



KRYSTALOCHEMIA

Materiały uzupełniające do wykładu dla studentów chemii

Leszek Z. Ciunik

e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Wrocław 2018

*Wykład ten dedykuję pamięci mojego nauczyciela,
pierwszego krystalografa na Uniwersytecie Wrocławskim,
profesora Tadeusza Głowiaka.*

Leszek Zbigniew Ciunik



Tadeusz Głowiak
(1935 - 2003)



Spis treści

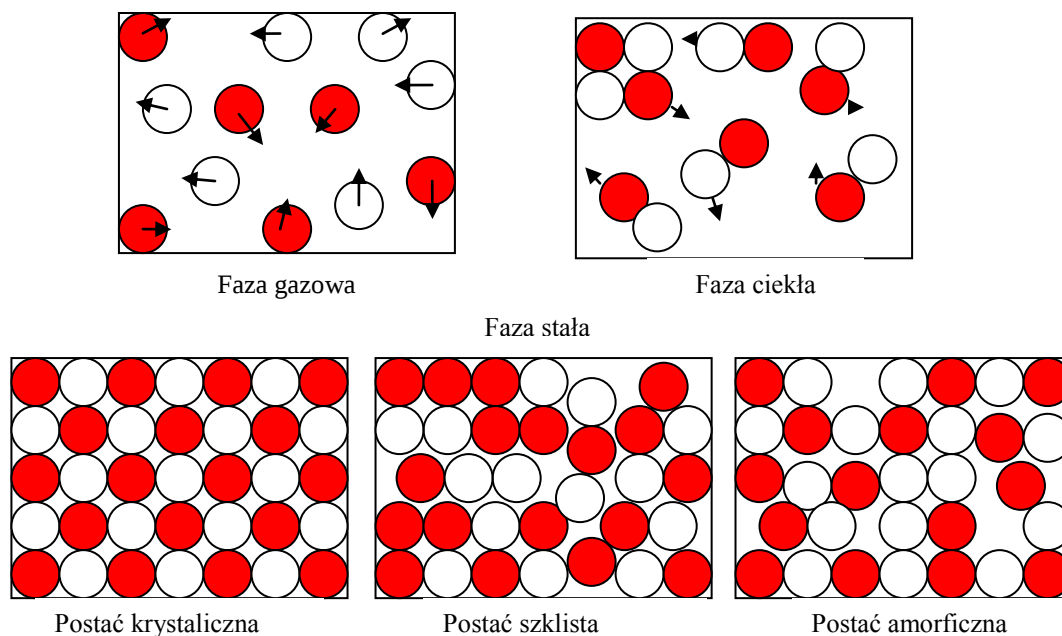
1. Pojęcia podstawowe	5
Translacje sieciowe.....	9
Typy sieci Bravais'a.....	10
Symetria kryształów.	10
Odkrycie Jana Czocharalskiego.....	17
Kwazikryształy	19
2. Właściwości kryształów.	22
3. Na czym polega rozwiązywanie struktury krystalicznej?	22
Aparatura rentgenowska.....	23
Inne metody dyfrakcyjne.....	24
Metody obrazowania struktur krystalicznych	25
Zbiory CIF	26
4. Krystalograficzne bazy danych	33
5. Typy i charakterystyka kryształów	36
6. Zasada najgęstszego upakowania.....	40
Zasada najgęstszego upakowania w kryształach jonowych.	45
Zasada najgęstszego upakowania w kryształach molekularnych.....	47
7. Wyznaczanie promieni jonowych	47
8. Promienie van der Waalsa.....	49
9. Zjawiska wywołujące zmiany długości wiązań chemicznych.....	52
Efekt Jahna-Tellera	52
Efekt anomeryczny.....	53
10. Oddziaływania międzycząsteczkowe.....	55
Wiązania wodorowe.....	55
Poprawka stożkowa.....	56
Poprawka powierzchniowa.	59
Wiązania diwodorowe.....	61
Odwrotne wiązanie wodorowe.	61
Oddziaływania agostyczne.	61



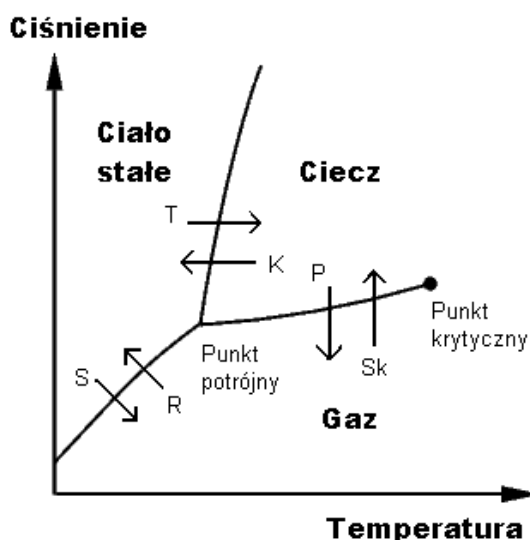
Wiązanie halogenowe.	62
11. Parametry pofałdowania pierścieni	63
12. Ruchy atomów i cząsteczek.	69
13. Korelacja między strukturą a właściwościami chemicznymi.	70
Ścieżki reakcji chemicznych	70
Rola otoczenia	71
Od struktury do reakcji chemicznej.....	72
Reakcje chemiczne w kryształach.....	73
Polimorfizm.	76
Kryształy porowate.....	81
Przejścia spinowe w kryształach.....	86
Rysunki uzupełniające. Rozpoznanie molekularne.	88
Spis rysunków.	94
Uzupełnienia.....	97

1. Pojęcia podstawowe

Wszystkie pierwiastki i związki chemiczne występują w fazie gazowej, ciekłej i stałej. W tej ostatniej mogą występować w formie: krystalicznej, szklistej lub amorficznej. Zazwyczaj najbardziej pożądaną postacią stanu stałego jest forma krystaliczna. Substancje otrzymane w tej postaci mają ściśle określony skład, właściwości chemiczne i fizyczne jak również charakterystyczny wygląd.



Rys. 1. Stany skupienia materii.



Rys. 2. Wykres fazowy dla substancji występującej w trzech fazach skupienia (np. wody).
Oznaczenia: S – sublimacja, R – resublimacja, T – topnienie, K – krzepnięcie, P – parowania lub wrzenie, Sk – skraplanie (<http://pl.wikipedia.org>)

Wykres fazowy na pokazuje najprostsze zależności między ciśnieniem a temperaturą dla trzech stanów skupienia.

Materia skupiona w stanie szklistym nie posiada uporządkowania dalekiego zasięgu. Jedyna forma uporządkowania ma charakter lokalny. Zagęszczenia materii tworzą niewielkie domeny o rozmiarach nie przekraczających dwu- lub trzykrotnie wymiarów pojedynczych molekuł.

Substancje amorficzne (bezpostaciowe) mają budowę nieuporządkowaną czym częściowo upodobniają się do substancji w stanie szklistym. W postaci amorficznej występują często substancje posiadające możliwość krystalizacji lecz z różnych powodów, np. wielkości cząsteczek, zanieczyszczeń czy zbyt dużej szybkości chłodzenia (efekt przechłodzenia) tworzące w fazie stałej domeny amorficzne. Jako substancje częściowo amorficzne mogą występować niektóre metale i stopy, szkła, polimery, opale, bursztyny, szkliska wulkaniczne (obsydian, rysunek poniżej).



Rys. 3. Amorficzne szklisko wulkaniczne (obsydian)(<http://pl.wikipedia.org>)

Wygląd kryształów (ich morfologia i pokrój) oraz niektóre właściwości jak kolor, twardość, temperatura topnienia, rozpuszczalność i inne to często wykorzystywane cechy umożliwiające rozpoznawanie tworzących je pierwiastków czy związków chemicznych. Wystarczy wymienić płatki śniegu, kryształy kwarcu (np. kryształy górskiego), miki, azbestu, granatu, charakterystyczne kryształy siarki rombowej czy pięciowodnego siarczanu miedzi.

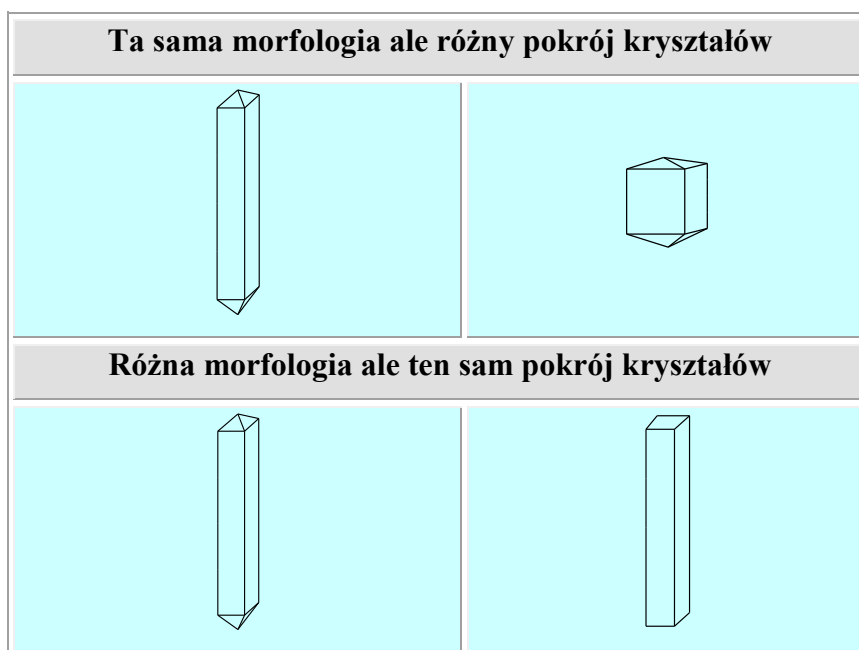


Rys. 4. Kryształy (a) śniegu, (b) kwarcu, (c) miki, (d) azbestu (krokidolitu¹), (e) granatu,² (f) siarki rombowej i (g) pięciowodnego siarczanu miedzi(<http://pl.wikipedia.org>)

¹ Mineral z grupy amfiboli (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Krokidolit>).

² Spessartyn (z grupy granatów) $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

Pojęcia morfologii i pokroju kryształów ilustrują poniższe rysunki.



Rys. 5. Ilustracja pojęć morfologii i pokroju kryształów.

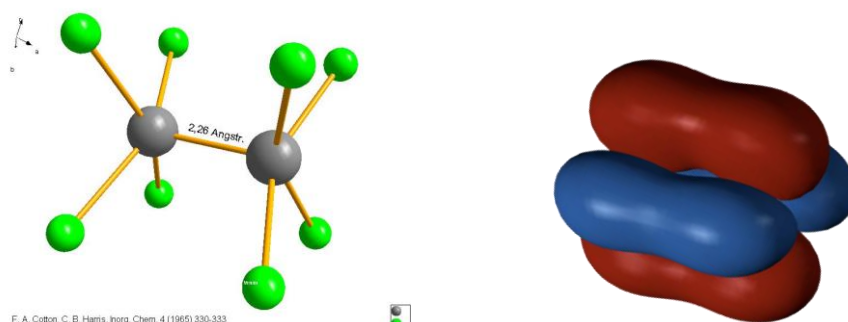
Zadanie: opisz własnymi słowami pojęcia morfologii i pokroju kryształów.

Badaniem kryształów zajmuje się wiele dyscyplin naukowych. Wśród nich są krystalografia, krystalochemia i krystalofizyka.

Krystalografia to dziedzina wiedzy zajmująca się morfologią i budową kryształów.

Krystalochemia to dziedzina wiedzy usytuowana pomiędzy krystalografią i chemią. Jej zastosowanie oparte jest na wykorzystywaniu wiedzy o budowie kryształów do celów chemicznych.

Przykład: struktura krystaliczna $K_2[Re_2Cl_8]$, F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 330-333. Odległość Re–Re = 2,26 Å oraz naprzeciwległe ułożenie ligandów chlorkowych doprowadziły do stwierdzenia występowania wiązania poczwórnego między atomami renu składającego się z jednego wiązania σ , dwóch π i jednego δ . Podobne wiązania mogą tworzyć inne metale, np. Cr, Mo, W.³



Rys. 6. Struktura jonu $[Re_2Cl_8]^{2-}$ oraz schemat wiązania δ utworzonych z orbitali d .⁴

Krystalofizyka to pokrewna dyscyplina wiedzy do krystalochemii, usytuowana pomiędzy krystalografią a fizyką. Jej celem jest wyjaśnienie właściwości fizycznych kryształów na bazie ich budowy.

³ F.A. Cotton,; R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford (Oxford) 1993.

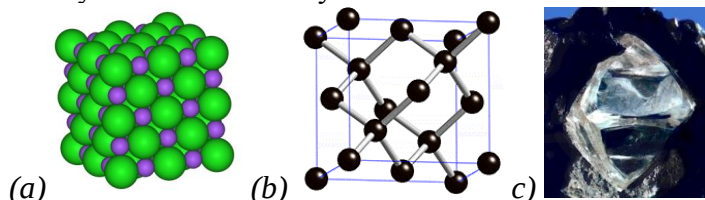
⁴ <http://en.wikipedia.org>

Przykład: zjawisko dwójłomności w kryształach szpatu islandzkiego (kalcytu⁵) zaobserwowane w 1669 roku przez Erasmusa Bartholinusa doczekało się wyjaśnienia przez Augustyna J. Fresnela w pierwszej połowie XIX w. na gruncie krystalograficznym – odpowiada za nie obecność osi optycznej w kryształach.



Rys. 7. Zjawisko dwójłomności kalcytu(<http://pl.wikipedia.org>)

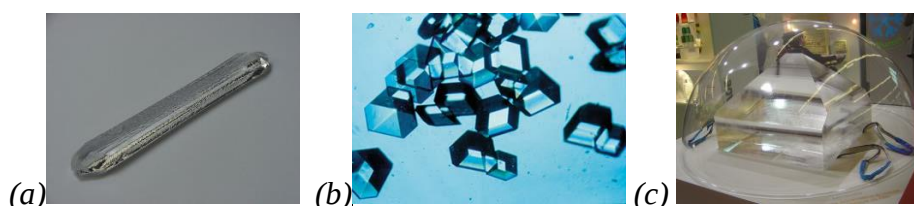
Krystalochemia i krystalofizyka wzajemnie się przenikają. Krystalografia początkowo rozwijała się w oparciu o obserwacje optyczne minerałów oraz różnorodnych kryształów. W wiekach XVII – XIX udało się dokonać bardzo wiele cennych obserwacji, które zaowocowały rozwojem chemii i fizyki. Momentem zwrotnym był przełom XIX i XX w. Zadecydowały o tym odkrycia naukowe dokonane w latach 1895 – 1913. Był to okres zapoczątkowany przez odkrycie nowego rodzaju promieniowania przez W. C. Röntgena, zamknięty określeniem budowy kryształu NaCl przez W. L. Bragga (syna) i diamentu przez W. H. i W. L. Braggów (ojca i syna) tzn. pierwszymi strukturami kryształów.



Rys. 8(a) Ułożenie jonów Na^+ i Cl^- w sieci krystalicznej, (b) struktura krystaliczna diamentu oraz (c) kryształ diamentu (<http://pl.wikipedia.org>)

Od tamtego okresu czasu poznano budowę setek tysięcy kryształów. Są wśród nich kryształy minerałów, metali, niemetałów, tlenków, kwasów, zasad, soli, skomplikowanych związków nieorganicznych (np. mieszanych tlenków, soli itp.), związków koordynacyjnych, związków organicznych, różnorodnych polimerów, w tym białek i kwasów nukleinowych.

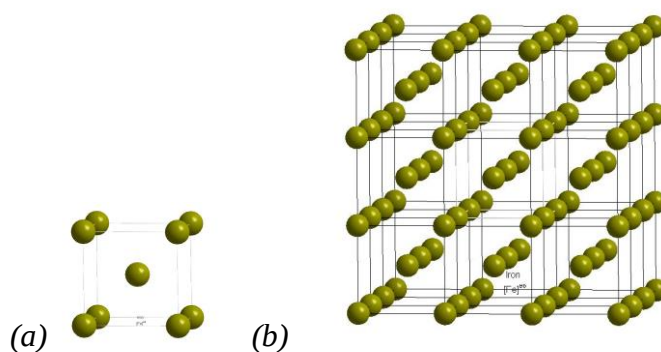
Kryształy



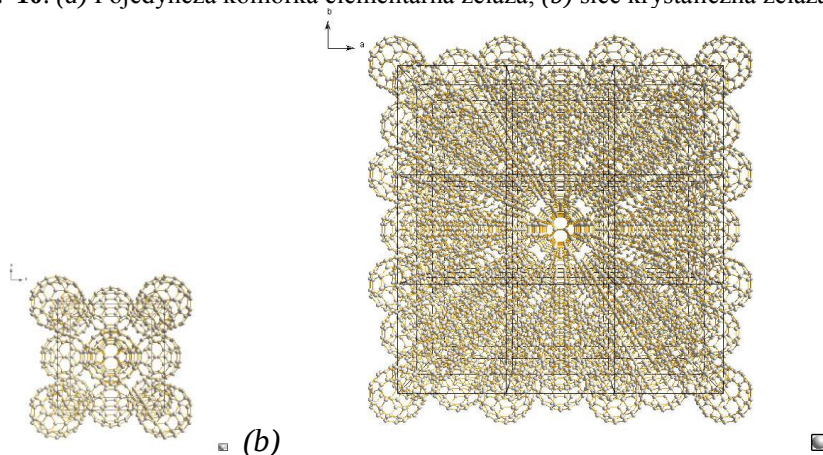
Rys. 9(a) Syntetyczny kryształ kwarcu, (b) kryształy insuliny, (c) monstrualnej wielkości kryształ KH_2PO_4 (<http://pl.wikipedia.org>)

Kryształ to rodzaj ciała stałego zbudowanego z atomów, jonów lub cząsteczek o uporządkowanej budowie. Podstawowym elementem objętości kryształu jest równoległościenna komórka elementarna posiadająca charakterystyczny dla niego kształt, wielkość (wymiar) oraz zawartość. Kryształ można traktować jako obiekt powstały przez wielokrotne ($\sim 10^6$ - 10^7) rozmnożenie komórki elementarnej w trzech kierunkach. Oznacza to, że ułożenie atomów, jonów lub cząsteczek obecnych w jednej komórce powtarza się w trzech wymiarach. Wystarczy poznać ułożenie ich w komórce elementarnej by poznać strukturę całego kryształu.

⁵ Kalcyt to krystaliczna odmiana CaCO_3 . Inne odmiany polimorficzne węglanu wapnia to aragonit i wateryt.



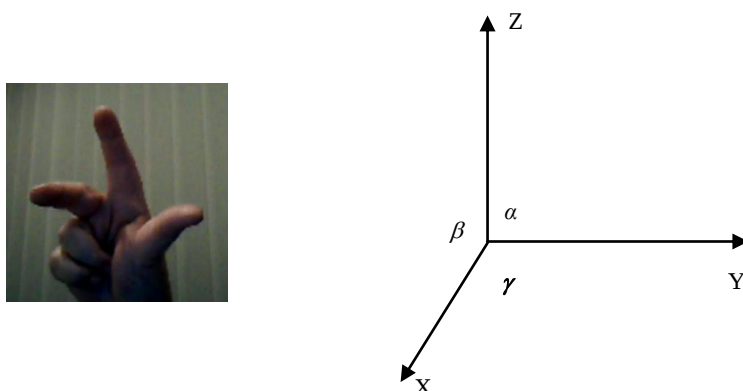
Rys. 10. (a) Pojedyncza komórka elementarna żelaza, (b) sieć krystaliczna żelaza.



Rys. 11. (a) Pojedyncza komórka elementarna fulerenu C_{60} , (b) sieć krystaliczna fulerenu.

Translacje sieciowe.

Podstawowa operacja matematyczna „rozmnożenia” komórki elementarnej w całej objętości kryształu odbywa się w trzech kierunkach X, Y i Z układu współrzędnych charakterystycznego dla danego kryształu. Wybrany układ współrzędnych musi być prawoskrętny.



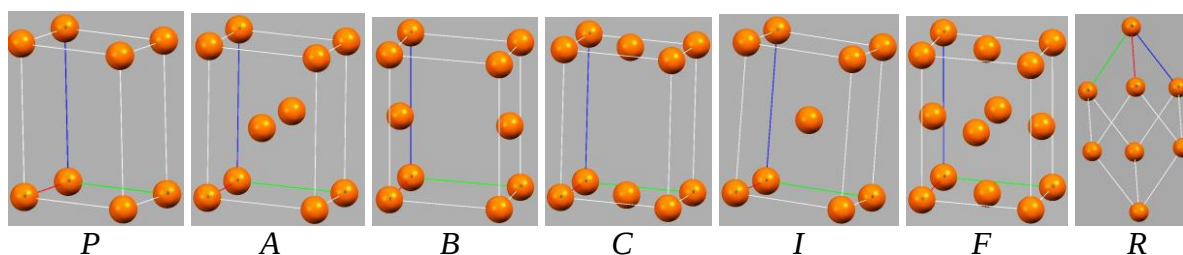
Rys. 12. Prawoskrętny układ współrzędnych. Początek układu jest usytuowany w środku geometrycznym kryształu.

Podstawowymi jednostkami operacji „rozmnożenia” komórki elementarnej są wektory **translacji sieciowych** *a*, *b* i *c* odpowiednio w kierunkach X, Y i Z.

Wniosek: długości wektorów translacji sieciowych a , b i c odpowiadają długościom krawędzi komórki elementarnej. Pomiędzy tymi krawędziami są kąty α , β i γ .

Typy sieci Bravais'a.

Komórka elementarna może zawierać w swoim wnętrzu jeden charakterystyczny motyw strukturalny atomów, jonów lub cząsteczek. Wówczas taką komórkę nazywamy prymitywną P . W innych przypadkach motyw strukturalny w komórce może być podwojony. Jeżeli to podwojenie będzie można opisać translacją $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ w obrębie komórki wówczas sieć będzie typu A , translacją $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ sieć typu B , translacją $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ sieć typu C , translacją $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ sieć typu I , translacjami $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ i $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ sieć typu F oraz translacjami $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$...sieć typu R .



Rys. 13. Typy sieci Bravais'a. Kule reprezentują rozmieszczenie motywu struktury w sieci kryształu.

Pytanie: ile kul będzie należało do komórki typu F ?

Symetria kryształów.

Symetrię kryształów należy rozpatrywać w ujęciu makroskopowym – jako symetrię zewnętrzną kryształów i mikroskopowym – jako symetrię wewnętrzną opisującą rozkład atomów, jonów i cząsteczek.

W ujęciu makroskopowym (morfologicznym) opis symetrii kryształu może być dokonany w oparciu o 10 elementów symetrii oraz ich pewne kombinacje dające 32 klasy symetrii. Tymi elementami symetrii są:

osie zwykłe 1, 2, 3, 4, 6; osie inwersyjne $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ oraz środek symetrii $\bar{1}$ i płaszczyzna zwierciadlana m (tożsama z osią inwersyjną 2).

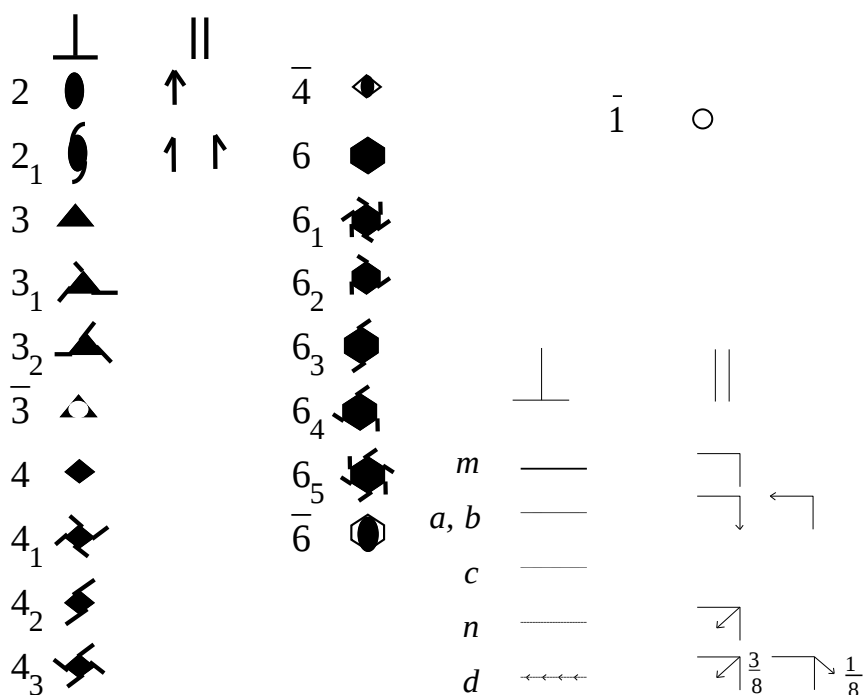
Klasy symetrii kryształów, odpowiadające im 7 układów współrzędnych zwane układami krystalograficznymi oraz sieci Bravais'a przedstawiono w tabeli 1.

Uwaga: warto zwrócić uwagę na fakt, że naczelnym kryterium przynależności kryształu do danego układu krystalograficznego jest jego symetria a nie relacje pomiędzy parametrami komórki elementarnej. Te ostatnie są zawsze wyrazem określonej symetrii kryształu.

W ujęciu mikroskopowym opis symetrii kryształu może być dokonany w oparciu o wszystkie elementy symetrii makroskopowej (10 elementów symetrii) oraz elementy symetrii translacyjnej (16 elementów symetrii).

Elementami symetrii translacyjnej są:

osie śrubowe 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 oraz płaszczyzny poślizgu: a , b , c , n , d .



Rys. 14. Symbole krystalograficznych elementów symetrii.

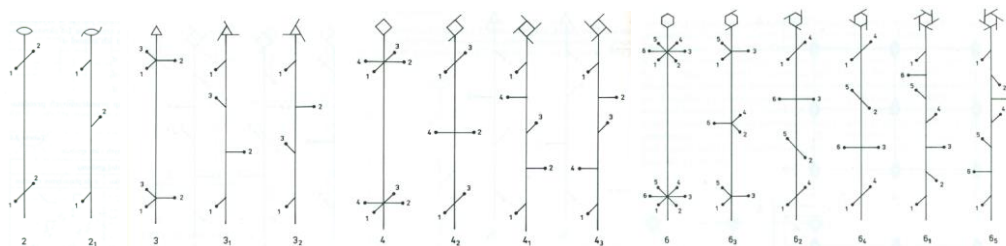
Osie obrotu

Osie zwykłe. Ośią n -krotną (gdzie $n=1, 2, 3, 4, 6$) nazywa się oś symetrii z kątem obrotu

$$\alpha = 360^\circ/n.$$

Oprócz osi zwykłych, w kryształach występują **osie inwersyjne** $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ i $\bar{6}$. Pierwsza z nich znana jest bardziej jako *środek inwersji*, oś druga to prostopadła do niej płaszczyzna zwierciadlana m .

Osie śrubowe mają symbol ogólny x_m gdzie x jest to krotność osi a indeks $m = 1, 2, \dots, x-1$. W grupach przestrzennych krotność osi jest taka sama jak w klasach krystalograficznych. Podobnie również brak osi pięciokrotnej. Podczas działania osi śrubowych obrót jest połączony z odpowiednią translacją, która w przypadku osi x_k wynosi $\frac{m}{x}\tau$ gdzie τ jest to wielkość translacji w kierunku działania osi. Tak więc jest tylko jedna oś dwukrotna śrubowa 2_1 , są dwie osie trzykrotne śrubowe 3_1 i 3_2 , trzy czterokrotne osie śrubowe $4_1, 4_2$ i 4_3 , pięć sześciokrotnych osi śrubowych $6_1, 6_2, \dots, 6_5$. Osie 3_1 i $3_2, 4_1$ i $4_3, 6_1$ i $6_5, 6_2$ i 6_4 są osiami enancjomorficznymi, tzn. kręcą się w przeciwne kierunki.



Rys. 15. Działanie osi śrubowych.

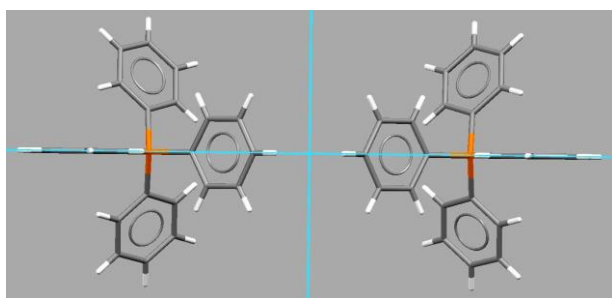
Płaszczyzny symetrii

Płaszczyzna zwierciadlana m odbija obiekt powodując jego inwersję. Jest tożsama z osią $\bar{2}$.

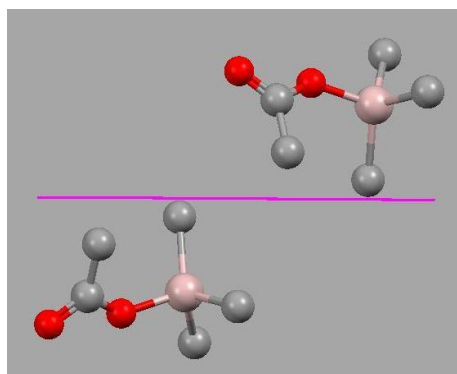
Działanie **płaszczyzny poślizgu** to połączenie płaszczyzny zwierciadlanej z translacją sieciową. Ponieważ translacja sieciowa nie może być prostopadła do działania płaszczyzny poślizgu to w zależności od kierunku działania translacji wyróżniamy pięć płaszczyzn:

- 1) płaszczyznę a z translacją $\frac{1}{2}a$,
- 2) płaszczyznę b z translacją $\frac{1}{2}b$,
- 3) płaszczyznę c z translacją $\frac{1}{2}c$ lub $\frac{a+b+c}{2}$,
- 4) płaszczyznę n z translacją $\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}$ lub $\frac{a+b+c}{2}$ w układzie tetragonalnym i regularnym,
- 5) płaszczyznę d z translacjami $\frac{a+b}{4}, \frac{b+c}{4}, \frac{a+c}{4}$ lub $\frac{a+b+c}{4}$ w układzie tetragonalnym i regularnym.

Uwaga: Jeśli przeanalizujemy kierunki translacji płaszczyzn poślizgu to się przekonamy, że płaszczyzna a posiadająca translację w kierunku osi x kryształu, może być zorientowana prostopadle do osi y lub z ale nie prostopadle do osi x . Podobnie płaszczyzny: b – nie może być zorientowana prostopadle do osi y kryształu, c – nie może być prostopadła do osi z .



(a)



(b)

Rys. 16. Działanie płaszczyzny (a) zwierciadlanej i (b) poślizgu. Uwaga: na rys. (a) zaznaczono dwie płaszczyzny zorientowane pionowo i poziomo. Pierwsza „łączy” dwie cząsteczki, druga ilustruje symetrię własną cząsteczek w kryształach. Na rys. (b) płaszczyzna poślizgu „łączy” dwie cząsteczki, które są swymi odbiciami lustrzanymi ale przesuniętymi względem siebie o $\frac{1}{2}$ translacji sieciowej.

Pytanie: czy płaszczyzna poślizgu może reprezentować symetrię własną cząsteczki?

Tabela 1. Symetria zewnętrzna kryształów.

Układ krystalograficzny (7)	Komórka elementarna	Klasy symetrii (32)	Położenie elem. symetrii	Sieci Bravais'a (14)	Grupy przestrzenne (230), np.
Trójskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$ 1	---	P	$P1, P\bar{1}$
Jednoskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90,$ $\beta \geq 90$	2 m $2/m$	b	P, C	$P2, P2_1, \dots$ $Pm, Pc, \dots$ $P2/m, P2_1/c \dots$
Rombowy	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	222 $2mm$ mmm	a, b, c	P, I, C, F	$P222, P2_12_12_1, \dots,$ $Pmm2, Pmc2_1, \dots,$ $Pmmm, Pnnn, \dots$
Tetragonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\bar{4}$ 4 $4/m$ $4mm$ 422 4_2m $4/mmm$	c , oś uboczna prostopadła do c , oś pośrednia (45° do osi ubocznej)	P, I	$P4, P4_1, P4_2, \dots,$ $P\bar{4}, I\bar{4}$ $P4/m, P4_2/m, \dots$ $P4mm, P4_2cm, \dots$ $P422, P4_22_12, \dots$ $P\bar{4}2m, P\bar{4}2_1m, \dots$ $P4/mmm, P4_2/mmc \dots$
Trygonalny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ (osie romboedryczne) lub $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$ (osie heksagonalne)	$\bar{3}$ 3 $3m$ $\bar{3}2$ $3m$	c	R	$P3, P3_1, \dots$ $P\bar{3}, R\bar{3}, \dots$ $P3m1, P3c1, \dots$ $P321, P3_112, \dots$ $P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, \dots$
Heksagonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$	$\bar{6}$ 6 $6/m$ $6mm$ 622 6_2m $6/mmm$	c , oś uboczna prostopadła do c , oś pośrednia (30° do osi ubocznej)	P	$P6, P6_1, \dots$ $P\bar{6}, \dots$ $P6/m, P6_3/m, \dots$ $P6mm, P6cc, \dots$ $P6_322, \dots$ $P\bar{6}c2, \dots$ $P6/mcc$
Regularny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	[100] [111] [011]	P, I, F	$P23, P2_13, \dots$ $Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, \dots$ $P432, P4_232, \dots$ $P\bar{4}3m, P4_13m, \dots$ $Fm\bar{3}m, \dots$

Tabela 2. Sieci Bravais'a

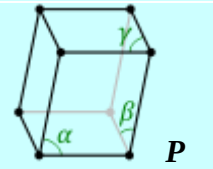
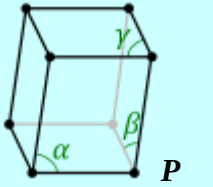
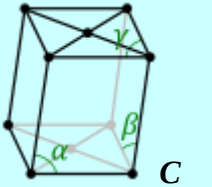
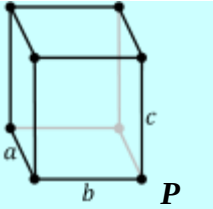
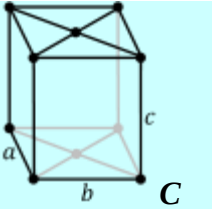
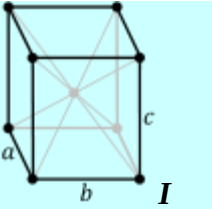
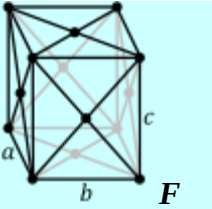
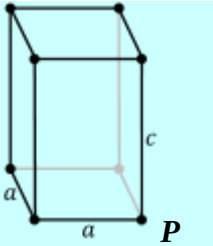
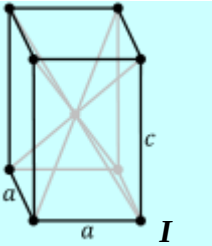
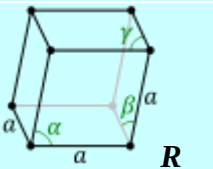
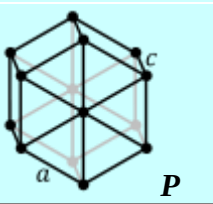
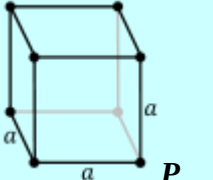
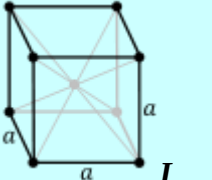
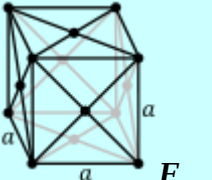
Układ krystalograficzny	Sieci Bravais'a			
Trójskośny				
Jednoskośny				
Rombowy				
Tetragonalny				
Trygonalny				
Heksagonalny				
Regularny				

Tabela 3. Układy krystalograficzne i odpowiadające im przykładowe formy kryształów

Układy:	Przykładowe formy kryształów				
regularny					
tetragonalny					
heksagonalny, trygonalny					
rombowy					
jednoskośny					
trójskośny					

Symetria wewnętrzna kryształów

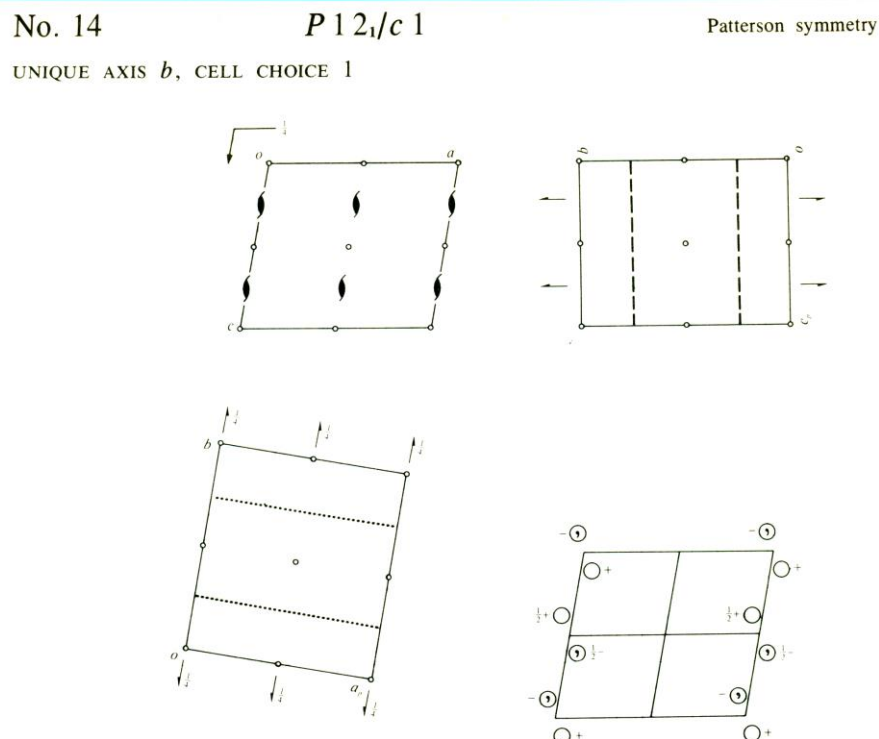
Symetrię wewnętrzną kryształów opisują grupy przestrzenne. Grupa przestrzenna jest to zbiór elementów symetrii (zamkniętej i otwartej) opisujących nieskończoną sieć przestrzenną kryształów. Każda grupa przestrzenna posiada symbol. Symbole międzynarodowe na początku posiadają literę odpowiadającą sieci Bravais'a oraz symbole najważniejszych elementów symetrii danej grupy przestrzennej. Kolejność elementów symetrii w symbolu grupy przestrzennej jest podawana według tych samych zasad co w przypadku klas symetrii. Wszystkie grupy przestrzenne (230) zostały zebrane w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych.

Pomiędzy grupami przestrzennymi i klasami krystalograficznymi istnieją bardzo ścisłe relacje. Do klasy 1 należą kryształy o symetrii wewnętrznej opisanej przez grupę przestrzenną $P1$, do klasy 1 - grupą przestrzenną $P1$, do klasy 2 grupą przestrzenną $P2$, $P2_1$ lub $C2$, do klasy m grupą przestrzenną Pm , Pc lub Cm , do klasy $2/m$ grupą przestrzenną $P2/m$, $P2_1/m$, $P2_1/c$ lub $C2/m$ itd.

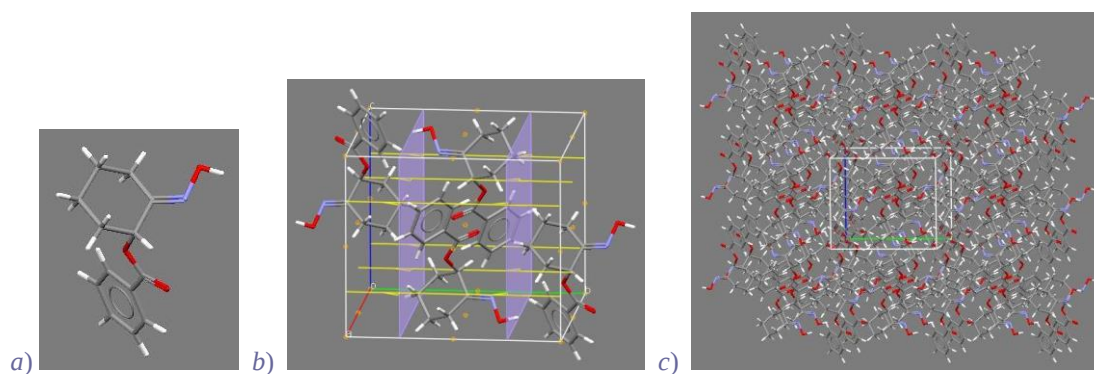
Wniosek: najistotniejsza różnica pomiędzy symetrią zewnętrzną kryształów opisaną poprzez 32 klasy symetrii, które są grupami punktowymi a symetrią wewnętrzną kryształów opisaną 230 grupami przestrzennymi jest taka jak między symetrią bryły a symetrią tworzącego nieskończonego, np. kosmosu. W pierwszym przypadku operacje symetrii przekształcają bryłę samą w siebie, w drugim – nie następuje to nigdy.

Przykład: Struktura krystaliczna oksymu 2-benzoiloksycykloheksanonu.⁶

Związek o wzorze $C_{13}H_{15}NO_3$ (rys. 16a) krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Poniżej (rys. 15) przedstawiono rozkład elementów symetrii na rzutach xz , yz i xy w grupie przestrzennej $P2_1/c$ oraz ułożenie cząsteczek związku (rys. 16) w komórce elementarnej z zaznaczeniem elementów symetrii grupy przestrzennej.



Rys. 17. Grupa przestrzenna $P2_1/c$ z układu jednoskośnego
(*International Tables for Crystallography*, Vol. A)



Rys. 18. Struktura krystaliczna oksymu 2-benzoiloksycykloheksanonu: a) pojedyncza cząsteczka, b) cztery cząsteczki w komórce elementarnej. Czerwona krawędź komórki odpowiada osi a , zielona – osi b , niebieska – osi c . Żółte linie poziome ilustrują położenie osi śrubowych 2_1 równoległe do osi komórki b , fioletowe płaszczyzny zorientowane prostopadle do osi śrubowych odpowiadają płaszczyznom poślizgu c , żółte kółka w narożach i w środku komórki oraz na środkach ścian i krawędzi odpowiadają obecności środków symetrii, c) ułożenie cząsteczek w kryształ (program Mercury CSD 2.2).

