

# Лекция 8

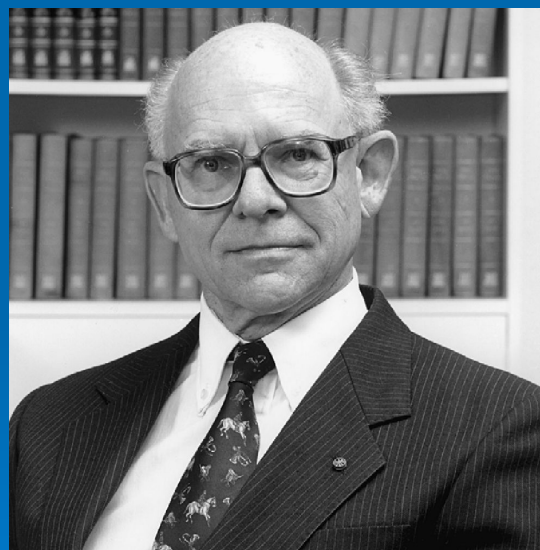
## Химическая связь в кластерах

Кла́стер (*cluster* — скопление) — объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определёнными свойствами.



*Joseph E Mayer*

**Joseph Edward Mayer**  
**1904—1983**



**Frank Albert Cotton**  
1930 - 2007

Professor of Chemistry at  
Texas A&M University

# Кластерные соединения

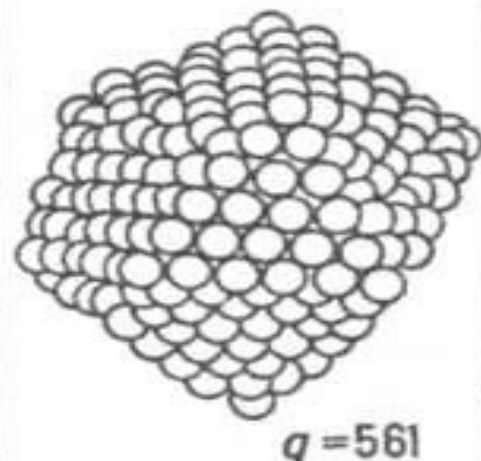
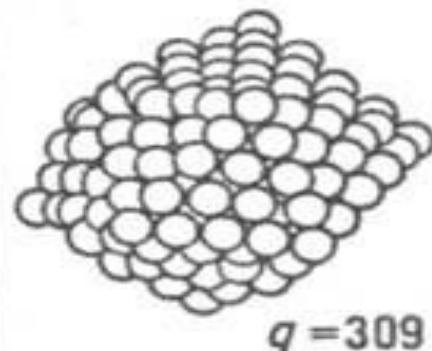
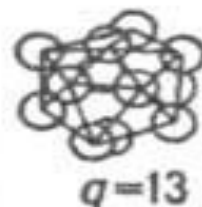
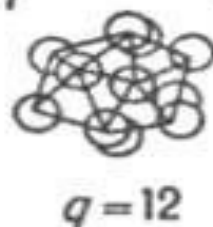
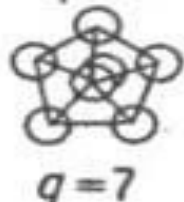
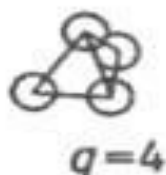
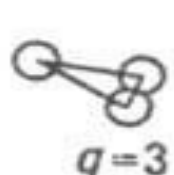
Кластер — химическое соединение, содержащее ковалентную связь между атомами или молекулами.

Кластеры могут быть комплексными соединениями, стабилизируясь лигандами и нейтральными молекулами.

Термин используется и в более широком смысле, обозначая любую группу атомов, промежуточную по размерам между молекулой и твёрдым телом

По числу атомов металла, образующих остов кластерного соедин., - нуклеарности ( $q$ )-кластеры делят на малые ( $q = 3 - 12$ ), средние ( $q = 13-40$ ), крупные ( $q=41-100$ ) и сверхкрупные, "гигантские" ( $q>100$ );).

Кластеры  
 $M_q L_n$



$q$

3-12

13-150

151-21 100

Средний диаметр, нм

0,55-0,80

0,8-2,0

2,0-10,0

Количество  
поверхностных атомов  
 $M$ , в %

100

92-63

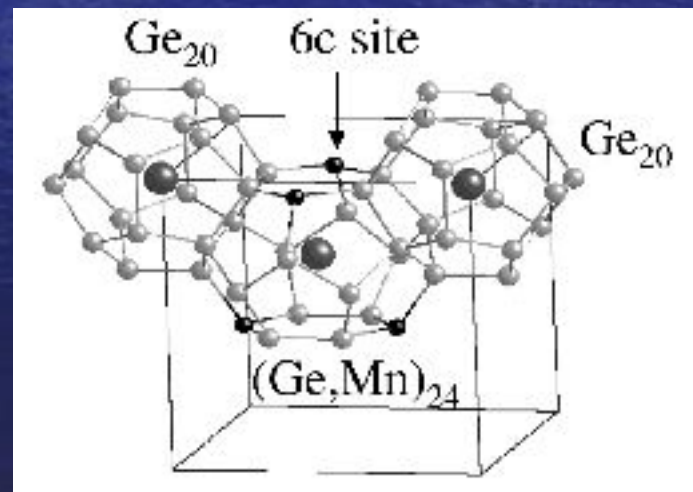
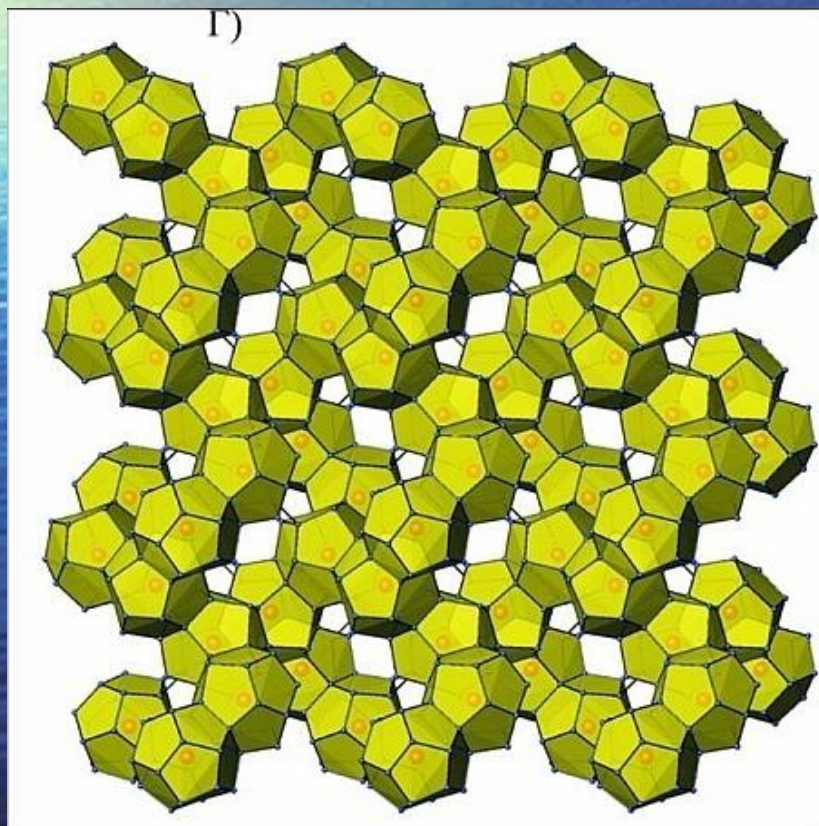
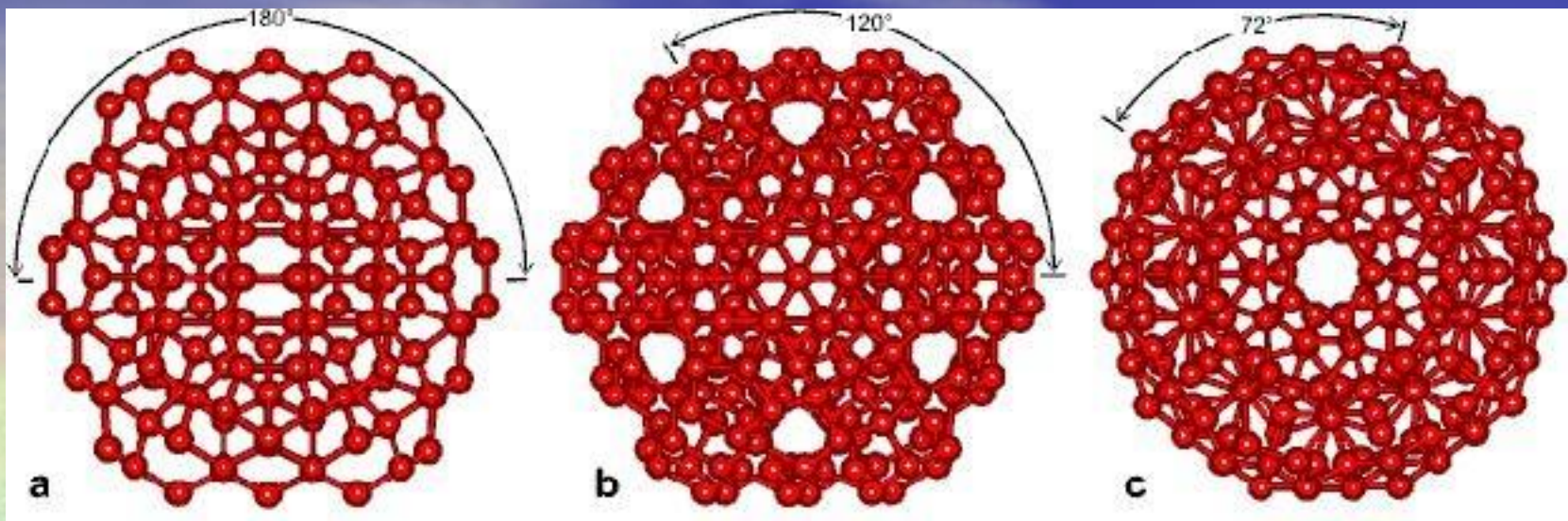
63-15

Число внутренних  
слоев в ячейке  
кластера

0

1-3

4-18





**13-atom Pt  
cluster**

Примером карбонильного кластера с 60 валентными электронами может служить соединение состава  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ . Атомы иридия образуют в пространстве правильный тетраэдр. Шестьдесят валентных электронов складываются из девяти электронов от каждого атома иридия ( $5d^7 6s^2$ ) и по два электрона от каждой молекулы CO.



Одним из представителей кластеров, содержащих 86 электронов, является анион состава  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ . Атомы осмия лежат в вершинах почти правильного октаэдра, а три группы CO координируются к каждому атому металла

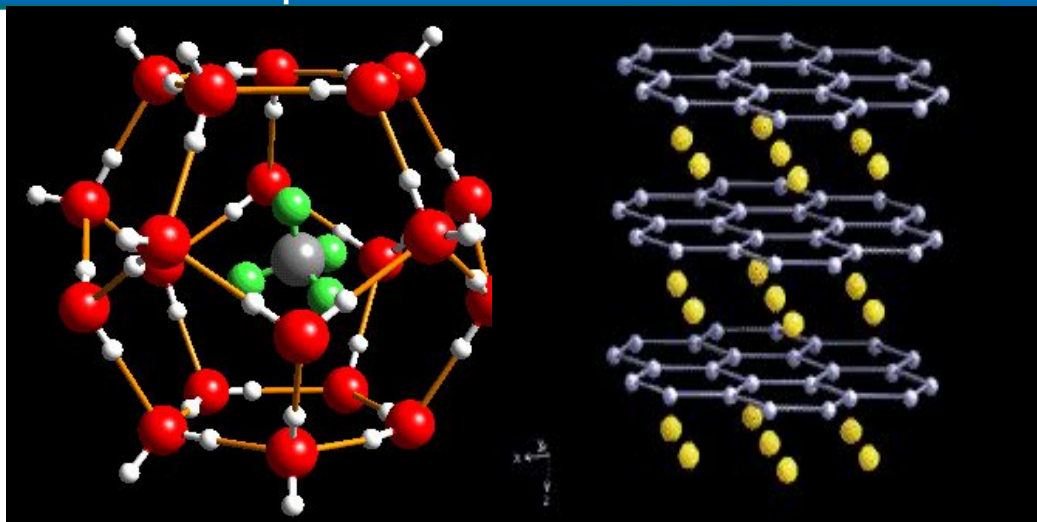
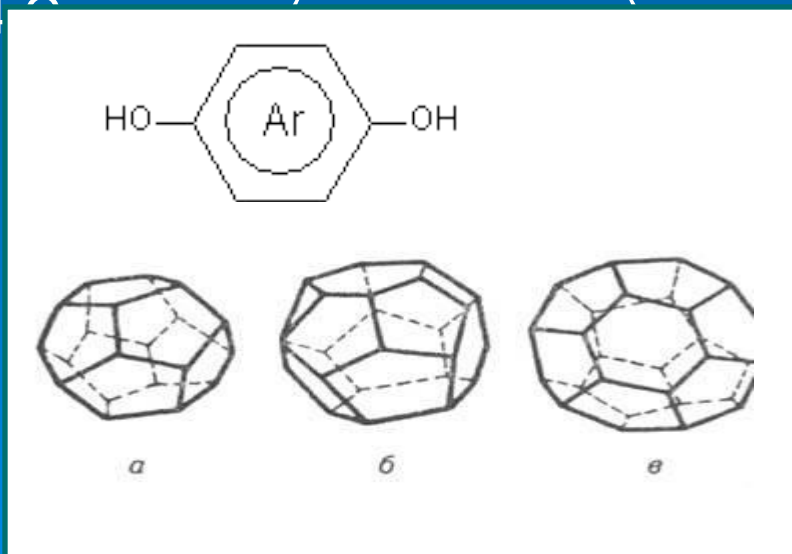
# Клатраты

Клатраты (clatratus — обрешеченный, закрытый решеткой) — соединения включения. Образованы включением молекул вещества («гостя»)

в полости кристаллической решётки, образованной молекулами другого типа («хозяевами»),

Среди решётчатых клатратов в зависимости от формы полости различают:

1. Клеточные (криптатоклатраты), напр. клатраты гидрохинона
2. Газовые клатраты.
3. Канальные (тубулатоклатраты), напр. Клатраты мочевины
4. ...



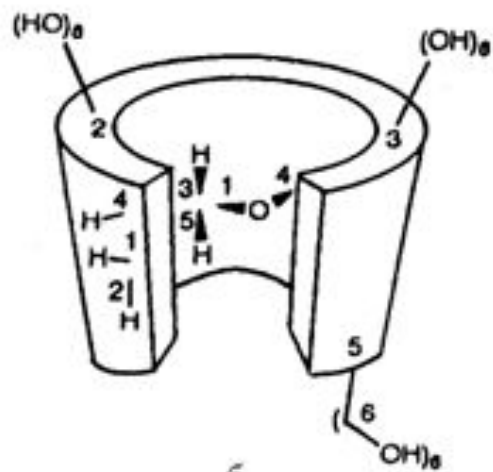
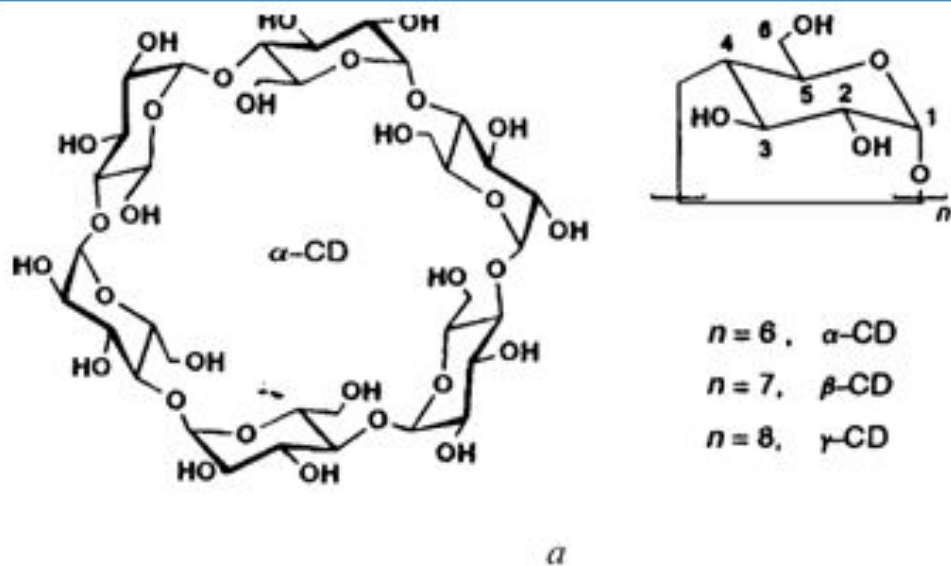


