

Курс «Химия твёрдого тела»

Кристаллические структуры и взаимодействия в структуре

Часть 1

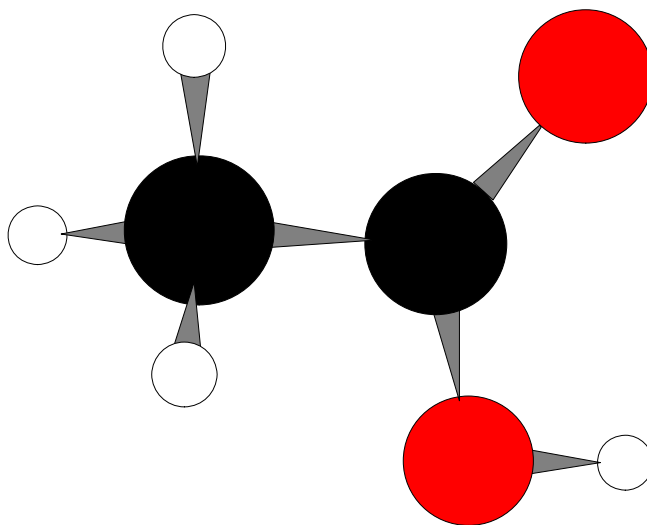
НГУ 2009

Кристаллические структуры и взаимодействия в структуре

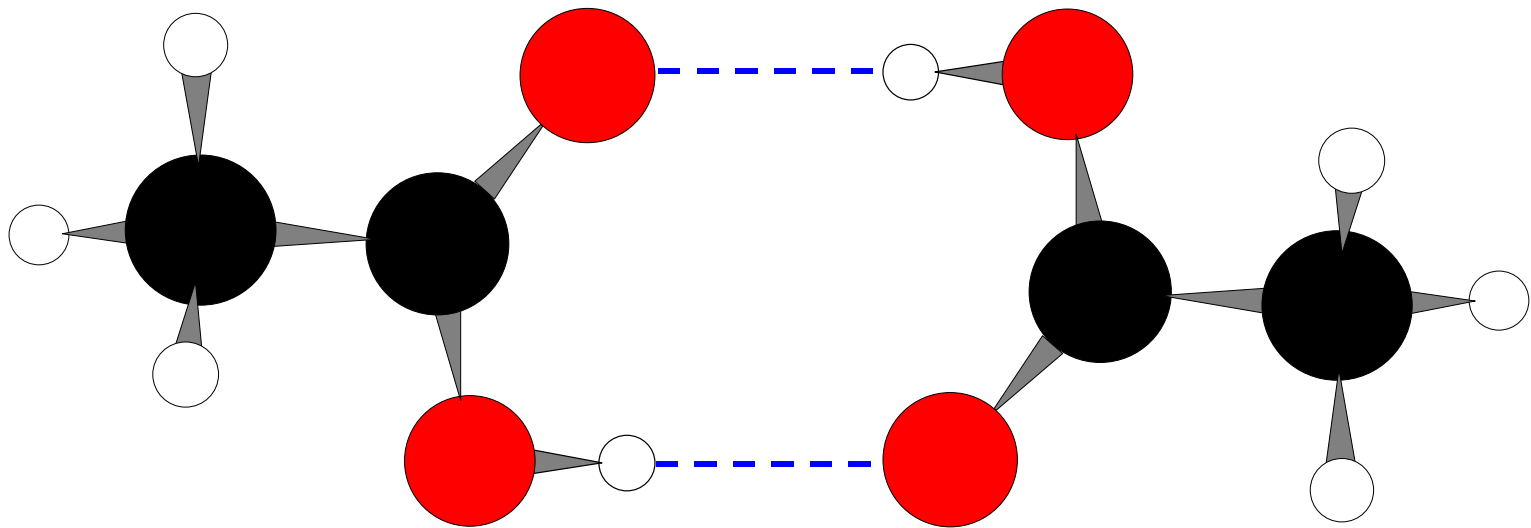
- Описание структур как плотнейших и плотных упаковок
- Описание структур в координационных полиэдрах
- Описание сеток межмолекулярных связей
- Описание распределения пустот и каналов

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

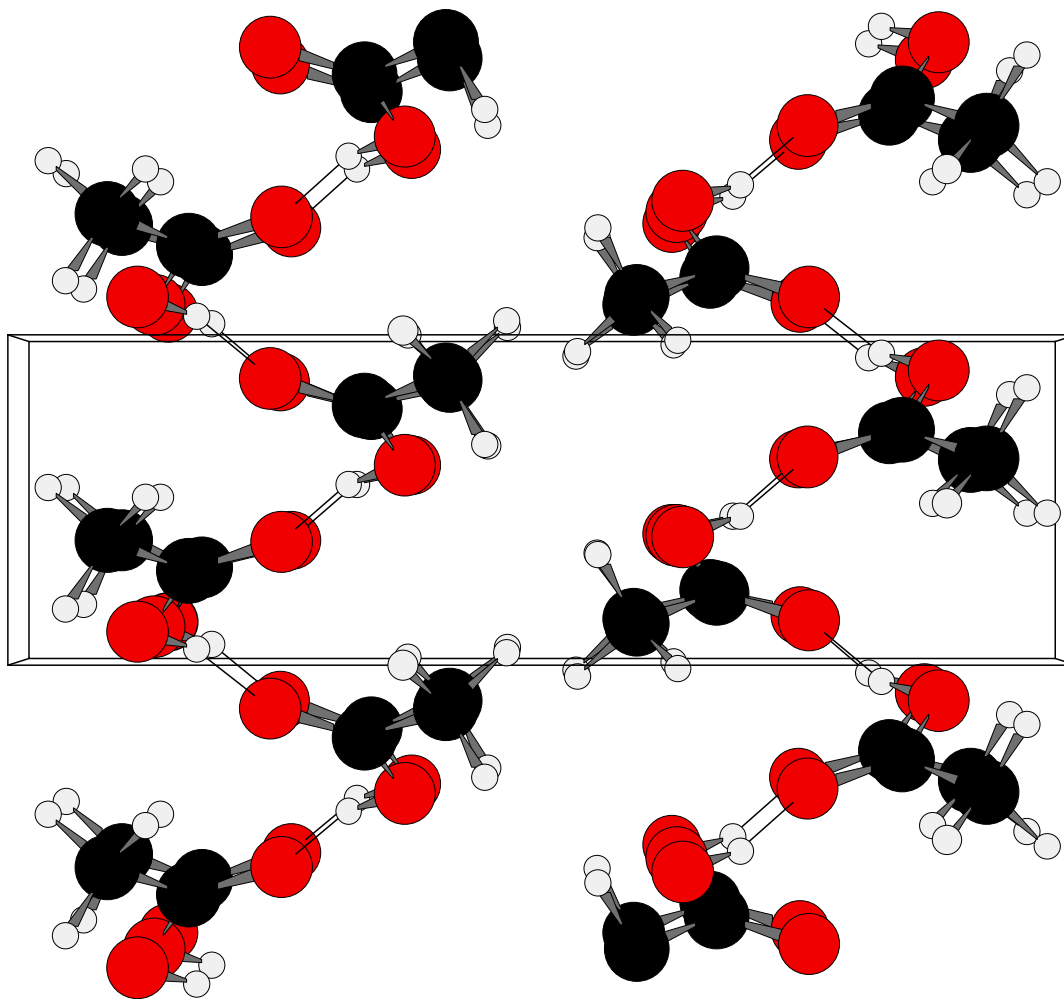
Молекула уксусной кислоты



Димер уксусной кислоты

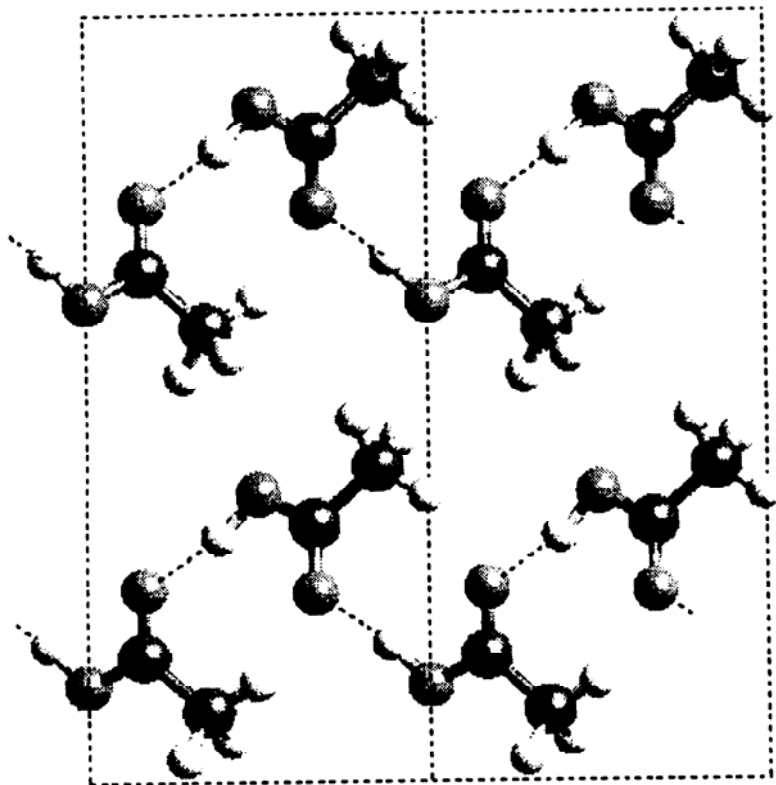


Кристалл уксусной кислоты

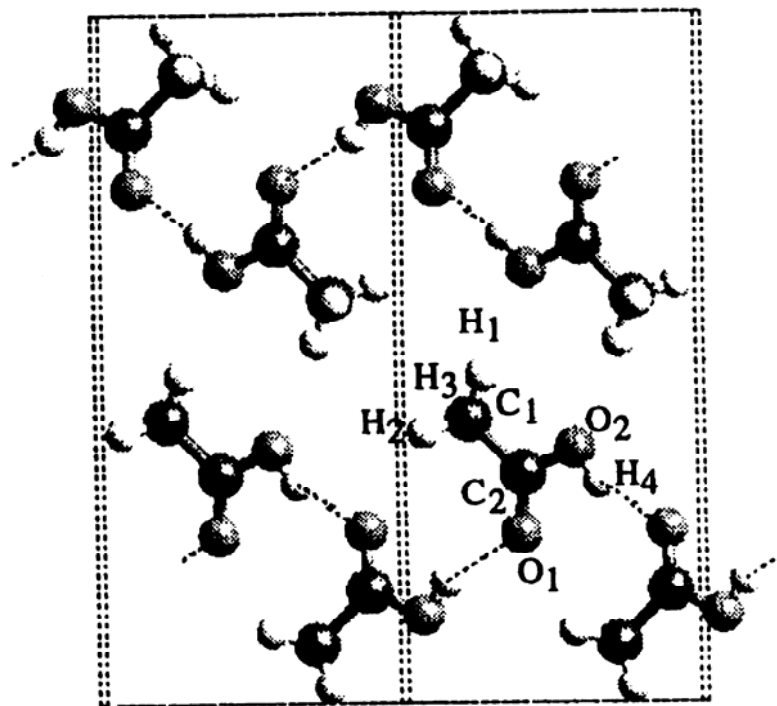


Уксусная кислота

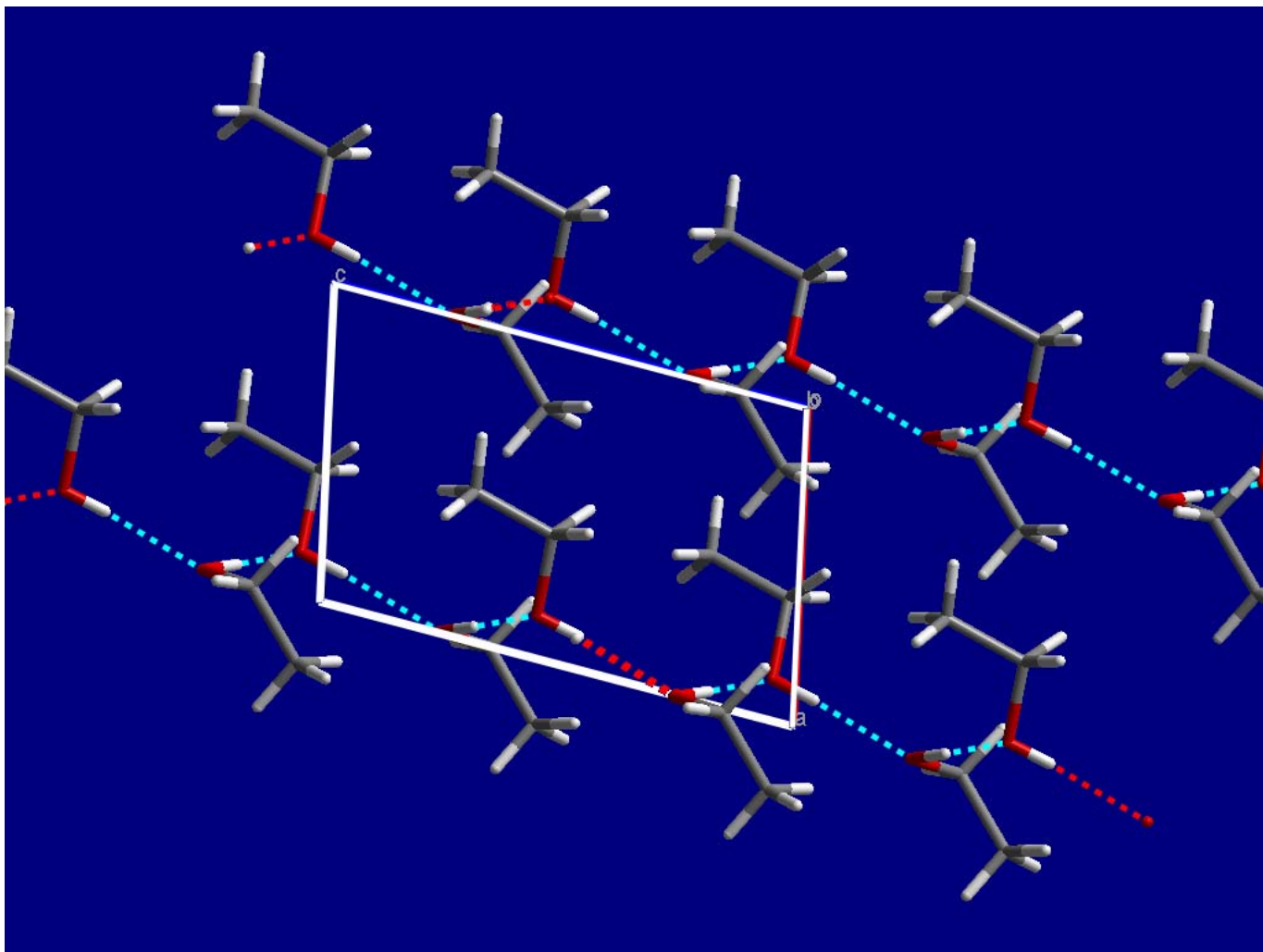
16°C



0.2 ГПа (2000 атм)



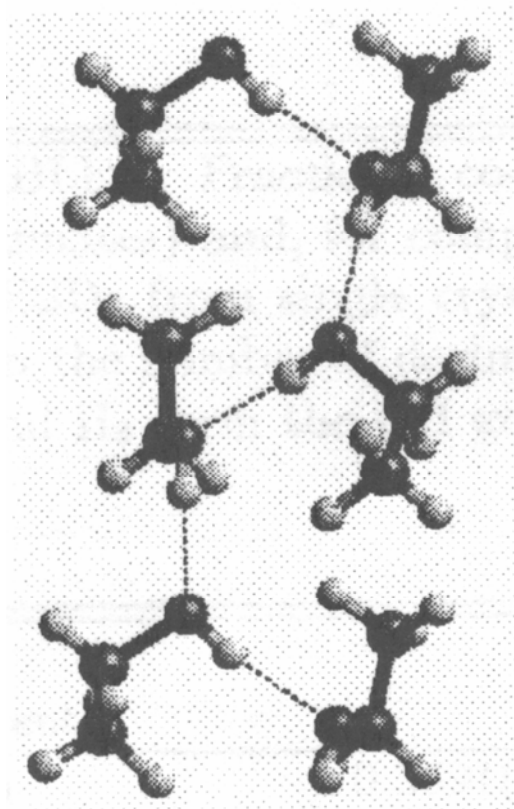
Этанол



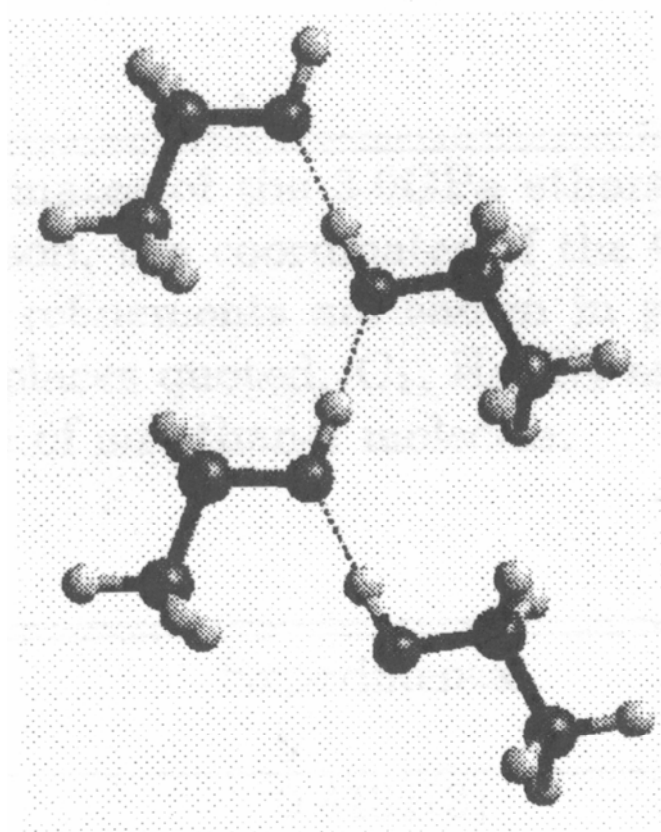
Спирты

Этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) - Бесконечные цепи молекул

Кристаллизация:

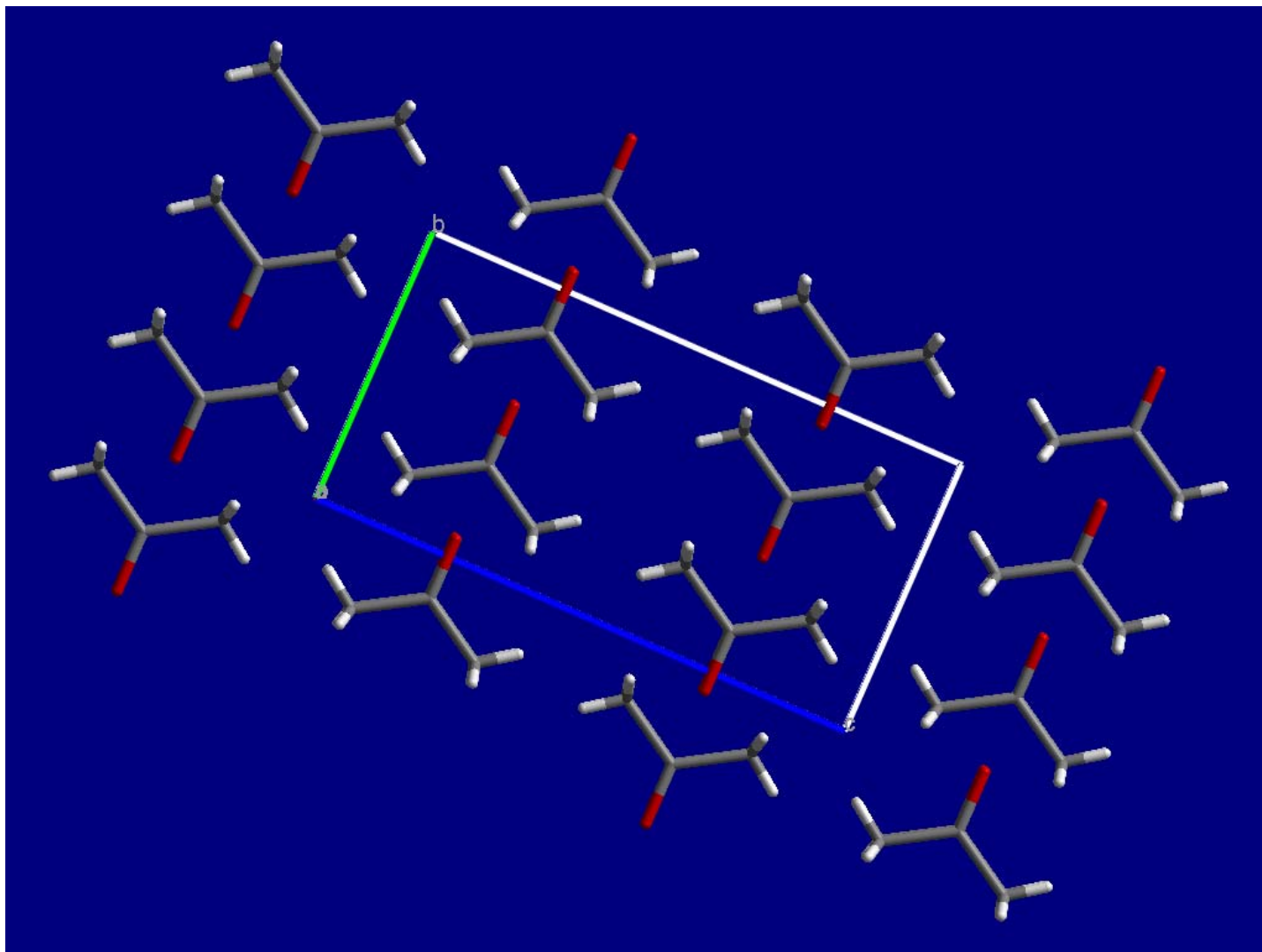


При охлаждении (156 К)



Под давлением (1.9 ГПа)

Ацетон



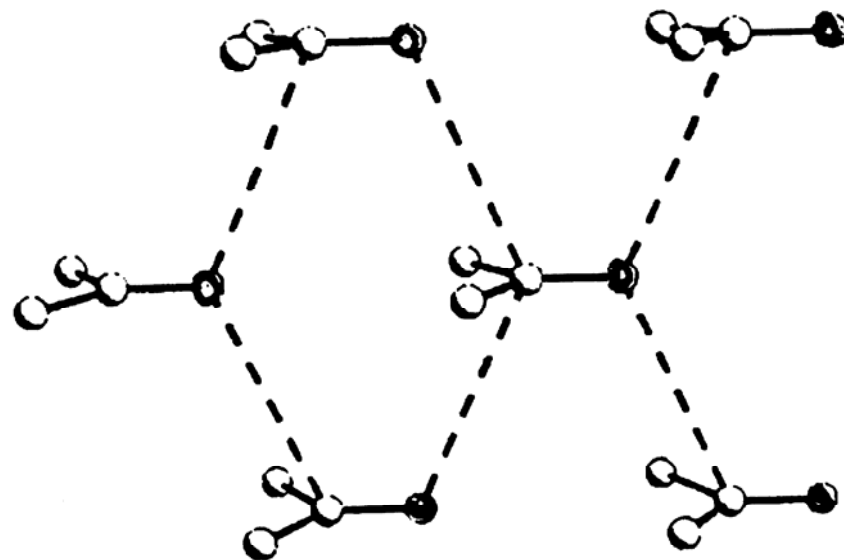
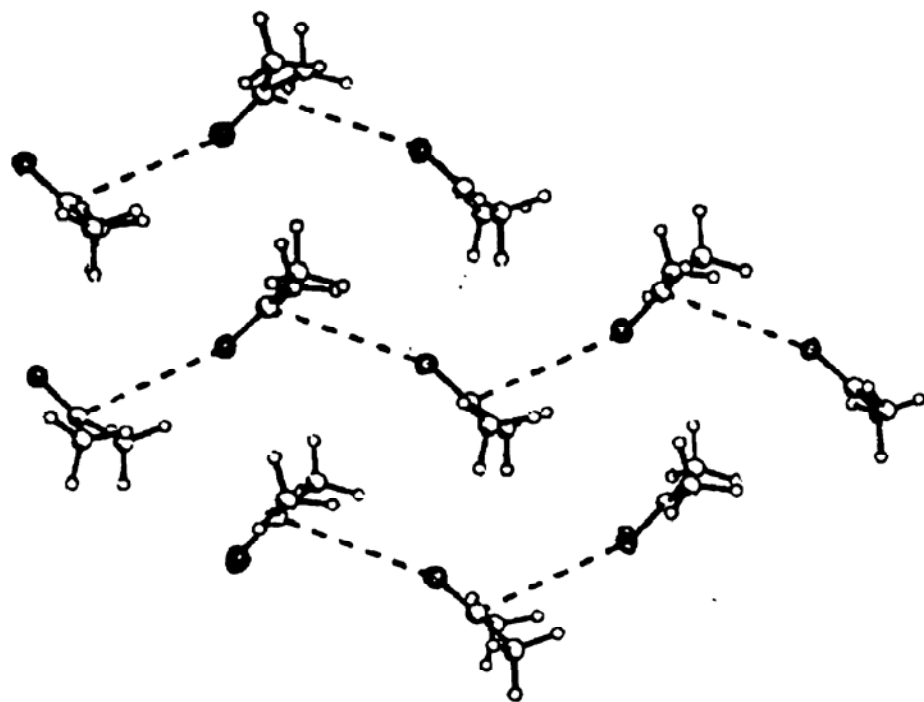
Ацетон

