

Строение кристаллических веществ
и материалов

Координационные
и металлоорганические соединения

Важнейшие банки дифракционных данных

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): 190000 структур (январь 2017)
2033 – простые вещества, 35000 бинарных, 69000 тройных, 68000 более
сложных соединений; для 70% установлен структурный тип (~7000 прототипов)
координаты атомов + параметры тепловых колебаний
Составитель: Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe www.fiz-karlsruhe.de

Cambridge Structural Database (CSD): более 850000 структур (версия 2017 г)
Составитель: Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) www.ccdc.cam.ac.uk
Представитель в РФ: Центр рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН,

Powder Diffraction File (PDF-2, PDF-4+): ~1 млн. порошковых дифрактограмм:
~100000 экспериментальных и >900000 расчетных по данным ICSD
и CSD, Material Phases Data System (MPDS), Linus Pauling Files (LPF)
Составитель: International Centre for Diffraction Data (ICDD) www.icdd.com
Со-председатель ICDD в РФ: д.х.н., проф. Е.В.Антипов, лаборатория
неорганической кристаллохимии химфака МГУ, <http://www.icr.chem.msu.ru/>

Protein Data Bank (PDB): более 126 тыс. кристаллических структур белков,
нуклеиновых кислот (~3000) и комплексов НК-белок (~ 6000)

Составитель: Research Collaboratory for Structural Bioinformatics (RCSB), США
<http://www.rcsb.org/pdb/>

Устройство банка структурных данных

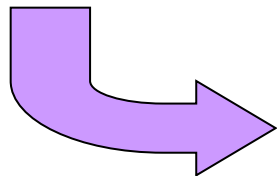
Статистическая обработка данных

Программы поиска данных

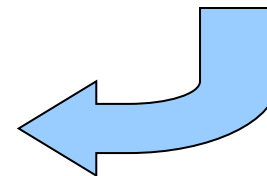
Программы расчета структуры
молекул и кристаллов

Кристаллографические данные,
характеристики исследования,
координаты атомов в ячейке,
другая информация о кристаллах
(цвет, $T_{\text{пл}}$ и т.д.)

Новые
исследования



литература

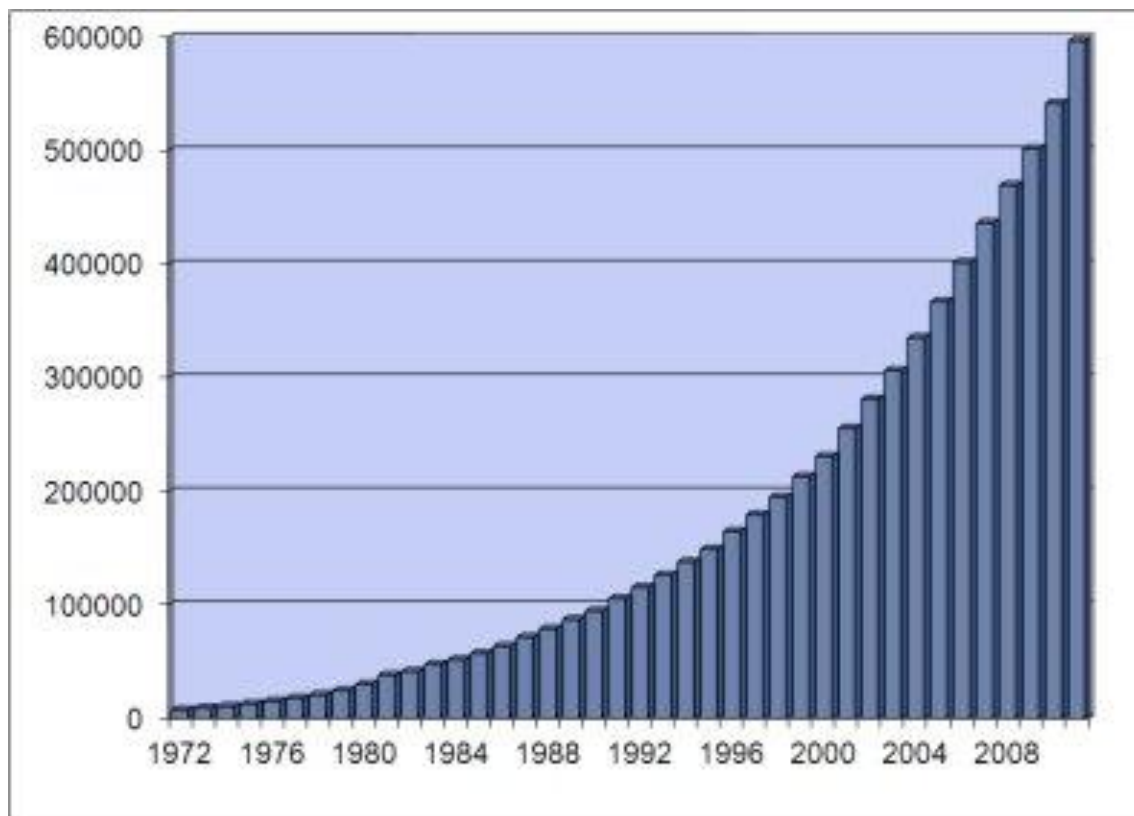


Cambridge Structural Database (CSD), или Кембриджский банк структурных данных (КБСД)

основан в 1965 г.

Год	1970	1983	1990	2001	2009	2016
кол-во стр-р	9000	50000	100000	250000	500000	850000
	(2 Мб)					(171 Мб/год)

Рост числа структур в CSD



Главные составные части CSD

База данных CSD структуры молекулярных кристаллов органических, координационных и металлоорганических соединений, установленных в рентгено- и нейтронодифракционных исследованиях монокристаллов или порошков и проверенных в CCDC.

НЕ СОДЕРЖИТ структур: (1) неорганических соединений (ICSD), (2) металлов и сплавов (CRYSTMET <http://www.tothcanada.com>), (3) полипептидов и полисахаридов с >24 остатков (PDB), (4) олигонуклеотидов (<http://ndbserver.rutgers.edu>)

ConQuest: поиск, сбор и визуализации кристаллических структур по запросу (библиография, состав, фрагмент, кристаллография, PCA, геометрия, точность)

Mercury: визуализация кристаллических и молекулярных структур, геометрия, контакты, [расчетная порошковая дифрактограмма](#) и мн. др.

Vista: статистическая обработка данных по выборке структур.

Mogul: визуализация и статистическая обработка молекулярных структур

IsoStar: 2D- и 3D-распределения (scatterplot) межмолекулярных контактов для типичных фрагментов (2010 г: 22161 график по CSD, 7459 по PDB), ежегодно обновляемый банк распределений, расчетные потенциалы взаимодействий.

