

Строение кристаллических веществ
и материалов

Органическая кристаллохимия

Особенности строения кристаллов органических соединений

1. Островные мотивы из низкосимметричных молекул
2. Низшие сингонии; типичные и «запрещенные» группы
3. Слабые межмолекулярные взаимодействия:
 - а) дисперсионные (ван-дер-ваальсовы)
 - б) ван-дер-ваальсовы + электростатические
 - в) ван-дер-ваальсовы взаимодействия + Н-связи
4. Мотивы из молекул, объединенных такими взаимодействиями

van der Waals (ван дер Ваальс)



А.И.Китайгородский
1914 – 1985

1943 год!
Продумать "прикинуть" "плотность"
упаковки молекул — это в рех.
спулях когда нет цепей. Идея
такова: взаимное расположение сфер
цепочек требованием: имеет место
такое расположение и-е при котором
на каждую молекулу приходится
наименьший объем при данном
Ван дер Ваальсовском расстоянии $3,4-3,5 \text{ \AA}$

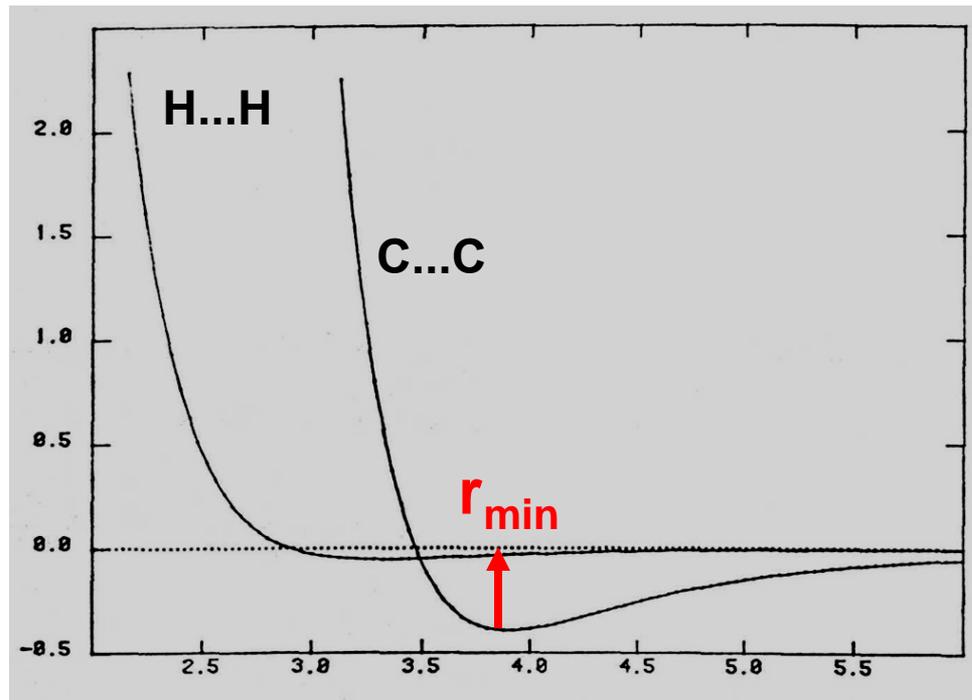
Институт элементоорганических
соединений (ИНЭОС РАН),
лаб. структурного анализа (с 1954 г.)

Модельные потенциалы дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий

$U = -Ar^{-6} + Br^{-12}$ потенциал Леннард-Джонса (LJ, «6-12»)

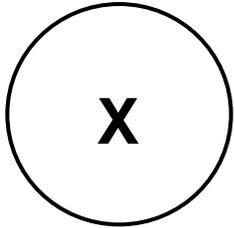
$U = -Ar^{-6} + Be^{-Cr}$ потенциал Букингема («6-ехр»)

$U(r)$,
кДж/моль

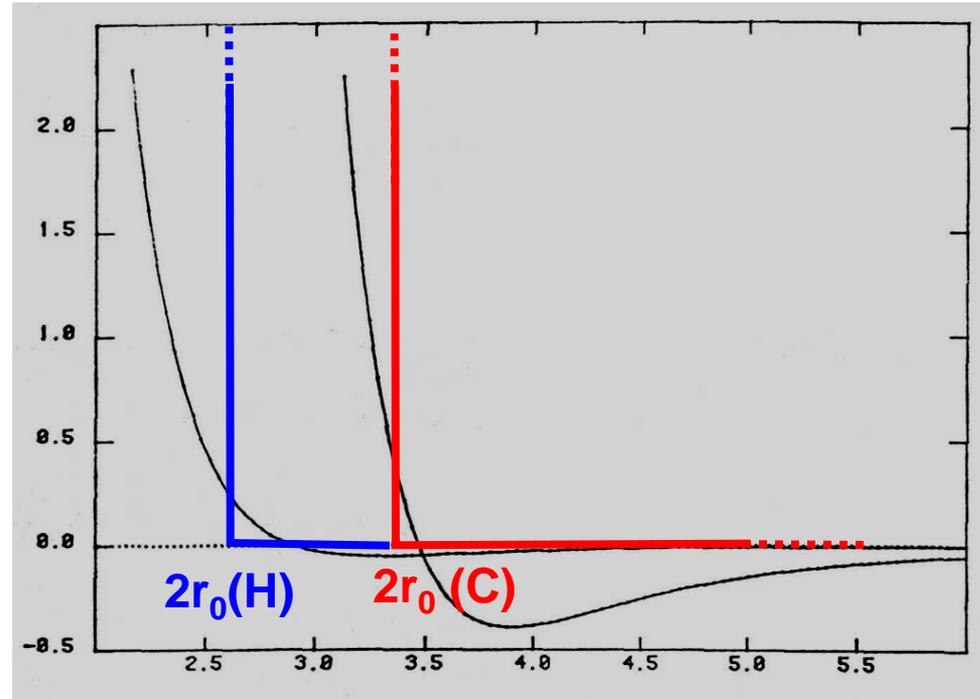


r , Å

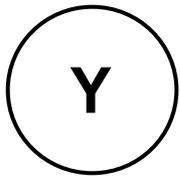
Модель твердых сфер



$U(r)$



$r, \text{\AA}$



$$U(r) = \begin{cases} 0, & \text{если } r > r_0(X) + r_0(Y) \\ \infty, & \text{если } r \leq r_0(X) + r_0(Y) \end{cases}$$

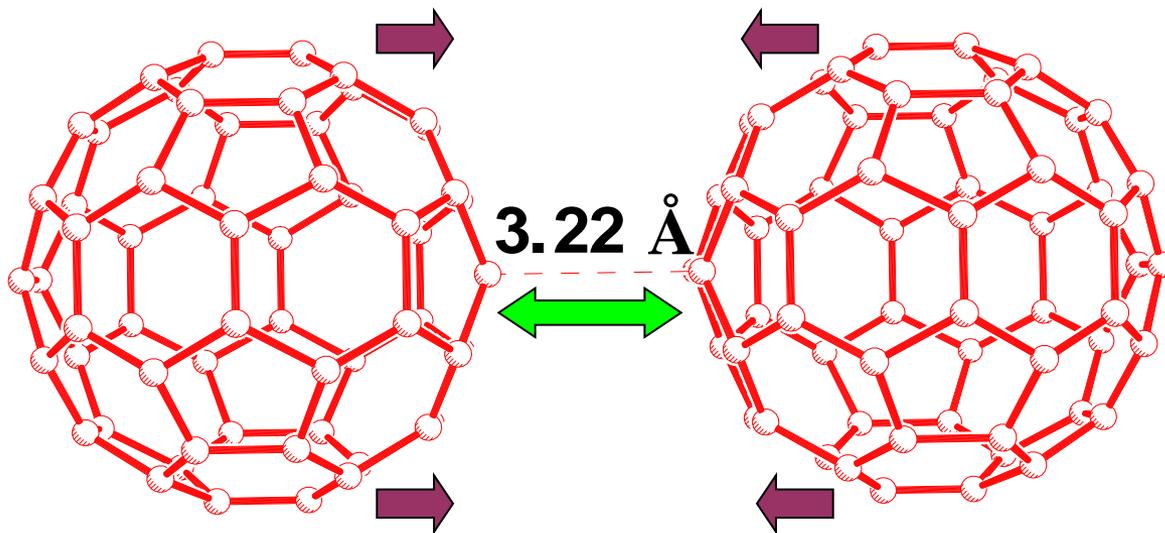
где $r_0(X)$, $r_0(Y)$ – **вандерваальсовы радиусы** атомов X и Y

Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы главных элементов-органогенов

	H	C	N	O	F
$r_{\text{ков}}, \text{Å}$	0.35	0.77(sp ³) 0.70(арен.) 0.67(sp ²) 0.60(sp)	0.71(sp ³) 0.65(sp ²) 0.55(sp)	0.65(sp ³) 0.55(sp ²)	0.70
$R_{\text{вдв}}, \text{Å}$	1.15	1.7	1.5	1.4	1.35
		Si	P	S	Cl
$r_{\text{ков}}, \text{Å}$		1.2	1.30	1.02	0.98
$R_{\text{вдв}}, \text{Å}$			1.9	1.85	1.8

$$r_0^{\text{vdW}} < r_{\text{min}} !$$

Пример (см. лекцию 10): кратчайшие межмолекулярные контакты $C_{60}\dots C_{60}$

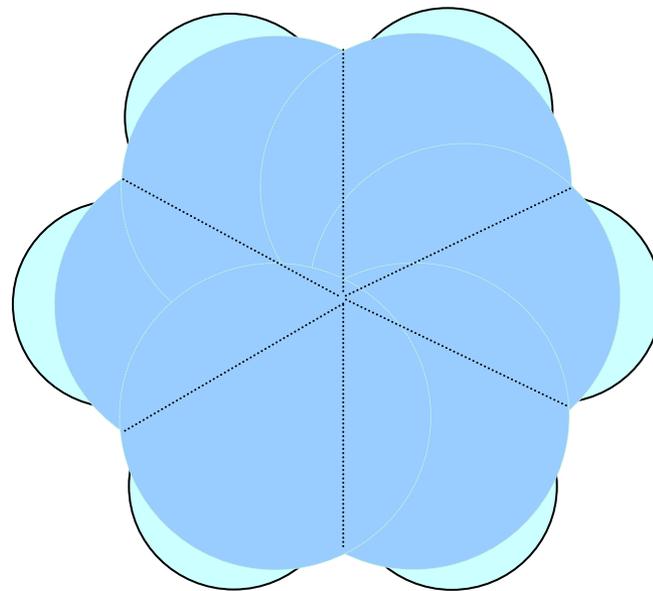
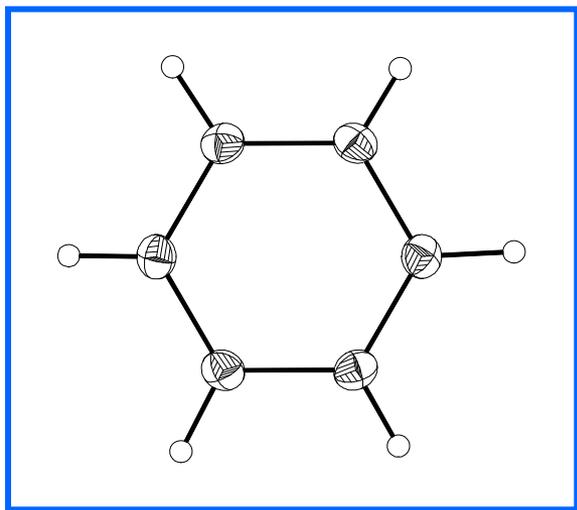
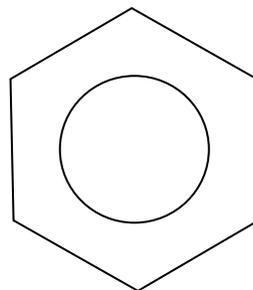


Графит: $C\dots C$ 3.40 Å
потенциал 6-ехр $C\dots C$: $2r_0=3.80$ Å

Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов отвечают стерическому отталкиванию соседних молекул.

Отталкивание компенсируется ван-дер-ваальсовым притяжением удаленных частей молекул

Два способа изображения молекул в органической кристаллохимии



Органическая кристаллохимия: ван-дер-ваальсовы кристаллы

Плотная упаковка молекул: низкосимметричных «тел»,
ограниченных ван-дер-ваальсовыми сферами атомов

коэффициент упаковки молекул в кристалле

$k = 0.65 - 0.80$ (в ГЦК и ГПУ $k=0.74$)

молекулярное координационное число (**МКЧ**): число
соседних молекул, образующих невалентные контакты
с данной молекулой; **МКЧ = 10 – 14**.

«Удельные» теплоты сублимации **5 – 10 кдж/(г-атом С)**

Упаковка молекул «выступ к впадине»

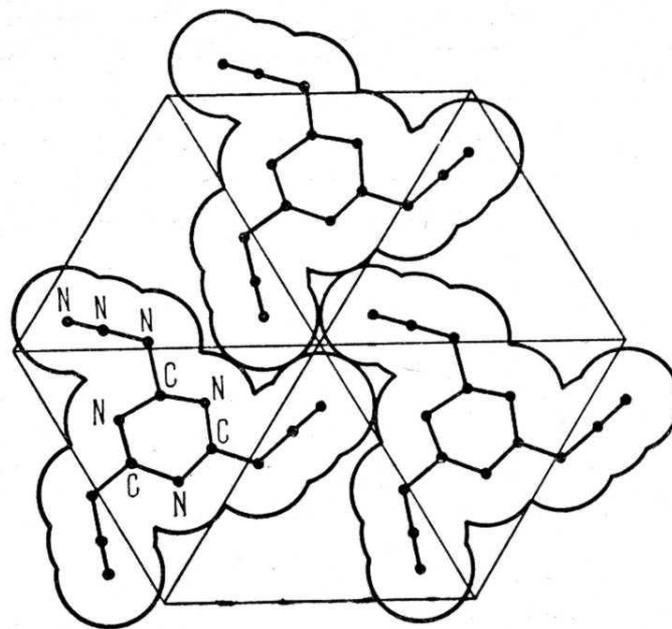
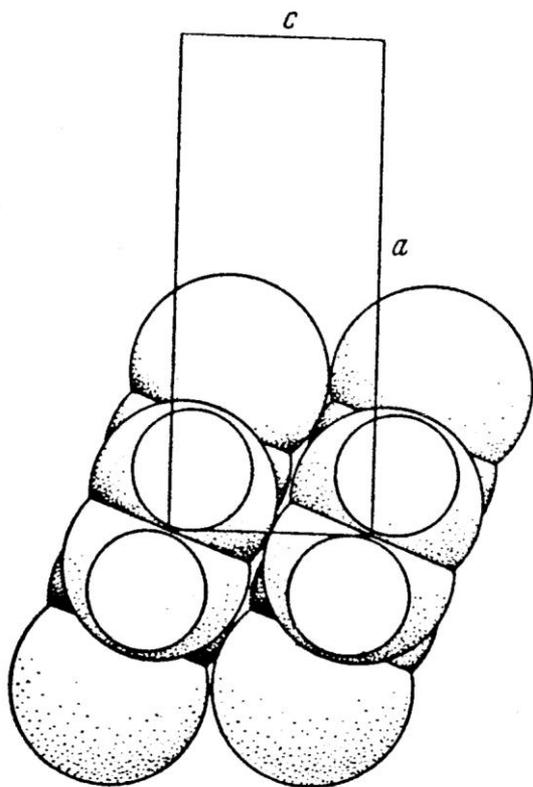
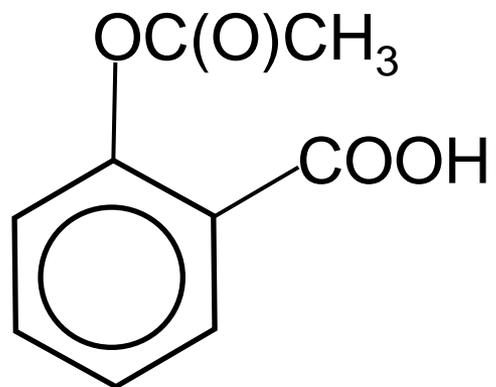


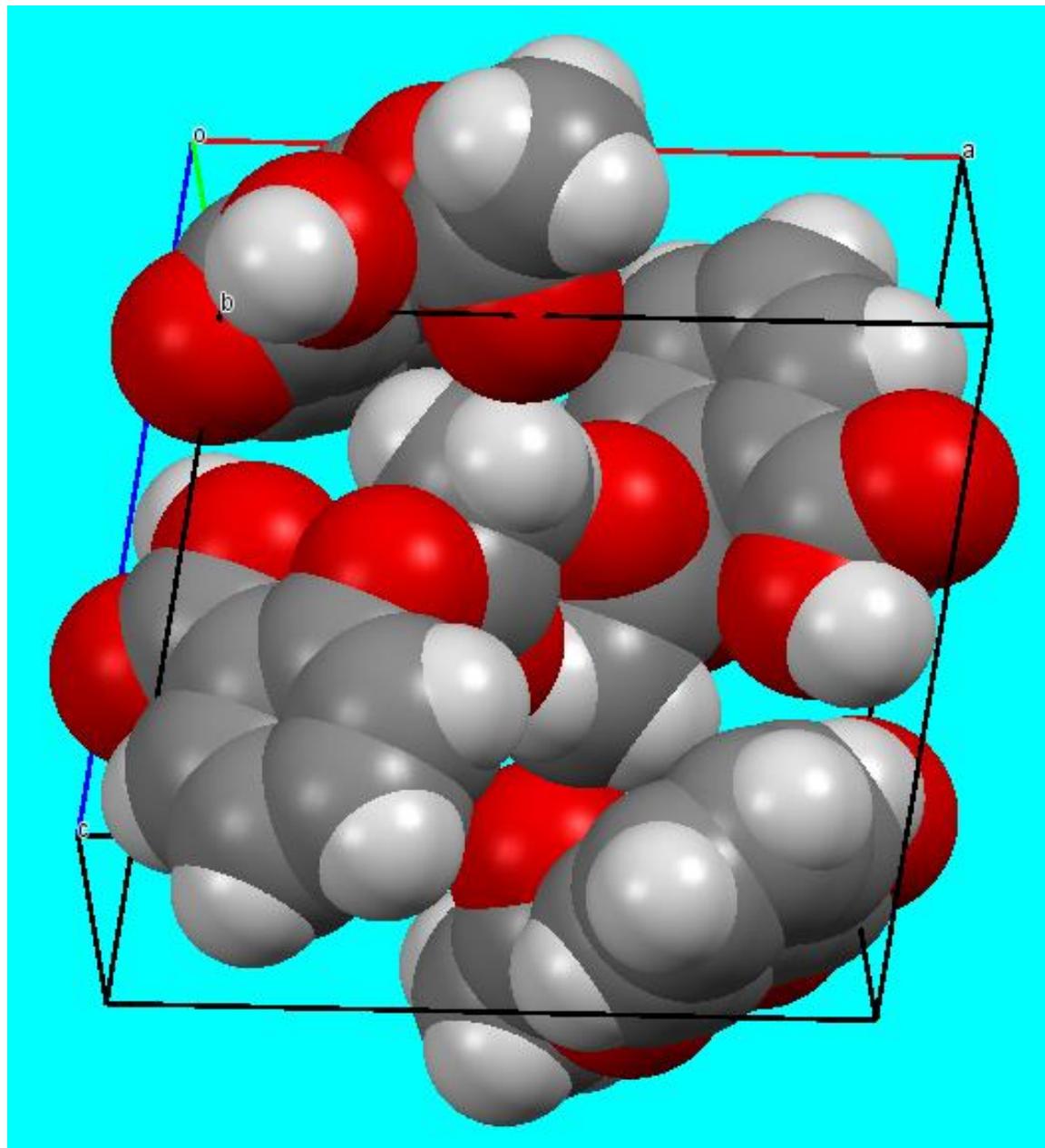
Рис. 1.9. Триазид циануровой кислоты. Плотная упаковка в слое ab .



