

ФНМ МГУ, весна 2009

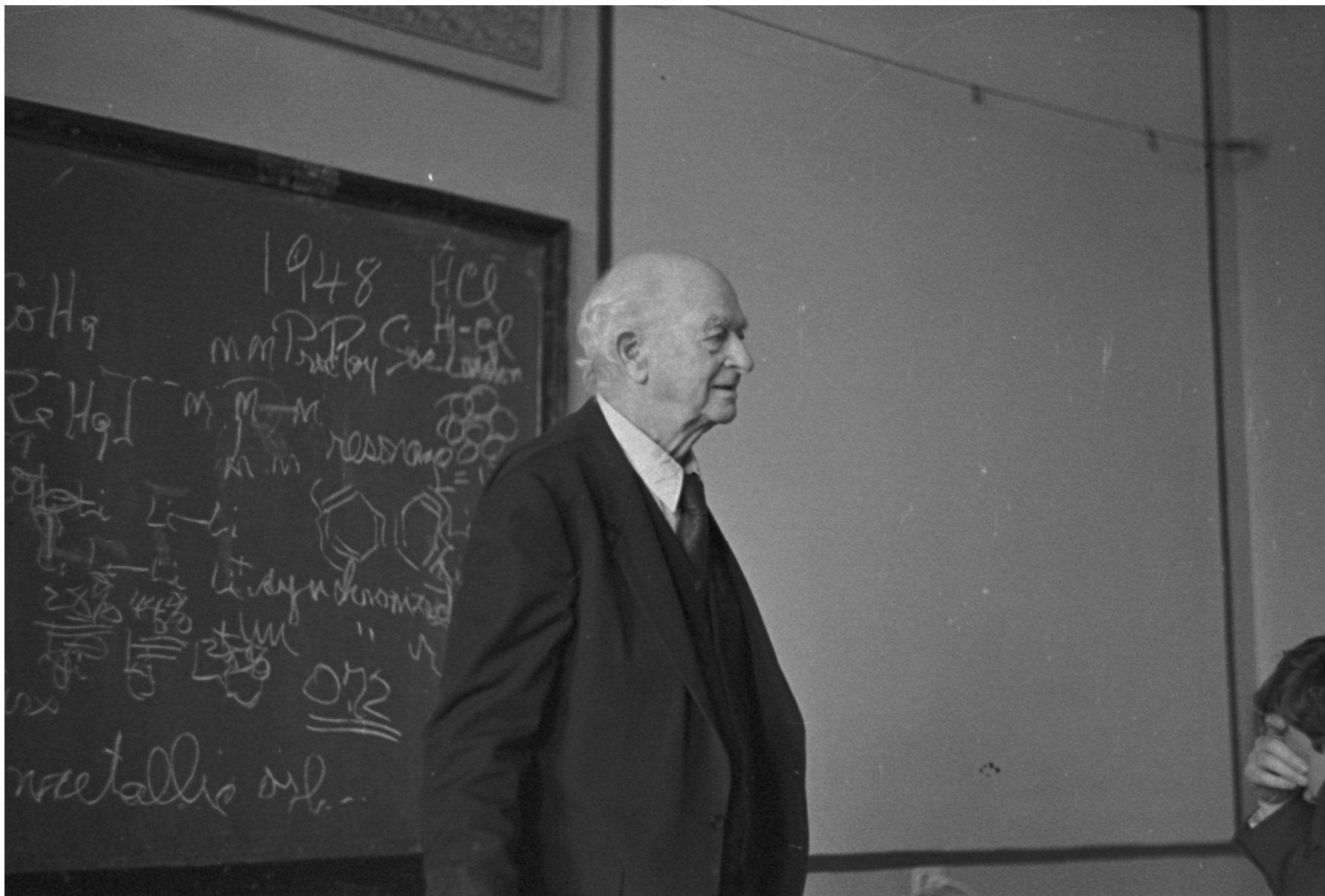
Строение кристаллических веществ и материалов

Лекция 15 а

Координационные и металлоорганические соединения

(не входит в билеты, но связана
с общим материалом курса)

Лайнус Полинг (1901–1994) на химфаке МГУ в 1986 г.



Аналогии с органической кристаллохимией

1. Островные мотивы из низкосимметричных молекул; упаковка «выступ к впадине». Сильная взаимосвязь структуры молекул (комплексных ионов) и кристаллов.
2. Низшие сингонии; типичные и «запрещенные» группы
3. Слабые межмолекулярные взаимодействия:
 - а) дисперсионные (ван-дер-ваальсовы)
 - б) ван-дер-ваальсовы + электростатические
 - в) ван-дер-ваальсовы взаимодействия + Н-связи
 - г) дополнительное («вторичное») связывание $M \cdots X$
4. Пространственное разделение полярных и неполярных взаимодействий.

Аналогии с неорганической кристаллохимией

Полярное связывание металл – лиганд, плотная «упаковка» лигандов вокруг атома М, равномерное заполнение координационной сферы, к.ч. от 2 до 12

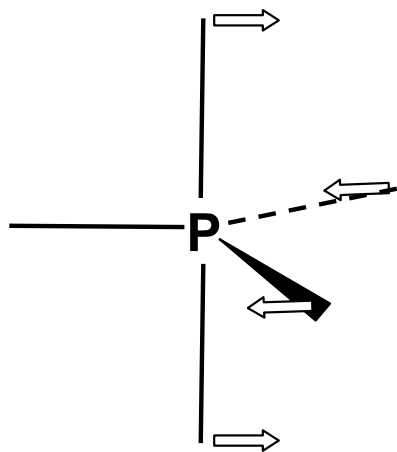
Для больших к.ч. предпочтительнее коорд. полиэдры с треугольными гранями («дельтаэдры»).

Различные коорд. полиэдры часто близки по энергии («структурная нежесткость»)

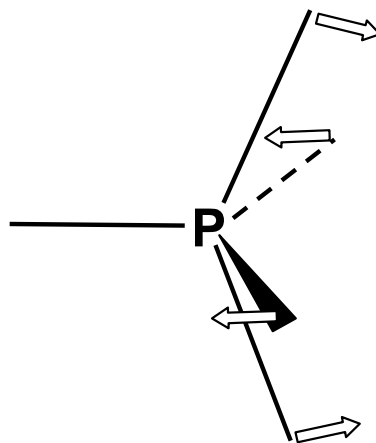
Полидентатные лиганды: конформационная гибкость, влияние на координационный полиэдр, связывание слабо координирующих ионов s-элементов

Метод атом-атомных потенциалов:
как правило, валентные углы также варьируются

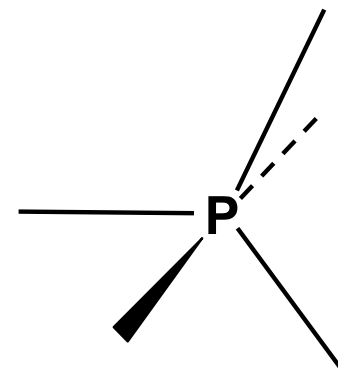
Структурная нежесткость PF_5 (синглет в ЯМР ^{19}F): псевдовращение (по) Берри



тригональная
бипирамида
(ось 3 вертикально)



тетрагональная
пирамида (ось 4
горизонтально)



тригональная
бипирамида (ось 3
горизонтально)

Но по данным РСА $\text{PCl}_5 = [\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, а $\text{PBr}_5 = [\text{PBr}_4]^+ + \text{Br}^-$,
т.е. возможны также перегруппировки с межмолекулярным
обменом лигандами

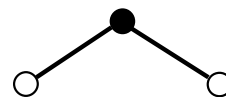
Коорд. числа

Координация, полиэдры

2

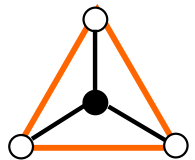


линейная

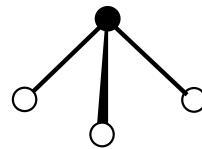


угловая

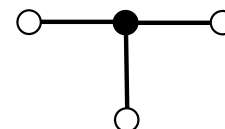
3



треугольная

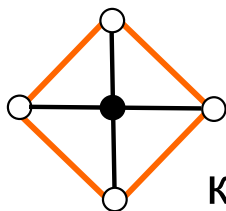


пирамидальная

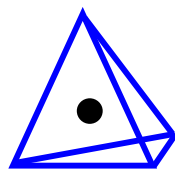


T-образная

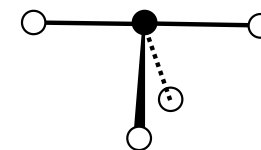
4



квадрат

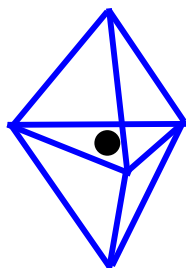


тетраэдр

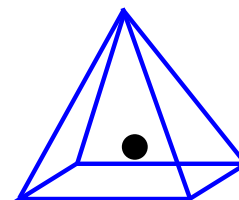


«качели»

5

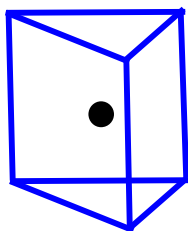


тригональная
бипирамида

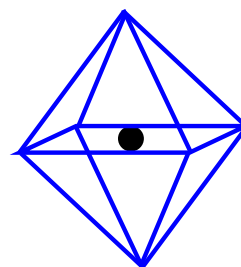


тетрагональная
пирамида

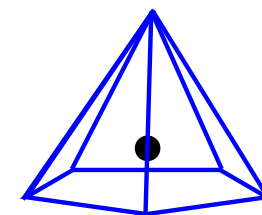
6



тригональная
призма



октаэдр



пентагональная
пирамида

**большие
коорд. числа**

полиэдры

7

октаэдр с «шапкой», тригональная призма с «шапкой», пентагональная бипирамида

8

тригон-додекаэдр, тетрагональная антипризма, тригональная призма с 2 «шапками», куб

9

тетрагональная антипризма с «шапкой», тригональная призма с тремя «шапками»

10

тетрагональная антипризма с двумя «шапками»

