

Кристаллохимия халькогенидных кластерных соединений рения, молибдена, вольфрама, ниобия и тантала, координационных полимеров и супрамолекулярных соединений на их основе

А.В. Вировец

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

Материалы диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 02.00.04
«физическая химия»

Современная кристаллохимия

- Дифракционное исследование, определение состава и строения соединений
 - рентгеноструктурный анализ монокристаллов
 - дифрактометрия поликристаллов
- Анализ кристаллической структуры
 - расчет стереохимических характеристик
 - анализ невалентных контактов
 - анализ мотива кристаллической упаковки
- Накопление структурной информации в базах данных
 - CSD (~593 тыс. структур, добавляется > 40 тысяч в год)
 - ICSD (~146 тыс. структур)
- Систематический кристаллохимический анализ в базах данных с помощью специализированных программ
 - VISTA (CSD, Кембридж, Великобритания)
 - TOPOS (В.А. Блатов, СамГУ, Россия)

Дизайн кристаллических структур органических и координационных соединений

Инженерия кристаллов

(супрамолекулярная химия):
Использование невалентных взаимодействий для дизайна кристаллических структур

Дизайн координационных полимеров

Сеточная (*reticular*), модульная (*modular*) химия

Кристалл:

периодический
супрамолекулярный ансамбль
строительных блоков

Кристалл:

Узлы (*nodes*), связанные спейсерами (*spacers, linkers*) в слои или каркасы

Кристаллическая упаковка:

супрамолекулярная архитектура

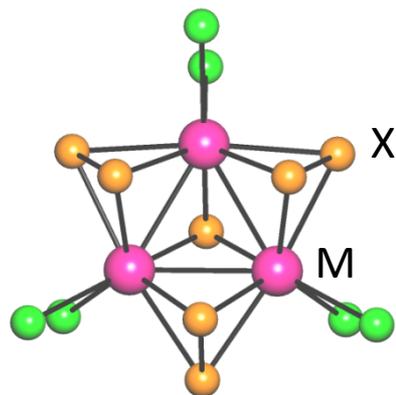
Кристаллическая упаковка:

топология слоя или каркаса

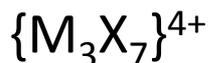
Кристаллохимия

систематический анализ рядов соединений

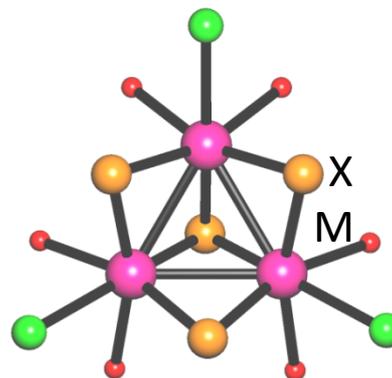
Кластерные комплексы как строительные блоки



треугольные

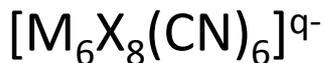
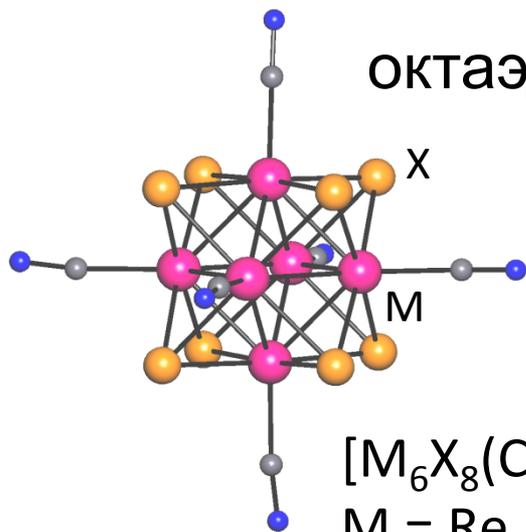


M = Mo, W, X = S, Se, Te



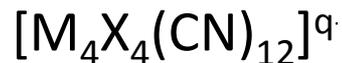
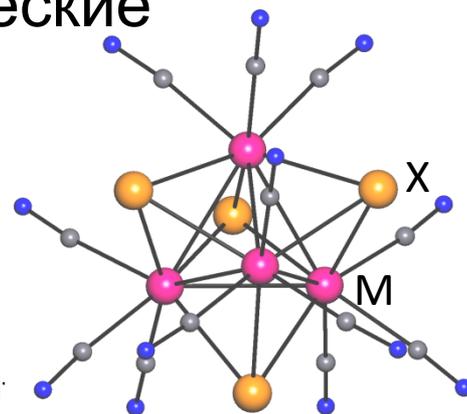
M = Mo, W, X = S, Se, Te

октаэдрические



M = Re, Mo, X = S, Se, Te

тетраэдрические



M = Re, Mo, W, X = S, Se, Te

Цель исследования

- Создание кристаллохимических основ для целенаправленного дизайна кристаллических структур с использованием кластерных халькогенидных и галогенидных комплексов рения, молибдена, вольфрама, ниобия и тантала

Задачи

- Установление строения новых халькогенидных и галогенидных кластерных комплексов Re, Mo, W, Nb и Ta
- Кристаллохимический анализ полученных результатов:
 - поиск закономерностей строения кластерных комплексов
 - выявление невалентных взаимодействий в их кристаллических структурах
 - выявление взаимосвязи между строением строительных блоков, мотивами кристаллических упаковок, топологии слоев и каркасов в координационных полимерах на их основе

Методы

- Рентгеноструктурный анализ монокристаллов
- Кристаллохимический анализ
 - стереохимических характеристик
 - специфических невалентных взаимодействий
 - для островных структур: топологических характеристик подрешеток
 - для полимерных структур: топологических характеристик базовой сетки

На защиту выносятся

- Результаты рентгеноструктурного исследования 105 новых кластерных комплексов переходных металлов.
- Способ описания кристаллических упаковок в 154 структурах кластеров $\{M_3X_7\}^{4+}$ при помощи 10 супрамолекулярных синтонов, построенных на специфических невалентных взаимодействиях с участием атомов халькогена кластерного ядра.
- Классификация и выявление необходимых условий для возникновения комплементарных ассоциатов между кукурбит[6]урилом и кластерными катионами $[M_3X_4(H_2O)_{9-n}Cl_n]^{(4-n)+}$ и их кубановыми аналогами.

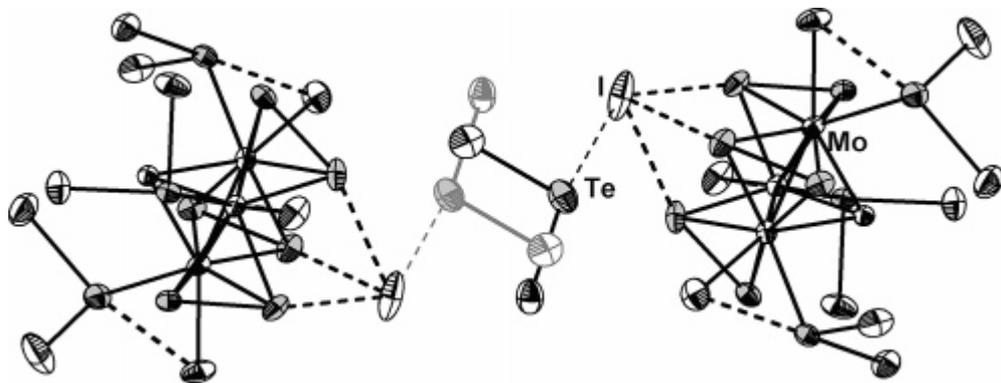
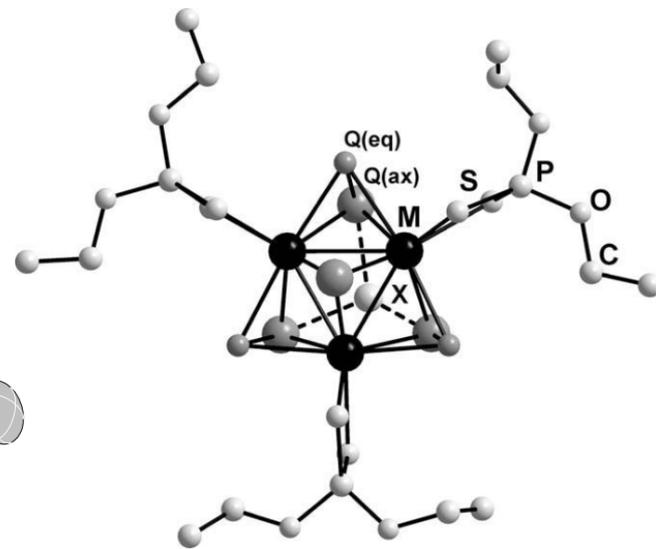
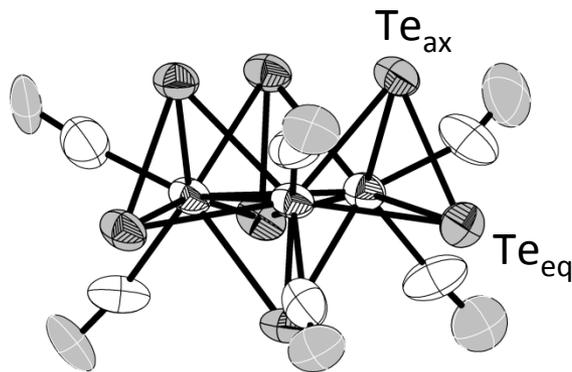
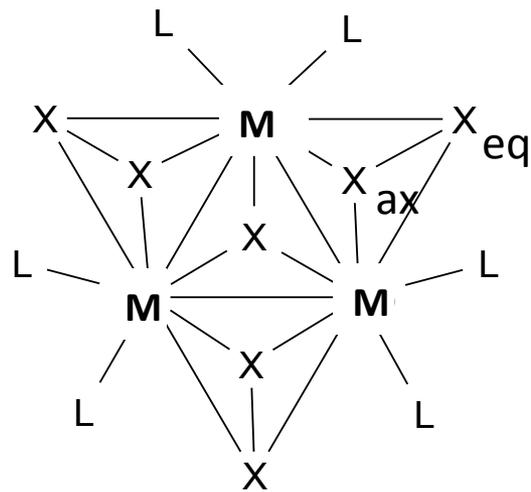
На защиту выносятся

- Результаты сравнительного анализа упаковок комплементарных ассоциатов кукурбит[6]урилов с кластерными катионами $[M_3X_4(H_2O)_{9-n}Cl_n]^{(4-n)+}$ и топологии подрешеток молекул кукурбит[n]урилов в 408 кристаллических структурах.
- Результаты анализа топологических характеристик слоев и каркасов в 100 кристаллических структурах слоистых и каркасных кластерных цианометаллатов в сравнении с моноядерными цианокомплексами и обнаруженные взаимосвязи между топологией каркаса и строением и связностью кластерного узла.

Часть 1. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3X_7\}^{4+}$

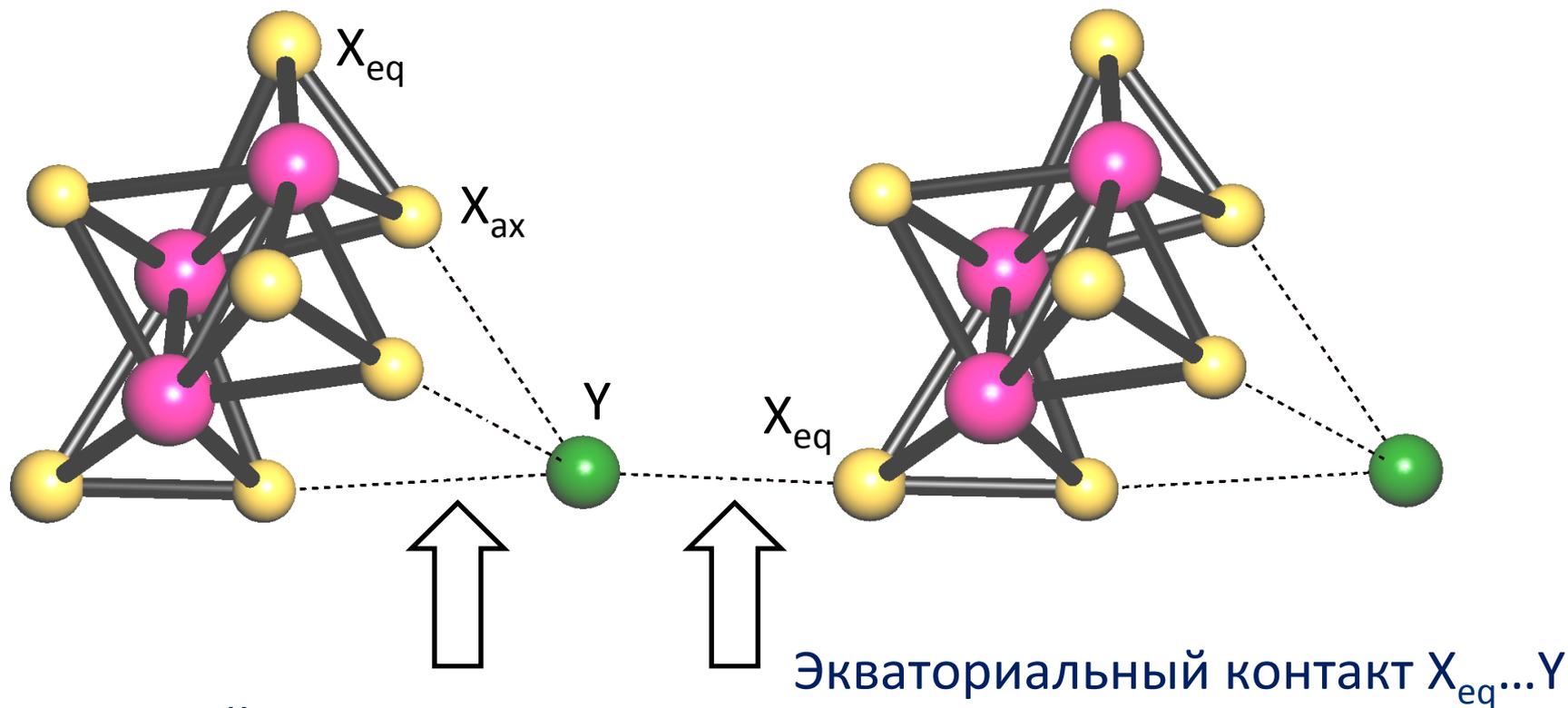
Кластерное ядро $\{M_3(\mu_3-X)(\mu, \eta^2-X_2)_3\}^{4+}$

M=Mo, W, Re; X= μ_3 -O, S, Se, **Te**



158 кристаллических структур,
из которых **23** определены в
данной работе, в т. ч. **15** Te-
содержащих