Кристаллическая структура аспирина



ацетилсалициловая
кислота



Влияние плотной упаковки и формы молекул
на структуру и свойства кристаллов
органических соединений

Упаковка низкосимметричных молекулярных «тел»

А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, М.: Наука, 1971

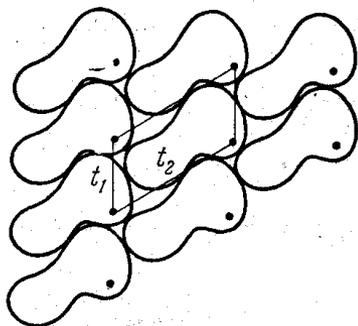


Рис. 1.16. Плотный слой симметрии $p1$.

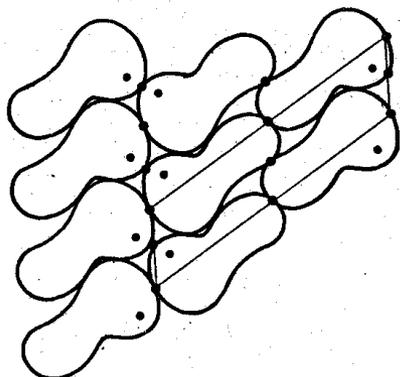


Рис. 1.17. Плотный слой симметрии $p2$.

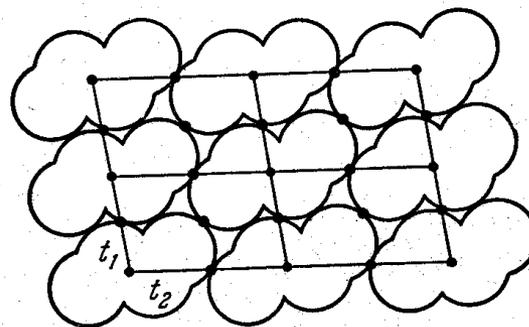


Рис. 1.30. Слой симметрии $p2$ из центросимметричных фигур.

Плотная упаковка в слое

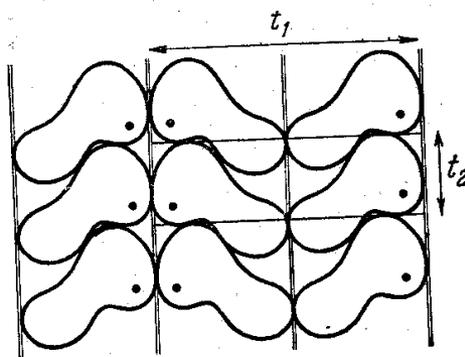


Рис. 1.18. Слой симметрии pm .

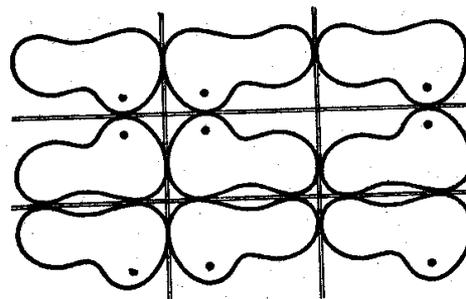


Рис. 1.19. Слой симметрии pmm .

Неплотная упаковка в слое

«Уплотняющие»
элементы симметрии:
трансляция T
центр $\bar{1}$
плоскости скольжения
винтовые оси

«Разрыхляющие»
элементы симметрии
и (особенно) их сочетания:
плоскость m
оси 2(<)3(<)4(<)6
mm2
mmm
N/m

79% органических соединений:
«плотные» пространственные группы

**кристаллы
оптических
изомеров**

$P2_1/c$ (36%)

$P\bar{1}$ (22%)

$P2_12_12_1$ (8.6%)

$C2/c$ (7.7%)

$P2_1$ (5.6%)

Высокосимметричные молекулы: метан

ГЦК-мотив CH_4 :

I: Fm-3m , $Z=4$, $20 < T < 80 \text{ K}$

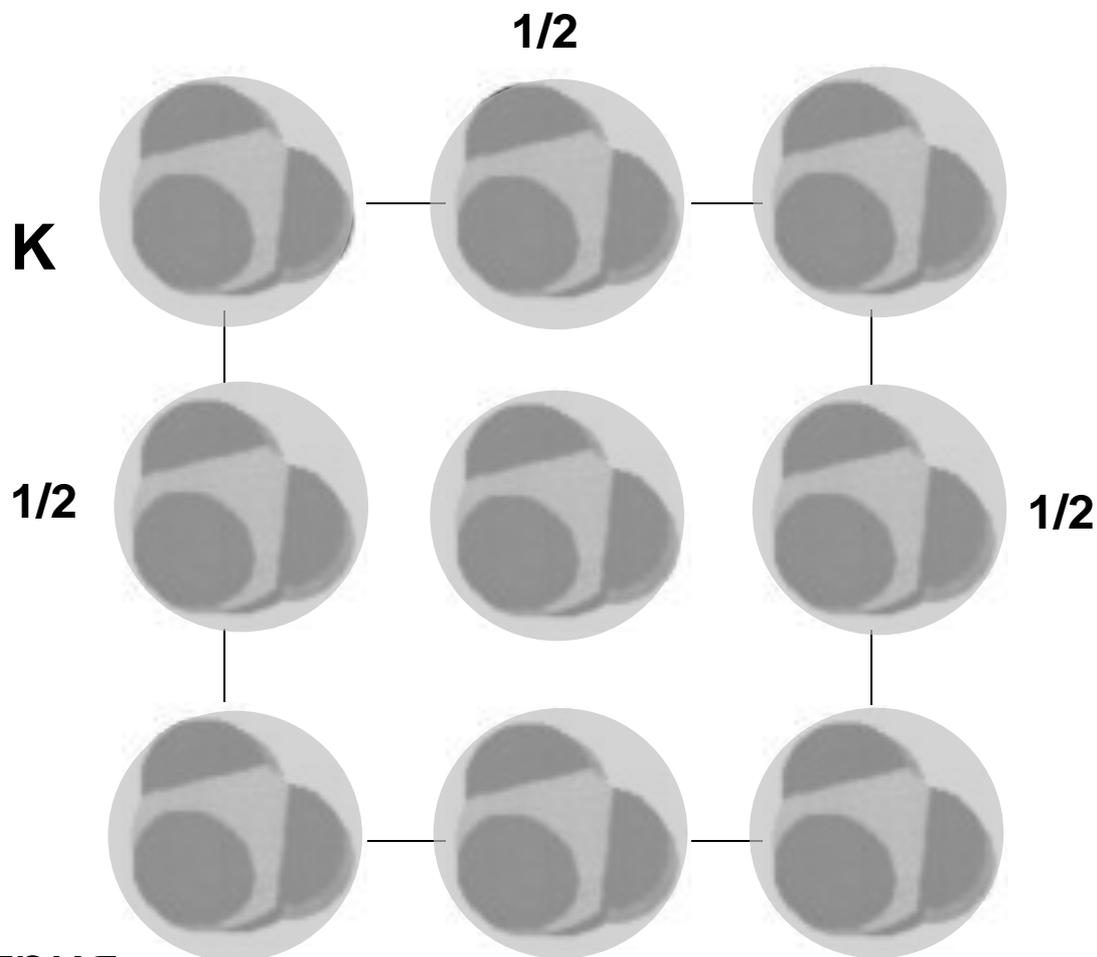
II: F-43m , $Z=4$, $T < 20 \text{ K}$

(разупорядочены)

ротационная
(«пластическая»)
мезофаза

трансляционная симметрия
(«дальний порядок»)

в положениях центров молекул



1/2

(см. лекцию №12)

Другие высокосимметричные молекулы

Адамантан $(\text{CH}_2)_6(\text{CH})_4$

$a=9.43 \text{ \AA}$, $F \bar{4}3m$, $Z=4$

«ГЦК»

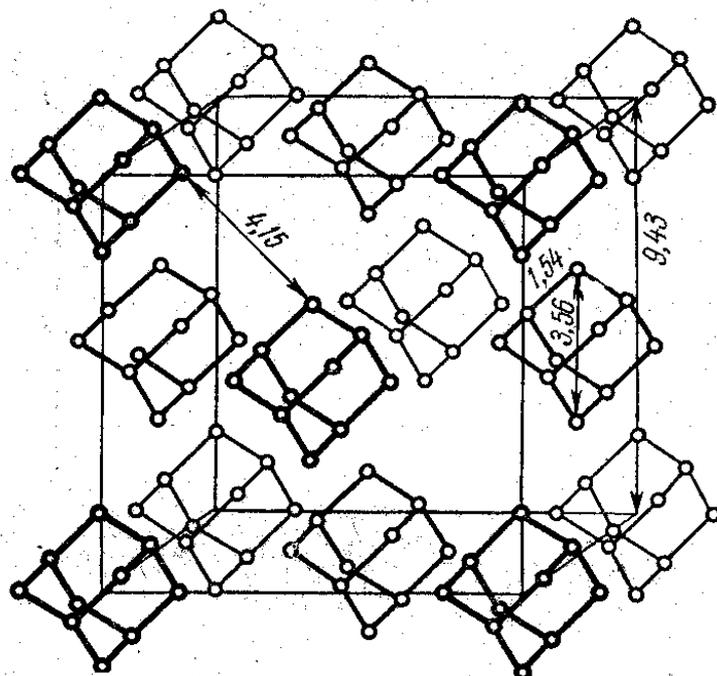


Рис. 1.6. Кристаллическая структура адамантана.
Атомы H не показаны.

Уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

$a=7.02 \text{ \AA}$, $I \bar{4}3m$, $Z=2$

«ОЦК»

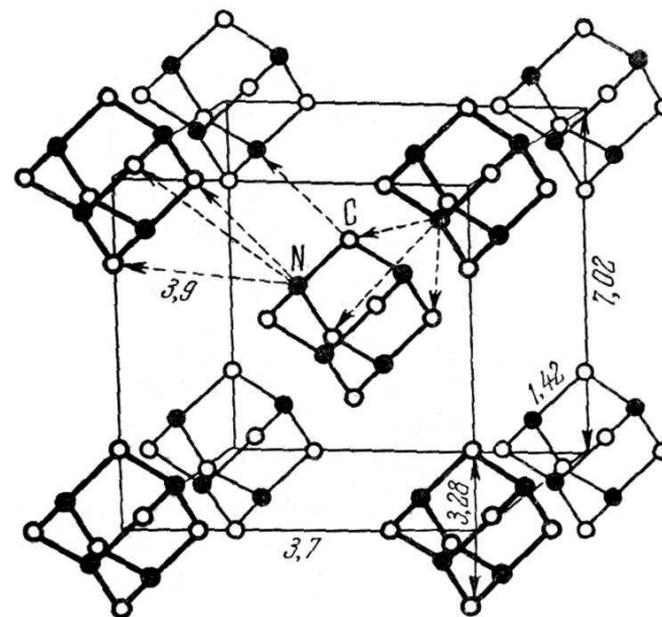
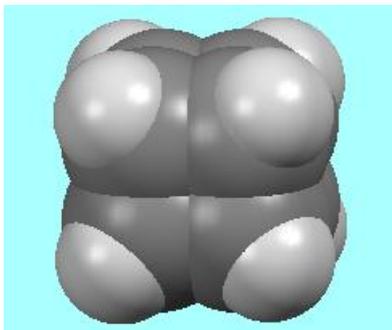


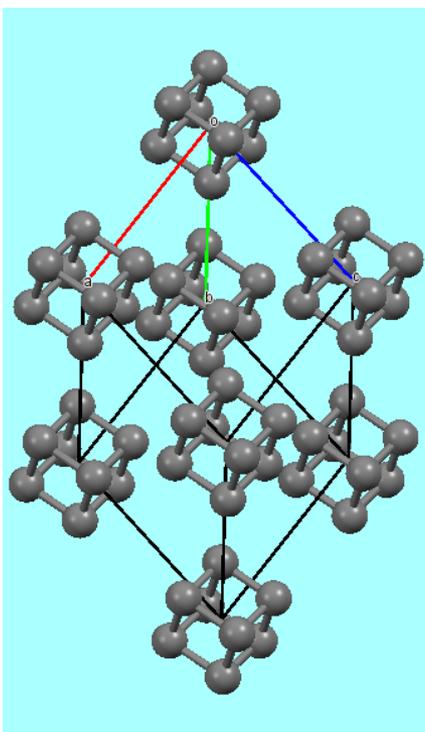
Рис. 1.14. Кристаллическая структура гекса-
метилентетрамина.
Атомы H не показаны.

кристаллы склонны к переходам в ротационные фазы
при $p = 1$ бар могут возгоняться, не плавясь

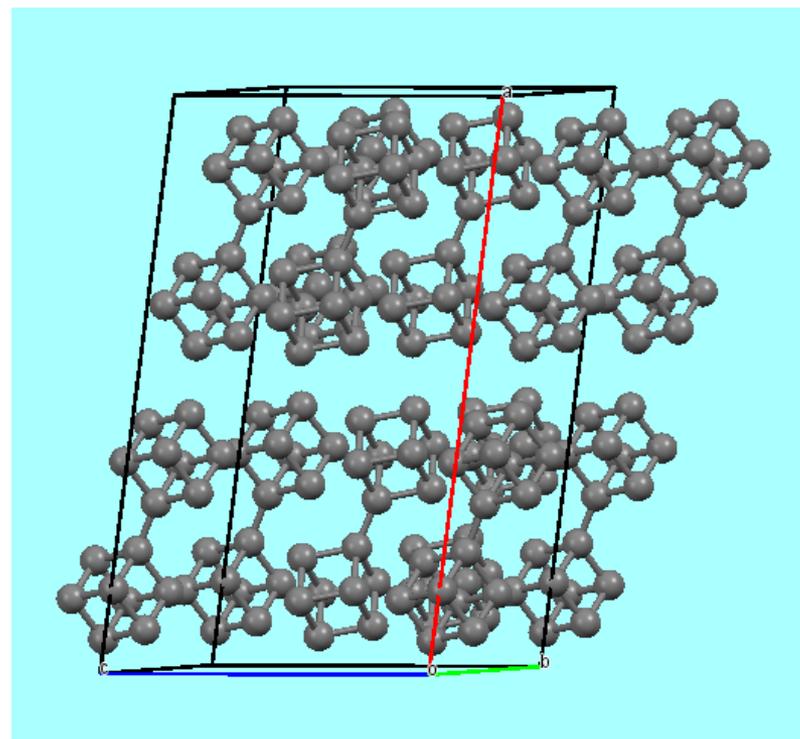
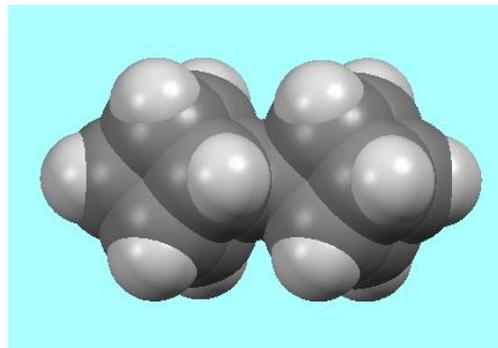
кубан C_8H_8



$R \bar{3}, Z=1$
 $a=5.34 \text{ \AA}$,
 $\alpha=72.25^\circ$
МОТИВ Hg



бискубил $C_8H_7-C_8H_7$



Упаковка молекул в гексахлорбензоле
 $a=8.08$, $b=3.87$, $c=16.65$ Å, $\beta=117.0^\circ$ пр. гр. $P2_1/c$, $Z=2$ ($\bar{1}$),

