



Polymorphism of molecular crystals of selected coordination compounds

„POLYMORFISMUS“ MOLEKULOVÝCH KRYSTALŮ VYBRANÝCH
KOMPLEXNÍCH LÁTEK

Jan Walla, Martin Biler, Pavel Kopel, Richard Pastorek

Katedra anorganické a fyzikální chemie PŘF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc

Abstract

Selected coordination compounds of different transition metals with complex organic ligands have been studied by XRD. In some cases, recorded diffraction data can significantly differ from theoretical expectations. These compounds form several structure modifications, which can spontaneously convert.

Keywords:

Coordination compounds, X-ray diffraction, polymorphism

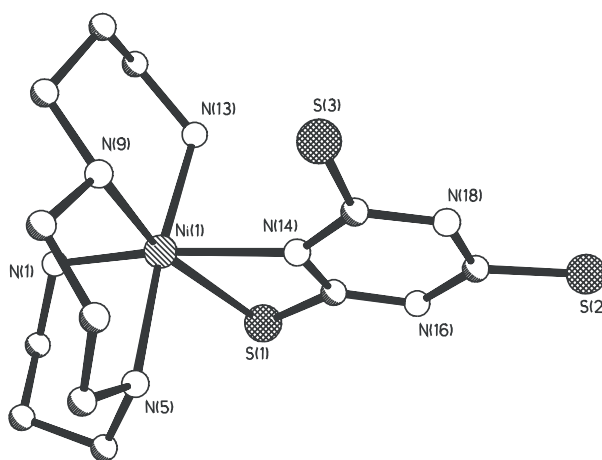
Pojem polymorfismus je velmi známý. Látky mají v pevné fázi velkou tendenci se uspořádat a tvořit krystaly. Mnohé reálné vzorky mohou být uspořádány různým způsobem – energie těchto uspořádání se navzájem liší a často mohou tyto formy přecházet jedna v druhou. Vzpomeňme jednoduché látky jako třeba síru, která běžně tvoří modifikaci orthorhombickou, může se ale vyskytovat také jako monoklinická, nebo uhlík, kde je rozdíl mezi hexagonálním grafitem a kubickým diamantem i komerčně využitelný. Často potom lze v různých pracích nalézt fázové diagramy, názorně ukazující, při jakých podmínkách jsou které modifikace stabilní.

Na našem pracovišti jsou studovány mimo jiné koordinační sloučeniny prvků přechodných kovů, zejména niklu, kobaltu, mědi, ale třeba i železa, manganu či platiny. Jako ligandy se využívají často i velmi složité organické molekuly obsahující dusík, fosfor nebo síru jako donorové atomy. Tyto látky jsou potom zkoumány nejrůznějšími fyzikálně chemickými metodami – magnetochemická vlastnosti - závislost na teplotě, IČ a UV-vis spektra, termogravimetrie, Mössbauerova spektroskopie a pokud se podaří vypěstovat vhodný monokrystal, stanovuje se často rentgenograficky struktura komplexu.

V rámci grantu „Grant-in-Aid Study“ potom u těchto vzorků sledujeme práškové difrakční záznamy s cílem doplnění PDF databáze. A tady se někdy setkáváme s jistými obtížemi.

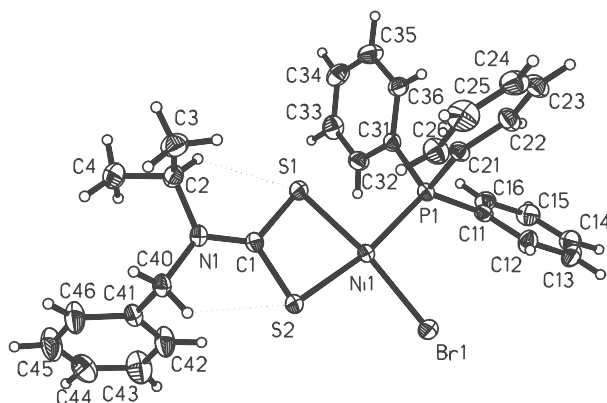
Difrakční záznam látky se podrobí klasické profilové analýze. Naměřený práškový difrakční záznam se srovná s teoretickým, spočítaným ze strukturálních dat. V určitých případech ale tyto záznamy navzájem nekorespondují. Tuto skutečnost lze vysvětlit například tím, že vlivem roztírání vzorku nastaly takové podmínky, že došlo buď ke změně krystalového uspořádání či dokonce k přeměně či rozpadu výchozího komplexu. Předpokládané energie těchto přechodů budou pravděpodobně relativně malé a tedy i roztírání vzorku v achátové misce by mohlo tyto procesy iniciovat. V následujícím textu jsou uvedené ukázky některých výše popisovaných případů.