Аксиальные и экваториальные контакты



Аксиальный контакт $3X_{ax}...Y$

Экваториальный контакт $X_{eq}...Y$

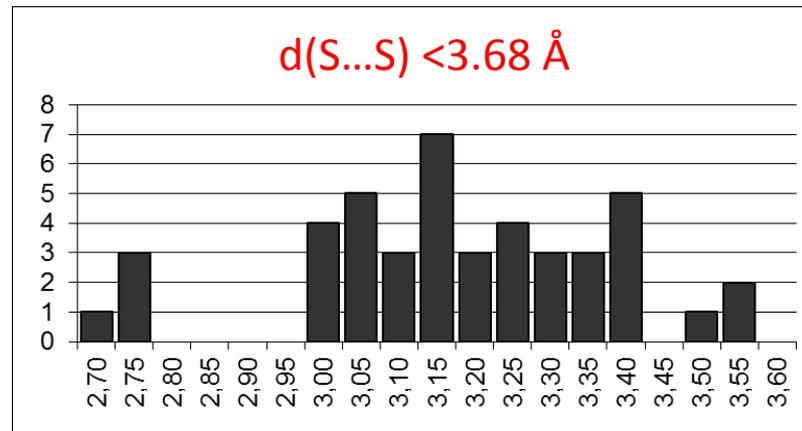
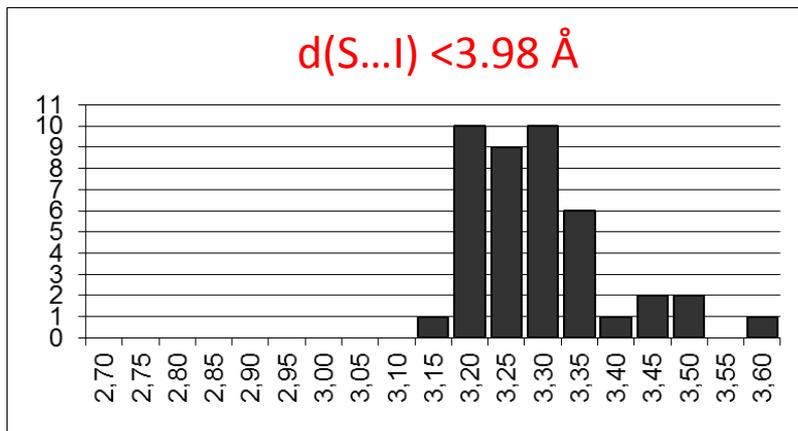
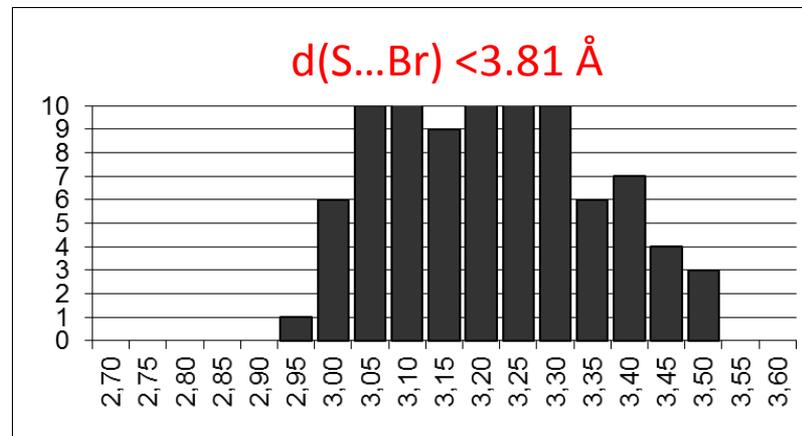
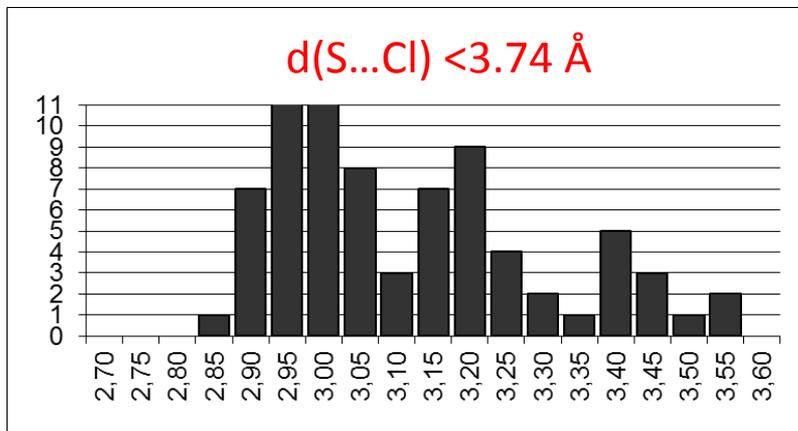
Аксиальные контакты встречаются в **154** из 158 структур

В ряду $X = S - Se - Te$ доля экваториальных контактов возрастает

Inorg.Chem. (2005) **44** 8116; *ЖСХ* (2006) **47** 332

Длины аксиальных контактов

По Ю.В. Зефинову: $2\sqrt{R_1 R_2} \leq d \leq 2\sqrt{R_1 R_2} - 0.15$ **укороченный** $2\sqrt{R_1 R_2} - 0.25 \leq d \leq 2\sqrt{R_1 R_2} - 0.15$ **сокращенный** $d \leq 2\sqrt{R_1 R_2} - 0.25$ **сильно сокращенный** Å



- Контакты $X_{ax}...Y$ относятся к *сокращенным* и *сильно сокращенным*
- Их длина слабо зависит от природы атома Y

Топологический анализ по Бейдеру экспериментальной электронной плотности в кристалле $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{Cl}$

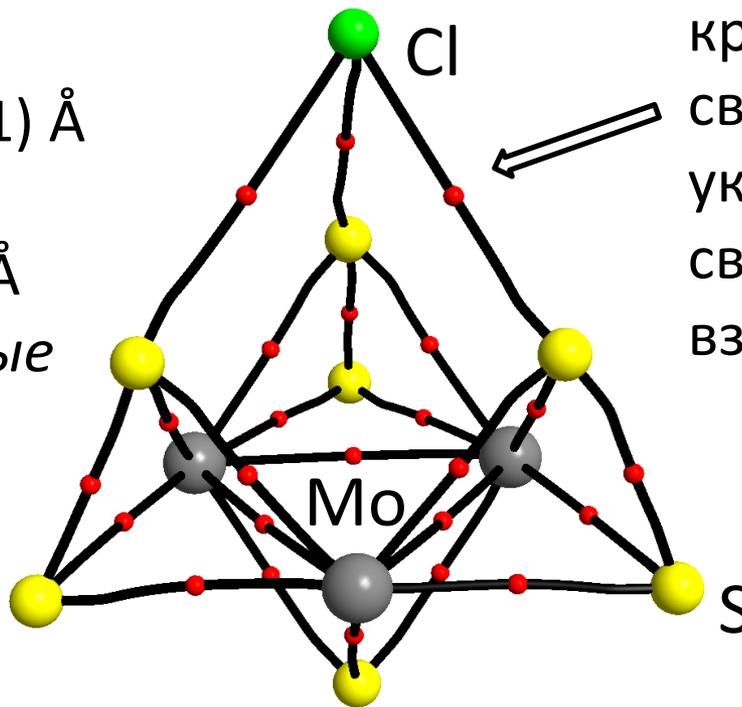
Mo-Mo

2.7169(1) ÷ 2.7201(1) Å

$S_{\text{ax}} \dots \text{Cl}$

2.780(2) ÷ 2.798(2) Å

*сильно сокращенные
контакты*



критические точки

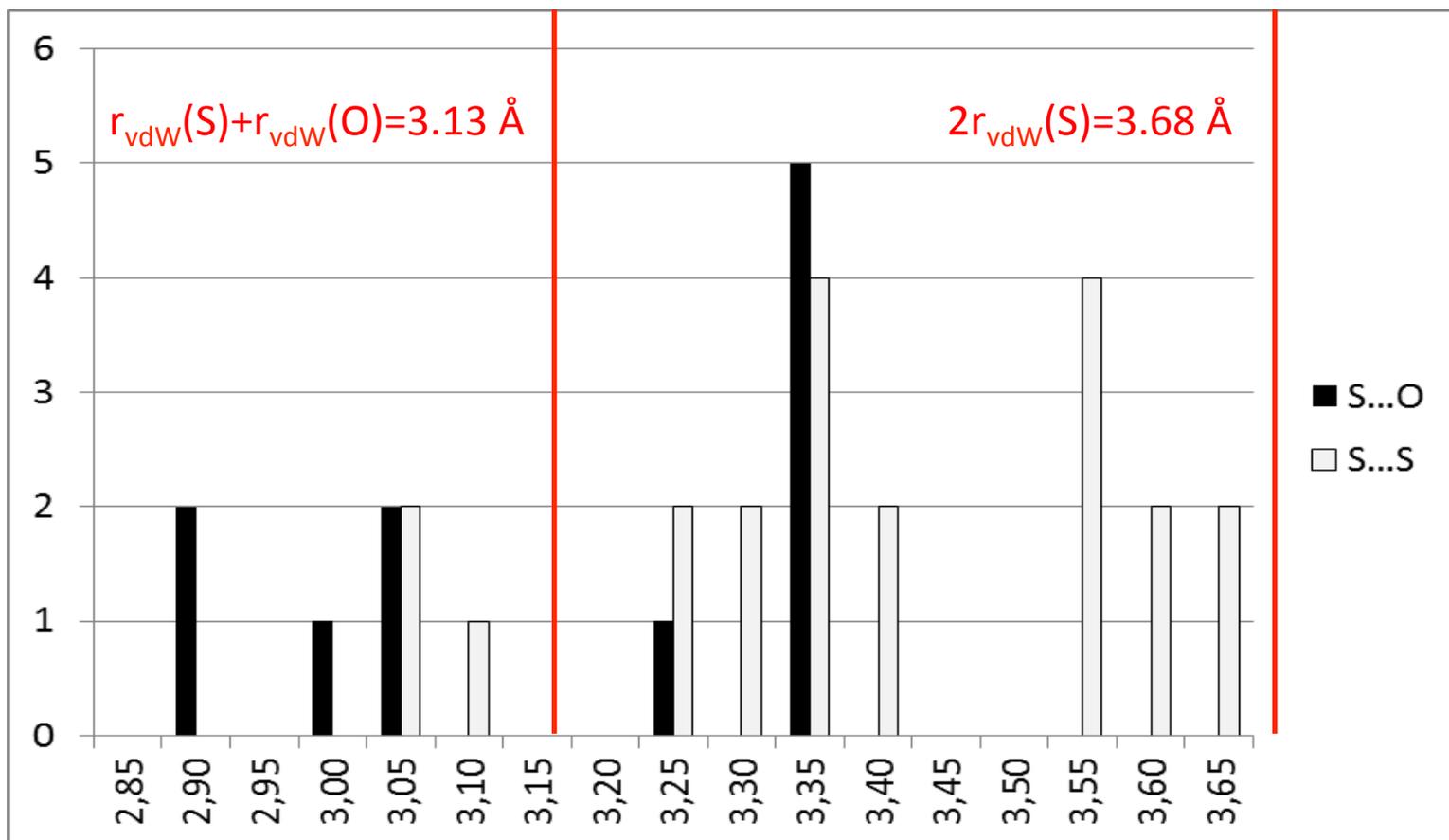
связи (3,-1) (*bcp*),
указывают на наличие
связывающего
взаимодействия

Обнаружены связывающие взаимодействия Mo-Mo
(промежуточного типа) и $S_{\text{ax}} \dots \text{Cl}$ (взаимодействие закрытых
оболочек)

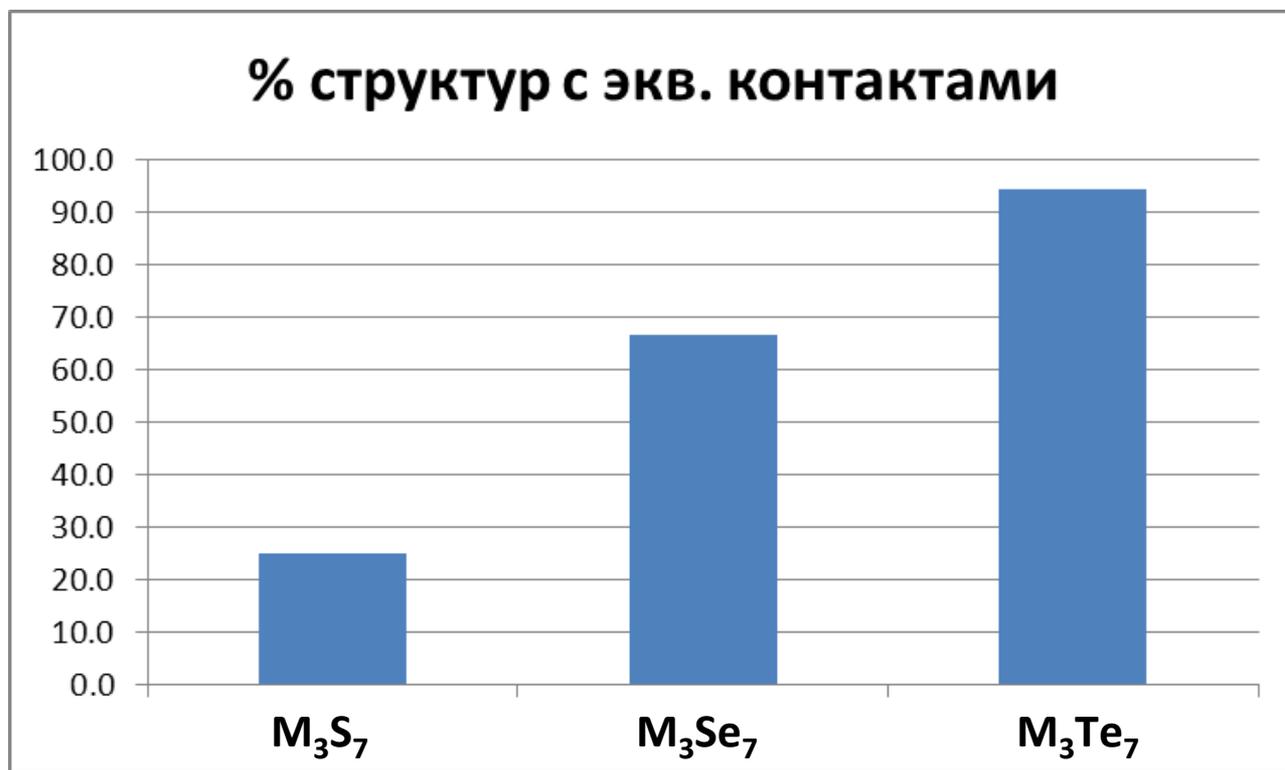
Энергия $3S_{\text{ax}} \dots \text{Cl} \sim 14.4$ ккал/моль

Длины экваториальных контактов

Расстояния $S_{\text{eq}} \dots Z$, $Z=O, S$ в 30 структурах кластерных комплексов $\{M_3S_7\}^{4+}$



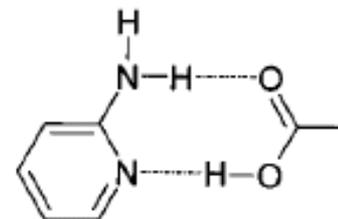
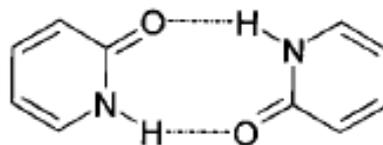
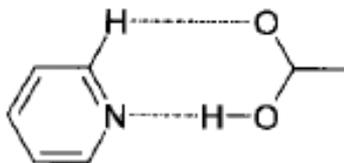
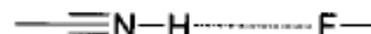
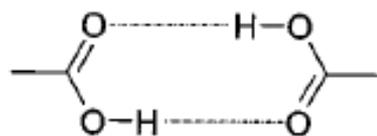
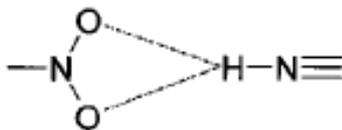
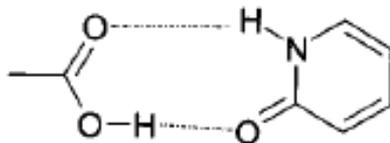
Встречаемость структур с экваториальными контактами



В ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ доля структур, в которых наблюдаются контакты $X_{eq...Z}$, закономерно возрастает

Супрамолекулярный синтон

«Устойчивая, предсказуемо образующаяся конфигурация из функциональных фрагментов, связанных между собой направленными (специфическими) невалентными взаимодействиями»

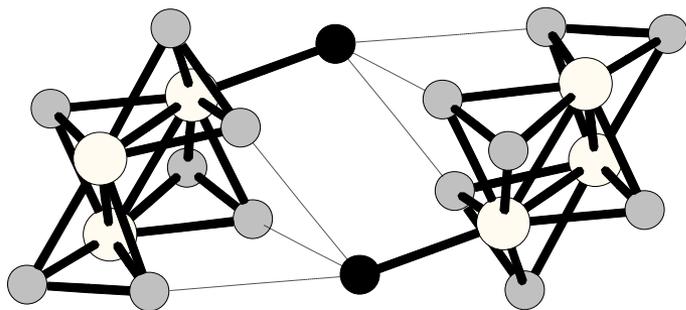


Аксиальные и экваториальные взаимодействия – основа супрамолекулярных синтонов

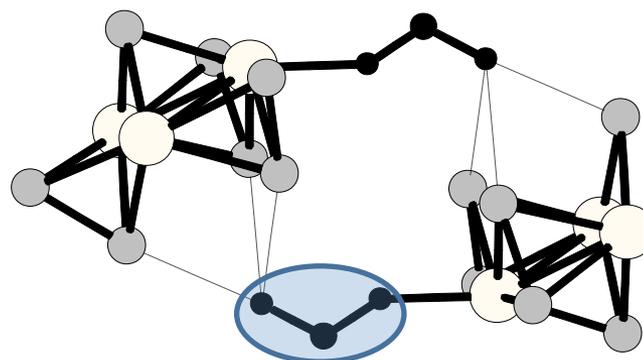
- Аксиальные и экваториальные контакты есть результат специфического невалентного взаимодействия:
 - Возникают предсказуемо
 - Обладают выраженной направленностью
 - Играют ключевую роль в кристаллической упаковке
- Для их реализации требуется геометрическое и функциональное соответствие фрагментов
- Аксиальные и экваториальные взаимодействия могут стать основой для **супрамолекулярных синтонов**