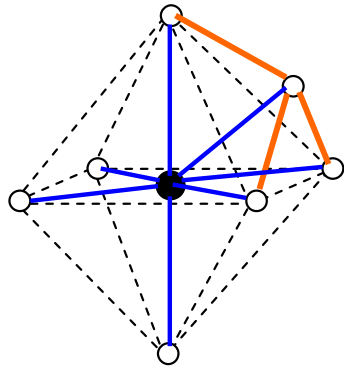
12

икосаэдр, кубооктаэдр

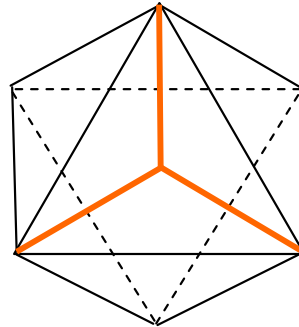
14

куб с 6 «шапками», ромбододекаэдр

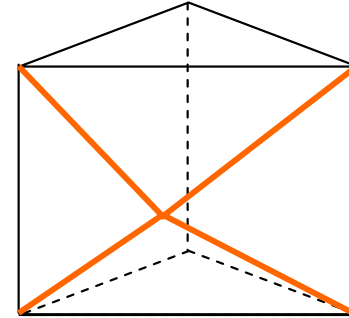
Некоторые типичные полиэдры с к.ч. > 6



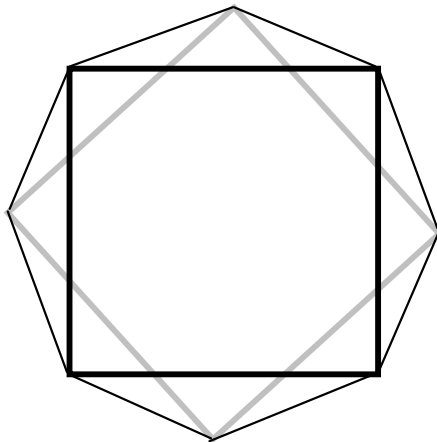
Октаэдр с «шапкой»,
к.ч. 7



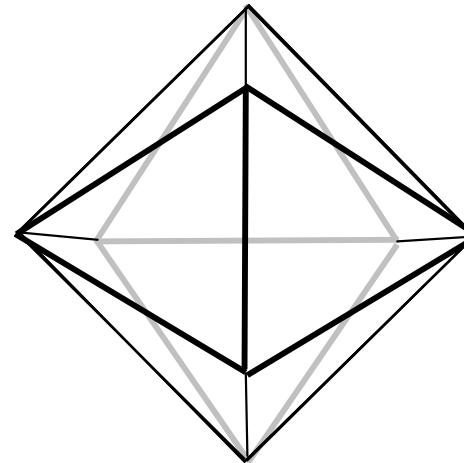
$3m (C_{3v})$



Тригональная призма с «шапкой»
к.ч. 7, $mm2 (C_{2v})$

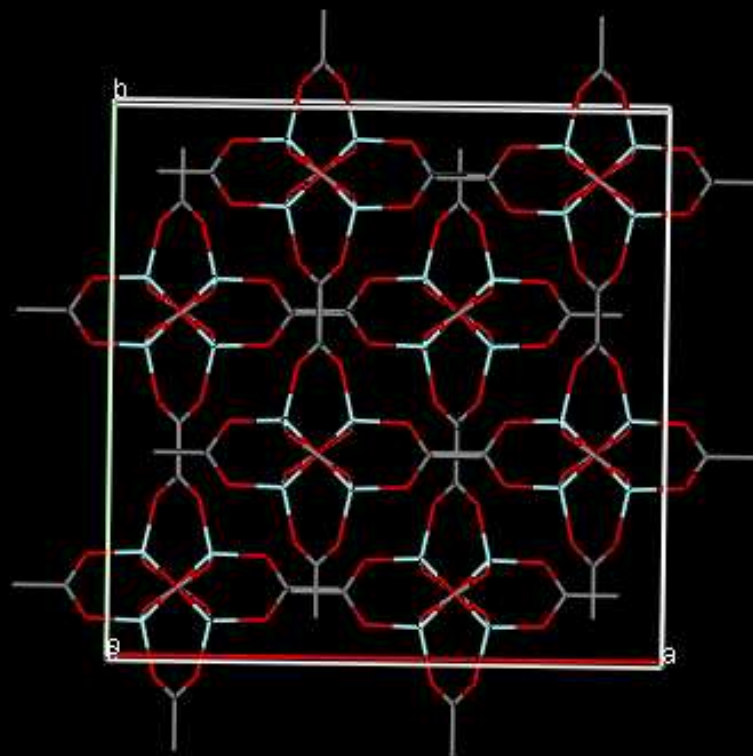


квадратная антипризма,
к.ч. 8, $\bar{8}2m (D_{4d})$:
«скручивание» куба



Тригон-додекаэдр,
к.ч. 8, $\bar{4}2m (D_{2d})$:
деформация куба

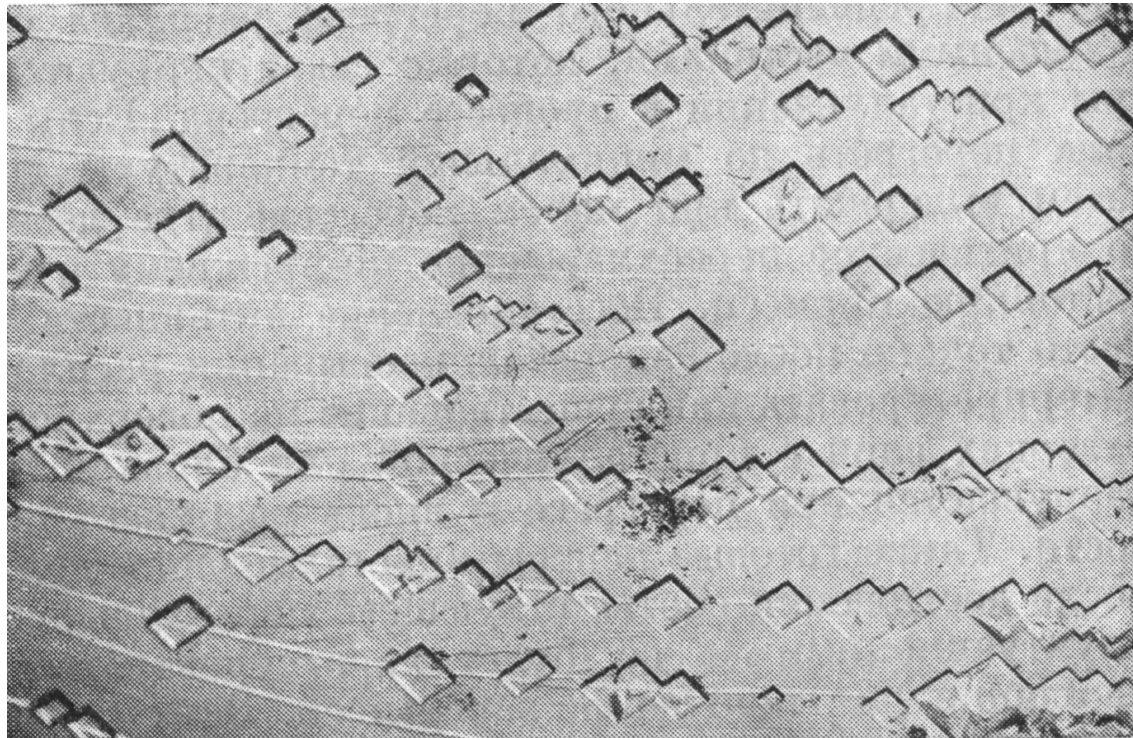
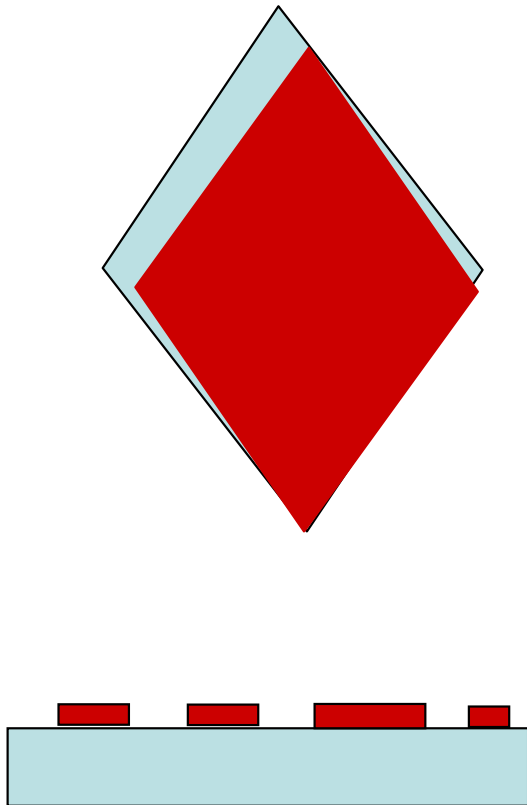
Преобладающий коорд. полиэдр
для к.ч. 8



Основной ацетат бериллия $(\mu_4\text{-O})\text{Be}_4(\text{OOCCH}_3)_6$
 $Fd\bar{3}$, $a=15.74 \text{ \AA}$, $Z=8$.

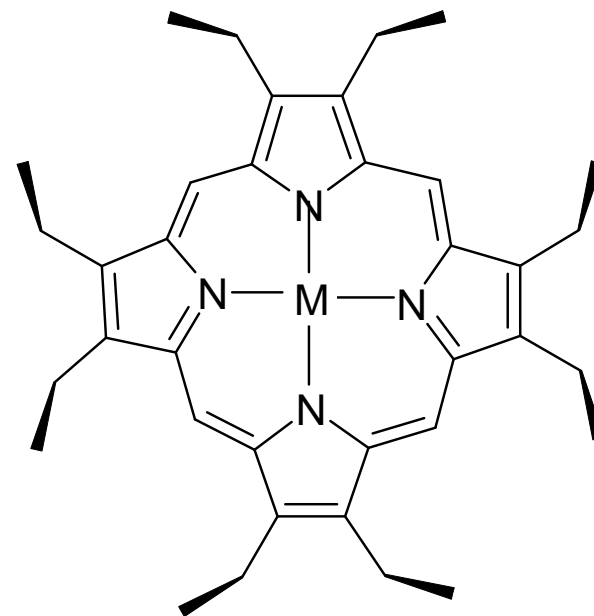
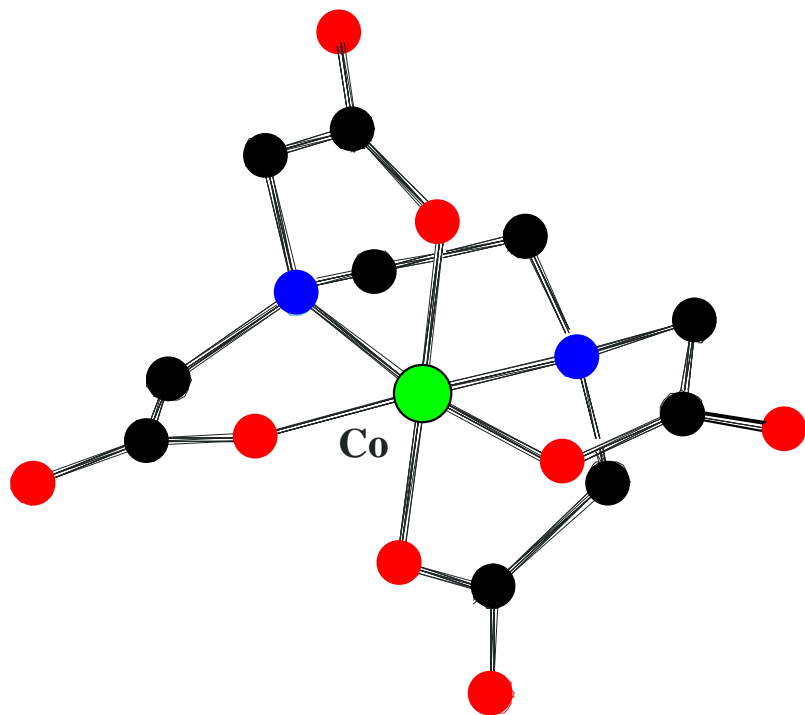
CVD: chemical vapour deposition

Эпитаксия: закономерное нарастание кристаллов на кристаллической подложке (обычно соразмерной с параметрами растущего кристалла в пределах 10–15 %)



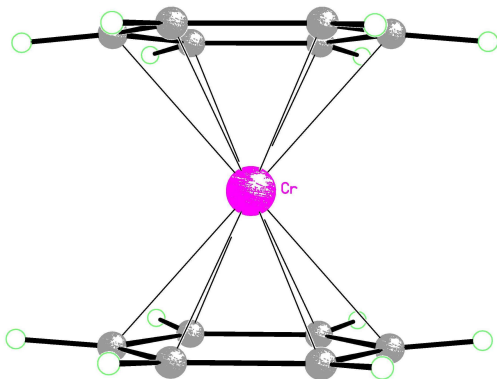
Пример эпитаксии (**но не CVD!**): кристаллы NaNO_3
на ромбоэдрической грани кальцита

Комплексы с полидентатными лигандами

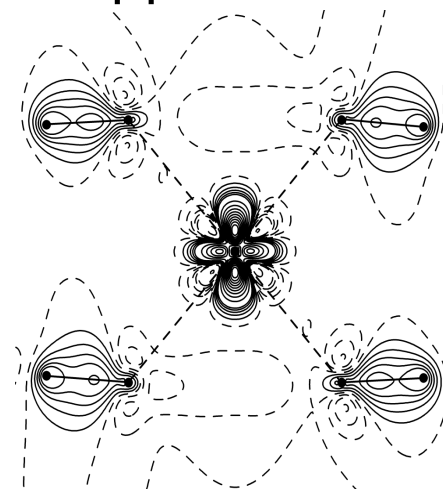


металлопорфирины

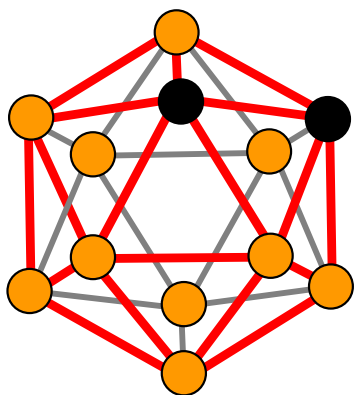
«Неклассические» структуры координационных и металлоорганических соединений