Uwaga: wskazać na rysunku cząsteczki oksymu związane ze sobą osiami śrubowymi 2_1 , płaszczyznami poślizgu c oraz środkiem symetrii.

⁶ Z. Ciunik, K. Rudolf, Crystal and molecular structure of 2-benzoyloxycyclohexanone oxime. *Pol. J. Chem.* **70** (1996) 1030.



23. 10. 1885 – 22. 04. 1953

UCHWAŁA

Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej

z dnia 7 grudnia 2012 r.

w sprawie ustanowienia roku 2013 Rokiem Jana Czochralskiego

W sześćdziesiątą rocznicę śmierci Jana Czochralskiego Sejm Rzeczypospolitej Polskiej postanawia oddać hołd jednemu z najwybitniejszych naukowców współczesnej techniki, którego przełomowe odkrycia przyczyniły się do światowego rozwoju nauki.

Odkryta przez niego metoda otrzymywania monokryształów, nazwana od jego nazwiska metodą Czochralskiego, wyprzedziła o kilkadziesiąt lat swoją epokę i umożliwiła rozwój elektroniki. Dziś wszelkie urządzenia elektroniczne zawierają układy scalone, diody i inne elementy z monokrystalicznego krzemu, otrzymywanego właśnie metodą Czochralskiego.

Wkład polskiego uczonego prof. Jana Czochralskiego w dziedzinę światowej nauki oraz techniki został doceniony przez uczonych świata, którzy zaczęli korzystać z jego najważniejszego wynalazku. Wynalazku bez którego trudno byłoby funkcjonować w XXI wieku.

Sejm Rzeczypospolitej Polskiej ogłasza rok 2013 Rokiem Jana Czochralskiego.

MARSZAŁEK SEJMU

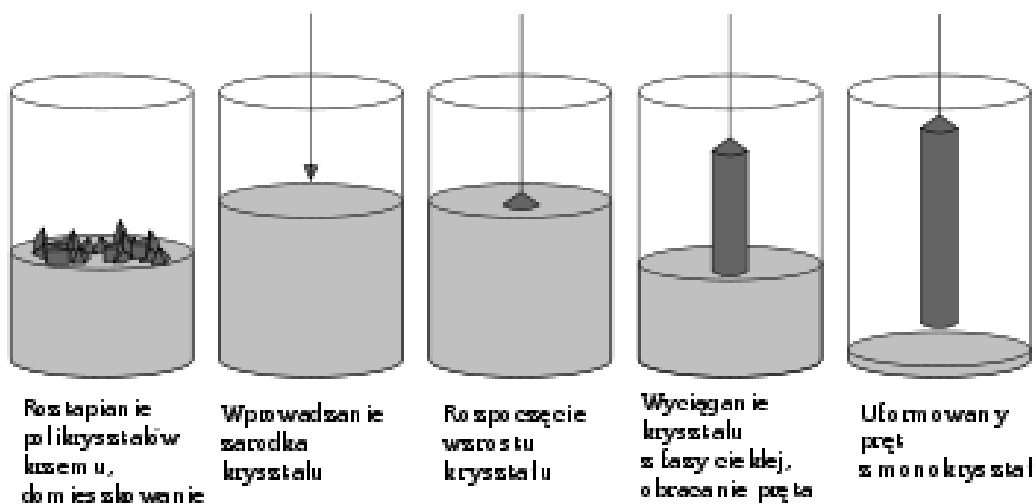
/ – / Ewa Kopacz

Odkrycie Jana Czochralskiego

Pierwszy opis metody opublikowano w 1918 r. Praca ta omawia szczegóły techniczne metody oraz wyniki pierwszych eksperymentów, przeprowadzonych dla cyny, cynku i ołowiu. Okazało się, że maksymalna możliwa szybkość wyciągania nici metalu ze stopu stanowi cenną charakterystykę materiału (szybkość wyciągania kryształu musi być dokładnie równa szybkości krystalizacji różnej dla różnych materiałów). Otrzymane w ten sposób druty miały średnicę około jednego milimetra i długość do 19 centymetrów. Czochralski stwierdził

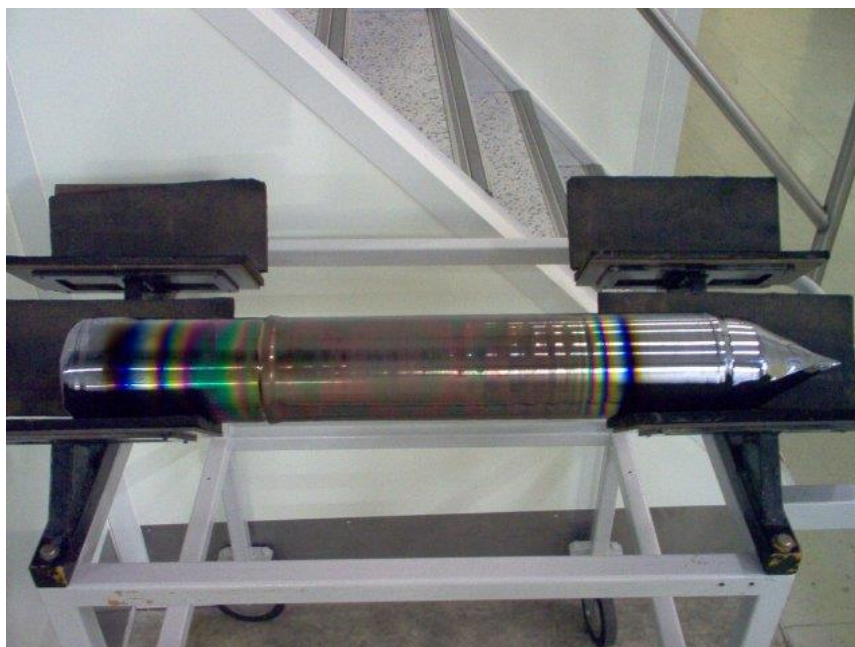
później niezwykle ważną cechą tak wyciąganych drutów – są one monokryształami. Opracowanie metody było dziełem przypadku i spostrzegawczości Czocharalskiego.

Metoda Czocharalskiego



Rys. 19. Kolejne etapy otrzymywania monokryształów(<http://pl.wikipedia.org>).

Metodę Czocharalskiego na skalę przemysłową stosuje się do produkcji monokryształów krzemu, np. przy produkcji półprzewodników.



Rys. 20. Monokryształ krzemu otrzymany metodą Czocharalskiego(<http://pl.wikipedia.org>).

Kwazikryształy

Na początku lat 1980-ych, badając obraz dyfrakcyjny kryształów otrzymanych ze stopu Al_6Mn , Dan Shechtman z Izraela zaobserwował bardzo nietypowy obraz dyfrakcyjny, charakterystyczny dla osi pięciokrotnej. Początkowo sądził, że wynik jest obarczony błędem. Po dokładnym sprawdzeniu eksperymentu opublikował go w

VOLUME 53, NUMBER 20

PHYSICAL REVIEW LETTERS

12 NOVEMBER 1984

Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry

D. Shechtman and I. Blech

Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology—Technion, 3200 Haifa, Israel

and

D. Gratias

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Vitry, France

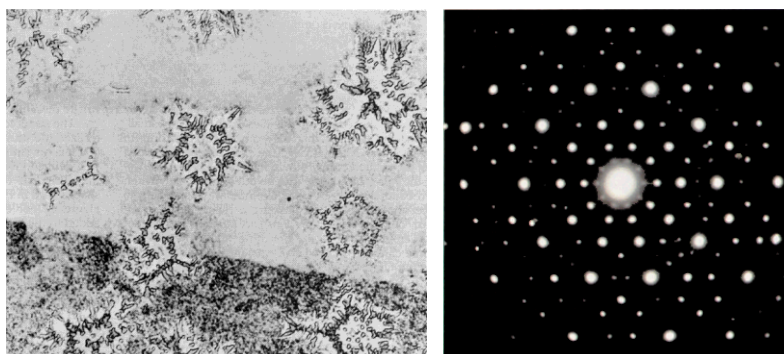
and

J. W. Cahn

Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20760

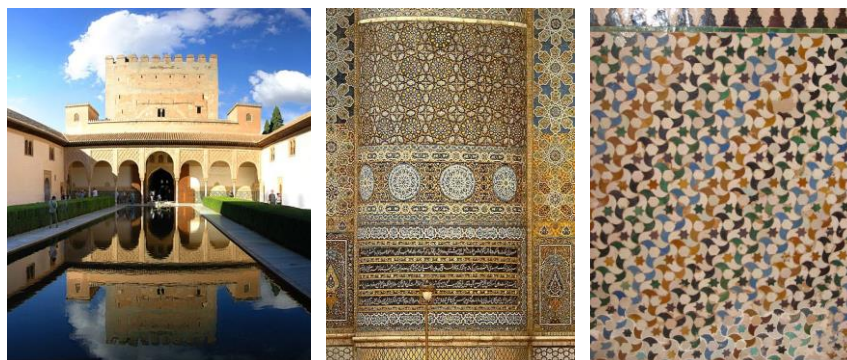
(Received 9 October 1984)

We have observed a metallic solid ($\text{Al-14-at.}\% \text{-Mn}$) with long-range orientational order, but with icosahedral point group symmetry, which is inconsistent with lattice translations. Its diffraction spots are as sharp as those of crystals but cannot be indexed to any Bravais lattice. The solid is metastable and forms from the melt by a first-order transition.



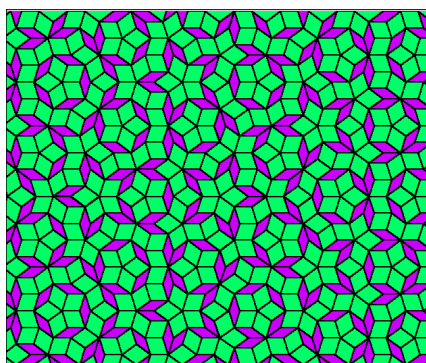
Rys. 21. Obraz mikroskopowy kryształów oraz obraz dyfrakcyjny pojedynczego kryształu.

Po opublikowaniu wyników spotkała go fala krytyki. Został usunięty z zespołu badawczego. Krytykowali go wybitni uczeni, w tym dwukrotny laureat Nagrody Nobla prof. Linus Pauling. Shechtman jednak nie znał budowy kryształów. Udało się ją poznać wykorzystując wcześniejsze rozważania Rogera Penrose. Analizował on mozaiki z Alhambry.



Rys. 22. Zespół pałacowy Alhambra oraz islamskie mozaiki z pałacu.

Udało mu się zbudować z dwóch rombów, zielonego i różowego, nieokresową mozaikę.



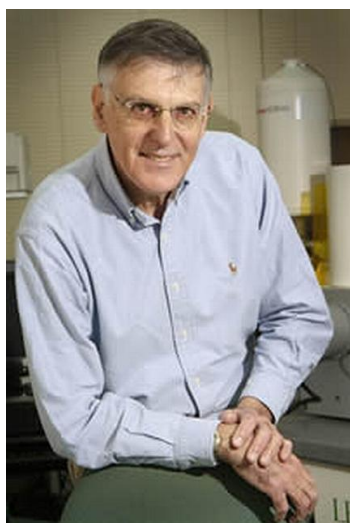
Rys. 23. Mozaika Rogera Penrose.

Pomysł mozaiki Penrose wykorzystano do wytłumaczenia budowy kryształów posiadających nietypowe osie krystalograficzne.

Od tamtego czasu znaleziono kwazikryształy występujące naturalnie w przyrodzie. To minerał znaleziony w rzece Chatyrka na Czukotce zawierający glin, miedź i żelazo.

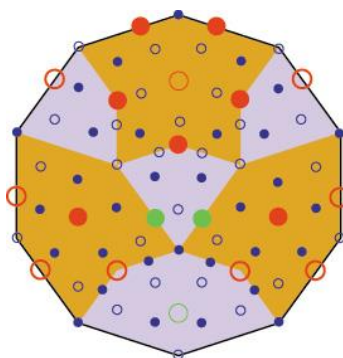
Dziś pewna szwedzka firma, ze względu na ich twardość, stosuje kwazikryształy w produkcji ostrzy żyletek i bardzo twardych igieł do chirurgii oka. Niestety, kryształy te są wrażliwe na pęknięcia jak szkło, słabo przewodzą prąd i nie przywierają łatwo do innych materiałów. Aktualnie trwają eksperymenty z wykorzystaniem ich do produkcji powłok patelni, do których nie przywierałoby jedzenie, izolacji cieplnych oraz części do diod LED.

W 2011 r. Dan Shechtman został laureatem Nagrody Nobla z chemii.



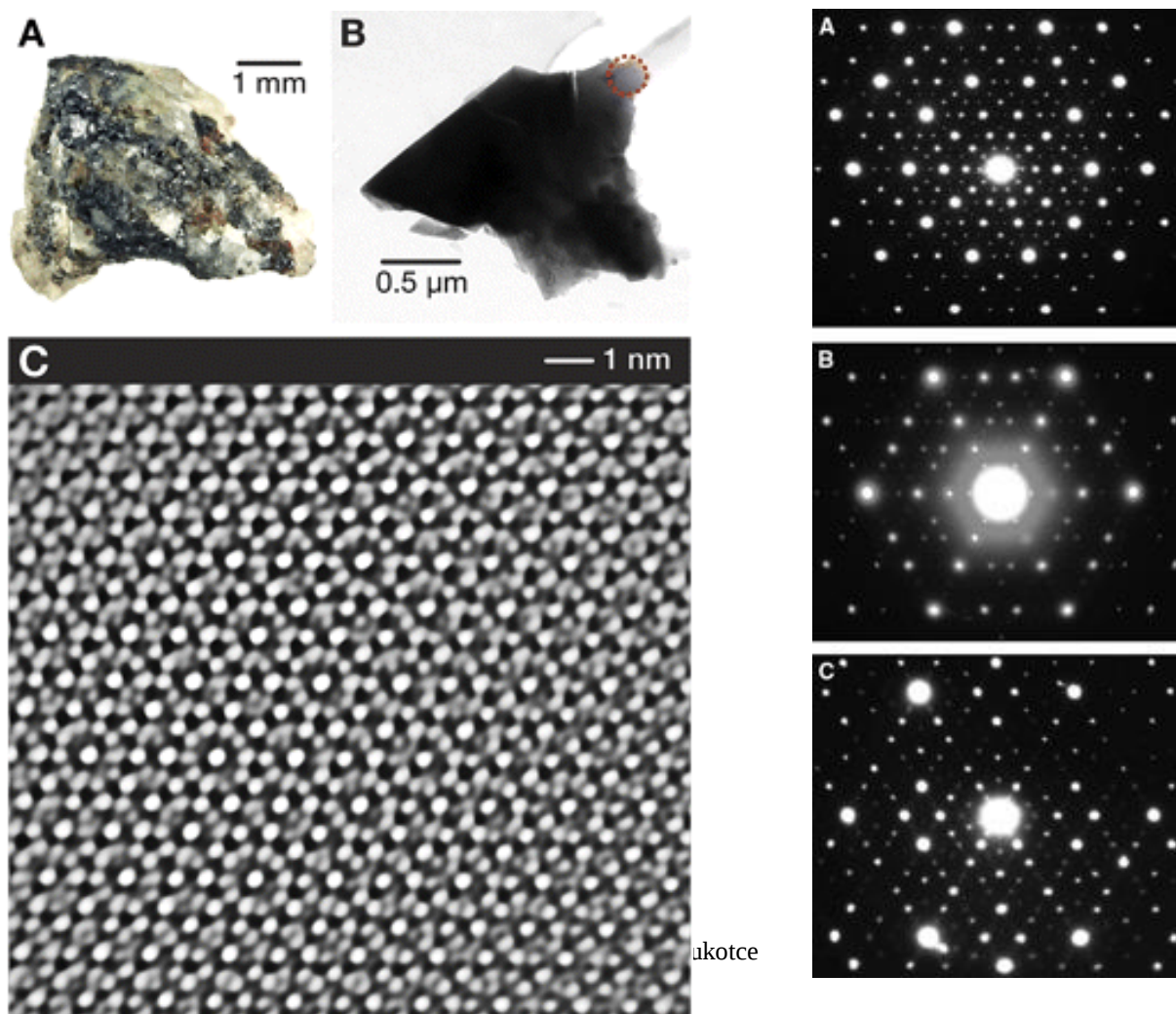
Rys. 24. Dan Shechtman

Przykład: $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ (Paul J. Steinhardt, (<http://www.physics.princeton.edu/~steinh/quasi/>):



Duże koła czerwone Ni, fioletowe Co, małe koła Al. Zaznaczono dwie warstwy przesunięte o $\frac{1}{2}$ translacji c .

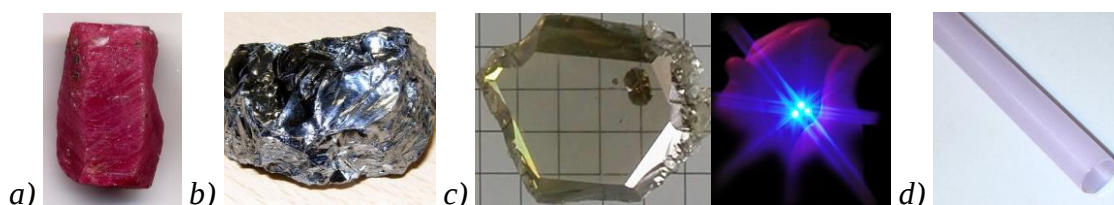
Od tamtego czasu znaleziono kwazikryształy występujące naturalnie w przyrodzie. To minerał znaleziony w rzece Chatyrka na Czukotce zawierający glin, miedź i żelazo.



Rys. 25. Zdjęcia rentgenowskie minerału z Czukotki.

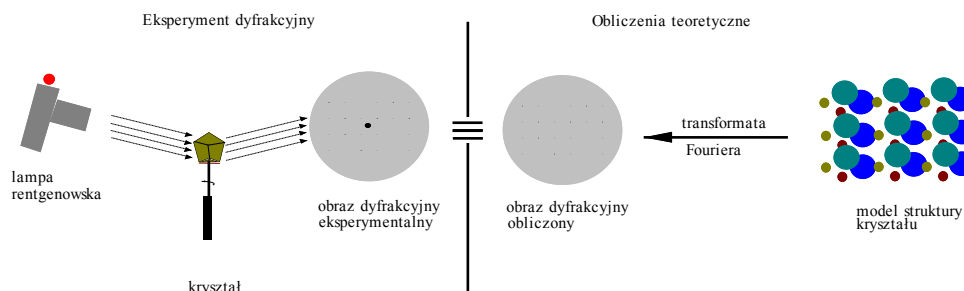
2. Właściwości kryształów.

Wszelkie właściwości kryształów wynikają z ich budowy wewnętrznej. Jedną z najważniejszych cech kryształów jest anizotropia właściwości fizycznych: załamania światła w kryształach kalcytu, efekty optyczne kalcytu i rubinu, elektryczne i piezoelektryczne krzemu i innych kryształów, ferroelektryczne⁷ soli Seignette'a,⁸ ferromagnetyczne żelaza, efekty półprzewodnictwa (Ge, Si, GaAs, GaN⁹), aktywność laserowa granatów syntetycznych, np. YAG.¹⁰ Na rysunku poniżej niektóre z wymienionych kryształów.



Rys. 26. Kryształy o zastosowaniach technicznych: (a) rubin,¹¹ (b) krzem, (c) GaN¹² oraz światło diody niebieskiej¹³ (d) granat Nd:YAG (<http://pl.wikipedia.org>, <http://en.wikipedia.org>)

3. Na czym polega rozwiązywanie struktury krystalicznej?



Rys. 27. Schematyczna prezentacja rozwiązywania struktury krystalicznej.

Rozwiązanie struktury krystalicznej aż do lat 1960-tych było wielkim wyzwaniem dla krystalografów. Wynikało to z niedoskonałości lub braku odpowiednich procedur obliczeniowych. Gdy takowe powstały (autorów uhonorowano nagrodami Nobla¹⁴), w dalszym ciągu struktury krystaliczne były stosunkowo mało dokładne. Dopiero wprowadzenie do powszechnego użytkowania nowoczesnej aparatury pomiarowej (dyfraktometrów automatycznych) na przełomie lat 1960/1970-tych w dużym stopniu upowszechniło badania strukturalne i bardzo przyspieszyło rozwój nauki. Mimo wszystko ogólna zasada określania struktury krystalicznej nakreślona przez W.L. Bragga przetrwała do dzisiaj. Zgodnie z nią

⁷ Ferroelektryki wykazują spontaniczną polaryzację, której kierunek można zmienić przykładając zewnętrzne pole elektryczne.

⁸ Sól Seignette'a to winian sodowo-potasowy, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

⁹ R. Juza, H. Hahn, Über die Kristallstrukturen von Cu_3N , GaN und InN. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **239** (1938) 282.

¹⁰ YAG (Yttrium Aluminium Garnet, *ang.*) – syntetyczny granat itrowo-aluminiowy $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, stanowi imitację diamentu, domieszkowany jonami Nd^{3+} jest stosowany w laserach. Brak odpowiednika naturalnego.

¹¹ Rubin, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, twardość 9 (skala Mohsa), czerwony, wykazuje pleochroizm (barwy purpurowoczerwona-pomarańczowoczerwona), wykazuje luminescencję. Zastosowanie: jubilerstwo, łożyska zegarkowe, lasery.

¹² GaN, właściwości: piezoelektryczne, piroelektryczne; zastosowanie: do produkcji diod luminescencyjnych, laserów, baterii słonecznych dla satelitów.

¹³ <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/blue-light-diodes.html>

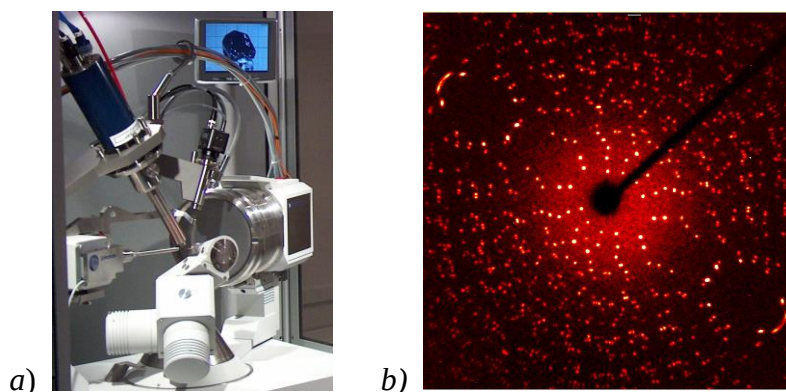
¹⁴ Należy tu wymienić również A.L. Pattersona, autora metody atomu ciężkiego, który nie otrzymał nagrody Nobla oraz nagrodzonych tą nagrodą autorów tzw. metod bezpośrednich: J. Karlego i H.A. Hauptmana (Uzupełnienia).

należy zarejestrować obraz dyfrakcyjny kryształu przy zastosowaniu promieniowania ulegającego dyfrakcji na kryształach (np. promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego, lub neutronowego o długości fali zazwyczaj w przedziale $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$), odgadnąć model budowy wewnętrznej kryształu i obliczyć teoretyczny rozkład prążków dyfrakcyjnych na obrazie kryształu, na koniec porównać ze sobą eksperymentalny obraz dyfrakcyjny i teoretyczny. Jeżeli porównywane obrazy są identyczne oznacza to, że trafnie rozpoznaliśmy model struktury kryształu. Obecne metody „rozpoznania” modelu struktury nie bazują na intuicji badacza jak za czasów W.H. i W.L. Braggów lecz na określonych procedurach matematycznych wykorzystujących pewne informacje w eksperymentalnym obrazie dyfrakcyjnym. Nie mniej, pomysł W.L. Bragga w najogólniejszej postaci przetrwał do dzisiaj.

Wniosek: stopień dopasowania obrazu obliczonego do eksperymentalnego obrazu dyfrakcyjnego jest miarą jakości struktury krystalicznej. Stopień ten jest określany wskaźnikami rozbieżności R (R_1 , R_2 i innymi), które są liczbami ułamkowymi (lub %) obliczanymi w procesie rozwiązywania struktury krystalicznej. Im mniejszy wskaźnik R tym lepszy stopień dopasowania i lepsza struktura. Obecnie publikowane wyniki badań strukturalnych na ogół charakteryzują się wskaźnikami rozbieżności R_1 w zakresie $0,02 - 0,05$.

Aparatura rentgenowska

Współczesna aparatura rentgenowska jest w dużym stopniu zautomatyzowana. Zasada działania wszystkich przyrządów jest bardzo podobna. Na kryształ umieszczony na tzw. głowicy goniometrycznej (rys. 24a) pada promieniowanie powstające w lampie rentgenowskiej, które ulega dyfrakcji i interferencji. Dobrane promieniowanie jest monochromatyczne o określonej długości fali. Najczęściej stosowane lampy emitują promieniowanie o długości $\lambda = 0,71$ lub $1,54 \text{ \AA}$. Powstający w ten sposób obraz dyfrakcyjny (rys. 19b) jest rejestrowany przez detektory: licznik scyntylicyjny, kamery CCD i inne. Aby można było zarejestrować obraz dyfrakcyjny – kryształ musi być w ciągłym ruchu. Ruch ten gwarantuje, że w jego trakcie kryształ znajdzie się w pozycji spełniającej warunek dyfrakcji Braggów, tzn. że kąty padania i ugięcia będą sobie równe. Aby zarejestrowane obrazy umożliwiły poznanie jego wewnętrznej budowy należy kryształ obfotografować ze wszystkich jego stron. Jest to możliwe ustawiając kryształ pod różnymi kątami w stosunku do padającego promieniowania rentgenowskiego. Wszelkimi ruchami kryształu zarządza komputer, który w przypadku kamer CCD rejestruje również wszystkie obrazy dyfrakcyjne jako pliki graficzne o dużej rozdzielczości. W podobny sposób odbywają się pomiary rentgenowskie preparatów proszkowych czyli polikrystalicznych.



Rys. 28. (a) Dyfraktometr monokrystaliczny wyposażony w kamerę CCD oraz przystawkę niskotemperaturową. (b) Jeden z zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych.

Inne metody dyfrakcyjne

Rozwój technologii w II połowie XX w. sprawił, że dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego stała się najpopularniejszą a zarazem najbardziej wiarygodną metodą strukturalną. Odkrycie zjawiska anomalnej dyspersji¹⁵ natchnęło Johanesa Martina Bijvoeta do wykorzystania tego zjawiska do określania absolutnej konfiguracji kryształów.¹⁶ W publikacji przedstawiono absolutną konfigurację winianu sodowo-rubidowego. Przy okazji warto wspomnieć, że eksperymentalnie potwierdzono wcześniejszy przypadkowy wybór konfiguracji dokonany przez Emila Fischera. Kolejne rozszerzenie możliwości badawczych rentgenografii dokonane przez opublikowanie tzw. *metod bezpośrednich*¹⁷ przypieczętowało uniwersalne zastosowanie metody. Niestety posiada ona również pewne ograniczenia. Dla ułatwienia obliczeń przyjmuje się, że atomy lub jony mają symetrię sferyczną co nie zawsze jest prawdziwe choćby ze względu na zaangażowanie się elektronów walencyjnych w wiązania chemiczne. Szczególnym przypadkiem jest lokalizacja atomów wodoru. W zależności od polaryzacji jego wiązania bywa dłuższe np. $Csp^3 - H$ lub krótsze $O - H$. Ogólnie przyjmuje się, że wyznaczone rentgenograficznie długości wiązań atomów wodoru są obciążone pewnym błędem, który może osiągać wielkość do 20%. Zatem, skąd wiadomo jak długie są te wiązania?

Na to pytanie odpowiada **neutronografia**. Ta metoda dyfrakcyjna wykorzystuje tzw. *neutrony termiczne*, które posiadając energię 0,09 eV ($v = 4000$ m/sec) mają długość fali 1 Å i ulegają dyfrakcji na kryształach. Bardzo istotną właściwością neutronów jest posiadanie spinu a więc i momentu magnetycznego. To implikuje oddziaływanie momentów magnetycznych promieniowania neutronowego z jądrami naświetlanej próbki. Badania neutronograficzne służą do analizy strukturalnej związków magnetycznych, przy ich pomocy można bardzo dokładnie (dokładniej niż z użyciem promieni X) lokalizować w strukturach kryształów położenia atomów wodoru. Niestety, również ta metoda posiada swoje ograniczenia. Jednym z największych jest wielkość kryształu. Przeciwnie do metody rentgenowskiej dla której kryształy mogą mieć relatywnie małe rozmiary rzędu 0,1 mm, neutronografia wymaga kryształów o wymiarach 10-100 razy większych.

Innym z ograniczeń rentgenografii jest natężenie wiązki promieniowania. Szczególnie wymagające okazały się badania kryształów białek zawierające dużą ilość wody, której cząsteczki tworzą nieuporządkowane obszary. Nieuporządkowane cząsteczki wody przyczyniały się do znacznego obniżenia intensywności obrazu dyfrakcyjnego. To zdecydowało o budowie nowych lamp rentgenowskich z tzw. *wirującą anodą* oraz o poszukiwaniu innych źródeł intensywnego promieniowania.

Promieniowanie o bardzo dużej intensywności ($10^6 - 10^7$ razy większej niż promieniowanie lampy rentgenowskiej) i charakterystyce zbliżonej do promieni X dostarczyły współczesne *synchrotrony*. Promieniowanie synchrotronowe jest generowane przez naładowane cząstki (głównie elektrony) poruszające się w polu magnetycznym z prędkością bliską prędkości światła w próżni, w wyniku czego są przyspieszane po krzywoliniowych torach. Można je uzyskać sztucznie w pierścieniach akumulacyjnych synchrotronów.

¹⁵ D. Coster, K. S. Knol and J. A. Prins, Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlen-reflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende, *Z. f. Phys.* **63** (1930) 345.

¹⁶ J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays. *Nature* **168** (1951) 271.

¹⁷ J. Karle, H. Hauptman, A Theorey of Phase Determinationa for the Four Types of Non-Centrosymmetric Space Groups $1P222$, $2P22_1$, $3P_12$, $3P_22$, *Acta Cyst.* **9** (1956) 635.

Metody obrazowania struktur krystalicznych

Aby poznać ułożenie cząsteczek w kryształach wystarczy znać współrzędne x , y , z atomów lub jonów w komórce elementarnej. Współrzędne te są określane jako ułamki długości krawędzi a , b i c komórki elementarnej. Aby narysować rzut cząsteczki lub zbudować jej model musimy dysponować wszystkimi współrzędnymi atomów, parametrami komórki elementarnej oraz znać grupę przestrzenną kryształu. Rysunki struktur spotykane w literaturze naukowej do połowy lat 1970-tych były wykonywane ręcznie. Rewolucyjne zmiany pojawiły się wraz z upowszechnieniem się ploterów. W 1965 roku powstał w USA doskonały program do rysowania struktur ORTEP¹⁸ umożliwiający rysowanie struktur w postaci dowolnego rzutu z uwzględnieniem perspektywy oraz efektów związanych z drganiami temperaturowymi atomów. Oprogramowanie stosowane obecnie jest bardzo różnorodne. Na ćwiczeniach będziemy stosowali program MERCURY3.1.¹⁹

Table 1. Crystal data and structure refinement for sm2abs.

Empirical formula	C14 H30 I4 N6 P2 Ru
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
a /Å	9.7954(9)
b /Å	12.8494(10)
c /Å	10.6979(9)
alpha /°	---
beta /°	109.740(8)
gamma /°	---
Volume /Å ³	1267.36(19)
Z	2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²). Ueq is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	Ueq
I(1)	0.22755(3)	-0.08526(2)	0.93038(3)	0.01293(8)
I(2)	0.60146(3)	-0.13347(2)	1.21137(3)	0.01328(8)
Ru(1)	0.5000	0.0000	1.0000	0.00958(12)
P(1)	0.45251(13)	0.11501(10)	1.14475(12)	0.0114(3)
N(1)	0.2840(4)	0.1530(3)	1.3083(4)	0.0145(9)
N(2)	0.3532(5)	0.3063(3)	1.2014(4)	0.0170(9)
N(3)	0.5354(4)	0.2190(3)	1.3863(4)	0.0133(9)
C(1)	0.3084(5)	0.0760(4)	1.2123(5)	0.0150(11)
C(2)	0.3853(6)	0.2475(4)	1.0941(5)	0.0164(11)
C(3)	0.5914(5)	0.1494(4)	1.3046(5)	0.0153(11)
C(4)	0.1669(5)	0.1162(4)	1.3578(5)	0.0227(13)
...				

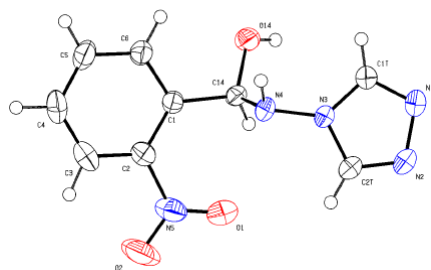
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°).

I(1)-Ru(1)	2.7450(4)
I(2)-Ru(1)	2.7430(4)
Ru(1)-P(1)#1	2.2988(12)
Ru(1)-P(1)	2.2988(12)
Ru(1)-I(2)#1	2.7430(4)
Ru(1)-I(1)#1	2.7450(4)
...	
P(1)#1-Ru(1)-P(1)	180.0

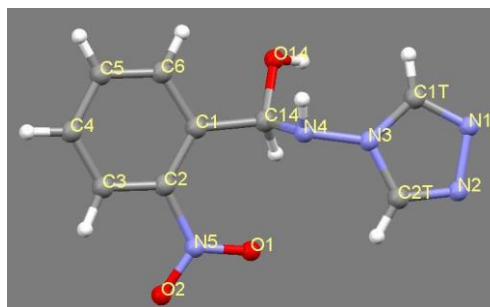
¹⁸ www.ornl.gov/sci/ortep/

¹⁹ www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/

P (1) #1-Ru (1) -I (2) #1	86.91 (3)
P (1) -Ru (1) -I (2) #1	93.09 (3)
P (1) #1-Ru (1) -I (2)	93.09 (3)
P (1) -Ru (1) -I (2)	86.91 (3)



ORTEP



MERCURY

Zbiory CIF

Rozwój krystalografii sprawił gwałtowny wzrost zapotrzebowania na korzystanie z baz danych. W 1987 IUCr (International Union of Crystallography) zainicjowała prace nad ujednoliceniem sposobu zapisu danych. Tak powstał Crystallographic Information File (CIF).²⁰ Typowy zbiór CIF ma postać zbliżoną do prezentowanego poniżej. Autorzy publikacji wysyłają zbiory CIF do redakcji czasopism naukowych lub bezpośrednio do Cambridge Crystallographic Data Centre. W publikacjach od kilkunastu lat jest zawsze notka np. o treści: „CCDC 751216 – 751224 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.” Oznacza ona, że każdy czytelnik czasopism naukowych może otrzymać za pośrednictwem Internetu interesujące go zbiory CIF każdej zdeponowanej struktury krystalicznej. Należy tylko podać odpowiedni numer struktury w bazie danych (np. CCDC 751216) i swoje dane.

²⁰ S.R. Hall, The Star File – a New Format for Electronic Data Transfer and Archiving. *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* **31** (1991) 326.

```

_journal_name_full
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX'
_publ_contact_author_name      'Ciunik,
Zbigniew'
_publ_contact_author_address
; Faculty of Chemistry
  University of Wroc\law
  14 Joliot-Curie St
  50-383 Wroc\law
  Poland
;
_publ_contact_author_email
ciunik@wchuwr.chem.uni.wroc.pl
_publ_contact_author_fax      ?
_publ_contact_author_phone
48713757240
_publ_section_title
;
Unusually stable hemiaminals containing a
triazole ring
;
loop_
  _publ_author_name
  _publ_author_address
  'Barys, Maciej'
;
Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland
;
  'Ciunik, Zbigniew'
;
Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland
;
'Drabent, Krzysztof'
;
Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland
;
'Kwiecien, Anna'
;
Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland
;
data_2nbald

_audit_creation_method      SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
(2-nitrophenyl) (4H-1,2,4-triazole-4-
ylamino)methanol
;
_chemical_name_common      ?
_chemical_melting_point    ?
_chemical_formula_moiety    'C9 H9 N5
O3'
_chemical_formula_sum
'C9 H9 N5 O3'
_chemical_formula_weight    235.21
loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag

_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8
and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8
and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8
and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8
and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting
Monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M    P21/c
_symmetry_space_group_name_Hall   '-P 2ybc'
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y+1/2, -z+1/2'
  '-x, -y, -z'
  'x, -y-1/2, z-1/2'

_cell_length_a
11.5910(11)
_cell_length_b
10.4367(10)
_cell_length_c
8.8915(8)
_cell_angle_alpha
90.00
_cell_angle_beta
105.267(8)
_cell_angle_gamma
90.00
_cell_volume
1037.66(17)
_cell_formula_units_Z
4
_cell_measurement_temperature
100(2)
_cell_measurement_reflns_used
2067
_cell_measurement_theta_min
3.24
_cell_measurement_theta_max
30.00

_exptl_crystal_description
plates
_exptl_crystal_colour
yellow
_exptl_crystal_size_max
0.23
_exptl_crystal_size_mid
0.15
_exptl_crystal_size_min
0.12
_exptl_crystal_density_meas
?
_exptl_crystal_density_diffrn
1.506
_exptl_crystal_density_method
'not
measured'
_exptl_crystal_F_000
488
_exptl_absorpt_coefficient_mu
0.117
_exptl_absorpt_correction_type
none
_exptl_absorpt_correction_T_min
?
_exptl_absorpt_correction_T_max
?
_exptl_absorpt_process_details
?

_exptl_special_details
;
?
;

_diffraction_ambient_temperature
100(2)
_diffraction_radiation_wavelength
0.71073
_diffraction_radiation_type
MoK\alpha
_diffraction_radiation_source
'fine-
focus sealed tube'
_diffraction_radiation_monochromator
graphite
_diffraction_measurement_device_type
?
_diffraction_measurement_method
?
_diffraction_detector_area_resolution_mean
?
_diffraction_standards_number
?
_diffraction_standards_interval_count
?
_diffraction_standards_interval_time
?
_diffraction_standards_decay_%
?
_diffraction_reflns_number
13472

```



```
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0976
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI 0.1046
_diffrn_reflns_limit_h_min -16
_diffrn_reflns_limit_h_max 16
_diffrn_reflns_limit_k_min -11
_diffrn_reflns_limit_k_max 14
_diffrn_reflns_limit_l_min -12
_diffrn_reflns_limit_l_max 11
_diffrn_reflns_theta_min 3.24
_diffrn_reflns_theta_max 30.00
_reflns_number_total 2995
_reflns_number_gt 2067
_reflns_threshold_expression
>2sigma(I)

_computing_data_collection
'CrysAlis CCD (Oxford Diffraction, date)'
_computing_cell_refinement
'CrysAlis RED (Oxford Diffraction, date)'
_computing_data_reduction
'CrysAlis RED '
_computing_structure_solution 'SHELXS-97
(Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97
(Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics 'SHELXTL
(Bruker, 1999)'
_computing_publication_material 'SHELXL-
97'

_refine_special_details
;
Refinement of F^2^ against ALL
reflections. The weighted R-factor wR and
goodness of fit S are based on F^2^,
conventional R-factors R are based
on F, with F set to zero for negative
F^2^. The threshold expression of
F^2^ > 2sigma(F^2^) is used only for
calculating R-factors(gt) etc. and is
not relevant to the choice of reflections
for refinement. R-factors based
on F^2^ are statistically about twice as
large as those based on F, and R-
factors based on ALL data will be even
larger.
;

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc
w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0544P)^2+0.0000P]
where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef ?
_refine_ls_number_reflns 2995
_refine_ls_number_parameters 190
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.1247
_refine_ls_R_factor_gt 0.0690
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1400
_refine_ls_wR_factor_gt 0.1236
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.206
_refine_ls_restrained_S_all 1.206
_refine_ls_shift/su_max 0.000
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
N4 N 0.83431(15) 0.01135(13) 0.70396(18)
0.0305(4) Uani 1 1 d . . .
O14 O 0.84523(13) 0.04740(13) 0.44265(16)
0.0376(3) Uani 1 1 d . . .
N3 N 0.86182(13) -0.12067(13) 0.71656(17)
0.0299(4) Uani 1 1 d . . .
C14 C 0.77015(17) 0.04721(16) 0.5440(2)
0.0286(4) Uani 1 1 d . . .
O21 O 0.57787(15) 0.00361(15) 0.6647(2)
0.0569(5) Uani 1 1 d . . .
C1 C 0.72340(16) 0.18226(16) 0.55645(19)
0.0284(4) Uani 1 1 d . . .
C2 C 0.62448(16) 0.21430(17) 0.6114(2)
0.0333(4) Uani 1 1 d . . .
N2 N 0.84649(16) -0.32143(14) 0.7747(2)
0.0440(4) Uani 1 1 d . . .
N1 N 0.94424(16) -0.30810(14) 0.7133(2)
0.0428(4) Uani 1 1 d . . .
C1T C 0.94989(18) -0.18720(18) 0.6784(2)
0.0378(5) Uani 1 1 d . . .
N5 N 0.54881(15) 0.11584(18) 0.6574(2)
0.0469(5) Uani 1 1 d . . .
C2T C 0.8002(2) -0.20839(18) 0.7755(3)
0.0421(5) Uani 1 1 d . . .
C6 C 0.78605(19) 0.28484(17) 0.5164(2)
0.0370(5) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.6569(2) 0.4383(2) 0.5888(3)
0.0470(5) Uani 1 1 d . . .
C3 C 0.59115(19) 0.3400(2) 0.6264(3)
0.0441(5) Uani 1 1 d . . .
C5 C 0.7542(2) 0.41063(18) 0.5336(2)
0.0445(5) Uani 1 1 d . . .
O22 O 0.45582(17) 0.15069(19) 0.6857(3)
0.0923(7) Uani 1 1 d . . .
H14 H 0.7040(17) -0.0141(17) 0.508(2)
0.026(4) Uiso 1 1 d . . .
H41 H 0.9016(19) 0.0516(17) 0.729(2)
0.029(5) Uiso 1 1 d . . .
H1T H 1.008(2) -0.152(2) 0.638(3) 0.052(6)
Uiso 1 1 d . . .
H6 H 0.8529(19) 0.2649(19) 0.476(2)
0.044(6) Uiso 1 1 d . . .
H2T H 0.731(2) -0.189(2) 0.805(3) 0.054(6)
Uiso 1 1 d . . .
H3 H 0.523(2) 0.354(2) 0.672(3) 0.058(7)
Uiso 1 1 d . . .
H5 H 0.799(2) 0.476(2) 0.507(3) 0.050(6)
Uiso 1 1 d . . .
H4 H 0.635(2) 0.529(2) 0.600(3) 0.068(7)
Uiso 1 1 d . . .
H141 H 0.836(2) -0.027(3) 0.387(3) 0.074(8)
Uiso 1 1 d . . .

loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
N4 0.0351(9) 0.0194(7) 0.0378(9) 0.0005(6)
0.0108(7) -0.0017(6)
O14 0.0506(8) 0.0291(7) 0.0418(8) -
0.0065(6) 0.0274(7) -0.0034(6)
N3 0.0332(8) 0.0211(7) 0.0381(9) 0.0024(6)
0.0139(7) -0.0002(6)
```

```

C14  0.0330(10)  0.0227(8)  0.0339(10)  -
0.0001(7)  0.0154(8)  -0.0024(7)
O21  0.0520(10)  0.0505(9)  0.0764(12)
0.0074(8)  0.0313(9)  -0.0076(8)
C1  0.0328(9)  0.0263(9)  0.0268(9)  0.0006(7)
0.0092(7)  0.0016(7)
C2  0.0298(9)  0.0375(10)  0.0324(10)  -
0.0017(8)  0.0076(7)  0.0016(8)
N2  0.0504(10)  0.0278(8)  0.0586(11)
0.0102(7)  0.0227(9)  -0.0004(7)
N1  0.0445(10)  0.0278(8)  0.0592(11)
0.0080(7)  0.0190(8)  0.0063(7)
C1T  0.0354(10)  0.0297(9)  0.0528(13)
0.0079(9)  0.0195(9)  0.0052(8)
N5  0.0344(9)  0.0562(12)  0.0548(12)  -
0.0095(9)  0.0200(8)  -0.0059(8)
C2T  0.0484(12)  0.0294(10)  0.0563(14)
0.0088(9)  0.0273(11)  -0.0002(9)
C6  0.0470(12)  0.0290(9)  0.0406(11)
0.0028(8)  0.0213(9)  0.0038(8)
C4  0.0590(14)  0.0320(11)  0.0489(13)  -
0.0012(9)  0.0121(11)  0.0161(10)
C3  0.0379(11)  0.0474(12)  0.0472(13)  -
0.0071(9)  0.0112(10)  0.0131(9)
C5  0.0656(15)  0.0267(10)  0.0449(13)
0.0046(8)  0.0210(11)  0.0021(10)
O22  0.0630(12)  0.0809(13)  0.159(2)  -
0.0230(13)  0.0754(14)  -0.0066(10)

```

_geom_special_details

```

;
All esds (except the esd in the dihedral
angle between two l.s. planes)
are estimated using the full covariance
matrix. The cell esds are taken
into account individually in the
estimation of esds in distances, angles
and torsion angles; correlations between
esds in cell parameters are only
used when they are defined by crystal
symmetry. An approximate (isotropic)
treatment of cell esds is used for
estimating esds involving l.s. planes.
;

```

```

loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1
  _geom_bond_atom_site_label_2
  _geom_bond_distance
  _geom_bond_site_symmetry_2
  _geom_bond_publ_flag
N4 N3 1.4120(19) . . ?
N4 C14 1.469(2) . . ?
N4 H41 0.86(2) . . ?
O14 C14 1.408(2) . . ?
O14 H141 0.91(3) . . ?
N3 C1T 1.350(2) . . ?
N3 C2T 1.349(2) . . ?
C14 C1 1.524(2) . . ?
C14 H14 0.985(19) . . ?
O21 N5 1.216(2) . . ?
C1 C6 1.392(3) . . ?
C1 C2 1.400(3) . . ?
C2 C3 1.384(3) . . ?
C2 N5 1.477(3) . . ?
N2 C2T 1.297(3) . . ?
N2 N1 1.388(2) . . ?
N1 C1T 1.305(2) . . ?
C1T H1T 0.91(2) . . ?
N5 O22 1.225(2) . . ?
C2T H2T 0.93(2) . . ?
C6 C5 1.383(3) . . ?
C6 H6 0.96(2) . . ?
C4 C3 1.371(3) . . ?
C4 C5 1.375(3) . . ?
C4 H4 0.99(3) . . ?
C3 H3 0.99(2) . . ?