Супрамолекулярные синтоны в структурах кластерных комплексов $\{M_3X_7\}$

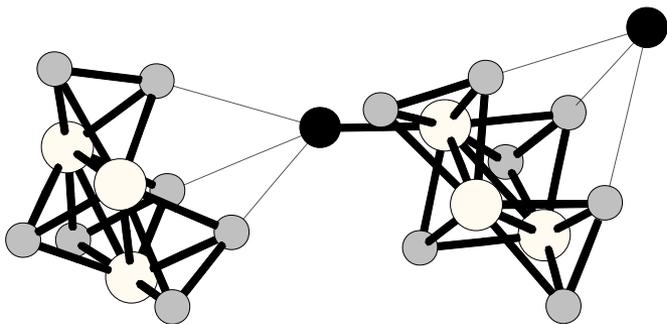
Синтоны с участием фрагментов одного сорта («1» в названии)



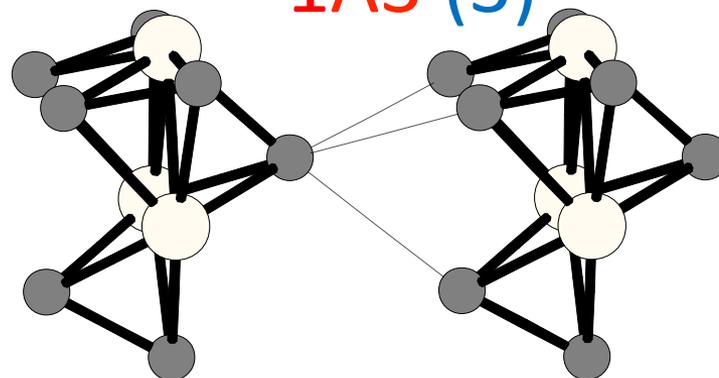
1A1 (26 структур)



1A3 (3)



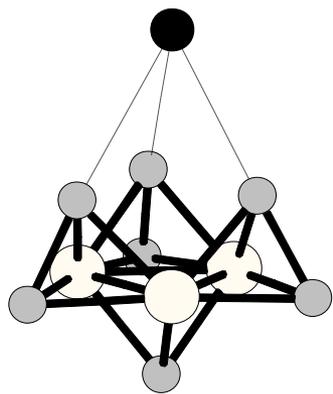
1B (5)



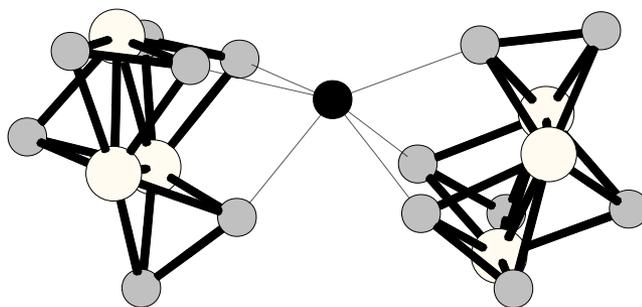
1C (6)

Супрамолекулярные синтоны в структурах кластерных комплексов $\{M_3X_7\}$

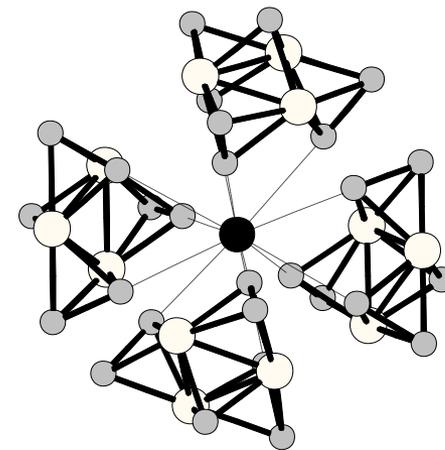
Синтоны с участием фрагментов двух сортов («2» в названии)



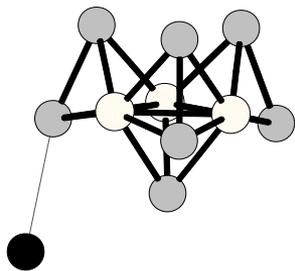
2A (87)



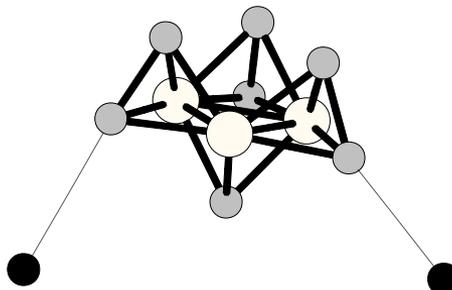
2B2 (21)



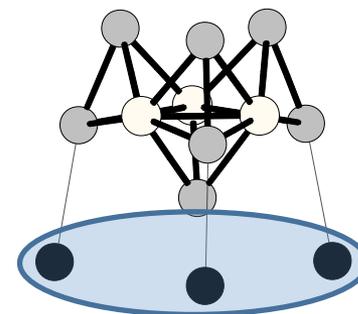
2B4 (3)



2C1 (46)



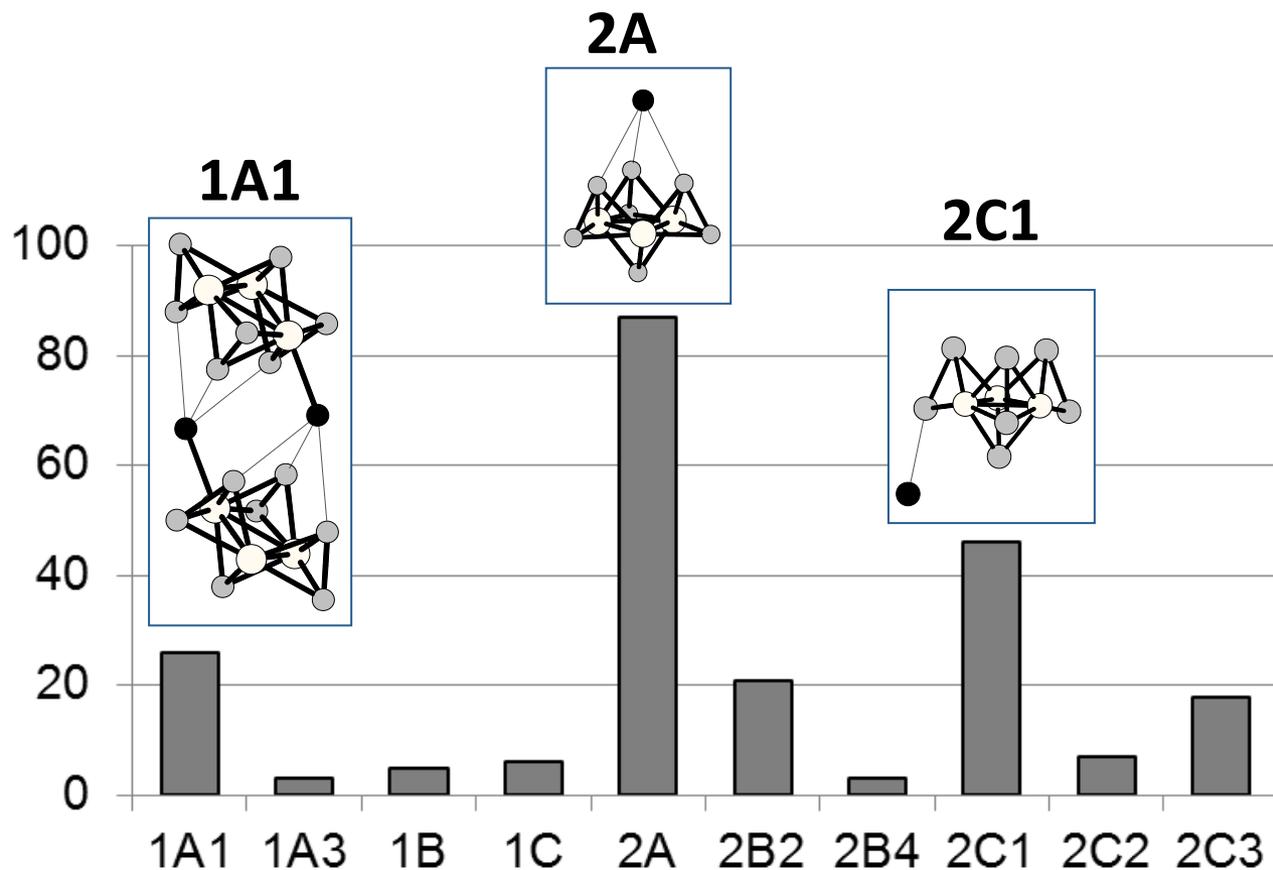
2C2 (7)



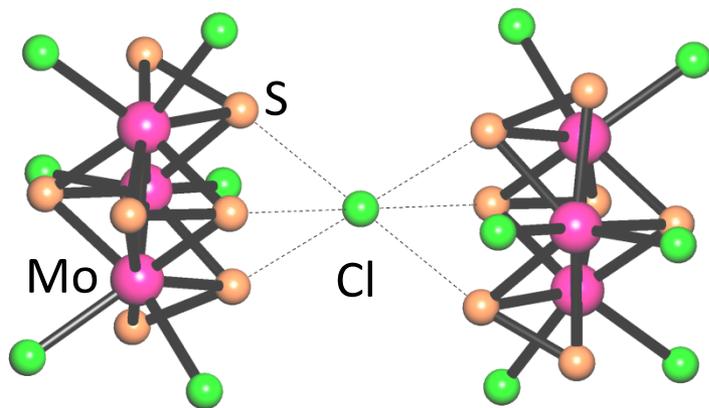
2C3 (18) 19

Распространенность синтонов

Кристаллические упаковки во всех **154** структурах описываются комбинацией найденных **10** супрамолекулярных синтонов



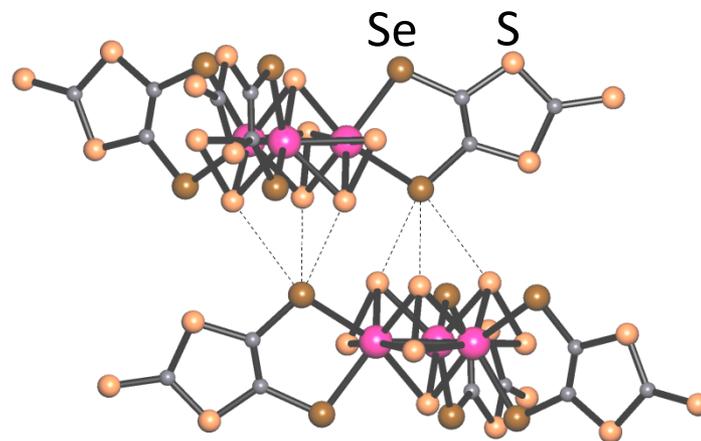
Синтоны, приводящие к возникновению крупных островных фрагментов



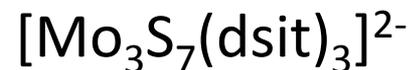
2B2



A. Alberola, R. Llusar et al, *J. Mater. Chem.* (2007) **17** 3440

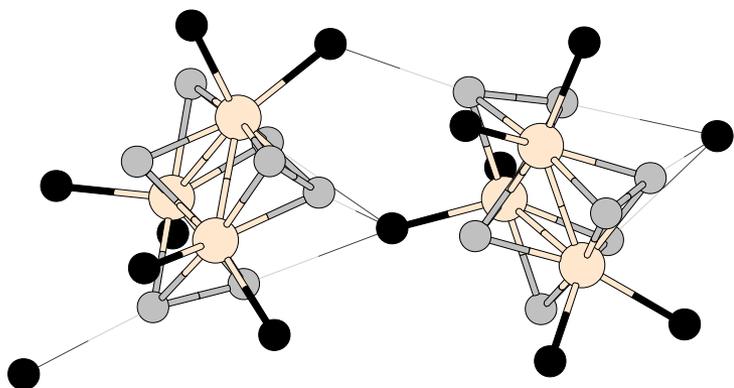


1A1



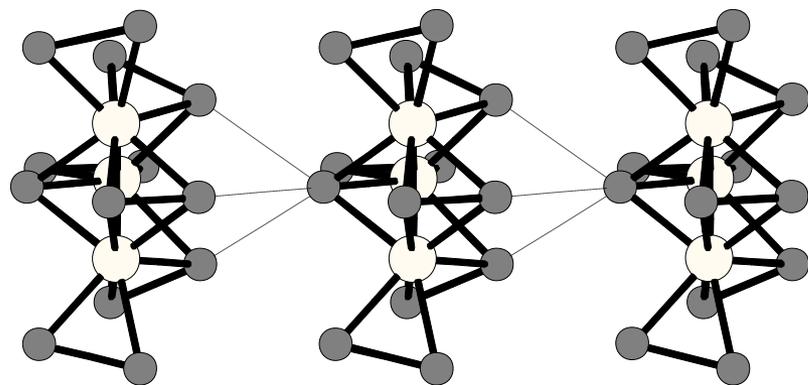
R. Llusar et al, *Inorg. Chem.* (2008) **47** 9400