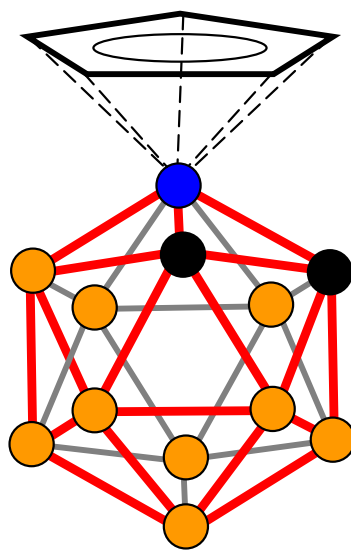
π -КОМПЛЕКСЫ



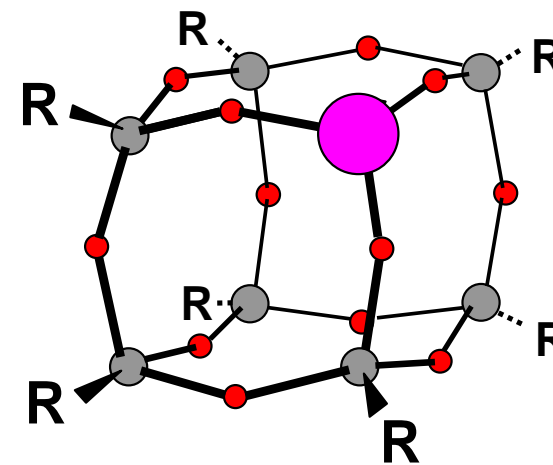
карта $\delta\rho$
в $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$
(К.А.Лысенко, ИНЭОС)



карбораны
 $(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})$

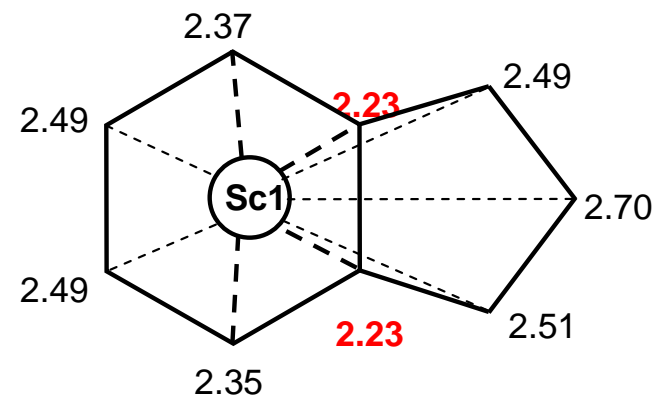
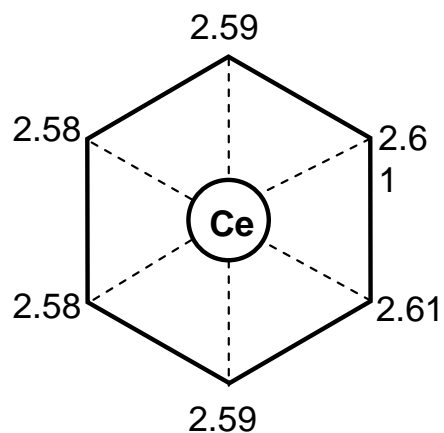
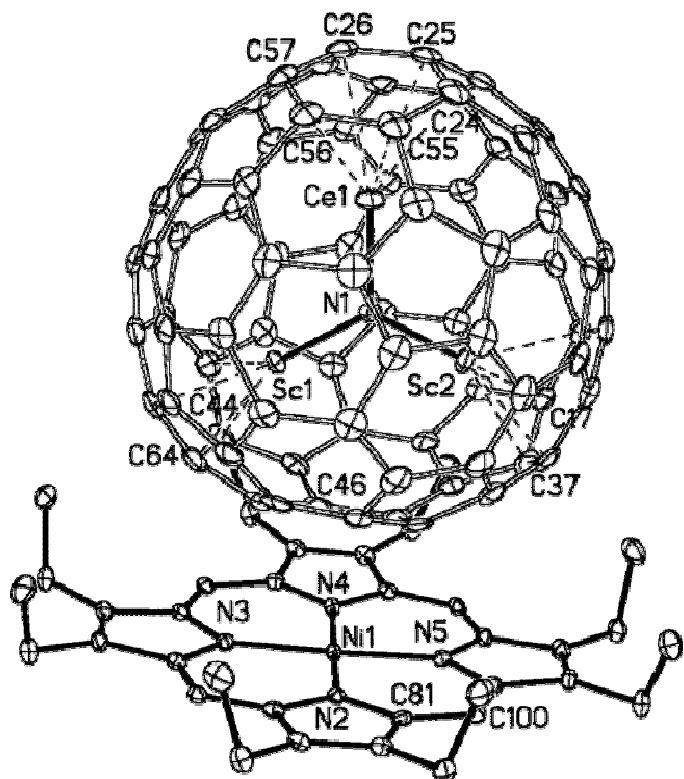


металлокарбораны
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$



силоксаны
металлосилоксаны

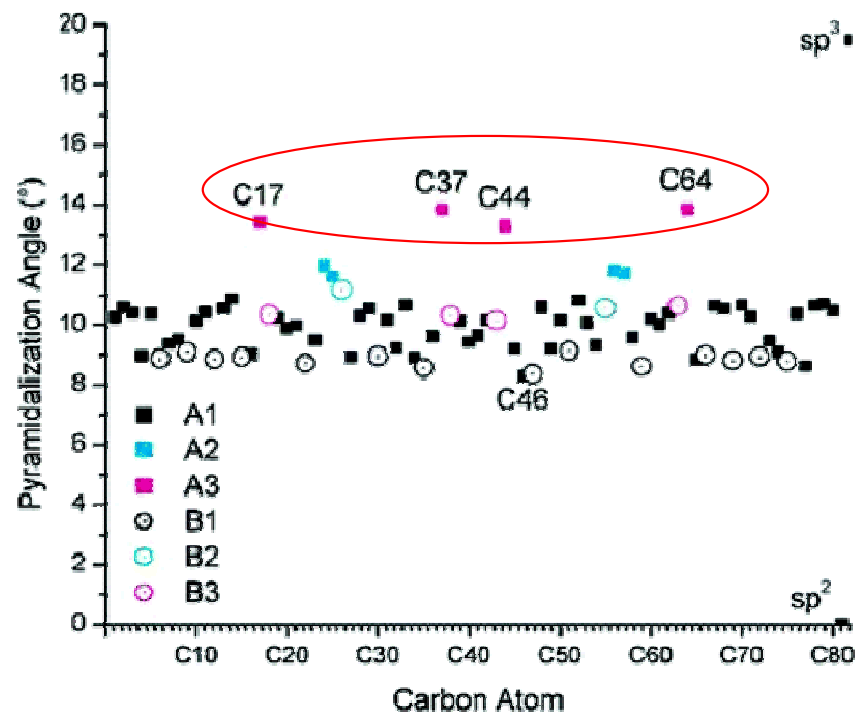
Эндоэдральные металлофуллерены $\text{Ln}_3\text{N}@C_{80}$



Сильно сближенные атомы С отталкиваются от Sc: они сильнее пирамидализированы и «выступают» над поверхность каркаса C_{80} (см. лекцию №15)

X. Wang, et al.,
J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 8884

A. Balch, M. Olmstead



Распространение метода атом-атомных потенциалов на неорганические кристаллические структуры

1. Структурные единицы: полиэдры стандартной геометрии
2. Комбинирование полиэдров с учетом валентности атомов
3. Модельные потенциалы связей, невалентных и кулоновских сил
4. «Отжиг» (annealing) пробных структурных фрагментов

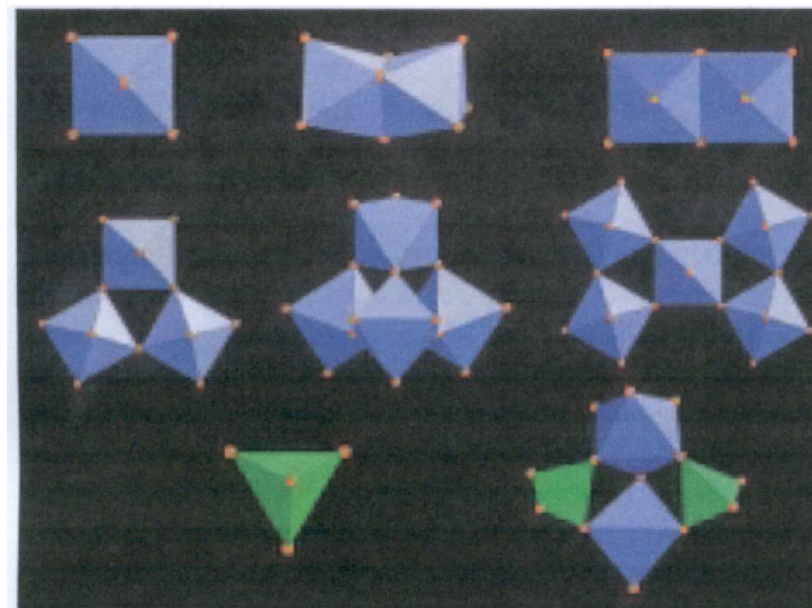


Figure 1. Examples of building units used in the AASBU method (green: tetrahedra, blue: octahedra). Simple polyhedra, including specimens with corner-, edge-, and face-sharing polyhedra, are shown together with a more complex SBU made of both octahedra and tetrahedra.

5. Оптимизация энергии для гипотетических структур
6. Предсказание физических характеристик кристалла

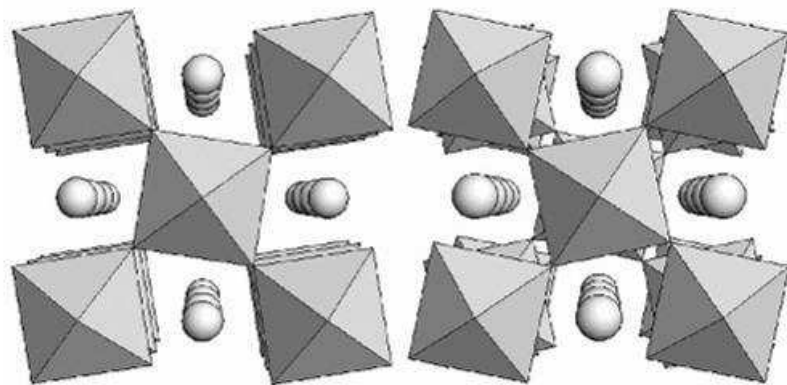
GULP, General Utility Lattice Program (J. Gale): требуются параметры ячейки и элементный состав

GRINSP, Geometrically Restrained Inorganic Structure Prediction (A. Le Bail): расчеты пробных структур методом Монте-Карло

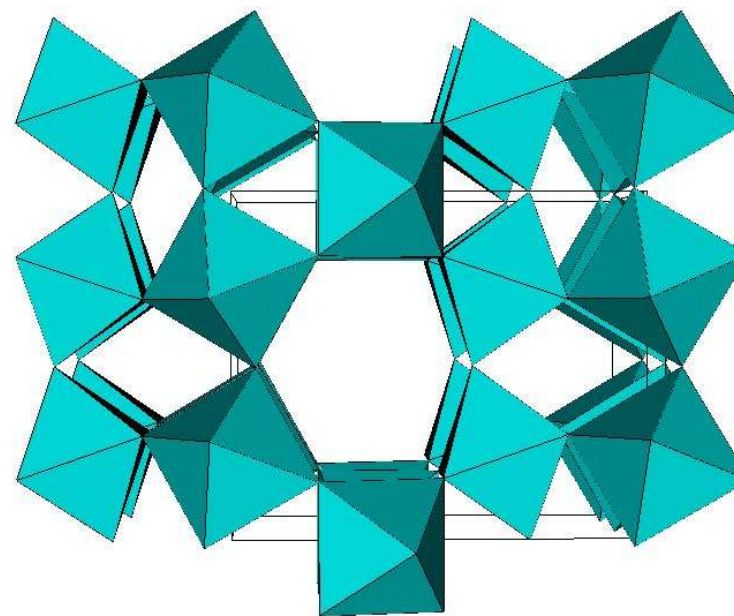
Расчетные и экспериментальные параметры ячейки, Å (Armel Le Bail, *Advances in structure prediction of inorganic compounds*)

SiO ₂ :	a	b	c	a	b	c
	расчет			эксперимент		
кварц	4.965	4.965	5.375	4.912	4.912	5.404
тридимит	5.073	5.073	8.400	5.052	5.052	8.270
кristобалит	5.024	5.024	6.796	4.969	4.969	6.926

Figure 2
View looking down the c axis of $a^0a^0c^-$ (top) and $a^0a^0c^+$ (bottom) with the A-site cations shown as spheres and the B-site cations located at the center of the octahedra.