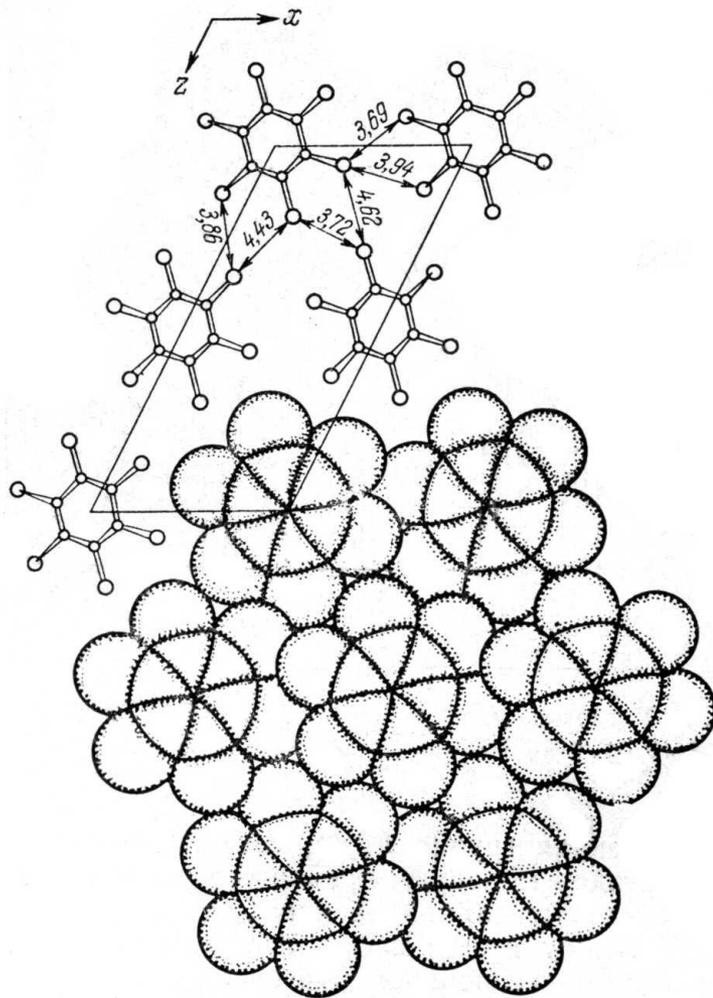
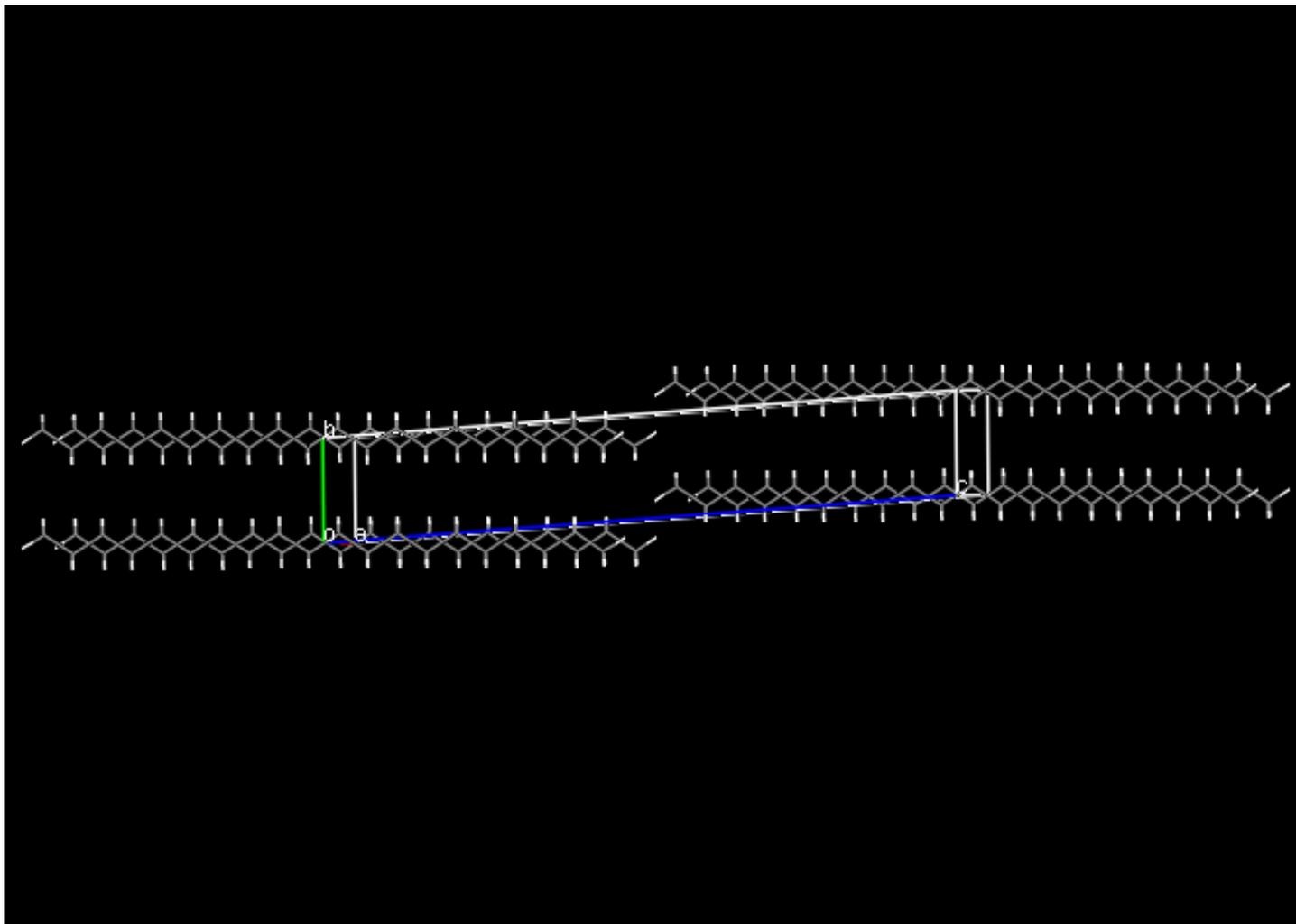


Рис. 1.3. Проекция xOz структуры гексахлорбензола.

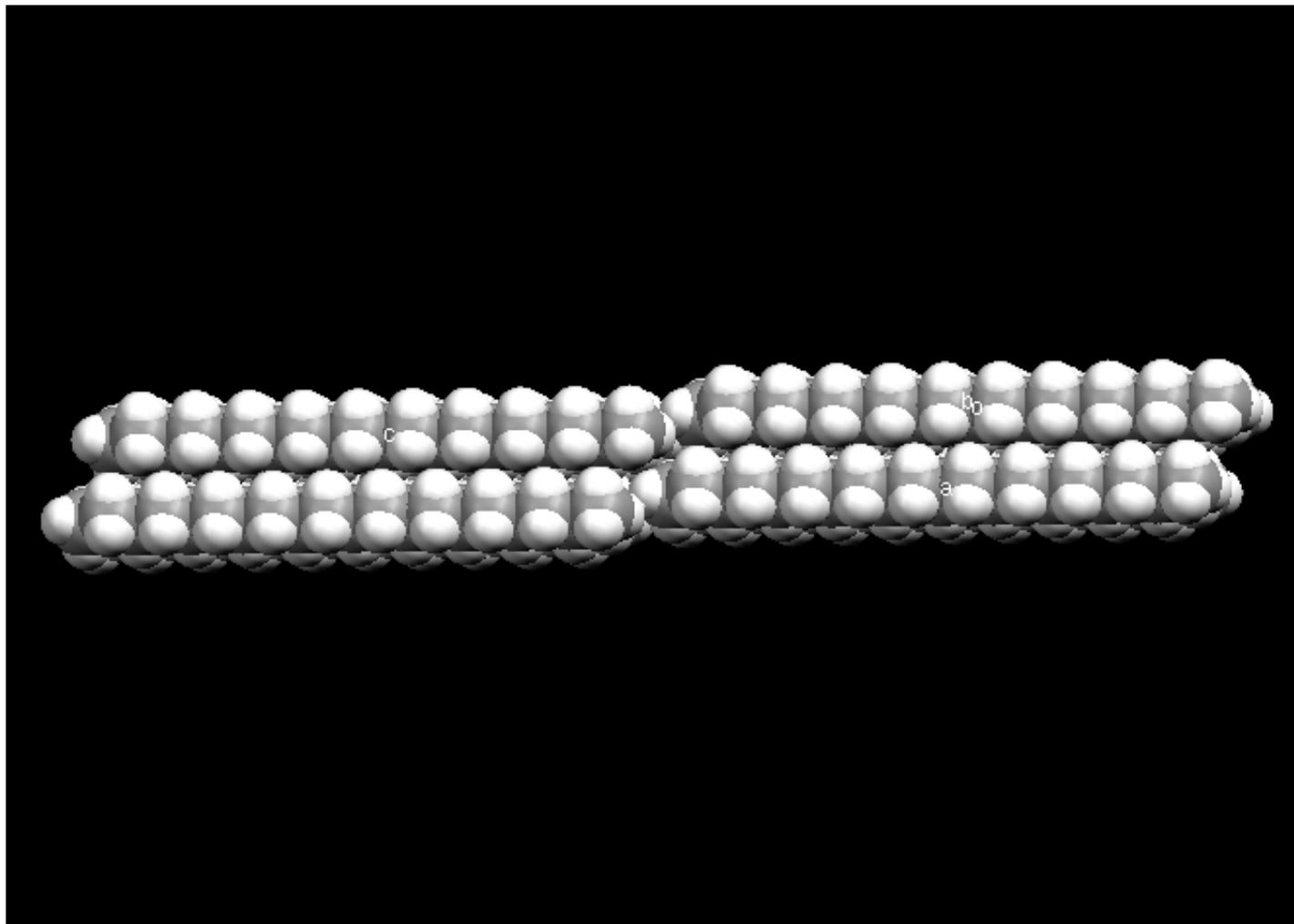
Вытянутые молекулы: *n*-алканы C_nH_{2n+2}

$n-C_{20}H_{42}$: $P \bar{1}$, $Z=1$, $a=4.29$, $b=4.84$, $c=27.35 \text{ \AA}$, $\alpha=85.3^\circ$, $\beta=68.2^\circ$, $\gamma=72.6^\circ$

$n-C_{30}H_{62}$: $Pbca$, $Z=4$, $a=9.76$, $b=7.34$, $c=81.60 \text{ \AA}$



Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул $C_{20}H_{42}$



ротационная
мезофаза
(вращение молекул
вокруг оси цепочки)

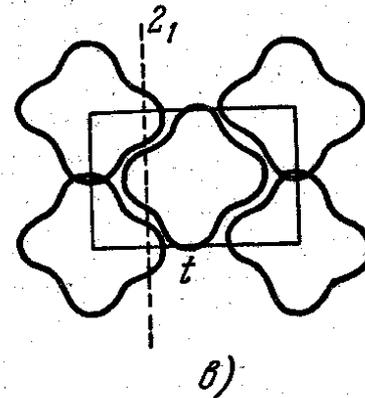
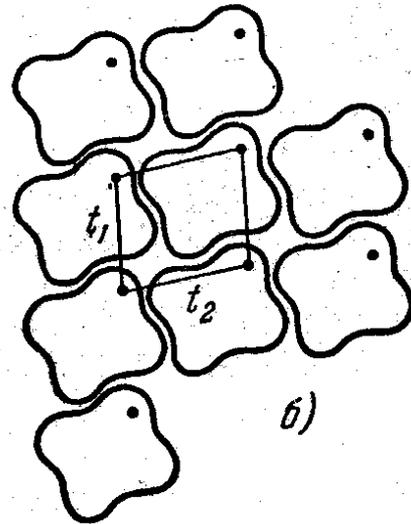
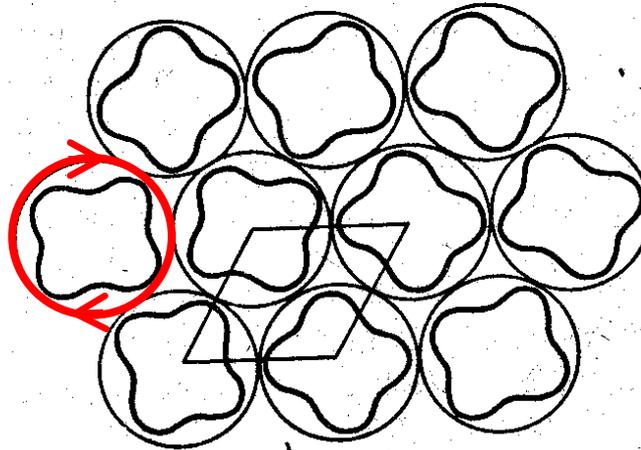
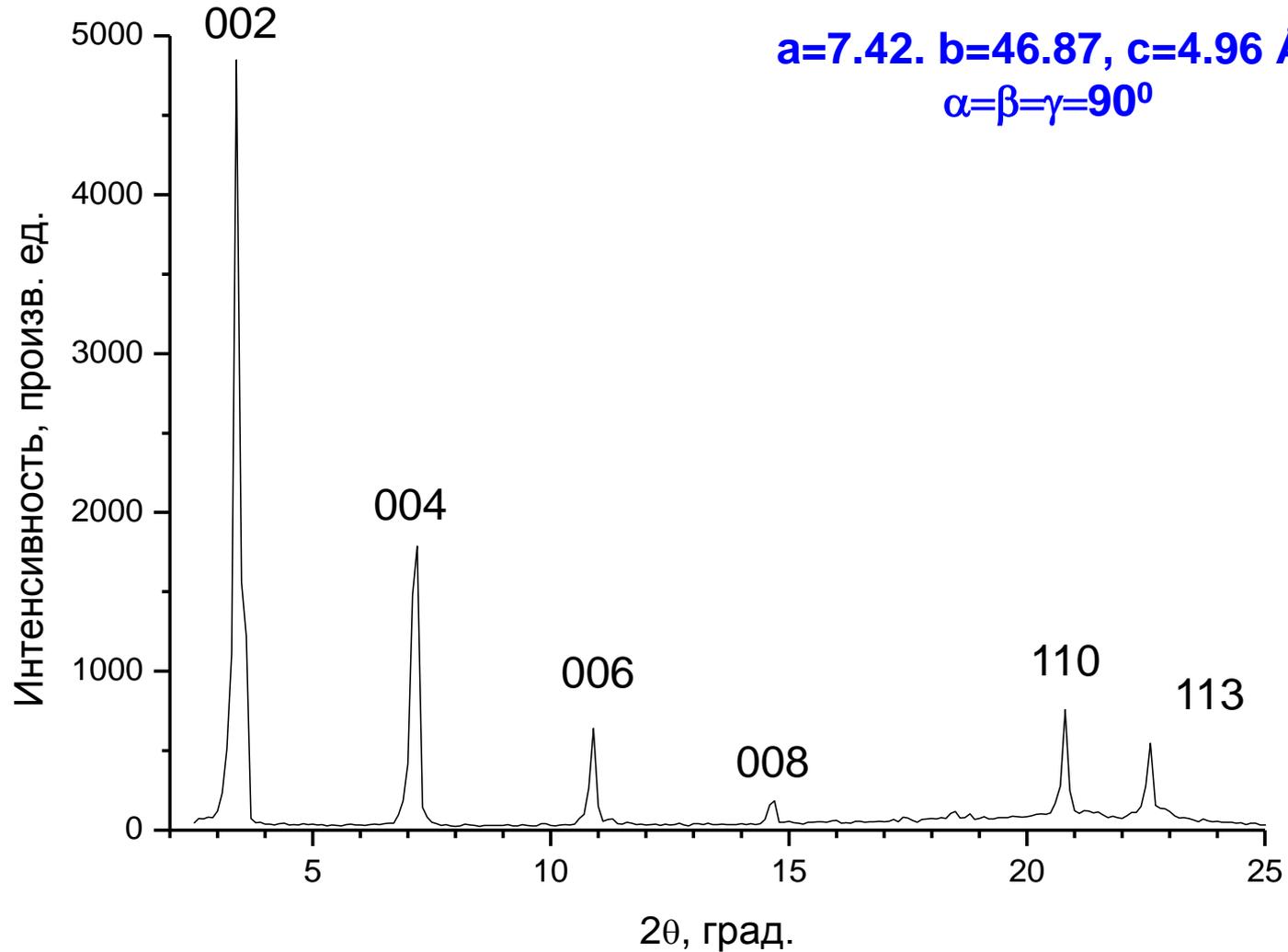


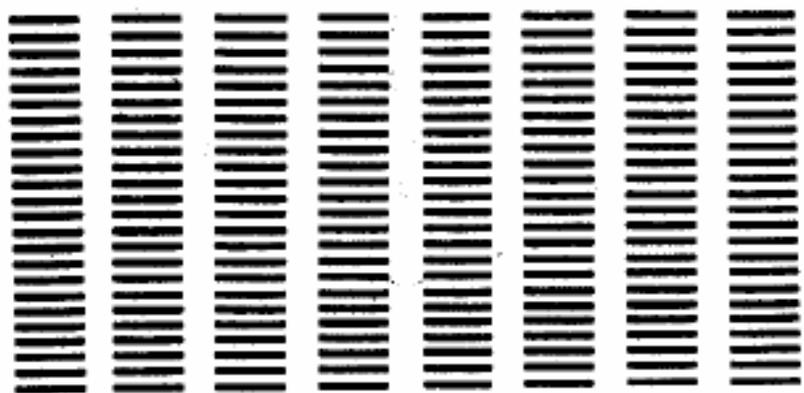
Рис. 1.43. Три возможных типа плотной упаковки сечений цепочечных молекул:
а) гексагональная, б) косоугольная, в) прямоугольная ячейки.

Дифрактограмма ротационной фазы n-C₁₇H₃₆ (< 22 °C)

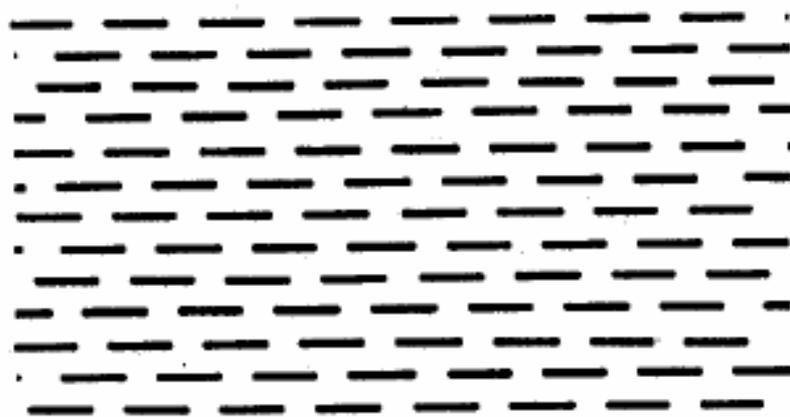
А.В.Дашкова, курсовая работа, 2007



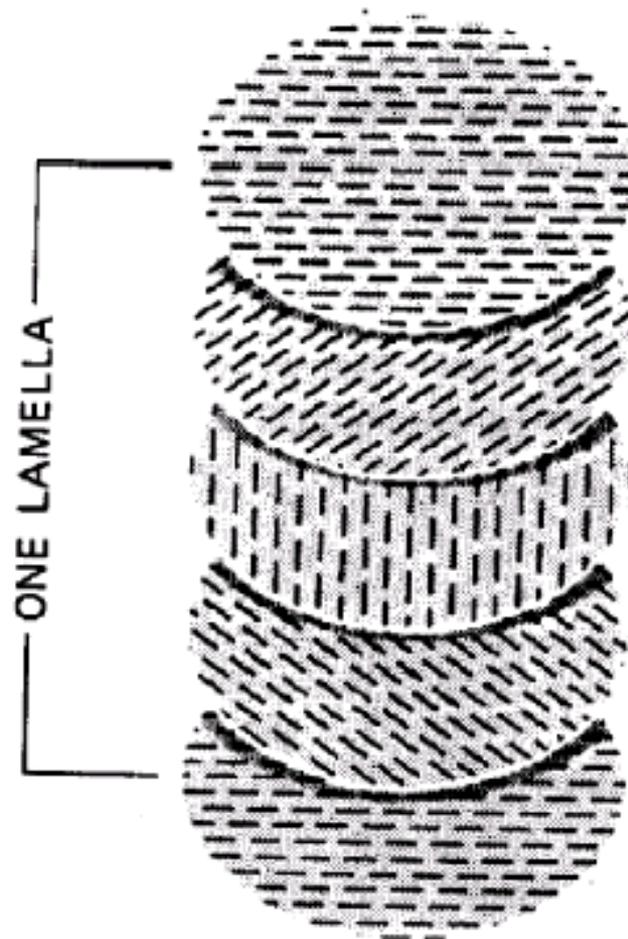
Другой тип мезофазы: жидкие кристаллы (элементы дальнего порядка в ориентации молекул)



