

## 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.

_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. Opis programów Flack. H. D. (1983). Acta Cryst. A39, 876881. Sheldrick, G. M. (1990a). Acta Cryst. A46, 467-473. struktury	_atom_type_description _atom_type_scat_dispersion_real _atom_type_scat_dispersion_imag _atom_type_scat_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'	
Sheldrick, G. M. (1990b). SHELXTL/PC Software. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of G\"ottingen, Germany Spek, A. L. (1990). Acta Cryst. A46, C-34. UNIL IC & KUMA (2000). CrysAlis CCD. Version 1.163.	_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+1/2, -y+1/2, -z' 'x+1/2, y-1/2, -z' 'x-1/2, y-1/2, -z-1/2' 'x, -y, z-1/2'	
Kuma Diffraction Instruments GmbH, Wroc\/law, Poland. UNIL IC & KUMA (2000). CrysAlis RED. Version 1.163. Kuma Diffraction Instruments GmbH, Wroc\/law, Poland.	_cell_length_a     9.0212(3)       _cell_length_b     28.4523(13)       _cell_ength_c     18.0973(5)       _cell_angle_alpha     90.00       _cell_angle_beta     90.00       _cell_angle_gamma     90.00       _cell_oumme     4645.1(3)	ej
data_co27 _audit_creation_method SHELXL-97 _chemical_name_systematic 	cell formula units /       4         _cell_measurement_temperature       293(2)         _cell_measurement_reflns_used       5996         _cell_measurement_theta_min       3.6670         _cell_measurement_theta_max       28.8990	'e owe
; ; chemical_name_common ? chemical_melting_point ? chemical_tormula_moiety chemical_tormula_moiety chemical_tormula_moiety Chemical_tormula_moiety Skład związku i	_exptl_crystal_description 'plate' _exptl_crystal_colour 'brown' Opis mierzon _exptl_crystal_size_max '0.465' _exptl_crystal_size_mid '0.388' kryształu _exptl_crystal_size_min '0.054'	ego
chemical_formula_sum 'C52 H32 Co N18' _chemical_formula_weight loop_ _atom_type_symbol	<pre></pre>	