Кристаллизация

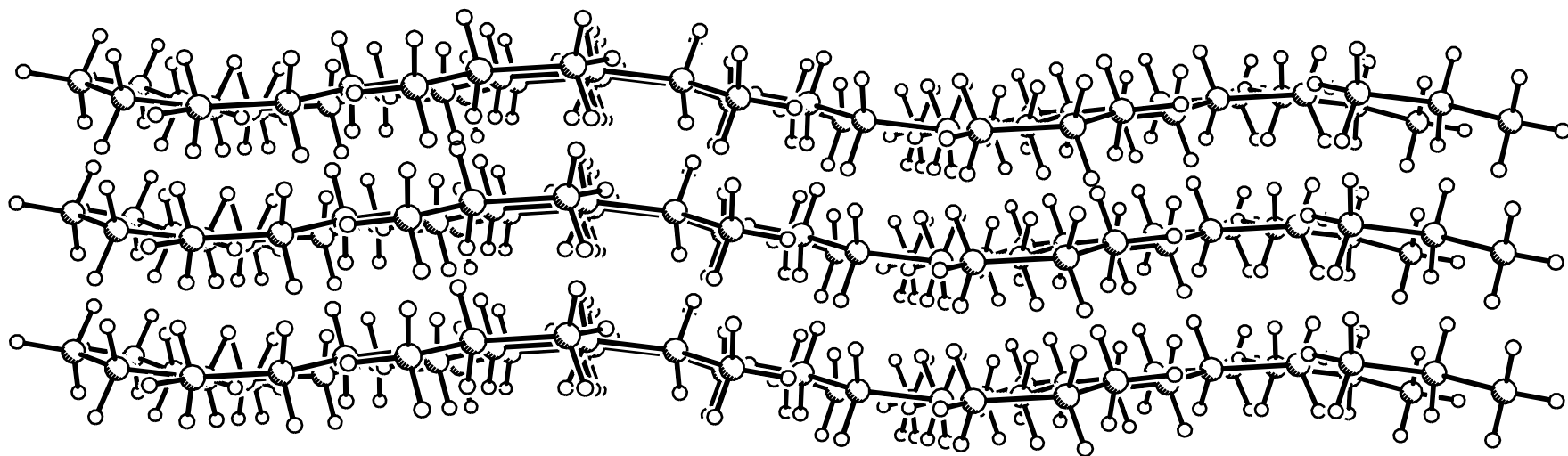
При охлаждении

или

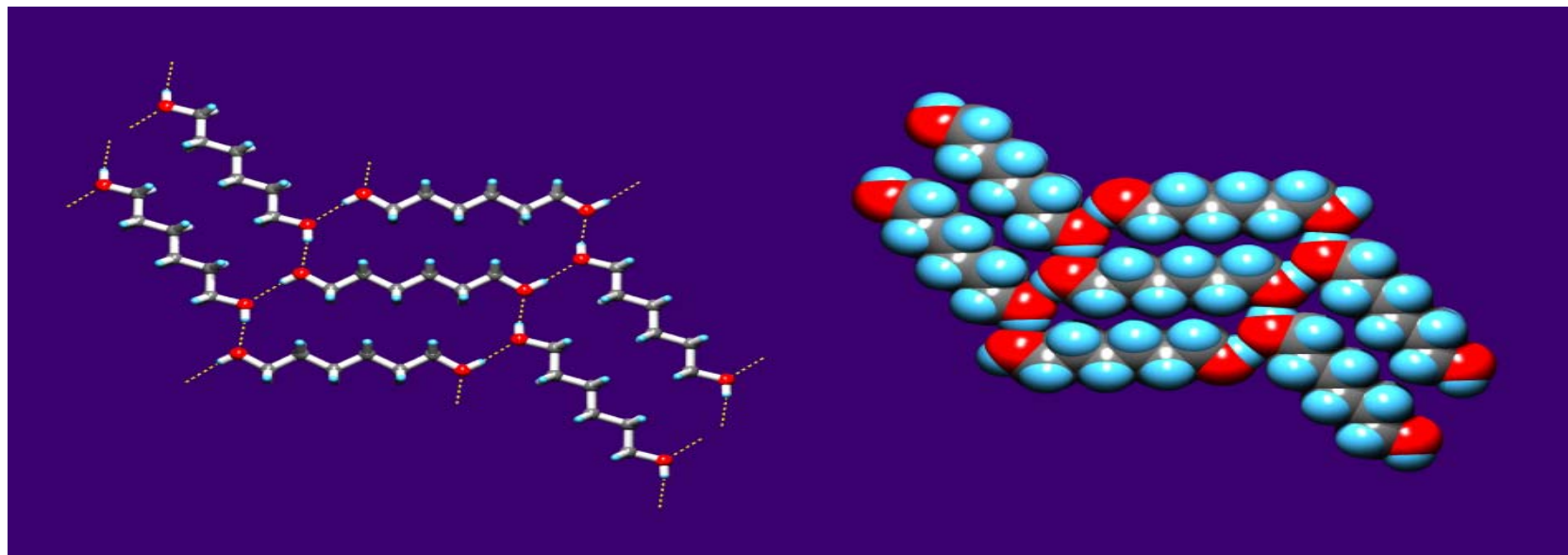
под давлением

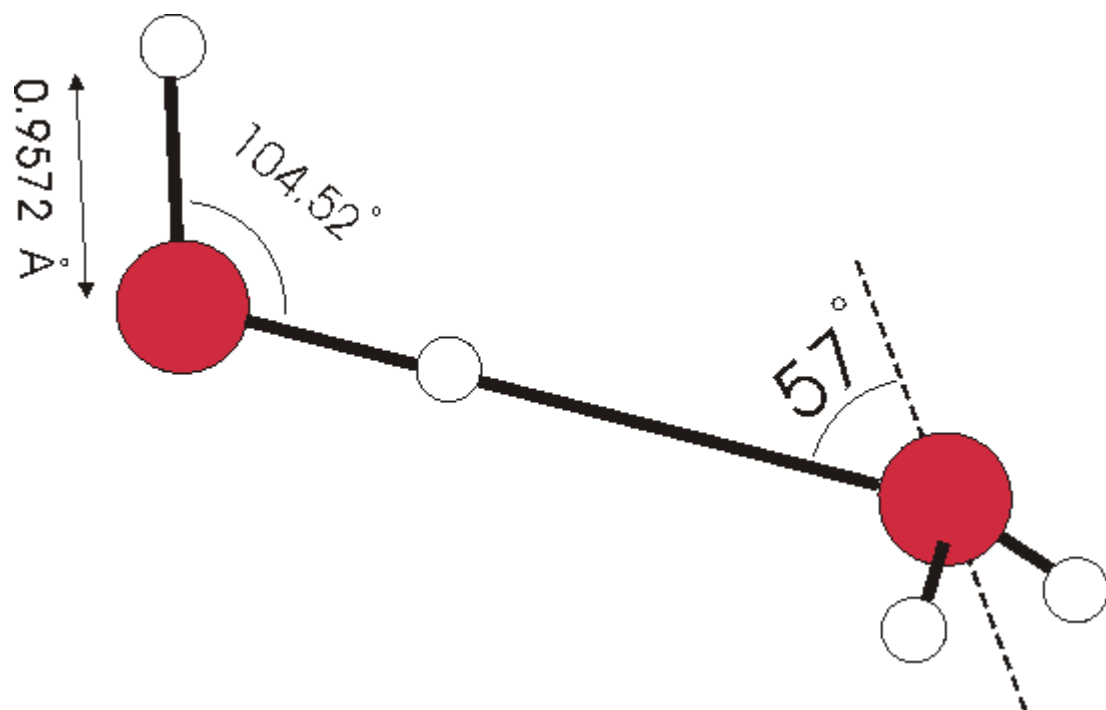
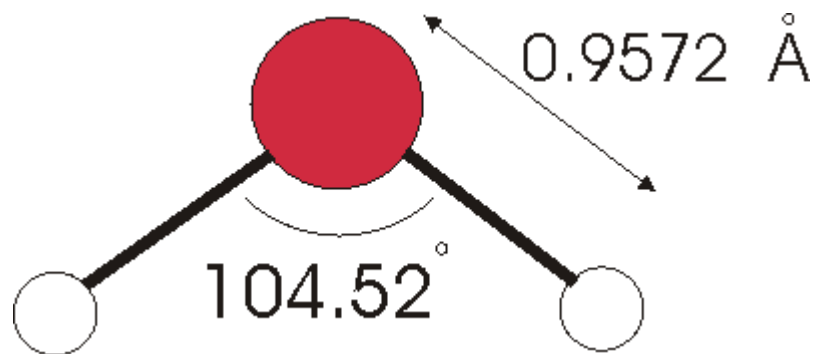


Алканы

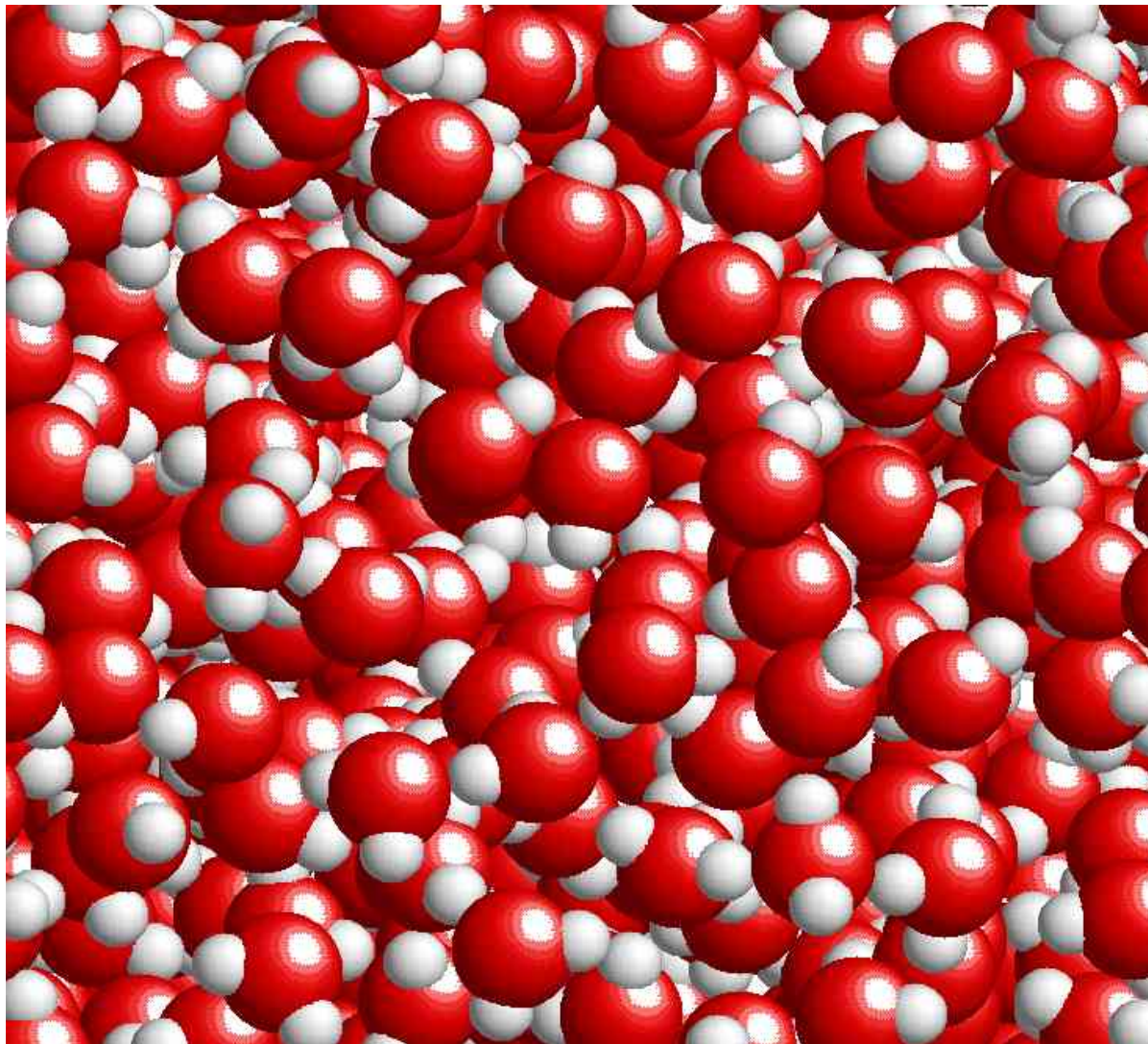


Диолы

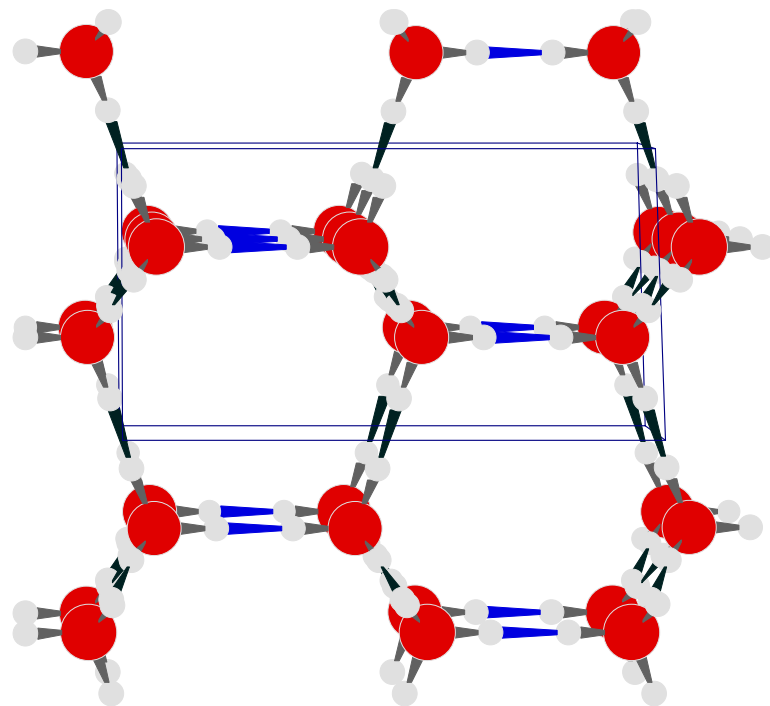
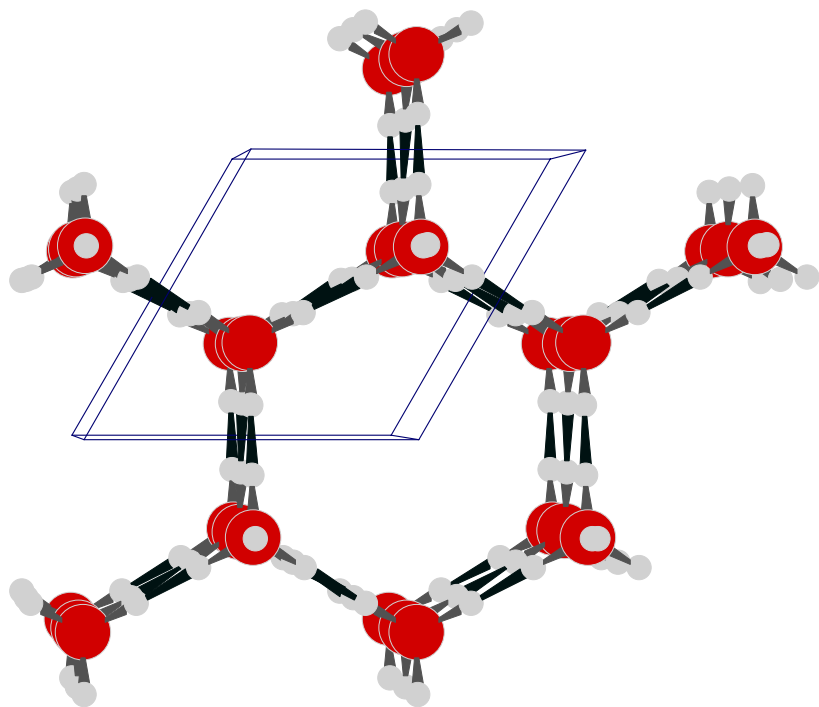




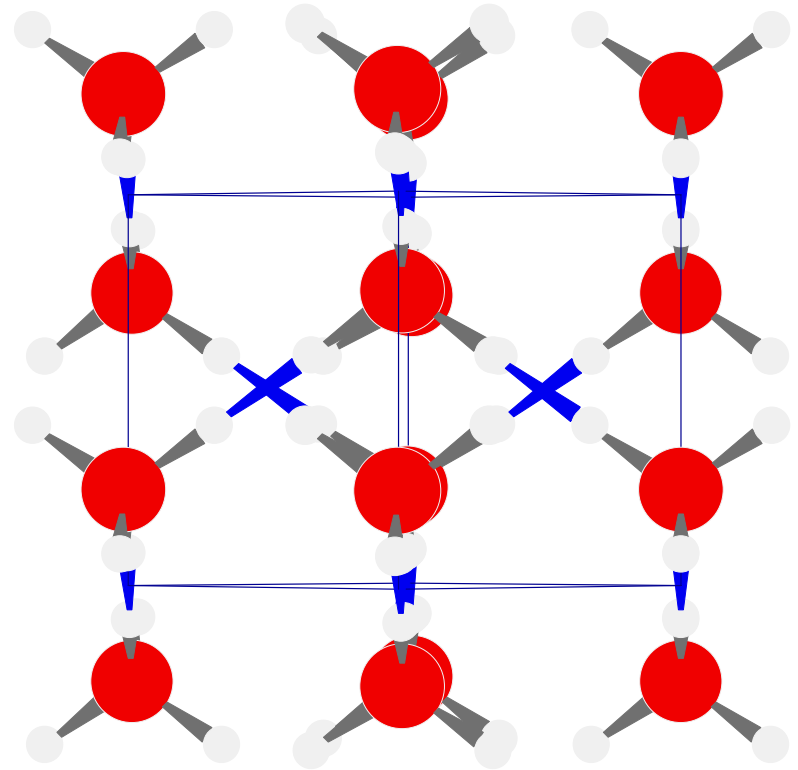
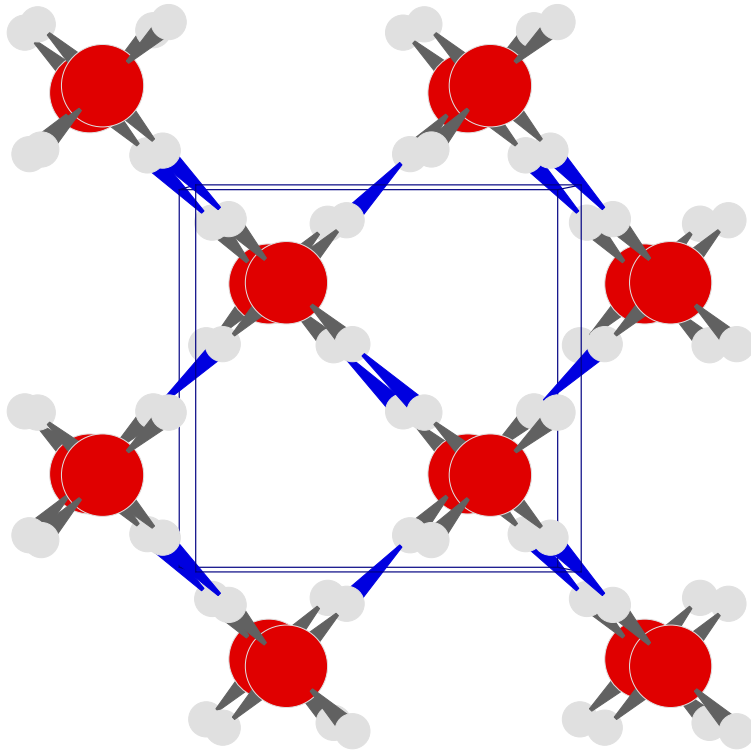
ЖИДКАЯ ВОДА



СТРУКТУРА “ОБЫЧНОГО” ЛЬДА



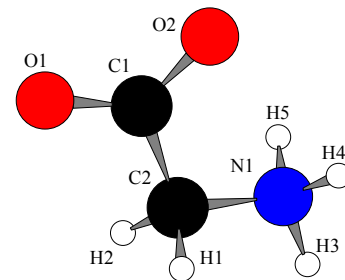
ЛЕД ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ



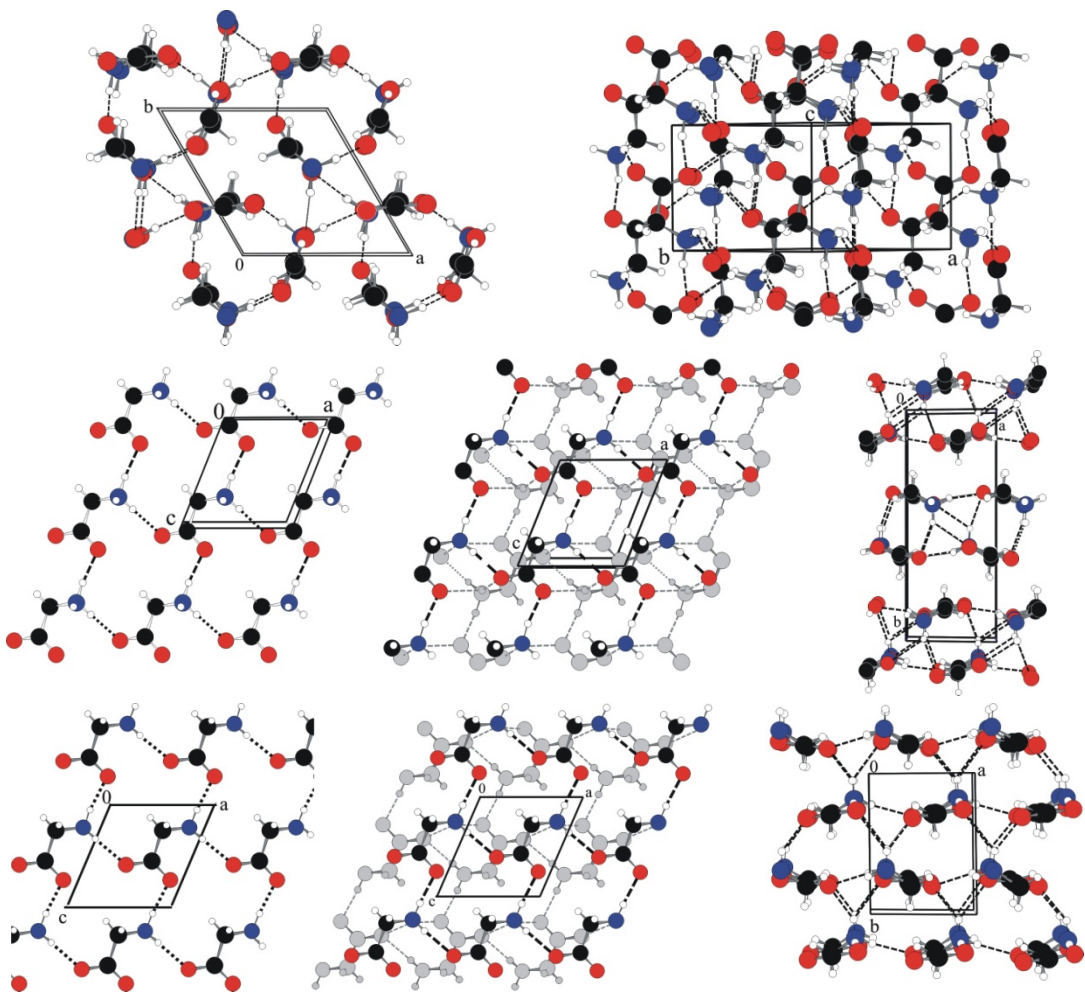
Решето



Yoichi Iitaka
(1927-2006)