Синтоны, приводящие к образованию цепей



1B

5 структур, все цепочечные
участвуют терминальные
лиганды

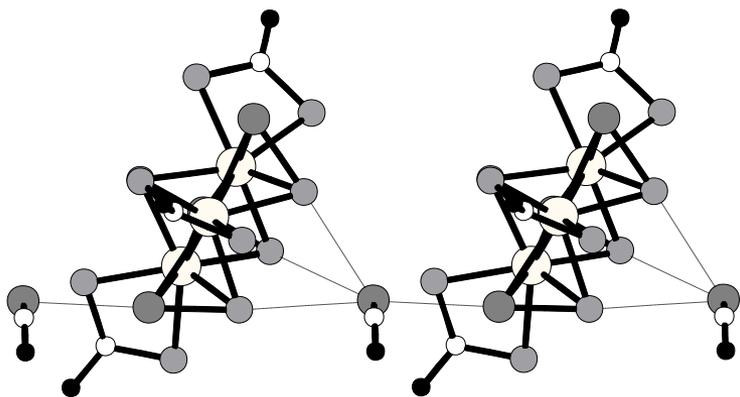


1C

5 структур, 4 цепочечные
участвуют лиганды μ_3 -X

Комбинация синтонов 2A + 2C1

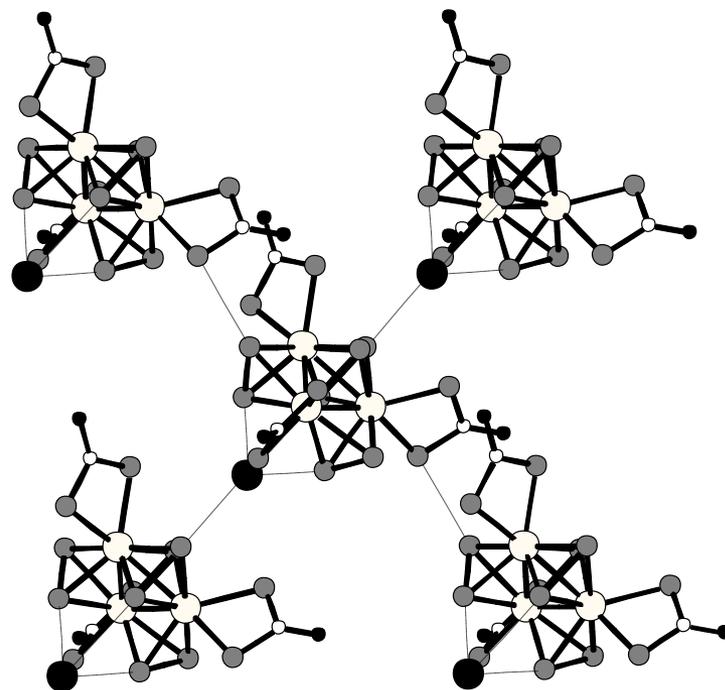
40 структур



2A + 2C1

30 цепочечных структур

в аксиальных и экваториальных взаимодействиях участвует атом Y

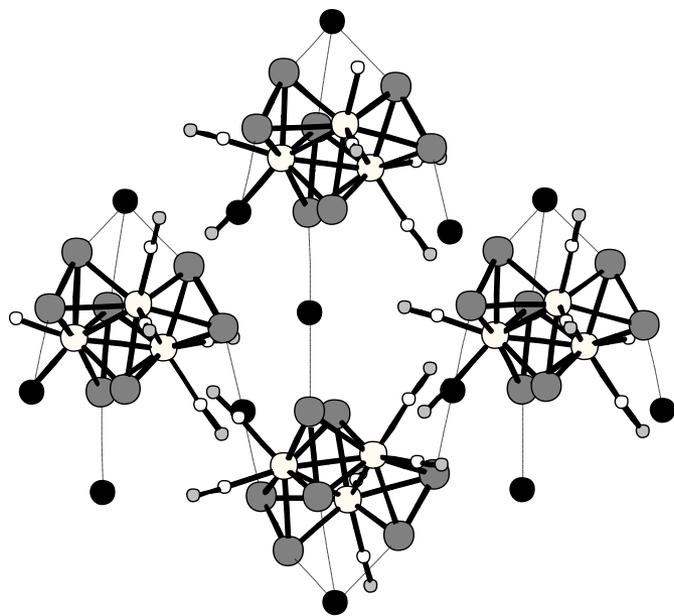


2A + 2C1

2 слоистых структуры

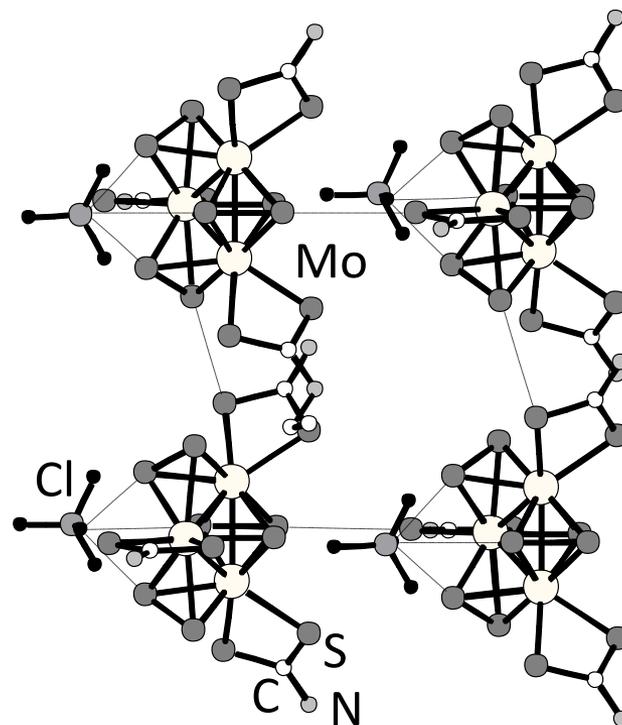
в экваториальных взаимодействиях дополнительно участвуют атомы терминальных лигандов

Супрамолекулярные синтоны, приводящие к образованию слоев



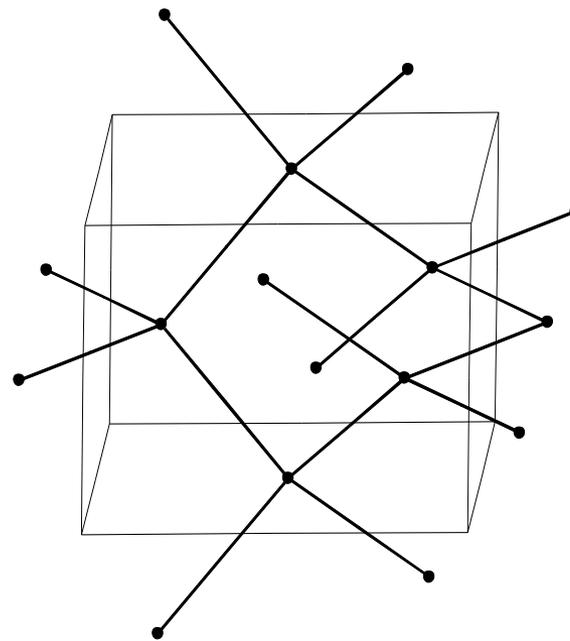
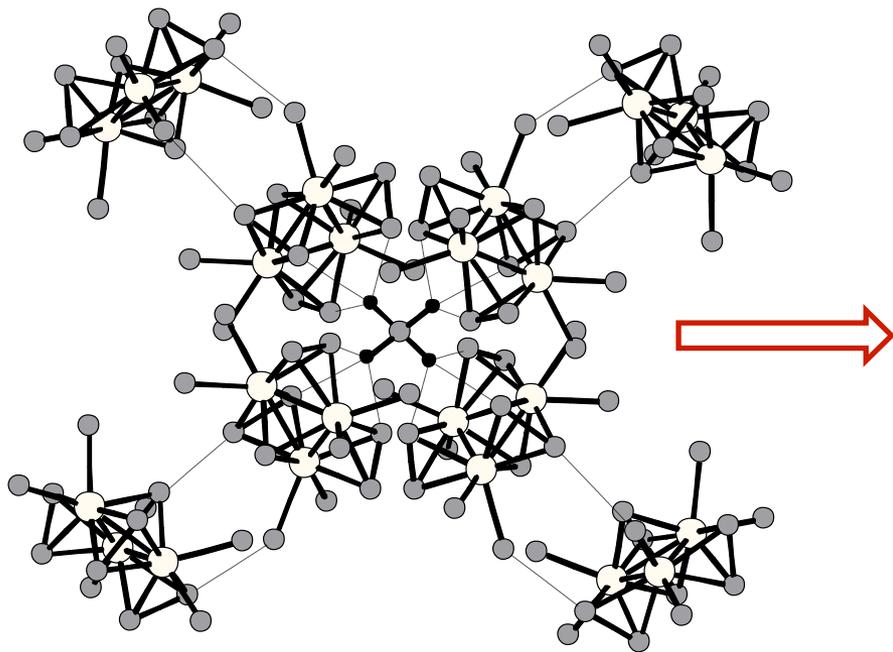
4 структуры

участвуют анионы Hal^-



$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_3](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
участвуют терминальные
лиганды

Образование каркасов через реализацию супрамолекулярных синтонов 2B4+2C1



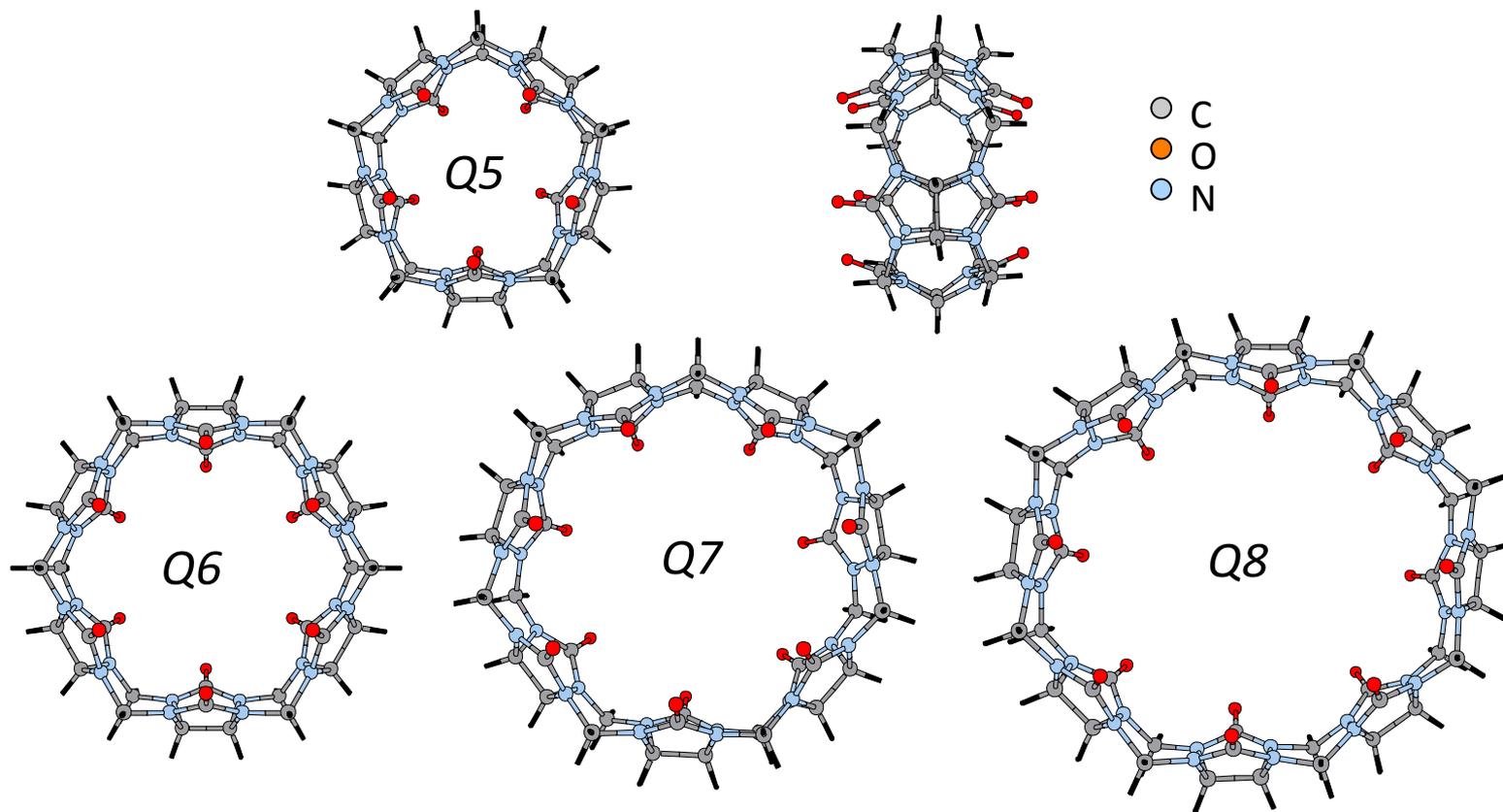
базовая сетка
(топологический тип кварца, **qtz**)

2B4 + 2C1

$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]_4(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{THF}$

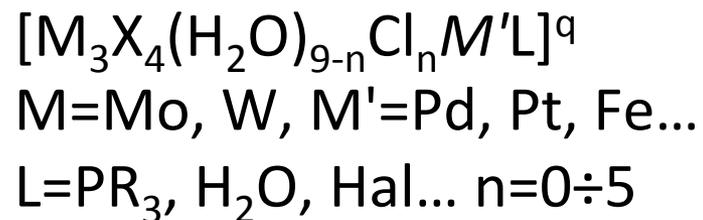
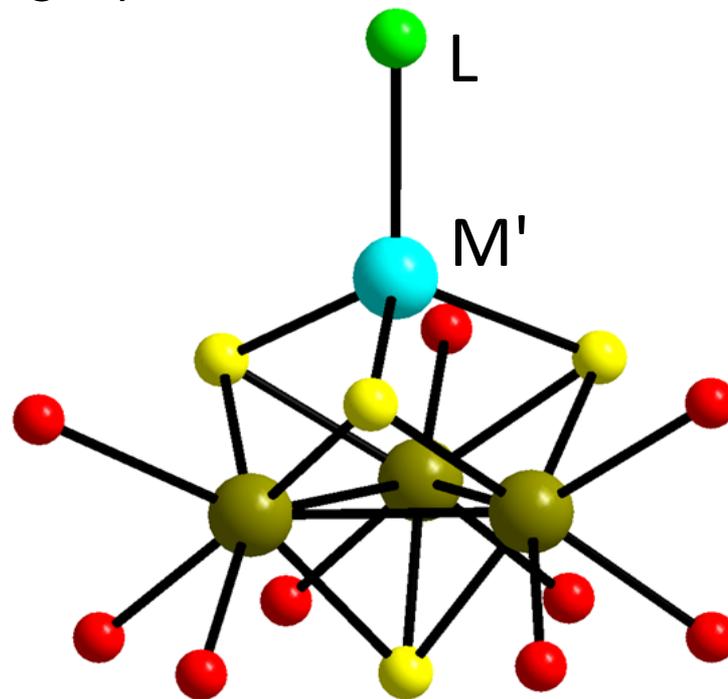
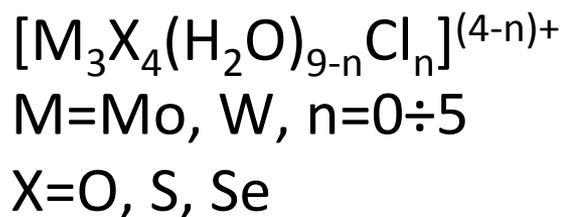
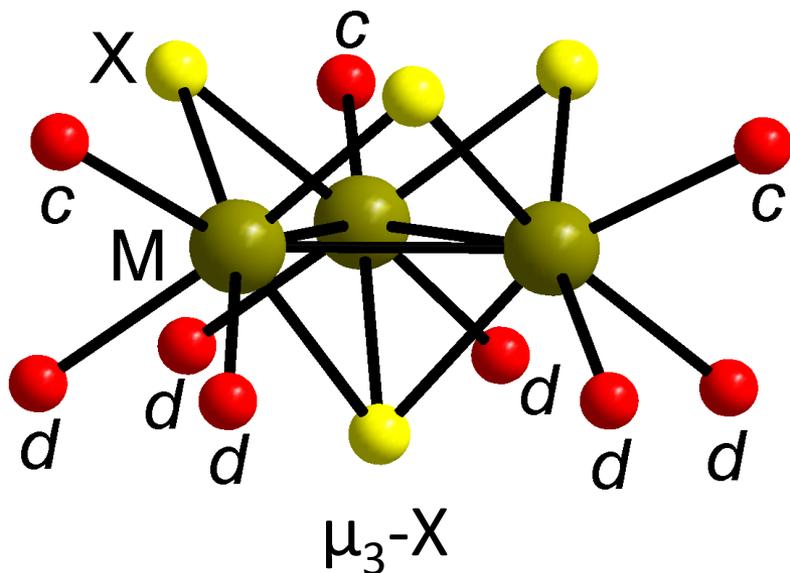
участвуют атомы терминальных лигандов

Часть 2. Супрамолекулярные соединения халькогенидных кластерных комплексов на основе кукурбитурилов



Гомологический ряд кукурбит[n]урилов $(C_6H_6N_4O_2)_n$ ($n=5,6,7,8$)
Всего известно **408** кристаллических структур их производных

Треугольные и кубановые кластерные комплексы с ядром $\{M_3X_4\}^{4+}$ ($M=Mo, W$)

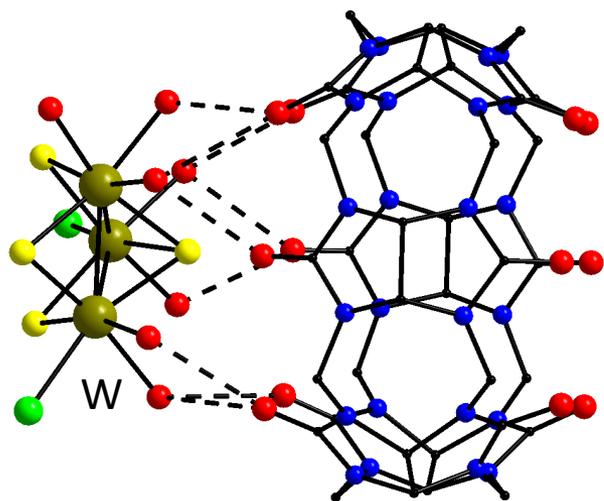


Каждый атом металла имеет 3 координационных места:
 одно с (транс- к μ_3-X) и два d .

