

Курс «Химия твёрдого тела»

**Кристаллические структуры и
взаимодействия в структуре**

НГУ 2009

Кристаллические структуры и взаимодействия в структуре

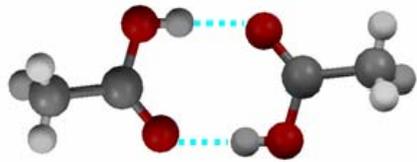
- Описание структур как плотнейших и плотных упаковок
- Описание структур в координационных полиэдрах
- Описание сеток межмолекулярных связей
- Описание распределения пустот и каналов

Общий план рассмотрения

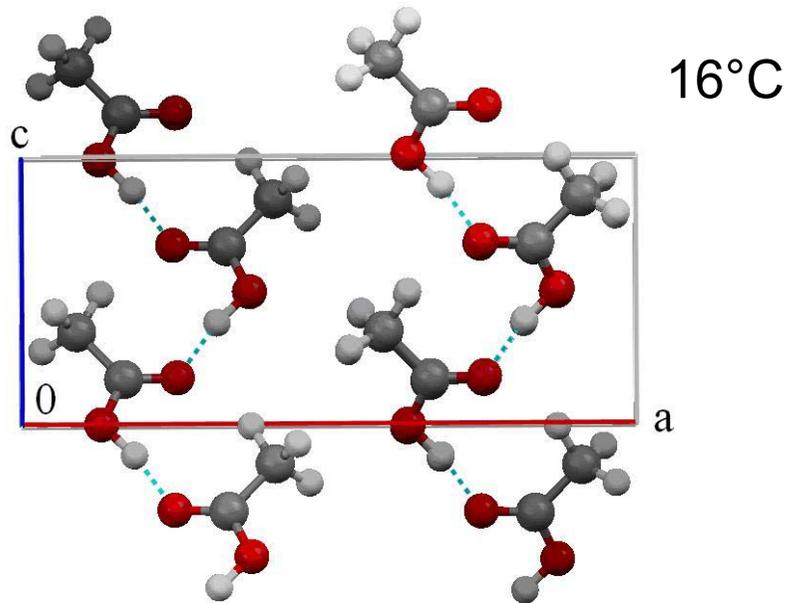
- Кристаллы малых молекул
- Кристаллы элементов (неметаллов и металлов)
- Кристаллы бинарных соединений
- Кристаллы тернарных и более сложных соединений
- Кристаллы «гибридных» соединений (металл-органические каркасы, соединения «гость-хозяин»)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Димер уксусной кислоты



Кристаллизация при охлаждении



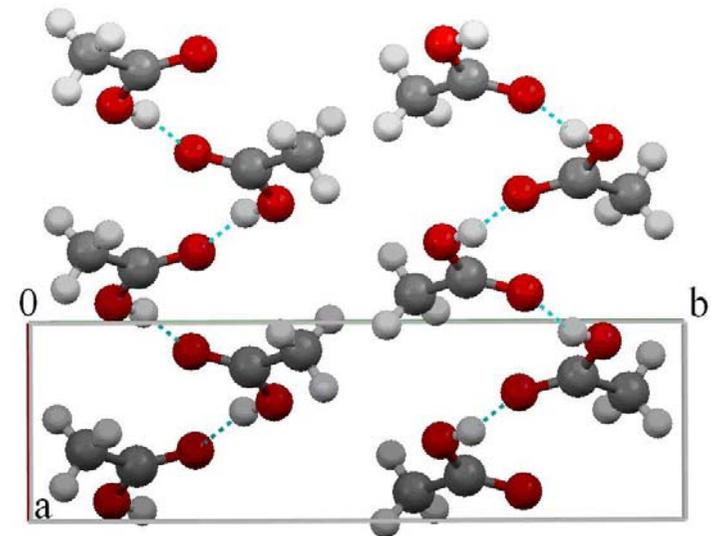
16°C

$P n a 2_1$

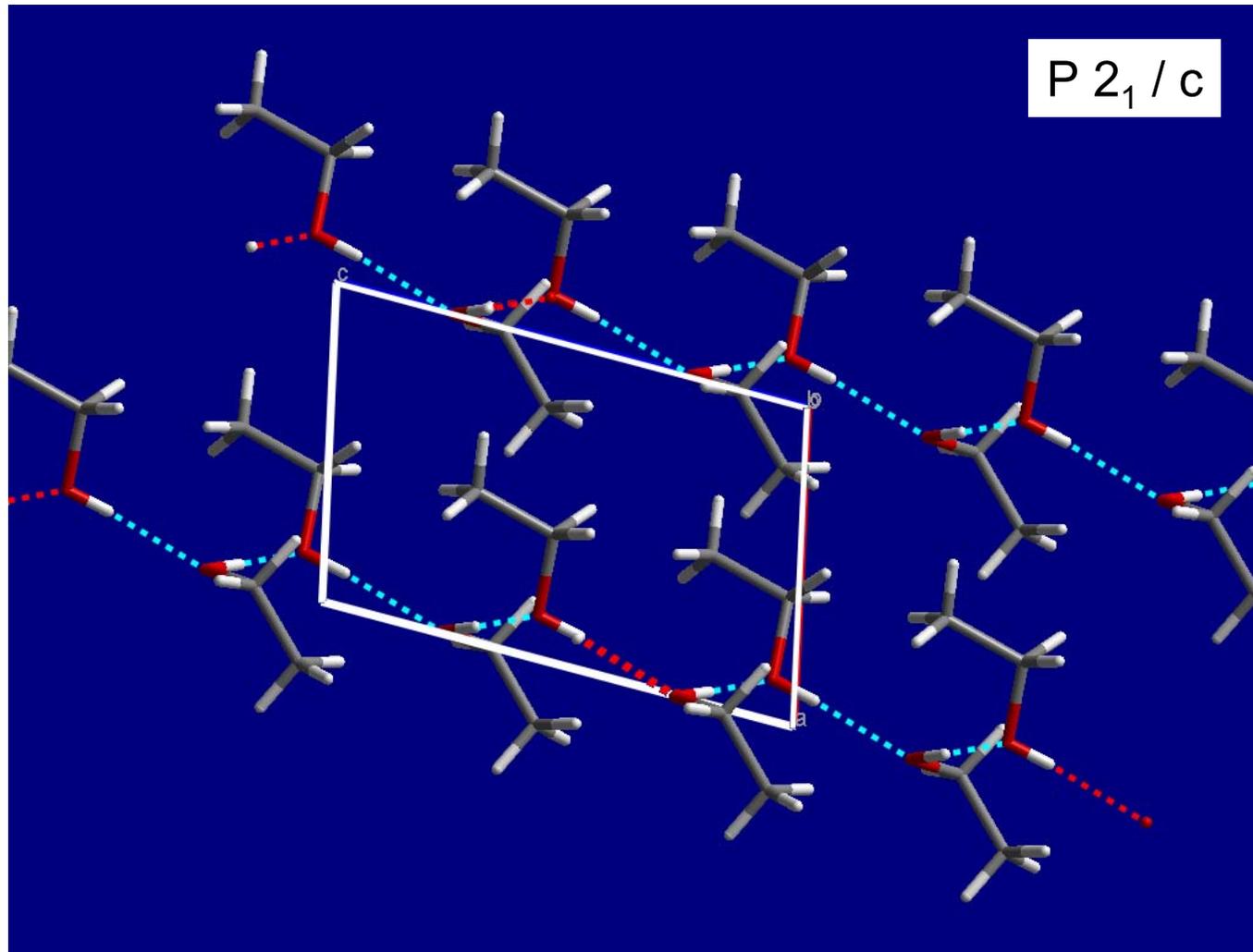
$P 2_1 / n$

0.2 ГПа (2000 атм)

Кристаллизация под давлением



Этанол

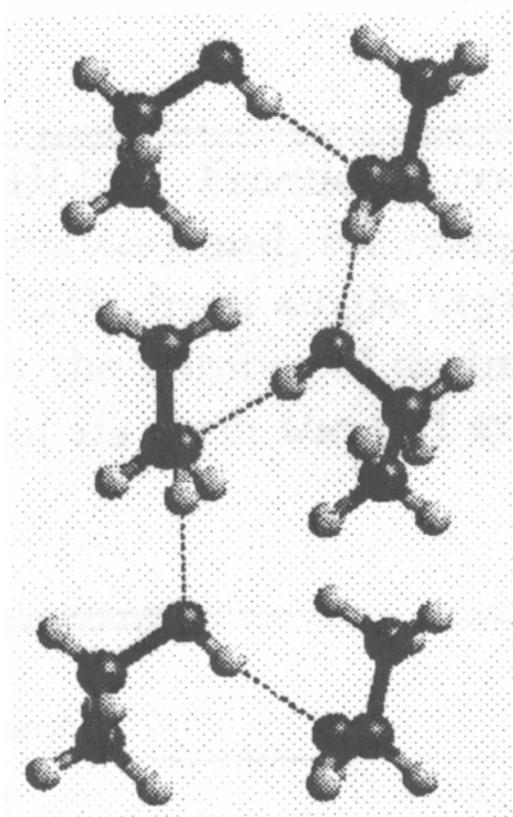


Спирты

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

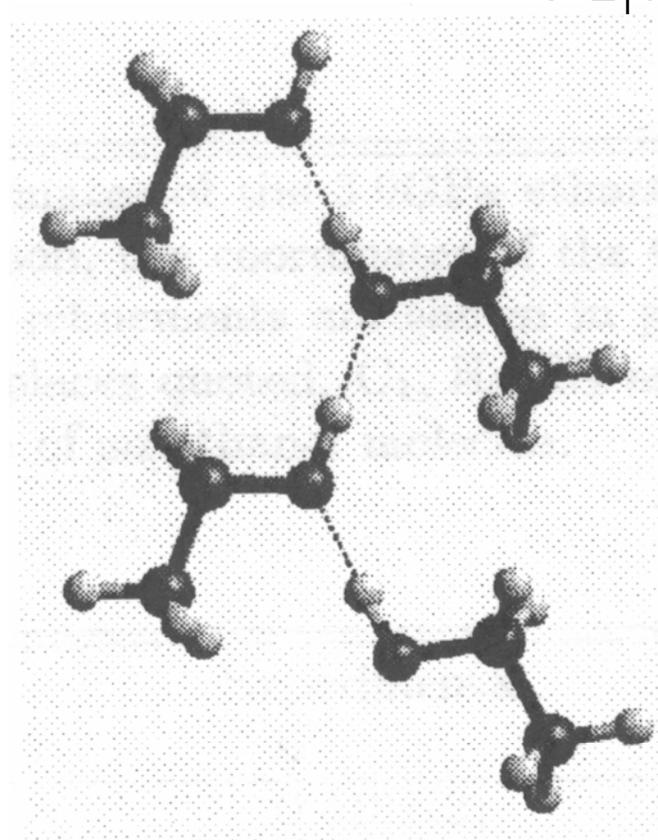
Кристаллизация:

Pc



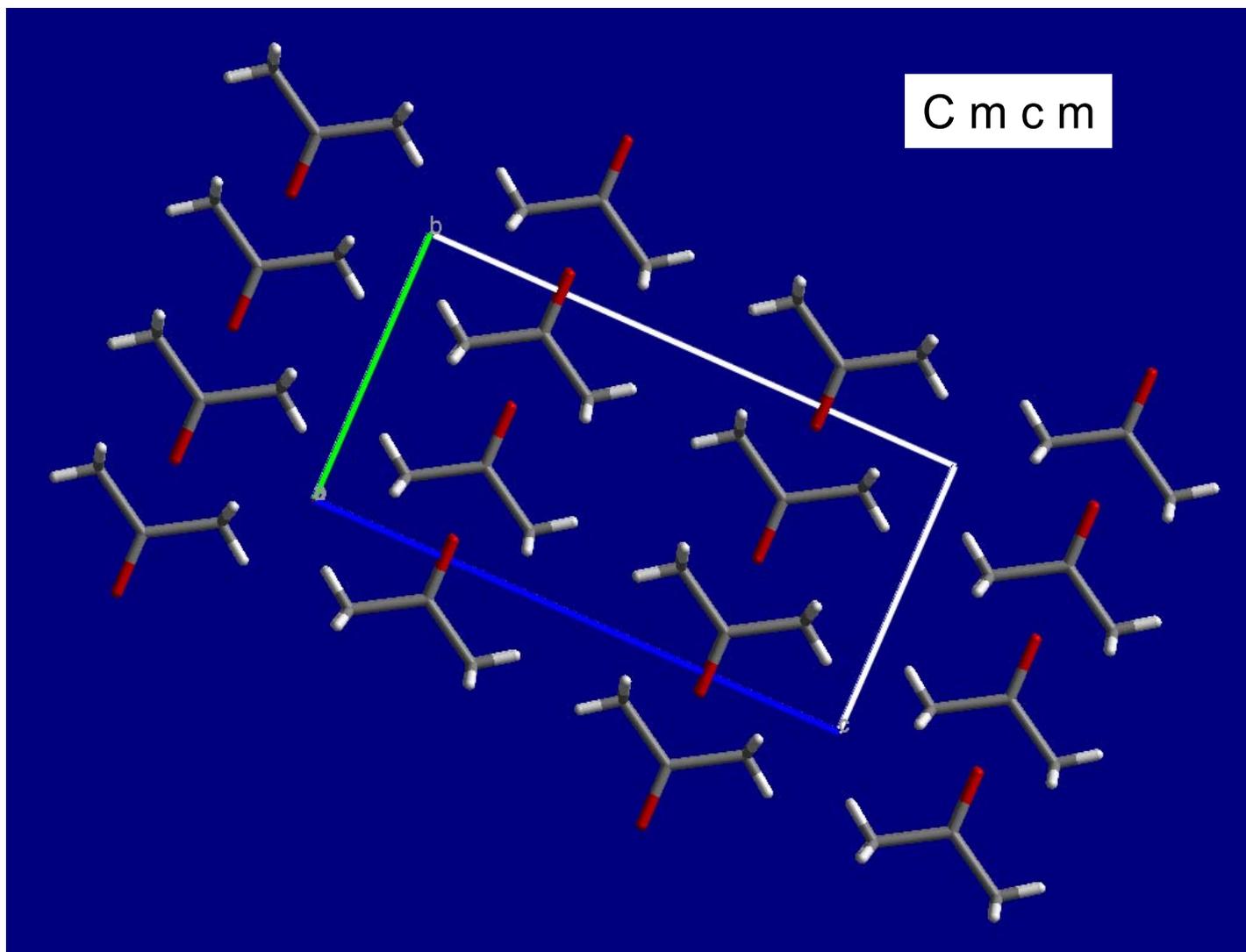
При охлаждении (156 К)

$P2_1/c$



Под давлением (1.9 ГПа)

Ацетон



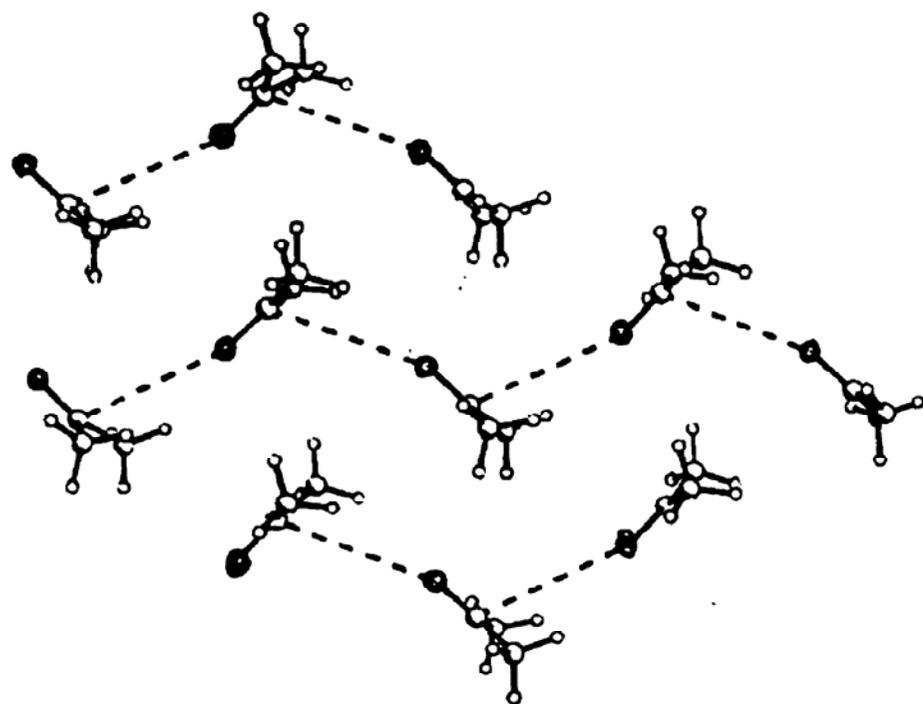
Ацетон

Кристаллизация

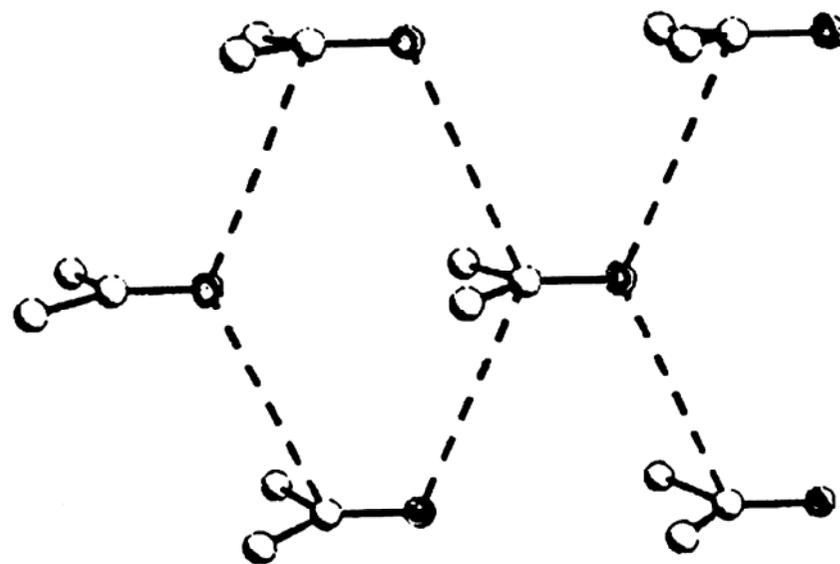
При охлаждении

или

под давлением



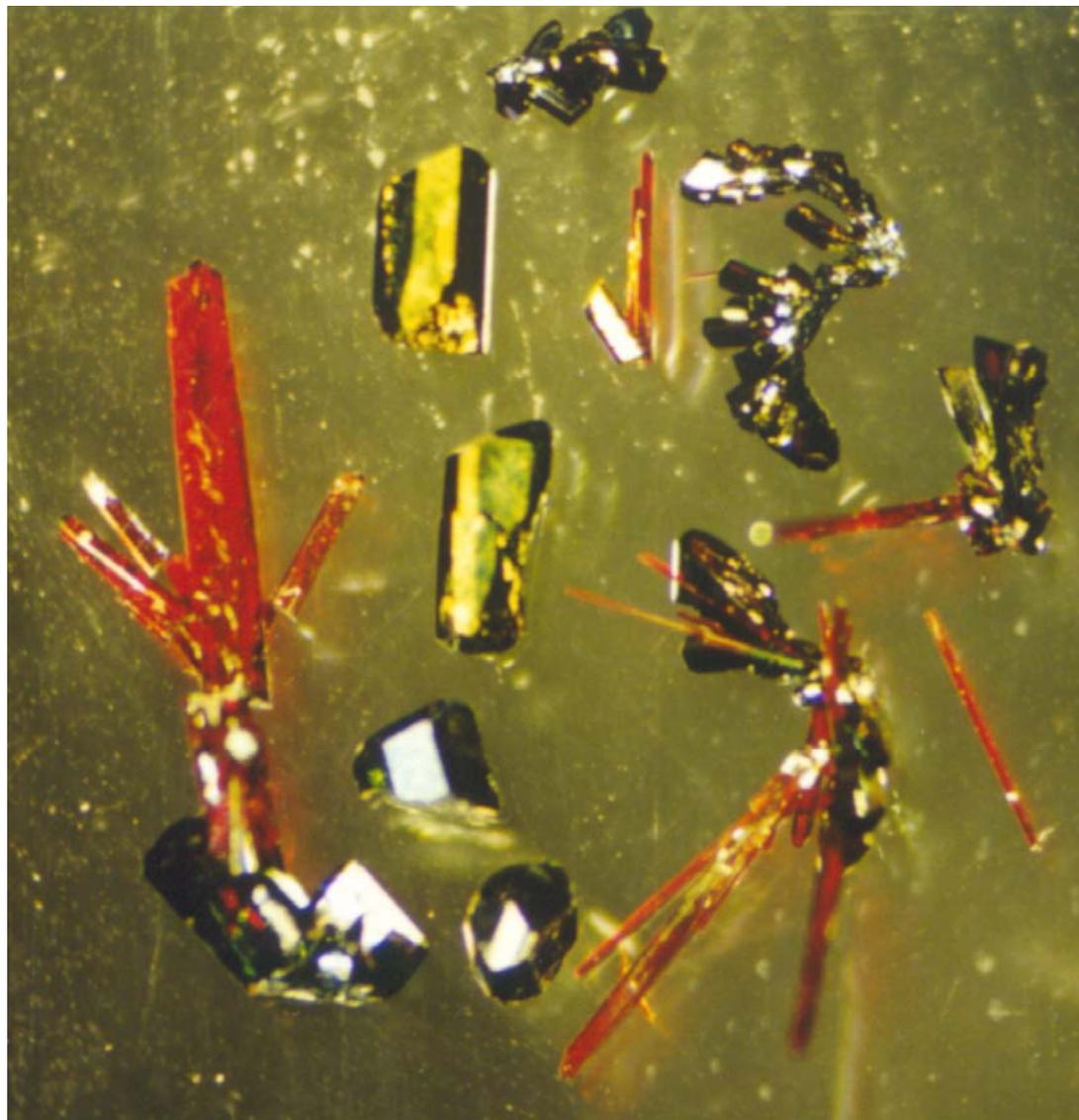
Pbcm



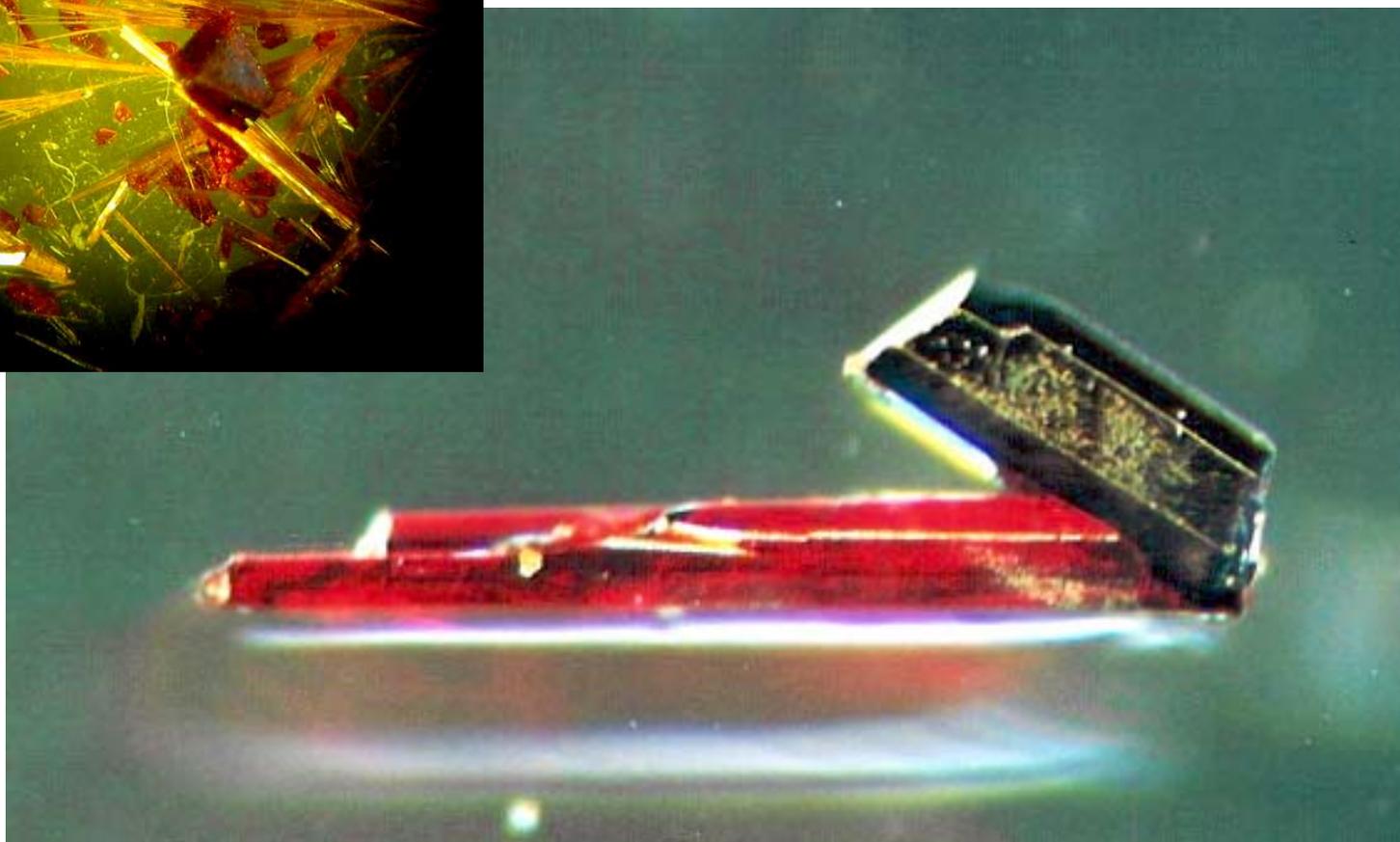
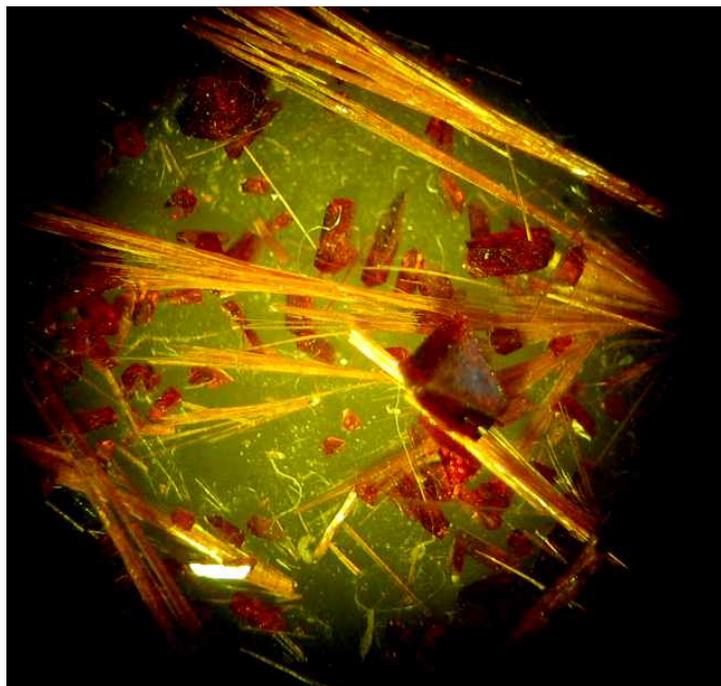
Cmc21

- Даже в молекулярных кристаллах «интересы коллектива могут быть выше интереса отдельных индивидуумов» - энергии отдельных взаимодействий не минимальны, но общая сумма оптимизирована
- Усиление взаимодействий между молекулами при понижении температуры или при повышении давления вызывает кристаллизацию, однако образующиеся структуры могут быть различны в зависимости от пути к конкретному (P, T) состоянию – кинетические факторы не менее важны, чем термодинамические, часто образуются метастабильные фазы, сохраняющиеся неопределенно долго
- Анализ структур, образующихся и существующих при определенных условиях позволяет понять:
 - а) взаимодействия в структуре,
 - б) механизмы кристаллизации и твердофазных структурных превращений

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



Полиморфизм в молекулярных кристаллах



Что определяет структуры молекулярных кристаллов?