```

C5 H5 0.93(2) . . ?

```

loop_
  _geom_angle_atom_site_label_1
  _geom_angle_atom_site_label_2
  _geom_angle_atom_site_label_3
  _geom_angle
  _geom_angle_site_symmetry_1
  _geom_angle_site_symmetry_3
  _geom_angle_publ_flag
N3 N4 C14 111.81(13) . . ?
N3 N4 H41 106.5(12) . . ?
C14 N4 H41 108.4(13) . . ?
C14 O14 H141 110.2(17) . . ?
C1T N3 C2T 105.14(16) . . ?
C1T N3 N4 130.70(15) . . ?
C2T N3 N4 124.15(15) . . ?
O14 C14 N4 112.29(15) . . ?
O14 C14 C1 109.66(13) . . ?
N4 C14 C1 105.33(13) . . ?
O14 C14 H14 110.7(10) . . ?
N4 C14 H14 107.5(10) . . ?
C1 C14 H14 111.2(10) . . ?
C6 C1 C2 115.86(16) . . ?
C6 C1 C14 118.25(15) . . ?
C2 C1 C14 125.83(15) . . ?
C3 C2 C1 122.34(18) . . ?
C3 C2 N5 115.58(17) . . ?
C1 C2 N5 122.08(16) . . ?
C2T N2 N1 107.02(15) . . ?
C1T N1 N2 106.71(15) . . ?
N1 C1T N3 110.45(17) . . ?
N1 C1T H1T 124.6(14) . . ?
N3 C1T H1T 124.9(14) . . ?
O21 N5 O22 121.43(19) . . ?
O21 N5 C2 120.59(16) . . ?
O22 N5 C2 117.98(18) . . ?
N2 C2T N3 110.67(18) . . ?
N2 C2T H2T 126.1(14) . . ?
N3 C2T H2T 123.1(14) . . ?
C5 C6 C1 121.96(19) . . ?
C5 C6 H6 120.8(12) . . ?
C1 C6 H6 117.2(12) . . ?
C3 C4 C5 119.39(18) . . ?
C3 C4 H4 121.2(15) . . ?
C5 C4 H4 119.4(15) . . ?
C4 C3 C2 119.93(19) . . ?
C4 C3 H3 122.9(13) . . ?
C2 C3 H3 117.0(13) . . ?
C4 C5 C6 120.5(2) . . ?
C4 C5 H5 120.2(14) . . ?
C6 C5 H5 119.3(14) . . ?

```

```

loop_
  _geom_torsion_atom_site_label_1
  _geom_torsion_atom_site_label_2
  _geom_torsion_atom_site_label_3
  _geom_torsion_atom_site_label_4
  _geom_torsion
  _geom_torsion_site_symmetry_1
  _geom_torsion_site_symmetry_2
  _geom_torsion_site_symmetry_3
  _geom_torsion_site_symmetry_4
  _geom_torsion_publ_flag
C14 N4 N3 C1T 79.3(2) . . . . ?
C14 N4 N3 C2T -101.7(2) . . . . ?
N3 N4 C14 O14 -72.83(18) . . . . ?
N3 N4 C14 C1 167.86(13) . . . . ?
O14 C14 C1 C6 -20.6(2) . . . . ?
N4 C14 C1 C6 100.41(18) . . . . ?
O14 C14 C1 C2 162.24(17) . . . . ?
N4 C14 C1 C2 -76.7(2) . . . . ?
C6 C1 C2 C3 -0.5(3) . . . . ?
C14 C1 C2 C3 176.70(18) . . . . ?
C6 C1 C2 N5 179.55(17) . . . . ?
C14 C1 C2 N5 -3.3(3) . . . . ?
C2T N2 N1 C1T -0.9(2) . . . . ?

```



```
N2 N1 C1T N3 1.0(2) . . . . ?
C2T N3 C1T N1 -0.7(2) . . . . ?
N4 N3 C1T N1 178.41(17) . . . . ?
C3 C2 N5 O21 -171.96(19) . . . . ?
C1 C2 N5 O21 8.0(3) . . . . ?
C3 C2 N5 O22 8.9(3) . . . . ?
C1 C2 N5 O22 -171.1(2) . . . . ?
N1 N2 C2T N3 0.5(2) . . . . ?
C1T N3 C2T N2 0.1(2) . . . . ?
N4 N3 C2T N2 -179.09(17) . . . . ?
C2 C1 C6 C5 1.6(3) . . . . ?
C14 C1 C6 C5 -175.83(19) . . . . ?
C5 C4 C3 C2 1.2(3) . . . . ?
C1 C2 C3 C4 -0.9(3) . . . . ?

N5 C2 C3 C4 179.05(19) . . . . ?
C3 C4 C5 C6 -0.2(3) . . . . ?
C1 C6 C5 C4 -1.3(3) . . . . ?

_diffrn_measured_fraction_theta_max
0.990
_diffrn_reflms_theta_full
25.00
_diffrn_measured_fraction_theta_full
0.998
_refine_diff_density_max      0.327
_refine_diff_density_min     -0.284
_refine_diff_density_rms     0.069
#END
```

Jak prezentuje się struktury w czasopismach naukowych? Standardy prezentacji struktur ustalały na świecie (i robią to dalej) *Acta Crystallographica*, czasopismo wychodzące pod patronatem Międzynarodowej Unii Krystalograficznej. Typowa publikacja z 1983 roku jest zamieszczona poniżej. Współczesne komunikaty naukowe czy obszerne publikacje w innych czasopismach naukowych, jeśli chodzi o opis badań krystalograficznych, nie wiele się różnią.

Acta Cryst. (1983). C39, 1271–1273

DL-Glutamic Acid Monohydrate, C₅H₉NO₄·H₂O

By Z. CIUNIK AND T. GŁOWIAK

Institute of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

(Received 16 February 1983; accepted 18 May 1983)

Abstract. $M_r = 165.15$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 9.119(3)$, $b = 15.480(7)$, $c = 10.627(3)$ Å, $V = 1500.1$ Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.46(1)$ (by flotation), $D_x = 1.46$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.14$ mm⁻¹, the α and β modifications of L-glutamic acid (L-Glu). The conformation of DL-glutamic acid, however, differs from that of the α and β modifications of L-Glu.

Introduction. L-Glutamic acid is found in two modifications: α (Bernal, 1931) and β (Hirokawa, 1955). In the α modification (Lehmann & Nunes, 1980) C^v is *trans* to the N atom and C^δ is *gauche* ($+\chi^2$) to C^α; in the β modification (Hirokawa, 1955; Lehmann, Koetzle & Hamilton, 1972) C^v is *trans* to the C atom and C^δ is *gauche* ($-\chi^2$) to C^α. In the crystals of L-glutamic acid hydrochloride (Sequeira, Rajagopal & Chidambaram, 1972) C^v is *trans* to the C atom and C^δ is *trans* to C^α.

The α and β modifications of L-Glu show a short intermolecular H-bond between the two carboxyl groups in the molecule with O...O lengths of 2.581(1) and 2.519(2) Å respectively. We expected to find a different conformation of the carbon skeleton but similar H-bonds in DL-glutamic acid (DL-Glu) crystals.

Experimental. Colourless, transparent crystals from aqueous solution; $0.4 \times 0.4 \times 0.2$ mm, density measured in benzene/1,1,2,2-tetrachloroethane, preliminary crystal data from oscillation and Weissenberg photographs, Syntex P2₁ computer-controlled four-circle diffractometer, scintillation counter, graphite monochromator, cell parameters by least squares from setting angles of 15 reflections, 1290 independent reflections, $2\theta \leq 55^\circ$, variable θ - 2θ scans, scan rate 2.0 – 29.3° min⁻¹ depending on intensity, two standards every 50 reflections with average intensities and e.s.d.'s of 101396(5688) and 344475(16551); corrections for Lorentz-polarization, but not for absorption; 1258 reflections with $I > 1.96\sigma(I)$ used for structure determination (index range h 0–11, k 0–20, l 0–13); calculations performed with the Syntex (1976) XTL system, neutral-atom scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); direct methods [MULTAN (Germain, Main & Woolfson, 1971)], full-matrix least-squares refinement [$\sum w(\Delta F)^2$ minimized]; H atoms from difference synthesis; non-H atoms with anisotropic and H atoms with isotropic temperature factors were refined (144 variables); $(\Delta/\sigma)_{\max} \leq 0.1$, $(\Delta\rho)_{\max}$ in final difference map ≤ 0.3 e Å⁻³; $R = 0.049$, $R_w = 0.042$, $S = 2.87$, $w = 1/\sigma^2(F)$.

Discussion. Atomic parameters are in Table 1* and interatomic distances and angles in Table 2 [the

$F(000) = 704$, room temperature. $R = 0.049$ for 1258 nonzero independent amplitudes. A short intermolecular H-bond with O...O = 2.574(2) occurs between the α - and γ -carboxyl groups, as is the case in

Table 1. Positional and thermal parameters with e.s.d.'s in parentheses

For non-H atoms, $B_{eq} = \frac{1}{2} \sum B_{ii}$ (Å²). For H atoms B_{iso} (Å²) is given.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}/B_{iso}
O(1)	0.3464(2)	0.2718(1)	0.1375(1)	2.8(1)
O(2)	0.1189(2)	0.3226(1)	0.1311(2)	2.5(1)
O ^v (1)	0.1870(2)	0.5044(1)	0.5606(2)	4.4(2)
O ^v (2)	0.3602(2)	0.5686(1)	0.4489(2)	2.8(1)
O(W)	0.5254(3)	0.5819(2)	0.2083(2)	4.5(2)
N	0.3478(2)	0.2367(1)	0.3780(2)	1.9(1)
C	0.2287(2)	0.2911(1)	0.1868(2)	1.8(1)
C ^α	0.2113(2)	0.2767(1)	0.3283(2)	1.8(1)
C ^β	0.1748(3)	0.3591(2)	0.4008(2)	2.1(2)
C ^v	0.2827(3)	0.4318(2)	0.3787(2)	2.4(2)
C ^δ	0.2699(3)	0.5039(2)	0.4725(2)	2.3(2)
H ^α	0.134(2)	0.237(1)	0.339(2)	2.0(5)
H(1)	0.340(3)	0.227(2)	0.463(2)	2.4(5)
H(2)	0.364(3)	0.189(2)	0.343(3)	3.3(7)
H(3)	0.438(3)	0.273(2)	0.362(3)	4.5(7)
H ^β (1)	0.078(3)	0.377(1)	0.377(2)	2.4(5)
H ^β (2)	0.171(3)	0.342(2)	0.488(2)	2.5(5)
H ^v (1)	0.383(3)	0.414(2)	0.382(2)	2.8(6)
H ^v (2)	0.272(3)	0.456(2)	0.296(2)	3.1(6)
H ^v (3)	0.361(3)	0.609(2)	0.513(3)	5.9(9)
H(10)	0.465(4)	0.558(2)	0.163(3)	5.4(9)
H(11)	0.492(4)	0.583(2)	0.283(4)	7.3(11)

Table 2. Molecular dimensions

(a) Bond lengths (Å)			
C–O(1)	1.231(3)	C ^α –C ^v	1.513(3)
C–O(2)	1.261(3)	C ^v –C ^δ	1.502(3)
C–C ^α	1.528(3)	C ^v –O ^v (1)	1.203(3)
C ^α –N	1.487(3)	C ^v –O ^v (2)	1.321(3)
C ^α –C ^β	1.527(3)		
(b) Bond angles (°)			
O(1)–C–O(2)	125.9(2)	C ^α –C ^β –C ^v	113.6(2)
O(1)–C–C ^α	118.3(2)	C ^α –C ^v –C ^δ	113.6(2)
O(2)–C–C ^α	115.8(2)	C ^β –C ^v –O ^v (1)	124.7(2)
C–C ^α –C ^β	113.4(1)	C ^v –C ^δ –O ^v (2)	112.9(2)
C–C ^α –N	108.9(2)	O ^v (1)–C ^v –O ^v (2)	122.4(2)
N–C ^α –C ^β	110.6(2)		
(c) Torsion angles (°) (IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 1970)			
	DL-Glu	α form	β form
O(1)–C–C ^α –N	–2.2(3)	–50.2(1)	–42.3(2)
O(2)–C–C ^α –N	178.1(3)	130.3(1)	141.2(2)
O(1)–C–C ^α –C ^β	121.3(3)		
O(2)–C–C ^α –C ^β	–58.4(3)		
C–C ^α –C ^β –C ^v	–54.6(3)		
N–C ^α –C ^β –C ^v	68.0(3)	178.2(1)	–51.8(1)
C ^α –C ^β –C ^v –C ^δ	–165.5(3)	68.3(1)	–73.1(2)
C ^β –C ^v –C ^δ –O ^v (1)	2.7(4)	74.2(1)	18.8(2)
C ^β –C ^v –C ^δ –O ^v (2)	–177.2(3)	–104.6(1)	–160.7(1)

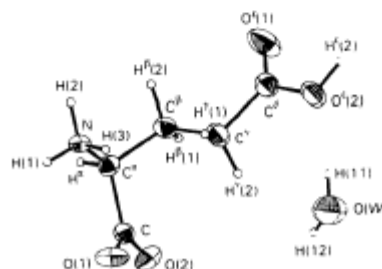


Fig. 1. View along *b* of the asymmetric unit of DL-Glu.H₂O. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level; H atoms are shown as spheres of arbitrary size.

* Lists of structure factors, least-squares planes, hydrogen-bond distances and angles and anisotropic thermal parameters, and a full list of bond lengths and angles have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 38615 (13 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

atom-labelling scheme in this paper is that recommended by the IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970)]. The distances are quite similar to the values found in both the α and β forms of L-Glu (except for C–H, N–H and O–H because the structures of L-Glu were solved on the basis of neutron diffraction). As can be seen in Fig. 1 the α -carboxyl group is ionized and the proton is transferred to the amino group. The γ -carboxyl group is in the un-ionized form. Ionized and protonated carboxyl groups are quite planar [maximum atomic deviation 0.002 (2) Å].* The C–C $^{\alpha}$ bond length to the ionized α -carboxyl group (1.528 Å) is significantly longer than the C $^{\gamma}$ –C $^{\delta}$ bond to the protonated γ -carboxyl group (1.502 Å). This trend also occurs in both modifications of L-Glu and in the structures of DL-aspartic acid, DL-Asp (Rao, 1973), and L-aspartic acid, L-Asp (Derissen, Endeman & Peerdeman, 1968). The average difference in bond length between C–C $^{\alpha}$ to the ionized carboxyl group and C $^{\delta}$ –C $^{\gamma}$ (for DL-Asp and L-Asp) or C $^{\gamma}$ –C $^{\delta}$ (for DL-Glu and the α and β forms of L-Glu) to the protonated carboxyl group for all these structures is 0.030 (3) Å.

The conformation of glutamic acid in DL-Glu.H₂O crystals is different from those in the α and β forms of L-Glu (Table 2c). The α -amino part of the molecule is nearly planar. The deviation of the N atom from the C $^{\alpha}$ CO(1)O(2) plane is 0.050 (2) Å and the O(1)–C–C $^{\alpha}$ –N torsion angle (ψ^1) is -2.2° ; C $^{\delta}$ is *gauche* to C and N. This implies that C $^{\delta}$ is *trans* to C $^{\alpha}$, being the only possible conformation. The side chain is almost planar, and coplanar with the γ -carboxyl group.

The structure is strongly hydrogen-bonded.* Each molecule of glutamic acid is bound to adjacent

* See deposition footnote.

molecules of glutamic acid and water through nine H-bonds. O(1), O $^{\prime}$ (1) and O $^{\prime}$ (2) each accepts one H bond and O(2) accepts two H-bonds. The donors are O $^{\prime}$ (2) and N, involved in one and three H-bonds respectively. The water molecule is the acceptor of one and the donor of two weak H-bonds. O $^{\prime}$ (2)–H $^{\prime}$ (2)···O(2 iv) of length 2.574 Å is stronger than the others. This intermolecular H-bond is similar to the bonds found in the α and β forms of L-Glu, more extensively described by Lehmann & Nunes (1980), L-Asp and DL-Asp.

This work was supported by the Polish Academy of Science.

References

- BERNAL, J. D. (1931). *Z. Kristallogr.* **78**, 363–365.
DERISSEN, J. L., ENDEMAN, H. J. & PEERDEMAN, A. F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1349–1354.
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
HIROKAWA, S. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 637–641.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 225–233.
LEHMANN, M. S. & NUNES, A. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1621–1625.
RAO, S. T. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1718–1720.
SEQUEIRA, A., RAJAGOPAL, H. & CHIDAMBARAM, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2514–2519.
Syntax (1976). *XTL/XTLE Structure Determination System*. Syntax Analytical Instruments, Cupertino, California.

Publikacja zawiera wszystkie niezbędne informacje o kryształach w następujących częściach:

Abstract (streszczenie): masę cząsteczkową (M_r), układ krystalograficzny (*rombowy*), grupę przestrzenną (*Pbca*), stałe sieciowe (*abc*), objętość komórki elementarnej (*V*), liczbę cząsteczek związku w komórce elementarnej (*Z*), gęstość kryształu zmierzona metodą flotacyjną (D_m) i obliczoną (D_x), rodzaj zastosowanego promieniowania (*MoK α*), długość fali (λ), współczynnik absorpcji liniowej (μ), liczba elektronów w komórce elementarnej (*F*(000)), temperatura pomiaru, wskaźnik rozbieżności (*R*), najważniejsze informacje o strukturze.

Introduction (wprowadzenie): dotychczasowy stan badań.

Experimental (część eksperymentalna): wszystkie niezbędne informacje dotyczące syntezy, krystalizacji, pomiaru intensywności oraz obliczeń krystalograficznych.

Discussion (dyskusja): opis struktury, porównanie jej do struktur związków podobnych, zwrócenie uwagi na nowe, dotychczas nie zaobserwowane obserwacje.

References (literatura).

Publikacja zawiera szereg istotnych informacji przedstawionych w postaci tabel i rysunków.

Table 1 (tabela 1): pozycyjne i temperaturowe parametry atomów wraz z odchyleniami standardowymi.

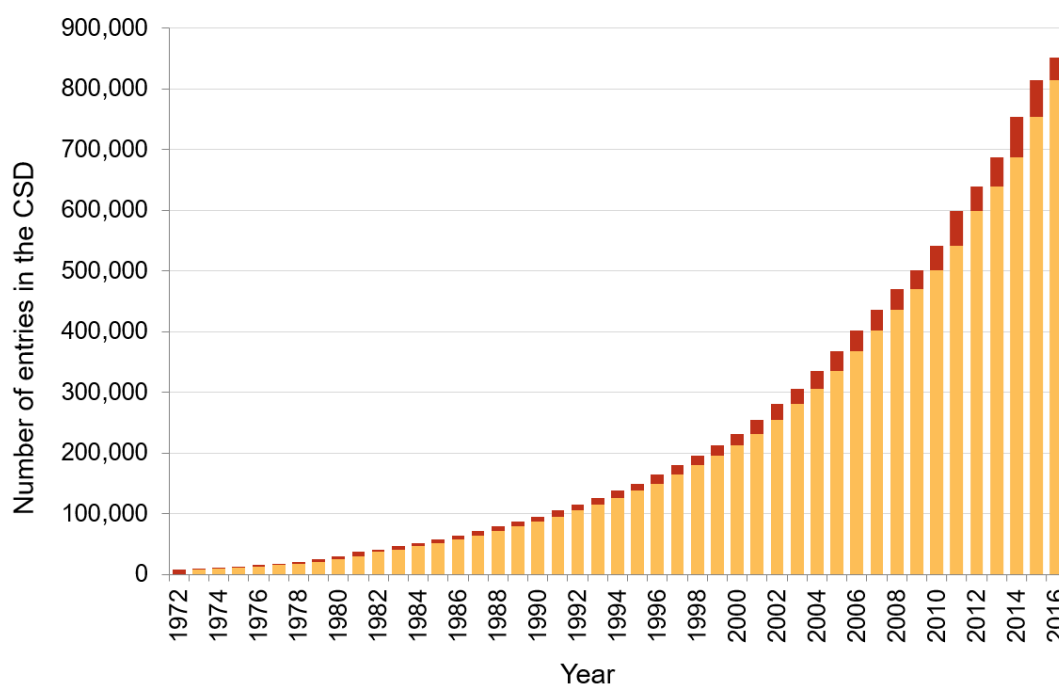
Table 2 (tabela 2): parametry cząsteczki – długości wiązań chemicznych, kąty walencyjne i kąty torsyjne.

Fig. 1 (rys.): Rzut cząsteczki wzdłuż osi *b* narysowany programem ORTEP.

Najważniejsze informacje o kryształach kwasu DL-glutaminowego zawiera oczywiście streszczenie (parametry komórki, układ krystalograficzny i grupa przestrzenna) i tabela 1, bez których nie byłoby możliwe obliczenie parametrów zawartych w tabeli 2 oraz wykonanie rysunku.

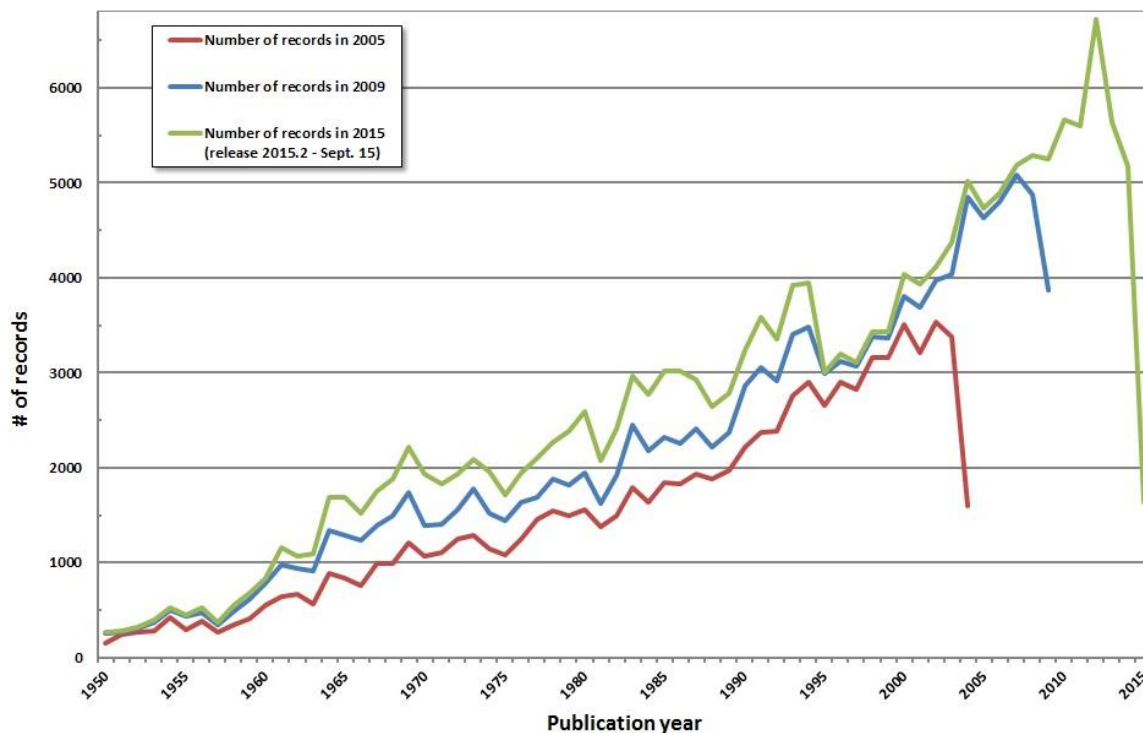
4. Krystalograficzne bazy danych

Rozwój badań krystalograficznych stymulował rozwój wielu dyscyplin naukowych: chemii, fizyki, biologii, medycyny, farmacji, nauk technicznych (metalurgii, materiałoznawstwa, elektroniki i innych). Początkowo badaniami struktur zajmowali się nieliczni uczeni. Pomiary kryształów trwały długo a rozwiązanie struktury było wydarzeniem naukowym. Wraz z rozwojem technik komputerowych, elektroniki i mechaniki precyzyjnej pojawiać się zaczęły urządzenia umożliwiające szybkie wykonanie pomiarów. W latach 1970-tych dzięki upowszechnieniu dyfraktometrów automatycznych wyniki badań strukturalnych kryształów zaczęły pojawiać się znacznie szybciej. Do tej pory informacje o pojawiających się strukturach ukazywały się w czasopismach naukowych, tematycznych opracowaniach dotyczących wybranych grup związków chemicznych i różnych katalogach. W 1965 roku na Uniwersytecie w Cambridge, w Anglii, stworzono podwaliny pod utworzenie *Cambridge Structural Database* (CSD) oraz instytucji przechowującej dane – Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). W Centrum zaczęto zbierać dane publikowane we wszystkich czasopismach na świecie oraz budować komputerową bazę danych. Dzisiaj nie można opublikować badań krystalograficznych bez wysłania potwierdzenia z CCDC o zdeponowaniu danych. Jednocześnie sformalizowano sposoby zapisu struktur do formatu CIF którym była mowa wcześniej. CSD to baza obejmująca wszystkie związki chemiczne zawierające wiązania C–C tzn. związki organiczne, koordynacyjne z ligandami organicznymi i związki metaloorganiczne.



Rys. 29. Liczby struktur w bazie CSD <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>.

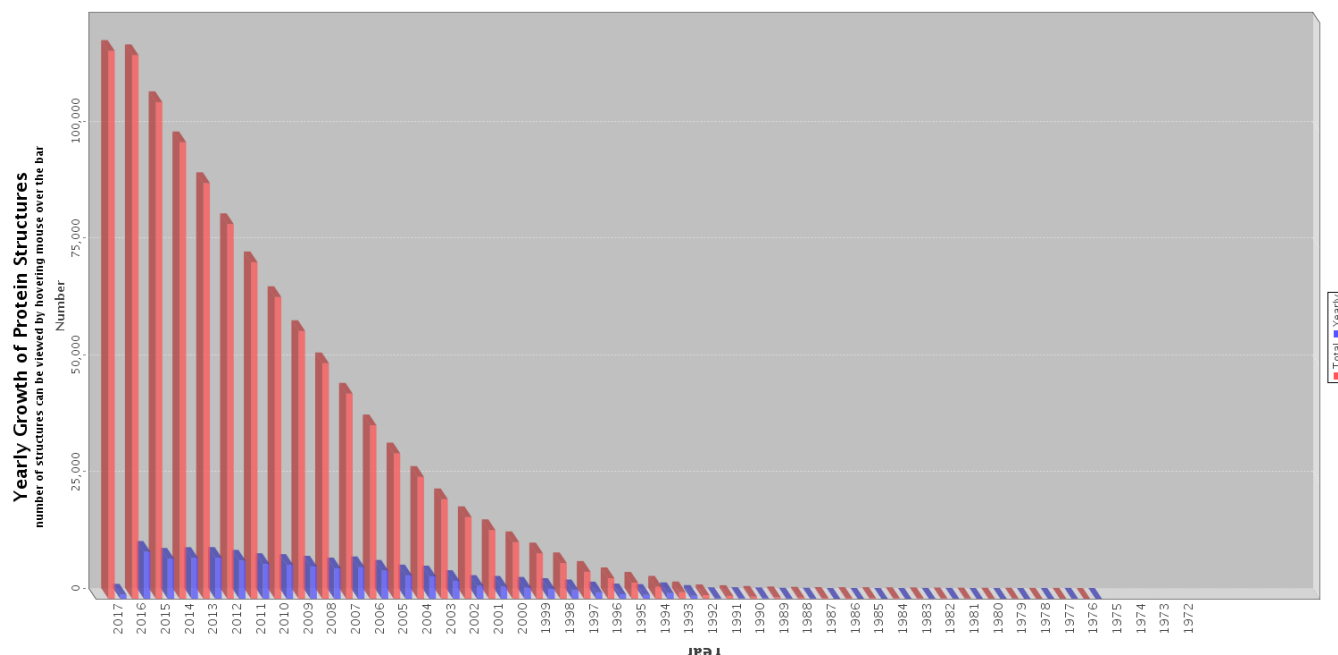
Dane związków nieorganicznych są zdeponowane w Fachinformationszentrum Karlsruhe (Niemcy) i w National Institute of Standards and Technology (USA) oraz udostępniane w *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD); . Obecnie baza ta zawiera dane dotyczące przeszło 180 tys. kryształów. Wydział Chemii UWr posiada licencje do posługiwania się obu wymienionymi bazami danych strukturalnych.



Rys. 30. Liczba publikowanych rocznie struktur związków nieorganicznych

<https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html>

Istnieje trzecia, niezmiernie ważna baza utworzona w 1971 roku w Brookhaven National Laboratory, USA. Jest to *Protein Data Bank*²¹ obejmująca struktury białek i kwasów nukleinowych rozwiązane metodami krystalograficznymi lub przy pomocy neutronowego rezonansu jądrowego (NMR).



Rys. 31. Liczby struktur w PDB

http://www.rcsb.org/pdb/static.do?p=general_information/pdb_statistics/index.html

Z archiwów bazy można korzystać nieodpłatnie za pośrednictwem internetu. Adres pocztowy:

Rutgers, the State University of New Jersey

Department of Chemistry and Chemical Biology

610 Taylor Road

Piscataway, NJ 08854-8087

San Diego Supercomputer Center (SDSC) and

Skaggs School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences

University of California, San Diego (UCSD)

9500 Gilman Drive

La Jolla, CA 92093-0537

Oprócz trzech wymienionych baz istnieją inne. Należy tu wymienić bazę krystalograficzną proszków. Baza ta ma zastosowanie do identyfikacji substancji polikrystalicznych (proszków). Będzie ona tematem zajęć w ramach przedmiotu Krystalografia.

²¹ <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

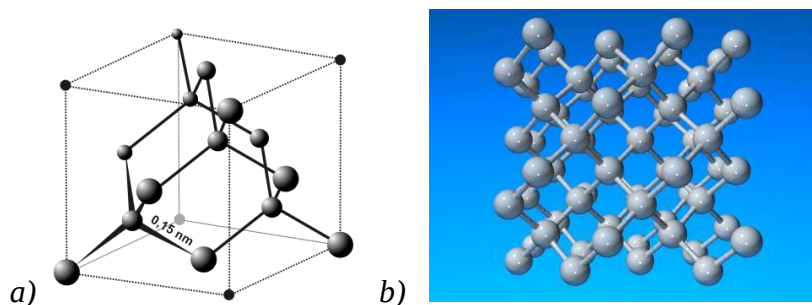
5. Typy i charakterystyka kryształów

Jedną z najbardziej popularnych klasyfikacji kryształów zawdzięczamy V. M. Goldschmidtowi,²² który w 1926 roku sformułował prawa krystalochemii:

1. Budowa kryształu jest uwarunkowana przez stosunek ilości, stosunek wielkości i stan polaryzacji atomów, jonów i cząsteczek.
2. Różne struktury kryształów można połączyć w jedną grupę struktur porównywalnych, jeżeli atomy w nich występujące znajdują się w takim samym stanie: atomowym, jonowym lub metalicznym.
3. Jeżeli atomy z których zbudowane są kryształy znajdują się w różnych stanach, to typy struktur krystalicznych należą do grup nieporównywalnych.

Klasyfikacja struktur krystalicznych oparta na prawach Goldschmidta dzieli je na: kowalencyjne, jonowe, metaliczne i molekularne.

Kryształy kowalencyjne : np. diament, krzem, german, cyna α (cyna szara).



Rys. 32. Struktura diamentu: komórka elementarna (a) oraz upakowanie sieci krystalicznej (b) (<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna $Fd3m$, $a = 3,57 \text{ \AA}$,
współrzędne atomów:

- C(1) 0 0 0,
- C(2) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$,
- C(3) $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$,
- C(4) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$,
- C(5) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$,
- C(6) $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$,
- C(7) $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$,
- C(8) $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.

Zbliżoną sieć ma ZnS jako sfaleryt²³ (typu blendy cynkowej) – atomy Zn obsadzają pozycje od C(1) do C(4), atomy S pozycje od C(5) do C(8). Podobieństwo struktur świadczy o małej polaryzacji wiązań Zn—S.

Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań kowalencyjnych o energiach rzędu 100 – 150 kcal/mol.

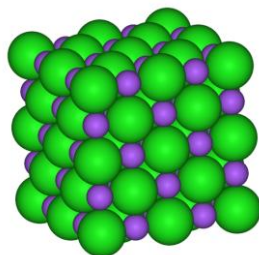
Wysoka symetria kryształów, duża energia wiązań chemicznych oraz fakt, że każdy kryształ diamentu dzięki przestrzennemu rozmieszczeniu atomów jest gigantyczną cząsteczką węgla C_{∞} sprawia, że jest to najtwardszy znany materiał (w tzw. skali Mosha²⁴ ma maksymalną twardość 10).

²² www.weizmann.ac.il/ICS/booklet/20/pdf/bob_weintraub.pdf

²³ Druga odmiana występująca jako wurcyt jest heksagonalna.

²⁴ pl.wikipedia.org/wiki/Skala_twardości_Mosha

Kryształy jonowe: np. NaCl,



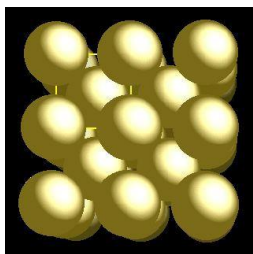
Rys. 33. Struktura NaCl(<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$, $a = 5,64 \text{ \AA}$,
współrzędne atomów:

Na 0 0 0
Cl $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań jonowych o energiach rzędu 50 – 100 kcal/mol.

Kryształy metali

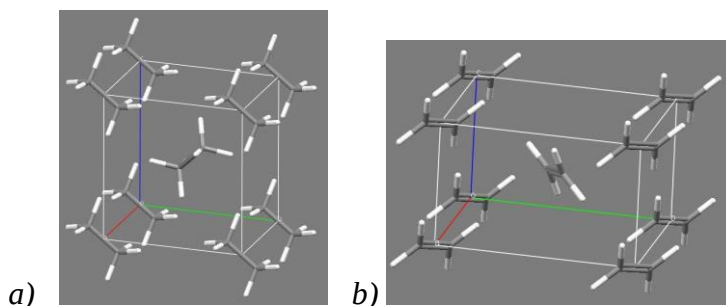


Rys. 34. Struktura krystaliczna sodu (<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna: $Im\bar{3}m$, $a = 4,29 \text{ \AA}$,
współrzędne atomów Na: 0 0 0; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań metalicznych o energiach rzędu 50 – 100 kcal/mol.

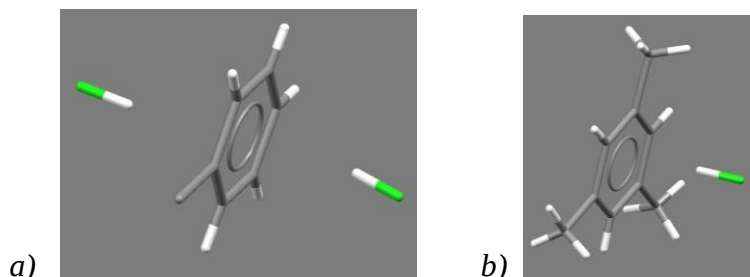
Kryształy molekularne: związki organiczne, z wyłączeniem związków jonowych, wśród związków nieorganicznych są m.in. kryształy azotu, tlenu, gazów szlachetnych, związków zbudowanych z fosforu i azotu lub siarki, karbonyli metali.



Rys. 35. Struktura krystaliczna (a) etanu²⁵ (kryształy jednoskośne) i (b) etenu.²⁶

²⁵ G.J.H. van Nes, A. Vos, Single-crystal structures and electron-density distribution of ethane, ethylene and acetylene. 1. Single-crystal x-ray structure determinations of 2 modifications of ethane. *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1947.

Kryształy molekularne istnieją dzięki występowaniu oddziaływań van der Waalsa między obojętnymi cząsteczkami. Wyróżnić należy oddziaływania dipol-dipol między cząsteczkami posiadającymi trwałe momenty dipolowe, których energia jest rzędu 5 – 8 kcal/mol (np. wiązania wodorowe) lub słabsze oddziaływania o energiach rzędu 1 – 2 kcal/mol typu trwały dipol – indukowany dipol (np. oddziaływania chlorowódor – toluen w kryształach toluen-dichlorowódor) lub indukowany dipol – indukowany dipol²⁷ (np. staking²⁸ w DNA²⁹).



Rys. 36. Oddziaływanie dipol – dipol indukowany w kryształach : (a) toluen-dichlorowódor oraz (b) mezytylen-chlorowódor.³⁰ Odległości H...środek pierścienia wynoszą (a) 2,52 i (b) 2,46 Å.

Uwaga: warto się zastanowić nad możliwymi przyczynami różnic długości H...środek pierścienia.

Oddziaływania van der Waalsa występują pomiędzy obojętnymi atomami i cząsteczkami. Ponieważ podczas oddziaływań nie zachodzi wymiana elektronów, oddziaływania te są relatywnie słabe. Różnią się w istotny sposób od wiązań kowalencyjnych i jonowych. Są one wywołane efektami dynamicznymi polegającymi na skorelowanych fluktuacjach polaryzacji oddziaływujących ze sobą cząstek. Siły te mają cztery główne składowe: jedną składową odpychającą dzięki czemu nie następuje zapadanie się materii oraz trzy składowe przyciągające. Składowe przyciągające obejmują: (1) oddziaływania elektrostatyczne między ładunkami (monopolami), dipolami, kwadropolami lub ogólnie pomiędzy trwałymi multipolami; (2) efekty indukcyjne (znane również jako polaryzacyjne) pomiędzy trwałymi multipolami a multipolami indukowanymi; (3) oddziaływania dyspersyjne Londona. Nie licząc kryształów gazów szlachetnych, oddziaływania van der Waalsa mają charakter kierunkowy w zależności od orientacji cząsteczek. Oddziaływania indukcyjne i dyspersyjne tworzą siły przyciągające niezależnie od orientacji. Oddziaływania elektrostatyczne mogą być przyciągające lub odpychające w zależności od orientacji cząsteczek. Siły van der Waalsa są głównie spotykane w kryształach molekularnych. Ostatnio można prowadzić badania dwucząsteczkowych kompleksów van der Waalsa dzięki rozwojowi niskotemperaturowych metod eksperymentalnych³¹ oraz chemii kwantowej.^{32,33}

²⁶ G.J.H. van Nes, A. Vos, Single-crystal structures and electron-density distribution of ethane, ethylene and acetylene. 3. Single-crystal x-ray structure determinations of ethylene at 85 K. *Acta Cryst.* **B35** (1979) 2593.