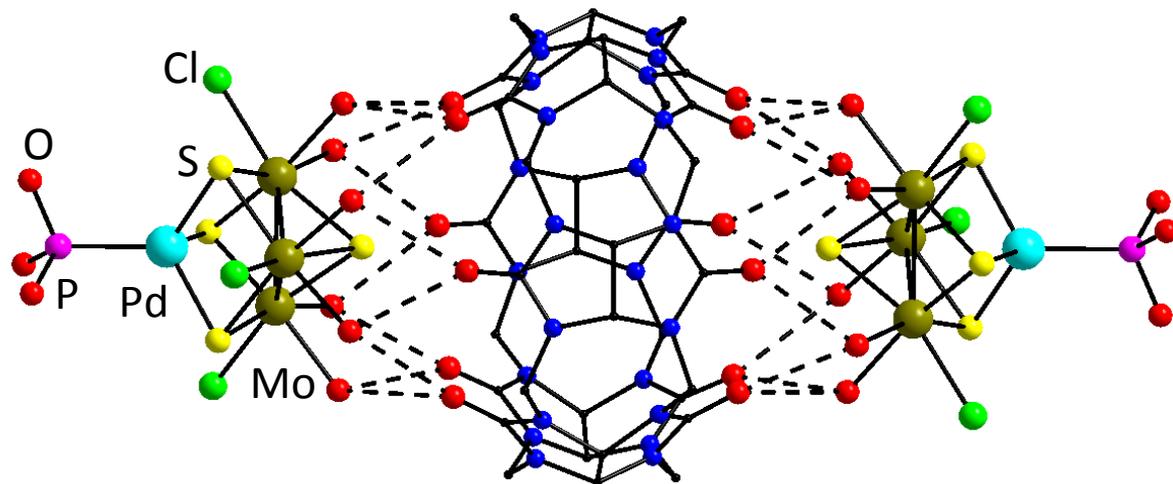
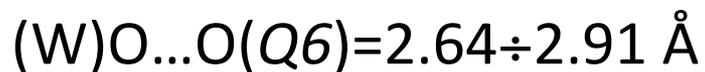
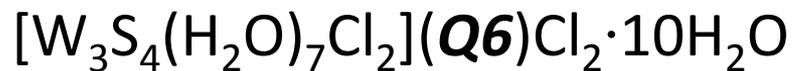
Комплементарные ассоциаты

Впервые открыты в данной работе

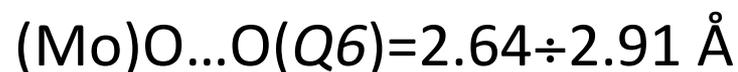
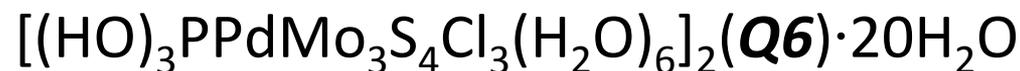
17 из 39 структур представлены в диссертационной работе



кластер:Q6=1:1

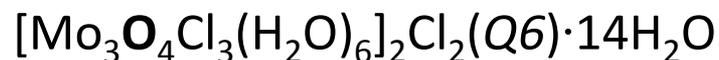
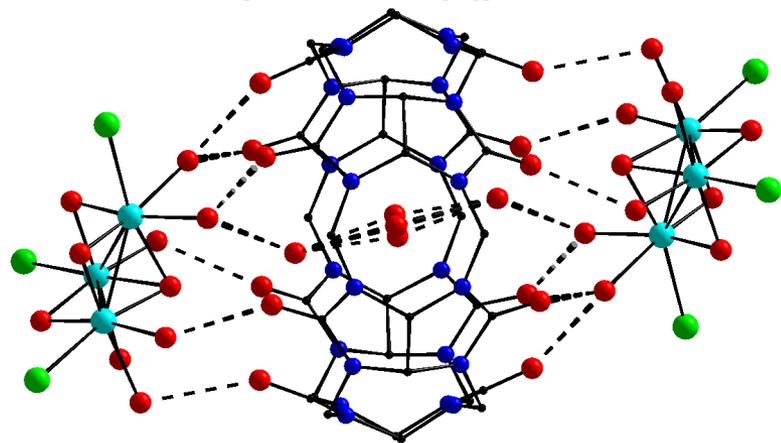


кластер:Q6=2:1



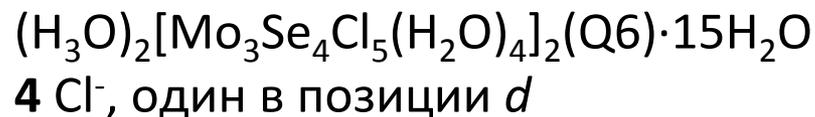
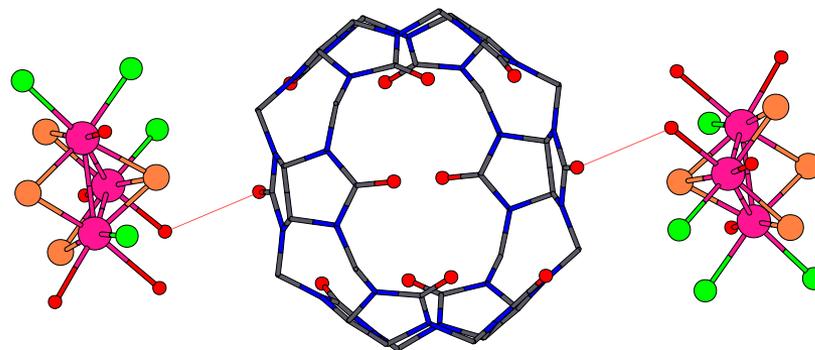
Условия образования комплементарного ассоциата

- Ассоциат образуется с Q6 (при участии Na⁺ с Q5)
- Наличие 6 молекул координированной воды в позициях *d* кластерного ядра



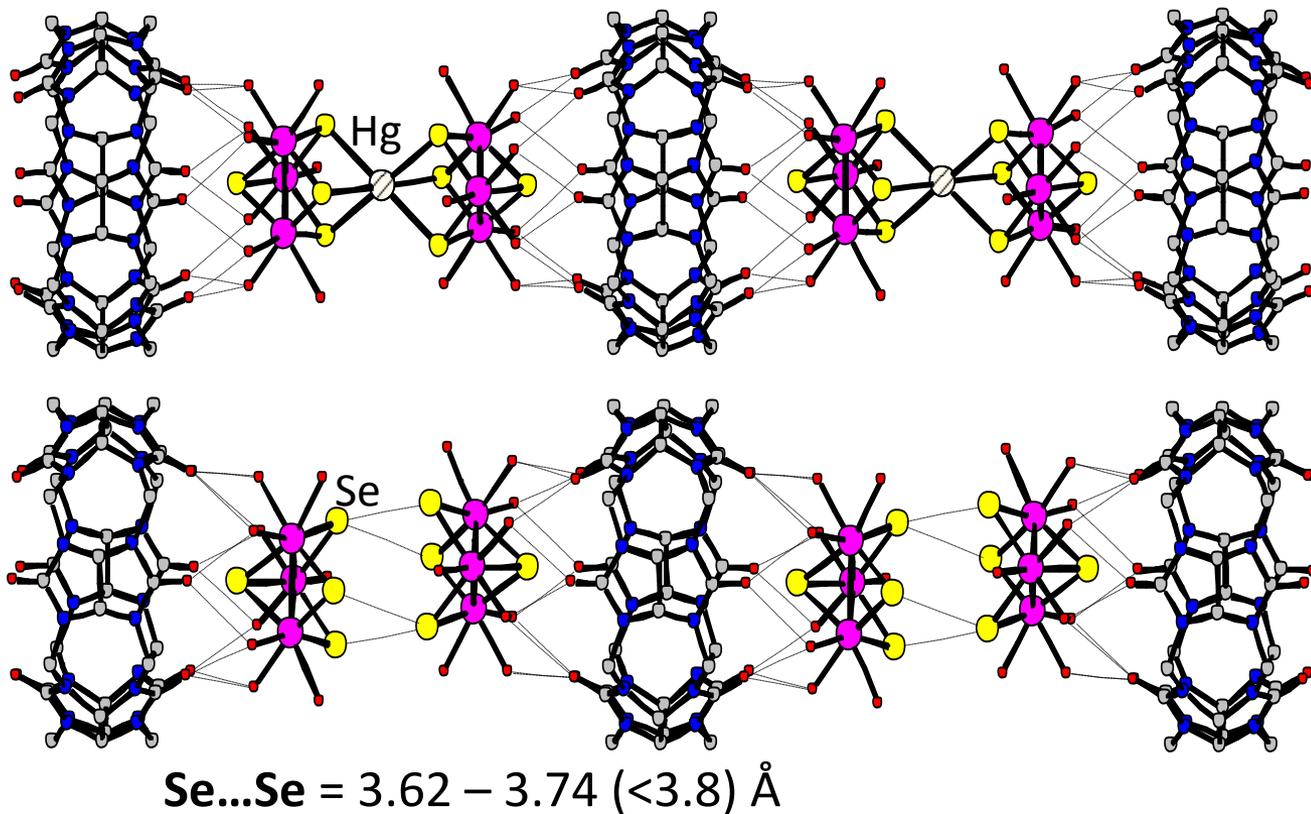
Mo-Mo укорочено с ~ 2.75 до 2.50 Å

Изв. РАН сер.хим. (2001) 475



Inorg. Chim.Acta. (2002) 331 31

Цепочки комплементарных ассоциатов



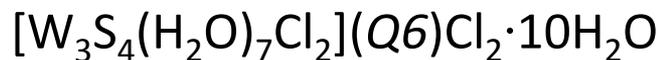
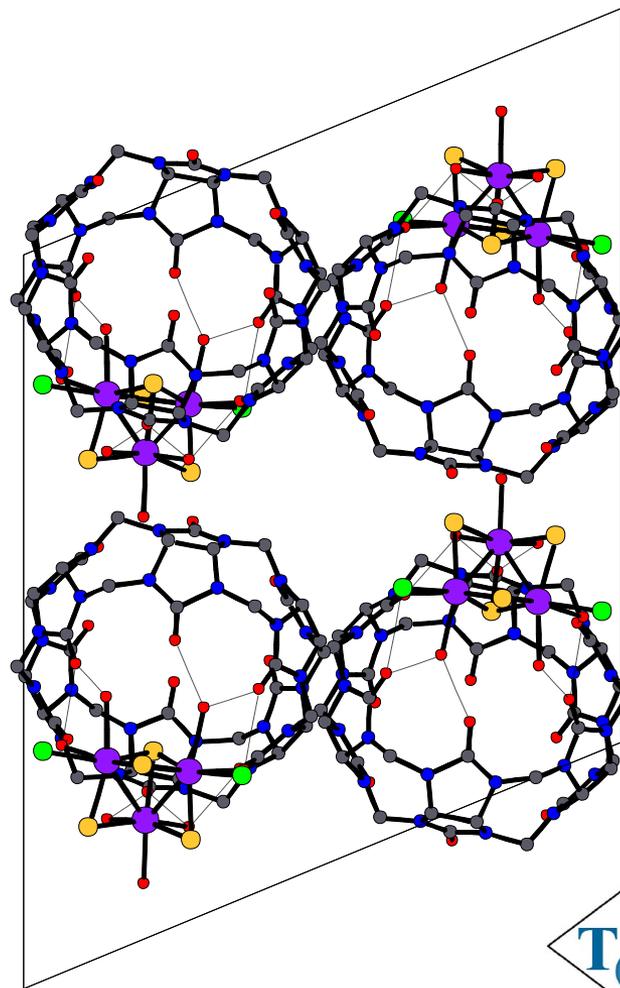
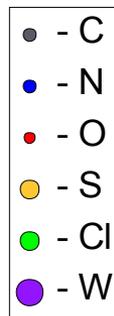
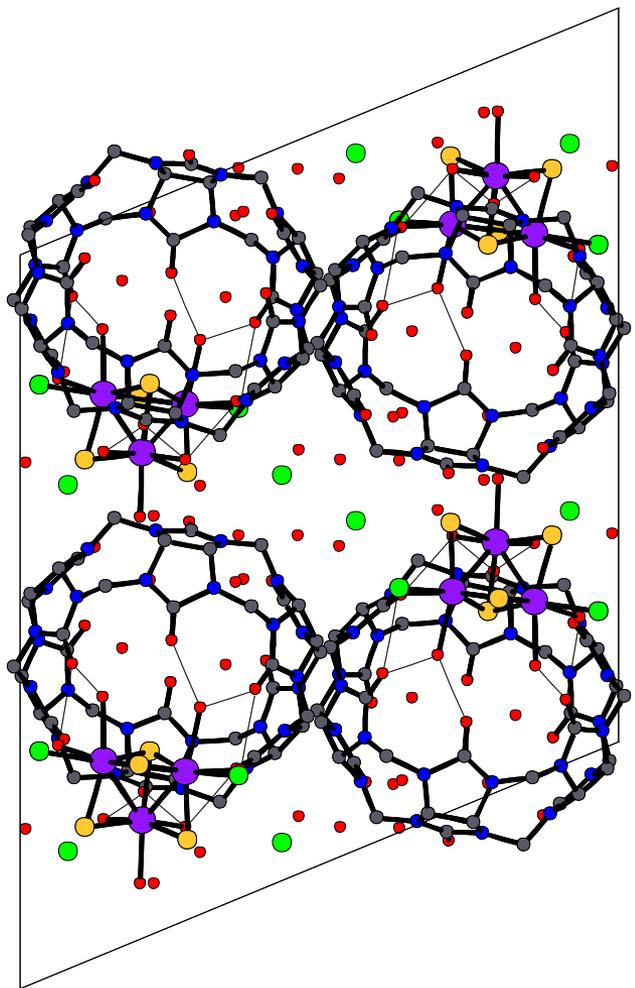
Соединения изотипны. Образование КА позволило структурно охарактеризовать бискубановый кластерный катион $[\text{Hg}\{\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2\}_2]^{2+}$

Angew.Chem. (2000) **112**, 1659; Inorg.Chem. (2000) **39** 2227;
Inorg.Chem. (2001) **40** 6598

Кристаллическая упаковка в соединениях, содержащих комплементарные ассоциаты

- Упаковка в кристаллах соединений кукурбит[n]урилов диктуется водородными связями
- Поскольку соединения, содержащие комплементарные ассоциаты, сильно различаются по составу, можно ожидать разнообразия мотивов упаковок
- Анализ упаковок традиционными методами затруднен ввиду разупорядочения и объективными трудностями локализации сольватных молекул

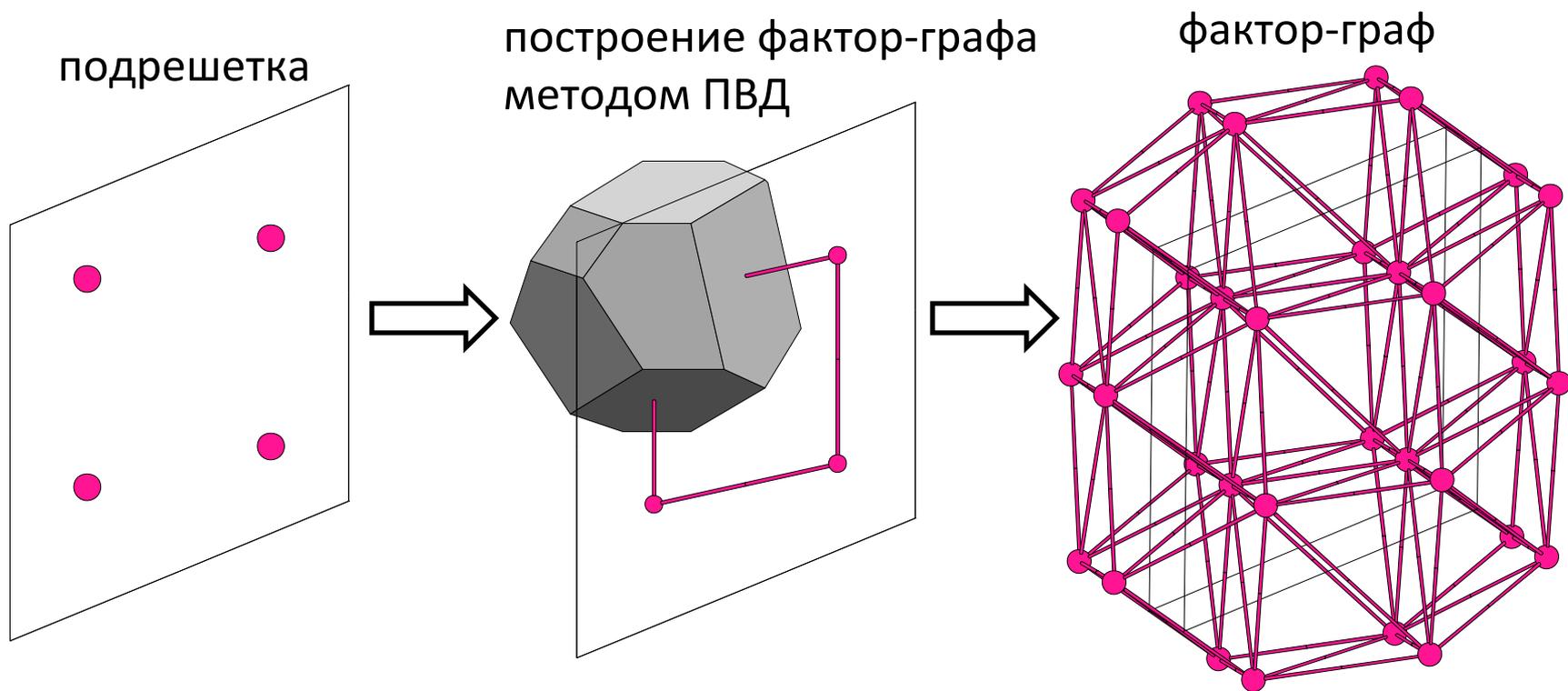
Алгоритм расчета топологии подрешетки комплементарных ассоциатов