Co1 Co 0.0000 0.50039(2) 0.7500 0.0313(2) Uani 1 2 d S Położenie	loop_
N/N = 0.1900(5) = 0.51004(10) = 0.70025(12) = 0.0550(7) = 0.011 = 1 = 0 = 0.1111 = 1 = 0.11111 = 1.1111111111	
NS N 0.0000 0.50010(15) 0.7500 0.0514(8) Uani 1 2 d 5 poszczegolnyc	geom_bond_distance_label_2
NI N 0.0000 0.45500(15) 0.7500 0.0509(8) 0811 1 2 0 5	geom bond site symmetry 2 WIqZall
C7 C - 0 2026(4) 0 45405(19) 0 51152(19) 0 6520(1) Unri 1 1 d . atomow	_geom_bond_site_symmetry_2
L7 L -0.2000(4) 0.40400(10) 0.01100(10) 0.0022(12) Udit 1 1 U	_geom_bond_publ_liag
n/n0.234/ 0.4432 0.4630 0.073 0130 1 1 call R	Co1 N3 1.071(4) . :
NO N 0.0000 0.00134(14) 0.7500 0.0401(9) Uani 1 2 U 3	Co1 NT 1.910(4) . :
NZ = 0.00000 = 0.55740(14) = 0.7500 = 0.0415(10) = 0.0011 = 2 = 3	Co1 N7 2.000(2) 4_550 ;
C5 C 0.1140(5) 0.50940(12) 0.71020(14) 0.0550(6) Udni I I 0	COI N7 2.000(2) . ?
$(4 \ (0.1044(5) \ (0.55610(15) \ (0.71222(16) \ (0.0571(6) \ (0.011 \ 1 \ 1 \ 0 \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$	CO1 N3 2.134(2) . ?
LID C 0.3782(3) 0.56984(13) 0.67599(16) 0.0444(9) Uani I I d	COI N3 2.134(2) 4 556 ?
HID H 0.4066 0.6013 0.6765 0.053 0150 1 1 CAIC K	
C1 C -0.0//3(3) 0.40962(12) 0.69/81(14) 0.0329(7) Uani 1 1 d	loop_
CIS C 0.2349(3) 0.55682(13) 0.69622(14) 0.0341(7) Uani I I d	geom_angle_atom_site_label_1 M1ary
•••	_geom_angle_atom_site_label_2
loop_	_geom_angle_atom_site_label_3 katow
_atom_site_aniso_label Parametry	_geom_angle
_atom_site_aniso_U_11	_geom_angle_site_symmetry_1
_atom_site_aniso_U_22 anizotropowe	_geom_angle_site_symmetry_3
_atom_site_aniso_U_33	_geom_angle_publ_flag
atom site aniso U 23 atomów	N5 Col N1 180.000(1) ?
_atom_site_aniso_U_13	N5 Co1 N7 81.48(8) . 4_556 ?
atom_site_aniso_U_12	N1 Co1 N7 98.52(8) . 4_556 ?
Col 0.0356(3) 0.0300(4) 0.0284(3) 0.000 -0.0004(2) 0.000	N5 Co1 N7 81.48(8) ?
N7 0.0425(14) 0.030(2) 0.0321(12) 0.0018(11) -0.0015(11) 0.0021(13)	N1 Co1 N7 98.52(8) ?
N5 0.0349(18) 0.034(3) 0.0253(15) 0.000 -0.0022(14) 0.000	N7 Co1 N7 162.96(16) 4_556 . ?
N1 0.0366(18) 0.028(2) 0.0280(16) 0.000 -0.0019(14) 0.000	N5 Co1 N3 101.09(8) ?
N3 0.0385(14) 0.036(2) 0.0352(13) 0.0008(13) -0.0030(10) 0.0028(13)	N1 Co1 N3 78.91(8) ?
C7 0.074(3) 0.076(4) 0.0367(18) -0.004(2) -0.0137(16) -0.001(2)	N7 Co1 N3 90.90(9) 4_556 . ?
N6 0.044(2) 0.032(3) 0.0443(19) 0.000 0.0019(16) 0.000	loon
N2 0.048(2) 0.035(3) 0.0408(19) 0.000 -0.0009(17) 0.000	geom boond atom site label D
C3 0.0371(16) 0.035(2) 0.0268(13) 0.0003(14) -0.0013(11) -0.0021(15)	geom hbond atom site label H
C4 0.0401(16) 0.032(2) 0.0390(15) 0.0007(15) -0.0043(13) -0.0037(16)	geom bond atom site label A
C16 0.0449(18) 0.046(3) 0.0420(17) 0.0033(16) 0.0023(14) -0.0041(17)	geom bhond distance DH
C1 0.0362(15) 0.029(2) 0.0335(14) -0.0040(14) -0.0042(12) 0.0007(15)	geom hoond distance HA Opis Wiazań
C15 0.0390(16) 0.035(2) 0.0285(13) 0.0026(14) -0.0002(12) 0.0004(15)	geom blond distance DA
	geom blond angle DHA wodorowych
geom special details	geom blond site symmetry A
	C16 H16 N8 0 93 2 53 2 996(5) 111 5
) All esds (evcent the esd in the dihedral angle between two l s. planes)	CIO 110 113 0.55 2.55 2.550(5) 111.5 .
are estimated using the full covariance matrix. The cell ords are taken	diffen measured fraction theta may 0 007
are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken	diffen reflac theta full 25 05
and tension angles, compolations between ords in coll parameters, angles	differ measured fraction theta full 0.007
and conston angles; correlations between esos in cell parameters are only	
used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic)	util_util_util_util_util_util_util_
treatment of cell esos is used for estimating esos involving l.s. planes.	_refine_ufff_density_min =0.500
	_retine_ditt_density_rms 0.054

Rys.1. Plik CIF struktury badanego związku.