smectic **смектические ЖК**

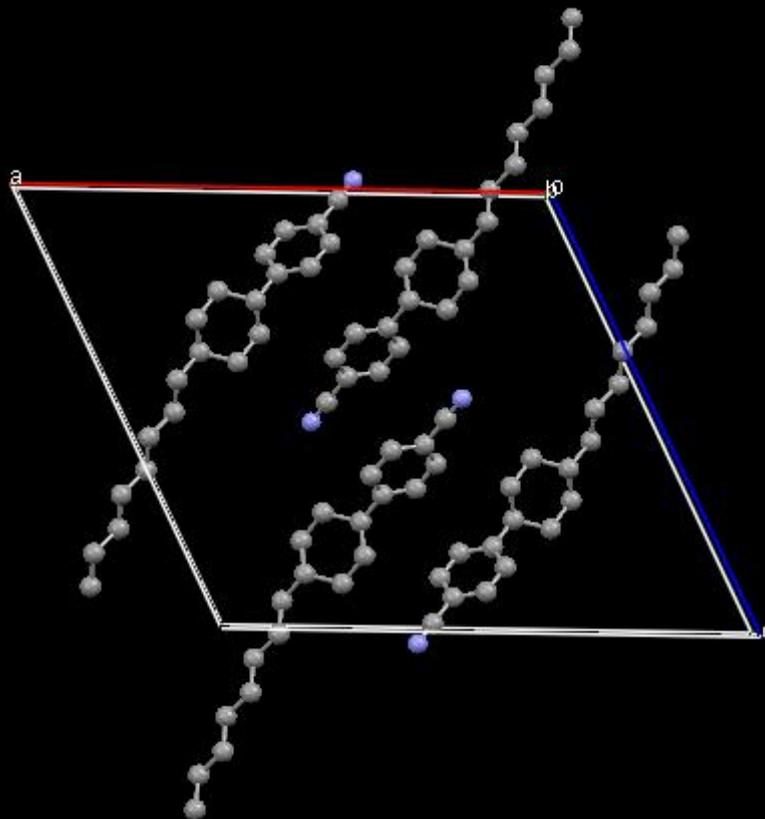


nematic
нематические ЖК

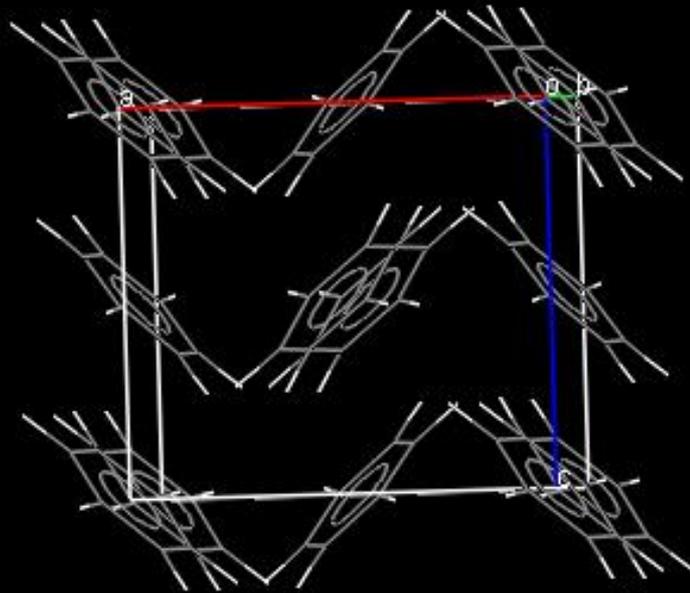


cholesteric
холестерические ЖК

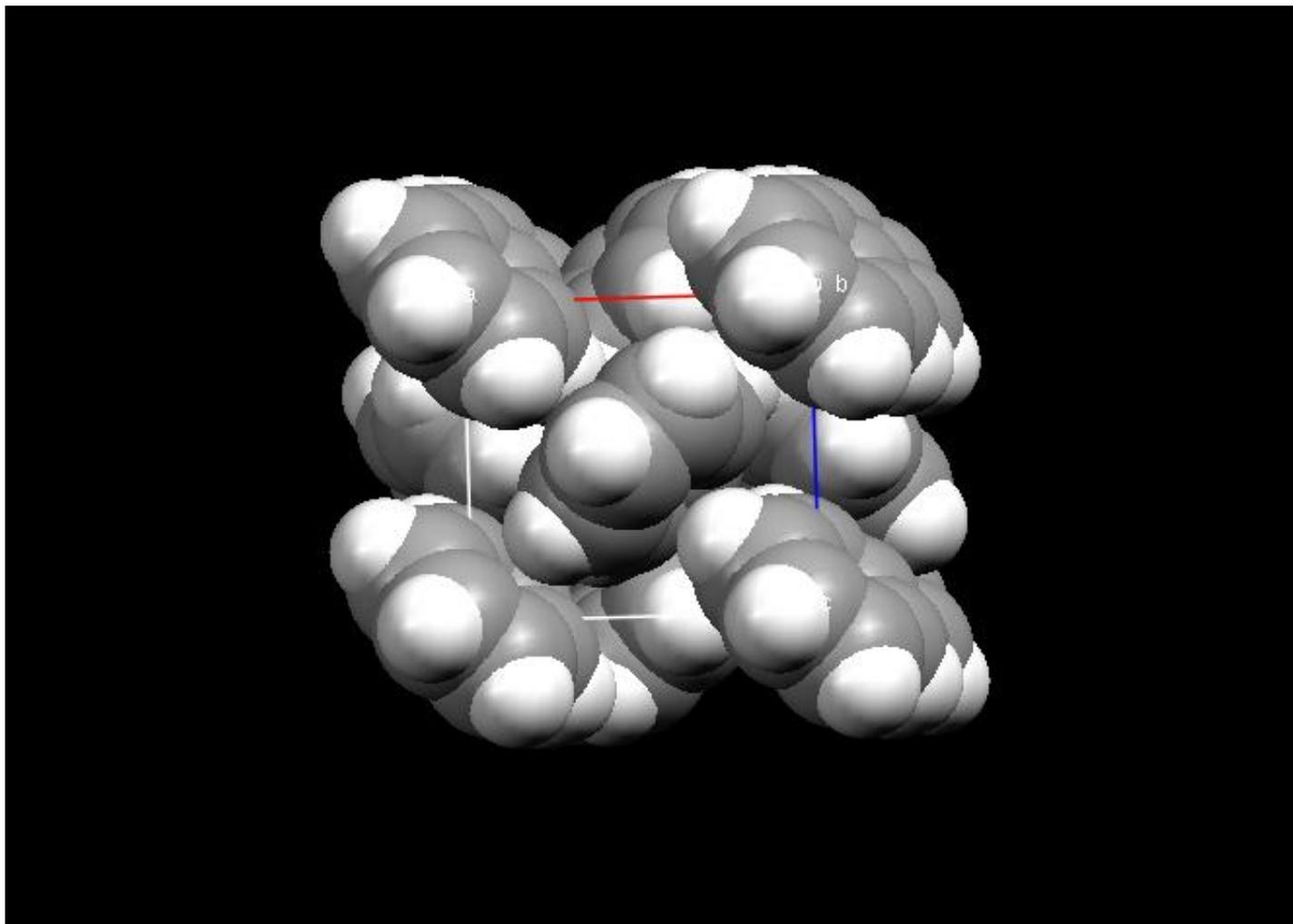
Предшественник ЖК-фазы:
кристалл (n-C₈H₁₇)-C₆H₄-C₆H₄CN



Бензол C_6H_6 : $R\bar{3}c$, $Z=4$ (молекулы в позициях $\bar{1}$)



Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул C_6H_6

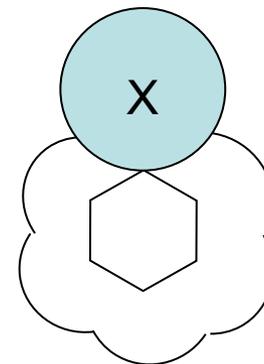
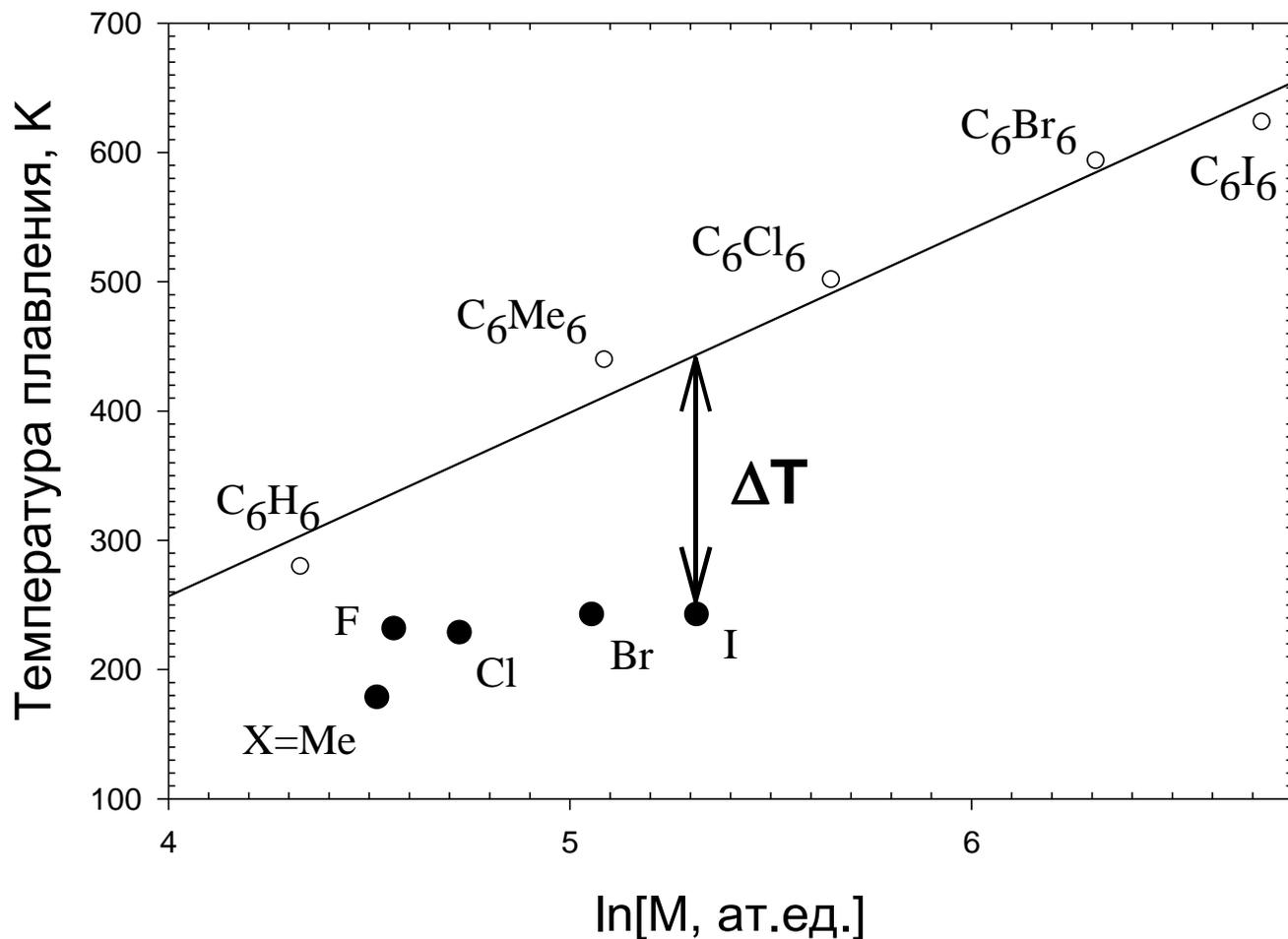


Pbca: псевдо-ГЦК

Бензол C_6H_6 : т. пл. 278 К; толуол $CH_3C_6H_5$: т. пл. 179 К

Циклогексан C_6H_{12} : т. пл. 280 К, метилциклогексан $CH_3C_6H_{11}$: т. пл. 146 К

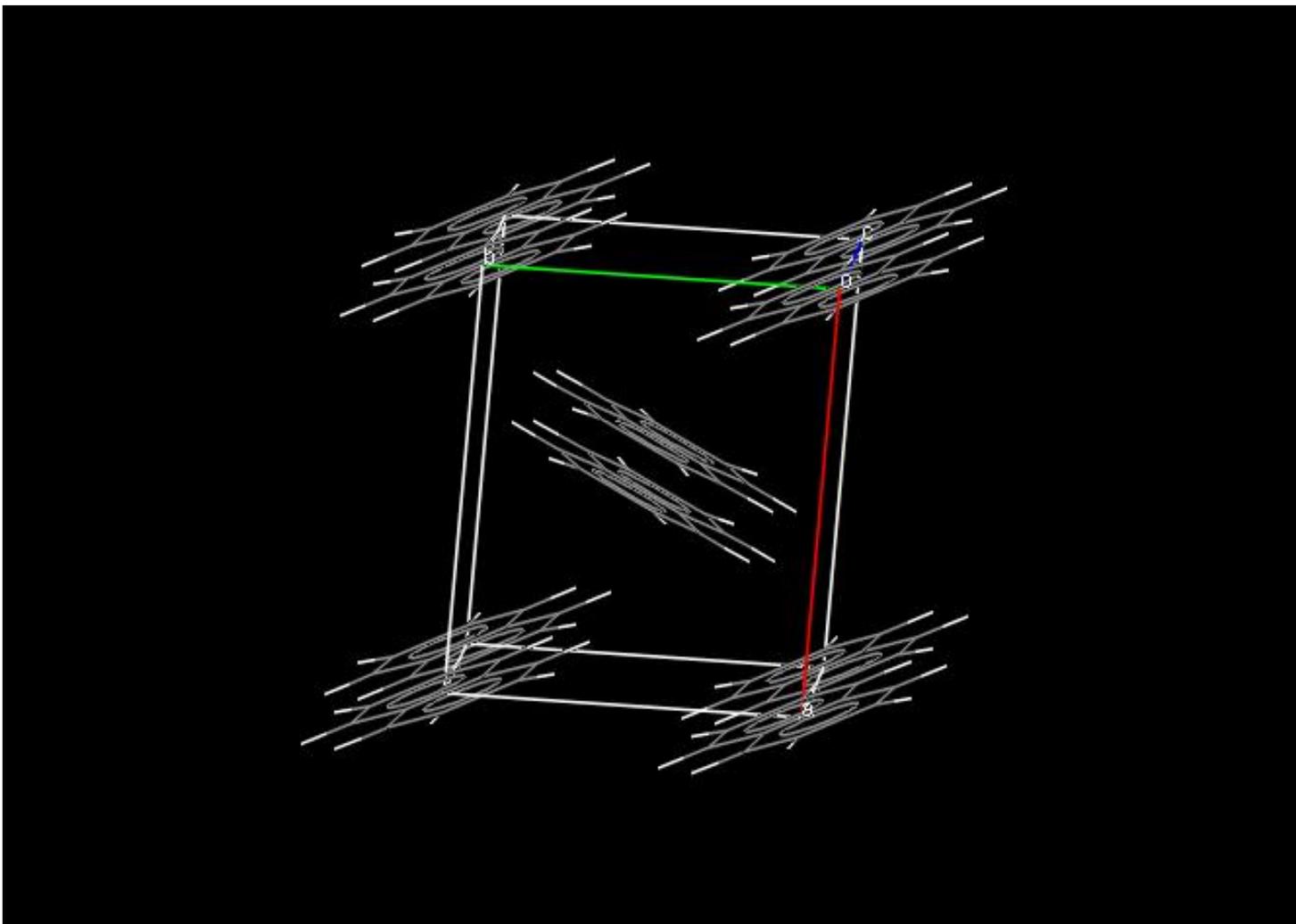
Понижение $T_{пл}$ в монозамещенных бензолах



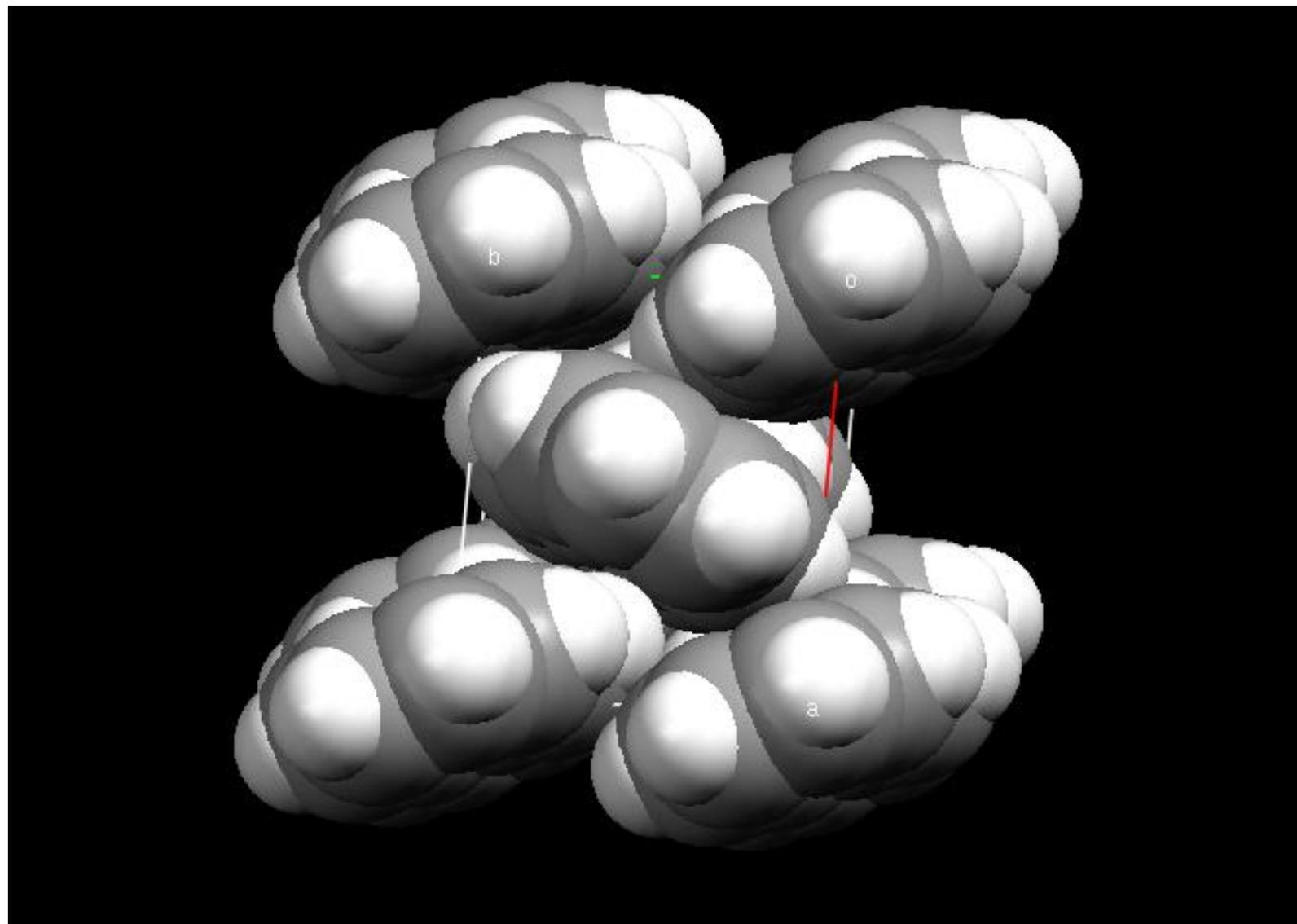
Нафталин $C_{10}H_8$

$a=8.23$, $b=6.00$, $c=8.66$ $\beta=122.9^\circ$, $P2_1/a$, $Z=2$: молекулы (mmm) в центрах $\bar{1}$, «паркетная» (herringbone) упаковка молекул