²⁷ Oddziaływania między dwoma indukowanymi dipolami były dokładnie badane przez Londona

²⁸ Słowo *stacking* pochodzi od słowa *stos* (*stack ang.*). Forma spolszczona jest zgodna ze *Słownikiem terminów krystalograficznych 2003*, red. M. Główna, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Łódź 2003.

²⁹ M. Petersheim, D.H. Turner, Base-stacking and base-pairing contributions to helix stability: thermodynamics of double-helix formation with CCGG, CCGGp, CCGGAp, ACCGGp, CCGGUp, and ACCGGUp. *Biochemistry*, **22** (1983) 256.

³⁰ A. Deeg, D. Mootz, Adducts arene hydrogen-chloride at low-temperature-contributions to formation and crystal-structure. *Z. Naturforsch.* **B48** (1993) 571.

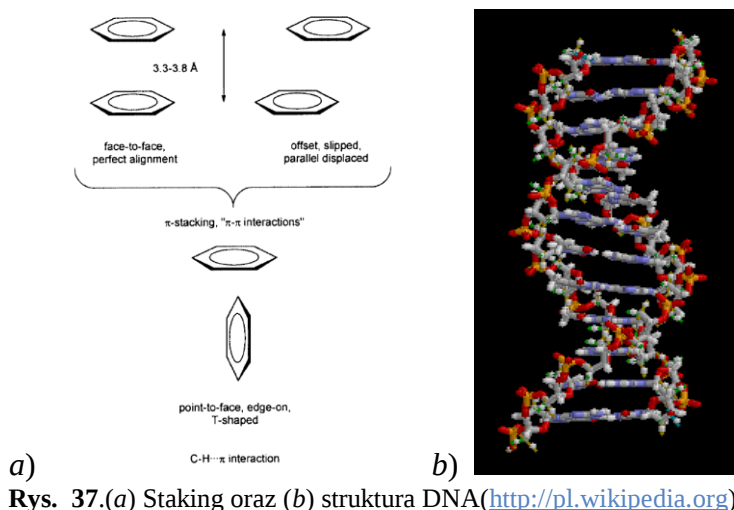
³¹ N.C. Bera, A.K. Das, Study of RgBr and RgBr⁻ (Rg = He, Ne, Ar, Kr) van der Waals molecules: Interaction and spectroscopic constants. *Chem. Phys. Lett.* **460** (2008) 319.

³² B.K. Mishra, N. Sathyanurthy, Van der Waals Complexes of Small Molecules with Benzenoid Rings: Influence of Multipole Moments on Their Mutual Orientation, *J. Phys. Chem.* **A111** (2007) 2139.

³³ M. Piacenza, S. Grimme, Van der Waals Complexes of Polar Aromatic Molecules: Unexpected Structures for Dimers of Azulene, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14841.

Staking^{34,35} zwany również oddziaływaniem π - π jest przyciągającym oddziaływaniem niekowalencyjnym. Jest to typowe oddziaływanie van der Waalsa między pierścieniami aromatycznymi. Równoległe ułożone do siebie pierścienie aromatyczne tworzą zazwyczaj nieskończony stos (stack *ang.*). Staking charakteryzujemy dwoma parametrami: odległością mierzona prostopadle między sąsiednimi płaszczyznami pierścieni oraz przesunięciem równoległym pierścieni (*off-set ang.*). Odstęp pionowy powinien być w przedziale 3,3 – 3,8 Å, *off-set* powinien przyjmować wartość ok. 1,4 Å, tzn. atom węgla pierścienia powinien być pod środkiem pierścienia znajdującego się wyżej.

Staking występuje między sąsiednimi nukleotydami w DNA wprowadzając efekt dodatkowej stabilizacji struktury.



Rys. 37.(a) Staking oraz (b) struktura DNA(<http://pl.wikipedia.org>).

Inny, istotny sposób klasyfikacji struktur kryształów podał Evans³⁶ dzieląc je na dwa typy:

- homodesmiczne, o jednym rodzaju wiązań chemicznych,
- heterodesmiczne, o kilku rodzajach wiązań.

Kryształy homodesmiczne tworzą pierwiastki oraz dość proste związki chemiczne składające się z niewielkiej liczby pierwiastków. Należą do nich m.in. kryształy kowalencyjne, jonowe, metali oraz kryształy gazów szlachetnych istniejące dzięki oddziaływaniom van der Waalsa.

Kryształy heterodesmiczne to kryształy molekularne oraz wszystkie pozostałe, w których występuje kilka różnych wiązań chemicznych.

Uwaga: wymienić kilka rodzajów związków chemicznych tworzących kryształy heterodesmiczne.

³⁴ Ch.A. Hunter, J.K.M. Sanders. The nature of π - π interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.

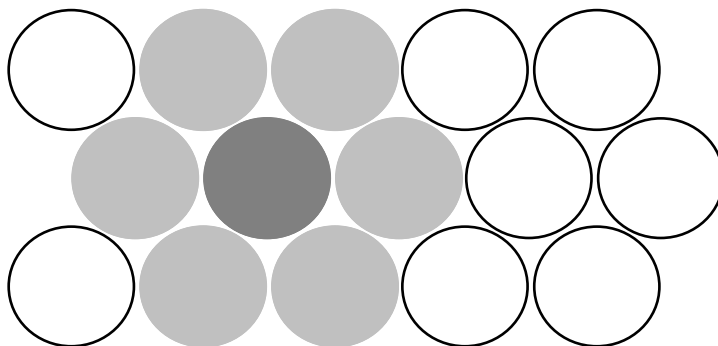
³⁵ C. Janiak, A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **21** (2000) 3885.

³⁶ R.C. Evans, *Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 1964.

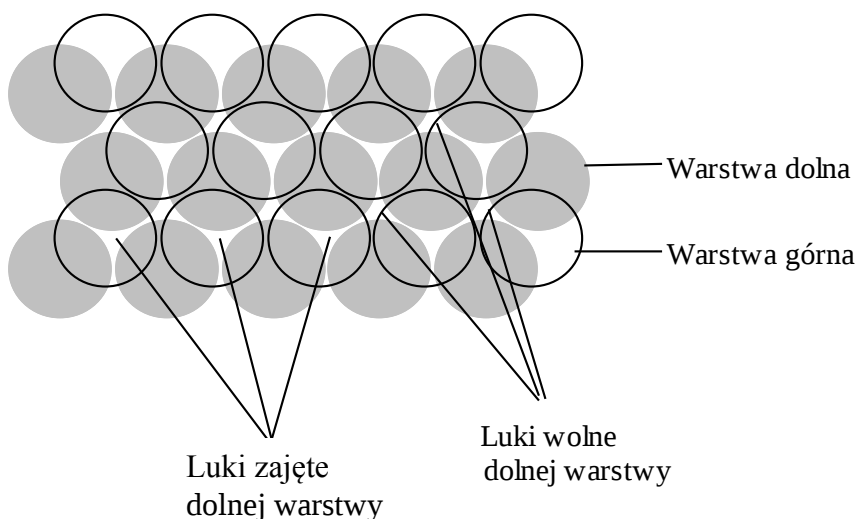
6. Zasada najgęstszej upakowania

Po rozwiązaniu pierwszych struktur krystalicznych zaobserwowano szereg prawidłowości występujących w stanie krystalicznym. Ich występowanie jest wynikiem zasady najgęstszej upakowania wg której atomy, jony lub cząsteczki ułożone są w kryształ w sposób pozwalający na możliwe najgęstsze wypełnienie przestrzeni. Zasadę tę najłatwiej zilustrować na przykładzie kryształów homodesmicznych o wiąźaniach bezkierunkowych, a więc jonowych i metalicznych. W kryształach o oddziaływaniach kierunkowych, tj. wiąźaniach atomowych, wodorowych lub stereospecyficznych często zachodzą odstępstwa od tej zasady.

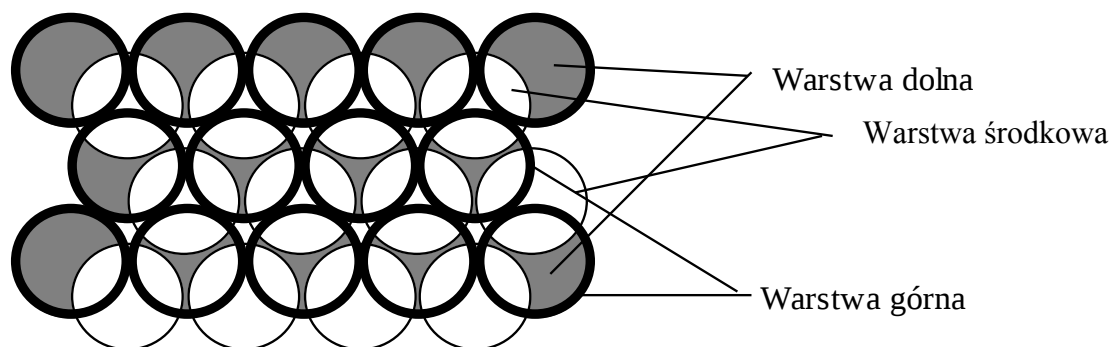
Zasada najgęstszej upakowania jest najlepiej widoczna w prostych strukturach, dla których można przyjąć kulisty kształt atomów lub jonów. Układając jednakowe kule na płaszczyźnie każda kula ma sześciu sąsiadów. Pomiędzy kulami są luki. Każda kula ma zatem sześciu sąsiadów i tyle samo luk. Układając dwie identyczne warstwy kul na sobie uzyskujemy upakowanie, w którym każda kula wchodzi w co drugą lukę warstwy sąsiedniej.



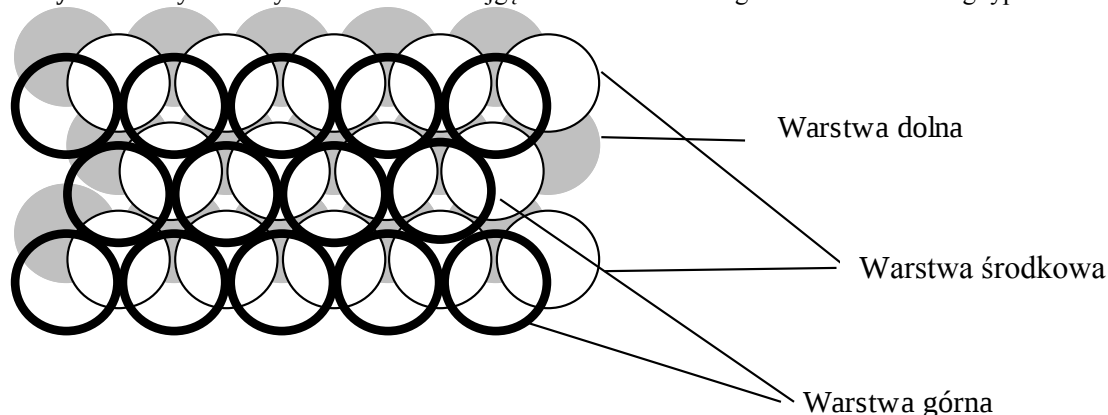
Rys. 38. Pojedyncza warstwa kul.



Rys. 39. Dwie warstwy kul.



Rys. 40. Trzy warstwy kul ...ABAB... Najgęstsze ułożenie heksagonalne. Struktura Mg typu A3.



Rys. 41. Trzy warstwy kul ...ABCABC... Najgęstsze ułożenie regularne. Struktura Cu typu A1.

Istnieją jeszcze bardziej skomplikowane układy warstw najgęściej ułożonych ale są one bardzo rzadko realizowane, np...ABACABAC..., ...ABCBABCB..., itd.

Typ A1 (typ miedzi, Cu)³⁷

Warstwy: ABCABC...

Układ krystalograficzny:

regularny

Grupa przestrzenna:

$Fm\bar{3}m$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z):

4

Pozycje atomów:

$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

Koordinacja: 12 atomów w odległości $\frac{a}{\sqrt{2}}$ gdzie a to stała sieciowa,

6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \times 100\% = 74\%$

Do tej grupy należą: Ac, Ag, Al, Au, α -Ca, α -Ce, β -Co, β -Cr, Cu, γ -Fe, Ir, β -La, β' -Li, γ -Mn, Ni, Pb, Pd, β -Pr, Pt, δ -Pu, Rh, Sc, α -Sr, α -Th, Yb.

Typ A2 (typ wolframu, W)³⁸

Warstwy: AAA...

Układ krystalograficzny:

regularny

Grupa przestrzenna:

$Im\bar{3}m$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z):

2

³⁷ J. Chojnacki, *Metalografia strukturalna*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1966, str. 233-240.

³⁸ *Ibid.*

Pozycje atomów: $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

Koordynacja: 8 atomów w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, 6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \times 100\% = 68\%$

Do tej grupy należą: Ba, γ -Ca, α -Cr, Cs, Eu, α -Fe, δ -Fe, β -Hf, K, α -Li, δ -Mn, Mo, Na, Nb, ϵ -Pu, Rb, γ -Sr, Ta, β -Th, β -Ti, β -Tl, γ -U, V, W, β -Zr.

Typ A3 (typ magnezu, Mg)³⁹

Warstwy: ABAB...

Układ krystalograficzny: heksagonalny

Grupa przestrzenna: $P6_3/mmc$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 2

Pozycje atomów: $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$

Koordynacja: 8 atomów w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, 6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: jak w typie A1.⁴⁰

Do tej grupy należą: Ba, γ -Ca, α -Cr, Cs, Eu, α -Fe, δ -Fe, β -Hf, K, α -Li, δ -Mn, Mo, Na, Nb, ϵ -Pu, Rb, γ -Sr, Ta, β -Th, β -Ti, β -Tl, γ -U, V, W, β -Zr.

Typ A4 (typ diamentu)

Układ krystalograficzny: regularny

Grupa przestrzenna: $Fd3m$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 8

Pozycje atomów: $000, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$
 $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$

Koordynacja: 4 atomy w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{4}$.

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{3}}{16} \times 100\% = 34\%$

Do tej grupy należą: diament, Si, Ge i α -Sn.

Typ A5 (typ cyny białej, β -Sn)⁴¹

Układ krystalograficzny: tetragonalny

Grupa przestrzenna: $I4_1/amd$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 4

Typ A6 (typ indu, In)⁴²

³⁹ Ibid.

⁴⁰ Zależność ta występuje po spełnieniu pewnych warunków dotyczących proporcji stałych sieciowych c/a lub kształtu atomów [ibid.]

⁴¹ Ibid.

Układ krystalograficzny: tetragonalny
Grupa przestrzenna: $F4/mmm$
Liczba atomów w komórce: 4

Typ A7 (typ arsenu, As)⁴³

Układ krystalograficzny: heksagonalny
Grupa przestrzenna: $R\bar{3}m$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 4

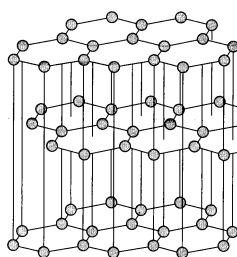
Typ A8 (typ selenu, Se)⁴⁴

Układ krystalograficzny: heksagonalny
Grupa przestrzenna: $P3_121$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 3

Typ A9 (typ grafitu)⁴⁵

Układ krystalograficzny: heksagonalny
Grupa przestrzenna: $P6_3/mmc$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 4
Parametry sieciowe: $a = 2,464$, $c = 6,736$ Å

Uwaga: $c/2 = 3,368$ Å (odległość między płaszczyznami świadczy o występowaniu stakingu). Pytanie: czy kryształ jest homodesmiczny?



Rys. 42. Budowa grafitu (www.benbest.com/cryonics/graphite.gif).

Typ A10 (typ rtęci, α -Hg)⁴⁶

Układ krystalograficzny: trygonalny
Grupa przestrzenna: $R\bar{3}m$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 1
Pozycje atomów: 0 0 0

Typ A11 (typ galu, α -Ga)⁴⁷

Układ krystalograficzny: rombowy
Grupa przestrzenna: $Cmca$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 8

⁴² W.B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1972, str. 310.

⁴³ *Ibid.*, str. 559.

⁴⁴ P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991, t. IV, 5215.

⁴⁵ R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, t. 1, 2 John Wiley & Sons, New York, London, 1963, 1964, t. 1, str. 26.

⁴⁶ W.B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1972, str. 559.

⁴⁷ P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991, t. III, str. 3423.

Typ A12 (typ α -manganu, α -Mn)⁴⁸

Układ krystalograficzny: regularny
Grupa przestrzenna: $\bar{I}43m$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 29

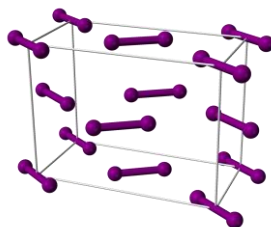
Typ A13 (typ β -mangan, β -Mn)⁴⁹

Układ krystalograficzny: regularny
Grupa przestrzenna: $P4_132$

Typ A14 (typ jodu, I_2)⁵⁰

Układ krystalograficzny: rombowy
Grupa przestrzenna: $Cmca$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 8
Do tej grupy należą: Cl_2 , Br_2 , I_2

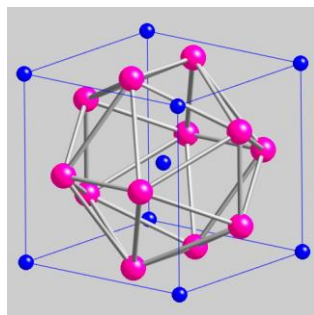
Uwaga: każdy atom ma tylko jednego sąsiada, tzn. liczba koordynacyjna = 1



Rys. 43. Struktura krystaliczna jodu (<http://images.google.pl>)

Typ A15 (typ Cr_3Si)⁵¹

Układ krystalograficzny: układ regularny
Grupa przestrzenna: $Pm\bar{3}n$
Do tego typu należą: Cr_3Si , β -W, Nb_3Al , Cr_3O , Ti_3Sb , Ti_3Au i inne.



Rys. 44. Struktura krystaliczna Cr_3Si
(som.web.cmu.edu/structures/S029-Cr3Si.html)

Typ A16 (typ siarki rombowej, α -S)⁵²

Układ krystalograficzny: rombowy
Grupa przestrzenna: $Fddd$

⁴⁸ J. Donohue, *The Structures of the Elements*, John Wiley & Sons, New York, 1974; str. 191.

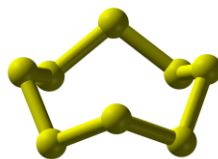
⁴⁹ *Ibid.*

⁵⁰ R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, t. 1, 2 John Wiley & Sons, New York, London, 1963, 1964; t. 1.

⁵¹ M.V. Nevitt w *Intermetallic Compounds*, J. H. Westbrook, ed., John Wiley & Sons, New York, 1967; Roz. 13.

⁵² P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991, t. IV, str. 5117.

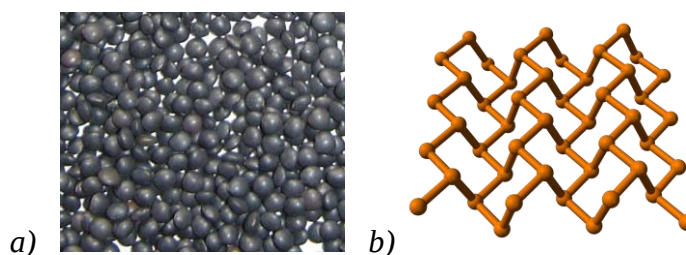
Liczba atomów w komórce elementarnej: 128



Rys. 45. Struktura molekularna siarki rombowej (odmiana alotropowa α , S_8).

Typ A17 (typ czarnego fosforu)⁵³

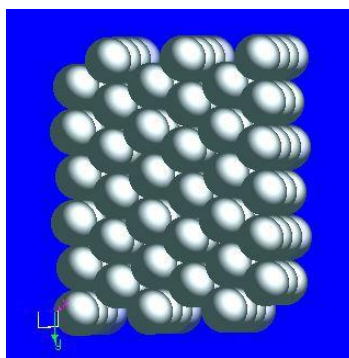
Układ krystalograficzny: rombowy
Grupa przestrzenna: $Cmca$
Liczba atomów w komórce elementarnej: 32



Rys. 46. Czarny fosfor (a) oraz jego struktura krystaliczna (b).

Typ A20 (typ uranu, α -U)^{54,55}

Układ krystalograficzny: rombowy
Grupa przestrzenna: $Cmcm$
Liczba atomów w komórce elementarnej:
Do tego typu należą: Tb, Dy, Ge (metastabilny), AgCd (przypadkowy stop), γ -Ti.



Rys. 47. Struktura krystaliczna α -uranu.

Zasada najgęstszego upakowania w kryształach jonowych.

Jeżeli kryształ zbudowany jest z dwóch lub więcej rodzajów atomów lub jonów o różnych wymiarach, to zazwyczaj atomy większe ułożone są zgodnie z zasadą najgęstszego upakowania, natomiast mniejsze obsadzają luki między atomami większymi. W związkach jonowych najczęściej aniony są większe i tworzą szkielet struktury, w której lukach znajdują się mniejsze kationy metaliczne.

⁵³ W.B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1972, str. 779.

⁵⁴ *Ibid.*, str. 764.

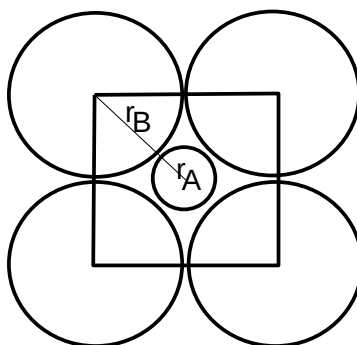
⁵⁵ C.S. Barrett, M.H. Mueller, R.L. Hitterman, *Phys. Rev.* **29** (1963) 625.

W najgęstszym ułożeniu regularnym rozróżnia się luki tetraedryczne o liczbie koordynacji 4 i oktaedryczne o liczbie koordynacji 6. Na tej zasadzie polega stosowana metoda przedstawiania wielościanów koordynacyjnych. Naroża wielościanów obsadzają aniony, a w ich wnętrzu znajdują się kationy. Strukturę NaCl można rozpatrywać jako najgęstsze upakowanie jonów Cl^- a kationy zajmują luki oktaedryczne.

Nie zawsze wszystkie luki danego typu są zajęte, np. w strukturze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub spinelu⁵⁶ obsadzona jest część luk oktaedrycznych i część tetraedrycznych.

Najważniejszym czynnikiem wywierającym wpływ na typ struktury jest wielkość jonów tworzących strukturę. W szczególności stosunek promieni jonowych jest rozstrzygającym dla trwałości struktury.

Rozważmy następującą sytuację:



Rys. 48. Układ jonów stykający się w sieci na płaszczyźnie centrowanej.

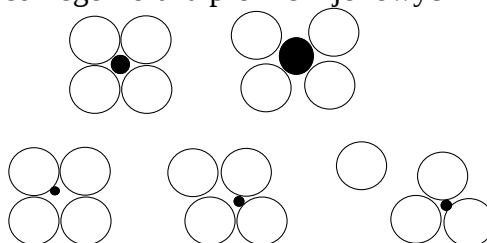
Kation A ma promień r_A , anion B ma promień r_B . Struktura będzie możliwa gdy kation będzie mieć właściwy promień umożliwiając jego kontakt z sąsiadującymi z nim anionami. Właściwy stosunek promieni kationu do anionu można wyliczyć z zależności przedstawionej na rysunku:

$$r_A + r_B = r_B \sqrt{2}$$

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Jedynie w tym przypadku, gdy $r_A / r_B \approx 0,414$ jest możliwe wzajemne stykanie się powierzchni kulistych anionów z kationem i trwałość struktury.

Jeżeli $r_A / r_B < 0,414$ - oddziaływania kationu z anionami są słabsze co destabilizuje strukturę. Skutki nieodpowiedniego ilorazu promieni jonowych ilustruje poniższy rysunek:



Rys. 49. Niedopasowanie promieni jonowych kationu i anionów.

⁵⁶ Spinele to tlenki metali typu M_3O_4 krystalizujące w układzie regularnym, np. spinel MgAl_2O_4 (magnetyt i inne). O upakowaniu spinelu decyduje upakowanie anionów tlenkowych podczas gdy kationy Mg^{2+} obsadzają luki tetraedryczne a kationy Al^{3+} luki oktaedryczne.

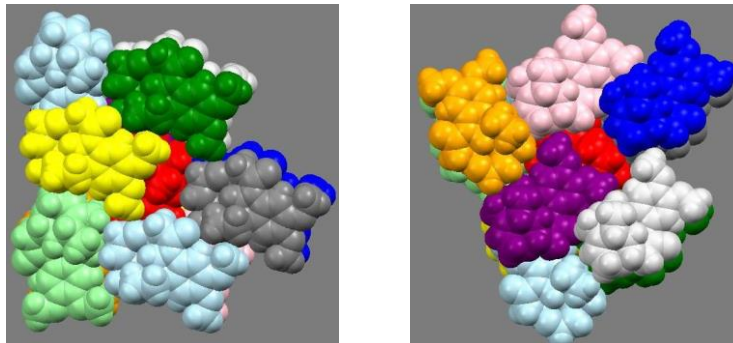
Krytyczny iloraz promieni jonowych r_A / r_B jest różny dla różnych liczb koordynacyjnych. Można go łatwo obliczyć znając liczbę koordynacyjną kationu oraz kształt luki, w której się on znajduje. Dla luk tetraedrycznych wynosi 0,225, dla oktaedrycznych 0,414.

Zmienność promieni jonowych tych samych jonów w różnych kryształach jest wywoływana deformacją zewnętrznych powłok elektronowych. Główną przyczyną tego zjawiska są silne oddziaływania elektrostatyczne (polaryzacyjne) między jonami w różnych kryształach. Deformacja ta szczególnie dotyczy anionów. W takich kryształach często dochodzi do odchyśleń od krytycznego ilorazu promieni jonowych. Tak jest w przypadku CaO, SrO i BaO, gdzie zachodzi znaczne przekroczenie krytycznych ilorazów.

Zasada najgęstszego upakowania w kryształach molekularnych.

Klasa kryształów molekularnych jest zdominowana przez setki tysięcy kryształów związków organicznych. Jak podano wcześniej, dysponując wielkościami promieni atomowych oraz objętością komórek elementarnych łatwo obliczyć stopień wypełnienia przestrzeni kryształu. W większości wypadków jest on w granicach od 65 do 77% co jest wartością zbliżoną dla kryształów typu A1, A2 i A3, zbudowanych zgodnie z zasadą najgęstszego upakowania. Zasada najgęstszego upakowania ujawnia się w kryształach molekularnych specyficznym ułożeniem cząsteczek polegającym na tym, że „występ” jednej cząsteczki trafia na „wnękę” cząsteczki sąsiedniej.

Maksymalne upakowanie cząsteczek w przestrzeni umożliwiając duże liczby koordynacyjne. Przeważnie *liczba koordynacyjna* wynosi 12 chociaż można natrafić również na inne, 10 (np. mocznik) lub 14 (np. sześciometylenoczeroamina). Może to być wynikiem specyficznego kształtu cząsteczek tworzących kryształ lub specyfiki wynikającej z oddziaływań międzycząsteczkowych.⁵⁷



Rys. 50. Struktura krystaliczna brucyny⁵⁸ widziana z dwóch przeciwnych stron. Cząsteczka „czerwona” otoczona jest w kryształ przez 6 identycznych cząsteczek z obu kierunków co odpowiada *liczbie koordynacyjnej* 12.

7. Wyznaczanie promieni jonowych

Metoda A. Landego (geometryczna).⁵⁹ Autor założył, że w miarę wzrostu liczby atomowej anionu w dwóch szeregach: MgO, MgS, MgSe i MnO, MnS, MnSe jego promień osiągnie taką wartość graniczną 2,73Å, że zetkną się nie tylko anion z kationem ale również anion z anionem a utworzona wówczas luka między nimi akurat pomieści kation. Obliczona przez niego wielkość promienia Se^{2-} bardzo dobrze zgadzała się z metodą zaproponowaną przez Goldschmidta.

⁵⁷ A.I. Kitajgorodski, *Kryształy molekularne*, PWN Warszawa 1976, str. 29.

⁵⁸ A. Białońska, Z. Ciunik, Brucine and two solvates. *Acta Cryst.* **C60** (2004) o853.

⁵⁹ A. Landé, Bemerkung über die Grösse der Atome. *Z. Phys.* **2** (1920) 87.

Metoda V. M. Goldschmidta (1926) polega na wykorzystaniu zależności promienia jonowego od refrakcji jonowej ($R \sim r_j^4$) określonej przez Wasastjerne⁶⁰.

Metoda L. Paulinga (1927), który na podstawie zależności podanej przez Bohra, że promień orbity elektronu jest odwrotnie proporcjonalny do ładunku jądra Z zaproponował odwrotną proporcjonalność promieni jonowych od ładunków efektywnych tych jonów (przy jednakowej ich konfiguracji elektronowej). W przypadku NaF ekranowanie ładunków obu jonów, wyrażone jako ich osłabienie $S = 4,52$, jest jednakowe. Prowadzi to do następującej zależności:

$$\frac{r_{Na}}{r_F} = \frac{Z_F - S}{Z_{Na} - S} = \frac{9 - 4,52}{11 - 4,52} = 4,48 : 6,48$$

Ponieważ z badań rentgenowskich wiadomo, że odległość pomiędzy jonami Na^+ i F^- wynosi 2,31 Å można uznać, że jest to wartość równa sumie $r_{Na} + r_F$.

Zadanie: dysponując tymi wartościami obliczyć wartości promieni jonowych.

Metoda L. H. Ahrensa⁶¹ (1952) polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy energią jonizacji a odległością elektronu od jądra. Obie wartości są względem siebie odwrotnie proporcjonalne.

Czynniki wpływające na wielkość promienia jonowego.

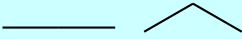
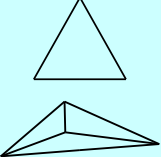
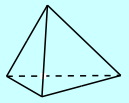
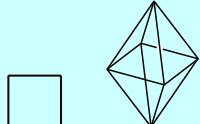
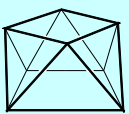
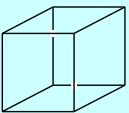
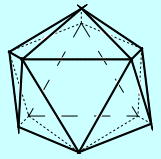
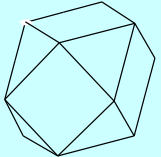
1. Ładunek jonu. Utlenianie atomów zmniejsza ich promienie jonowe.
2. Liczba atomowa. Im większa liczba atomowa tym większy promień.
3. Polaryzowalność jonu. Im większa polaryzowalność tym większy promień.
4. Liczba koordynacyjna. Im większa liczba koordynacyjna tym większy promień.

W kontekście powyższych zależności, proporcje promieni jonów kationu r_A i anionu r_B nabierają istotnego sensu. Analiza proporcji wykonana dla różnorodnych związków posiadających różnorodne liczby koordynacyjne, figury koordynacyjne i ładunki pokazuje następujące zależności.

⁶⁰ J.A. Wasastjerne, On the radii of ions. *Soc. Sci. Fenn. Commentat. Physicomath. Helsingfors* **1** (1923) 1.

⁶¹ L.H. Ahrens, The use of ionization potentials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2** (1952) 155.

Tabela 4. Graniczne proporcje promieni jonowych kationów i anionów.

<i>lk</i>	<i>Koordinacja</i>		r_A/r_B
2	Liniowa lub kątowna		< 0,155
3	Trójkątna lub piramidalna		0,155 – 0,225
4	Tetraedryczna 4^3		0,225 – 0,414
4 6	Kwadratowa Oktaedryczna 8^3		0,414 – 0,645
8	Antypryzmatyczna $8^3, 2^4$		0,645 – 0,732
8	Sześcienna 6^4		0,732 – 0,905
12	Ikosaedryczna ⁶² 20^3		0,905 – 1,000
12	Kubooktaedryczna $8^3, 6^4$		> 1,000

8. Promienie van der Waalsa.

W roku 1960 L. Pauling⁶³ podał standardowe wartości promieni atomowych określone na podstawie odległości określonych między niezwiązanymi ze sobą atomami w kryształach molekularnych.

⁶² Ikosaedr – dwudziestościan.

W roku 1964 A. Bondi⁶⁴ opublikował udokładnione przez siebie wartości promieni van der Waalsa dla niemetalu. Opublikowane przez niego dane (tab. 5) są uznawane za wartości średnie ponieważ nie uwzględniają kształtu atomu, który w zależności od otoczenia nie musi być kulisty. Nie mniej zaproponowane przez Bondiego promienie van der Waalsa mają bardzo szerokie zastosowanie w chemii do dzisiaj. Znajomość ich jest czasem niezbędna do interpretacji wielu danych strukturalnych otrzymywanych z obliczeń teoretycznych oraz metod eksperymentalnych (np. krystalograficznych).

Tabela 5. Wartości średnie promieni van der Waalsa ($\bar{r}_w$), promieni atomowych Paulinga (r_b) oraz długości fali de Broglie elektronu walencyjnego ($\lambda_B / 2$) wyrażone w [Å] wg A. Bondiego.

					H	He
$\bar{r}_b$					1,06	—
$\lambda_B / 2$					1,67	1,24
$\bar{r}_w$					1,20	1,40
	B	C	N	O	F	Ne
$\bar{r}_b$	1,65	1,53	1,46	1,42	1,40	—
$\lambda_B / 2$	2,13	1,82	1,61	1,66	1,47	1,32
$\bar{r}_w$	—	1,70	1,55	1,52	1,47	1,54
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$\bar{r}_b$	—	1,93	1,86	1,80	1,75	—
$\lambda_B / 2$	2,51	2,15	1,87	1,91	1,70	1,55
$\bar{r}_w$	—	2,10	1,80	1,80	1,75	1,88
	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
$\bar{r}_b$	—	1,98	1,94	1,90	1,87	—
$\lambda_B / 2$	2,51	2,19	1,96	1,97	1,79	1,64
$\bar{r}_w$	—	—	1,85	1,90	1,85	2,02
	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
$\bar{r}_b$	—	2,16	2,12	2,08	2,04	2,05
$\lambda_B / 2$	2,55	2,27	2,09	2,05	1,90	1,76
$\bar{r}_w$	—	—	—	2,06	1,98	2,16

Szczególnie ważna jest znajomość promieni van der Waalsa podczas interpretacji danych krystalograficznych. Jeżeli suma promieni van der Waalsa dwóch atomów nie związanych ze sobą wiązaniem atomowym czy atomowym spolaryzowanym jest większa od obserwowanej odległości między tymi atomami to oznacza obecność oddziaływań przyciągających między tymi atomami. Im odległość ta będzie krótsza tym oddziaływanie może być silniejsze.

⁶³ Uzupełnienia.

⁶⁴ A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.

Uwaga: znając promienie van der Waalsa określić kryteria występowania wiązań wodorowych O–H...O, N–H...O, O–H...N, O–H...Cl, O–H...Br.

Obecnie znamy promienie van der Waalsa dla 44 pierwiastków grup głównych.⁶⁵ Wartość większości z nich nie uległa istotnym zmianom chociaż od publikacji Bondiego minęło prawie pół wieku.

Tabela 6. Promienie van der Waalsa[Å] dla pierwiastków grup głównych.

1	2	13	14	15	16	17	18
H 1,10							He 1,40
Li 1,81	Be 1,53	B 1,92	C 1,70	N 1,55	O 1,52	F 1,47	Ne 1,54
Na 2,27	Mg 1,73	Al 1,84	Si 2,10	P 1,80	S 1,80	Cl 1,75	Ar 1,88
K 2,75	Ca 2,31	Ga 1,87	Ge 2,11	As 1,85	Se 1,90	Br 1,83	Kr 2,02
Rb 3,03	Sr 2,49	In 1,93	Sn 2,17	Sb 2,06	Te 2,06	I 1,98	Xe 2,16
Cs 3,43	Ba 2,68	Tl 1,96	Pb 2,02	Bi 2,07	Po 1,97	At 2,02	Rn 2,20
Fr 3,48	Ra 2,83						

Kryształy molekularne

Analiza geometryczna związków chemicznych

Analizę geometryczną związku chemicznego wykonujemy dysponując współrzędnymi atomów (x, y, z), znając symetrię kryształu oraz jego parametry sieciowe ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Można wówczas wykonać obliczenia: długości wiązań walencyjnych, wartości kątów walencyjnych i torsyjnych, dokonać analiza płaskich fragmentów struktury oraz innych parametrów opisujących geometryczny rozkład atomów w przestrzeni.

Analizę długości wiązań walencyjnych prowadzi się w oparciu o równanie, w którym l_{AB} to odległość między dwoma atomami A i B:

$$l_{AB} = \{[(x_A - x_B)a]^2 + [(y_A - y_B)b]^2 + [(z_A - z_B)c]^2 - [2ab \cos \gamma (x_A - x_B)(y_A - y_B)] - [2ac \cos \beta (x_A - x_B)(z_A - z_B)] - [2bc \cos \alpha (y_A - y_B)(z_A - z_B)]\}^{\frac{1}{2}}$$

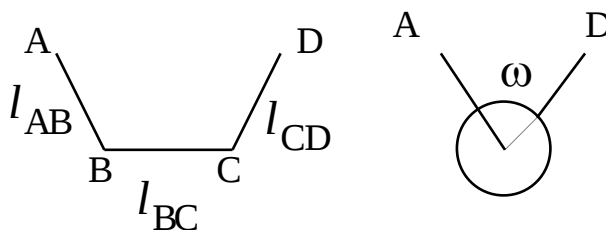
Równanie umożliwiające obliczenie wartości kątów ma postać:

$$\cos(\angle B - C - A) = \frac{l_{AB}^2 + l_{AC}^2 + l_{BC}^2}{2l_{AB}l_{AC}}$$

⁶⁵ M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 5806.

gdzie l to odpowiednie odległości między parami atomów.

Kolejnymi ważnymi parametrami stosowanymi do opisywania konformacji są kąty torsyjne. Kąt torsyjny $\omega(A-B-C-D)$ jest zdefiniowany jako kąt między normalnymi do płaszczyzn ABC i BCD:



Rys. 51. Definicja kąta torsyjnego. Kąt torsyjny na rzucie Newmana ma wartość dodatnią.

Zgodnie z konwencją, znak kąta torsyjnego jest **dodatni** gdy rotacja wiązania AB w kierunku wiązania CD dookoła wiązania BC jest zgodna z kierunkiem wskazówek zegara. Znak kąta torsyjnego nie zależy od kierunku patrzenia. Znak kąta torsyjnego ulega zmianie na przeciwny tylko pod wpływem odbicia cząsteczki działaniem jakiegokolwiek płaszczyzny (m , a , b , c , ...) lub środka symetrii.

Analizując budowę związków chemicznych wykonuje się obliczenia różnych płaszczyzn zdefiniowanych przez atomy w danym związku chemicznym. Takie obliczenia prowadzi się najczęściej dla płaskich fragmentów struktur by sprawdzić, czy jakiś atom nie wychyla się z tej płaszczyzny lub jakie wychylenia z tej płaszczyzny mają pozostałe atomy. Popularnymi płaskimi fragmentami struktur są np. pierścienie aromatyczne, otoczenie atomu węgla o hybrydyzacji sp^2 np. węgla karbonylowego i inne.

W specyficznych przypadkach stosuje się dodatkowe obliczenia umożliwiające precyzyjny opis niejednoznacznych poliedrów koordynacyjnych metali, np. lantanowców posiadających liczbę koordynacyjną większą niż 6 oraz konformacji pierścieni 5-, 6- i 7-członowych, których konformacje trudno opisać jednoznacznie kątami torsyjnymi. Dotyczy to w szczególności konformacji pośrednich.

9. Zjawiska wywołujące zmiany długości wiązań chemicznych

Efekt Jahn-Tellera

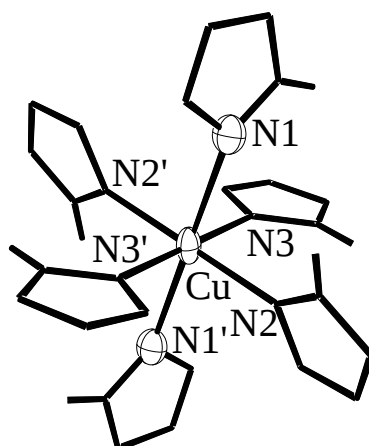
W 1937 roku Jahn i Teller wykazali,^{66,67} że każdy nieliniowy układ, w którym występuje degeneracja orbitali, wykazuje sposób oscylacji obniżający swą symetrię i energię. Zgodnie z tym dowolny kompleks mający zdegenerowane orbitale będzie się odkształcał tak, aby obniżyć swoją symetrię i energię. W przypadku oktaedrycznego jonu Cu^{2+} o konfiguracji d^9 elektronowej mogą być dwa sposoby rozmieszczenia 3 elektronów na poziomie e_g : $(d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ oraz $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$. W pierwszym przypadku ligandy leżące w płaszczyźnie xy oktaedru są przyciągane silniej i odległości międzyatomowe są skrócone aniżeli w przypadku drugim. Analiza kompleksów $Cu(II)$ wskazuje, że najczęściej mamy do czynienia z wydłużeniem dwóch i skróceniem czterech wiązań koordynacyjnych.

Jeżeli odkształcenie wywołane efektem Jahn-Tellera daje się mierzyć np. metodami rentgenograficznymi, mówimy o efekcie statycznym. Jeżeli wielkość odkształcenia jest mała (zblizona do energii oscylacji cząsteczki, dokładniej do energii oscylacji poziomu zerowego),

⁶⁶ L.E. Orgel, *Wstęp do chemii metali przejściowych. Teoria pola ligandów*. PWN, Warszawa 1965, str. 76 (lub dowolny inny podręcznik).

⁶⁷ H.A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proc. Roy. Soc. London* **A161** (1937) 220.

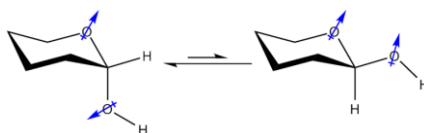
zmienia się ona co do kierunku. W rezultacie żaden kierunek zmian nie jest wyróżniony i mamy wtedy do czynienia z dynamicznym efektem Jahna-Tellera.



