



## INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ

### Charakterystyka struktury kryształu na podstawie pliku CIF (Crystallographic Information File)

#### I. Cel ćwiczenia

Głównym celem ćwiczenia jest przeprowadzenie pełnej charakterystyki struktury krystalicznej przykładowego związku w oparciu o plik CIF przy wykorzystaniu programu graficznego Mercury.

#### II. Wstęp teoretyczny

Po zakończonym pomiarze dyfrakcyjnym monokryształu i wyznaczeniu struktury związku, dane krystalograficzne zapisywane są w pliku tekstowym CIF (Crystallographic Information File). Format pliku (po raz pierwszy opublikowany w 1991 roku) jest ściśle określony, a jego pełna specyfikacja znajduje się na stronie IUCr.

Przykładowy plik cif wraz opisem danych w nim zawartych przedstawia Rys.1.

<pre>_publ_section_references ;CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.46 (release 27-08-2009 CrysAlis171 .NET)  Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.  Flack, H. D. (1983). Acta Cryst. A39, 876--881.  Sheldrick, G. M. (1990a). Acta Cryst. A46, 467--473.  Sheldrick, G. M. (1990b). SHELXTL/PC Software. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.  Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of Göttingen, Germany  Spek, A. L. (1990). Acta Cryst. A46, C-34.  UNIL IC &amp; KUMA (2000). CrysAlis CCD. Version 1.163. Kuma Diffraction Instruments GmbH, Wrocław, Poland.  UNIL IC &amp; KUMA (2000). CrysAlis RED. Version 1.163. Kuma Diffraction Instruments GmbH, Wrocław, Poland.  ;  data_co27  _audit_creation_method          SHELXL-97 _chemical_name_systematic ; ? _chemical_name_common           ? _chemical_melting_point         ? _chemical_formula_moiety        'C52 H28 Co N12, 2(C2 N3)' _chemical_formula_sum            'C52 H32 Co N18' _chemical_formula_weight         967.89  loop_ _atom_type_symbol</pre>	<p><b>Opis programów wykorzystanych do rozwiązania struktury</b></p>
<pre>_atom_type_description _atom_type_scatter_dispersion_real _atom_type_scatter_dispersion_imag _atom_type_scatter_source 'C' 'C' 0.0033 0.0016 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4' 'H' 'H' 0.0000 0.0000 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4' 'Co' 'Co' 0.3494 0.9721 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4' 'N' 'N' 0.0061 0.0033 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  _symmetry_cell_setting          'orthorhombic' _symmetry_space_group_name_H-M 'Pbcn'  loop_ _symmetry_equiv_pos_as_xyz 'x, y, z' '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2' 'x+1/2, -y+1/2, -z' '-x, y, -z+1/2' '-x, -y, -z' 'x-1/2, y-1/2, -z-1/2' '-x-1/2, y-1/2, z' 'x, -y, z-1/2'  _cell_length_a                  9.0212(3) _cell_length_b                  28.4523(13) _cell_length_c                  18.0973(5) _cell_angle_alpha               90.00 _cell_angle_beta                90.00 _cell_angle_gamma               90.00 _cell_volume                     4645.1(3) _cell_formula_units_Z           