TOPOS 4.0 Professional, В.А. Блатов, СамГУ



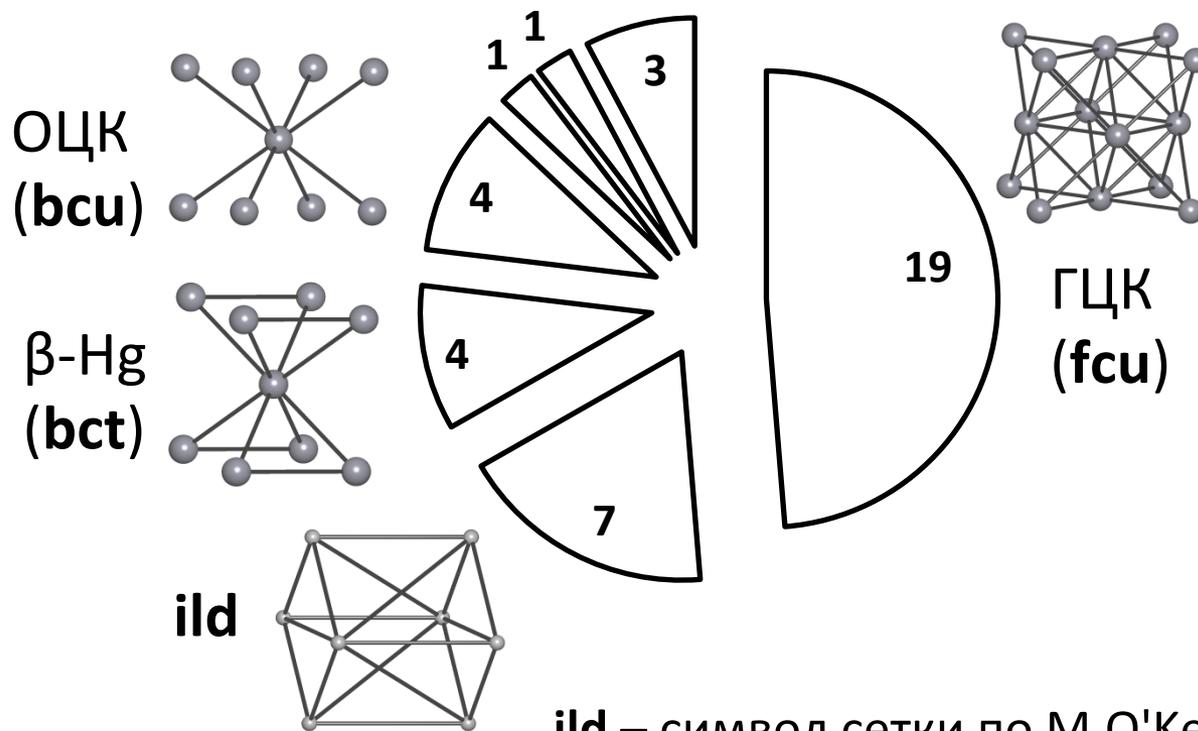
Алгоритм расчета топологии подрешетки комплементарных ассоциатов



Топологический тип полученной сетки определяется сравнением с базами данных топологий (>70 000 типов): RCSR (M.O'Keeffe), EPINET (S.T.Hyde), MOF, intermetallics и др.



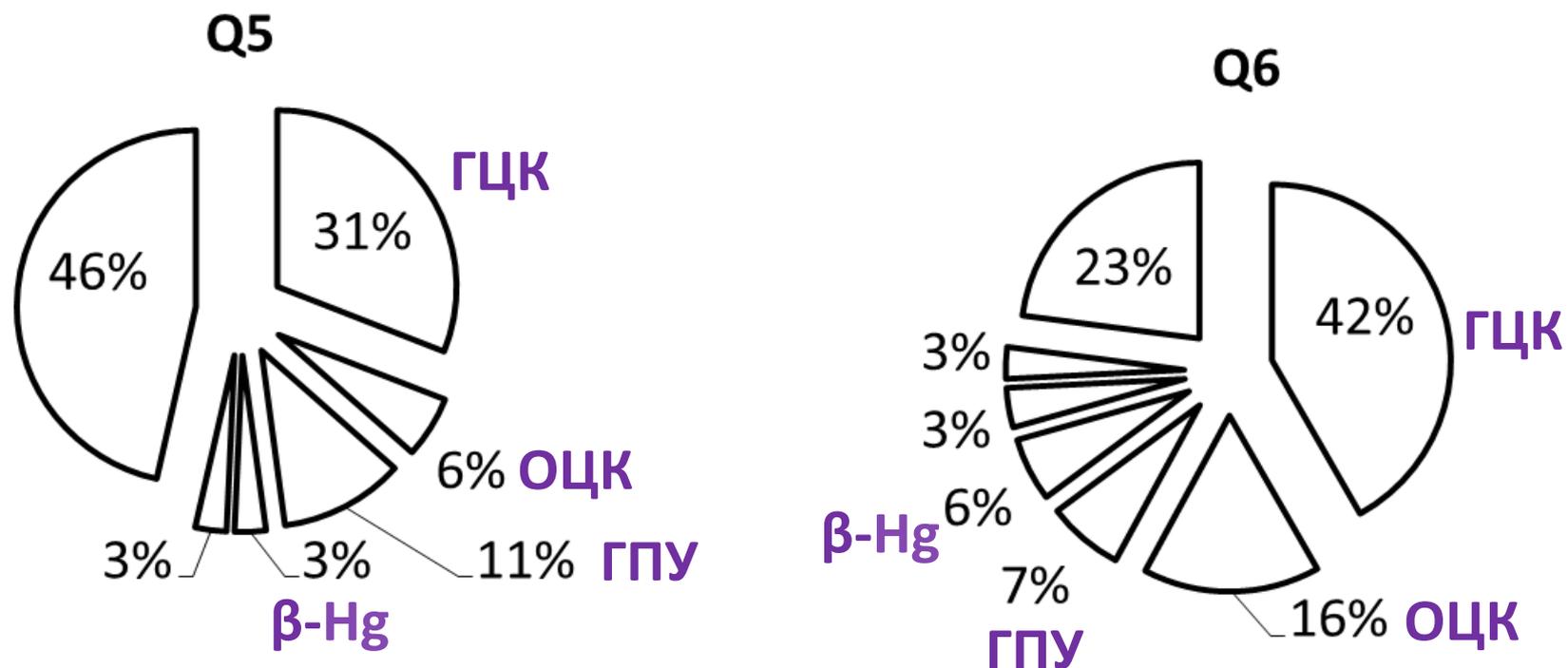
Топология подрешеток комплементарных ассоциатов



ild – символ сетки по М.О'Keefe (RCSR), встречается в цепочечных структурах

ГЦК+ОЦК описывают **23** из **39** структур

Топологии подрешеток Qn

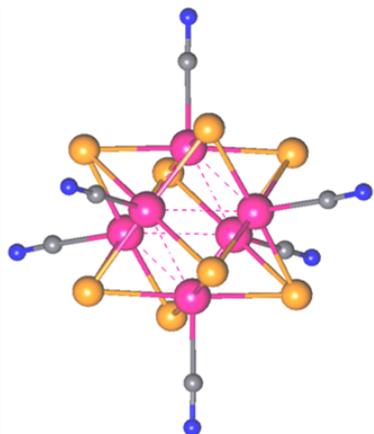
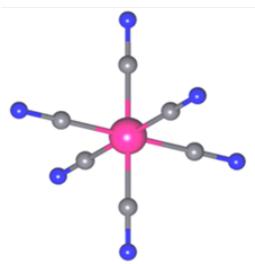


Традиционный взгляд: расположение Qn определяется Н-связями и координацией катионов по порталам

Центры тяжести молекул $Q5$ и $Q6$ в *большинстве* структур располагаются по законам ГЦК, ОЦК, ГПУ и β -Hg

Часть 3. Цианокластерные комплексы и координационные полимеры на их основе

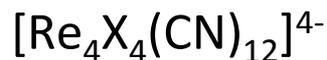
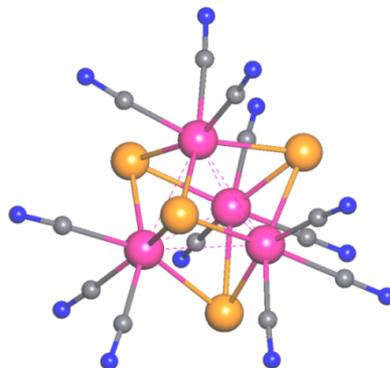
Расшифрованы **63** кристаллических структуры из **280** известных



X=S, Se, Te, S/Te



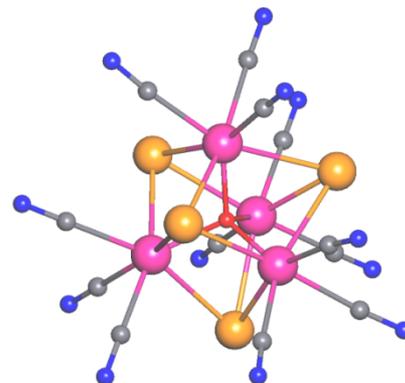
нет аналогов среди $[M(CN)_n]^{q-}$



X=Se, Te



M=Mo, W X=Se, **Te**



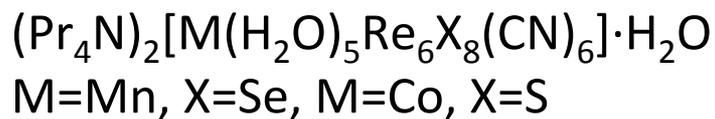
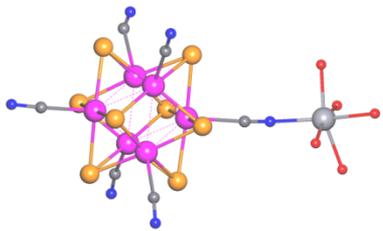
M=Nb, Ta

Цианокомплексы переходных металлов

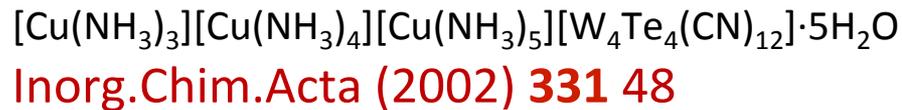
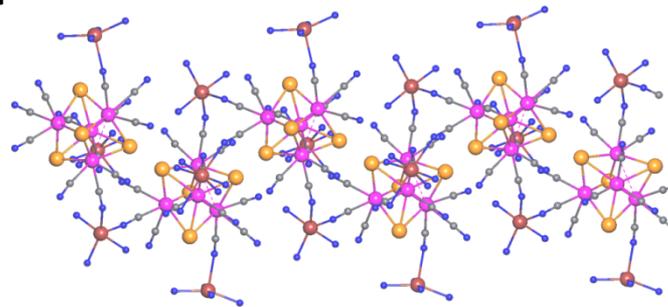
- Магнитные материалы
 - $\{V^{III}\}_{0.42}\{V^{III}\}_{0.58}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ – первый комплексный ферромагнетик,
 - фотопереключаемые магниты,
 - электропереключаемые магниты
- Каталитические свойства
- Антидоты в медицине
- Удобные строительные блоки для координационных полимеров:
 - устойчивы в растворе
 - разработаны методы синтеза
 - CN-лиганд имеет амбидентный характер

Координация катионов 3d-металлов по CN- группам

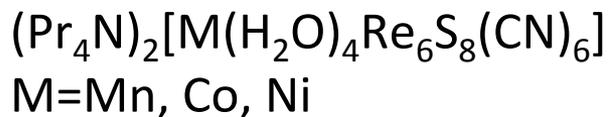
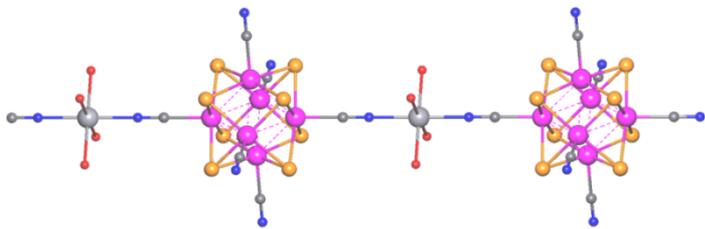
0D



1D

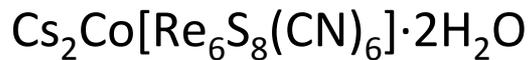
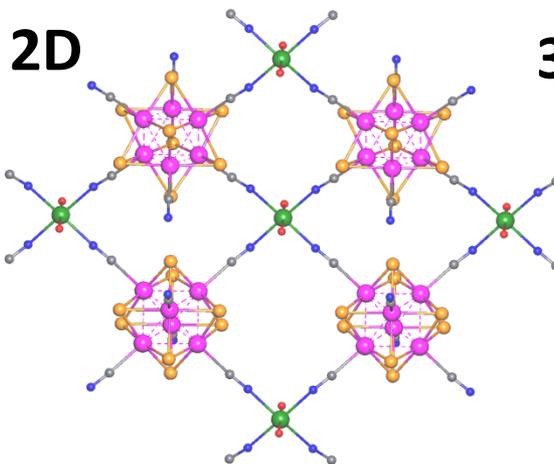


1D



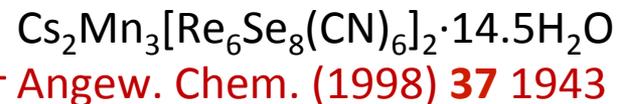
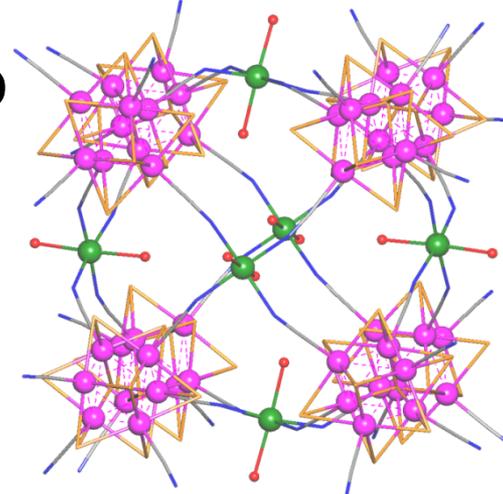
J. Solid State Chem. (2000) **153**
 195