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

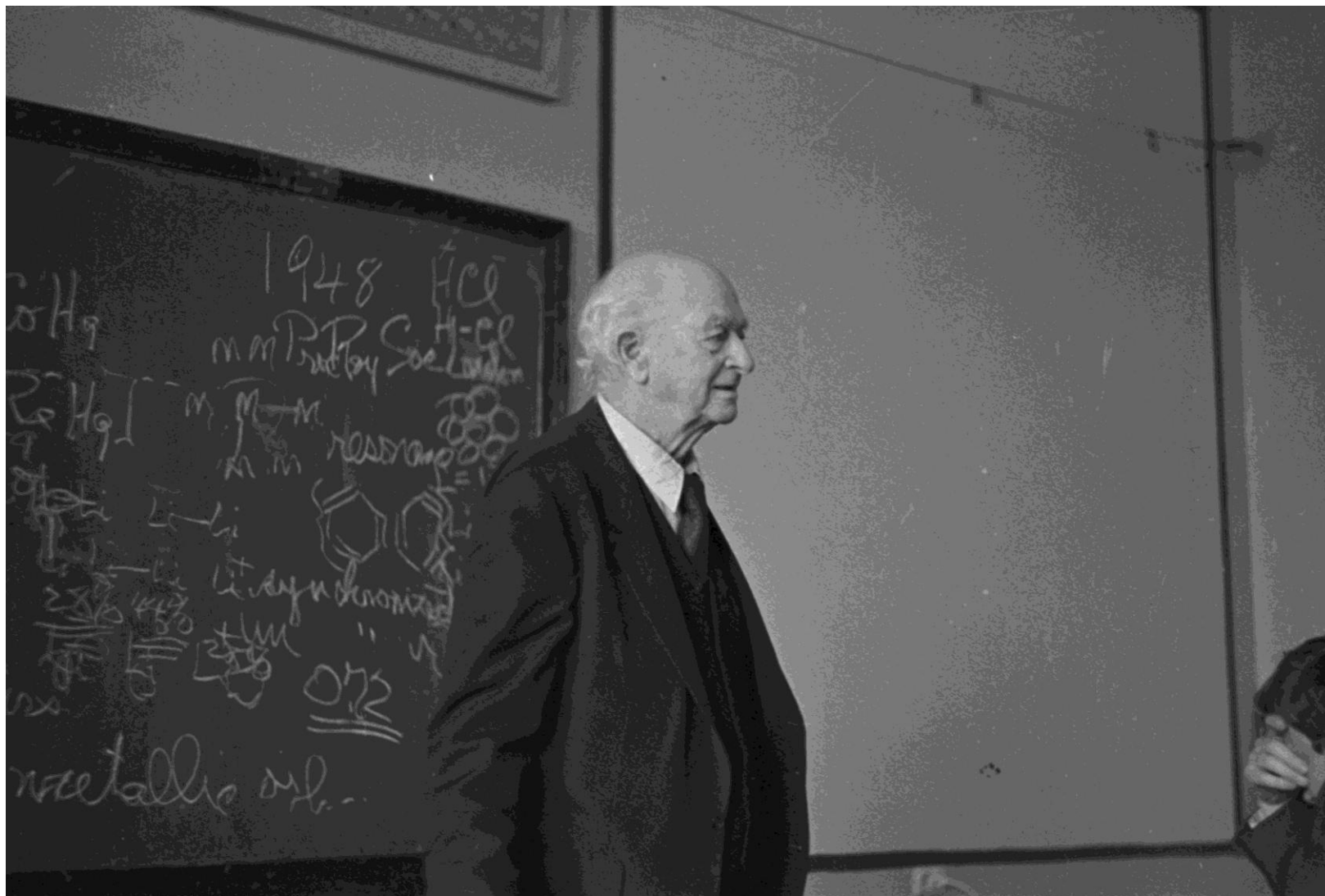


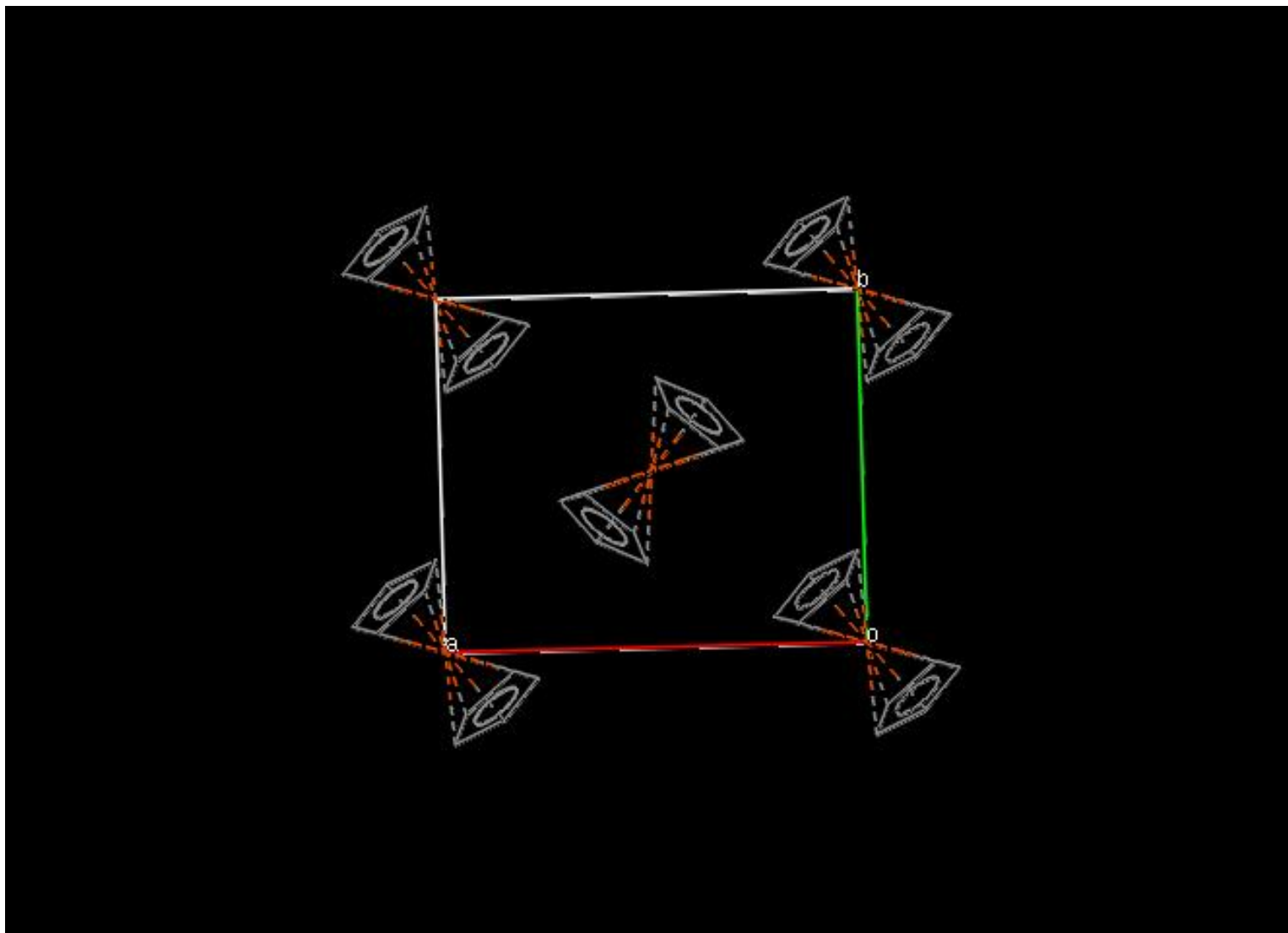
фото Л.А.Засурской

Координационные соединения: аналогии с органической кристаллохимией

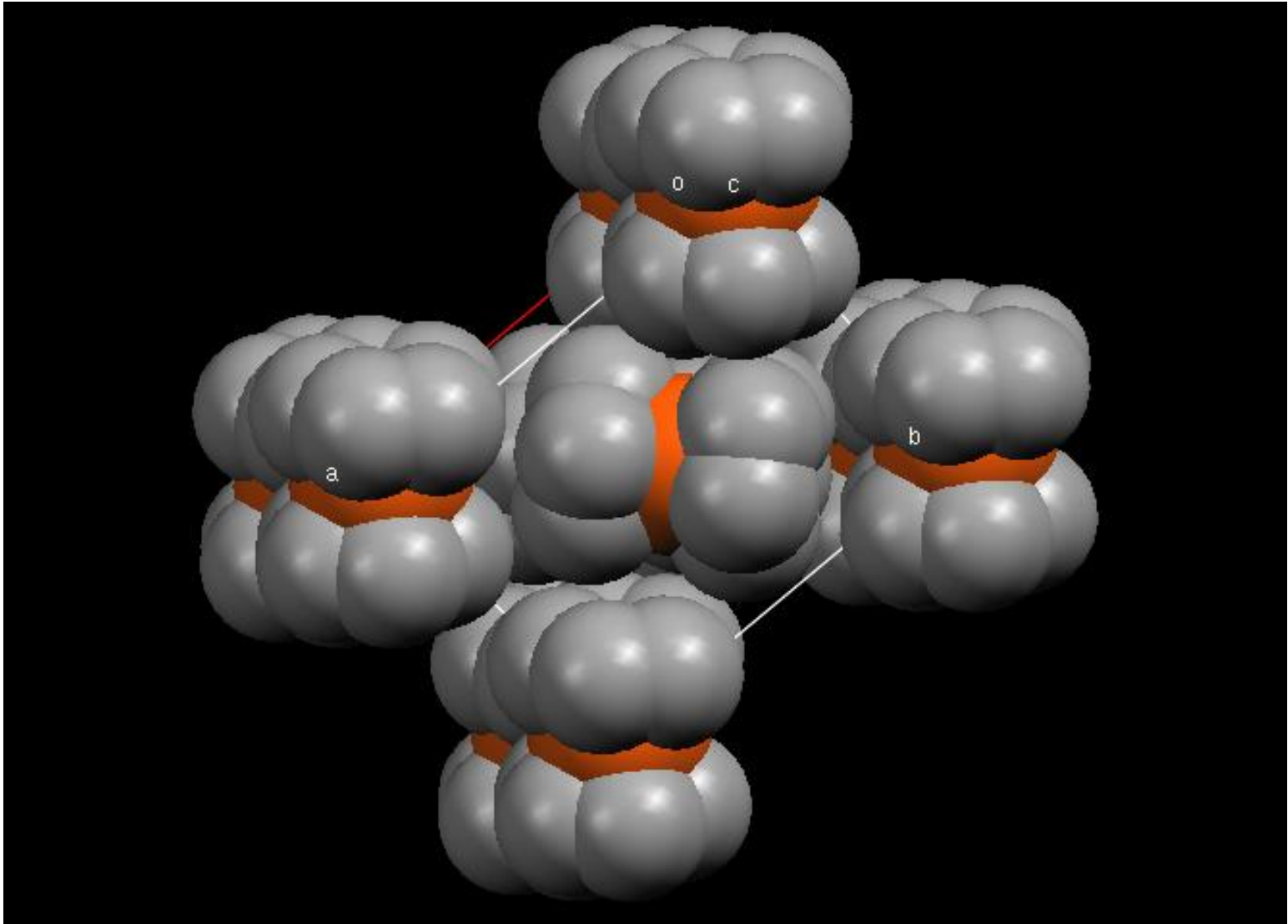
1. Островные мотивы из низкосимметричных молекул; упаковка «выступ к впадине». Сильная взаимосвязь структуры молекул (комплексных ионов) и кристаллов.
2. Низшие сингонии; типичные и «запрещенные» группы
3. Слабые межмолекулярные взаимодействия:
 - а) дисперсионные (ван-дер-ваальсовы)
 - б) ван-дер-ваальсовы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

Ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$

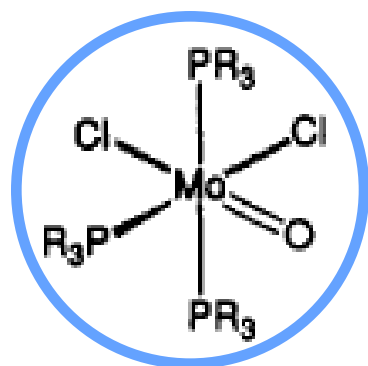
$a=10.56$, $b=7.60$, $c=5.95\text{\AA}$, $\beta=121.0^\circ$, $P2_1/a$, $Z=2$



Молекулы в шахматной конформации (D_{5d}) в позициях $\bar{1}$



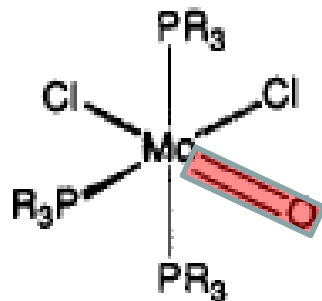
Твердые растворы замещения в молекулярных кристаллах: «изомерия растяжения связи»



Blue

Short Mo=O Bond

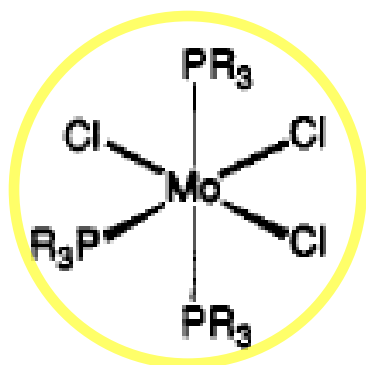
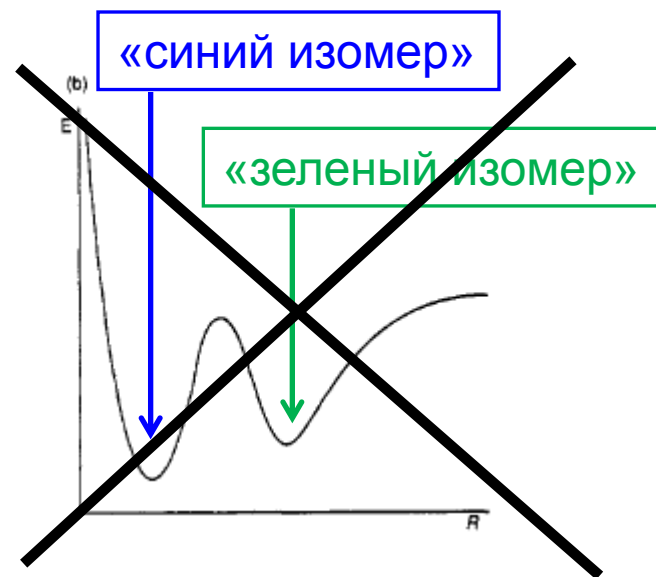
1.68-1.70 Å



Green

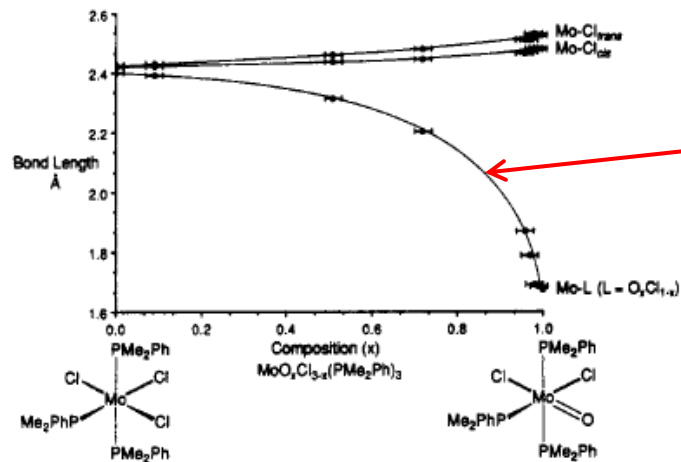
Long Mo=O Bond

1.8-1.9 Å



ЖЕЛТЫЙ

Mo-Cl ~2.40 Å



$d_{\text{Mo-X}}$ (X=O, Cl) в зависимости от соотношения $L_3\text{Mo(O)Cl}_2 / L_3\text{MoCl}_3$

Координационные соединения: анalogии с неорганической кристаллохимией

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

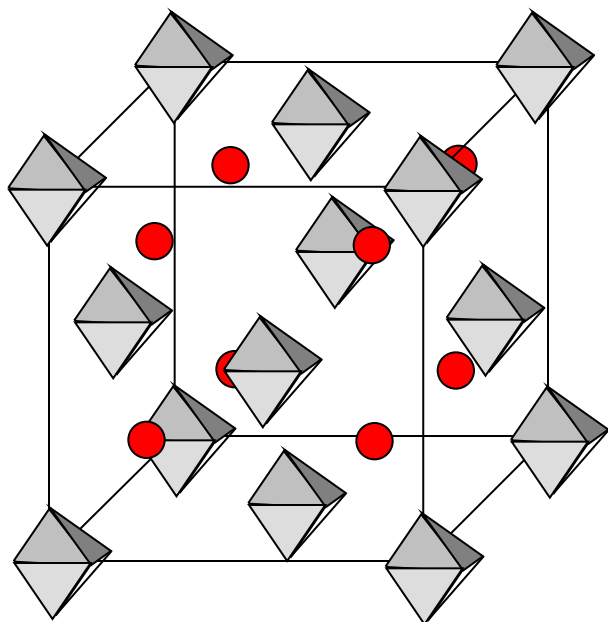
Для больших к.ч. предпочтительнее коорд. полиэдры с треугольными гранями («дельтаэдры»).