4  _cell_measurement_temperature   293(2) _cell_measurement_reflns_used   5996 _cell_measurement_theta_min     3.6670 _cell_measurement_theta_max     28.8990  _exptl_crystal_description      'plate' _exptl_crystal_colour           'brown' _exptl_crystal_size_max         '0.465' _exptl_crystal_size_mid        '0.388' _exptl_crystal_size_min        '0.054' _exptl_crystal_density_meas     ? _exptl_crystal_density_diffn    1.384 _exptl_crystal_density_method   'not measured' _exptl_crystal_F_000           1988 _exptl_absorpt_coefficient_mu   0.429 _exptl_absorpt_correction_type  'empirical' _exptl_absorpt_process_details</pre>	<p><b>Parametry komórki elementarnej</b></p> <p><b>Podstawowe dane pomiarowe</b></p> <p><b>Opis mierzonego kryształu</b></p>



```

Co1 Co 0.0000 0.50039(2) 0.7500 0.0313(2) Uani 1 2 d S . .
N7 N 0.1960(3) 0.51084(10) 0.70023(12) 0.0350(7) Uani 1 1 d . . .
N5 N 0.0000 0.56616(13) 0.7500 0.0314(8) Uani 1 2 d S . .
N1 N 0.0000 0.43306(13) 0.7500 0.0309(8) Uani 1 2 d S . .
N3 N -0.1081(3) 0.48597(11) 0.64761(13) 0.0366(7) Uani 1 1 d . . .
C7 C -0.2036(4) 0.45405(18) 0.51153(18) 0.0622(12) Uani 1 1 d . . .
H7 H -0.2347 0.4432 0.4656 0.075 Uiso 1 1 calc R . . .
N6 N 0.0000 0.66154(14) 0.7500 0.0401(9) Uani 1 2 d S . .
N2 N 0.0000 0.33748(14) 0.7500 0.0413(10) Uani 1 2 d S . .
C3 C 0.1148(3) 0.58940(12) 0.71820(14) 0.0330(8) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.1044(3) 0.63810(13) 0.71222(16) 0.0371(8) Uani 1 1 d . . .
C16 C 0.3782(3) 0.56984(13) 0.67599(16) 0.0444(9) Uani 1 1 d . . .
H16 H 0.4066 0.6013 0.6765 0.053 Uiso 1 1 calc R . . .
C1 C -0.0773(3) 0.40962(12) 0.69781(14) 0.0329(7) Uani 1 1 d . . .
C15 C 0.2349(3) 0.55682(13) 0.69622(14) 0.0341(7) Uani 1 1 d . . .

loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1
  _geom_bond_atom_site_label_2
  _geom_bond_distance
  _geom_bond_site_symmetry_2
  _geom_bond_publ_flag
Co1 N5 1.871(4) . ?
Co1 N1 1.916(4) . ?
Co1 N7 2.006(2) 4_556 ?
Co1 N7 2.006(2) . ?
Co1 N3 2.134(2) . ?
Co1 N3 2.134(2) 4_556 ?

loop_
  _geom_angle_atom_site_label_1
  _geom_angle_atom_site_label_2
  _geom_angle_atom_site_label_3
  _geom_angle
  _geom_angle_site_symmetry_1
  _geom_angle_site_symmetry_3
  _geom_angle_publ_flag
N5 Co1 N1 180.000(1) . . ?
N5 Co1 N7 81.48(8) . 4_556 ?
N1 Co1 N7 98.52(8) . 4_556 ?
N5 Co1 N7 81.48(8) . . ?
N1 Co1 N7 98.52(8) . . ?
N7 Co1 N7 162.96(16) 4_556 . ?
N5 Co1 N3 101.09(8) . . ?
N1 Co1 N3 78.91(8) . . ?
N7 Co1 N3 90.90(9) 4_556 . ?

loop_
  _geom_hbond_atom_site_label_D
  _geom_hbond_atom_site_label_H
  _geom_hbond_atom_site_label_A
  _geom_hbond_distance_DH
  _geom_hbond_distance_HA
  _geom_hbond_distance_DA
  _geom_hbond_angle_DHA
  _geom_hbond_site_symmetry_A
C16 H16 N8 0.93 2.53 2.996(5) 111.5 .

_diffn_measured_fraction_theta_max 0.997
_diffn_reflns_theta_full 25.05
_diffn_measured_fraction_theta_full 0.997
_refine_diff_density_max 0.528
_refine_diff_density_min -0.386
_refine_diff_density_rms 0.054
  
