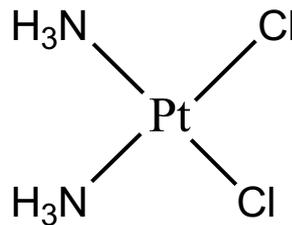
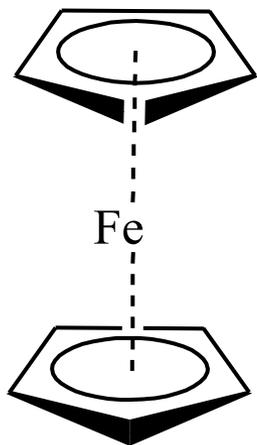


Лекция №6

Строение кристаллов координационных и металлорганических соединений

Различие между координационными и металлорганическими соединениями

- Металлорганические соединения содержат хотя бы одну связь металл-углерод любой природы
- Координационные соединения содержат только связи металл-гетероатом



Факторы, влияющие на кристаллическую структуру координационных и металлорганических соединений

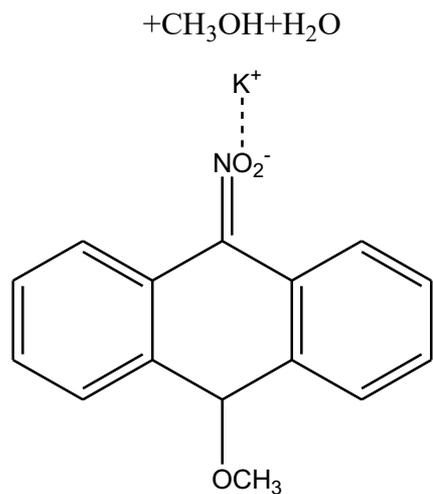
- Природа (электронная структура) металла (переходный, непереходный)
- Размер и заряд атома металла
- Степень насыщения координационной сферы металла
- Природа (структура) лигандов

Кристаллическая структура соединений щелочных и щелочноземельных металлов

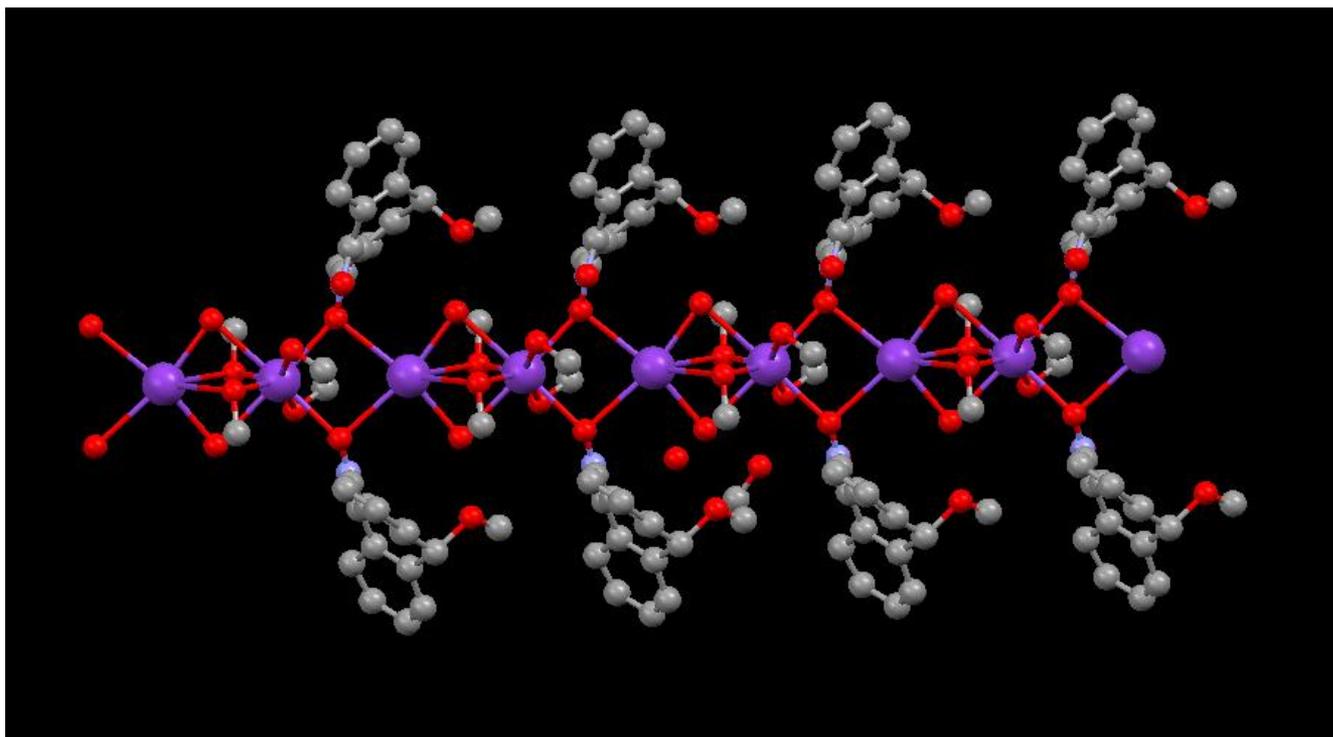
Характерные особенности:

- Высокая ненасыщенность координационной сферы металла (как правило $KЧ > 6$)
- Склонность к образованию полимерных структур (цепочки, сетки, трехмерные координационные полимеры)

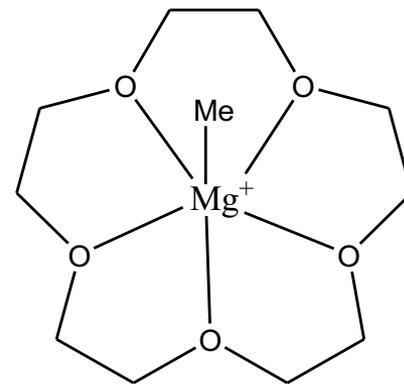
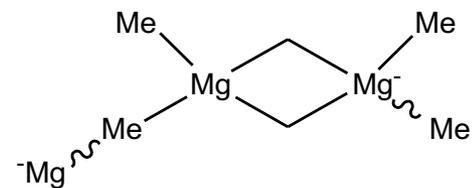
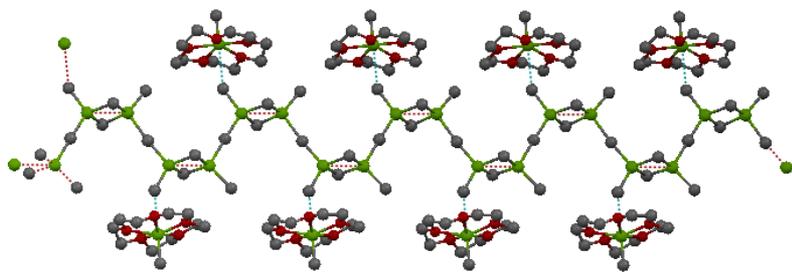
Кристаллическая структура соединений щелочных и щелочноземельных металлов



$\text{KЧ}(\text{K})=6 \text{ и } 8$



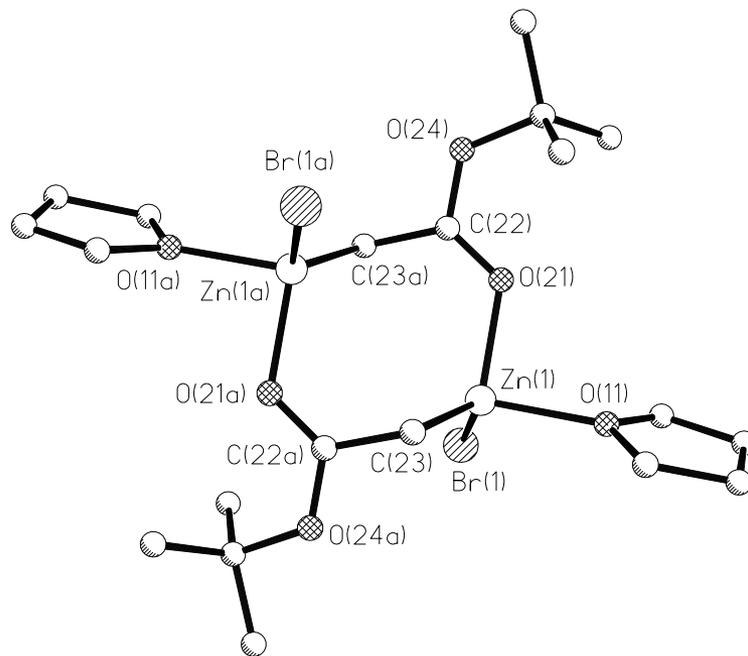
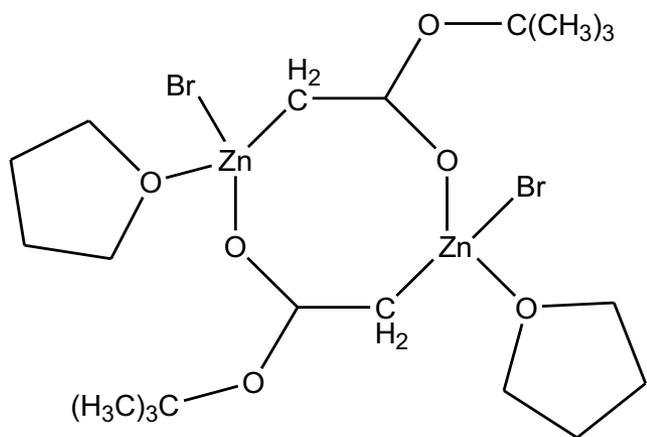
Кристаллическая структура соединений щелочных и щелочноземельных металлов



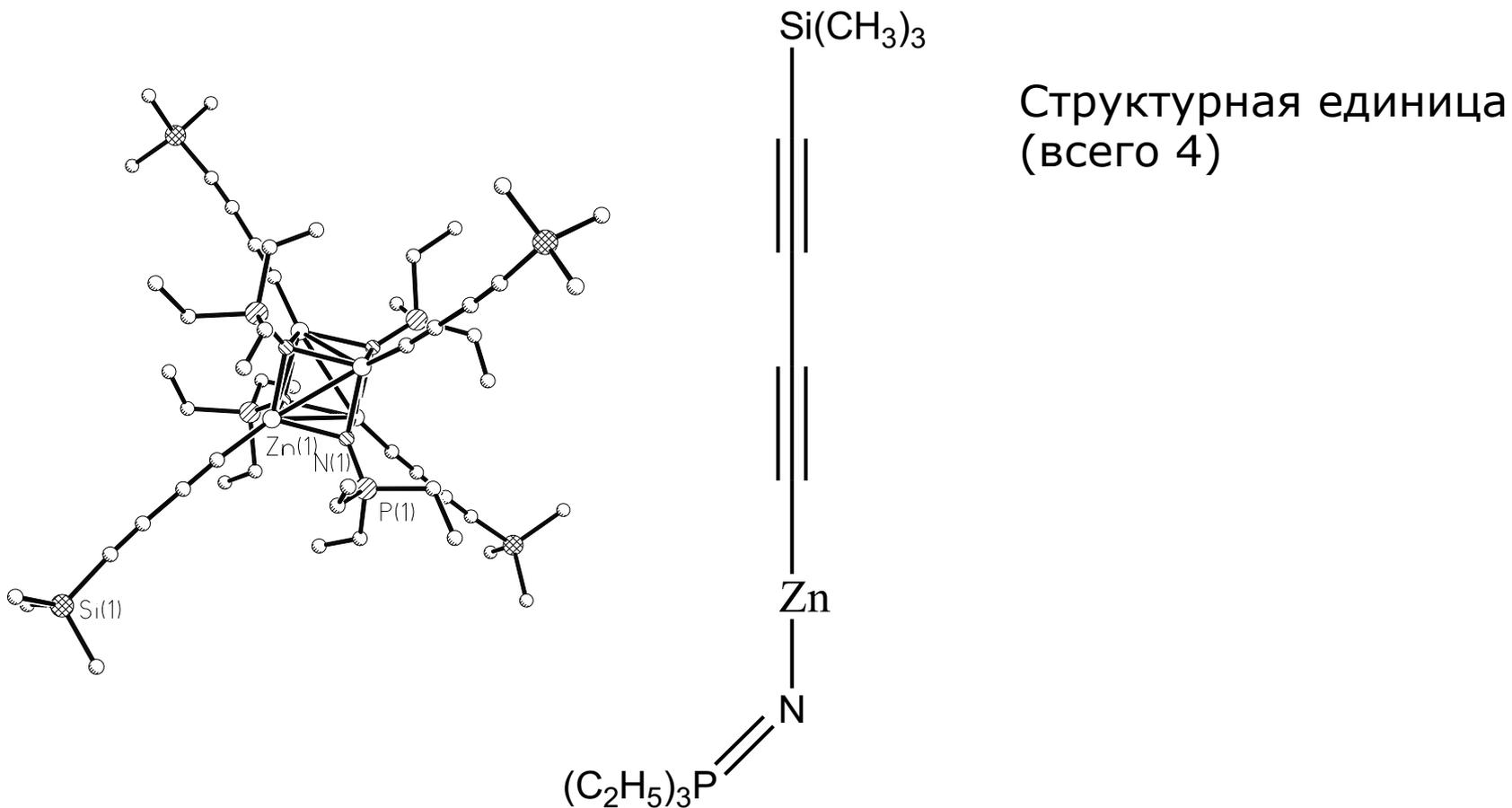
Кристаллическая структура соединений непереходных металлов

- Характерные особенности:
- Склонность к образованию всевозможных ассоциатов (димеров, тримеров, цепочек)
- Непостоянство координационных чисел