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

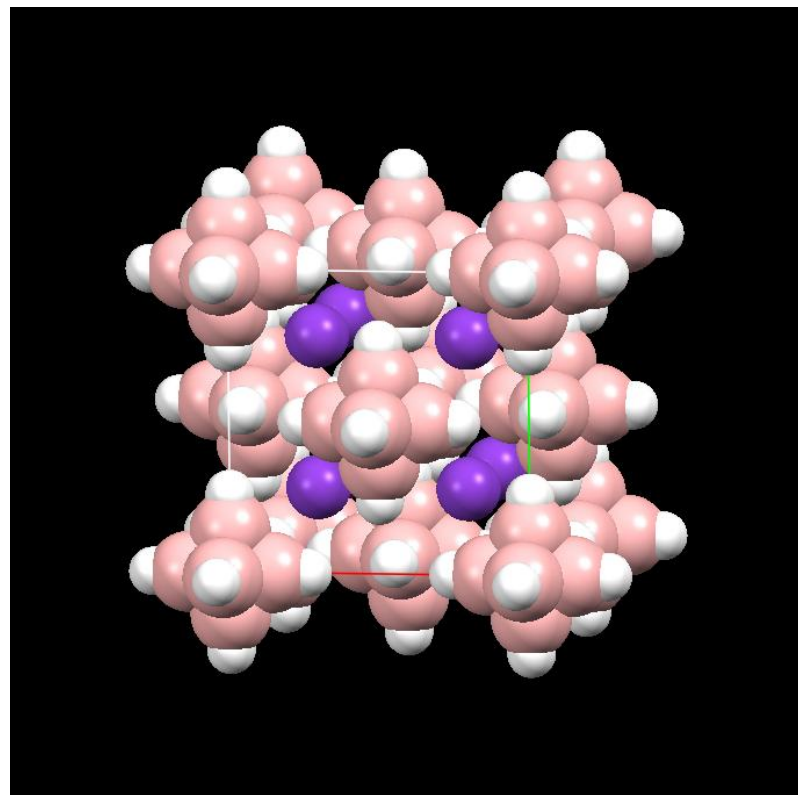
Полидентатные лиганды: конформационная гибкость, влияние на координационный полиэдр, связывание слабо координирующих ионов s-элементов

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

тип K_2PtCl_6 (A_2BX_6):
МОТИВ Li_2O



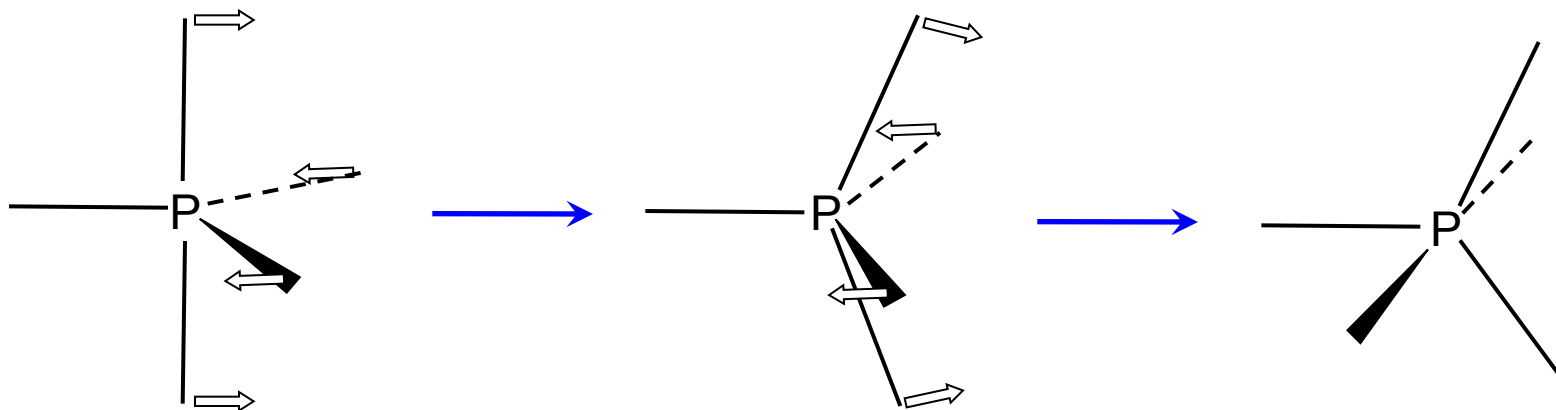
Аналог K_2PtCl_6 :
 $M_2[B_6H_6]$, $M = K, Cs$



$Fm \bar{3} m$, $Z=4$ $a=8.839(2)$ Å

И.Ю.Кузнецов и соавт.,
Журн. неорг. химии, 1987, 32, 3112

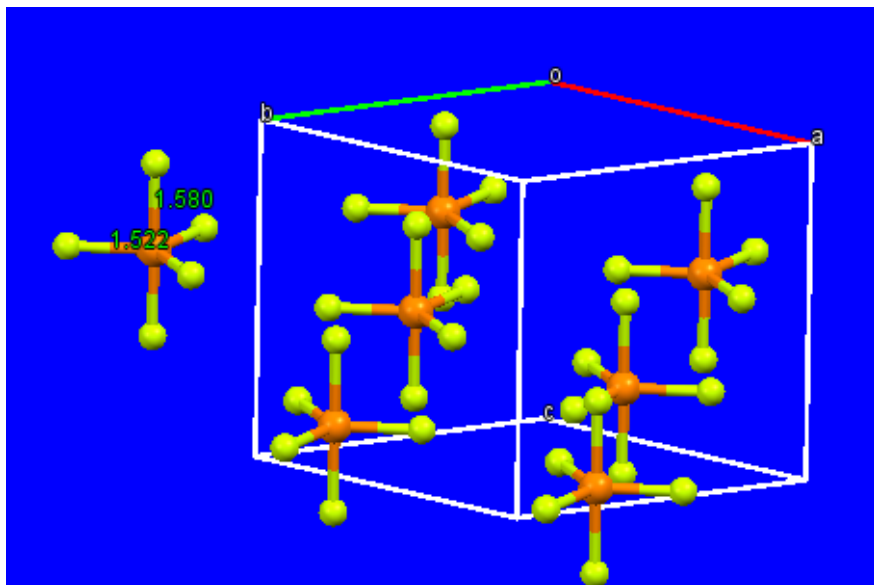
Структурная нежесткость PF_5 (синглет в ЯМР ^{19}F): псевдовращение (по) Берри



тригональная
бипирамида
(ось 3 вертикально)

тетрагональная
пирамида (ось 4
горизонтально)

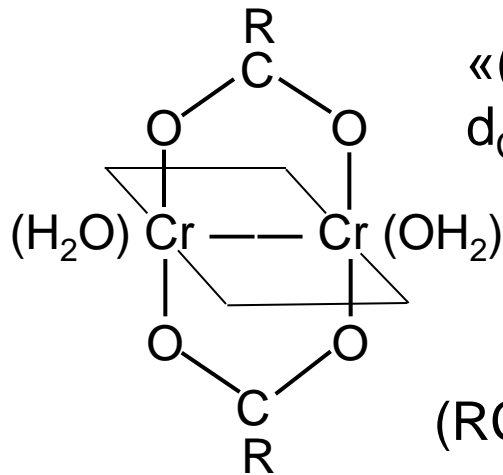
тригональная
бипирамида (ось 3
горизонтально)



PF_5 : молекулярные кристаллы
 $\text{P6}_3/\text{mmc}$, $Z=2$
мотив ...ABAB...

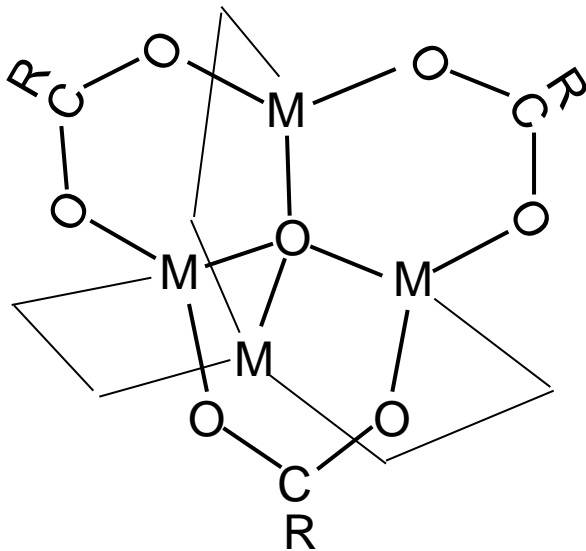
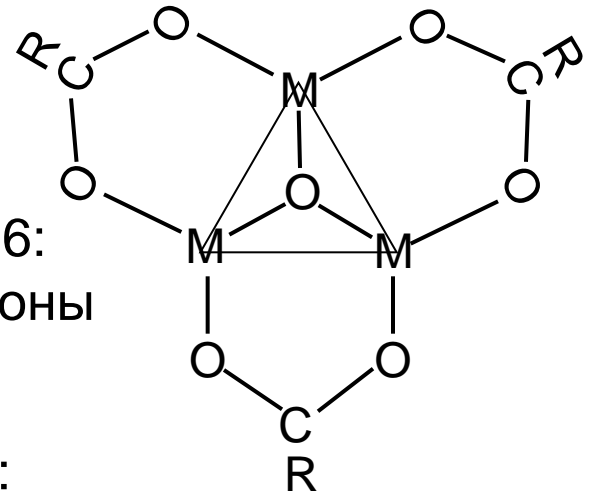
Но по данным PCA $\text{PCl}_5 = [\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$,
а $\text{PBr}_5 = [\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$, т.е. возможны также
перегруппировки с межмолекулярным
обменом лигандами

Ковалентное связывание металл-карбоксилат



« $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ »: димерные молекулы,
 $d_{\text{Cr-Cr}}$ **2.36 Å** (металл: 2.54 Å)

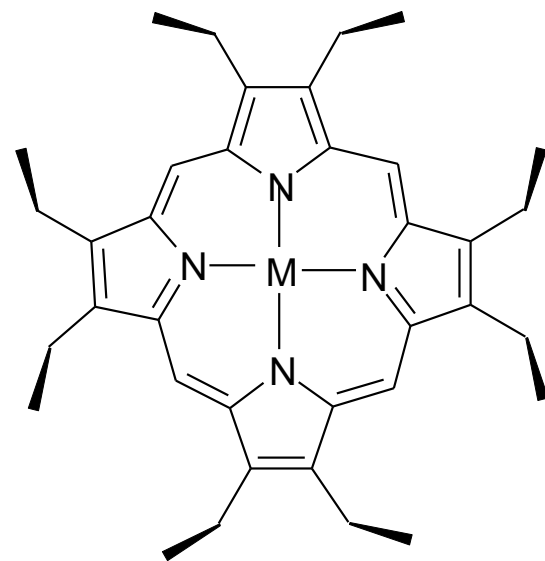
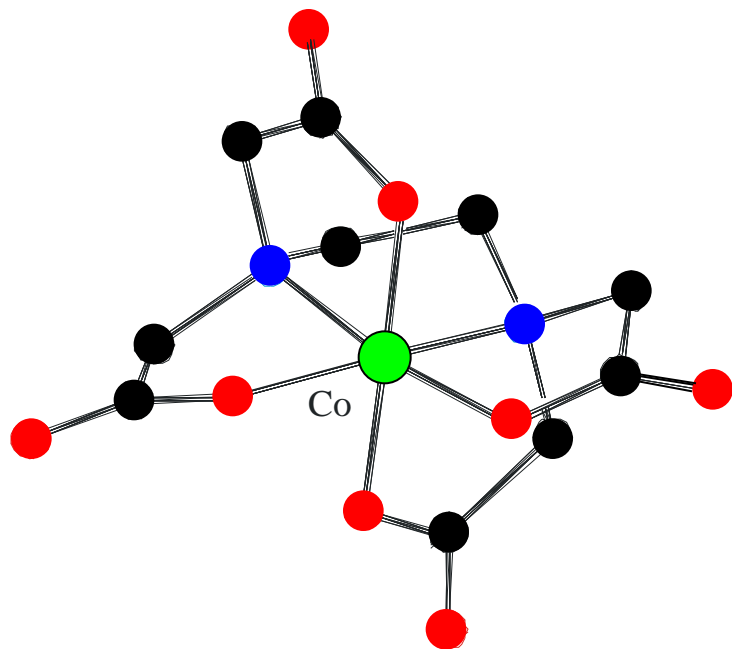
$(\text{RCOO})_n\text{M}_3(\mu_3\text{-O})$, $n = 3 - 6$:
тримерные молекулы и ионы