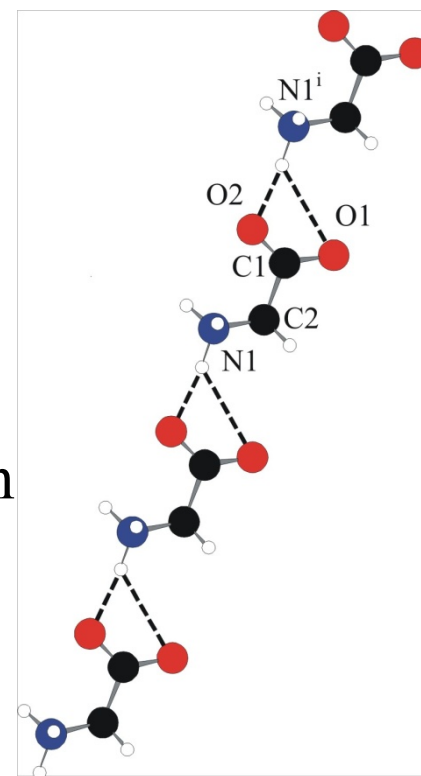
ГЛИЦИН



γ $P3_1$

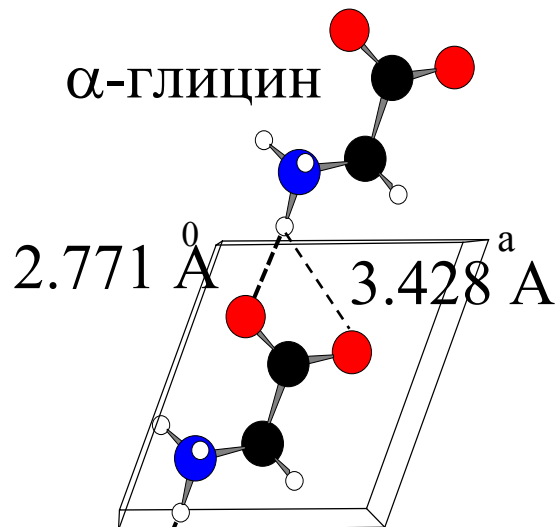
α $P2_1/n$

β $P2_1$

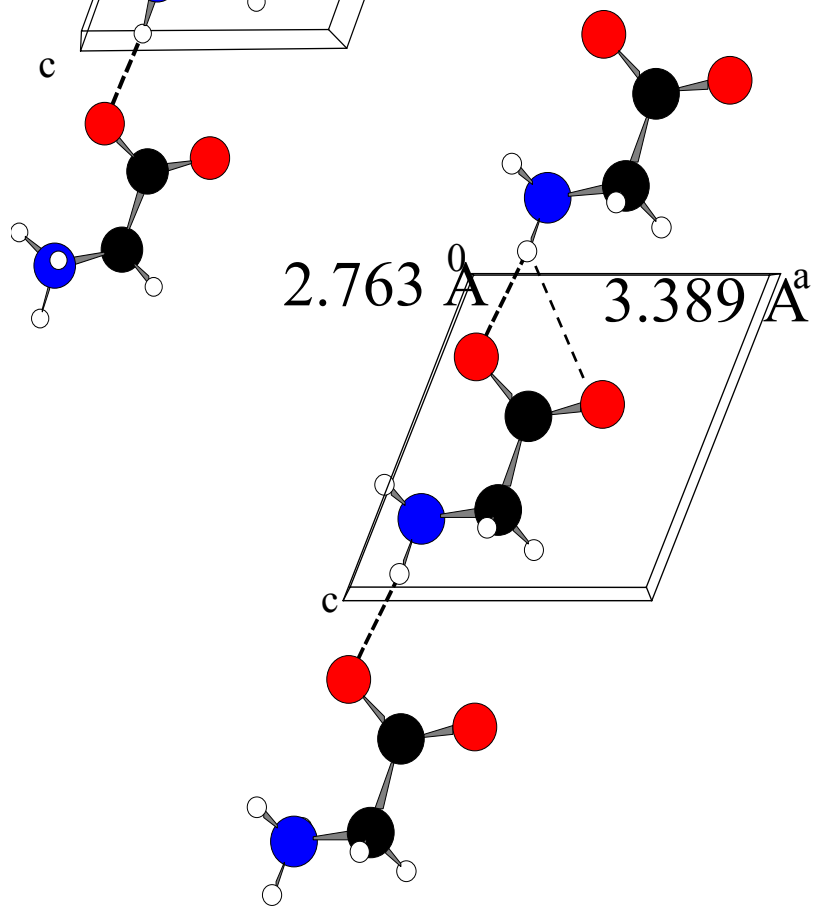


litaka, 1950s

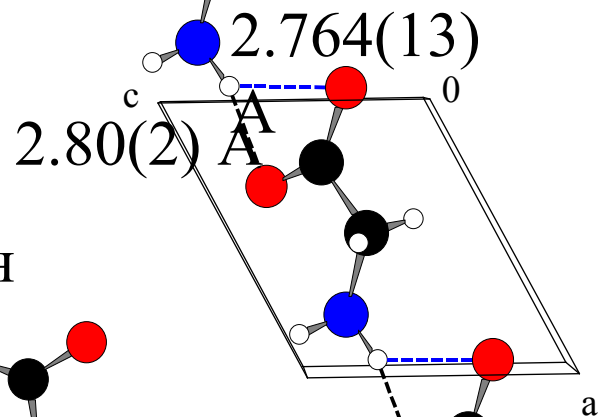
α -глицин



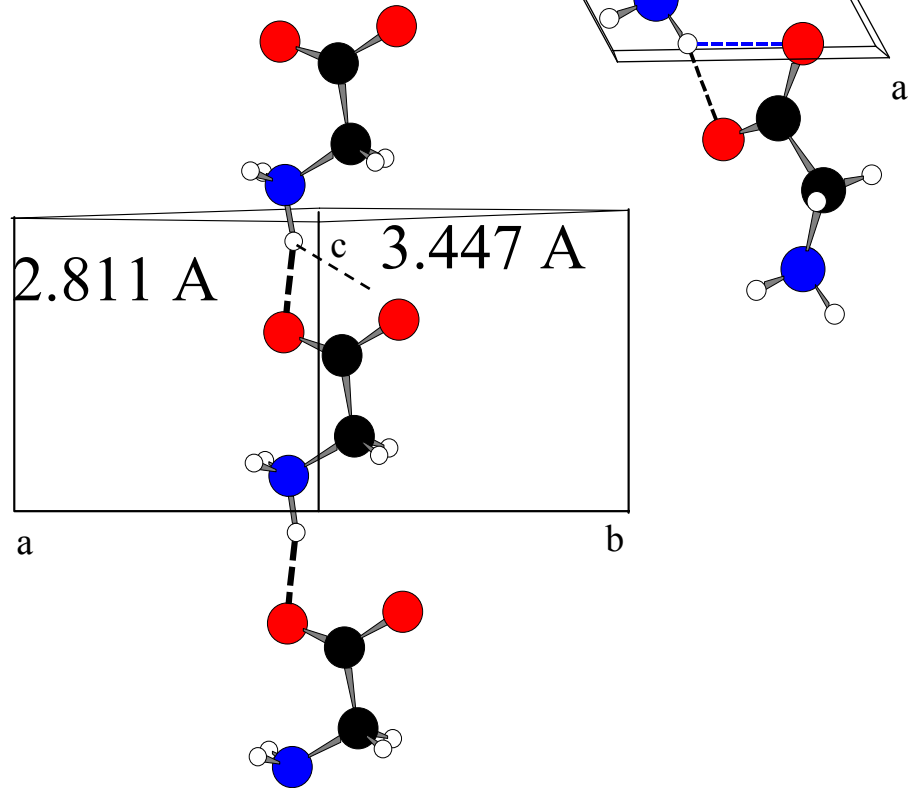
β -глицин



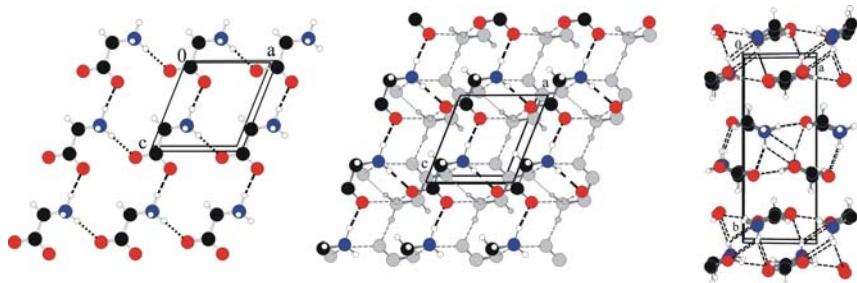
δ -глицин



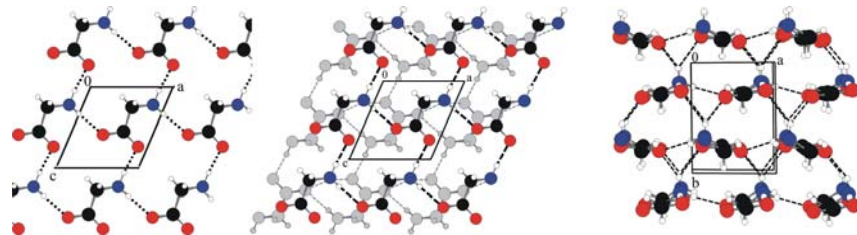
γ -глицин



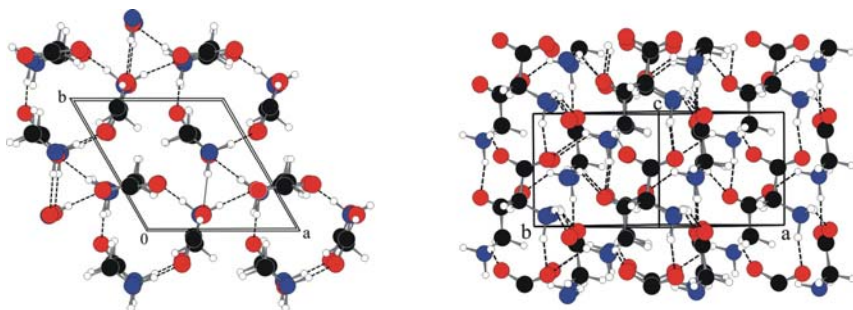
α -глицин $P2_1/n$



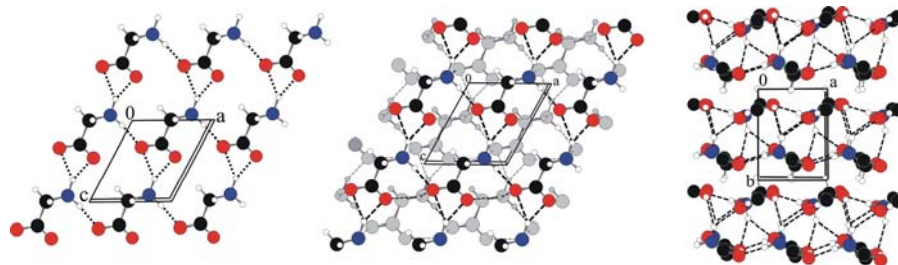
β -глицин $P2_1$



γ -глицин $P3_1$

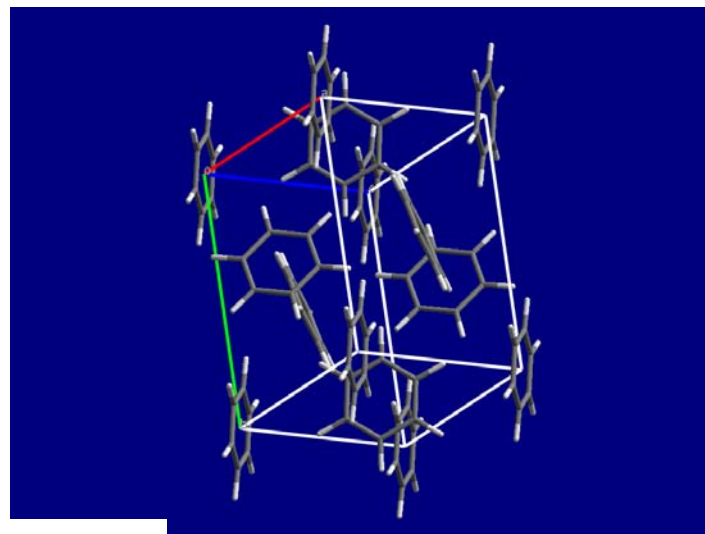
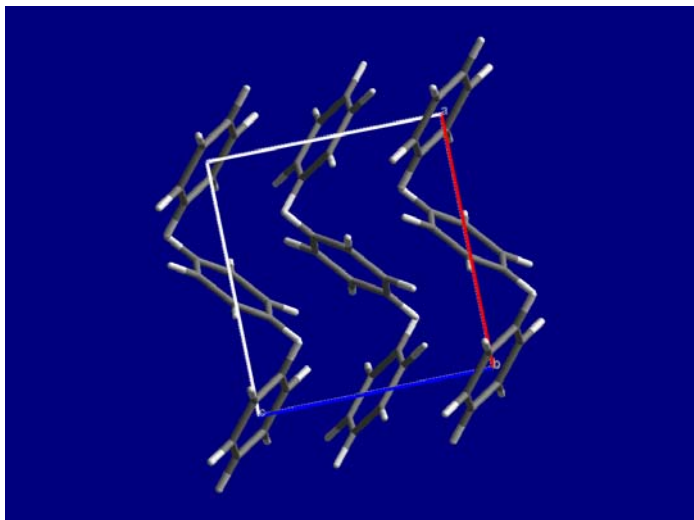


δ -глицин Pn

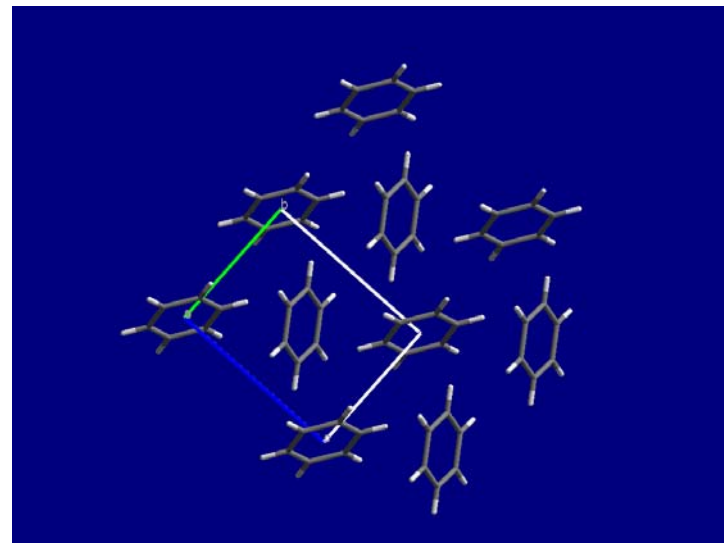
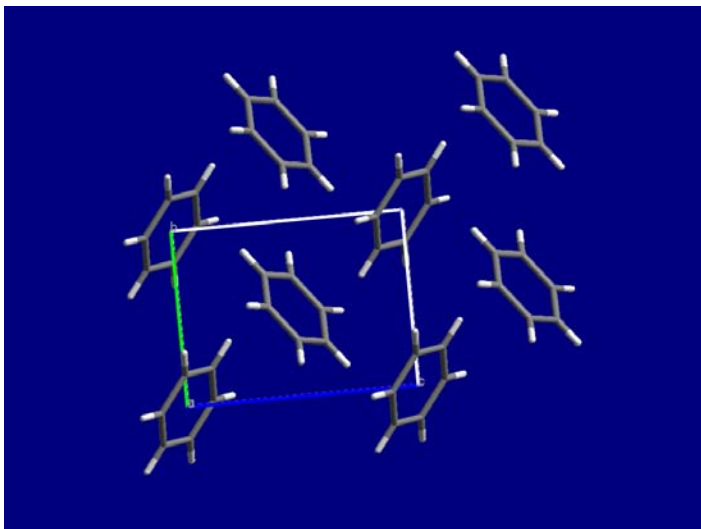


Бензол

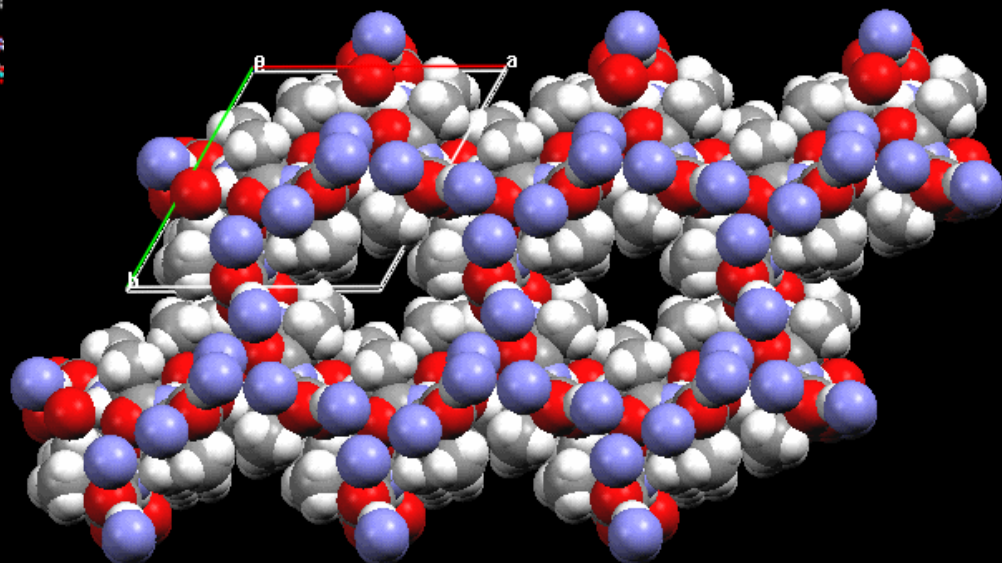
Низкие температуры



Высокое давление

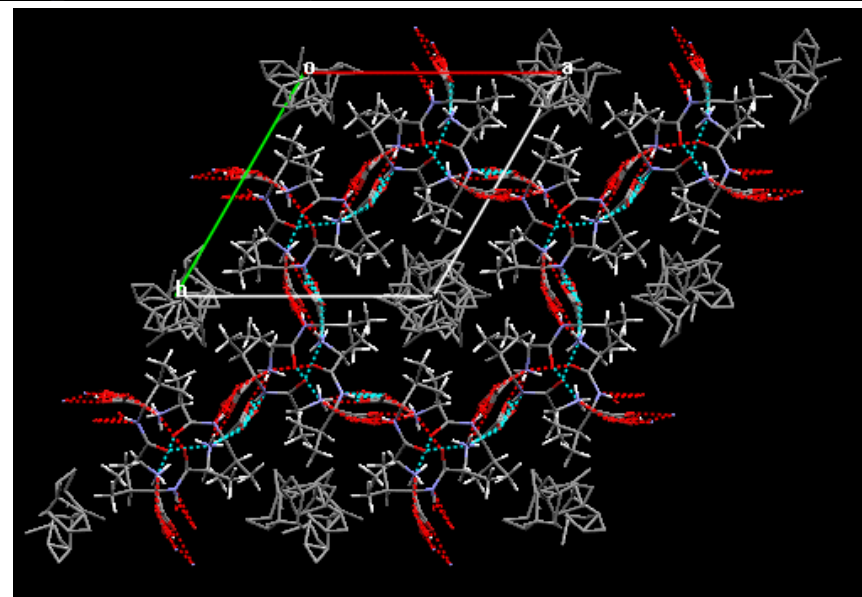
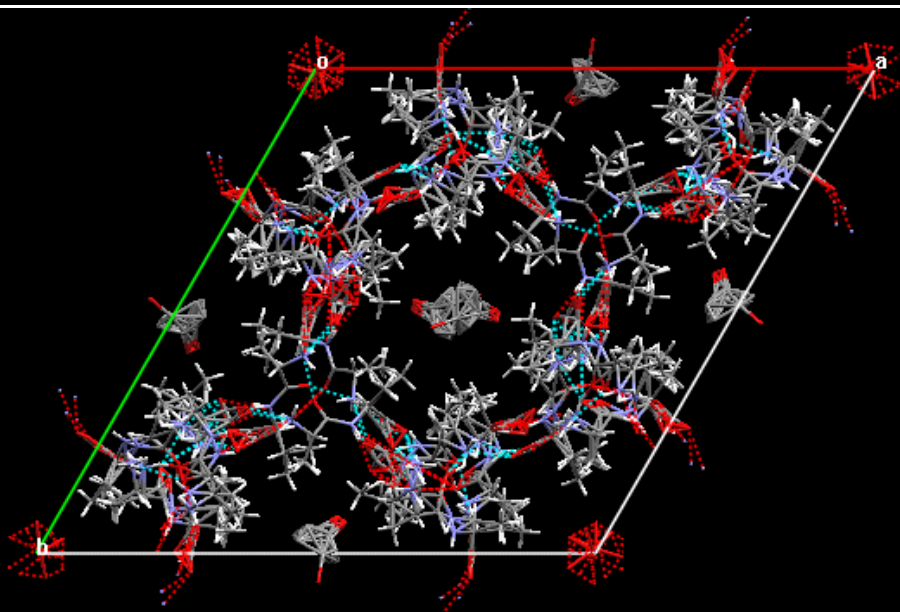
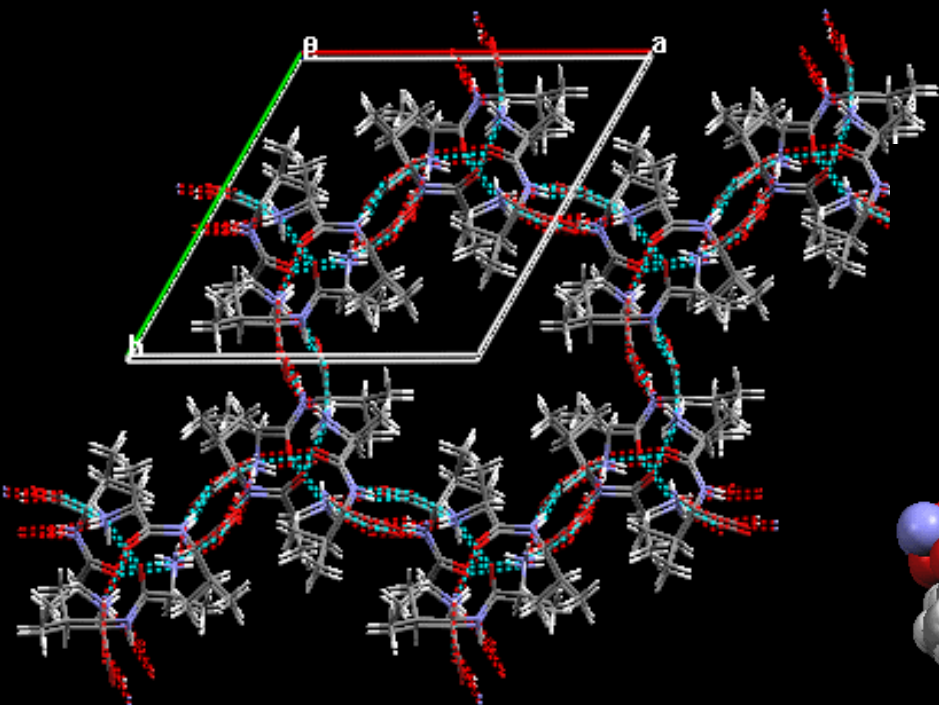


Ala-Val



Ala-Val*propanol

Ala-Val*methanol



G. Patrick Stahly*

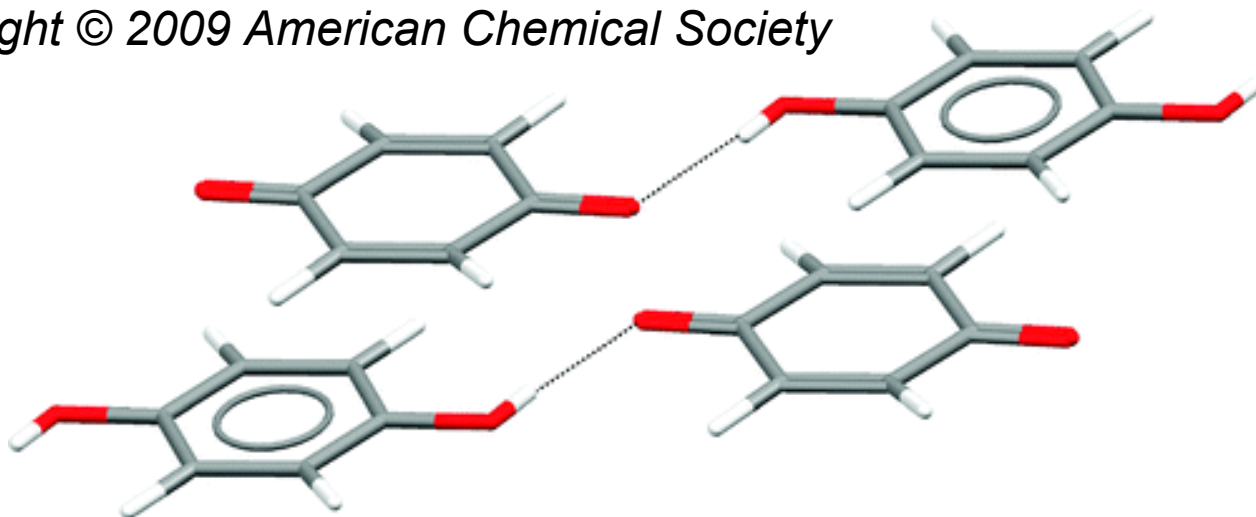
Chemfocus LLC, 3908 Sunnycroft Place, West Lafayette, Indiana 47906, and Triclinic Labs Inc., 1201 Cumberland Avenue, Suite S, West Lafayette, Indiana 47906

Cryst. Growth Des., Article ASAP

DOI: 10.1021/cg900873t

Publication Date (Web): August 27, 2009

Copyright © 2009 American Chemical Society



A history of cocrystals reported in the literature prior to the year 2000 is presented. Concentration is on cocrystals that contain only organic components, not including species commonly referred to as solvates and clathrates. However, brief mention is made of some cocrystals containing both organic and inorganic components. The discovery and early history of cocrystals are discussed, with emphasis on centers of activity. Numerous examples are then utilized to illustrate the structural variety and utility of cocrystals described in the literature.

Смешанные кристаллы

© 2007 American Chemical Society

VOL. 4, NO. 3, 299–300

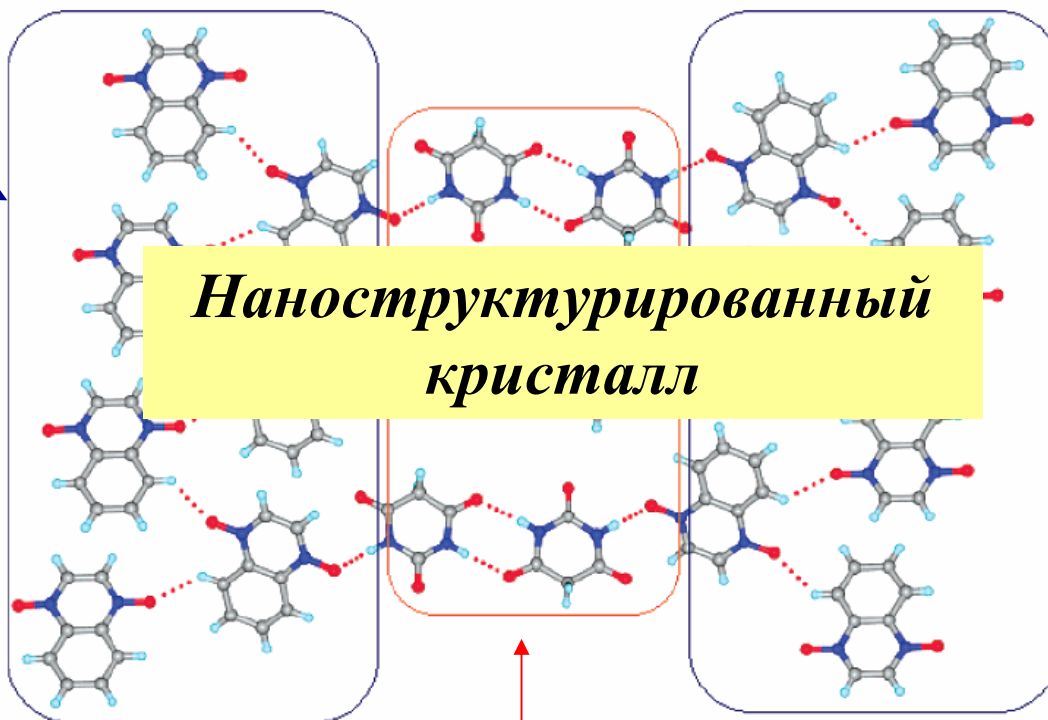
molecular
pharmaceutics

editorial

Cocrystals: Molecular Design of Pharmaceutical Materials

Quinoxaline N, N'-dioxide

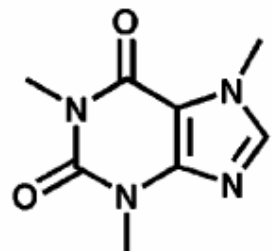
Quinoxaline N, N'-dioxide



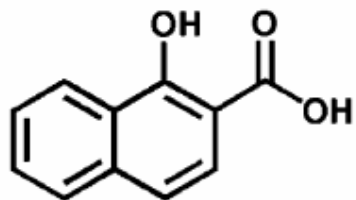
Барбитуровая кислота

Смешанные кристаллы кофеина и карбоновых кислот

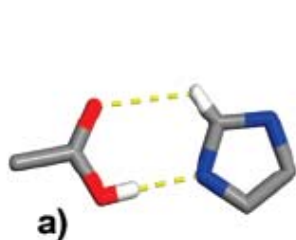
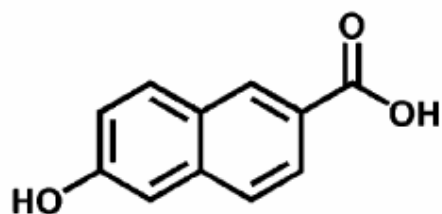
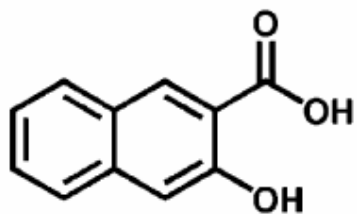
Scheme 1. The Chemical Structure of (a) Caffeine, (b) 1-Hydroxy-2-naphthoic Acid, (c) 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid, and (d) 6-Hydroxy-2-naphthoic Acid



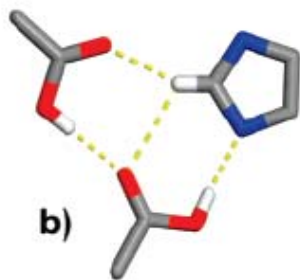
a)



b)



a)



b)

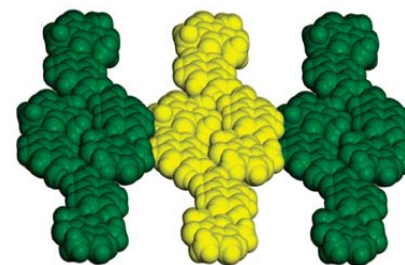
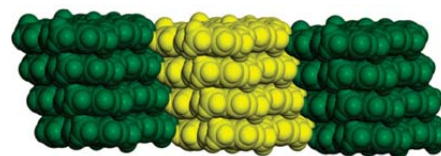
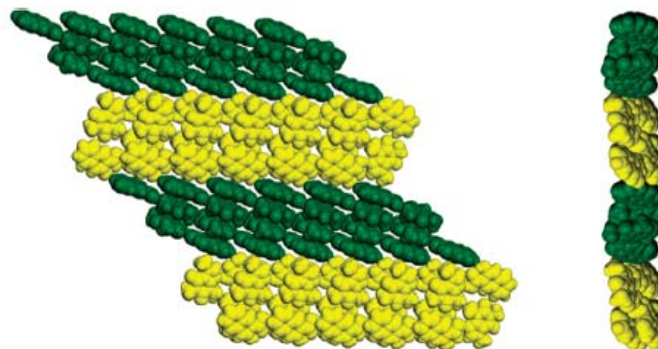
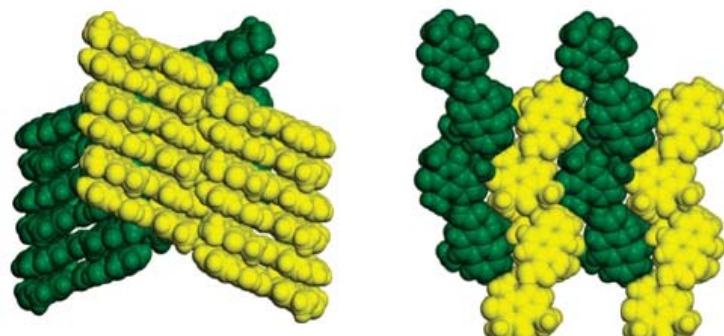


Figure 1. The most common acid–imidazole heterosynthons present in caffeine:carboxylic acid co-crystals.

Смешанные кристаллы обладают свойствами, отличными от свойств смеси отдельных компонентов или твердого раствора:

*растворимость,
способность кристаллизоваться,
устойчивость при хранении +
немаловажную роль играет патентная защита*

Смешанные кристаллы нередко могут быть получены ТОЛЬКО механохимически (НЕ сокристаллизацией из растворов или расплава)

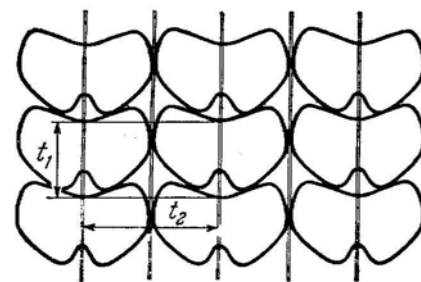
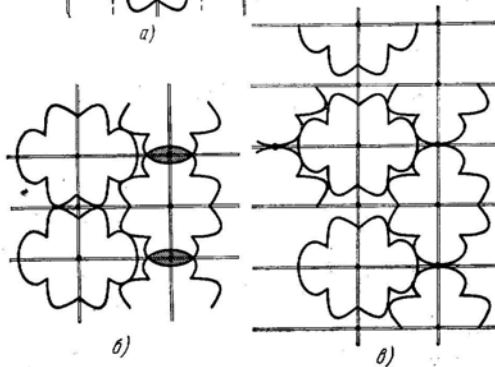
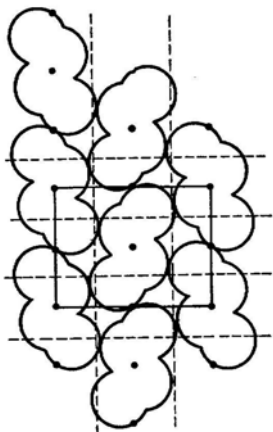
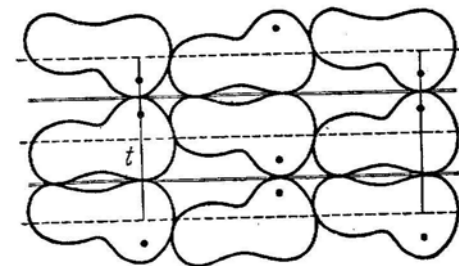
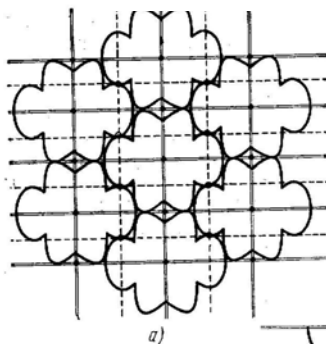
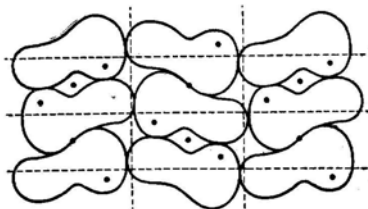
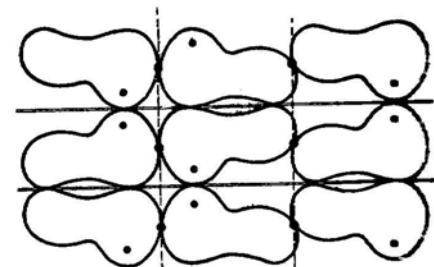
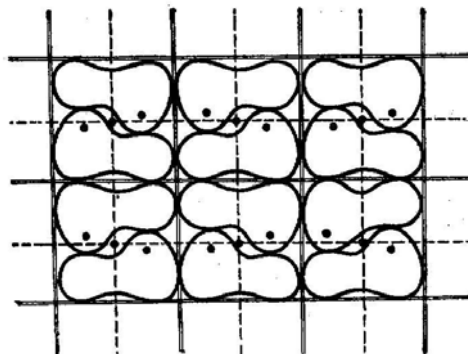
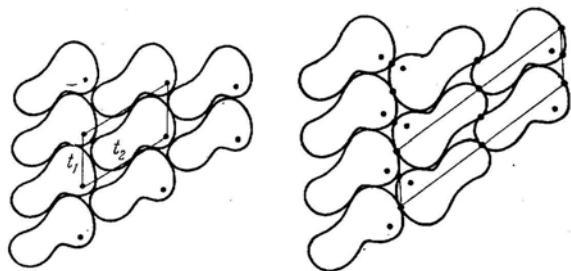
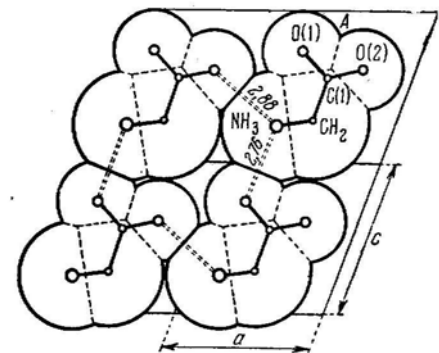
Взаимодействия в молекулярных кристаллах

- Ван дер ваальсовы
 - Водородные связи
 - Диполь-дипольные
 - Прочие (π - π , т.д.)
- Плотные упаковки
 - Сетки водородных связей, графы
 - Выделение структурных мотивов

Что определяет структуры молекулярных кристаллов?