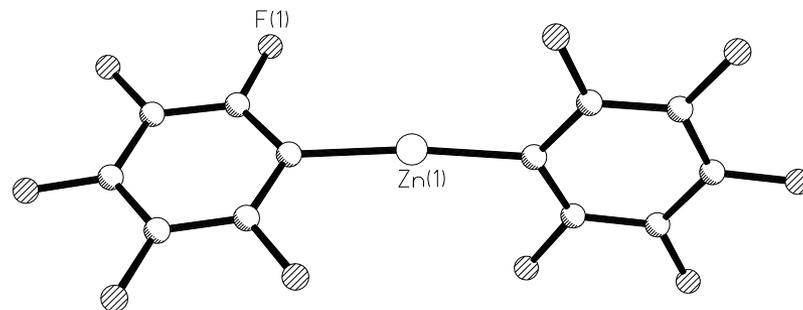
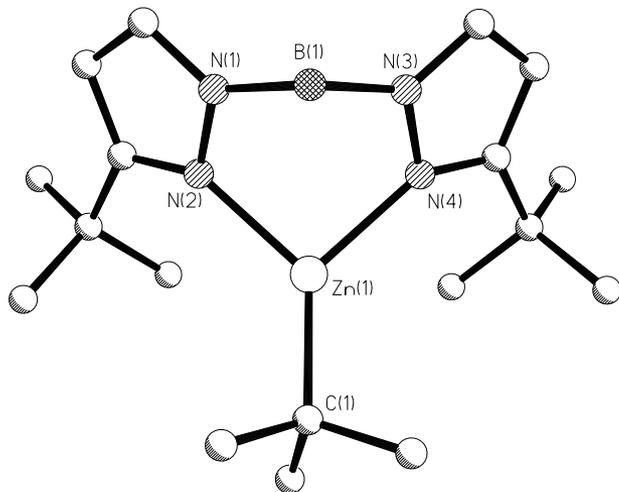
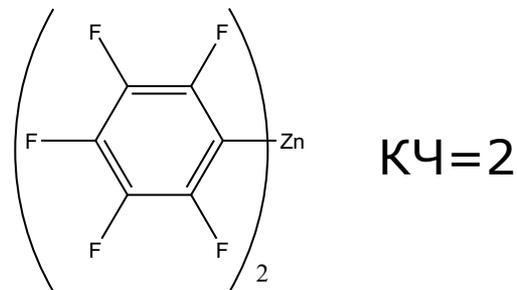
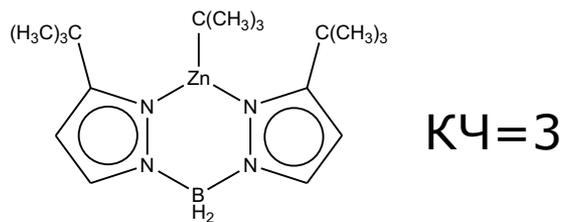
Кристаллическая структура соединений непереходных металлов



Кристаллическая структура соединений непереходных металлов



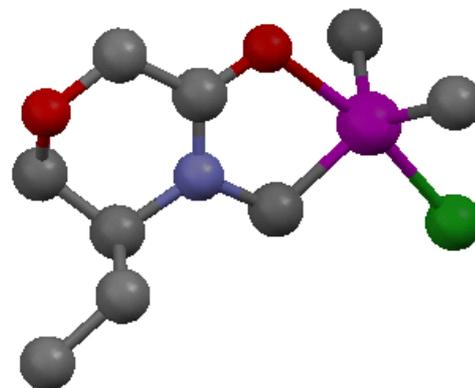
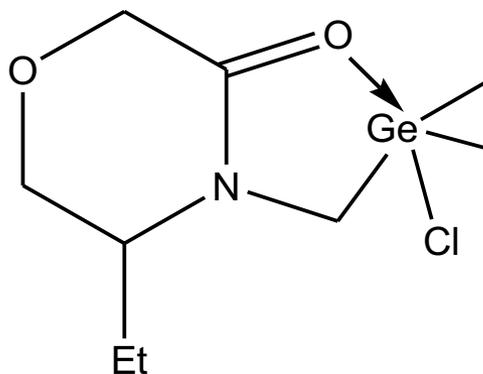
Разнообразие координационных чисел непереходных металлов



Кристаллическая структура соединений металлов группы IV

Ge – свойства во многом похожи на Si.
Обычное КЧ=4, однако способен к образованию гипервалентных связей.

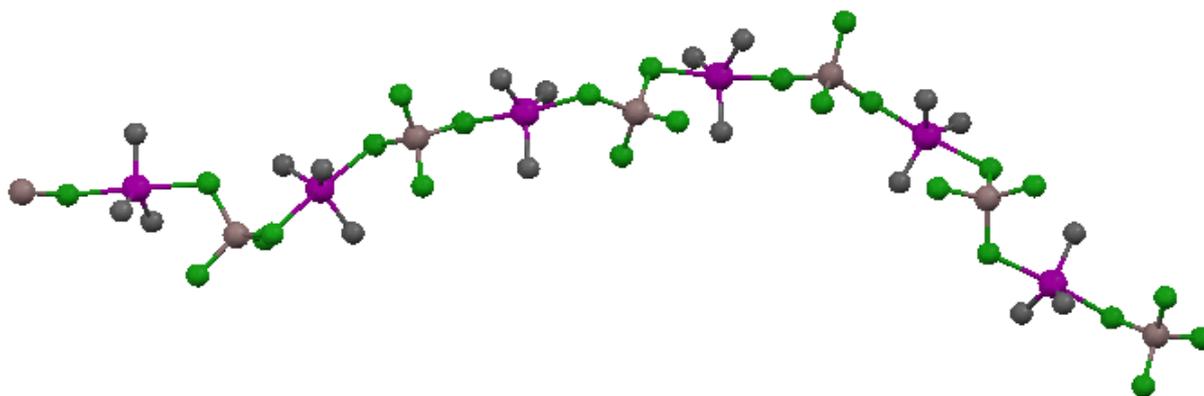
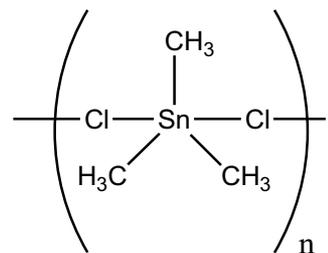
Причина:
ненасыщенность координационной сферы металла



Ge...O 2.264 Å
Ge-Cl 2.339 Å
Ge-C 1.939 Å
1.933 Å

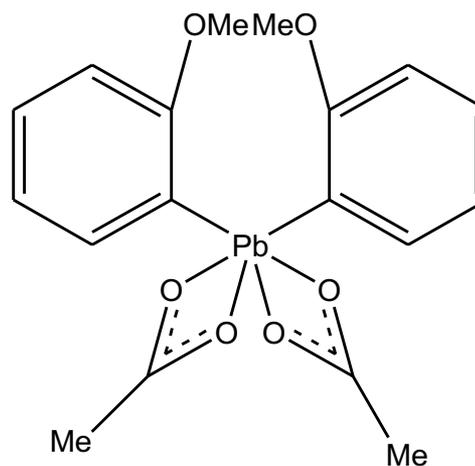
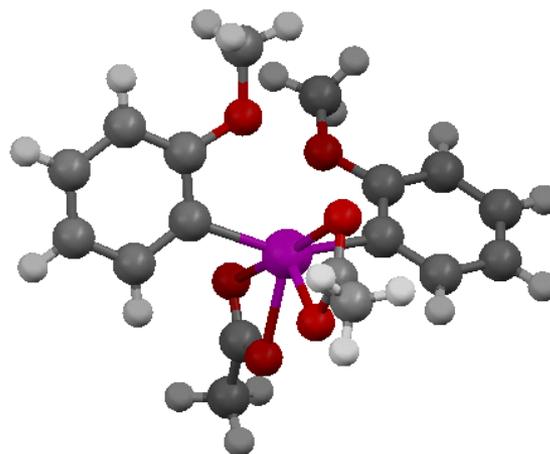
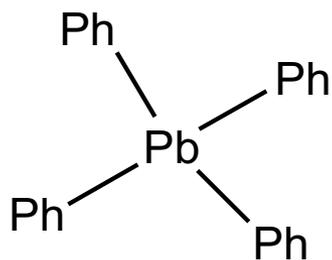
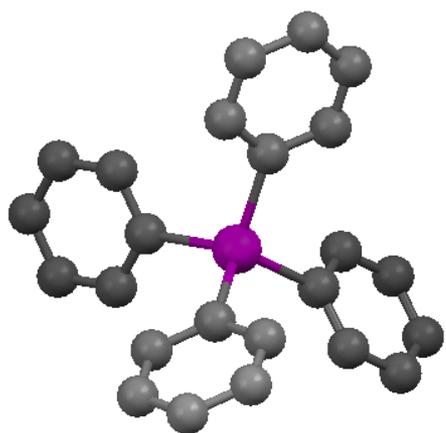
Кристаллическая структура соединений металлов группы IV

Sn: характерные КЧ=4,5
Причина – увеличение
размеров атома



Кристаллическая структура соединений металлов группы IV

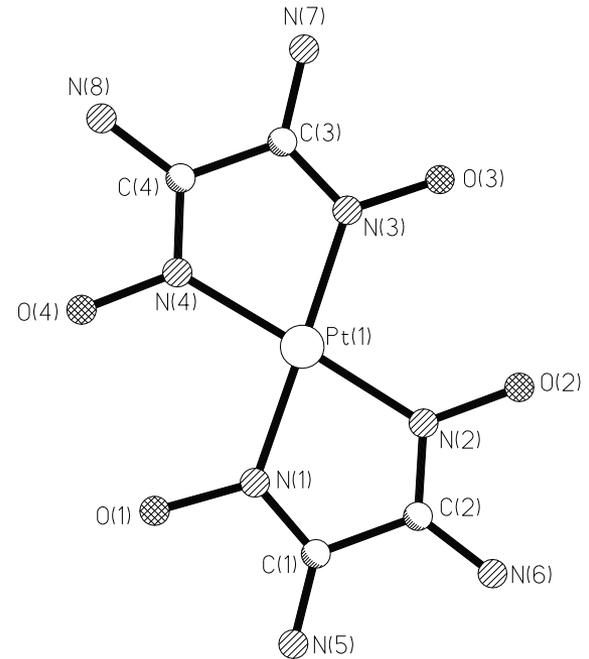
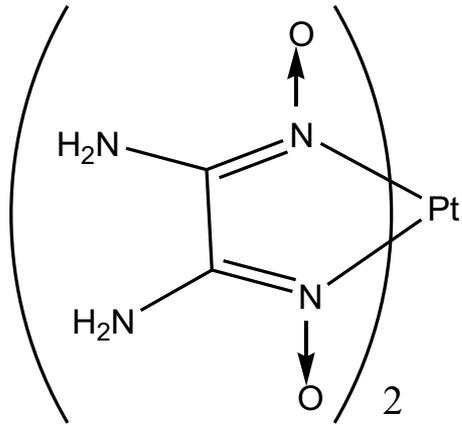
Pb: характерные КЧ=4-6



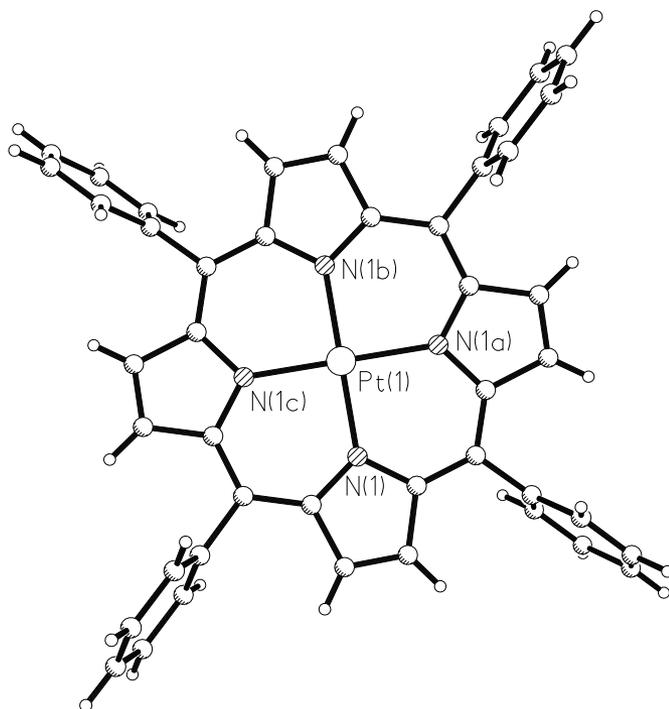
Плоскоквадратные комплексы металлов

- Характерны для Cu, Pt, Co, Ni, Pd
- Склонны ко всевозможным искажениям (дополнительная координация, скручивание лигандов, переход к пирамидальной координации и т.д.)
- Основная причина – эффект Яна Теллера

Плоскоквadratные комплексы металлов



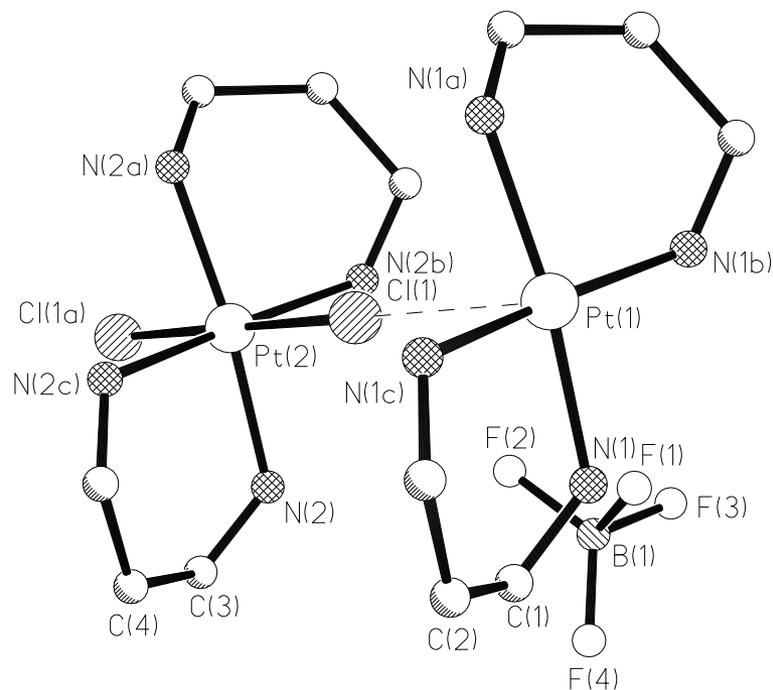
Нарушения симметрии в плоскоквадратных комплексах