Rys. 52. Efekt Jahna-Tellera (statyczny) w kompleksie Cu(II). Długości wiązań wynoszą: Cu–N1 2.423(4), Cu–N2 2.203(3) i Cu–N3 2.019(3) Å. Jak widać znaczne wydłużenie wiązań występuje w kierunku Cu–N1 i Cu–N1'.⁶⁸

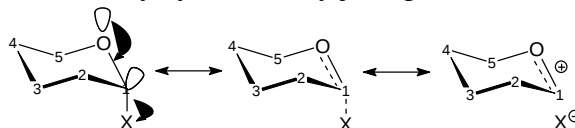
Efekt anomeryczny.

Efekt anomeryczny ma charakter stereoelektronowy.⁶⁹ Dotyczy związków posiadających ugrupowanie C–X–C–Y (X = N, O, S; Y = Br, Cl, F, N, O, S). Nazwa efektu związana jest z węglem anomerycznym cukrów bowiem pierwotnie w tej grupie związków badano go najintensywniej. Można zilustrować go na przykładzie β -pochodnej tetrahydropirany (rysunek poniżej). Elektroujemny podstawnik –OH przy atomie C1 pierścienia piranozydowego ma tendencję do przyjmowania orientacji aksjalnej.



Rys. 53. Efekt anomeryczny w 2-hydroksytetrahydropiranie. Niebieskie strzałki oznaczają dipole. Destabilizowany jest konformer z dipolami zorientowanymi równolegle.

Efekt można zapisać wykorzystując zapis struktur rezonansowych (rysunek poniżej). Uwidaczniają one pewne charakterystyczne cechy jak np. skracanie długości wiązania C1–O



Rys. 54. Efekt anomeryczny – oddziaływania elektronowe. Oddziaływanie orbitali HOMO⁷⁰ aksjalnie zorientowanej wolnej pary elektronowej atomu tlenu z LUMO antywiązącym orbitalem σ^* wiązania C1–X.

względem C5–O. Efekt ten można łatwo wytłumaczyć - atom C1 jest połączony z dwoma a C5 z jednym atomem elektroujemnym. Podobne zjawisko zaobserwowano dla szeregu halogenopochodnych metanu (tabela).

⁶⁸ Dane autora.

⁶⁹ A. Nowacki, A. Wiśniewski, Efekt anomeryczny. *Wiad. Chem.* **59** (2005) 613.

⁷⁰ HOMO - highest occupied molecular orbital (ang.), LUMO - lowest unoccupied molecular orbital (ang.).

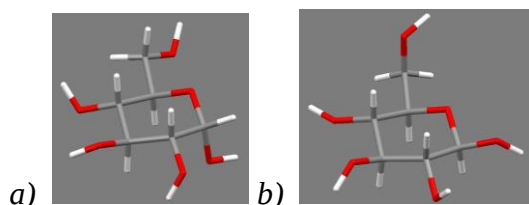
Tabela 7. Długości wiązań C—X [Å] policzone metodami *ab initio*.⁷¹

	CH ₃ X	CH ₂ X ₂	CHX ₃	CX ₄
X = F	1,385	1,358	1,326	1,317
X = Cl	1,781	1,772	1,761	1,755

Długości wiązań C—X wyraźnie zależą od liczby elektroujemnych podstawników przy atomie węgla.

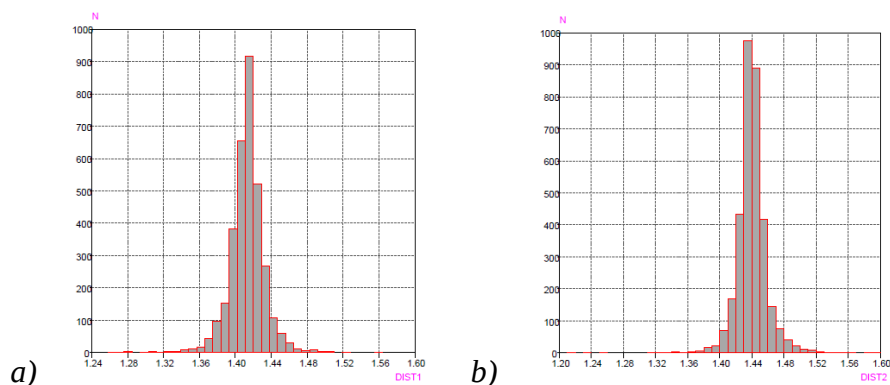
Analiza energii swobodnej Gibbsa dla efektu anomerycznego w szeregu pochodnych pozwoliła na określenie szeregu podstawników w kolejności: halogen > OR > SR > OH > NH₂ > C.

Efekt anomeryczny oraz zjawiska mu towarzyszące zostały dokładnie zbadane metodami krystalograficznymi. Potwierdzono jego wpływ na konformację cukrów chociaż otrzymano kryształy obu anomerów glukozy: α i β. Jeśli uwzględnimy jednak fakt, że w niektórych rozpuszczalnikach występuje ich mieszanina to nie zaprzecza to występowaniu efektu anomerycznego.



Rys. 55. Struktury glukozy: (a) α-D-glukozy⁷² i (b) β-D-glukozy.⁷³

Systematyczne badania pokazały, że długości wiązań C—O w pierścieniu piranozydowym w większości kryształów różnią się. Długość wiązania C1—O5 jest nieznacznie krótsza od C5—O5 zgodnie ze strukturami rezonansowymi.



Rys. 56. Efekt anomeryczny w cukrach. Histogram dla długości wiązań C1—O5 (a) i C5—O5 (b). W analizie uwzględniono 3333 obserwacji.

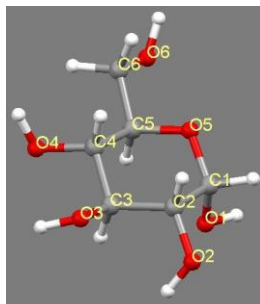
Znając te efekty można było opracować parametryzację do programów obliczeniowych w ramach mechaniki molekularnej⁷⁴ umożliwiających obliczenia dla znacznie większych układów molekularnych.

⁷¹ A.J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

⁷² G.B. Brown, H.A. Levy, *Science* **147** (1965) 1035; *Acta Cryst.* **B35** (1978) 656.

⁷³ W.G. Ferrier, *Acta Cryst.* **16** (1963) 1023; S.S.C. Chu, G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **24** (1968) 830.

Uwaga: w wielu grupach struktur (np. w cukrach, rysunek poniżej) stosuje się standardowe sposoby numerowania atomów ułatwiające porównywanie struktur oraz omawianie budowy i innych efektów.



Rys. 57. Numeracja atomów w α -D-glukozie i w innych cukrach.

10. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Wiązania wodorowe.

Pierwszych informacji o wiązaniach wodorowych⁷⁵ dostarczył Werner w 1902 r.⁷⁶ Bazował wówczas na obserwacjach właściwości związków chemicznych. Opis oddziaływania bliższy obecnej wiedzy zawdzięczamy badaniom opublikowanym przez Latimeria i Rodebush'a.⁷⁷ Niestety, w owym czasie uznano za herezję twierdzenie jakoby wodór mógł tworzyć dodatkowe wiązanie co jawnie było sprzeczne z zasadami sparowania elektronów, regułą oktetu Lewisa i wpływ tej publikacji na stan świadomości uczonych był wówczas minimalny.⁷⁸

Obecna wiedza dotycząca tych oddziaływań opiera się na wynikach badań uzyskanych różnorodnymi metodami pomiarowymi oraz na wynikach obliczeń teoretycznych. Wprawdzie badania te trwają już przeszło 100 lat, zainteresowanie tymi oddziaływaniami nie słabnie. Przyczyn jest wiele. Najogólniej można powiedzieć, że wiązania wodorowe decydują o istnieniu życia na Ziemi, decydują o właściwościach materii, przebiegu procesów chemicznych i wielu innych zjawiskach.

Wiele jest również definicji wiązania wodorowego. Przyczyną tego jest różnorodność metod badawczych, które się nimi zajmują. Wymienić tu można metody spektroskopowe (IR, ramanowska, NMR, UV/VIS), dyfrakcyjne (rentgenografia, neutronografia), termochemiczne i fizykochemiczne (kalorymetryczne, pomiary momentów dipolowych, badania kinetyczne) i teoretyczne (metody *ab initio*, metody półempiryczne, inne).

Krystalochemia bazuje na danych geometrycznych uzyskanych z metod dyfrakcyjnych. Warto tu nadmienić, że najdokładniejsze dane uzyskujemy z metod dyfrakcji neutronów, tzw. neutronografii, która umożliwia bardziej dokładną lokalizację atomu wodoru aniżeli metoda rentgenograficzna.

Uwaga: dokładność określenia długości wiązania O–H w metodzie neutronograficznej jest o jeden rząd większa niż w metodzie rentgenograficznej.

⁷⁴ M.L.C.E. Kouwijzer, B.P. van Eijck, H. Kooijman, J. Kroon, *Acta Cryst.* **B51** (1995) 209.

⁷⁵ Nazwano je terminem „Nebenvalenz“ (poboczna wartościowość, przyp. autora).

⁷⁶ A. Werner, Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake. *Lebigs. Ann.* **332** (1902) 147; Über Haupt- und Nebenvalenzen und die Constitution der Ammoniumverbindungen. *Ibid.* **332** (1902) 261.

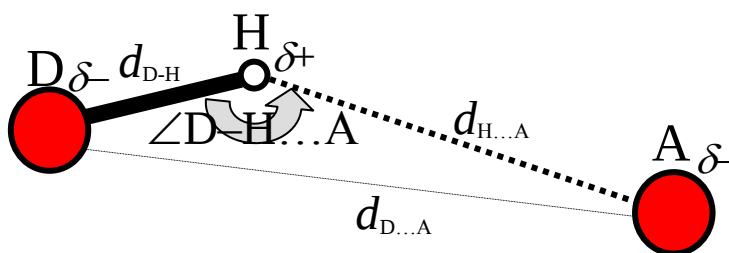
⁷⁷ W.M. Latimer, W.H. Rodebush, Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419.

⁷⁸ G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991, str. 3.

Dla celów tego wykładu wystarczy klasyczny opis wiązania wodorowego.⁷⁹

Wiązanie wodorowe powstaje, gdy atom wodoru jest połączony wiązaniem kowalencyjnym z innym atomem o dużej elektroujemności (np. z tlenem) i w ten sposób uzyskuje nadmiar ładunku dodatniego. W wyniku tego oddziaływania pierwotne, kowalencyjne wiązanie *wodór – inny atom* ulega częściowemu osłabieniu, powstaje zaś nowe, stosunkowo słabe wiązanie między wodorem i innym atomem (akceptorem wiązania wodorowego). Nie można wytłumaczyć natury tego wiązania wyłącznie za pomocą elektrostatyki, ponieważ oprócz przyciągania elektrostatycznego, zachodzi przeniesienie ładunku z akceptora na atom wodoru i związane z nim atomy, a także polaryzacja chmury elektronowej zarówno akceptora, jak i donora wiązania wodorowego.

Powyższemu opisowi odpowiada rysunek poniżej.



Rys. 58. Schemat typowego wiązania wodorowego wraz zaznaczonymi deskryptorami (D – donor, A – akceptor, δ – częściowy ładunek).

Geometrycznymi deskryptorami klasycznego wiązania wodorowego są:

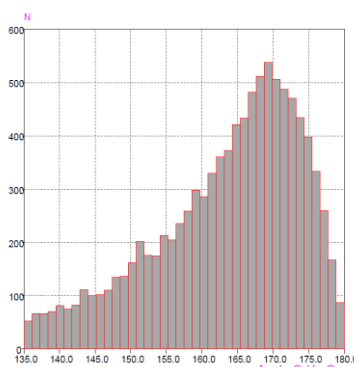
d_{D-H}	odległość donor — wodór
$d_{H...A}$	odległość wodór ...akceptor
$d_{D...A}$	odległość donor ...akceptor
$\angle D-H...A$	kąt donor — wodór ...akceptor

Zazwyczaj przyjmuje się, że klasyczne wiązanie wodorowe istnieje wówczas gdy $d_{H...A}$ i $d_{D...A}$ mają wartości mniejsze od sumy odpowiednich promieni van der Waalsa a kąt $\angle D-H...A$ jest większy od 135° .

Poprawka stożkowa.

W latach 1970-tych, intensywnie prowadzone badania krystalograficzne silnych wiązań wodorowych O–H...O wykazywały, wbrew wynikom obliczeń teoretycznych (tzn. z energetycznego punktu widzenia) jak również wbrew przewidywaniom intuicyjnym, że częstotliwość występowania geometrii liniowej w kryształach jest zbyt mała. Ilustruje to poniżej przedstawiony histogram.

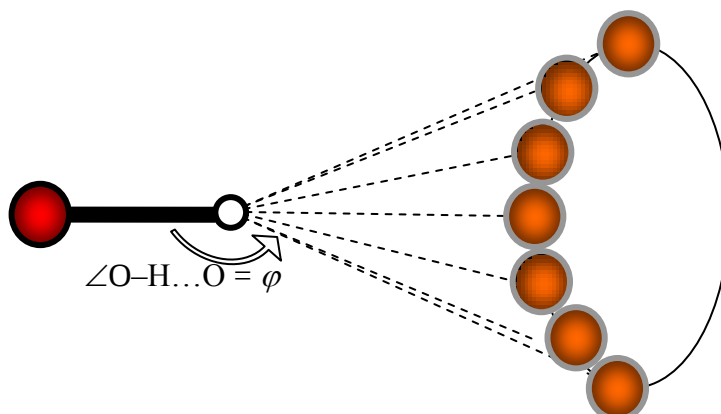
⁷⁹ http://pl.wikipedia.org/wiki/Wiązanie_wodorowe



Rys. 59. Histogram dla 10000 wiązań wodorowych O–H...O. Średnia wartość kąta O–H...O⁸⁰ wynosi 163°. Na osi poziomej są wartości kątów podzielone arbitralnie na równe przedziały wartości, na osi pionowej liczba obserwacji N dla każdego przedziału. Jak widać, maksimum przypada około 170° zaś obliczona wartość średnia jest jeszcze mniejsza.

Kroon i Kanters⁸¹ wykazali, że interpretacja wyników eksperymentalnych przedstawiona w postaci histogramu na powyższym rysunku jest całkowicie błędna. Prześledźmy ich tok rozumowania.

Założmy, że wiązania wodorowe mają tendencję do tworzenia oddziaływań mniej lub bardziej liniowych. Możliwa liczba ich konfiguracji N będzie zależała od kąta φ (rysunek poniżej) a dokładniej od $\sin\varphi$.

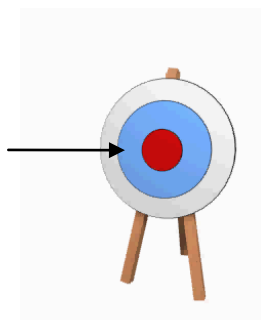


Rys. 60. Stożek jako ewentualne miejsce lokalizacji akceptora. Wszystkie atomy akceptory leżące na jego poboczniczy tworzą ten sam kąt φ . Z geometrycznego punktu widzenia, im większy jest kąt φ (tzn. dąży do wartości 180°) tym mniejsza liczba możliwych konfiguracji wiązań wodorowych.

Jak sugeruje rysunek, najczęściej spotykanymi oddziaływaniami będą wiązania z kątem $\varphi < 180^\circ$. Jest to tendencja zgodna z przedstawionym powyżej histogramem. Statystycznie powinno być mniej wiązań wodorowych z kątem φ bliskim wartości 180°. Podobnie jak podczas strzelania do tarczy, zazwyczaj przeważają trafienia obok środka (rysunek poniżej).

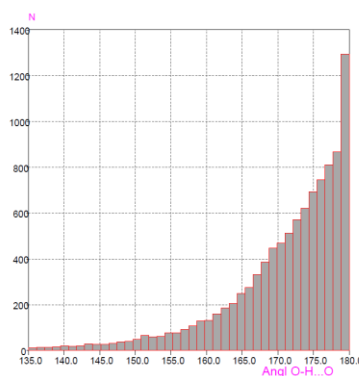
⁸⁰ Crystal Structure Database CCDC 2009, program Vista 2.1f.

⁸¹ J. Kroon, J.A. Kanters, Non-linearity of hydrogen bonds In molecular crystals. *Nature* **248** (1974) 667.



Rys. 61. Prawdopodobieństwo trafienia w środek tarczy jest najmniejsze.

Można przyjąć, że dla określonej populacji danych, prawdopodobieństwo występowania wiązania wodorowego o określonym kącie φ będzie proporcjonalne do $\sin\varphi$. Aby zatem właściwie zinterpretować poprzedni histogram, należy zastosować poprawkę $\sin\varphi$ nazwaną przez autorów *poprawką stożkową* (cone correction, *ang.*). Uwzględnienie jej⁸² umożliwia utworzenie nowego histogramu oddającego znaną tendencję do liniowości wiązań wodorowych.



Rys. 62. Histogram dla wiązań O–H...O po uwzględnieniu *poprawki stożkowej*.

Uwaga: powyższa analiza może być przydatna również przy innych wiązaniach wodorowych. Pokazuje ona również, że pojedyncze przykłady, nawet specjalnie dobrane, nie zawsze mogą być uogólniane.

Jeżeli jeszcze ktoś nie zrozumiał sensu poprawki stożkowej proponuję odpowiedzieć na pytanie z poniższego rysunku.

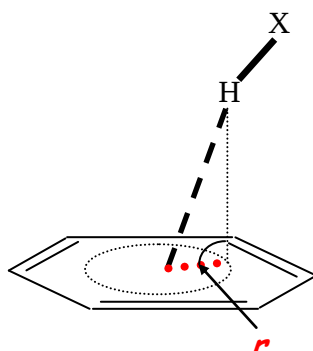
⁸² Poprawkę uwzględniamy zgodnie ze wzorem $N_i' = N_i/\sin\varphi$ gdzie N_i' to zmodyfikowana liczba obserwacji przy założeniu jednakowego prawdopodobieństwa dla każdego przedziału kątowego $\Delta\varphi$ na histogramie.



Rys. 63. Kij, miód i muchy 😊

Poprawka powierzchniowa.

W latach 1990-tych rozgorzała dyskusja dotycząca oddziaływań donorów O–H, N–H, C–H i innych z pierścieniami aromatycznymi.⁸³ Jednym ze spornych punktów była natura tych oddziaływań. Aby coś można było na ten temat powiedzieć należało odpowiedzieć na proste pytanie: czy donor oddziałuje ze środkiem pierścienia aromatycznego czy raczej atomami tworzącymi ten pierścień. W tym celu przeanalizowano oddziaływania i zaproponowano⁸⁴

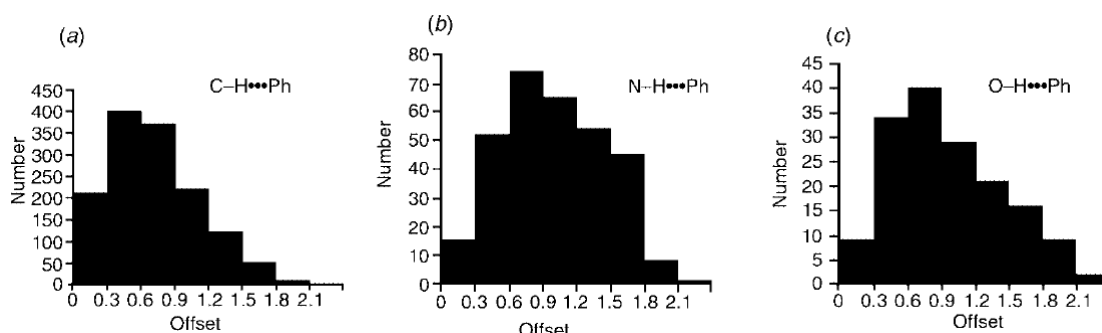


Rys. 64. Parametr r jako miara deformacji oddziaływań z pierścieniem aromatycznym

parametr r jako miarę deformacji oddziaływań X–H...Ph. W wyniku analizy bazy CSD znaleziono struktury dla których wykonano histogramy dla r jako deskryptora (następny rysunek).

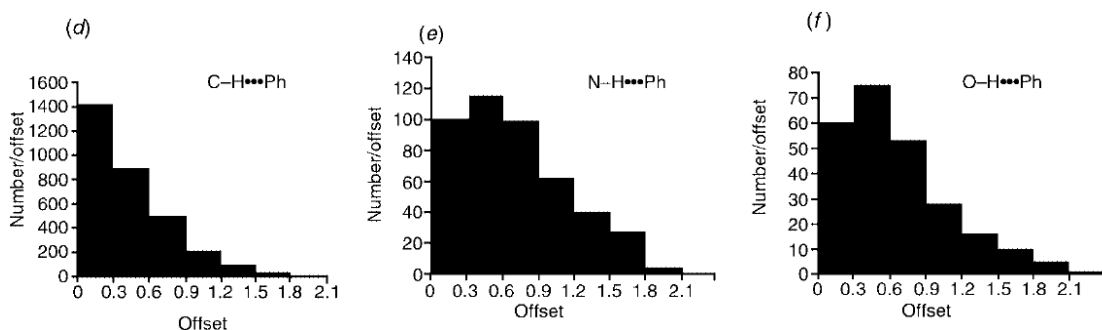
⁸³ M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction; Evidence, Nature and Consequences*, Wiley, New York, 1998; G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond; In Structural Chemistry and Biology*, Oxford Univ. Press, 1999.

⁸⁴ Z. Ciunik, G.R. Desiraju, Area correction of multiatom-acceptor hydrogen bond frequency distributions. *Chem. Commun.* (2001) 763.



Rys. 65. Histogramy określające liczbę N kontaktów $X-H\cdots Ph$ ($X = C, N, O$) dla r w zakresie od 0 do 2,1 Å w przedziałach $\Delta r = 0,3$ Å. W analizie wykorzystano odpowiednio 1379, 314 i 160 obserwacji.

Jak należało się spodziewać w oddziaływaniach nie dominowały kontakty ze środkiem pierścienia. Uwzględnienie poprawki $1/r$ nazwanej *poprawką powierzchniową* umożliwiło właściwą interpretację histogramów (rysunek poniżej).

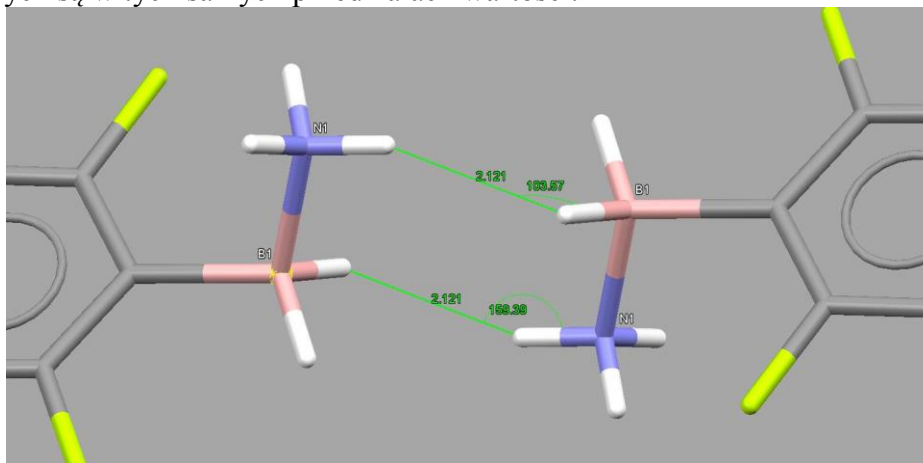


Rys. 66. Efekt zastosowania poprawki $1/r$ dla kontaktów $X-H\cdots Ph$ ($X = C, N, O$).

Wykonana analiza jednoznacznie wykazała, że donory $X-H\cdots Ph$ wykazują tendencję do oddziaływania ze środkami pierścieni aromatycznych.

Wiązania diwodorowe.

Oddziaływania te można opisać schematem $X-H \dots H-M$, w którym ugrupowanie $X-H$ ma typowy charakter donorowy opisany w przypadku klasycznych wiązań wodorowych a $M-H$ posiada polaryzację $M^{\delta+}-H^{\delta-}$ oznaczającą akceptorowy charakter wodoru, w którym M może być atomem metalu (np. Ir, Os, Co, Re, Fe, Al., Ge i inne) lub boru.⁸⁵ Atomy w ugrupowaniu $X-H \dots H$ mają tendencję do przyjmowania układu liniowego (w szerokim przedziale kątowym ok. 120-180°) podczas gdy fragment $H \dots H-M$ przyjmuje często orientacje w zakresie niższych wartości kątowych. Odległości $H \dots H$ są mniejsze od sumy ich promieni van der Waalsa. Energie wiązań diwodorowych i wodorowych są w tych samych przedziałach wartości.



Rys. 67. Wiązanie diwodorowe w kryształach pentafluorofenyloboran-amina.⁸⁶

Odwrotne wiązanie wodorowe.

Jeżeli ugrupowanie $X-H$ ma polarność typu $X^{\delta+}-H^{\delta-}$ oznacza to, że istnieje możliwość utworzenia oddziaływania typu $X^{\delta+}-H^{\delta-} \dots A^{\delta+}$, które pozornie może mieć cechy klasycznego wiązania wodorowego. Formalnie spełnia ono definicję wiązania wodorowego sformułowaną przez Paulinga w której atom wodoru oddziałuje z dwoma innymi atomami i tworzy wiązanie między nimi. Połączone atomy X i A nie mają jednak charakteru elektroujemnego. Aby odróżnić te dwa przypadki wprowadzono pojęcie odwrotnego wiązania wodorowego.⁸⁷ Jednym z możliwych takich oddziaływań jest wiązanie litowe $Li-H \dots Li-H$.

Oddziaływania agostyczne.

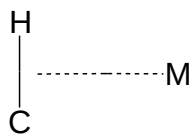
Oddziaływania te mają charakter trójcentry dwuelektronowy. Zachodzą pomiędzy elektronowo deficytowym atomem metalu a pojedynczym wiązaniem σ ugrupowania $C-H$ wg schematu $M \dots (H-C)$. Pomiędzy oddziaływaniami agostycznymi a wiązaniami wodorowymi istnieją zasadnicze różnice. Wiazania wodorowe $X-H \dots A$ są tworzone jako trójcentryczne czteroelektronowe oddziaływania, w których orientacja grupy donorowej wskazuje położenie akceptora. W oddziaływaniu agostycznym, atom metalu wykazujący

⁸⁵ R. Custelcean, J.E. Jackson, Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics. *Chem. Rev.* **101** (2001) 1963.

⁸⁶ E.A. Jacobs, A. Fuller, S.J. Coles, G.A. Jones, G.J. Tizzard, J.A. Wright, S.J. Lancaster, Synthesis and Structure of Amido- and Imido(pentafluorophenyl)borane Zirconocene and Hafnocene Complexes: N-H and B-H Activation. *Chem.-Eur.J.* **18** (2012) 8647.

⁸⁷ I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Inverse Hydrogen-Bonded Complexes, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 4236.

niedobór elektronów znajduje się blisko wiązania C–H bogatego w elektrony. Geometryczna forma oddziaływania ma kształt litery T (schemat poniżej).⁸⁸



Parametry geometryczne oddziaływania są następujące: kąt C–H...M w przypadku kryształów [LiB(CH₃)₄] wynosi około 50° a odległość H...M ok. 2,16-2,45Å jest w istotny sposób krótsza od sumy ich promieni van der Waalsa.

Oddziaływania agostyczne zazwyczaj zachodzą jako oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe. Międzycząsteczkowe oddziaływania obserwowano w przypadkach par jonowych.⁸⁹

Wiązanie halogenowe.

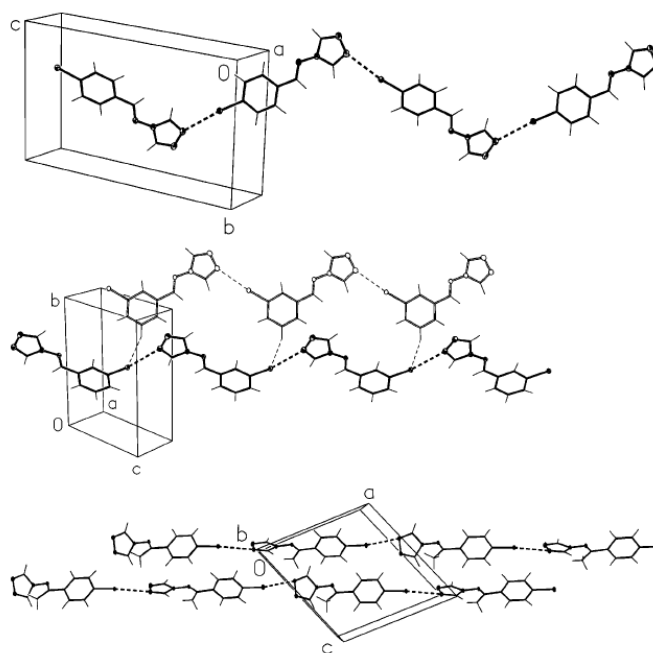
Wiązanie halogenowe⁹⁰ jest niekowalencyjnym oddziaływaniem pomiędzy atomami chlorowców (kwasami Lewisa) a elektroobojętными lub anionowymi zasadami Lewisa. Istnieje duża analogia pomiędzy tymi oddziaływaniami a wiązaniami wodorowymi. Najczęściej spotykanymi wiązaniami halogenowymi są D–X...A gdzie D = C, N, halogen, inne; X = Cl, Br, I; A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, I⁺, Br⁺, Cl⁺, F⁺, ...

Zdolność atomów chlorowców do oddziaływań przyciągających z donorami elektronów poznano jeszcze w XIX w. Pomimo wielu ciekawych obserwacji i doniesień naukowych, aż do lat 1990-tych nie doceniano roli wiązań halogenowych w procesach rozpoznania molekularnego w fazie gazowej, ciekłej i stałej. W ostatnich latach pojawiło się wiele doniesień na temat roli tych oddziaływań w układach biologicznych oraz w chemii supramolekularnej. Największym źródłem informacji były badania krystalograficzne jak również wspomagające je obliczenia teoretyczne. Te ostatnie pokazały, że wiązania halogenowe istnieją dzięki efektom polaryzacyjnym z udziałem atomu chlorowca. Tłumaczy to szereg I > Br > Cl >> F odpowiadający sile tworzenia wiązań halogenowych, przy czym atomy fluoru praktycznie nie tworzą wiązań halogenowych jako atomy grup donorowych lecz jedynie jako ich akceptory. Odległości X...A są zawsze krótsze aniżeli odpowiednie sumy ich promieni van der Waalsa. Siła wiązań halogenowych zależy również od rodzaju atomu donora D. Zmienia się ona od największej do najmniejszej w kolejności C(sp)–X > C(sp²)–X > C(sp³)–X.

⁸⁸ M. Brookharta, M.L.H. Greenb, G. Parkin, Agostic interactions in transition metal compounds. *PNAS* **104** (2007) 6908.

⁸⁹ D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G.R. Desiraju, Agostic interactions in organometallic compounds. Cambridge Structural Database studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3925.

⁹⁰ P. Metrangolo, F Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114.



Rys. 68. Łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami halogenowymi C–Br...N w bromopochodnych zasad Schiffa.⁹¹ W badanych kryształach wiązania halogenowe były dominującym oddziaływaniem międzycząsteczkowym.

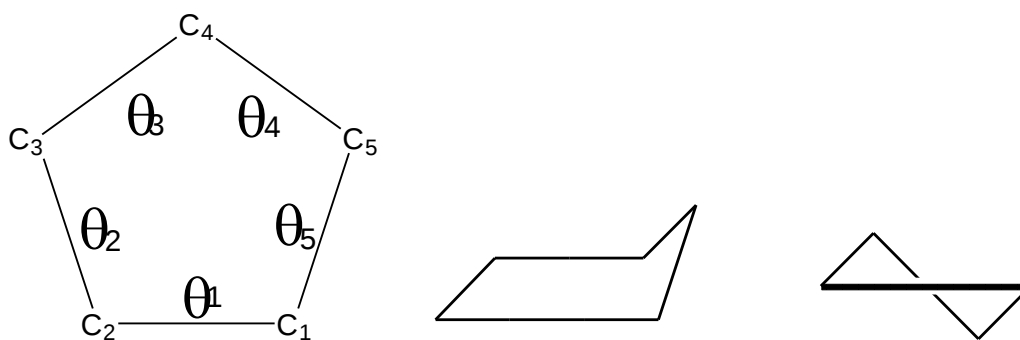
11. Parametry pofałdowania pierścieni

Najczęściej spotykanym sposobem wyrażania konformacji pierścieni w cząsteczkach organicznych jest jej jakościowe wyrażenie (np. krzesło, sofa itd.) na podstawie wizualnej oceny kształtu cząsteczki. Wraz z rozwojem krystalografii i gromadzeniem dużej liczby danych zaistniała potrzeba bardziej precyzyjnej analizy konformacyjnej związków pierścieniowych. Najprostszym sposobem było określenie konformacji pierścieni na podstawie wartości odpowiednich kątów torsyjnych.

Analiza konformacyjna związków pierścieniowych okazała się jednak za mało precyzyjna. Stało się to jasne gdy się okazało, że konformacja cukrów, w szczególności furanozy może mieć ogromny wpływ na konformacje kwasów nukleinowych. Wówczas zaczęto poszukiwać metody ilościowego określania konformacji związków pierścieniowych. Wykorzystano do tego koncepcję pseudorotacji cyklopentanu opisaną w 1947⁹² r. Na podstawie dostępnych wyników badań sugerujących prawie płaską konformację cyklopentanu, autorzy tej koncepcji przyjęli, że pofałdowanie przemieszcza się w pierścieniu jak fala, która po uśrednieniu w czasie i przestrzeni sprawia, że obserwowana konformacja jest zbliżona do płaskiej. Przemieszczaniu się fali towarzyszą zmiany kątów walencyjnych i torsyjnych (ale nie długości wiązań chemicznych) czyli kolejne atomy mogą się wychylać w dół lub w górę.

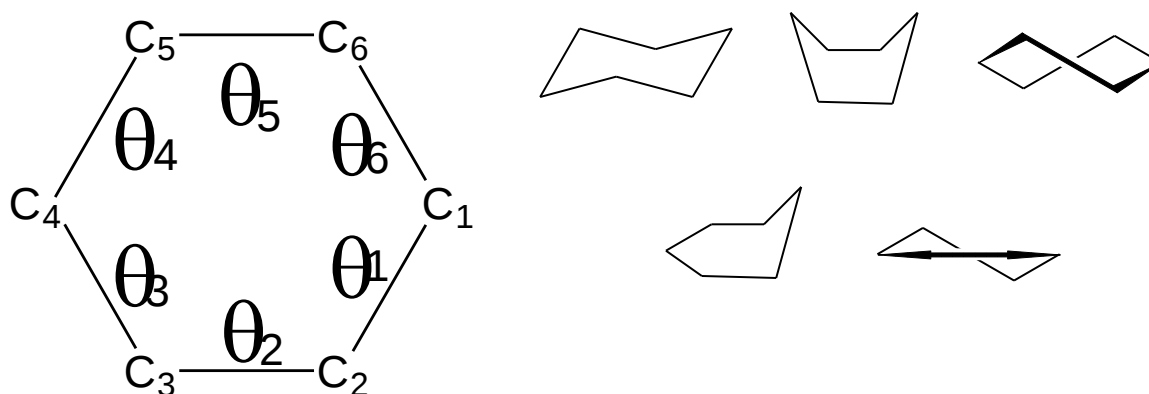
⁹¹ S. Berski, Z. Ciunik, K. Drabent, Z. Latajka, J. Panek, Dominant Role of C–Br...N Halogen Bond in Molecular Self-Organization. Crystallographic and Quantum-Chemical Study of Schiff-Base-Containing Triazoles. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12327.

⁹² J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R. Spitzer, The Thermodynamics and Molecular Structure of Cyclopentane. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2483.



Kąty torsyjne					Konformacja
θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	
0	+	-	+	-	koperta /envelope
-	+	-	-	+	półkrzesło /twist

Rys. 69. Znaki kątów torsyjnych dla idealnych konformacji pierścieni pięciocłonowych



Kąty torsyjne						Konformacja
θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	
+	-	+	-	+	-	krzesło/chair
0	+	-	0	+	-	łódka/boat
-	+	+	-	+	+	skręcona łódka /twist boat
0	0	+	-	+	-	sofa /half boat
0	+	-	+	-	+	półkrzesło half-chair

Rys. 70. Znaki kątów torsyjnych dla idealnych konformacji pierścieni sześciocłonowych

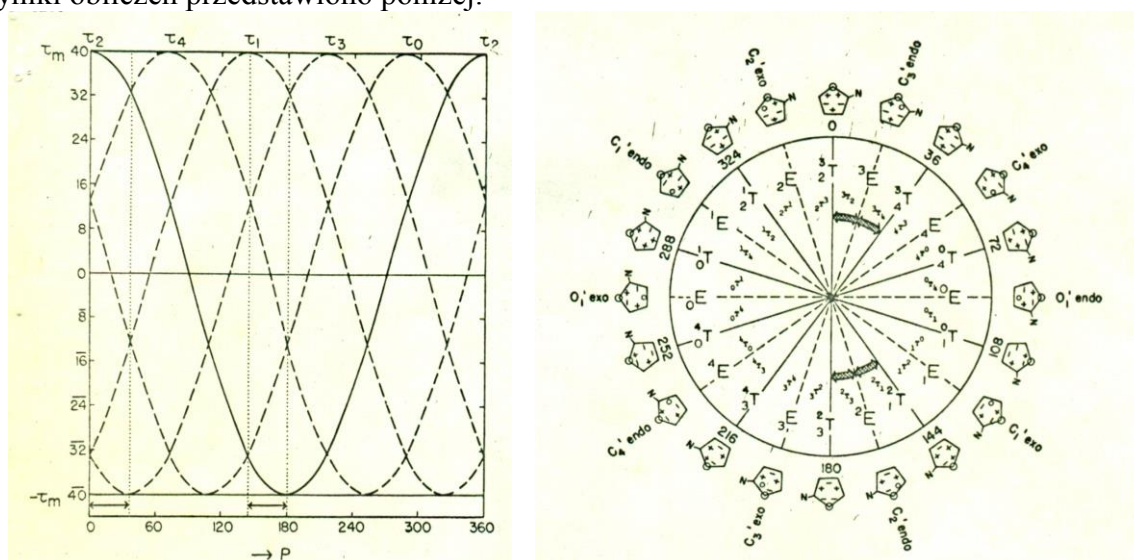
Rozchodzenie się fali ma charakter sinusoidalny. Wychylenie z_j atomu j ze średniej płaszczyzny pierścienia wynosi:

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos 2\left(\frac{2\pi}{5} j + \varphi\right)$$

gdzie q jest amplitudą pofałdowania, φ jest kątem fazowym maksymalnej amplitudy, j jest numerem atomu ($j=1, 2, 3, 4, 5$). Są możliwe dwa rodzaje pofałdowania pierścienia cyklopentanu:

dla kąta fazowego $\varphi = n\pi/10$ obserwujemy konformację kopertową a dla kąta fazowego $\varphi = (2n+1)\pi/20$ konformację półkrzesłową. Wynika z tego, że aby dojść do punktu wyjścia fala pseudorotacyjna musi dwukrotnie przebiec dookoła pierścienia pięciocząłowego.

Koncepcja ta dała początek serii metod ilościowego określania konformacji związków pierścieniowych. Do wyróżniających można zaliczyć prace Sundaralingama,^{93,94} którego wyniki obliczeń przedstawiono poniżej.



Rys. 71. Zmiany pięciu kątów torsijskich podczas pseudorotacji dla pierścienia pięciocząłowego (z lewej) oraz ścieżka pseudorotacji dla pierścienia furanozy (z prawej).

Do ilościowego określenia konformacji Sundaralingam wykorzystał wartości kątów torsijskich obliczone z badań krystalograficznych. Określenie konkretnego konformera było możliwe po obliczeniu kąta fazowego P określonego wzorem

$$\tan P = \frac{(\theta_2 + \theta_4) - (\theta_1 + \theta_3)}{2\theta_0 (\sin 36 + \sin 72)}$$

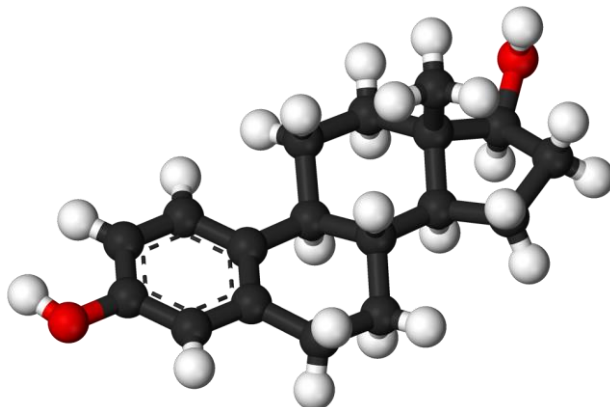
gdzie numeracja atomów zaczyna się od 0 dla tlenu. Kąt P jest tym samym co kąt fazowy φ w koncepcji pseudorotacji z 1947 roku.

Inną metodę zaproponowali Duax i Norton⁹⁵ dla sterydów. Metoda znalazła głównie zastosowanie dla tej grupy związków chemicznych choć można ją również spotkać przy

⁹³ C. Altona, M. Sundaralingam, Conformational Analysis of the Sugar Ring In Nucleosides and Nucleotides. A new Description Using the Concept of Pseudorotation. *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 8205.