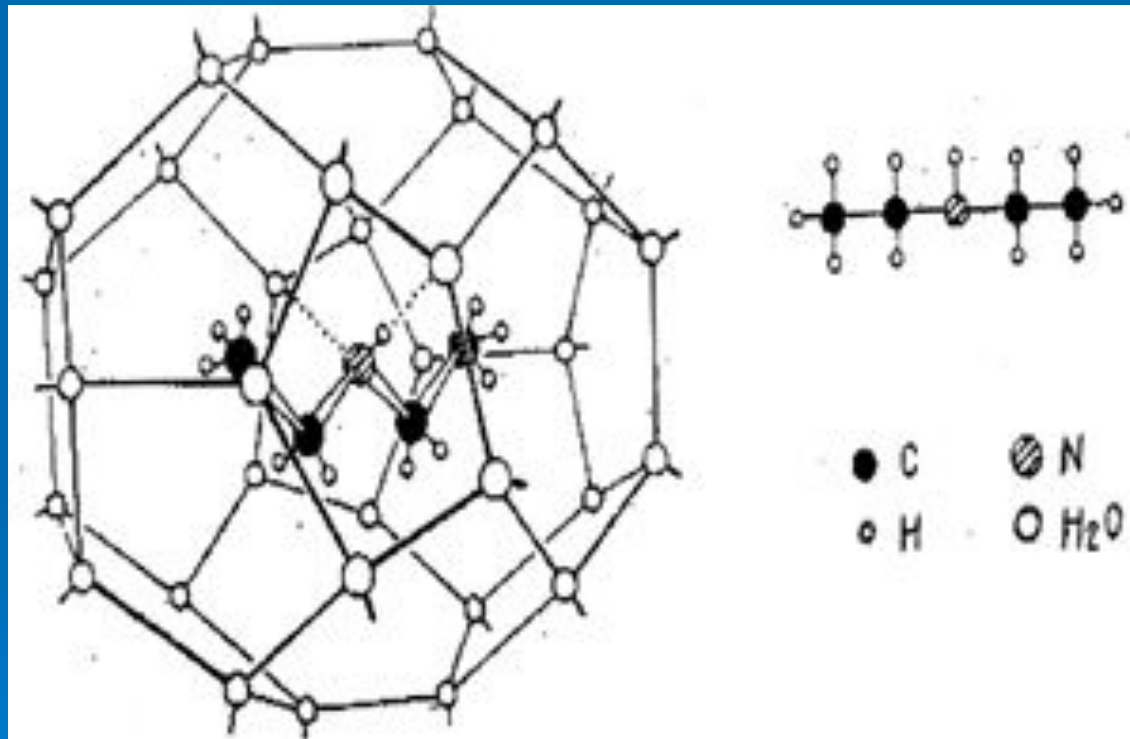
Рис 6. Строение циклодекстринов: а – химическая структура, б – форма

Молекулярные клатраты подразделяют на

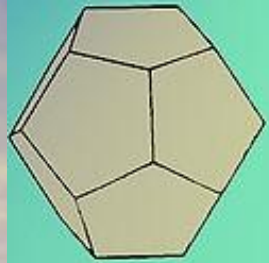
- кавитаты, имеющие полость в виде канала или клетки, напр. соединения циклодекстрина,
- адикваты, у которых полость напоминает корзину



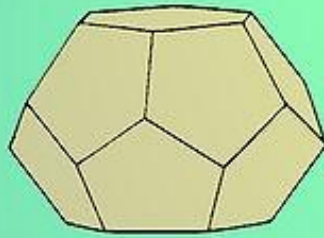
Большинство природных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , изобутан и т. п.) образуют гидраты, которые существуют при определённых термобарических условиях.



Типичная клетка из молекул воды в кристаллической структуре гидрата диэтиламина ДЭА . Структура содержит 12 молекул ДЭА и 104 молекулы воды. Выше температуры плавления ( $-10^\circ\text{C}$ ) раствор ДЭА-вода остается однородным.

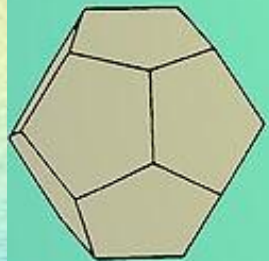
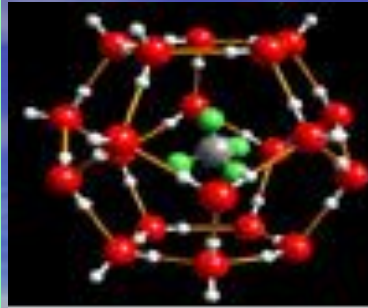


$5^{12}$

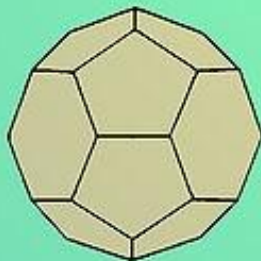


$5^{12} 6^2$

Type I

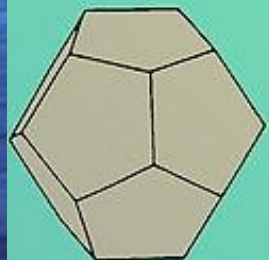


$5^{12}$

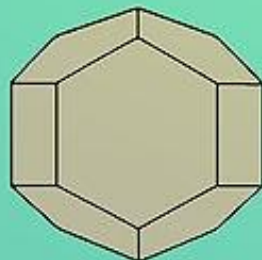


$5^{12} 6^4$

Type II

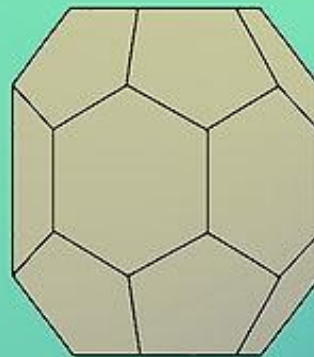


$5^{12}$



$4^3 5^6 6^3$

Type H

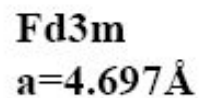
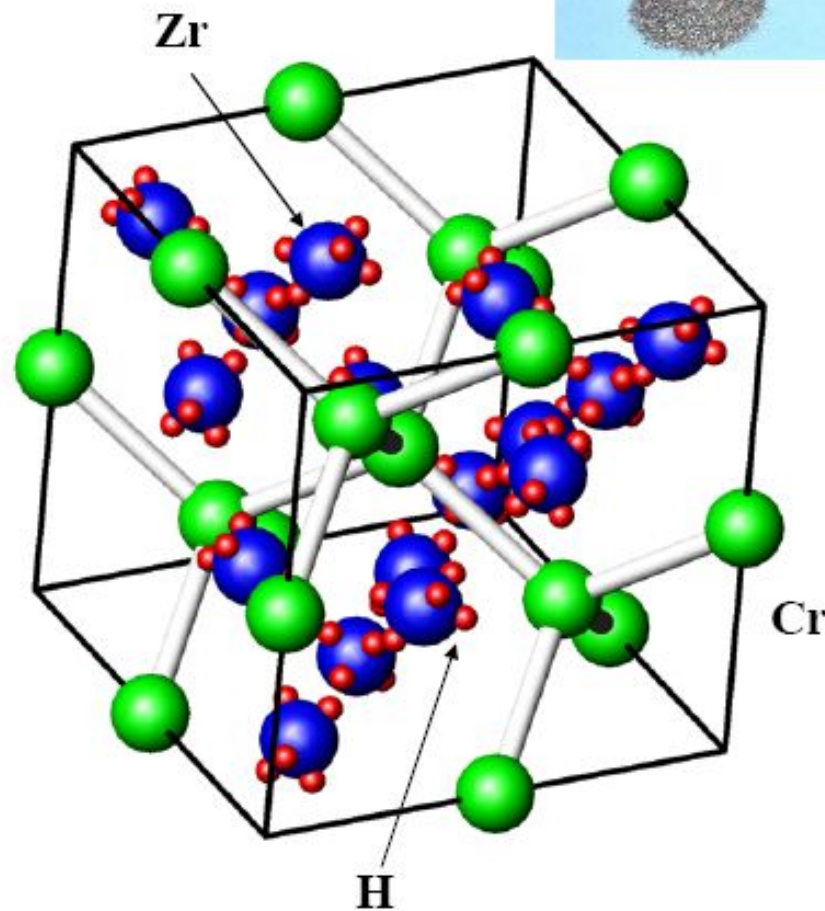
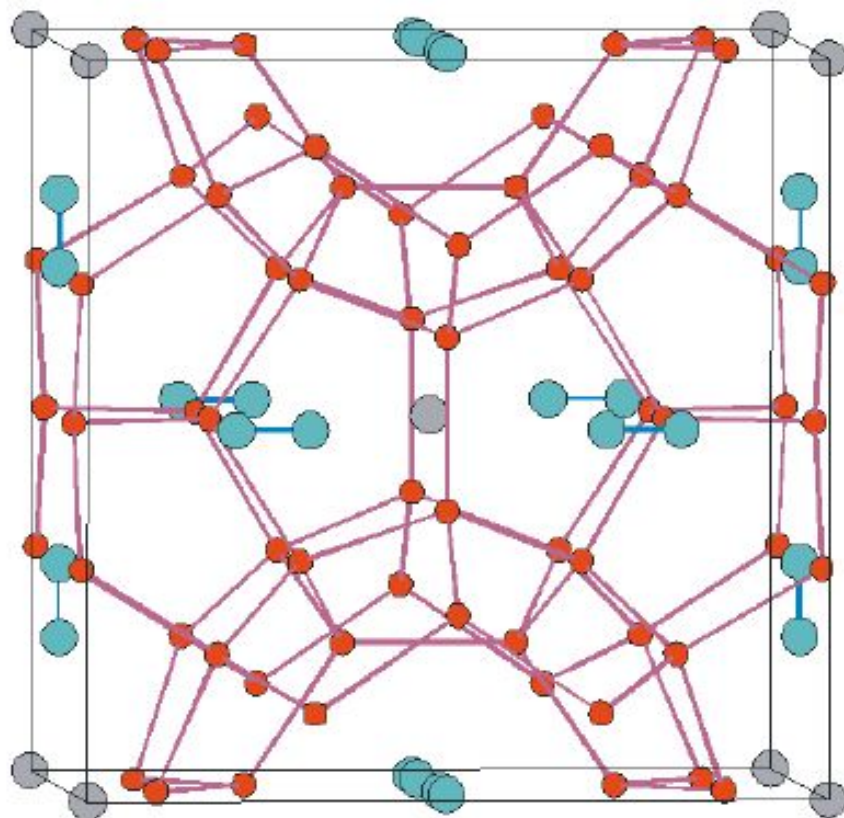


$5^{12} 6^8$

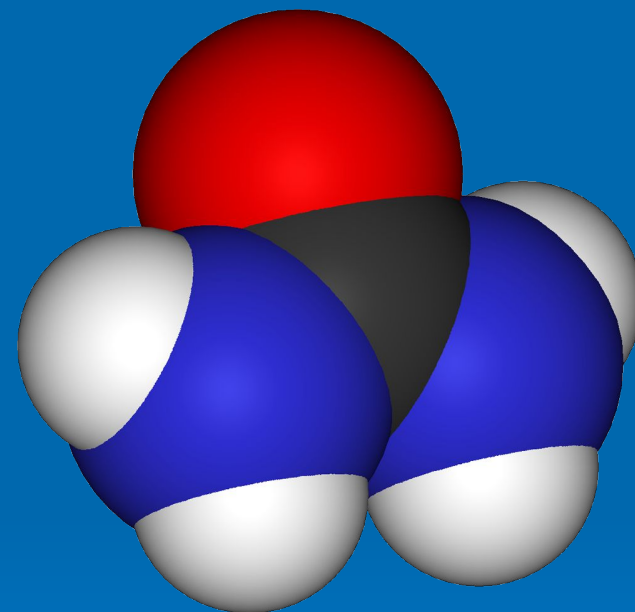
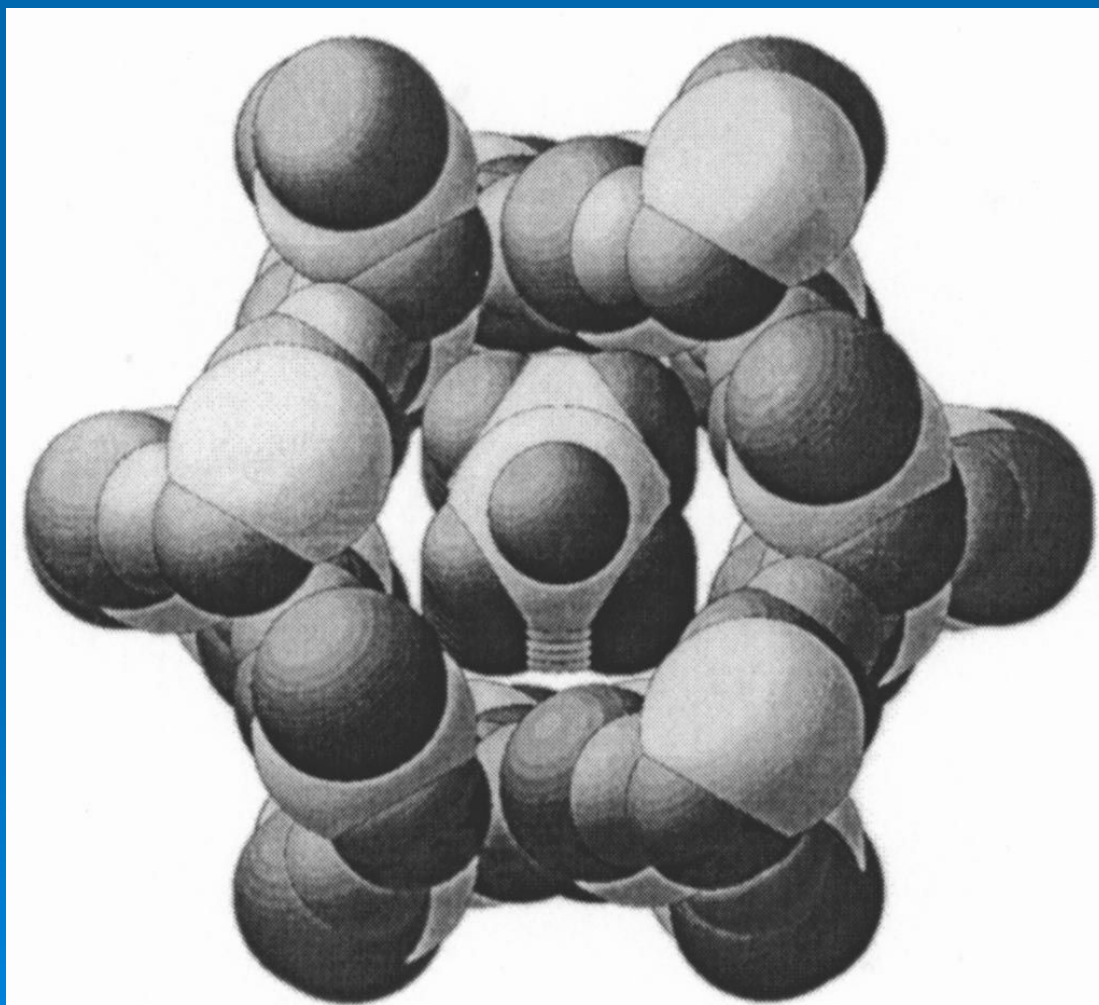


- Благодаря своей клатратой структуре единичный объём газового гидрата может содержать до 160—180 объёмов чистого газа. Плотность гидрата ниже плотности воды и льда (для гидрата метана около  $900 \text{ кг/м}^3$ ).
- Разложение на газ и воду происходит с поглощением большого количества теплоты и к значительному повышению давления.
- Кристаллогидраты обладают высоким электрическим сопротивлением, хорошо проводят звук, и практически непроницаемы для свободных молекул воды и газа. Для них характерна аномально низкая теплопроводность (для гидрата метана при  $273 \text{ К}$  в пять раз ниже, чем у льда).

