

Строение кристаллических веществ
и материалов

Лекция 15

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 "прикинут "плотной"
упаковки молекул" — это в рех.
случаях когда нет цепей. Идея
такова: оптимальное расположение атомов
цепочки требованным: имеет место
такое расстояние m -ие при котором
на данную молекулу приходится
каменьный объем (при данном
Ван дер Ваальсовском расстоянии 3,4-3,5А).

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

Метод атом-атомных потенциалов

Энергия системы из N атомов = функция 3N-6 переменных.

Эмпирически:

$$U(x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N) = U_{\text{св.}} + U_{\text{угл.}} + U_{\text{торс.}} + U_{\text{дисп.}}$$

где

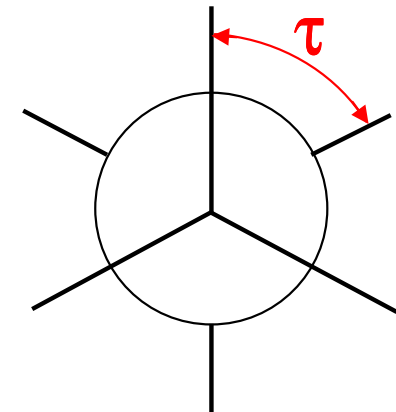
$U_{\text{св.}} = \sum k_i (d_i - d_i^{(0)})^2$ – растяжение и сжатие связей

$U_{\text{угл.}} = \sum k'_i (\theta_i - \theta_i^{(0)})^2$ – деформации валентных углов

$U_{\text{торс.}}$ = изменения торсионных углов:
напр. $U(\tau) = U_0(1 + \cos 3\tau)$ для C(sp³)-C(sp³)

$U_{\text{дисп.}}$ = суммарная энергия невалентных
(дисперсионных, или ван-дер-ваальсовых)
взаимодействий несвязанных атомов

Набор стандартных геом. параметров $\{d_i^{(0)}, \theta_i^{(0)}\}$,
силовых констант $\{k_i, k'_i\}$ и потенциалов $U_{\text{дисп.}}$ –
СИЛОВОЕ ПОЛЕ (молекулы или кристалла)

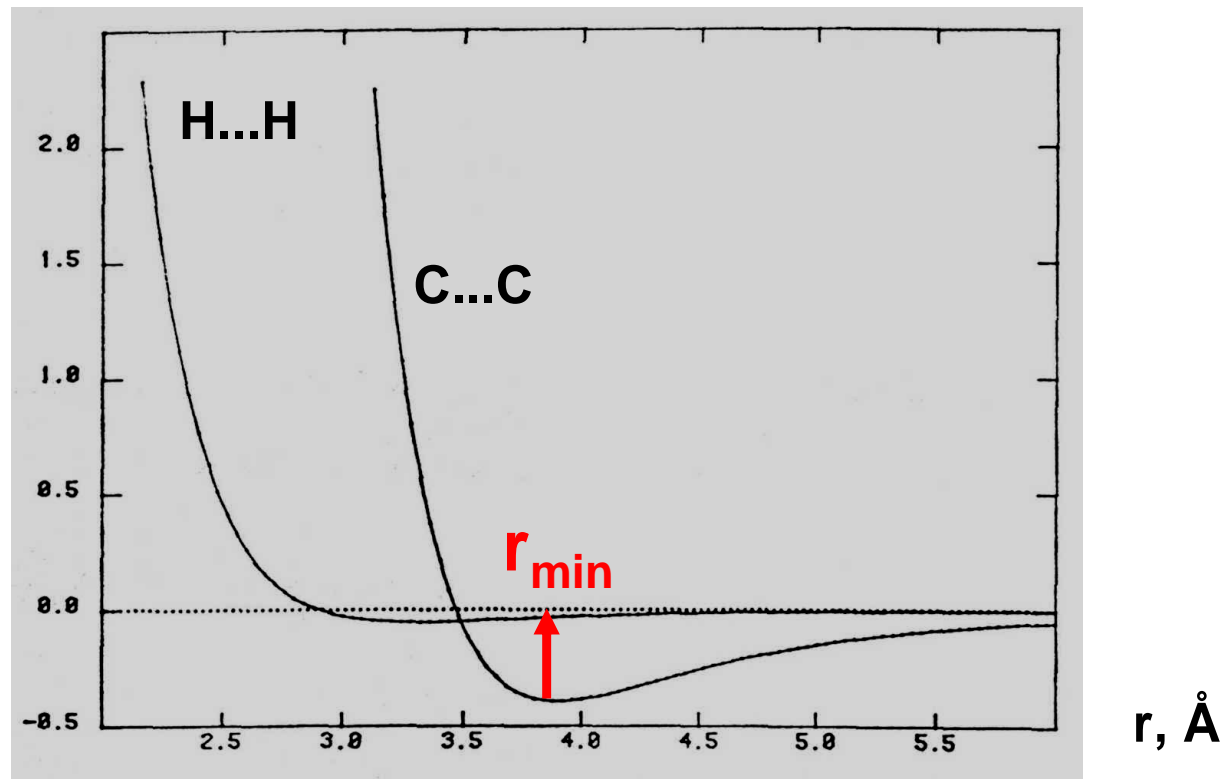


Модельные потенциалы ван-дер-ваальсовых взаимодействий

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

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

$U(r)$,
кДж/моль



Расчеты строения органических кристаллов методом атом-атомных потенциалов (молекулярной механики, ММ)

Геометрические параметры молекулы в кристалле:

$\{d_{ij}\}$ (длины связей), $\{\theta_{ijk}\}$ (валентные углы),

$\{\tau_{ijkl}\}$ (торсионные углы);

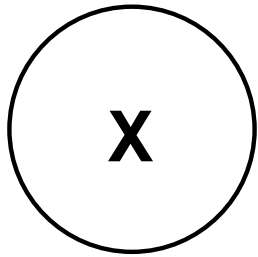
обычно $d_{ij} \approx d_{ij}^{(0)}$, $\theta_{ijk} \approx \theta_{ijk}^{(0)}$ (молекулы «жесткие»)

Положения центров тяжести «жестких» молекул в ячейке и их ориентация относительно осей **a**, **b** и **c** варьируются

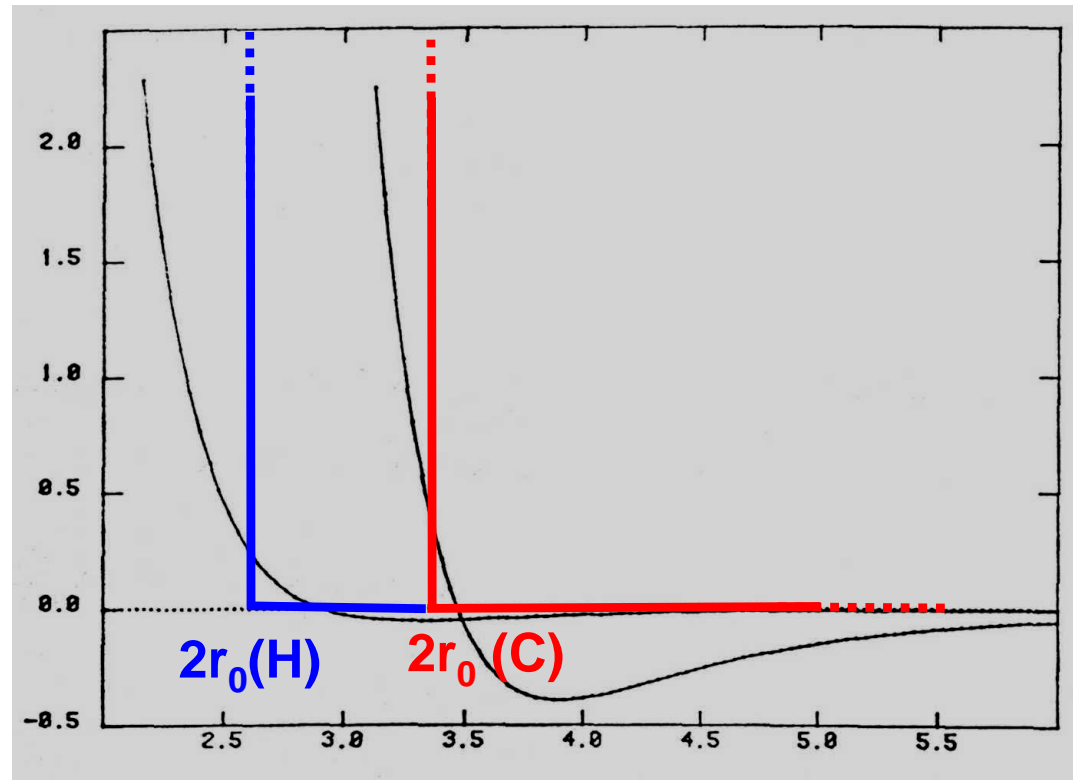
Возможно внутреннее вращение вокруг одинарных связей C–C, C–N, C–O, N–N в молекуле;

торсионный угол τ – варьируемый параметр

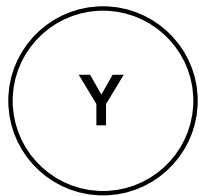
Модель твердых сфер



$U(r)$



$r, \text{\AA}$



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

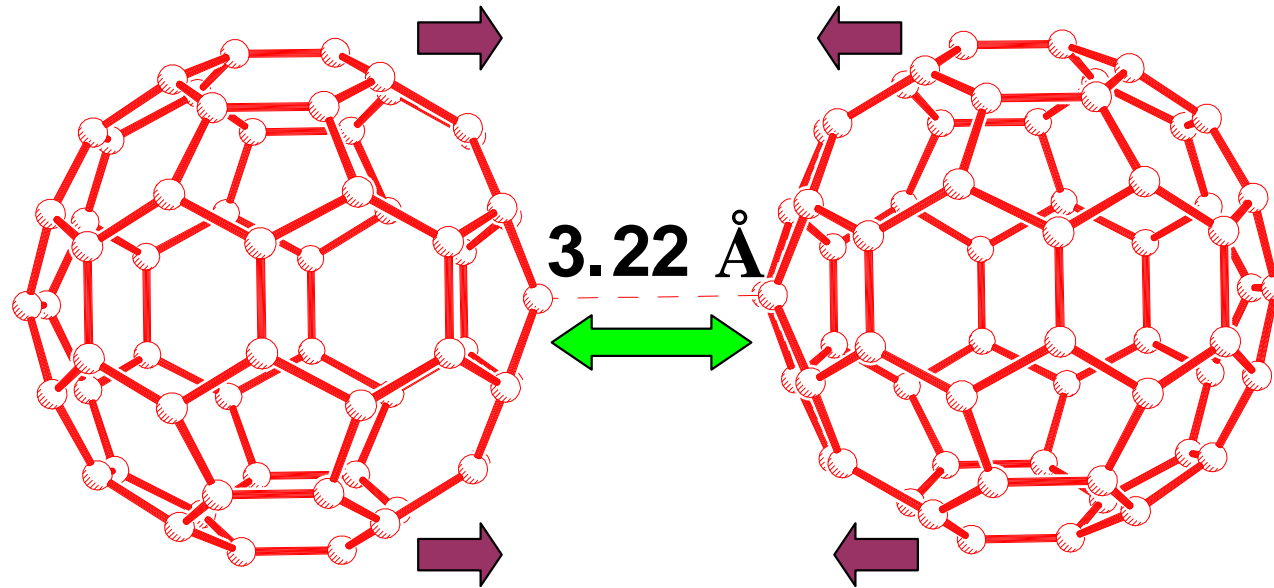
где $r_0(X)$, $r_0(Y)$ – **вандерваальсовы радиусы** атомов X и Y

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 $C_{60}\dots C_{60}$

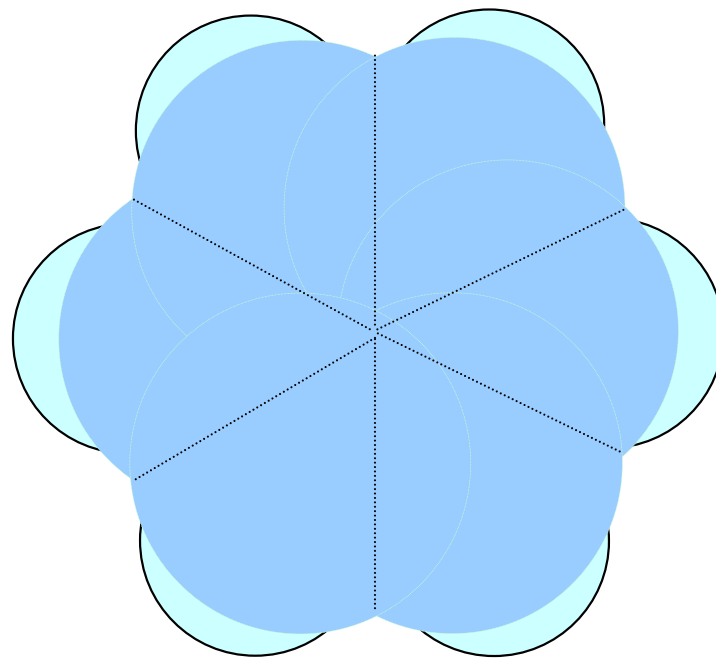
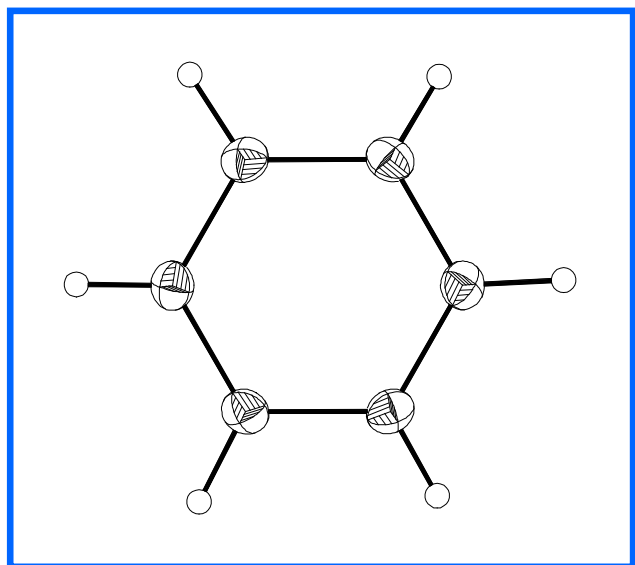
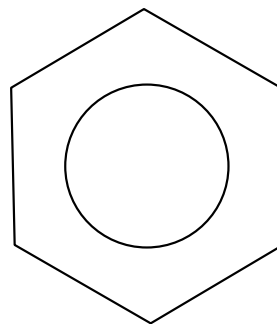
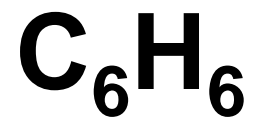


Графит: $C\dots C$ 3.40 Å
потенциал 6-ехр $C\dots C$: $2r_0=3.80$ Å

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»

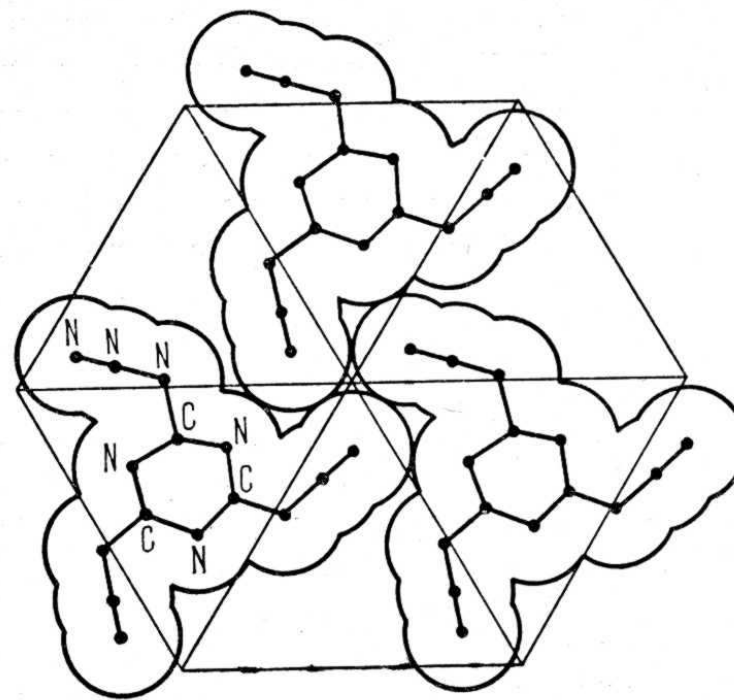
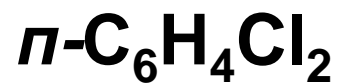
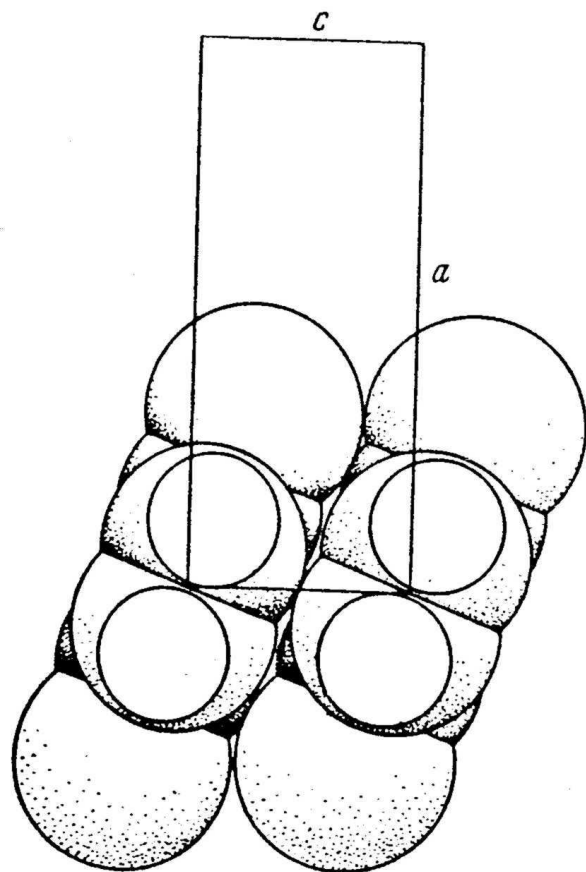
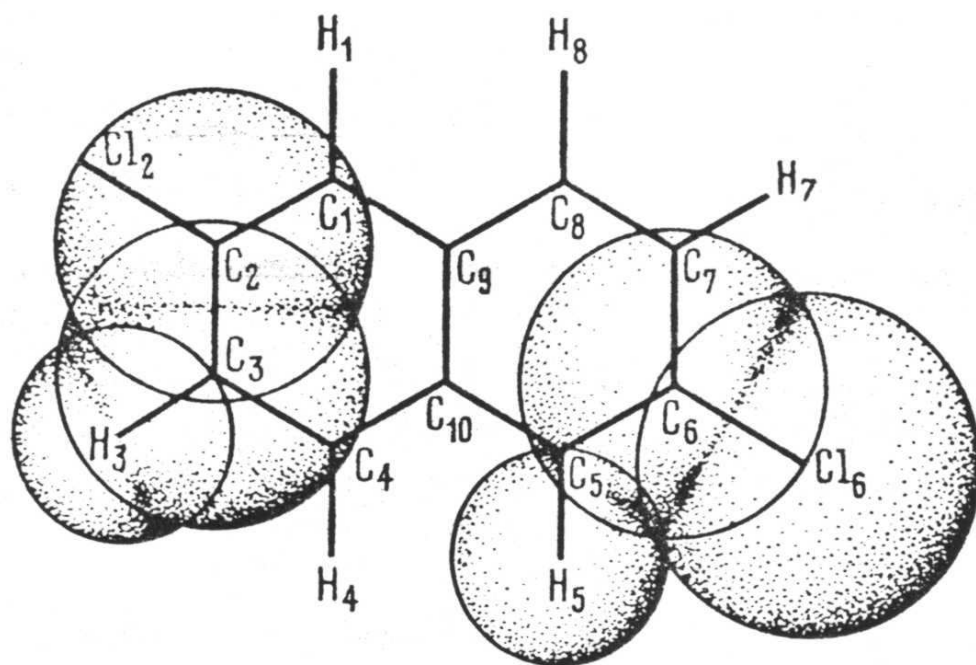


Рис. 1.9. Триазид циануровой кислоты. Плотная упаковка в слое *ab*.



Инкременты ван-дер-ваальсова объема для некоторых групп, Å³



C(sp²)	8.4
HC(sp²)	14.7
HC(sp³)	11.1
CH₂	17.1
CH₃	23.5
NH₂	19.7
...	