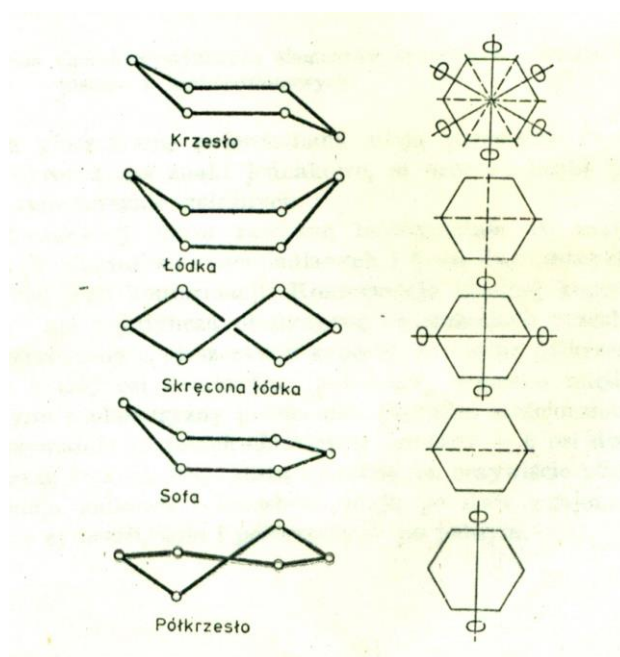
⁹⁴ E. Westhof, M. Sundaralingam, Interrelations between the Pseudorotation Parameters P and τ_m and the Geometry of the Furanose Ring. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 1493.

innych okazjach. Warto zauważyć, że nie ograniczała się ona do analizy konformacyjnej pierścieni pięcioczłonowych lecz obejmowała również konformację pierścieni sześcioczłonowych. Być może warto przypomnieć, że sterydy jak np. *estradiol* (hormon żeński) składają się z kilku pierścieni a ich konformacja może mieć ogromne znaczenie dla



Rys. 72. Estradiol(<http://pl.wikipedia.org>)

aktywności biologicznej. Autorzy tej metody określali tzw. parametry asymetrii ΔC_s (dla płaszczyzny zwierciadlanej) i ΔC_2 (dla osi dwukrotnej) wyrażające w sposób liczbowy odchylenie konformacji od jednej z wyidealizowanych form przedstawionych poniżej. Tymi elementami symetrii były: płaszczyzny zwierciadlane prostopadłe do średniej płaszczyzny pierścienia i osie dwukrotne leżące w tej ostatniej. Pozostałe możliwe elementy symetrii pomijano.



Rys. 73. Charakterystyczne elementy symetrii w idealnych konformerach cykloheksanu uwzględniane w obliczeniach parametrów asymetrii.

⁹⁵ W.L. Duax, D. A. Norton, *Atlas of steroid structures*, New York, Plenum Press, 1975, 16; Z. Gałdecki, M. L. Główna, Ilościowa metoda określania konformacji pierścieni za pomocą parametrów asymetrii. *Wiad. Chem.* 32 (1978) 511.

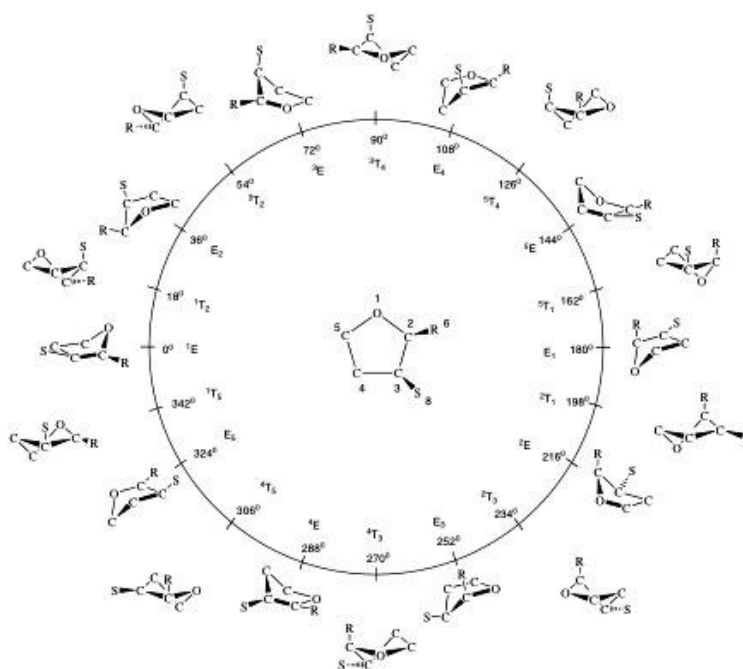
W 1975 r. Cremer i Pople⁹⁶ przedstawili najlepszą, uniwersalną metodę bazującą na koncepcji pseudorotacji. Metoda polega na obliczeniu współrzędnych sferycznych Q , θ i ϕ na podstawie wartości wychyleń z_j atomów pierścienia ponumerowanych od $j=1, 2, \dots$ ze średniej płaszczyzny.

Konformacja pierścieni pięcioczłonowych jest wyrażana dwoma parametrami: q_2 i ϕ_2 .

Tabela 8. Konformacje pierścieni pięcioczłonowych określają parametry q_2 i ϕ_2 .

q_2	ϕ_2 [°]	konformacja
	0	¹ E
	18	¹ T ₂
	36	E ₂
	54	³ T ₂
	72	³ E
	90	³ T ₄
	108	E ₄
	126	⁵ T ₄
	144	⁵ E
	162	⁵ T ₁

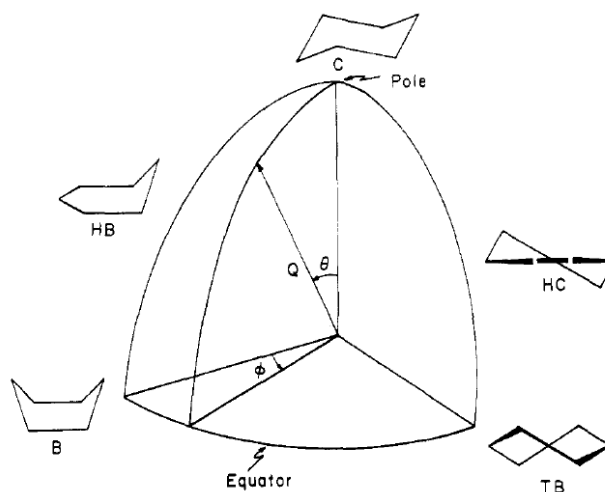
q_2	ϕ_2 [°]	konformacja
	180	E ₁
	198	² T ₁
	216	² E
	234	² T ₃
	252	E ₃
	270	⁴ T ₃
	288	⁴ E
	306	⁴ T ₅
	324	E ₅
	342	¹ T ₅



Rys. 74. Pseudorotacji w pierścieniu furanozy.

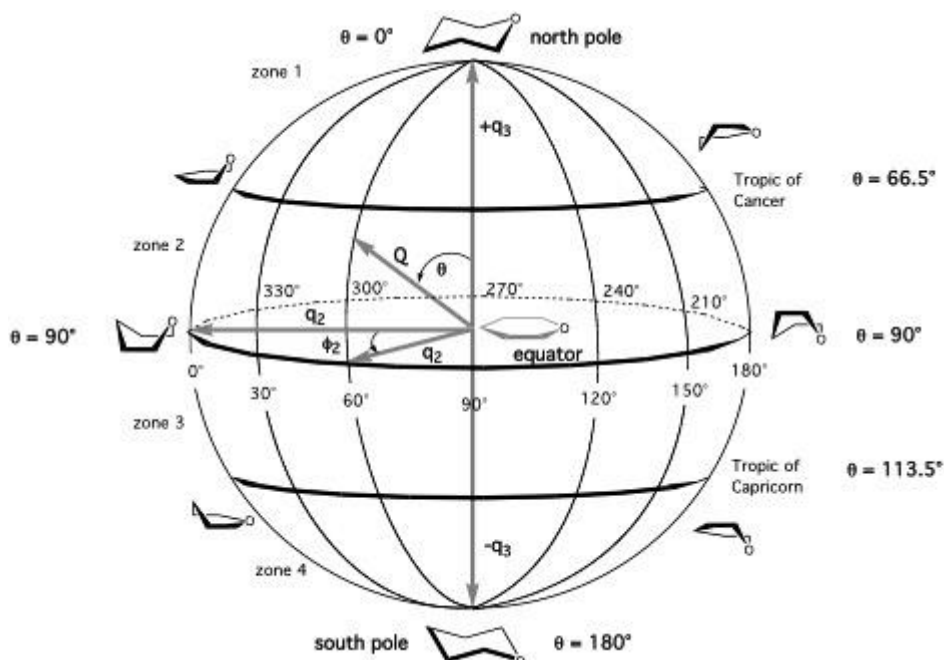
⁹⁶ D. Cremer, J. A. Pople, A General Definition of Ring Puckering Coordinates. *J. Am Chem. Soc.* **97** (1975) 1354.

Konformacja pierścieni sześciocłonowych jest wyrażana przez trzy współrzędne sferyczne: Q , θ i ϕ .



Rys. 75. Ćwiartka sfery konformacyjnej pierścieni sześciocłonowych.

Dla $\theta = 0^\circ$ mamy konformację krzesłową 4C_1 , dla $\theta = 180^\circ$ odwrotną 1C_4 .
Dla $\theta = 90^\circ$ i $\phi = 0, 60, 120, 180, 240, 300^\circ$ jest sześć konformacji łódek (B).
Dla $\theta = 90^\circ$ i $\phi = 30, 90, 150, 180, 210, 270^\circ$ jest sześć konformacji skręconych łódek (TB).
Dla $\theta = 50,8^\circ$ i $\phi = 0, 60, 120, 180, 240, 300^\circ$ są konformacje sofa (HB).
Dla $\theta = 50,8^\circ$ i $\phi = 30, 90, 150, 180, 210, 270^\circ$ są konformacje półkrzesła (HC).⁹⁷



Rys. 76. Pełna sfera konformacyjna.

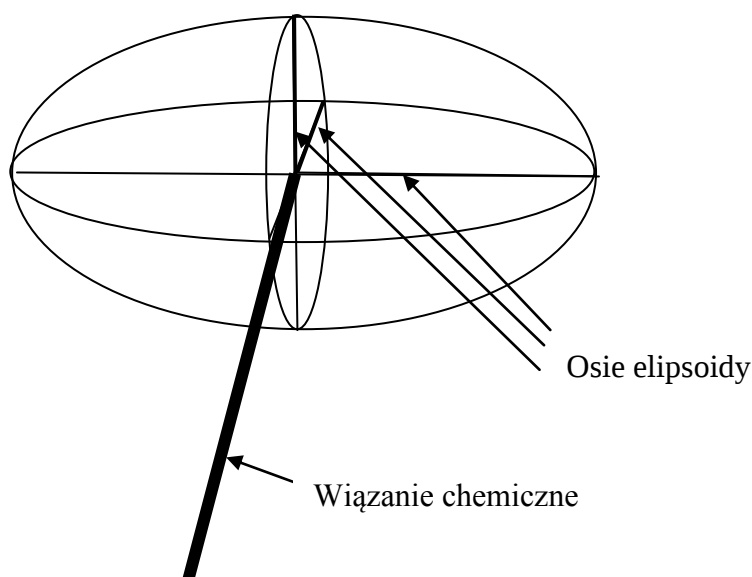
⁹⁷ G. A. Jeffrey, J. H. Yates, Stereographic representation of the Cremer-Pople ring-puckering parameters for pyranoid rings. *Carbohydr. Res.* **74** (1979) 319.

12. Ruchy atomów i cząsteczek.

Atomy w kryształach znajdują się w ciągłym ruchu zależnym od temperatury. W 1913 udowodnił to teoretycznie Peter Debye.⁹⁸

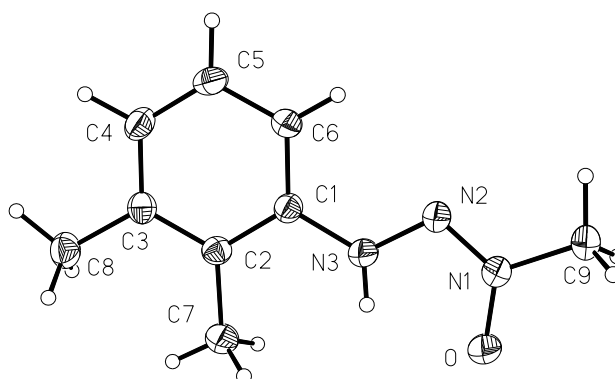
Ruch atomów można opisać za pomocą różnych modeli. Najprostszy polega na założeniu, że atom drga izotropowo, czyli że jego ruch jest jednakowy we wszystkich kierunkach.

Atomy w kryształach rzadko jednak mają izotropowe otoczenie i lepszym przybliżeniem jest założenie, że atomy drgają anizotropowo. O ile w przypadku drgań izotropowych drgania można opisać przy pomocy sfery (jednakowa amplituda drgań we wszystkich kierunkach) to w drugim przypadku drgania można opisać przy pomocy elipsoid obrotowych.



Rys. 77. Elipsoida drgań termicznych stosowana do opisu struktur.

Typowy wygląd cząsteczki z uwzględnieniem anizotropowych czynników temperaturowych dla atomów cięższych od wodoru i izotropowych dla atomów wodoru wygląda jak poniżej.



Rys. 78. Typowy wygląd cząsteczki z uwzględnieniem anizotropowych i izotropowych drgań termicznych.

Cząsteczki chemiczne w kryształach zachowują się zgodnie z modelem ciała sztywnego. Drgania wewnętrzne atomów sprawiają, że cząsteczki mogą wykonywać ruchy translacyjne

⁹⁸ P. Debye, Über den Einfluss der Wärmebewegung auf die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **15** (1913) 678.

i libracyjne.⁹⁹ Jeden z pierwszych modeli służący do opisu ruchu translacyjnego i libracyjnego w kryształach molekularnych zaproponował Cruickshank.¹⁰⁰ Przeprowadził rozważania dla kryształów benzenu, naftalenu i antracenu¹⁰¹ oraz podał sposób porównania otrzymanych wyników ze spektroskopowymi i termodynamicznymi właściwościami kryształów.¹⁰²

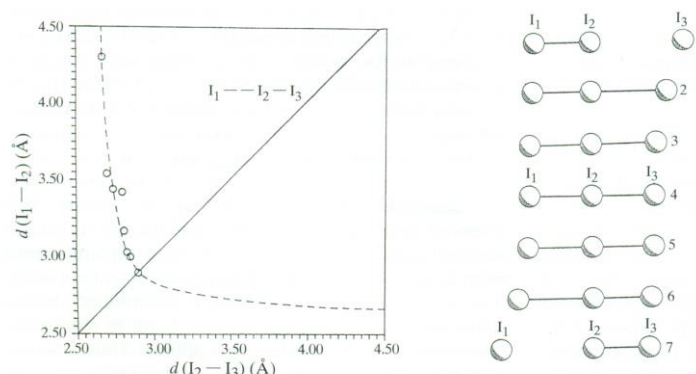
Model Cruickshanka zawiera uproszczenie polegające na założeniu, że osie libracji przecinają się w jednym punkcie (w środku masy cząsteczki). Model ten jest prawdziwy jedynie w przypadku, kiedy cząsteczka posiada środek symetrii (albo ma symetrię $\bar{6}$ lub $\bar{4}3m$). Bardziej ogólny model zaproponowali Schomaker i Trueblood.¹⁰³ Ruch ten polega na rotacji cząsteczki i sprzężonej z nią translacji równoległej do osi rotacji. Taki rodzaj można nazwać rotacją śrubową. Tak więc model ten zakłada korelację między czysto translacyjnym, i czysto libracyjnym ruchem cząsteczki. Ruch atomów w kryształach można opisać używając różnych metod.¹⁰⁴ Jak zobaczymy później ruch cząsteczek w kryształach może prowadzić do całkowicie nowych zjawisk i właściwości kryształów. Kryształy mogą być „reaktorami” reakcji chemicznych.

13. Korelacja między strukturą a właściwościami chemicznymi.

Kolejne dwa przykłady pt. *Ścieżki reakcji chemicznych* oraz *Rola otoczenia* zostały zaprezentowane na międzynarodowym kongresie Unii Krystalograficznej w 1998 roku.¹⁰⁵

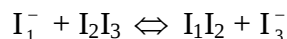
Ścieżki reakcji chemicznych

Analizując geometrię anionów $(I_1I_2I_3)^-$ udało się zauważyć interesujące, z punktu widzenia chemicznego, zależności między długościami wiązań I_1-I_2 (d_1) I_2-I_3 (d_2).



Rys. 79. Wykres zależności d_1 względem d_2 (z lewej) oraz odpowiadające im struktury z prawej strony.

Jak widać obie długości są względem siebie odwrotnie proporcjonalne. Gdy jedna maleje – druga się wydłuża. Odpowiada to reakcji chemicznej



⁹⁹ Libracja (od łacińskiego *libra* - waga, *librare* - kołysać się w równowadze) to powolne ruchy wahadłowe.

¹⁰⁰ D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **9** (1956) 754.

¹⁰¹ *Ibid.* **9** (1956) 915; *ibid.* **10** (1957) 504.

¹⁰² *Ibid.* **9** (1956) 1005; *ibid.* 1010.

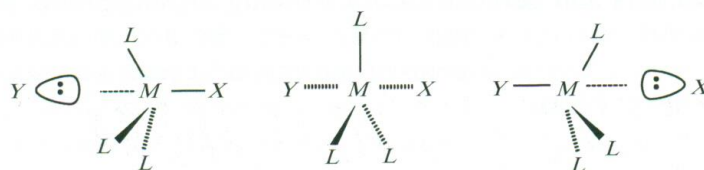
¹⁰³ V. Schomaker, K.N. Trueblood, On the rigid-body motion of molecules in crystals. *Acta Cryst.* **B24** (1968)

63.

¹⁰⁴ J. Holband, *Badania oddziaływań i ruchów cząsteczkowych w wybranych kryształach molekularnych metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej w różnych temperaturach*. Praca doktorska. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2004.

¹⁰⁵ H.B. Bürgi, Structure Correlation and Chemistry. *Acta Cryst.* **A54** (1998) 873.

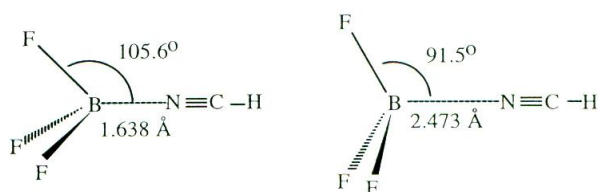
Podobną analizę struktur wykonano dla różnych związków posiadających w swojej budowie fragment YML_3X gdzie $M = Al, Si, Ge, Sn, Zn, Cd$ (ale niestety nie C, który jest najbardziej interesującym pierwiastkiem chemicznym). Może on przyjmować geometrię tetraedryczną, bipiramidy trygonalnej i pośrednie:



Szczegółowa analiza odległości $Y \cdots ML_3X$, $YML_3 \cdots X$ oraz YML_3X może ujawnić pewne szczegóły kontaktów odpowiadające przebiegowi reakcji S_N2 .

Rola otoczenia

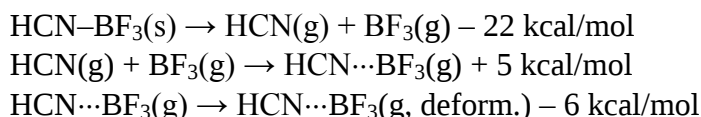
Interpretacja właściwości związków chemicznych tylko na podstawie znajomości ich struktury krystalicznej bywa niekiedy trudna o ile nie możliwa. Często wspomagamy się wynikami innych badań eksperymentalnych i teoretycznych. W przypadku poniższym wykorzystano dodatkowo informacje pochodzące z badań spektroskopii mikrofalowej fazy gazowej oraz obliczeń metodami chemii kwantowej kompleksu donorowo-akceptorowego $F_3B \cdots NCH$ (rysunek poniżej).



Rys. 80. Struktura molekularna kompleksu donorowo-akceptorowego $BF_3 \cdots NCH$ w kryształach (na lewo) i w fazie gazowej (na prawo).

Uzyskane wyniki były dość zaskakujące. W fazie stałej następowało dramatyczne skrócenie kontaktu $B \cdots N$ o ok. $0,8 \text{ Å}$ i wzrost kąta $F-B \cdots N$ o 14° . Zmianom geometrycznym towarzyszył wzrost 'molekularnego' momentu dipolowego z ok. 4 do ok. 9 D co oznacza ogromny wzrost polaryzacji. Procesowi temu muszą towarzyszyć istotne zmiany energetyczne.

Proces sublimacji kompleksu wymaga ok. 22 kcal/mol. Utworzenie kompleksu w fazie gazowej jest egzotermiczne i wydzielą się ok. 5 kcal/mol. Hipotetyczna deformacja tak powstałego układu do geometrii obserwowanej w kryształach wymaga dostarczenia ok. 6 kcal/mol.



Energia upakowania zdeformowanych cząsteczek = -23 kcal/mol

Obliczona energia upakowania w takiej samej sieci krystalicznej cząsteczek niezdeformowanych (z małym momentem dipolowym) jest czterokrotnie mniejsza.

Analogiczne analizy wykonano dla innych kompleksów: $H_3CC \equiv N \cdots BF_3$, $(CH_3)_3N \cdots BF_3$ i $H_3N \cdots BF_3$. We wszystkich przypadkach zaobserwowano korelację między długością kontaktu $B \cdots N$ i wielkością kąta $F-B \cdots N$. Określono następującą empiryczną zależność:

$$d = d_0 - c \ln[9 \cos^2 \alpha (FBN)]$$

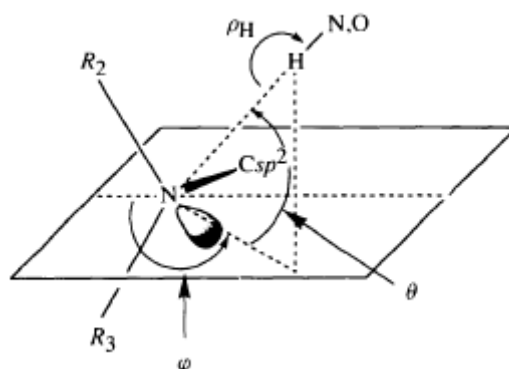
gdzie $d_0 = 1,57 \text{ \AA}$ i $c = 0,19 \text{ \AA}$. Gdy $\alpha = 90$, $\cos \alpha = 0$ wówczas odległość B...N jest nieskończona tzn. kompleks nie powstaje. Jeżeli α dąży do $109,4^\circ$ (kąta tetraedycznego) $\cos \alpha$ dąży do wartości $\frac{1}{3}$ i odległość B...N osiąga wartość $1,57 \text{ \AA}$, tzn. powstaje kompleks ze zdeformowaną geometrią. Powyższe wyrażenie odpowiada zależności pomiędzy rzędem wiązania a długością wiązania gdzie rząd wiązania wyrażony jest poprzez wielkość kąta.

Od struktury do reakcji chemicznej.

Analiza wiązań wodorowych i rola otoczenia.

Jak pokazano wyżej, zgromadzenie dużej liczby danych o strukturach kryształów umożliwia ich opracowanie statystyczne. Dane te mogą dostarczyć wielu informacji charakteryzujących związki chemiczne, w tym również o przebiegu niektórych reakcji chemicznych.

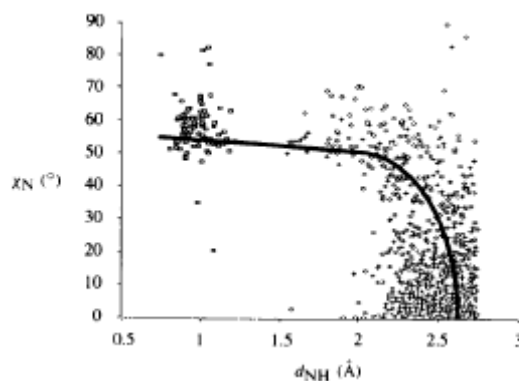
Allen i wsp.¹⁰⁶ prowadząc badania rozkładu wiązań wodorowych z udziałem atomu azotu, jako akceptora, pochodzącego z określonych amin III rz. opisał ścieżkę reakcji redukcji $Nsp^2 \rightarrow Nsp^3$. W tym celu wyselekcjonował chemicznie spójną grupę związków chemicznych, przeanalizował dokładnie ich budowę, zbudował model oddziaływania i wykonał analizę w oparciu o bazę struktur CSD (rysunek poniżej).



Rys. 81. Parametry geometryczne do opisu oddziaływań wodorowych z udziałem III rz. atomu azotu.

Przekształcenie atomu azotu jest związane ze zmianą otoczenia atomu azotu z płaskiego na piramidalne. Miarą tej przemiany był parametr geometryczny χ_N (kąt pomiędzy wektorem C—N a płaszczyzną NR_2R_3), który zmieniał się od 35 do 60° przy skracaniu odległości $N \dots H$. Wykres $d_{N \dots H}$ względem χ_N został zinterpretowany jako ścieżka reakcji protonowania atomu azotu (rysunek poniżej).

¹⁰⁶ F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland, Correlation of the Hydrogen-Bond Akceptor Properties of Nitrogen with Geometry of the $Nsp^2 \rightarrow Nsp^3$ Trnsition in $R_1(X)C-NR_2R_3$ Substructures: Reaction Pathway for the Protonation of Nitrogen. *Acta Cryst.* **B51** (1995) 1068.



Rys. 82. Ścieżka reakcji protonowania azotu. Wykres sporządzony na podstawie analizy struktur z CSD.

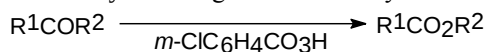
Reakcje chemiczne w kryształach.

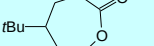
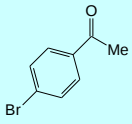
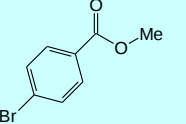
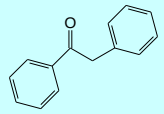
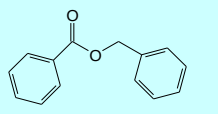
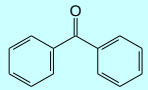
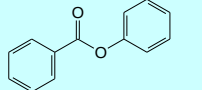
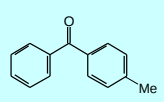
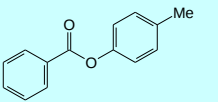
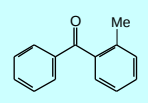
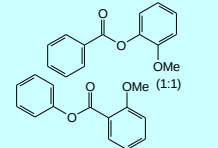
Większość reakcji chemicznych z udziałem substancji stałych, w szczególności reakcje syntezy przebiegają na styku fazy stałej i gazowej lub stałej i ciekłej. Reakcją w fazie stałej, dosyć popularną z powodów dydaktycznych, jest synteza siarczku cynku z pierwiastków. Reakcja wymaga dokładnego wymieszania obu substratów a następnie inicjacji termicznej, np. rozgrzanym drutem. Reakcje takie zachodzą zazwyczaj z dużą wydajnością, są bardzo selektywne, nie towarzyszą im produkty uboczne a co zatem idzie, nie powodują zanieczyszczeń, są relatywnie tanie oraz proste do wykonania.

Na drodze ucierania kryształów związków organicznych udało się przeprowadzić już wiele różnych reakcji chemicznych: m.in. utleniania ketonów w reakcji Baeyera-Villigera i ich redukcji za pomocą NaBH_4 , sprzęgania pochodnych fenoli oraz enancjoselektywne reakcje Wittiga i addycji Michaela.¹⁰⁷ Wszystkie reakcje przebiegały z wyższą wydajnością niż w roztworze (tabela poniżej).

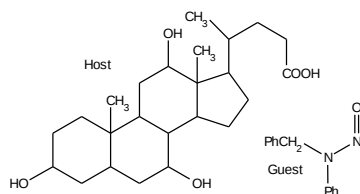
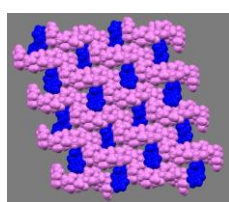
¹⁰⁷ K. Tanaka, F. Toda, Solvent-Free Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **100** (2000) 1025.

Tabela 9. Wydajności reakcji utleniania Bayera-Villigera w ciele stałym i w CHCl_3 .¹⁰⁸



Keton	Czas	Produkt	Wydajność (%)	
			Ciało stałe	CHCl_3
	30 min		95	94
	5 dni		64	50
	24 h		97	46
	24 h		85	13
	24 h		50	12
	4 dni		39	6

W 1987 roku odkryto,¹⁰⁹ że podczas ucierania w nujolu kryształów dwuskładnikowych typu gość – gospodarz¹¹⁰ można otrzymać w reakcji syntezy nowy związek chemiczny. Nie była to już reakcja typu kryształ – kryształ lecz między dwoma składnikami jednego kryształu.



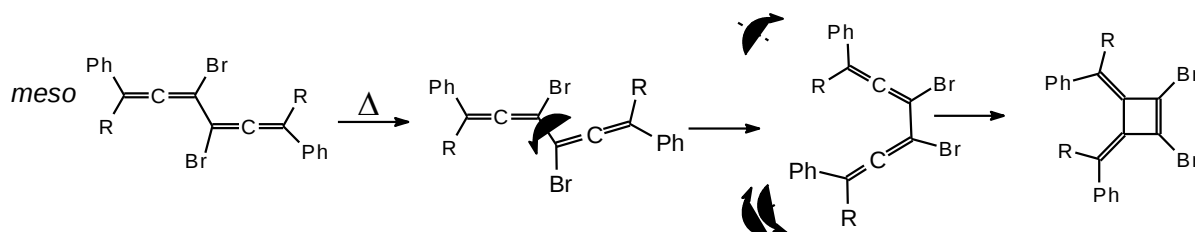
Rys. 83. Przykład struktury kryształu typu gość-gospodarz.¹¹¹

¹⁰⁸ F. Toda, *Making crystals by Reacting Crystals* w *Making Crystals by Design*, Ed. D. Braga, F. Grepioni, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

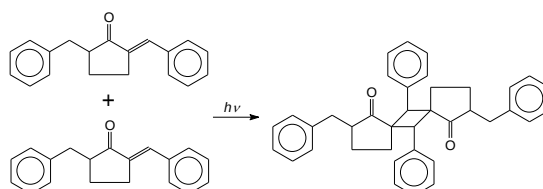
¹⁰⁹ F. Toda, K. Tanaka, A. Sekikawa, Host-guest complex formation by a solid-solid reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 279.

¹¹⁰ Kryształy typu gość – gospodarz otrzymuje się na drodze współkryształizacji dwóch związków chemicznych, większego – gospodarza i mniejszego – gościa. Aby powstał kryształ, cząsteczki gościa i gospodarza muszą wykazywać tendencję do tworzenia ze sobą oddziaływań międzycząsteczkowych jak również muszą zostać spełnione wymogi maksymalnego upakowania. Tłumaczy to, dlaczego tylko nieliczne pary związków tworzą tego typu kryształy.

Kolejnym typem kryształów w których mogą zachodzić reakcje są kryształy molekularne jednoskładnikowe. Ciekawe wyniki uzyskano dla reakcji cyklizacji pochodnych allenów w ich kryształach, zachodzącej wg schematu:¹¹²

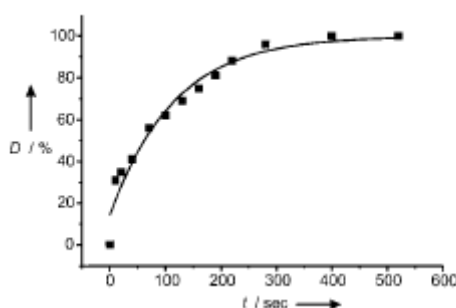


Dlaczego zatem powyższe syntezy nie są tak popularne? Związki chemiczne, które reagują muszą mieć jedną ważną cechę – zdolność do przemieszczania się w cieple stałym. Jak duże są to odcinki drogi pokazują badania rentgenograficzne reakcji cykloaddycji.¹¹³ Badana reakcja przebiega wg schematu na poniższym rysunku.



Rys. 84. Reakcja cykloaddycji [2+2].

W ciemnym pomieszczeniu reakcję inicjowano impulsem świetlnym lampą UV/Vis i wykonywano pomiar dyfraktometryczny. Na wykresie przedstawiono postęp reakcji.



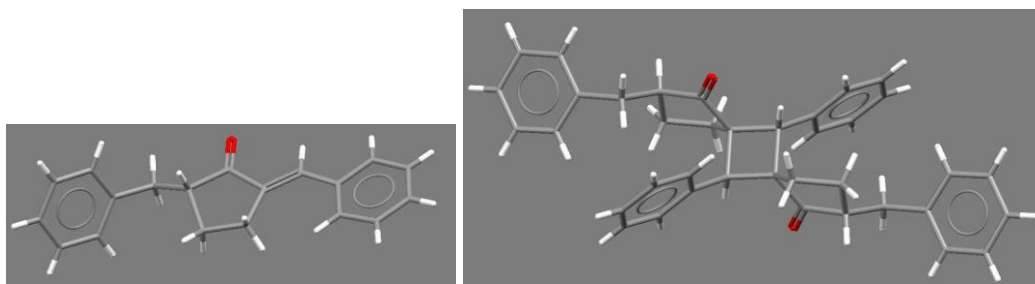
Rys. 85. Postęp reakcji w [%].

Wygląd cząsteczek przed i po zakończeniu eksperymentu oraz wykres zmian odległości międzyatomowych przedstawiono na rysunku poniżej.

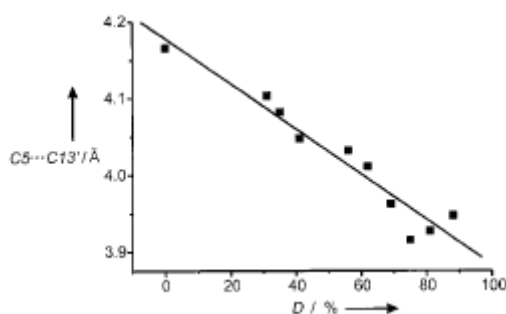
¹¹¹ M. Szyrszyng, E. Nowak, M. Gdaniec, M.J. Milewska, A. Herman, T. Połośki, Circular Dichorism Spectra of the Achiral Guest *N*-Aryl-*N*-nitrosamines Included in the Crystal Host Matrices of Cholic Acid. *J. Org. Chem.* **66** (2001) 7380.

¹¹² F. Toda, *Making crystals by Reacting Crystals* w *Making Crystals by Design*, Ed. D. Braga, F. Grepioni, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

¹¹³ I. Turowska-Tyrk, Structural Transformations In a Crystal during the Photochemical Reaction of 2-Benzyl-5-benzylidenecyclopentanone. *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3401.



Rys. 86. Struktura związku wyjściowego i produktu reakcji cyklizacji.



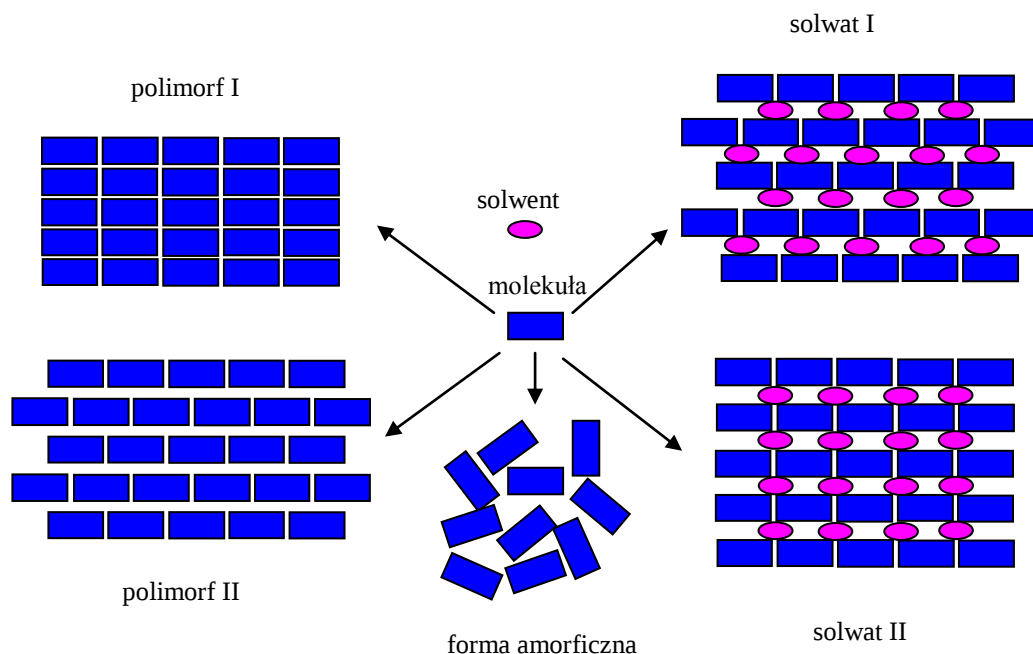
Rys. 87. Wykres zmian odległości między atomami [Å] tworzącymi nowe wiązanie od początku do końca przebiegu reakcji.

Przedstawione powyżej wyniki należą do niezmiernie rzadkich bowiem nie często udaje się je zarejestrować w monokryształach. Najczęściej w trakcie reakcji kryształy ulegają destrukcji i zmiany obrazu dyfrakcyjnego są możliwe za pomocą dyfraktometrów proszkowych. Wówczas jednak nie możemy prześledzić tych zmian w taki szczegółowy sposób.

Polimorfizm.

Zjawiskiem polimorfizmu określa się wielopostaciowość form krystalicznych związków chemicznych. Pojęcie dotyczy wszystkich związków – naturalnie występujących minerałów, związków otrzymywanych tylko w laboratoriach, zarówno nieorganicznych, organicznych, koordynacyjnych, metaloorganicznych. Wielopostaciowość form krystalicznych może mieć przyczyny: wynikające z różnic w upakowaniu cząsteczek lub ich konformacji. Związki chemiczne, w zależności od warunków krystalizacji (doboru rozpuszczalnika, panującego ciśnienia, temperatury, czasu krystalizacji itp.) mogą mieć różne upakowanie, szczególnie wówczas gdy sprzyjają temu proporcje promieni jonowych, wielkość lub kształt cząsteczek lub labilność konformacyjna. Pojęciem zbliżonym do polimorfizmu jest pseudopolimorfizm (pojęcie często krytykowane w literaturze) – tendencja związku chemicznego do współkrystalizacji z rozpuszczalnikiem,¹¹⁴ np. wodą. Oba pojęcia ilustruje poniższy rysunek:

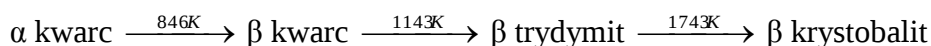
¹¹⁴ D. Braga, F. Grepioni, Making crystals from crystals: a green route to crystal engineering and polymorphism. *Chem. Comm.* (2005) 3635.



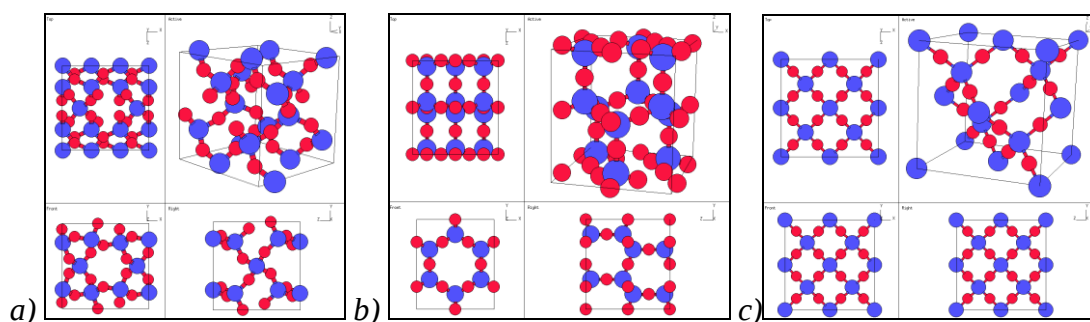
Rys. 88. Zjawisko polimorfizmu i „pseudopolimorfizmu” (solwaty).

CaCO₃. Wśród związków nieorganicznych dobrym przykładem jest węglan wapnia tworzący trzy odmiany polimorficzne: popularne kalcyt (trygonalny, $\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$) i aragonit (rombowy, $\rho = 2,93 \text{ g/cm}^3$) oraz rzadko spotykany wateryt (heksagonalny, $\rho = 2,56 \text{ g/cm}^3$). Do szeregu izomorficznego kalcytu należą: magnezyt MgCO3, sferokobaltyn CoCO3, syderyt FeCO3 i rodochrozyt MnCO3. Wszystkie wymienione kryształy są izostrukuralne z kalcytem.

SiO₂. Czysta krzemionka posiada kilka odmian krystalicznych. Pod normalnym ciśnieniem:



W wysokich ciśnieniach występują ponadto odmiany: krystobalit α i trydymit α .

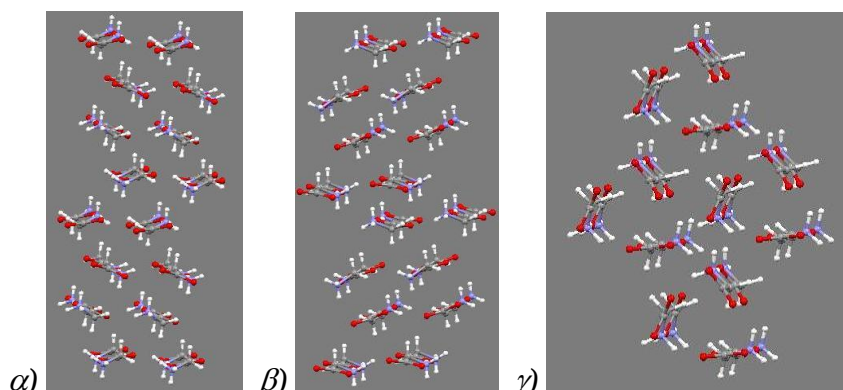


Rys. 89. Struktury: α kwarcu, β trydymitu i β krystobalitu (<http://cst-www.nrl.navy.mil>).

Glicyna¹¹⁵ może przyjmować trzy odmiany polimorficzne α , β i γ w warunkach normalnych. Podczas krystalizacji z roztworu wodnego na drodze powolnego odparowywania wody powstaje α -glicyna (kryształy jednoskośne, centrosymetryczne). Najbardziej stabilną odmianą krystaliczną jest γ -glicyna (kryształy trygonalne, niecentrosymetryczne), która krystalizuje z

¹¹⁵ A. Dawson, D.R. Allan, S.A. Belmonte, S.J. Clark, W.I.F. David, P.A. McGregor, S. Parsons, C.R. Pulham, L. Sawyer, Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine. *Crystal Growth & Design* 5 (2005) 1415.

lekko kwaśnego roztworu wodnego. Ostatnio stwierdzono również, że odmianę tę można również otrzymać naświetlając roztwór spolaryzowanym światłem laserowym. Krystalizacja glicyny z roztworu woda/etanol może doprowadzić do otrzymania β -glicyny (kryształy jednoskośnie, niecentrosymetryczne). Stabilność kryształów określono w kolejności $\gamma > \alpha > \beta$. Wysokociśnieniowe badania wykazały, że można otrzymać inne odmiany polimorficzne glicyny nazwane odpowiednio δ i ϵ .



Rys. 90. Trzy odmiany glicyny.

Uwaga: różnice w upakowaniu cząsteczek mają wpływ na ich konformację. Kąt torsyjny O–C–C–N ulega zmianom: w α -glicynie wynosi 19,1; w β -glicynie 25,0 i w γ -glicynie 15,5°.