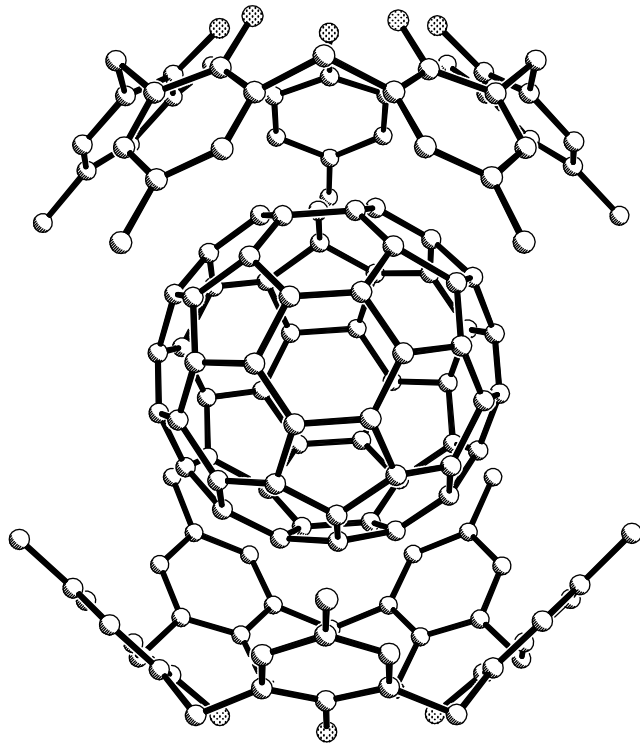
Расчетная структура перовскита



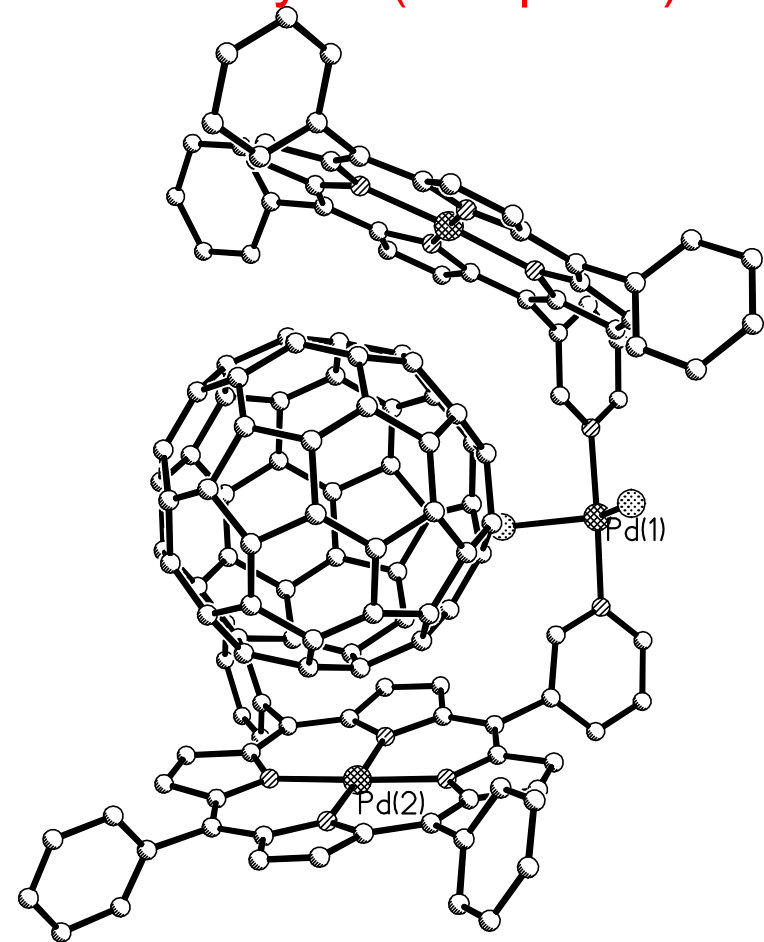
Гипотетический полиморф AlF₃

«Супрамолекулярная химия»

«Область химии, специально занимающаяся нековалентными связывающими взаимодействиями молекул» (Wikipedia)

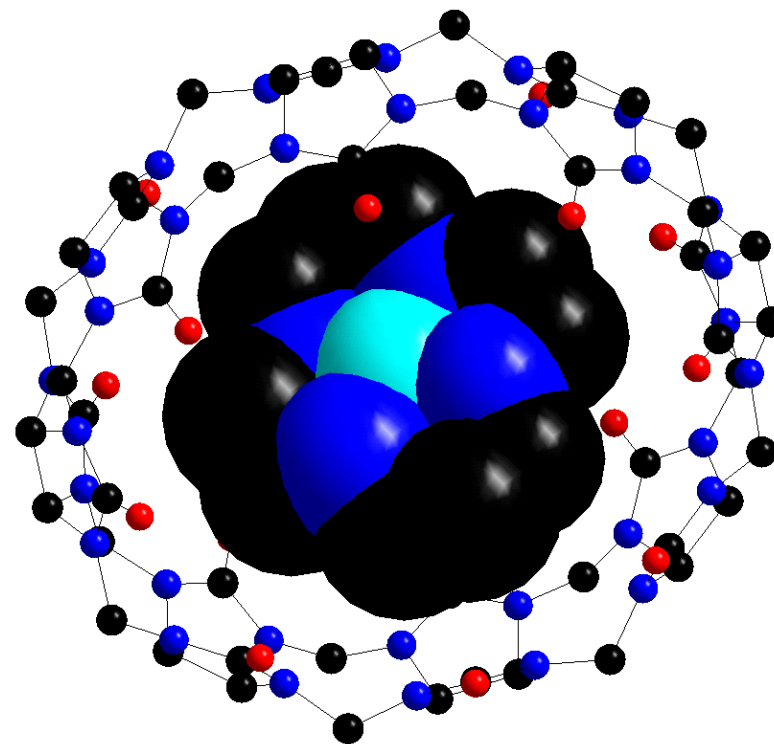
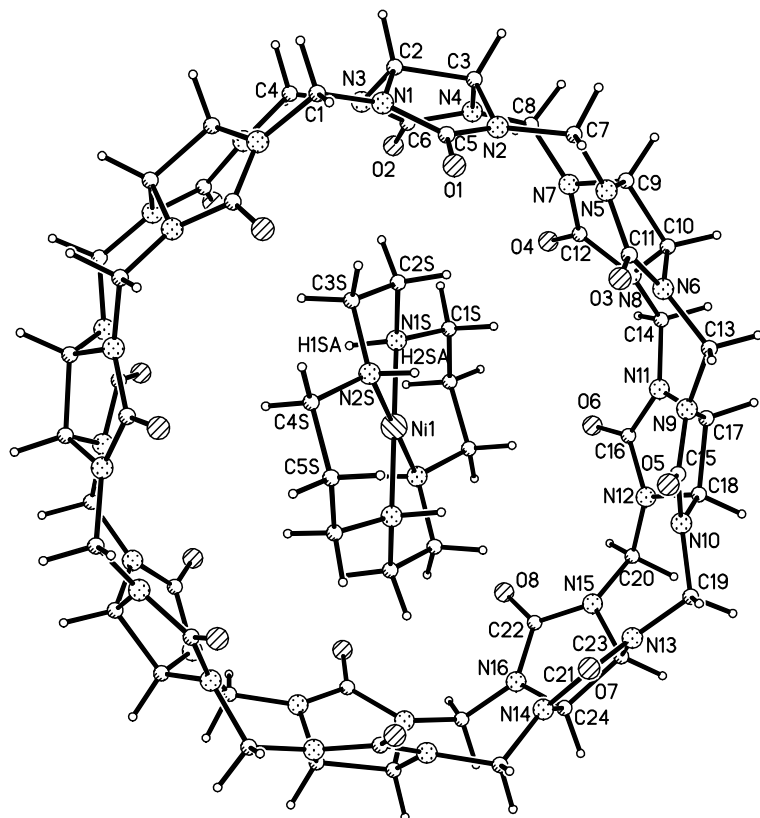
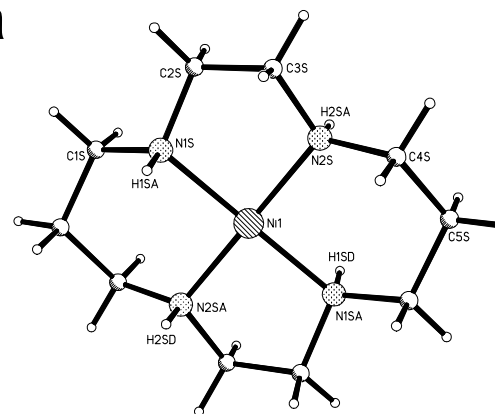