# Интеркаляты



# Структура каналов мочевины с внедренной молекулой парафина



# *Классическое определение:*

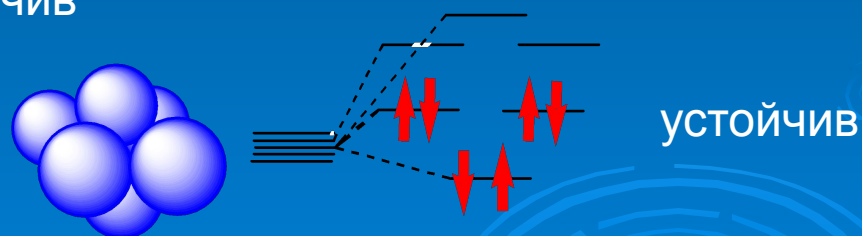
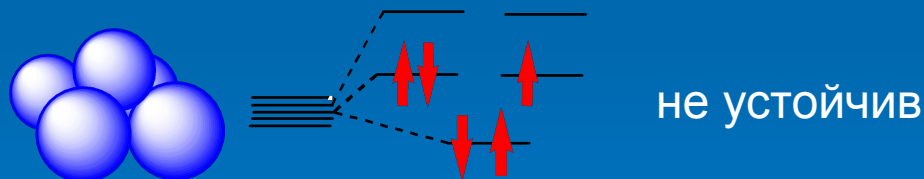
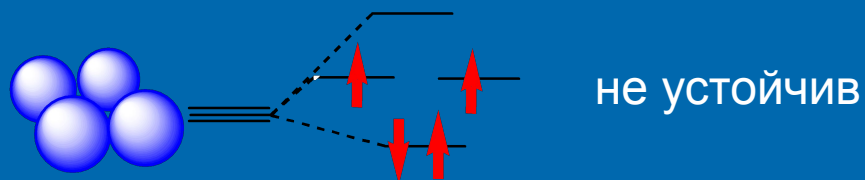
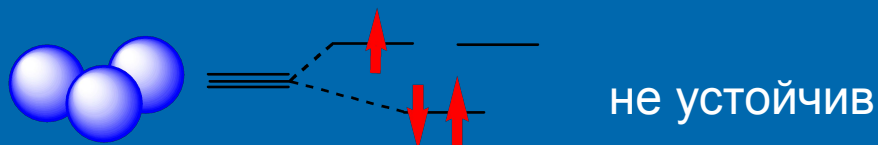
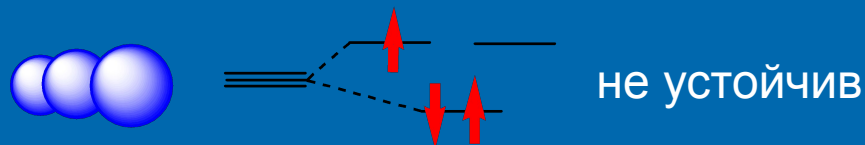
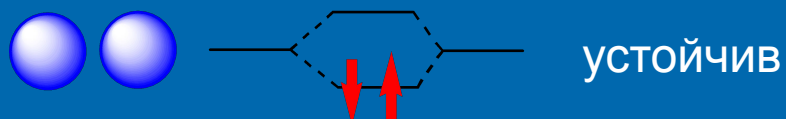
Термодинамическая стабильность клатратов обеспечивается благоприятным расположением молекул в полостях каркаса, вследствие чего слабые межмолекулярные взаимодействия приводят к выигрышу энергии в 20-50 кДж/моль при образовании клатратов по сравнению с энергией компонентов в свободном состоянии

Что такое «слабые взаимодействия»?

это участие Ридберговских (Дюзоновских) орбиталей в связывании компонентов

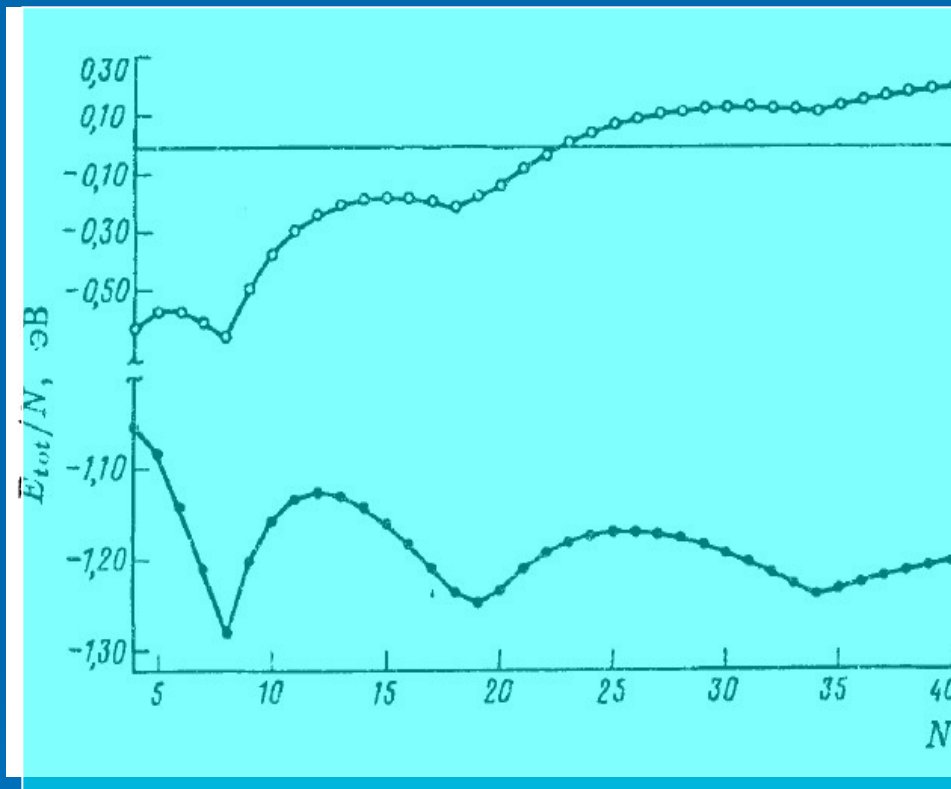
# Как образуются кластеры?

Рассмотрим самое простое – кластеры из атомов водорода

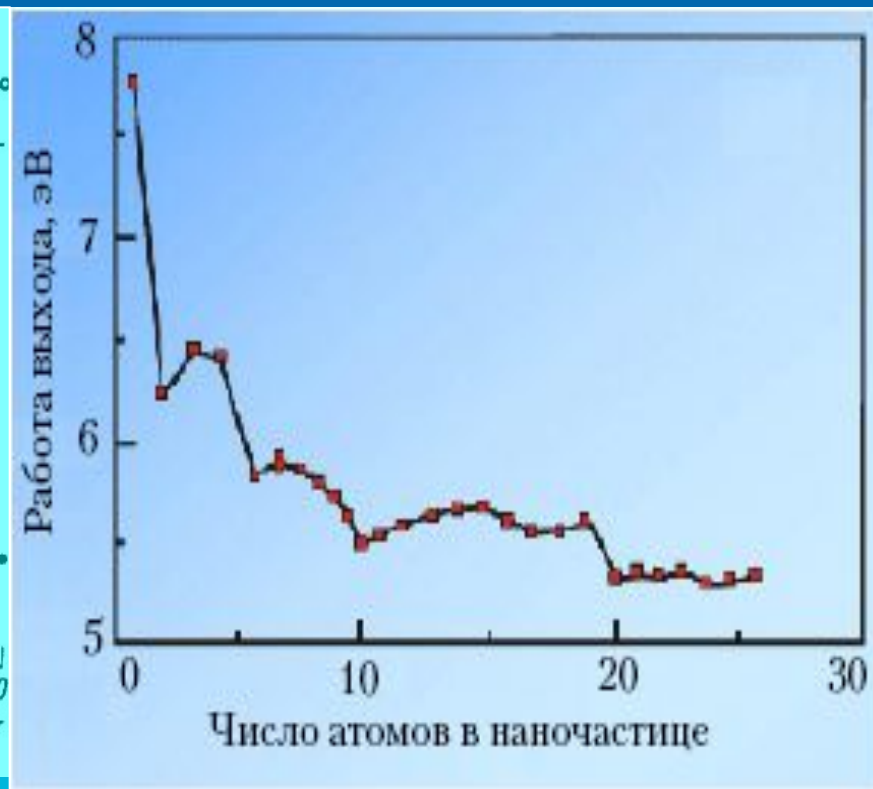


т.е.с увеличением количества участников, полная энергия на один атом должна осциллировать!

## Пример зависимости полной энергии кластера от его размера



Зависимость полной энергии кластера на один атом от числа атомов ( $N$ ) с учетом и без учета обменной энергии

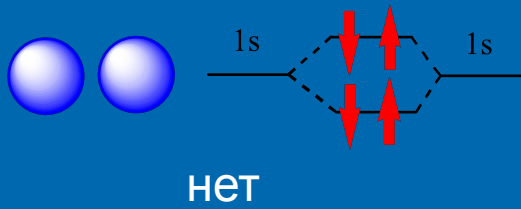


Зависимость потенциала ионизации от числа атомов в наночастице железа

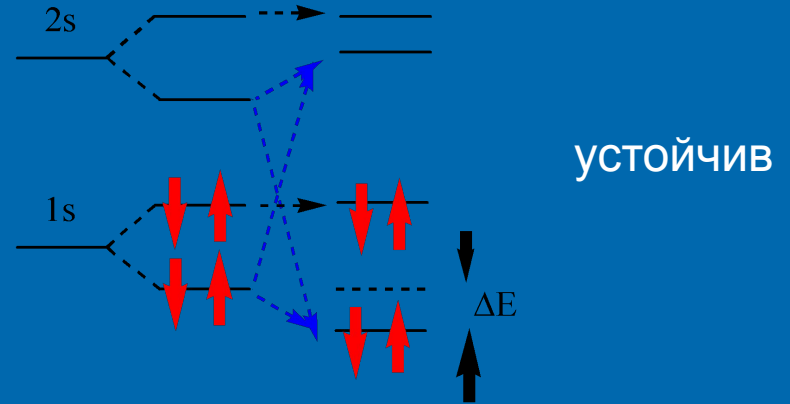


# «Малые» взаимодействия

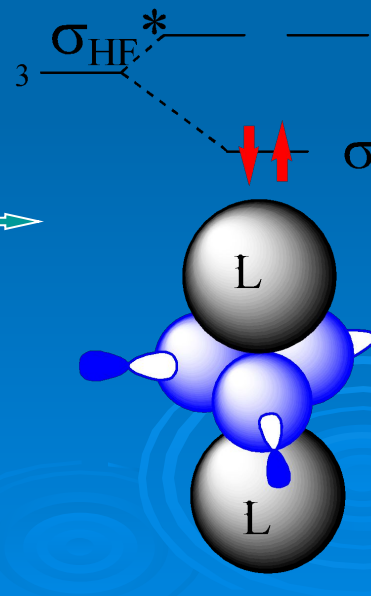
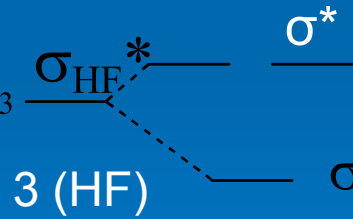
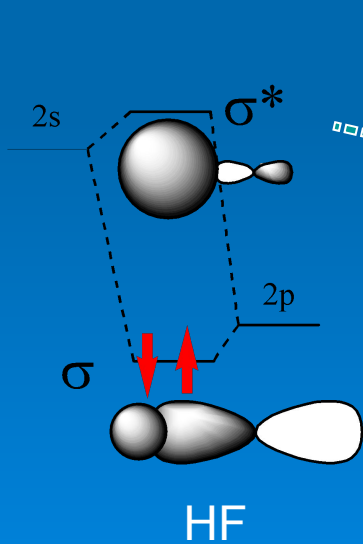
Устойчива ли структура  $\text{He}_2$  ?

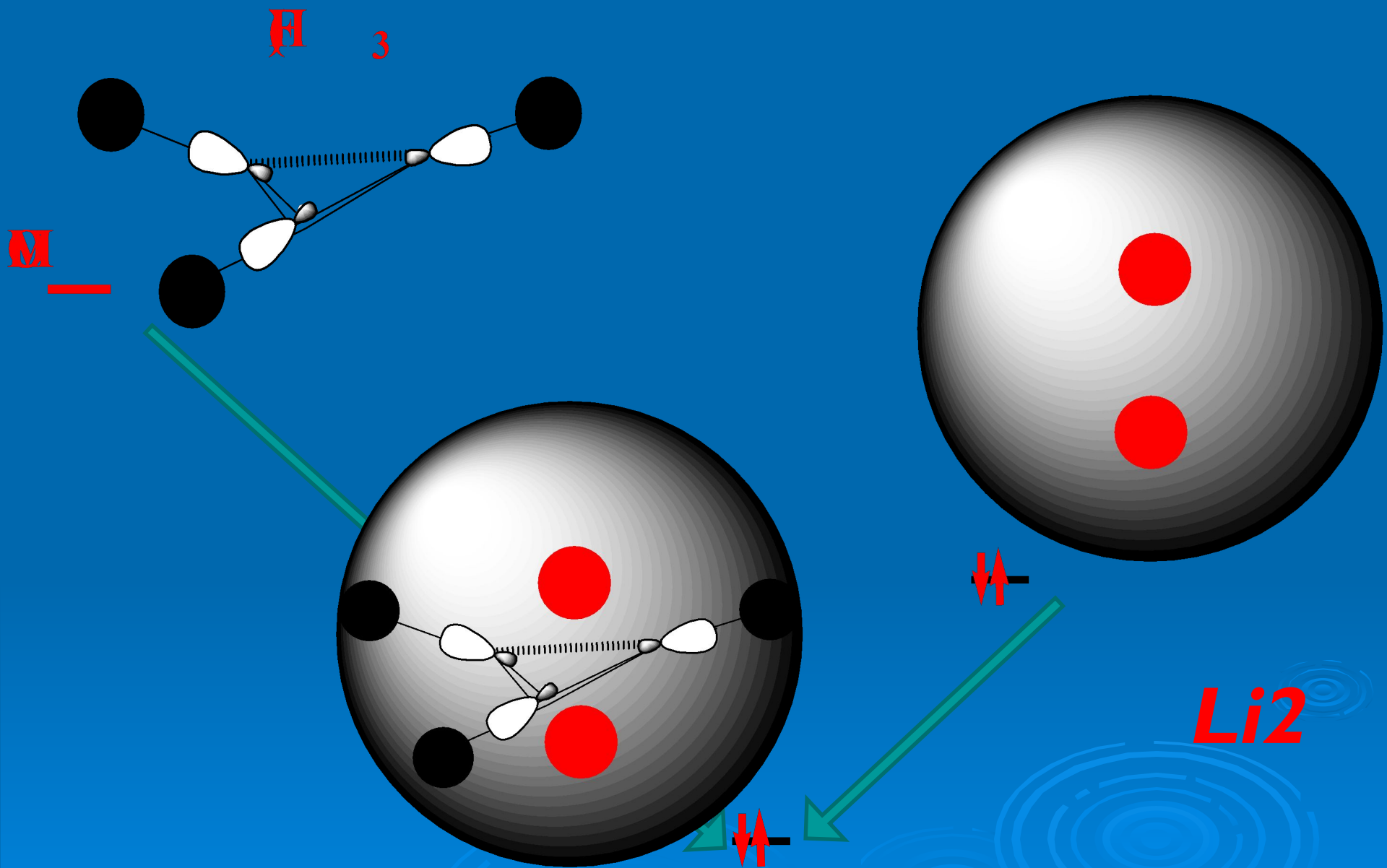


но  $\text{He}_2^*$



Устойчива ли структура  $(\text{HF})_3$  ?



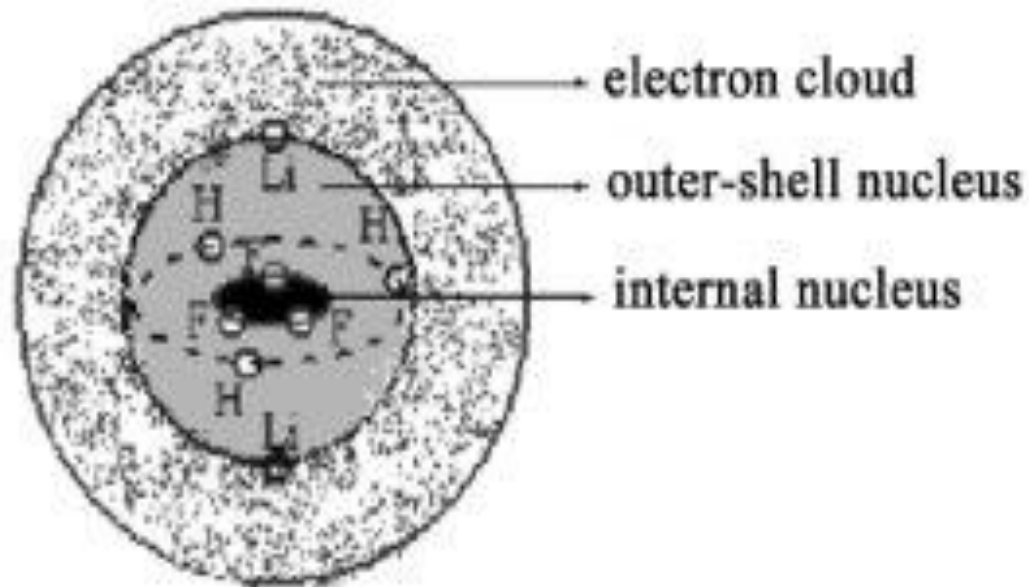


Кластер  $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$  устойчив

# superatom containing double shell nucleus: $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$



(a)

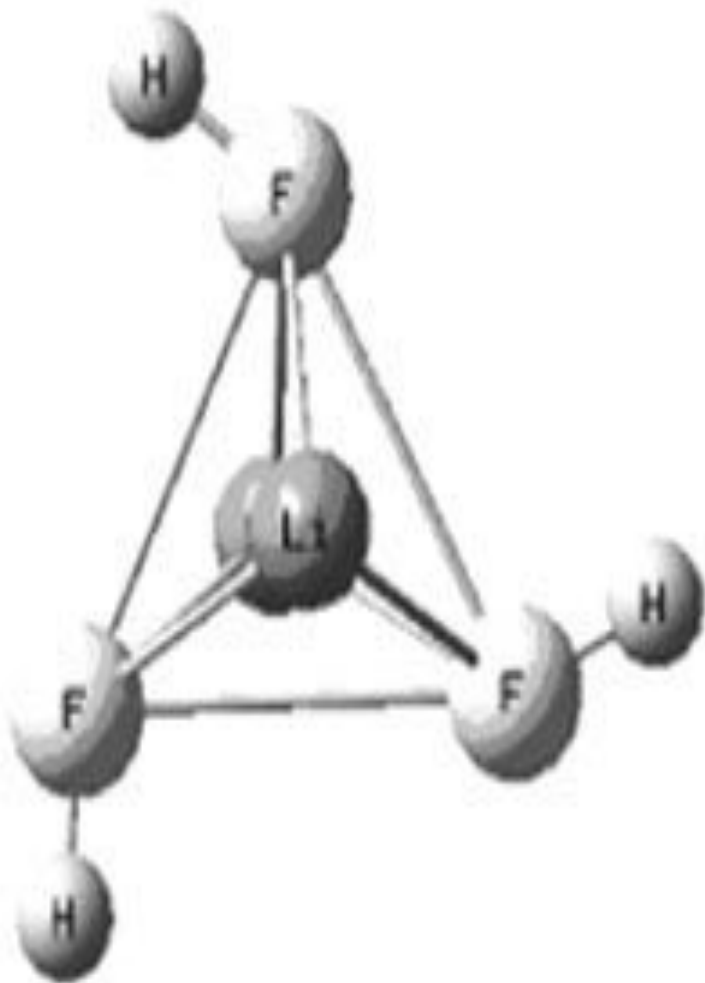


(b)

(a) HOMO plot with the 0.01 contour surfaces for the  $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$  with the distended electron cloud.