```

Położenie  
poszczególnych  
atomów

Długości  
wiązań

Parametry  
anizotropowe  
atomów

Miary  
kątown

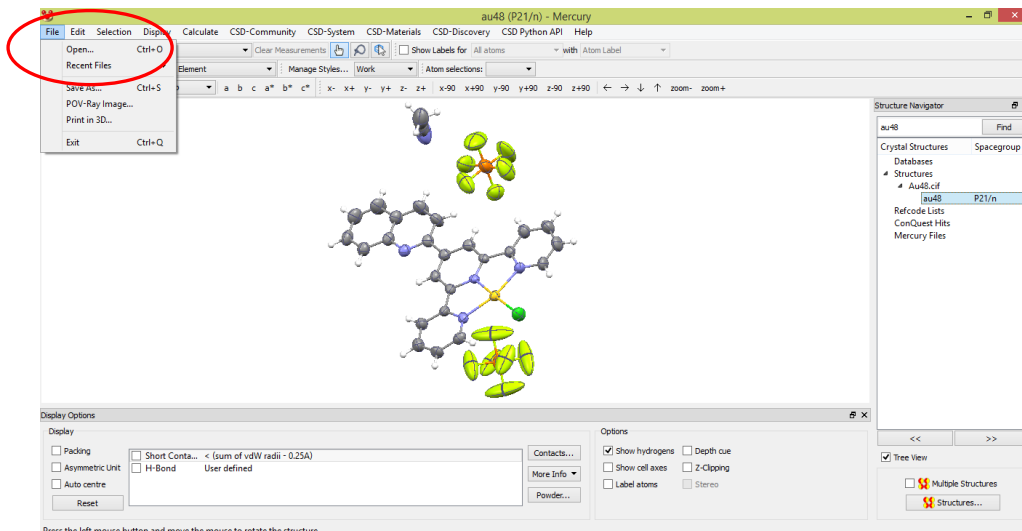
Opis wiązań  
wodorowych

Rys.1. Plik CIF struktury badanego związku.

Plik CIF można otworzyć poprzez różne programy wykorzystywane do wizualizacji cząsteczek. Jednym z najbardziej popularnych programów graficznych służących do wizualizacji i analizy struktur krystalicznych jest program Mercury, który jest dostępny na stronie <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.

### III. Przebieg ćwiczenia

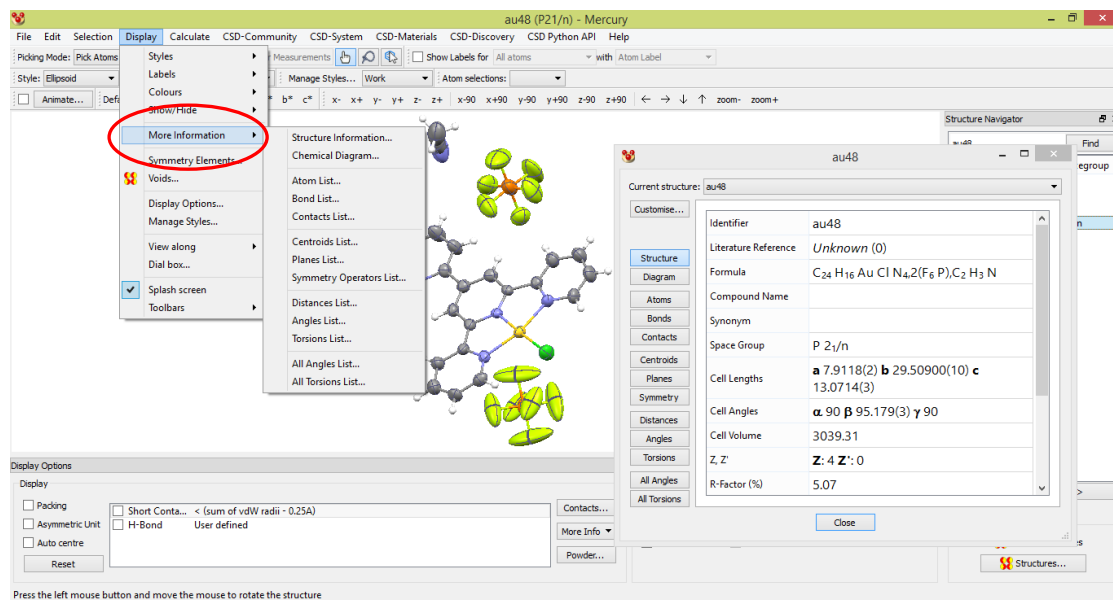
1. Aby zwizualizować strukturę danej cząsteczki, po otwarciu programu *Mercury*, w pasku zadań *File/Open* (Rys 1.) należy wybrać odpowiedni plik CIF.



Rys.1. Okno dialogowe programu *Mercury*.