ван-дер-ваальсов комплекс
 C_{60} с каликсареном

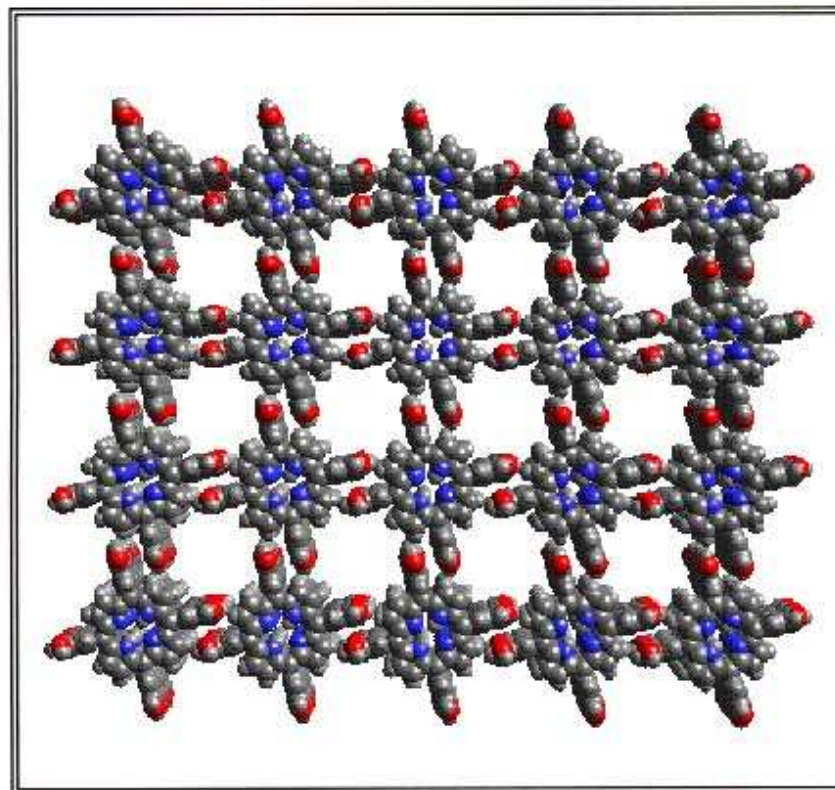


ван-дер-ваальсов «сэндвич»
 C_{60} с металлопорфинами

Супрамолекулярный комплекс NiL с макроциклом кукурбитурила



SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

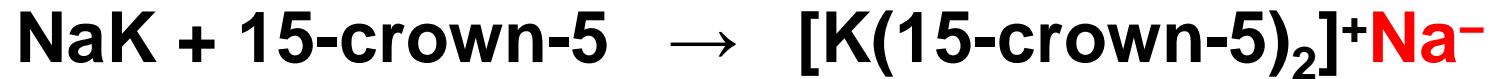


Edited by Jerry L. Atwood and George W. Gokel

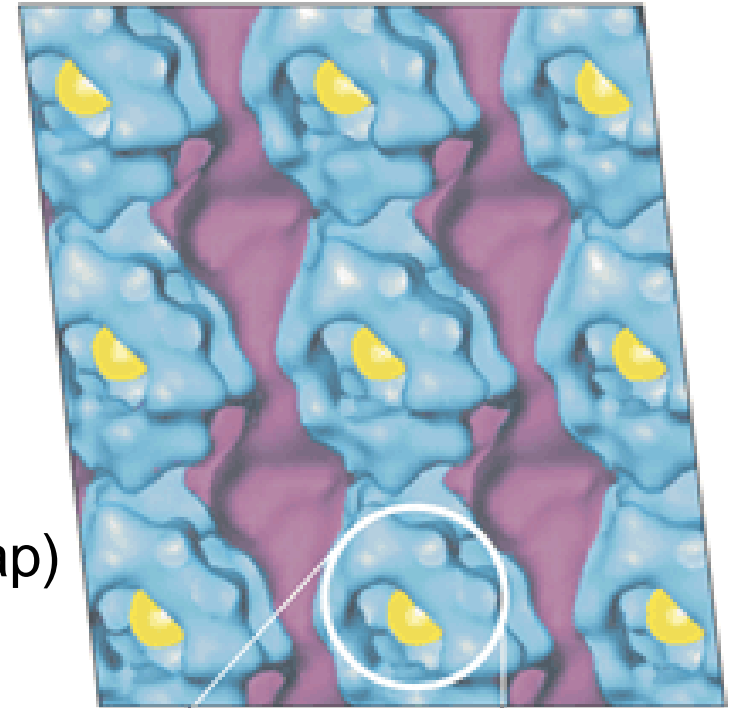
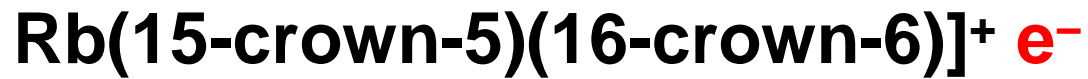
GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS

Алкалиды:

гексан



Электриды:

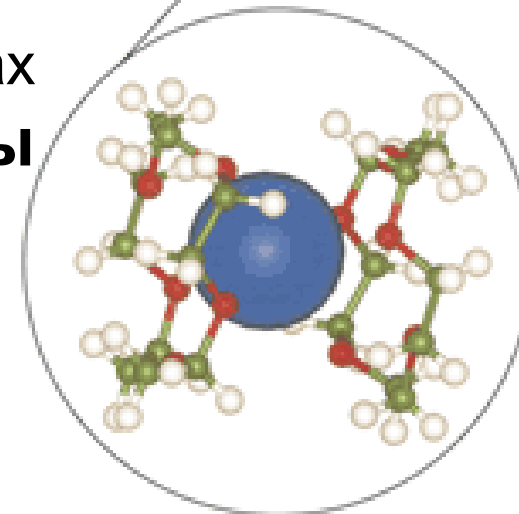


неорганические
электриды:

SiO_2 -цеолиты + Cs (пар)



Cs^+ и e^- в каналах
 SiO_2 -матрицы

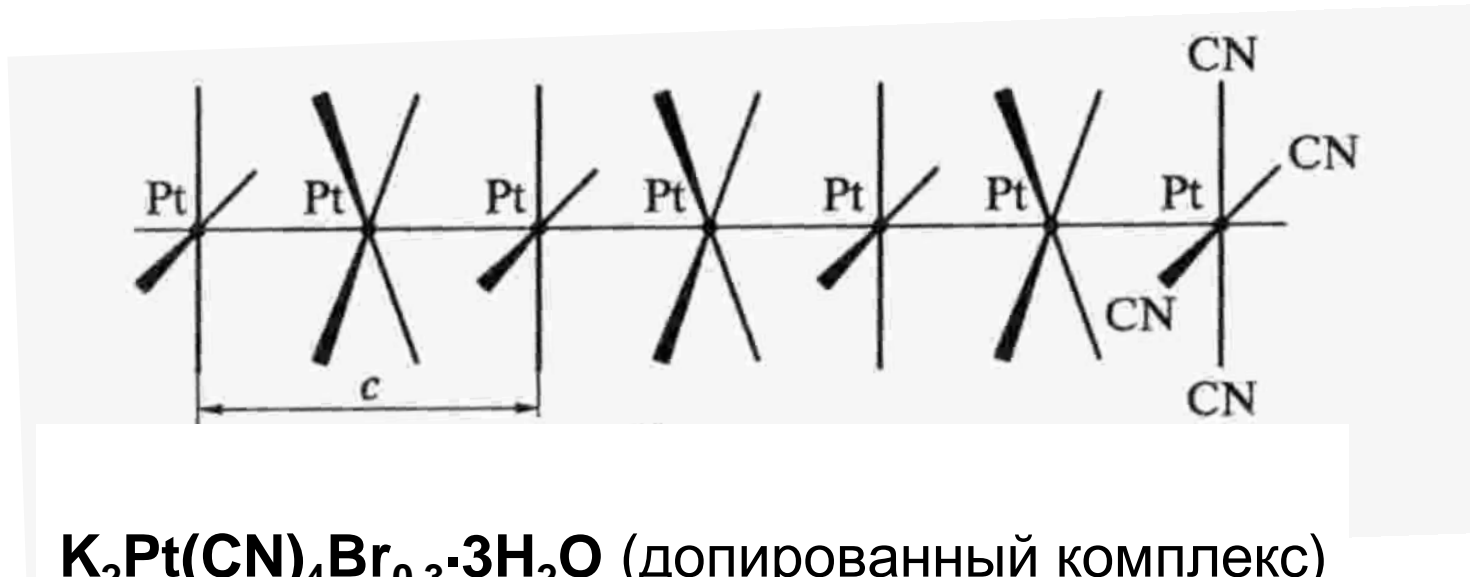


James L.Dye, "Electrons as anions",
Science, 2003, **301**, 607.

Особое свойство «одномерных» проводников: пайерлсовские искажения структуры

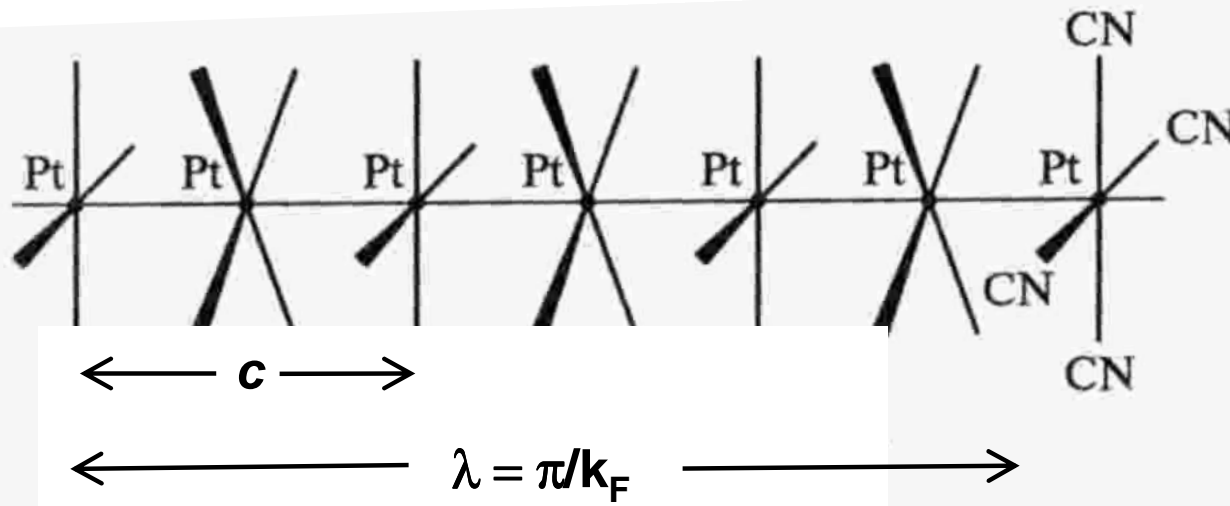
Pt (ГЦК): металл, Pt–Pt 2.77 Å

$K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$: Pt–Pt 3.30 Å ($=c/2$), диэлектрик



295 К: Pt–Pt 2.89 Å ($=c/2$), «дырочная» электропроводность || c

<120 К: модуляция вдоль c , период $\lambda \approx 6.7c$, **ДИЭЛЕКТРИК**

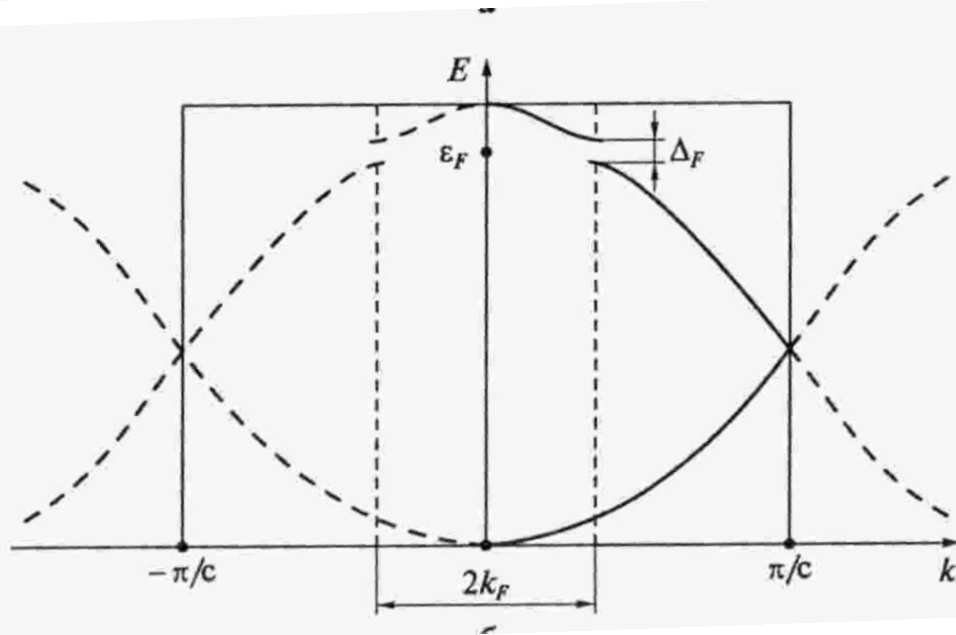


выше 120 К

ниже 120 К

$\longleftrightarrow c \longrightarrow$

$\longleftrightarrow \lambda = \pi/k_F \longrightarrow$



увеличенный
период цепи (λ)