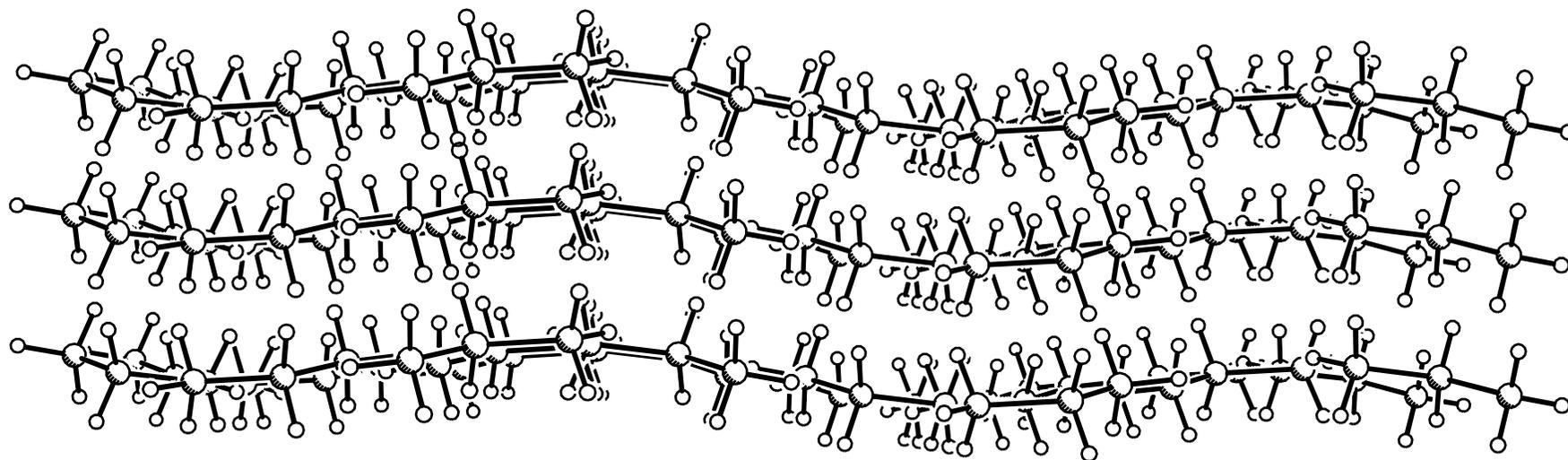
- Форма молекул
- Функциональные группы – типы межмолекулярных связей
- Условия кристаллизации
 - Понятия: “growth unit”, “synthone”
 - Взаимодействия с растворителем
 - Многокомпонентные кристаллы (смешанные кристаллы, твердые растворы, агломераты)

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

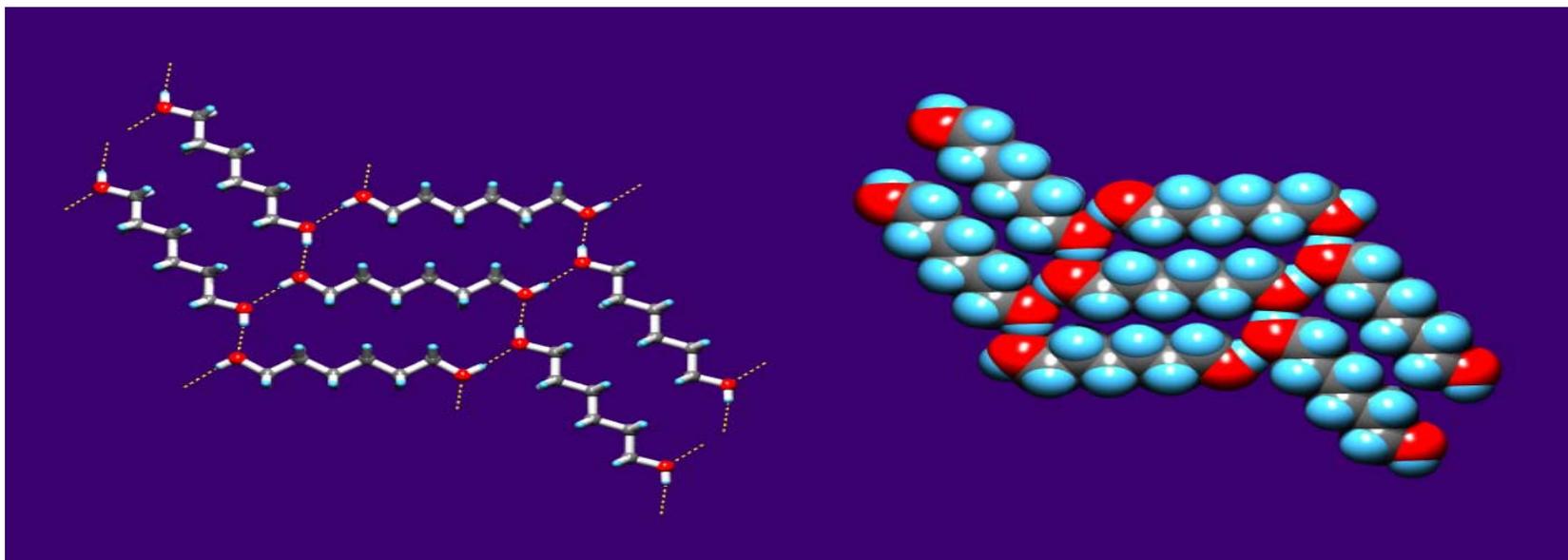
Алканы

Ван дер Ваальсовы взаимодействия

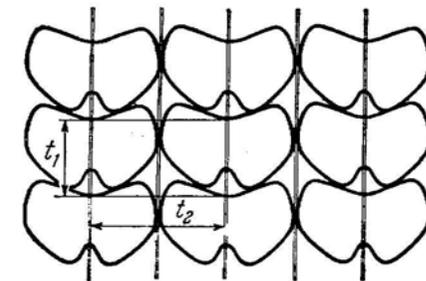
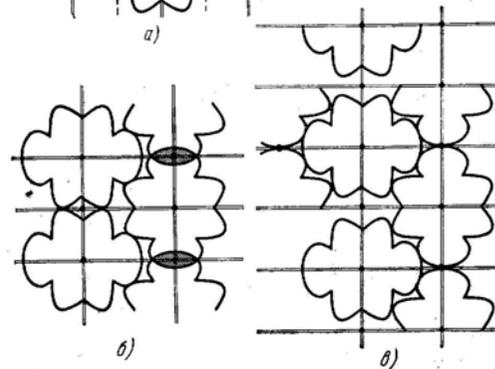
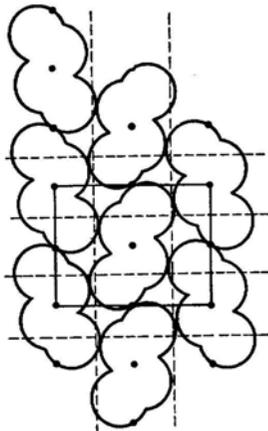
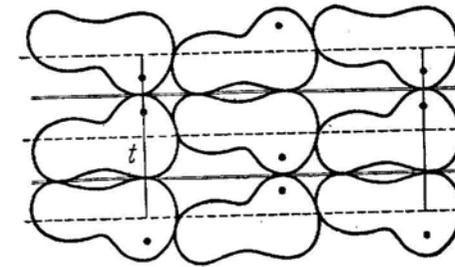
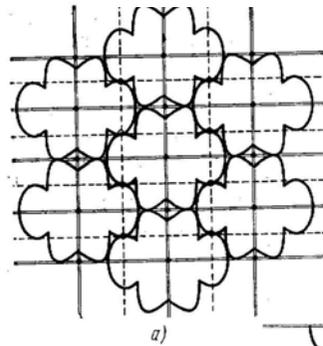
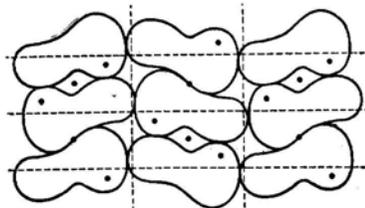
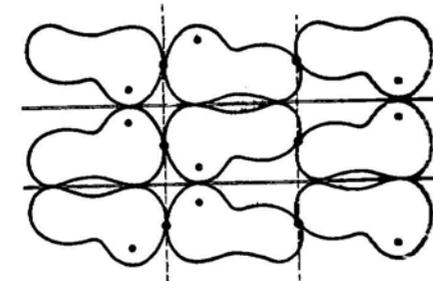
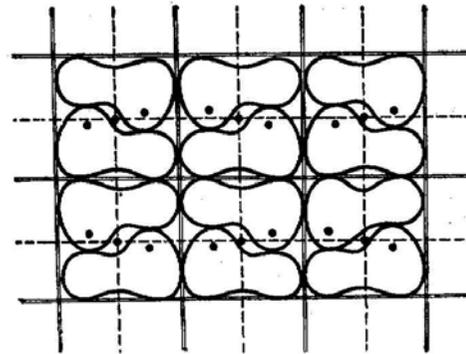
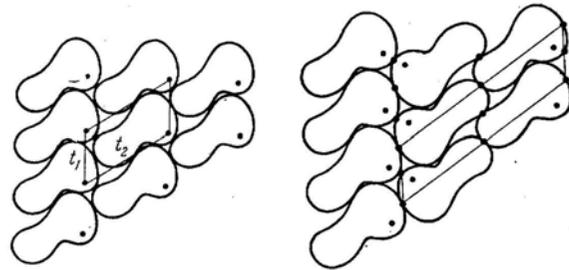
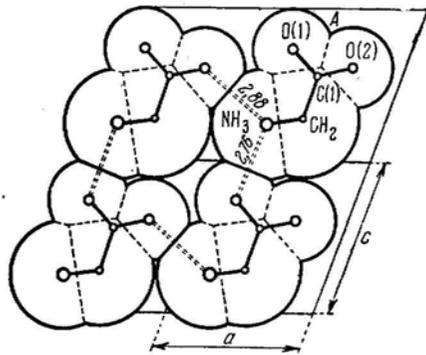


Диолы

Ван дер Ваальсовы взаимодействия + Н-связи



Плотные упаковки в молекулярных кристаллах



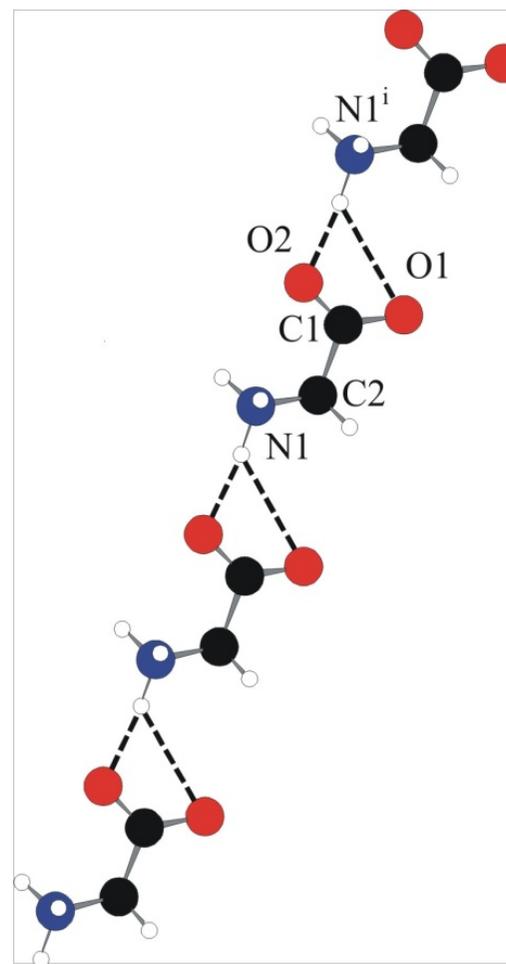
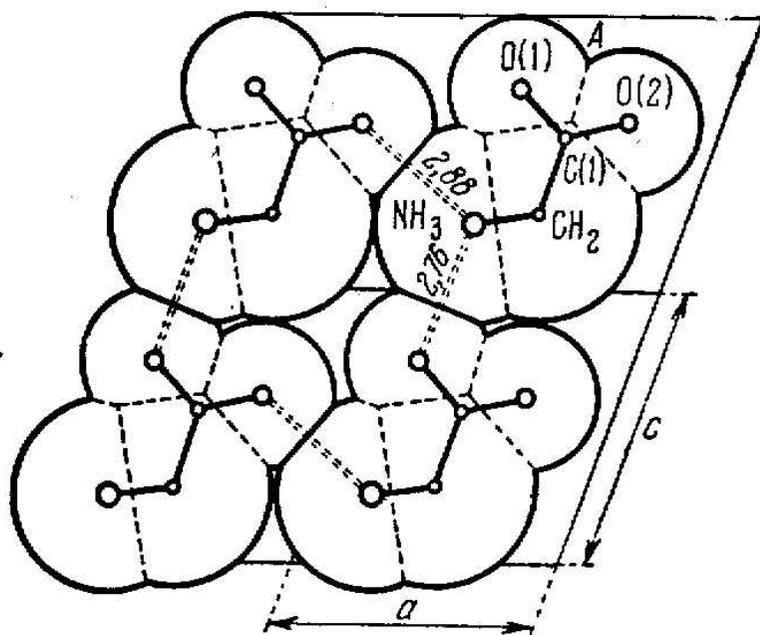
- Демо CCDC – распределение по Пр. группам симметрии

**Плотнейшие и предельно плотные федоровские группы
для органических кристаллов**

Симметрия молекулы в кристалле Пространственные группы	1	2	<i>m</i>	$\bar{1}$	<i>mm</i>	<i>2/m</i>	222	<i>mmm</i>
Плотнейшие	$P\bar{1}$ <i>P2₁</i> <i>P2₁/c</i> <i>Pca</i> <i>Pna</i> <i>P2₁2₁2₁</i>	нет	нет	$P\bar{1}$ <i>P2₁/c</i> <i>C2/c</i> <i>Pbca</i>	нет	нет	нет	нет
Предельно плотные	нет	<i>C2/c</i> <i>P2₁2₁2</i> <i>Pbca</i>	<i>Pmc</i> <i>Cmc</i> <i>Pnma</i>	нет	<i>Fmm</i> <i>Pnma</i> <i>Pmmn</i>	<i>C2/m</i> <i>Pbam</i> <i>Cmca</i>	<i>C222</i> <i>F222</i> <i>I222</i> <i>Ccca</i>	<i>Cmmm</i> <i>Fmmm</i> <i>Immm</i>

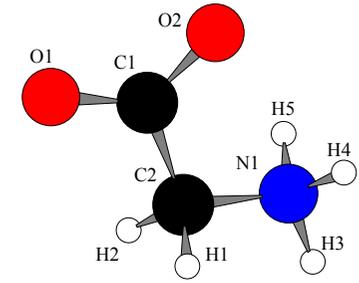
- Доминирование ван дер Ваальсовых взаимодействий приводит к плотнейшей упаковке молекул в кристалле
- Низкая симметрия молекул требует низкой симметрии плотнейших упаковок, преобладания скользящего отражения и винтовых поворотов, поэтому распределение по ПГС неравномерно. Группы-лидеры: P21/c, C2/c, P21, Cc
- Если только возможно, водородные связи образуются так, чтобы не противоречить требованию плотнейшей упаковки. При очень сильных Н-связях могут реализоваться «ажурные», каркасные, нанопористые структуры

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

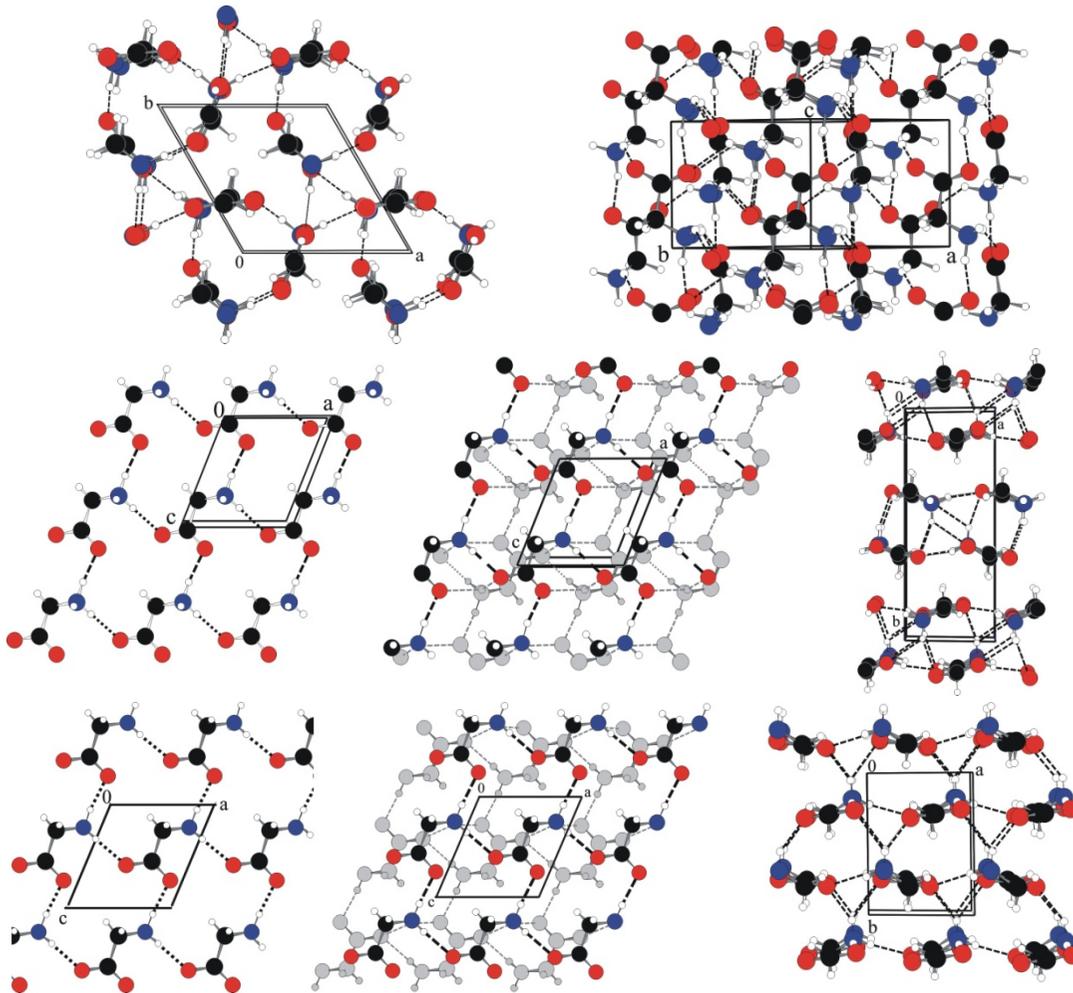




Yoichi Iitaka
(1927-2006)



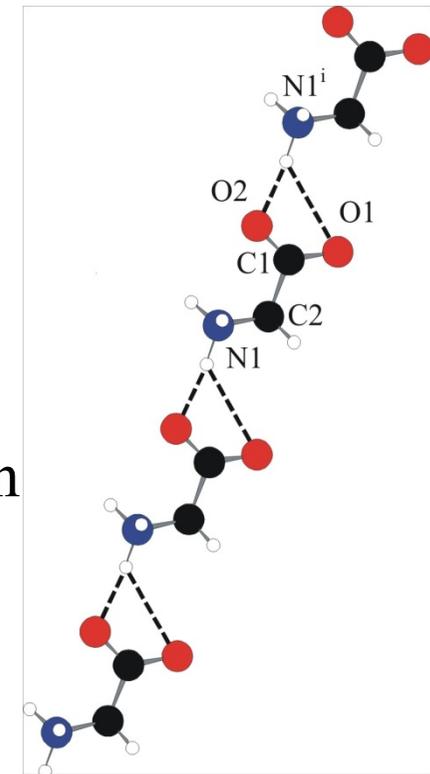
ГЛИЦИН



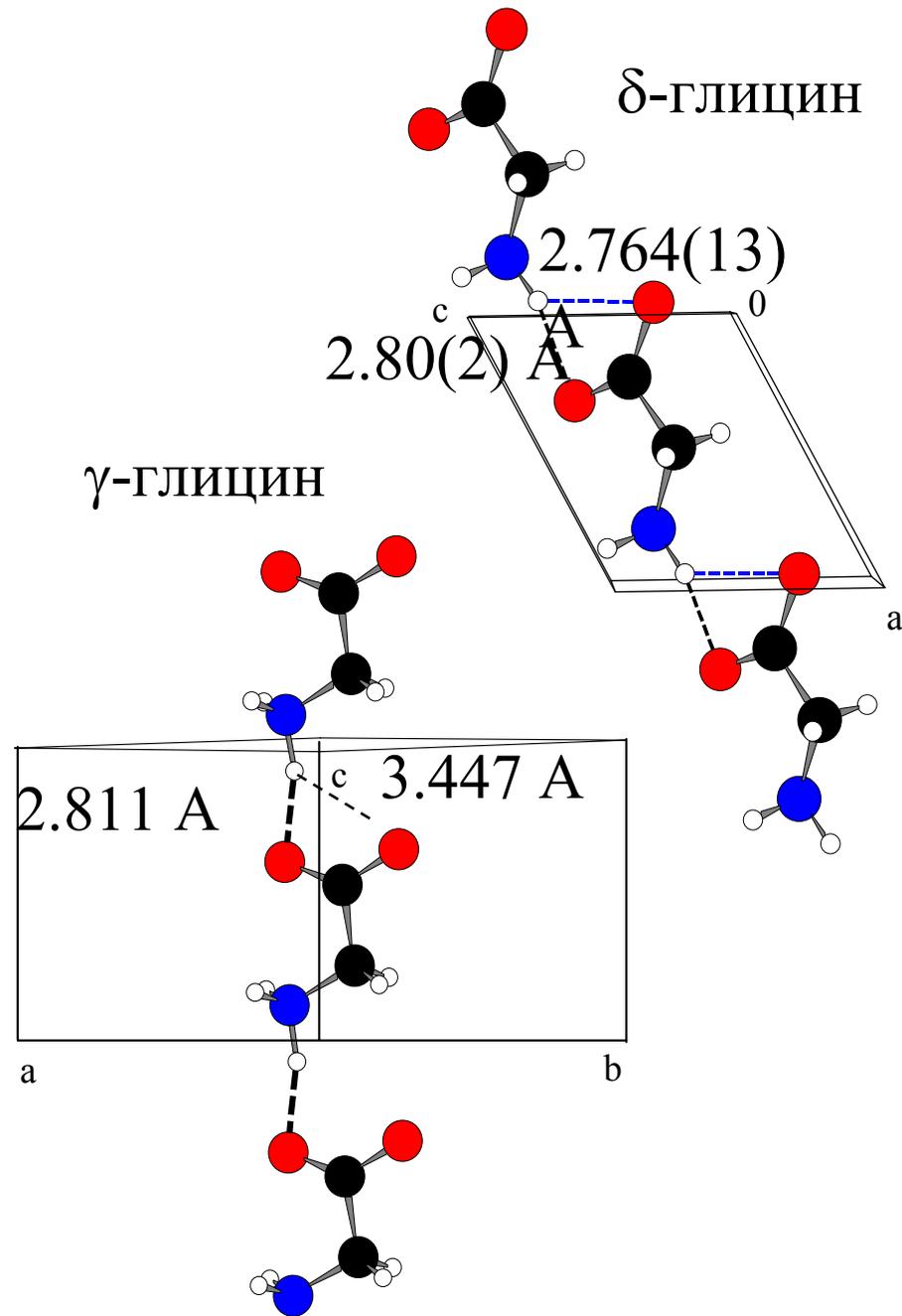
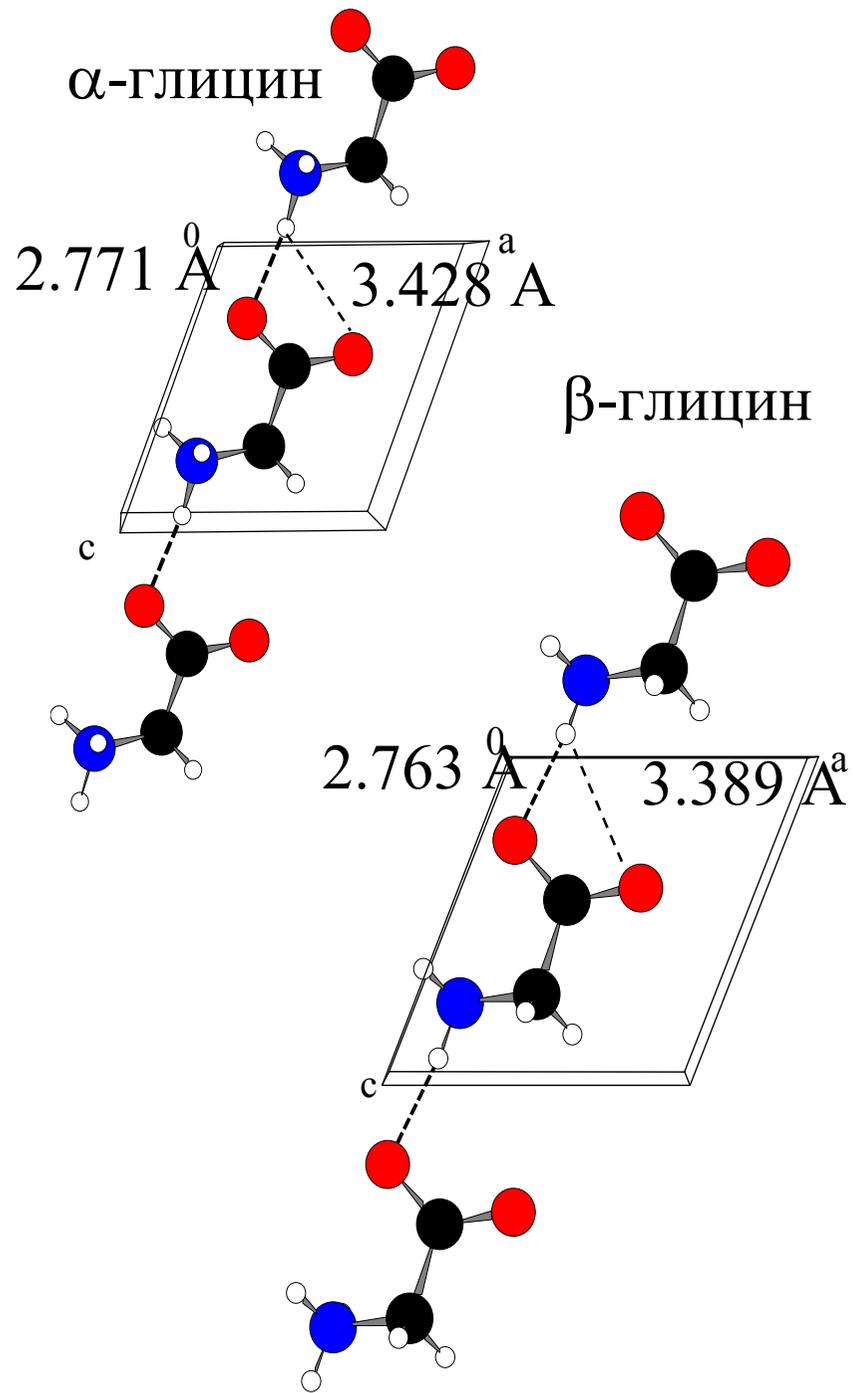
γ $P3_1$