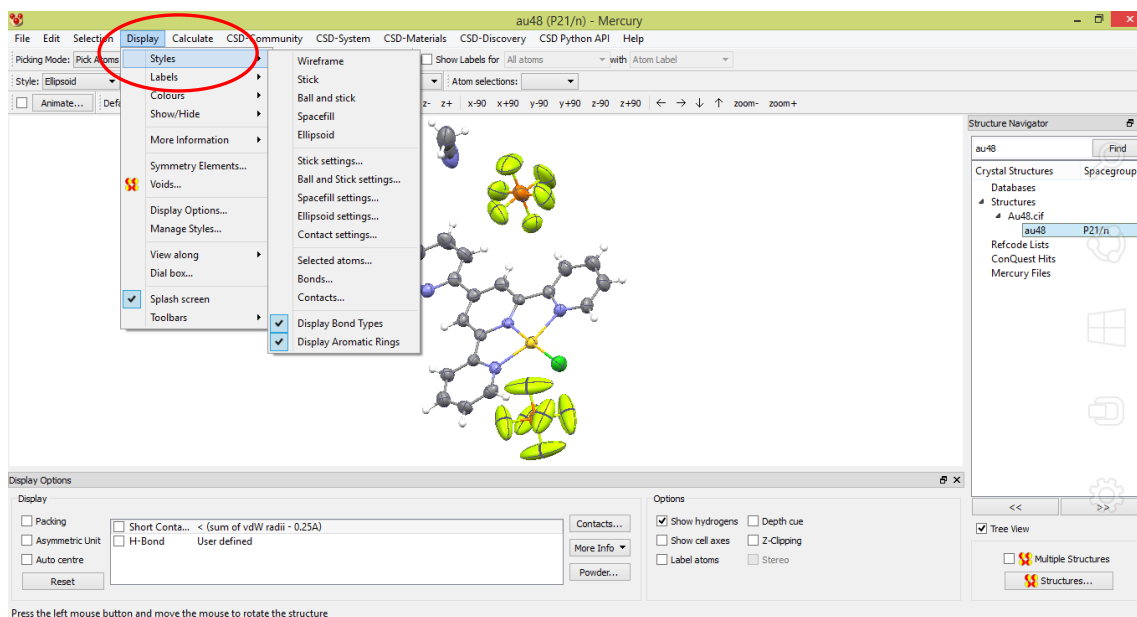


2. W programie *Mercury* można odczytać wszystkie dane krystalograficzne jakie znajdują się w pliku CIF. W tym celu należy otworzyć zakładkę *Display/More Information* (Rys.2). W tym miejscu można znaleźć informacje na temat parametrów komórki elementarnej, współrzędnych krystalograficznych poszczególnych atomów, wartości długości wiązań, kątów walencyjnych oraz torsyjnych, a także oddziaływań między atomami.



Rys.2. Okno dialogowe programu *Mercury*.

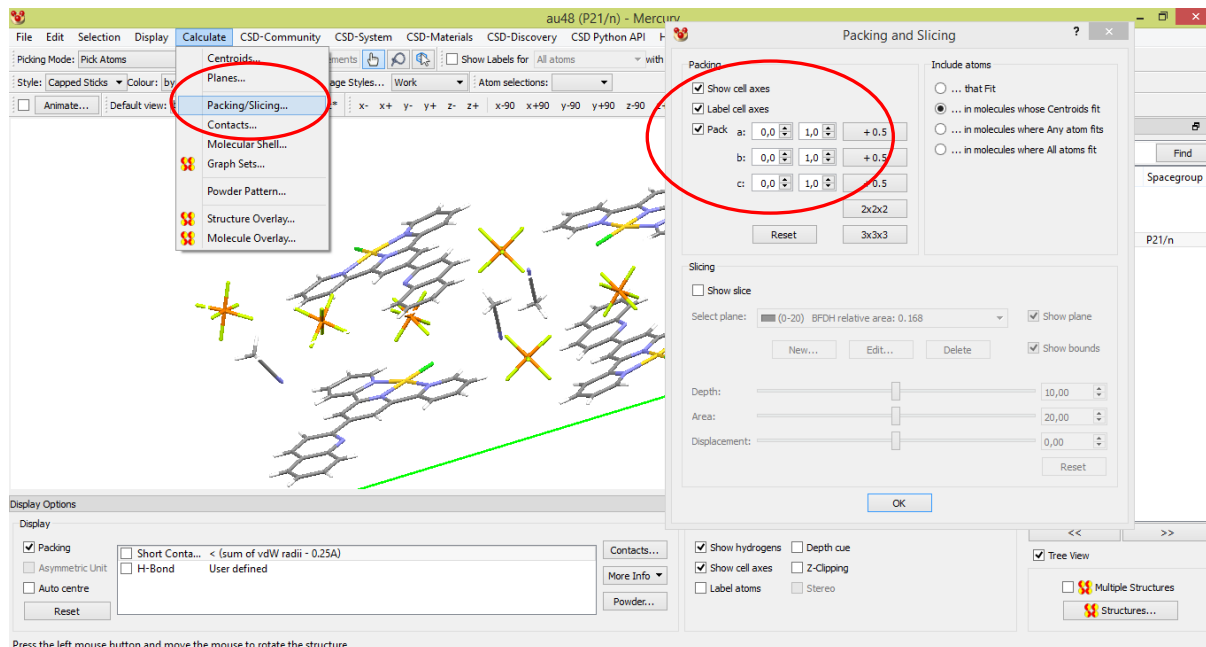
3. Symbole graficzne atomów analizowanej cząsteczki można zmieniać na różne sposoby. Służy temu zakładka *Display/Styles*. Można tu znaleźć takie sposoby prezentacji atomów jak: kreski (*Wireframe*), cylindry (*Stick*), kulki i patyki (*Ball and stick*), sfery van der Waalsa (*Spacefill*) oraz elipsoidy drgań (*Ellipsoid*). Dodatkowo można wprowadzić numerację wszystkich, bądź wybranych atomów poprzez zakładkę *Display/Labels*



