

Elementy inżynierii krystalicznej

CRYSTAL
GROWTH
& DESIGN



Editor-in-Chief:
Robin D. Rogers

Editors & Editorial Board
Recommend this Journal
Author Index

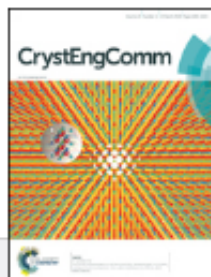
[Current Issue](#)

[View Articles ASAP](#)

Total Citations
27,313

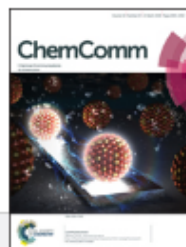
Impact Factor
4.055

Articles Published
849



CrystEngComm

Impact factor: 3.474 | Issues per year: 48



Chemical Communications

Impact factor: 6.319 | Issues per year: 100 | Indexed in MEDLINE

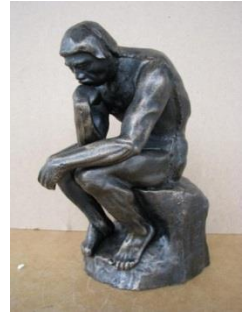
CHEMISTRY
A European Journal



Impact factor 5.317

**Co daje nam wiedza o słabych
oddziaływaniach międzycząsteczkowych?**

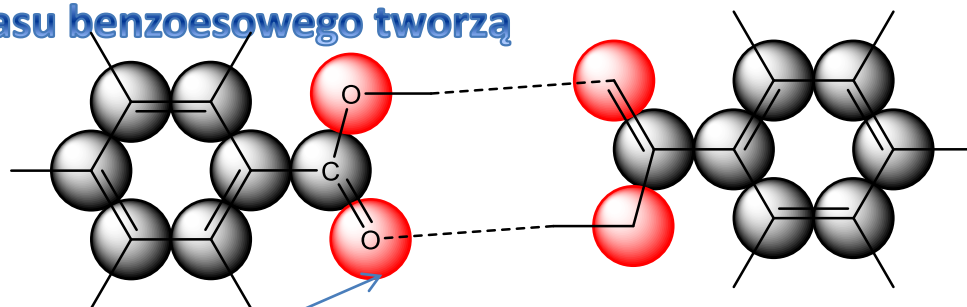
Czy warto się w to bawić?



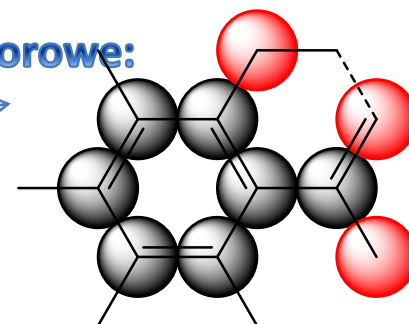
Czy można przewidywać geometrie wiązań wodorowych?



Wiele związków tworzy charakterystyczne dla siebie wiązania wodorowe, np. pochodne kwasu benzoowego tworzą najczęściej cykliczne dimery:

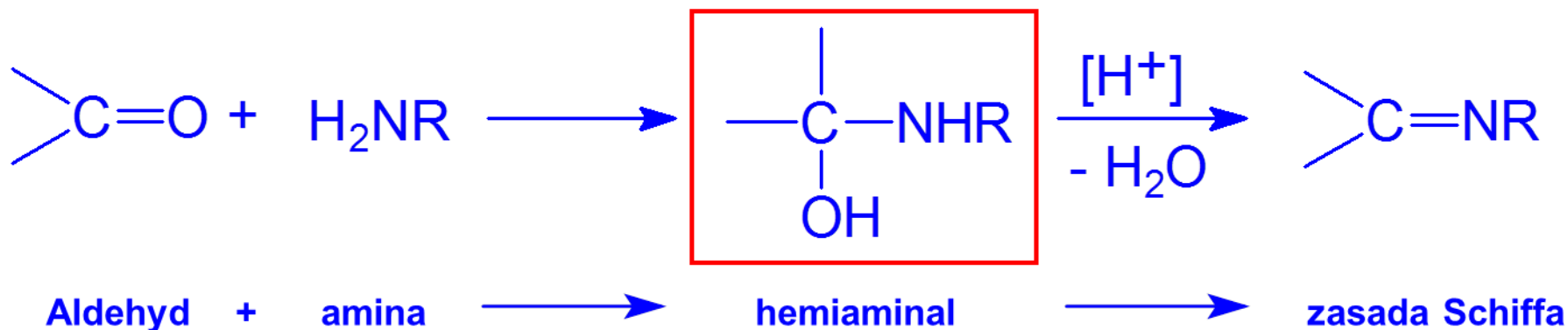


kwas salicylowy tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe:



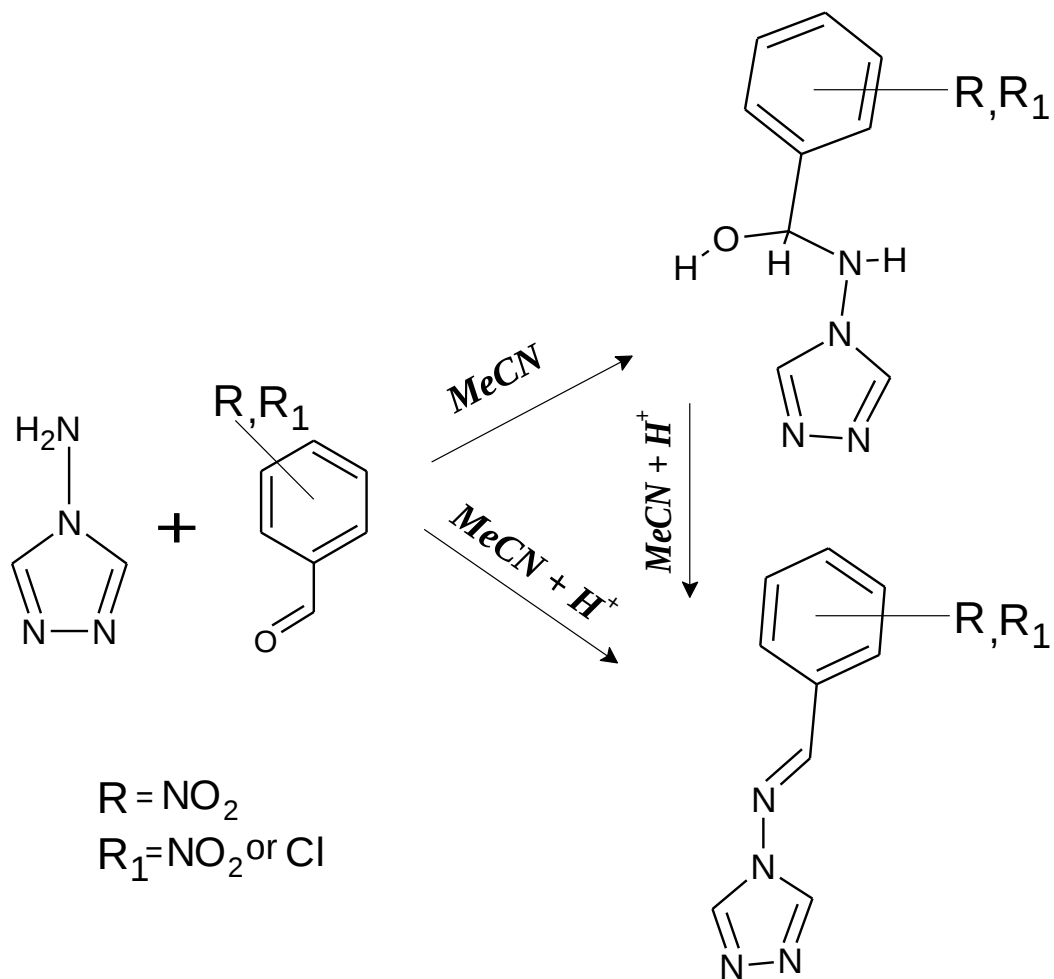
Te wiązania odpowiadają naszej intuicji chemicznej.