α $P2_1/n$

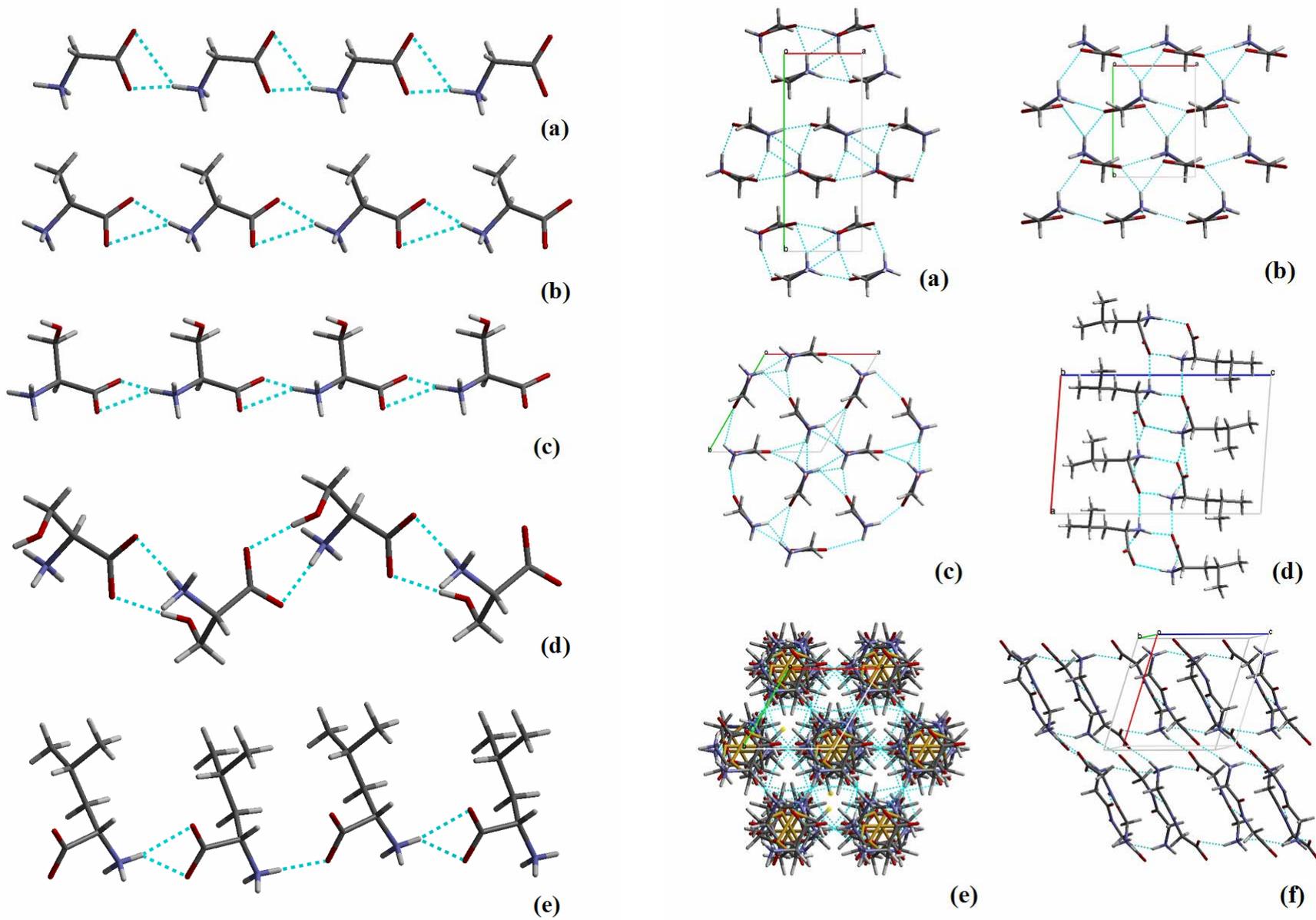
β $P2_1$



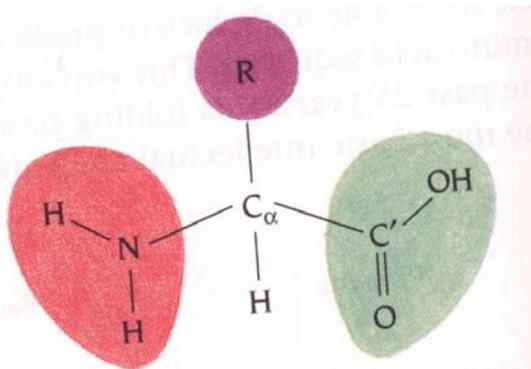
litaka, 1950s



Кристаллы аминокислот как модели

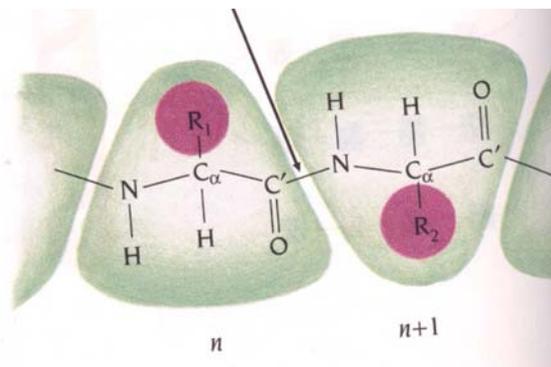


АМИНОКИСЛОТА



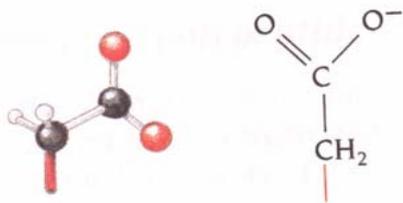
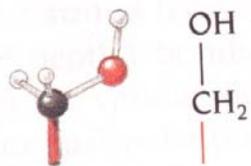
ПОЛИПЕПТИД

Пептидная связь

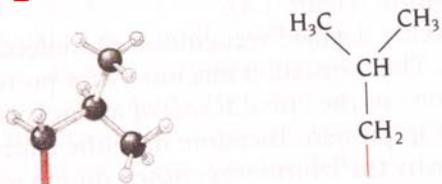


R:

серин

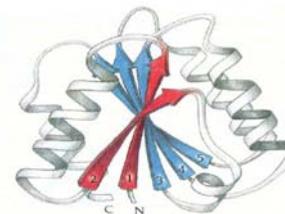
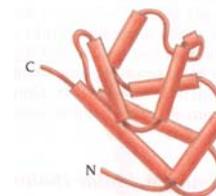
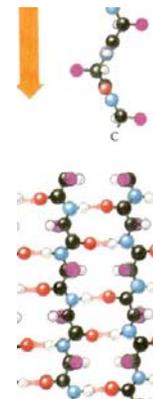
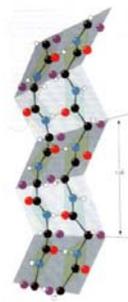
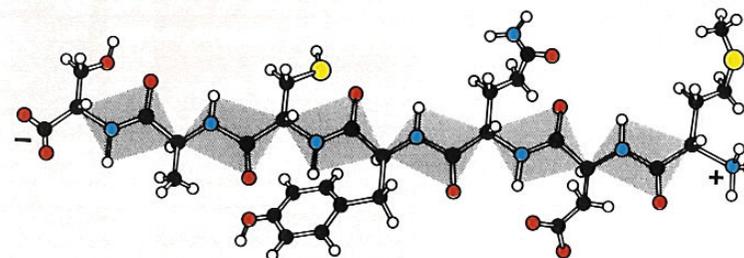
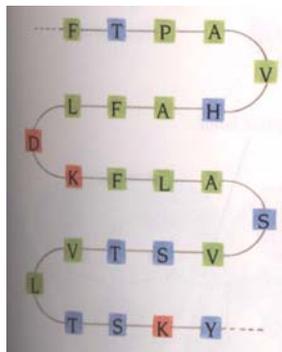


аспартиновая кислота



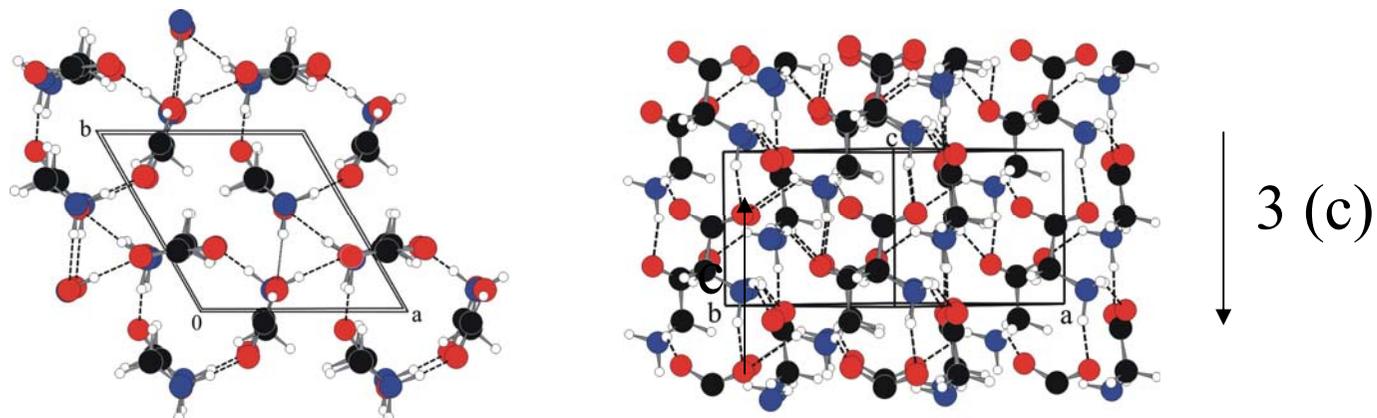
лейцин

и др.



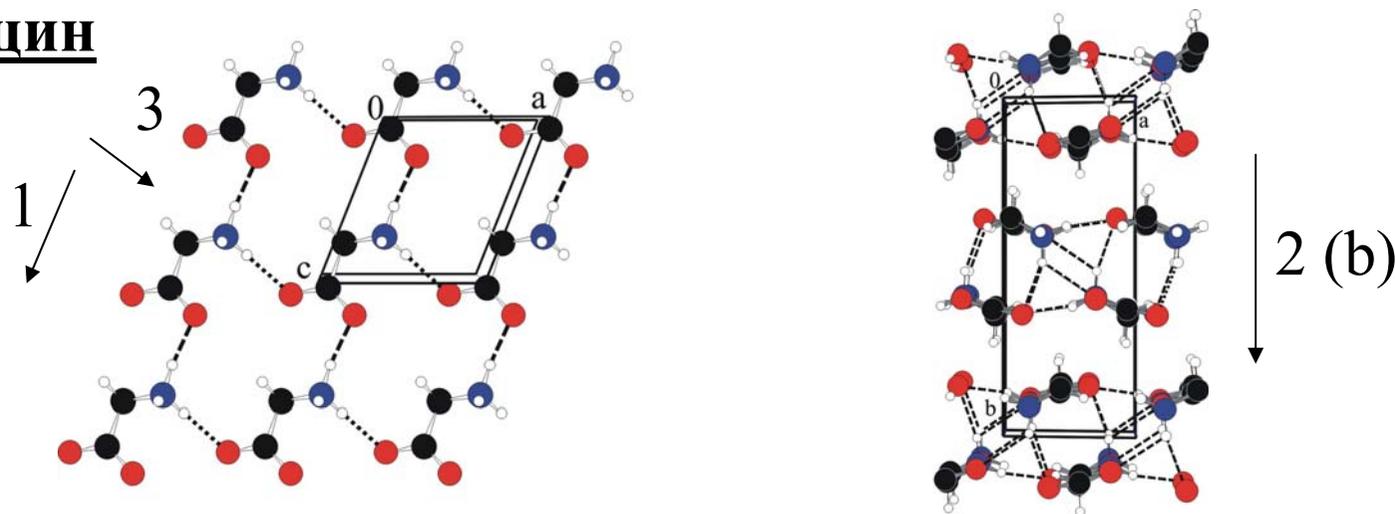
Исследование анизотропии деформации структуры

γ-ГЛИЦИН



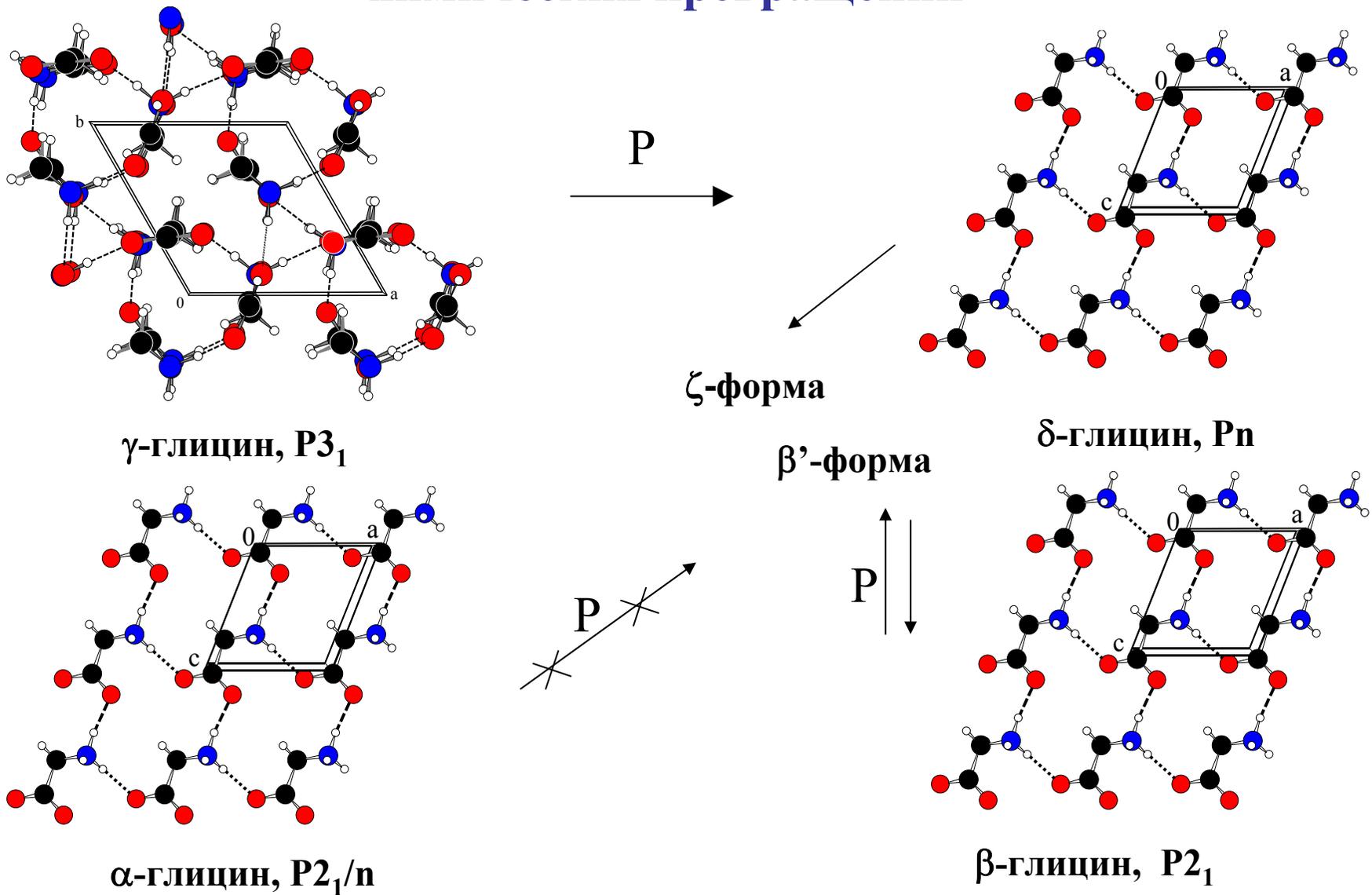
Сжимаемость вдоль цепочек ниже в 4 раза, чем в плоскости, перпендикулярной оси цепочки

α-ГЛИЦИН



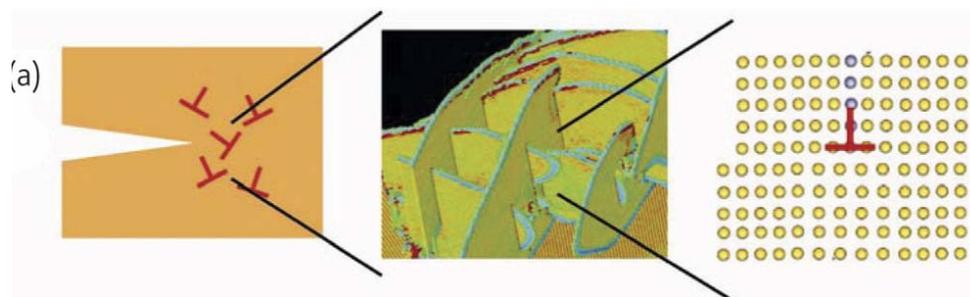
$\Delta(N-O) \pm 0.02-0.05 \text{ \AA} / \text{ГПа}$ (в белках - $\pm 0.1 - 0.01 \text{ \AA} / \text{ГПа}$)

Исследование образования новых фаз, аморфизации, химических превращений

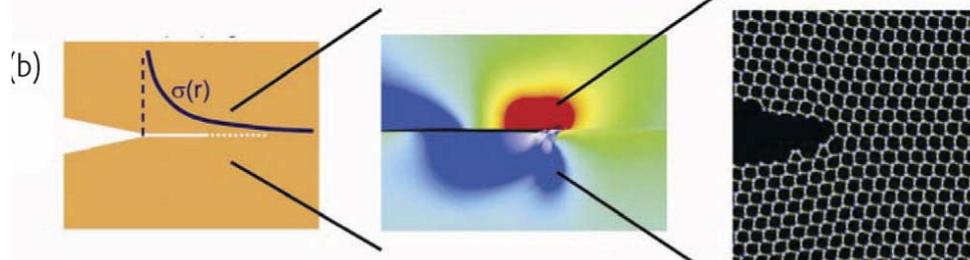


Кристаллические аминокислоты и малые пептиды – молекулярные материалы и биомиметики

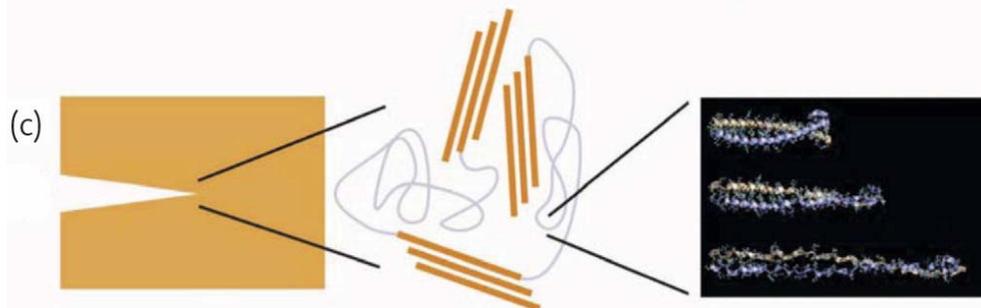
Пластичные материалы



Хрупкие материалы



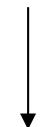
Биополимеры



Динамика молекулярных фрагментов

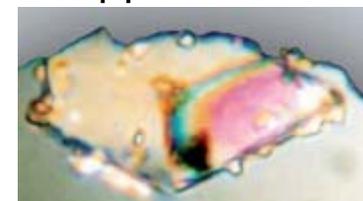
+

Сжимаемость водородных связей

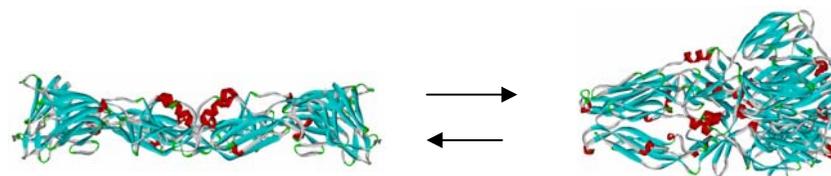


Механизмы:

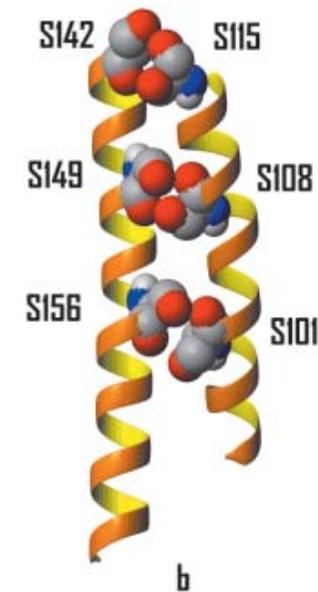
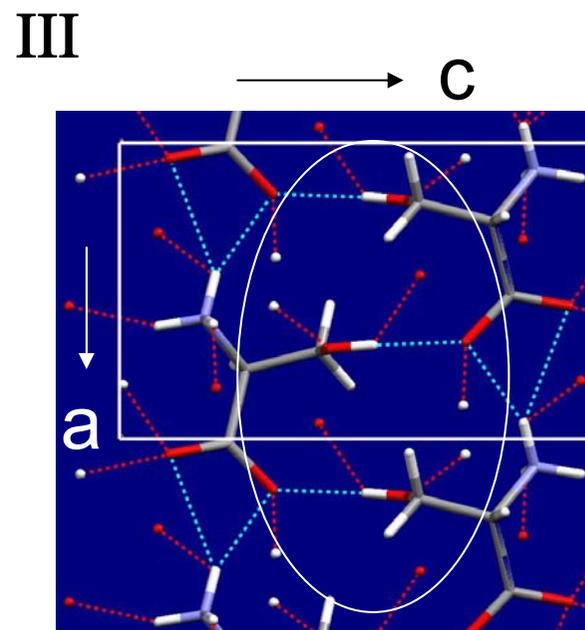
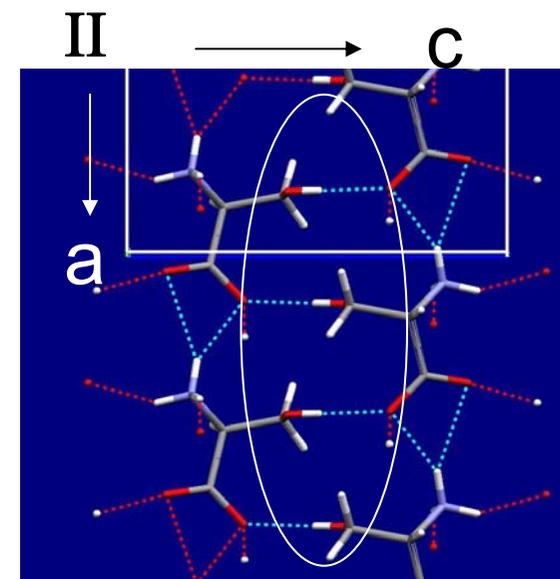
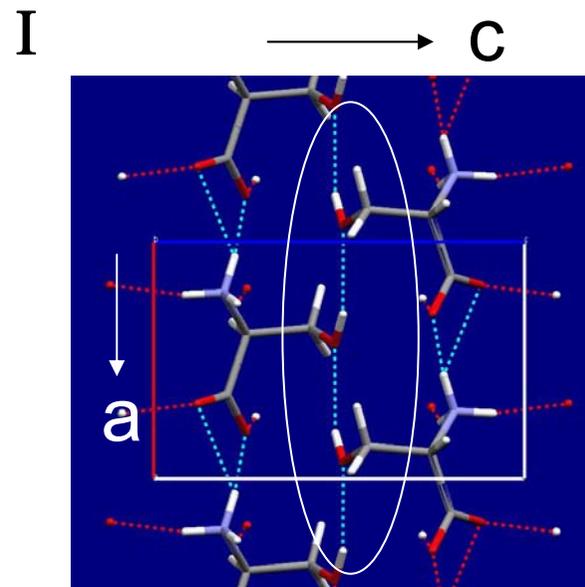
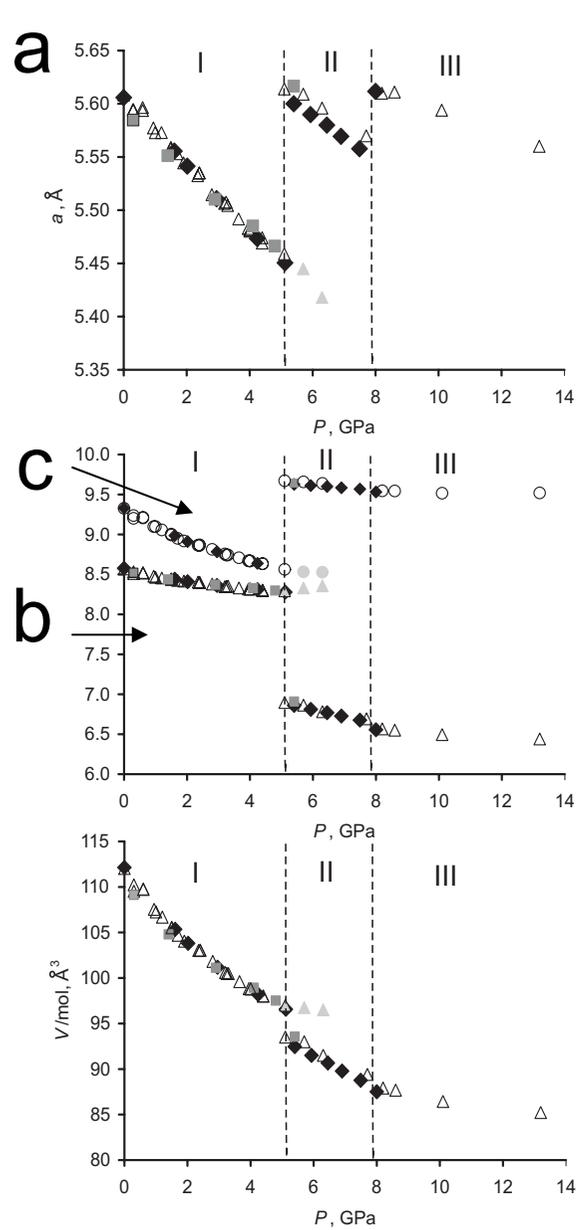
- фазовых переходов в кристаллах,



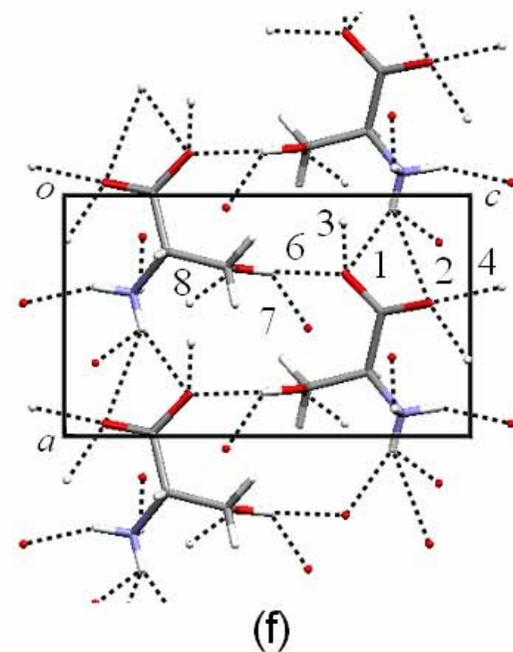
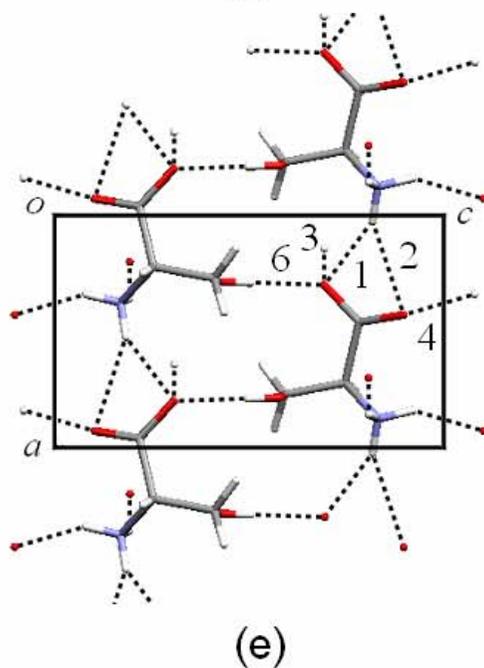
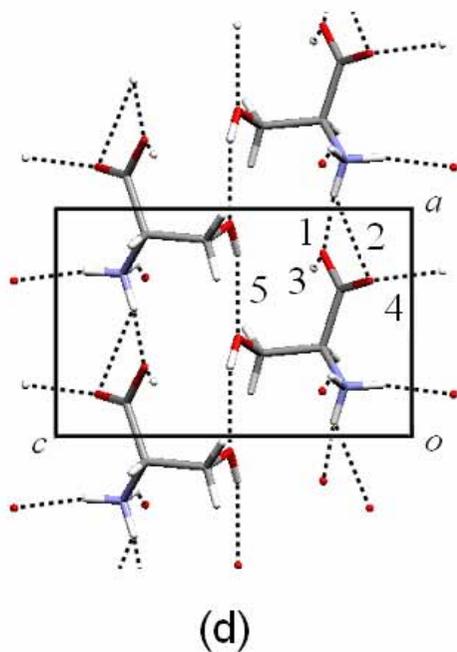
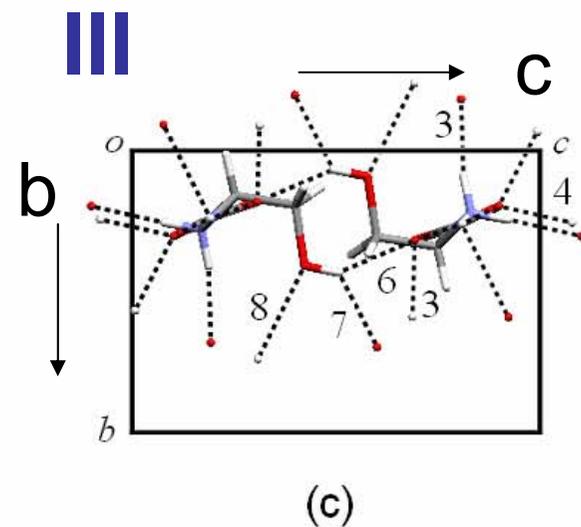
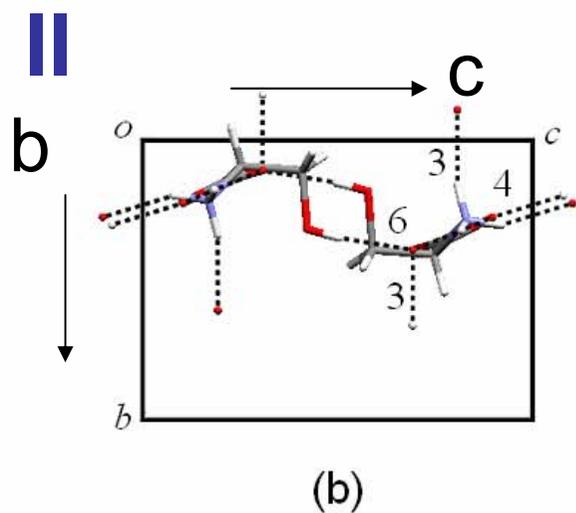
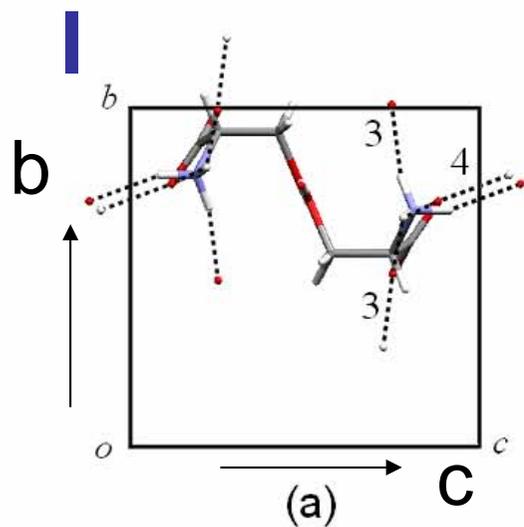
- конформационных переходов в биополимерах