Rys. 3. Okno dialogowe programu *Mercury*.

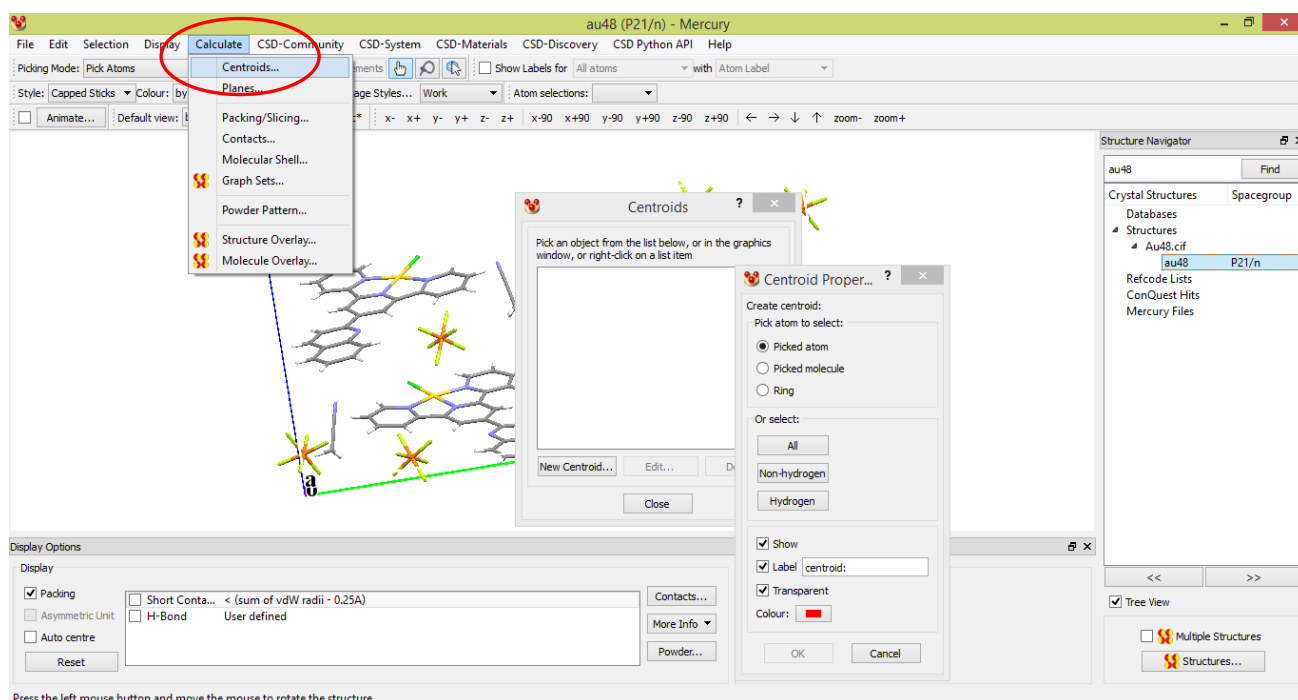


4. Kolejną istotną funkcją programu jest analiza upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej. W tym celu należy zastosować opcje *Calculate/Packing*, która generuje upakowanie cząsteczek w zakresie jednej komórki elementarnej. Sieć krystaliczną można dowolnie rozszerzać w wybranym kierunku krystalograficznym.