Аддитивная модель молекул и кристаллов

Высокосимметричные молекулы: метан

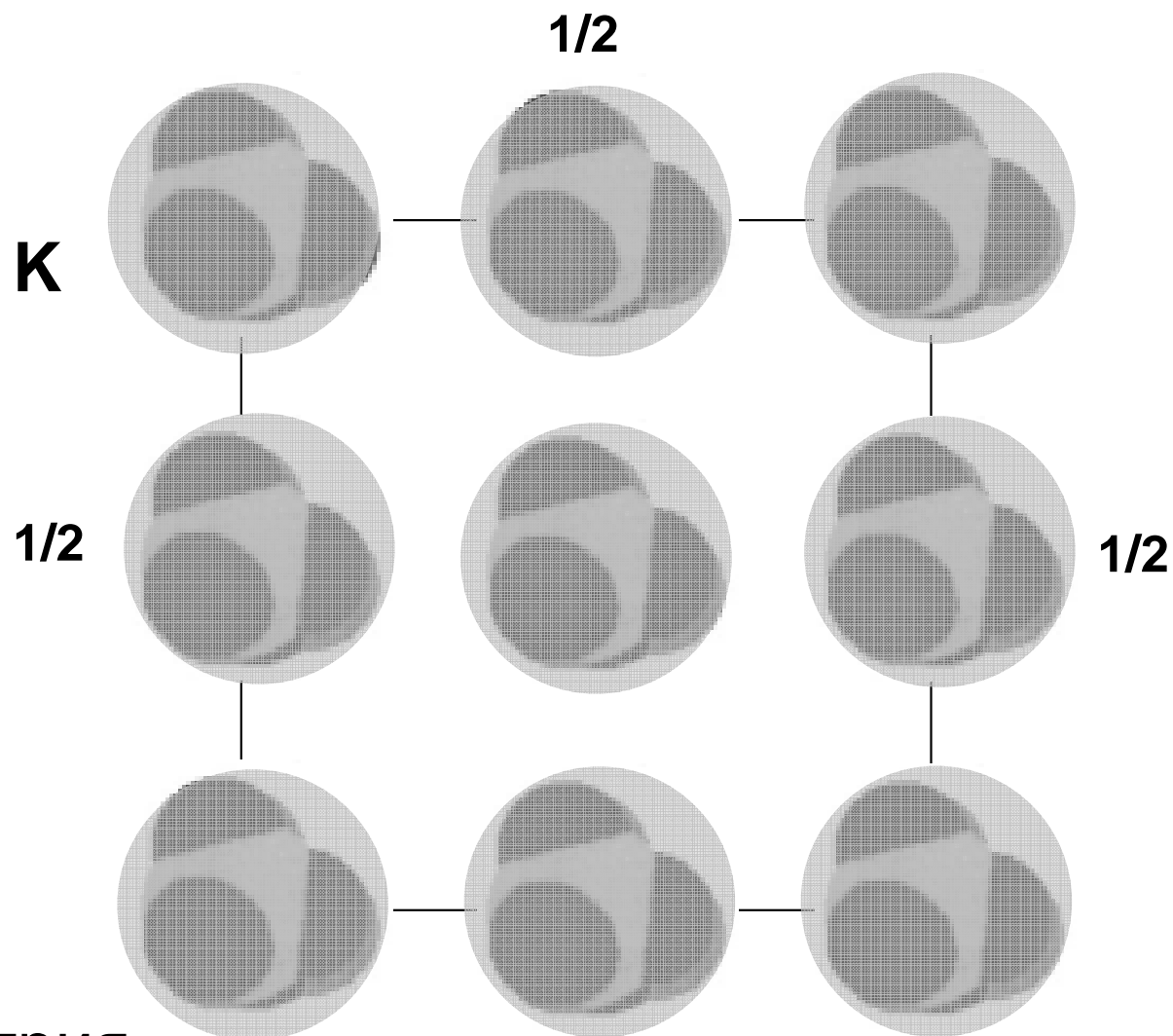
ГЦК-мотив CH_4 :

I: $Fm-3m$, $Z=4$, $20 < T < 80$ К

II: $F-43m$, $Z=4$, $T < 20$ К
(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»

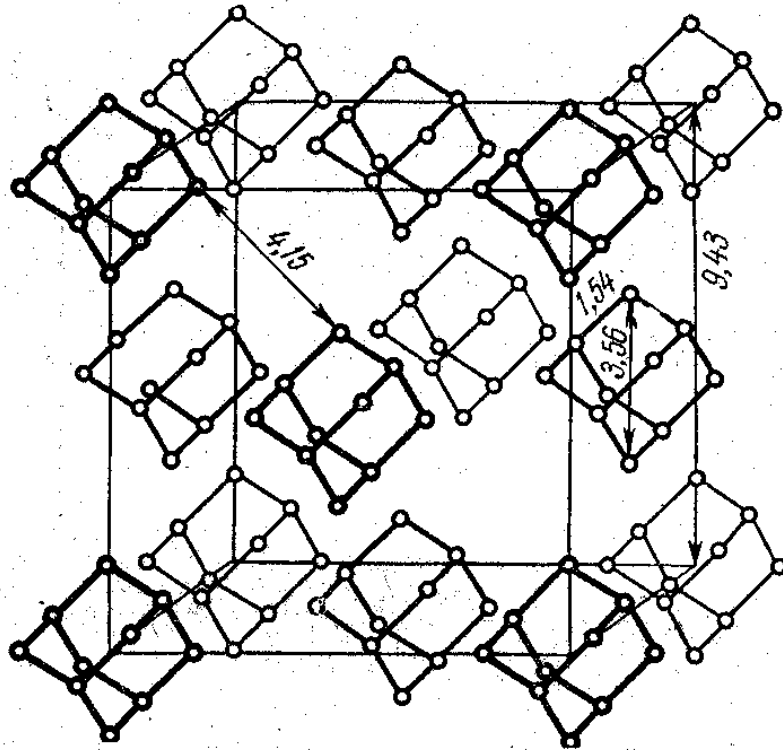


Рис. 1.6. Кристаллическая структура адамантана.
Атомы Н не показаны.

Уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
 $a=7.02 \text{ \AA}$, $I \bar{4}3m$, $Z=2$

«ОЦК»

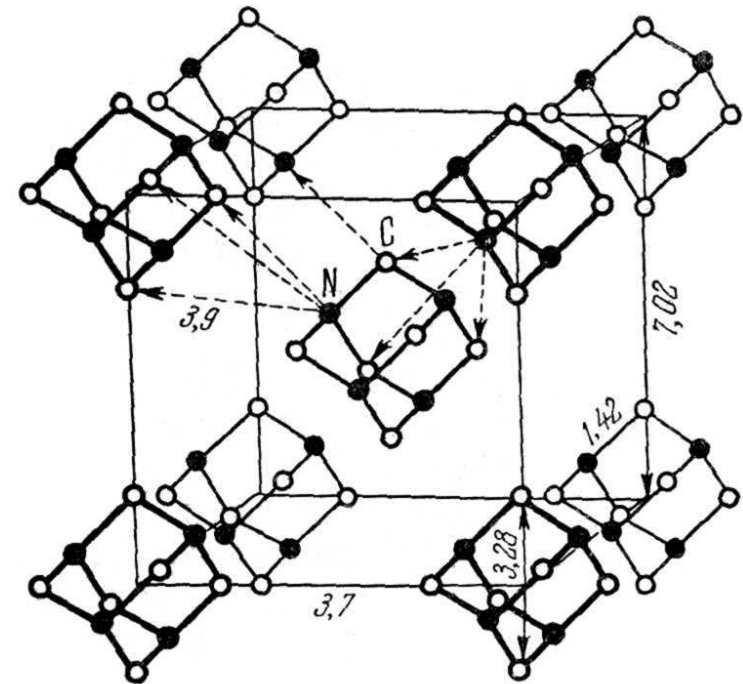


Рис. 1.14. Кристаллическая структура гекса-
метилентетрамина.
Атомы Н не показаны.

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

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

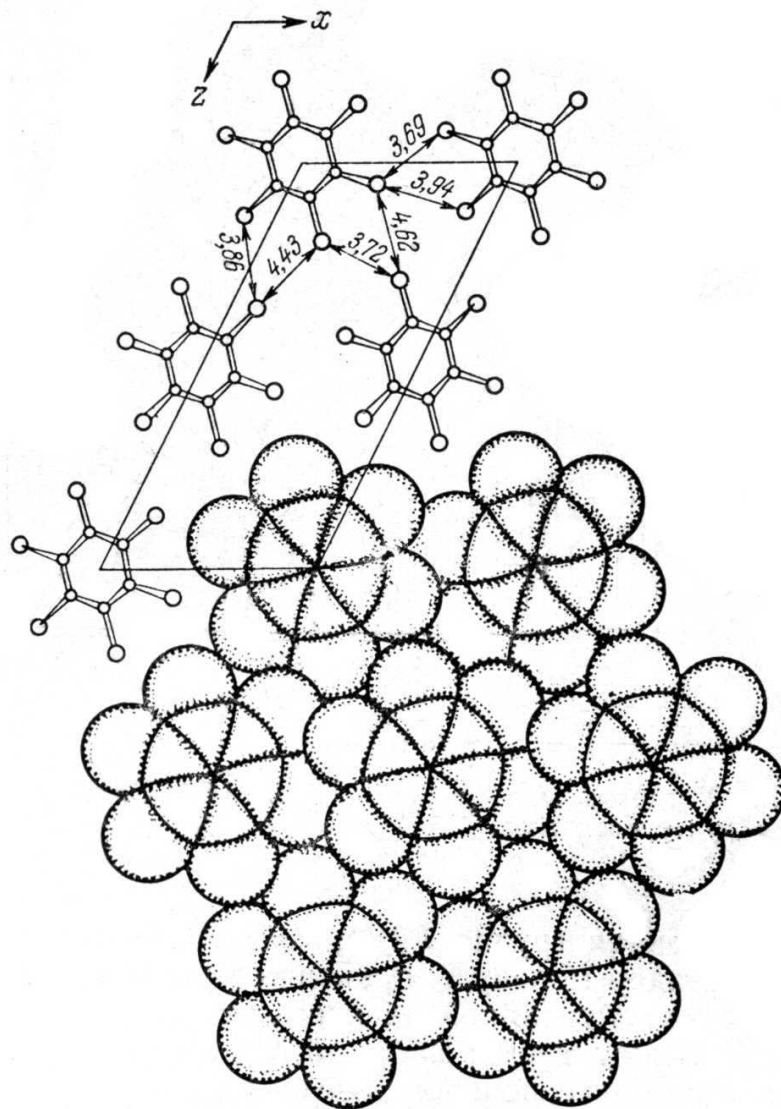
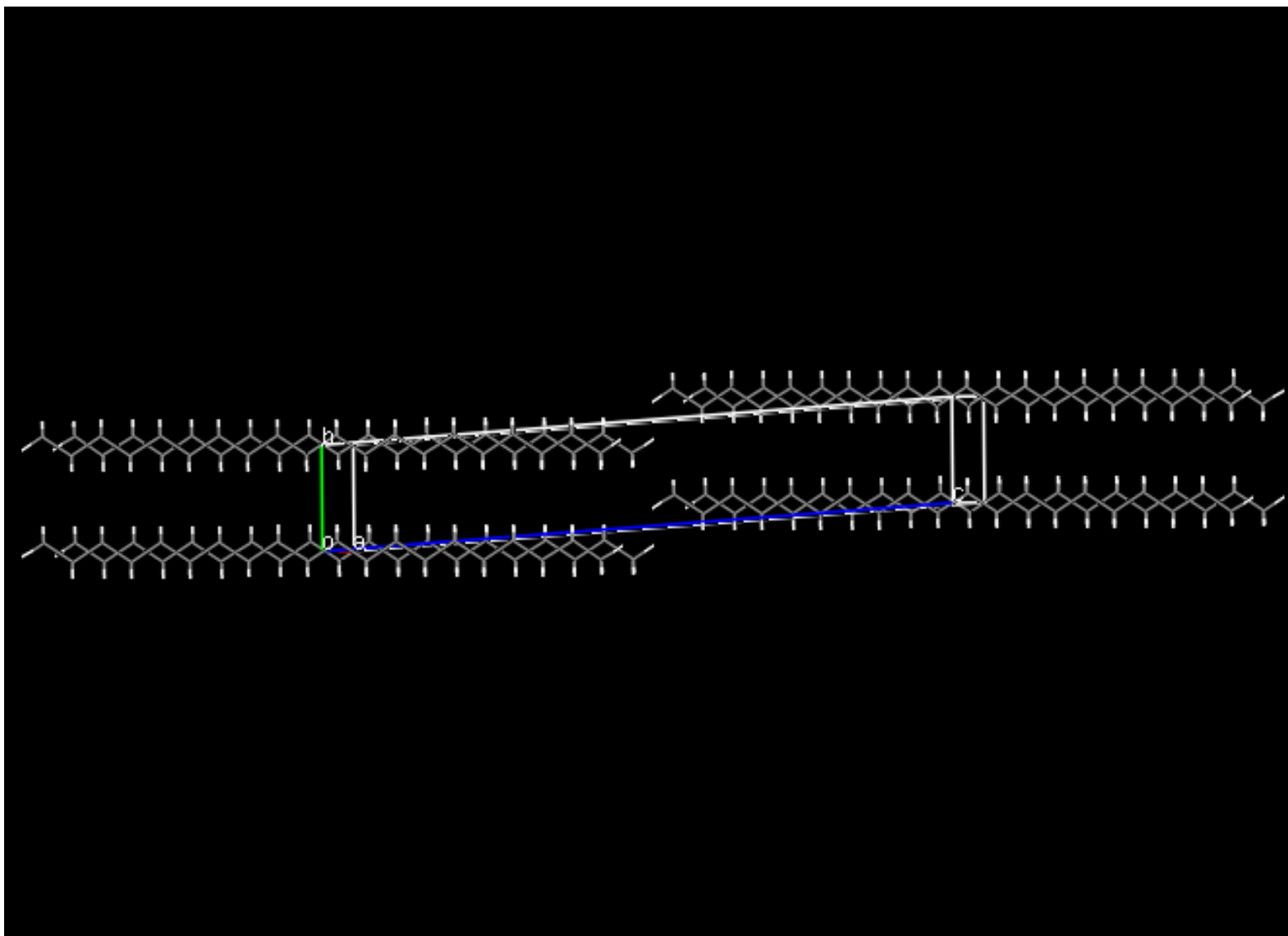


Рис. 1.3. Проекция xOz структуры гексахлорбензола.

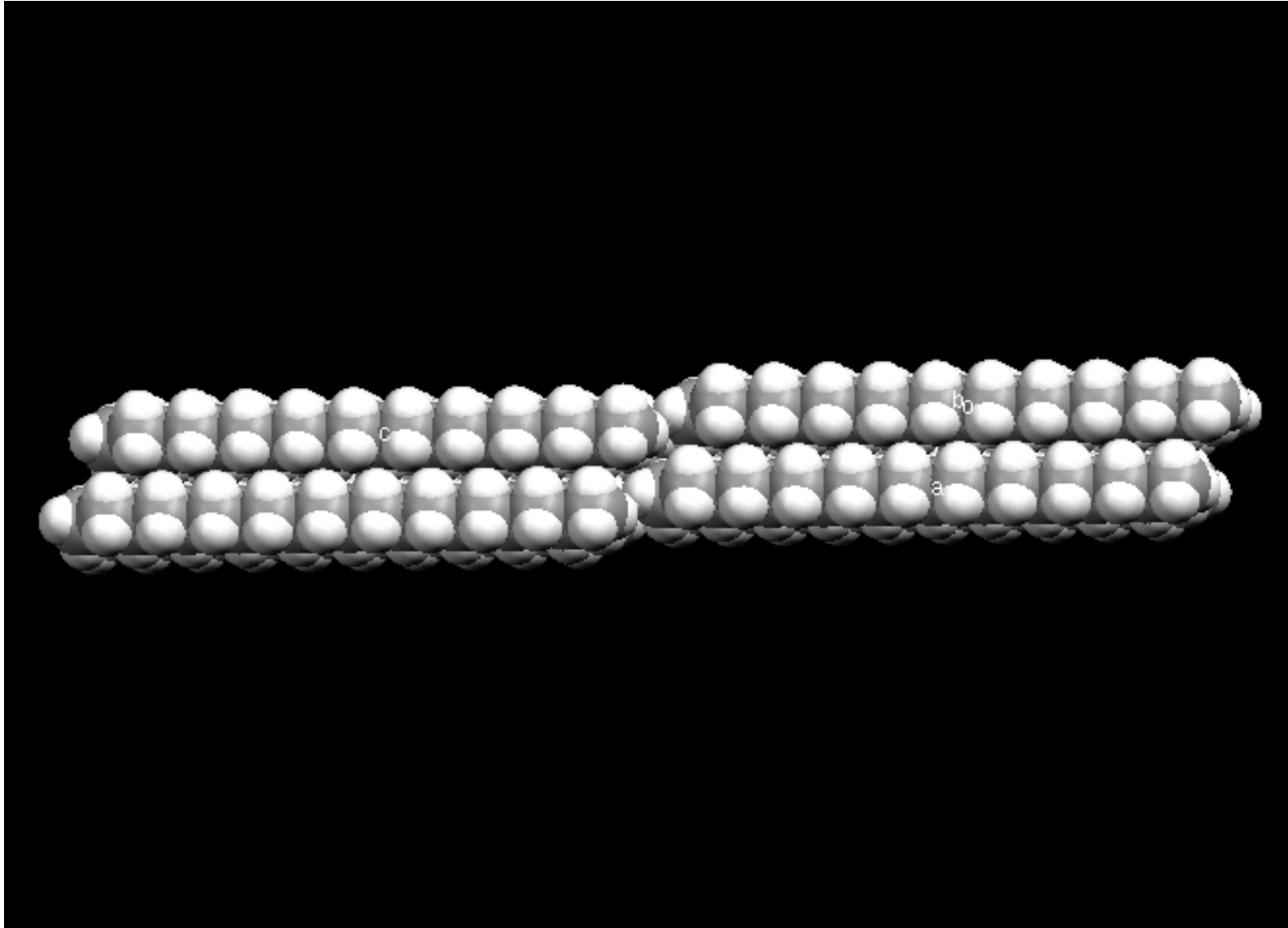
Вытянутые молекулы: *n*-алканы C_nH_{2n+2}

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

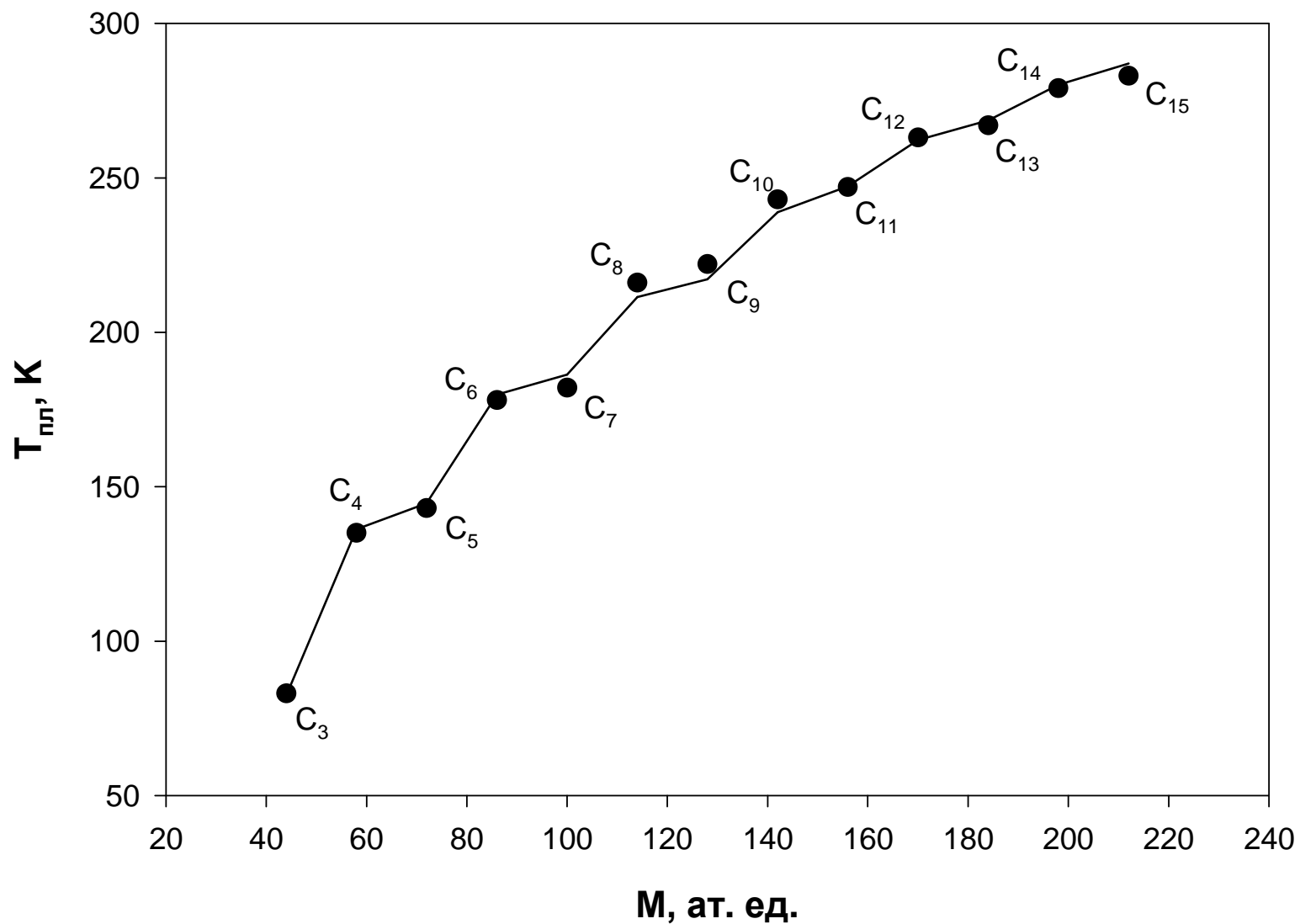
n - $C_{30}H_{62}$: $Pbca$, $Z=4$, $a=9.76$, $b=7.34$, $c=81.60 \text{ \AA}$



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



Альтернирование $T_{пл}$ нормальных алканов («четные» упакованы лучше «нечетных»)



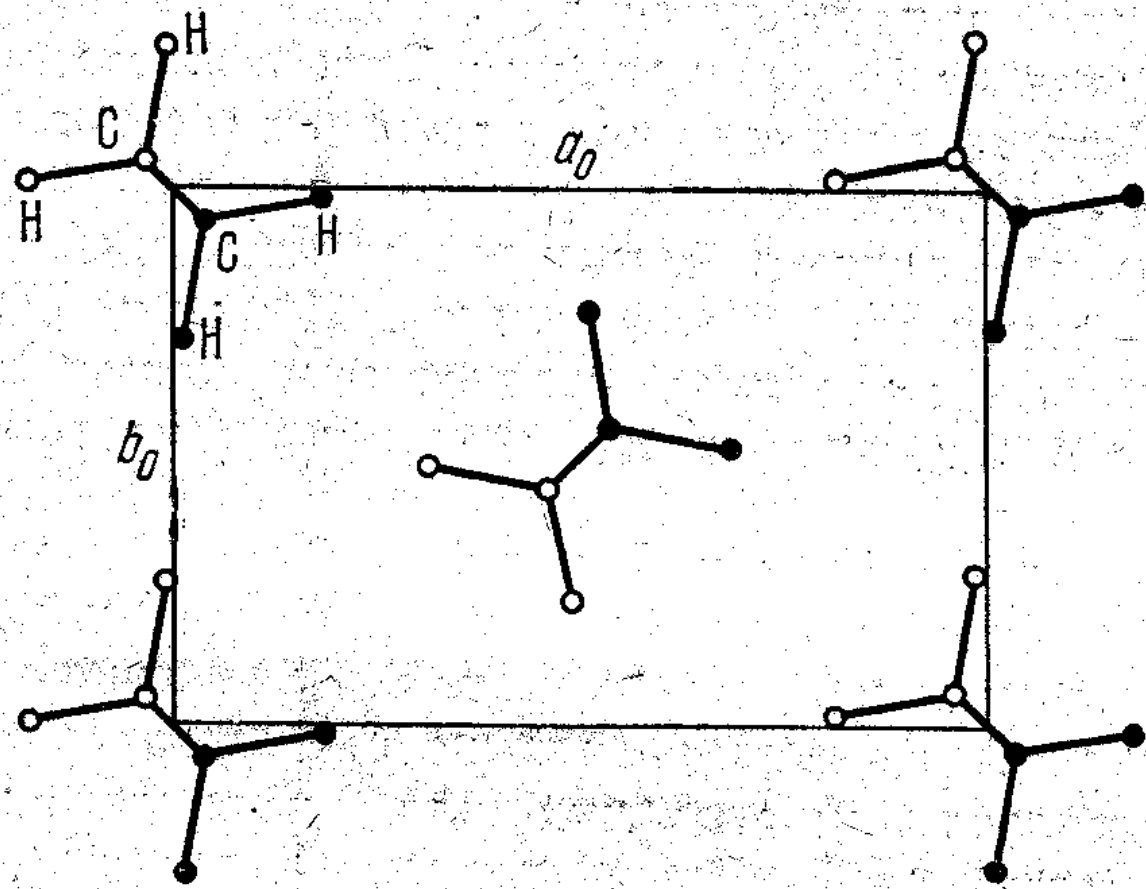


Рис. 1.40. Грань a_0b_0 ромбической ячейки парафина.
Оси молекул перпендикулярны к чертежу.