Фазовые переходы в L-серине (P 2₁ 2₁ 2₁)



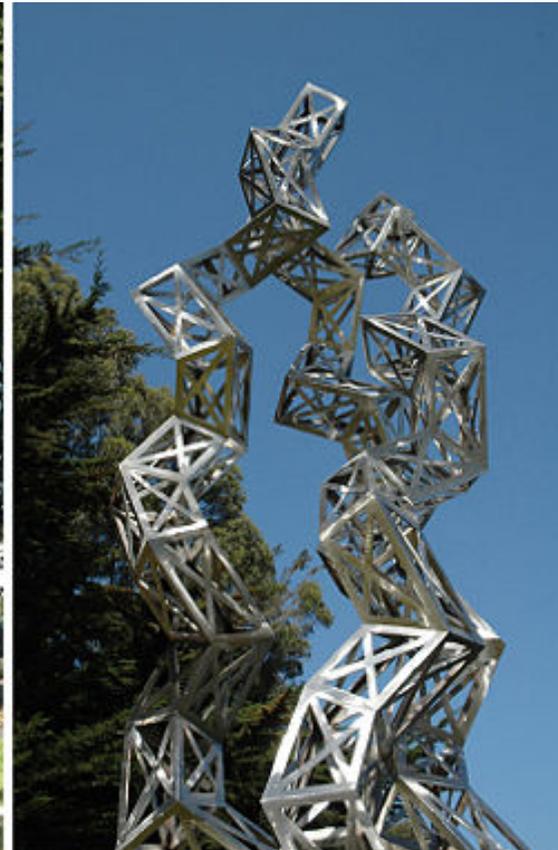
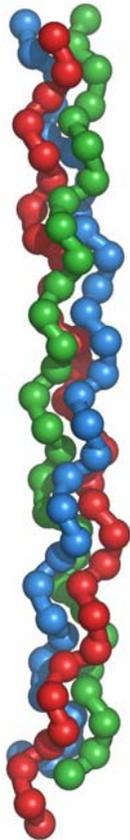
Фазовые переходы в L-serine



Boldyreva et al, Chem. Phys. Lett, 2006

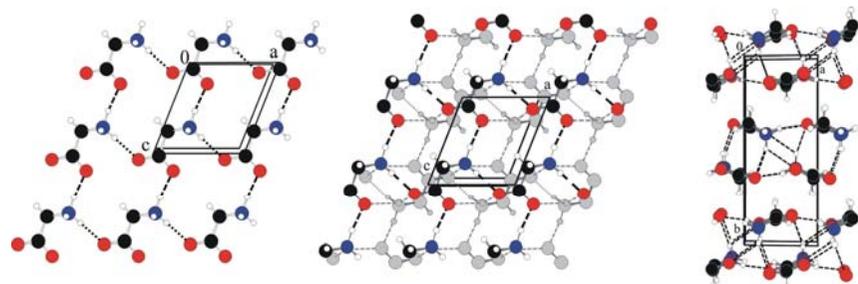
Фазовые переходы в глицине:

- Тройная спираль – слоистая структура (необратим);
- Слоистая структура – слоистая структура (чувствительны к укладке слоев)

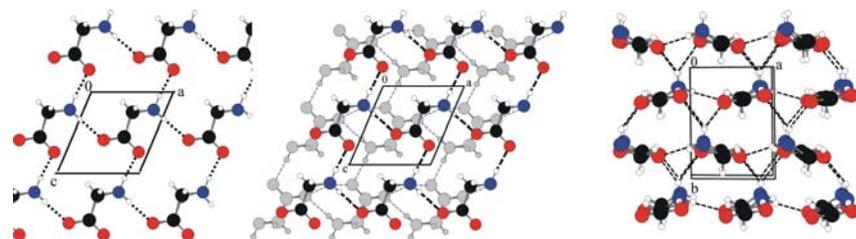


*Julian Voss-Andreae's sculpture Unraveling Collagen (2005)
(a "metaphor for aging and growth")*

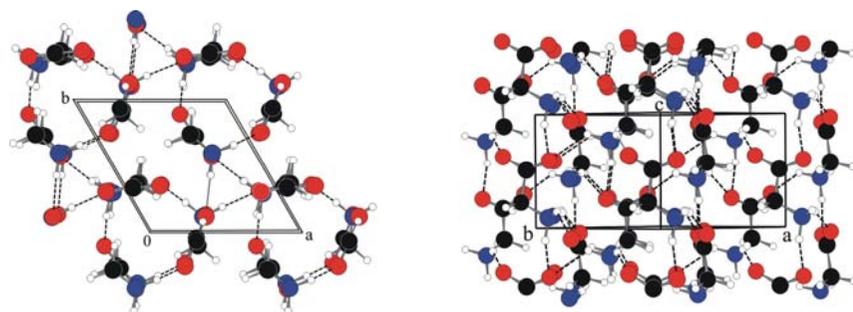
α -глицин $P2_1/n$



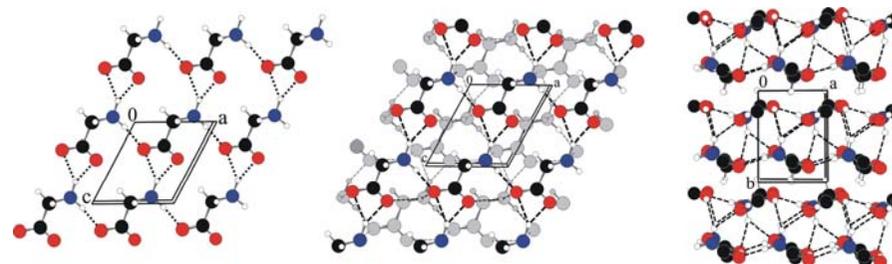
β -глицин $P2_1$



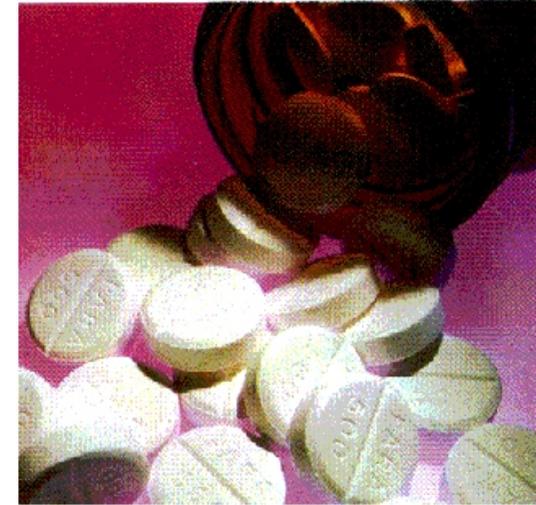
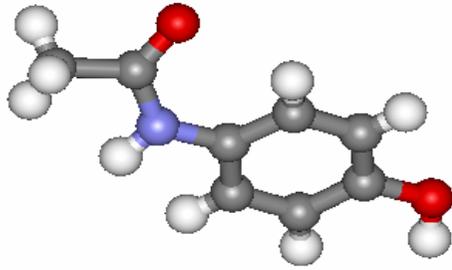
γ -глицин $P3_1$



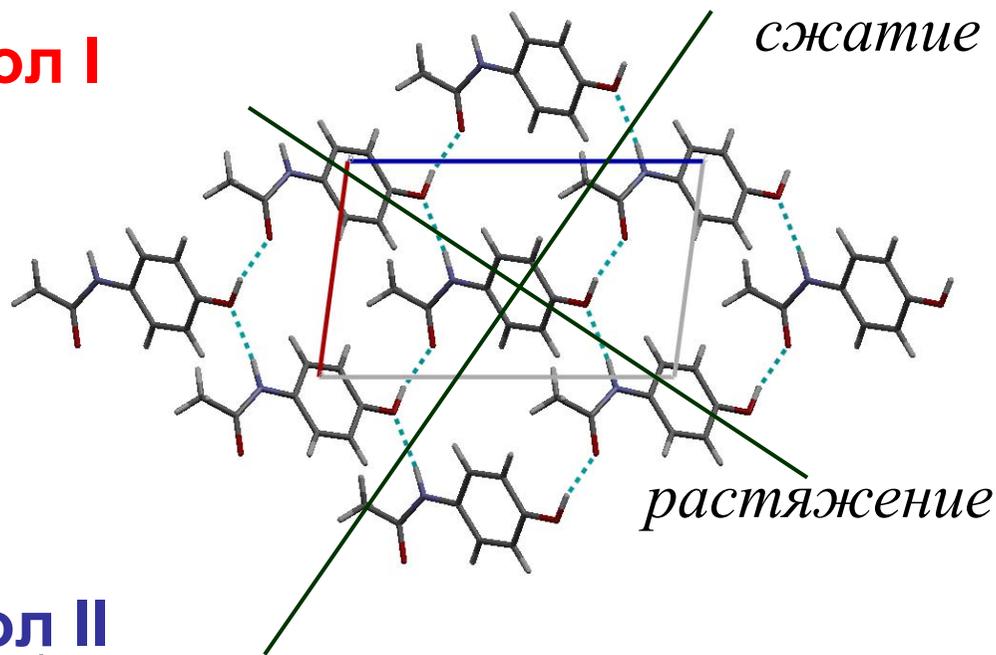
δ -глицин Pn



Парацетамол

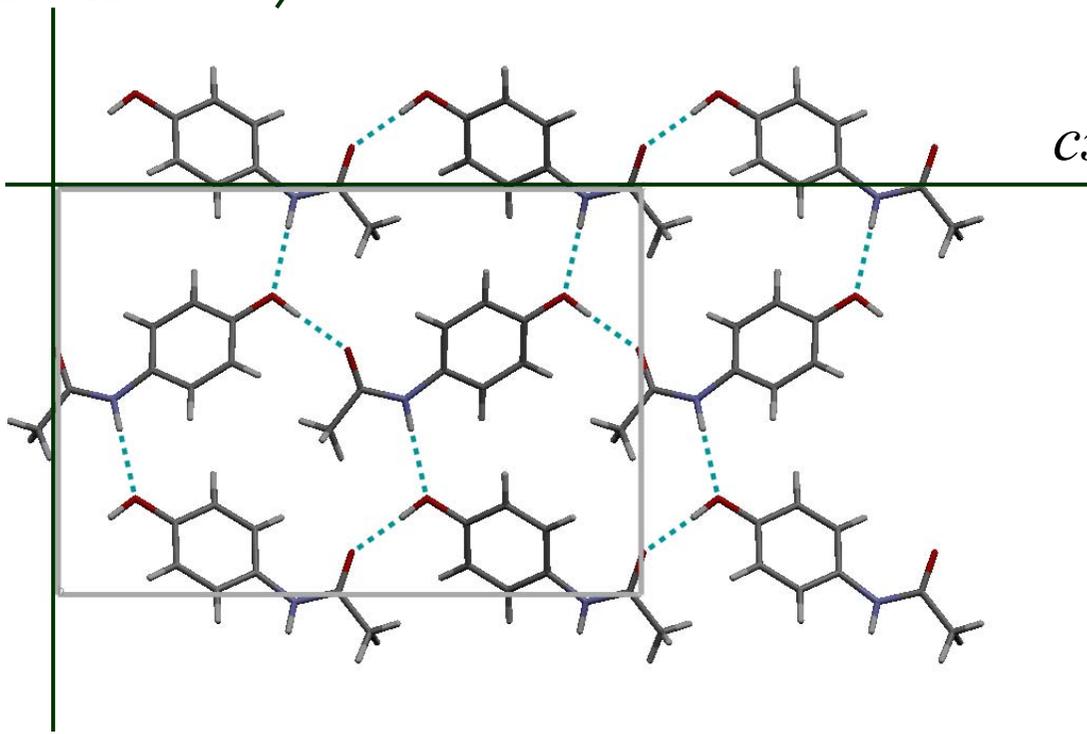


Парацетамол I



$P 2_1 / n$

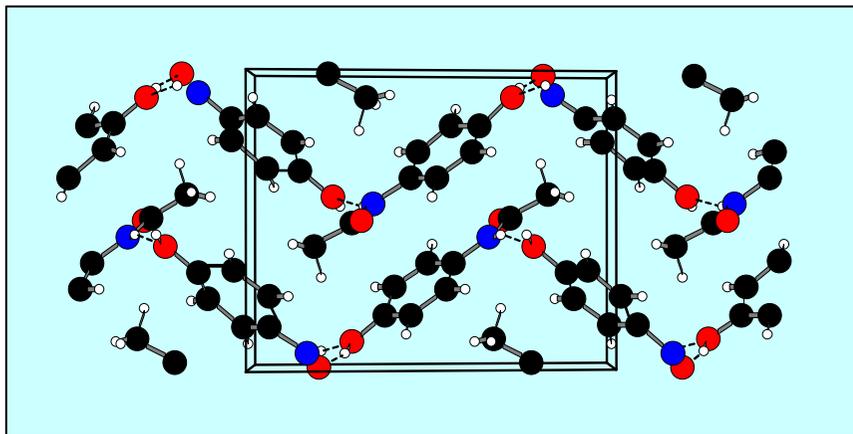
Парацетамол II



$P b c a$

сжатие

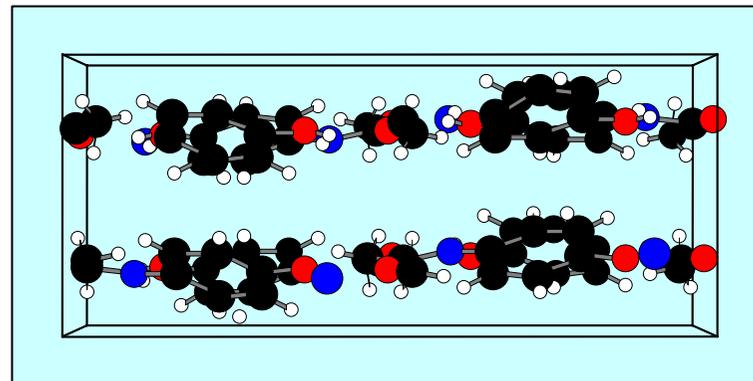
Парацетамол I



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

$P 2_1 / n$

Парацетамол II

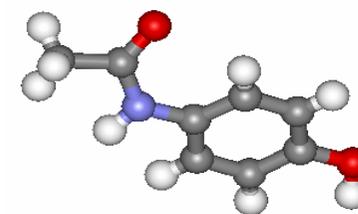


хорошо прессуется в таблетки
без добавок (наполнителей),
неустойчивая модификация,
очень трудно получается

$P b c a$



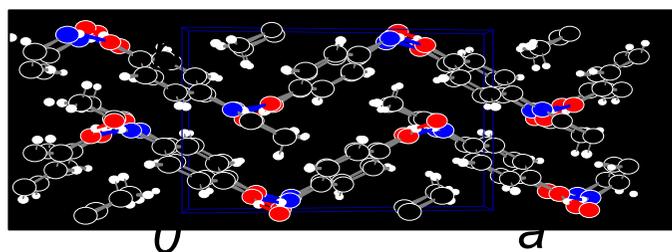
Парацетамол



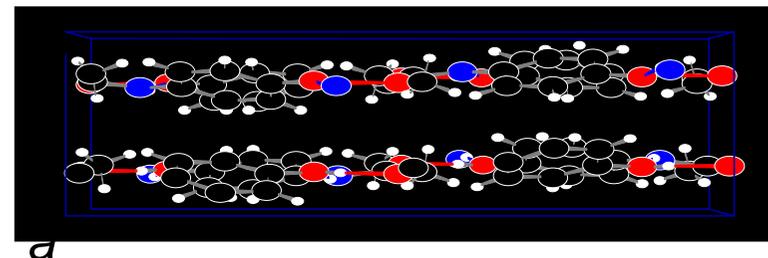
Гидростатическое давление



Полиморфный переход формы I ($P2_1/n$) в форму II (Pbca)



давление
← мельница



Обработка в мельнице или ступке



Полиморфный переход формы II (Pbca) в форму I ($P2_1/n$)

Boldyreva, Shakhtshneider, Sowa, Ahsbahs, 1999

Кристаллизация парацетамола II под давлением

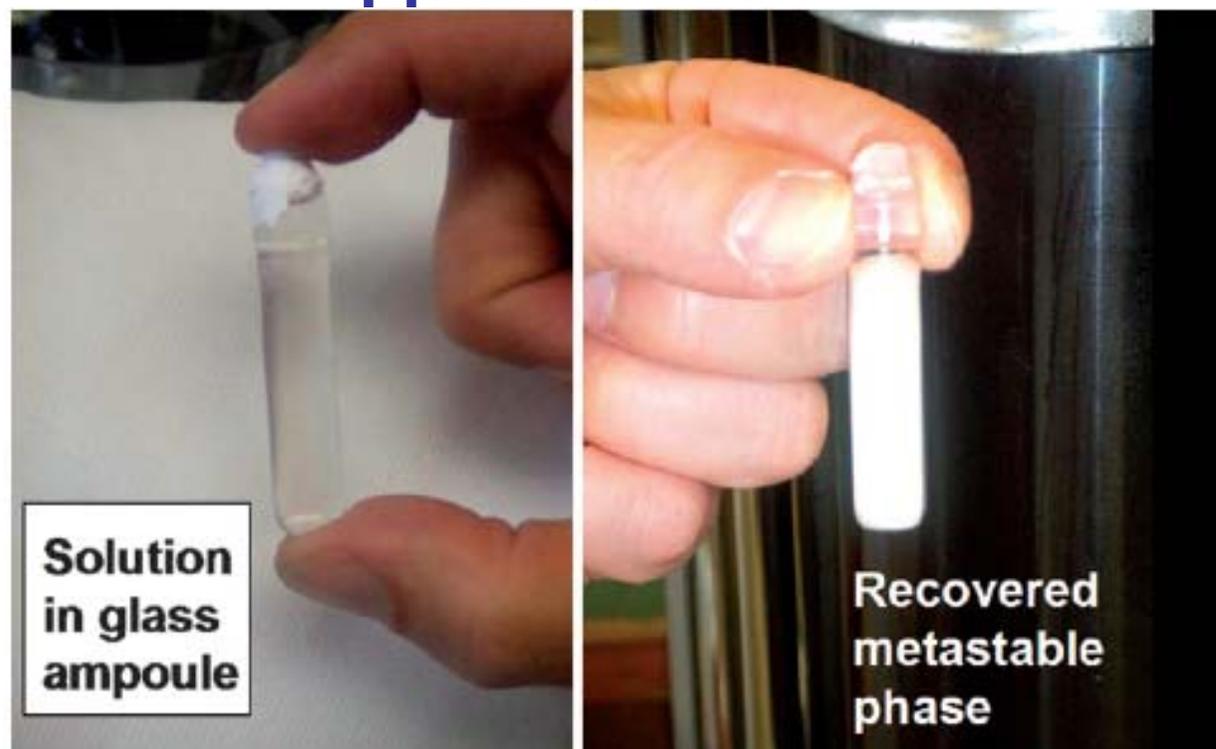
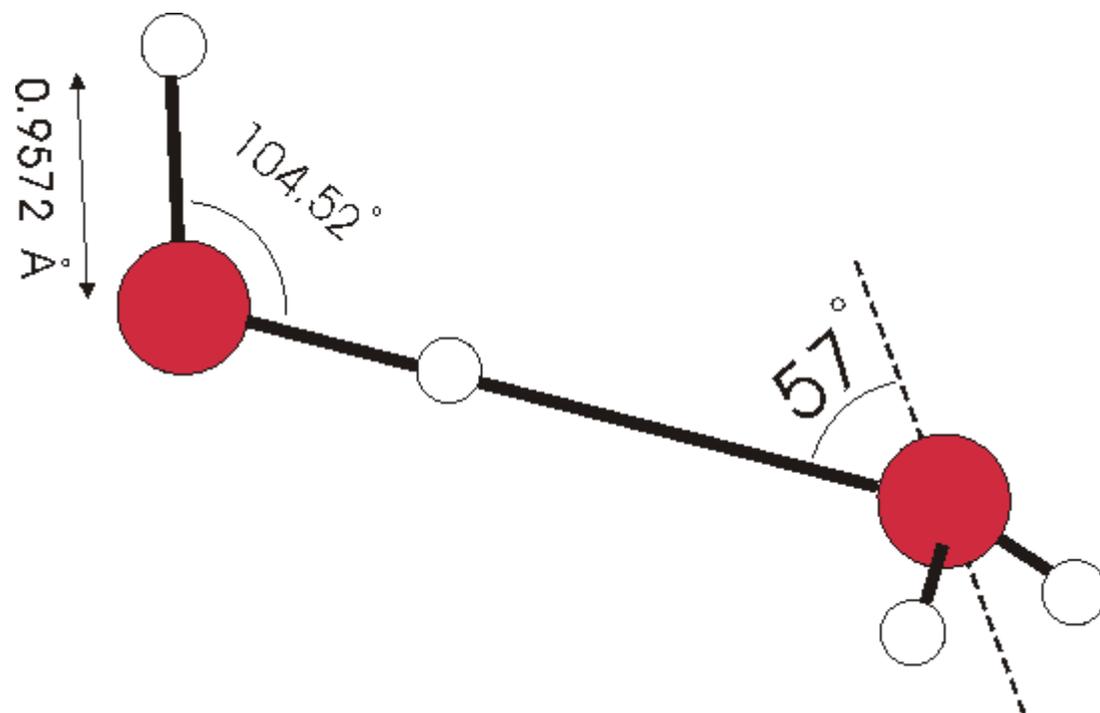
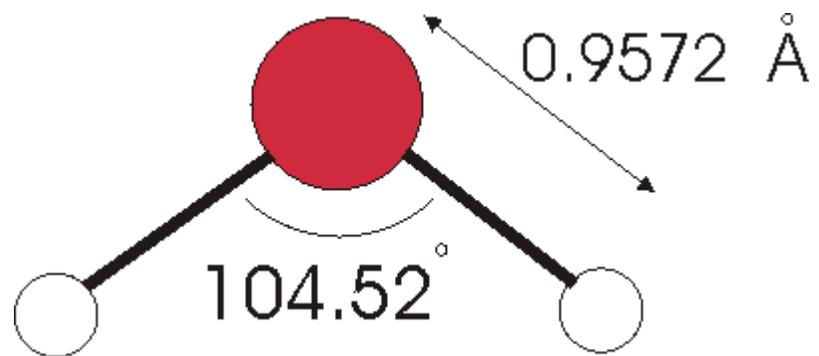


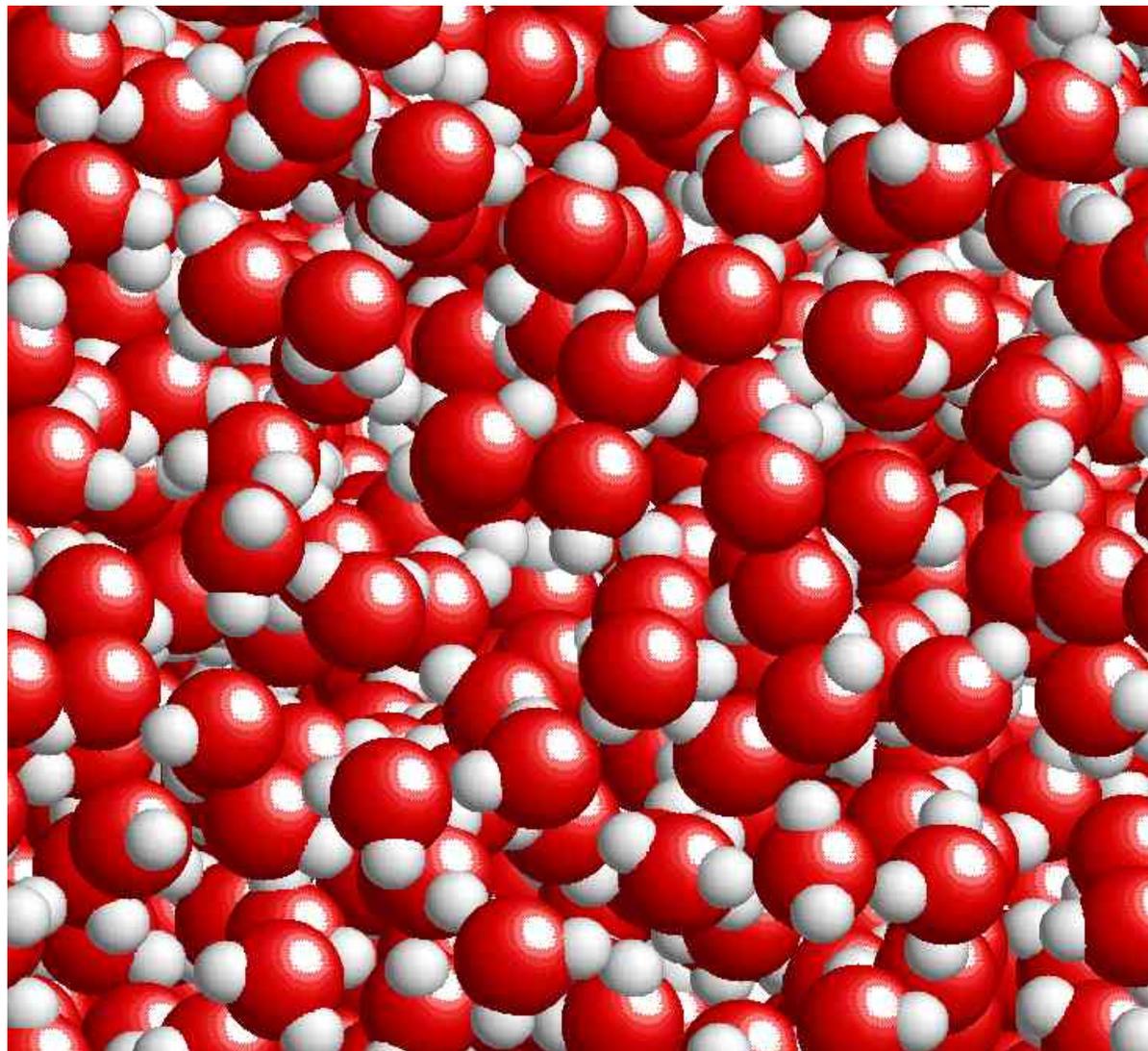
Fig. 9 (a) Aqueous solution of paracetamol prior to loading in pressure vessel, (b) precipitate of metastable phase recovered after pressurisation.