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

#### 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.

File Edit Selection Open Cf Recent Files	audia (221/m) - Mercury  Arc Star Schwarzenen Star Schwar		- 0 ×	
POV-Ray Image		Structure Navigator	θ×	
Print in 3D		au48	Find	
Exit Ct	n+q 🔍 🤍 🏊	Crystal Structures	Spacegroup	
		Databases		
Structures				
	🚔 💒 🧮 💆	au48	P21/n	
		Refcode Lists		
Display Options		ē ×		
Display	Options	<<	>>	
Packing	Short Conta < (sum of vdW radii - 0.25A) Contacts	✓ Tree View		
Asymmetric Unit	H+Bond User defined More Info  Show cell axes Z-Clipping			
Auto centre	Powder Label atoms Stereo	X Multiple	Structures	

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.

*	au48 (P21/n) - Mercury 🗕 🗗					o ×			
File Edit Selection Display Ca	alculate CSD-Comr	munity CSD-System CSD-Materials C	SD-Discovery CSD Python A	PI Help					
Pidding Moder: Pidk Atoms Styles + Measurements 👌 🖉 🕼 🗅 Show Labels for [All atoms v with Atom Label v									
Style: Ellipsoid - Labels	Style: Elipsoid  Labels Manage Styles Work  Atom selections:								
Animate Defe	Animate Def Colours → b* c* x + y + y + 7 - 7 + x -90 x +90 y -90 y -90 y -90 ← → ↓ ↑ zoom - zoom -								
Show/F	Hide	9 m i					Structure Navigato		₽×
More In	Information	Structure Information	·				au 49		End
Symme	etry Elements	Chemical Diagram		8		au48	- 1	<b>-</b> ×	
St Voids		Atom List		Current structure:	au48			•	cgroup
Display	y Options	Bond List		Customise					
Manag	ge Styles	Contacts List	- <u>-</u>		Identifier	au48		^	n
View al	long +	Centroids List	1° . Sad	Structure	Literature Reference	Unknown (0)			
Dial bo	DX	Symmetry Operators List	Lá 23	Diagram	Formula	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Au Cl N <sub>4</sub> ,2(F <sub>6</sub>	P),C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N		
Splash :	screen	Distances List	7 m -	Atoms	Compound Name				
loobal	······································	Angles List	₩ <mark>-</mark> ¶	Bonds	Synonym				
		Torsions List		Contacts	Space Group	P 21/n			
		All Angles List		Centroids		a 7.9118(2) b 29.5090	0(10) c		
		All Torsions List		Planes	Cell Lengths	13.0714(3)			
		ŭ 3		Distances	Cell Angles	α.90 β 95.179(3) γ 90	1		
			Č 🌽	Angles	Cell Volume	3039.31			
Display Options				Torsions	Z, Z'	<b>Z</b> : 4 <b>Z</b> ': 0			
Display				All Angles	R-Factor (%)	5.07		~	
Packing Short Conta	a c (rum of vdW ra	dii - 0.25A)	Conta	All Torsions	·				
Asymmetric Unit H-Bond	User defined		Mars 1	-6 <b>-</b>		Close			
Auto centre			More I						s
Reset			Powd	ler			5 S	tructures	
Pross the left mouse button and mouse	the moure to retate t	the structure							

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 istotna 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.