Sole brucyny. Ciekawych przykładów zjawiska pseudopolimorfizmu dostarczają liczne kryształy soli brucyny różniące się nieznacznie między sobą zawartością cząsteczek rozpuszczalnika, posiadające jednocześnie wspólne cechy strukturalne upodabniające kryształy do siebie (np. zbliżone parametry sieciowe, podobne upakowanie).

W trakcie rekrytalizacji produktów reakcji brucyny¹¹⁶ z 4-nitrobenzoilo-L-seryną lub 4-nitrobenzoilo-D-seryną otrzymujemy szereg różnorodnych produktów prowadzących zawsze do jednej lub dwóch końcowych postaci krystalicznych. W reakcji (a) kolejno powstają B·LS·3,25H₂O (7) i B·LS·4,5H₂O (8), w reakcji (b) B·DS·4H₂O (9), B·DS·3H₂O (10), B·DS·C₂H₅OH (11), B·DS·C₂H₅OH (12).¹¹⁷

Zjawisko polimorfizmu jest obecnie bardzo intensywnie badane. W szczególności poszukuje się nieznanymi odmian polimorficznych leków oraz związków ważnych z punktu widzenia ich właściwości fizycznych.

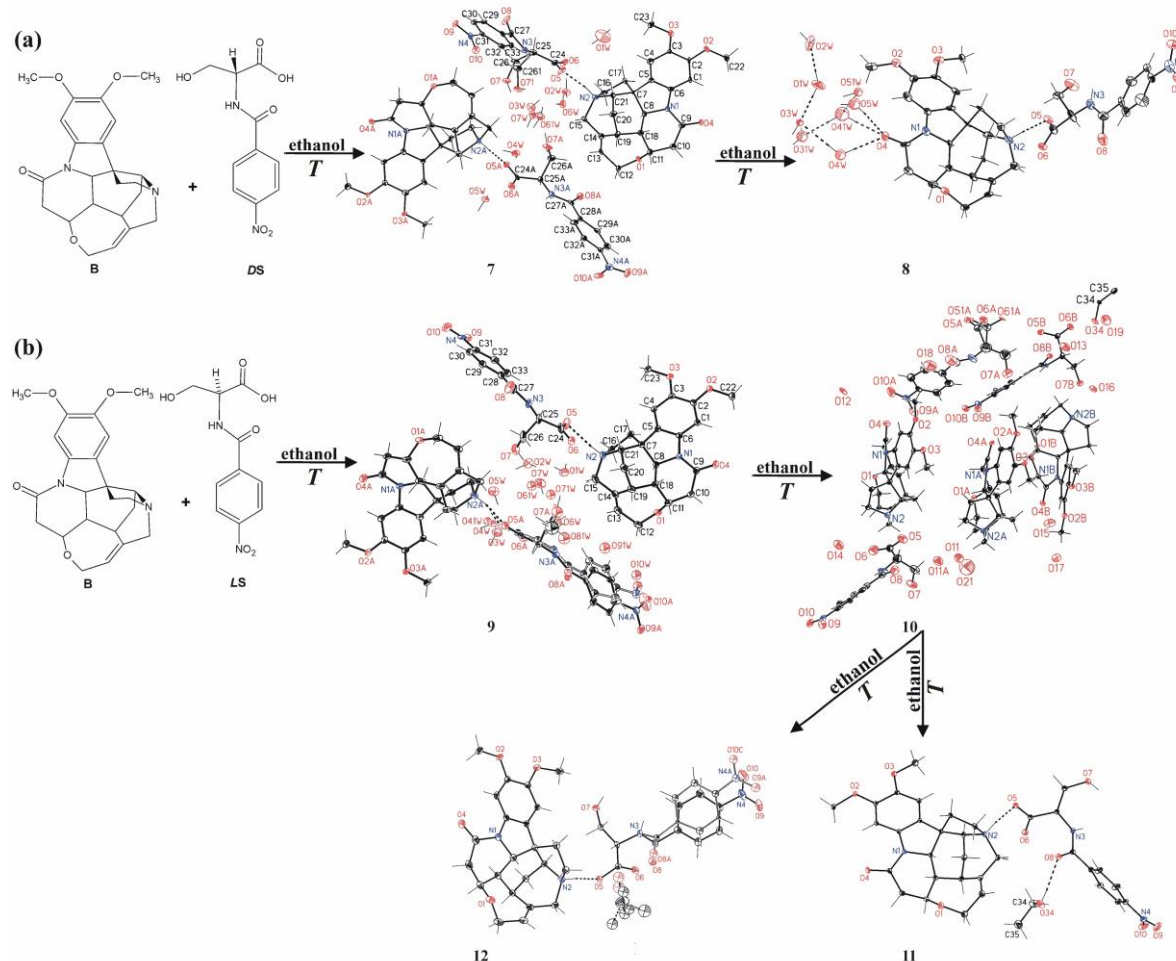
Istnieje wiele substancji stosowanych jako leki wykazujących zjawisko polimorfizmu czy pseudopolimorfizmu. Barbiturany, steroidy, sulfonamidy, antybiotyki, niesterydowe leki przeciwzapalne, pochodne uracylu i miejscowych anestetyków charakteryzują się występowaniem różnych form krystalicznych. W szczególności ostatnia grupa związków posiada wysoka liczbę odmian polimorficznych.¹¹⁸ Jak pokazano na przykładzie kryształów glicyny, występowanie różnych form polimorficznych wiąże się z występowaniem różnic fizycznych. Odmiany polimorficzne różnią się gęstością kryształów, właściwościami optycznymi, temperaturami topnienia, rozpuszczalnością, tendencjami do sublimacji, higroskopijnością, szybkością i ciepłem rozpuszczania. Jedną z najważniejszych

¹¹⁶ Naturalny alkaloid służący do rozdzielu racemicznego.

¹¹⁷ A. Białońska, Z. Ciunik, Crucial factors influencing racemic resolution of N-(4-nitrobenzoyl)-DL-serine by brucine. *CrystEngComm*. 12 (2010) 2787.

¹¹⁸ A.C. Schmidt, The Role of Molecular Structure In the Crystal Polymorphism of Local Anesthetic Drugs: Crystal Polymorphism of Local Anesthetic Drugs, Part X. *Pharmac. Res.* 22 (2005) 2121.

konsekwencji tych różnic mogą być różnice w biodostępności. Inną konsekwencją może być różna tendencja do wchodzenia w reakcje w fazie stałej lub w działaniu farmakologicznym. Różnice w rozpuszczalności odmian polimorficznych mogą być przyczyną zmiany wchłaniania substancji aktywnej biologicznie. Różnorodność form polimorficznych nie stanowi istotnego problemu w laboratoriach chemicznych. Jak pokazuje przykład soli brucyny



Rys. 91. Rekrystalizacja soli brucyna-4-nitrobenzoilo-L- i -D-seryna prowadząca do kryształów o różnej zawartości cząsteczek wody (B – brucyna, LS i DS. – odpowiednio 4-nitrobenzoilo-L- i -D-seryna).

wykazujących pseudopolimorfizm, zjawisko potrafi być dość skomplikowane lecz można je kontrolować. W przypadkach przeniesienia syntez chemicznych oraz procesów oczyszczania substancji na drodze krystalizacji do skali technicznej, w sytuacji nieco innych warunków fizykochemicznych, problemy te często nasilają się i niejednokrotnie stają się niezwykle trudne, szczególnie wobec dużych nakładów finansowych. Nieraz możemy się o tych problemach przekonać sami, kupując nie zawsze najlepsze produkty chemiczne. Czasami czytamy o tym w gazetach ponieważ bywa, że problem ma wymiar gospodarczy lub społeczny.

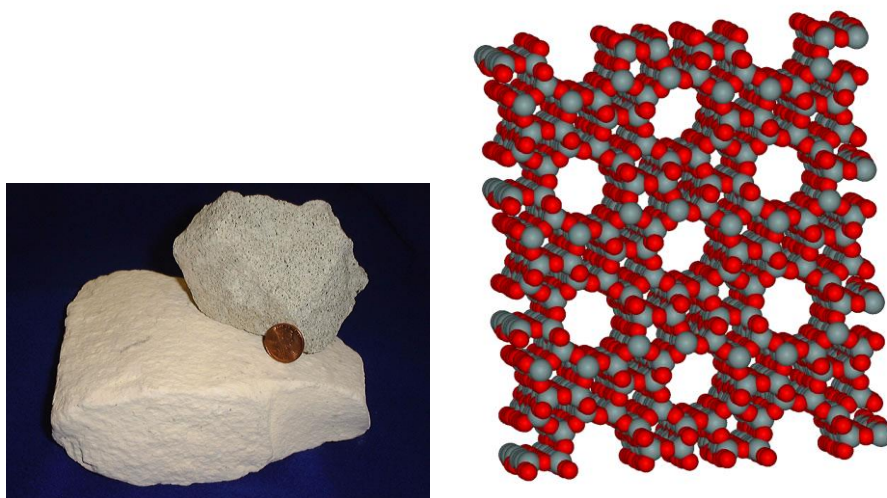


Uwaga: „Every compound has different polymorphic forms, and that, in general, the number of forms known for a given compound is proportional to the time and money spent in research on that compound”.¹¹⁹

¹¹⁹ W.C. McCrone, *Polymorphism In Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Ed. By D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger, t. II, str. 726, Wiley Interscience, New York 1965.

Kryształy porowate.

Kryształy porowate stały się w ostatnich latach bardzo intensywnie rozwijanym obszarem badań. Zainteresowanie to wynika z wielu ich możliwych zastosowań: do przechowywania różnych związków chemicznych (np. CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2), przeprowadzania specyficznych reakcji chemicznych, katalizy heterogenicznej i przesiewania innych związków. Cechą charakterystyczną kryształów porowatych są regularnie rozmieszczone w obszarze całego kryształu luki. Ich wielkość, kształt i właściwości są zależne od związków chemicznych tworzących kryształy oraz budowy sieci krystalicznej. Kryształy porowate mogą tworzyć związki nieorganiczne, organiczne, koordynacyjne, metaloorganiczne oraz ich mieszaniny (tzw. hybrydowe materiały porowate¹²⁰). Przykładem materiałów nieorganicznych są zeolity (rysunek poniżej).



Rys. 92. Kryształ i struktura zeolitu ZSM-5 (en.wikipedia.org)

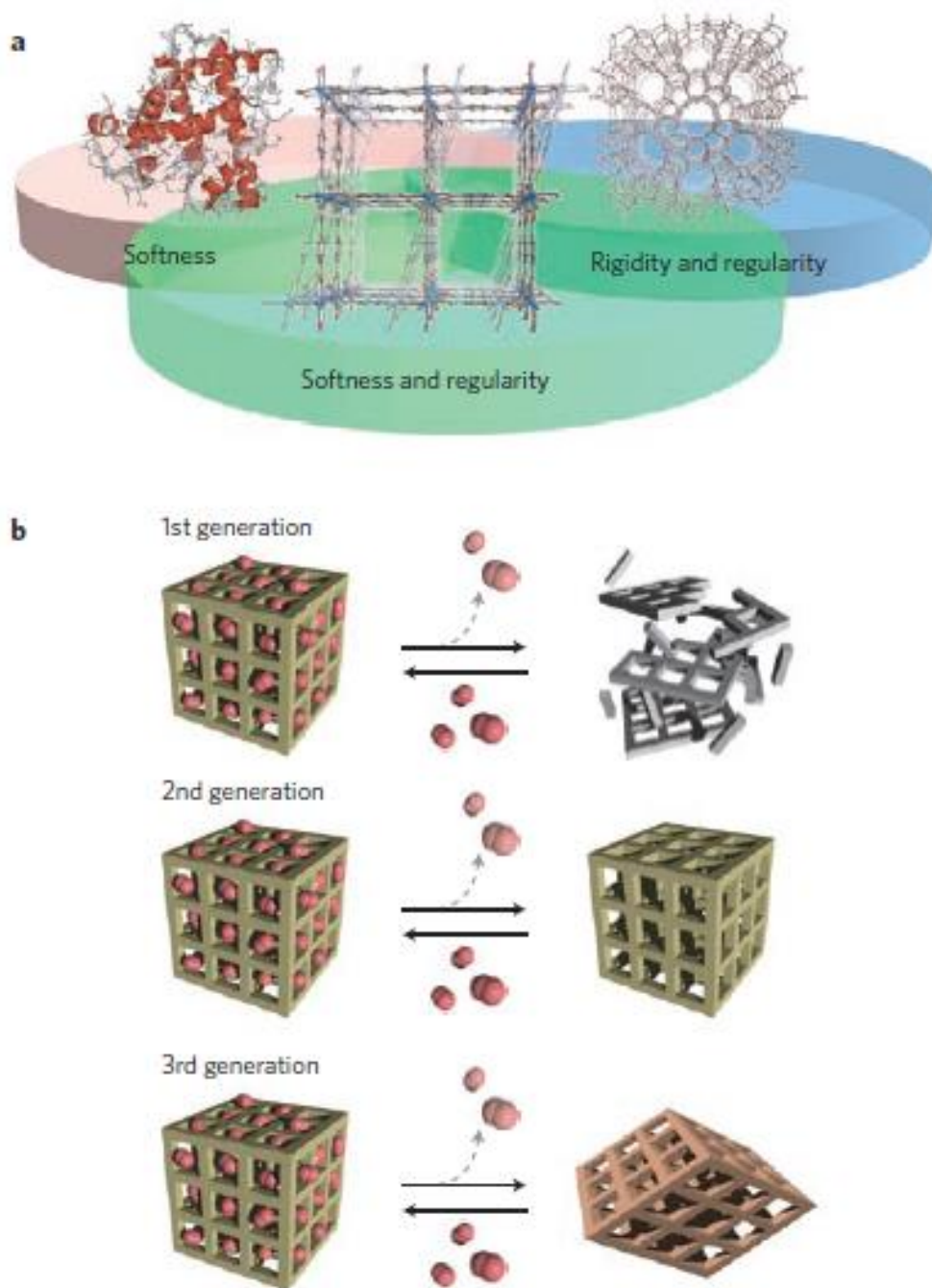
Kryształy porowate tworzą wraz ze znajdującymi się w ich wnętrzu cząsteczkami układy gość – gospodarz. W zależności od związków chemicznych tworzących kryształ gospodarza wyróżniamy sztywne i miękkie kryształy porowate.¹²¹ Podział ten ilustruje następny rysunek. Te ostatnie mogą mieć szereg bardzo ważnych zastosowań, m.in. do zapamiętywania, przechowywania energii, przenoszenia ładunku, kontroli gości i ich transportu, przenoszenia ciepła, rozpoznawania molekularnego i innych (rys. 92 i 93).

Kryształy porowate mogą służyć do przeprowadzania reakcji chemicznych. Jedną z nich, synteza bardzo nietrwałego w normalnych warunkach hemiaminalu została wykonana w porowatych kryształach koordynacyjnego związku cynku.¹²²

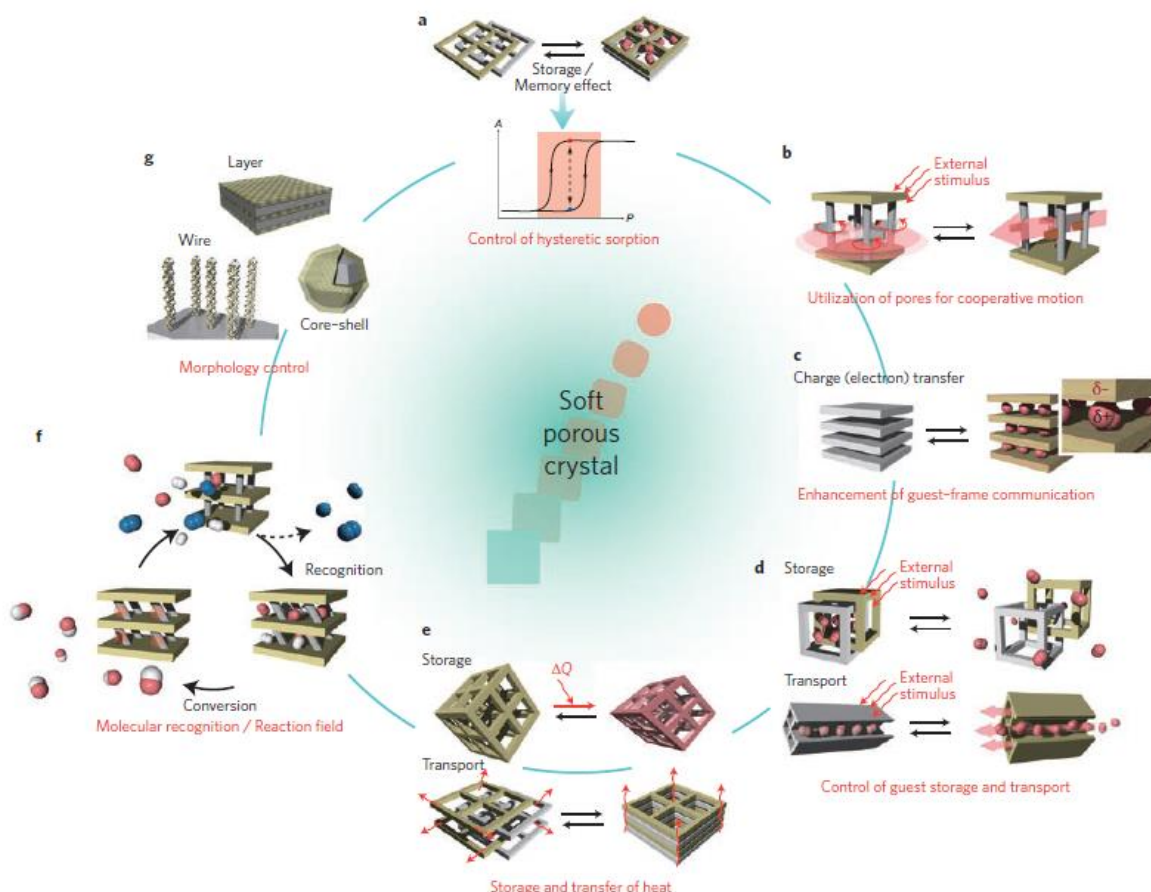
¹²⁰ C.B. Pakery, A.M. Beaty, D.S. Leinen, A Versatile to Porous Solids: Organic-Inorganic Hybrid Materials Assembled through Hydrogen Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1815.

¹²¹ S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystals. *Nature Chemistry* **1** (2009) 695.

¹²² T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano, M. Fujita, X-ray observation of a transient hemiaminal trapped in a porous network. *Nature* **461** (2009) 633.

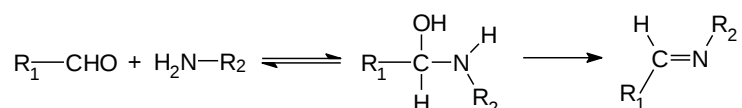


Rys. 93. Kryształy porowate: (a) trzy klasy kryształów gospodarza: (i) miękkie, (ii) miękkie i regularne, (iii) sztywne i regularne; (b) trzy generacje kryształów gospodarza: ulegające rozpadowi po utracie gości (1. generacja), sztywna budowa (2. generacja) i dostosowujące się do gości (3. generacja).

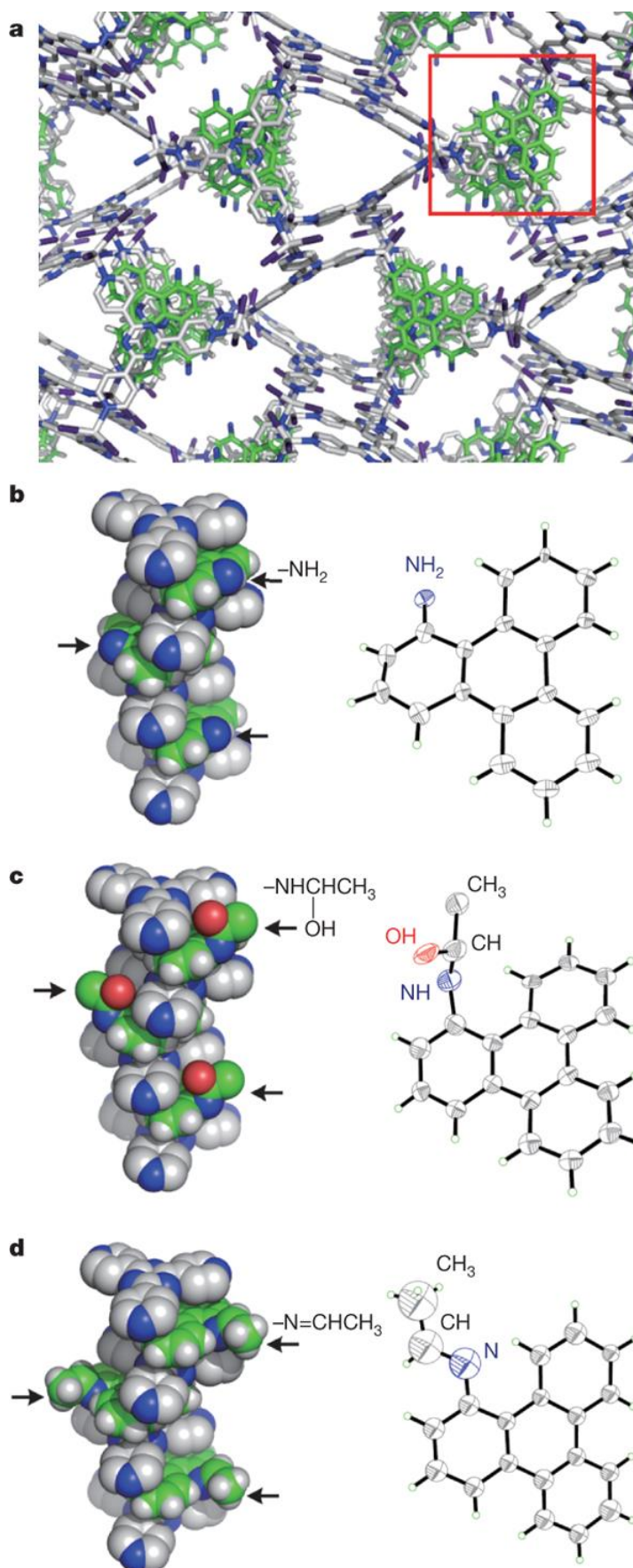


Rys. 94. Przewidywane funkcje miękkich kryształów porowatych.

Hemiaminale powstają m.in. w reakcjach aldehydów z aminami I rz. Związki te są jednak nietrwałe i ulegają rozkładowi lub dalszej reakcji do zasady Schiffa wg schematu:

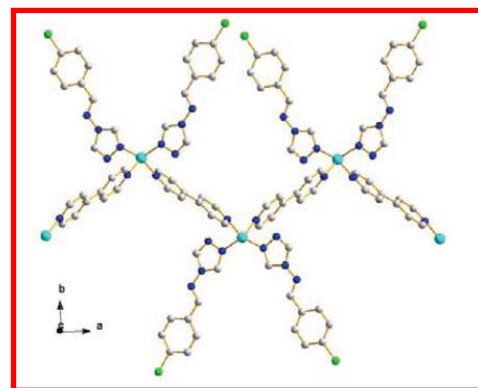
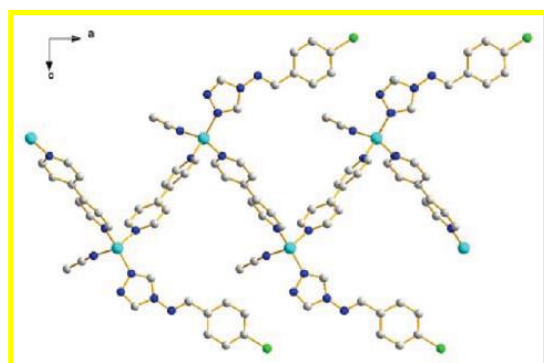
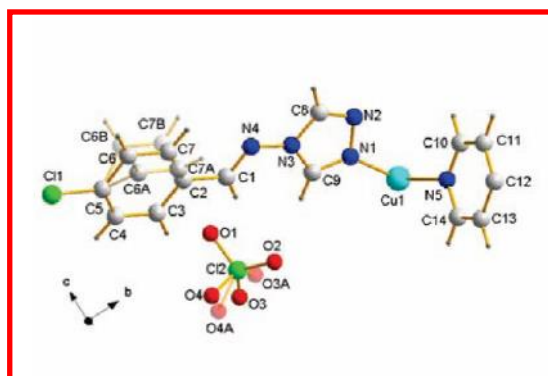
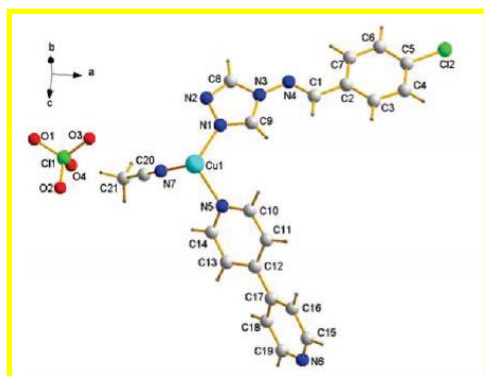
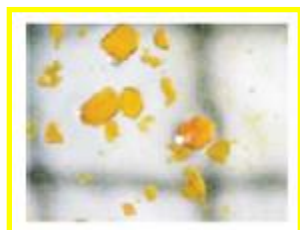


W wyniku współkryształizacji aromatycznej aminy ze związkiem kompleksowym cynku udało się otrzymać kryształy porowate typu gość–gospodarz. Kryształy te następnie poddano działaniu aldehydu octowego (w octanie etylu) w 215 K. Reakcję prowadzono w strumieniu suchego azotu. Nie zmieniając warunków zewnętrznych, po zakończeniu reakcji wykonano pomiary rentgenograficzne kryształów. W strukturze zaobserwowano obecność hemiaminalu, który następnie przekształcił się w zasadę Schiffa.



Rys. 95. Reakcja otrzymywania hemiaminali w kryształach porowatych.

Kryształy porowate kompleksów miedzi otrzymuje dr Drabent. W jednym przypadku zaobserwowano ciekawą przemianę. Żółte kryształy rombowe, grupa przestrzenna $Pbcn$, przekształcają się z czasem w kryształy jednoskośne, grupa przestrzenna $C2/c$. Przemiany zarejestrowano fotograficznie oraz strukturalnie.¹²³



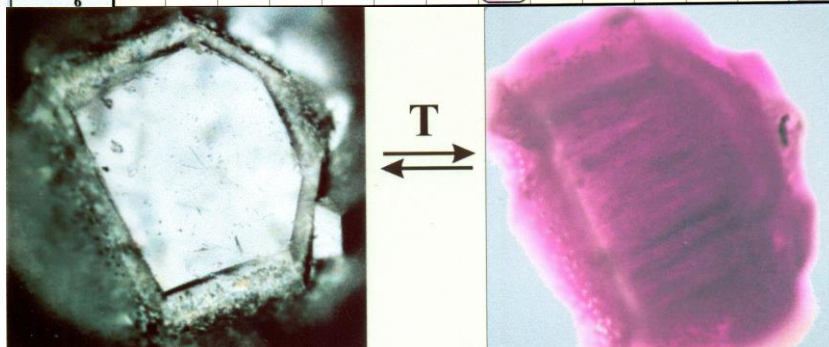
Rys. 96. Zmiana strukturalna zachodząca w kryształach: żółte $\{(Cu)(L1)(\mu-L3)(CH_3CN)[(ClO_4)]\}_n$ ulegają przemianie w pomarańczowe $\{(Cu)(L1)_2(\mu-L3)[(ClO_4)]\}_n$. W trakcie przemiany kryształy tracą acetonitril *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 8, 2009 i następuje reorganizacja układu polimerycznego.

¹²³ K. Drabent, Z. Ciunik, Copper(I) Complexes with N4-Functionalized-1,2,4-Triazole and Bidentate Spacer Ligands: From One- to Three-Dimensional Architecture. *Crystal Growth & Design* **9** (2009) 3367.

Przejścia spinowe w kryształach.

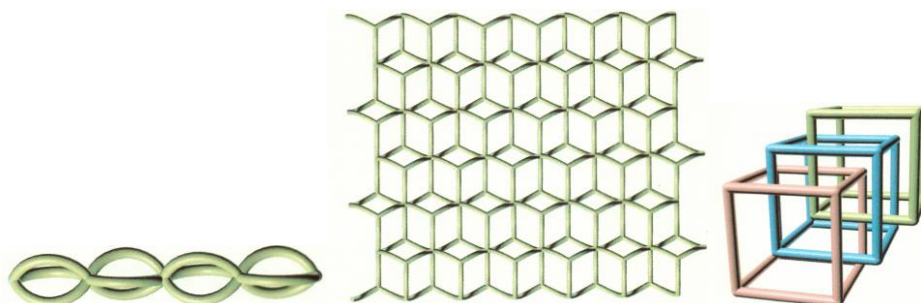
Interesujące doświadczenia sugerujące możliwość zastosowania pewnych kryształów jako pamięci molekularnych opisał w swojej rozprawie doktorskiej Bronisz.¹²⁴ Efekt pamięci molekularnej jest możliwy gdy jakaś właściwość fizyczna wykazuje zjawisko histerezy. W kryształach o wzorach $[M(nL)_3]X_2$ i $[M(L3)_2]X_2$ gdzie $M = Fe(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ i $Ni(II)$, podczas obniżania temperatury zachodzą przejścia spinowe typu wysoki spin – niski spin. W przypadku polimerycznych kompleksów $Fe(II)$ z ligandami zawierającymi pierścienie triazolowe czy tetrazolowe (L) przejścia te są związane ze zmianą barwy z kryształów bezbarwnych w temperaturze wyższej (spin wysoki) do czerwonych po obniżeniu temperatury (spin niski). Niektóre z badanych kryształów wykazywały ponadto zjawisko histerezy magnetycznej.

X \ L	1L	2L	3L	3 ^{1,2} L	3 ^{2,2'} L	3 ^{5,5'} L	4L	5L	6L	7L	8L	10L	12L	L3
BF_4^-														
ClO_4^-							?							
$CF_3SO_3^-$														
PF_6^-														



Rys. 97. Zmiana barwy kryształów w wyniku przejścia spinowego w kryształach $Fe(II)$ z ligandami tetrazolowymi.

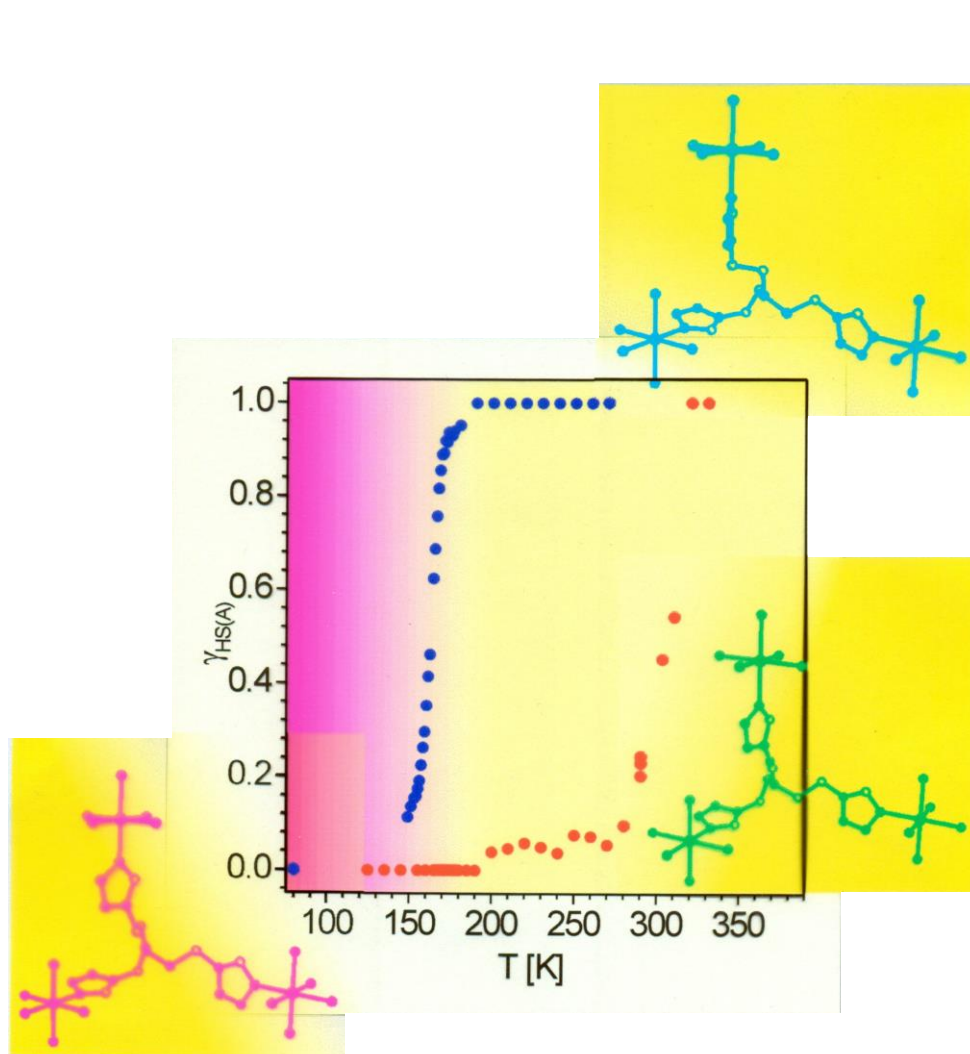
Obecność i wielkość histerezy magnetycznej zależała od rodzaju sieci polimerycznej oraz anionu. Typy sieci układów polimerycznych przedstawiono na rysunku poniżej. W punktach węzłowych są atomy żelaza, pozostałe linie (proste lub półokrągłe) symbolizują ułożenie ligandów.



Rys. 98. 1-, 2- i 3-wymiarowe sieci polimeryczne w kryształach $Fe(II)$ z ligandami tetrazolowymi.

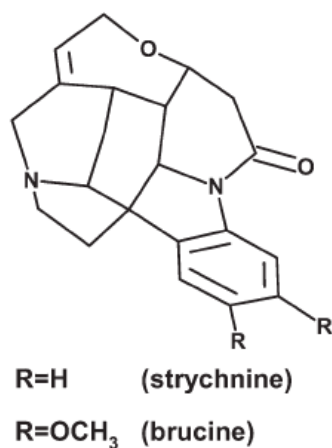
¹²⁴ R. Bronisz, O zjawisku spin-crossover w supramolekularnych układach $Fe(II)$ z politetrazolami. Rozprawa doktorska, Wrocław 1999.

W przypadku kompleksu $[\text{Fe}(\text{L3})_2](\text{ClO}_4)_2$ zaobserwowano najbardziej dramatyczne zmiany. Jak zwykle, w temperaturze pokojowej kryształ jest bezbarwny. Jego strukturę narysowano kolorem niebieskim. W trakcie chłodzenia podatność magnetyczna dąży do 0 (cykl niebieski, przejście spinowe w temp. 160 K) – pojawia się nowa struktura (kolor czerwony). W tej temperaturze jeden z pierścieni tetrazolowych zmienia swą orientację względem atomu żelaza, z którym jest związany. Towarzyszy temu zmiana konformacji (jeden z kątów torsyjnych zmienia się o 60°) jednego z trzech ramion liganda. W cyklu grzania (kolor czerwony) chociaż kryształ ponownie stał się bezbarwny i wraca do temperatury pokojowej podatność magnetyczna jest bliska zeru by gwałtownie powrócić do poziomu wyjściowego w temperaturze ok. 320 K. Należy jednak zauważyć, że zarejestrowana teraz struktura jest identyczna jak w fazie niskotemperaturowej. Tak więc w temperaturze pokojowej możemy zaobserwować dwie różne struktury w zależności od tego, czy kryształ był schładzany czy nie.

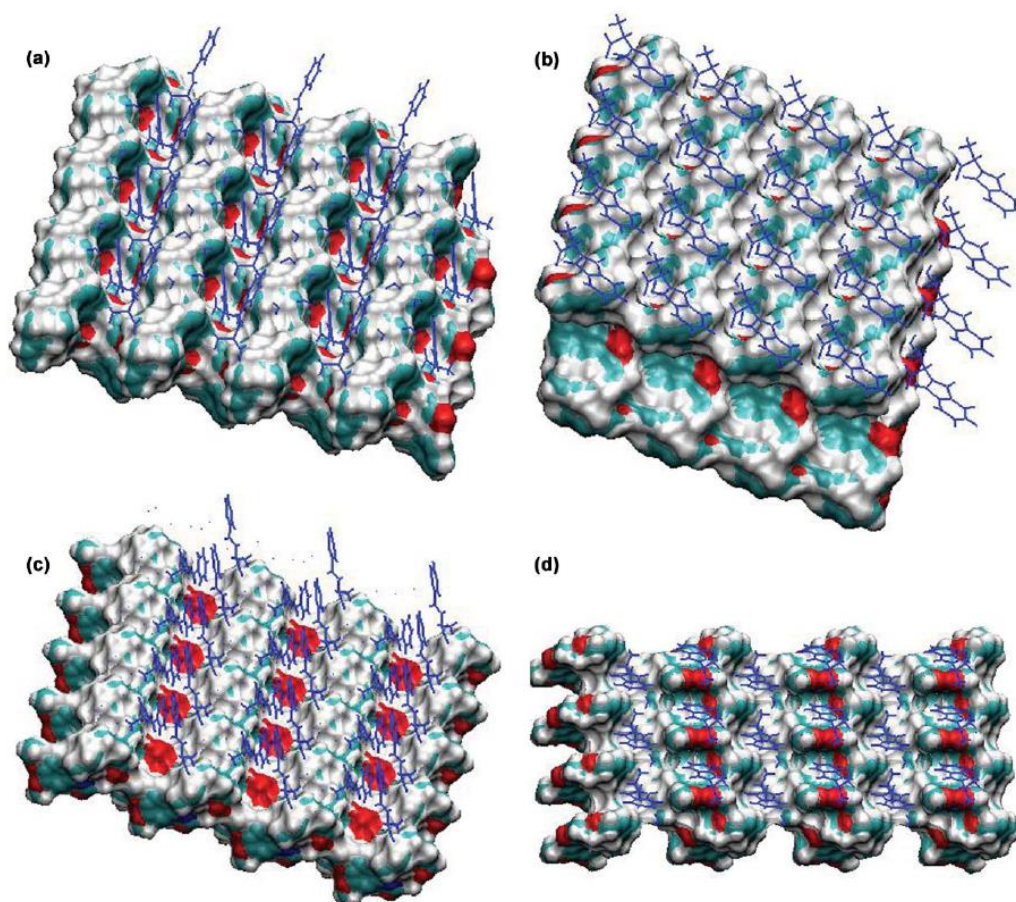


Rys. 99. Histereza podatności magnetycznej, zmiana barwy oraz towarzyszące zmiany struktury dla kryształu $[\text{Fe}(\text{L3})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Rysunki uzupełniające. Rozpoznanie molekularne.

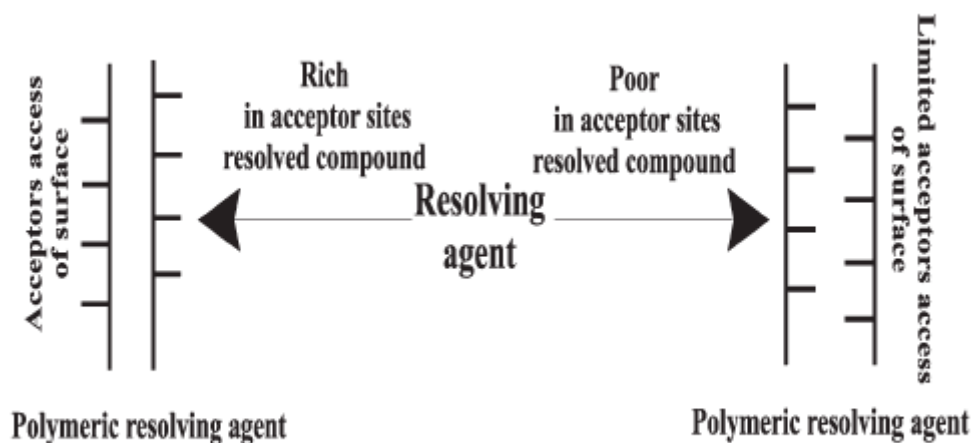


Rys. 100. Strychnina i brucyna.