ротационная
мезофаза
(вращение молекул
вокруг оси цепочки)

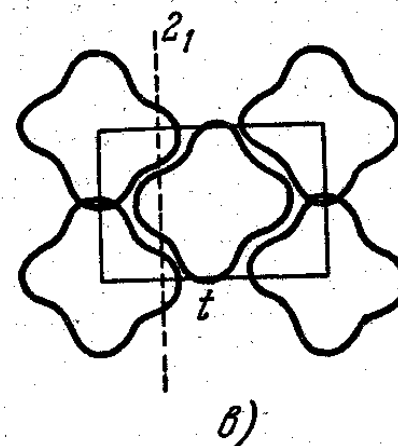
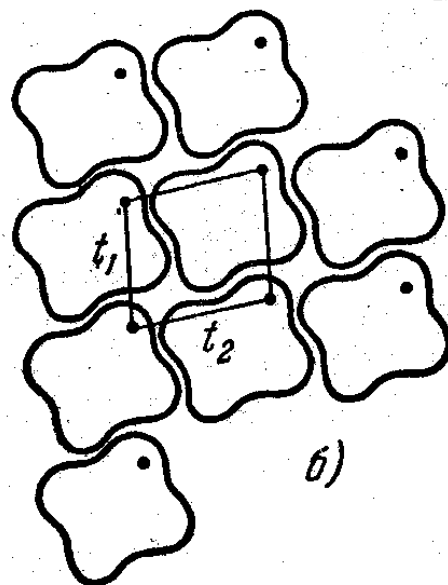
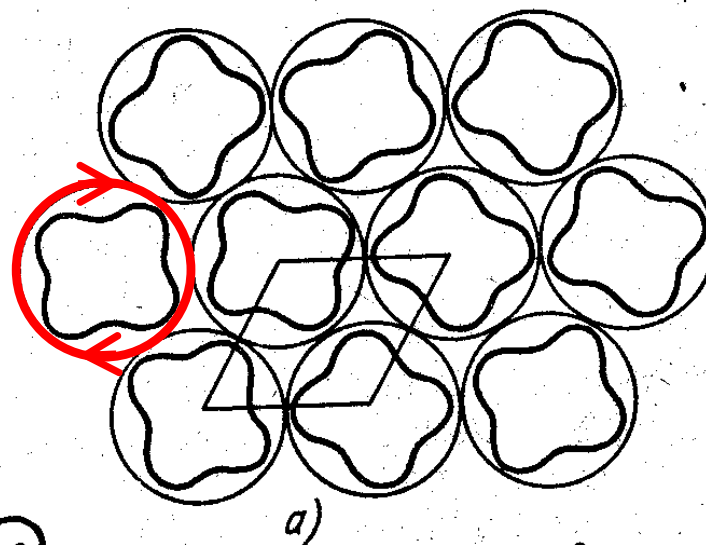
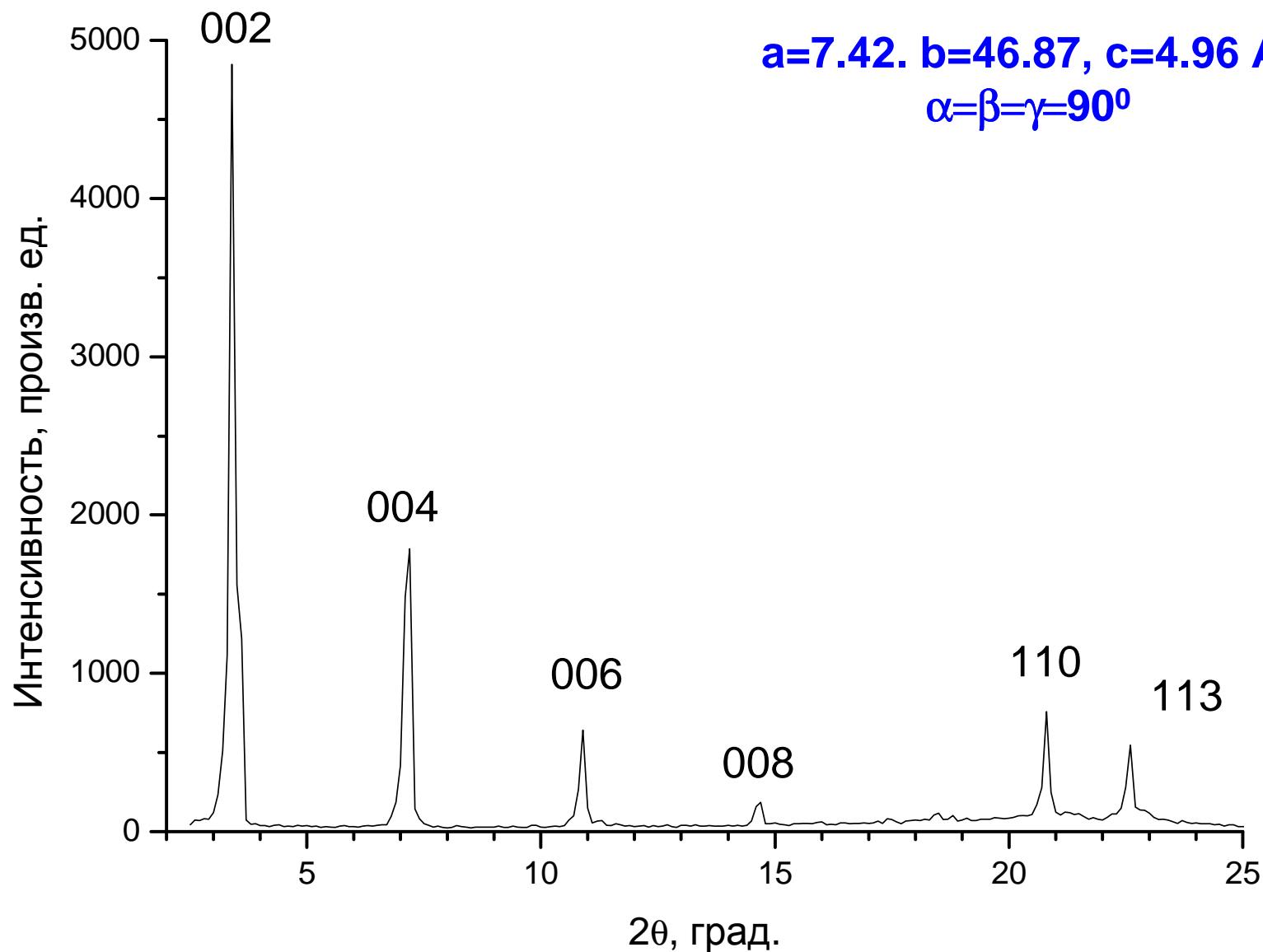


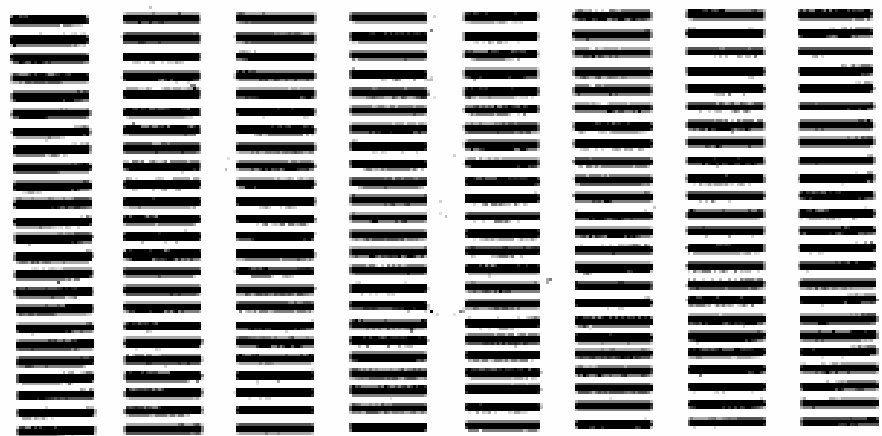
Рис. 1.43. Три возможных типа плотной упаковки сечений цепочечных молекул:
а) гексагональная, б) косоугольная, в) прямоугольная ячейки.

Дифрактограмма ротационной фазы $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ ($< 22\text{ }^\circ\text{C}$)

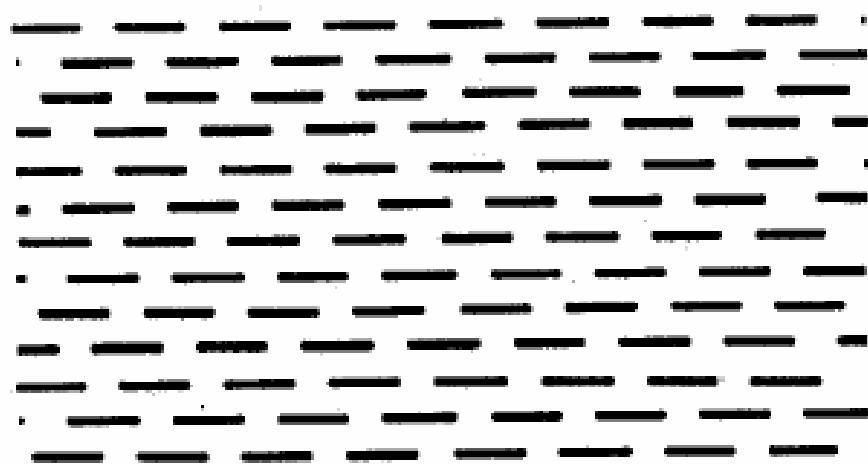
А.В.Дашкова, курсовая работа, 2007



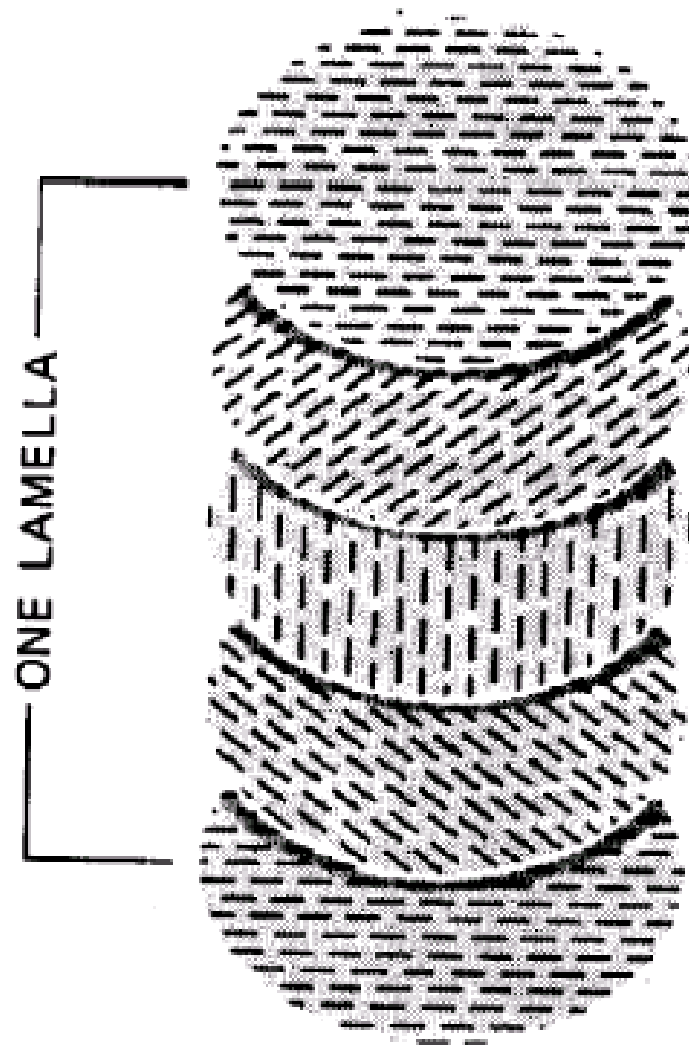
Другой тип мезофазы: жидкие кристаллы (элементы дальнего порядка в ориентации молекул)



smectic **сметические ЖК**

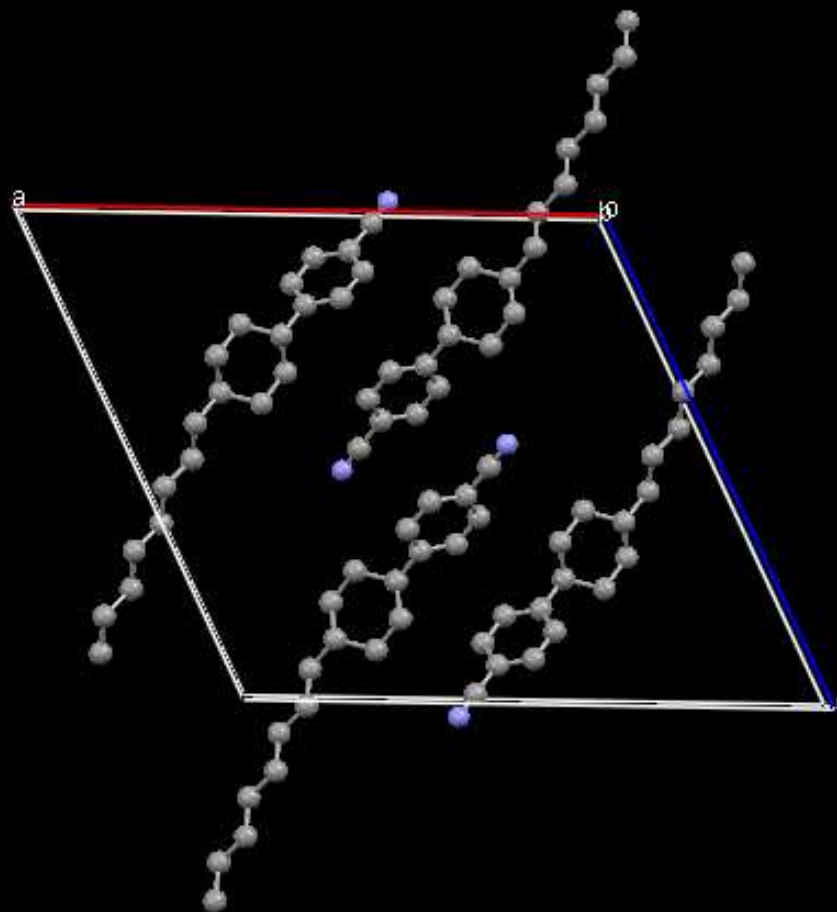


nematic
нематические ЖК



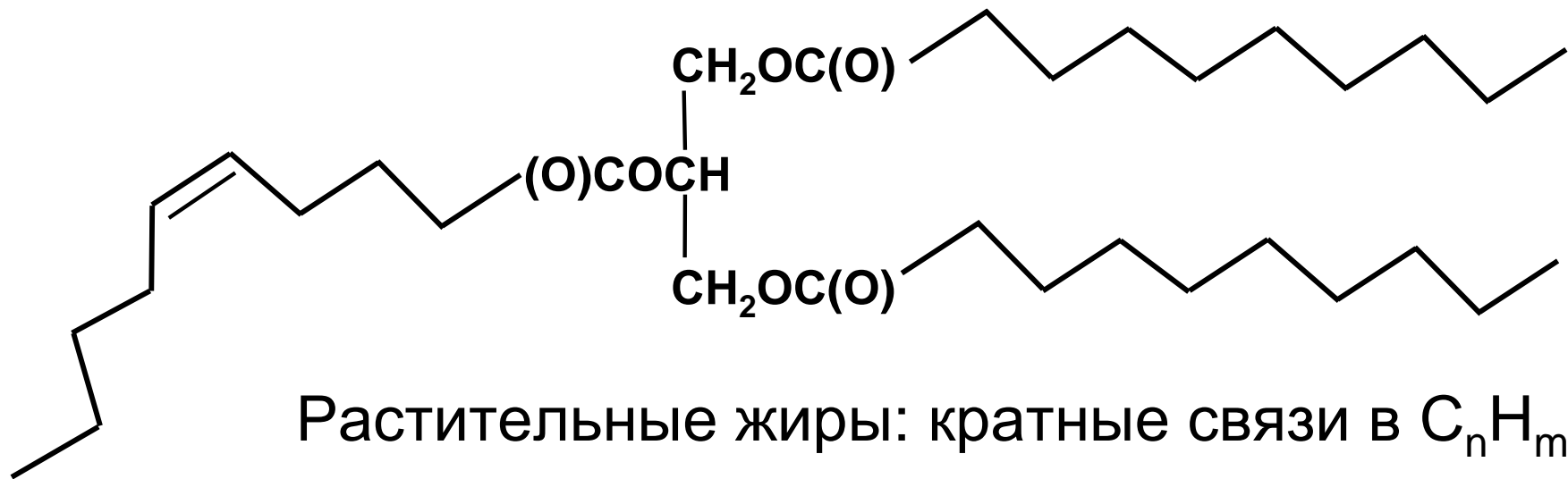
cholesteric
холестерические ЖК

Предшественник ЖК-фазы:
кристалл $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$



$T_{пл}$ маргарина: упаковка C_nH_m -цепочек

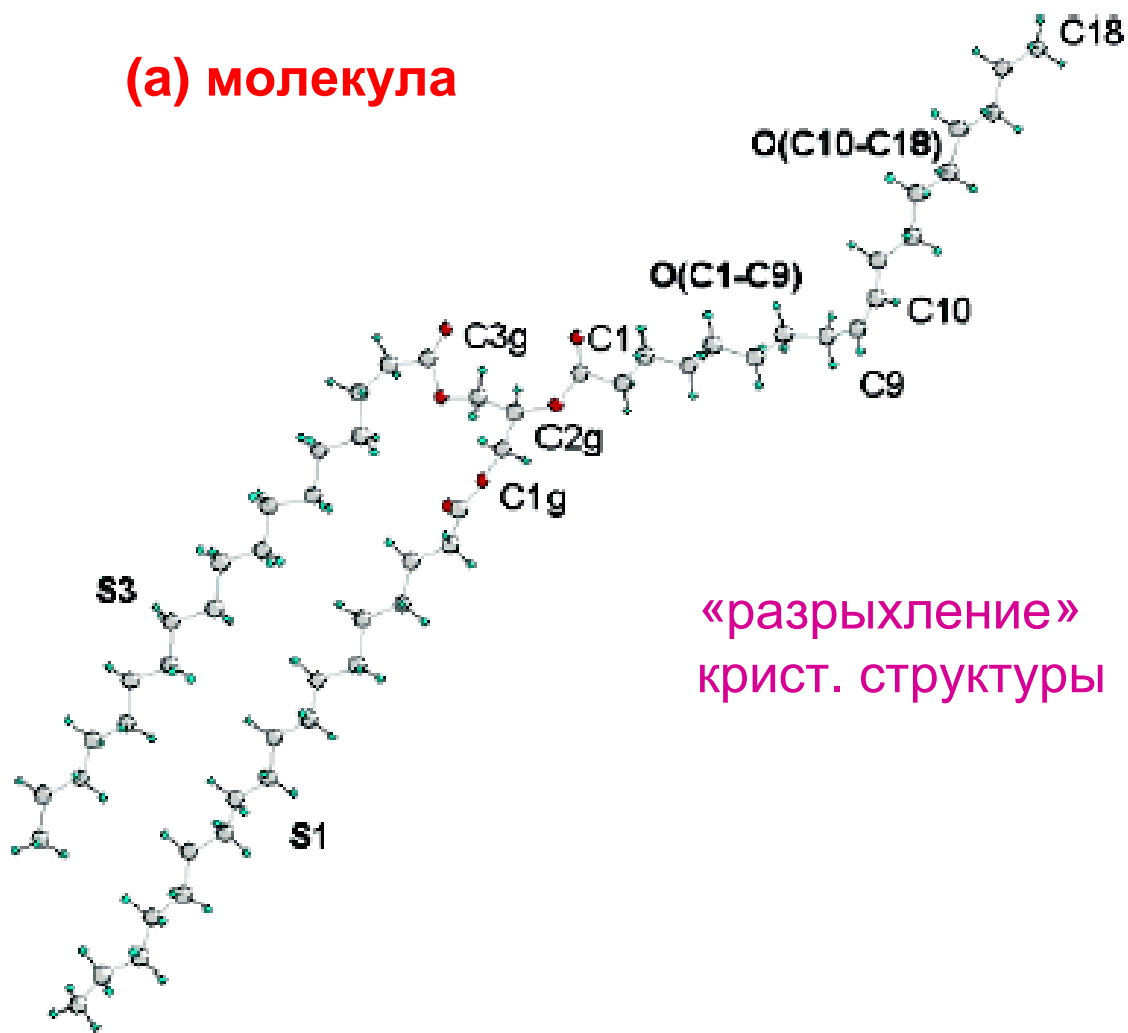
Животные жиры: предельные трансостидные $n-C_nH_{2n+1}$,
конформация «камертона» (tuning-fork),
упаковка цепочек плотная, $T_{пл}$ выше



Растительные жиры: кратные связи в C_nH_m
– «надлом» цепочки, разрыхление упаковки,
снижение температуры плавления

**Способ повысить $T_{пл}$ –
гидрогенизация растительных жиров (МАРГАРИН)**

(а) молекула



«разрыхление»
крист. структуры

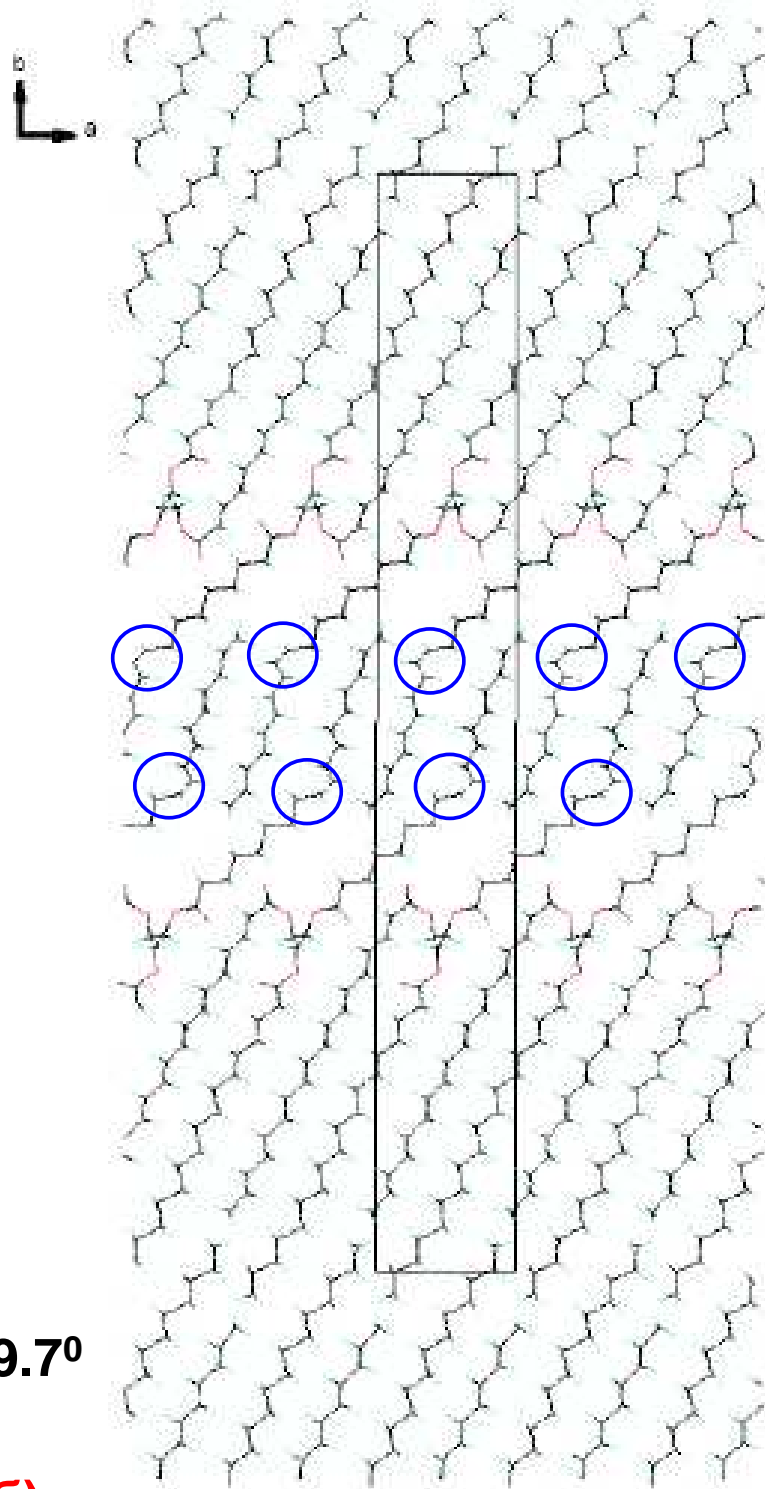


Кристаллический компонент шоколада:



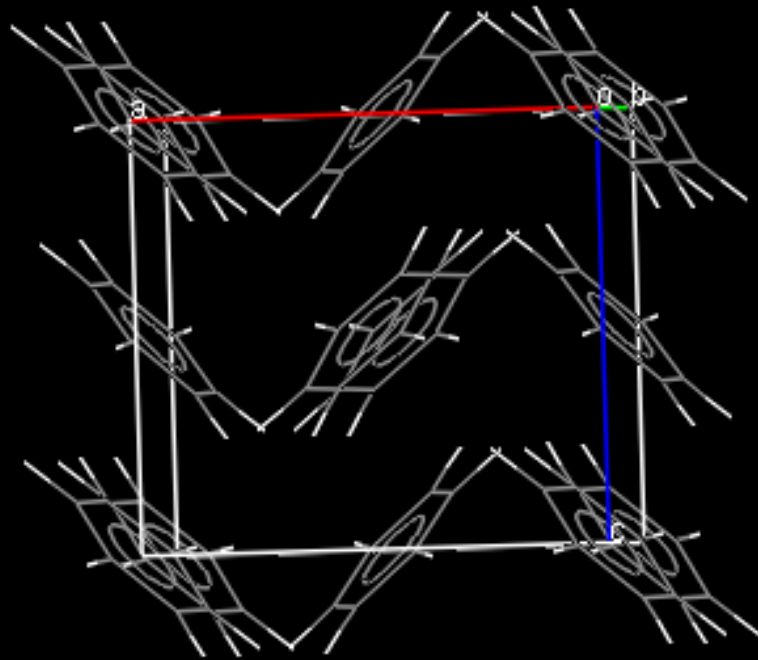
$a=8.21, b=65.34, c=5.46\text{\AA}, \alpha=87.8, \beta=88.8, \gamma=89.7^\circ$

$P-1, Z=2$

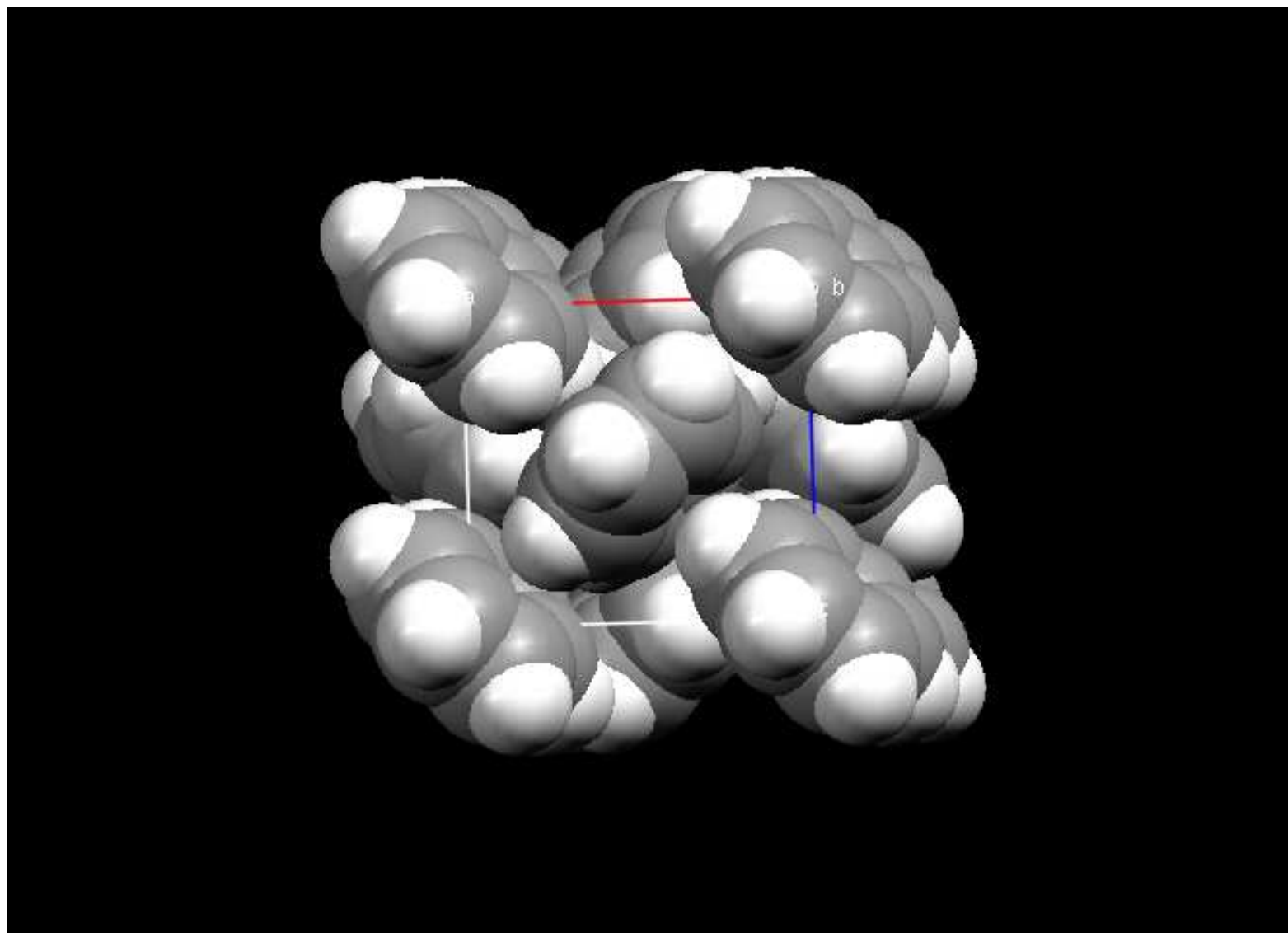


(б) кристаллическая структура

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



Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул C_6H_6

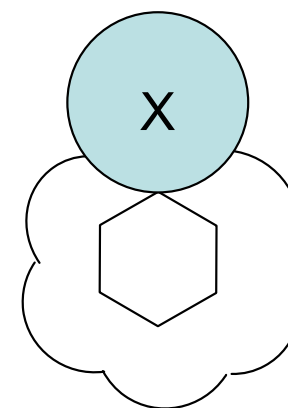
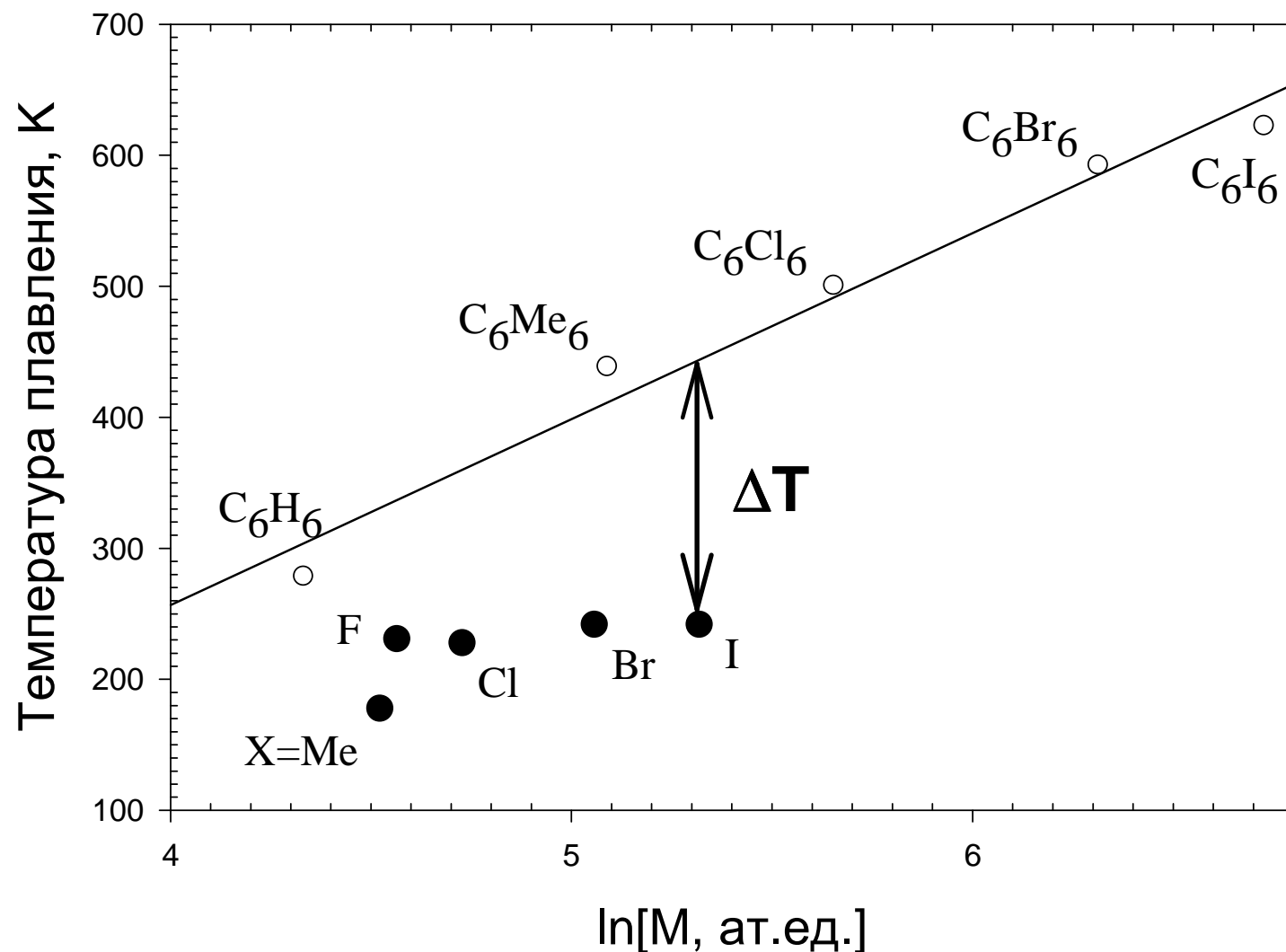


Rbca: псевдо-ГЦК

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

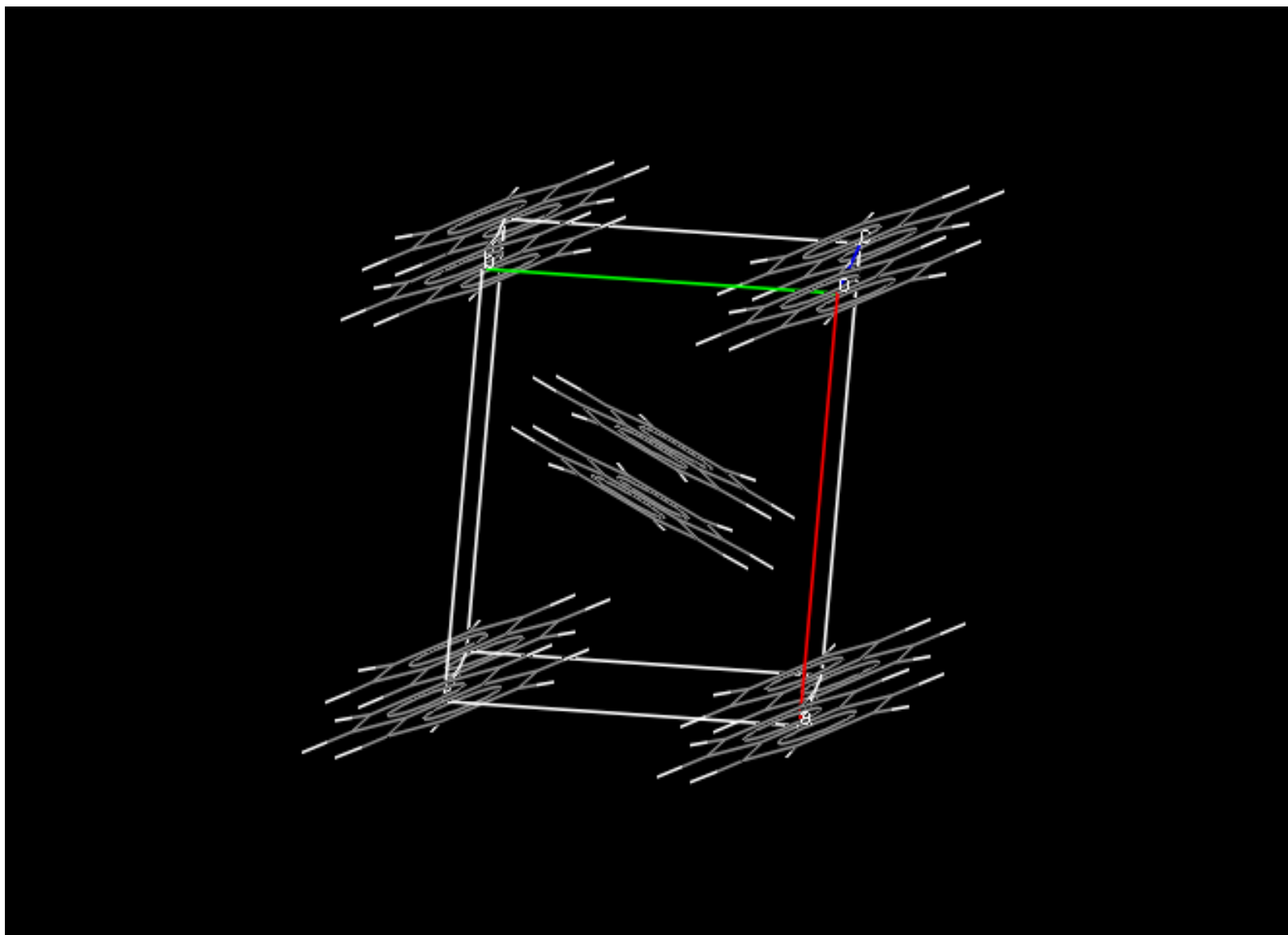
Понижение $T_{пл}$ в монозамещенных бензолах



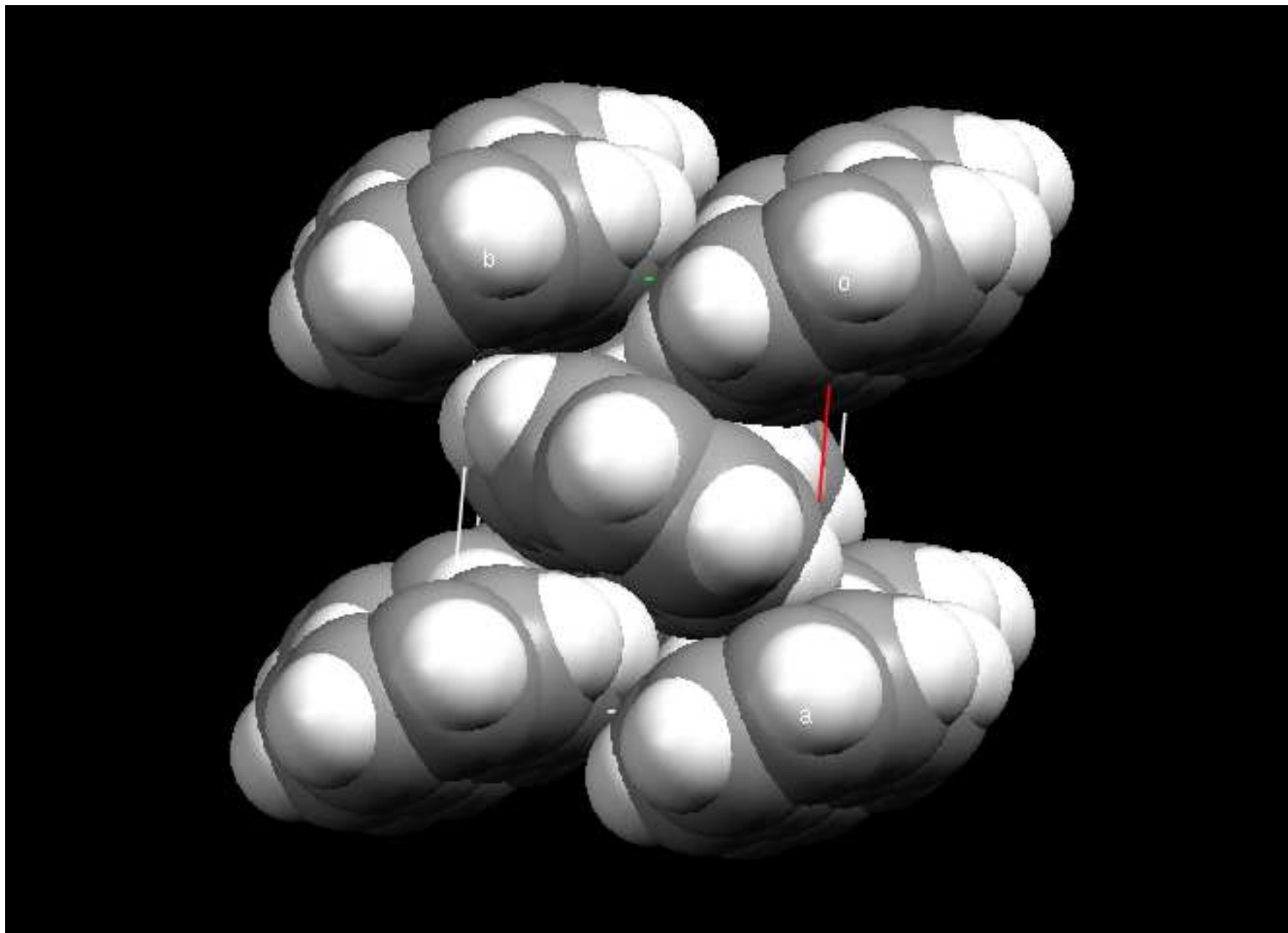
Нафталин $C_{10}H_8$

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

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

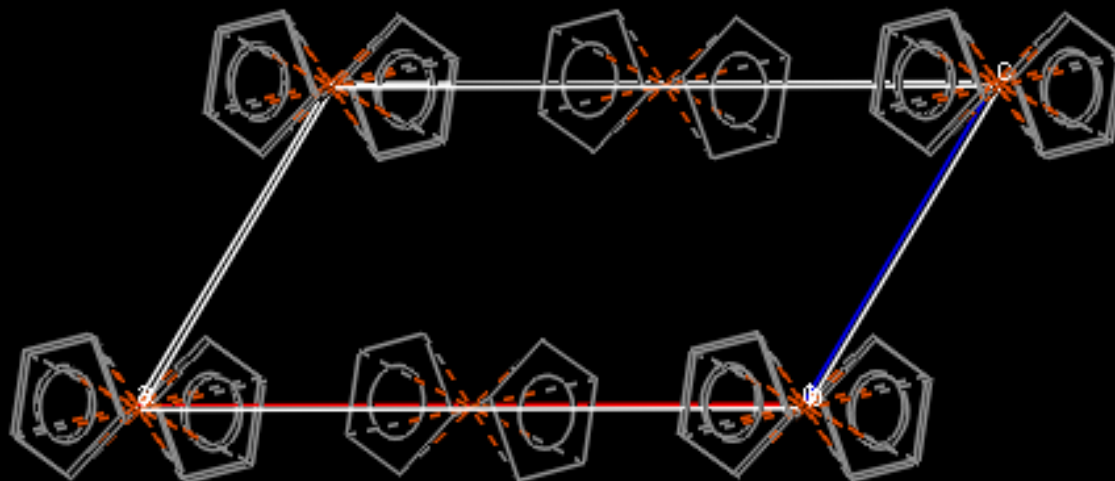


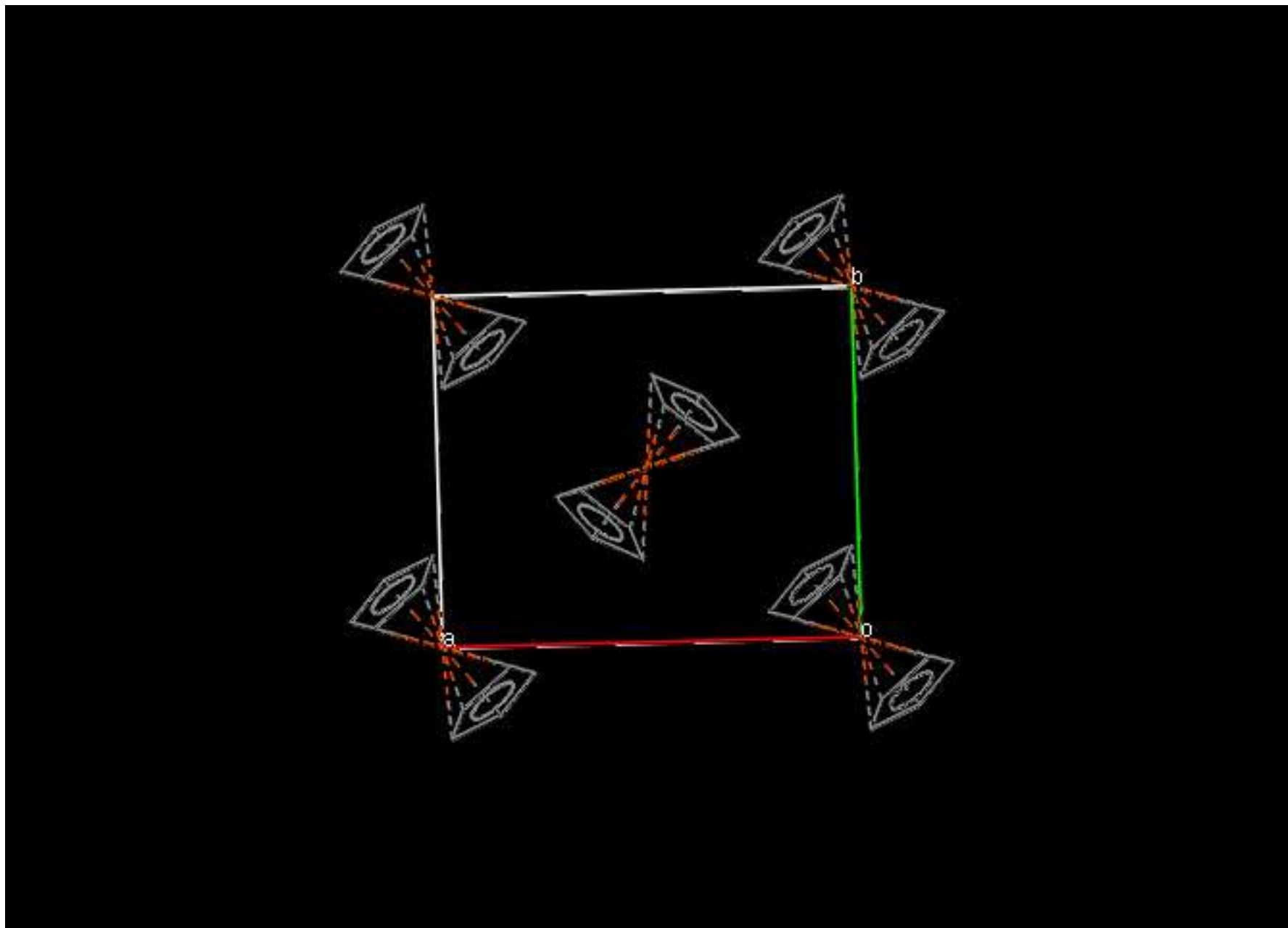
Ван-дер-ваальсовы поверхности молекул нафталина