$(\text{RCOO})_6\text{M}_4(\mu_4\text{-O})$:
тетрамерные основные
карбоксилаты

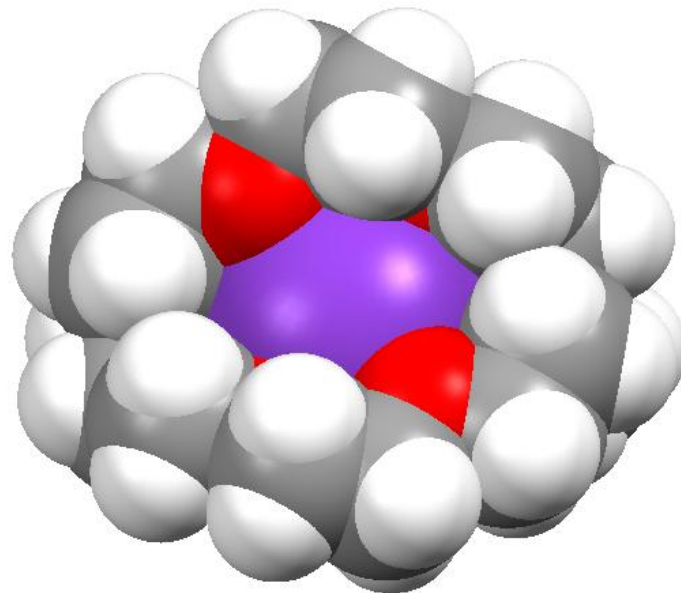
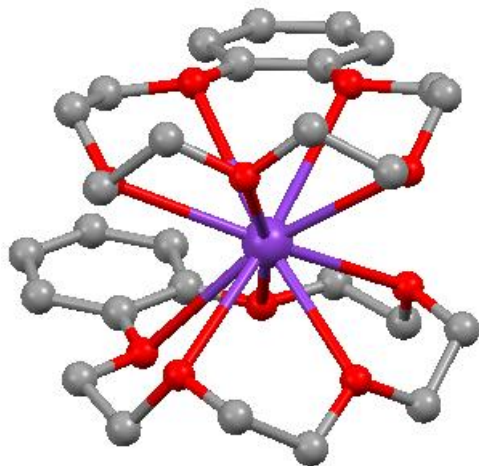
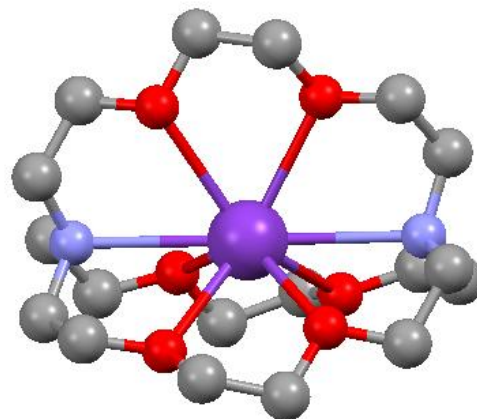
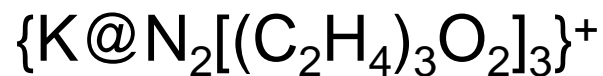
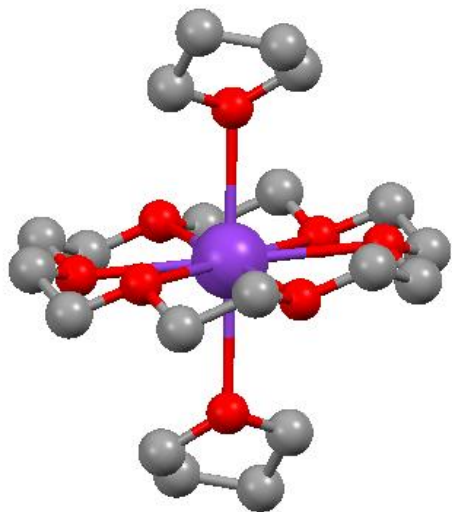
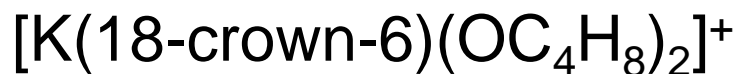
Большие фрагменты R способствуют растворимости и летучести солей: перспективных прекурсоров в методиках золь-гель-синтеза или химического осаждения из газовой фазы (CVD)

Комплексы с полидентатными лигандами

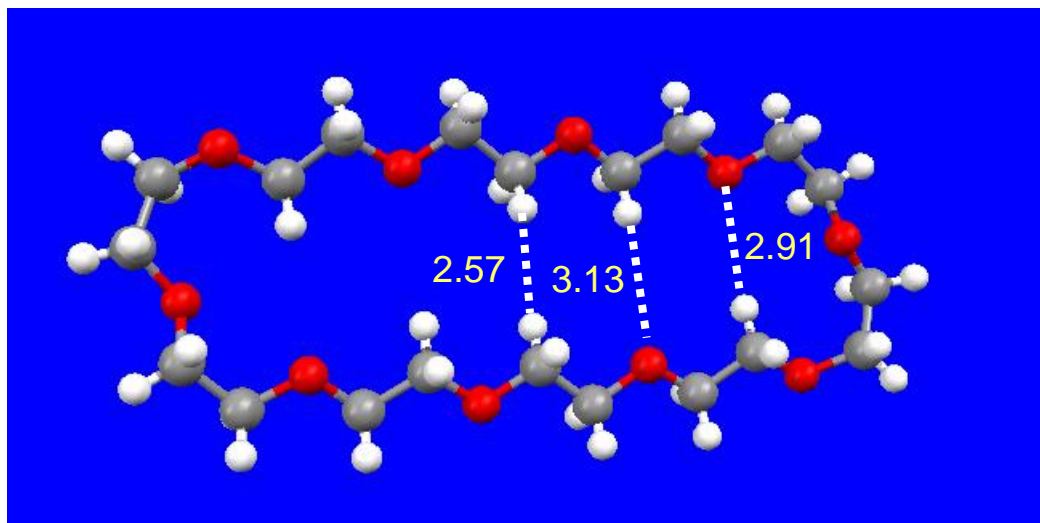


металлопорфирины

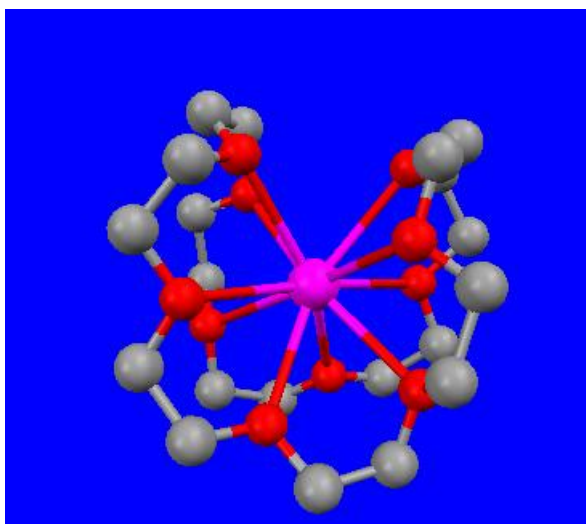
Комплексы s-элементов с краун-эфирами и криптанды



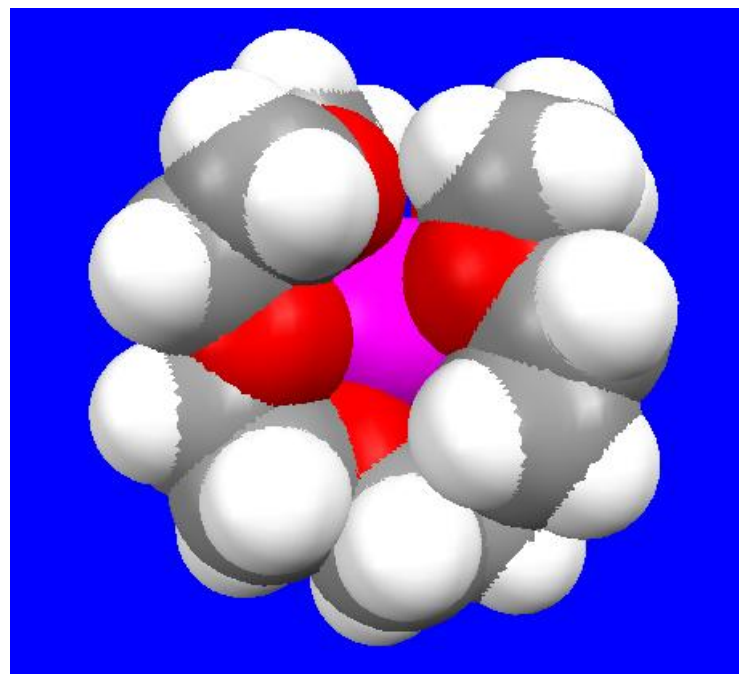
Координационные соединения s-элементов



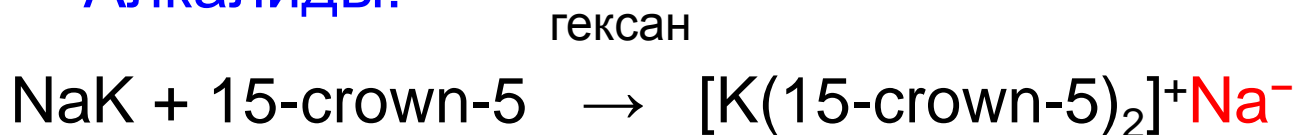
SUMMIW $C_{20}H_{40}O_{10}$
(30-crown-10)



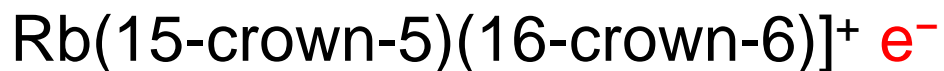
ADOHEH $Ba(30\text{-crown-}10)^{2+}$
 $Ba \dots O$ 2.81 – 2.91 Å



Алкалиды:



Электриды:



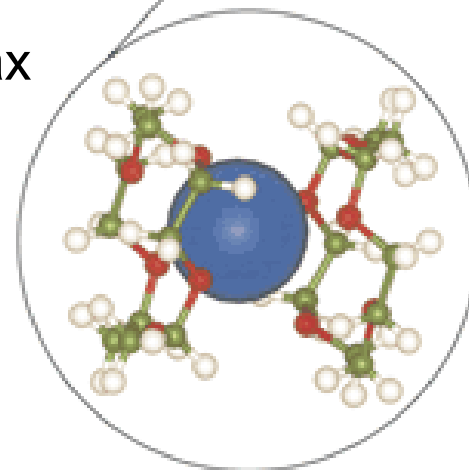
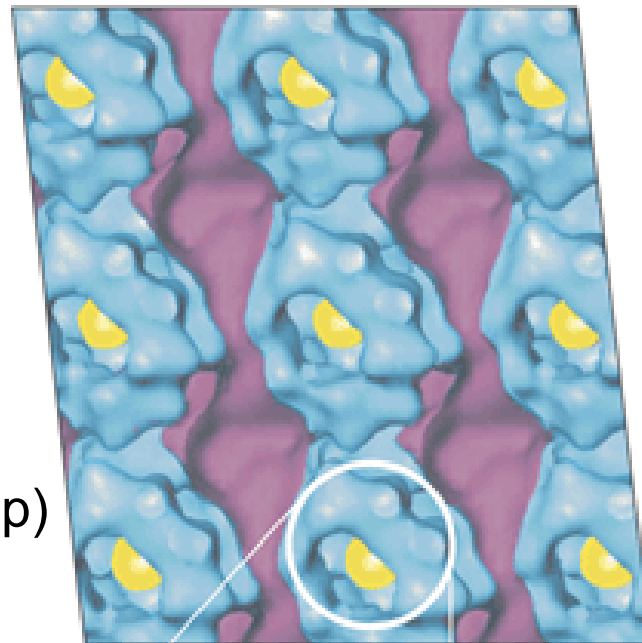
James L. Dye, "Electrons as anions",
Science, 2003, 301, 607.

неорганические
электриды:

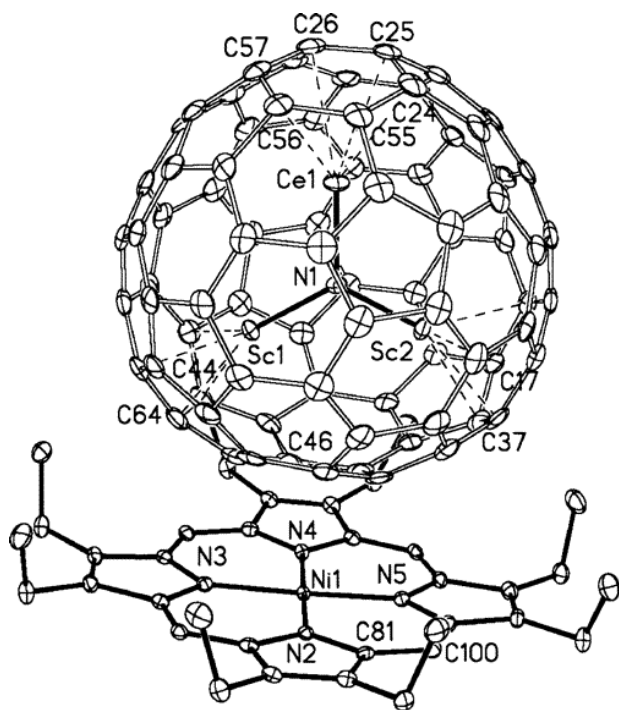
SiO_2 -цеолиты + Cs (пар)