Rys. 4. Okno dialogowe programu *Mercury*.

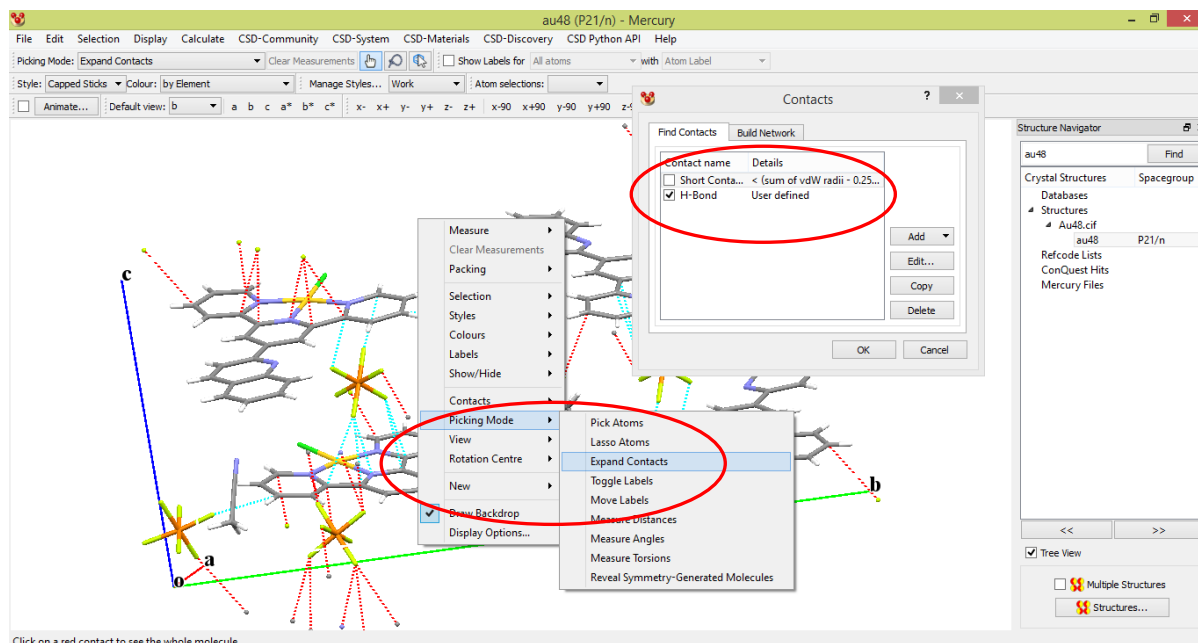
5. Analizując upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej często wykorzystuje się również opcje *Calculate/Centroids* (Rys. 5), która pozwala zdefiniować środek geometryczny wybranej grupy atomów. W ten sposób można w łatwy sposób zidentyfikować obecne w strukturze oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$  oraz  $\pi \cdots X$  ( $X = O, S, N$  itp.).



Rys. 5. Okno dialogowe programu *Mercury*.