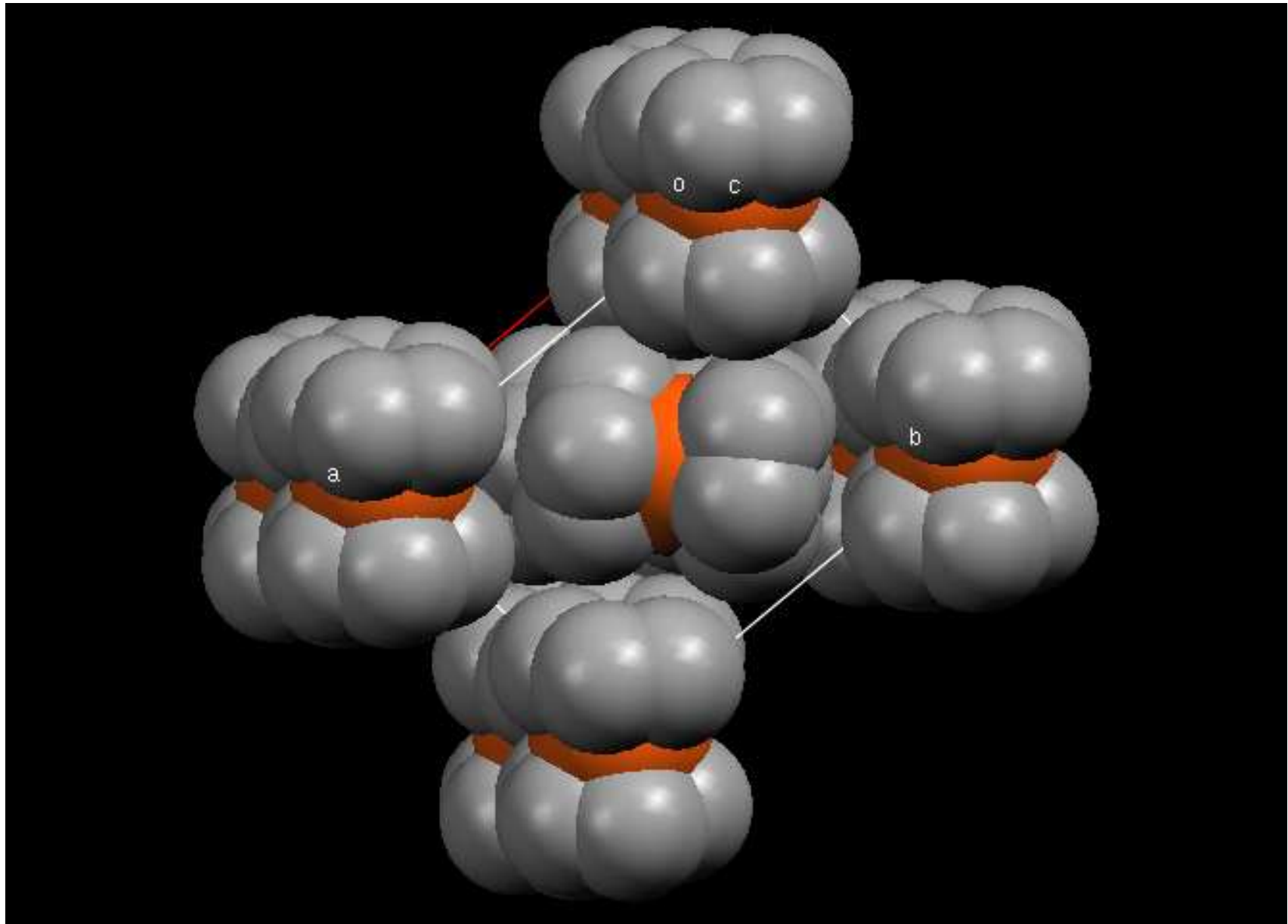
Ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$

$a=10.56$, $b=7.60$, $c=5.95\text{\AA}$, $\beta=121.0^\circ$, $P2_1/a$, $Z=2$





Молекулы в шахматной конформации (D_{5d}) в позициях $\bar{1}$



Упаковка низкосимметричных молекулярных «тел»

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

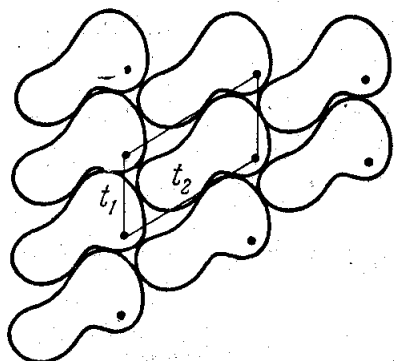


Рис. 1.16. Плотный слой симметрии $p1$.

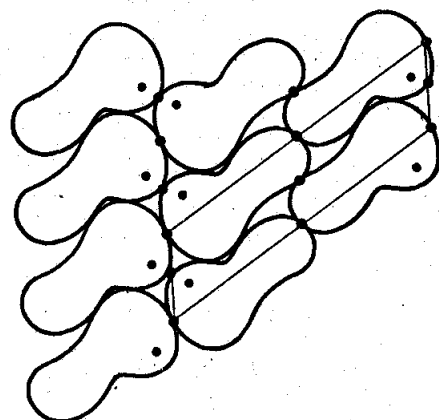


Рис. 1.17. Плотный слой симметрии $p2$.

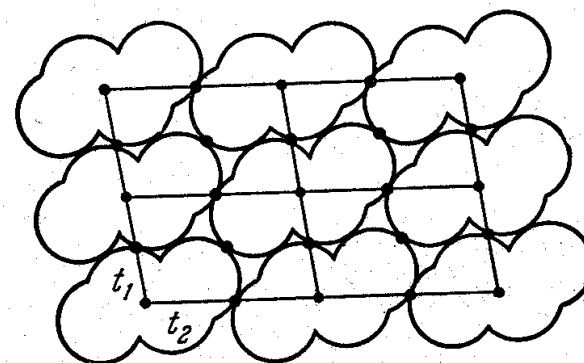


Рис. 1.30. Слой симметрии $p2$ из центросимметричных фигур.

Плотная упаковка в слое

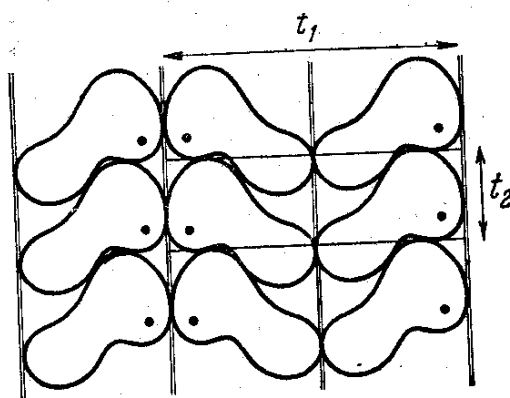


Рис. 1.18. Слой симметрии pm .

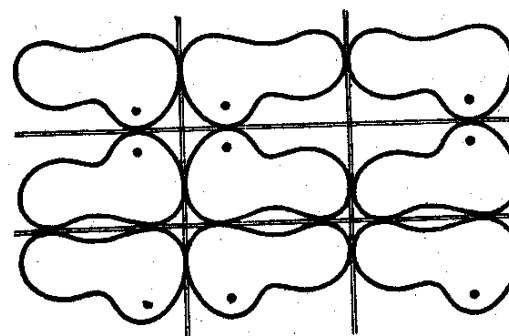


Рис. 1.19. Слой симметрии pmm .

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

$P2_1/c$ (36%)

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

$P2_12_12_1$ (8.6%)

$C2/c$ (7.7%)

$P2_1$ (5.6%)

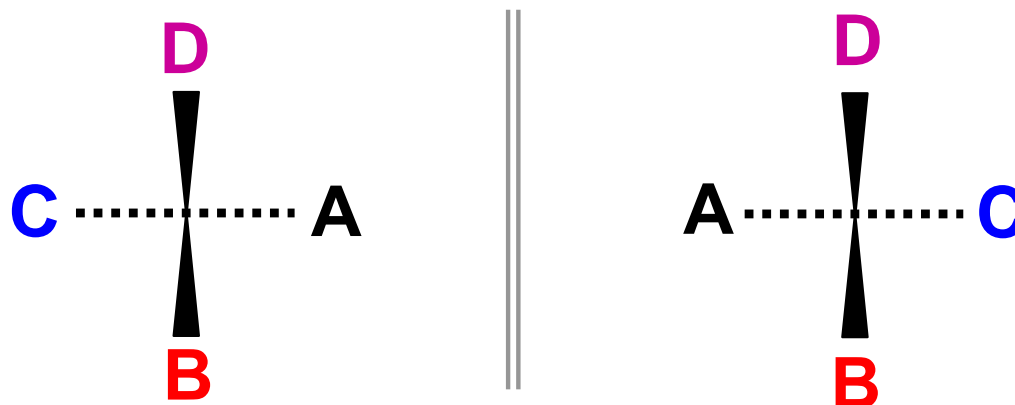
**кристаллы
оптических
изомеров**

Кристаллы оптических изомеров

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

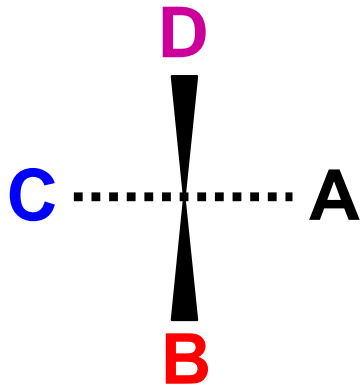
Хиральная фигура существует в виде «левой» и «правой» форм, которые нельзя совместить в трёхмерном пространстве

(см. лекцию №4)

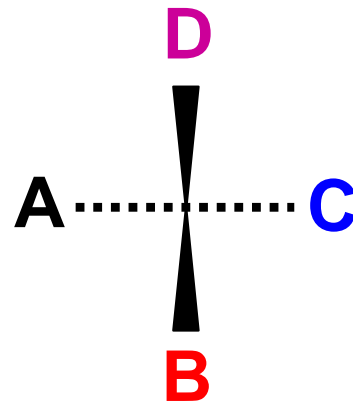


Следствие:

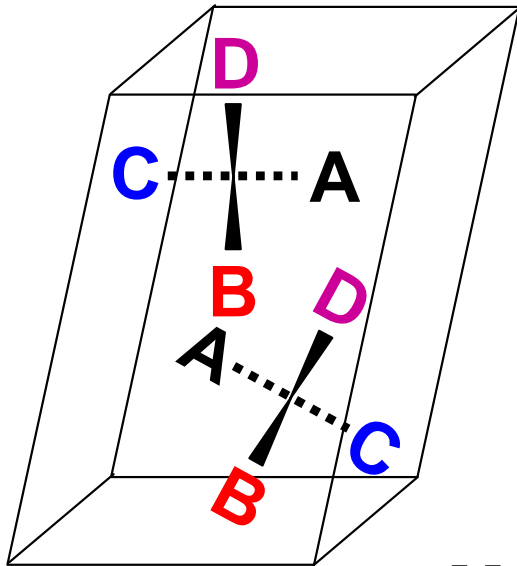
Кристаллы оптических изомеров
(т.е. построенные из хиральных молекул)
относятся **ТОЛЬКО** к «хиральным» пространственным группам,
в которых нет центров $\bar{1}$, осей $\bar{4}$ и плоскостей симметрии
(в том числе плоскостей скольжения)



«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)

Моноклинные кристаллы (13 групп):

Оптические изомеры – **только** в группах $P 2$, $P 2_1$ или $C 2$,
не содержащих плоскостей симметрии

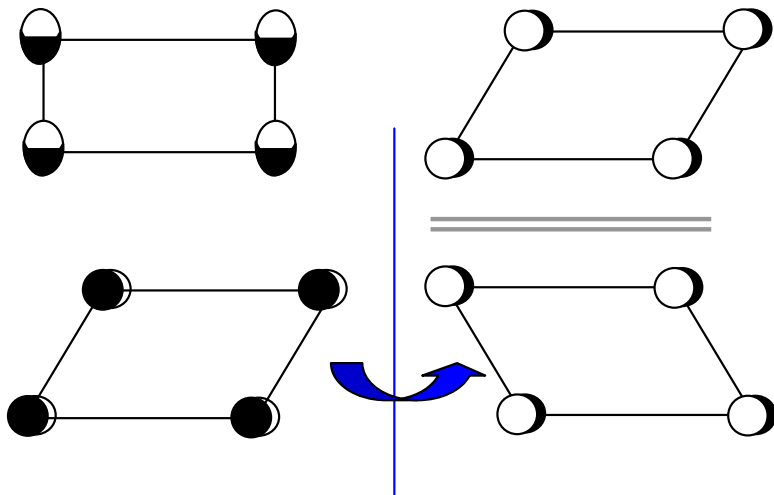
Группа $P 2_1$ предпочтительнее для плотной упаковки

Рацематы – **обычно** в центросимметричных группах

и так далее

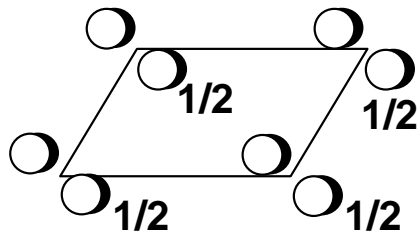
Особенность кристаллов:

возможны хиральные структуры из ахиральных молекул

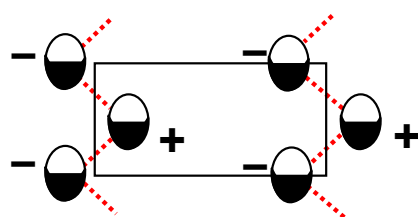


пример: группа $P2$, молекула АВ
на оси 2 ($Z=1$)

хиральная кристаллическая структура
из двухатомных молекул АВ



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

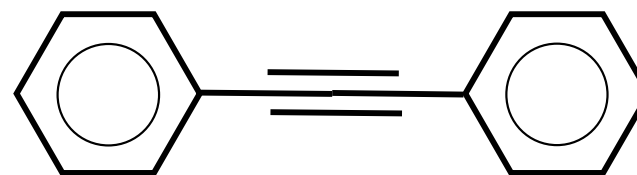
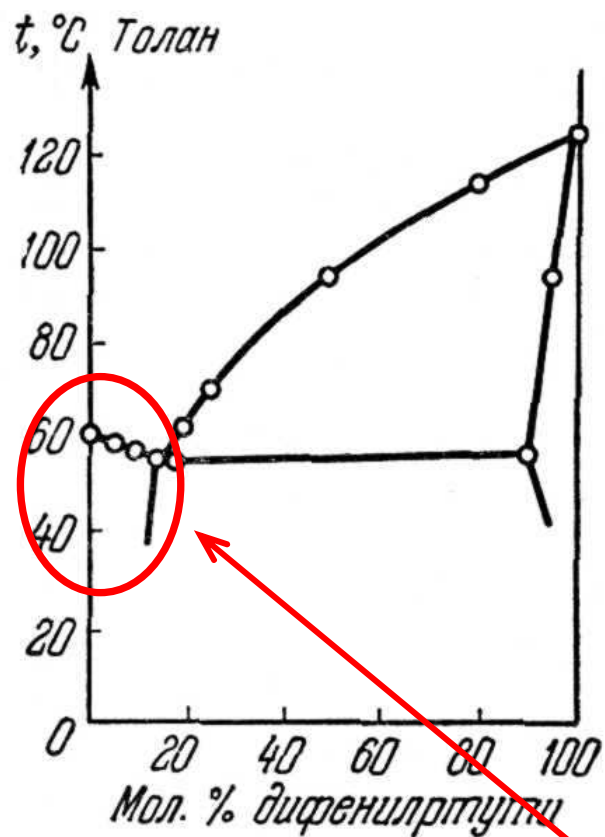


пример 3: $P2_1$, $Z=2$
– также хиральная структура, НО

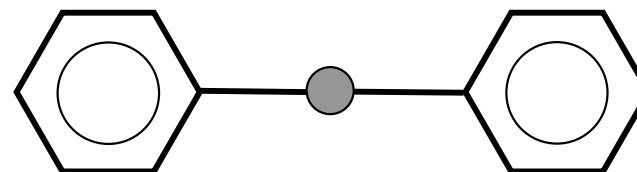
**$P2_1$ предпочтительна для плотной
упаковки молекул «выступ к впадине»**

Смешанные кристаллы: изоморфное замещение.

Условие образования твердого раствора – подобие ван-дер-ваальсовой формы и близость размеров молекул



толан $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$

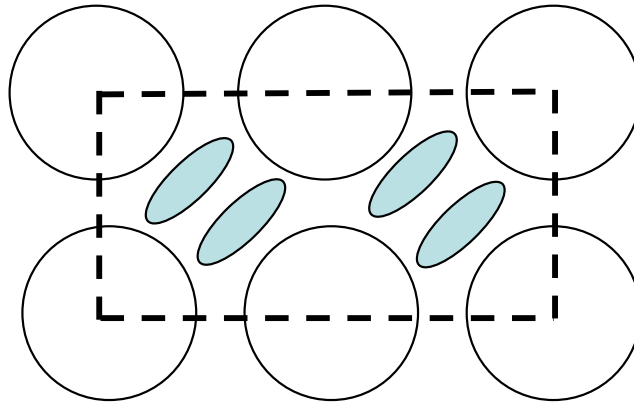


дифенилртуть $C_6H_5-Hg-C_6H_5$

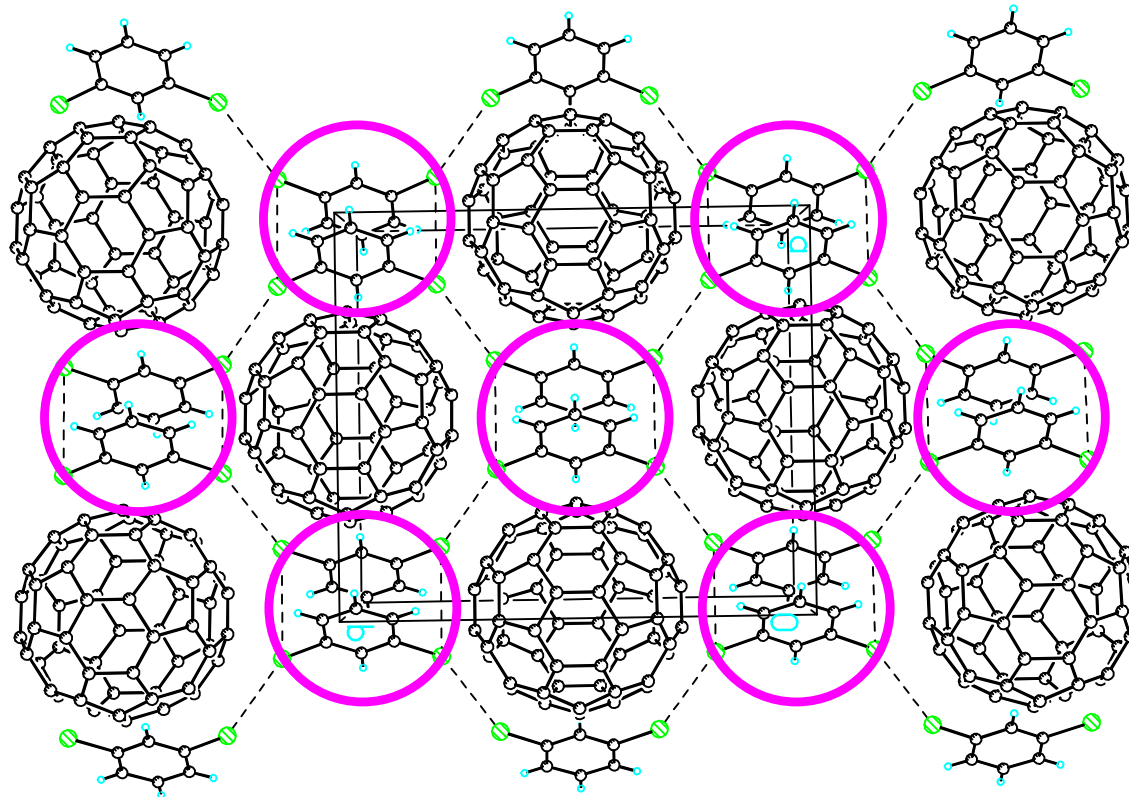
Рис. 1.70. Диаграмма состояния системы толан — дифенилртуть.