Антрацен $C_{14}H_{10}$: $a=8.56$, $b=6.04$, $c=11.16$ Å, $\beta=124.7^\circ$, $P2_1/a$, $Z=2$

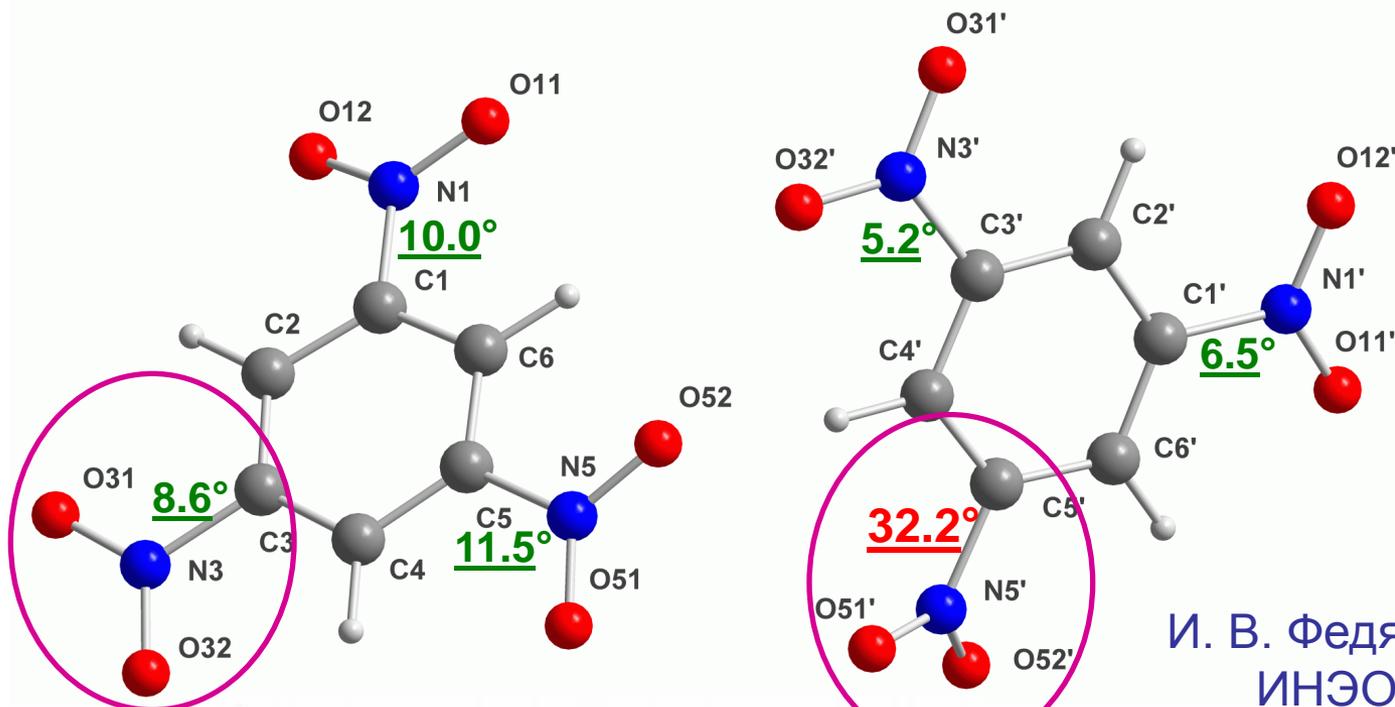


Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул нафталина

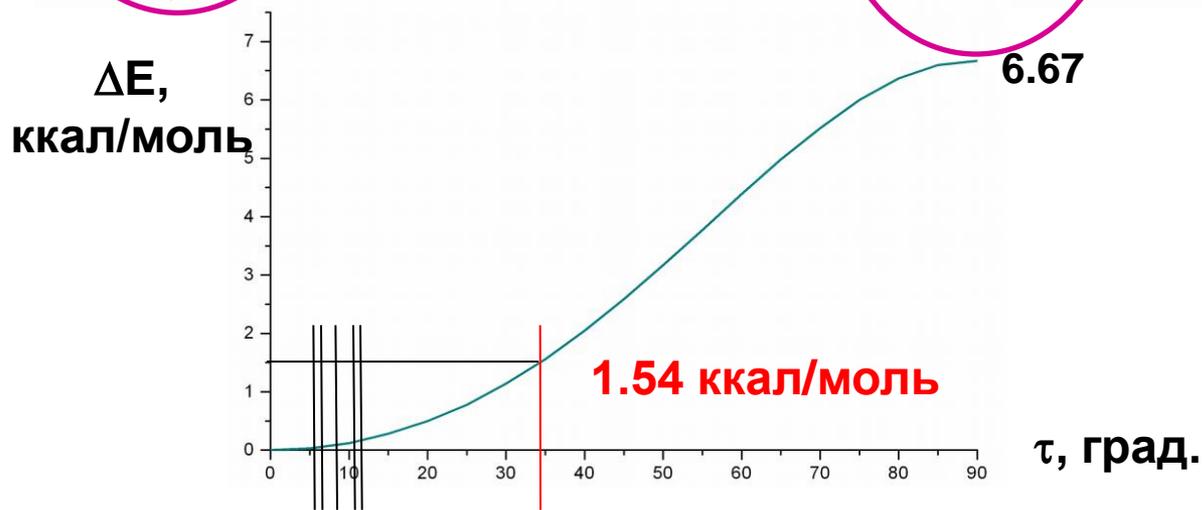


Упаковка молекул сложной формы

Симметрически независимые молекулы 1,3,5-тринитробензола в кристалле («контактные конформеры»)



И. В. Федянин, К.А.Лысенко,
ИНЭОС РАН, 2005 г.



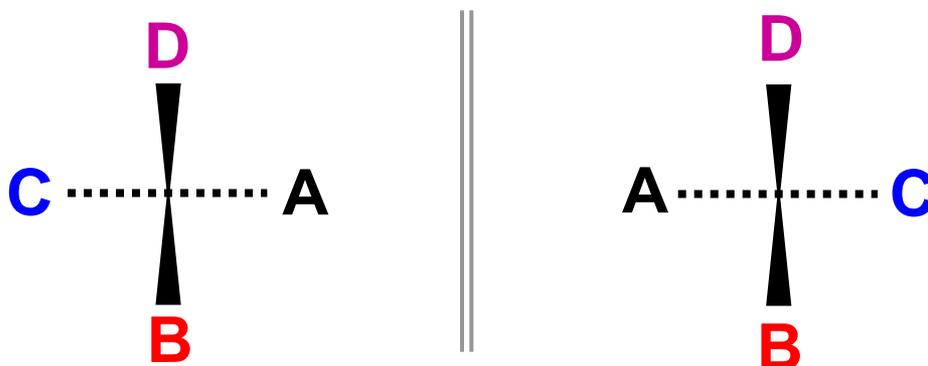
разность энергий
конформеров
~ энергии упаковки
молекул в кристалле

Кристаллы оптических изомеров

Трёхмерная фигура (конечная или бесконечная),
у которой нет несобственных вращений,
называется **ХИРАЛЬНОЙ**

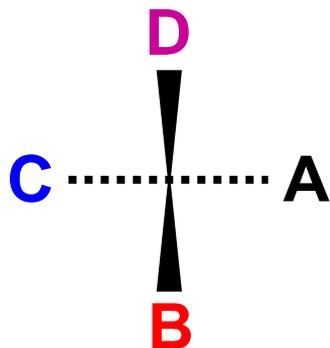
Хиральная фигура существует
в виде «левой» и «правой» форм,
которые нельзя совместить
в трёхмерном пространстве

(см. лекцию №1)

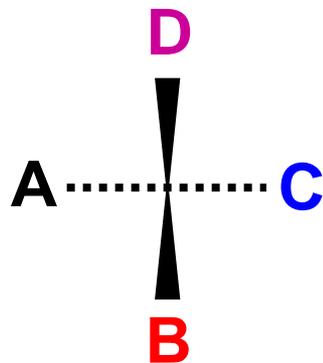


Следствие:

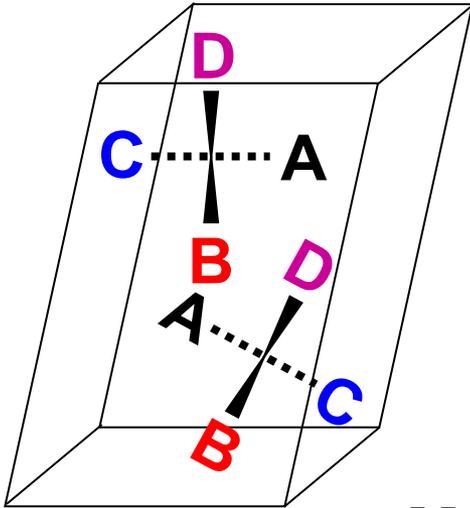
Кристаллы оптических изомеров
(т.е. построенные из хиральных молекул)
относятся **только** к «хиральным» пространственным группам,
в которых нет центров $\bar{1}$, осей $\bar{4}$ и плоскостей симметрии
(в том числе плоскостей скольжения)



«Нехиральные» пространственные группы
характерны для кристаллических рацематов



Триклинные кристаллы ($P 1$ или $P \bar{1}$):



Оптические изомеры – **только** в группе $P 1$

Рацематы – **предпочтительно** в группе $P \bar{1}$
(но группа $P 1$ с $Z=2$ для них **не запрещена**)

Симметрически независимые молекулы
«правого» и «левого» изомеров

Моноклинные кристаллы (13 групп):

Оптические изомеры – **только** в группах $P2$, $P2_1$ или $C2$,
не содержащих плоскостей симметрии

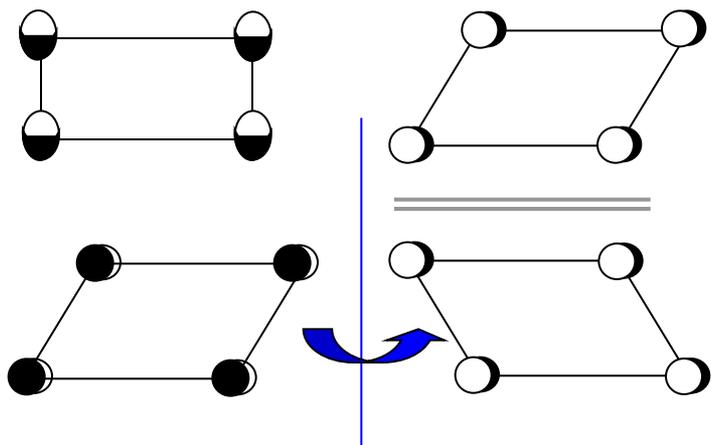
Группа **$P2_1$** предпочтительнее для плотной упаковки

Рацематы – **обычно** в centrosymmetric группах

и так далее

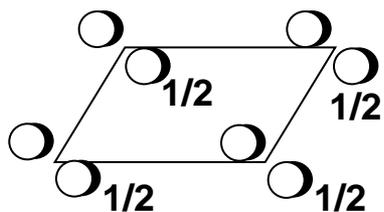
Особенность кристаллов:

возможны хиральные структуры из ахиральных молекул

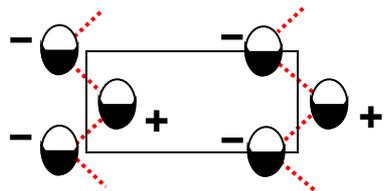


пример: группа $P2$, молекула АВ
на оси 2 ($Z=1$)

хиральная кристаллическая структура
из двухатомных молекул АВ



пример 2: молекулы АВ в общем положении ($Z=2$)
– тоже хиральная структура

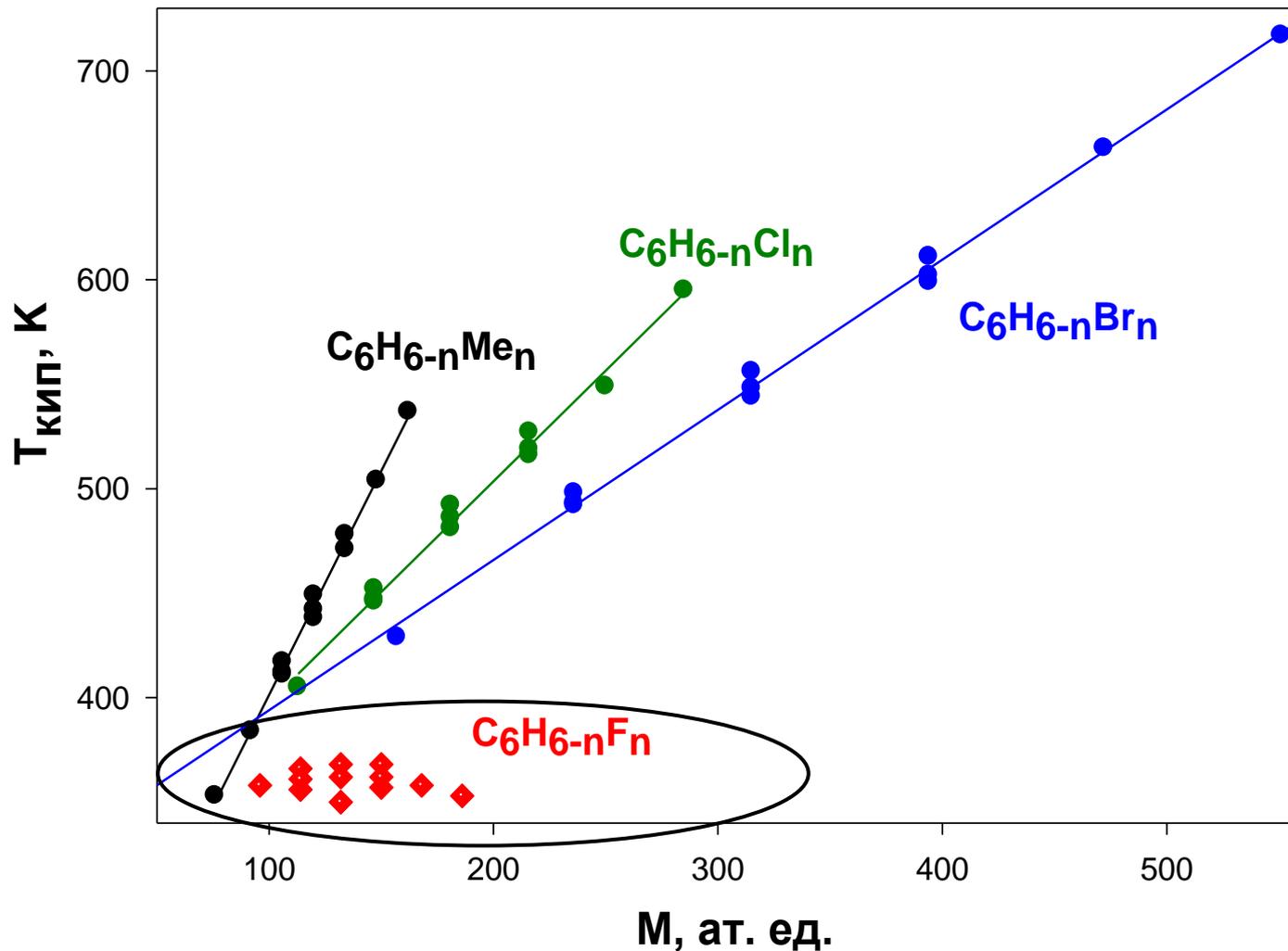


пример 3: $P2_1$, $Z=2$
– также хиральная структура, НО

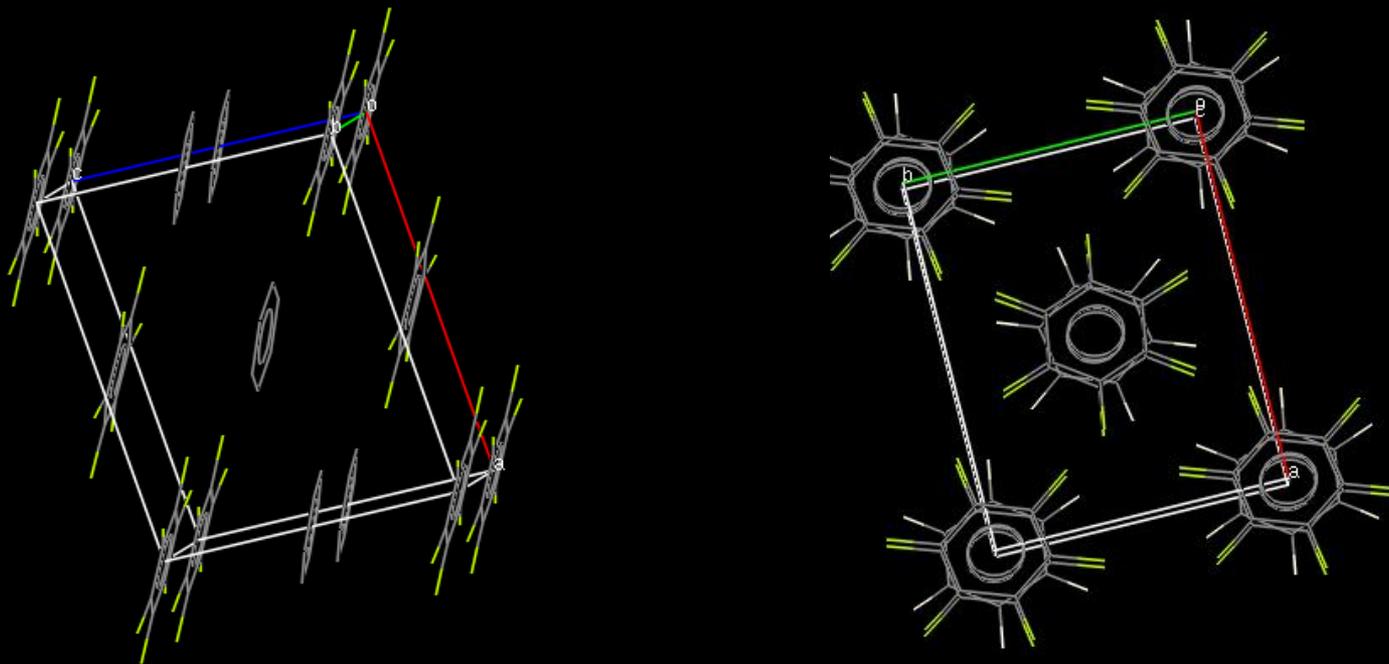
**$P2_1$ предпочтительна для плотной
упаковки молекул «выступ к впадине»**

Влияние электростатических взаимодействий на структуру и свойства кристаллов органических соединений

Кулоновская дестабилизация конденсированной фазы: $T_{\text{кип}}$ замещенных бензолов $C_6H_{6-n}X_n$