2D



Укр.хим.журн. (1999) **65** 21

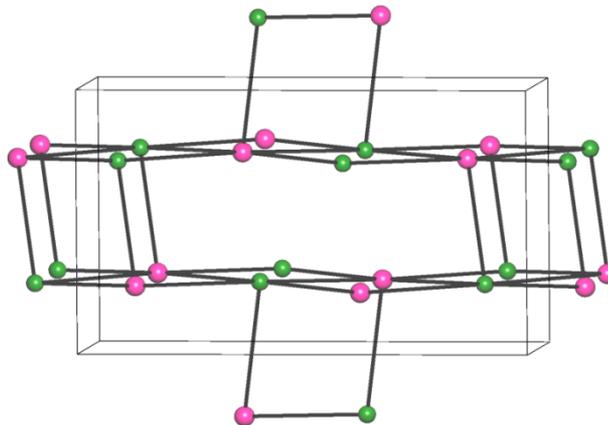
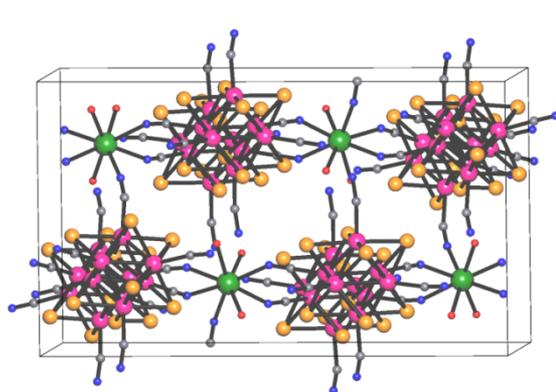
3D



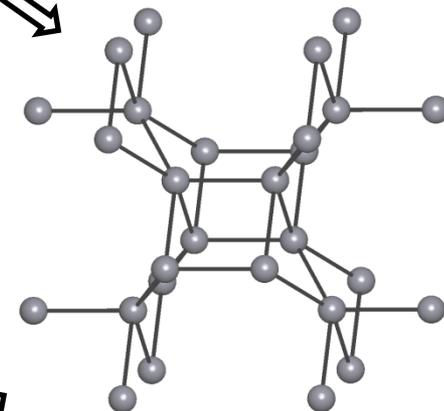
Топологический анализ слоев и каркасов



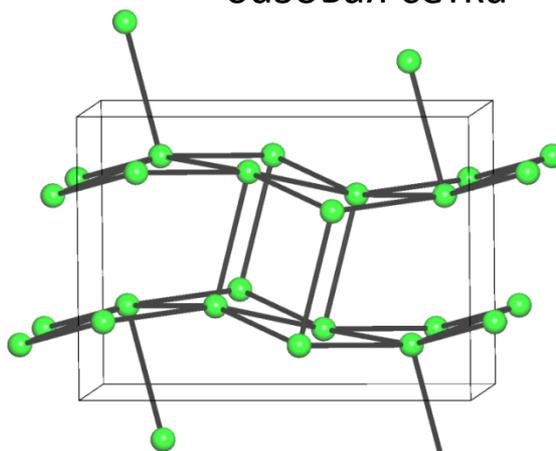
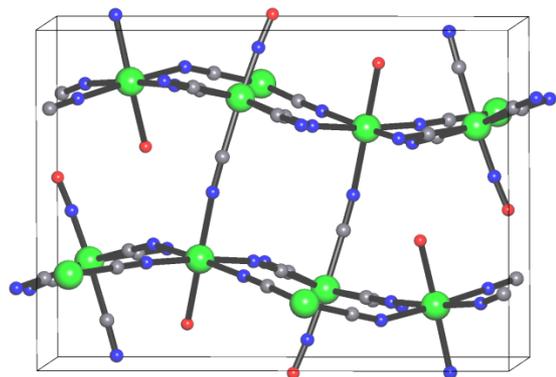
Сравнение структур моноядерных и кластерных цианометаллатов с общих позиций и поиск закономерностей формирования слоев и каркасов



базовая сетка



ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ
ТИП **поу**



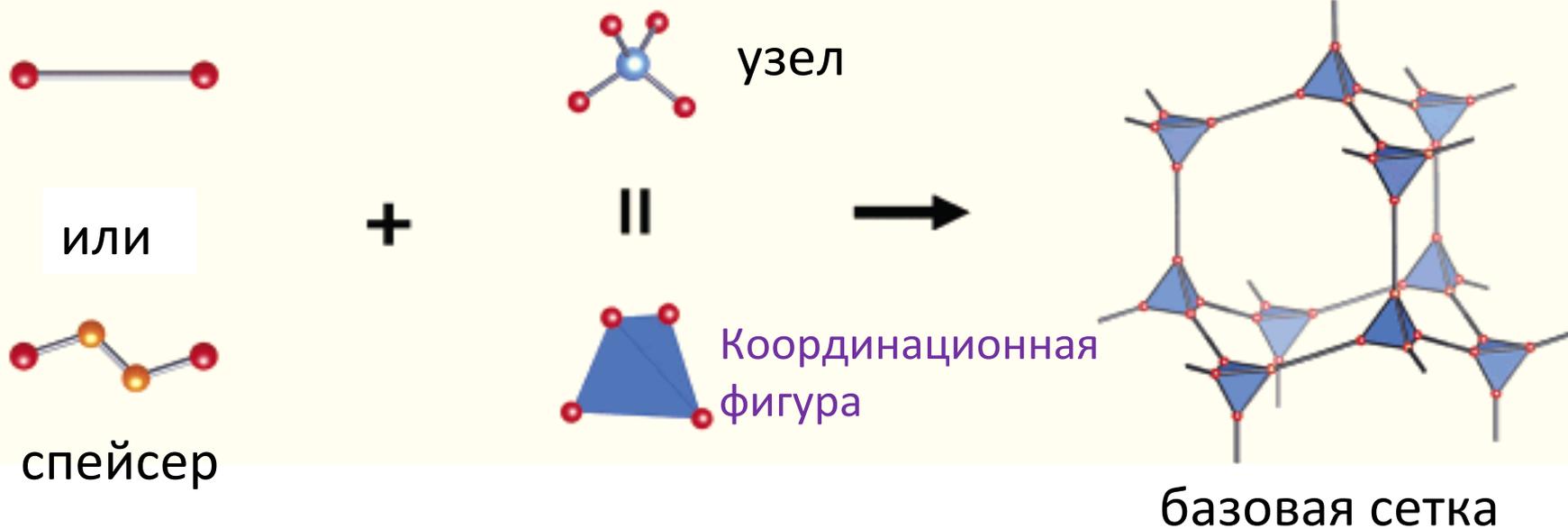
базовая сетка



ЖСХ (2005) 46 S134

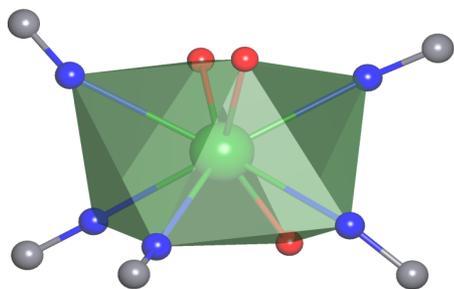
Сеточная химия (*Reticular Chemistry*)

Координационные возможности узла определяют возможные **координационные фигуры** в полимерной сетке или каркасе. Сочетание координационных фигур и спейсеров задает преимущественную топологию базовой сетки



Координационные фигуры и базовые сетки

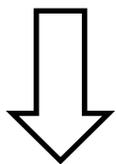
Проанализировано **100** слоистых и каркасных соединений



Ho^{3+}

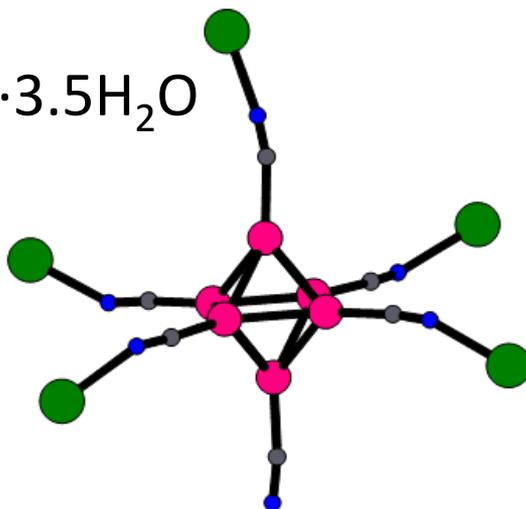
кв. антипризма

$5CN + 3H_2O$



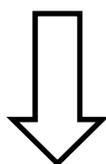
искаженная
квадратная
пирамида $5N$

+



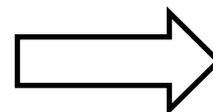
$[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$

октаэдр $6CN$

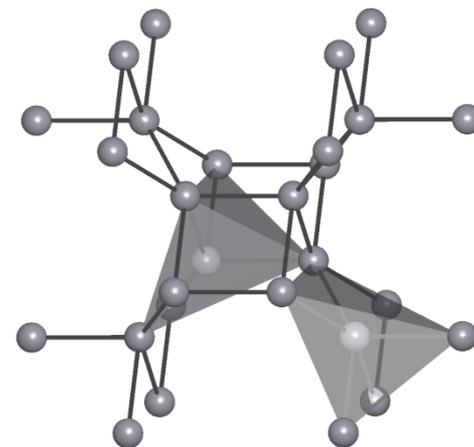


квадратная
пирамида $5C$

+

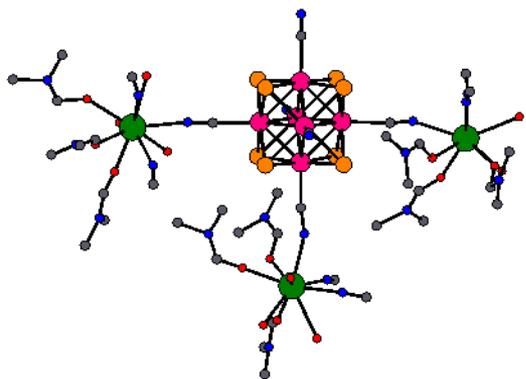


базовая сетка **поу**

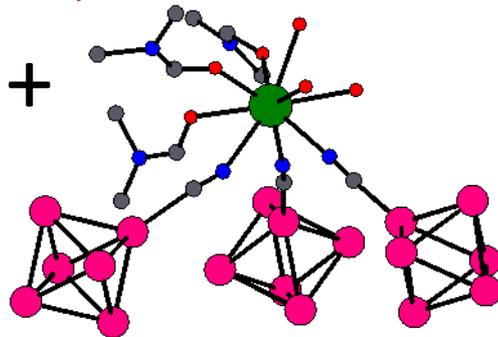


Октаэдрические цианокластерные комплексы

Inorg.Chem.Comm. (2001) 4 423

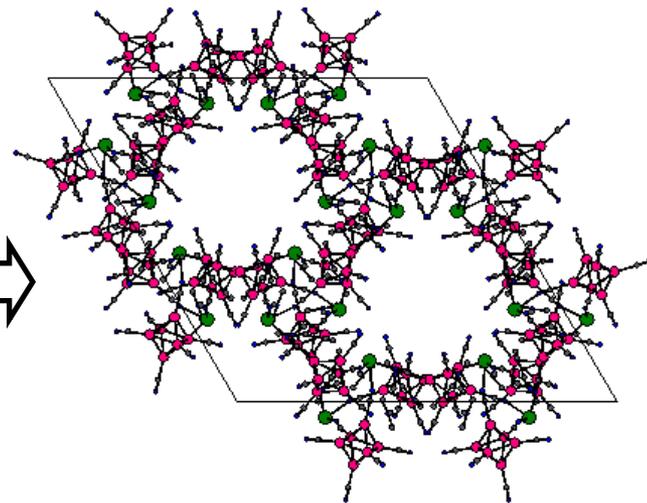
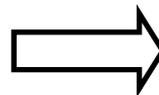


T-образная



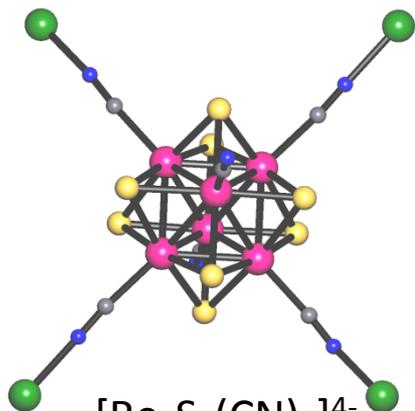
$\{\text{Nd}(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}$

T-образная



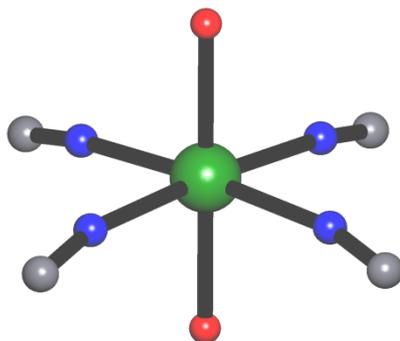
$(\text{H}_3\text{O})_2\{\text{Nd}(\text{dmf})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ **etb**

Укр.хим.журн. (1999) 65 21



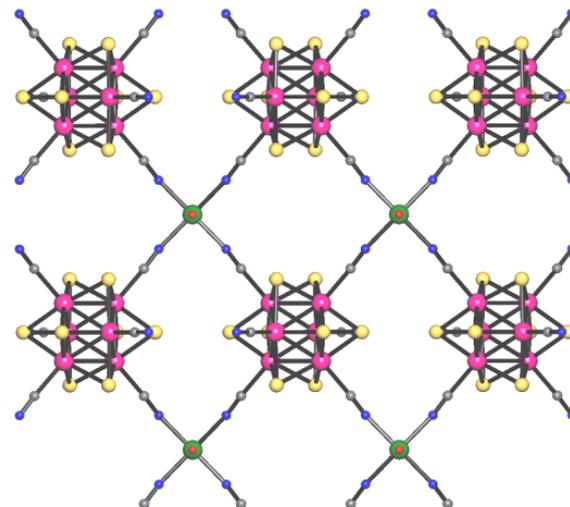
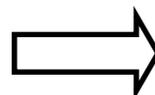
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$

квадрат



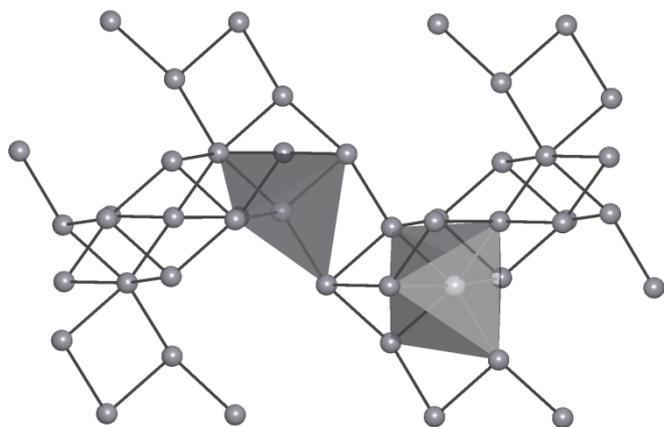
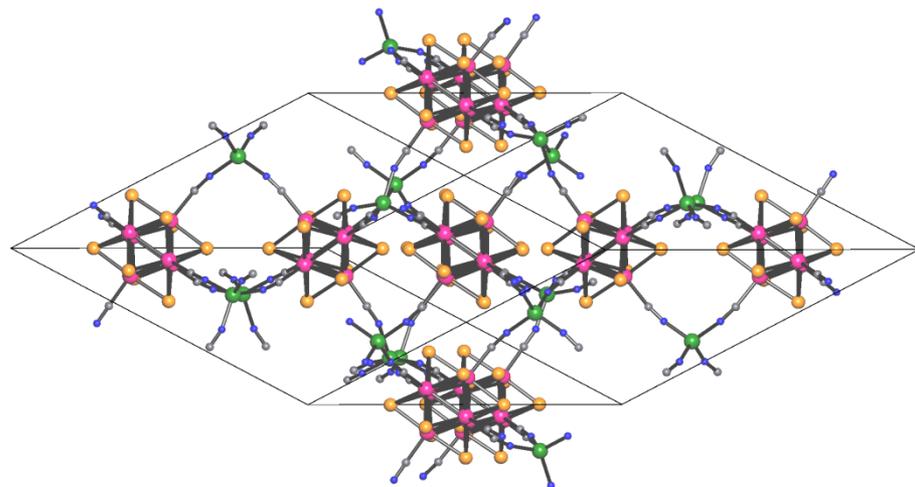
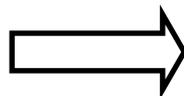
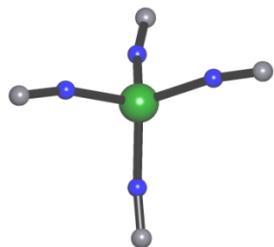
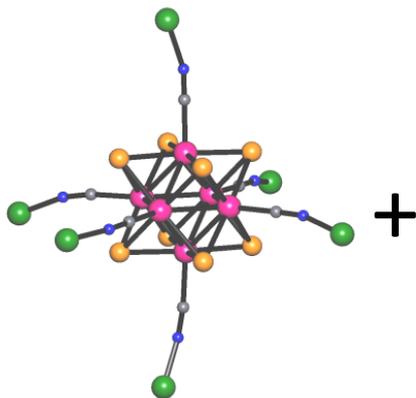
$\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}$