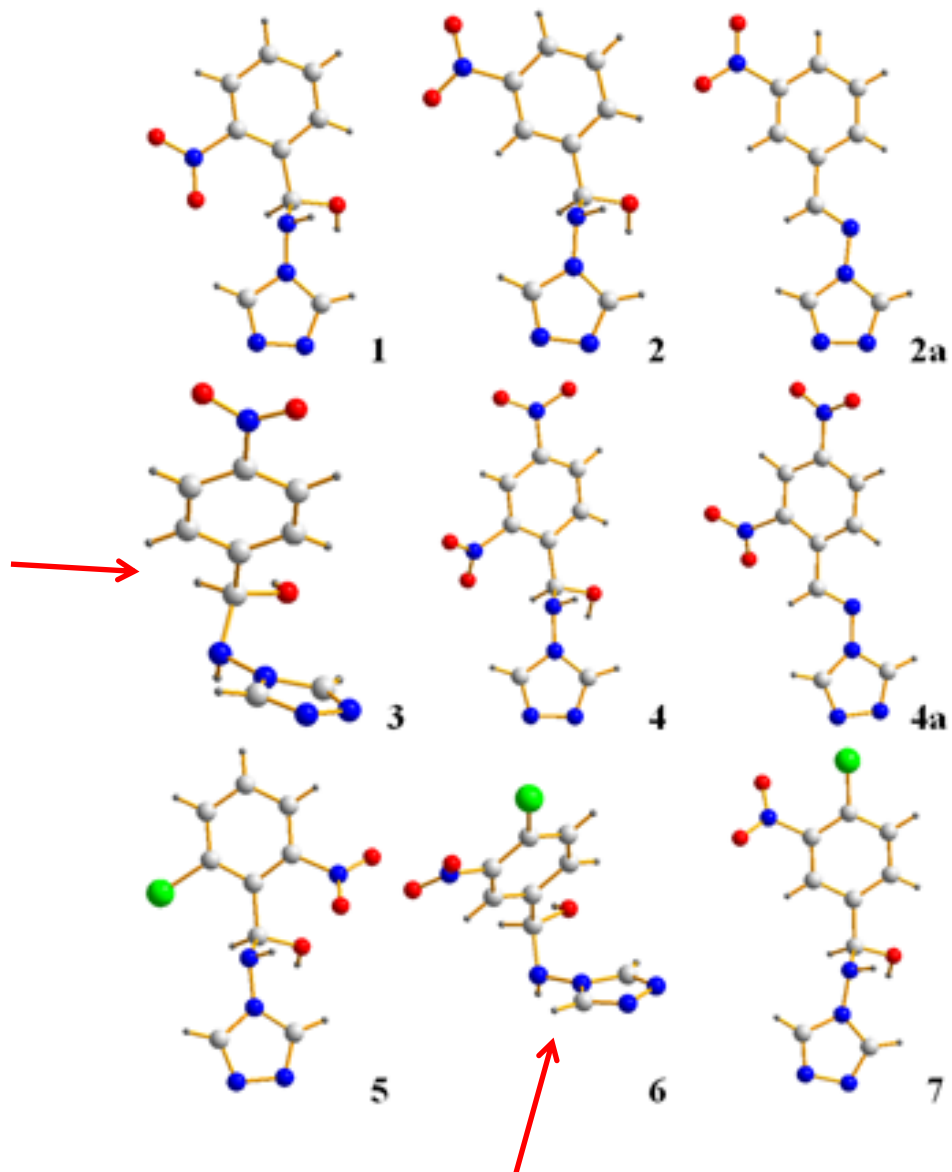
Przypadek hemiaminali

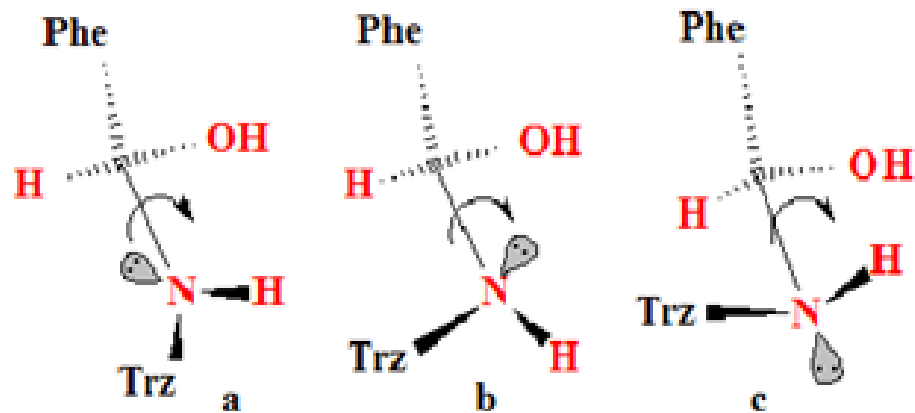


Hemiaminale to *nietrwałe produkty pośrednie reakcji iminacji* wg „March’s Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure” (6th Edition, 2007)