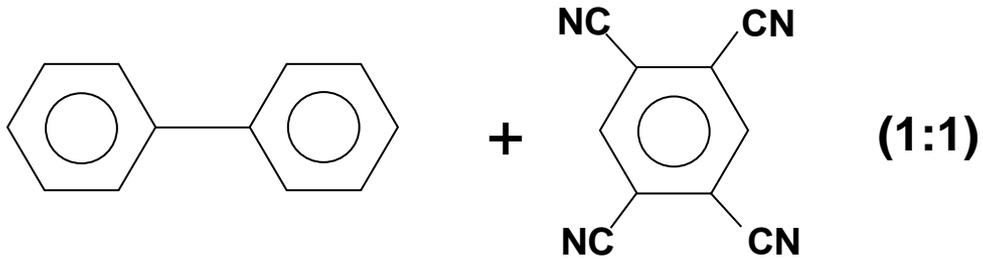


Бензол C_6H_6 , т. пл. 279 К; гексафторбензол C_6F_6 , т. пл. 278 К
Молекулярный комплекс $C_6H_6 \cdot C_6F_6$ (1:1), т. пл. 298 К

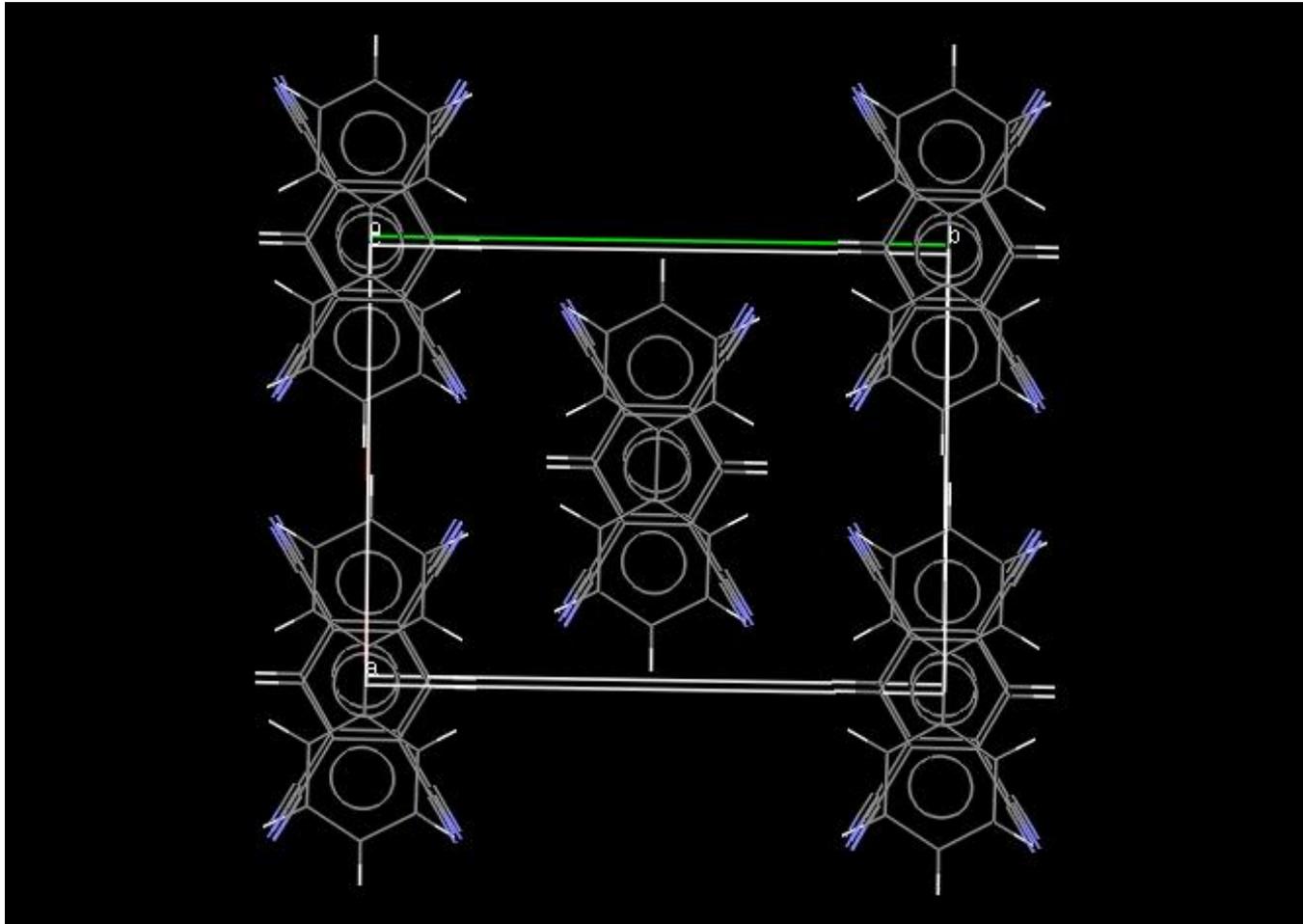


нет переноса заряда (и даже точной стехиометрии)
Повышение $T_{пл}$: разбавление молекул с поляризованными
связями $C^{\delta+}-F^{\delta-}$ неполяризованными (C-H)

Донорно-акцепторный молекулярный комплекс



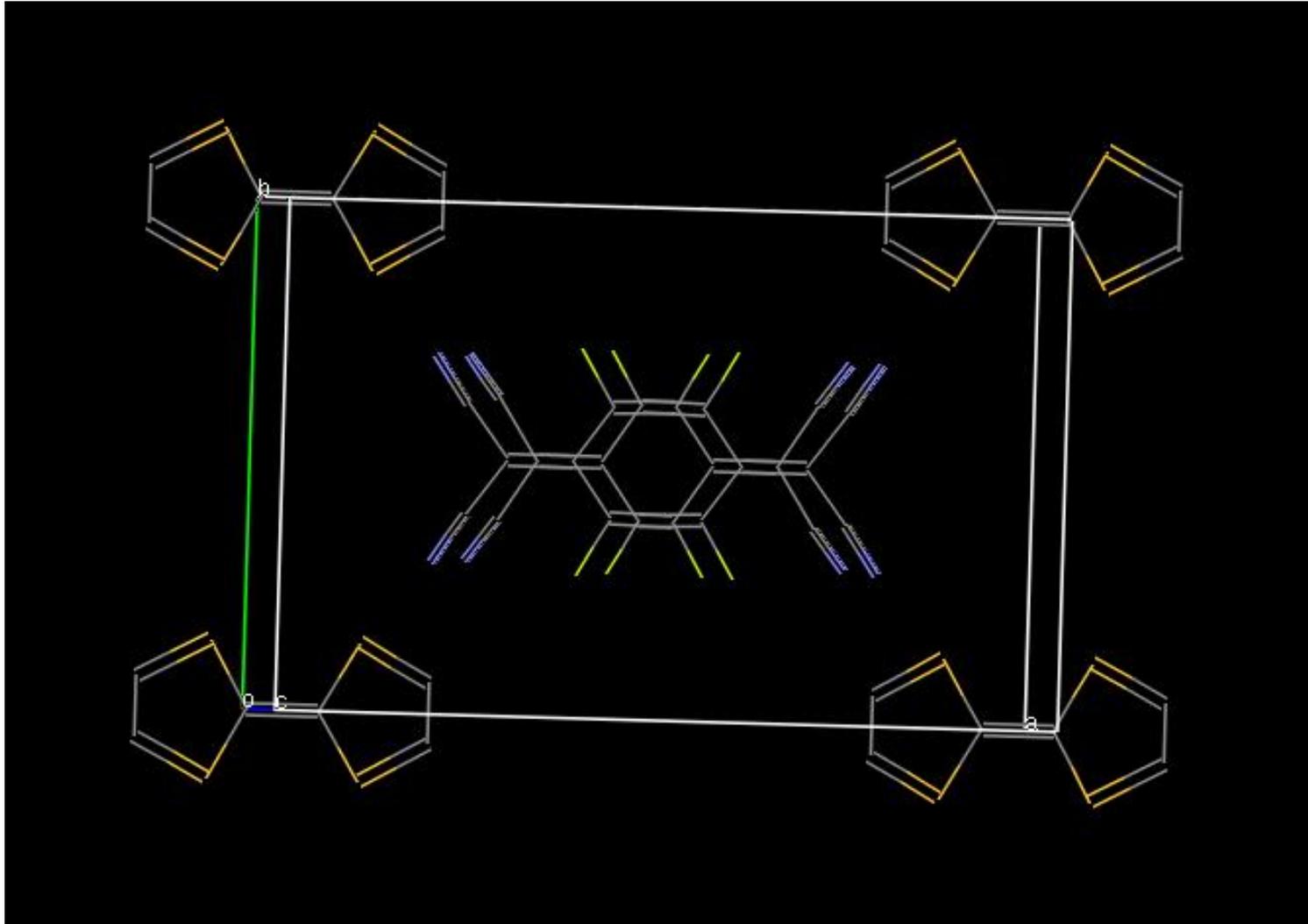
пр. группа C -1, Z=2
стопки ...DADADA...



Ион-радикальная соль [TTF^{+•}][TFTCNQ^{-•}]

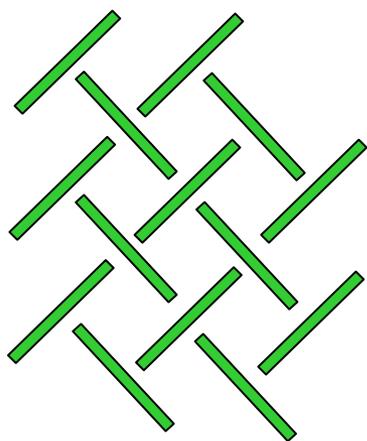
P 2/m, Z=2, разделенные проводящие стопки

...D⁺D⁺D⁺D⁺... и ...A⁻A⁻A⁻A⁻...

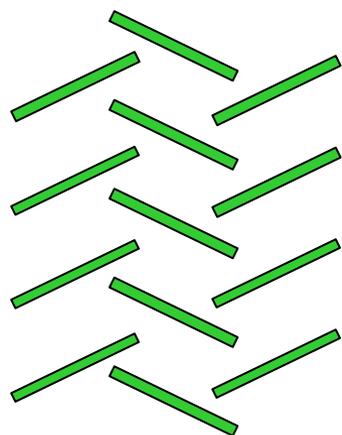


Мотивы упаковки уплощенных молекул в кристалле

(средние плоскости молекул \perp плоскости экрана)

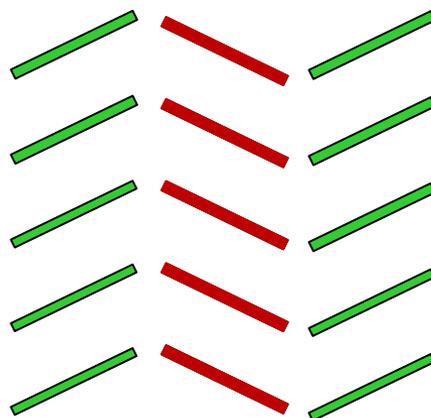


паркетный
мотив
(C_6H_6)



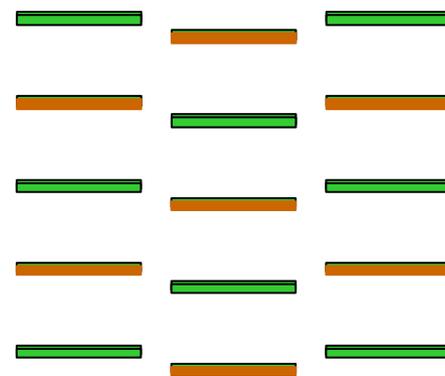
искаженный
паркет, или
«herringbone»
($C_{10}H_8$)

ион-радикальные
соли (ИРС)



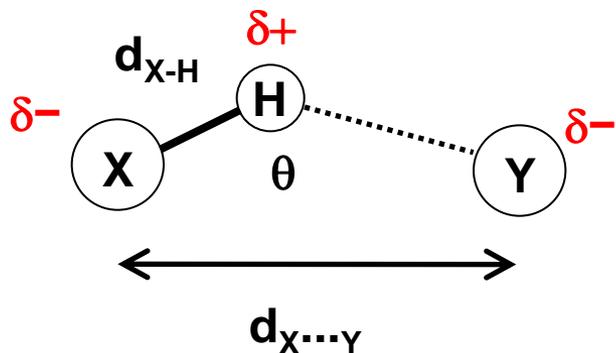
наклонные
стопки
(stacking)

комплексы
с переносом
заряда (КПЗ)



параллельные
стопки

Типы водородных связей

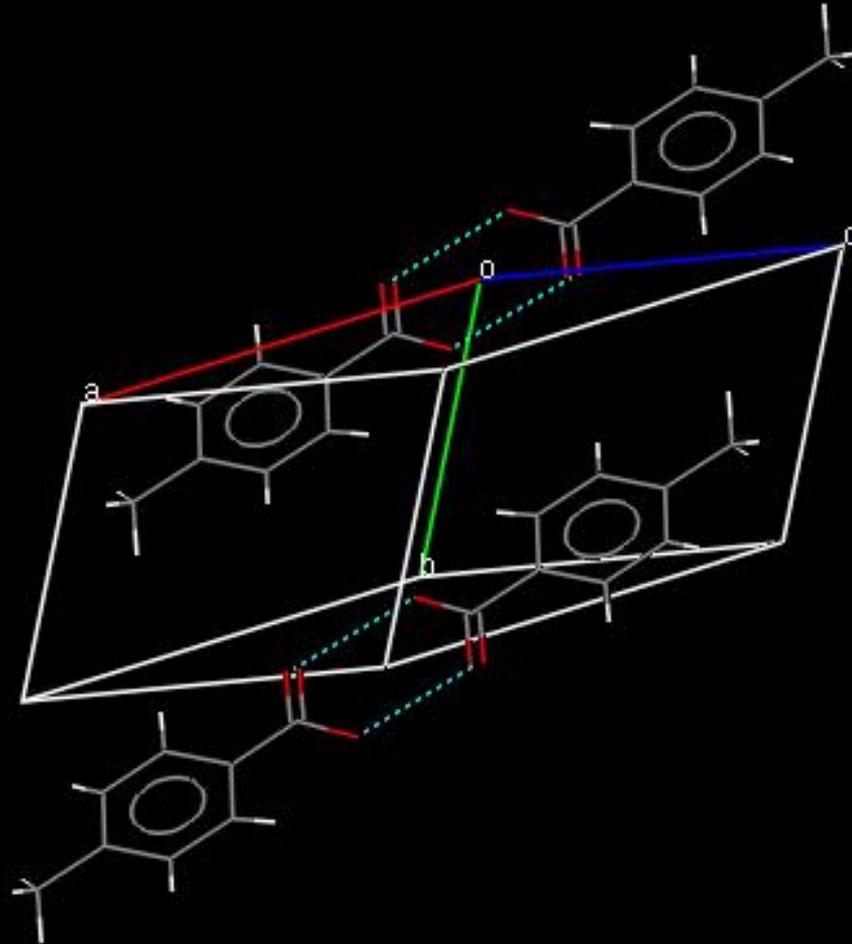


Природа Н-связи: электростатическое притяжение $H^{\delta+...}Y^{\delta-}$

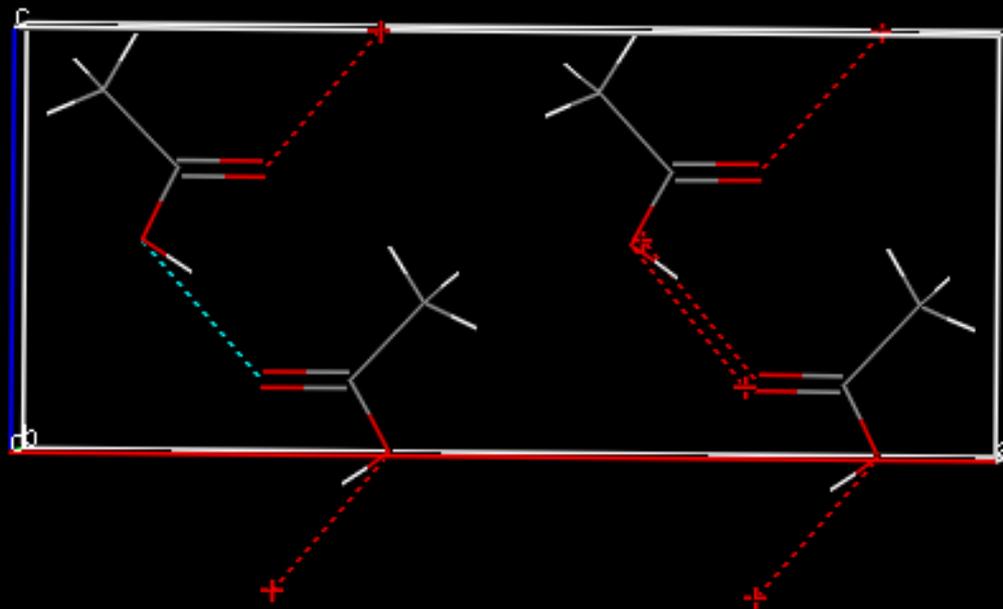
Геометрический признак Н-связи: $d_{X...Y} \sim R^{ВДВ}(X) + R^{ВДВ}(Y)$

	$d_{X...Y}, \text{ \AA}$	$\theta_{X-H-Y}, \text{ град.}$	$E, \text{ кдж/моль}$
Сильная Н-связь	≤ 2.6	170-180	50 – 100
Средняя Н-связь	2.6 – 2.8	140-170	20 – 30
Слабая Н-связь	> 2.8	< 140	5 – 10

H-связанные димеры в кристалле $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$



Цепи Н-связанных молекул CH_3COOH ($Pna2_1$, $Z=4$)



Упаковка цвиттер-ионов $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^-$
в α -глицине: «голова к хвосту»; Н-связи