Putting pressure on elusive polymorphs and solvates†

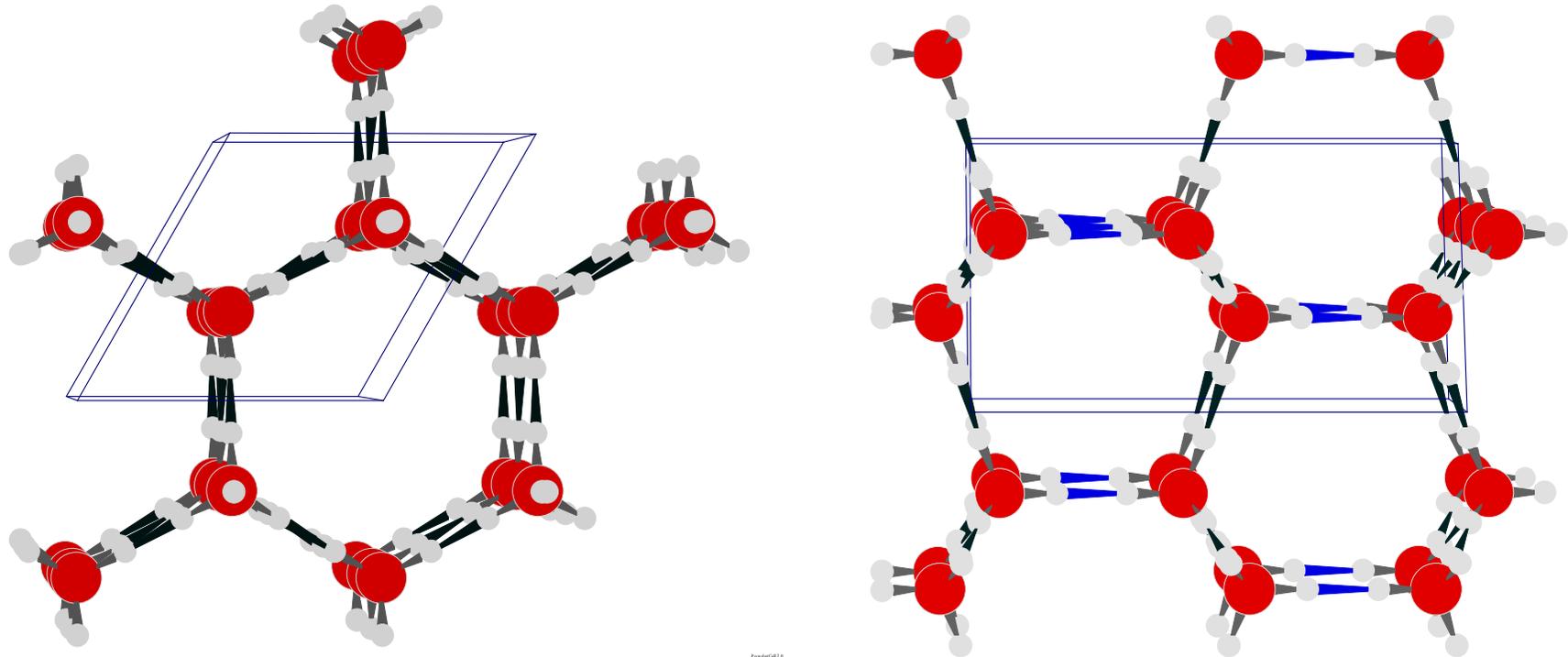
Iain D. H. Oswald,^a Isabelle Chataigner,^b Stephen Elphick,^a Francesca P. A. Fabbiani,^a Alistair R. Lennie,^c Jacques Maddaluno,^b William G. Marshall,^d Timothy J. Prior,^c Colin R. Pulham^{*a} and Ronald I. Smith^d



ЖИДКАЯ ВОДА



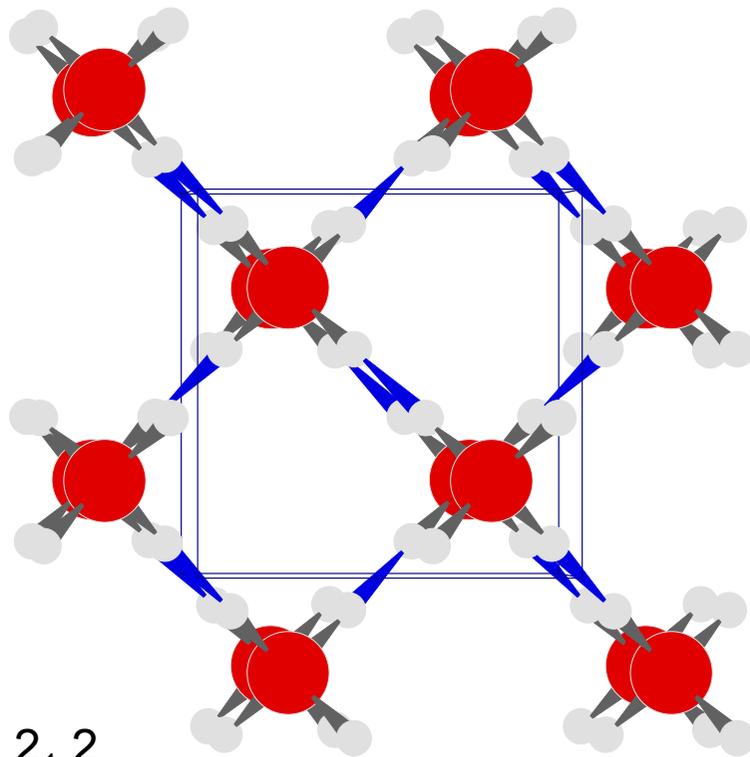
СТРУКТУРА “ОБЫЧНОГО” ЛЬДА



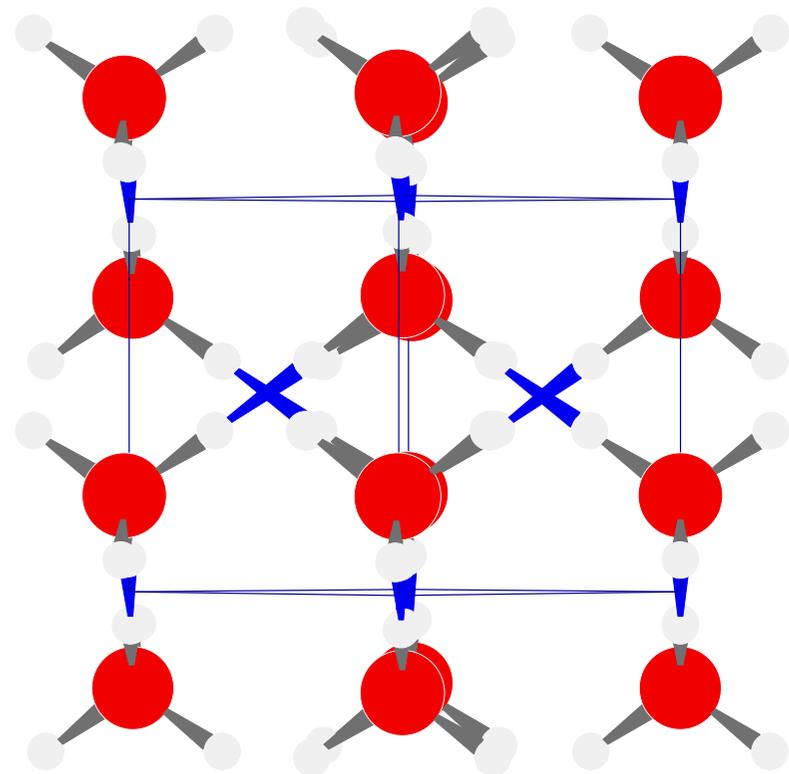
$P 6_3 / m m c$

Аномальное понижение плотности при переходе из жидкого в кристаллическое состояние

ЛЕД ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

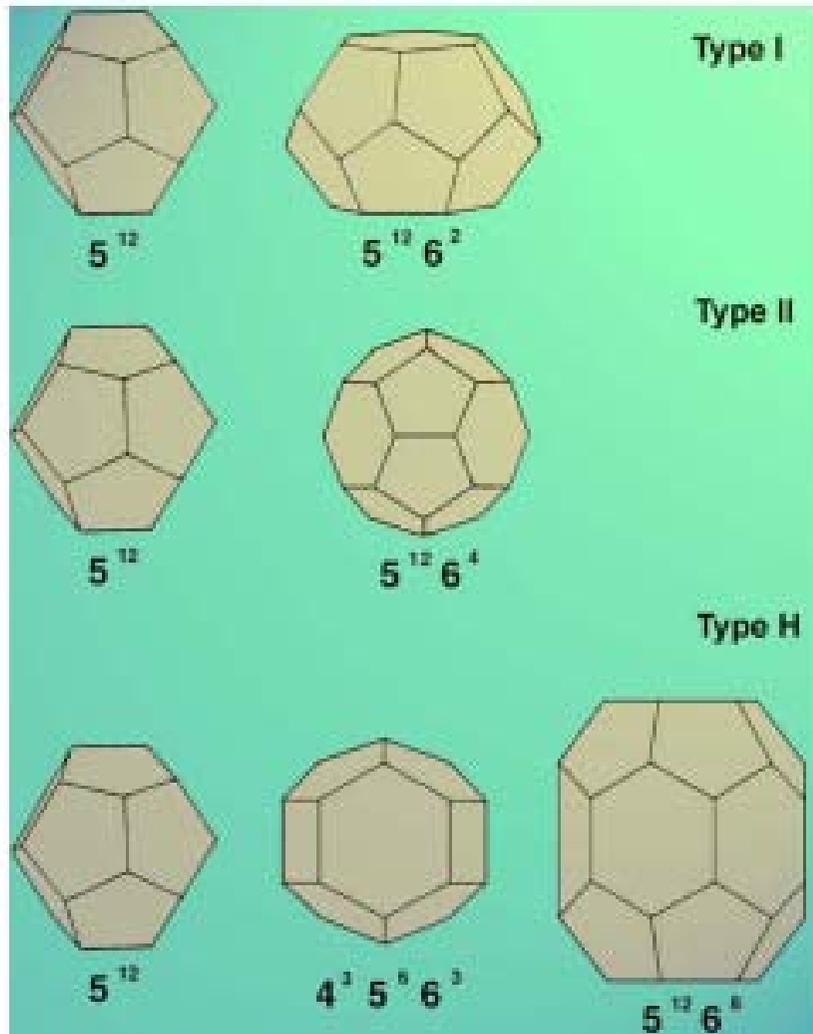


$P 4_1 2_1 2$



Тетраэдрическая координация кислорода, все атомы водорода эквивалентны

Газовые гидраты



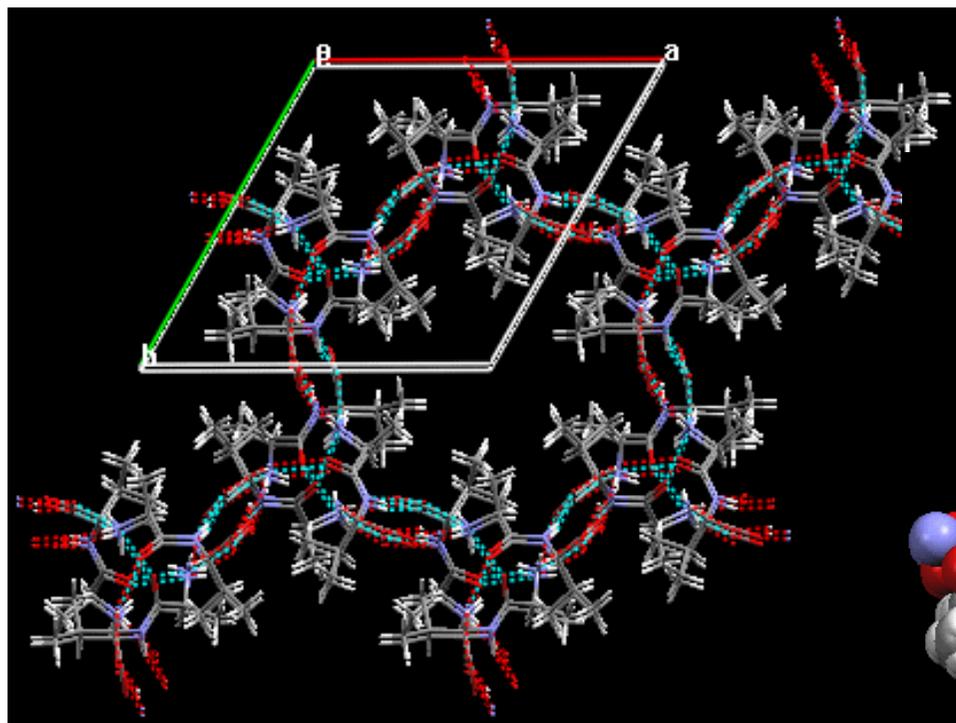
Каркас держится за счет водородных связей;

Взаимодействия «гость-хозяин» ван дер Ваальсовы;

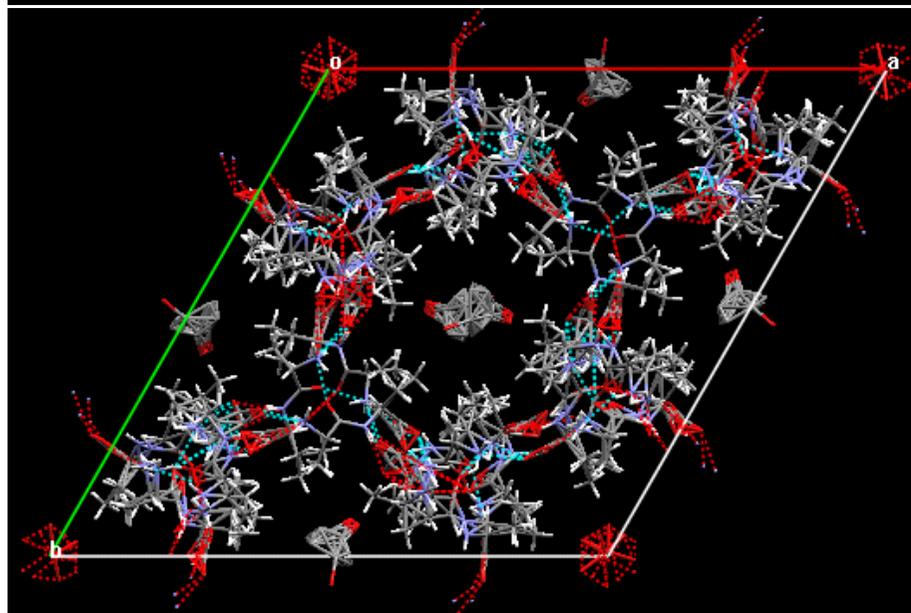
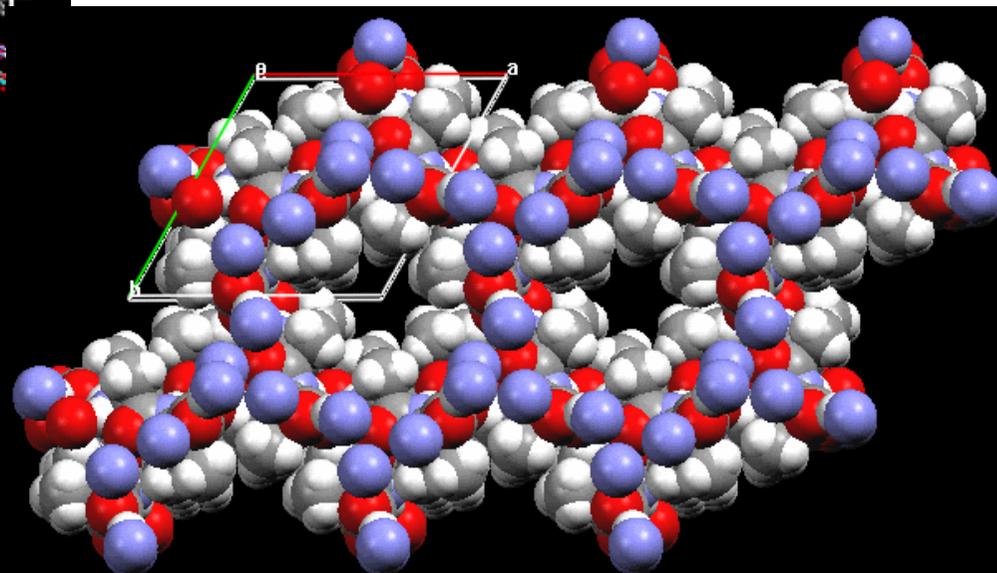
Каркас формируется вокруг «гостя» одновременно с его включением и подстраивается под него;

Извлечение «гостя» вызывает разрушение «хозяина»

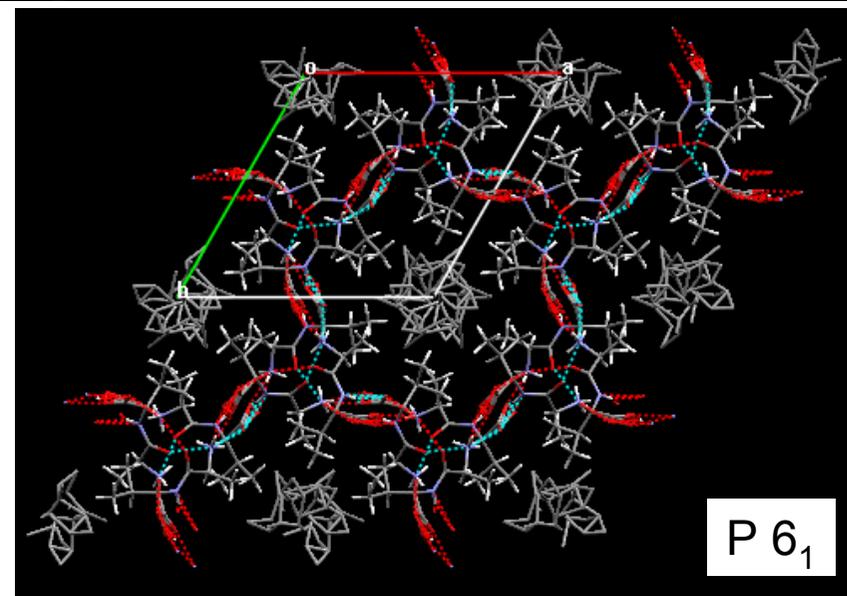
В одном м³ гидрата содержится до 164 м³ метана



Ala-Val



Ala-Val*пропанол



Ala-Val*метанол

G. Patrick Stahly*

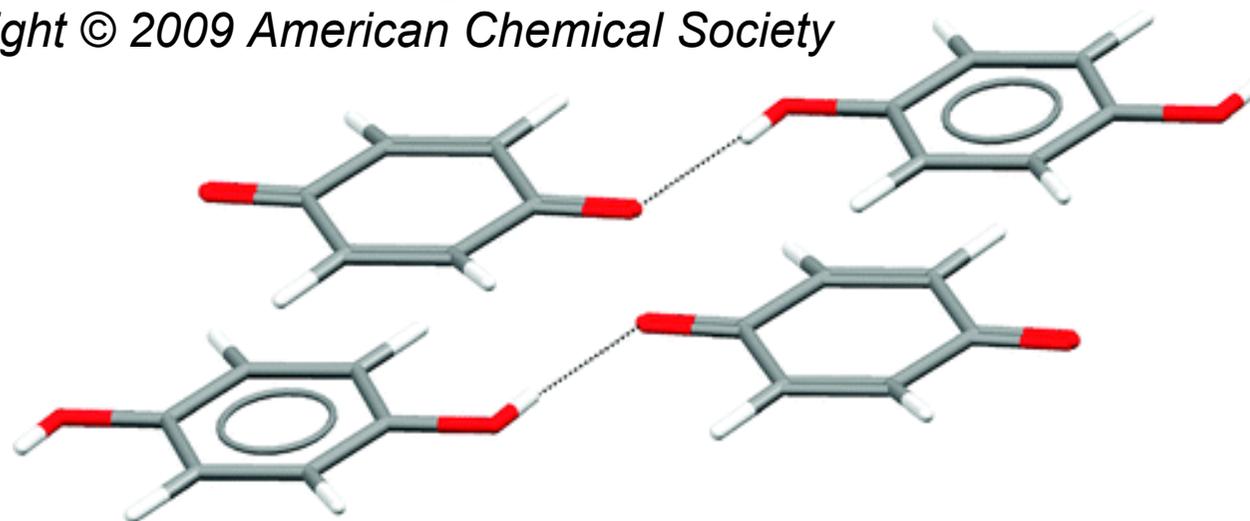
Chemfocus LLC, 3908 Sunnycroft Place, West Lafayette, Indiana 47906, and Triclinic Labs Inc., 1201 Cumberland Avenue, Suite S, West Lafayette, Indiana 47906

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

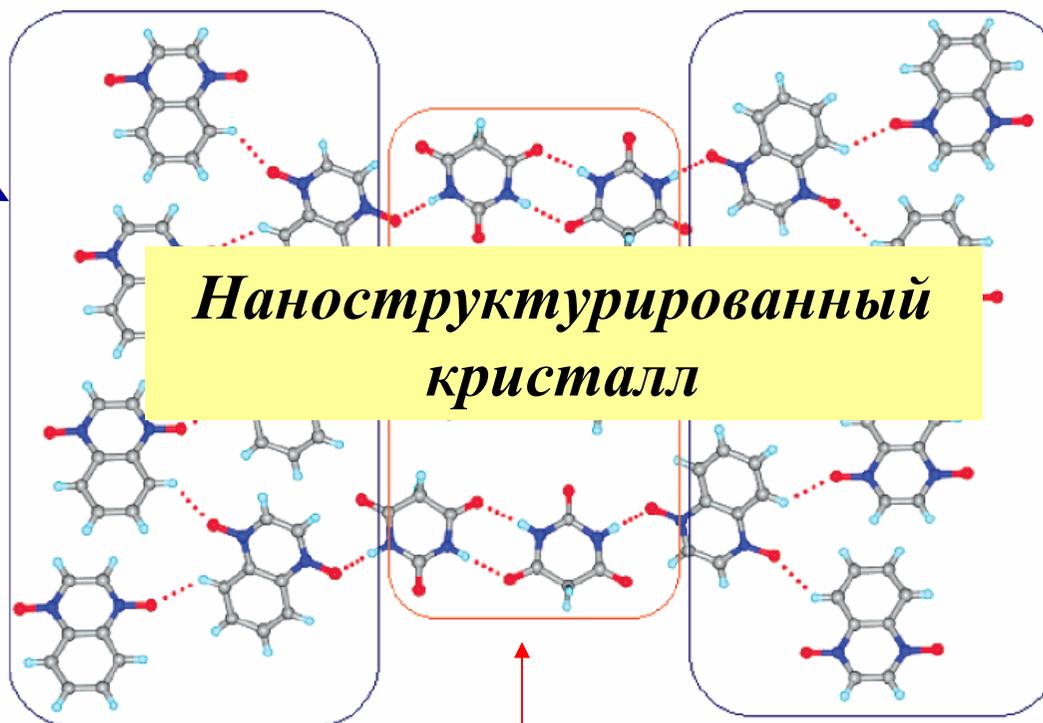
molecular
pharmaceutics

editorial

Cocrystals: Molecular Design of Pharmaceutical Materials

Quinoxaline *N, N'*-dioxide

Quinoxaline *N, N'*-dioxide

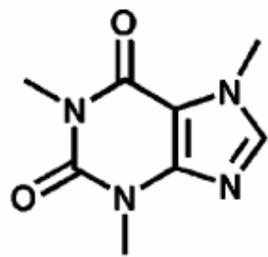


**Наноструктурированный
кристалл**

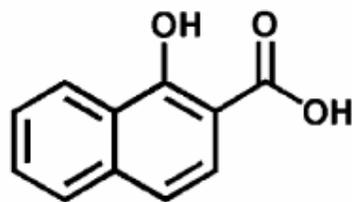
Барбитуровая кислота

Смешанные кристаллы кофеина и карбоновых кислот

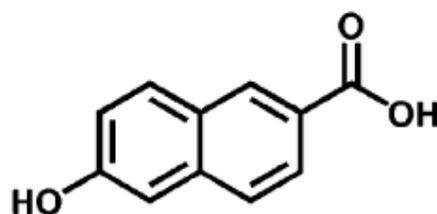
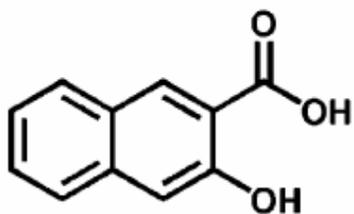
Scheme 1. The Chemical Structure of (a) Caffeine, (b) 1-Hydroxy-2-naphthoic Acid, (c) 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid, and (d) 6-Hydroxy-2-naphthoic Acid



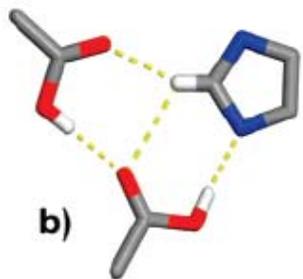
a)



b)



a)



b)

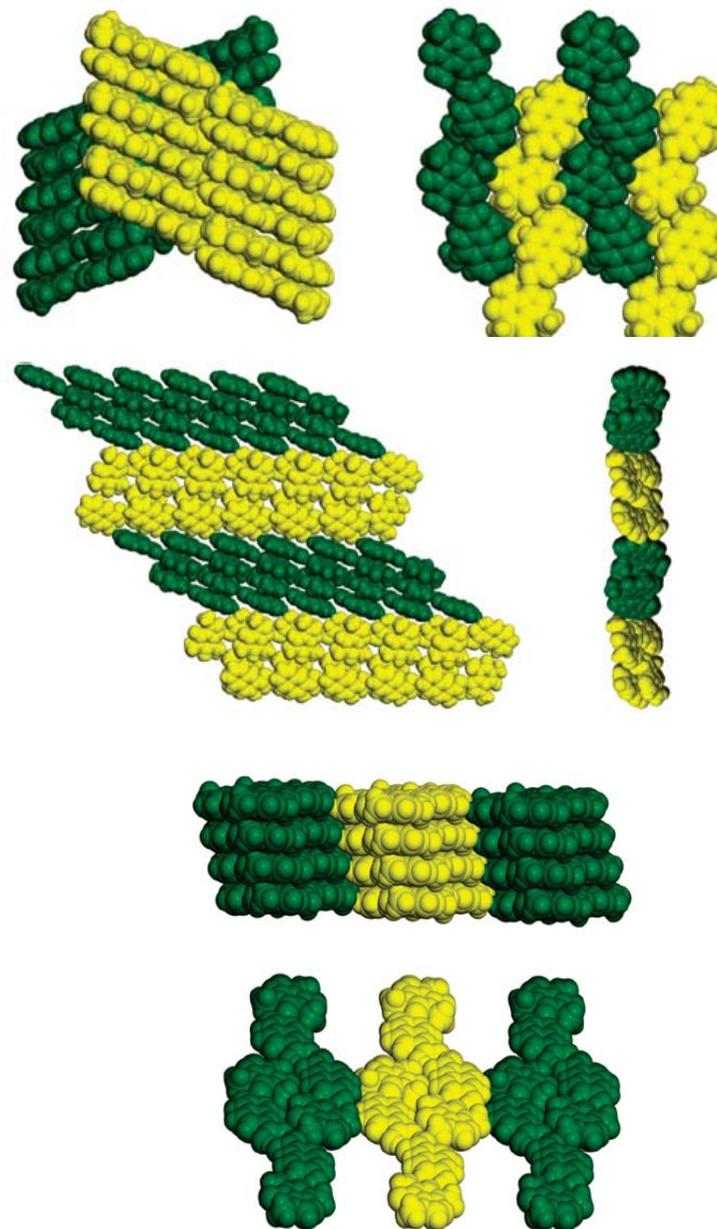


Figure 1. The most common acid–imidazole heterosynthons present in caffeine:carboxylic acid co-crystals.