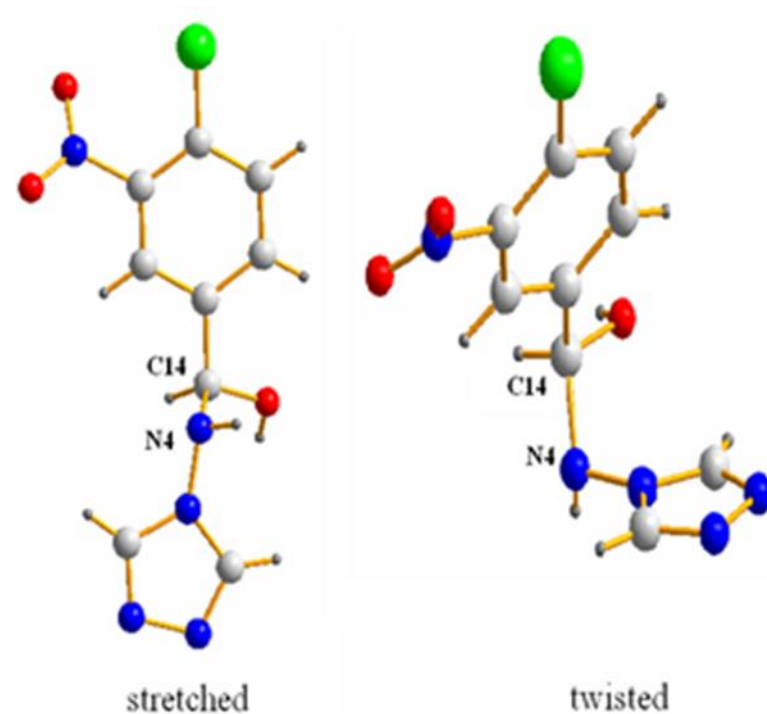


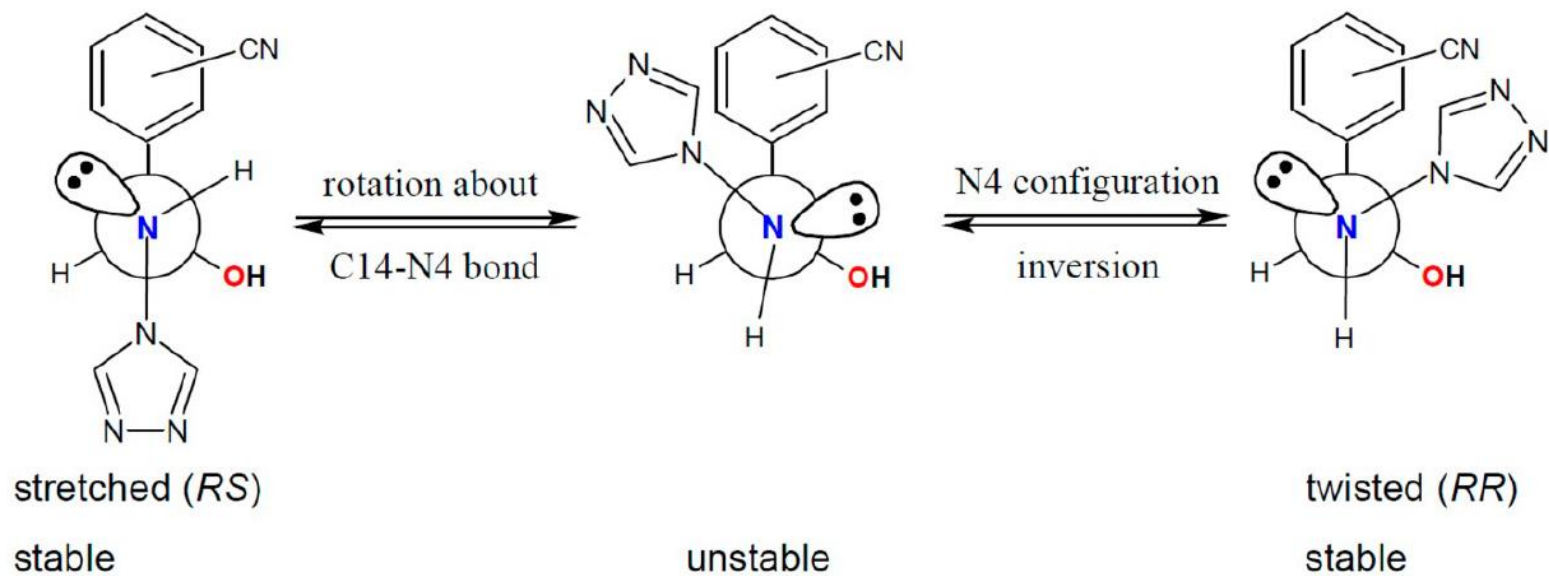






(SR/RS) $\xleftrightarrow[\text{and inversion on N4}]{\text{rotation on C14 - N4}}$ (SS/RR)