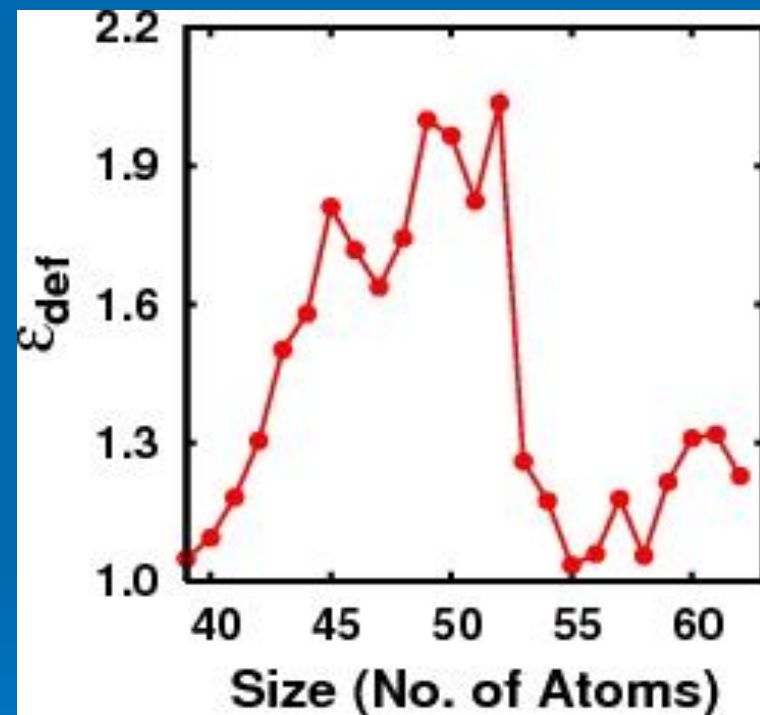
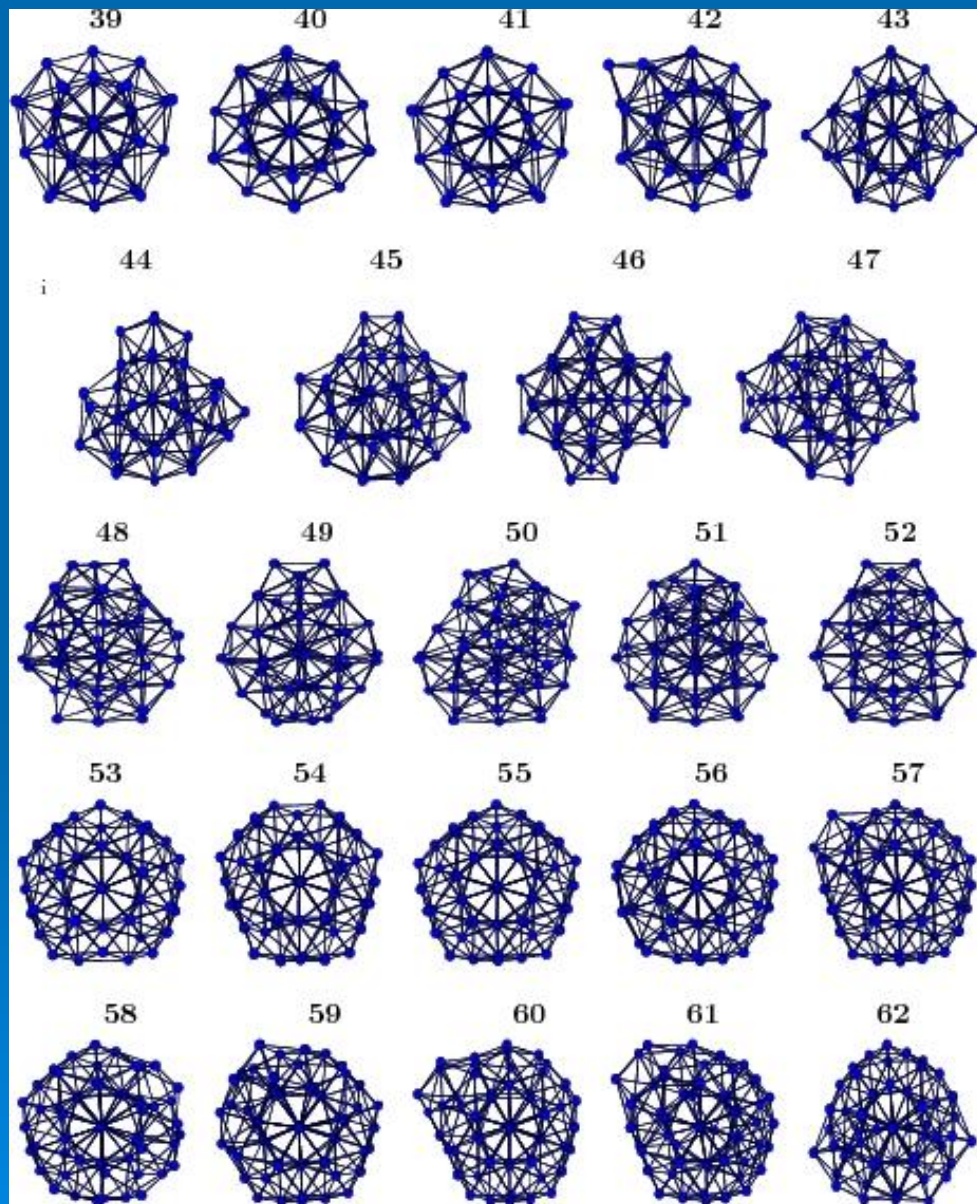
(b) Sketch map of the superatom  $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$  with the double shell nucleus

# Optimale structure and geometrical parameters for $\text{Li}_2(\text{HF})_3$ cluster



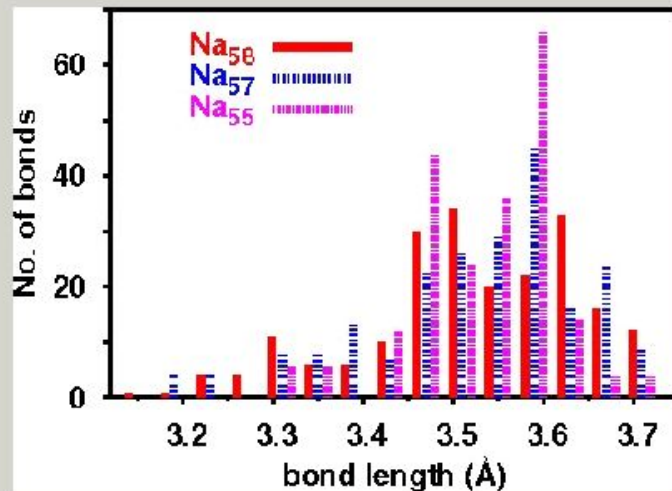
	R	$\nabla^2 \rho(r)$	Q
Li-Li	2.769		Li + 0.24
Li-F	2.072	0.117	F - 0.69
F-F	2.670	0.052	H + 0.53
H-F	0.950	-2.360	
$\angle \text{FFF}$	60.0		

# GS geometry of $\text{Na}_n$ ( $n=39-62$ )

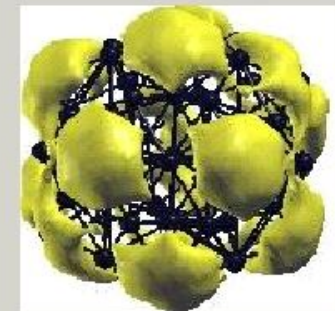


◆ Deformation parameter

# Electronic Effect - Connectivity



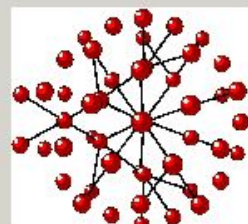
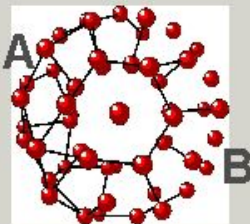
Side A



Side B

◆ Isosurface of ELF at 0.79 in Na<sub>58</sub>

$R_{ij} \leq 3.45$



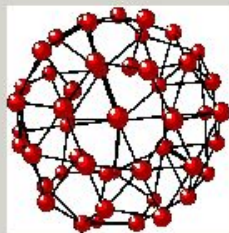
◆ Connectivity of short bond lengths

Na<sub>58</sub> : strongest but inhomogeneous

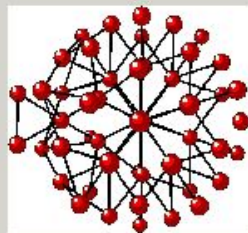
Na<sub>57</sub> : intermediate between Na<sub>58</sub> and Na<sub>55</sub>

Na<sub>55</sub> : weak but homogeneous

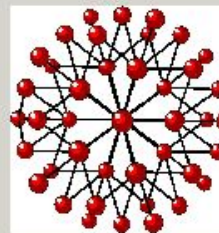
$R_{ij} \leq 3.55$



Na<sub>58</sub>



Na<sub>57</sub>



Na<sub>55</sub>

## «Малые» взаимодействия

- Кластер  $(HF)_3$  стабилен в над-кластере  $Li(HF)_3Li$  после получения двух электронов с образованием аниона  $[(HF)_3]^{2-}$
- Кластер  $VSi_{16}F$  имеет ионную связь
- Кластер  $Pt_{13}$  из 13 атомов Pt приобретает магнитные свойства
- Подобные кластеры выступают как единое целое – как индивидуальные атомы – **суператомы,**

***Но совершенно других элементов !***

### Кластеры алюминия

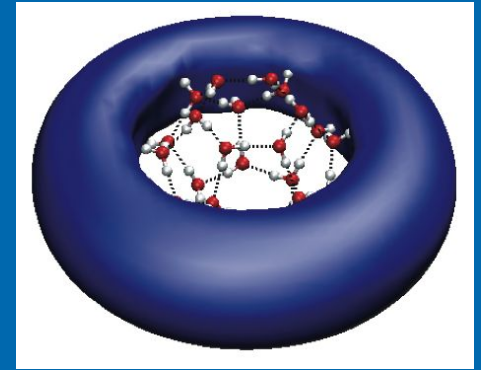
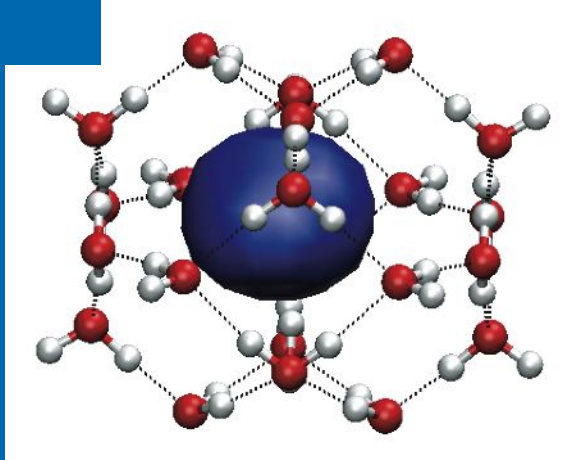
$Al_7$  = свойства, идентичные атому германия Ge .

22 валентных электрона, и конфигурация  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^2$ .

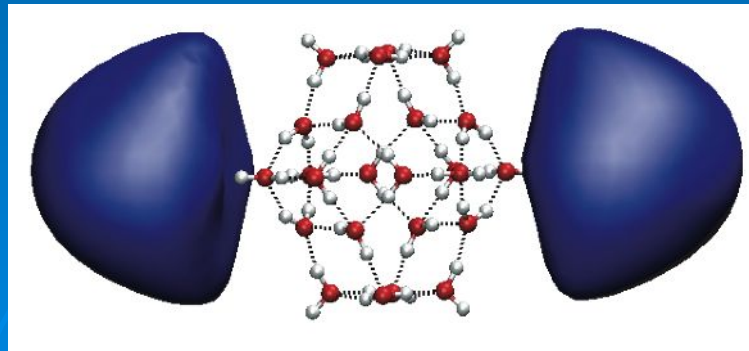
$Al_{13}$  = свойства, идентичные атому галогена, более похожим на атом Cl.

$Al_{14}$  = свойства, идентичные атому щелочного металла

# Inherent structure and excess electron dynamics of water cluster anions, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$

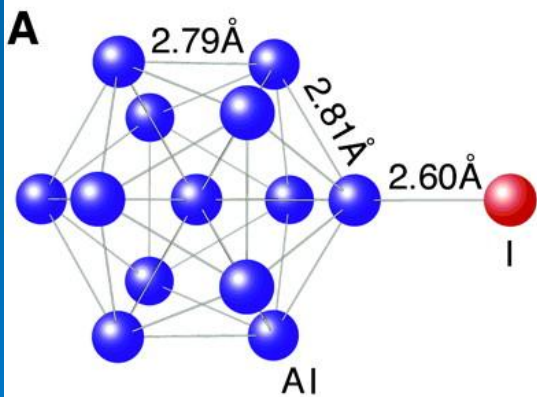
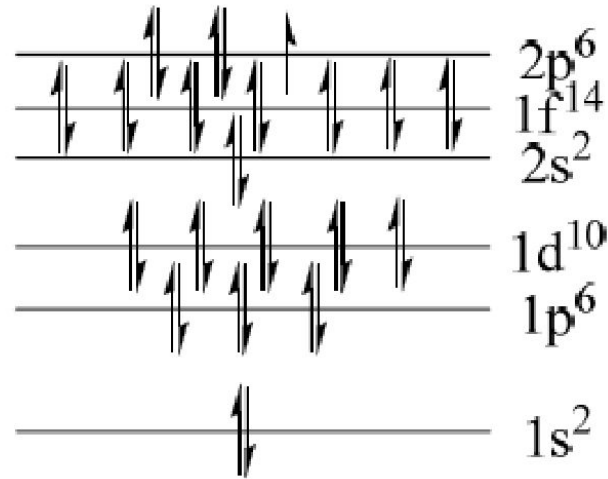
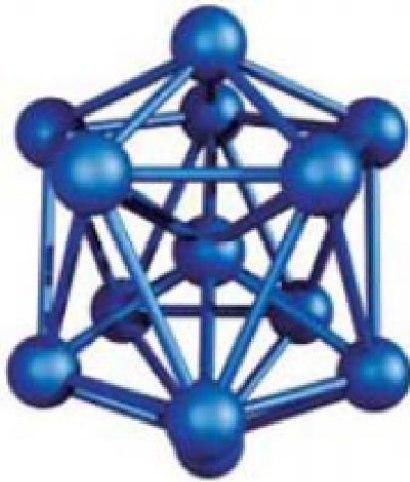


John M. Herbert  
*Department of Chemistry*  
*University of California, Berkeley*