- Форма молекул
- Функциональные группы – типы межмолекулярных связей
- Условия кристаллизации
 - Понятия: “growth unit”, “synthone”
 - Взаимодействия с растворителем
 - Многокомпонентные кристаллы (смешанные кристаллы, твердые растворы, агломераты)

Плотные упаковки в молекулярных кристаллах

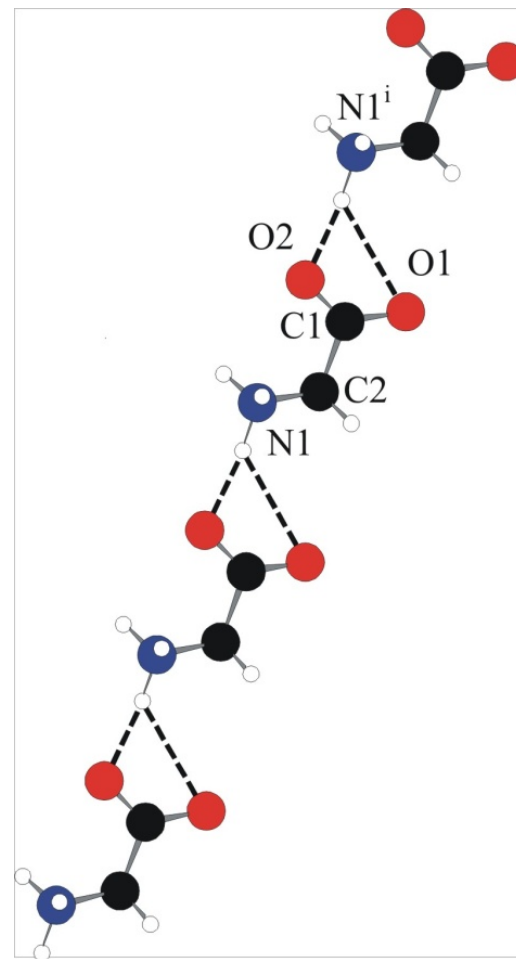
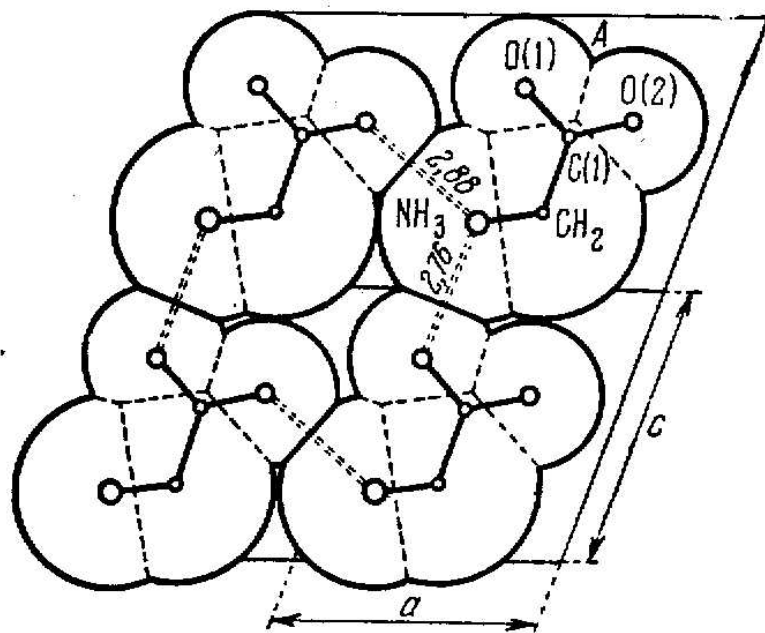


- Demo CCDC – распределение по Пр. группам симметрии

Плотнейшие и предельно плотные федоровские группы для органических кристаллов

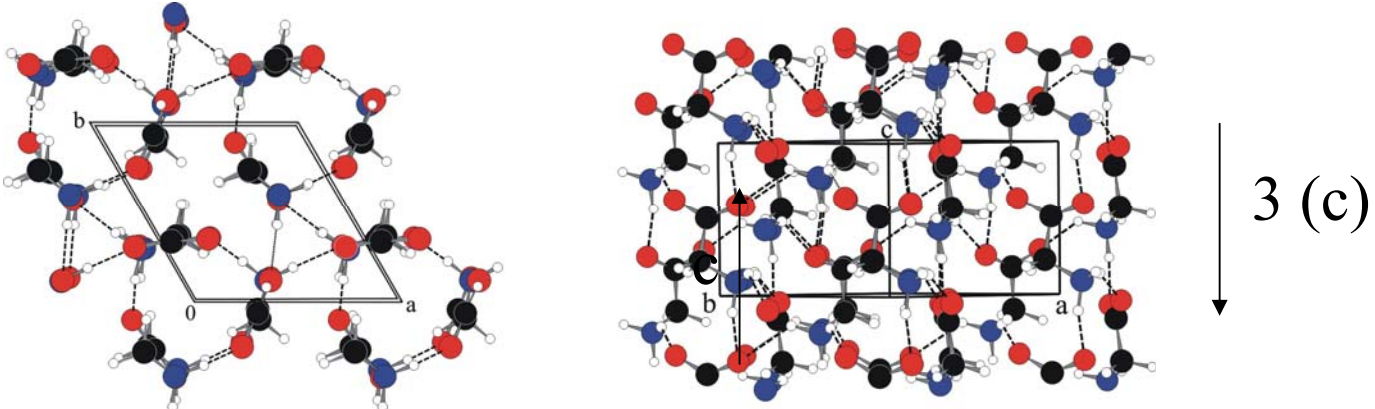
Симметрия молекулы в кри- сталле	1	2	<i>m</i>	$\bar{1}$	<i>mm</i>	<i>2/m</i>	222	<i>mmm</i>
Простран- ственные группы								
Плотнейшие	<i>P</i> $\bar{1}$ <i>P</i> 2 ₁ <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> <i>Pca</i> <i>Pna</i> <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	нет	нет	<i>P</i> $\bar{1}$ <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> <i>C</i> 2/ <i>c</i> <i>Pbca</i>	нет	нет	нет	нет
Предельно плотные	нет	<i>C</i> 2/ <i>c</i> <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 <i>Pbca</i>	<i>Pmc</i> <i>Cmc</i> <i>Pnma</i>	нет	<i>Fmm</i> <i>Pnma</i> <i>Pmmn</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i> <i>Pbam</i> <i>Cmca</i>	<i>C</i> 222 <i>F</i> 222 <i>I</i> 222 <i>Ccca</i>	<i>Cmmm</i> <i>Fmmm</i> <i>Immm</i>

Образование плотных упаковок в молекулярных кристаллах часто не противоречит оптимизации водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий



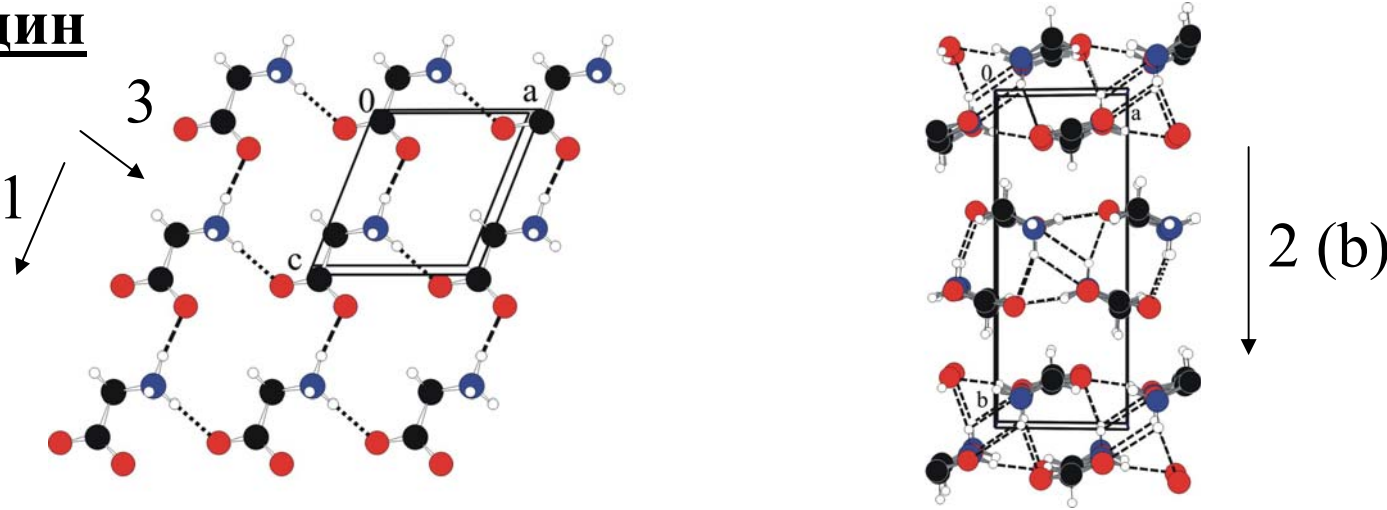
Исследование анизотропии деформации структуры

γ-ГЛИЦИН



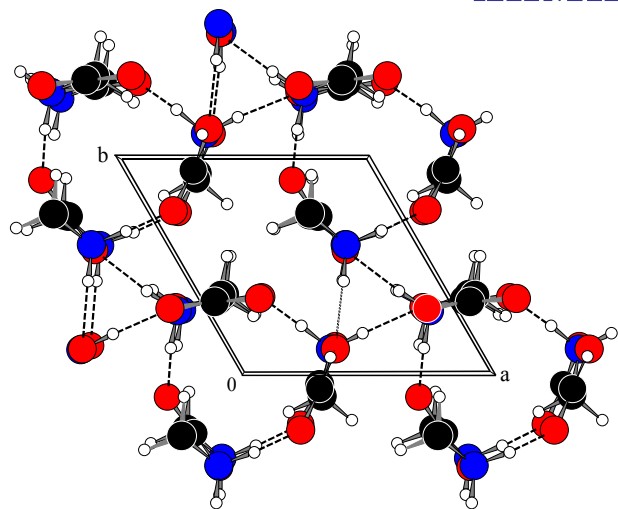
Сжимаемость вдоль цепочек ниже в 4 раза, чем в плоскости, перпендикулярной оси цепочки

α-ГЛИЦИН

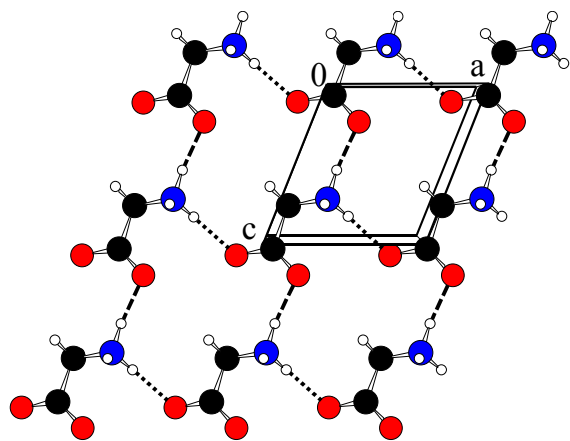


$$\Delta(N-O) \pm 0.02-0.05 \text{ \AA} / \text{ГПа} \text{ (в белках - } \pm 0.1 - 0.01 \text{ \AA} / \text{ГПа)}$$

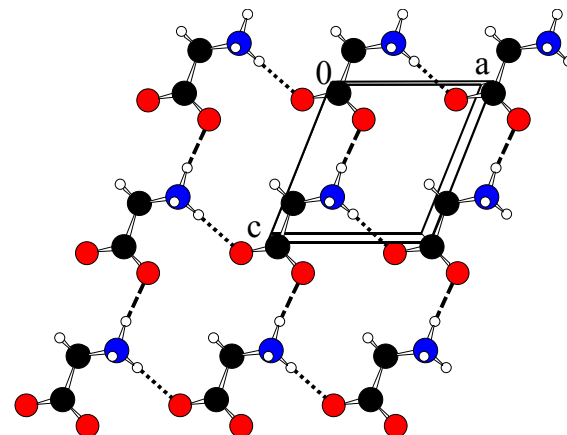
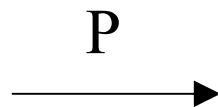
Исследование образования новых фаз, аморфизации, химических превращений



γ -глицин, $P3_1$



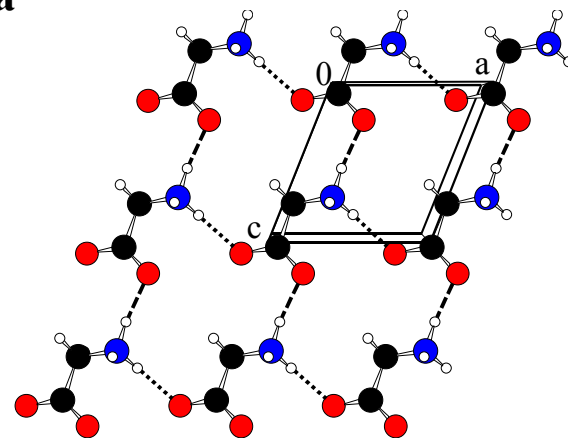
α -глицин, $P2_1/n$



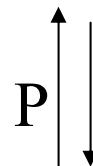
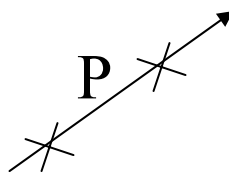
ζ -форма

β' -форма

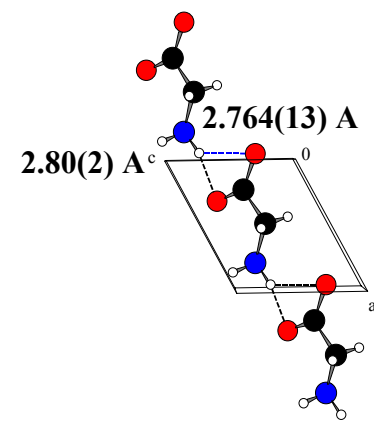
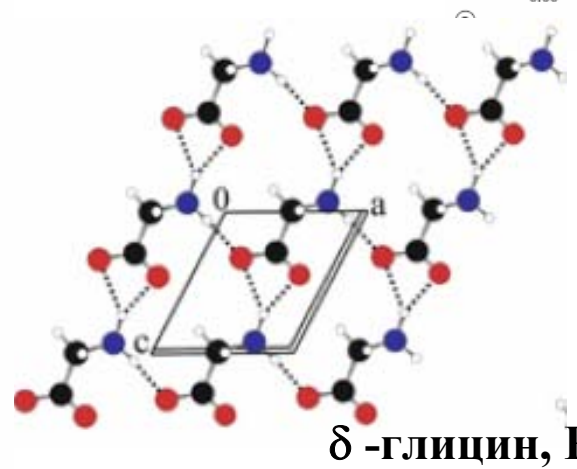
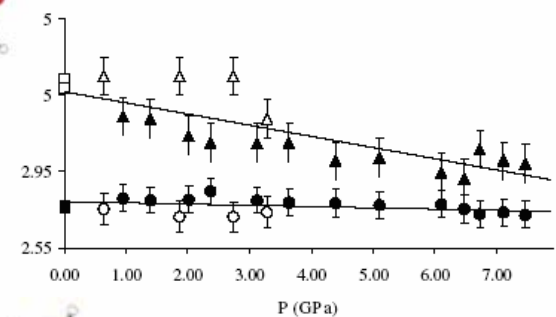
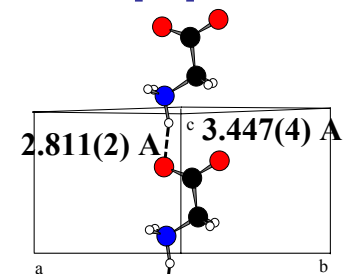
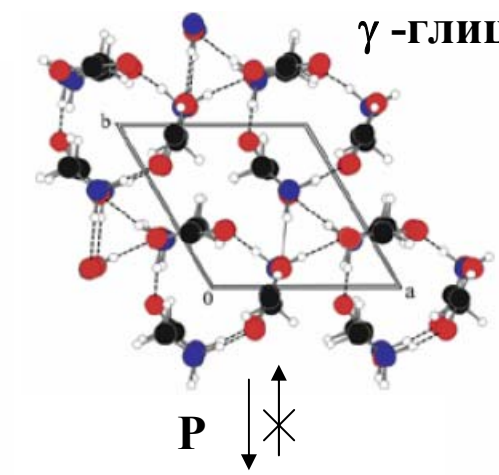
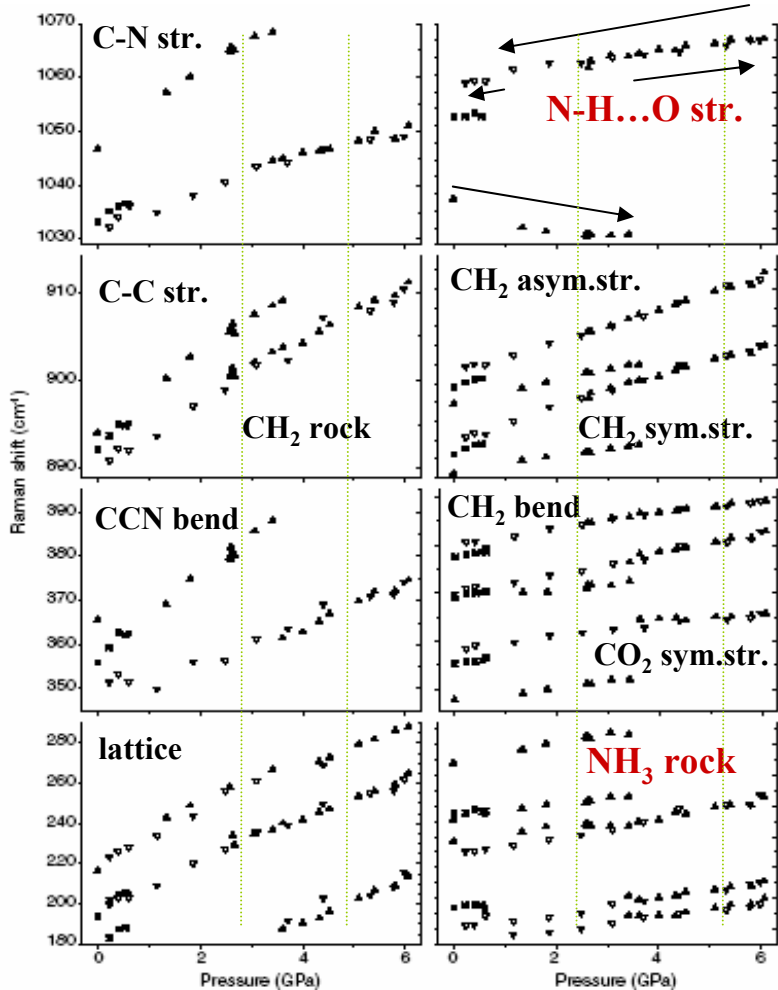
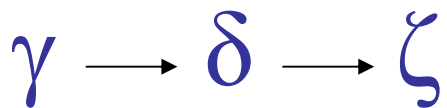
δ -глицин, Pn



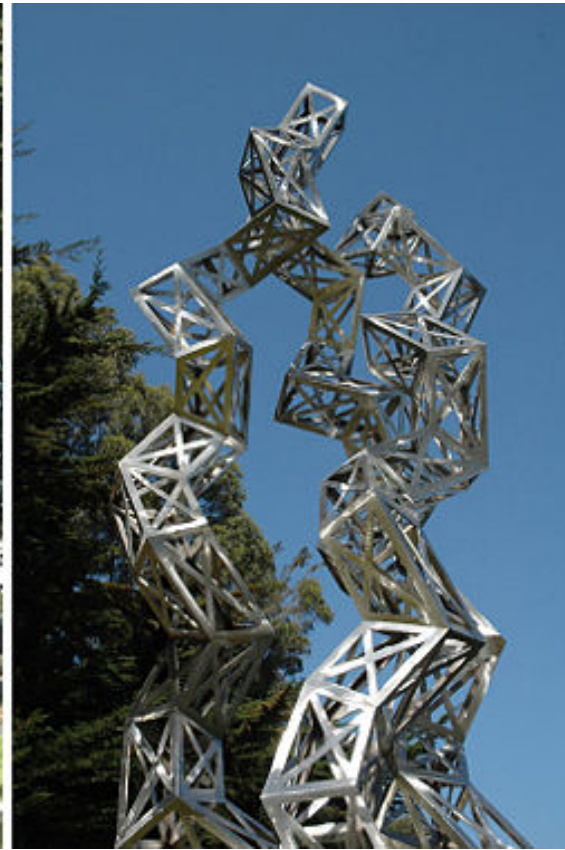
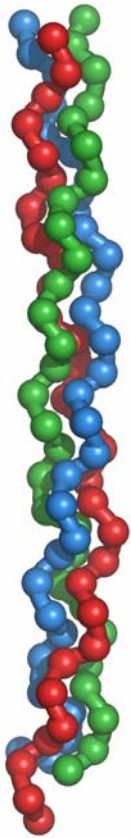
β -глицин, $P2_1$



Необратимые фазовые переходы

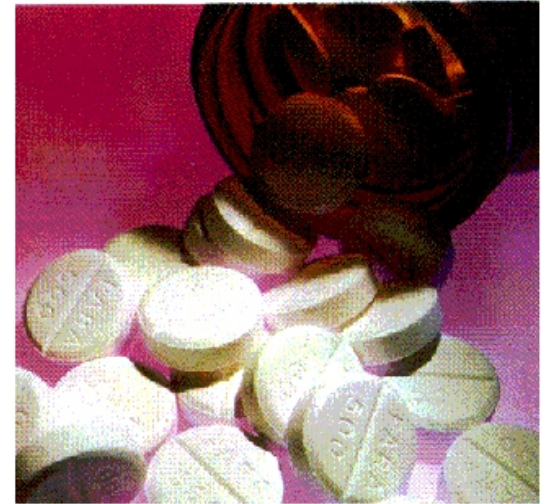
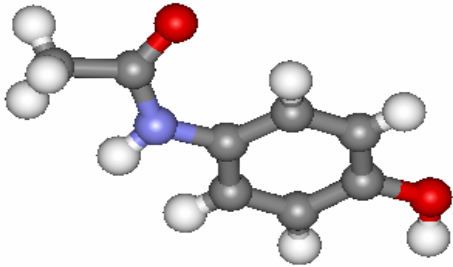


Фазовые переходы в кристаллах аминокислот имитируют конформационные переходы в белках (e.g. старение коллагена)



*Julian Voss-Andreae «Unraveling Collagen» (2005)
(«метафора старения и роста»)*

Парацетамол



Gute Reise wünscht



Thomapyrin® 20 Tabletten N2
Schmerztabletten

Thomapyrin® Schmerztabletten.
Schnell wirksam und gut verträglich.

Thomapyrin® Schmerztabletten. Bei akuten leichten bis mäßig starken Schmerzen, Thomapyrin® Schmerztabletten sollen längere Zeit oder in höheren Dosen nicht ohne Befragen des Arztes angewendet werden. Zu Risiken und Nebenwirkungen lesen Sie die Packungsbeilage und fragen Sie Ihren Arzt oder Apotheker. Boehringer Ingelheim Pharma KG, Vestdalslebke, Thomapyrin®

Made in USA
NDC # 47682-803-99

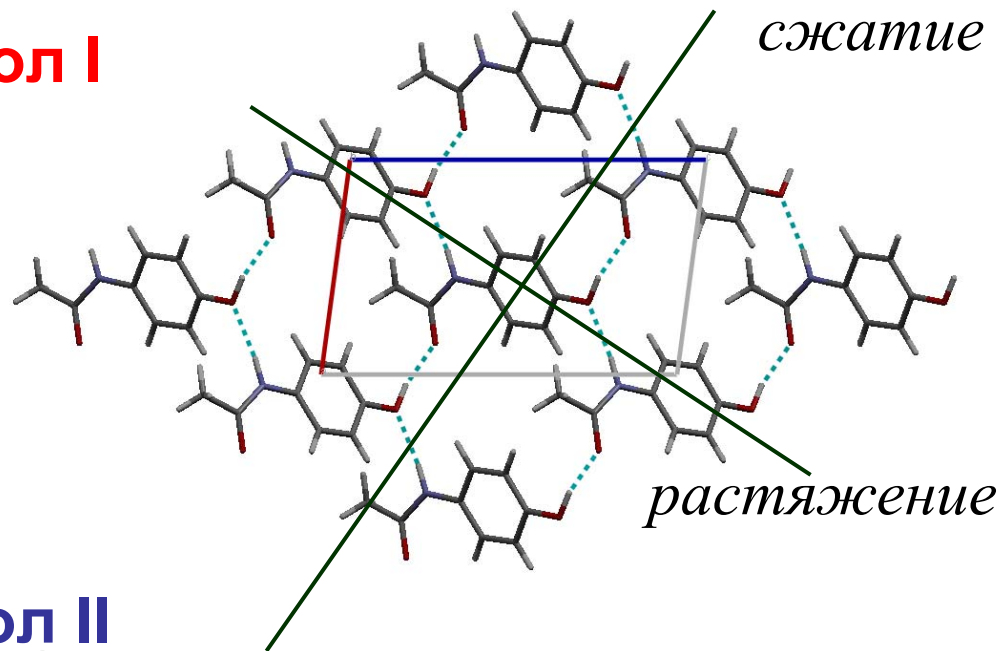
MEDI-FIRST

NON-ASPIRIN

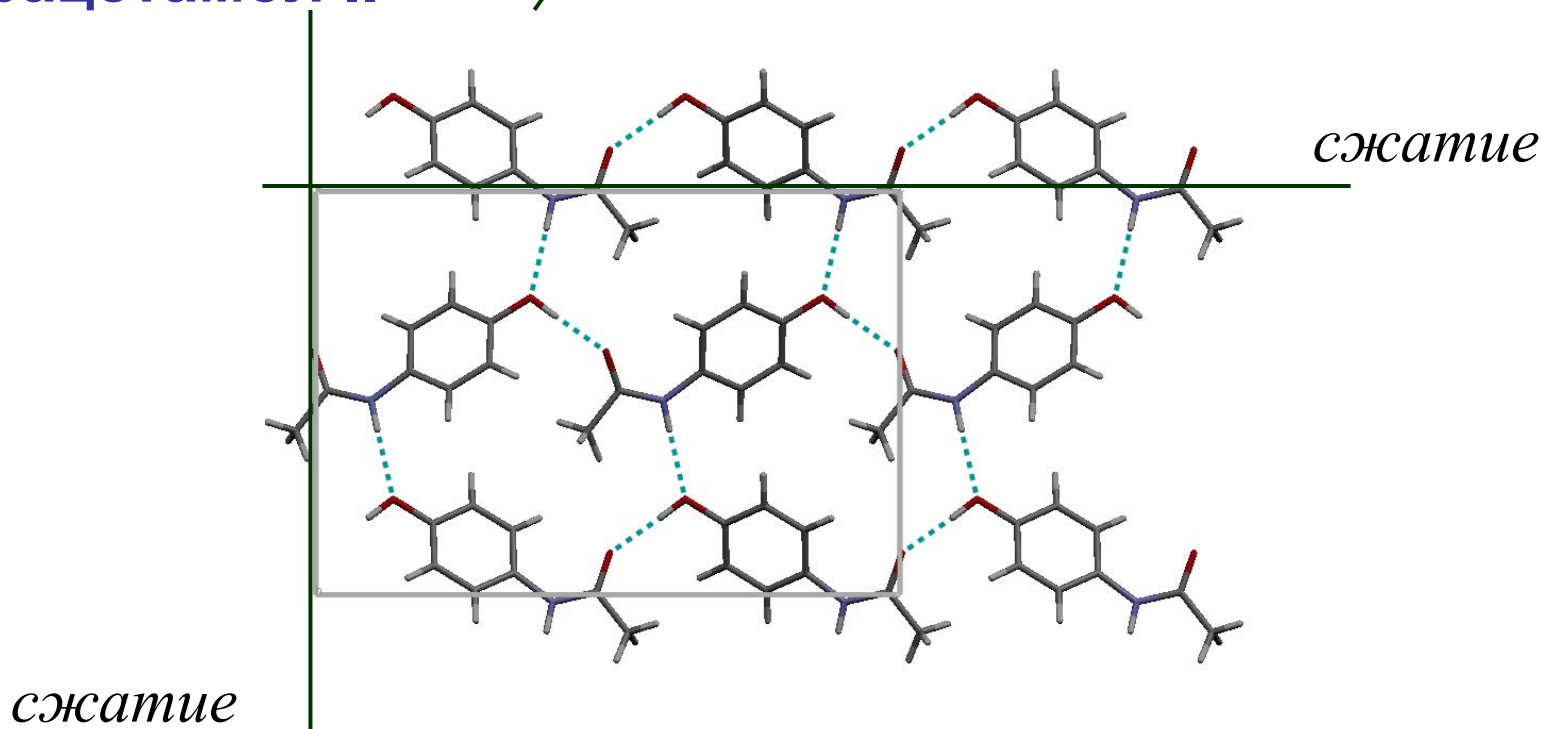
ACETAMINOPHEN 325 mg.
EASY TO SWALLOW • MICRO-COATED
2 Tablets