щель на уровне
Ферми

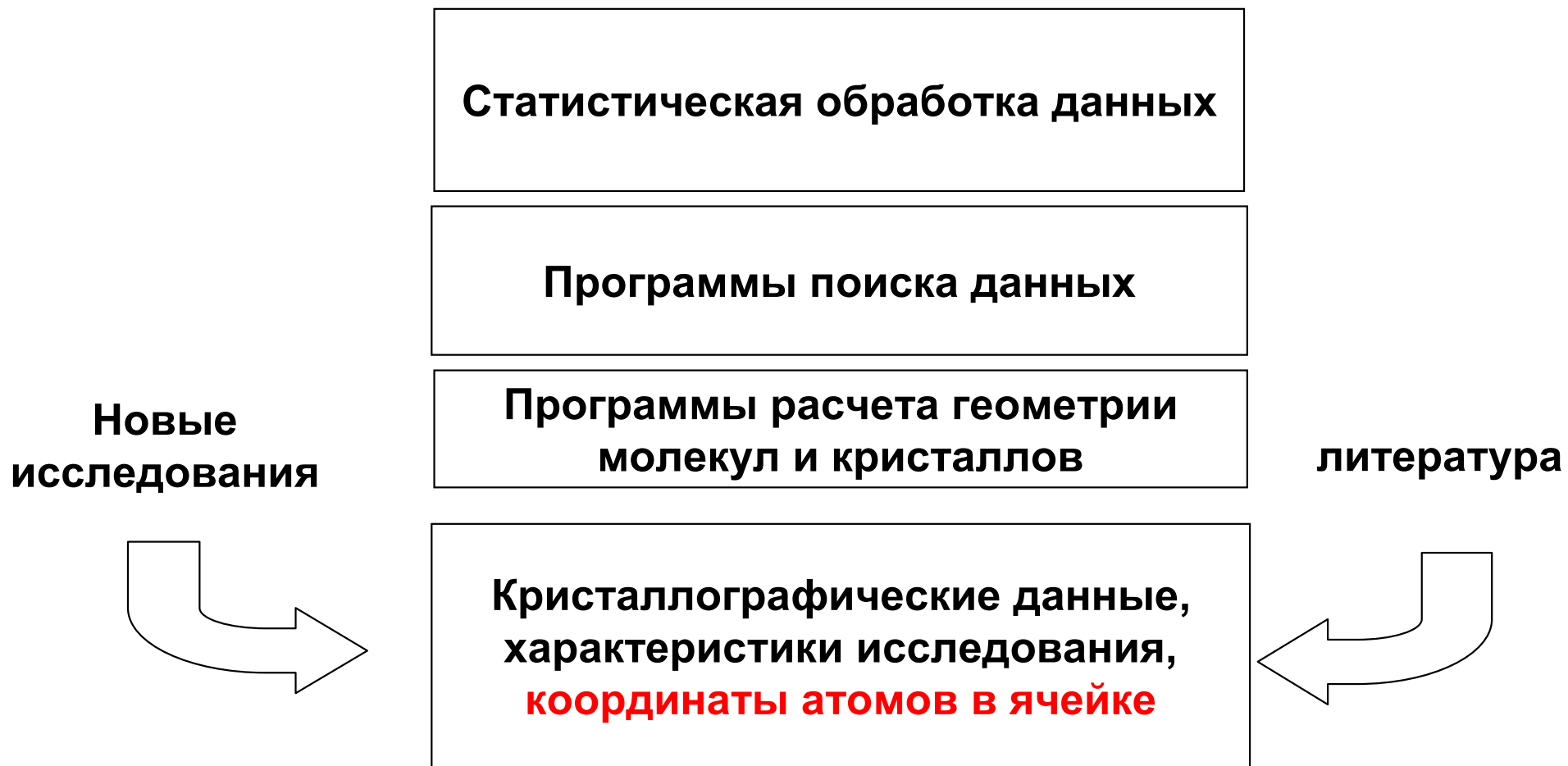
переход:
проводник



диэлектрик

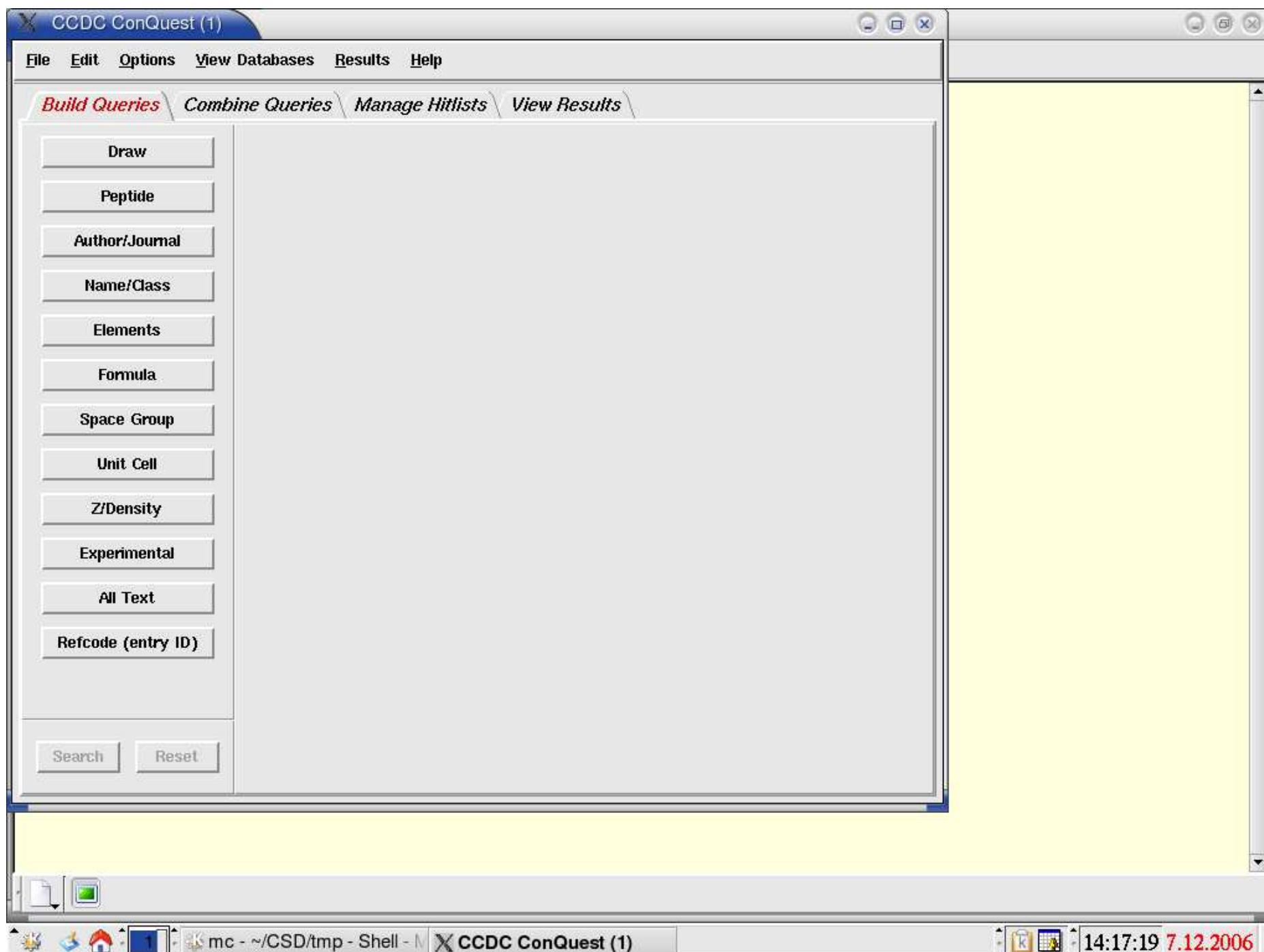
переход Пайерлса (Rudolf Peierls)

Устройство банка структурных данных



Cambridge Structure Database (CSD) ~350000 структур
Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ~60000 структур
International Crystal Diffraction Database (ICDD) ~70000 дифрактограмм
Protein Diffraction File (PDF)

Поиск соединений по Кембриджскому Банку: CONQUEST



CONQUEST: построить искомый фрагмент

CCDC ConQuest (1)

File Edit Options View Databases Results Help

Draw (1) - New

File Edit Atoms Bonds 3D Options Help

Click and drag to create a bond.
Drag to an existing atom to make a connection.

Next Atom: C
Next Bond: Single

3D Parameters:

Options...
Delete

Contacts:

Options...
Delete

Search
Store
Cancel

DRAW
EDIT
ERASE
ADD 3D
CONTACT

RingMaker

Templates...

C H O N S P F Cl Any More... Groups... C Bond: Single

mc - ~/CSD/tmp - Shell - X CCDC ConQuest (1) X Draw (1) - New 14:21:34 7.12.2006

CONQUEST: задать геометрические параметры

The screenshot displays the CCDC ConQuest software interface. The main window is titled "Draw (1) - New" and contains a chemical structure editor. The structure shows a benzene ring with a carboxylate group attached. The atoms in the ring and the carboxylate group are highlighted in green. A text box in the upper right of the editor area reads "Defined Angle [ANG1] - C1 C6 C5".

The interface includes a menu bar with "File", "Edit", "Options", "View Databases", "Results", and "Help". A toolbar on the left contains buttons for "DRAW", "EDIT", "ERASE", "ADD 3D", "CONTACT", and "RingMaker". The bottom of the editor has a toolbar with element buttons (C, H, O, N, S, P, F, Cl, Any, More..., Groups...) and a "Bond" dropdown menu set to "Single".

On the right side, there is a "3D Parameters" panel with a list containing "ANG1", "ANG2", "TOR1", and "TOR2". Below this are "Options..." and "Delete" buttons. A "Contacts" panel is also visible, with "Options..." and "Delete" buttons. At the bottom of the right panel are "Search", "Store", and "Cancel" buttons.

The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with icons for network, volume, and power. The taskbar includes the following text: "mc - ~/CSD/tmp - Shell - N", "CCDC ConQuest (1)", "Draw (1) - New", and the date and time "14:31:49 7.12.2006".

CCDC ConQuest (1)

File Edit Options View Databases Results Help

Draw (1) - New

File Edit Atoms Bonds 3D Options Help

Click and drag to create a bond.
Drag to an existing atom to make a connection.

Defined Angle [ANG2]: C1 C6 C23

3D Parameters:
ANG1
ANG2
TOR1
TOR2

Options...
Delete

Contacts:

Options...
Delete

Search
Store
Cancel

DRAW
EDIT
ERASE
ADD 3D
CONTACT

RingMaker

Templates...

C H O N S P F Cl Any More... Groups... C Bond: Single

mc - ~/CSD/tmp - Shell - M X CCDC ConQuest (1) X Draw (1) - New 14:32:17 7.12.2006

CCDC ConQuest (1)

File Edit Options View Databases Results Help

Draw (1) - New

File Edit Atoms Bonds 3D Options Help

Click and drag to create a bond.
Drag to an existing atom to make a connection.

Defined Torsion [TOR1]: C1 C6 C23 O24

3D Parameters:
ANG1
ANG2
TOR1
TOR2

Options...
Delete

Contacts:

Options...
Delete

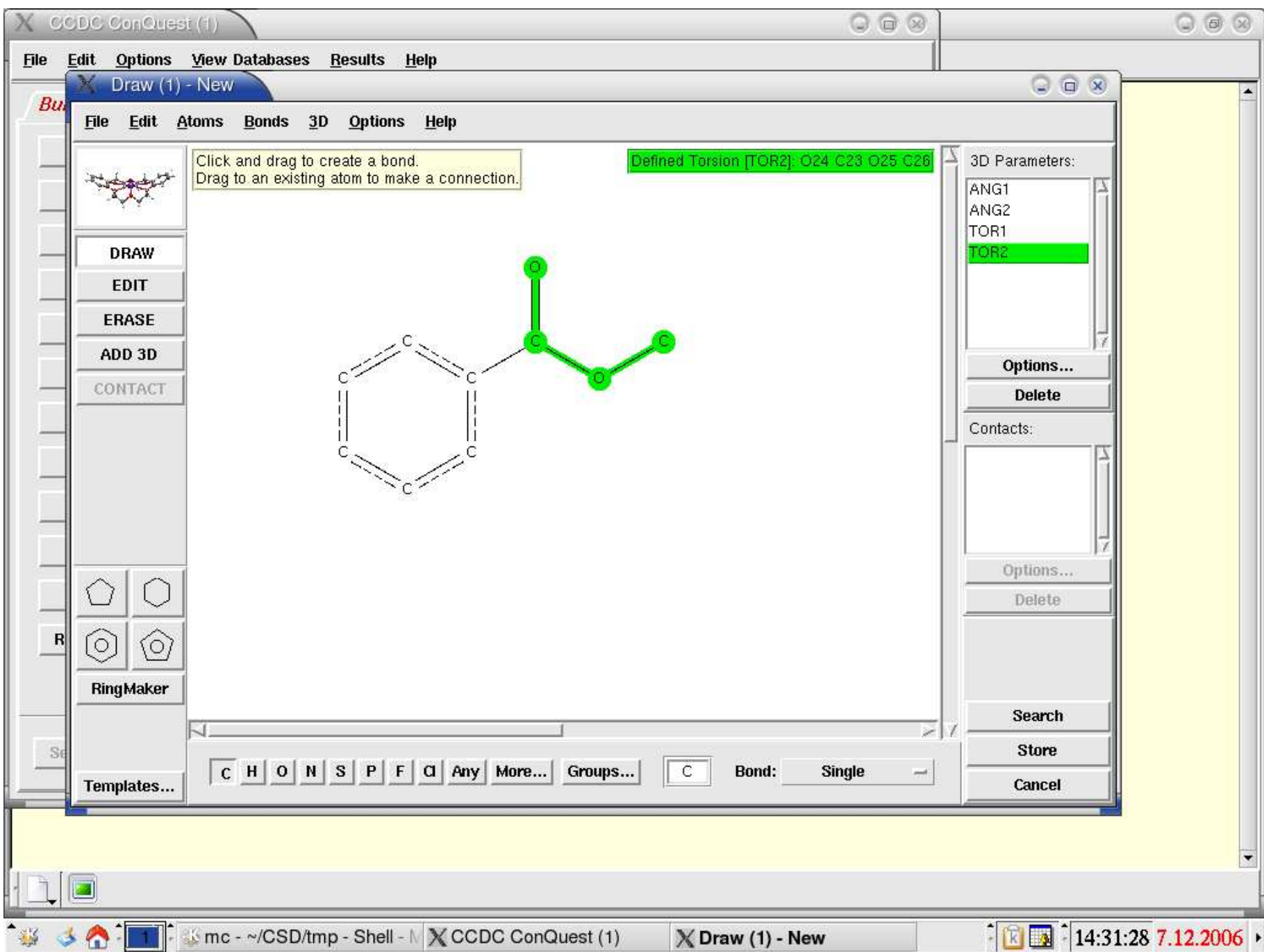
Search
Store
Cancel

DRAW
EDIT
ERASE
ADD 3D
CONTACT

RingMaker

Templates...

C H O N S P F Cl Any More... Groups... C Bond: Single



параметры поиска в CSD

The screenshot displays the CCDC ConQuest (1) software interface. The window title is "CCDC ConQuest (1)". The menu bar includes "File", "Edit", "Options", "View Databases", "Results", and "Help". The main interface has tabs for "Build Queries", "Combine Queries", "Manage Hitlists", and "View Results".

On the left side, there are three query building sections:

- Find entries that:**
 - must have** (boolean AND): Contains two boxes labeled "Query 1" and "Query 2", each with a question mark icon.
 - must not have** (NOT): An empty box.
 - must have at least one of** (OR): An empty box.

At the bottom left of the query building area are "Search" and "Reset" buttons.

The main workspace contains two query slots:

- Query 1:** Contains a chemical structure of a benzene ring with a methyl ester group (-COOCH₃). A green "3D" button is located below the structure. To the right are "Edit..." and "Delete" buttons.
- Query 2:** Contains the text "R-factor <= 0.05 fractional". To the right are "Edit..." and "Delete" buttons.

The right side of the window is a large yellow area, likely for displaying search results. The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with icons for a folder, a shell window titled "mc - ~/CSD/tmp - Shell - N", and the CCDC ConQuest (1) window. The system clock shows "14:34:38 7.12.2006".

дополнительные параметры поиска

The screenshot displays the ConQuest search interface. The main window has a menu bar (File, Edit, Options, View Databases, Results, Help) and a toolbar with tabs for 'Build Queries', 'Combine Queries', 'Manage Hitlists', and 'View Results'. The 'Combine Queries' tab is active, showing two query boxes. The first box, 'Query 1', contains a chemical structure of a benzene ring with a carbonyl group and an ester group, with a green '3D' label below it. The second box, 'Query 2', contains the text 'R-factor <= 0.05 fractional'. Each query box has 'Edit...' and 'Delete' buttons.

On the left side, there are sections for 'Find entries that: must have (boolean AND)' and 'must not have (NOT)'. The 'must have' section contains two query icons labeled 'Query 1' and 'Query 2'. Below these are sections for 'must have at least one of (OR)'. At the bottom left are 'Search' and 'Reset' buttons.

A 'Search Setup' dialog box is open in the foreground. It has a 'Search Name' field containing 'search1'. Under 'Available Databases:', there is a checkbox for 'Show Updates separately' and a selected checkbox for 'CSD version 5.27 (November 2005) + 3 updates'. Below this is a text box: 'You can search complete database(s) or a subset (e.g., hits found in a previous search)' with 'Select Subset' and 'Clear Subset' buttons. A 'Summary of queries to be used' section shows 'Search will find structures: where these queries are true: Query 1 Query 2'. On the right, the 'Filters' tab is active, showing 'Advanced Options' with several checkboxes: '3D coordinates determined', 'R factor' (with sub-options for <= 0.05, <= 0.075, and <= 0.1), 'Not disordered', 'No errors', 'Not polymeric', 'No ions', 'No powder structures', and 'Only Organics' and 'Organometallic'.

The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with icons for network, volume, and power, along with the taskbar showing 'mc - ~/CSD/tmp - Shell - N', 'CCDC ConQuest (1)', and 'Search Setup'. The system clock shows '14:35:36 7.12.2006'.

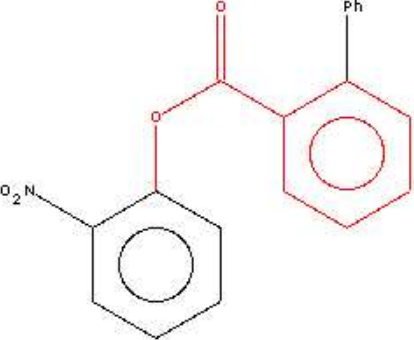
Результат поиска: список соединений из CSD с рассчитанными геометрическими параметрами

File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries Combine Queries Manage Hitlists **View Results**

Author/Journal
Chemical
Crystal
Experimental
Diagram
3D Visualiser
CSD Internals
Search Overview

Refcode: BADMOJ CSD version 5.27 (November 2005)



Parameters

- ANG1 120.013
- ANG2 123.098
- TOR1 129.324
- TOR2 -0.939

Show Parameters

Use as Query... Detach Diagram

BADMOJ

Analyse Hitlist

- AYESIG
- AYOHIF
- AZADUA
- AZUSAP
- BABTEE
- BABTII
- BABZAF
- BADMOJ**
- BADVEI
- BAFWOU
- BAFXEL
- BAGKID10
- BAGQOP
- BAGZUE
- BALCEW
- BANKAC
- BANKAC10
- BANTIU
- BAPRAL
- BAPYOG
- BARPEP

<< >>

1575 hits

100%

Stop Search

mc - ~/CSD/tmp - Shell - X CCDC ConQuest (1) : se 14:37:43 7.12.2006

Статистическая обработка данных: VISTA

X-Vista: person@phys.chem.msu.ru

VISTA v.2.1 TABLE SPREADSHEET

Quit

Quest File : /home/person/csds_data/searches/temp/cq_temp0

Test : 1 of 1

	Total	Selected	Suppressed
Parameters	6	0	n/a
Refcodes	1575	n/a	n/a
Fragments	2237	0	0

Chemical structure: CC(=O)OC1=CC=CC=C1

REFCOD	PARAMS	1	2	3	4	5	6	7
REFCOD		NFRAG	REFCOD	ANG1	ANG2	TOR1	TOR2	
1	ABECEP	1	ABECEP	121.948	108.597	-179.762	178.622	
2	ABEJAT	2	ABEJAT	120.687	117.053	2.963	-0.326	
3	ABIXOY	3	ABIXOY	120.103	120.781	176.757	-10.453	
4	ABIXOY	4	ABIXOY	118.664	122.627	165.374	8.277	
5	ABODEB	5	ABODEB	120.275	122.241	177.289	-3.556	
6	ABODEB	6	ABODEB	120.274	122.013	-172.338	-6.594	
7	ABOHIJ	7	ABOHIJ	117.327	123.233	-174.887	-4.702	
8	ABOHIJ	8	ABOHIJ	120.230	122.895	175.636	5.701	
9	ABUKOX	9	ABUKOX	119.552	117.234	-7.032	1.832	
10	ABUKOX	10	ABUKOX	119.919	118.443	-6.425	3.115	
11	ABUKOX	11	ABUKOX	119.682	123.284	168.684	1.515	
12	ABUMAL	12	ABUMAL	117.732	122.142	-112.872	3.496	
13	ABUMAL	13	ABUMAL	123.786	115.519	-121.697	5.840	
14	ACNPHB	14	ACNPHB	120.445	118.267	-7.159	0.241	
15	ACNPHD	15	ACNPHD	119.933	121.079	-173.152	1.254	
16	ACNPHD	16	ACNPHD	120.833	121.519	-169.858	2.343	
17	ACNPHE	17	ACNPHE	122.353	122.346	-175.737	-3.257	
18	ACNPHE	18	ACNPHE	122.935	119.692	179.670	1.847	
19	ACNRDS	19	ACNRDS	120.807	122.241	-160.165	4.872	
20	AFADAM	20	AFADAM	118.647	118.433	-3.332	0.028	
21	AFUPOG	21	AFUPOG	118.656	119.350	7.057	-2.488	

Quest Files: Load... Save...

Data Visualization: Histogram Scattergram Polar Histo Polar Scatt

View REFCODEs Correlation/Covariance View Quest Fragment

Parameters: Generate P.C. Scores Create... Transform... Search... Re-name... Export... Swap Select Pars. Clear Pars. Delete Pars.

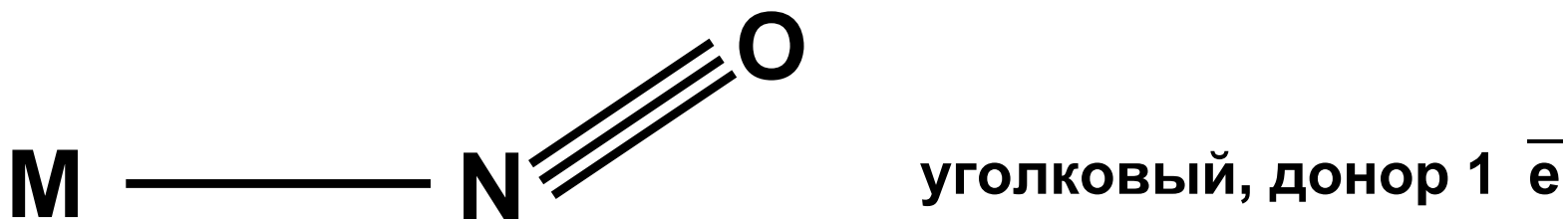
Refcodes: Select Refs Clear Refs Invert Delete Refs Suppress Unselected Suppress Selected Restore Save Coords...

Miscellaneous: Text size... Refresh Help... About...

Taskbar: mc - ~/CSD/tmp - SF X CDC ConQuest (1) Терминал X-Vista: person@pl 14:39:00 7.12.2006

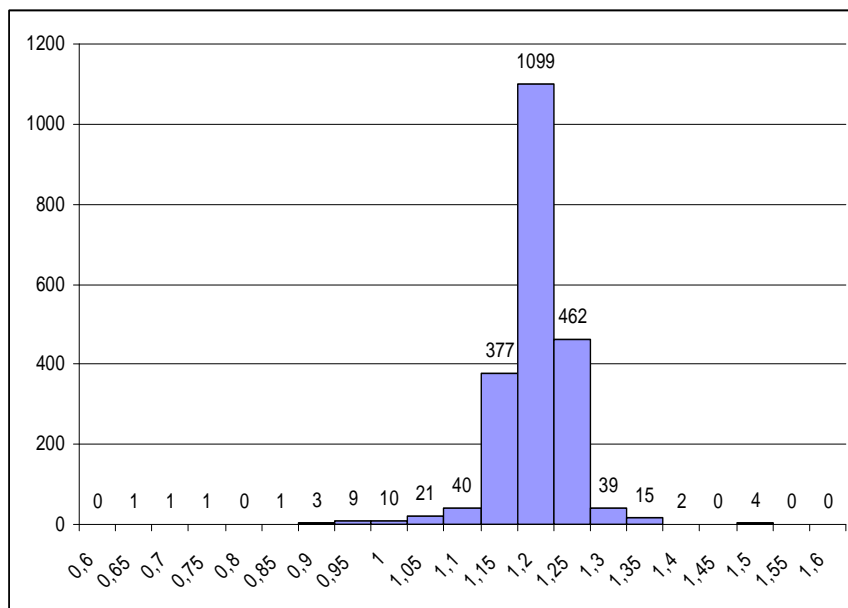
Пример:

«два типа координации нитрозильного лиганда»
(Д.Венков, курсовая работа, 2005 г.)