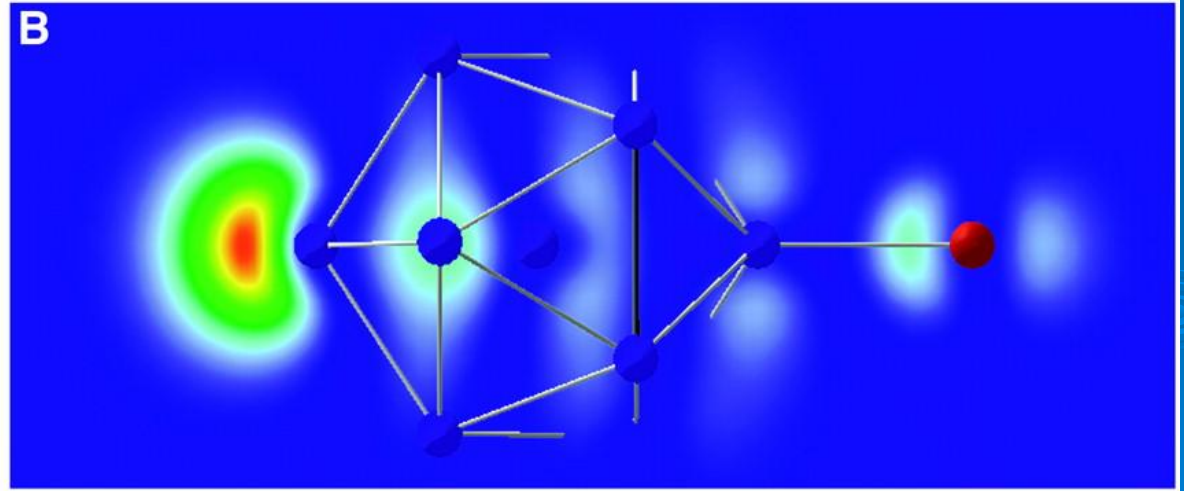




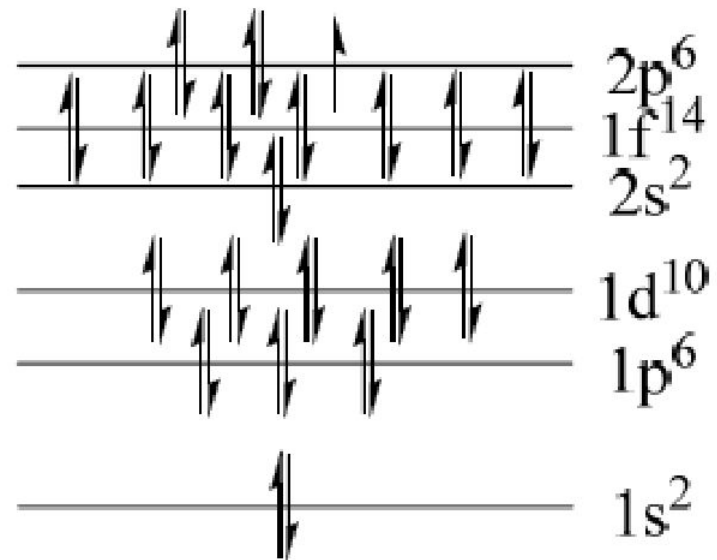
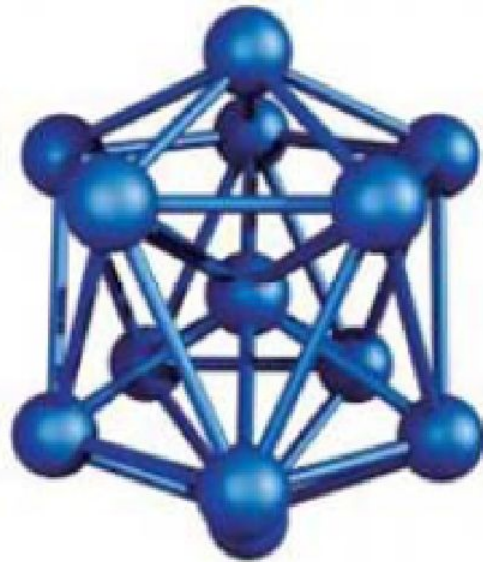
# Структура икосаэдра $Al_{13}$ - кластера и его «суперорбитали»



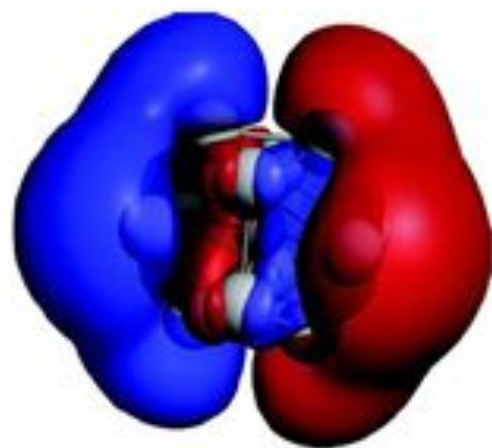
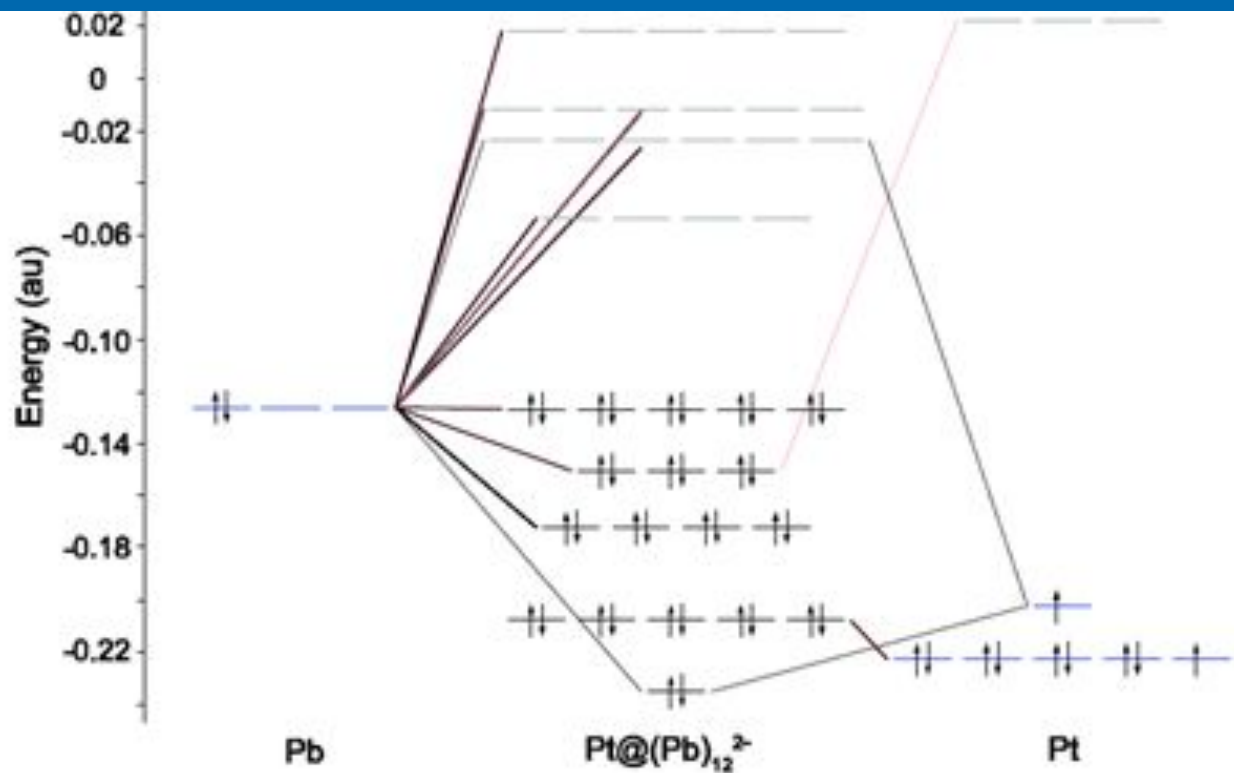
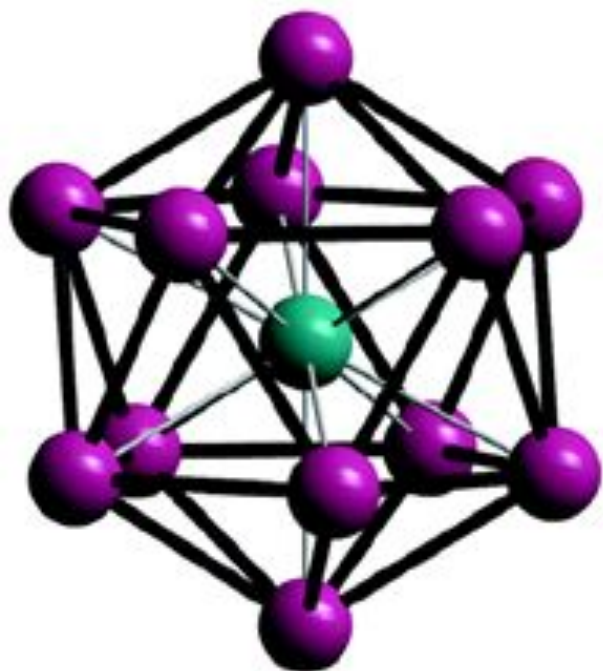
свойствам идентичен  
***Brt***,



Charge density map of the HOMO



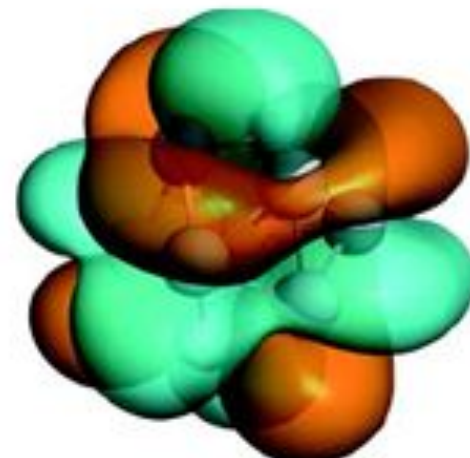
The icosohedral structure of  $\text{Al}_{13}$  and its electron count 2 are shown (also the ordering of cluster orbitals by the jellium model).



HOMO-1

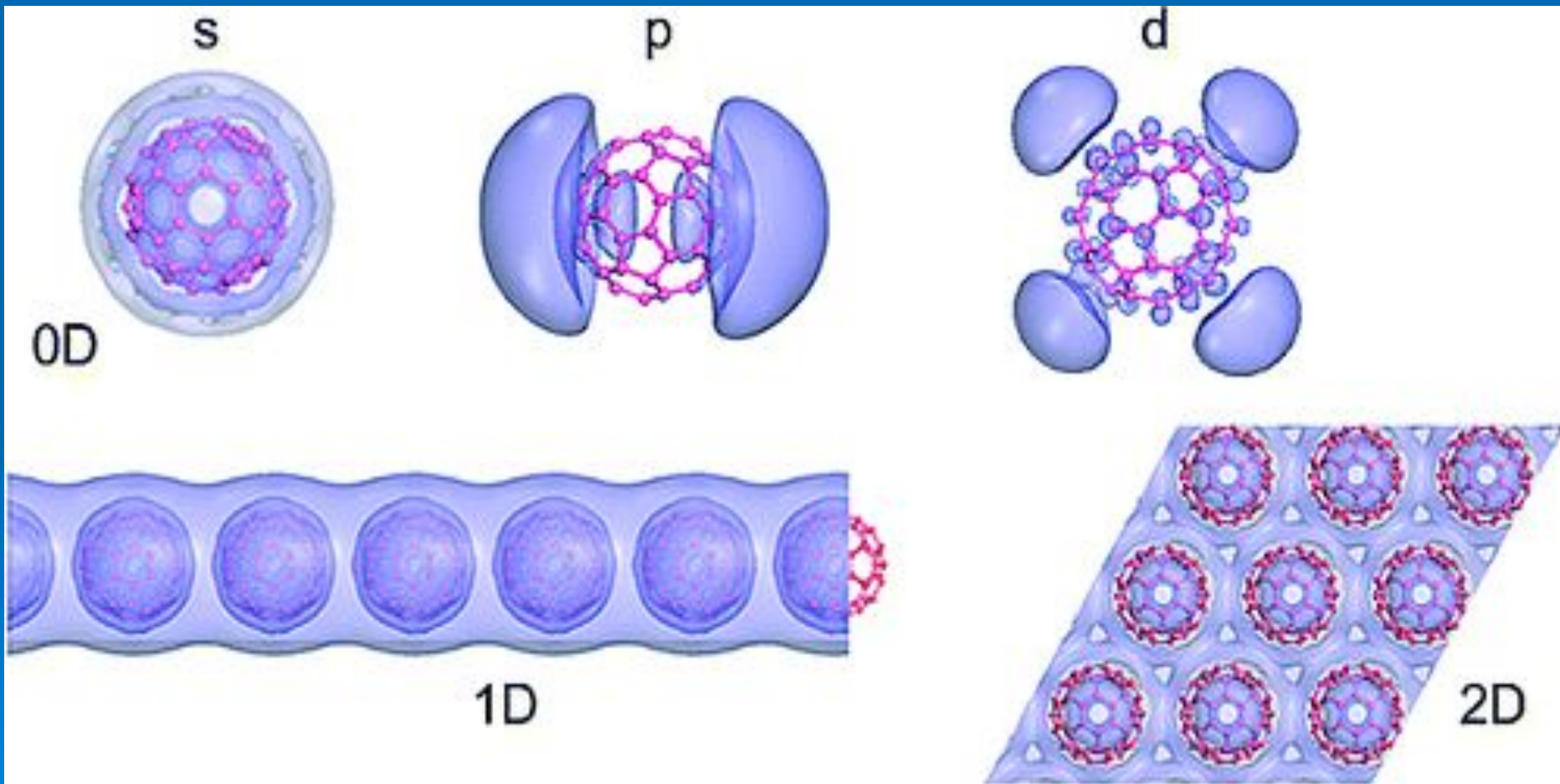


HOMO

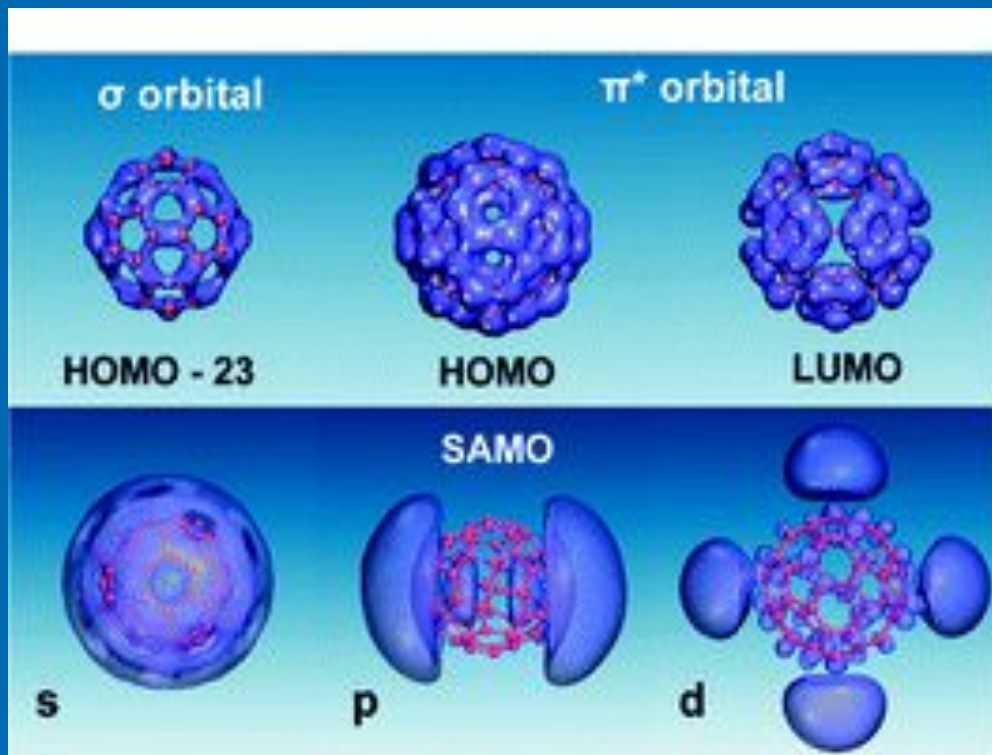


LUMO

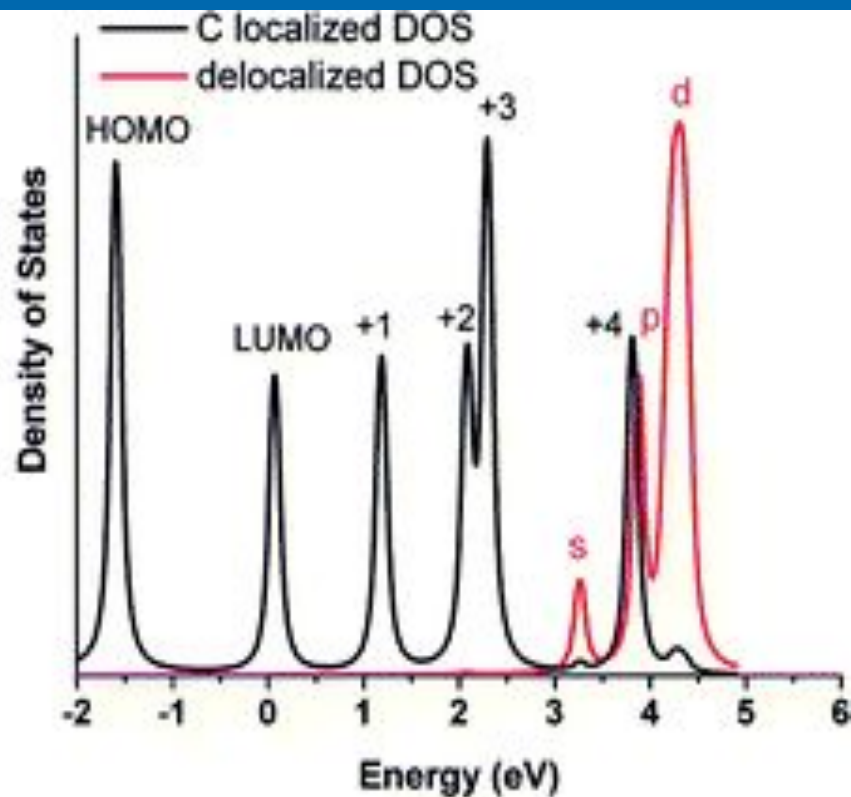
# The Superatom States of Fullerenes and Their Hybridization



# The Superatom States of Fullerenes and Their Hybridization



(a)



(b)

- a) DFT calculated orbitals of the  $\sigma$  (HOMO and LUMO) and s-, p-, and d-SAMO states.
- b) Density of states of a single C<sub>60</sub> molecule (black line) and that not bound C atoms (red line). The energy of LUMO is set to zero.