První obrázek ukazuje strukturu komplexu tak, jak byla zjištěna pomocí monokrystalových metod – jedná se o komplex niklu s N,N' bis(3-aminopropyl) 1,3propan-diaminem a kyselinou trithiokyanurovou¹. Látka krystaluje v orthorhombické soustavě. Pokud vyhodnotíme maxima a spočítáme mezirovinné vzdálenosti, zjistíme, že záznam jaksi nesedí – viz tab. 1



Obr.1. Struktura komplexu [Ni(bappn)(ttcH)].3/2H₂O

Celkově lze říci, že záznam má většinu linií jakoby posunutou k větším hodnotám mezirovinných vzdáleností. Z toho se lze domnívat že snad došlo pouze k další hydrataci a mírnému zvětšení elementární buňky a samotná struktura komplexu nemusela být příliš změněna.



Obr. 2. Struktura komplexu [NiBr(benz-i-prdtc)(PPh₃)]

Na druhém obrázku je vyobrazena struktura nesymetrického dithiokarbamátu niklu². Látka je triklinická. Na obr. 3 je potom vidět detail srovnání dvou záznamů: jeden je reálný (plná čára) a jeden teoretický (tečkovaný), spočítaný pomocí programu DIFK³. Je vidět, že se jedná o dvě

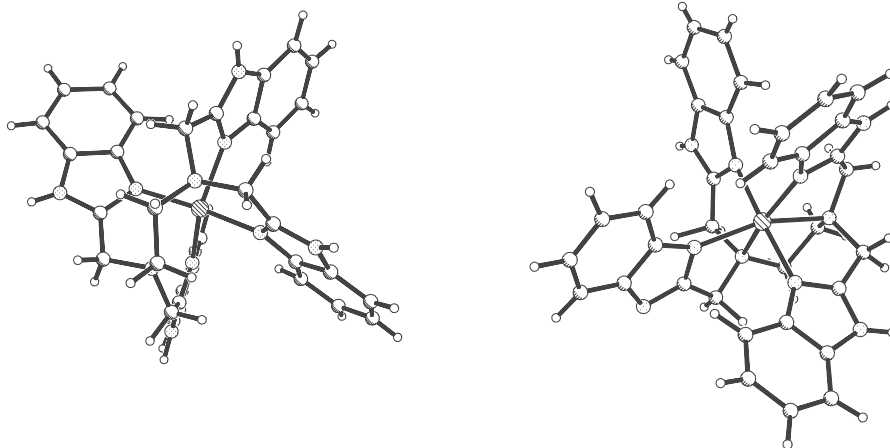
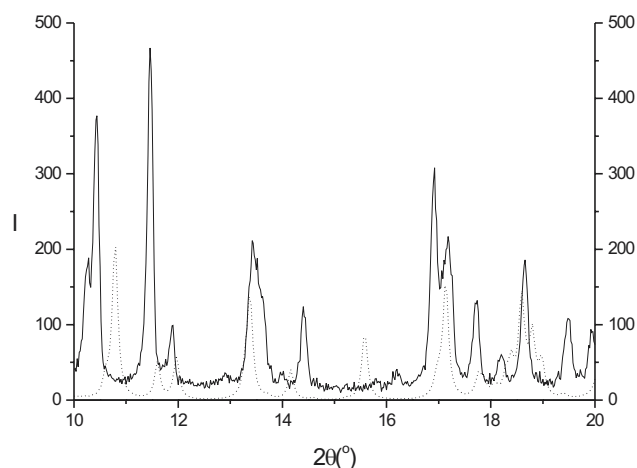
Tabulka 1. Srovnání teoretických a naměřených meziroviných vzdáleností u komplexu $[\text{Ni}(\text{bappn})(\text{tcH})] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

