mednatých komplexov obsahujúcich redukujúce ligandy bez toho, aby došlo k redukcii  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Postupne sa obohacovala aj metodika riešenia štruktúry komplexov. K monokryštálovej sa pridružila aj prášková difrakčná metóda riešenia štruktúry (V. Jorík). Prišlo sa k riešeniu štruktúry komplexov pri nízkych teplotách a k presne riešeným štruktúram, vrátane určenia máp elektrónovej hustoty (J. Kožíšek). Kúpa difraktometra SYNTEX, ktorý bol funkčný vyše 20 rokov, je príkladom toho, že nové, moderné prístroje znamenajú nové veľké príležitosti a výzvy. V súčasnosti na FCHPT STU sú dve pracoviská röntgenovej štruktúrnej analýzy. Na Oddelení anorganickej chémie pracuje difraktometer SIEMENS P4 (vedúci pracoviska je D. Mikloš) a na Oddelení fyzikálnej chémie je moderný difraktometer Gemini R (vedúci pracoviska J. Kožíšek).

Problematika, na ktorú sa sústreďuje pozornosť pracovníkov Oddelenia anorganickej chémie FCHPT STU v súčasnosti, sleduje aktuálne a perspektívne trendy v koordinačnej chémii v orientácii na komplexné objekty, ktoré sú fyzikálne alebo chemicky vysoko funkčné. Ide najmä o zlúčeniny, látky a systémy, ktoré sú funkčné ako materiály a katalyzátory, alebo pôsobia v živých organizmoch a v ochrane životného prostredia. Jednou z kľúčových oblastí teórie a aplikácie koordinačnej chémie je cieľavedomá príprava, štúdium štruktúry, chemickej reaktivity a biologickej aktivity zlúčenín, ktoré samotné alebo ako ligandy v koordinačných zlúčeninách majú perspektívu využitia v humánnej a veterinárnej medicíne, v životnom prostredí, slúžia ako prekurzory na prípravu nových materiálov a vystupujú v mnohých katalytických procesoch.

Doterajší výskum v oblasti koordinačných zlúčenín rozvinul aj problematiku biokoordinačných zlúčenín. Ide najmä o štruktúrny výskum zameraný na karboxylátové komplexy medi a železa s biologicky aktívnymi ligandmi. Biologické testy boli vykonané na vybraných baktériách, plesniach a hubách (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Rhizopus oryzae*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Microsporus gypseum*). Zistil sa celý rad vzťahov a korelácií. Niektoré výsledky biologických testov ukázali na vzťah medzi niektorými fyzikálno-chemickými vlastnosťami a biologickou účinnosťou. Tieto poznatky umožňujú cieľavedomý prístup k syntéze nových zlúčenín s vopred predpokladanými fyzikálno-chemickými a do určitej miery aj s biologickými vlastnosťami. Poznanie štruktúry komplexov s biologickými ligandmi je jedným z hlavných predpokladov štúdia mechanizmov ich pôsobenia v biologických systémoch. Štúdium mechanizmov pôsobenia týchto zlúčenín v živých organizmoch je podmienené poznatkami o vzťahu medzi zložením a štruktúrou organických biologicky aktívnych látok, ako aj komplexov, v ktorých môžu vystupovať ako ligandy, a teda poznanie kryštálovej a molekulej štruktúry týchto látok je nevyhnutné.



Röntgenová štruktúrna analýza monokryštálov za ostatných tridsať rokov zaznamenala enormný pokrok. Nové automatické difraktometre, rozvoj výpočtovej techniky, nový softvér na automatické riešenie a vizualizáciu štruktúr a kamery CCD na registráciu difrakovaného žiarenia zaradili röntgenovú štruktúrnú analýzu k bežne používaným metódam v rôznych oblastiach výskumu. Toto sa odrazilo aj na výchove mladých vedeckých pracovníkov a na úrovni ich dizertačných prác. Za ostatných 13 rokov doktorandské štúdium v oblasti anorganickej chémie riadila spoločná odborová komisia SOKANO (predseda G. Ondrejovič), ktorá pôsobila v oblasti obhajoby doktorandských dizertačných prác v celoštátnom rozsahu. Svojím organizačným poriadkom umožňovala jednotlivým školiacim pracoviskám postupovať vo vymedzených oblastiach samostatne. Toto viedlo k integrovaniu anorganickej chémie v oblasti výchovy vedeckých adeptov, vzájomnej spolupráci, prenosu skúseností, racionalizácii činnosti a uplatňovaniu moderných informačných a komunikačných prostriedkov.