 „stretched” $\xleftrightarrow{\hspace{1.5cm}}$ „twisted”



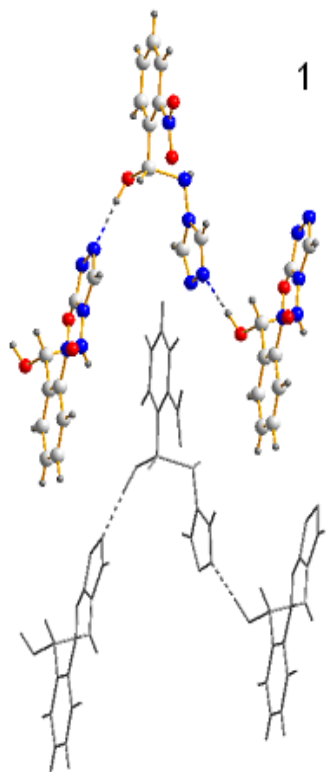


Efekt anomeryczny

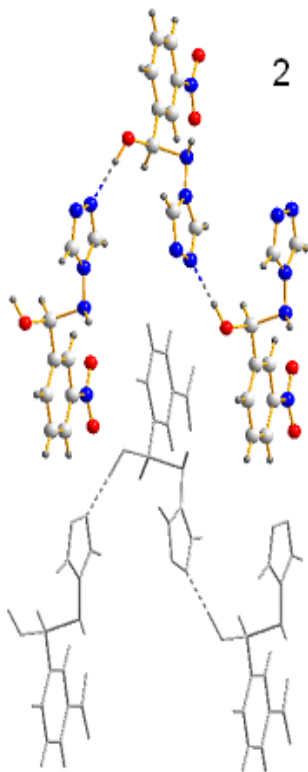
Czy można rozdzielić diastereomery?