*Смешанные кристаллы обладают свойствами, отличными от свойств смеси отдельных компонентов или твердого раствора:
растворимость,
способность кристаллизоваться,
устойчивость при хранении +
немаловажную роль играет патентная защита*

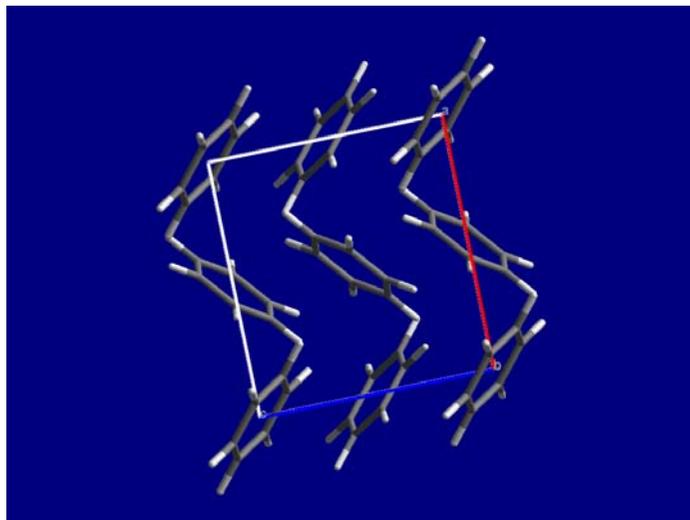
*Смешанные кристаллы нередко могут быть получены ТОЛЬКО механохимически
(НЕ сокристаллизацией из растворов или расплава)*

Другие взаимодействия

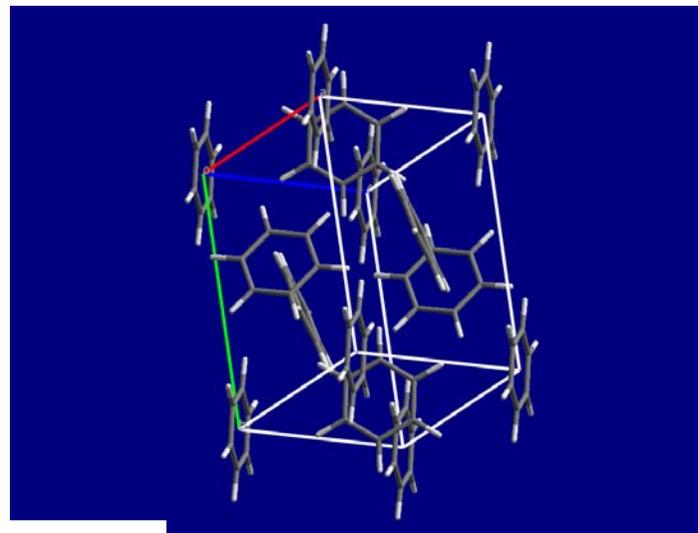
Бензол

СН - π взаимодействия

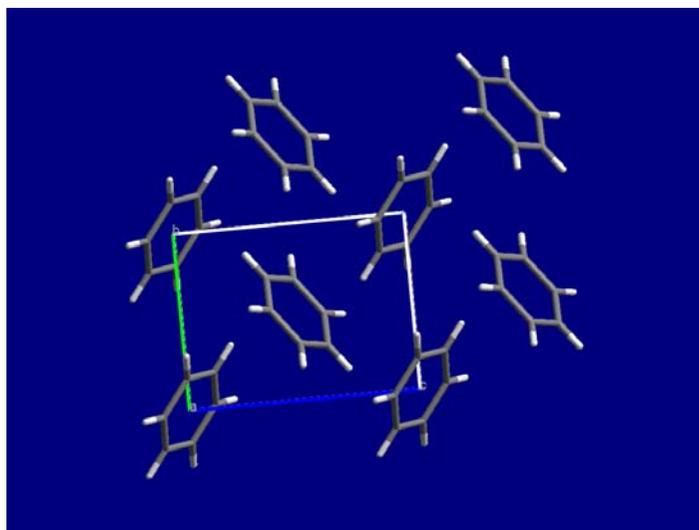
Низкие температуры



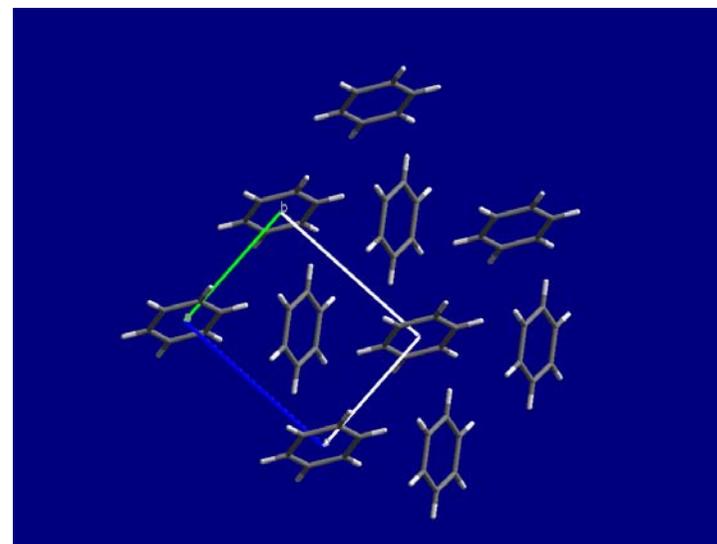
$Pbca$



Высокое давление

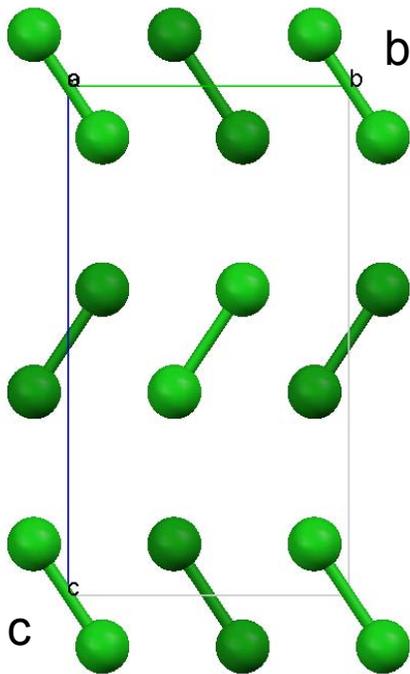


$P2_1/c$



Хлор

$T < 160 \text{ K}$



$$a = 6.2929 \text{ \AA}$$

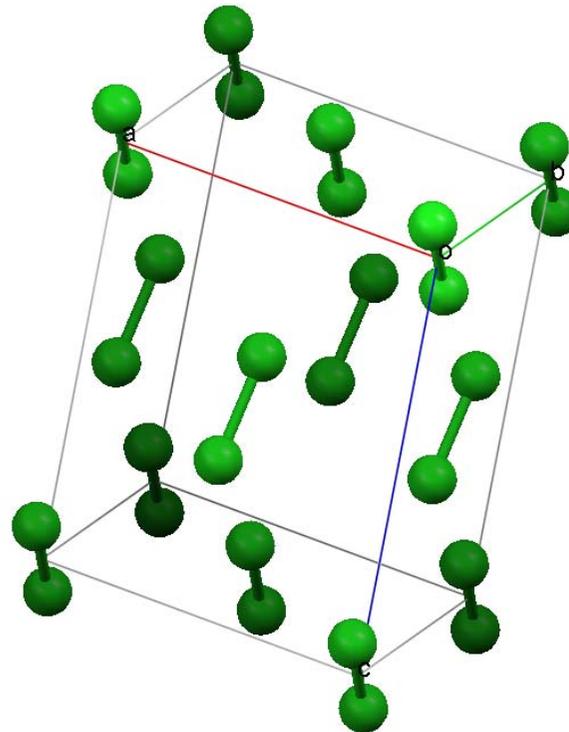
$$b = 4.5361 \text{ \AA}$$

$$c = 8.1617 \text{ \AA}$$

$$\text{Cl-Cl: } 1.980 \text{ \AA}$$

$$3.88 - 3.98 \text{ \AA}$$

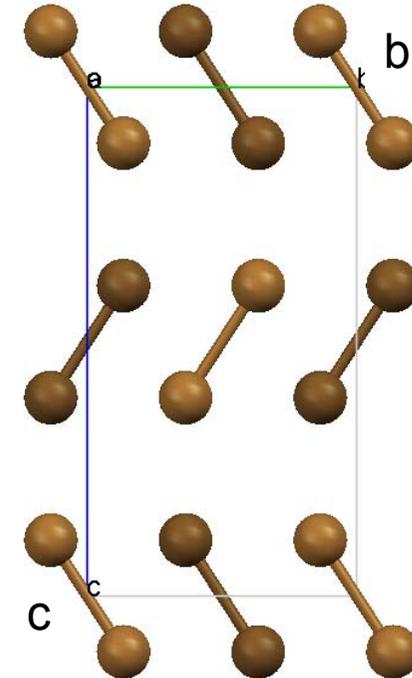
Галогены



$Cmca$

Бром

$T < 250 \text{ K}$



$$a = 6.7265 \text{ \AA}$$

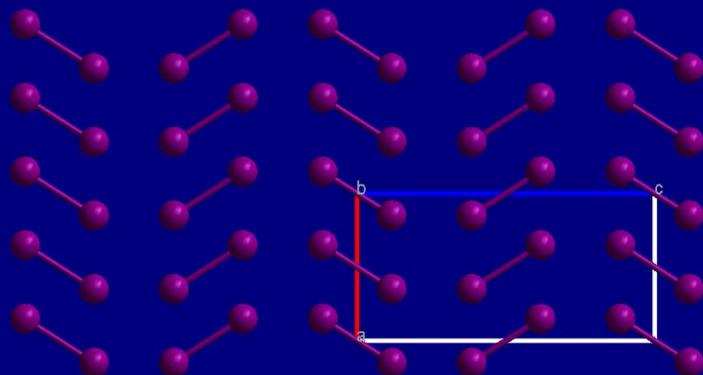
$$b = 4.6451 \text{ \AA}$$

$$c = 8.7023 \text{ \AA}$$

$$\text{Br-Br: } 2.287 \text{ \AA}$$

$$4.09 - 4.15 \text{ \AA}$$

I₂



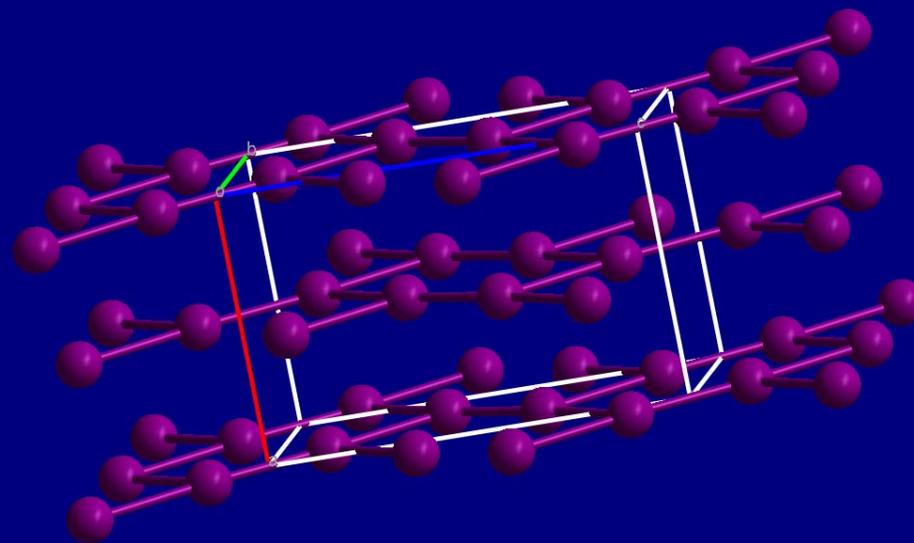
$|I-I| = 2.722 \text{ \AA}$
 3.502 \AA

Cmca

$a = 7.1597 \text{ \AA}$
 $b = 4.6925 \text{ \AA}$
 $c = 9.8047 \text{ \AA}$

Fmm2

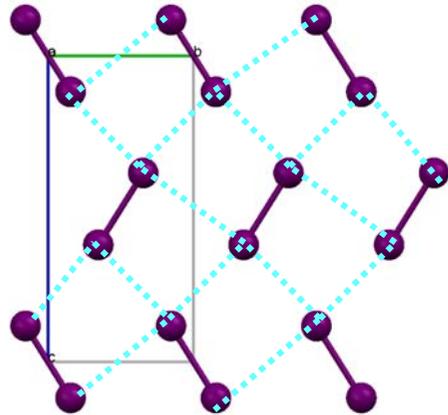
I₂ при высоком давлении
($P = 45 \text{ ГПа}$)



$|I-I| = 2.981 \text{ \AA}$
 3.456 \AA



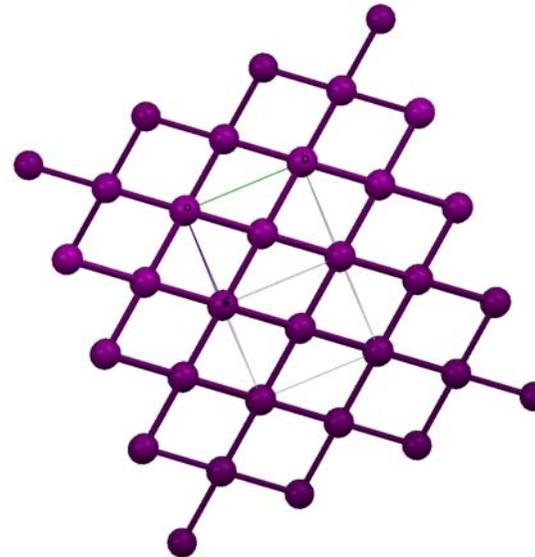
Cmca



$$\begin{aligned} |I-I| &= \underline{2.722 \text{ \AA}} \\ &3.502 \text{ \AA} \\ &3.977 \text{ \AA} \end{aligned}$$

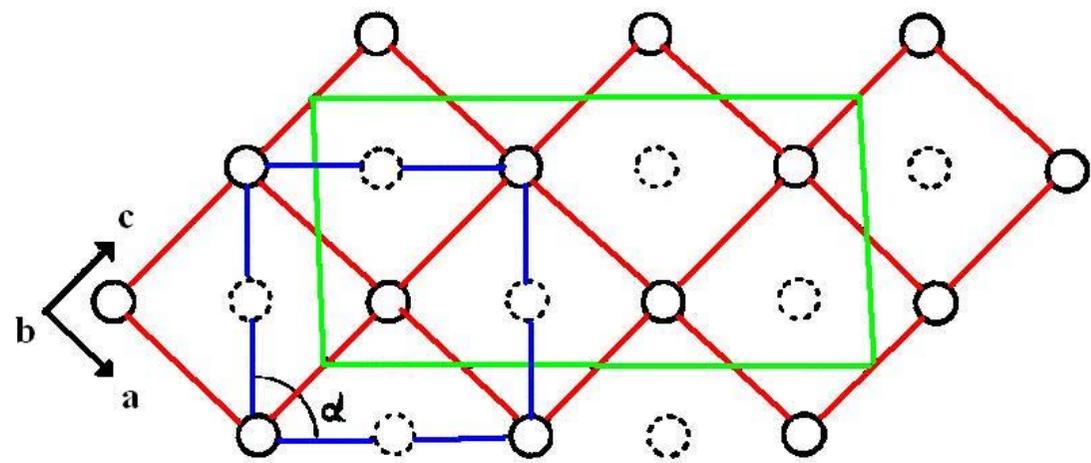
Fmm2

I_2 при высоком давлении
($P = 45 \text{ ГПа}$)

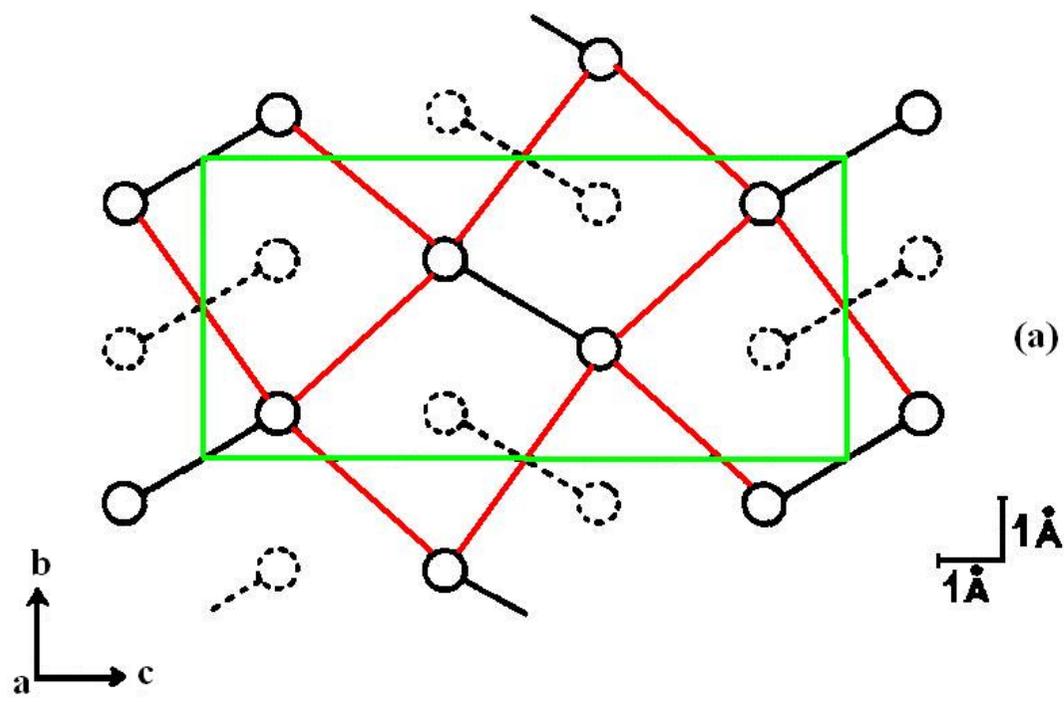


$$|I-I| = \underline{2.981 \text{ \AA}}$$

Давление вызывает сильное удлинение внутримолекулярных связей, но зато образуются бесконечные двумерные сетки, в которых исчезает различие между внутри- и межмолекулярными связями



(b) 30 GPa



(a) 0.1 MPa

Несоразмерно модулированные структуры (2003-2007)

IA IIA IIIB...

IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

P

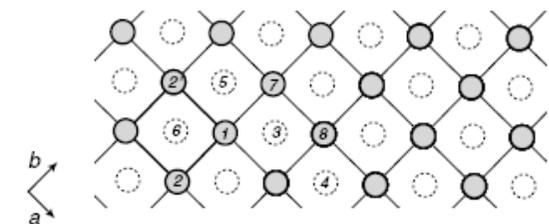
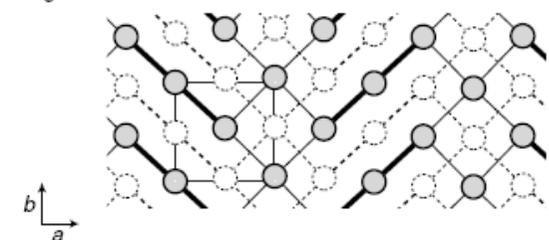
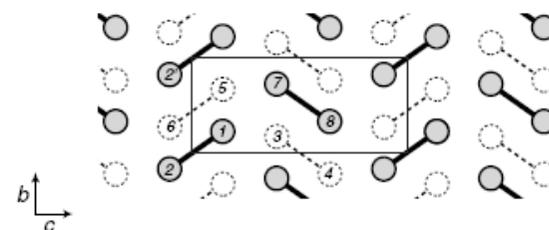
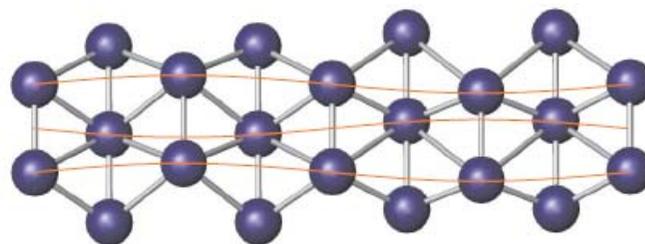
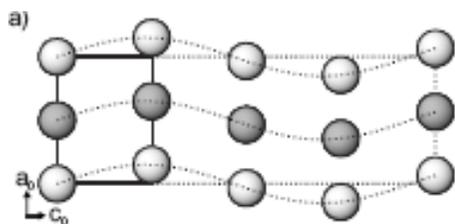
S

Se

Br

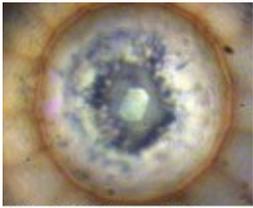
Te

I



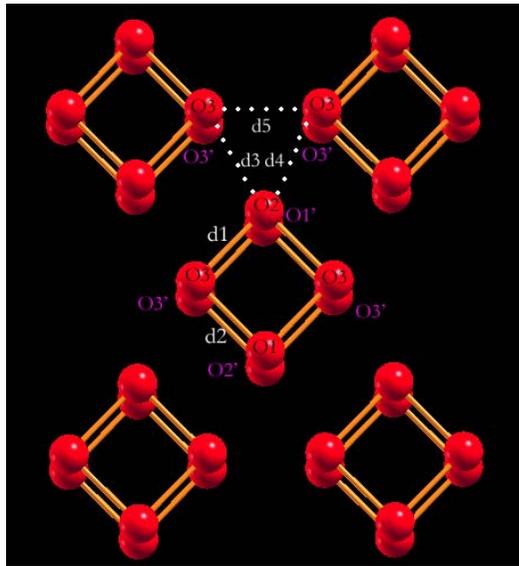
Промежуточные между молекулярными, цепочечными структурами и моноатомными структурами

- При повышении давления молекулы в кристалле утрачивают свою индивидуальность и возникают **бесконечные цепи, слои и трехмерные каркасы**
- В результате этой структурной реорганизации резко изменяются свойства, например, **неметаллы становятся металлами** (I_2 при 16 ГПа, O_2 при 96 ГПа), а реакционная способность снижается (черный фосфор пассивнее белого фосфора)
- В образовании протяженных структур играют роль взаимодействия в электронной подсистеме, и для его описания, понимания, предсказания надо знать **теорию электронного строения** кристаллов



Spotlight on Science

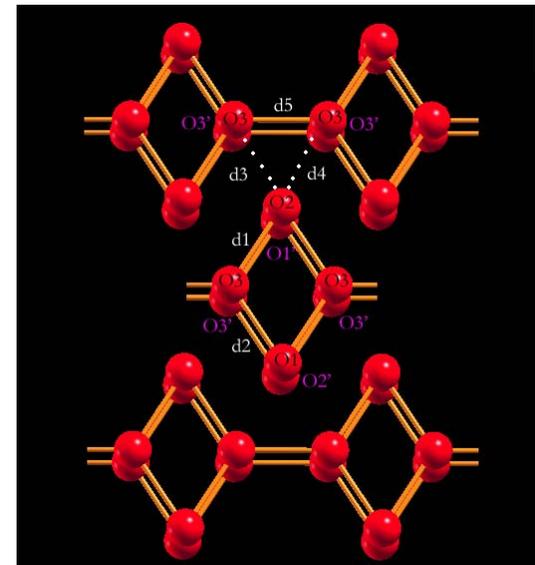
Фазы высокого давления O_2



24 ГПа

ϵ - форма, $C2/m$, красная, немагнитна, 8 – 96 ГПа

O-O: 1.2 Å & 2.34 Å (10 ГПа),
2.17 Å (17 ГПа)



105 ГПа

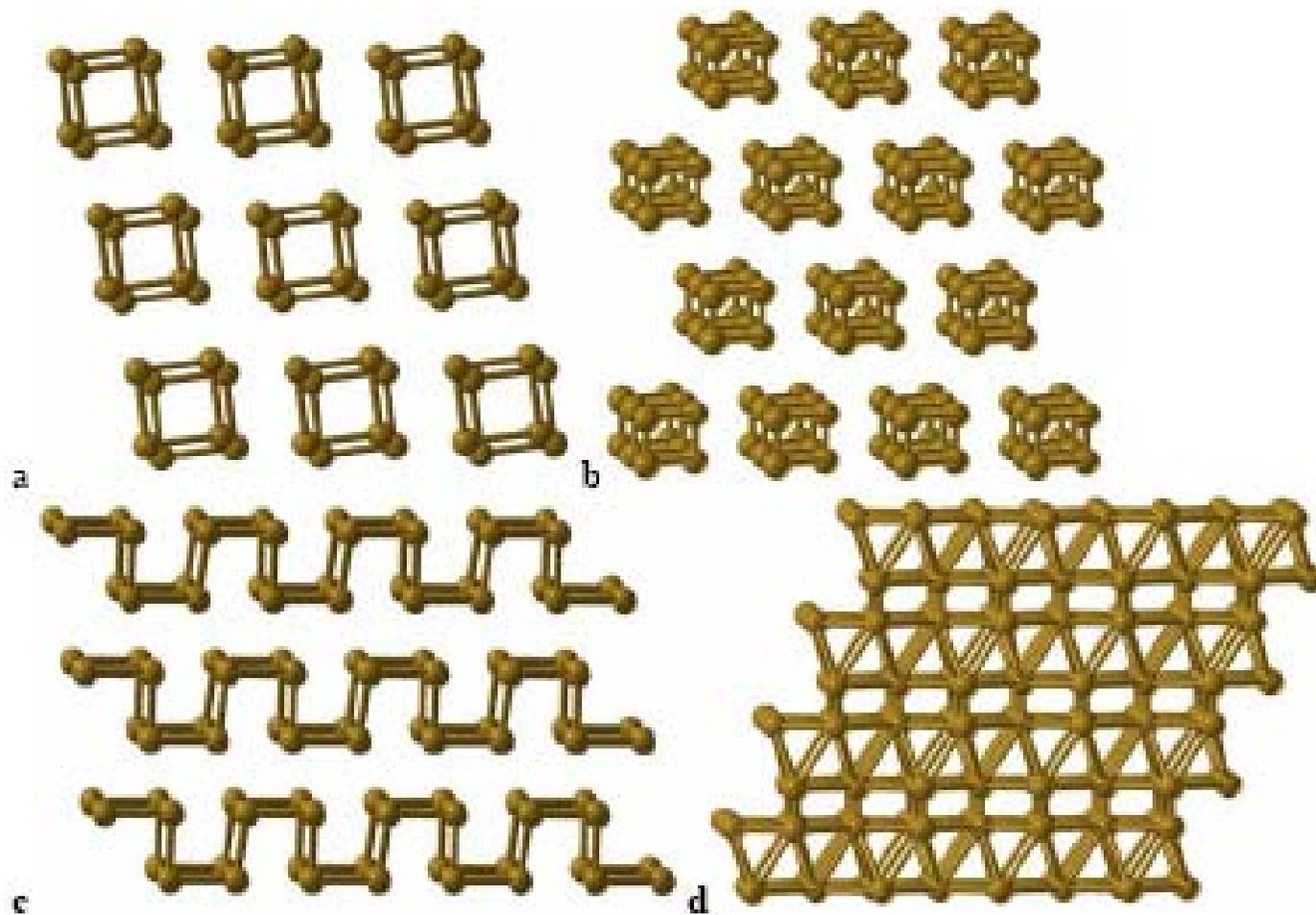
ζ - форма, $C2/m$, сверхпроводник, металл, 96 ГПа – 250 ГПа?