Cs^+ и e^- в каналах
 SiO_2 -матрицы



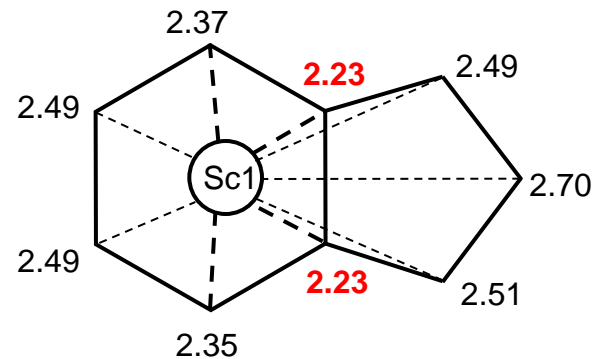
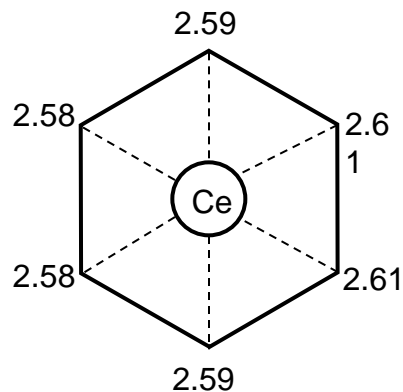
Эндоэдральные металлофуллерены $M_3N@C_{80}$



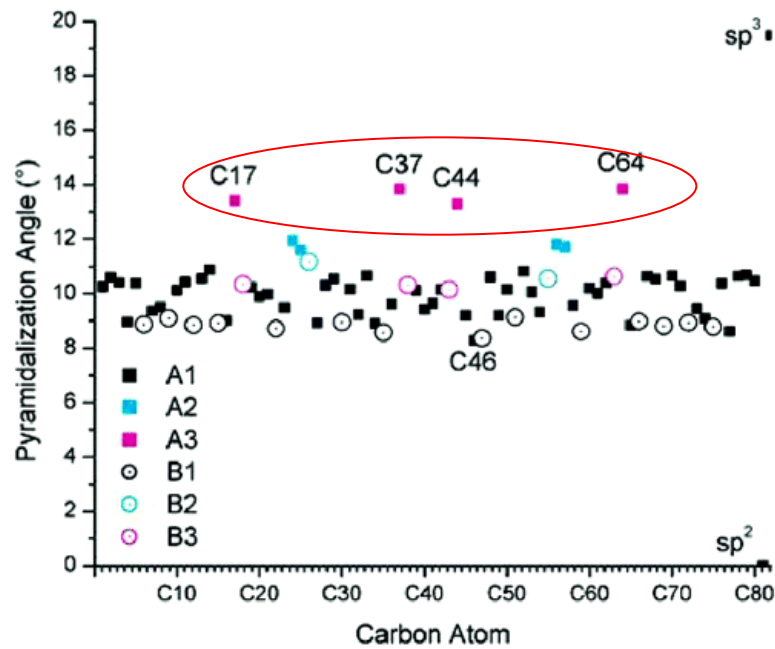
$M_3N@C_{80}\cdot NiOEP$

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

A. Balch, M. Olmstead

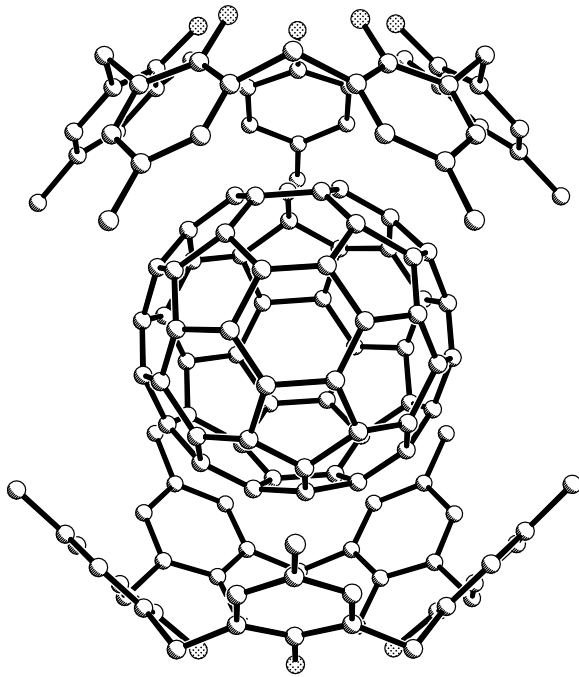


Сильно сближенные атомы С отталкиваются от Sc: они сильнее пирамидализованы и «выступают» над поверхность каркаса C_{80}

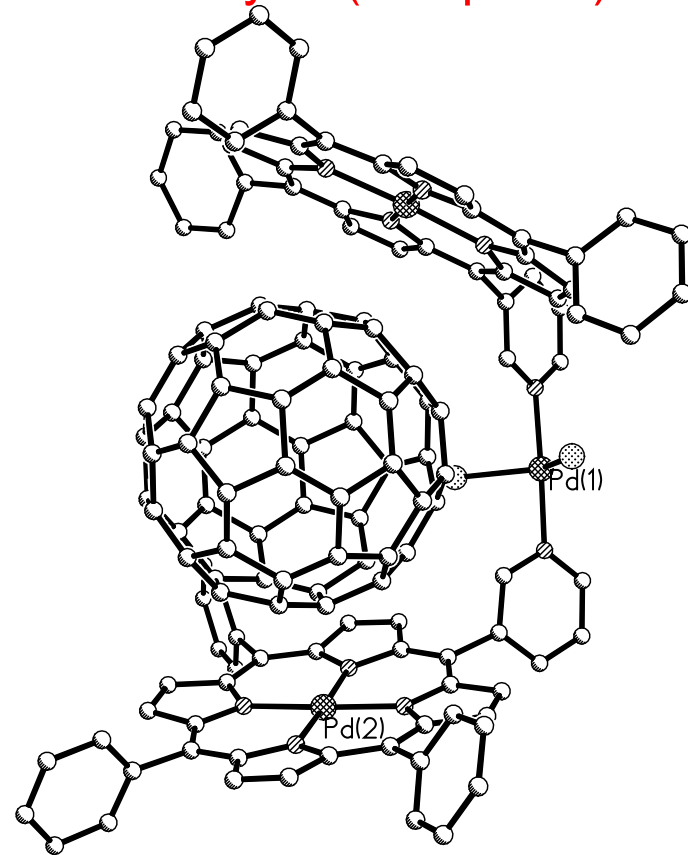


«Супрамолекулярная химия»

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

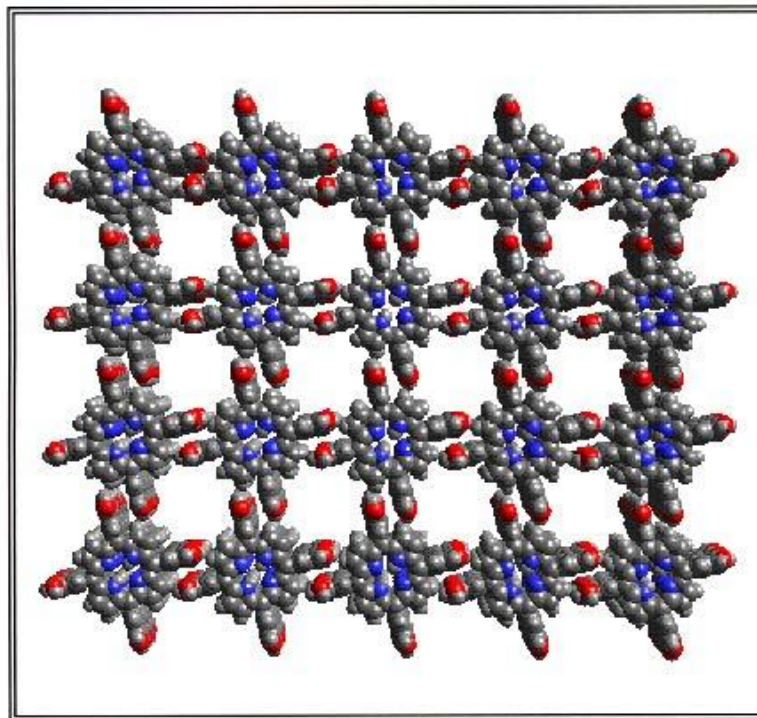


ван-дер-ваальсов комплекс
 C_{60} с калексареном



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

SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

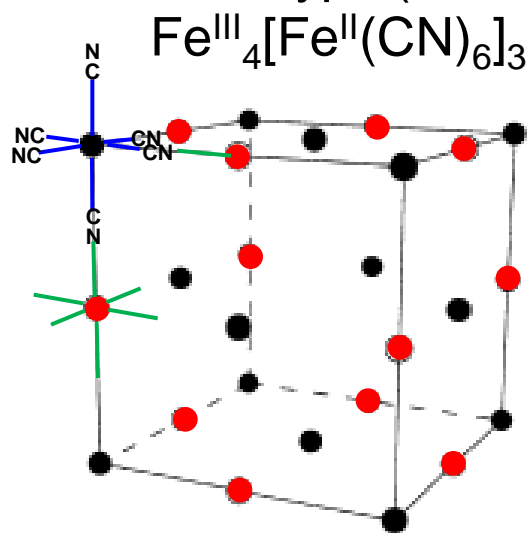


Edited by Jerry L. Atwood and George W. Gokel

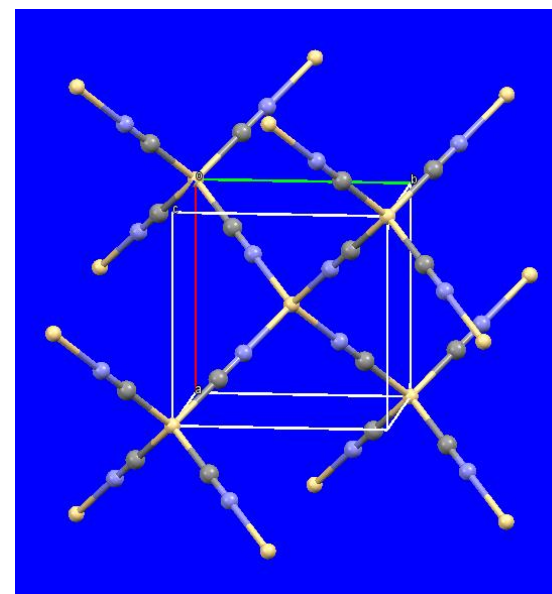
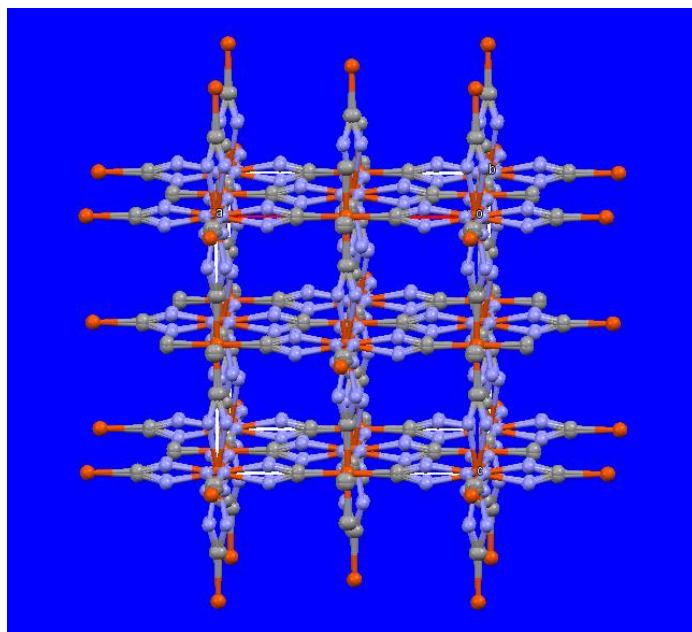
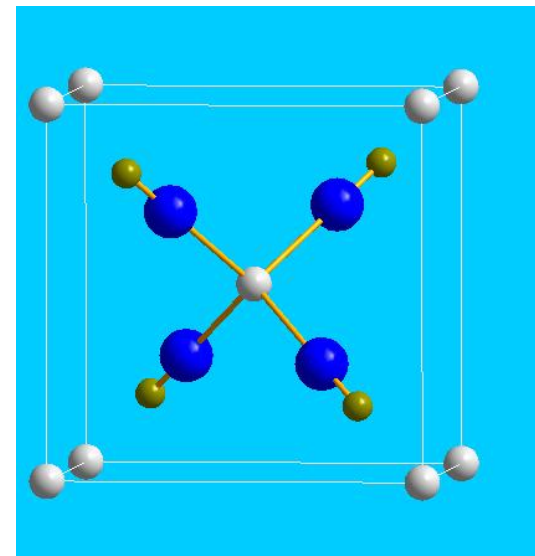
GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS

Простейшие 3D-каркасы в координационных соединениях

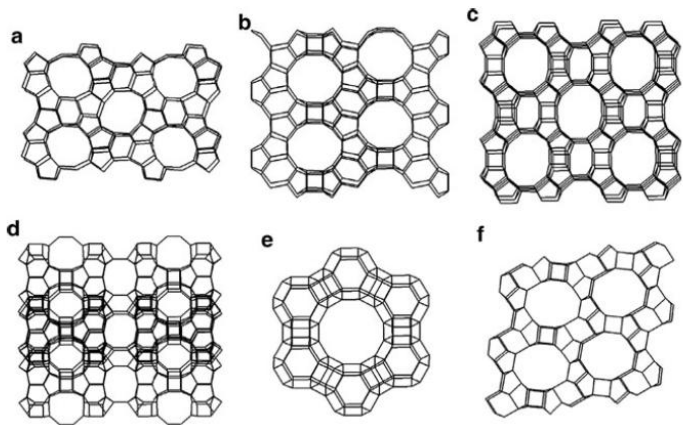
Берлинская лазурь (Prussian Blue)



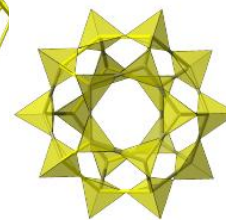
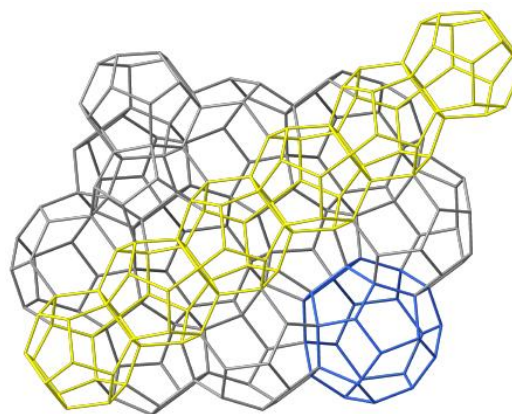
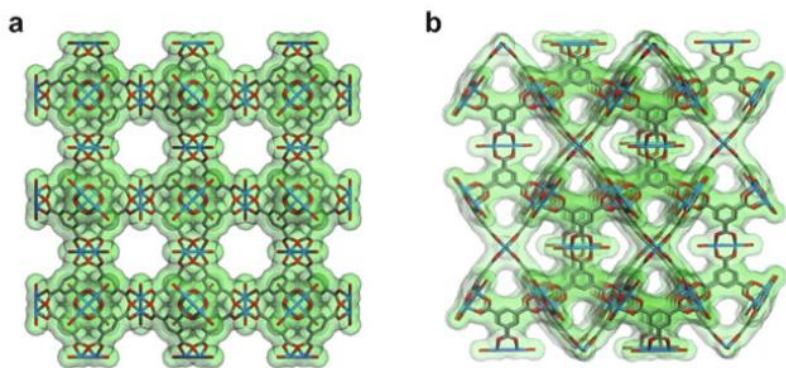
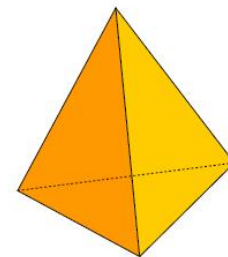
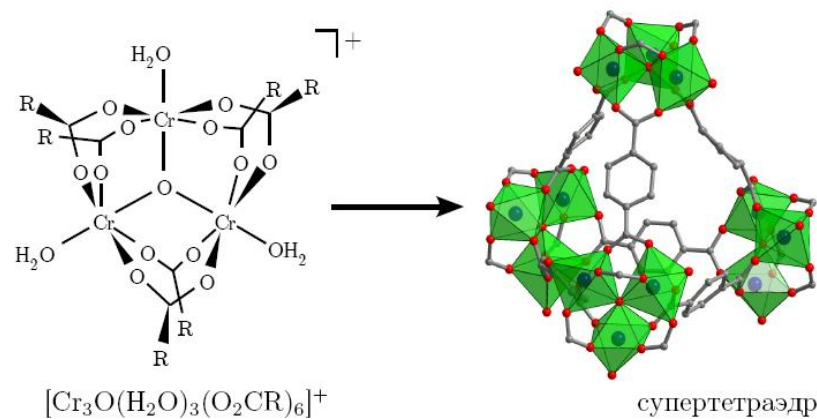
$\text{Cd}(\text{CN})_2$: «анти- Cu_2O »



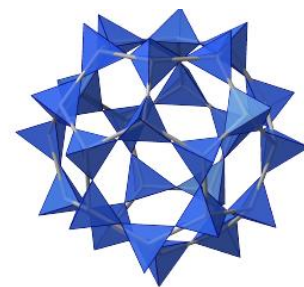
Металло-органические каркасы (metal-organic frameworks, MOFs)



Cr-MIL-101 (Materials Institute Lavoisier)

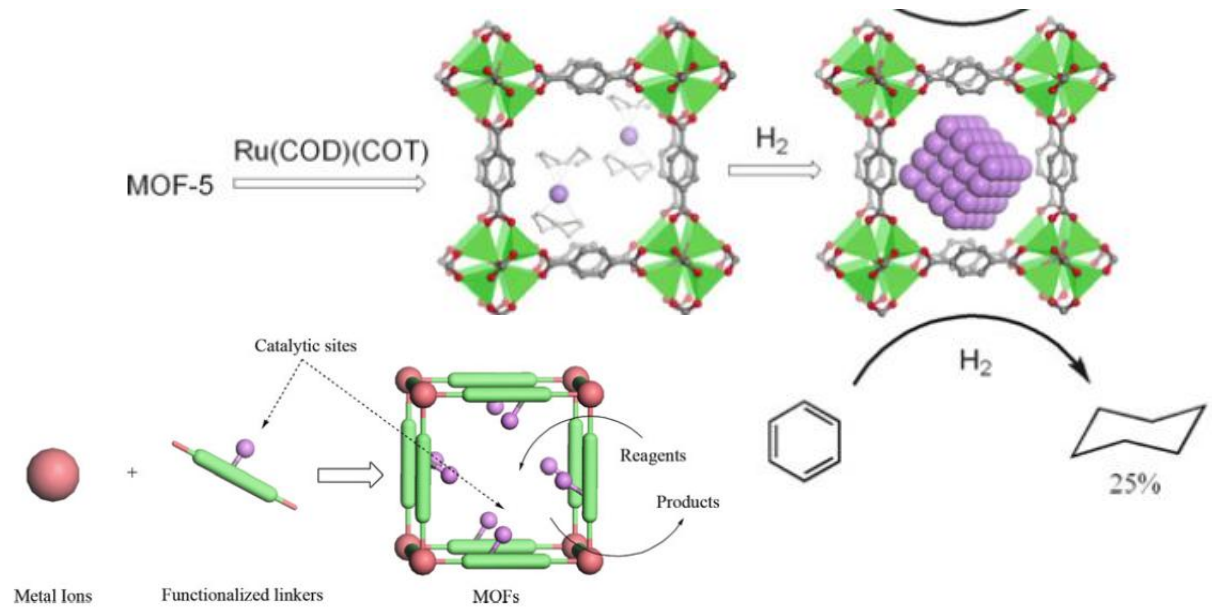
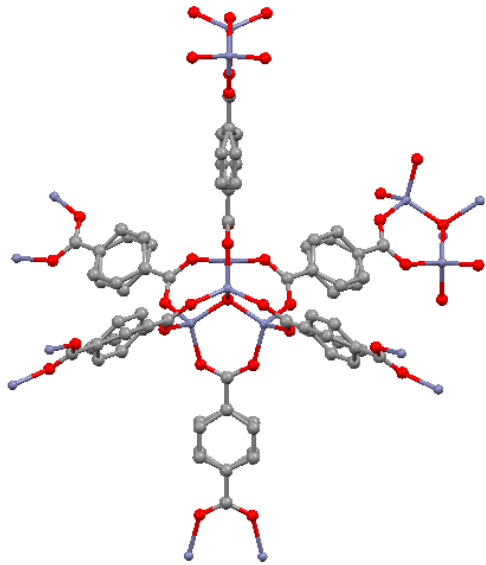


Малая полость
Cr-MIL-100: $\varnothing = 24 \text{ \AA}$
Cr-MIL-101: $\varnothing = 29 \text{ \AA}$

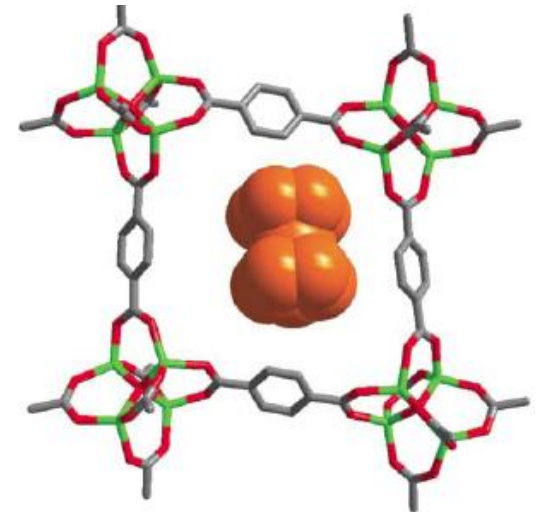
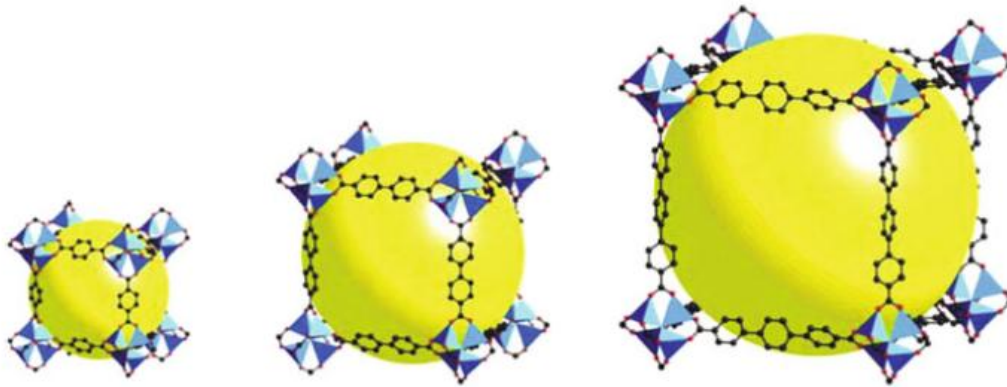
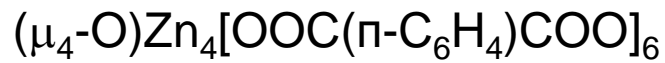


Большая полость
Cr-MIL-100: $\varnothing = 29 \text{ \AA}$
Cr-MIL-101: $\varnothing = 38 \text{ \AA}$

MOF-5: ПК-каркас



Строение узла



$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}@$ MOF-5: H.Kim et al, Chem. Comm. 2006, 2759

«изоретикулярные» каркасы

Fig. 2 MOFs constructed from linear dicarboxylate linkers showing different pore sizes as a result of different lengths of bridging ligands