область изоморфного замещения молекул $PhC\equiv CPh$ на Ph_2Hg в структуре толана

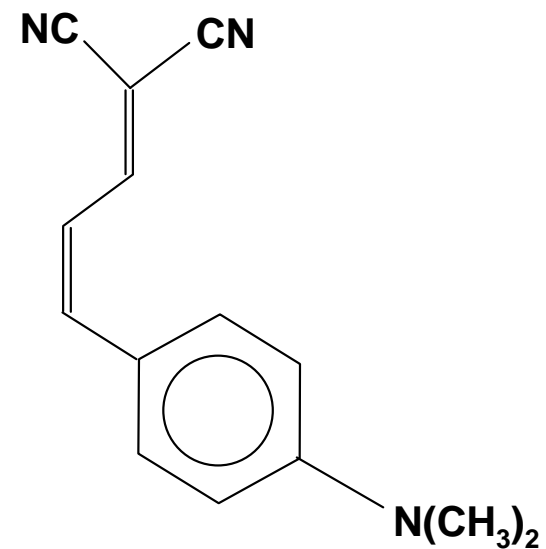
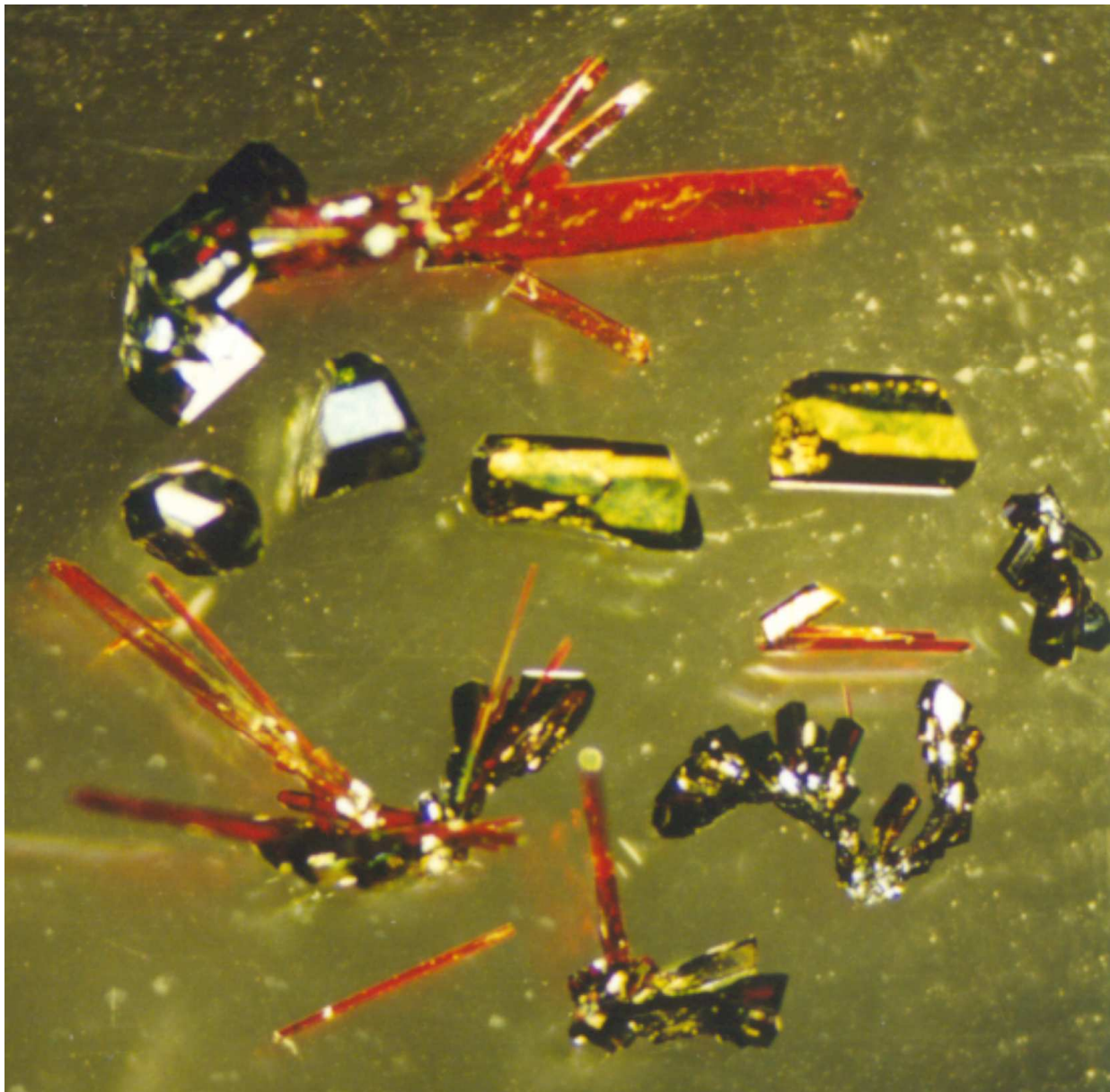
Твердые растворы внедрения: сольваты фуллеренов



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



Полиморфные модификации 1,1-дициано-4-(4-диметиламинофенил)-1,3-бутадиена



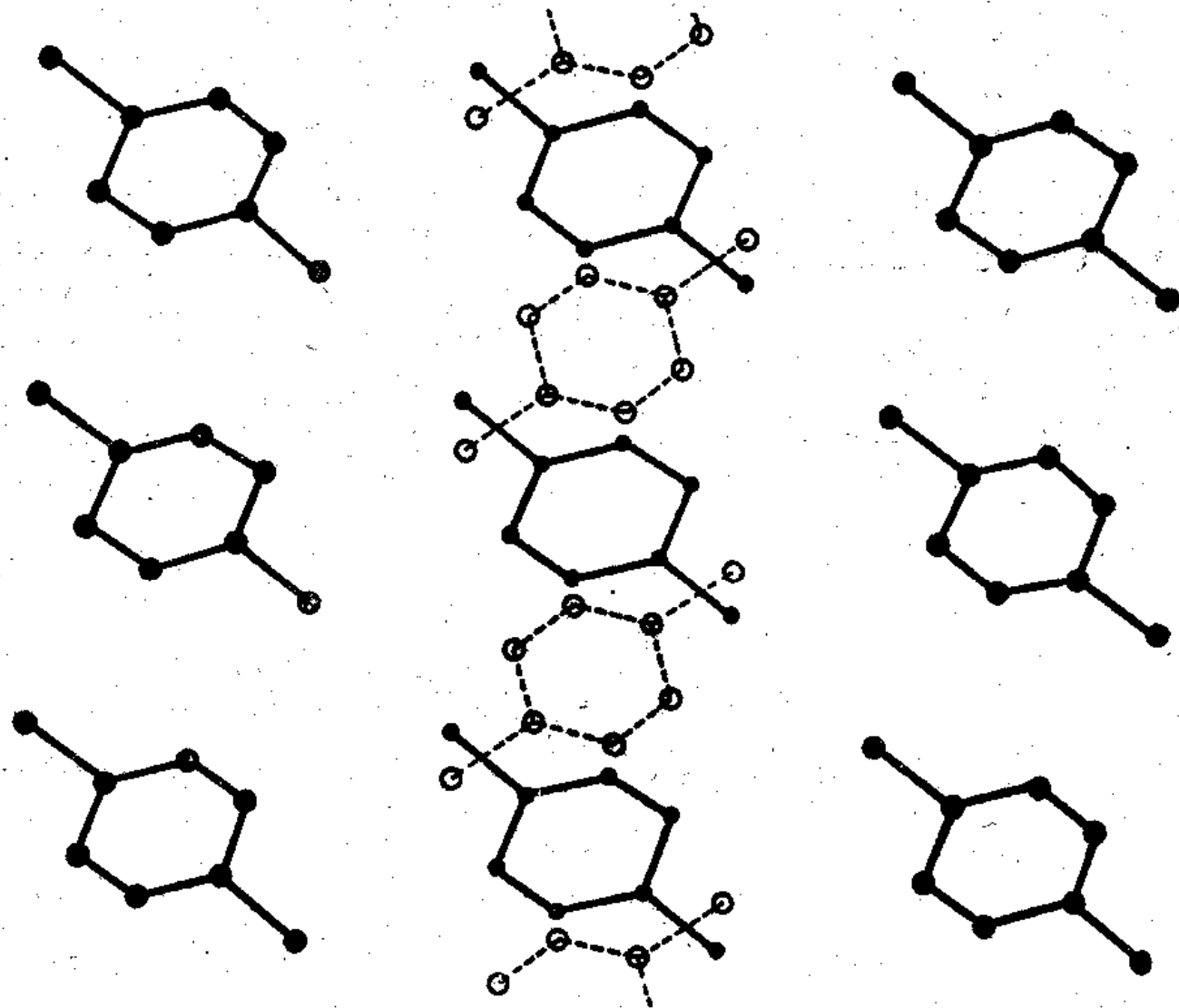
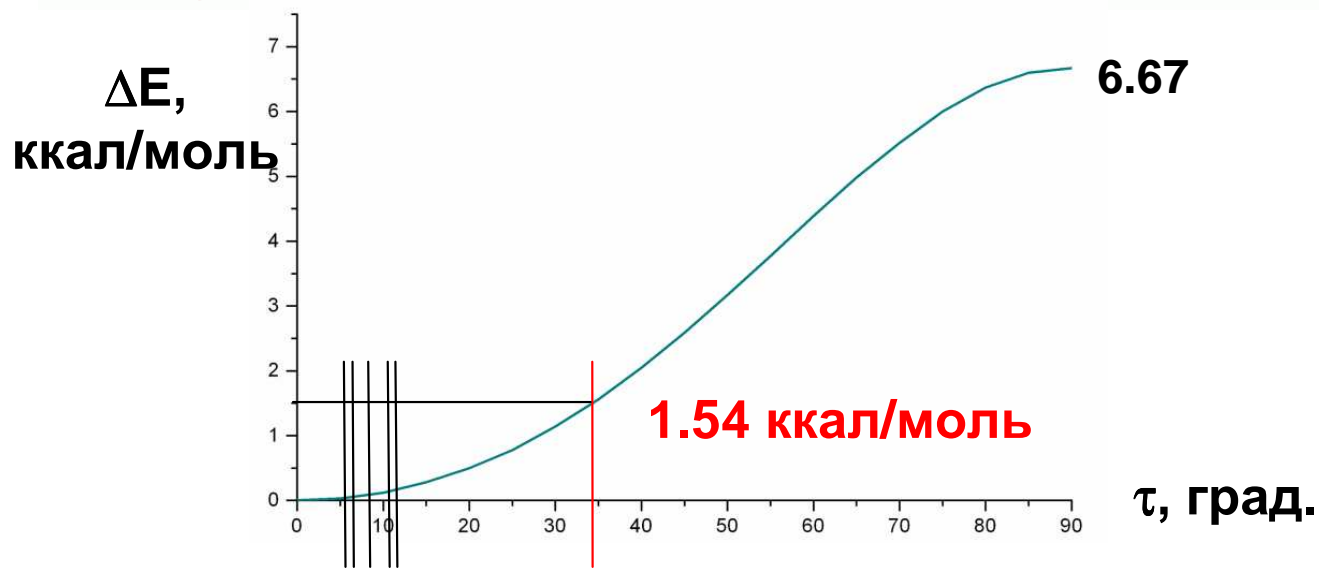
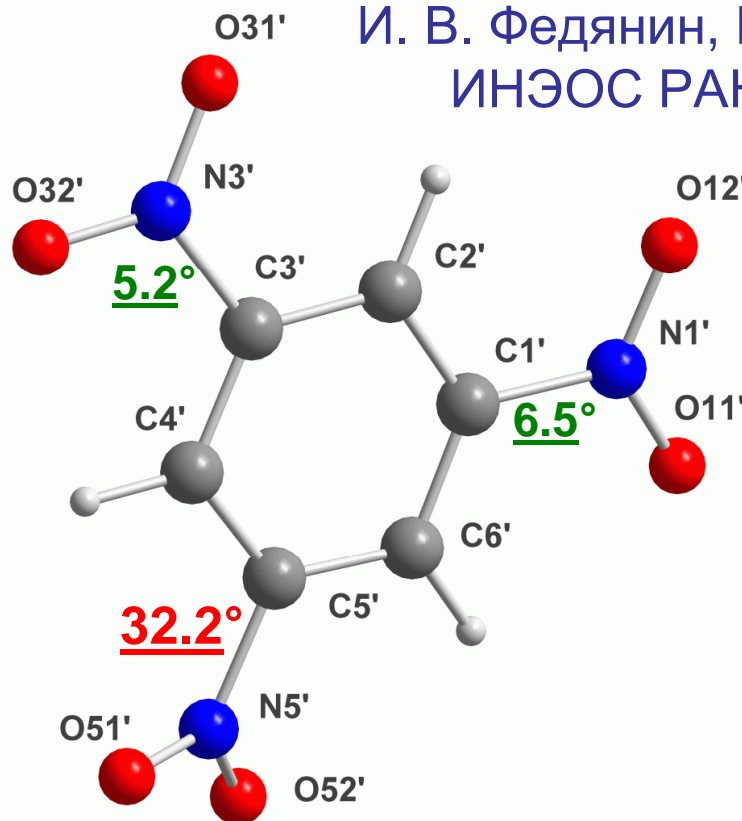
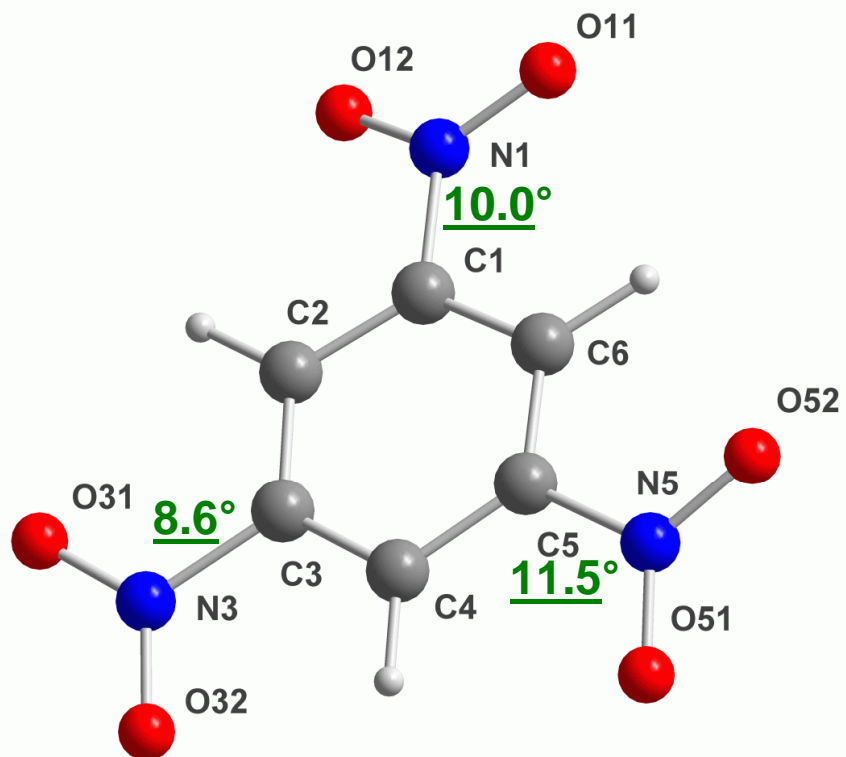


Рис. 1.54. Ориентация молекул в триклинной и моноклинной модификациях парадихлорбензола.

2 независимые молекулы 1,3,5-тринитробензола в кристалле

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



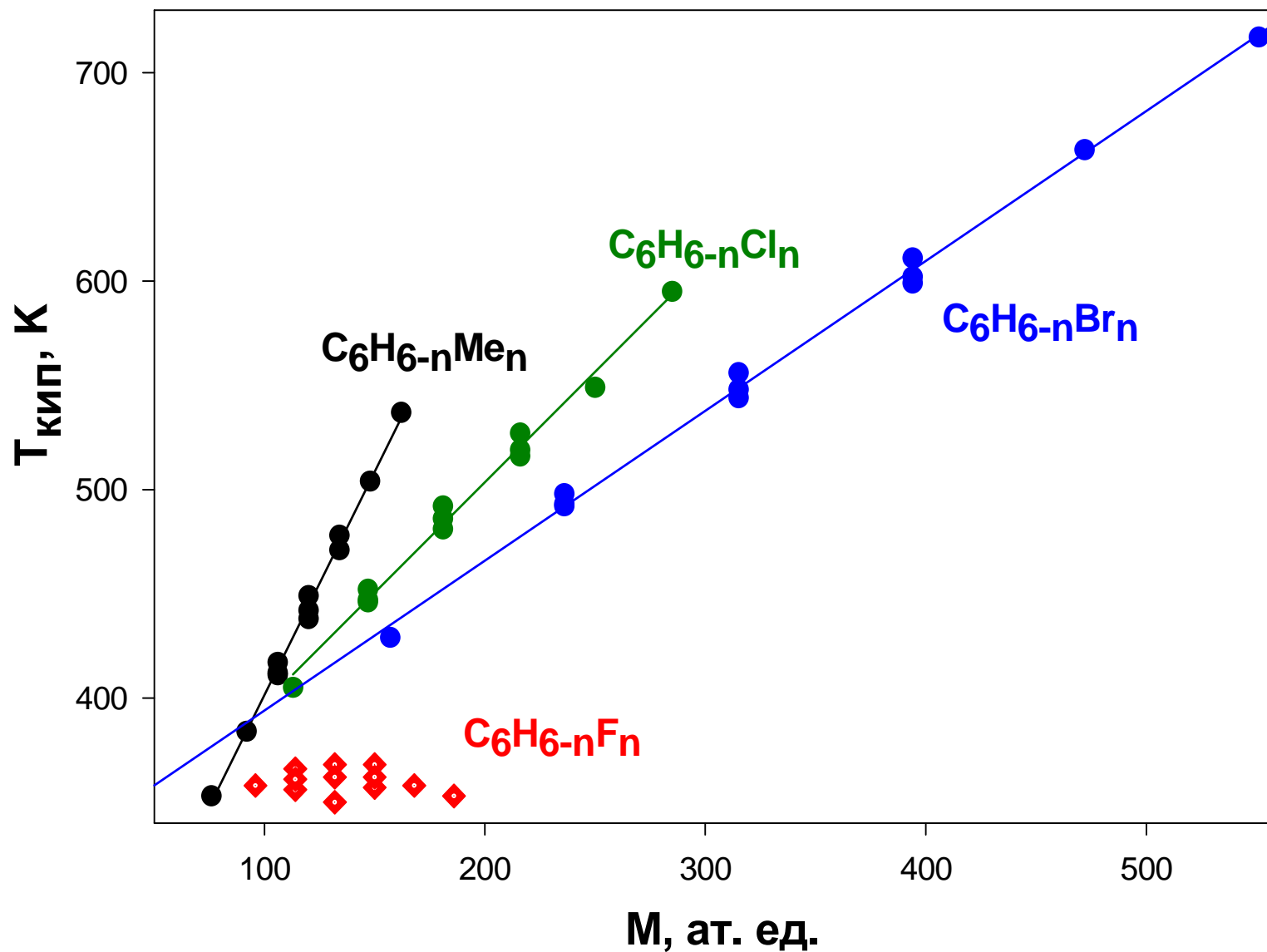
разность энергий
конформеров
~ энергии упаковки
молекул в кристалле

Органическая кристаллохимия: ван-дер-ваальсовы + другие межмолекулярные взаимодействия

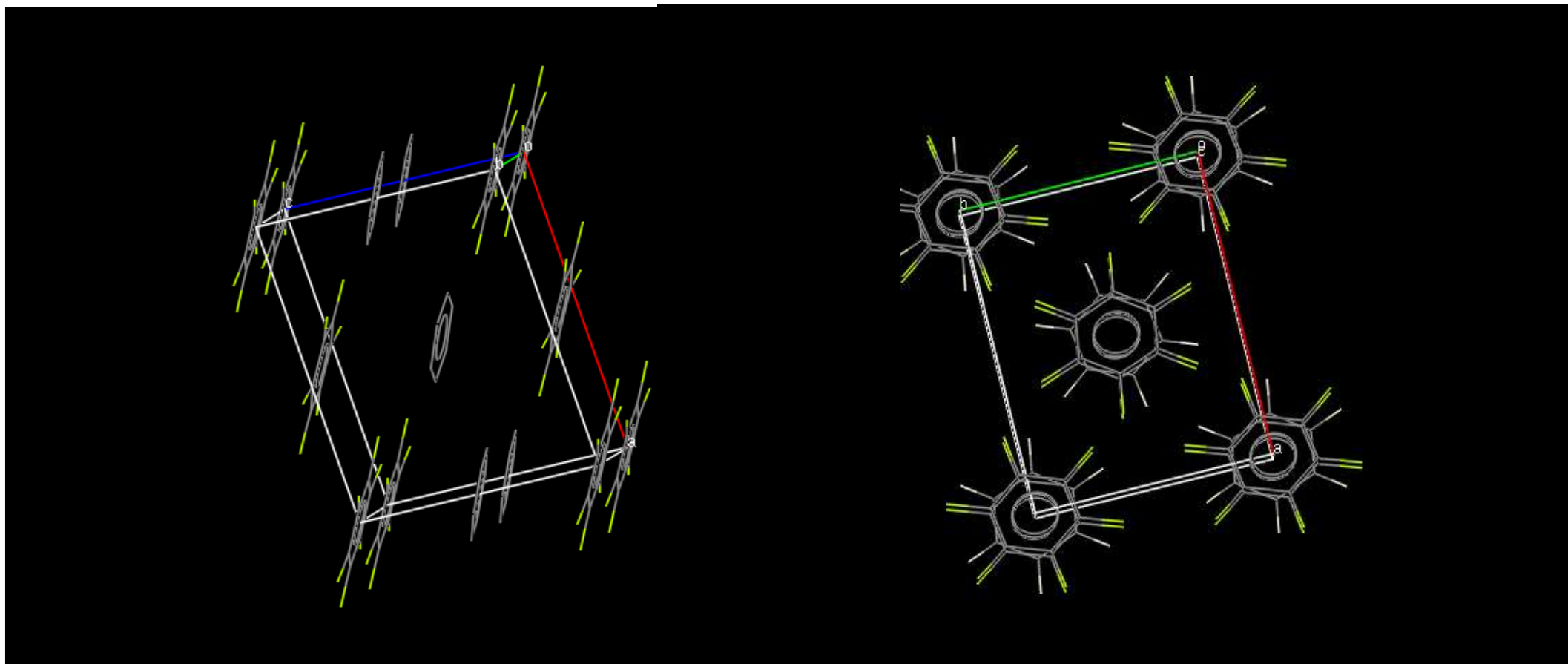
Межмолекулярные силы: ван-дер-ваальсовы,
специфические, кулоновские, Н-связи

Разделение областей с преобладанием полярных
и неполярных фрагментов в кристалле:
«гидрофобное взаимодействие»

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

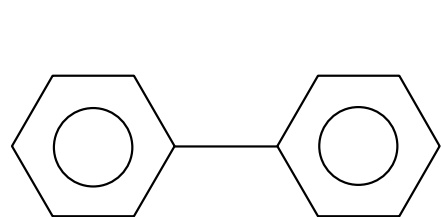


Бензол C_6H_6 , т. пл. 279 К; гексафторбензол C_6F_6 , т. пл. 278 К
Молекулярный комплекс $C_6H_6 \cdot C_6F_6$ (1:1), т. пл. 298 К

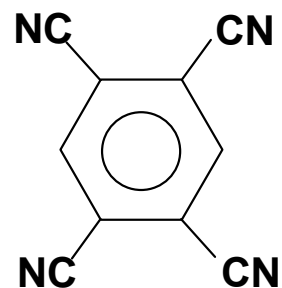


нет переноса заряда (и даже точной стехиометрии)
Повышение $T_{пл}$: разбавление полярных мол-л неполярными