Mfd. for TEXTILEASE MEDIQUE • Wood Dale, Illinois 60191

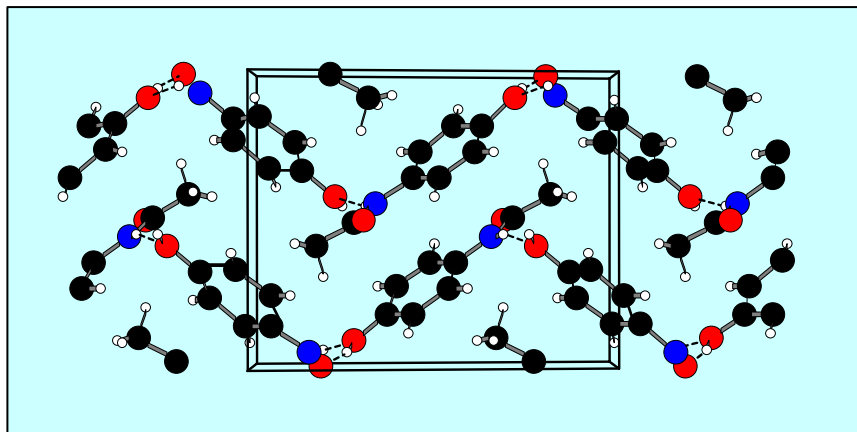
Парацетамол I



Парацетамол II

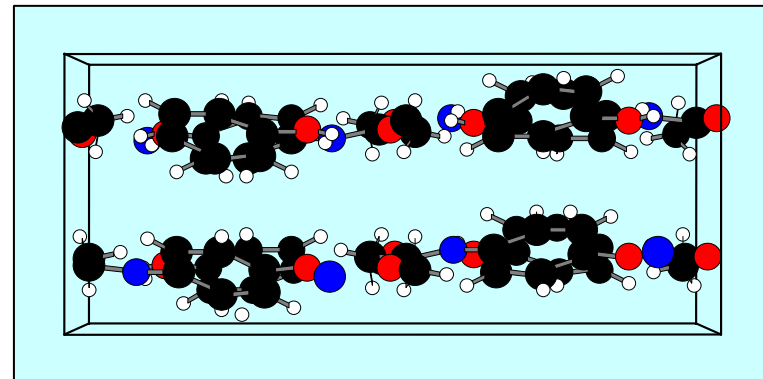


Парацетамол I



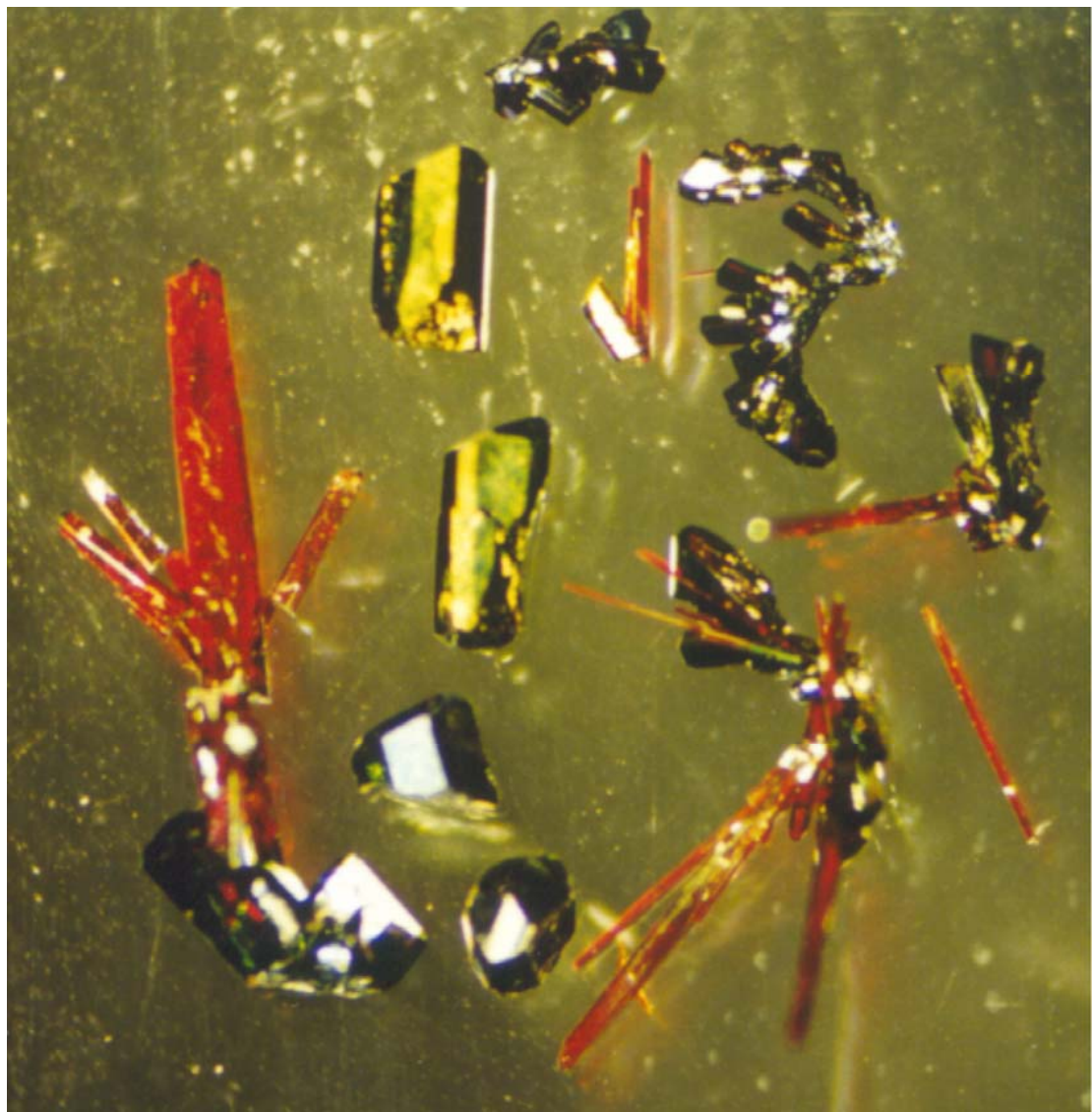
не прессуется в таблетки
без добавок (наполнителей),
устойчивая модификация,
легко получается

Парацетамол II

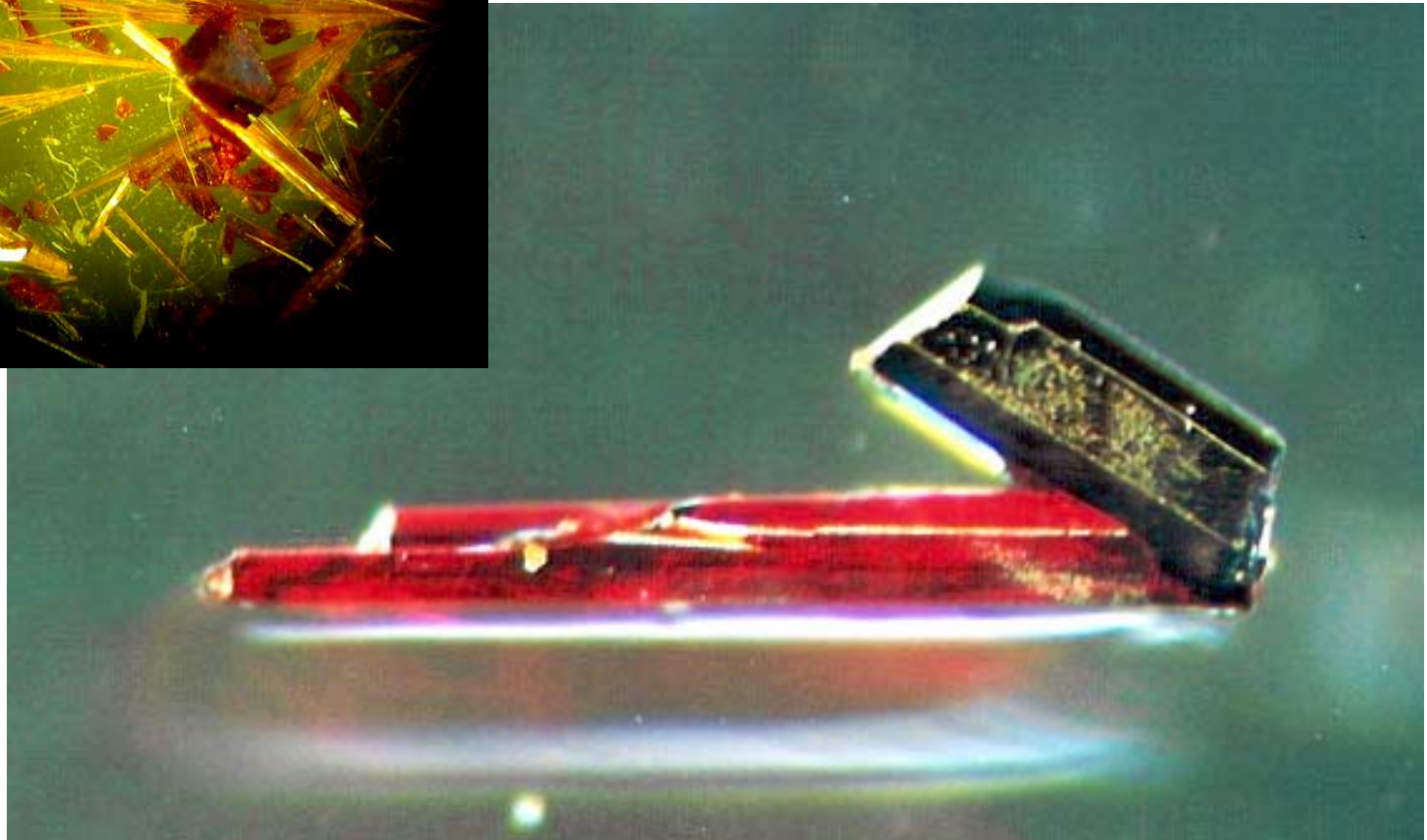
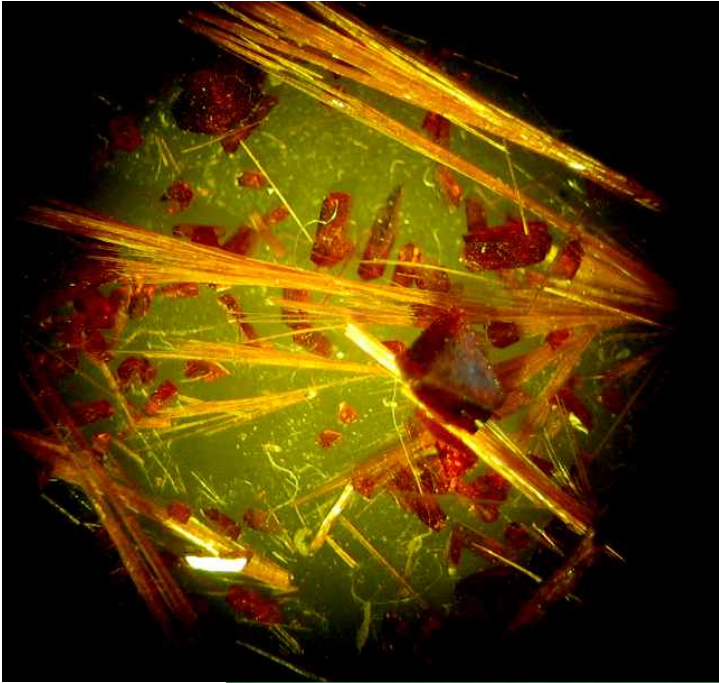


хорошо прессуется в таблетки
без добавок (наполнителей),
неустойчивая модификация,
очень трудно получается

**Три полиморфные модификации
1,1-дициано-4-(4-диметиламинофенил)-1,3-бутадиена**



Полиморфизм в молекулярных кристаллах



Сравнительное изучение структуры и свойств полиморфных модификаций – инструмент понимания межмолекулярных взаимодействий, их роли в образовании и структур при кристаллизации и в ходе твердофазных превращений, взаимосвязи структура - свойство

Немолекулярные кристаллы

- Моноатомные
- Бинарные
- Тернарные
- более трех элементов

Моноатомные кристаллы

- Принцип максимальной плотности
- Изотропность связи



Большие координационные числа

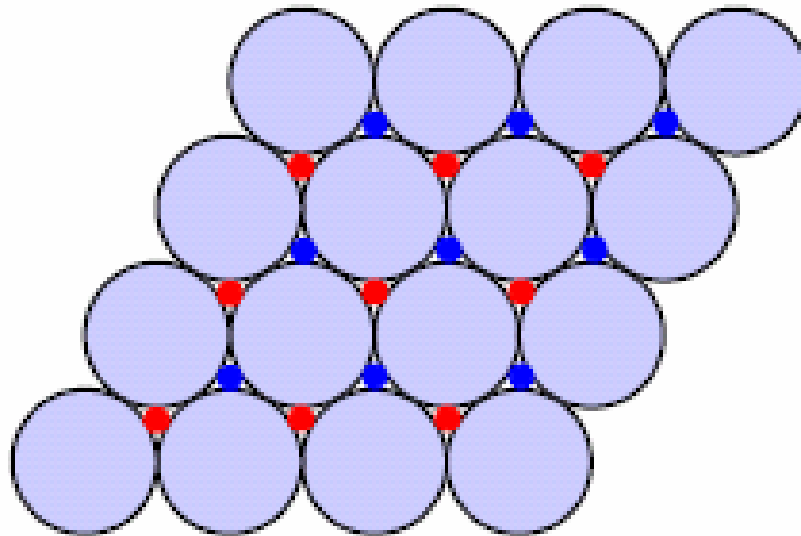
- Изотропность связи
- Сферическая форма атомов



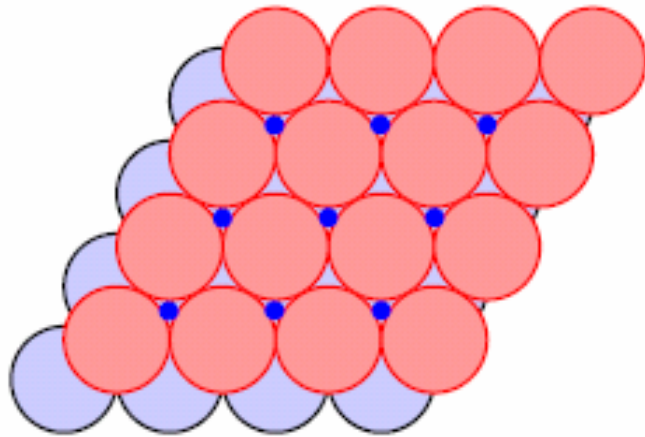
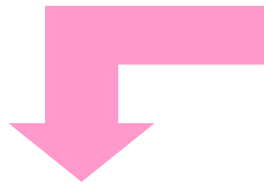
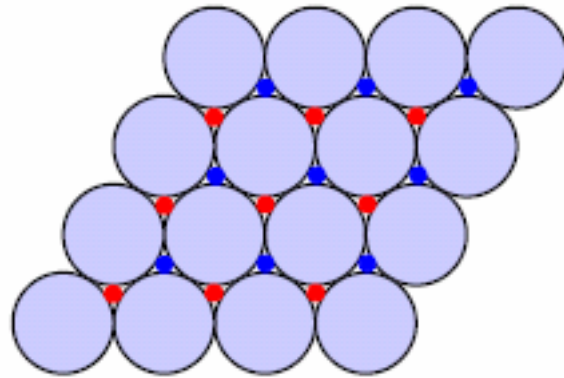
Высокая симметрия структуры

Двухмерная плотнейшая упаковка

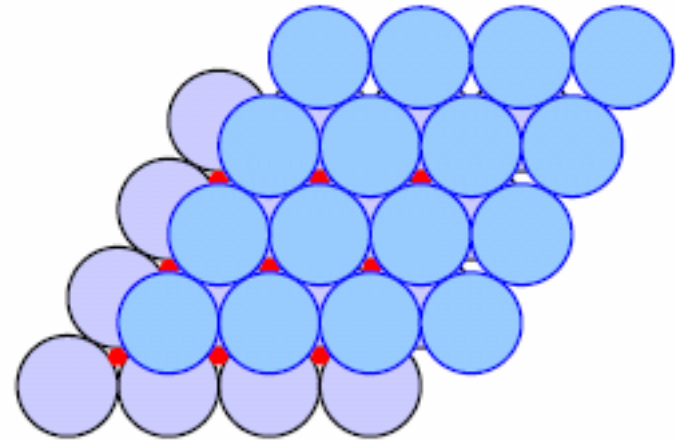
- Самой плотной двухмерной упаковкой является гексагональная
- Многослойные упаковки строятся из плотноупакованных слоёв



Второй слой

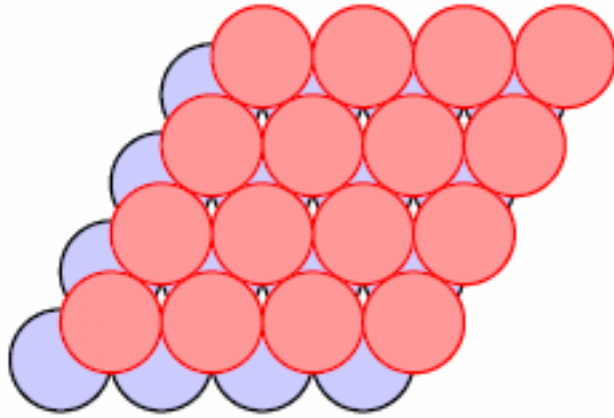


AB



AC

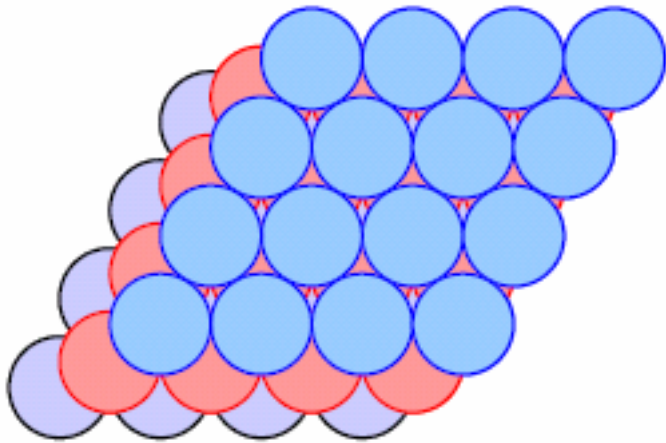
Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



ПГС = $P6_3/mmc$
(AB)

Mg $a=3.209\text{\AA}$, $c=5.211\text{\AA}$

Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)



ПГС = $Fm\bar{3}m$

(ABC)

Cu $a = 3.6147\text{\AA}$

Симметрия плотнейших упаковок

- $R3m$
- $P-3m1$
- $R-3m$
- $P-6m2$
- $P6_3mc$
- $P6_3mmc$
- $P6_3/mmc$
- $Fm3m$

Теорема Н.В. Белова. Плотнейшие шаровые упаковки могут описываться только восемью различными федоровскими группами

2H (ГПУ)

3C (КПУ)

Многослойные упаковки

(B) A B C A B...

(четырёхслойная упаковка)

(B) AB CABCB...

(шестислойная упаковка)

Символы упаковок

ГПУ - 2Н

Кристаллическая
система ПГС структуры

Число слоёв в наименьшем
повторяющемся фрагменте

Символы упаковок

КПУ - 3С



Кубическая

9R



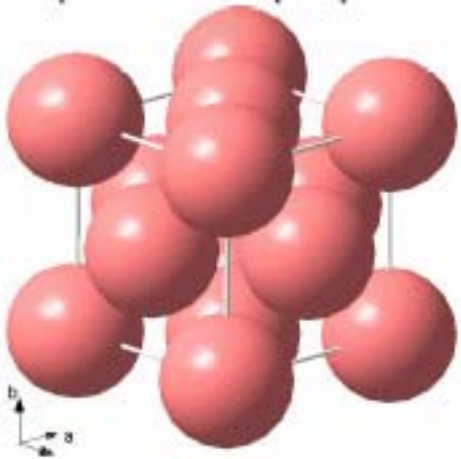
Ромбоэдрическая

Плотность упаковок

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{\text{Объём, занимаемый материалом сфер}}{\text{Суммарный объём упаковки}}$$

Плотность упаковок

Плотнейшие упаковки



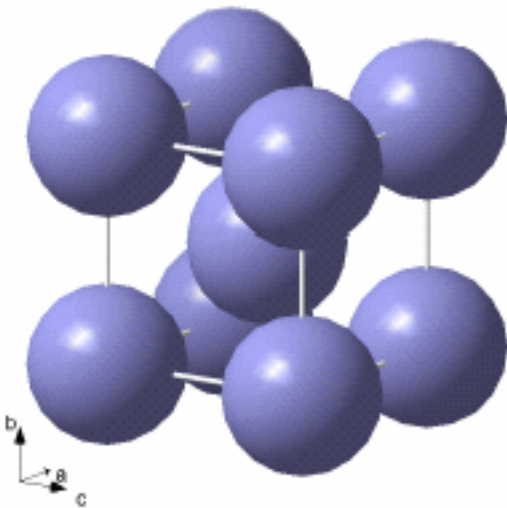
74%

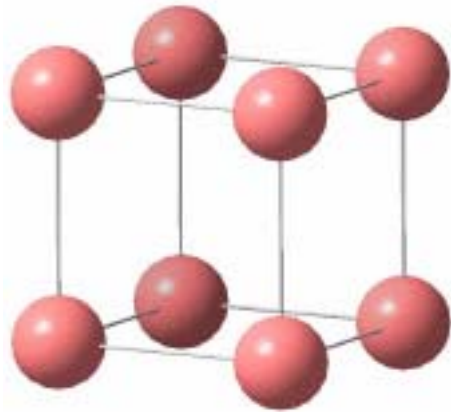
КЧ = 12

Кубическая
объёмноцентрированная

68%

КЧ = 8

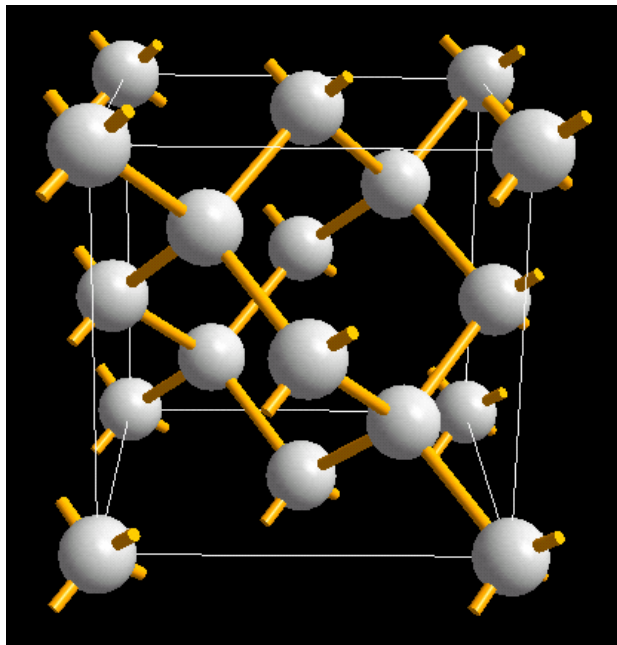




Примитивная кубическая

52%

КЧ = 6



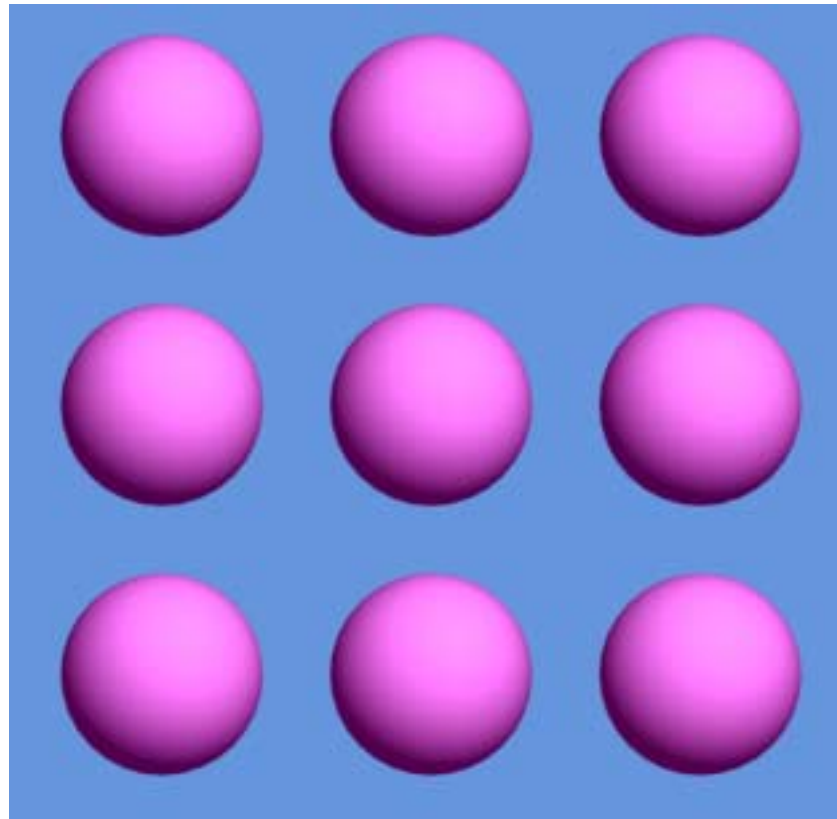
Алмаз

34%

КЧ=4

Моноатомные плотно упакованные кристаллы

- Инертные газы
- Металлы



Ненаправленные связи

Таблица Менделеева: Кристаллические структуры элементов при нормальном давлении

X
 плотно-
 упакованные
 структуры:
 бсс (оцк)
 гср (гпу)
 фсц (гцк)