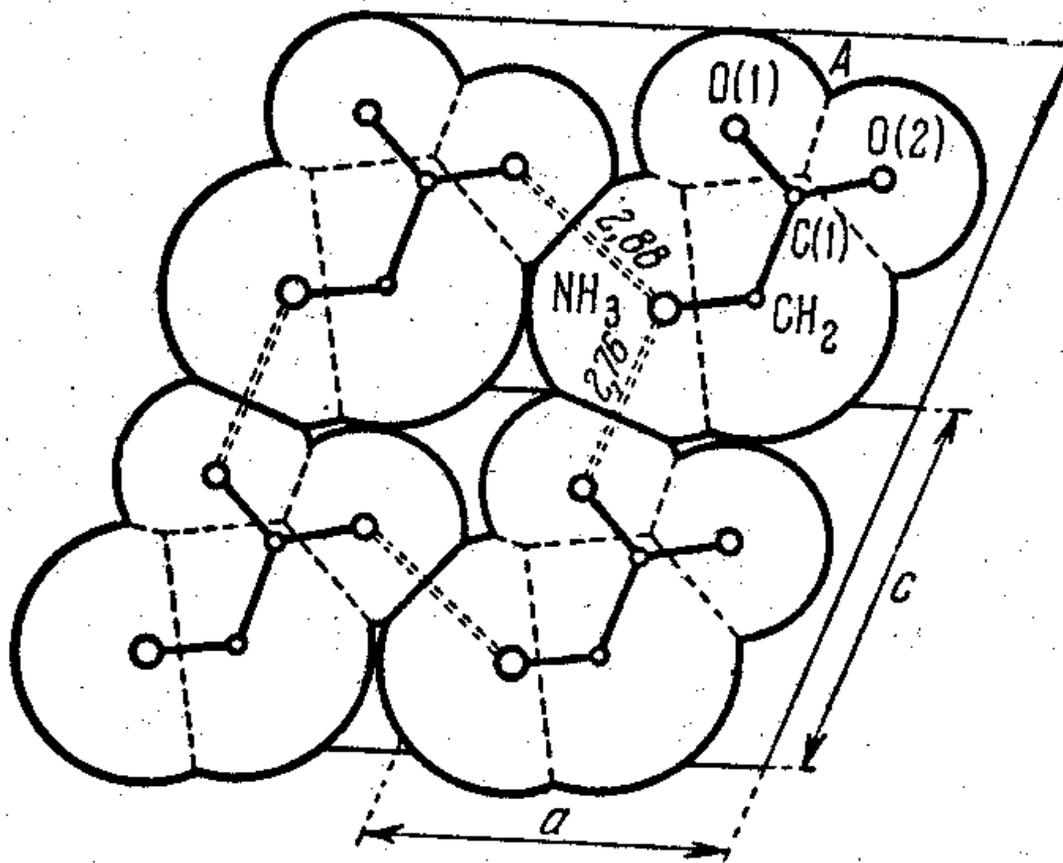
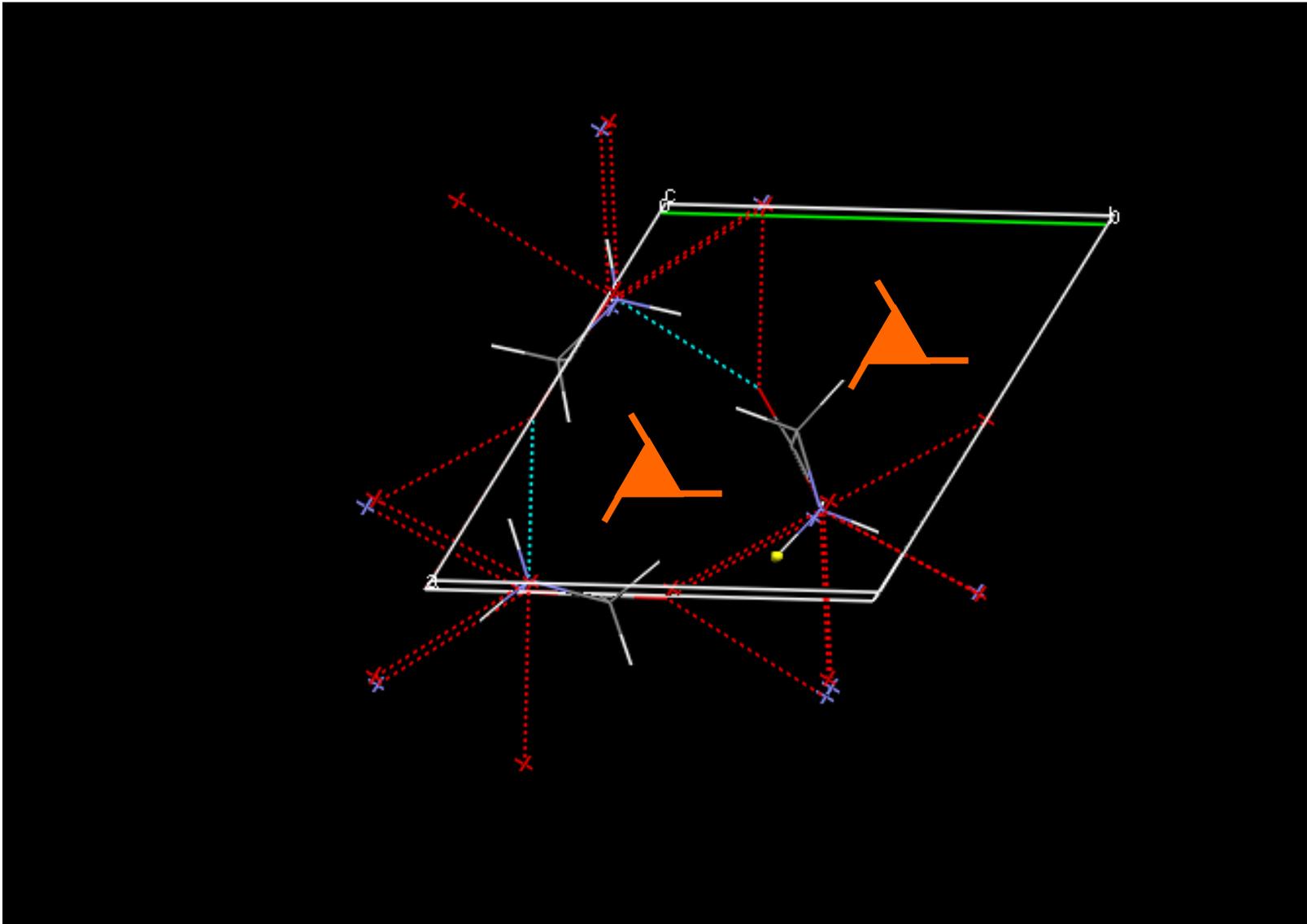


Рис. 1.62. Глицин. Одиночный слой.

Спирали в кристалле γ -глицина ($P 3_2, Z=3$)

O...N 2.82 Å



В отличие от ван-дер-ваальсовых сил, Н-связи локализованы в пространстве → **к** и **МКЧ** в кристаллах с Н-связями ниже, чем в неполярных углеводородах

Энергии Н-связей выше, чем у дисперсионных взаимодействий → при близкой массе молекул $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ повышаются:

толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $M=92$, $T_{\text{пл}} = 179$, $T_{\text{кип}} = 384$ К

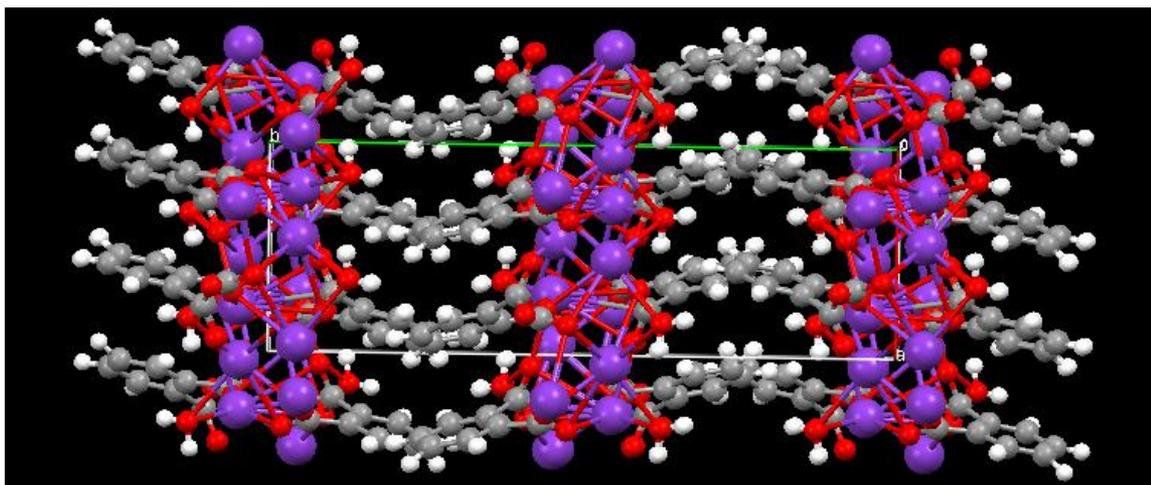
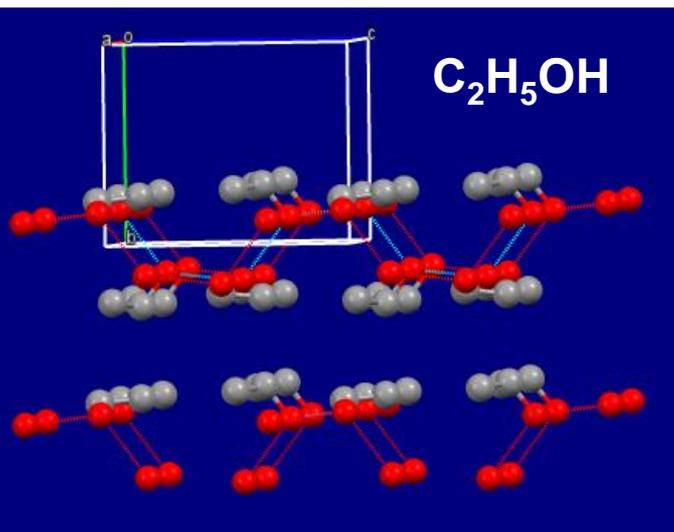
фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $M=94$, $T_{\text{пл}} = 315$, $T_{\text{кип.}} = 455$ К

аминокислоты: цвиттер-ионная форма
 $\text{NH}_2\text{CHRCOOH} \rightarrow ^+\text{NH}_3\text{CHRCOO}^-$

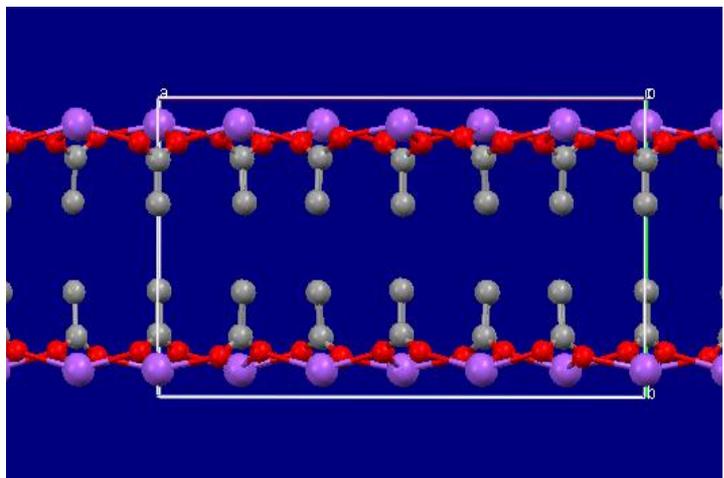
аланин $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$

($^+\text{NH}_3\text{CHMeCOO}^-$), $M=89$, $T_{\text{пл}} = 570$ К (разл.)

Кулоновские силы и Н-связи искажают плотную упаковку молекул «выступ к впадине»



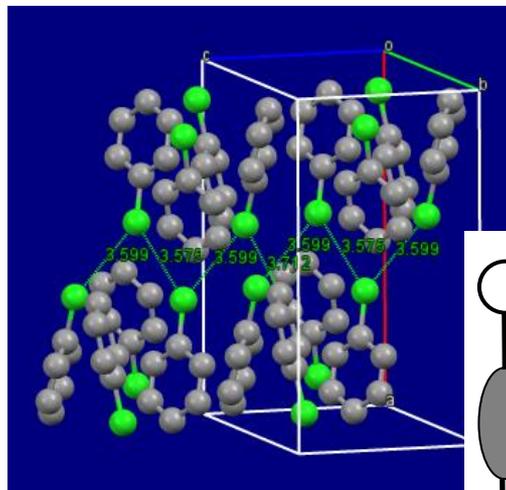
$K^+[o-C_6H_4(COOH)COO^-] \cdot H_2O$
органический сегнетоэлектрик:
бифталат калия (БФК)



$Na^+[CH_3COO^-]$

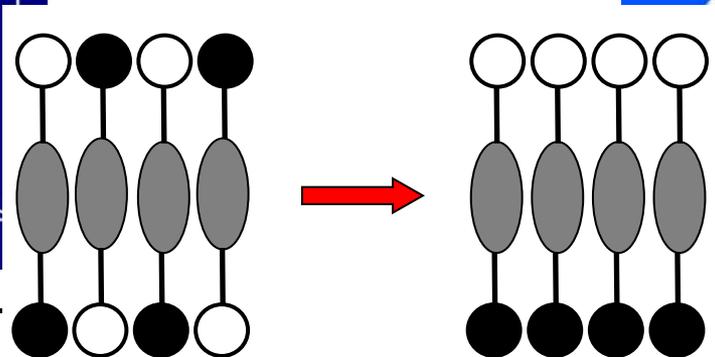
Микросегрегация
«подобные к подобным»

Микросегрегация дисперсионных взаимодействий



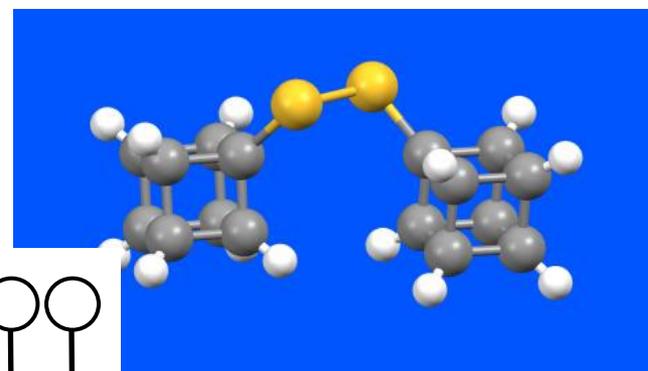
C₆H₅Cl D.Andre, et al.
Acta Cryst. B27, 2371

«галогенофобное
взаимодействие»



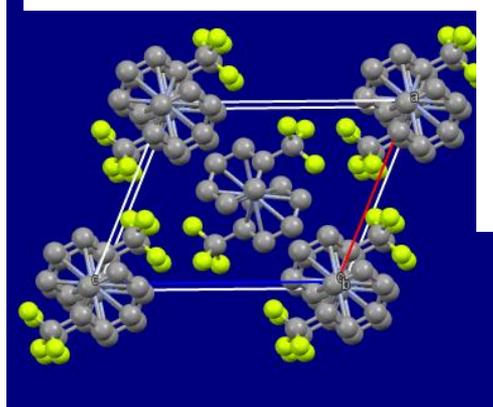
$$2E_{A...B} < E_{A...A} + E_{B...B}$$

неаддитивность
дисперсионных сил

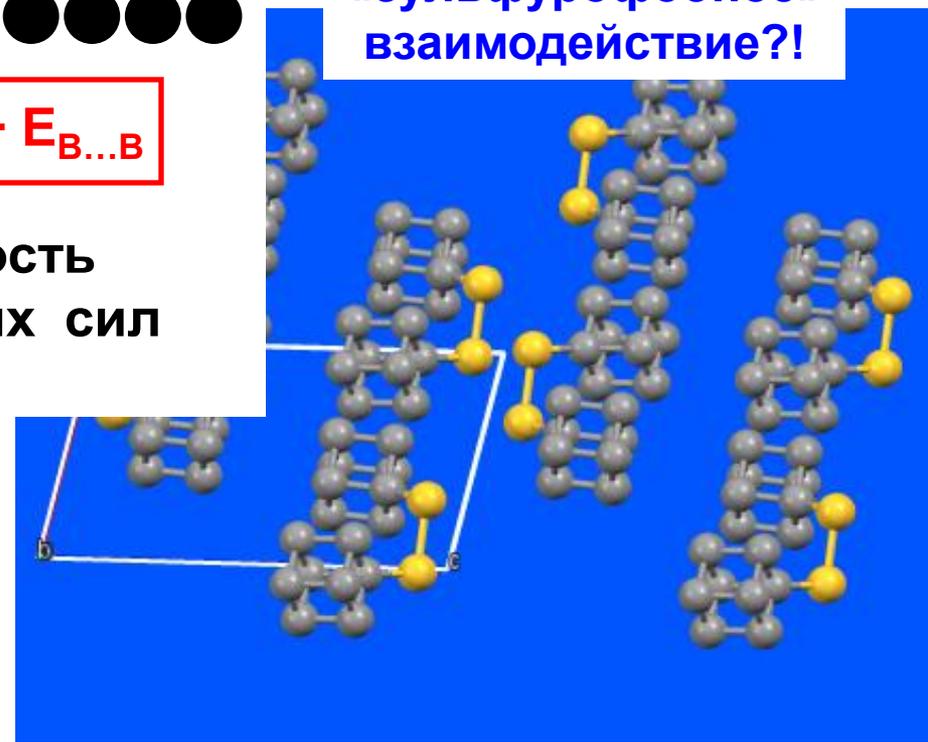


C₈H₇-S-S-C₈H₇
et al., JACS, 124, 5626 (2002)

«сульфурофобное»
взаимодействие?!

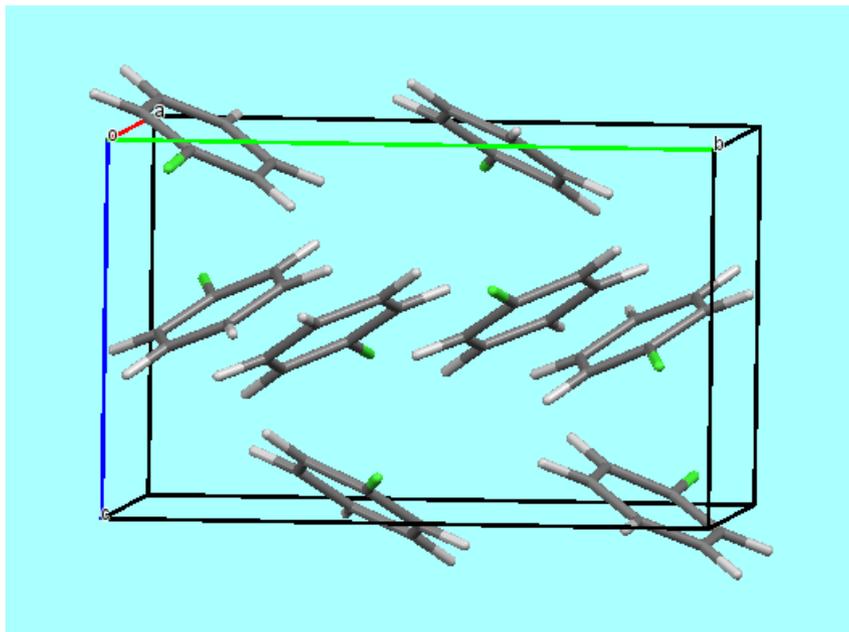


(C₆H₅CF₃)₂Cr S.B.Larson, et al.,
Acta Cryst. C43, 1624 (1987)

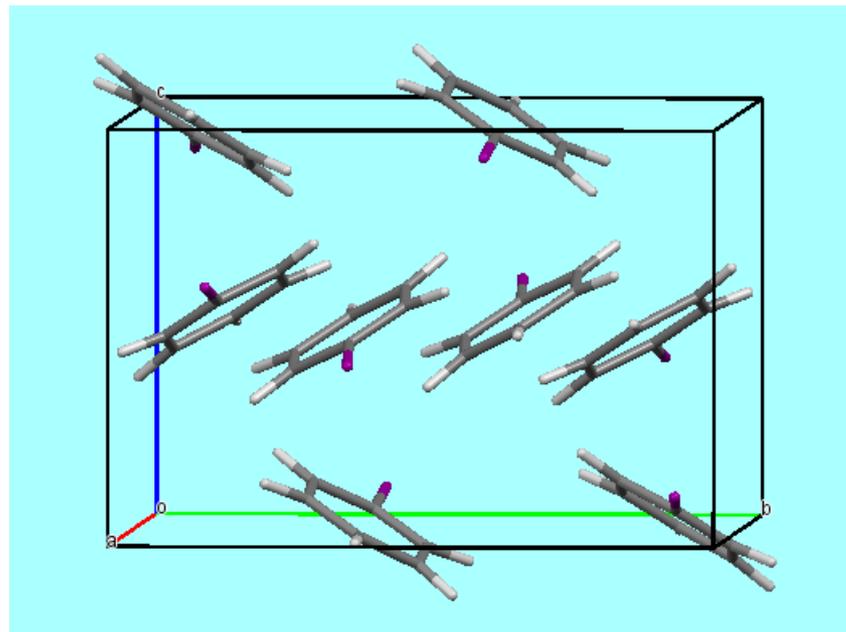


Как проявляются закономерности
неорганической кристаллохимии
в кристаллах органических соединений?