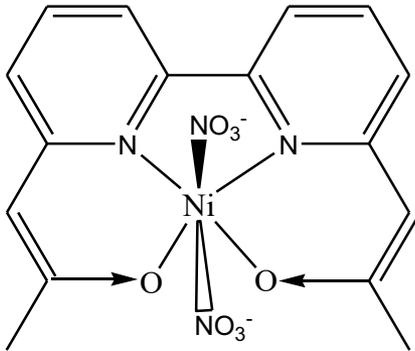
Отклонение атома
металла от
плоскости
координированных
атомов азота

Нарушения симметрии в плоскоквадратных комплексах

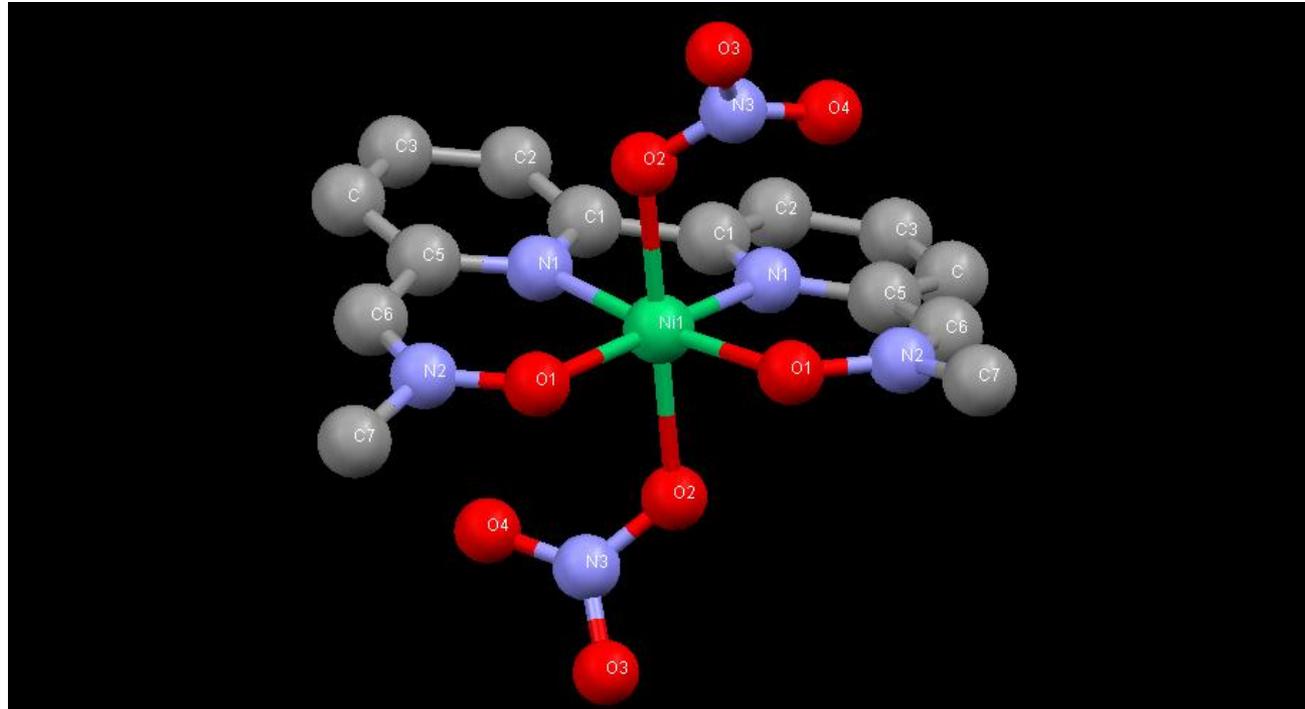
Скручивание координационного полиэдра. Угол между линиями N...N составит 13.8° .



Октаэдрические комплексы

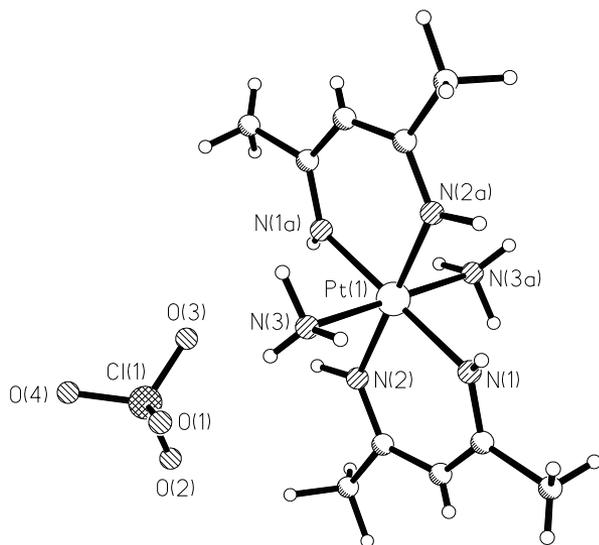


Экваториальные
лиганды почти
всегда лежат в
плоскости

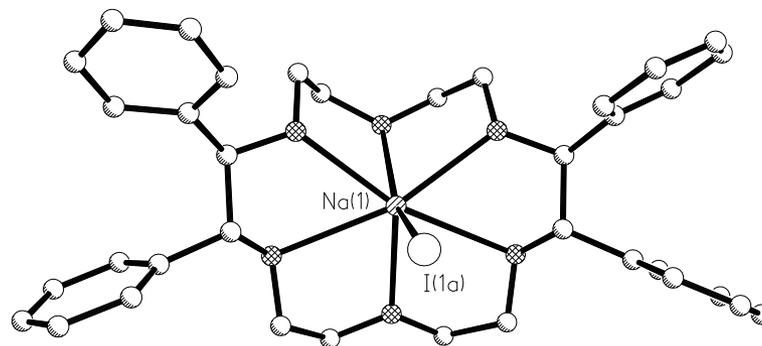


Внутри- и внешнесферная компенсация заряда металла

Компенсация заряда вне координационной сферы



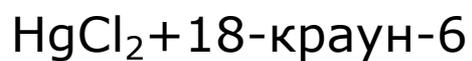
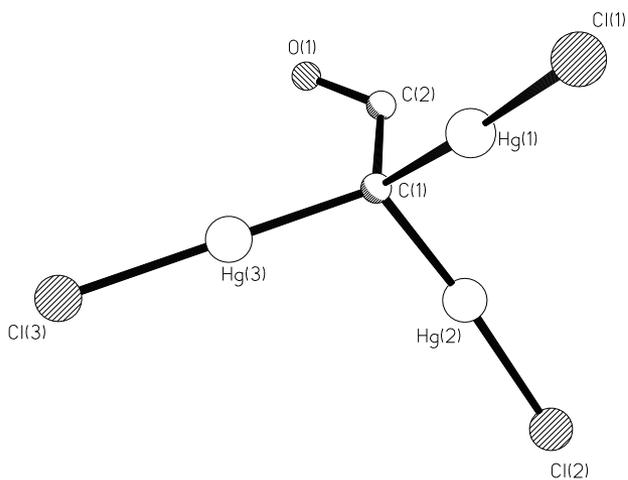
Компенсация заряда внутри координационной сферы



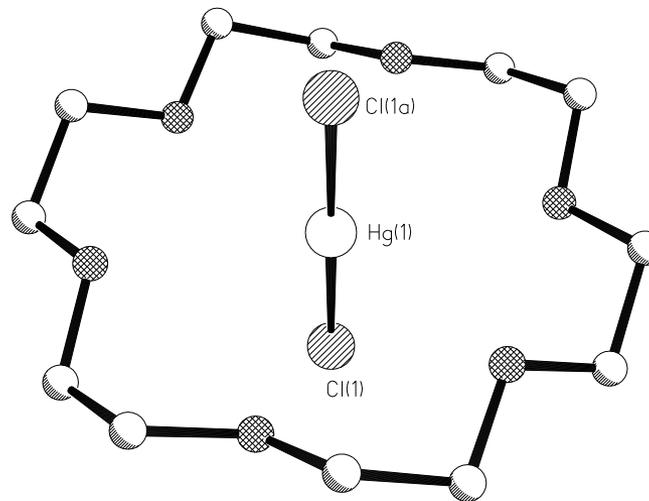
Комплексы с линейной координацией металла

- Характерны для Cu, Ag, Au, Hg
- Характерны только для элементов d^{10} электронную конфигурацию металла
- Причина – наличие ds гибридизации металла
- Координационное число металла 2
- Координационный полиэдр - гантель

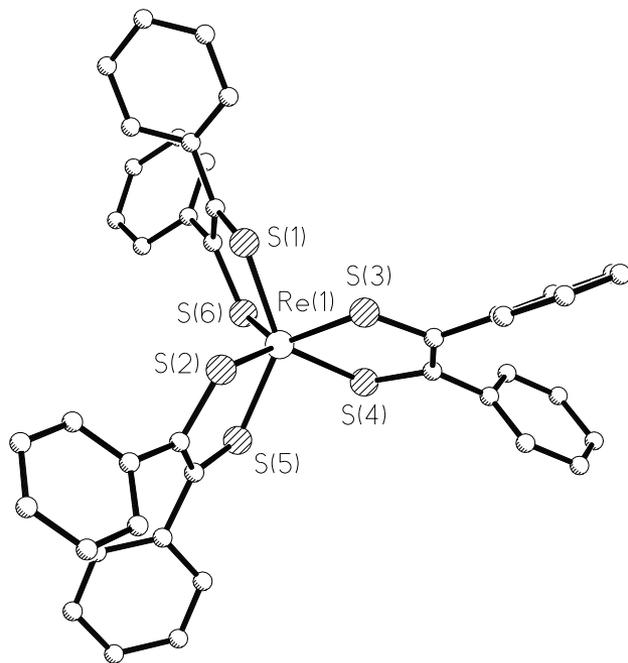
Комплексы с линейной координацией металла



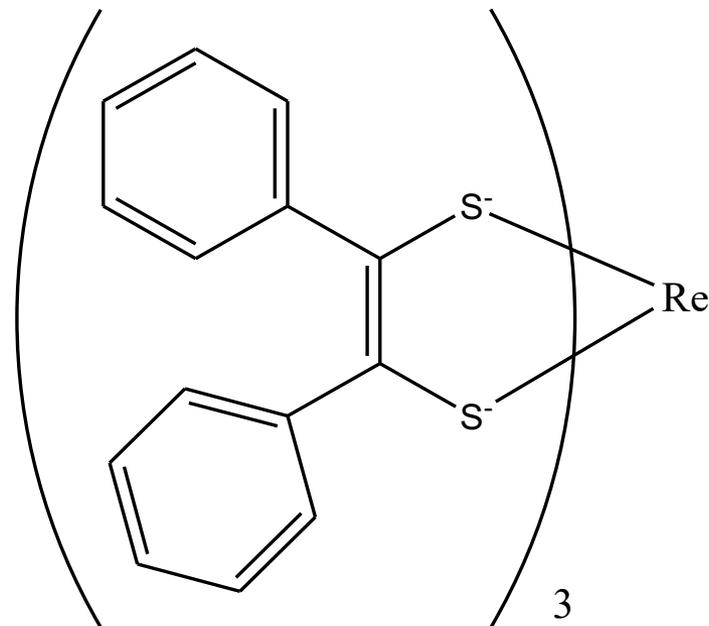
Стабилизация HgCl_2
дополнительной координацией
атомами кислорода краун-эфира



Тригональные комплексы

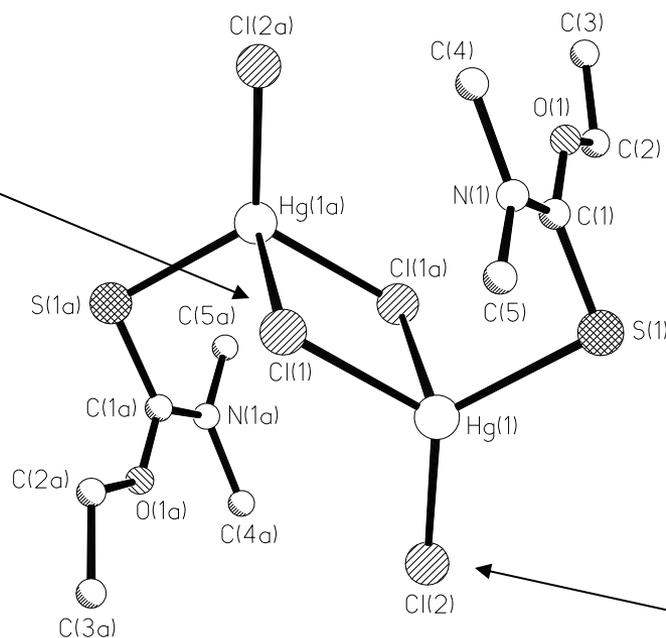


Характерны для комплексов переходных металлов (V, W, Mo, Re, Cr) с бидентатными лигандами