Донорно-акцепторный молекулярный комплекс

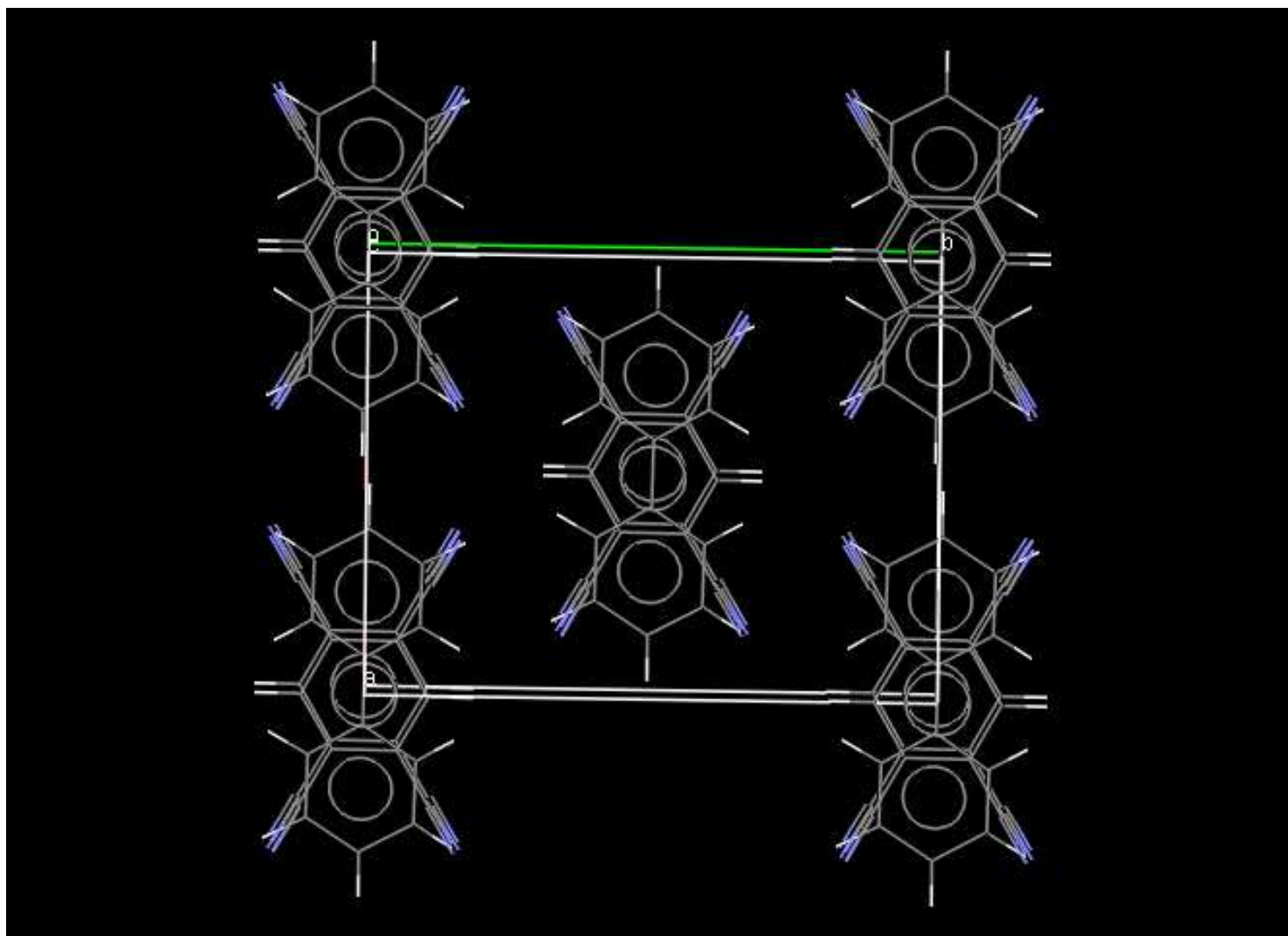


+



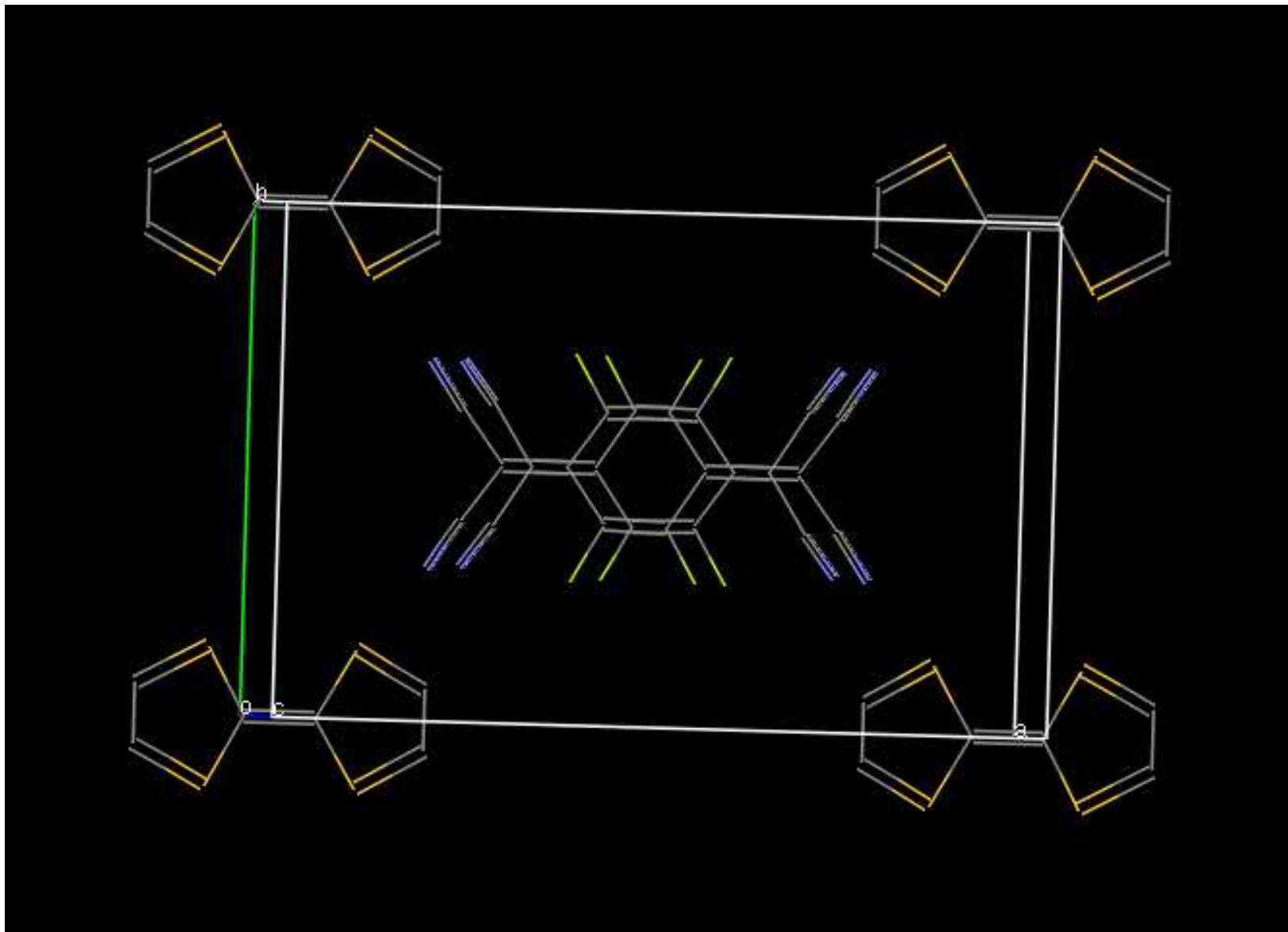
(1:1)

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

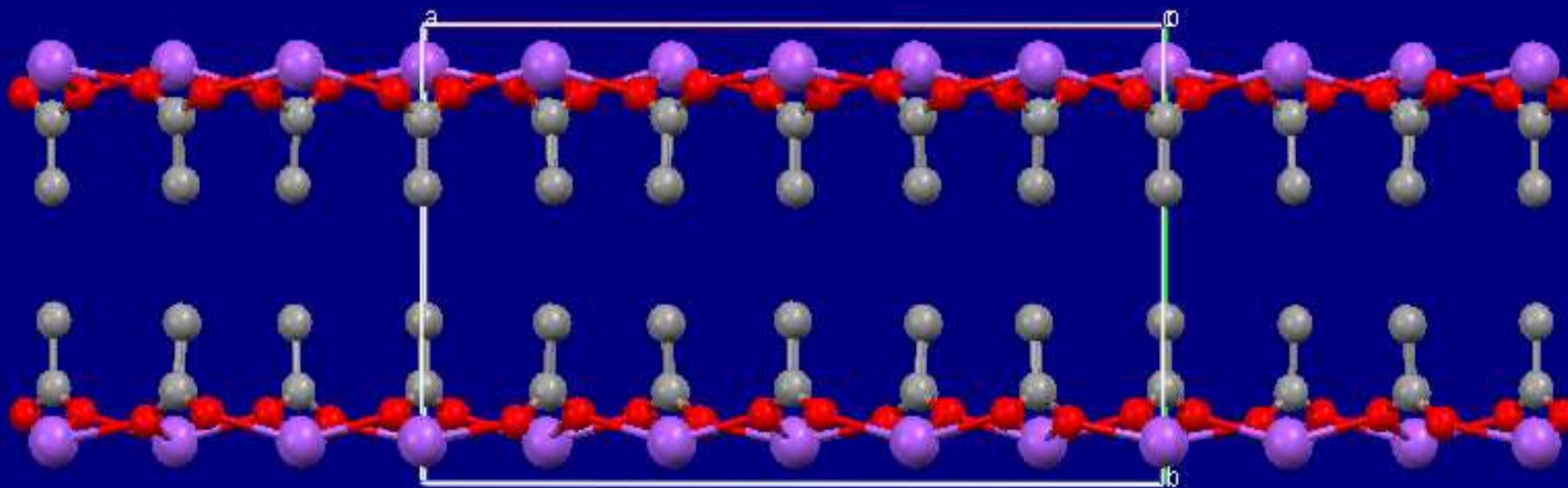


Ион-радикальная соль [TTF^{+•}][TFTCNQ^{-•}]

**P 2/m, Z=2, разделенные проводящие стопки
...D⁺D⁺D⁺D⁺...и ...A⁻A⁻A⁻A⁻...**



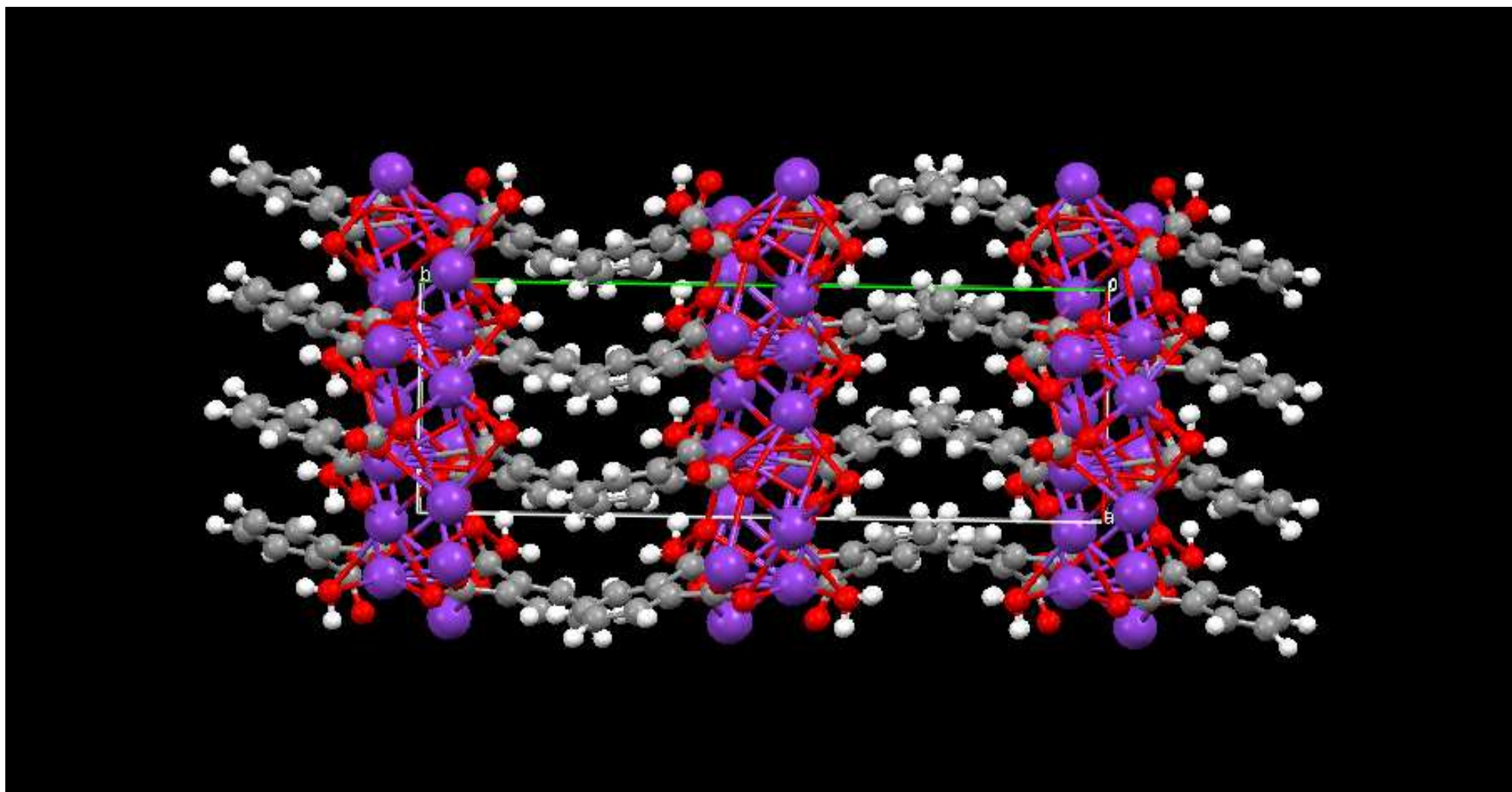
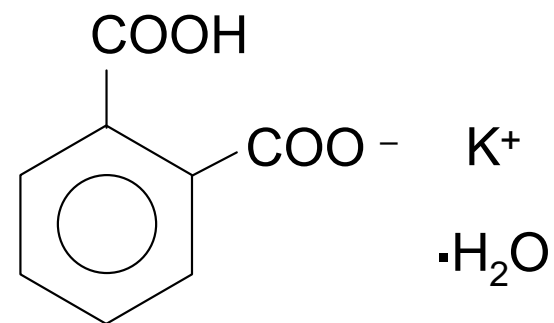
$\text{Na}^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$: пространственное разделение ионных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий



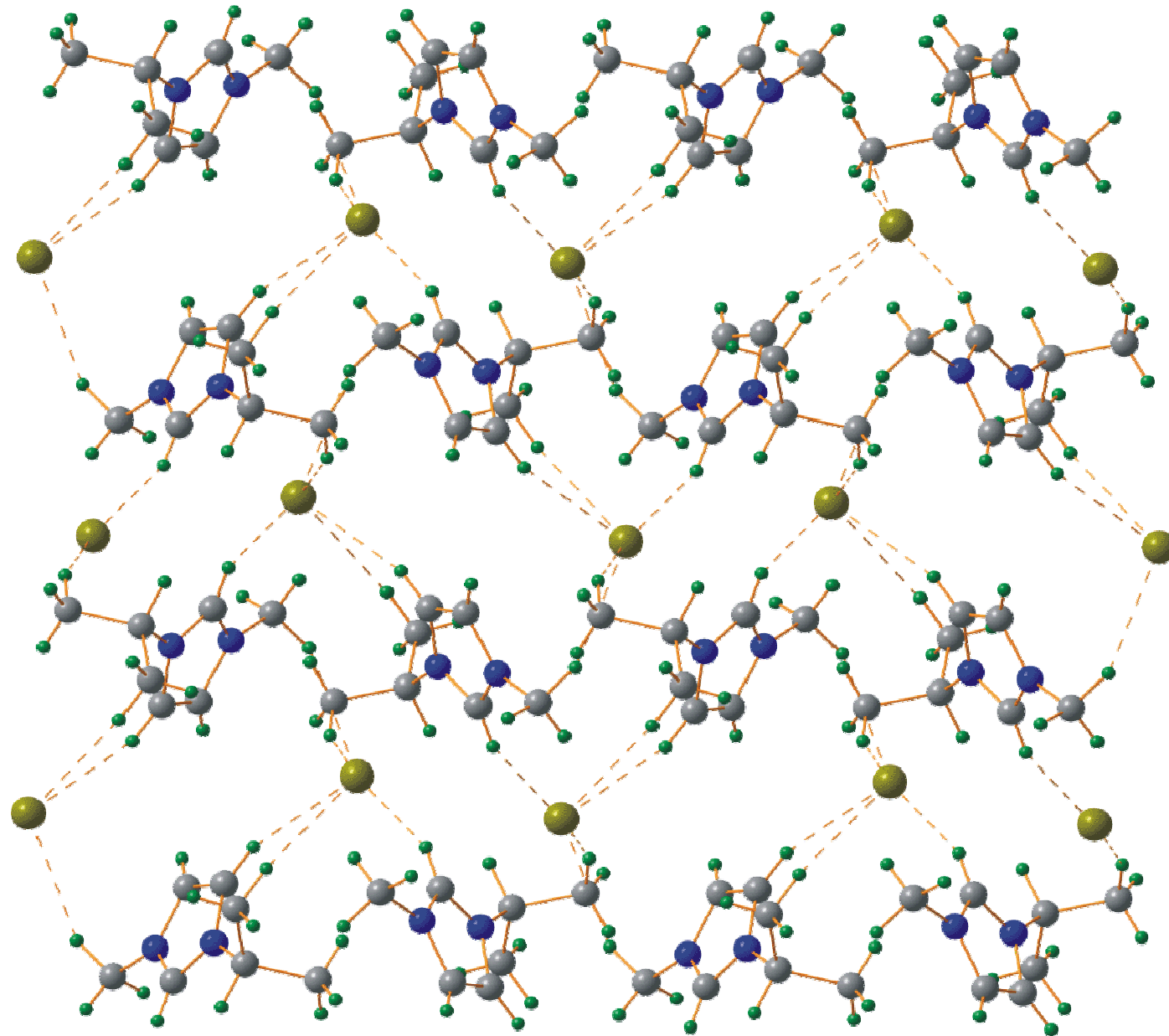
Моногидрат бифталата калия (БФК):



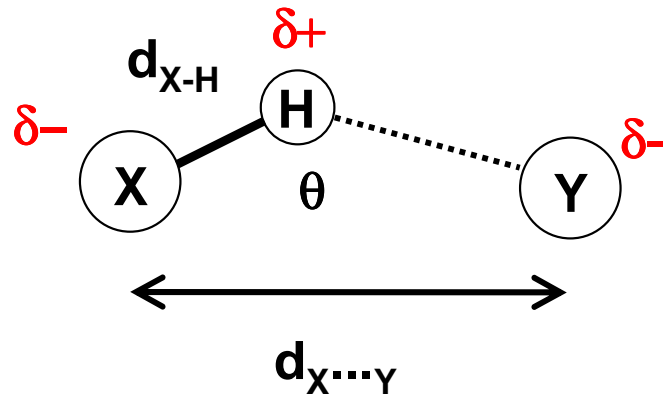
БФК – органический сегнетоэлектрик



Предшественник «ионной жидкости»:
кристалл $[(\text{CH}_3)_2\text{CHN}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{CH}_3]\text{Br}$ (**iPmimBr**)



Типы водородных связей



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

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

	$d_{X...Y}, \text{Å}$	$\theta_{X-H-Y}, \text{град.}$	$E, \text{кдж/моль}$
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

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 $T_{пл}$ и $T_{кип}$ повышаются:

толуол $C_6H_5CH_3$, $M=92$, $T_{пл} = 179$, $T_{кип} = 384$ К

фенол C_6H_5OH , $M=94$, $T_{пл} = 315$, $T_{кип.} = 455$ К

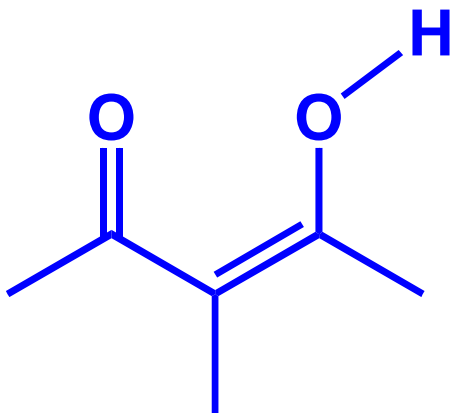
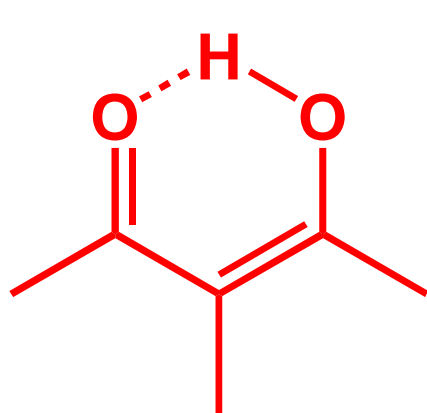
аминокислоты: цвиттер-ионная форма
 $NH_2CHRCOOH \rightarrow ^+NH_3CHRCOO^-$

аланин $C_4H_7NO_2$

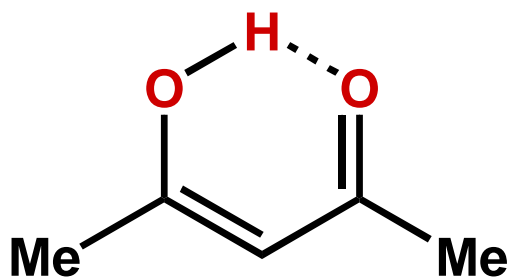
$(^+NH_3CHMeCOO^-)$, $M=89$, $T_{пл} = 570$ К (разл.)

Водородные связи

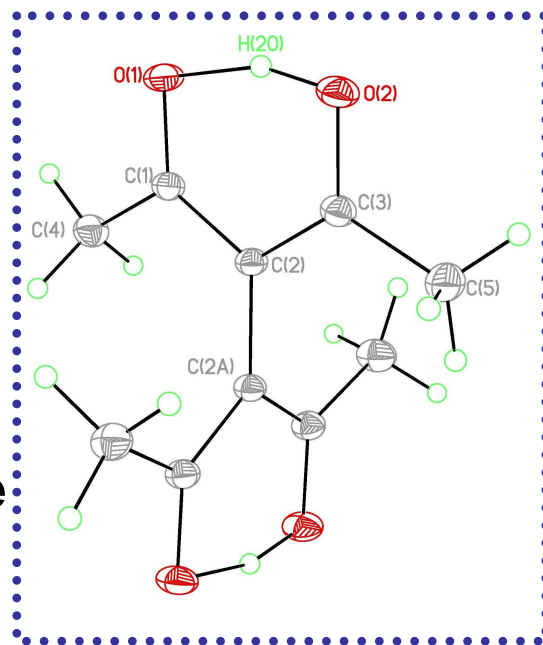
К.А.Лысенко, 1-я Школа по СИ, 2005 г.