O
 «неплотные»
 структуры

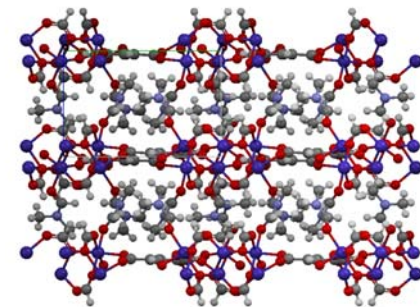
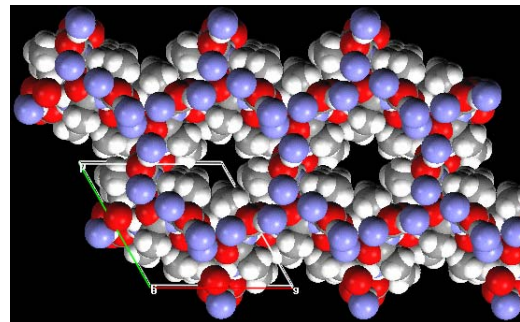
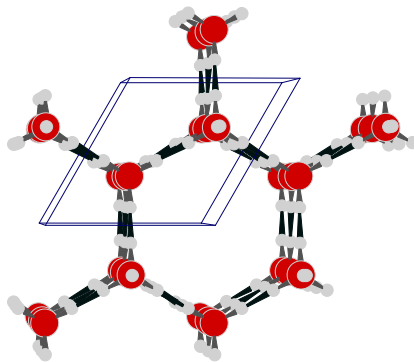
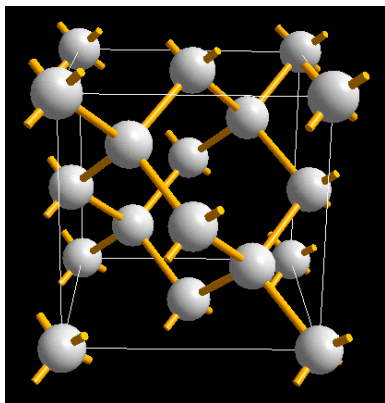
P = 0 GPa

H																		He
X																		X
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
X	X											O	O	O	O	O	X	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
X	X										X	O	O	O	O	O	X	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	O	—	—	
Fr	Ra	Ac																
—	X	X																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			X	O	O	O	O	X	X	X	X	X	—	—	—	—		

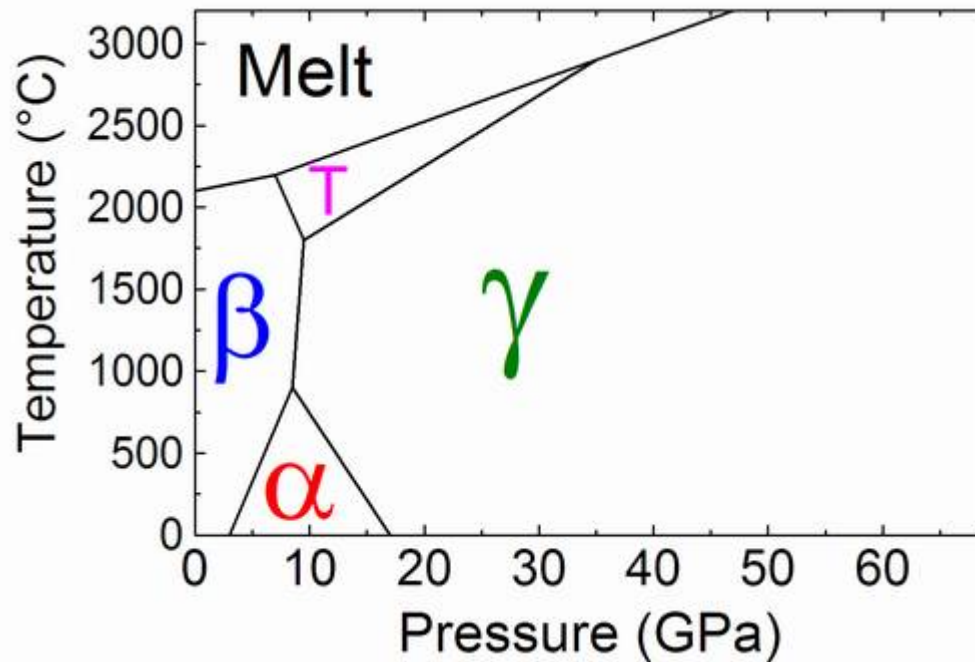
Young, Phase diagrams of the elements 1991

Неплотноупакованные структуры – требуют направленных связей

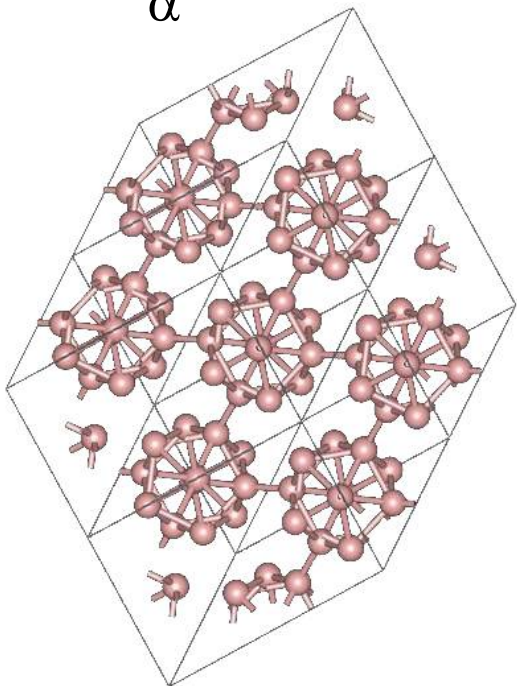
- Ковалентные связи
- Водородные связи
- Координационные связи (MOF, Metal-organic frameworks)



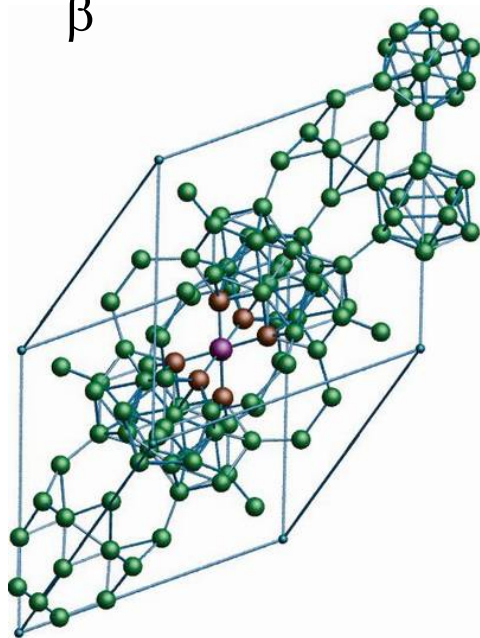
B



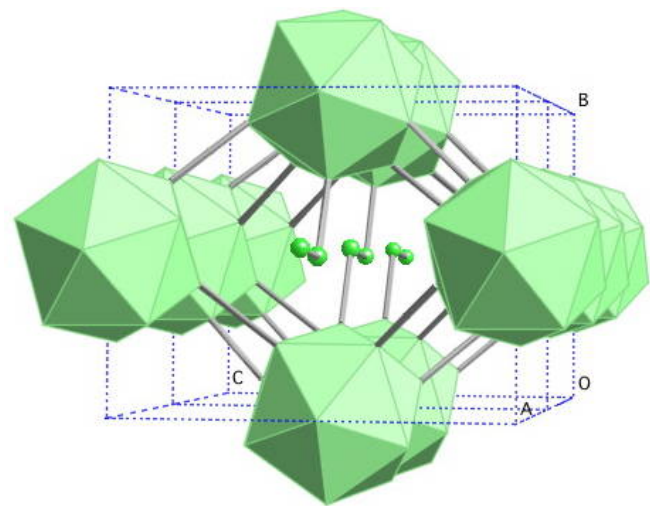
α



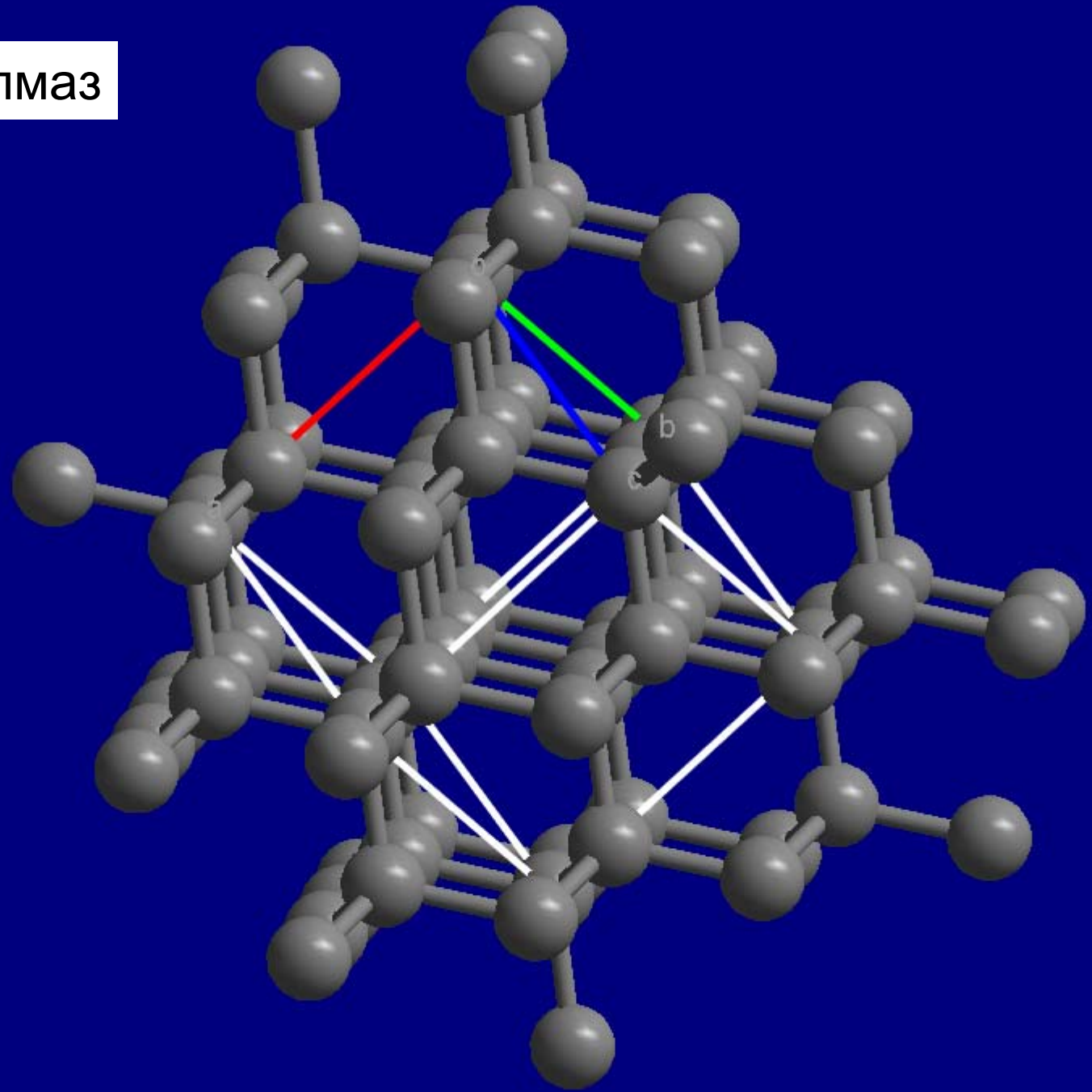
β



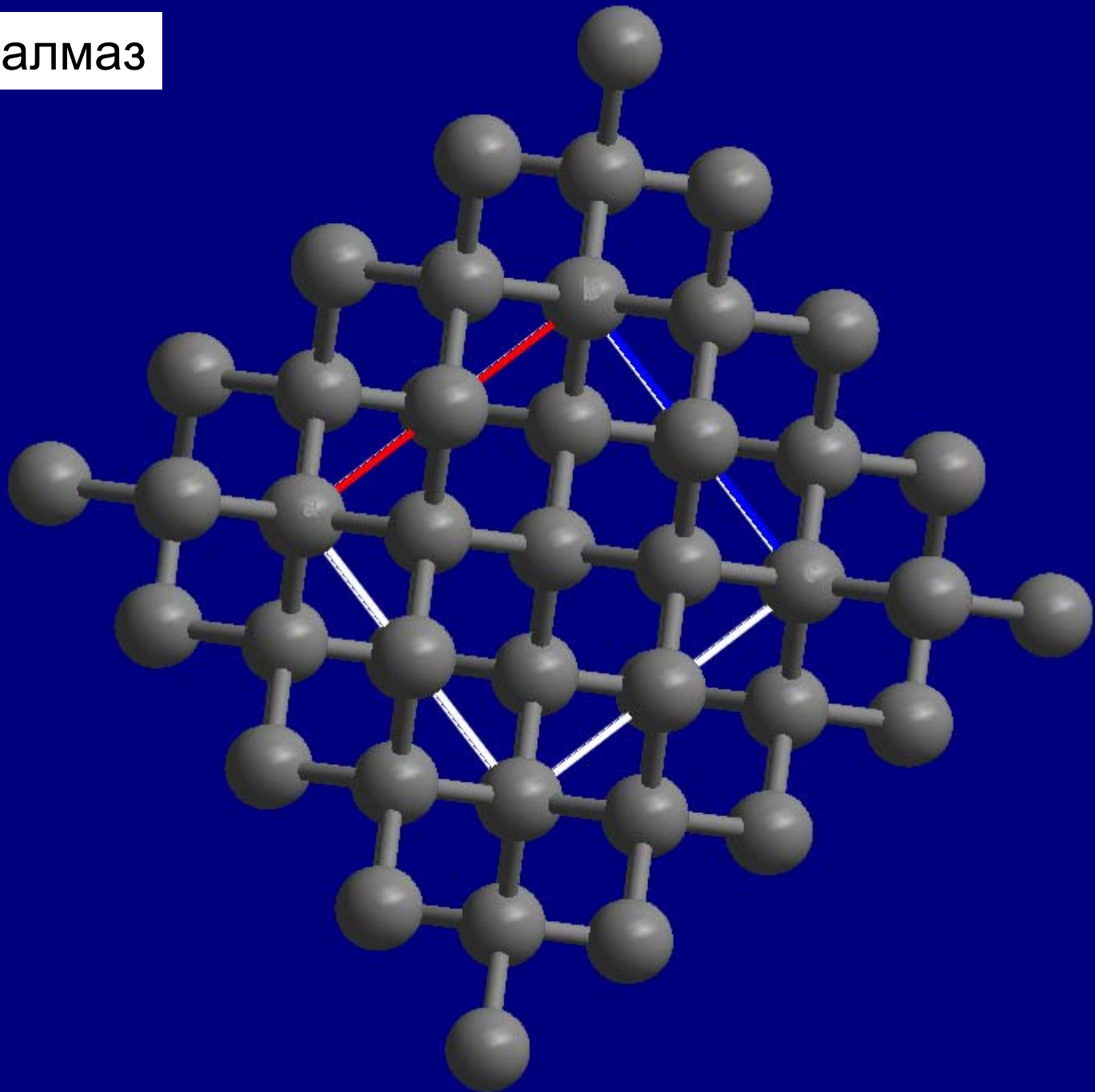
γ



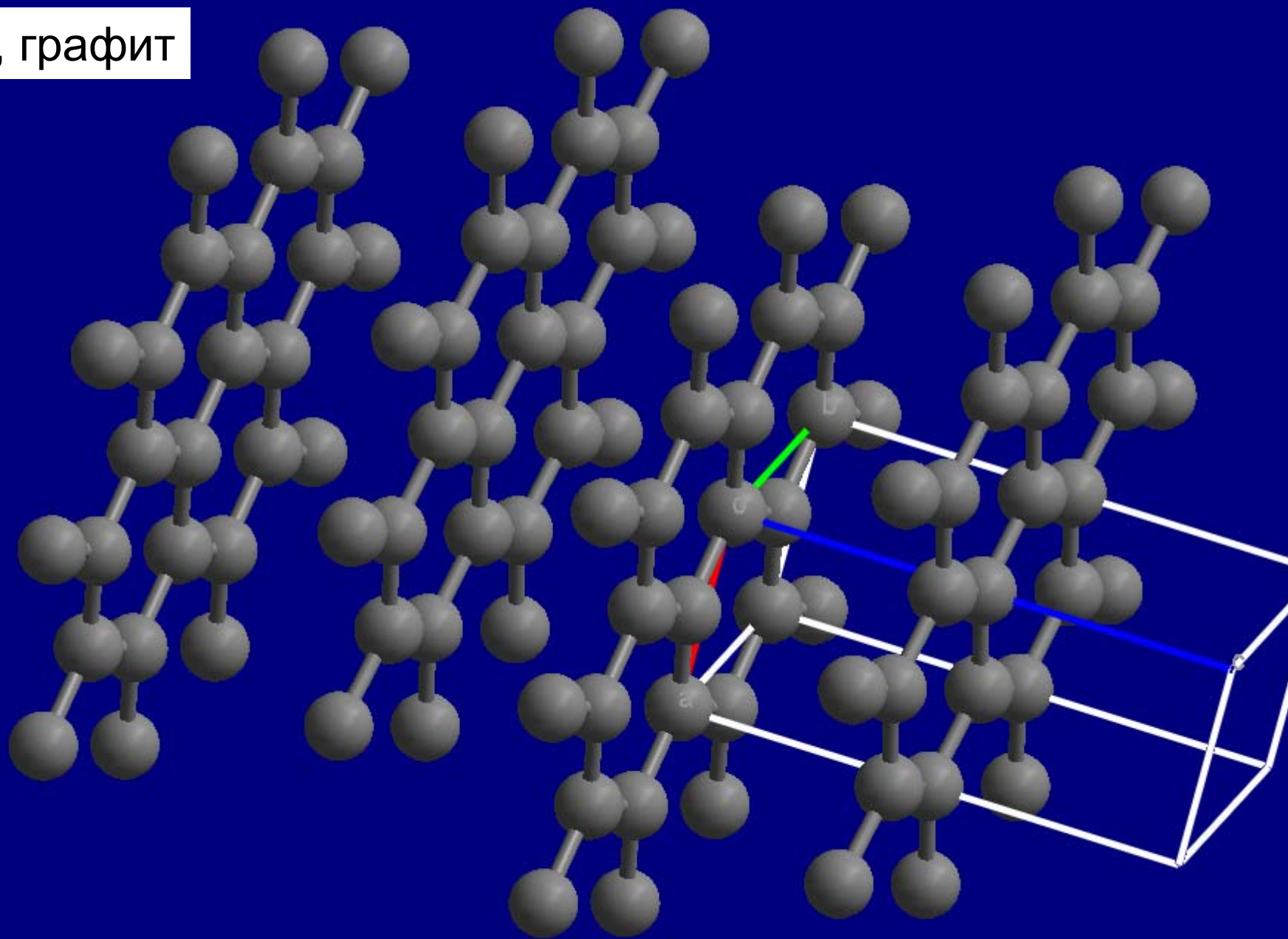
C, алмаз



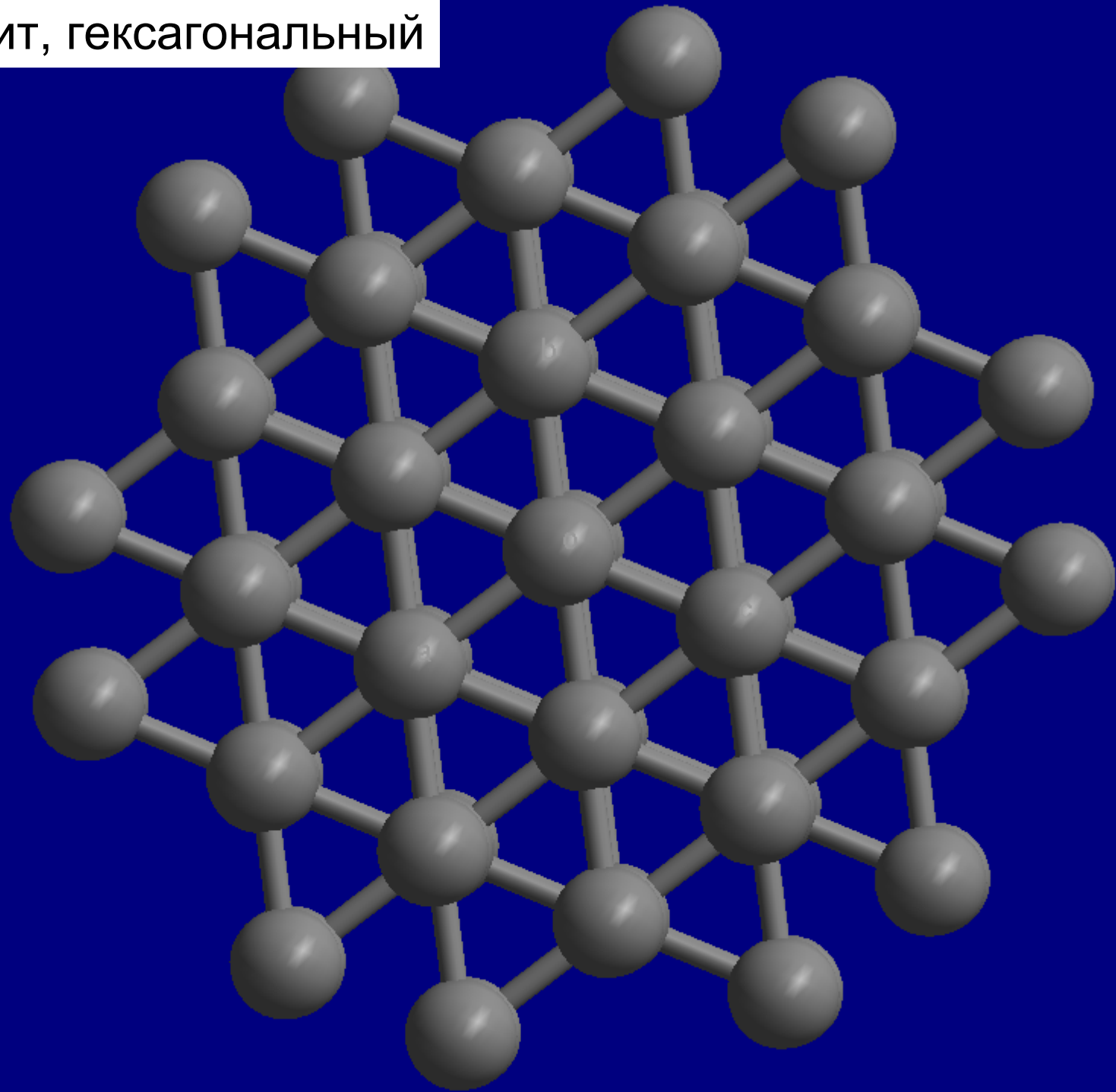
С, алмаз



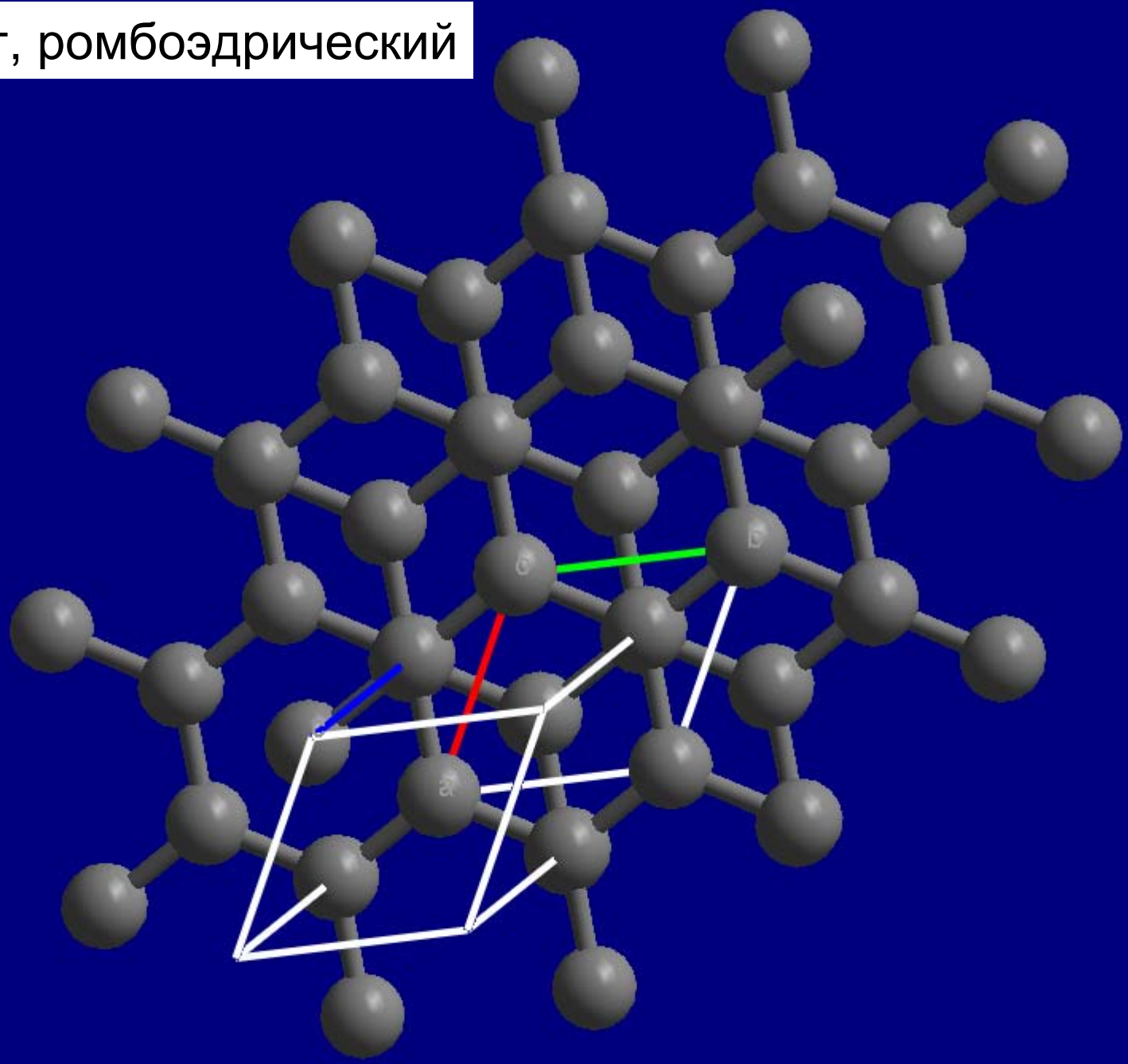
С, графит



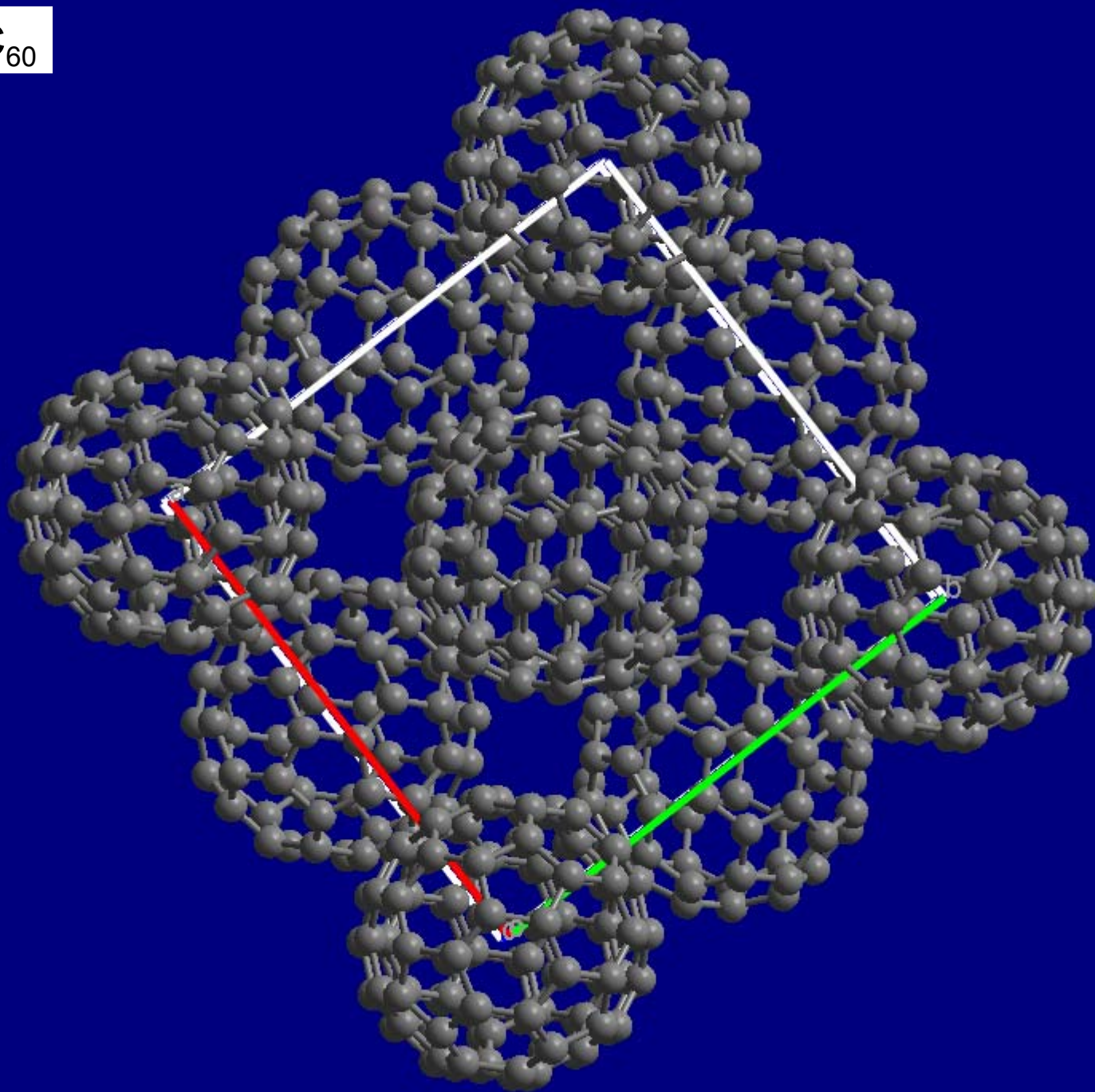
С, графит, гексагональный



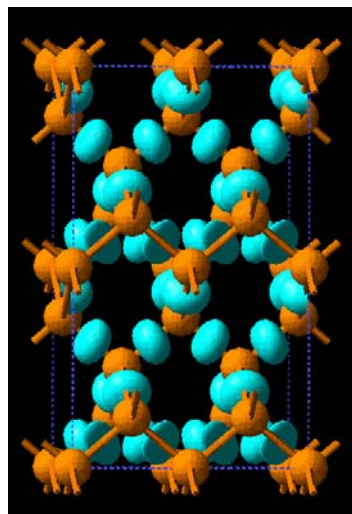
С, графит, ромбоэдрический



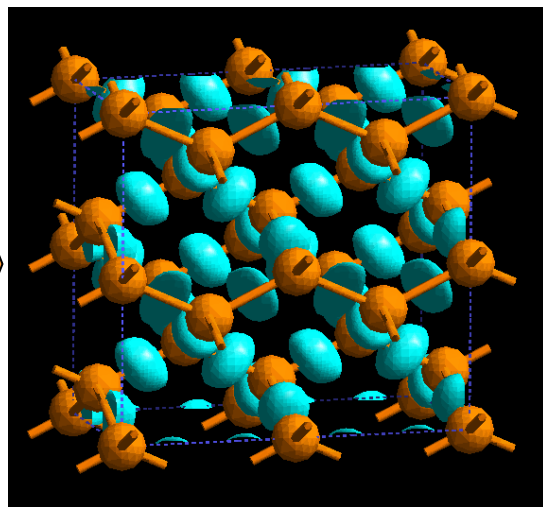
C_{60}



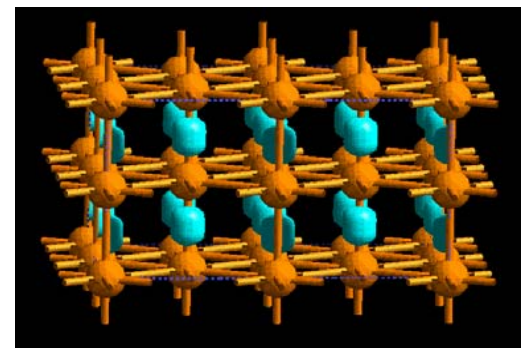
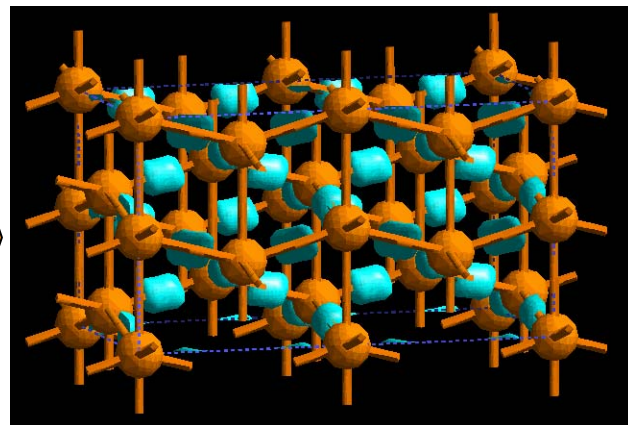
Si-I