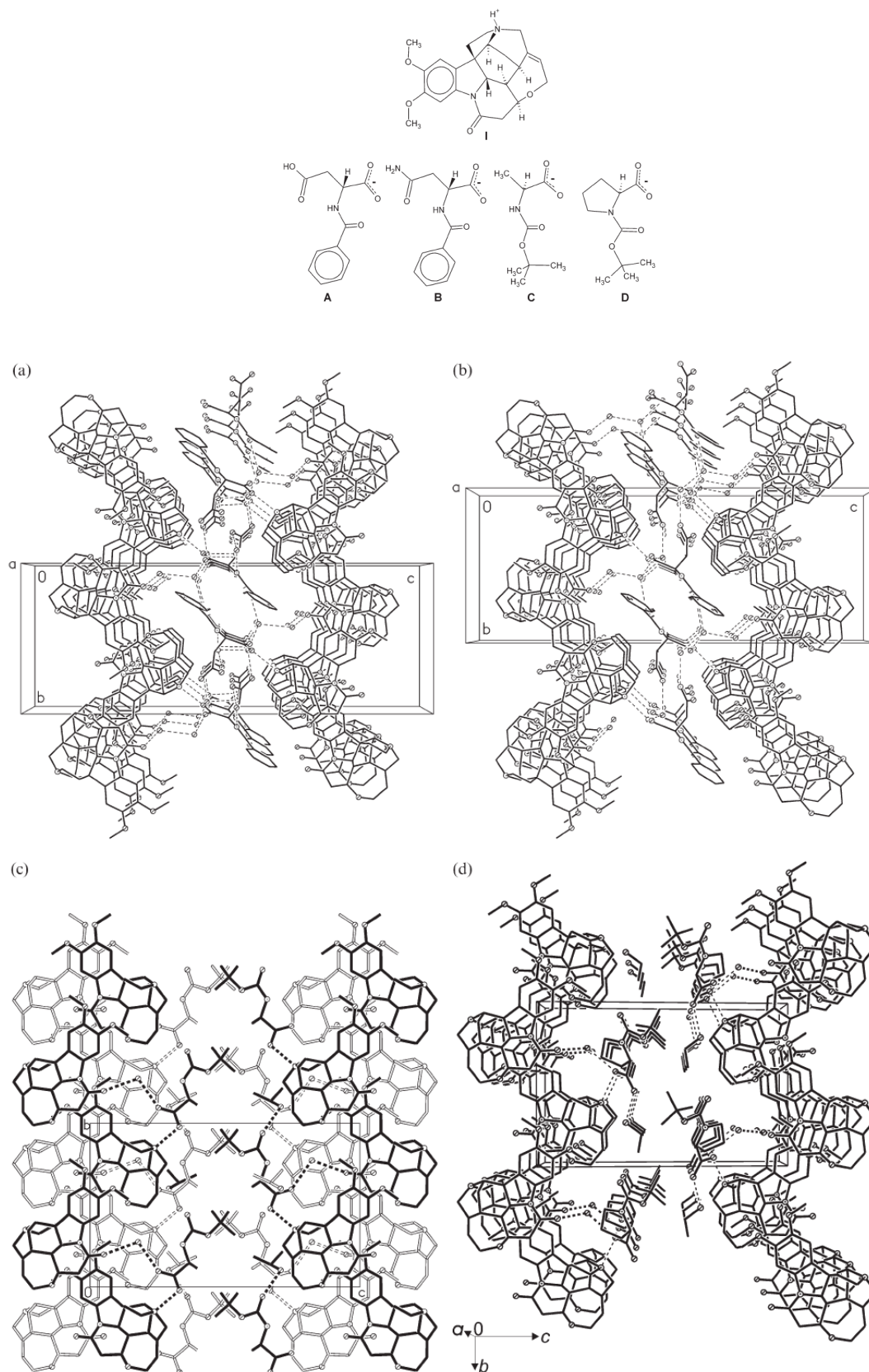
Rys. 101. Warstwy strychniny (wyżej) i brucyny (niżej) w kryształach (a) strychnina N-benzoilo-L- α -alanina 2H₂O oraz (b) strychnina N-benzoilo-D- α -alanina 2H₂O, (c) brucyna N-benzoilo-D- α -alanina 4H₂O, (d) brucyna N-ftaloilo-L- α -alanina 0,5H₂O.¹²⁵

¹²⁵ A. Białońska, Z. Ciunik, Crucial factors influencing racemic resolution of N-(4-nitrobenzoyl)-DL-serine by brucine. *CrystEngCom.* **6** (2004) 276.



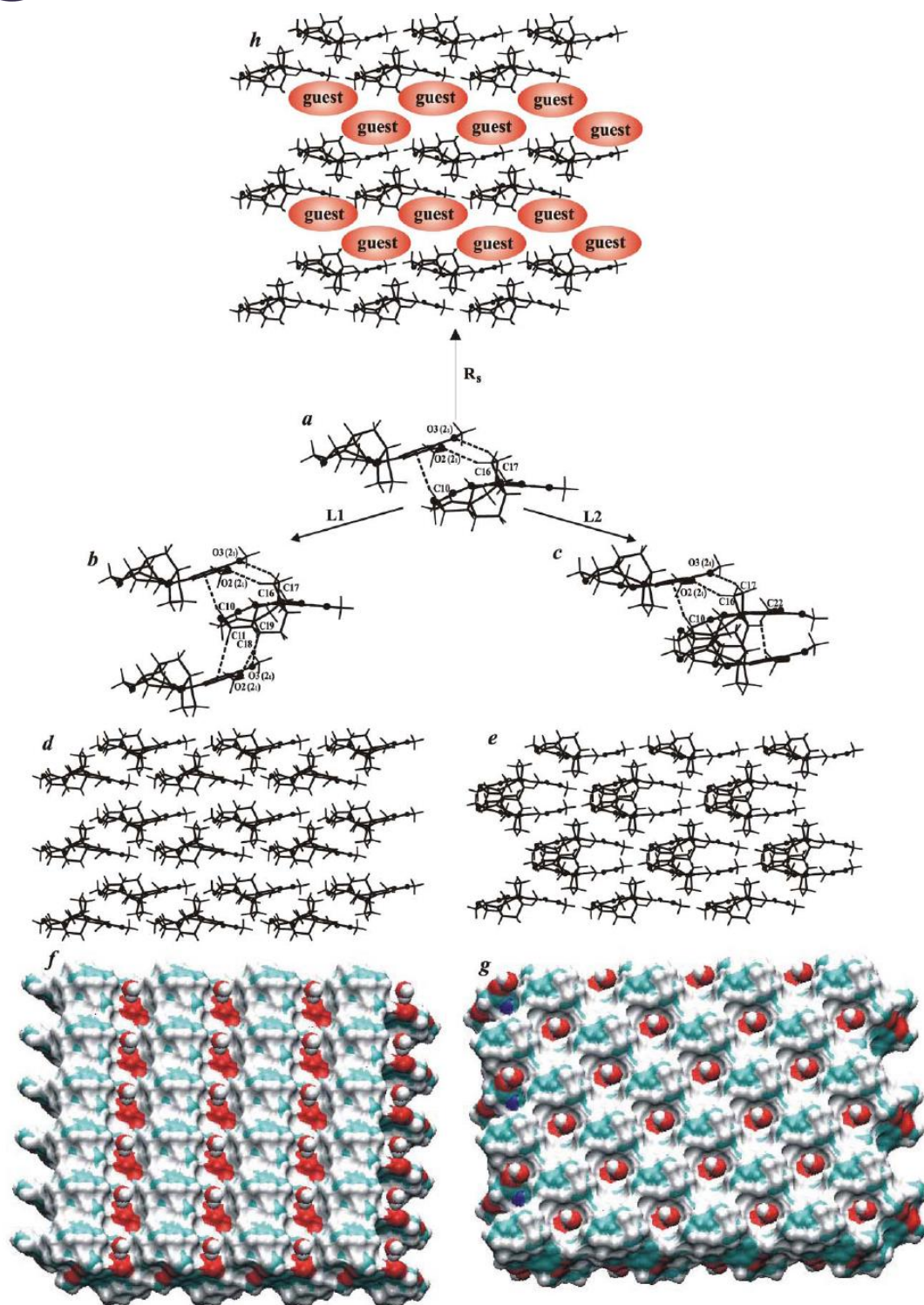
Scheme 2

Rys. 102. Utworzenie różnych enancjomerycznych produktów rozdzału racemicznego jest wynikiem tworzenia się różnych form polimerycznych brucyny i strychniny. Wynika to z różnic w budowie obu związków chemicznych. Prowadzi to do różnic w liczbie dostępnych miejsc donorowo-akceptorowych na powierzchni warstw brucyny i strychniny oraz różnic w oddziaływaniach z rozdzielanymi związkami chemicznymi.

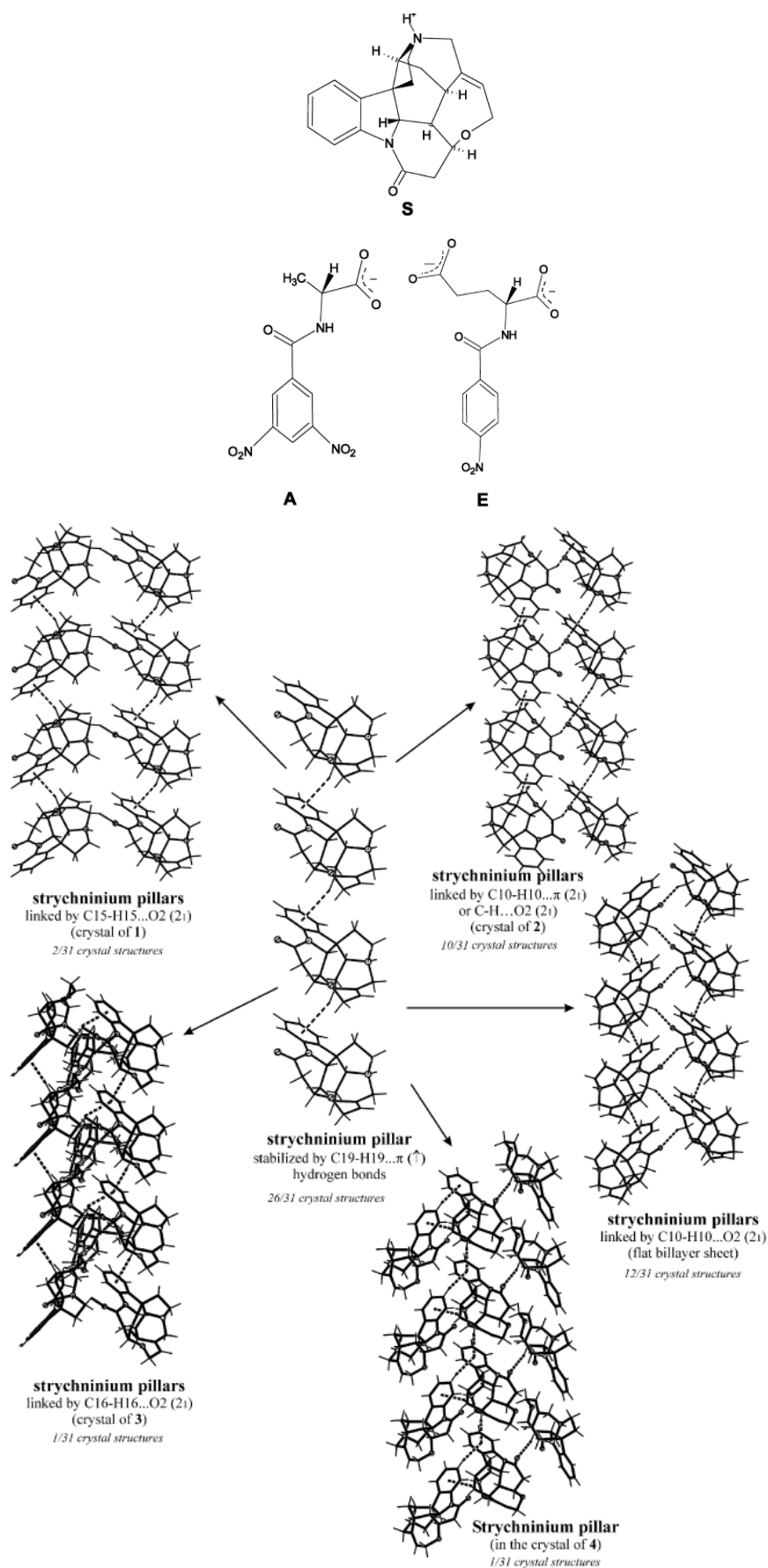


Rys. 103. Upakowanie cząsteczek brucyny i aminokwasów zablokowanych na N końcu w kryształach.¹²⁶

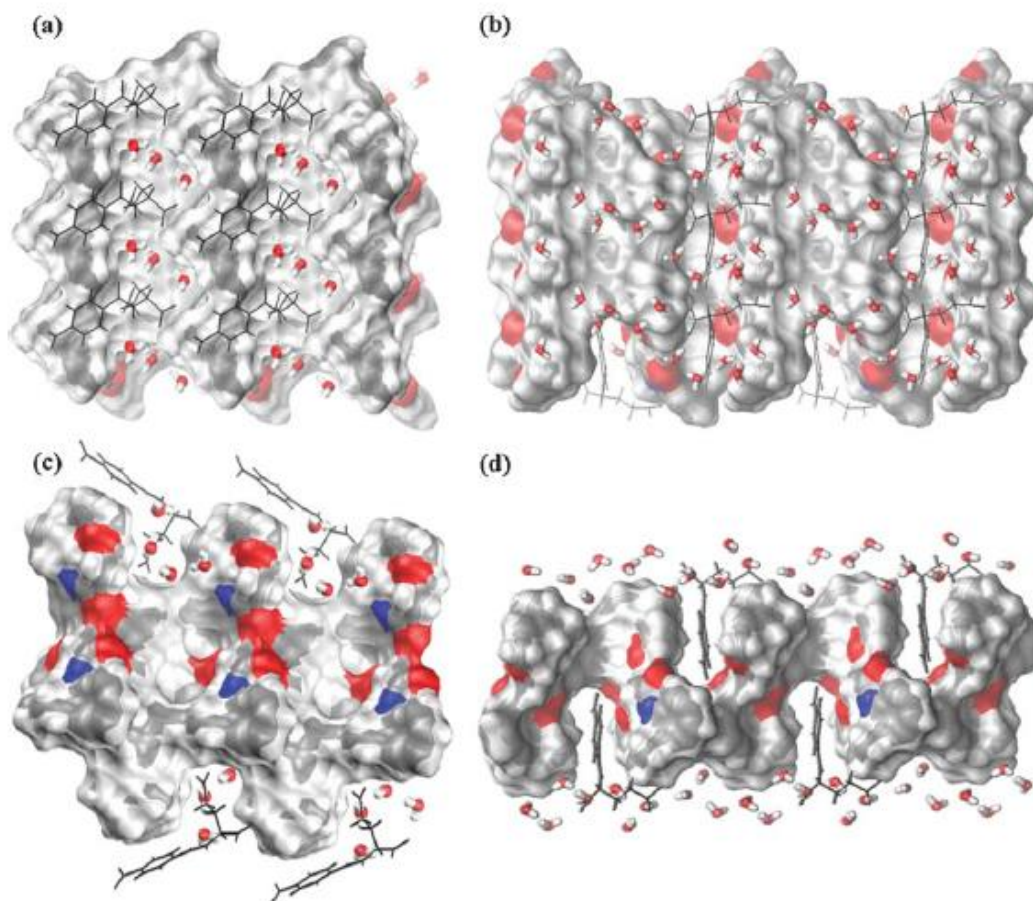
¹²⁶ A. Białońska, Z. Ciunik, When in the presence of the strong hydrogen bonds, the weak hydrogen bonds gain an importance. *CrystEngCom.* **8** (2006) 66.



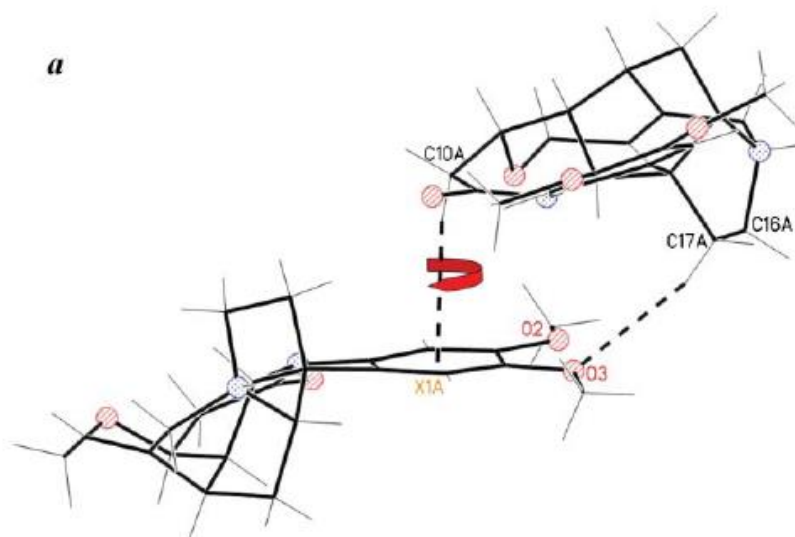
Rys. 104. Słabe wiązania wodorowe C-H...O i C-H... π stabilizujące różne układy brucyny.



Rys. 105. Różne formy polimeryczne strychniny.



Rys. 106. Różny rozdział racemiczny strychniny.¹²⁷



Rys. 107. Zawias międzycząsteczkowy.¹²⁸

¹²⁷ A. Białońska, Z. Ciunik, Hydrophilic and hydrophobic pockets at surfaces of strychninium self-assemblies in pseudopolymorphous crystals of strychninium salts. *CrystEngCom.* **8** (2006) 640.

¹²⁸ A. Białońska, Z. Ciunik, Intermolecular hinge—a new function of the C–H... π hydrogen bond. *CrystEngCom.* **9** (2007) 570.

Spis rysunków.

Rys. 1. Stany skupienia materii.....	5
Rys. 2. Wykres fazowy dla substancji występującej w trzech fazach skupienia.....	5
Rys. 3. Amorficzne szkliwo wulkaniczne (obsydian).....	6
Rys. 4. Kryształy (a) śniegu, (b) kwarcu, (c) miki, (d) azbestu (krokidolitu), (e) granatu, (f) siarki rombowej i (g) pięciowodnego siarczynu miedzi.....	6
Rys. 5. Ilustracja pojęć morfologii i pokroju kryształów.....	7
Rys. 6. Struktura jonu $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ oraz schemat wiązania δ utworzonych z orbitali d	7
Rys. 7. Zjawisko dwójłomności kalcytu.....	8
Rys. 8(a) Ułożenie jonów Na^+ i Cl^- w sieci krystalicznej, (b) struktura krystaliczna diamentu oraz (c) kryształ diamentu.....	8
Rys. 9(a) Syntetyczny kryształ kwarcu, (b) kryształy insuliny, (c) monstrualnej wielkości kryształ KH_2PO_4	8
Rys. 10. (a) Pojedyncza komórka elementarna żelaza, (b) sieć krystaliczna żelaza.....	9
Rys. 11. (a) Pojedyncza komórka elementarna fulerenu C_{60} , (b) sieć krystaliczna fulerenu.....	9
Rys. 12. Prawoskrętny układ współrzędnych. Początek układu jest usytuowany w środku geometrycznym kryształu.....	9
Rys. 13. Typy sieci Bravais'a. Kule reprezentują rozmieszczenie motywu struktury w sieci kryształu.....	10
Rys. 14. Symbole krystalograficznych elementów symetrii.....	11
Rys. 15. Działanie osi śrubowych.....	11
Rys. 16. Działanie płaszczyzny (a) zwierciadlanej i (b) poślizgu.....	12
Rys. 17. Grupa przestrzenna $\text{P2}_1/\text{c}$ z układu jednoskośnego.....	16
Rys. 18. Struktura krystaliczna oksymu 2-benzoiloksycykloheksanonu:.....	16
Rys. 19. Kolejne etapy otrzymywania monokryształów.....	18
Rys. 20. Monokryształ krzemu otrzymany metodą Czochralskiego.....	18
Rys. 21. Obraz mikroskopowy kryształów oraz obraz dyfrakcyjny pojedynczego kryształu.....	19
Rys. 22. Zespół pałacowy Alhambra oraz islamskie mozaiki z pałacu.....	19
Rys. 23. Mozaika Rogera Penrose.....	20
Rys. 24. Dan Shechtman.....	20
Rys. 25. Zdjęcia rentgenowskie minerału z Czukotki.....	21
Rys. 26. Kryształy o zastosowaniach technicznych: (a) rubin, (b) krzem, (c) GaN oraz światło diody niebieskiej (d) granat Nd:YAG.....	22
Rys. 27. Schematyczna prezentacja rozwiązywania struktury krystalicznej.....	22
Rys. 28. (a) Dyfraktometr monokrystaliczny wyposażony w kamerę CCD oraz przystawkę niskotemperaturową. (b) Jeden z zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych.....	23
Rys. 29. Liczby struktur w bazie CSD.....	33
Rys. 30. Liczba publikowanych rocznie struktur związków nieorganicznych.....	34
Rys. 31. Liczby struktur w PDB.....	35
Rys. 32. Struktura diamentu: komórka elementarna (a) oraz upakowanie sieci krystalicznej (b).....	36
Rys. 33. Struktura NaCl.....	37
Rys. 34. Struktura krystaliczna sodu.....	37
Rys. 35. Struktura krystaliczna (a) etanu (kryształy jednoskośne) i (b) etenu.....	37

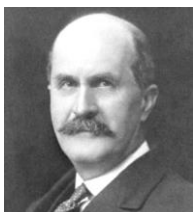
Rys. 36. Oddziaływanie dipol – dipol indukowany w kryształach : (a) toluen-dichlorowodór oraz (b) mezytylen-chlorowodór.	38
Rys. 37.(a) Staking oraz (b) struktura DNA.	39
Rys. 38. Pojedyncza warstwa kul.....	40
Rys. 39. Dwie warstwy kul.	40
Rys. 40. Trzy warstwy kul ...ABAB... Najgęstsze ułożenie heksagonalne. Struktura Mg typu A3.	41
Rys. 41. Trzy warstwy kul ...ABCABC... Najgęstsze ułożenie regularne. Struktura Cu typu A1.	41
Rys. 42. Budowa grafitu.....	43
Rys. 43. Struktura krystaliczna jodu	44
Rys. 44. Struktura krystaliczna Cr ₃ Si.....	44
Rys. 45. Struktura molekularna siarki rombowej(odmiana alotropowa α , S ₈).	45
Rys. 46. Czarny fosfor (a) oraz jego struktura krystaliczna (b).	45
Rys. 47. Struktura krystaliczna α -uranu.	45
Rys. 48. Układ jonów stykający się w sieci na płaszczyźnie centrowanej.	46
Rys. 49. Niedopasowanie promieni jonowych kationu i anionów.	46
Rys. 50. Struktura krystaliczna brucyny widziana z dwóch przeciwległych stron.....	47
Rys. 51. Definicja kąta torsyjnego. Kąt torsyjny na rzucie Newmana ma wartość dodatnią.	52
Rys. 52. Efekt Jahna-Tellera (statyczny) w kompleksie Cu(II)..	53
Rys. 53. Efekt anomeryczny w 2-hydroksytetrahydropiranie.Niebieskie strzałki oznaczają dipole. Destabilizowany jest konformer z dipolami zorientowanymi równolegle.	53
Rys. 54. Efekt anomeryczny – oddziaływania elektronowe.....	53
Rys. 55. Struktury glukozy: (a) α -D-glukozy i (b) β -D-glukozy.	54
Rys. 56. Efekt anomeryczny w cukrach. Histogram dla długości wiązań C1–O5 (a) i C5–O5 (b).	54
Rys. 57. Numeracja atomów w α -D-glukozie i w innych cukrach.....	55
Rys. 58. Schemat typowego wiązania wodorowego wraz zaznaczonymi deskryptorami.	56
Rys. 59. Histogram dla 10000 wiązań wodorowych O–H...O.	57
Rys. 60. Stożek jako ewentualne miejsce lokalizacji akceptora.....	57
Rys. 61. Prawdopodobieństwo trafienia w środek tarczy jest najmniejsze.	58
Rys. 62. Histogram dla wiązań O–H...O po uwzględnieniu poprawki stożkowej.	58
Rys. 63. Kij, miód i muchy	59
Rys. 64. Parametr r jako miara deformacji oddziaływań z pierścieniem aromatycznym.....	59
Rys. 65. Histogramy określające liczbę N kontaktów X–H...Ph (X = C, N, O).	60
Rys. 66. Efekt zastosowania poprawki $1/r$ dla kontaktów X–H...Ph (X = C, N, O).	60
Rys. 67. Wiązanie diwodorowe w kryształach pentafluorofenyloboran-amina.	61
Rys. 68. Łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami halogenowymi C–Br...N w bromopochodnych zasad Schiffa.	63
Rys. 69. Znaki kątów torsyjnych dla idealnych konformacji pierścieni pięcioczłonowych.....	64
Rys. 70. Znaki kątów torsyjnych dla idealnych konformacji pierścieni sześcioczłonowych	64
Rys. 71. Zmiany pięciu kątów torsyjnych podczas pseudorotacji dla pierścienia pięcioczłonowego(z lewej) oraz ścieżka pseudorotacji dla pierścienia furanozy (z prawej).	65
Rys. 72. Estradiol.....	66

Rys. 73. Charakterystyczne elementy symetrii w idealnych konformerach cykloheksanu uwzględniane w obliczeniach parametrów asymetrii.....	66
Rys. 74. Pseudorotacji w pierścieniu furanozy.	67
Rys. 75. Ćwiartka sfery konformacyjnej pierścieni sześcioczłonowych.....	68
Rys. 76. Pełna sfera konformacyjna.....	68
Rys. 77. Elipsoida drgań termicznych stosowana do opisu struktur.	69
Rys. 78. Typowy wygląd cząsteczki z uwzględnieniem anizotropowych i izotropowych drgań termicznych. ...	69
Rys. 79. Wykres zależności d_1 względem d_2 (z lewej) oraz odpowiadające im struktury z prawej strony.	70
Rys. 80. Struktura molekularna kompleksu donorowo-akceptorowego $\text{BF}_3 \cdots \text{NCH}$ w kryształach i w fazie gazowej	71
Rys. 81. Parametry geometryczne do opisu oddziaływań wodorowych z udziałem III rz. atomu azotu.	72
Rys. 82. Ścieżka reakcji protonowania azotu. Wykres sporządzony na podstawie analizy struktur z CSD.	73
Rys. 83. Przykład struktury kryształu typu gość-gospodarz.	74
Rys. 84. Reakcja cykloadycji $[2+2]$	75
Rys. 85. Postęp reakcji w [%].	75
Rys. 86. Struktura związku wyjściowego i produktu reakcji cyklizacji.....	76
Rys. 87. Wykres zmian odległości między atomami [Å] tworzącymi nowe wiązanie od początku do końca przebiegu reakcji.	76
Rys. 88. Zjawisko polimorfizmu i „pseudopolimorfizmu” (solwaty).	77
Rys. 89. Struktury: α kwarcu, β trydymitu i β krystobalitu.....	77
Rys. 90. Trzy odmiany glicyny.	78
Rys. 91. Rekryształizacja soli brucyna-4-nitrobenzoilo-L- i -D-seryna prowadząca do kryształów o różnej zawartości cząsteczek wody.....	79
Rys. 92. Kryształ i struktura zeolitu ZSM-5	81
Rys. 93. Kryształy porowate	82
Rys. 94. Przewidywane funkcje miękkich kryształów porowatych.	83
Rys. 95. Reakcja otrzymywania hemiaminali w kryształach porowatych.	84
Rys. 96. Zmiana strukturalna zachodząca w kryształach	85
Rys. 97. Zmiana barwy kryształów w wyniku przejścia spinowego w kryształach Fe(II) z ligandami tetrazolowymi.....	86
Rys. 98. 1-, 2- i 3-wymiarowe sieci polimeryczne w kryształach Fe(II) z ligandami tetrazolowymi.	86
Rys. 99. Histereza podatności magnetycznej, zmiana barwy oraz towarzyszące zmiany struktury dla kryształu $[\text{Fe}(\text{L}3)_2](\text{ClO}_4)_2$	87
Rys. 100. Strychnina i brucyna.	88
Rys. 101. Warstwy strychniny (wyżej) i brucyny (niżej) w kryształach.....	88
Rys. 102. Utworzenie różnych enancjomerycznych produktów rozdziału racemicznego	89
Rys. 103. Upakowanie cząsteczek brucyny i aminokwasów zablokowanych na N końcu w kryształach.	90
Rys. 104. Słabe wiązania wodorowe C-H...O i C-H... π stabilizujące różne układy brucyny.....	91
Rys. 105. Różne formy polimeryczne strychniny.	92
Rys. 106. Różny rozdział racemiczny strychniny.	93
Rys. 107. Zawias międzycząsteczkowy.	93

Uzupełnienia



Bartholinus, Erasmus (1625-1698),¹²⁹ profesor na kopenhaskim Uniwersytecie, najpierw geometrii, później także medycyny. Odkrył dwójłomność w kryształach szpatu islandzkiego (kalcytu). Opublikował opis tego zjawiska, ale ponieważ fizyczna natura światła nie była jeszcze wtedy rozumiana, nie był w stanie go wytłumaczyć. E. Bartholinus (1669), *Experimenta Crystalli Islandii Disdiastastici quibus Mira et Insolita Refractio Detegitur*. Daniellus Paulli, Hafniae.



Bragg (ojciec), Sir William Henry (1862-1942), fizyk brytyjski. Profesor uniwersytetu m.in. w Adelaide w Australii i Londynie. Współtwórca podstaw analizy rentgenostrukturalnej i spektroskopii rentgenowskiej. Badacz struktury kryształów, m.in. diamentu [W.H. Bragg, W.L. Bragg, The structure of diamond. *Nature (London)*, **91** (1913) 557]. Za swe badania w 1915 wraz ze swym synem Williamem Lawrence Braggiem otrzymał nagrodę Nobla.



Bragg (syn), Sir William Lawrence (1890-1971), australijski fizyk, laureat nagrody Nobla za zasługi w badaniu struktury krystalicznej za pomocą promieni Rentgena. Bragg już od dziecka interesował się nauką i fizyką; jego ojciec William Henry Bragg był wykładowcą matematyki i fizyki na Uniwersytecie w Adelajdzie. W wieku pięciu lat William spadł z roweru łamiąc sobie przy tym rękę; jego ojciec, który nieco wcześniej przeczytał o eksperymentach Röntgena z promieniowaniem X, postanowił użyć ich do zbadania złamanej ręki syna – po raz pierwszy w Australii wykorzystano wtedy promieniowanie rentgenowskie do celów medycznych. William Bragg zaczął uczęszczać na uniwersytet w wieku 15 lat i ukończył go mając zaledwie 18 lat. W tym samym roku przeniósł się do Anglii, kiedy jego ojciec został wykładowcą na Uniwersytecie w Leeds. William dostał się na Uniwersytet Cambridge jesienią 1909 i zakończył studia w 1911. Od 1912 prowadził badania nad dyfrakcją promieni rentgenowskich w kryształach; na podstawie tych eksperymentów jego ojciec zbudował spektrometr rentgenowski pozwalający na pomiar właściwości kryształów. W 1913 opublikował pierwszą strukturę krystaliczną [W.L. Bragg, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **89** (1913) 248-277]. W 1915 wraz ze swoim ojcem otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.



Czochochowski Jan (1885-1953), polski chemik, metaloznawca, wynalazca powszechnie stosowanej do dzisiaj metody otrzymywania monokryształów krzemu, nazwanej później metodą Czochochowskiego, podstawy procesu produkcji mikroprocesorów. Najczęściej cytowany polski uczyony we współczesnym świecie techniki. Według popularnej anegdoty metodę tę odkrył przypadkowo, zanurzając przez roztargnienie pióro w tyglu z gorącą cyną zamiast w kałamarnicy. Kolejnym jego odkryciem i patentem był bezcynowy stop B żelazkowy dla kolejnictwa. Stop zwany był w Polsce metalem B, produkował go Ursus. Stop spowodował rewolucję w kolejnictwie, dając oszczędności i niezawodność. Patent zakupiony został przez niemiecką kolej (Bahnmittel) oraz liczne państwa, w tym: USA, ZSRR, Czechosłowację, Francję i Anglię. Metal B był wykorzystywany powszechnie do lat 60. XX wieku. Życiorys prof. Jana Czochochowskiego jest obfity w różnorodne wydarzenia jak również jest w nim szereg niejasności. Było to powodem różnorodnych powojennych problemów Profesora i jego rodziny. Po latach zwyciężył rozsądek i powoli pamięć o Nim toruje sobie właściwe miejsce w historii nauki światowej.



Debye Peter, właściwie Petrus Josephus Wilhelmus Debije (potem zmienił na Peter Joseph William Debye), (1884-1966) - holenderski chemik zajmujący się chemią fizyczną, laureat nagrody Nobla w 1936 w dziedzinie chemii. Lista odkryć związanych z Debye'em: Relaksacja Debye'a - rodzaj relaksacji dielektrycznej, odpowiedni dla populacji idealnych, nieoddziałujących dipoli; Model Debye'a ciała stałego - model ciała stałego pozwalający wyznaczyć ciepło właściwe w zależności od temperatury; Prawo graniczne Debye'a-Hückla - rodzaj prawa granicznego opisującego współczynniki aktywności jonów w roztworze gdy siła jonowa (a więc i stężenie) roztworu dąży do zera; Rozszerzone prawo Debye'a-Hückla - rodzaj prawa granicznego opisującego współczynniki aktywności jonów w roztworze, gdy siła jonowa (a więc i stężenie) roztworu ma małe i umiarkowane wielkości; Ekranowanie Debye'a - w fizyce plazmy ekranowanie pola elektrycznego przez plazmę; Długość Debye'a - typowa odległość jaką potrzebuje plazma do pełnego ekranowania; Debaj - jednostka spoza układów SI i CGS do określania momentu dipola elektrycznego. Urodził się w Maastricht, Holandia. W 1905 r. ukończył Politechnikę w Aachen, Niemcy. Początkowo pracował na Politechnice w Aachen jako asystent następnie przeniósł się na Uniwersytet w Monachium gdzie zainteresował się fizyką teoretyczną. W 1908 roku obronił doktorat z fizyki. Następnie został zatrudniony jako profesor fizyki na Uniwersytecie w Zurychu (1911) a potem w Utrechcie (1914). W okresie międzywojennym przebywał na kilku uczelniach w Szwajcarii i Niemczech (Politechnika w Zurichu, Lipsku, w Instytucie Maxa Plancka w Berlinie). W 1940 został profesorem chemii w Cornell University. W 1946 uzyskał obywatelstwo USA. W 1952 roku przeszedł na emeryturę.



Fresnel, Augustin Jean (1788-1827), francuski inżynier i fizyk. Przez wiele lat pracował przy budowach i remontach dróg i mostów; prowadził prace z zakresu optyki o fundamentalnym znaczeniu; był jednym z twórców falowej teorii światła. W 1822 roku odkrył i wyjaśnił polaryzację kołową i eliptyczną światła; wytłumaczył zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji; zbadał zjawisko przechodzenia światła przez granicę 2 dielektryków i w 1823 roku sformułował jego prawa; opracował teorię dwójłomności kryształów i aberracji rocznej światła gwiazd; przeprowadził doświadczenia nad wpływem ruchu Ziemi na zjawiska optyczne, co stało się podstawą elektrodynamiki poruszających się ciał i szczególnej teorii względności. [A.J. Fresnel: *Oeuvres* **1** (1822) 731 (Paris); Sur la double refraction. *Mem. Acad. Sci. Inst. Fr.* **7** (1827) 45-176.]

¹²⁹ Przygotowując Uzupełnienia wykorzystywałem en.wikipedia.org, pl.wikipedia.org i inne dostępne materiały internetowe.



Goldschmidt, Victor Moritz (1888–1947), petrolog, geochemik i mineralog norweski. Od 1914 profesor Uniwersytetu w Oslo. Jeden z twórców geochemii. Opracował klasyfikację geochemiczną pierwiastków i obliczył częstość ich występowania w przyrodzie. Zajmował się metamorfizmem termicznym skał. W latach 1929–1935 prowadził badania i wykłady w Getyndze w Niemczech. W 1926 roku opublikował wartości promieni atomowych metali i niemetalii obliczone na podstawie badań krystalograficznych [V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat.-Naturv. Kl.*, 1926; patrz również: *Trans. Faraday Soc.* 25 (1929 253)] oraz prawa krystalochemii [w książce: *Die Gesetze der Kristallchemie*. Carl Winters, Heidelberg, 1926]. W 1929 roku przeniósł się do Getyndgi. Jest uważany za ojca współczesnej geochemii i krystalochemii. Z powodów politycznych, pod koniec 1935 roku powrócił na swoje dawne stanowisko w Oslo. W okresie okupacji był więziony, przebywał w obozie koncentracyjnym skąd uciekł dzięki norweskemu ruchowi oporu do Szwecji a następnie udało mu się przedostać do Londynu i dalej do Szkocji. W 1946 roku powrócił do swojej pracy w Oslo lecz po paru miesiącach zmarł.



Hauptman, Herbert Aaron (1917–2011) – amerykański matematyk i chemik, laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1985 wspólnie z Jerodem Karle. Ukończył Columbia University w 1939. Wprowadził i rozwinął metody matematyczne, które umożliwiły przewidywanie struktury molekularnej kryształów.



Hodgkin, Dorothy Mary Crowfoot (1910–1994) – angielska biochemiczka, krystalograf, laureatka Nagrody Nobla z dziedziny chemii w roku 1964 za wyznaczenie struktury penicyliny i witaminy B₁₂. W latach (1928–1932) studiowała chemię i krystalografię w Uniwersytecie w Oxfordzie. Przez następne dwa lata prowadziła w Cavendish Laboratory w Cambridge badania krystalograficzne nad sterolami, peptydami i aminokwasami. Następnie ponownie pracowała w Uniwersytecie w Oxfordzie. W 1937 obroniła doktorat na Uniwersytecie w Cambridge pod kierunkiem profesora Bernala. W 1960 została profesorem. Była członkiem The Royal Society. Za pomocą analizy rentgenostrukturalnej ustaliła budowę molekularną jodku cholesterylowego 1943, penicyliny 1946, następnie cholesterolu, a później witaminy B₁₂ (cyjanokobalaminy) 1956, cefalosporyny 1961 oraz insuliny (1962). Za pomocą tej samej metody jako pierwsza odkryła w 1961, że witamina B₁₂ jest związkiem metaloorganicznym gdyż zawiera bezpośrednie wiązanie chemiczne między atomem metalu kobaltu i atomem węgla. W 1964 otrzymała Nagrodę Nobla w zakresie chemii za rentgenostrukturalne badania struktury substancji ważnych biochemicznie. Napisała podręcznik *Crystallography and Crystal Perfection* (Oxford, 1963). Jej studentką była Margaret Thatcher, premier Anglii w latach 1979–1990.

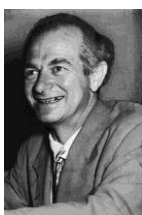


Karle, Jerome (1918) – amerykański fizyko-chemik, laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1985 wspólnie z Herbertem A. Hauptmanem. Ukończył Harvard University w 1938 a stopień doktora otrzymał na University of Michigan w 1944. Wspólnie z żoną - dr Isabellą Karle (polskiego pochodzenia) brał udział w projekcie Manhattan.

London, Fritz Wolfgang (1900–1954) to urodzony we Wrocławiu fizyk amerykańsko-niemiecki. London w 1939 wyemigrował do USA. W swych pracach zajmował się głównie fizyką kwantową i nadprzewodnictwem. Za jego największe osiągnięcie uważane jest podanie w roku 1927 wraz z Walterem Hitlerem wyjaśnienia wiązania homopolarnego w atomie wodoru oraz opublikowanie wraz z bratem w 1935 równania Londonów zastępującego prawo Ohma w nadprzewodnikach. Jego teoria oddziaływań międzycząsteczkowych jest obecnie uznawana za klasyczną w chemii fizycznej. London był pierwszym fizykiem teoretycznym, który wskazał na fundamentalny związek pomiędzy nadciekłością i kondensacją Bosego-Einsteina. W 1945 London otrzymał obywatelstwo USA.



Patterson, Arthur Lindo (1902–1966) – amerykański krystalograf. W roku 1934 wyprowadził nazwaną od jego nazwiska funkcję Pattersona, która umożliwia rozwiązanie problemu fazowego w rentgenografii dla struktur zawierających atom pierwiastka ciężkiego [R.E. Marsh and D.P. Shoemaker, *Acta Cryst.* 22 (1967) 749–750]. Metoda Pattersona umożliwiła poznanie budowy kryształów związków organicznych. W tym celu należało otrzymać odpowiednią pochodną zawierającą w swej budowie atom ciężki lub współkryształować związek z solami cięższych pierwiastków. Ta ostatnia metoda do dziś jest stosowana w krystalografii białek.



Pauling, Linus Carl (1901–1994), chemik i fizyk amerykański, profesor (1931–1963) w California Institute of Technology (Pasadena), dyrektor Gates and Crellin Laboratories of Chemistry (1936–1958), profesor w University of California w Santa Barbara (1967–1969), w Stanford University (od 1974) oraz członek Center for the Study of Democratic Institutions (Santa Barbara), prezes (od 1949) Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego. Członek PAN (1967), AU. Liczne prace poświęcone chemii kwantowej (wprowadził pojęcie hybrydyzacji orbitali atomowych), wraz z J.C. Slaterem rozwinął teorię oddziaływań obojętnych atomów i wiązania homopolarnego (wiązanie chemiczne), zapoczątkowaną przez W. Heitlera i F. Londona - obecnie nosi ona nazwę teorii HLSP, od pierwszych liter nazwisk autorów. Opracował: teorię związków kompleksowych, teorię par elektronowych, teorię rezonansu chemicznego, zaproponował skalę elektroujemności pierwiastków. Prowadził badania w zakresie chemii organicznej i biochemii (wraz z R.B. Coreyem zaproponował spiralny i harmonijkowy model cząsteczki białka), krystalografii i chemii strukturalnej (empiryczne reguły określające warunki największej trwałości elektrostatycznej dla struktur jonowych), chemii jądrowej. W latach 50. wyjaśnił strukturę molekularną naturalnego jedwabiu.

Pauling zajmował się także badaniem antybiotyków, chorób dziedzicznych, podstaw anesteziologii, terapii za pomocą witaminy C, reakcji immunologicznych. Prowadził aktywną działalność na rzecz rozbrojenia i zaniechania prób z bronią atomową, ostrzegał przed skutkami jej użycia. Nagrody Nobla: w 1954 w dziedzinie chemii, oraz pokojowa w 1962. Laureat Międzynarodowej Leninowskiej Nagrody Pokoju w 1968. Jego książka z 1960 roku zatytułowana *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd e., Cornell University Press: Ithaca, NY 1960 jest do dzisiaj źródłem inspiracji dla chemików oraz świadectwem możliwości jednego człowieka.



Röntgen, Wilhelm Conrad (1845-1923) – fizyk niemiecki, laureat pierwszej Nagrody Nobla w 1901 r. Studiował inżynierię w Holandii, w roku 1888 został profesorem w Instytucie Fizyki w Würzburgu w Bawarii. 8 listopada 1895 odkrył nowy typ promieniowania, które sam nazwał promieniowaniem X [W.C. Röntgen, Über eine neue Art. von Strahlem. *Sitzungsber. Würzburger Phys. Med. Ges.* 28 Dezember, 132-141]. Innymi tematami jego prac były krystalografia i fizyka płynów. Na jego cześć jednostkę dawki promieniowania jonizującego nazwano rentgenem. Od 1 listopada 2004 jego nazwisko znalazło się również w nazwie pierwiastka chemicznego roentgen, znanego dotychczas jako *unununium*.



van der Waals, Johannes Diderik (1837-1923) – fizyk holenderski, laureat nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1910 za badania i równania stanu gazów i cieczy rzeczywistych. Profesor uniwersytetu w Amsterdamie. Van der Waals urodził się w Leyden w Holandii. Najpierw został nauczycielem, a później pozwolono mu rozpocząć studia, mimo iż nie znał języków klasycznych. Studiował w latach 1862-1865, ukończył matematykę i fizykę. W 1866 został dyrektorem szkoły średniej w Hadze. W 1873 roku uzyskał tytuł doktora. Zajmował się badaniami teoretycznymi w dziedzinie termodynamiki, dał podstawy teorii kinetycznej cieczy, uwzględniając przy tym oddziaływania międzycząsteczkowe.