атомы алюминия могут соединяться в упорядоченные устойчивые кластеры, мимикрирующие под другие элементы периодической таблицы.

Так, опыты показали, что упорядоченная группа из 13 атомов алюминия выступает в химических реакциях "в роли" единственного атома иода, то есть ведёт себя как иод. А 14-атомный алюминиевый кластер словно "превращается" в бериллий. В химическом плане.

## Кластеры алюминия

$Al_7$  = свойства, идентичные атому германия Ge .

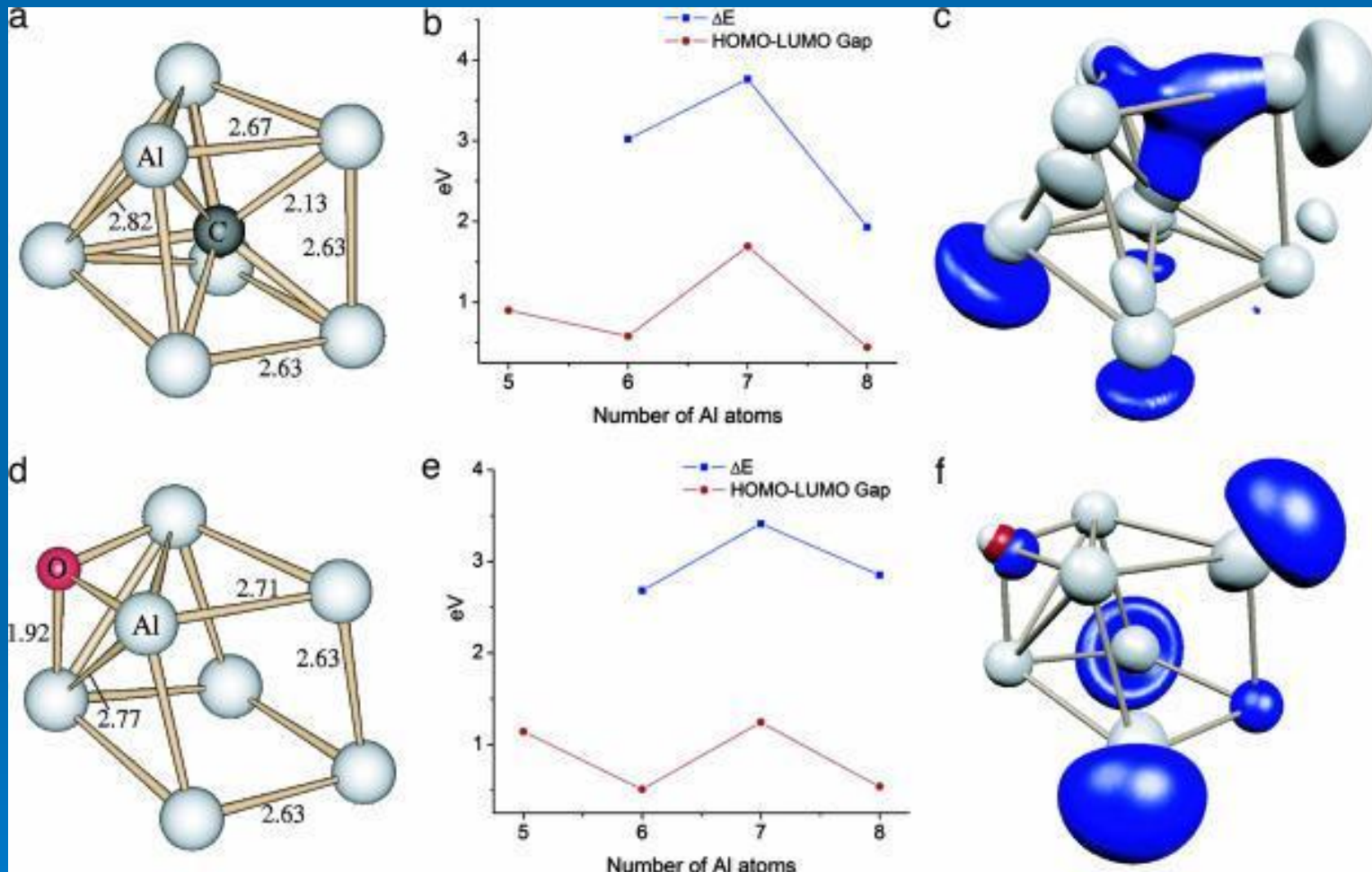
$Al_{13}$  = свойства, идентичные атому галогена, более похожим на атом Cl.

$Al_{14}$  = свойства, идентичные атому щелочного металла

$Al_{23}$  = ?

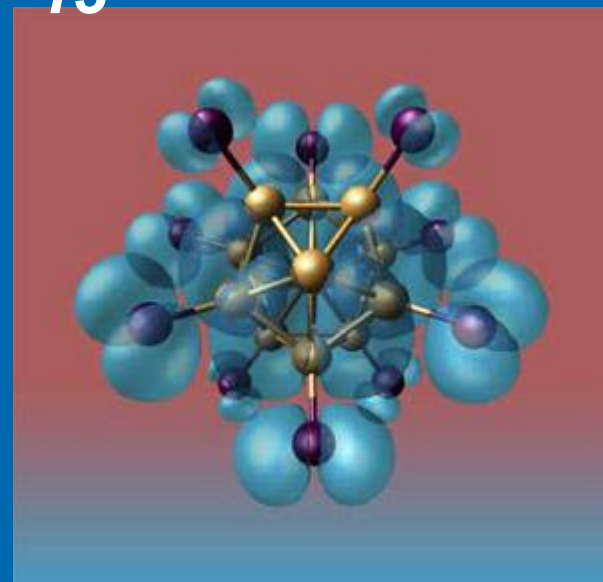
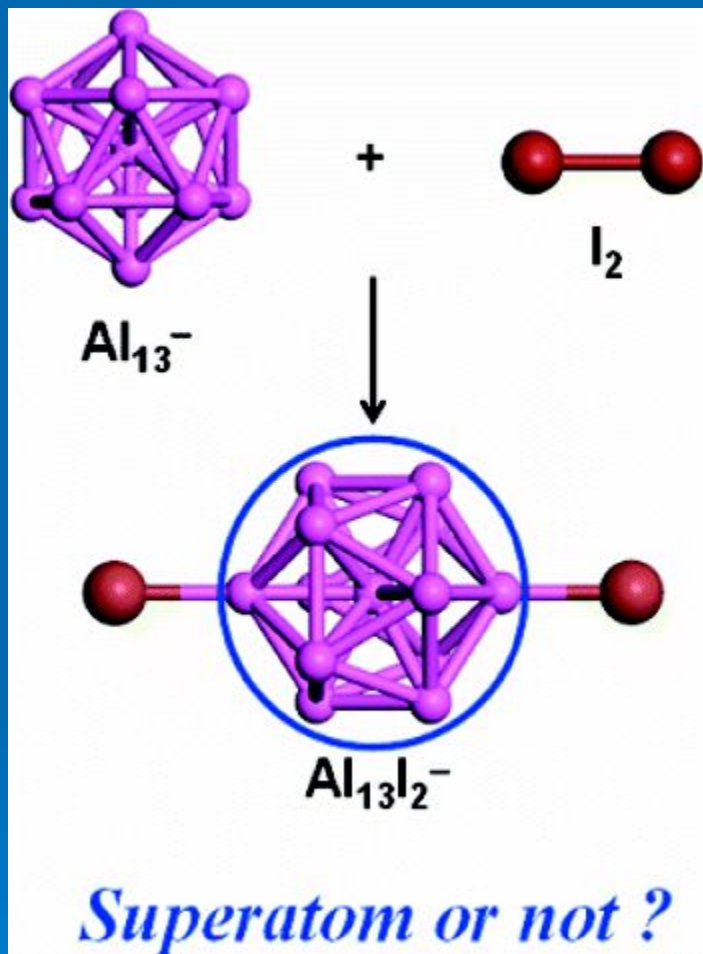
$Al_{37}$  = ?

# Кластеры $(Al)_7C$ и $(Al)_7O$



имитация GeC    GeO

# “суператом” $Al_{13}$

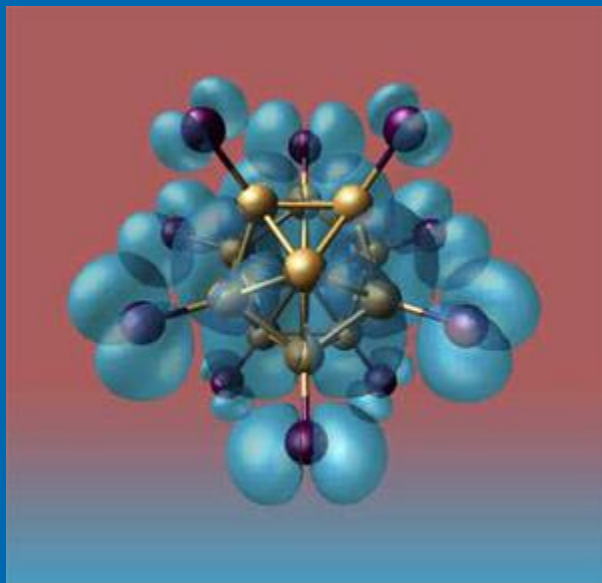


вид электронных оболочек кластеров  $Al_{13}$ ,  $Al_{23}$  и  $Al_{37}$  похож не на образующие их атомы Al, а на атомы благородных газов (по крайней мере, в описанной реакции окисления).

(img.slate.msn.com)



Суператомы — кластеры, образованные атомами определенного элемента, свойства которых неожиданно оказываются похожими на свойства отдельных атомов совершенно других элементов (изображение с сайта [img.slate.msn.com](http://img.slate.msn.com))



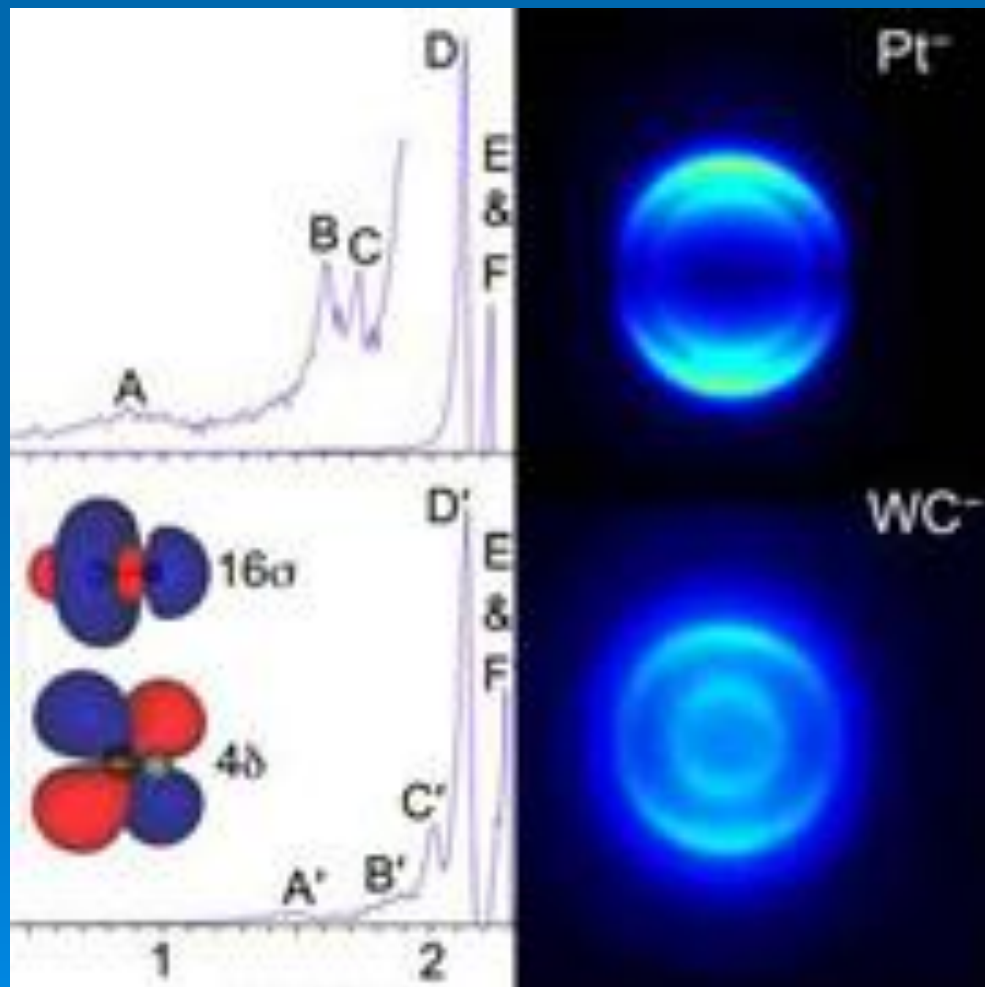
вид электронных оболочек кластеров  $Al_{13}$ ,  $Al_{23}$  и  $Al_{37}$  похож не на образующие их атомы Al, а на атомы благородных газов (по крайней мере, в описанной реакции окисления).

Например, электронную структуру кластера  $Al_7^-$ , имеющего 22 валентных электрона, можно записать как  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^2$ .

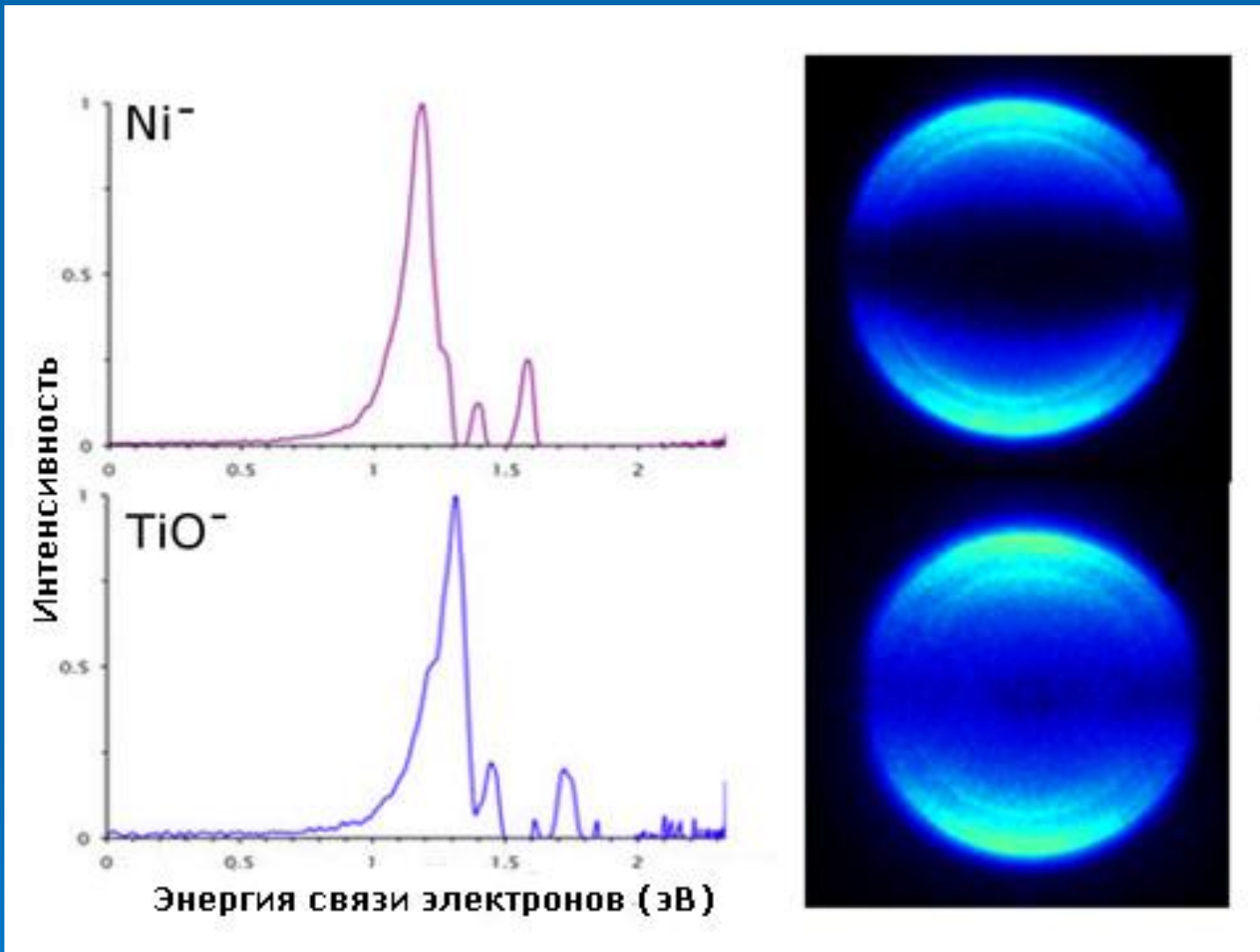
Группа профессора Андреаса Шмидта-Отта (**Andreas Schmidt-Ott**)  
Группа профессора Андреаса Шмидта-Отта (**Andreas Schmidt-Ott**)  
и доктора Кристиана Пейнеке (**Christian Peineke**)  
нашла такие же устойчивые "положения" для серебра, число атомов для этого элемента **9, 13 и 55**.