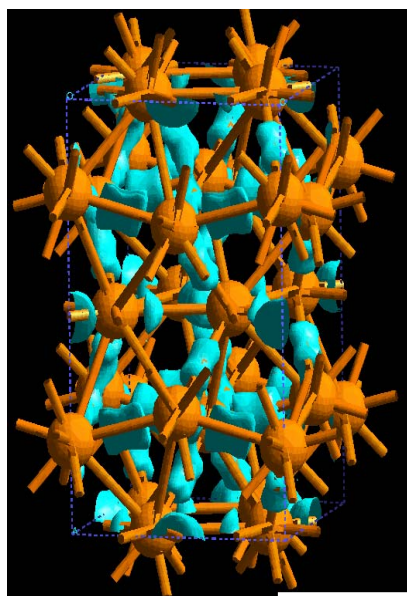
Si-II



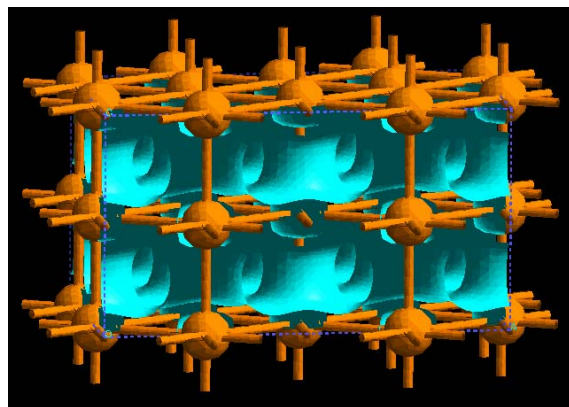
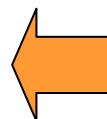
Si-XI