Терминальные и мостиковые лиганды

Мостиковый
лиганд
 V_2 –
координирует
два металла

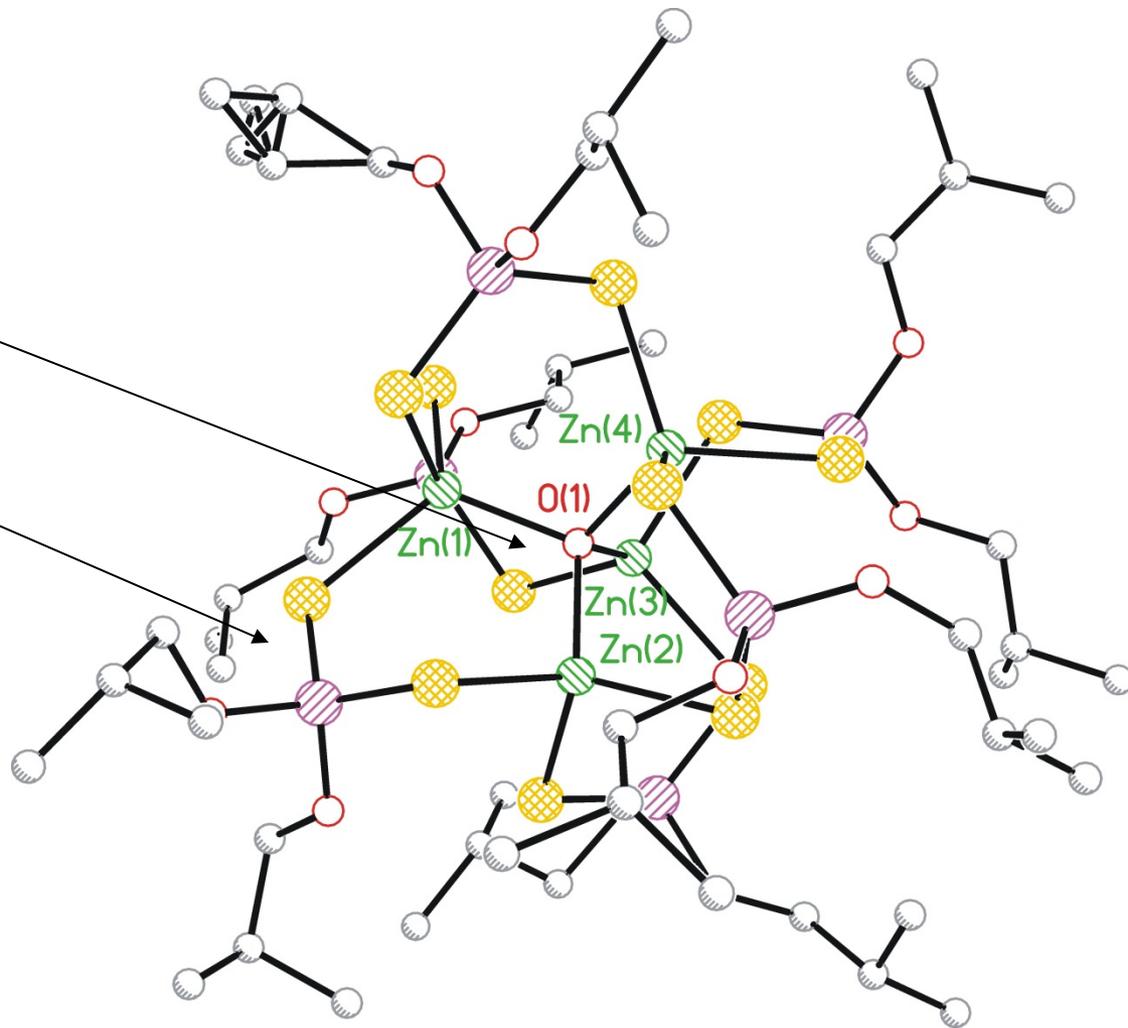


Терминальный
лиганд

Терминальные и мостиковые лиганды

Ион кислорода
 O^{2-} как
Лиганд v_4

Мостиковый лиганд

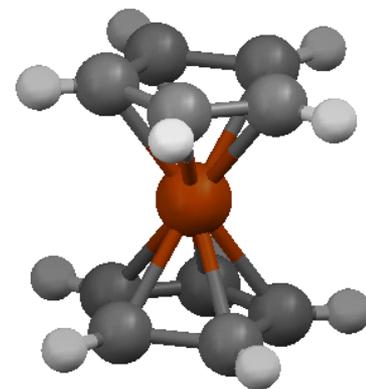
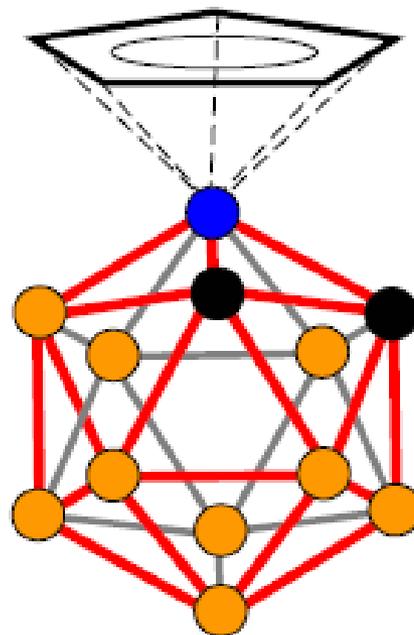


π-КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

- π-система является электронноизбыточной и может выступать в качестве лиганда (электронодонора)
- Типичные лиганды: циклопентадиенил анион (Cp), пентаметилциклопентадиенил анион (Cp^*), бензол, циклооктатетраен, аллил и др. π-системы.

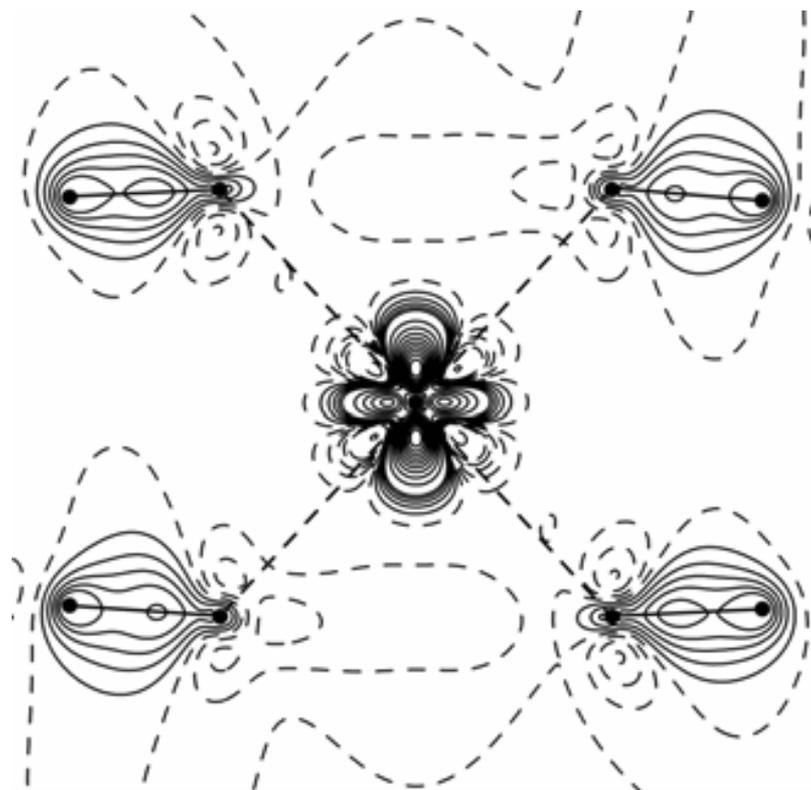
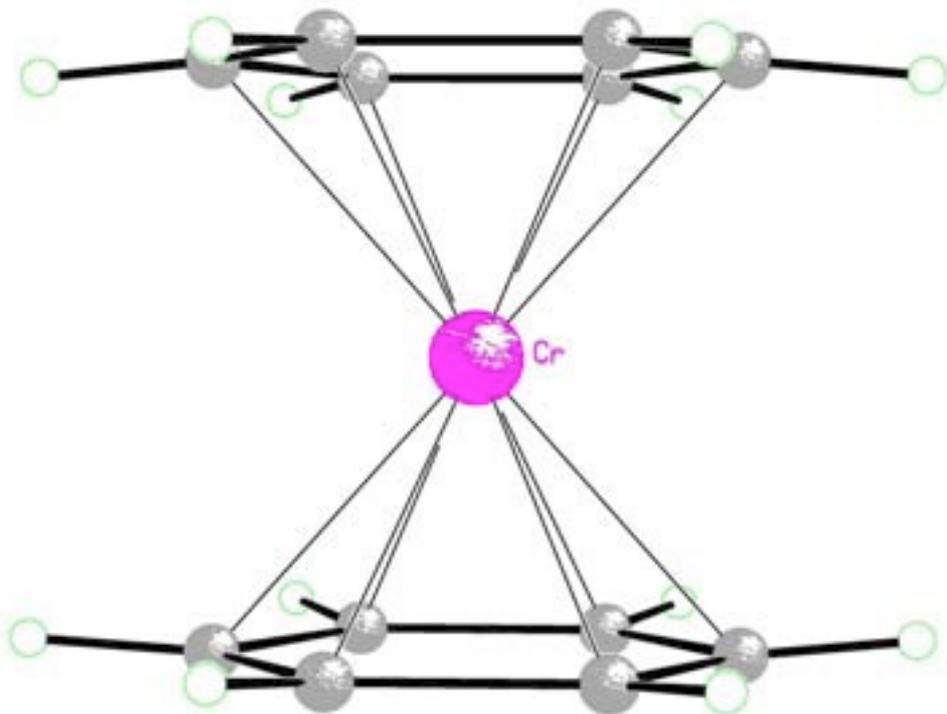


- Структура ферроцена

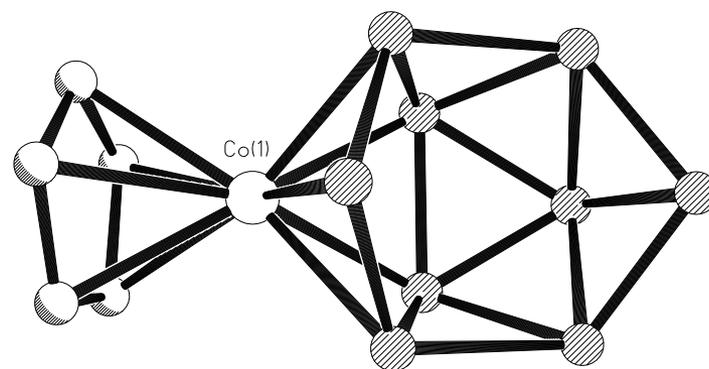
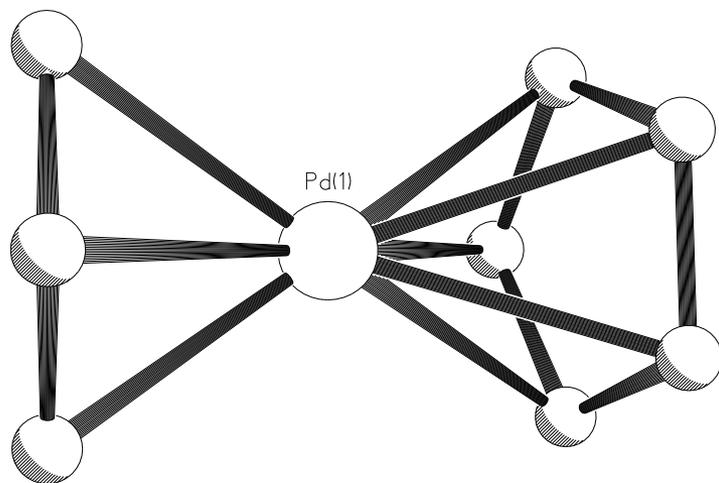
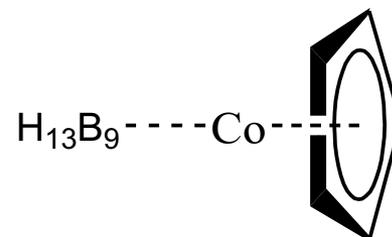
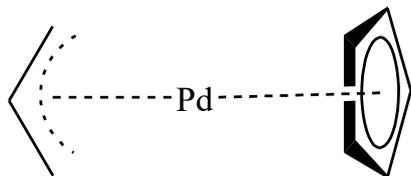


Связывание металл-лиганд в π -комплексах

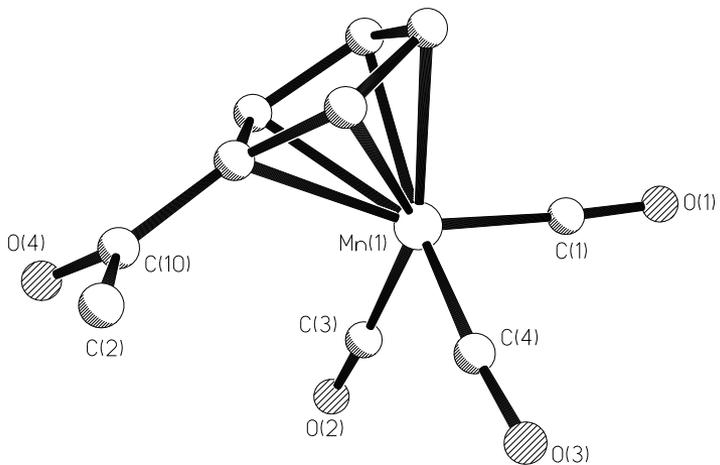
Карта деформационной электронной плотности в дибензолхроме