Если они нагрели серебряную спираль до температуры 900 градусов Цельсия (чуть ниже температуры плавления металла). Над нитью, находящейся в атмосфере инертного газа аргона, образовался пар из атомов Ag, которые соединились между собой и образовали суператомы, имеющие небольшой положительный заряд (благодаря примеси атомов калия, который часто сопутствует Ag).



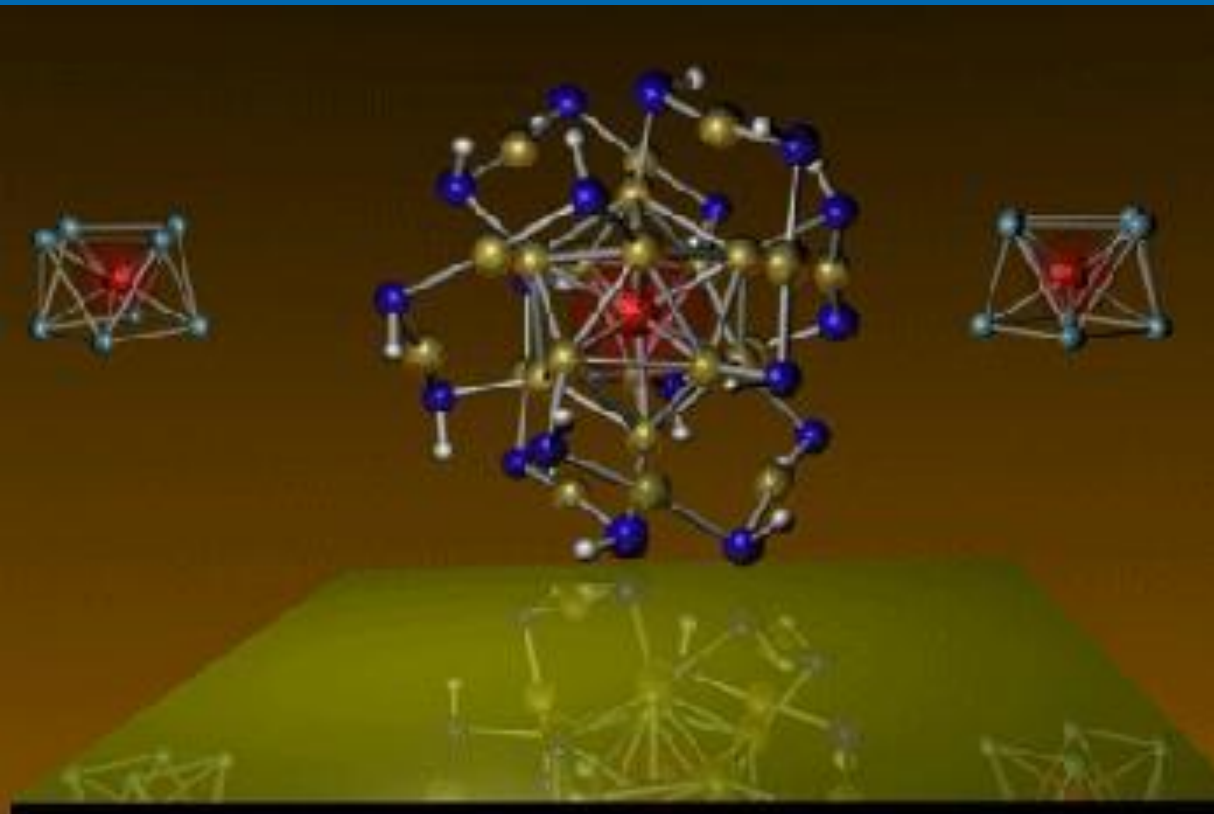
Сравнение данных, полученных при изучении платины и "изоэлектронного" ей карбида вольфрама, показало, что перед учёными практически братья-близнецы (фото Castleman lab, Penn State University).

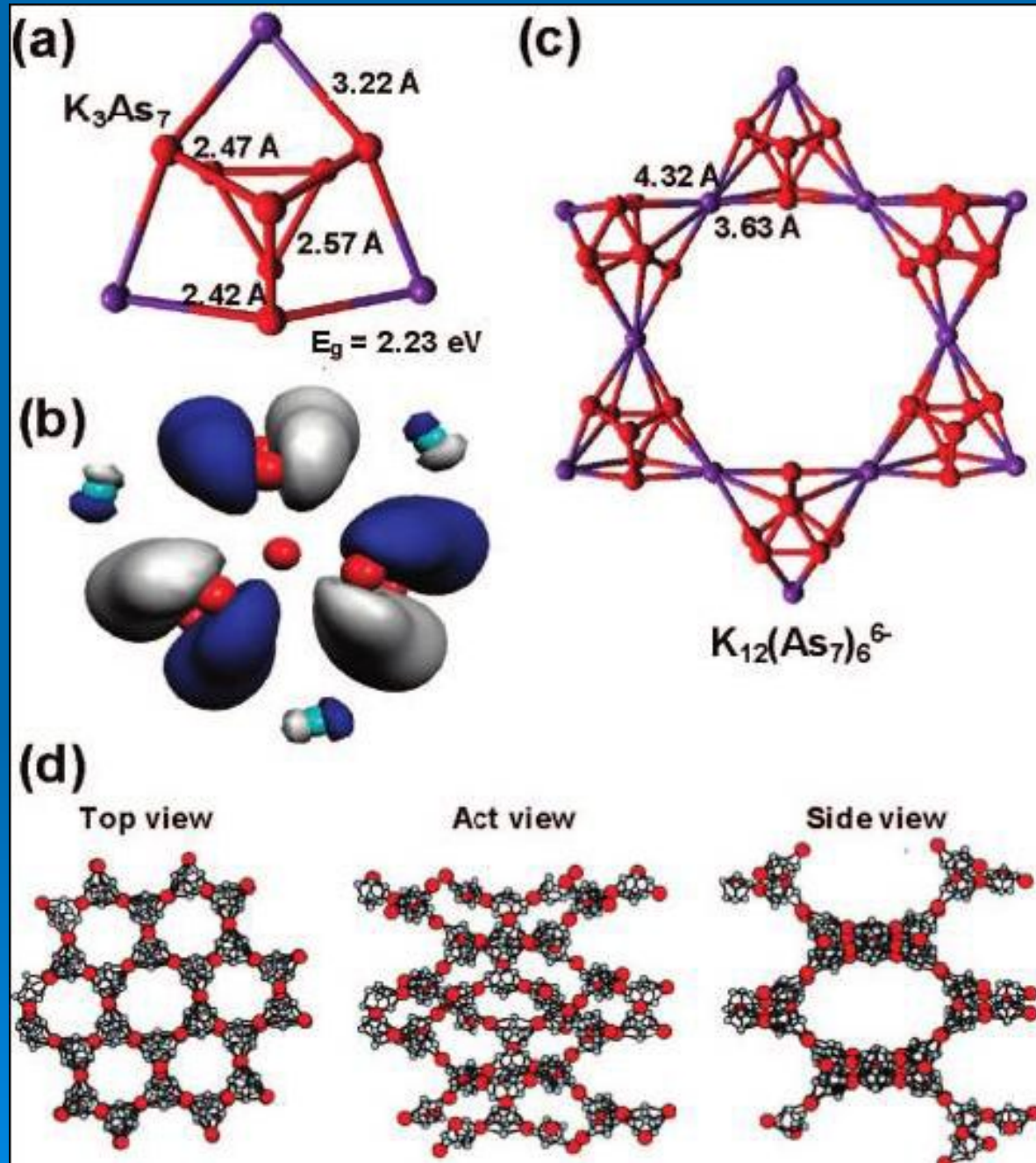


Сравнение графиков энергетических пиков и "фотографий" излучающих электроны атома никеля (справа сверху) и молекулы монооксида титана (справа снизу). Подобия видны с первого взгляда (фото Castleman lab, Penn State University).

# Магнитные суператомы

Магнитные суператомы  $\text{VCs}_8$  and  $\text{MnAu}_{24}(\text{SH})_{18}$  воспроизводят свойства марганца. Кластер  $\text{MnAu}_{24}$  окружен SH-группами, защищающими ядро кластера от внешних атак, что позволяет использовать его в химии.



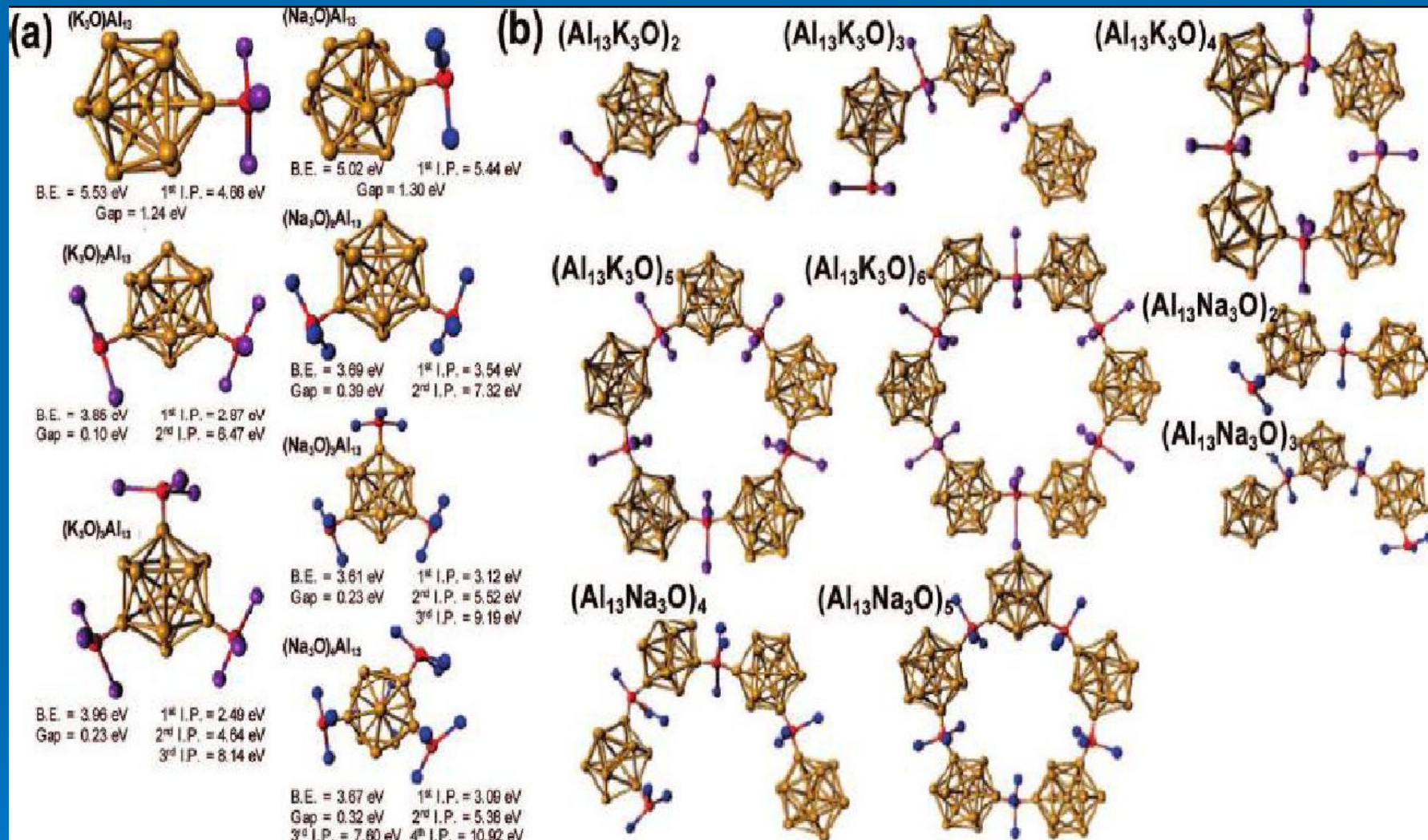


(a) Расчетные длины связей (в Å) для  $K_3As_7$ .

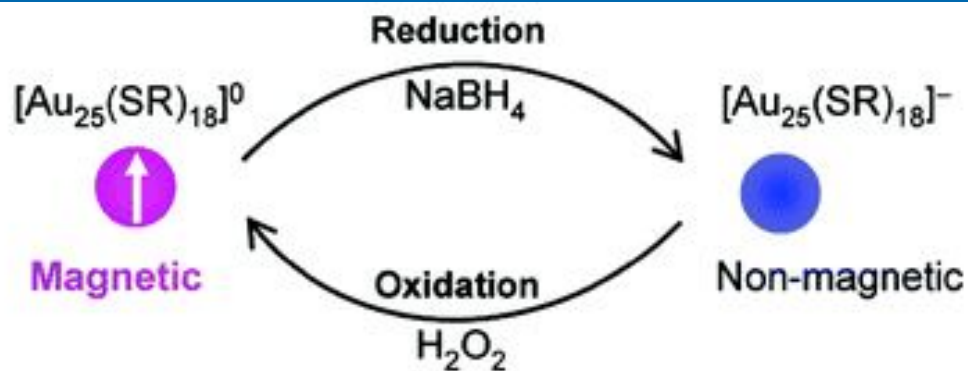
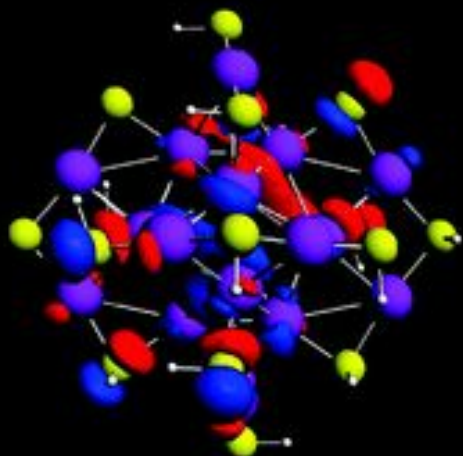
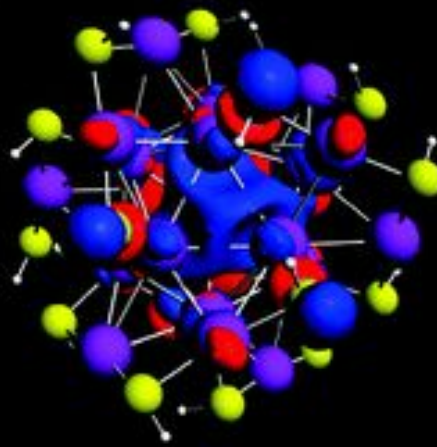
(b) Распределение электронной плотности в  $K_3As_7$ .

(c) Стабильный ансамбль из кластеров  $As_7^{3-}$ .

(d) экспериментальные кристаллографические данные для  $Na_2K_2As_7$  кластеров из  $As_7^{3-}$ .