Магнитные MOFs

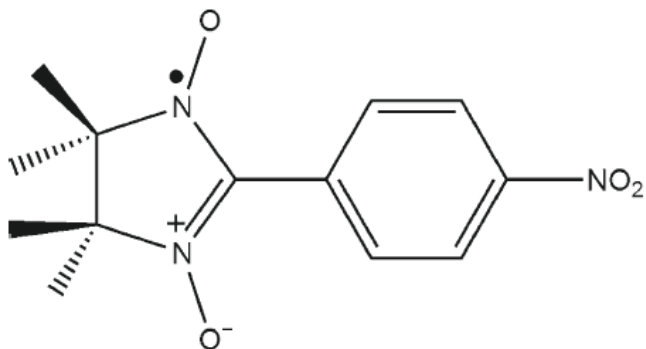
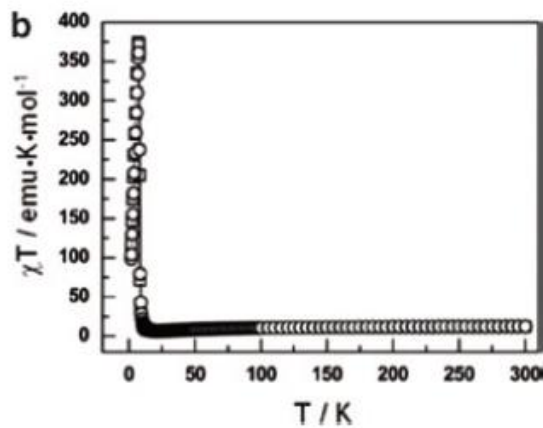
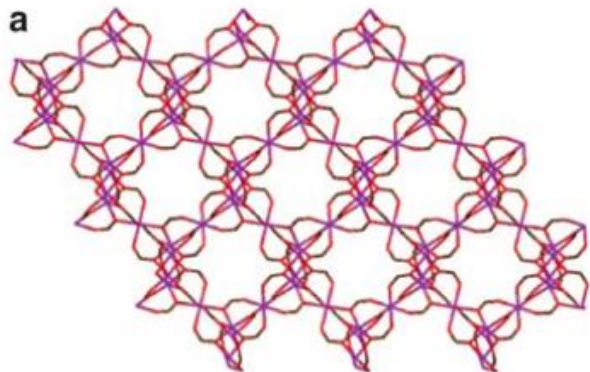
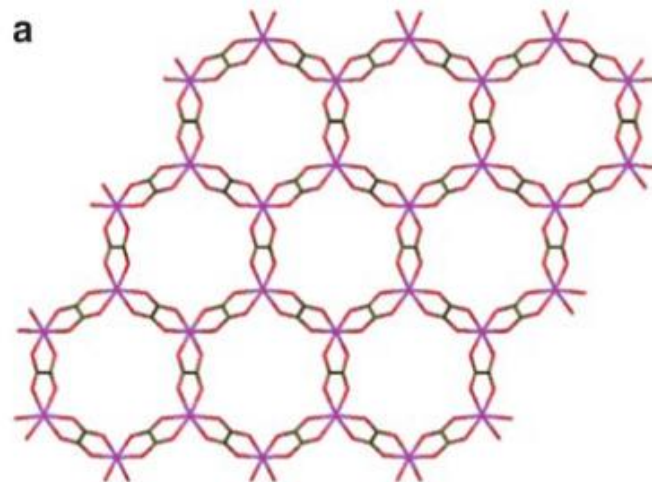
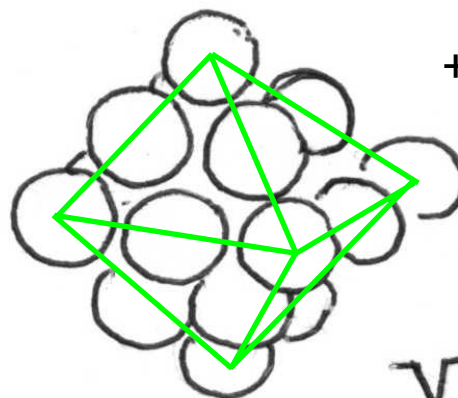
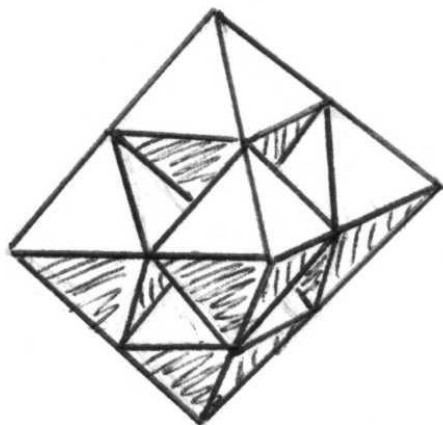


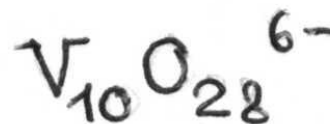
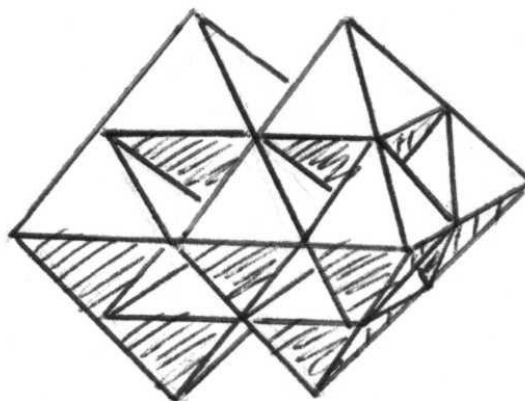
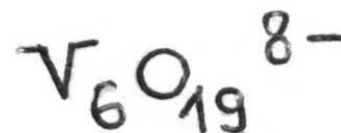
Fig. 5 Molecular formula of the *p*-nitrophenyl α -nitronyl nitroxide



Изополианионы: фрагменты ГЦК (O^{2-})_N с катионами M^{n+} в пустотах



октаэдр: O_{18}
+ 1 атом O внутри

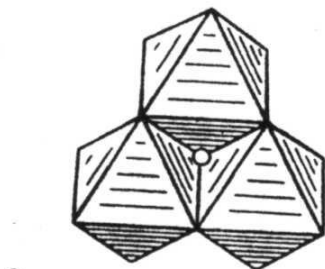
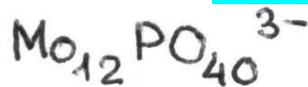
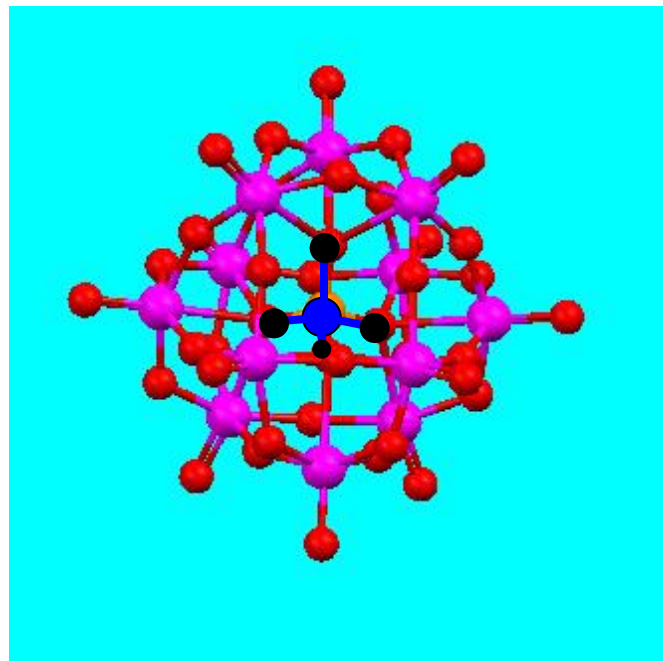
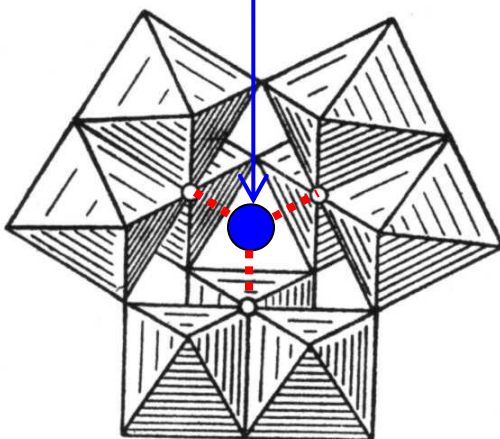


ИЗОПОЛИВАНАДАТЫ

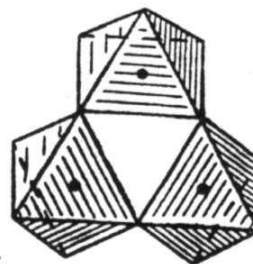
Гетерополианионы $[M_{12}\text{Э}^{(n+)}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ($\text{Э} = \text{Si, P, As, ...}$; $M = \text{Mo, W}$):

структура Кеггина

гетероатом Э



a

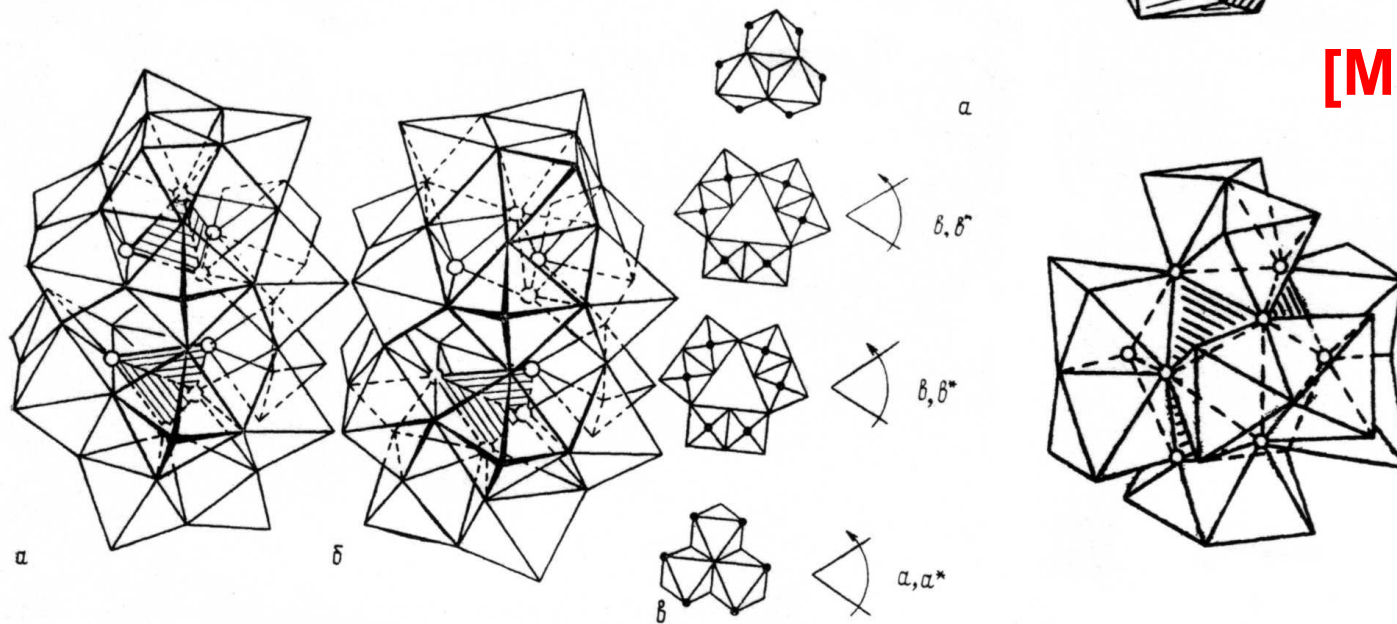
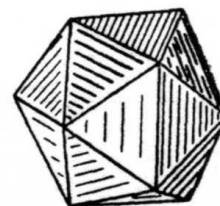


b

Более сложные гетерополианионы

2.1.4. ГПА восемнадцатого ряда,
 $\text{Э} : \text{M} = 2_{(4)} : 18$ — анионы $[\text{Э}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$

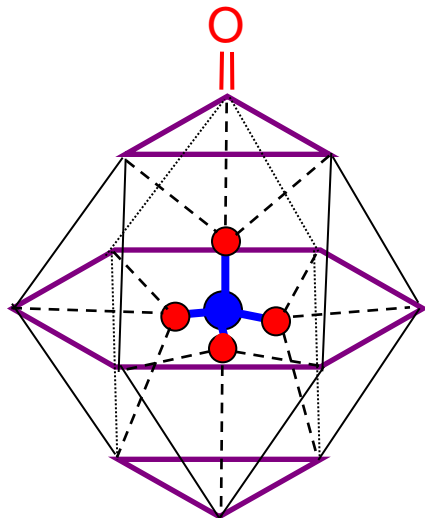
Расположим два аниона $[\text{ЭM}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{n-}$ типа А друг над другом, опрокинув нижний основанием вверх. Повернем нижний анион на 60° вокруг вертикальной оси так, чтобы молекулы воды одного аниона располагались над (под) концевыми атомами кислорода другого. Если теперь убрать все шесть молекул воды и сомкнуть анионы через шесть атомов кислорода (бывших «концевых»), то получится анион из 18 октаэдров, замкнутых вокруг двух гетероатомов с тетраэдрическим окружением каждого (рис. 12, а). Состав аниона $[\text{Э}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$



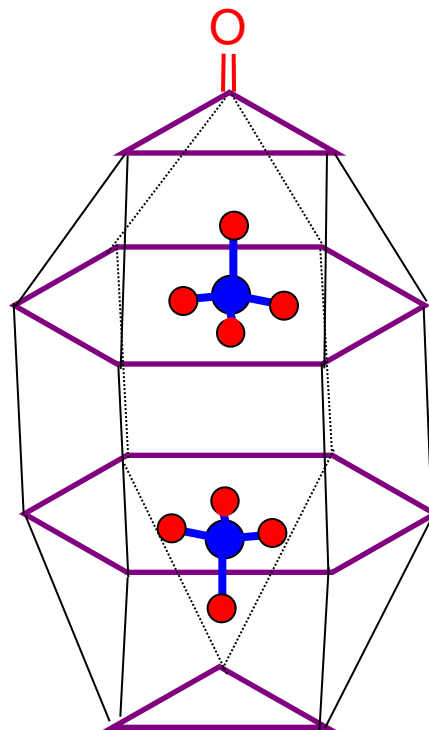
$[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$: структура Даусона