Изосимметрический фазовый переход

Расстояния O-O внутри молекулы (Å):

1.207 (изолированная), 1.180 (β - O_2 , $R-3m$, 5.5 ГПа),

1.175 (δ - O_2 , $Fm\bar{m}m$, 9.6 ГПа), 1.20 (ϵ - O_2 , $C2/m$, 17 ГПа)



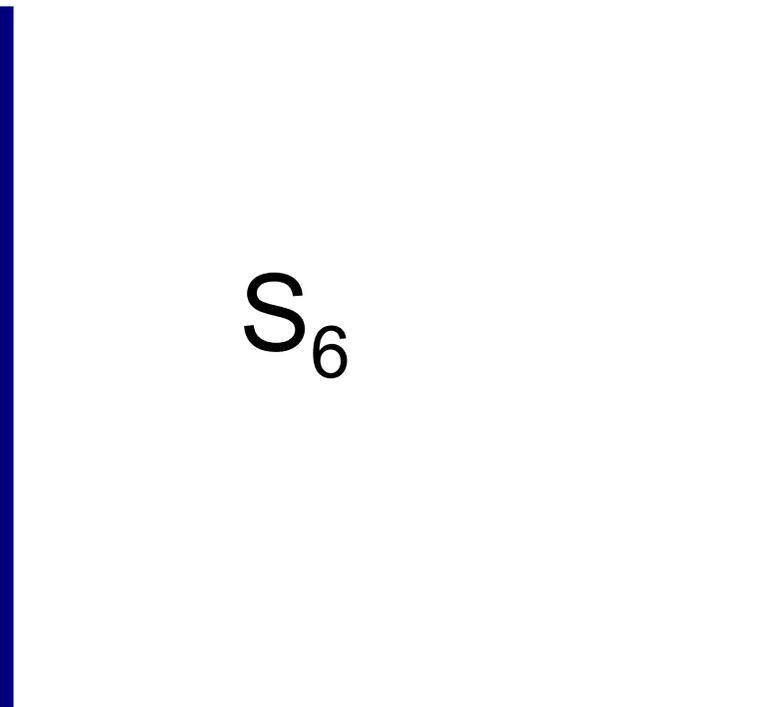
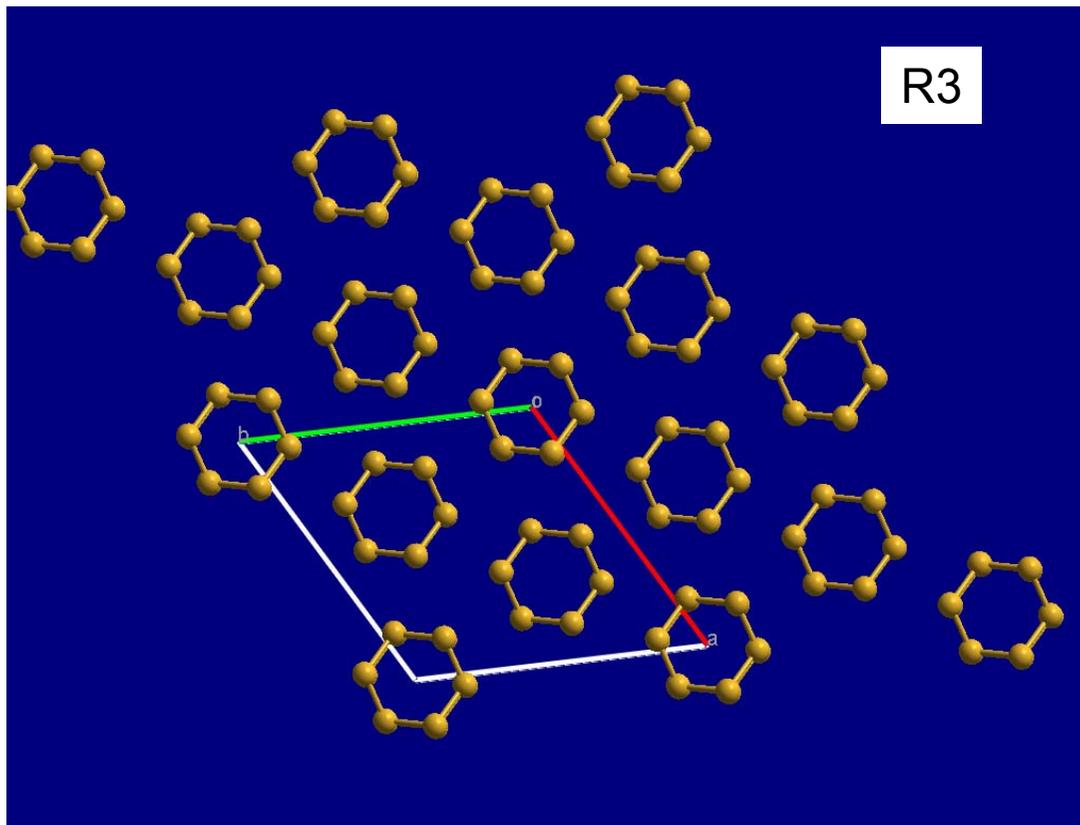
Модели структур O₂: а) экспериментальная $C2/m$ ϵ -O₈ при 17.5 ГПа,
 б) $Cmcm$ цепочечная (не наблюдалась),
 с) метастабильная $P-1$ цепочечная при 25 ГПа,
 д) $C2/m$ структура ζ -формы при 130 ГПа.

Как связи показаны расстояния короче 2.2 Å.

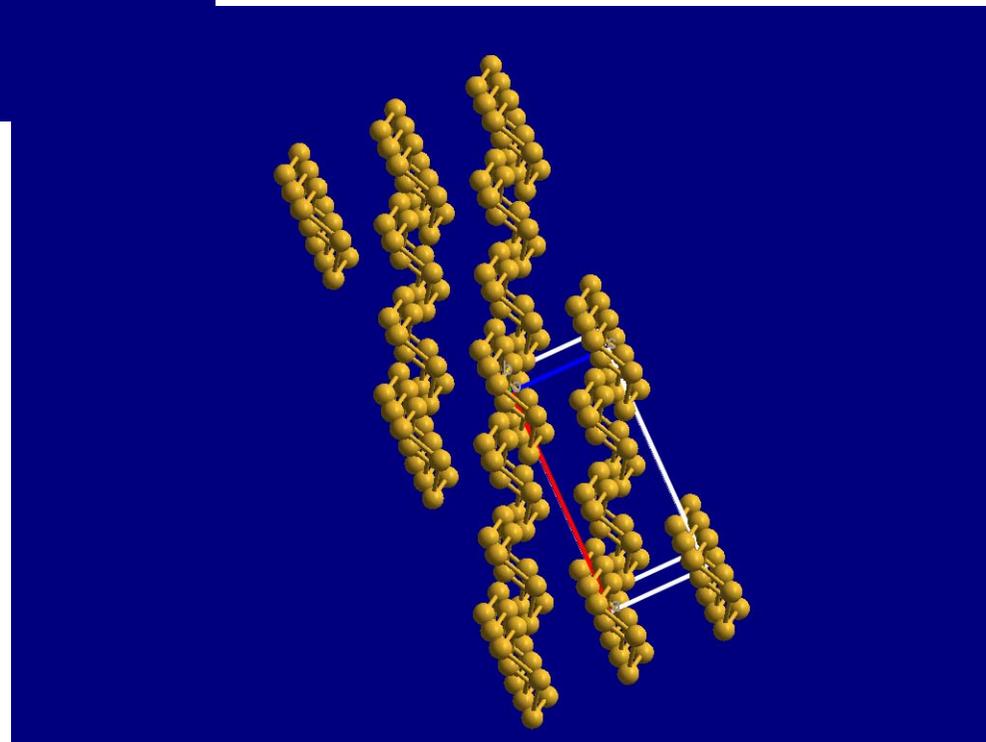
Аллотропы серы

- Рекордно много форм, поскольку:
S-S связь прочная ($265 \text{ КДж моль}^{-1}$), но допускает сильное растяжение ($1.8 \text{ \AA} - 2.6 \text{ \AA}$) и деформацию углов S-S-S ($90^\circ - 120^\circ$)

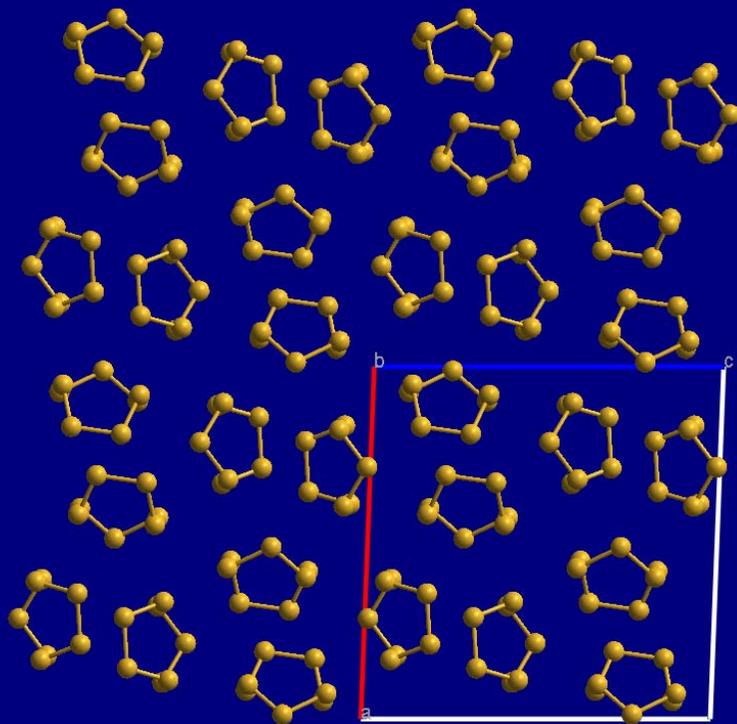
Несколько десятков твердых аллотропов, от молекулярных (циклических) до полимерных (цепочечных и более сложных), кристаллических и аморфных, неметаллов, металлов и низкотемпературных сверхпроводников



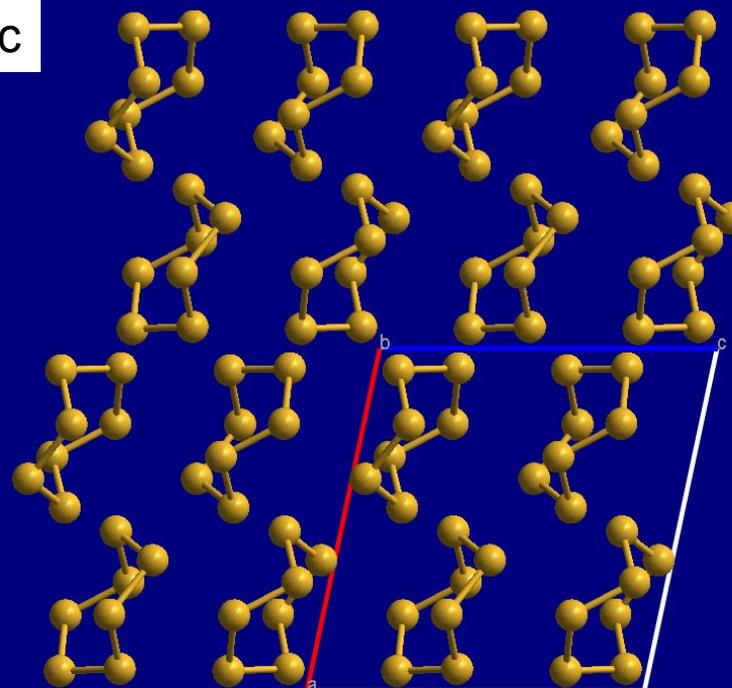
Наименьший по размеру цикл,
встречающийся в твердой фазе,
конформация «кресла»



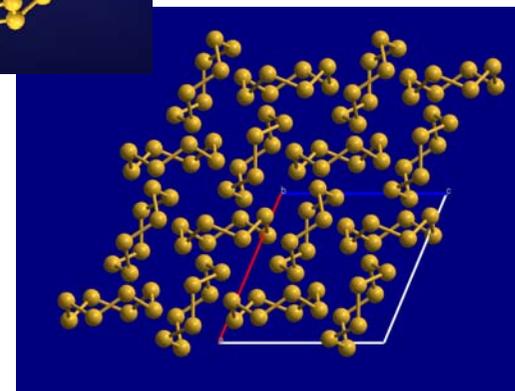
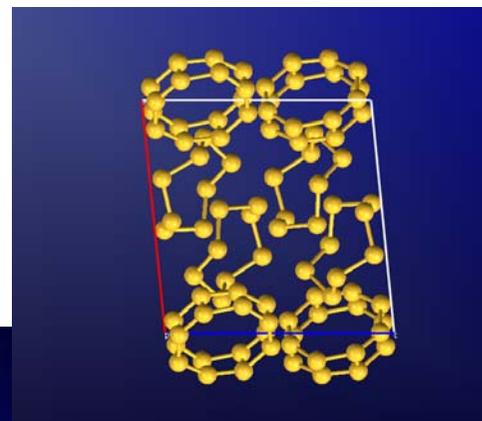
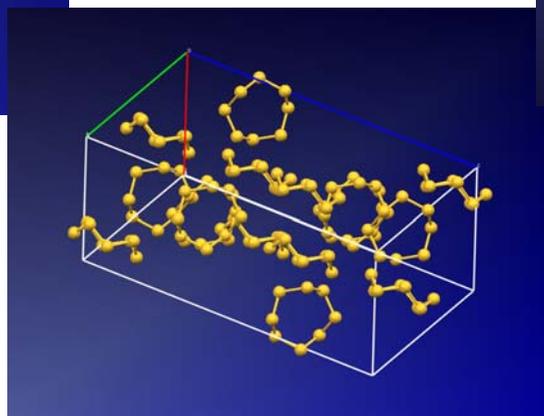
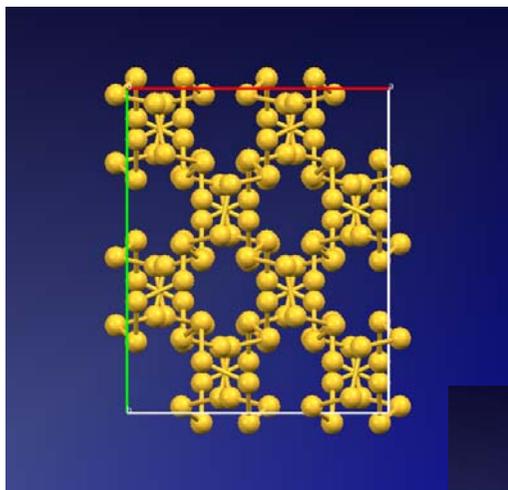
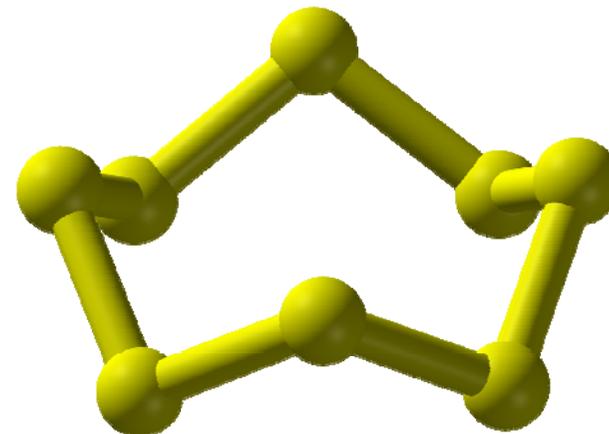
S_7



$P 2_1 / c$



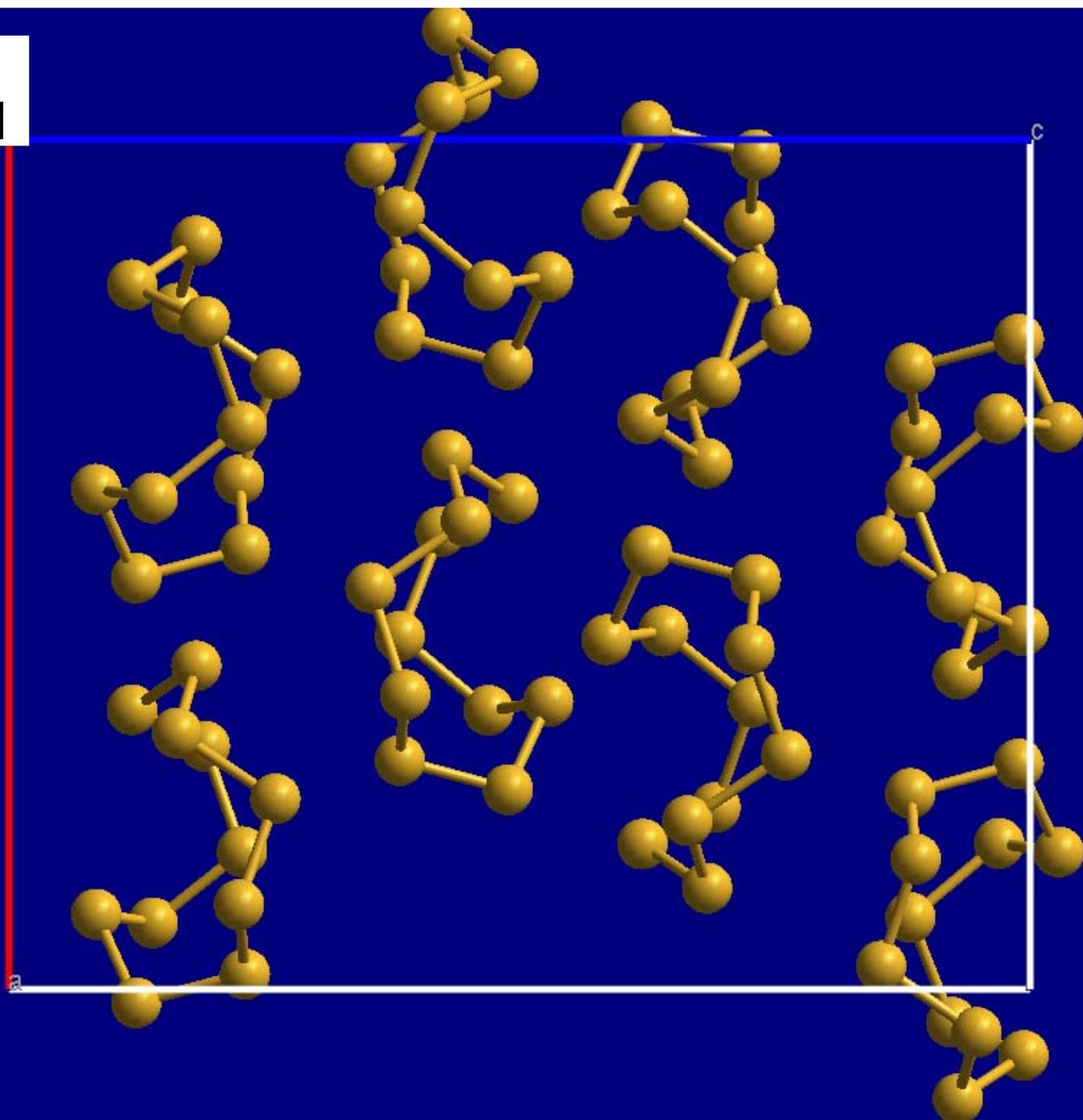
Показана одна из четырех
аллотропных форм с
семичленным циклом



Термодинамически равновесная при н.у. ромбическая форма, $Fddd$

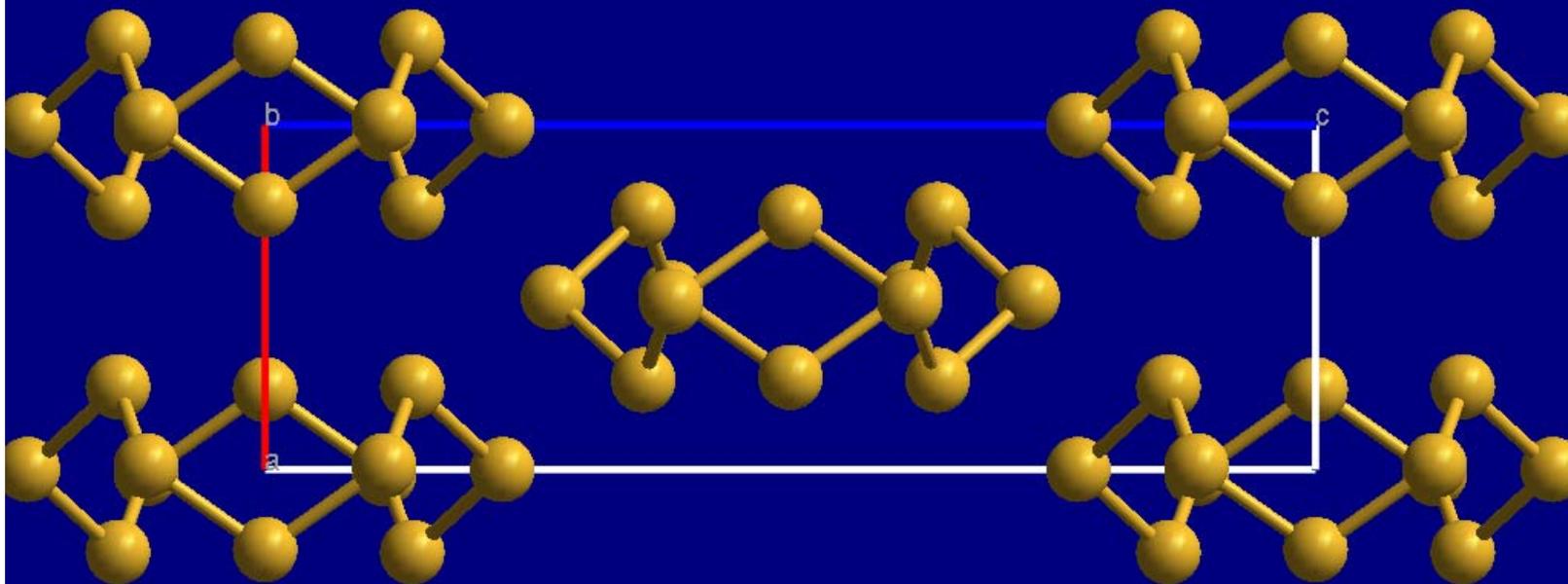
Моноклинные формы S₈ ($P2_1$)