d (exp)	I (exp)	h	k	l	d (calc)
10.6234	25	0	0	2	15.5240
9.1634	85	1	0	2	10.9183
8.1763	10	1	1	1	10.5080
7.9439	79	1	1	2	9.0653
7.8392	34	0	2	0	8.1325
7.7803	56	0	2	1	7.8671
7.6715	27	0	0	4	7.7620
7.5486	9	2	0	0	7.6795
7.2816	7	1	1	3	7.5907
7.2254	31	0	2	2	7.2039
7.0729	32	1	2	1	7.0020
6.9898	24	2	1	0	6.9444
6.7799	32	1	0	4	6.9276
6.4615	4	2	0	2	6.8833
6.4083	20	2	1	1	6.7769
6.3613	4	1	2	2	6.5221
6.4607	4	0	2	3	6.3945
6.4086	20	1	1	4	6.3736
6.3637	4	2	1	2	6.3390
6.2454	6	1	2	3	5.9033
5.9598	100	2	1	3	5.7665
5.5658	6	0	2	4	5.6150
5.5344	24	2	2	0	5.5835
5.5034	31	2	2	1	5.4954
5.3806	13	2	0	4	5.4592

různé látky a tedy že došlo k nějaké změně vnitřního uspořádání struktury komplexu.

Třetím příkladem je komplex niklu s komplikovaným polydentátním ligandem N,N,N',N' -tetrakis(2-benzimidazolymethyl) ethylenediaminem. Zde byla v rozmezí několika měsíců stanovena struktura omylem dvakrát ze dvou různých monokrystalů. Kolega který látku syntetizoval, byl překvapen, protože jednou byl tento ligand vázán čtyřmi dusíky a podruhé šesti – viz obr. 4.

Byl naměřen difrakční práškový záznam s cílem zjistit, v jakém zastoupení se tyto dvě formy ve vzorku vyskytují. Bylo zjištěno, že ani jedna z nich v něm není obsažena ve stanovitelném množství. U této látky je tedy prokázáno, že může docházet přímo k přestavbě koordinační sféry a že ani stanovení struktury z monokrystalu


Obr. 4. Dvě různé struktury látky $[\text{Ni}(4\text{N})](\text{ClO}_4)_2$

Obr. 3. Srovnání práškového záznamu látky $[\text{NiBr}(\text{benz-i-prdte})(\text{PPh}_3)]$ a teoretického záznamu pořízeného programem DIFK (detail)

nemusi nutně ještě danou látku jednoznačně charakterizovat.

K těmto problémům dochází u těchto komplexních látek poměrně často, nejméně tak u poloviny všech vzorků. Lze z toho usuzovat, že mnohdy ani monokrystalová strukturní analýza neposkytuje přesné údaje, že reálná struktura může být často jiná a tyto látky mohou často tvořit více strukturních modifikací, které někdy snadno přechází jedna v druhou.

Literatura

1. P. Kopel, Z. Trávníček, J. Walla, M. Spurná, Z. Černošek, J. Marek: Komplexy mědi, niklu, kobaltu a zinku s triithiokyanurovou kyselinou a N-donorovými ligandy. *Chem. Listy*, **94**, 901-902 (2000).
2. R. Pastorek, J. Kameníček, Z. Trávníček, J. Husárek, N. Duffy: Benzylisopropylidithiocarbamate complexes of nickel with triphenylphosphine in the coordination sphere. *Polyhedron*, **18**, 2879-2883 (1999).
3. Program DIFK, Lubomír Smrček, Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, SK-842 36 Bratislava, Slovak Republic.