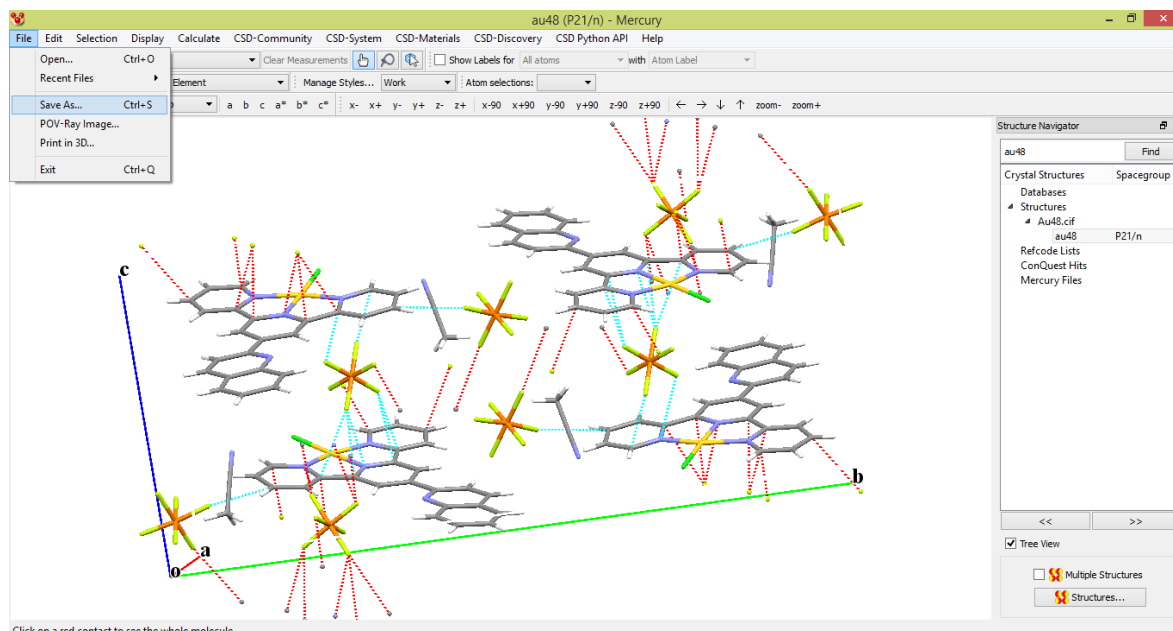


6. Charakteryzując sieć krystaliczną związku niezwykle ważne jest określenie między i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Umożliwia to opcja *Calculate/Contacts*. Parametry wygenerowanych oddziaływań mogą być standardowe, bądź zdefiniowane przez użytkownika (*Calculate/Contacts/Edit*). Otrzymaną w ten sposób sieć krystaliczną również można rozszerzać o oddziaływujące ze sobą cząsteczki. W tym celu należy użyć opcji *Picking Mode/Expand Contacts* (Rys. 6).



Rys. 6. Okno dialogowe programu *Mercury*.

7. Program Mercury umożliwia zapisanie pracy w dowolnej chwili poprzez kliknięcie zakładki *File/Save as* (Rys. 7). Rozszerzenie *.mrx* pozwala powrócić do dalszej pracy nad projektem, natomiast rysunek struktury widocznej na ekranie generują się poprzez zapisanie projektu w dowolnym formacie stosowanym do zapisu zdjęć (*.tiff*, *.jpg*, *.bmp*, *.png* itp.)



Rys. 7. Okno dialogowe programu *Mercury*.



#### IV. Opracowanie wyników

Na podstawie ćwiczeń student zobowiązany jest do przygotowania sprawozdania, w którym należy zamieścić:

1. Uzupełnioną poniższą Tabelę:

Tabela 1. Dane krystalograficzne i szczegóły rozwiązania struktury krystalograficznej dla związku .....

Związek	.....
Wzór empiryczny	
Masa molowa	
Układ krystalograficzny	
Grupa przestrzenna	
Stałe sieciowe [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]	
Objętość [ $\text{\AA}^3$ ]	
Z	
Gęstość (obliczona) [ $\text{Mg/m}^3$ ]	
Współczynnik absorpcji [ $\text{mm}^{-1}$ ]	
F(000)	
Wymiary kryształu [mm]	
Temperatura [K]	
Długość fali [ $\text{\AA}$ ]	
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [ $^\circ$ ]	
Zakres wskaźników Millera	
$I > 2,0 \sigma(I)$	
Zebrane refleksy	
Refleksy niezależne	
Kompletność do $2\theta=25,05^\circ$ [%]	
Dane / parametry uściślone / parametry	
Dobroć dopasowania oparta na $F^2$	
Końcowe wskaźniki R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [ $\text{e\AA}^{-3}$ ]	

2. Schematyczny rysunek struktury związku wraz z numeracją atomów.



- 
3. Rysunek rozmieszczenia cząsteczek w sieci krystalicznej wraz zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi oraz międzycząsteczkowymi oddziaływaniami typu  $\pi\cdots\pi$  oraz  $\pi\cdots X$ .

## V. Literatura

1. S. R. Hall, F. H. Allen, I. D. Brown, "The Crystallographic Information File (CIF): a new standard archive file for crystallography. ", *Acta Crystallographica*, A47 (1991) 655–685.
2. I.D. Brown, B. McMahon, "CIF: the computer language of crystallography." *Acta Crystallographica B*, 58 (2002) 317-324.
3. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41 (2008) 466-470.