Гетерополианионы как орто-анионы ЭO_4^{x-} в электронной нейтральной «оболочке»: $\text{pЭO}_4^{x-} @ (\text{MO}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

Атомы металла (выделены слои) в вершинах полиэдрической оболочки; концевые O при вершинах (показан один атом), мостики M–O–M по ребрам; «гость» ЭO_4^{x-} связан каждым атомом O с тремя атомами M оболочки

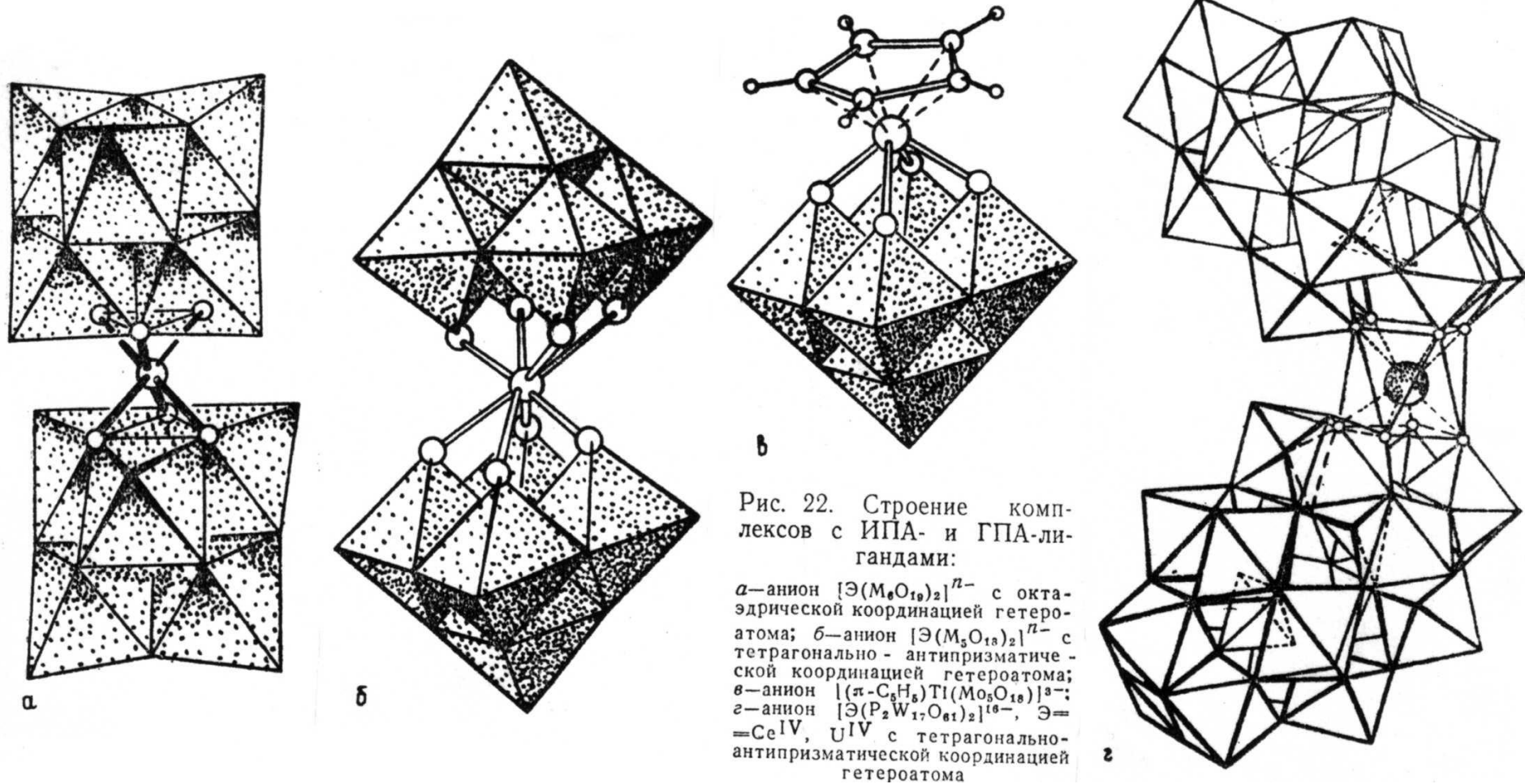


Структура Кеггина «3 : 6 : -3».
треугольники антипараллельны,
 O_h -оболочка (кубооктаэдр), состав
 $\text{ЭO}_4^{x-} @ (\text{MO}_3)_{12} = [\text{M}_{12}\text{ЭO}_{40}]^{x-}$



Структура Даусона «3:6:6:3».
треугольники параллельны,
 D_{3h} -оболочка, состав
 $2\text{ЭO}_4^{x-} @ (\text{MO}_3)_{18} = [\text{M}_{18}\text{Э}_2\text{O}_{62}]^{2x-}$

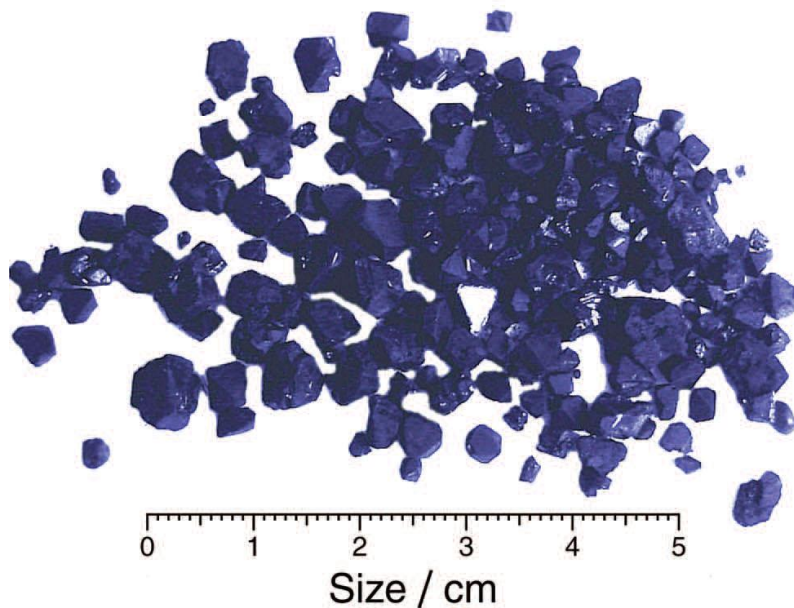
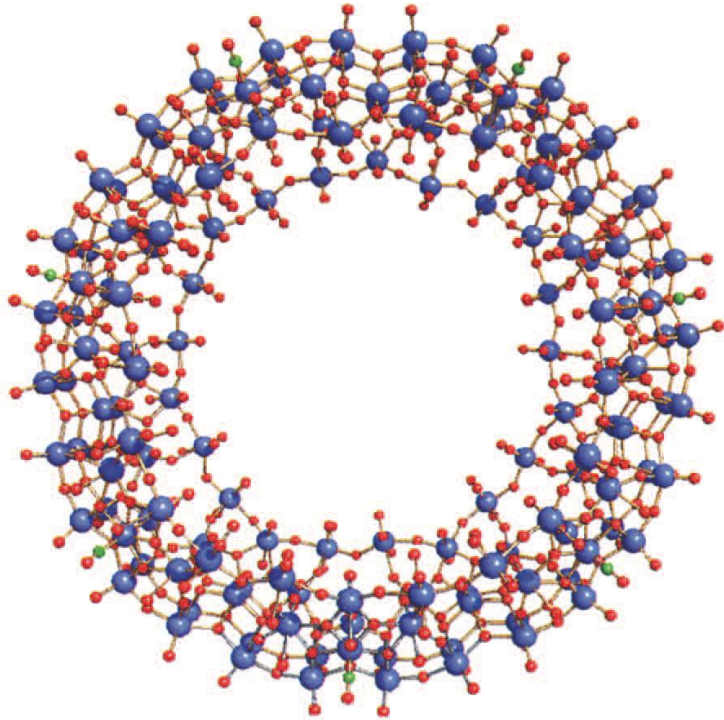
Изополи- и гетерополианионы как лиганды в сложных островных структурах



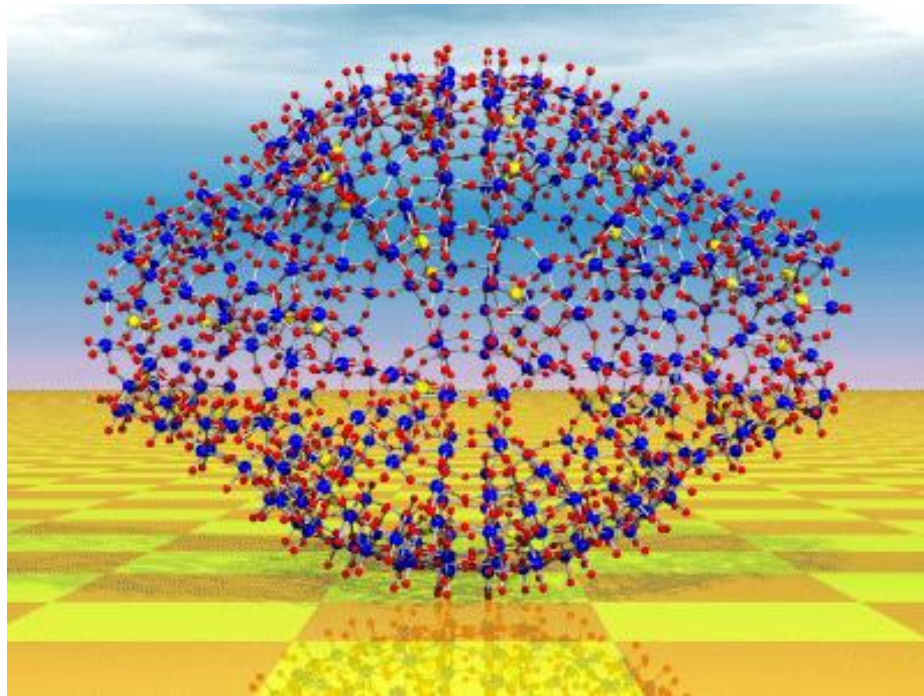
«Молибденовые сини»



T.Liu, E. Diemann, A. Müller,
J. Chem. Education **84** No. 3, 526 – 532

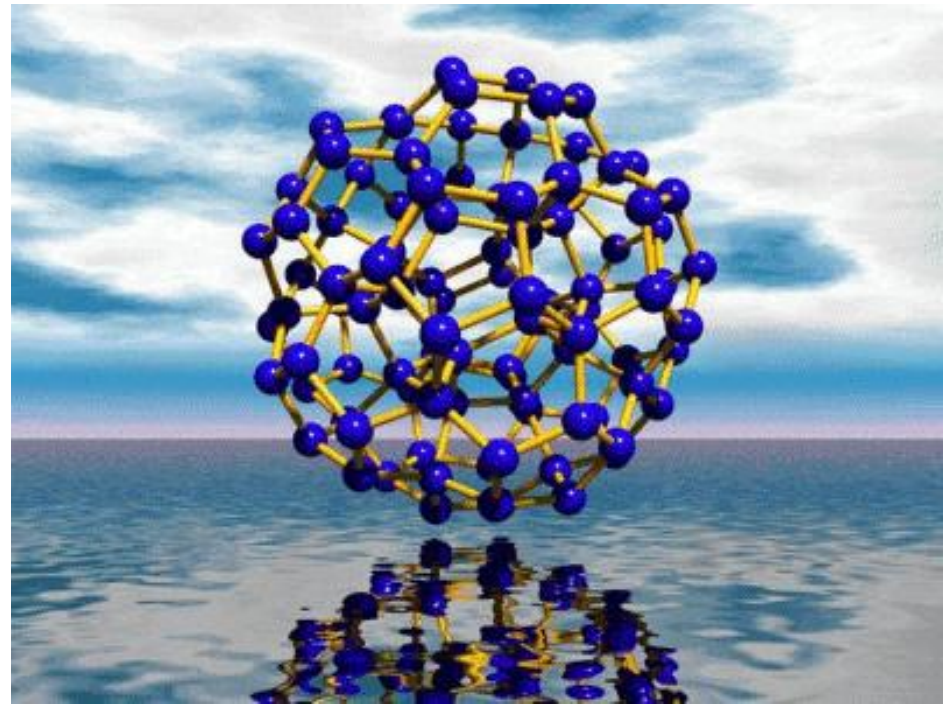


Полиоксомолибдатная наночастица



«Нано-ёжик»

368 Мо, 1880 неводородных атомов, «длина» ~6 нм



более 100 молекул H_2O в полости, в центре – клатрат $\text{H}_2\text{O} @ (\text{H}_2\text{O})_{20}$: пентагон-додекаэдр

A.Muller *et al.* "Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking", *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1162-1167 (2002)