Si-V

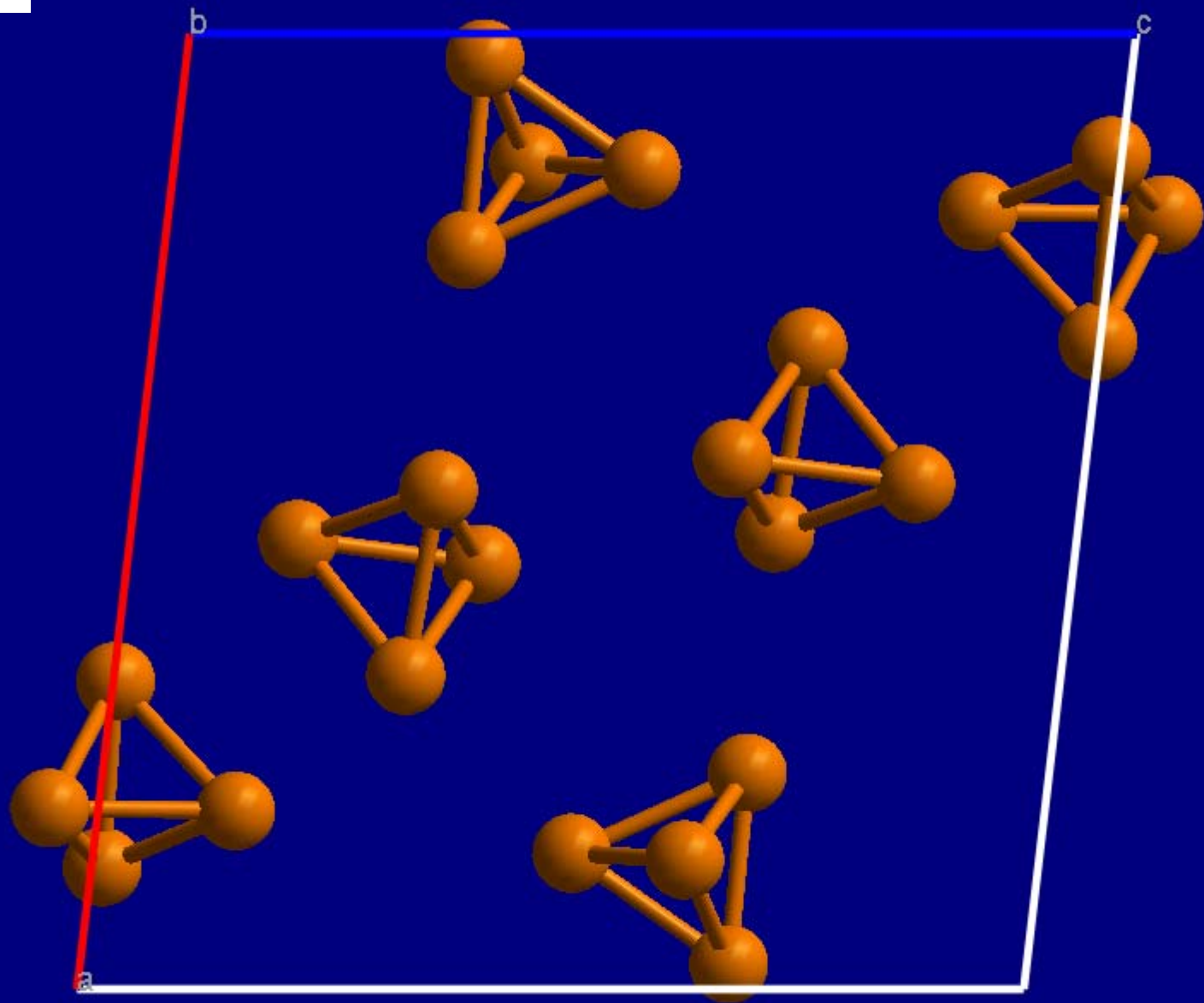


Si-VI

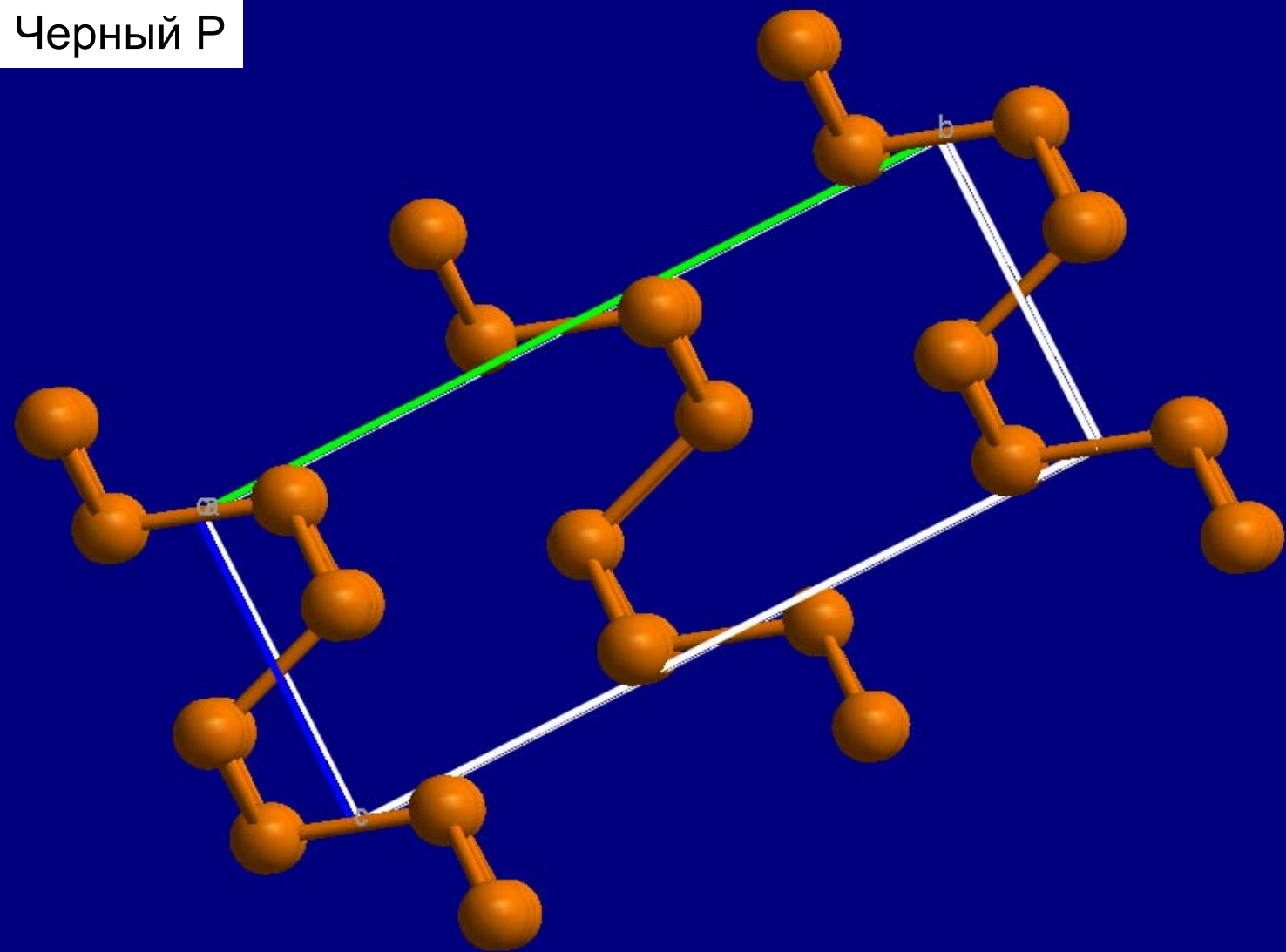


Si-VII

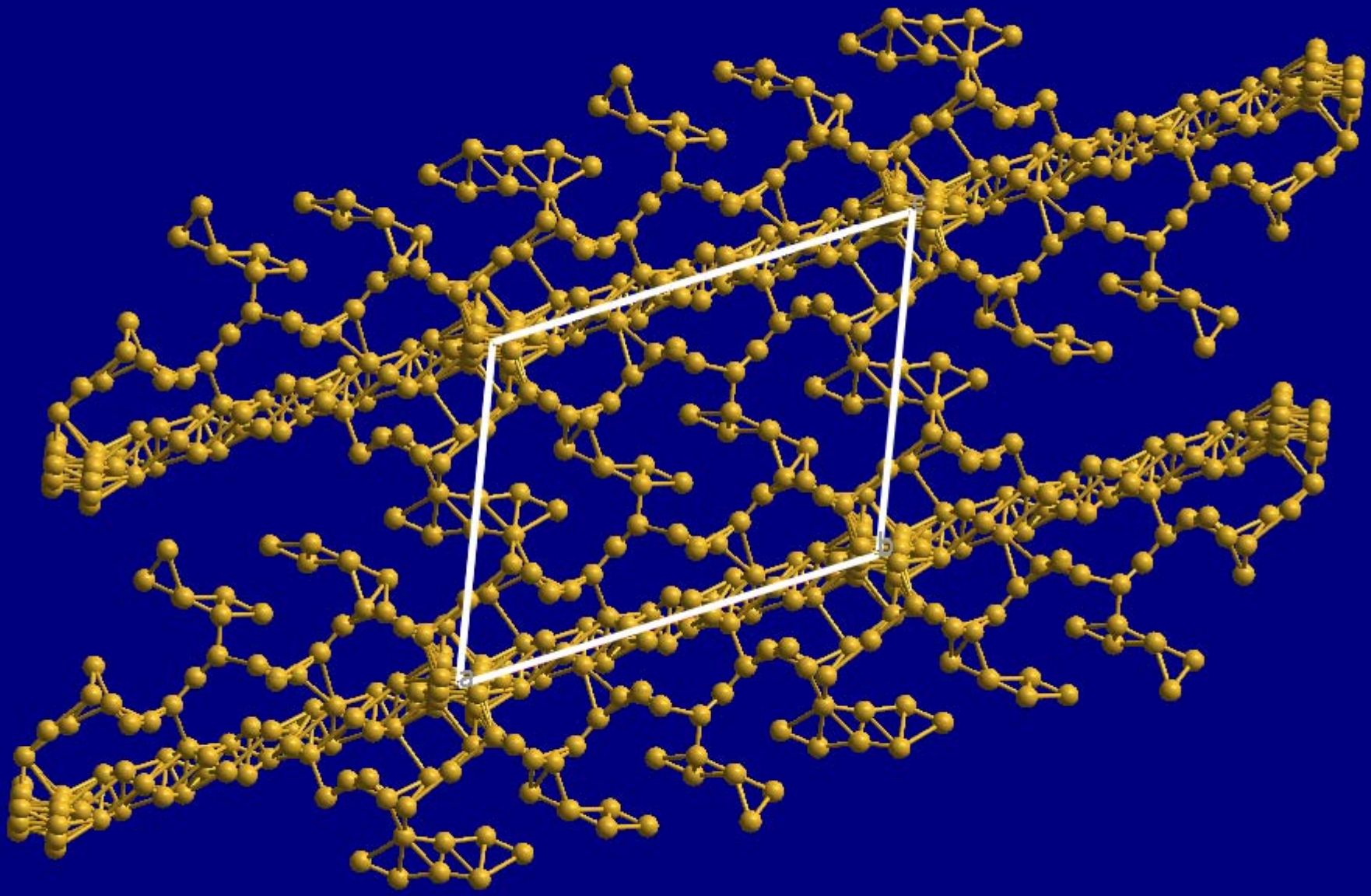
Белый Р

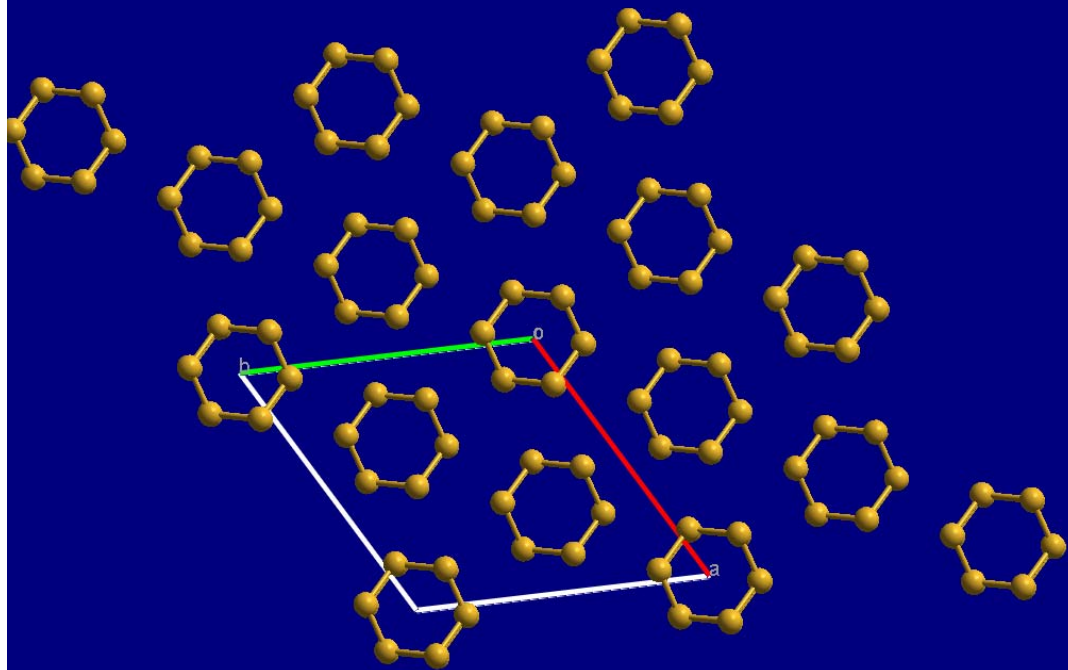


Черный Р

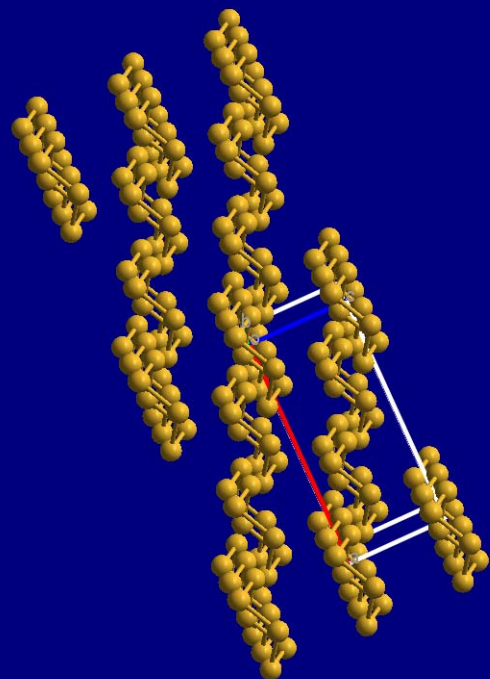


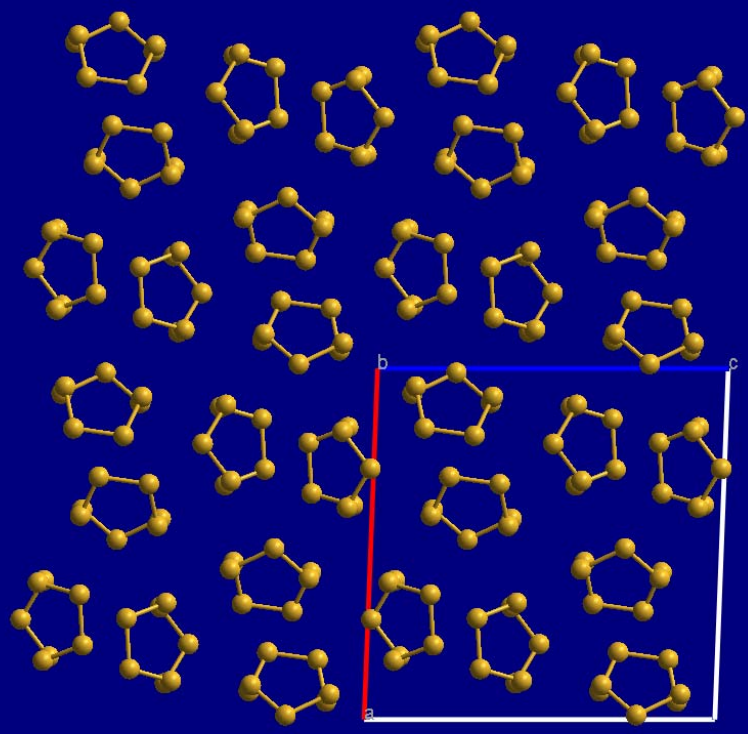
S



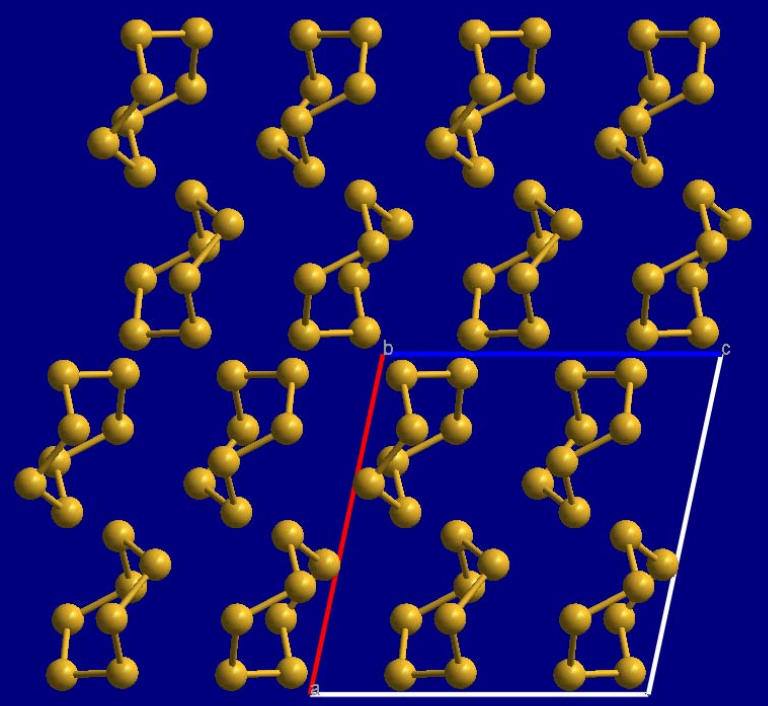


S_6

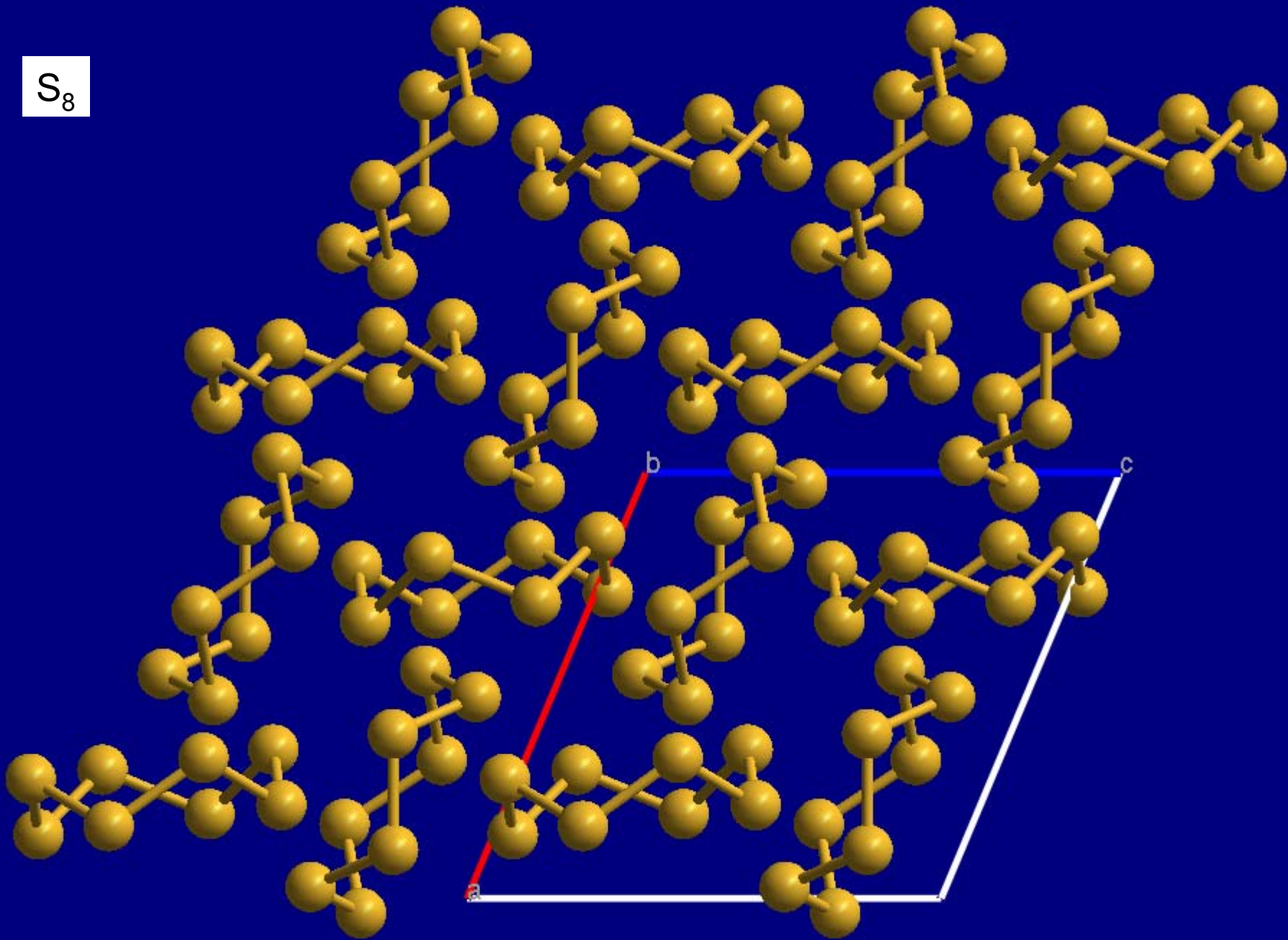




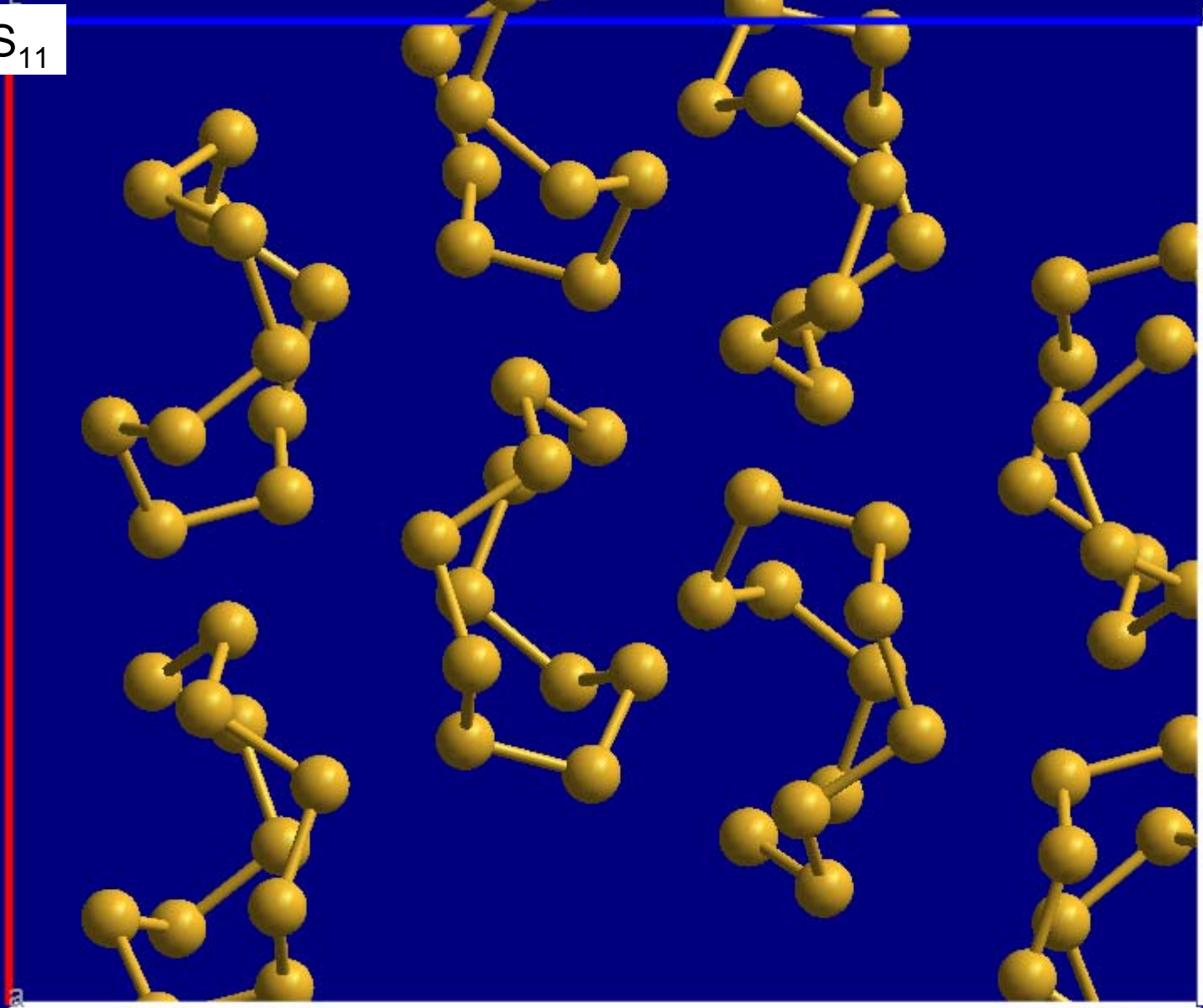
S_7



S_8

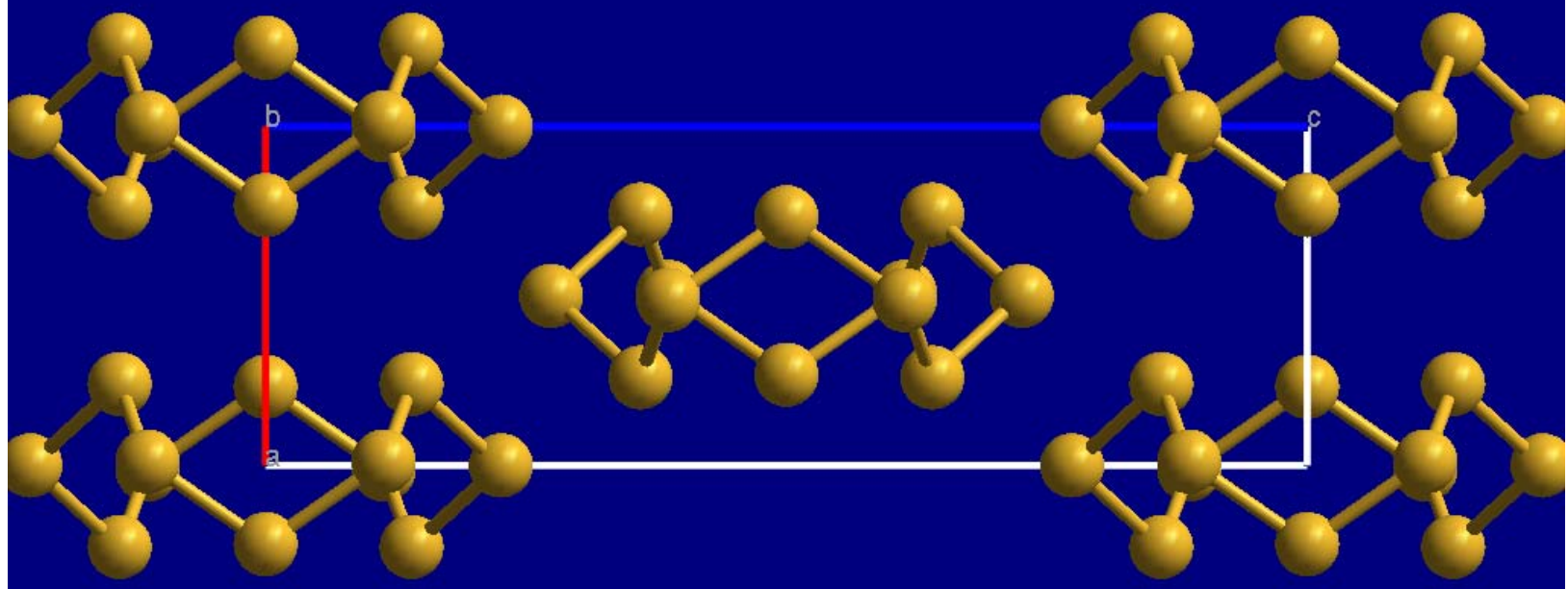


S_{11}

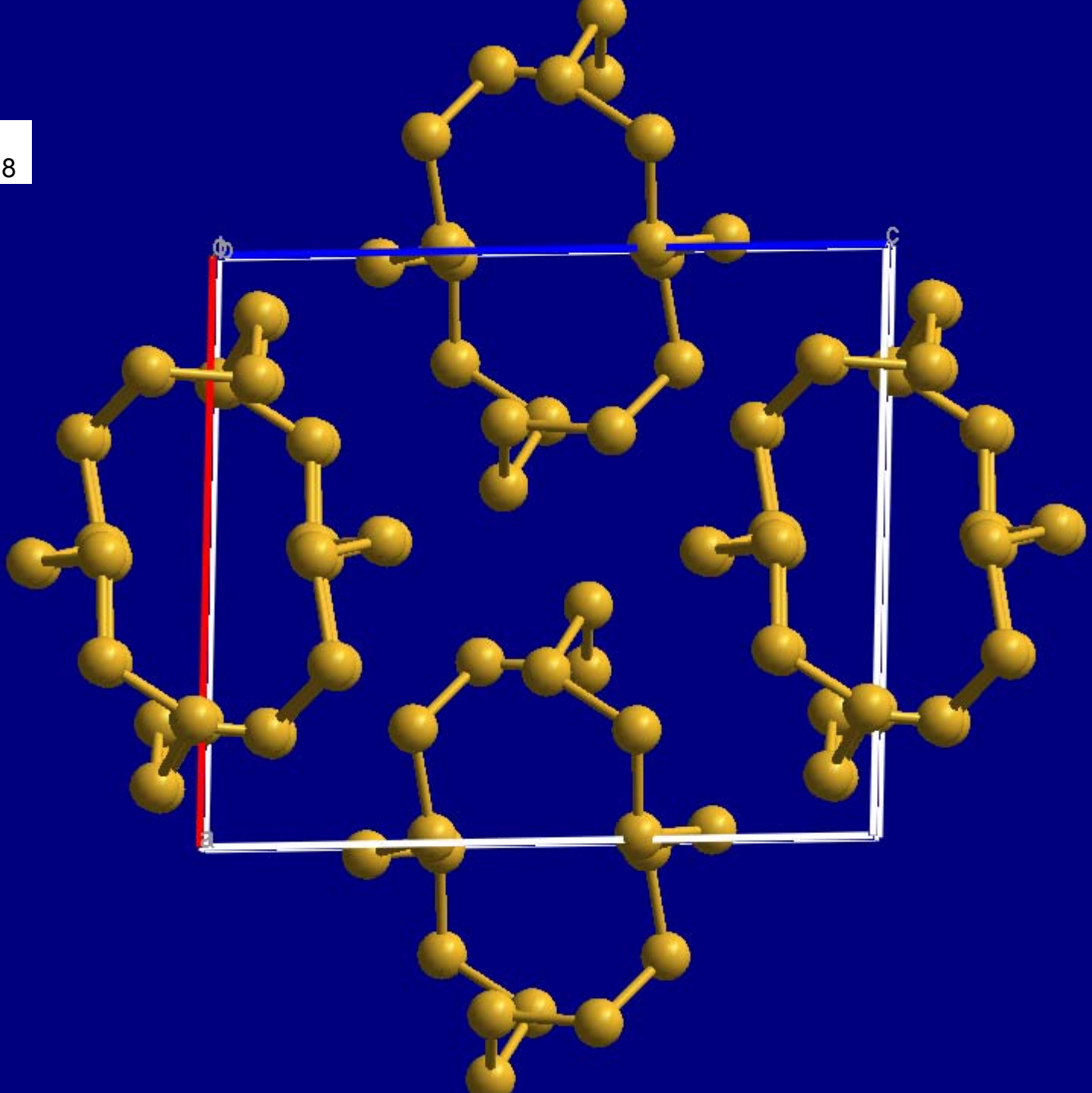


c

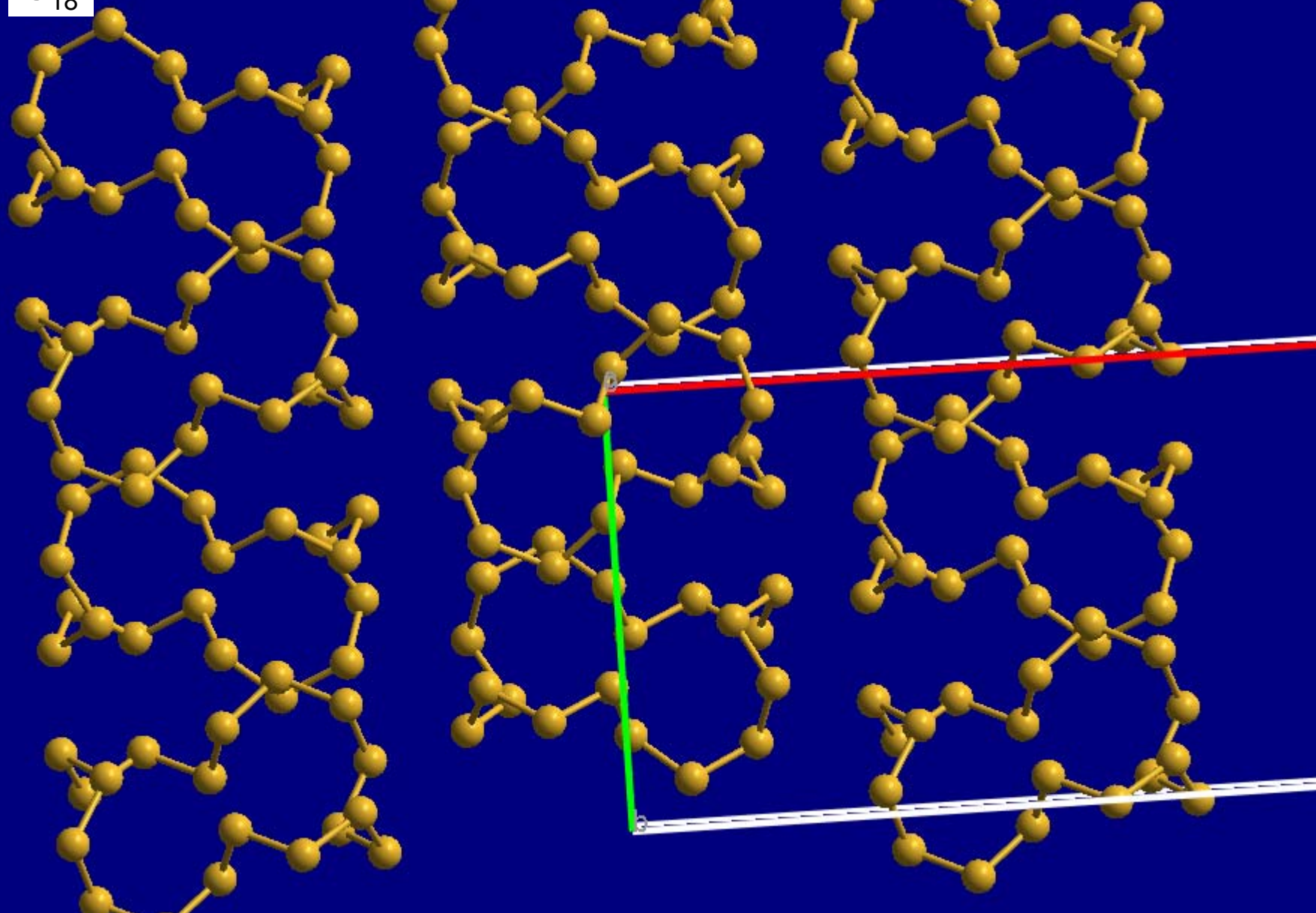
S_{12}



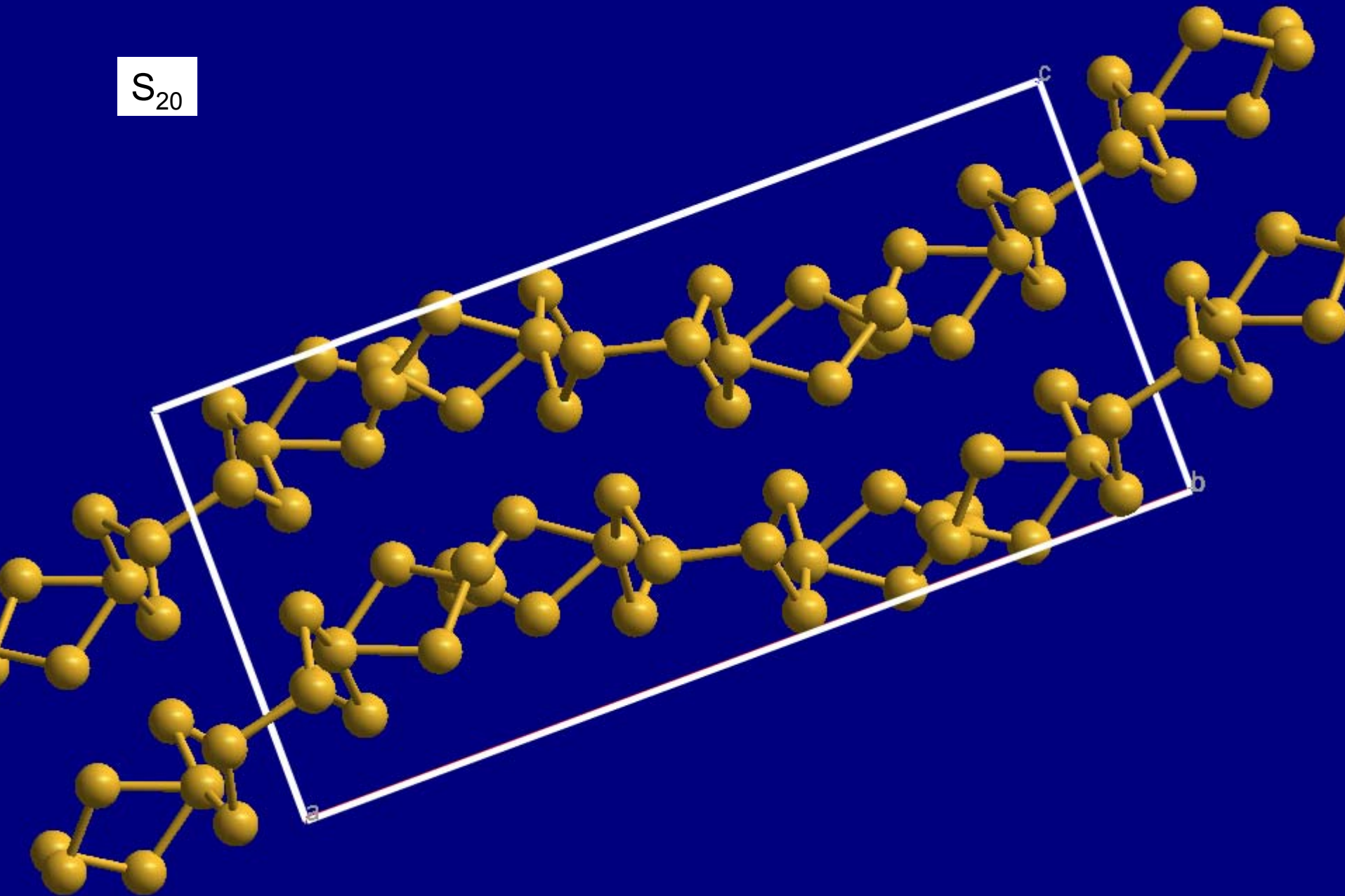
S_{18}



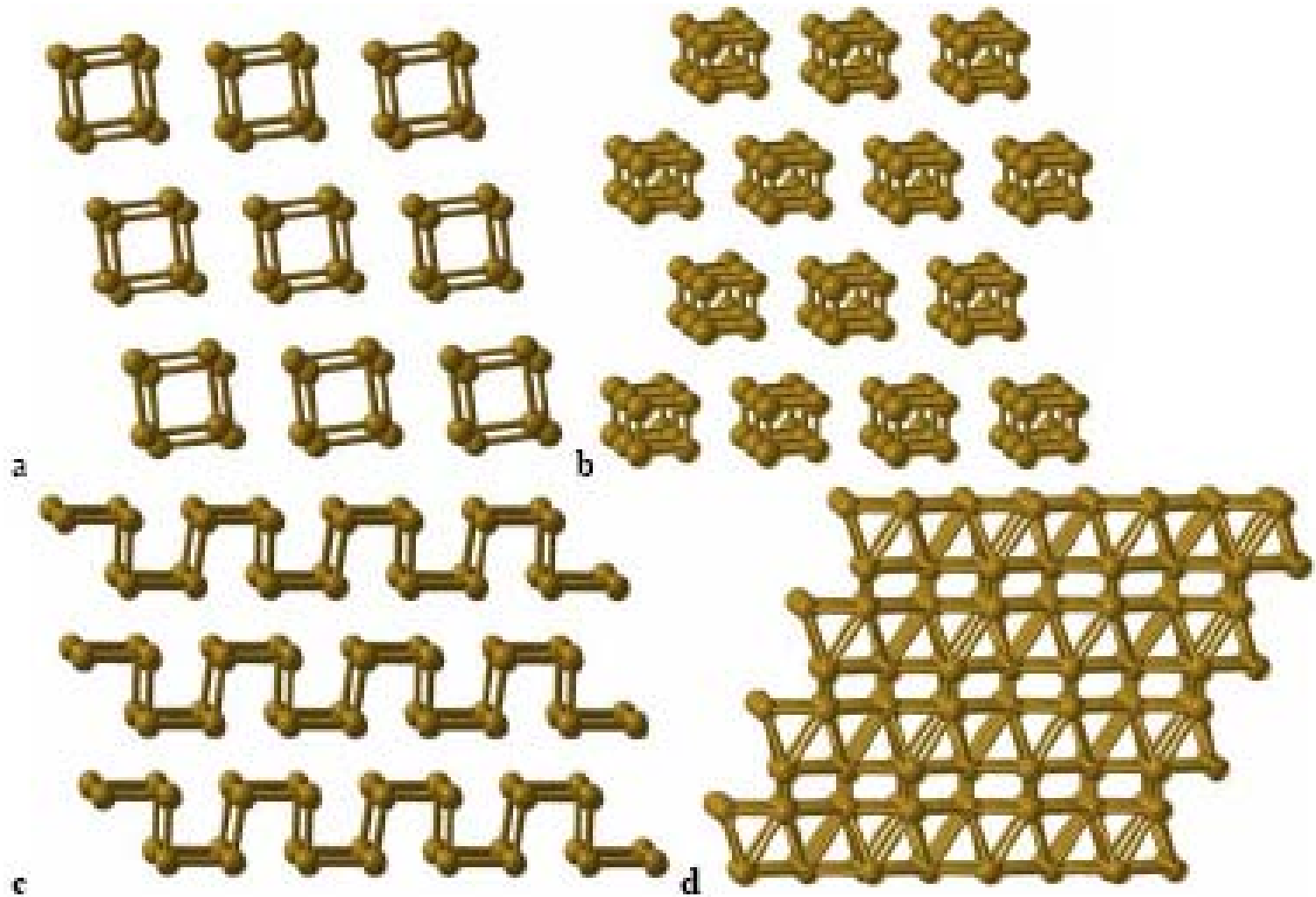
S_{18}



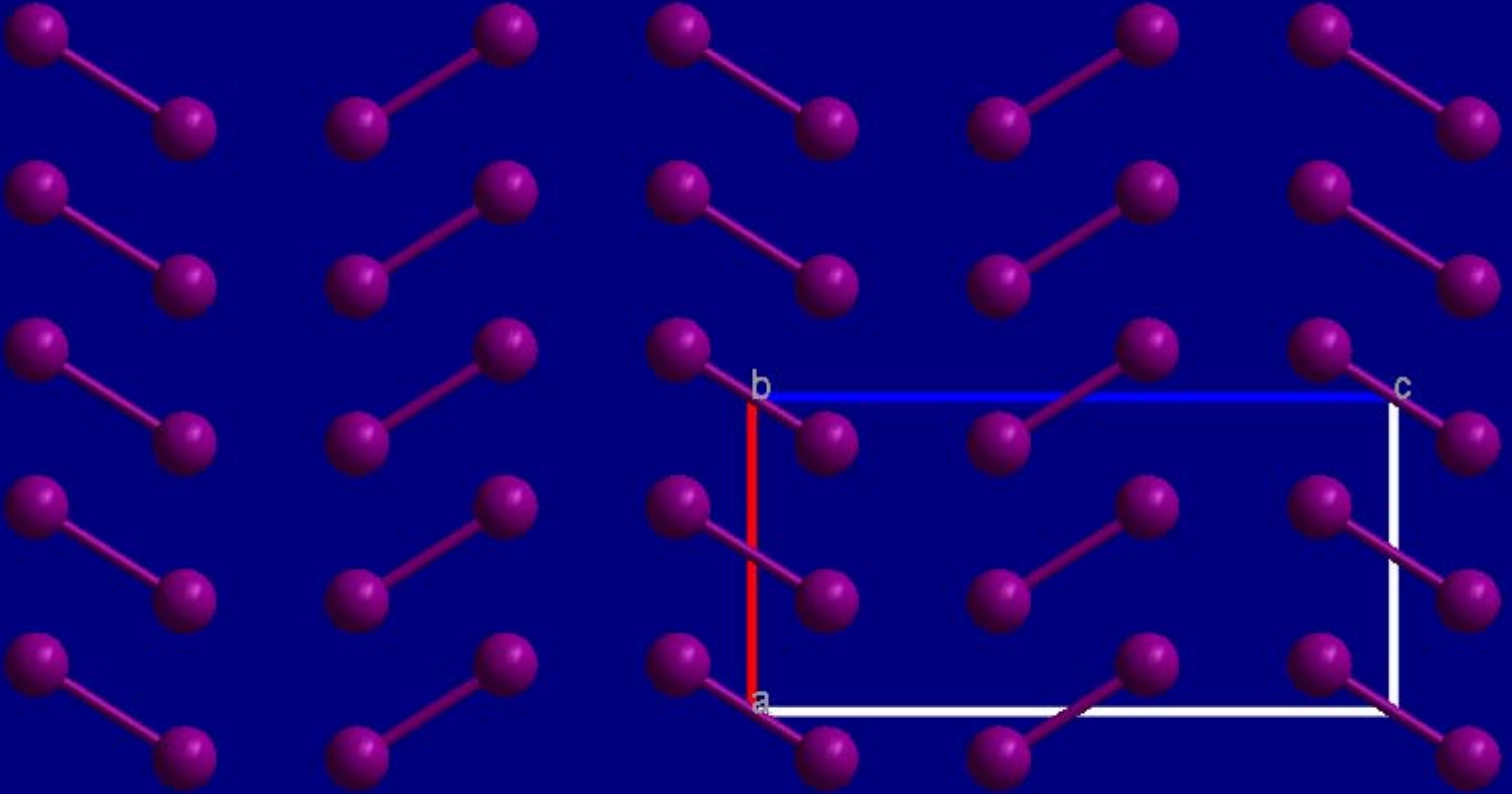
S_{20}



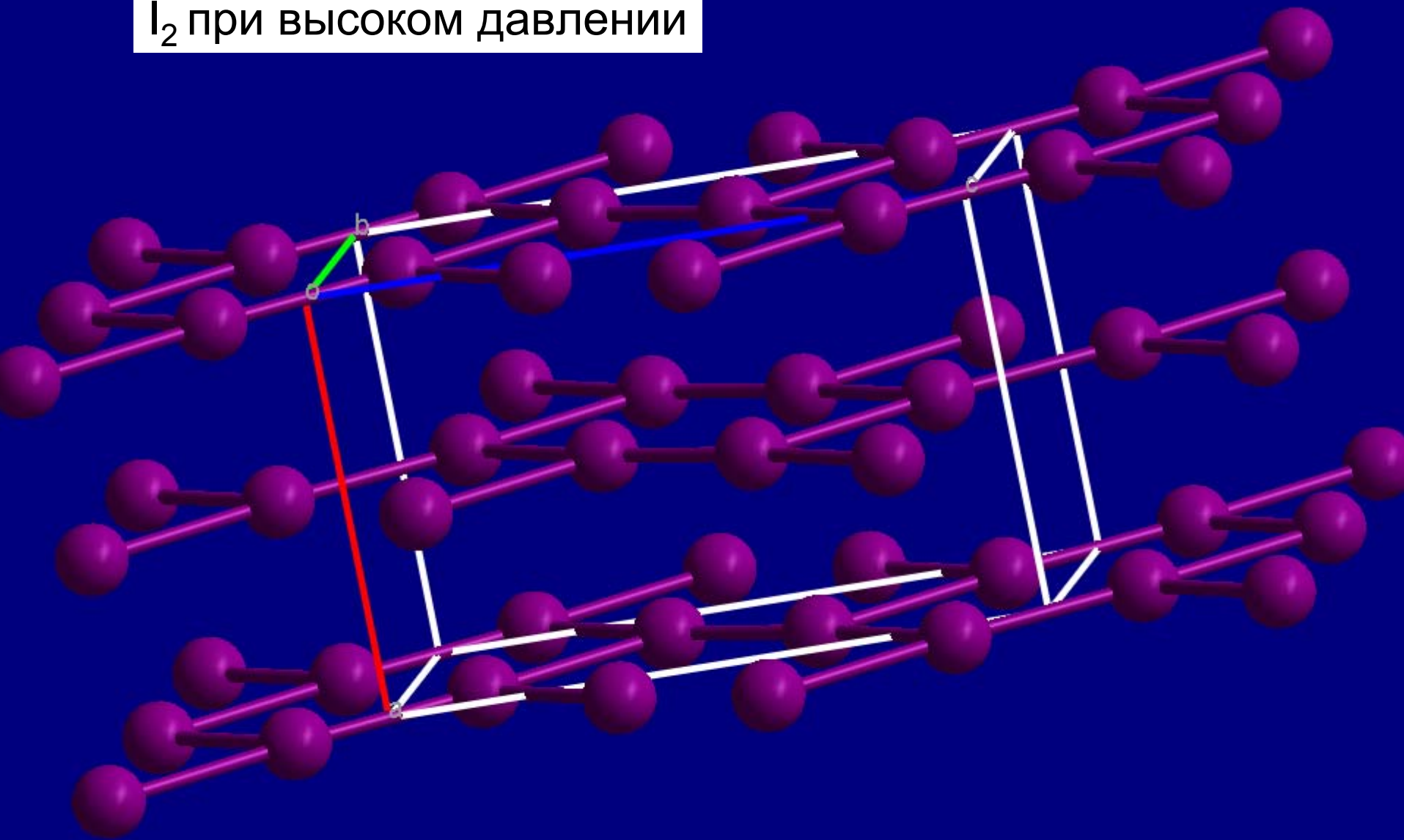
Фазы высокого давления O_2



I_2



I_2 при высоком давлении



CO₂