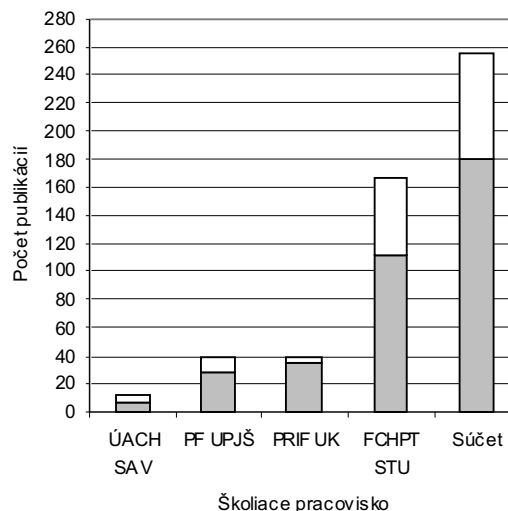
Doktorandi univerzitných pracovísk v uvedenom období pripravili 657 nových koordinačných a polyvanadičnanových zlúčenín (tab. 1), ktoré preskúmali najrozmanitejšími metódami. V prípade monokryštálov s požadovanými difrakčnými vlastnosťami sa podarilo vyriešiť štruktúru röntgenovou štruktúrnou analýzou 230 komplexov a polyvanadičnanov. Taký počet nových zlúčenín a fakty o ich štruktúre a vlastnostiach predstavujú neprehliadnuteľné bohatstvo nových poznatkov, ktoré sa sprostredkovali vedeckej komunite na celom svete uverejnenými pôvodnými vedeckými prácami.

Vo faktoch o štruktúre a vlastnostiach uvedených zlúčenín sa však ešte nachádza veľká hodnota hlbších poznatkov obsiahnutých v možných vzájomných koreláciách, ktoré čakajú na svoje odhalenie. Počet vyriešených štruktúr signalizuje, že metóda röntgenovej štruktúrnej analýzy sa stala výkonnou a bežne dostupnou metódou. Na túto skutočnosť by malo reagovať aj doktorandské štúdium. Všade, kde má poznanie štruktúry kľúčový význam, mali by byť doktorandi pripravovaní na samostatné riešenie štruktúry od prípravy zlúčenín, cez nasnímkovanie kryštálov až po vyriešenie ich štruktúry.

**Table 1.** Počet (Z) pripravených nových koordinačných a polyvanadičnanových zlúčenín

Školiace pracovisko	Počet	
	Z	Z(RTG)
FCHPT STU	478	151
PF UPJŠ	94	47
PRIF UK	85	32
Spolu	657	230

Zdroj: autoreferáty k doktorandským dizertačným prácam. Celkovo 70 % (180) zo všetkých 256 publikácií bolo uverejnených už pred obhajobami – na STU 67 % (zo 167), UK 87 % (z 39), UPJŠ 74 % (z 38) a na SAV 50 % (z 12).



**Obr. 1.** Počet publikovaných prác (tmavý stĺpec) a prác v tlači alebo poslaných do tlače.

Mnohé vedecké poznatky z riešenia tém doktorandských dizertačných prác boli uverejnené už v čase obhajob dizertačných prác, ďalšie po obhajobách. Tento pomer vyjadruje stĺpcový graf na obrázku 1.

Z vyššie uvedeného prierezu vedeckovýskumnej činnosti na Oddelení anorganickej chémie vyplýva, že röntgenová štruktúrna analýza významným spôsobom prispela k rozvoju koordinačnej chémie v tuhej fáze. Na základe vyriešených štruktúr, ich korelácie s výsledkami iných metód výskumu koordinačných zlúčenín boli objavené mnohé súvislosti a vzťahy medzi zložením, štruktúrou a fyzikálno-chemickými, biologickými a katalytickými vlastnosťami vybraných prechodných prvkov. Táto metóda bude zohrávať kľúčovú úlohu pri výskume koordinačných zlúčenín v tuhej fáze aj v budúcnosti. Preto našou hlavnou úlohou v súčasnosti je zabezpečiť nasledovníkov tejto krásnej a užitočnej metódy.

#### PodĎakovanie

Príspevok bol vypracovaný s podporou grantovej agentúry MŠ SR VEGA (1/0562/10).