....RS...RS...RS...RS...RS...

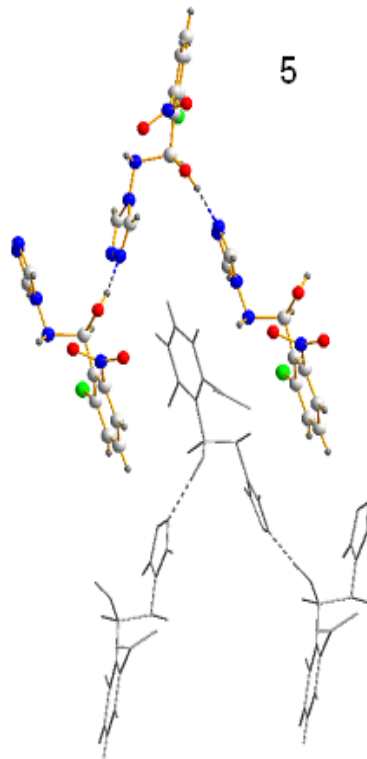


2

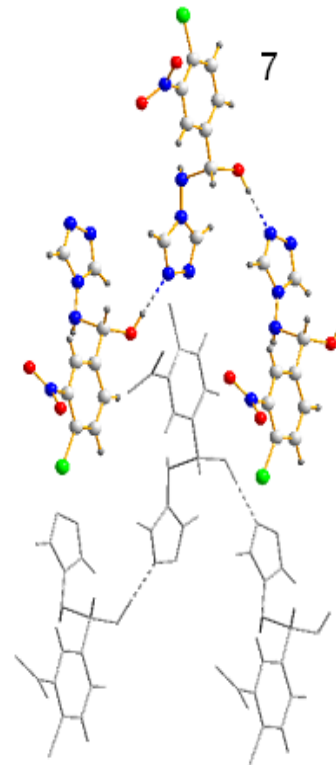


....RS...RS...RS...RS...RS...

5



7

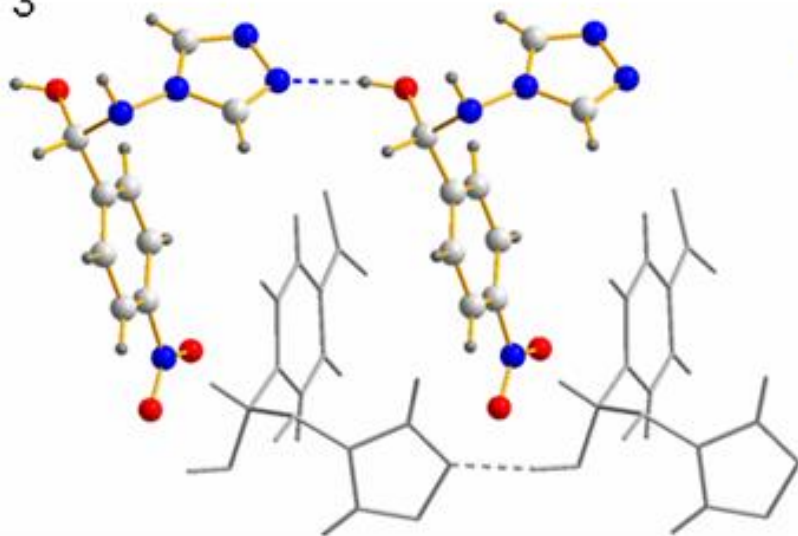


....RS...RS...RS...RS...RS...

....RS...RS...RS...RS...RS...