π-КОМПЛЕКСЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ

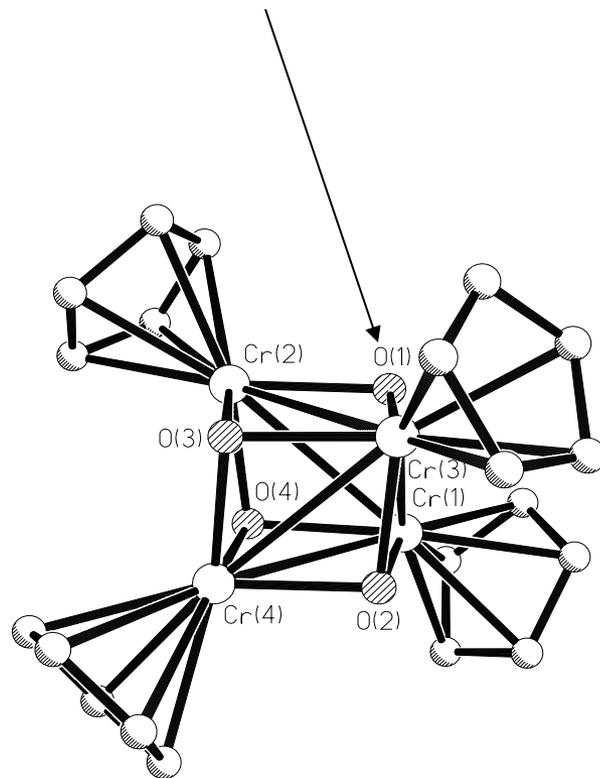


Смешанные π-комплексы

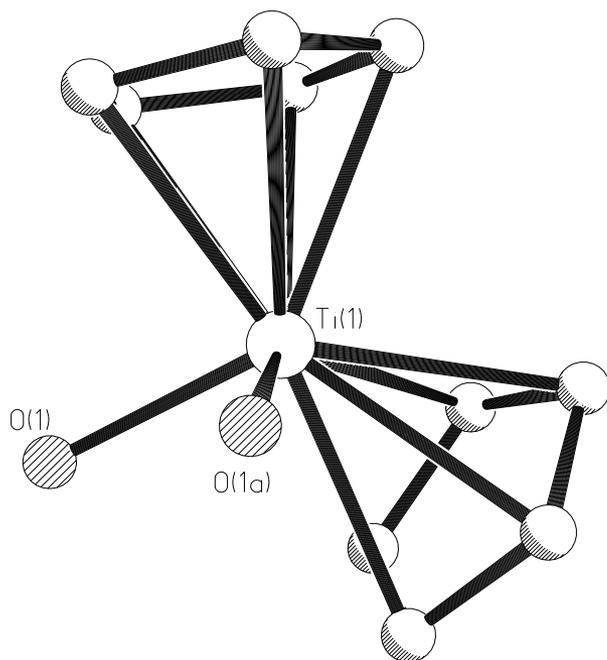


Металл координирован
одновременно σ - и π -
лигандами

Мостиковые v_3 ионы кислорода O^{2-}



Клиновидные π-комплексы



Причина: ненасыщенность координационной сферы металла

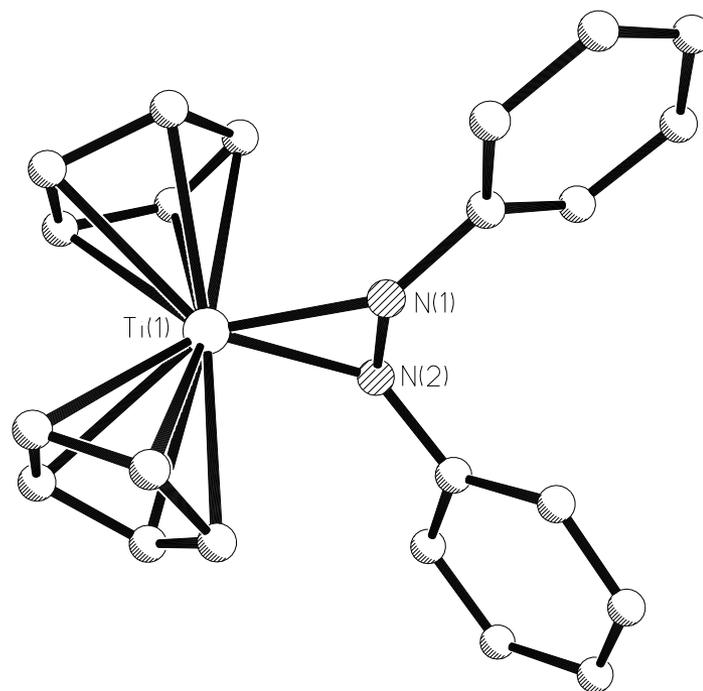
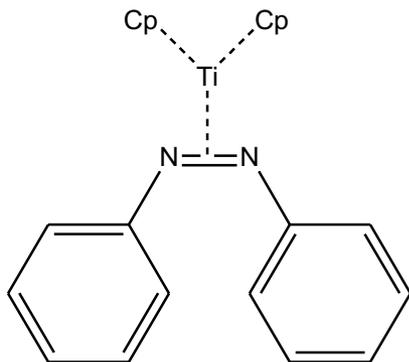
Следствие: титан дополнительно координирует две молекулы воды

Результат: изгиб π-координированной части комплекса

Клиновидные π -комплексы

В качестве дополнительных лигандов могут выступать как σ -, так и π -лиганды

Координация азобензолом



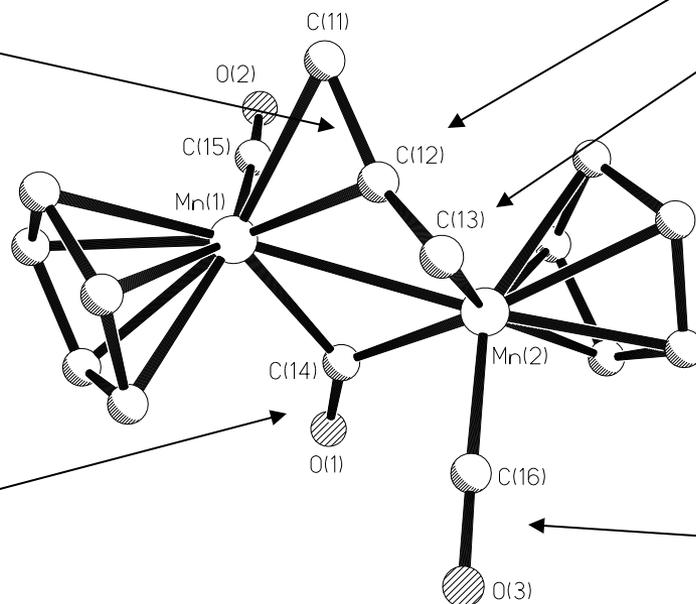
Полиядерные π-комплексы

Двухъядерный комплекс марганца

Мостиковый аллил

σ-координация

π-координация

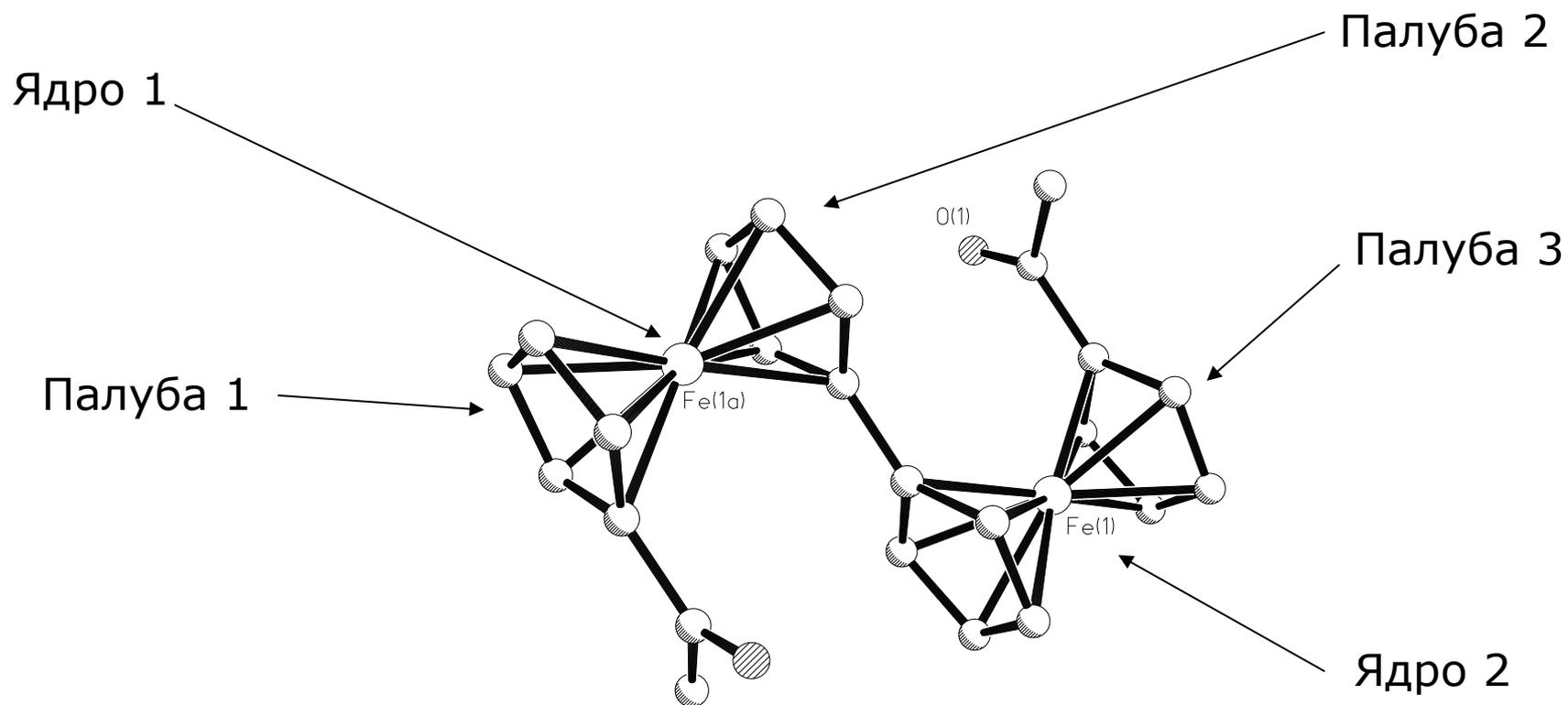


Мостиковый CO

Терминальный CO

Многопалубные полиядерные комплексы

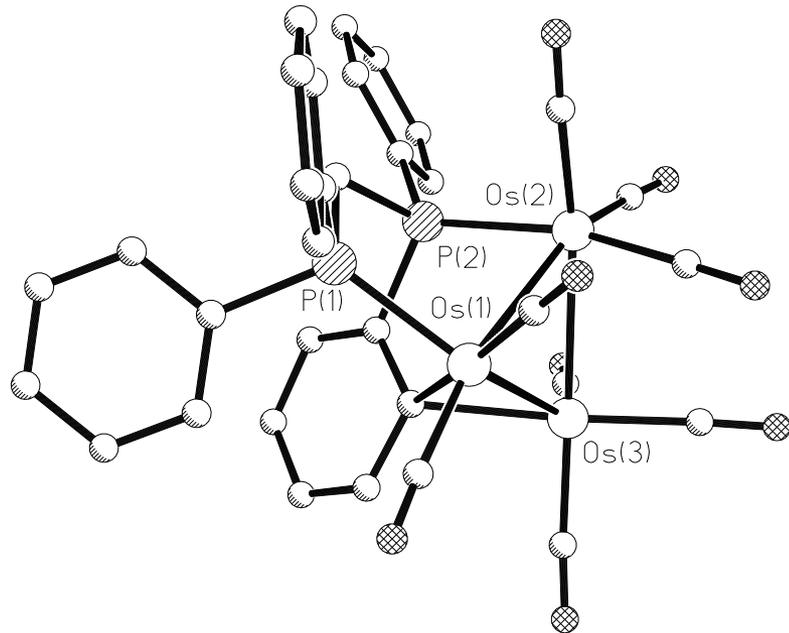
Трехпалубный биядерный комплекс железа



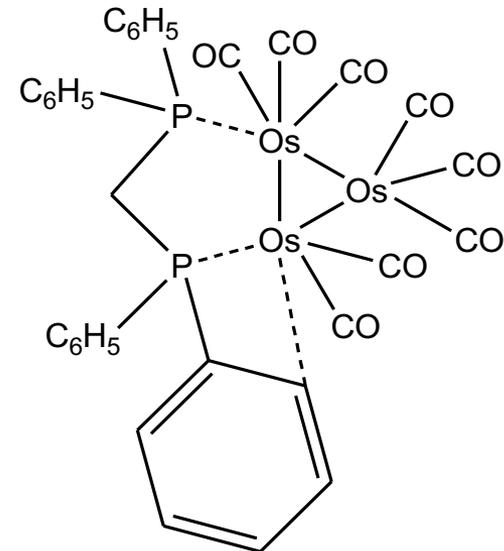
Соединения со связями металл-металл

- Характерны для Os, Re, W, V, Ni, Cr, Ru, Sb и др.
- Могут быть одинарными двойными и тройными
- Образование связи металл-металл, как правило, сопровождается наличием мостиковых лигандов разной природы