квадрат

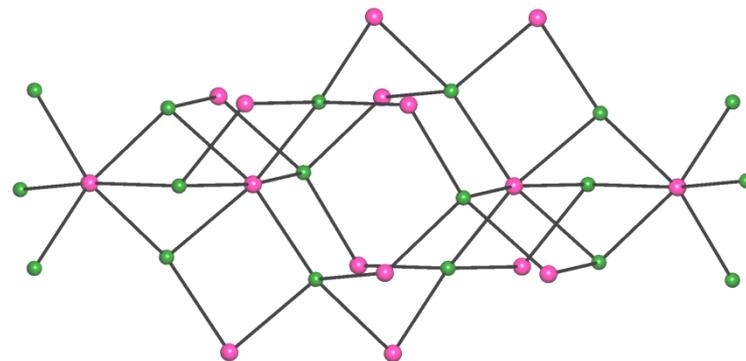


$\text{Cs}_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **sql** 42

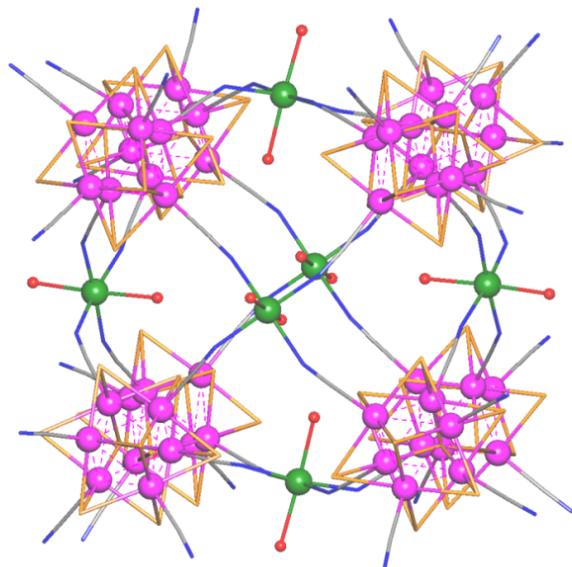
Пористый каркас типа корунда (**cor**)



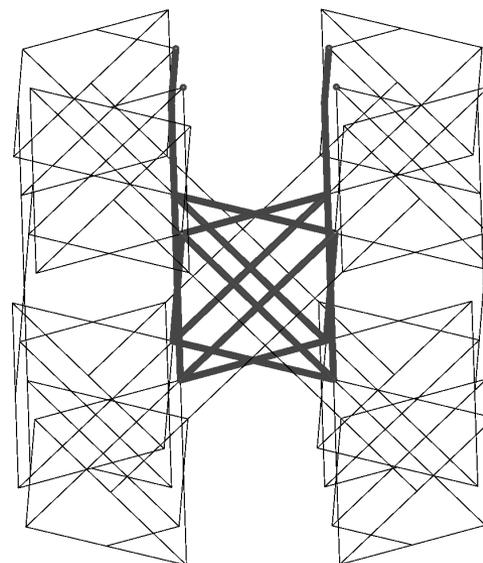
базовая сетка **cor** (корунд)



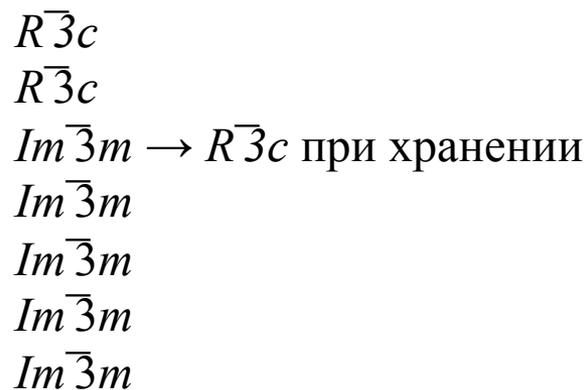
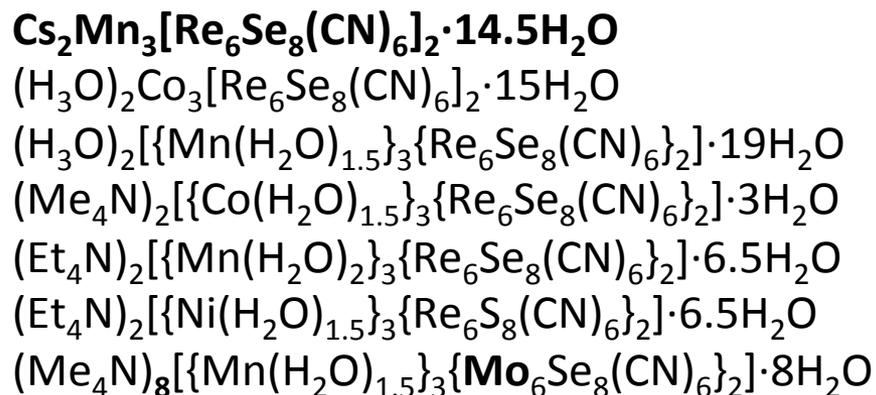
Каркас уникальной топологии SOC



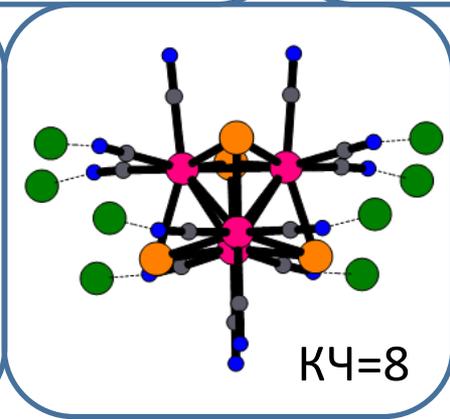
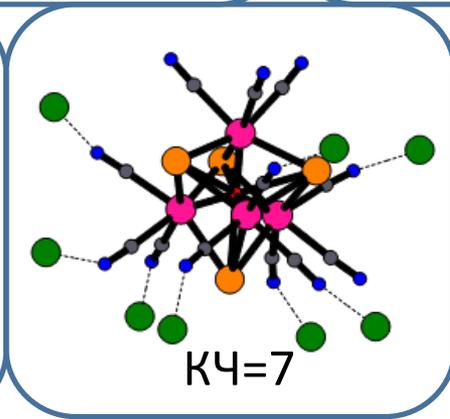
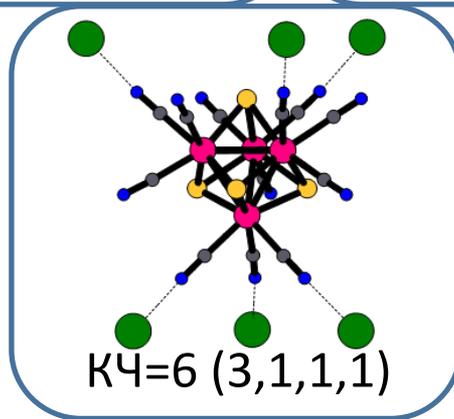
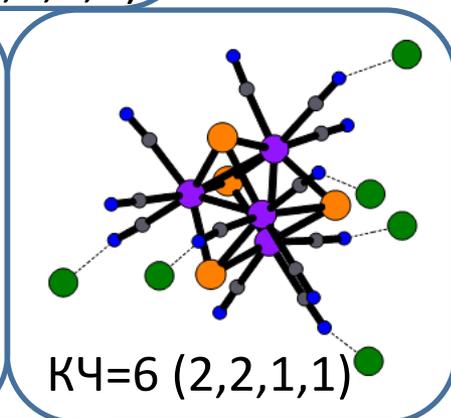
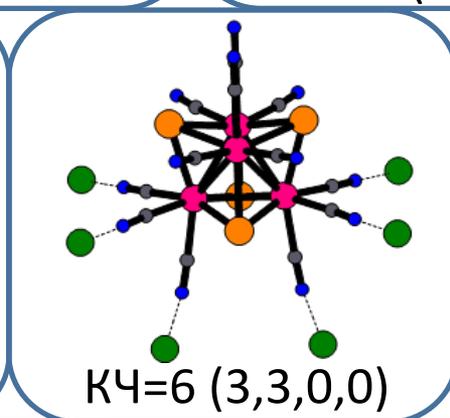
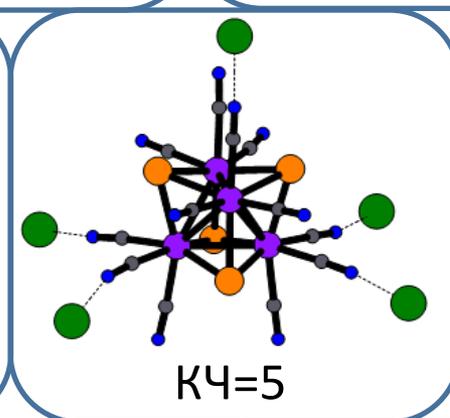
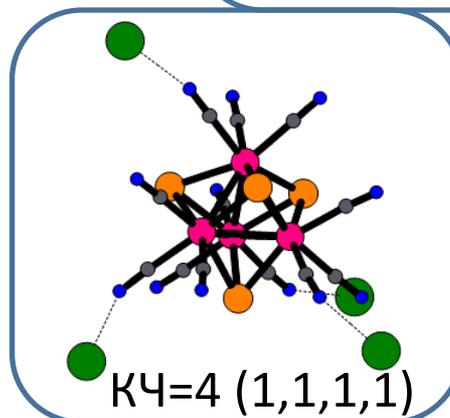
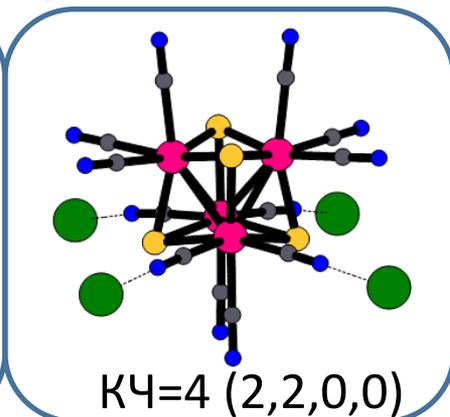
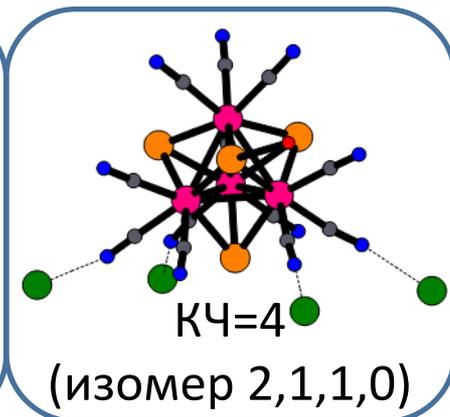
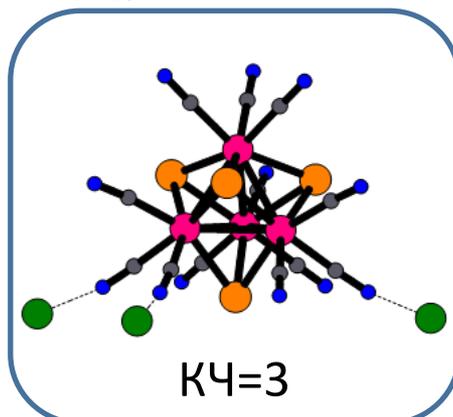
Октаэдр + квадрат



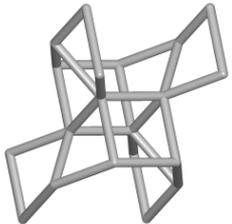
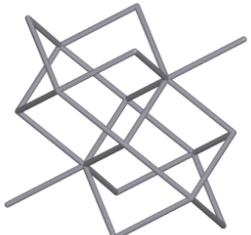
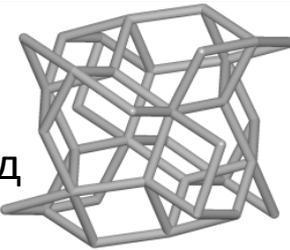
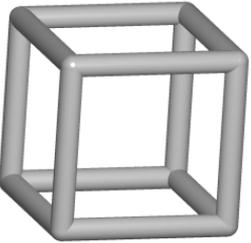
SOC



Тетраэдрические цианокластерные комплексы



Кластерные и моноядерные каркасные цианометаллаты: топологическая аналогия

$\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_3\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	noy	
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <i>d-f</i> -цианометаллаты	nia NiAs	
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$, M = Co, Fe	cor корунд	
$\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3[\text{W}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 15.38\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3[\text{W}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{AM}'[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ берлинская лазурь	pcu α -Po	

Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры **105** новых кластерных комплексов молибдена, вольфрама, рения, ниобия и тантала. Впервые структурно охарактеризованы гетерометаллические октаэдрические цианокластерные комплексы рения/молибдена и ниобия/молибдена состава $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_6]^{5-}$, $1 < x < 2$, и $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]^{3-}$, а также теллурсодержащие тетраэдрические кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_4\text{Te}_4\}$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, и выявлены основные закономерности их строения
2. На основании систематического кристаллохимического анализа собственных и литературных данных по **158** кристаллическим структурам кластерных комплексов на основе ядра $\{\text{M}_3\text{X}_7\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) выявлены два присущих им типа специфических невалентных взаимодействий, аксиальное и экваториальное, с участием атомов халькогенов кластерного ядра, и доказана их ключевая роль в формировании кристаллической упаковки на супрамолекулярном уровне

Выводы

3. На основании анализа кристаллических упаковок в **158** кристаллических структурах кластерных комплексов на основе ядра $\{M_3X_7\}^{4+}$ выделено **10** новых супрамолекулярных синтонов, построенных на аксиальном и экваториальном взаимодействии, прослежена взаимосвязь между реализацией того или иного синтона и формированием в кристалле цепочечных, слоистых и каркасных супрамолекулярных архитектур и предложены практические рекомендации по использованию синтонов для дизайна кристаллических структур
4. На основании кристаллохимического анализа собственных и литературных данных по **39** кристаллическим структурам кластерных комплексов $[M_3X_4(H_2O)_{9-n}Cl_n]^{(4-n)+}$ ($M = Mo, W, X = S, Se, n = 1-5$) и кубановых комплексов на их основе показано, что они образуют устойчивые комплементарные ассоциаты с кукурбит[6]урилом только в тех случаях, когда все шесть d -позиций кластерного ядра заняты координированными молекулами воды

Выводы

5. На основании анализа топологии подрешеток комплементарных ассоциатов и молекул кукурбит[n]урилов в **446** кристаллических структурах показаны предпочтительная реализация небольшого числа топологических типов, и, в частности, что топологические мотивы ГЦК, ГПУ, ОЦК и объемно-центрированный тетрагональный заметно превалируют над другими, описывая в совокупности более половины выборки.
6. На основании систематического анализа топологических характеристик слоев и каркасов в **100** кристаллических структурах кластерных цианометаллатов с учетом как собственных результатов, так и литературных данных, выявлены закономерности реализации того или иного топологического типа в зависимости от способа координации цианокластерного аниона и катионов d - и f -металлов.

Публикации и апробация

- Опубликована **72** работы в период с 1994 по 2013 годы, из них **38** - в международных журналах
- Различные части работы докладывались на:
 - I, II, III и V Национальных кристаллохимических конференциях (1998, 2000, 2003, 2009 гг., *устные доклады*)
 - XIV семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, г. Плёс, 2001 г. (*устный доклад*)
 - XVIII Конгрессе международного союза кристаллографов, г. Глазго, 1999 г. (стенд)
 - 20-й Европейской кристаллографической конференции, г. Краков, 2000 г. (стенд)
 - Конференциях им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, *устные доклады*)