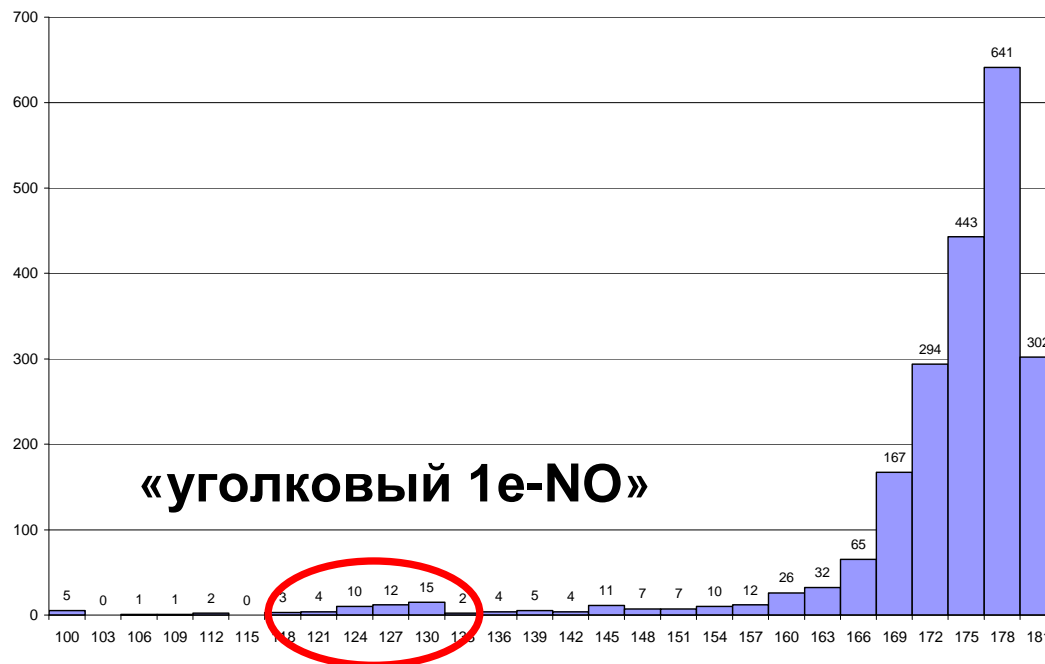
Правда ли это?

Геометрические параметры фрагмента M-N-O (CSD)



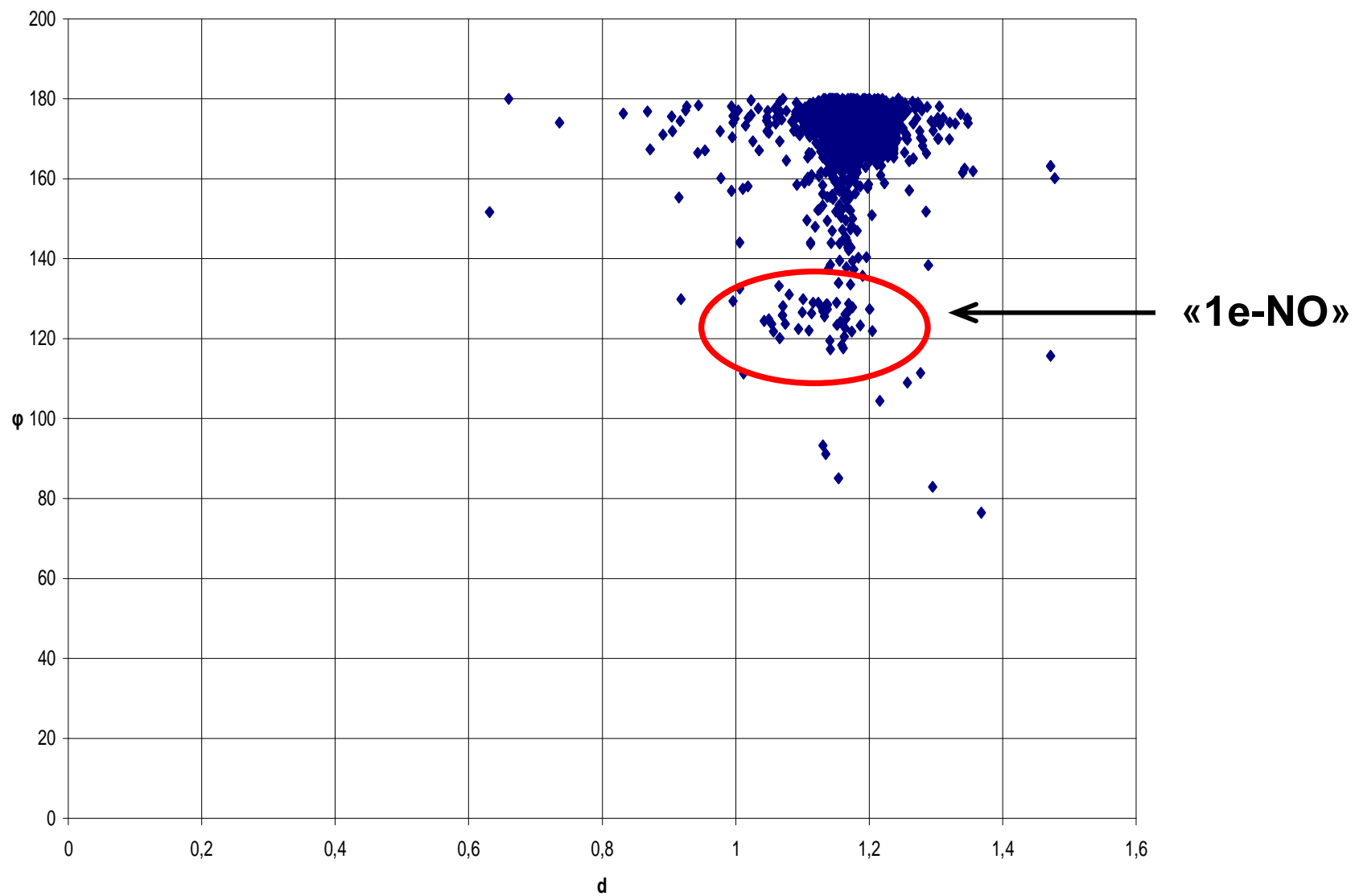
2085 фрагментов, $R < 0.05$

Длина связи N-O



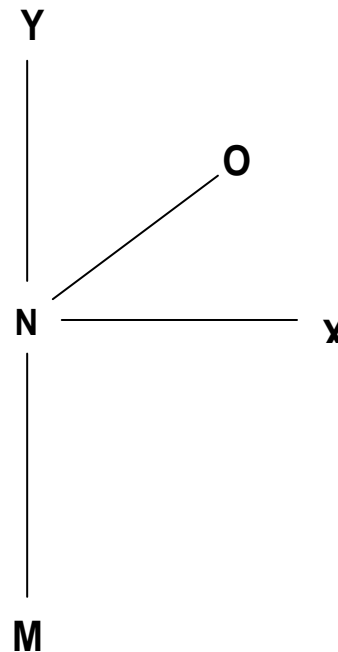
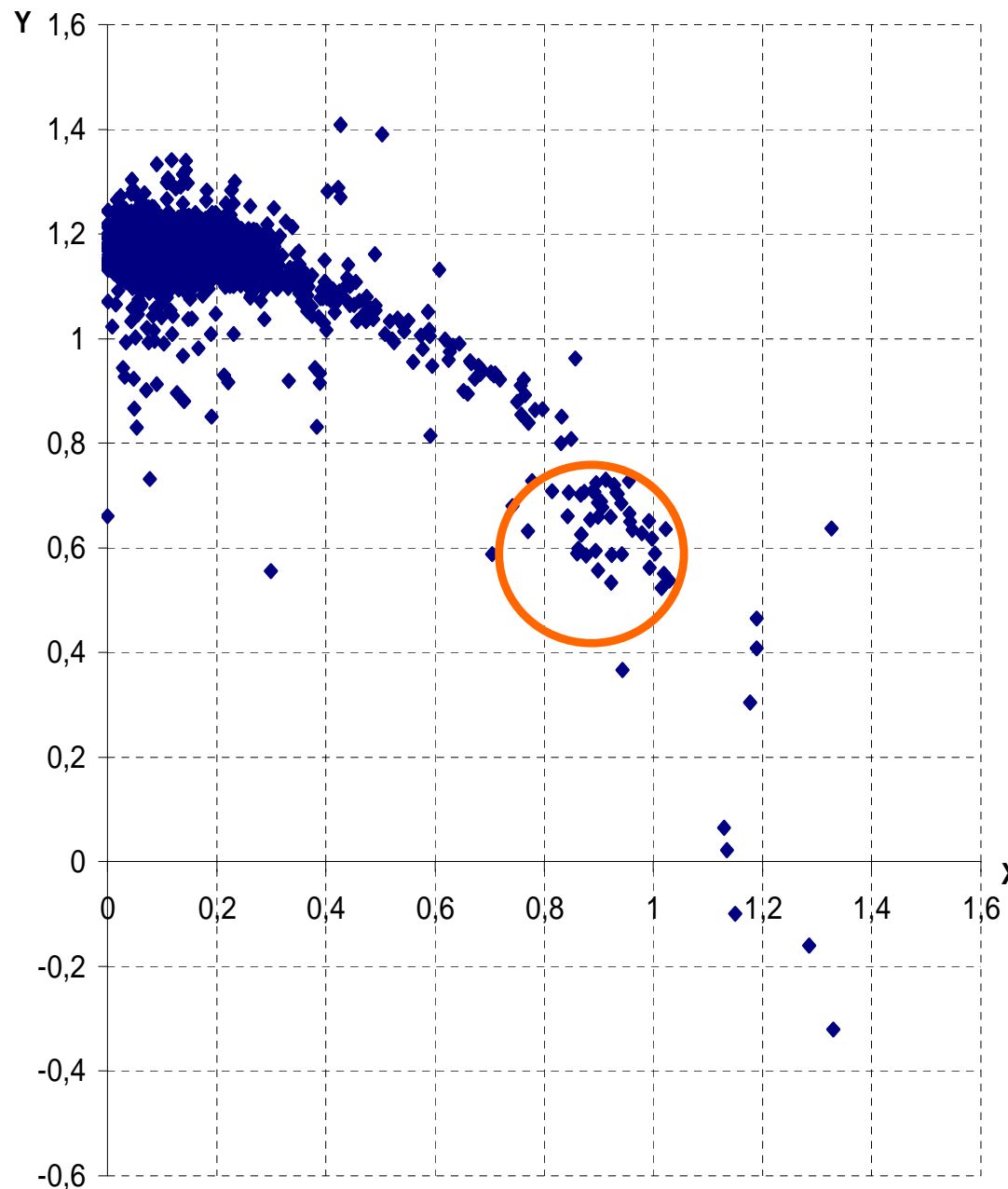
Валентный угол
M-N-O

Корреляции длины связи d_{N-O} (ось X) и валентного угла φ_{M-N-O} (ось Y)



Положения атома О в МНО-фрагменте (атом N в начале координат)

Угол М-N-O (2085 точек)



**Непрерывное распределение
структур МНО-фрагментов
по углу М-N-O.
Двух дискретных видов
связывания металл – NO
НЕ СУЩЕСТВУЕТ**