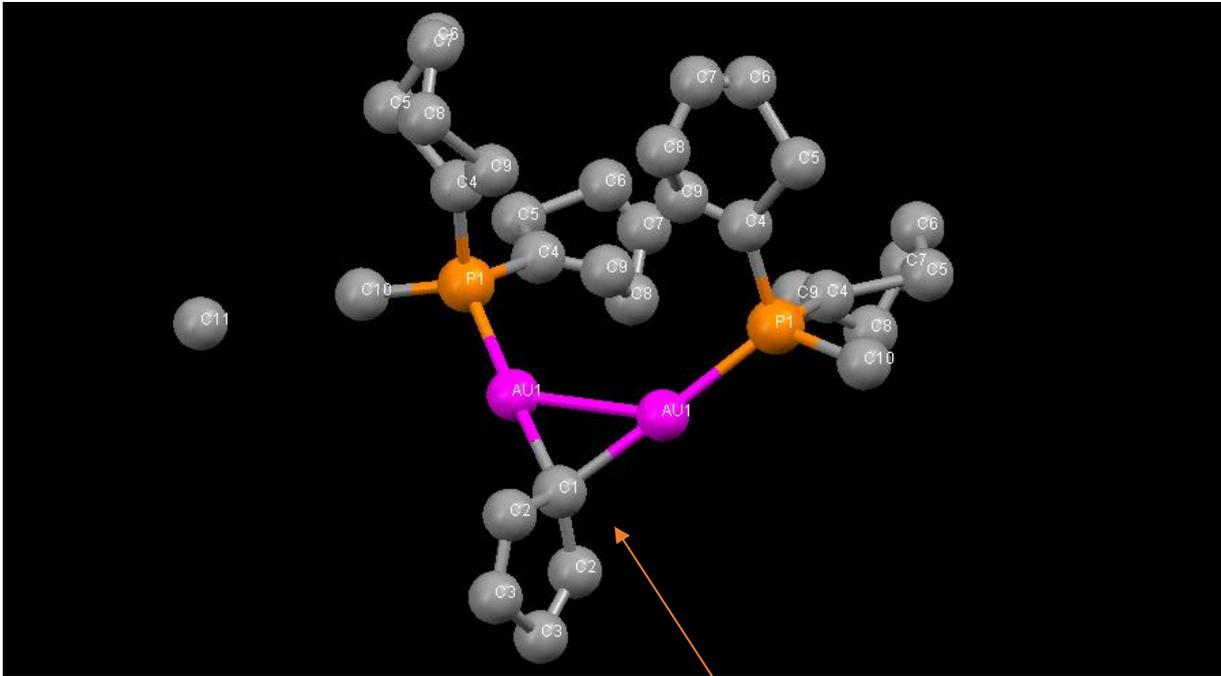
Одинарные связи металл-металл



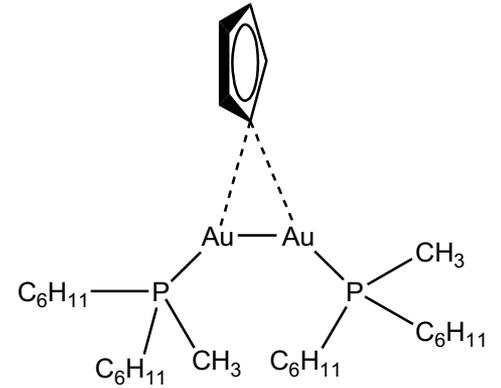
Длины связей Os-Os в
треугольнике Os₃
Os(1)-Os(2) 2.844 Å
Os(2)-Os(3) 2.833 Å
Os(1)-Os(3) 2.747 Å



Одинарные связи металл-металл

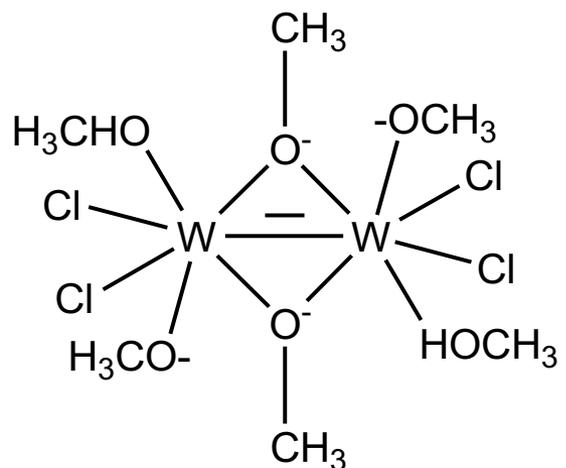


Мостиковый лиганд

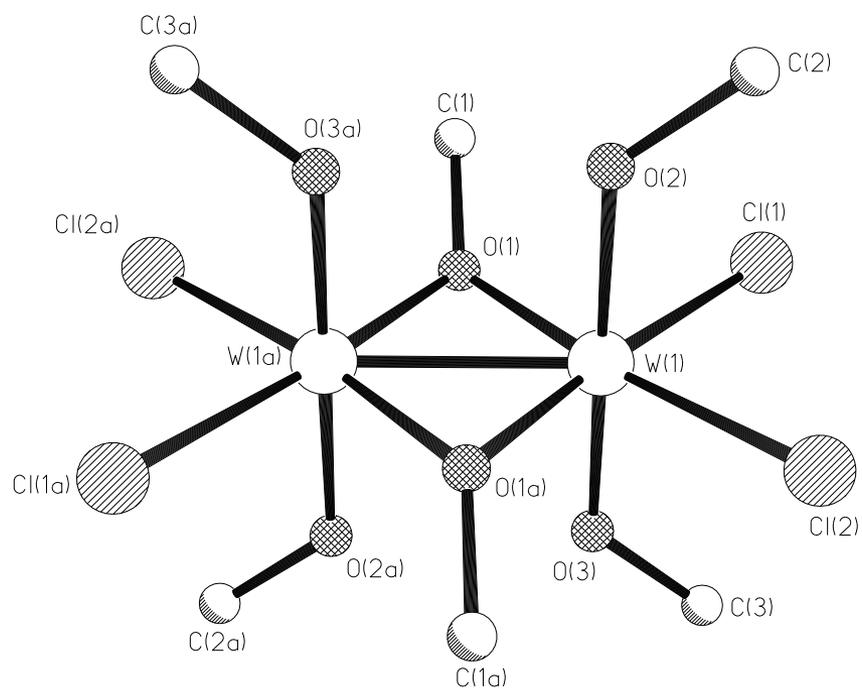


Длина связи
Au-Au 2.744 Å

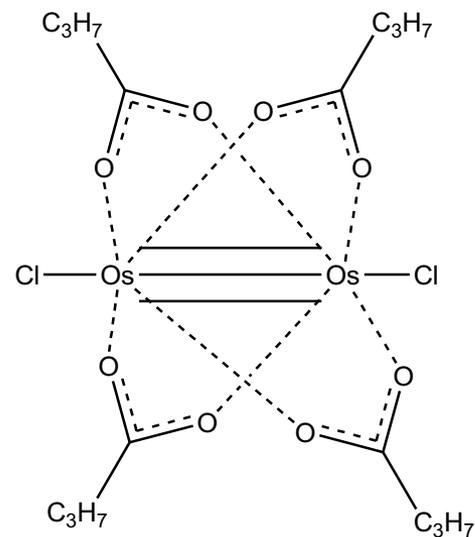
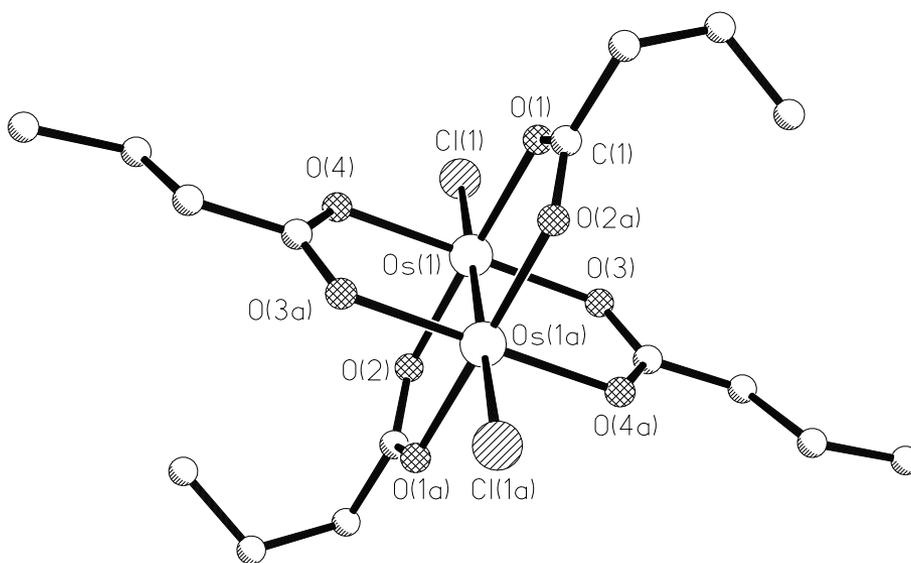
Двойные связи металл-металл



Длина связи
W=W 2.481 Å

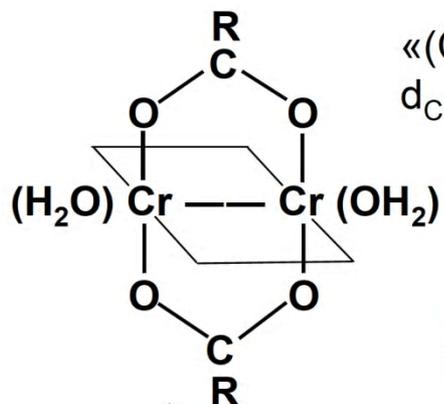


Тройные связи металл-металл

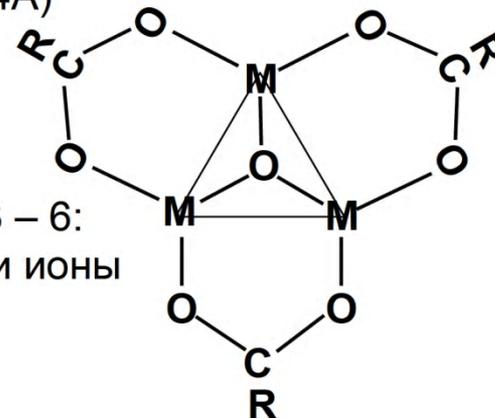


Длины связей:
Os-Os 2.301 Å
Os-Cl 2.417 Å
Os-O 1.996-2.022 Å

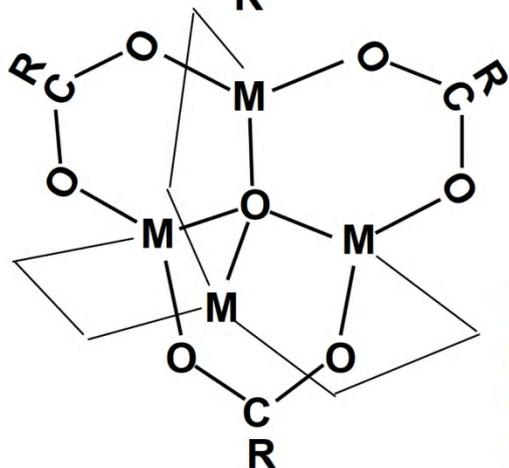
Ковалентное связывание металл-карбоксилат



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



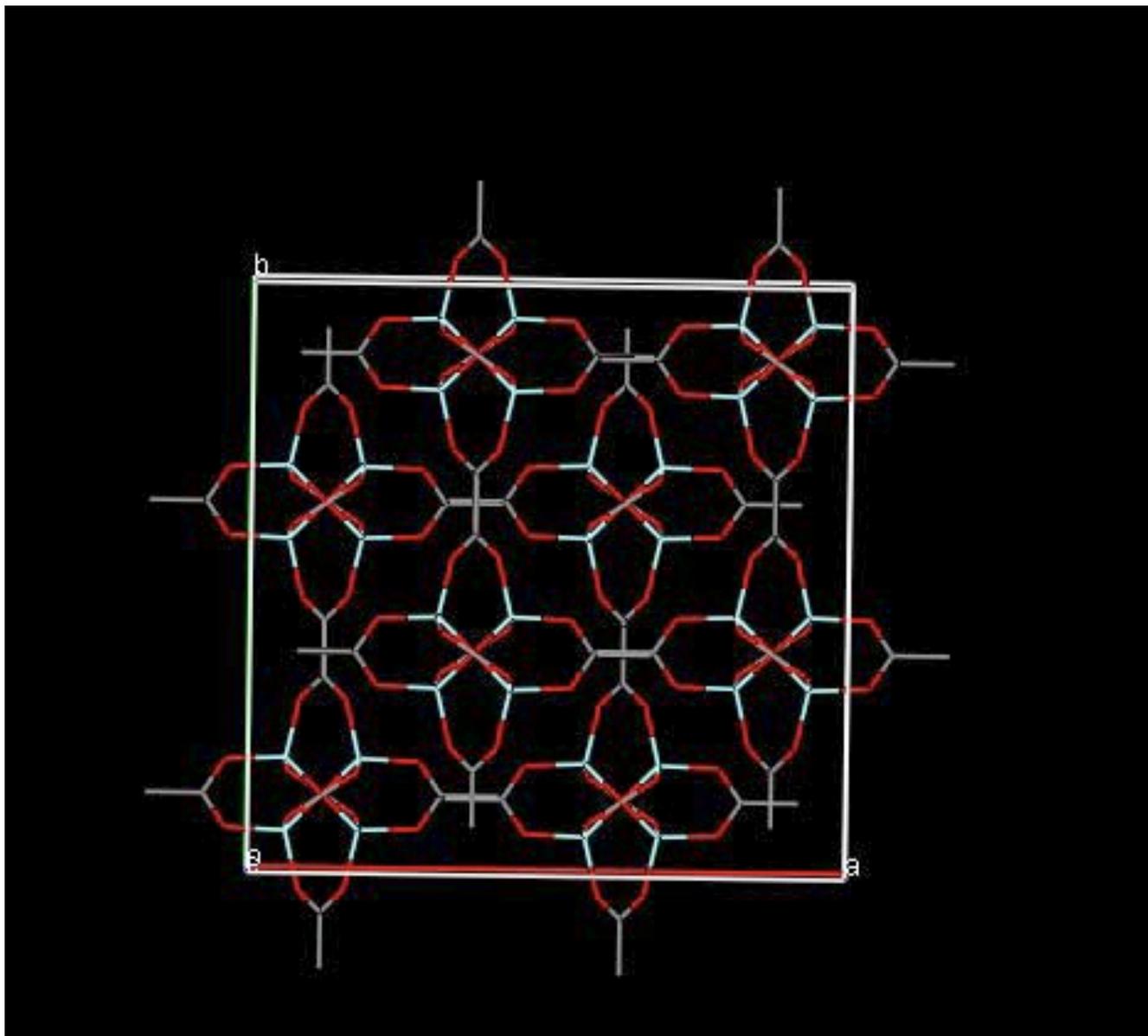
$(\text{RCOO})_n\text{M}_3(\mu_3\text{-O})$, $n = 3 - 6$:
 тримерные молекулы и ионы