S_{11}



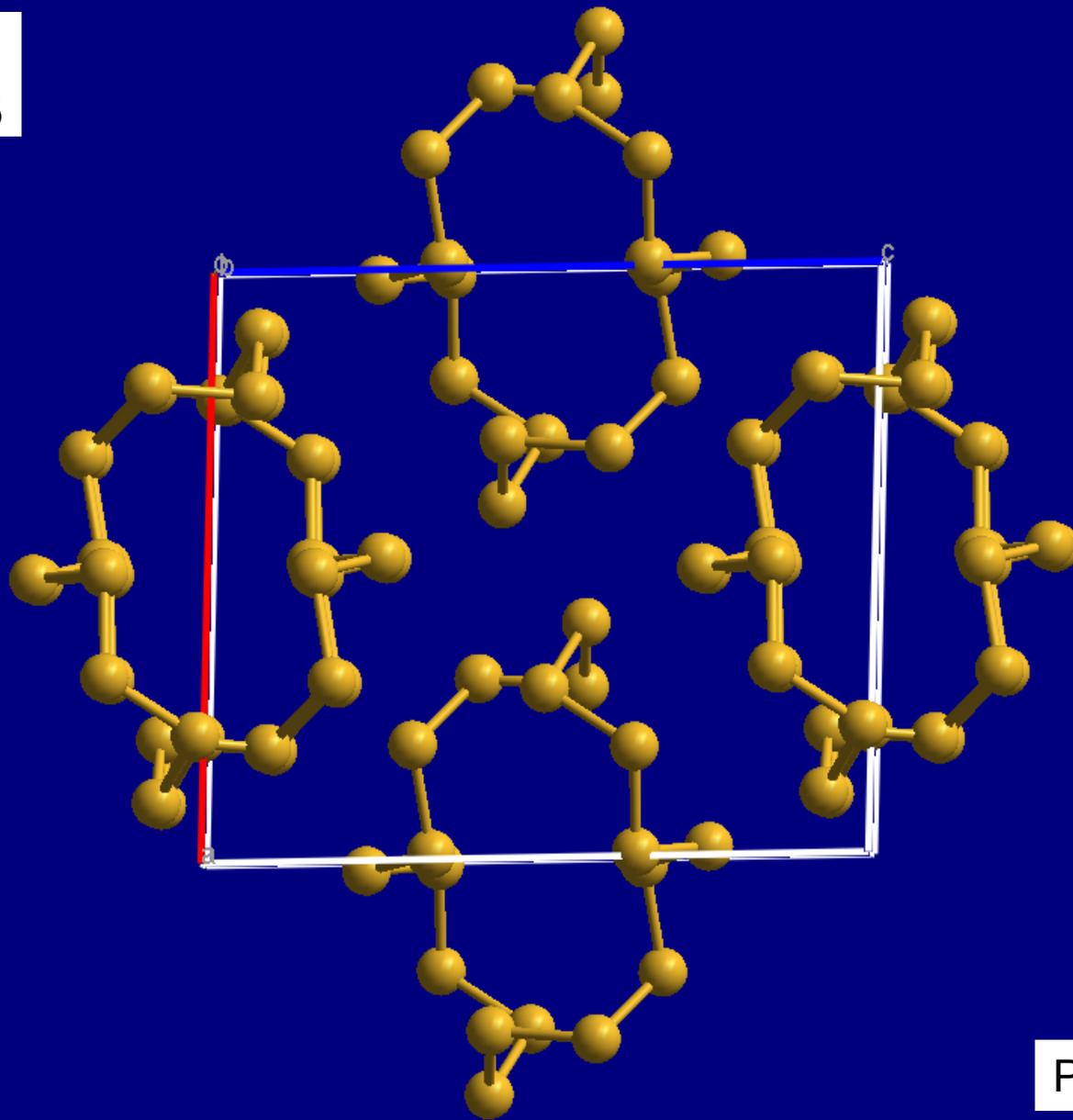
$Pca2_1$

S_{12}



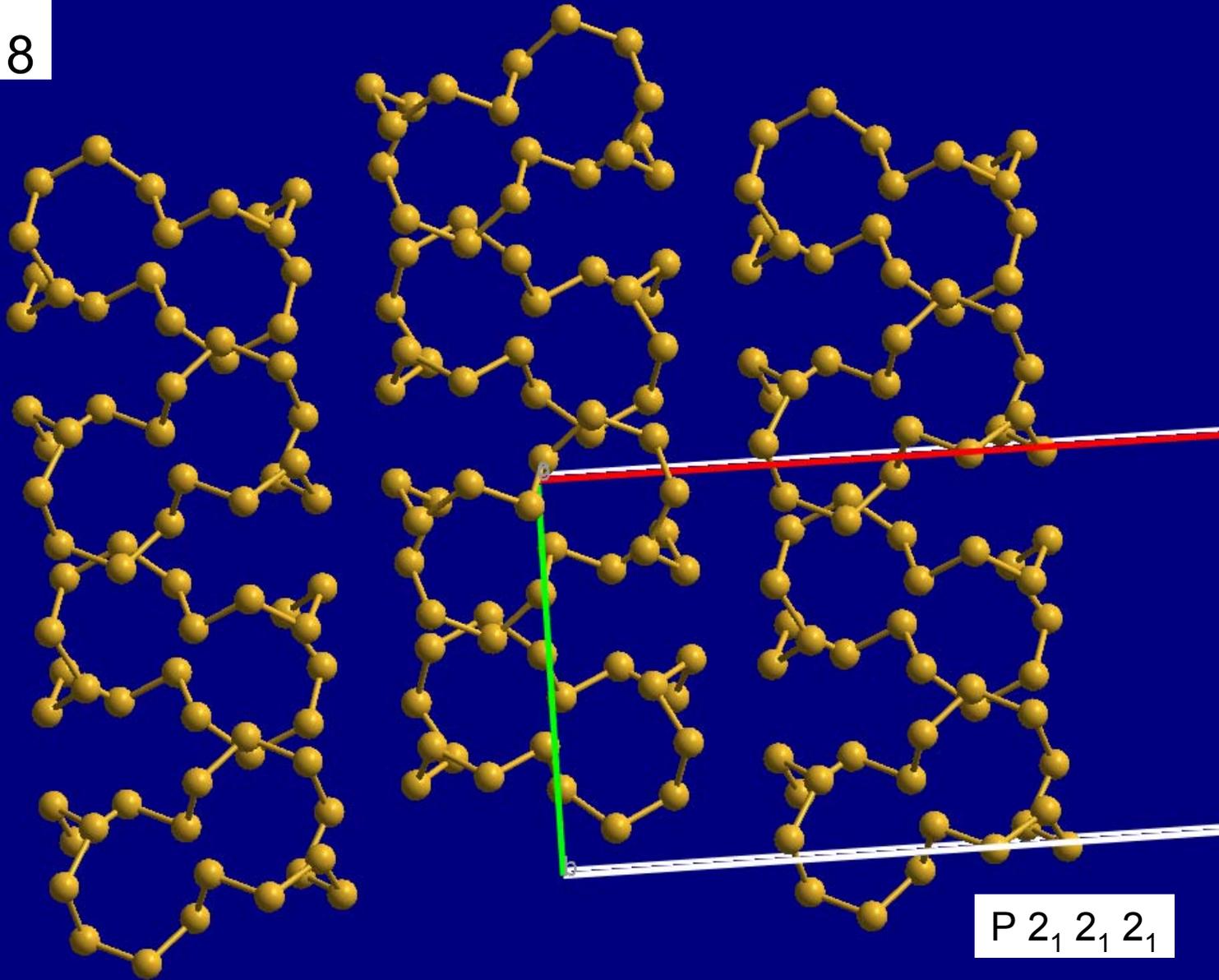
P n n m

S_{18}



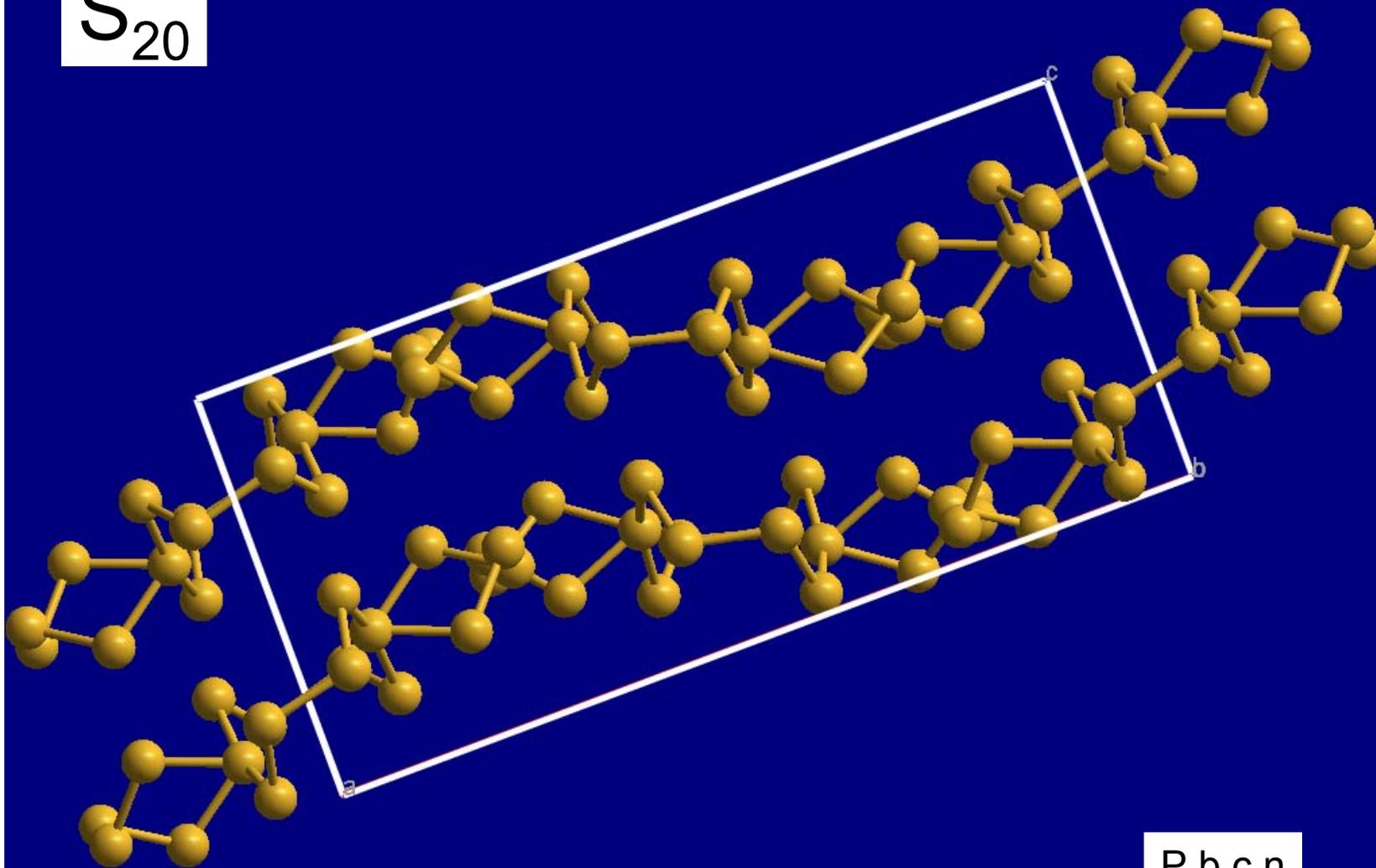
$P 1 2_1 / n 1$

S_{18}



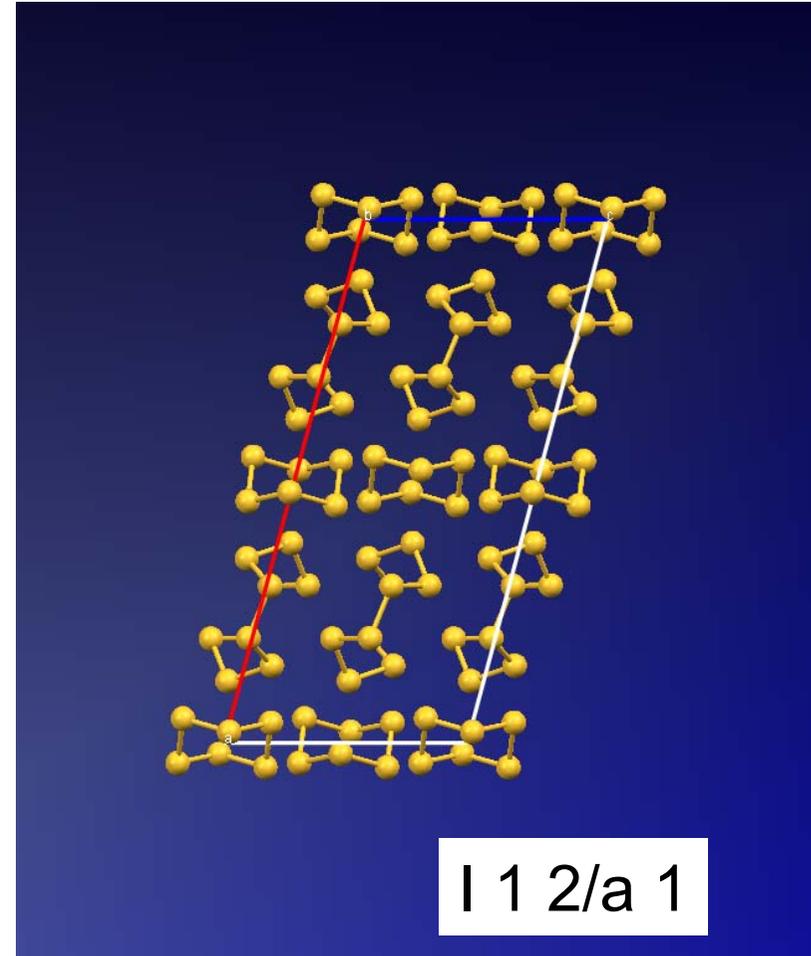
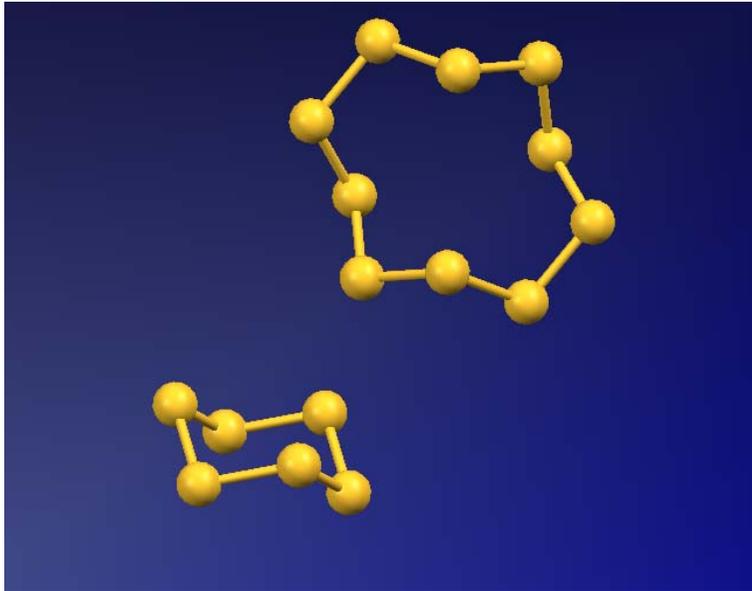
$P 2_1 2_1 2_1$

S_{20}

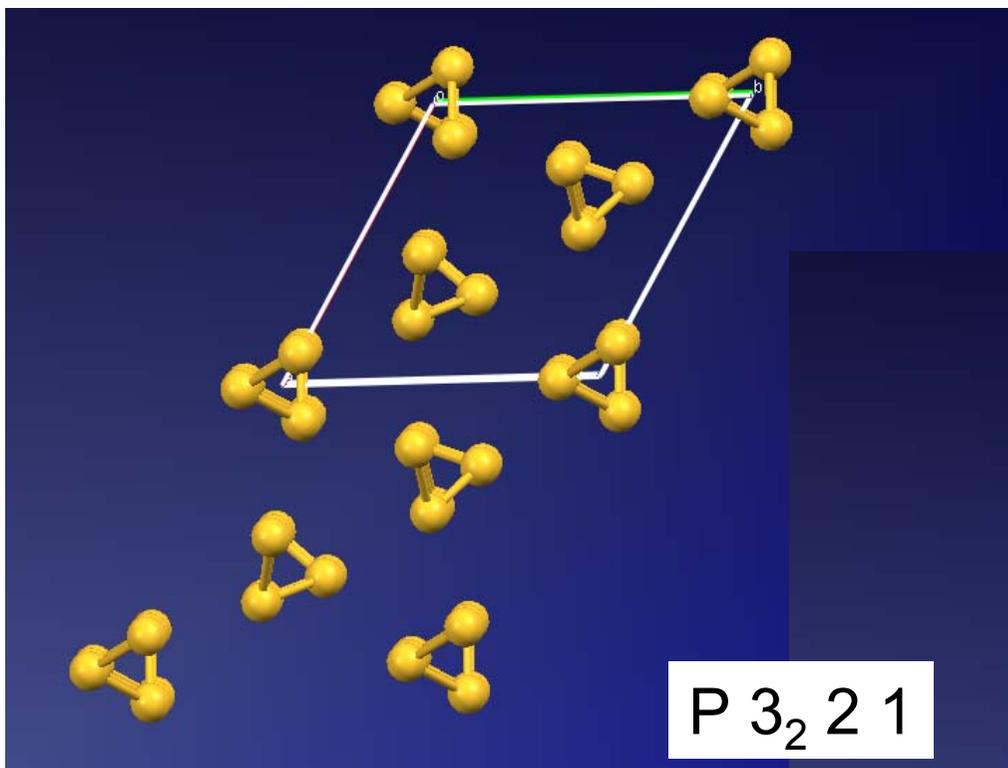


P b c n

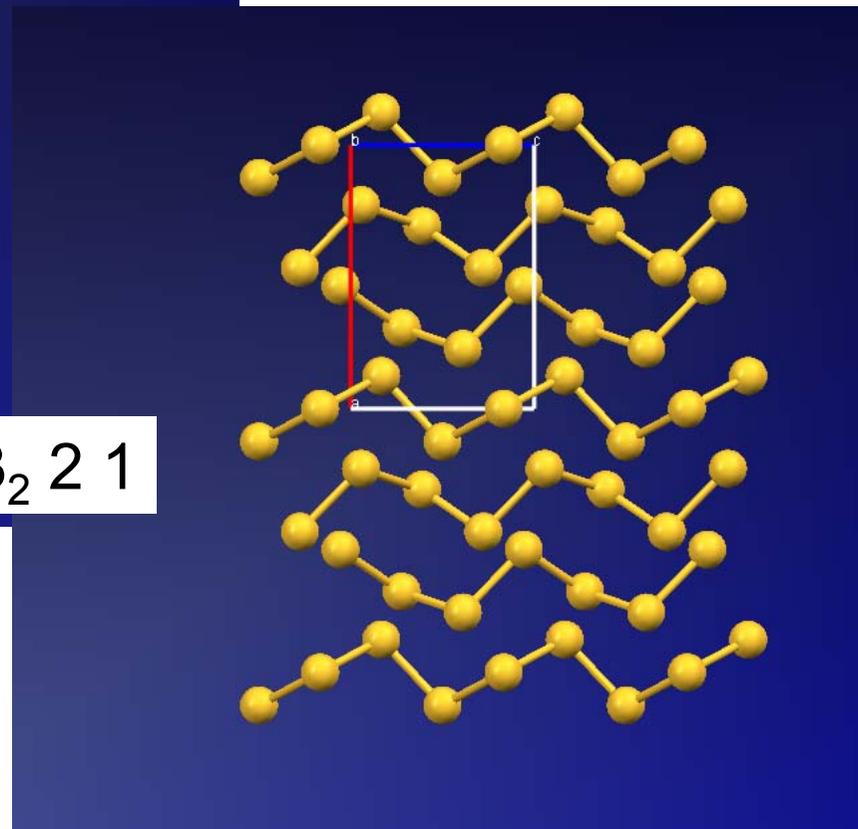
$$S_6 + S_{10}$$



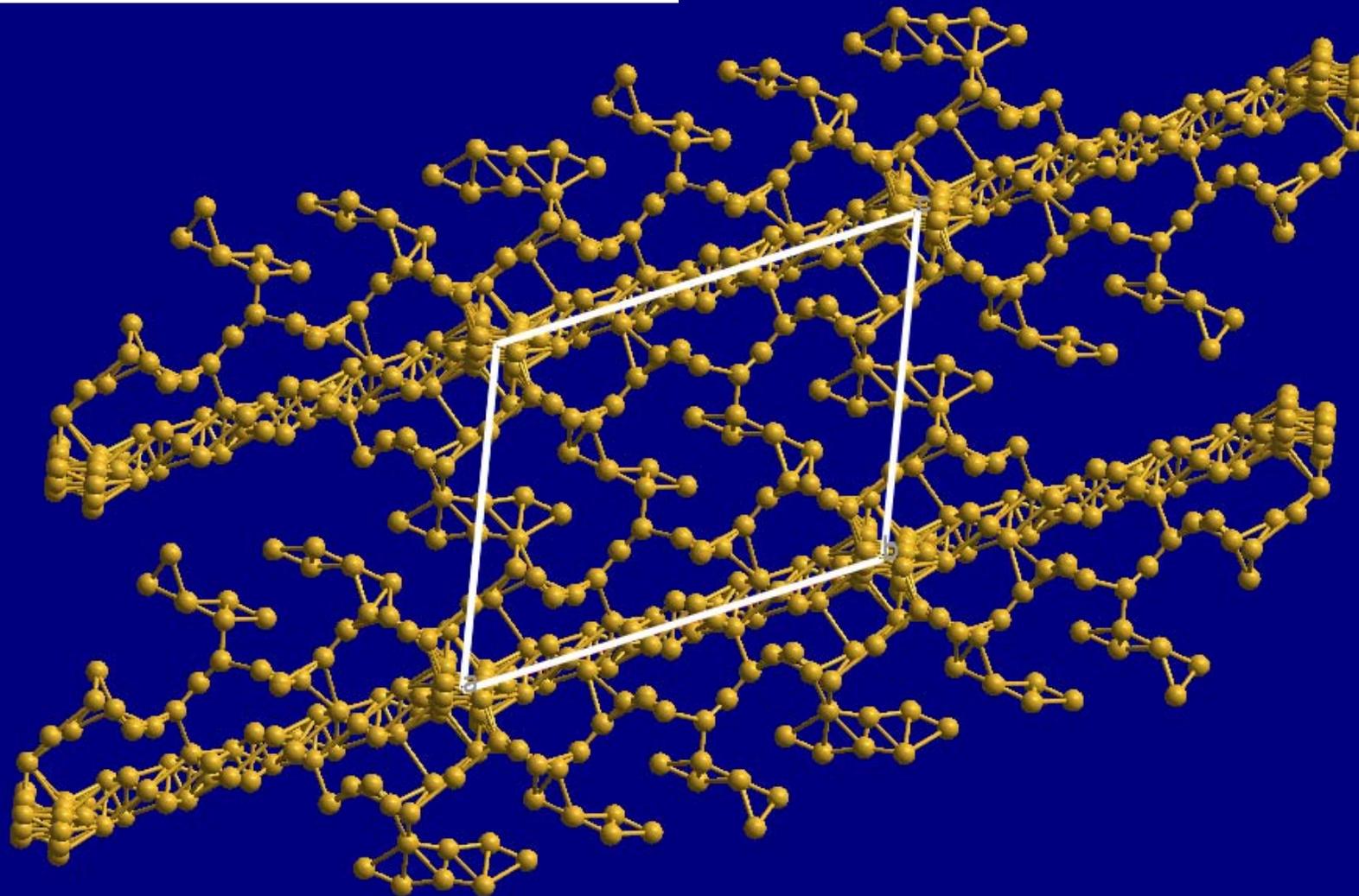
Цепочечная (helical) сера



$P 3_2 2 1$



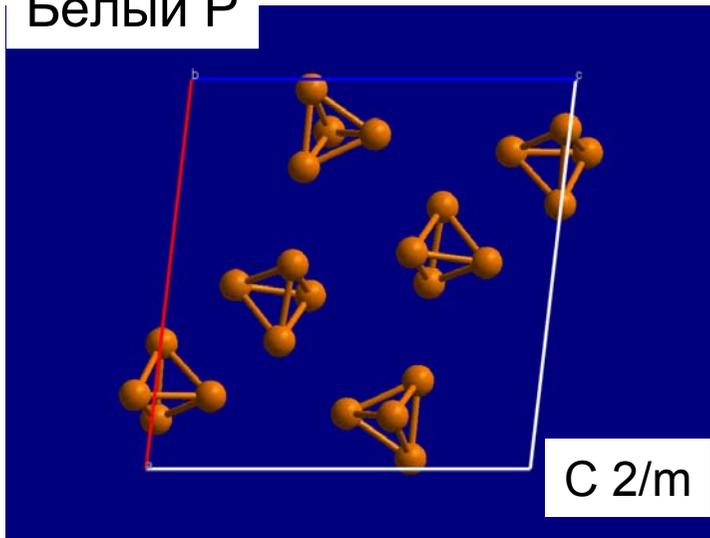
Полимерная сера



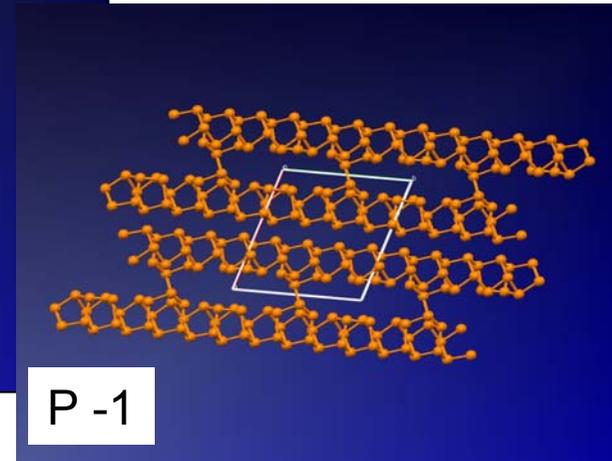
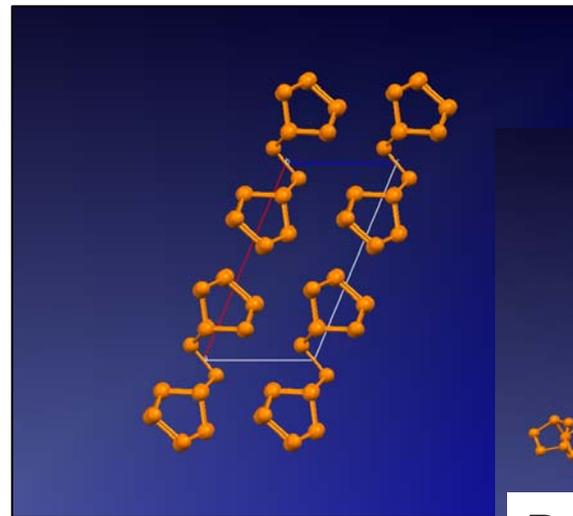
$P 1 2_1 / c 1$

Фосфор и мышьяк

Белый Р



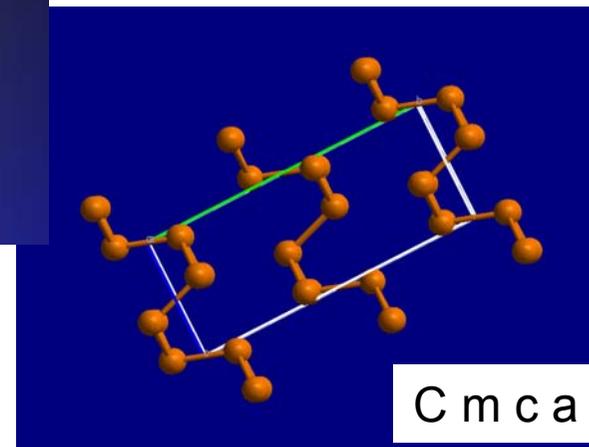
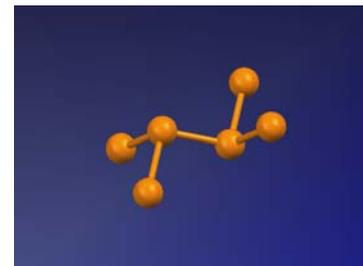
Красный Р



Тетраэдры сохраняются до 800 С
в газе и жидкости



Черный Р



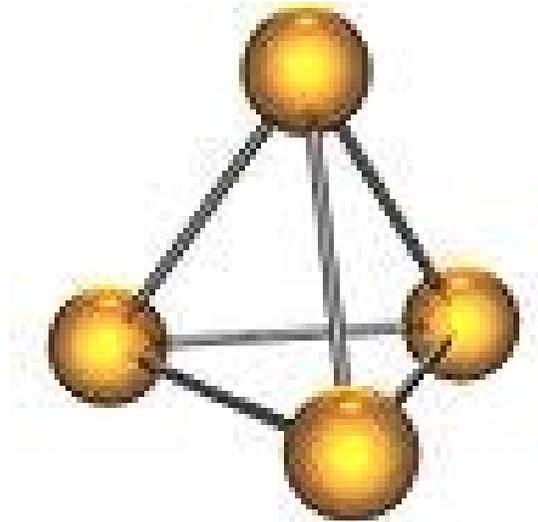
Получают при высоком давлении

Сравнение свойств аллотропов Р

Форма	α -Белый	β -Белый	Фиолетовый	Черный
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа симметрии	$C2/m$	$P-1$	$P2/c$	$Cmca$
Плотность, г/см ³	1.828	1.88	2.36	2.69
Свойства	Нестабильна, летуча, токсична, пирофорна, диэлектрик		Кристаллизуется из красного, металл	Самая стабильная, металл, наименее химически активная

Аллотропы мышьяка

- Желтый мышьяк ↔ белый фосфор

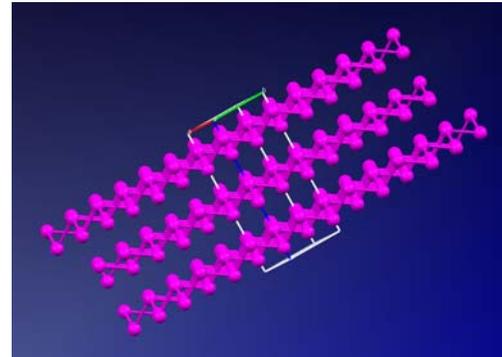
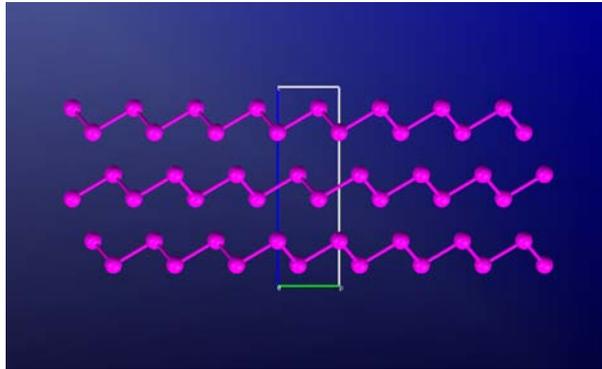


Напряженный и неустойчивый четырехчленный цикл, аллотроп очень мягкий, образуется при резком охлаждении паров, самый летучий, реакционно способный и токсичный, наименее плотный (1.97 г/см³)

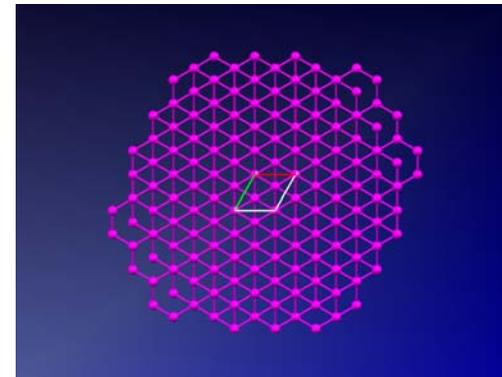
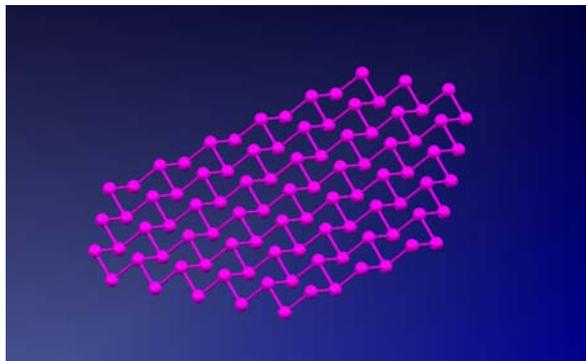
Аллотропы мышьяка

НЕ молекулярные кристаллы

- Черный мышьяк \leftrightarrow красный фосфор
- Серый мышьяк \leftrightarrow черный фосфор

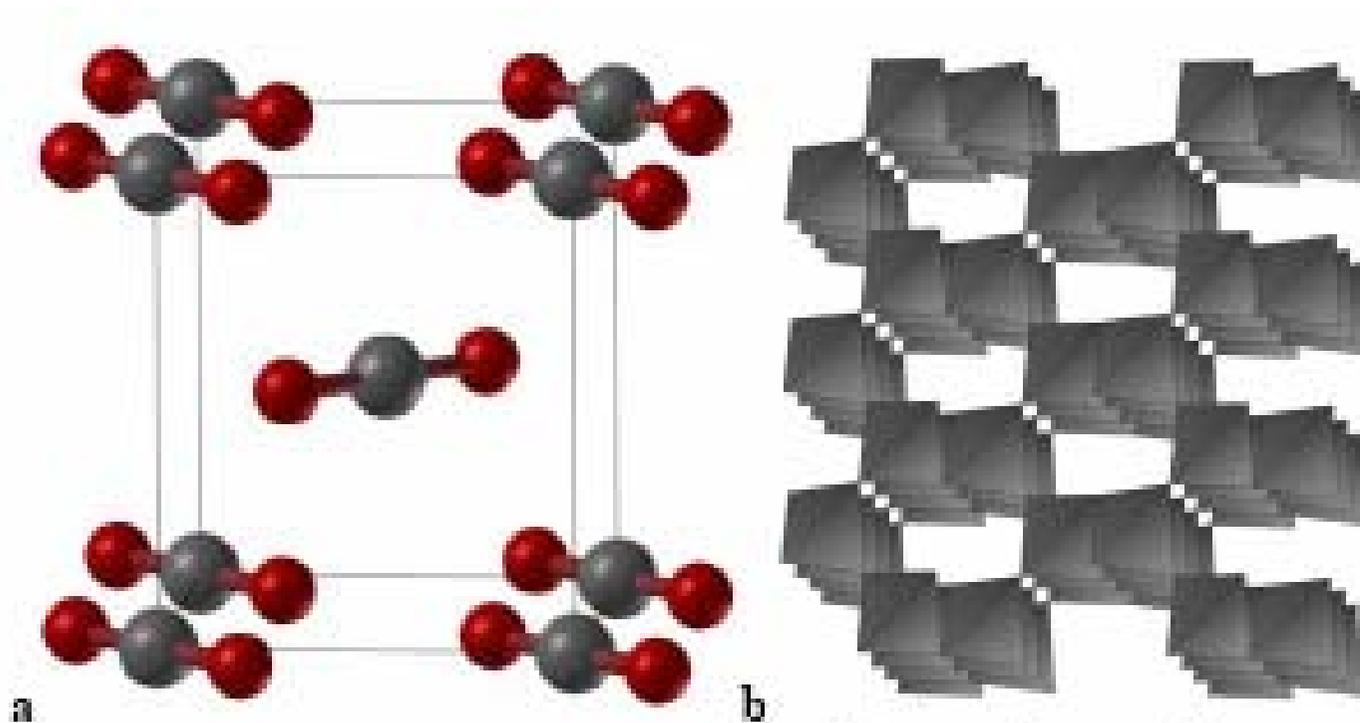


R 3 m



Координационное число 9, достаточно плотная упаковка (5.73 г/см^3)

Неэлементарные неорганические молекулы



$P a 3$
(0 – 8.9 ГПа)



$P 4_2/m n m$
(8.9 – 18.9 ГПа)



$I -4 2 d$
(> 20 ГПа)

По мере повышения давления молекулярные кристаллы CO₂ сначала теряют элементы симметрии, оставаясь молекулярными, а затем углерод становится тетраэдрически координированным, что характерно при нормальных условиях для оксида кремния, SiO₂