<b>V</b>	au48 (P21/n) - Mercuny	r	0	
File Edit Selection Display Calculate CSD-Community CSD-System	n CSD-Materials CSD-Discovery CSD Python API F 🐧	Packing and S	licing ? ×	
Picking Mode: Pick Atoms Centroids ments 🗄	Show Labels for All atoms vith	Packing	Include atoms	
Style: Capped Sticks  Colour: by Planes age Styles	Work	Show cell axes	O that Fit	
Animate Default view: Packing/Slicing * x- x	+ y- y+ z- z+ x-90 x+90 y-90 y+90 z-90	✓ Label cell axes	● in molecules whose Centroids fit	
Contacts		✓ Pack a: 0,0	O in molecules where Any atom fits	ðΧ
Molecular Shell	<b>1</b>	b: 0,0 ♀ 1,0 ♀ +0.5	in molecules where All atoms fit     Find	d
Graph Sets			Spacegro	oup
Powder Pattern				
Structure Overlay	1. DO	28282		
St Molecule Overlay		Reset 3x3x3	P21/n	
		Slicing		
	ST V X	Show slice		
* 4	× × × 12	Select plane: (0-20) BFDH relative area: 0.168	✓ Show plane	
	× 1224			
-	X The	New Edit	Delete Show bounds	
	ty T	Depth:	10.00	
		A second s	10,00 •	
2		Area:	20,00 🗸	
		Displacement:	0,00 🗢	
L.			Reset	
Display Options		OK	1	
Display			~~ >>	_
✓ Packing Short Conta < (sum of vdW radii - 0.25A)	Contacts	Show hydrogens Depth cue	Tree View	
Asymmetric Unit H-Bond User defined	More Info 💌	Show cell axes Z-Clipping		
Auto centre	Powder	Label atoms Stereo	Structures	
Reset	Powden		Structures	
Press the left mouse button and move the mouse to rotate the structure				

Rys. 4. Okno dialogowe programu Mercury.

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

8	$\frown$	au48 (P21/n) - Mercury		- 🗇 🗙
File Edit Selection Display	Calculate CSD-Community	CSD-System CSD-Materials CSD-Discovery CSD Python API Help		
Picking Mode: Pick Atoms	Centroids	ments 👆 🔎 🕵 🖂 Show Labels for All atoms 🔻 with Atom Label 🔻		
Style: Capped Sticks 🔻 Colour: by	Planes	age Styles Work		
Animate Default view: b	Packing/Slicing Contacts	x x+ y- y+ z- z+ x-90 x+90 y-90 y+90 z-90 z+90 $\leftarrow$ → $\downarrow$ ↑ zoom- zoom+	Structure Navigator	Ð×
	Molecular Shell		au48	Find
5	Graph Sets		Crystal Structures	Spacegroup
	Powder Pattern	😻 Centroids ? 📉	Databases	
5	Structure Overlay	Pick an object from the list below, or in the graphics	4 Structures	
5	Molecule Overlay	window, or right-dick on a list item	au48	P21/n
	T T	Create centroid: Pick atom to select: Pick	Refcode Lists ConQuest Hits Mercury Files	
Display Options		▼ snow 5×		
Display		✓ Label centroid:	<<	>>
Packing Short Cont	ta < (sum of vdW radii - 0.2	A) Contacts Contacts	Tree View	
Asymmetric Unit H-Bond	User defined	More Info 🔻	C S Multiple S	tructures
Reset		Powder OK Cancel	Structu	res
Press the left mouse button and mov	e the mouse to rotate the strue	ture		

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 Cotacts* (Rys. 6).



Rys. 6. Okno dialogowe programu Mercury.

7. Program Mercury umożliwia zapisanie pracy w dowolnej chwlii poprzez kliknięciie zakładki *File/Save as* (Rys. 7). Rozszerzenie .mryx pozwala powrócić do dalszej pracy nad projektem, natomiast rysunek struktury widocznej na ekranie generuję 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 [Å, °]	
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	
Z	
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	
F(000)	
Wymiary kryształu [mm]	
Temperatura [K]	
Długość fali [Å]	
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	
Zakres wskaźników Millera	
I > 2,0 sigma(I)	
Zebrane refleksy	
Refleksy niezależne	
Kompletność do 2 $\theta$ =25,05° [%]	
Dane / parametry uściślane / parametry	
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	
Końcowe wskaźniki R [I>2σ(I)]	
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ -3]	

2. Schematyczny rysunek struktury związku wraz z numeracją atomów.



3. Rysunek rozmieszczenia cząsteczek w sieci krystalicznej wraz zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi oraz międzycząsteczkowymi odziaływaniami typu  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  oraz  $\pi^{\bullet\bullet\bullet}X$ .

#### 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.
- 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.