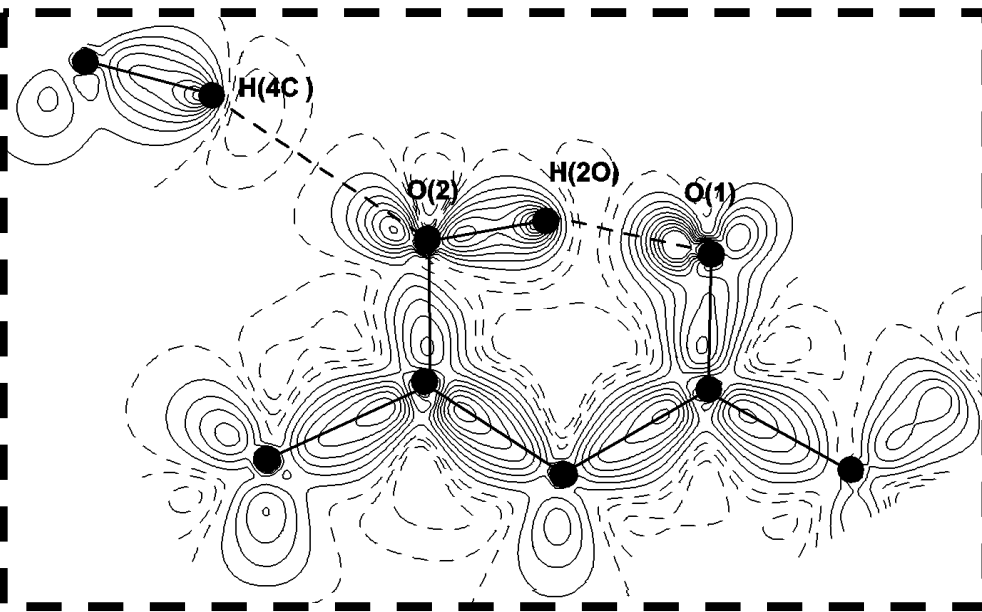
O-H...O 2.450(1) Å



2.547(1) Å

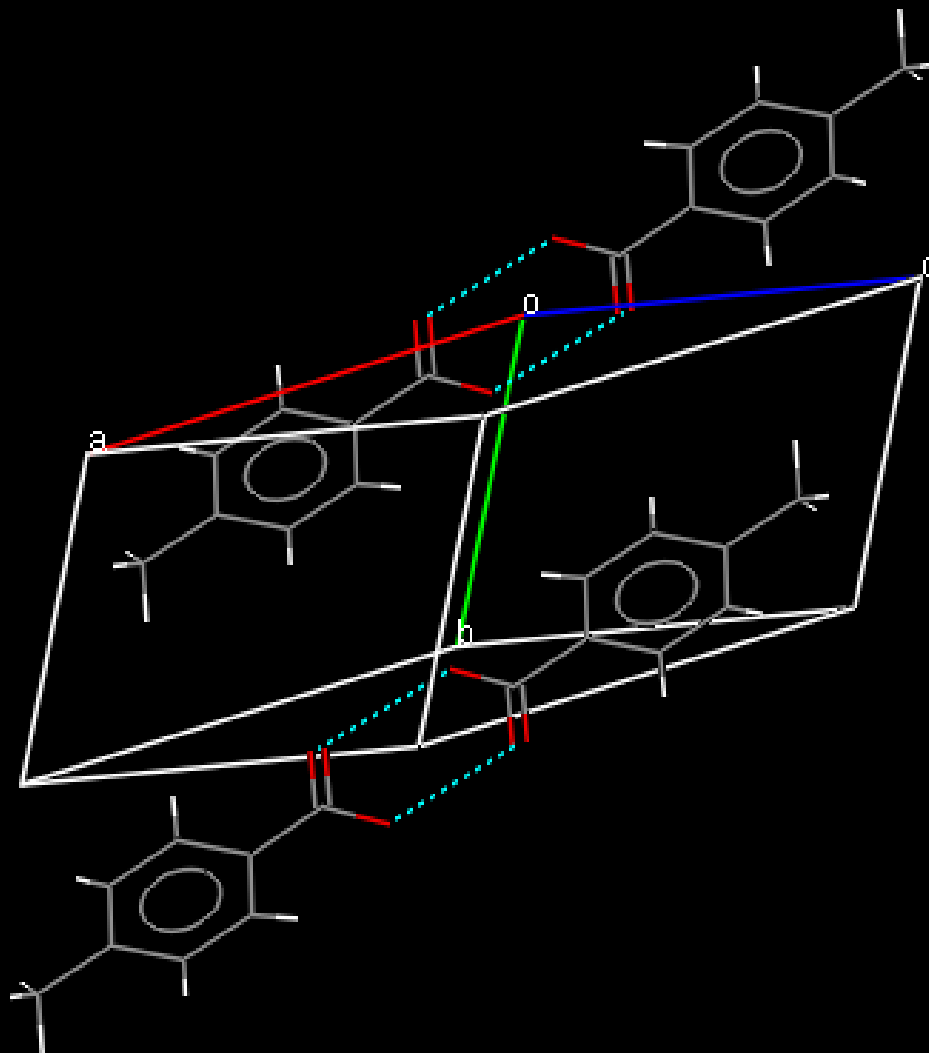


Pbcn, Z=4

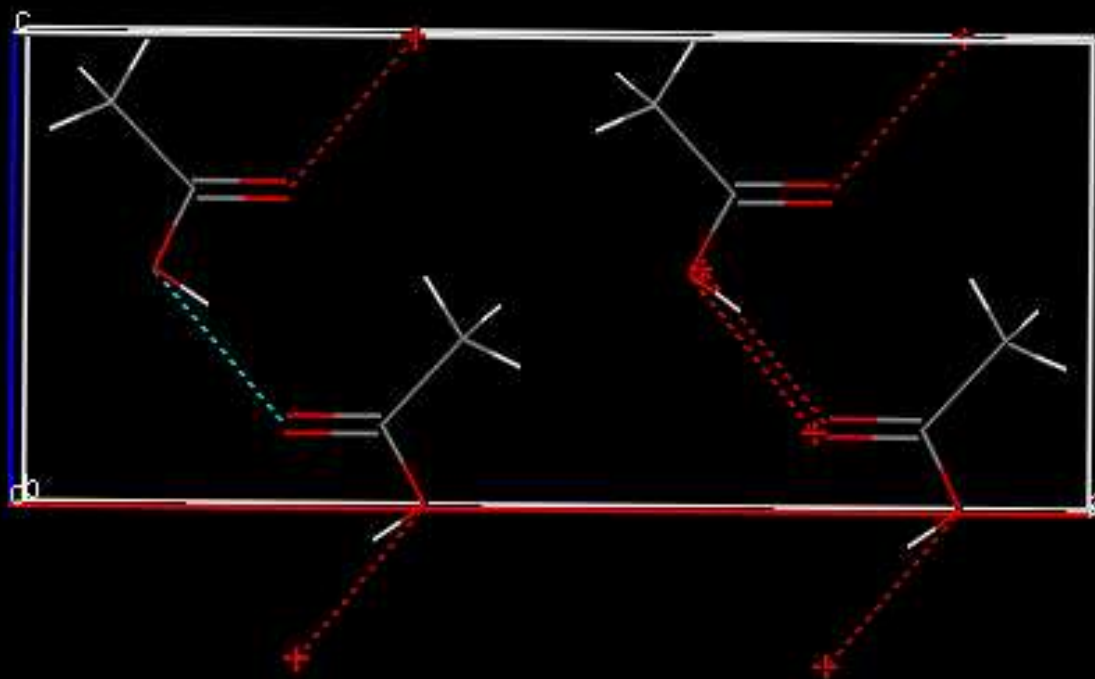


E ~ 100 кДж/моль

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

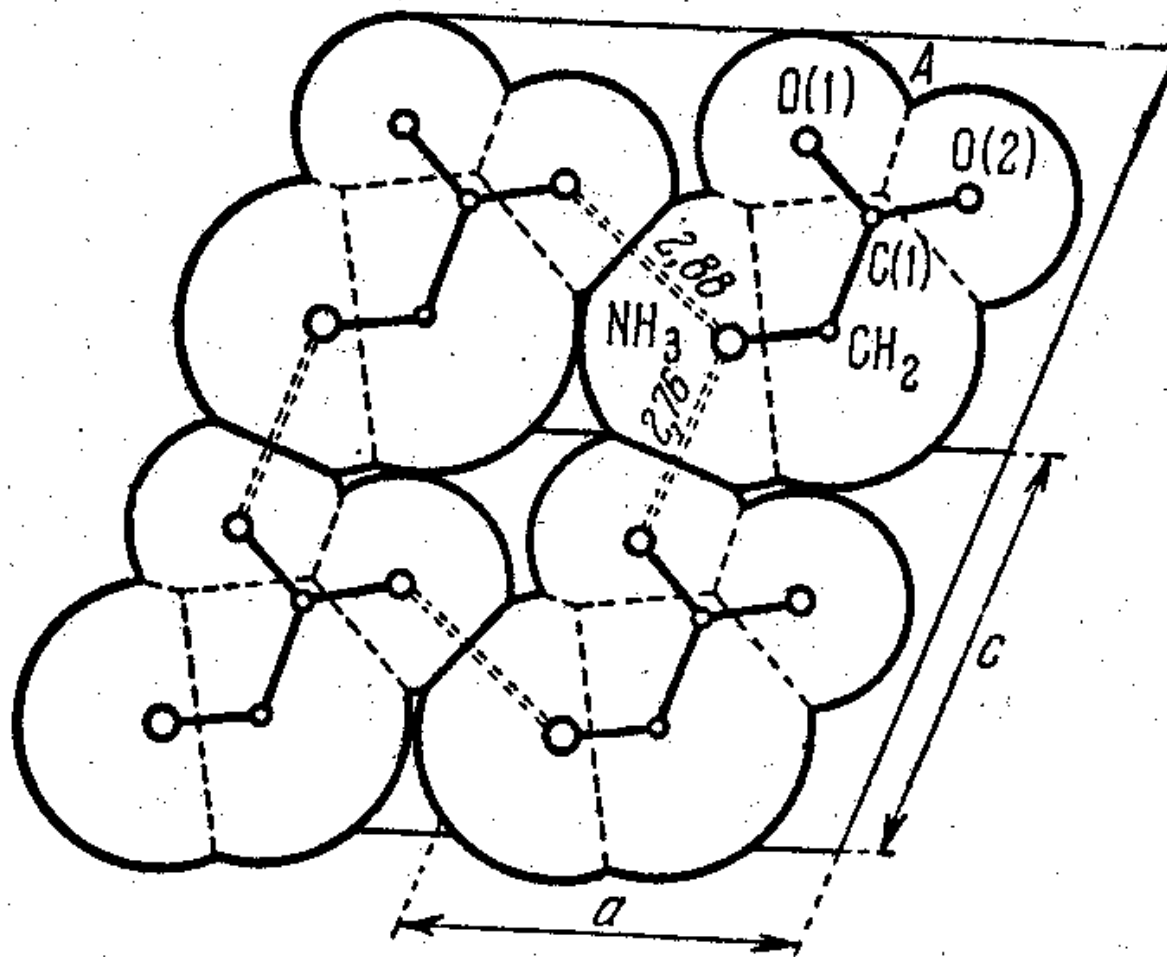
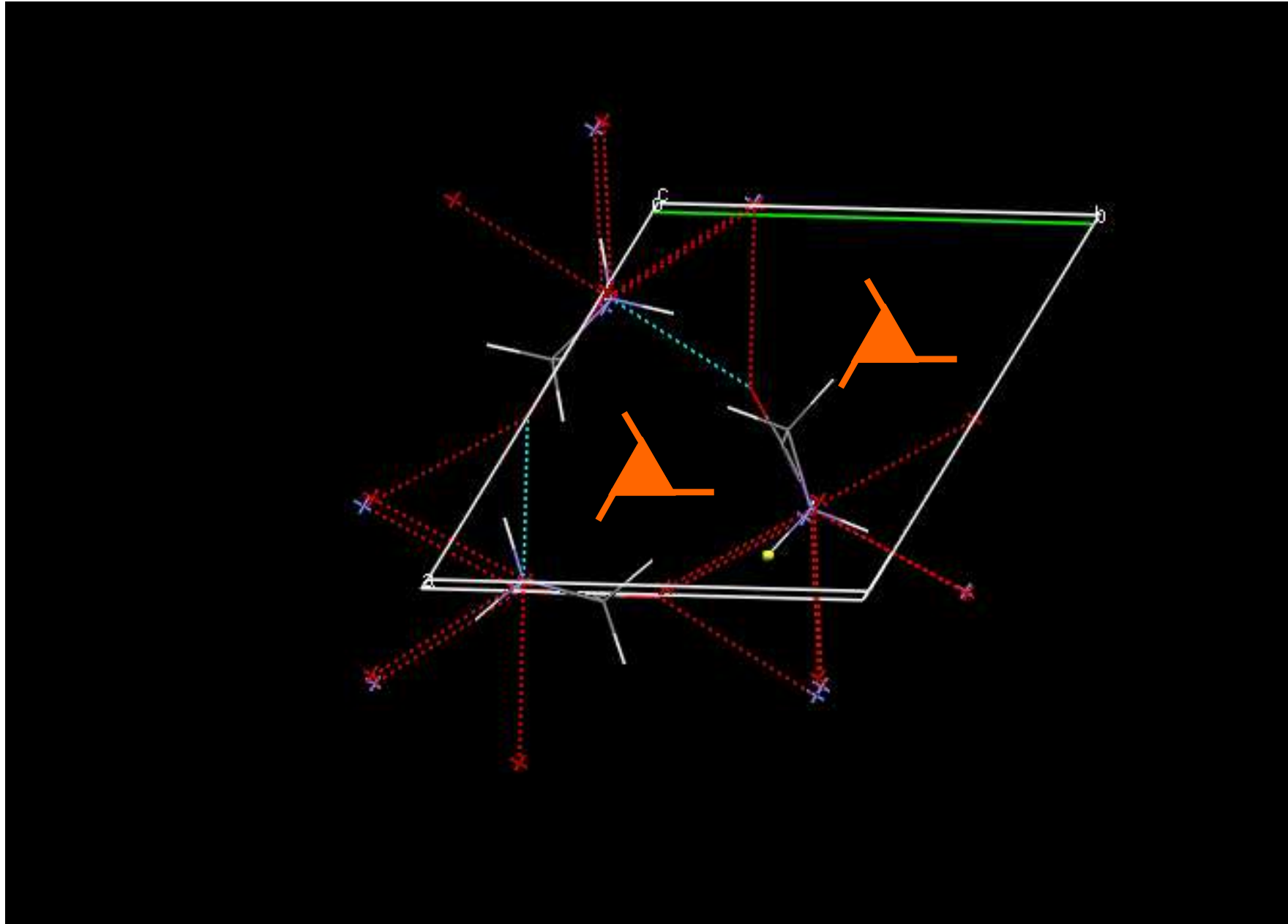


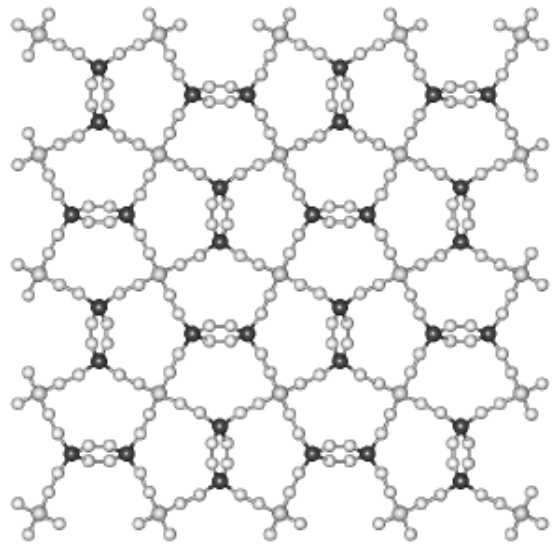
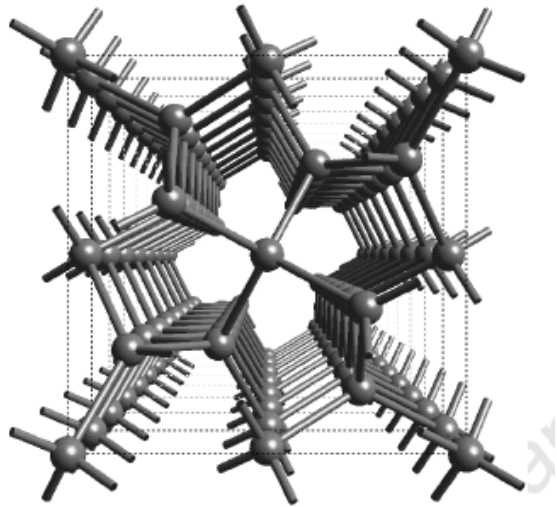
Рис. 1.62. Глицин. Одиночный слой.

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

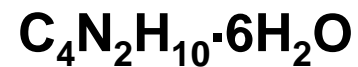
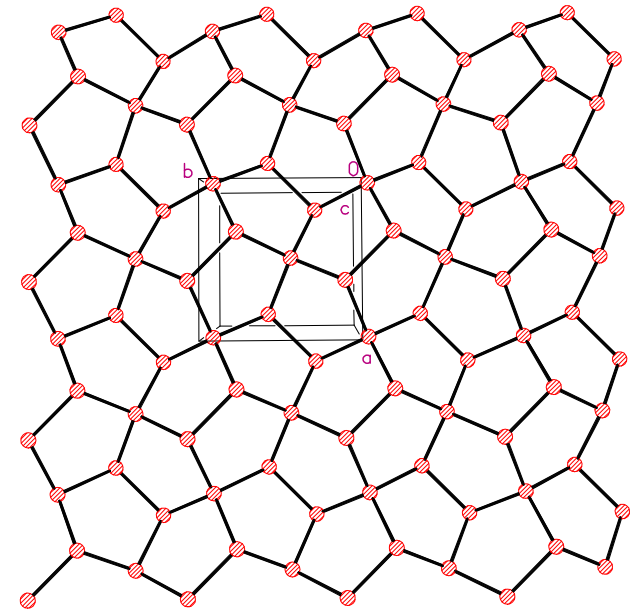
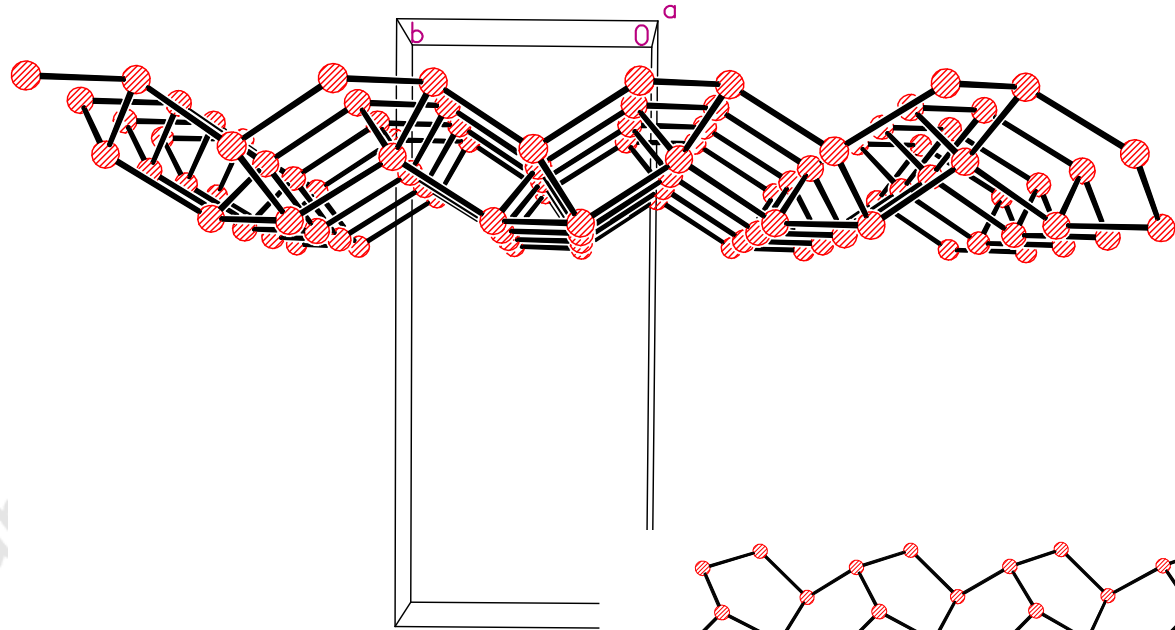
O...N 2.82 Å



Кристаллогидраты: протяженные мотивы $(\text{H}_2\text{O})_\infty$

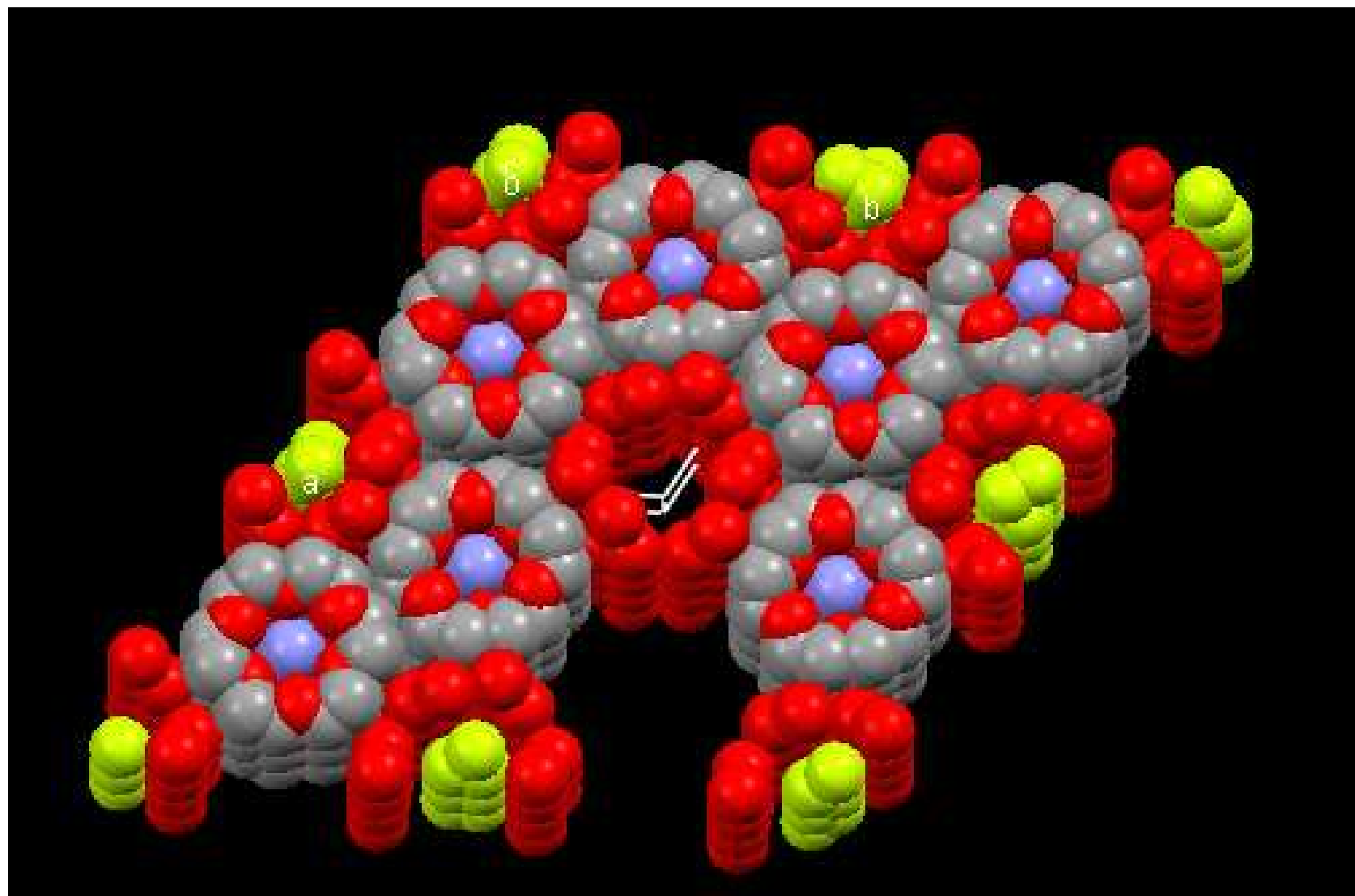


Лед XII (5 Мбар, $\rho=1.54 \text{ г/см}^3$)
C.Lobban, *Nature*, 1998, **391**, 268



D.Schwarzenbach, *J. Chem. Phys.*,
1968, **48**, 3164

Нанотрубки $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ в кристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{F}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(К.А.Удачин, Я.Липковски, Ж. структ. химии, 2002, 43, 757)



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.