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

Основной ацетат бериллия $(\mu_4\text{-O})\text{Be}_4(\text{OOCCH}_3)_6$

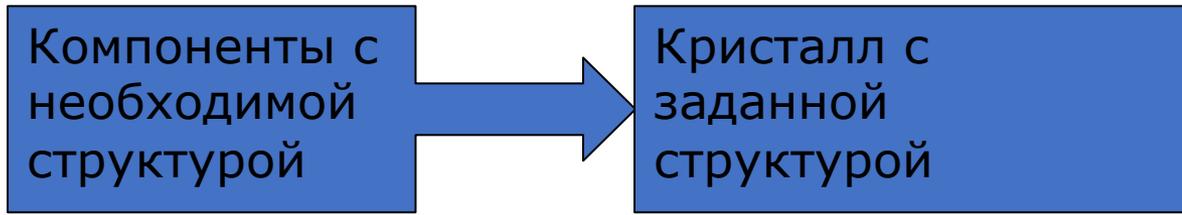


Инженерия кристаллов

Инженерия кристаллов это создание кристаллов с заданной структурой, т.е. с заданным расположением молекул в кристалле

Инженерия кристаллов

Инженерия кристаллов это создание кристаллов с заданной структурой, т.е. с заданным расположением молекул в кристалле

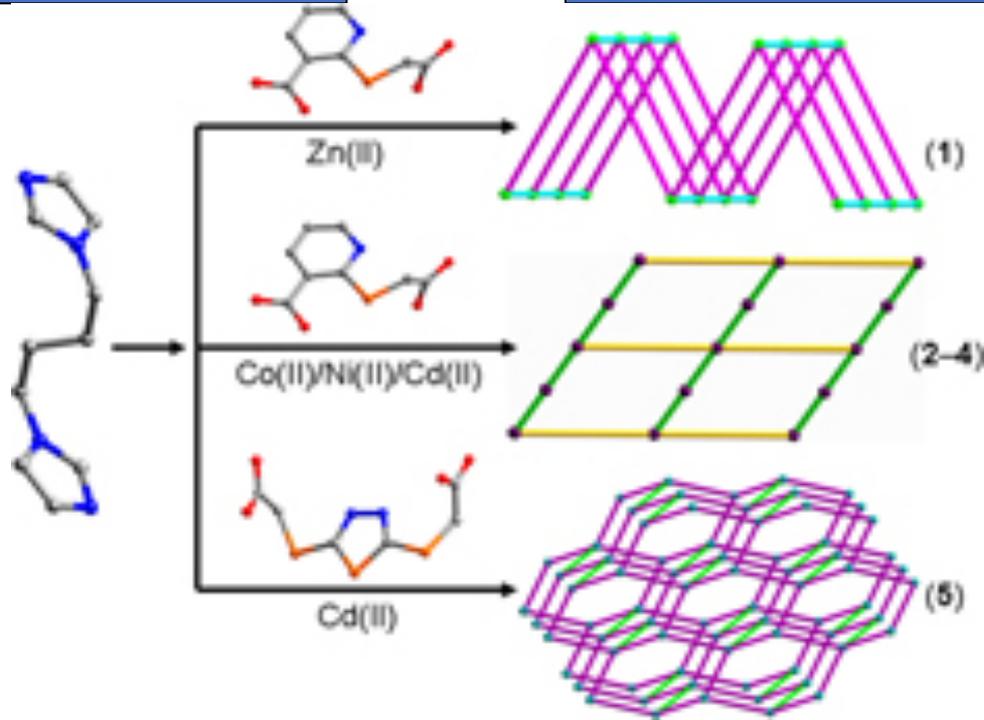


Инженерия кристаллов

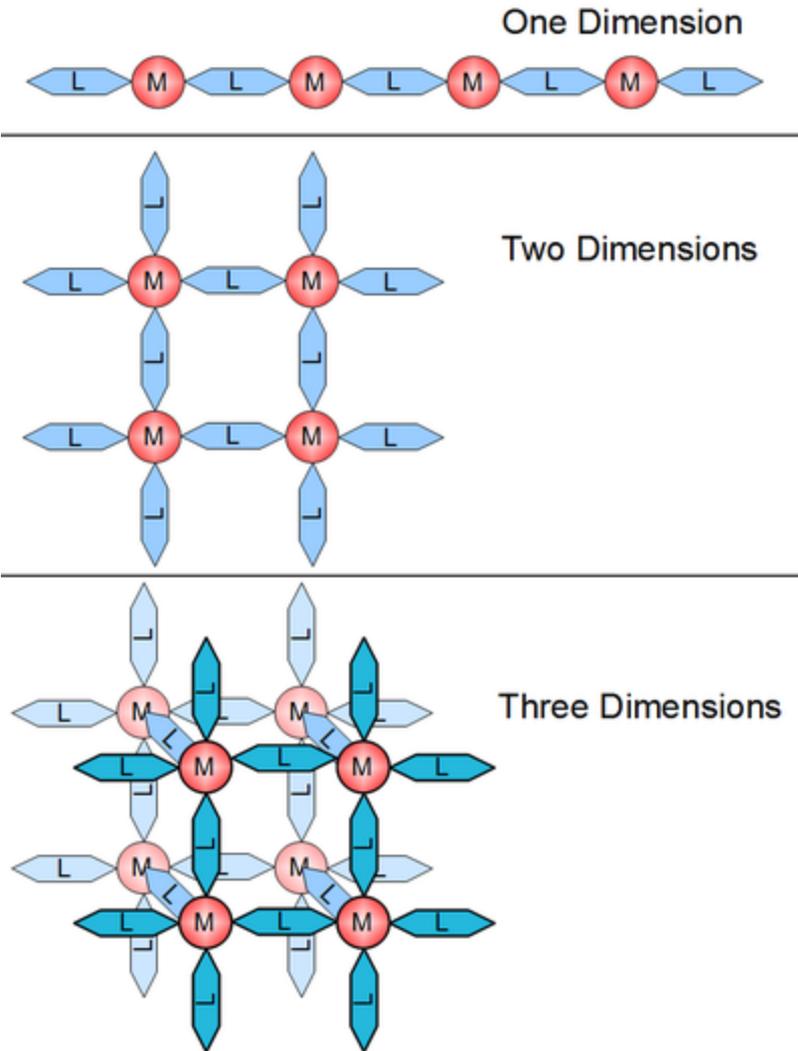
Инженерия кристаллов это создание кристаллов с заданной структурой, т.е. с заданным расположением молекул в кристалле

Компоненты с
необходимой
структурой

Кристалл с
заданной
структурой



Инженерия кристаллополимеров

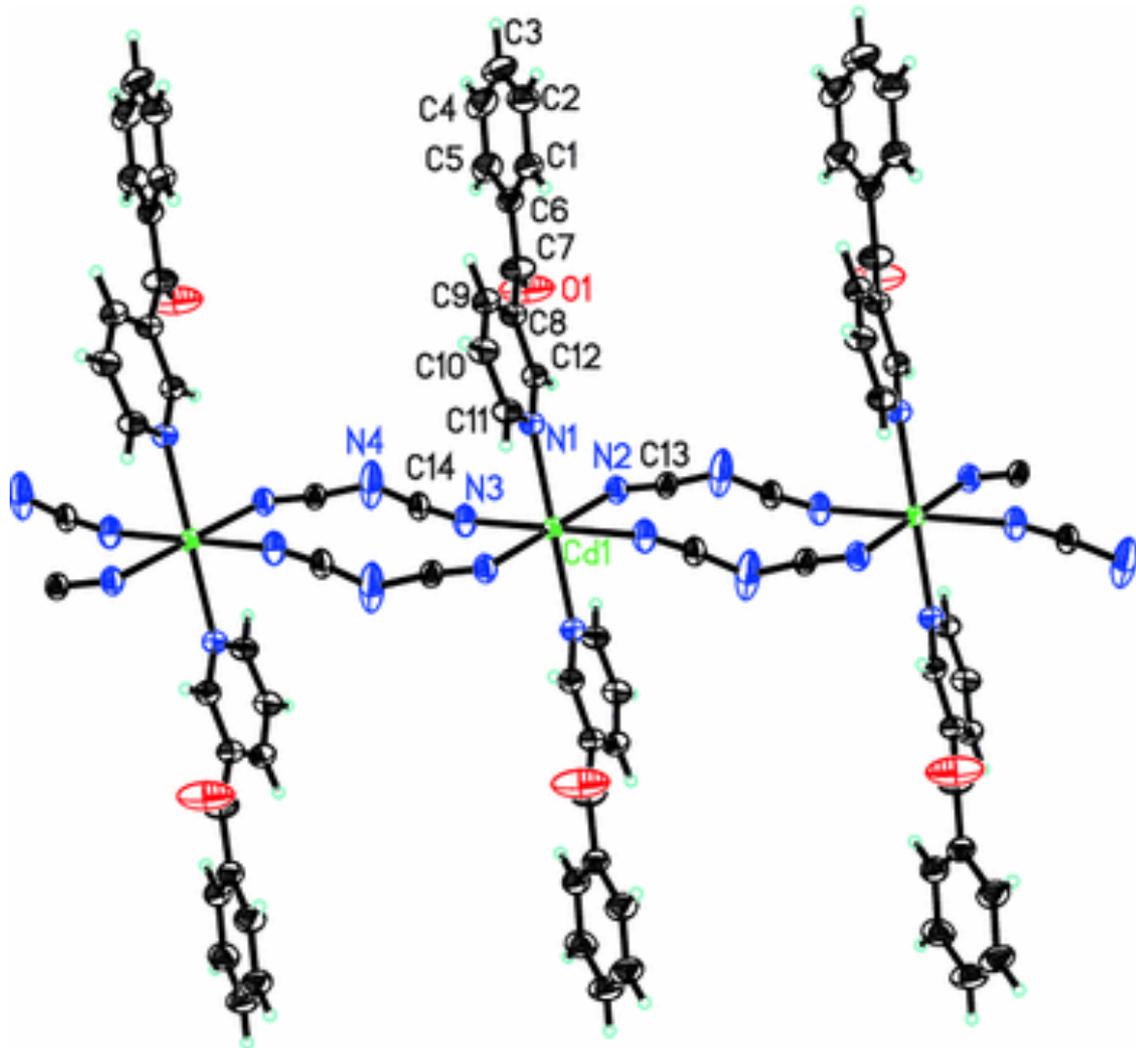
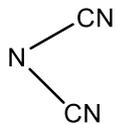
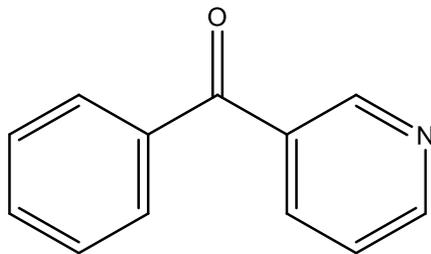


Кристаллополимеры
различной размерности

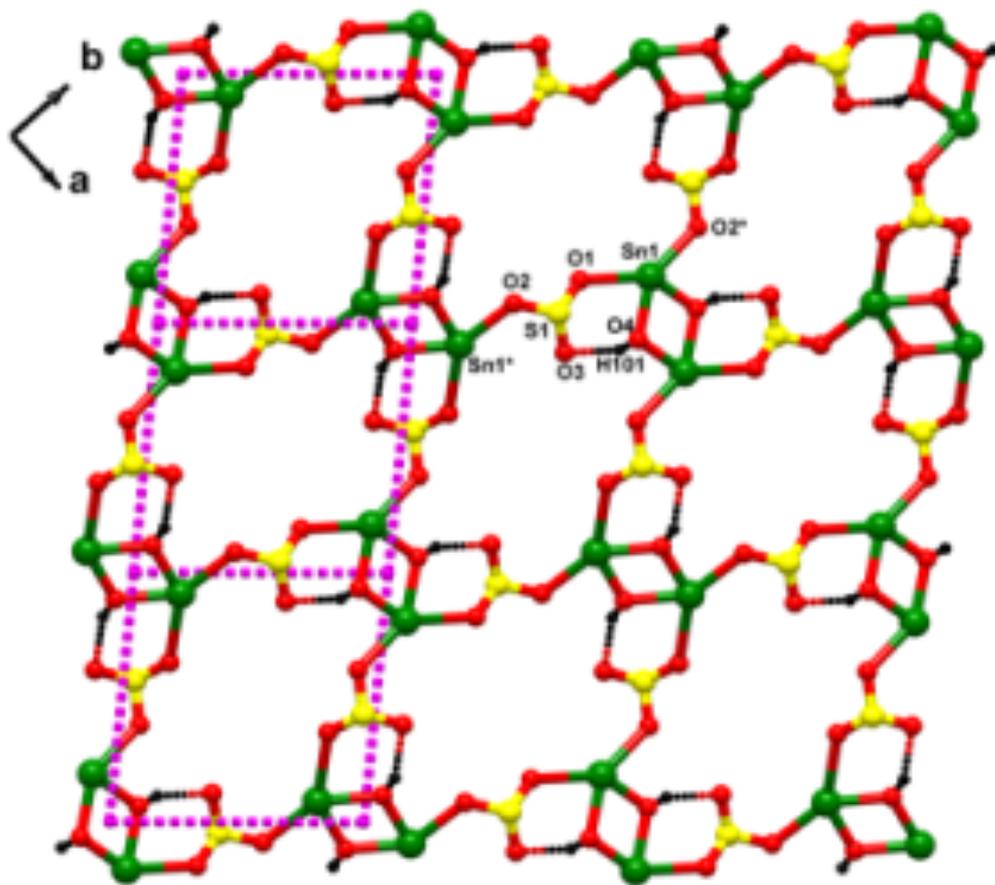
Одномерный кристаллополимер

Компоненты

Cd^{2+}



Двумерный кристаллополимер



Металлорганические каркасы

- Металлорганические каркасы (сокращенно MOF от metal-organic framework) трехмерные кристаллические координационные полимеры образованные ионами металла и би- или тридентатными лигандами.
- Представляют собой кристаллы с достаточно жесткой полимерной структурой (матрица хозяина) и порами (каналами), которые заполняются различными малыми молекулами (гостями)