Изоморфизм органических соединений



C_6H_5Cl
 $a=13.32, b=11.08, c=7.00 \text{ \AA}$
 $Pbcn, Z=8$

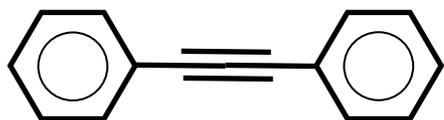


C_6H_5I
 $a=15.27, b=11.07, c=7.70 \text{ \AA}$
 $Pbcn, Z=8$

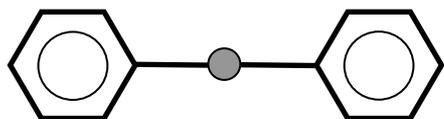
Неизоструктурные соединения также могут иметь близкие параметры ячейки

Смешанные кристаллы: «изоморфное замещение» при подоби ван-дер-ваальсовой формы и близости размеров молекул?

Неограниченные твердые растворы $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$



толан $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$



дифенилртуть $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_5$

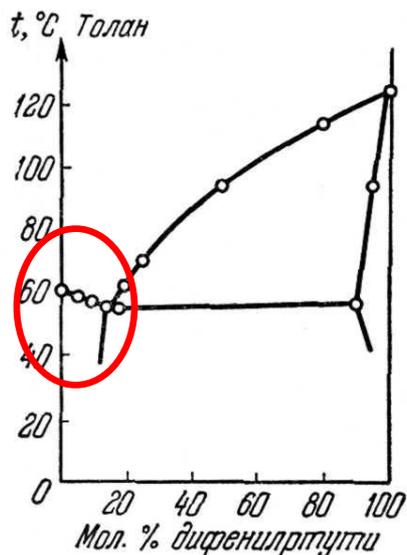
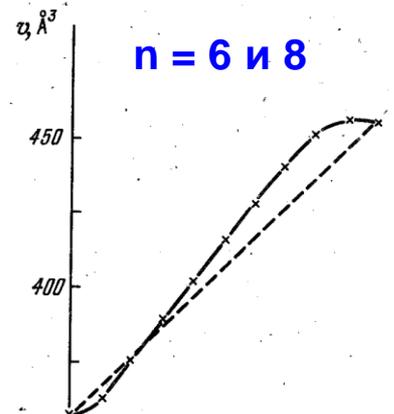
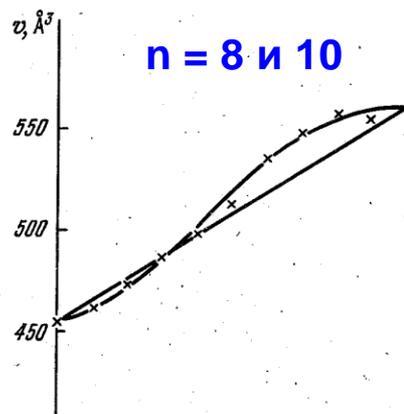


Рис. 1.70. Диаграмма состояния системы толан — дифенилртуть.

**Узкая область
изоморфного замещения**



ПОДОБНЫЕ – К ПОДОБНЫМ!

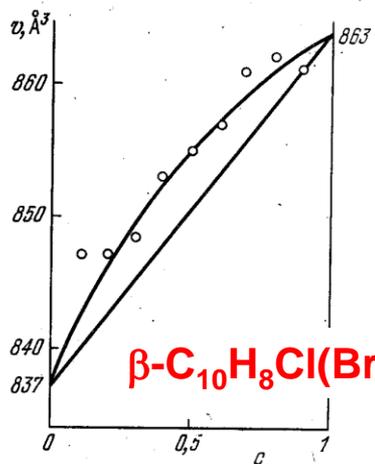


Рис. 8.4.

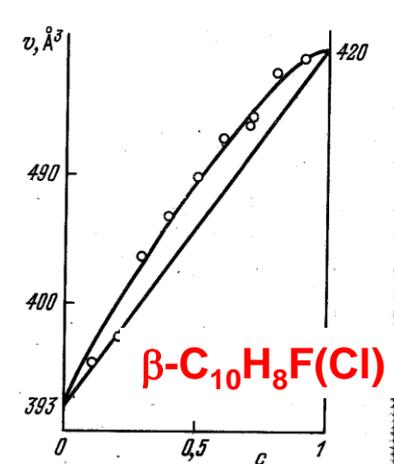
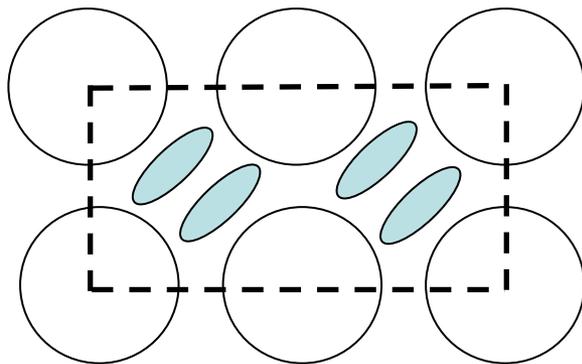


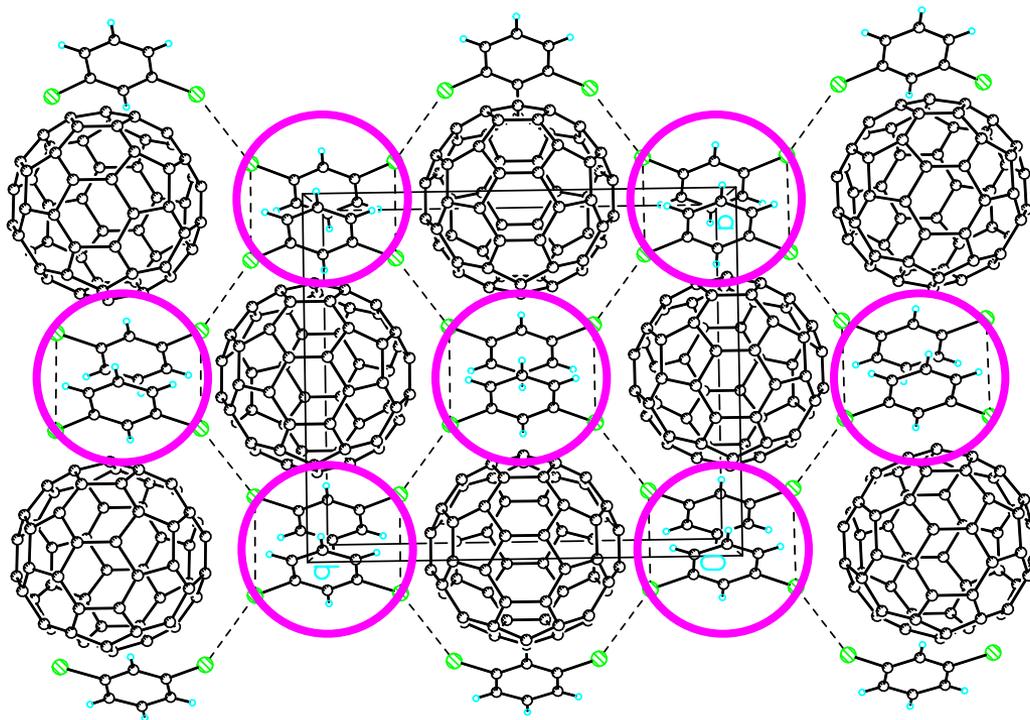
Рис. 8.5.

А.И.Китайгородский. Смешанные кристаллы.
М.: Наука, 1983. с. 138

«Твердые растворы внедрения»: сольваты



$C_{60} \cdot 2(m-C_6H_4Br)$: ПК фуллереновых «сфер», растворитель в каналах



Полиморфизм органических кристаллов: «изомерные» упаковки молекул

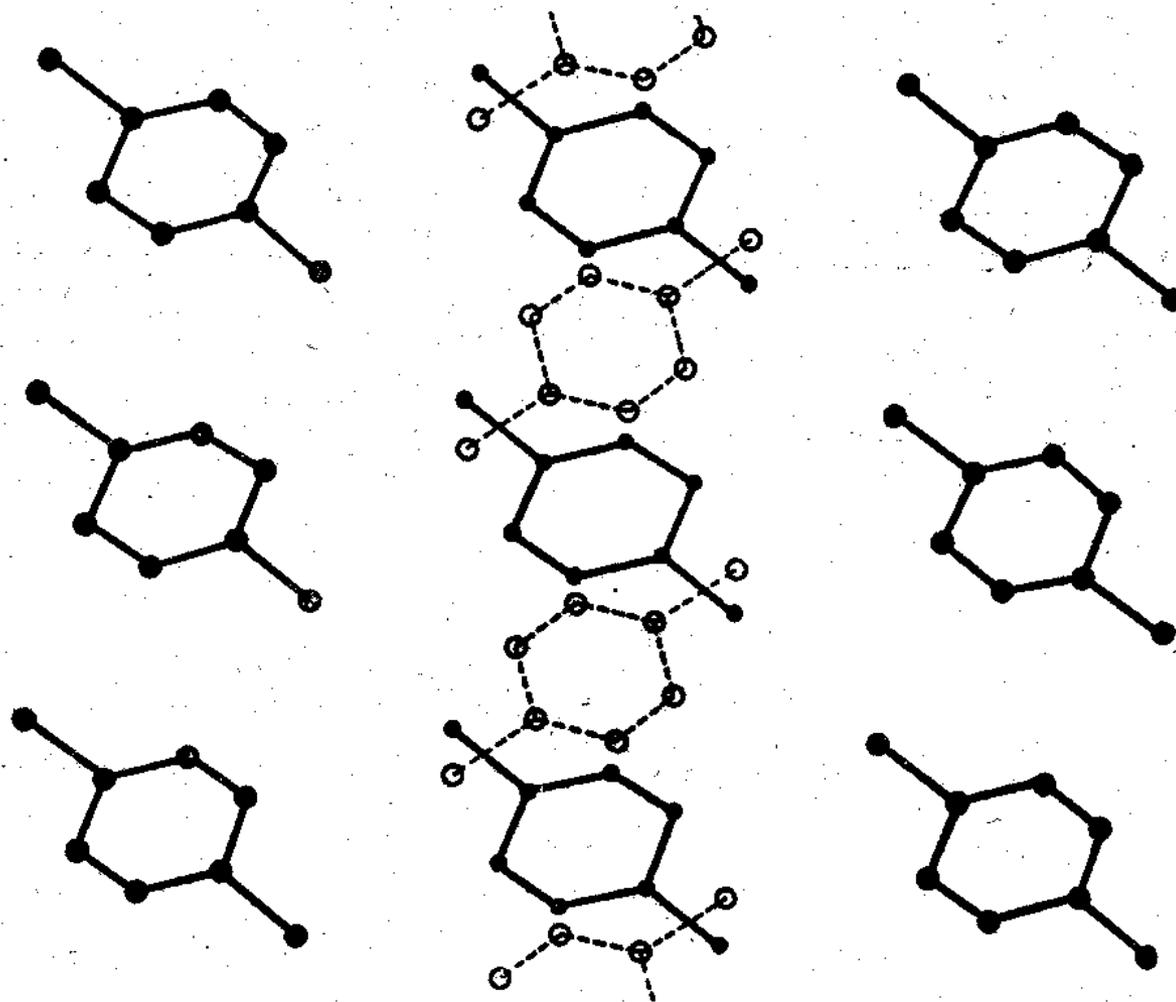
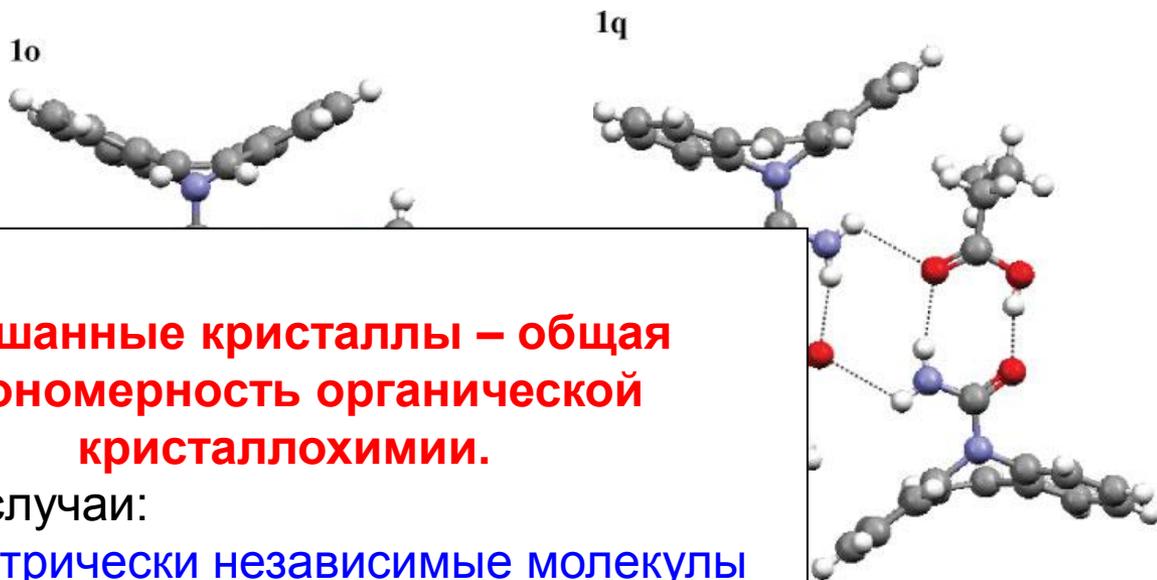
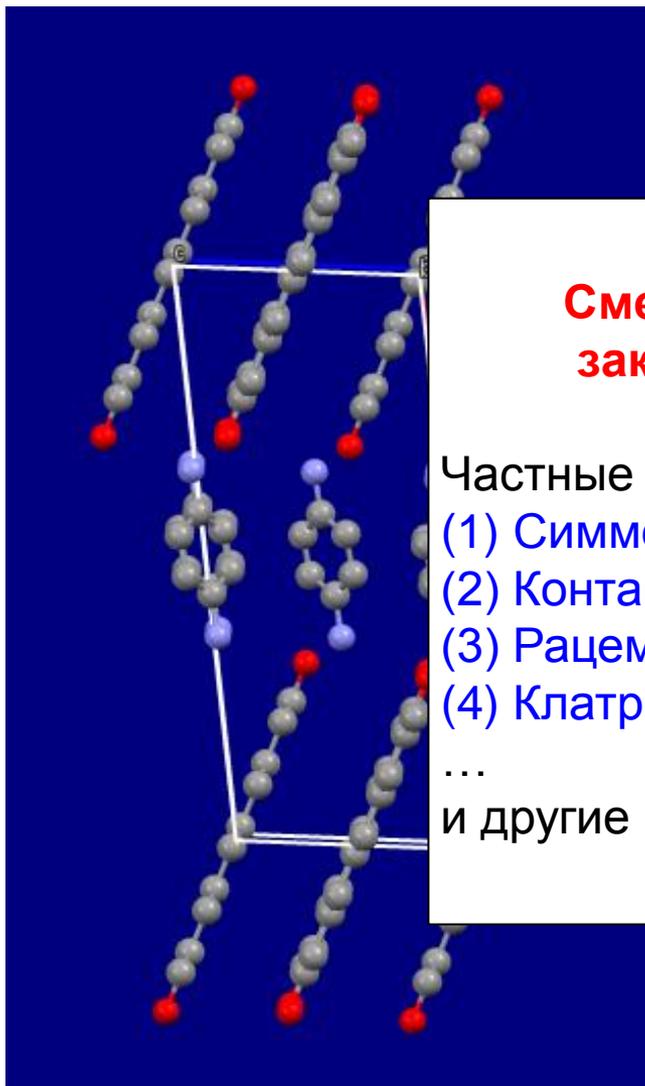


Рис. 1.54. Ориентация молекул в триклинной и моноклинной модификациях парадихлорбензола.

Смешанные кристаллы (co-crystals)



Смешанные кристаллы – общая закономерность органической кристаллохимии.

Частные случаи:

- (1) Симметрически независимые молекулы
- (2) Контактные конформеры
- (3) Рацемические твердые растворы
- (4) Клатратные комплексы

...

и другие молекулярные фазы.

M.J.Zaworotko,
Sci., 95, 499 (2006)

НТОНЫ»,
g

пример. смешанные кристаллы гексанитро-
гексаазавюрцитана (CL-20) и тетранитро-
тетраазациклооктана (октаген, HMX) 2:1

1,4-phenylenediamine 1,10-decanediol
J.H.Loehlin, et al., Acta Cryst. B, **63**, 132 (2007)

O.Bolton, et al., Cryst. Growth Design,
12, 4311 (2012)

Основные положения кристаллохимии

Неорганические вещества	Органические вещества
Сильные, поляризованные межатомные взаимодействия	Слабые межмолекулярные взаимодействия
Стабильные атомные упаковки	Лабильные упаковки молекул
Неаддитивность ковалентного связывания А–В	Неаддитивность дисперсионных взаимодействий А...В
Координационные числа и координационные полиэдры	МКЧ и супрамолекулярные синтоны
Структурные типы	Супрамолекулярные мотивы
Изоморфизм, полиморфизм. Твердые растворы замещения и внедрения	Полиморфизм, смешанные кристаллы
Структурообразующие мотивы из ковалентно связанных атомов	Модификация упаковок за счет кулоновских взаимодействий
Разупорядоченность атомных позиций	Разупорядоченность молекулярных фрагментов

Полезная литература по органической кристаллохимии

ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ

Г.Б.Бокий, *Кристаллохимия (3-е издание)*, гл. XX, М., Наука, 1971 г.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

А.И.Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, М., АН СССР, 1955 г.,

А.И.Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., Наука, 1971 г.,

J. Israelashvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1992

Дж.Бернштейн, *Полиморфизм молекулярных кристаллов*, М., Наука, 2007 г.