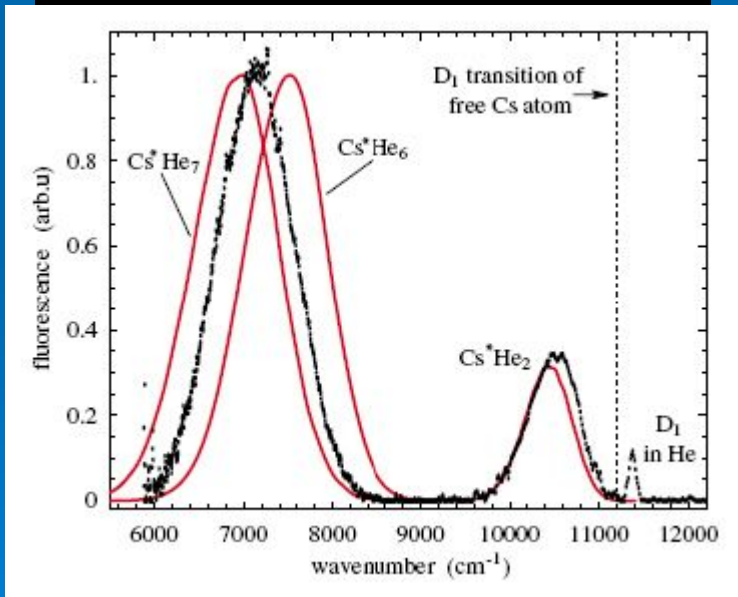
Calculated binding energies and ionization potentials for discrete molecules created from ultrahalogenic  $Al_{13}$  clusters and  $KnO$  and  $Na_nO$  units.  
**(b)** Larger molecular assemblies with ultra-alkali  $K_3O$  and  $Na_3O$  motifs.

**A****B****C**rotate  
**D**



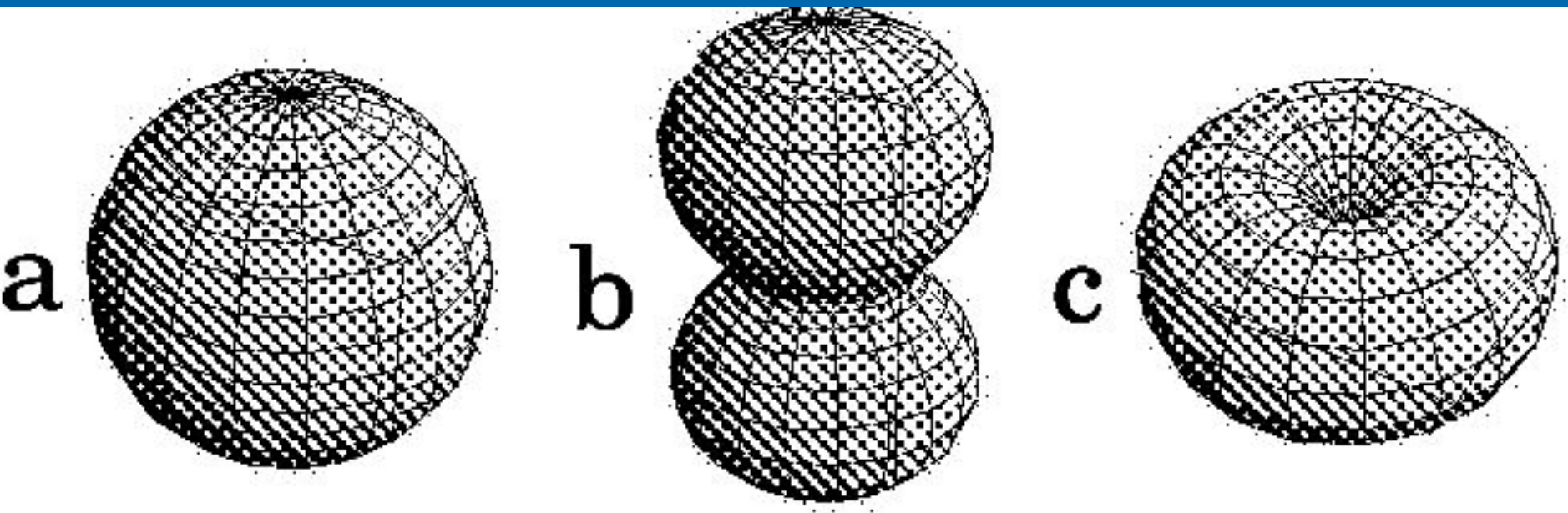


, изображение комплекса  $\text{Cs}^*\text{He}_7$ . Желтым цветом показан атом цезия, синим – гелий (сайта PhysicsWeb.org.) Компьютерная модель молекулы  $\text{Cs}^*\text{He}_7$ . Атом цезия в возбужденной 6P-форме окружен кольцом атомов гелия.



Комплекс образуется при возбуждении лазером атомов цезия, введенных в матрицу твердого гелия при близкой к абсолютному нулю температуре и повышенном давлении. Два новых соединения -  $\text{Cs}^*\text{He}_2$  и  $\text{Cs}^*\text{He}_7$  - были идентифицированы по спектру флуоресценции.

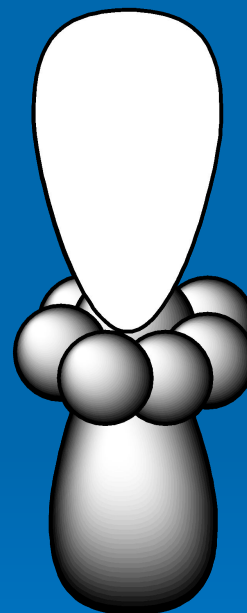
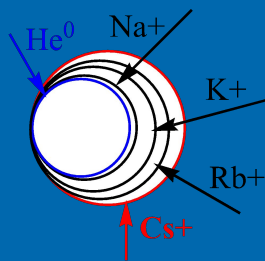
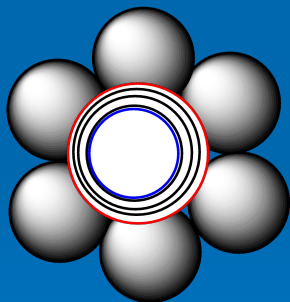
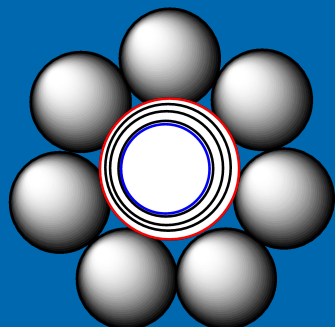
Известны комплексы (эксиплексы)  $\text{Na}^*\text{He}_4$ ,  $\text{K}^*\text{He}_6$  и  $\text{Rb}^*\text{He}_6$

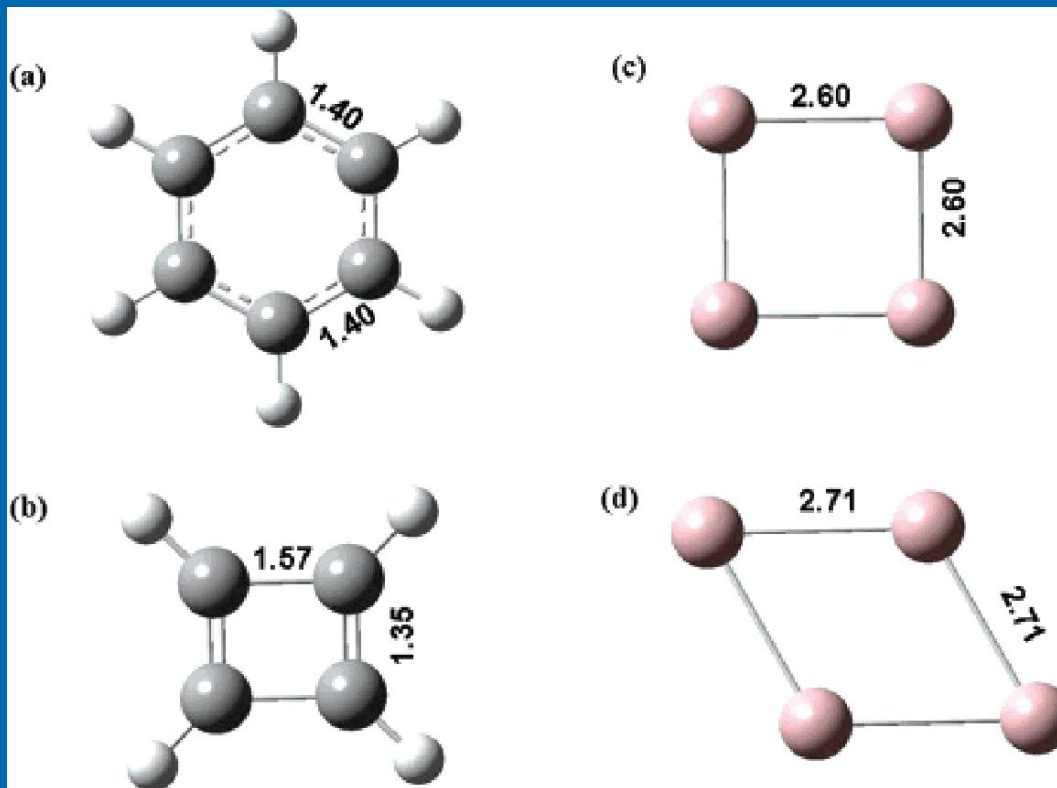


- Electronic distributions of free Cs in its lowest excited levels:**
- a) spherical distribution of 6P<sub>1/2</sub> level ( $|MJ| = 1/2$ ),**
  - b) and (c) respectively are dumbbell shaped and apple-like distributions of 6P<sub>3/2</sub> levels ( $|MJ| = 1/2, 3/2$ ).**

# Геометрия эксиплексов Металл\* He6/7

	Li	Na	K	Rb	Cs	He
Радиус атома, nm ( $10^{-9}$ м)	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,105
Радиус иона $\text{Э}^+$ nm ( $10^{-9}$ м)	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,093





Optimized geometries of the aromatic and anti-aromatic systems:

(a)  $C_6H_6$ ,

(b)  $C_4H_4$ ,

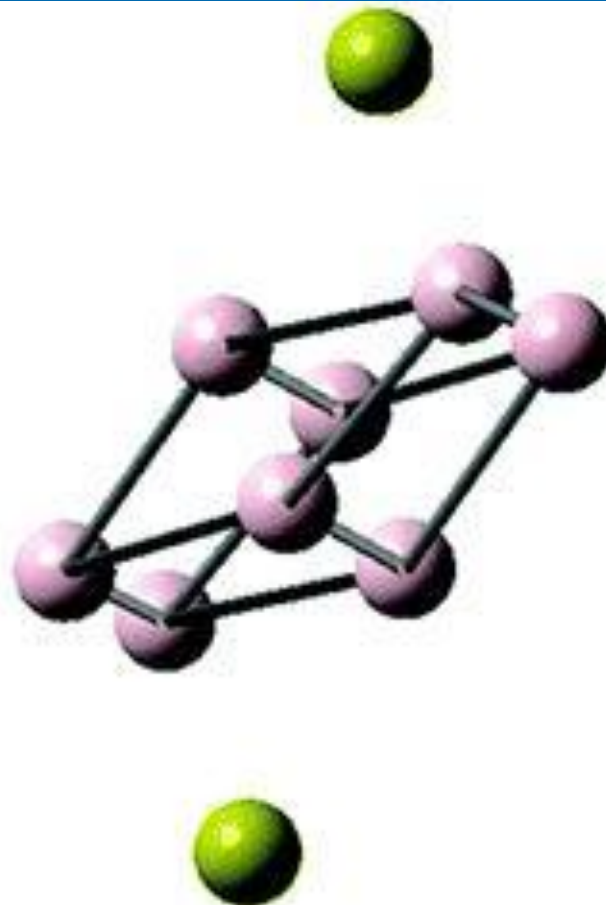
(c)  $[Al_4]^{2-}$ ,

(d)  $[Al_4]^{4-}$ . The bond lengths are reported in Å.

# *all-metal aromatic molecules*

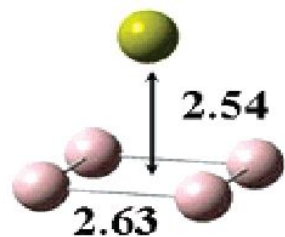


**Organic aromatic  $\pi$ -stacking**

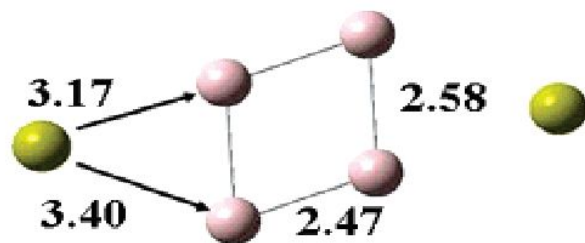


**All-metal aromatic supercluster**

**The structures of  $([\text{Al}_4]^{2-} \text{Ca}^{2+})_2$**



(a)



(d)

Optimized geometries of the aromatic and anti-aromatic metal chelated neutral species:

- a)  $[Al_4]^{2-} Ca^{2+}$ ,  
 b)  $[[Al_4]^{2-}]_2 (Ca^{2+})_2$

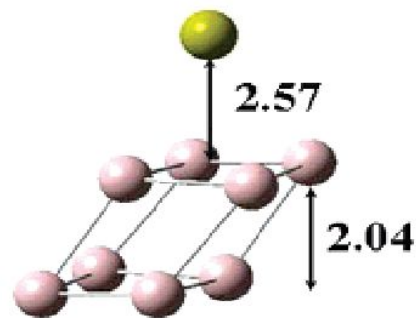
side view,

(c)  $[[Al_4]^{2-}]_2 (Ca^{2+})_2$  top view,

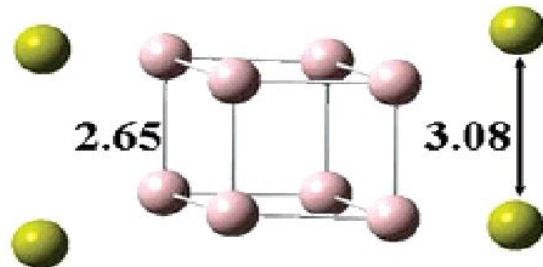
(d)  $[Al_4]^{4-} (Ca^{2+})_2$ ,

(e)  $[[Al_4]^{4-}]_2 (Ca^{2+})_4$  side view,

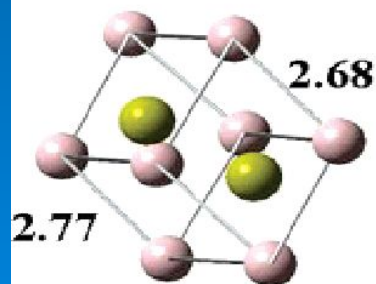
and (f)  $[[Al_4]^{4-}]_2 (Ca^{2+})_4$  top view.



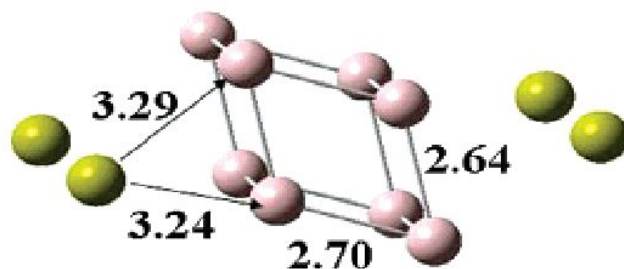
(b)



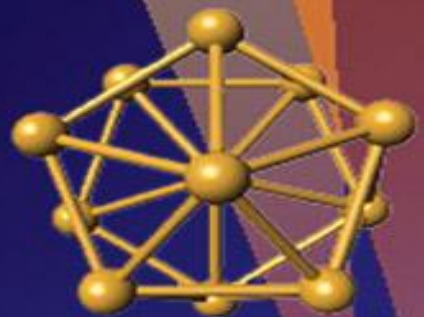
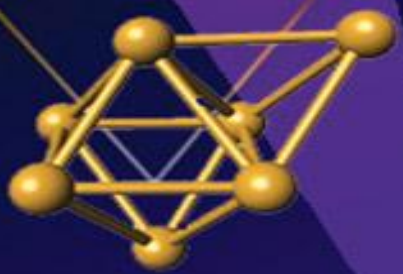
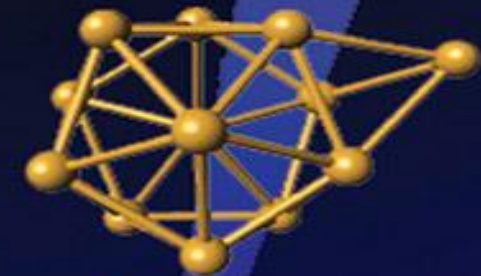
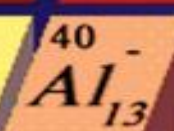
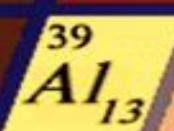
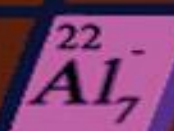
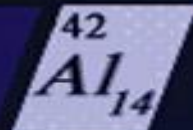
(e)



(c)



(f)



	1 H																	2 He
	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe

1. Что такое кластер, клатрат ?
2. Свойства газовых гидратов
3. Природа связи в кластерах и в клатратах
4. Могут ли образоваться кластеры с любым количеством атомов ?
5. Необходимое условие образования атомарных и молекулярных кластеров
6. Что такое суператомы?
7. Эксиплексы
8. Причина проявления у клатратов принципиально различных свойств - от свойств щелочного металла ( $\text{Al}_{14}$ ) до свойств галогена ( $\text{Al}_{13}$ )?





УДАЧИ

УДАЧИ

УДАЧИ