Компоненты металлоорганических каркасов

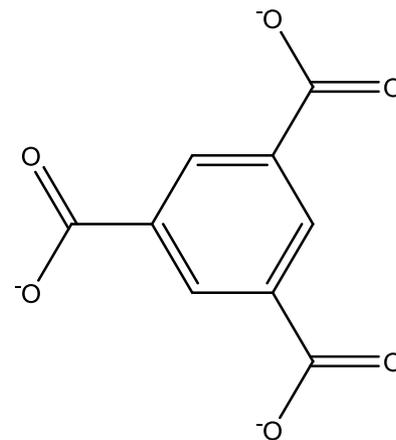
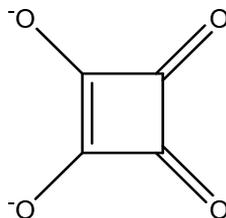
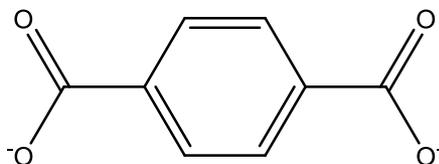
Металлы:

- Способные образовывать многозарядные ионы;
- Склонные к образованию координационных полимеров

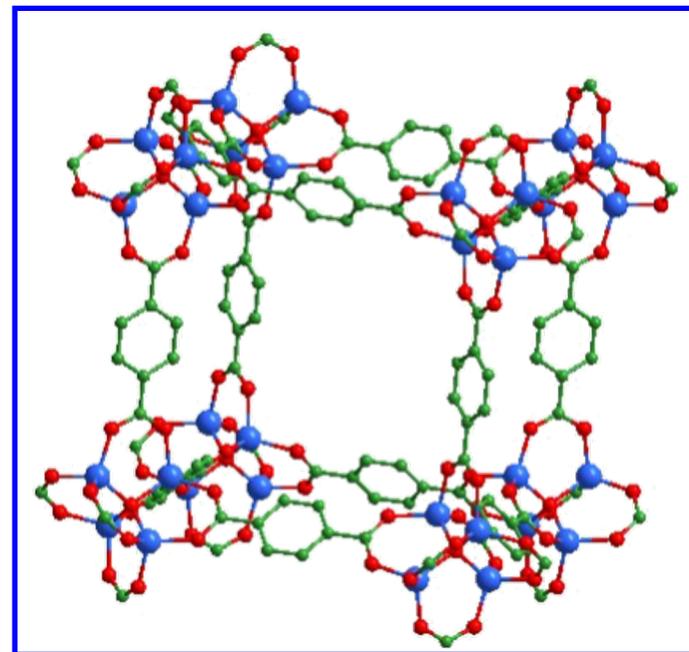
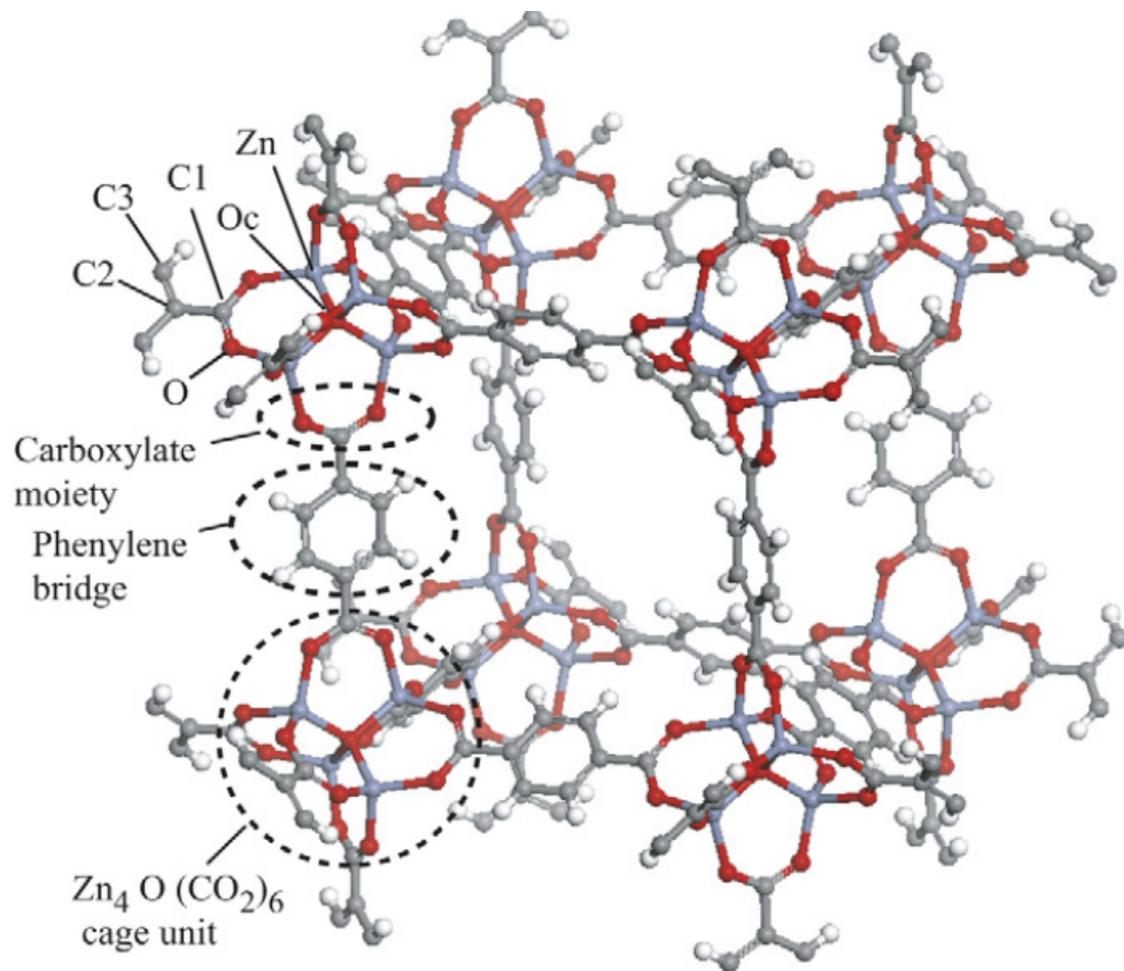
Наиболее популярные:
 Cu^{2+} , Zn^{2+}

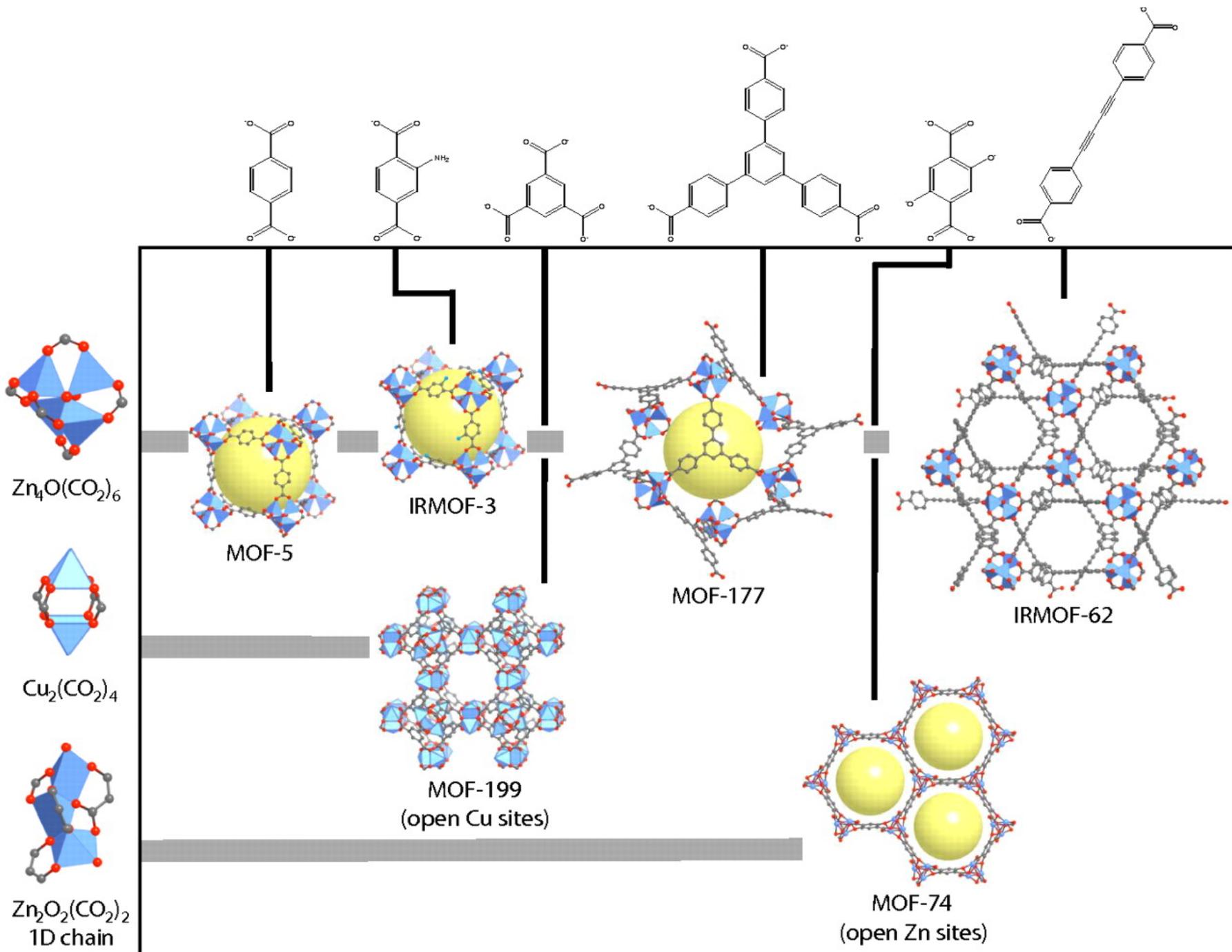
Лиганды:

- конформационно жесткая связь между координирующими группами;
- большая энергия связывания с металлами.



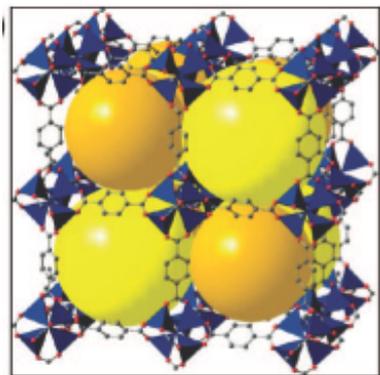
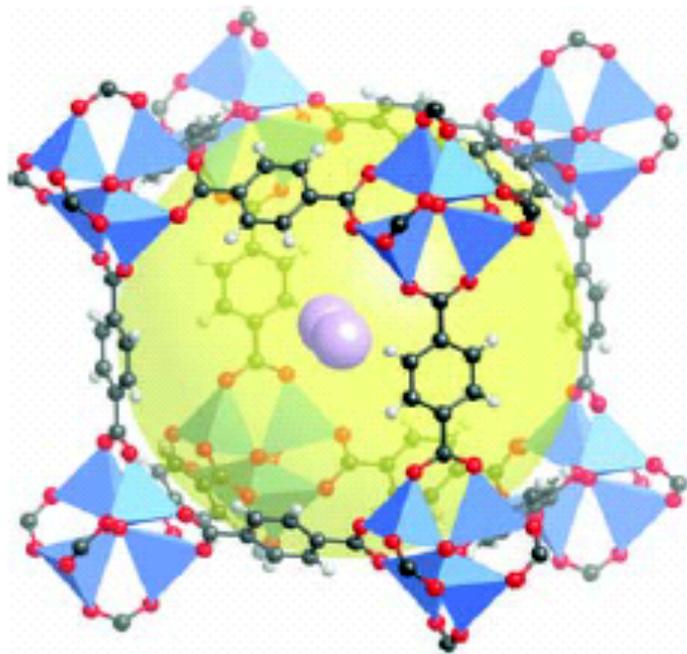
Кристаллическая структура MOF-5





Пористость металлорганических каркасов

MOF-5: полость диаметром 18.5 Å



Полости могут быть использованы для поглощения и хранения газов (H_2 , N_2 , C_2H_2 , CH_4)

Keywords:
bond dissociation energy ·
hydrogen storage · metal-
 H_2 binding · metal-
organic frameworks ·
microporous
materials