....RR....RR....RR....RR....

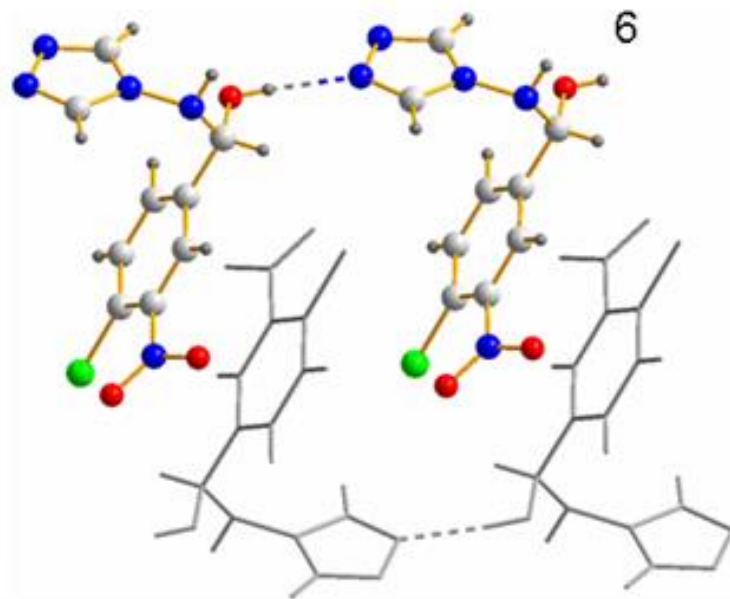
3



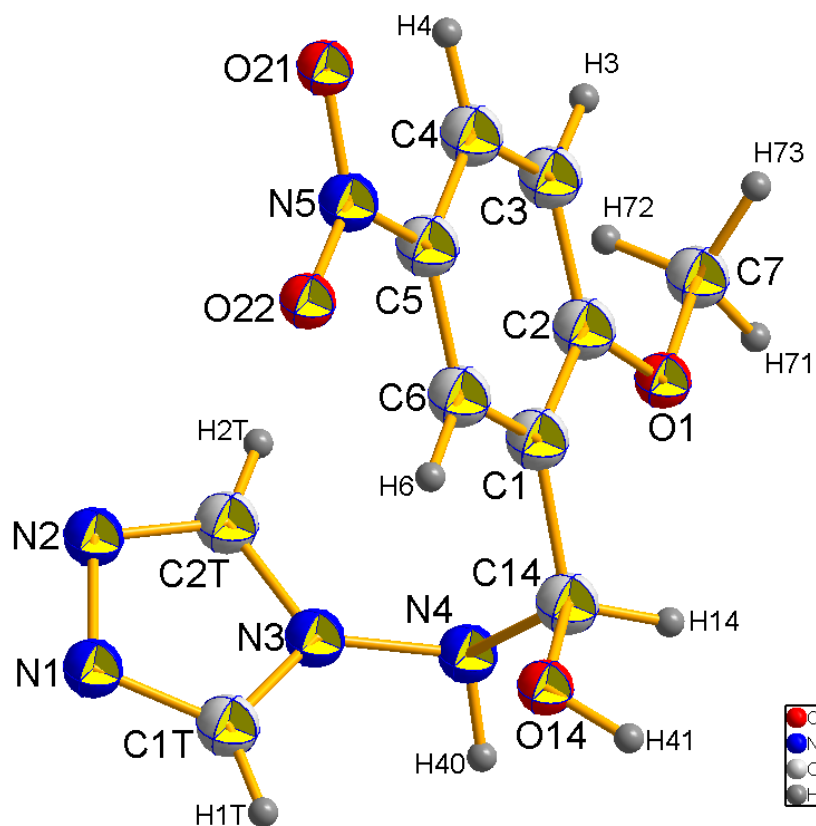
....SS....SS....SS....SS....

....RR....RR....RR....RR....

6

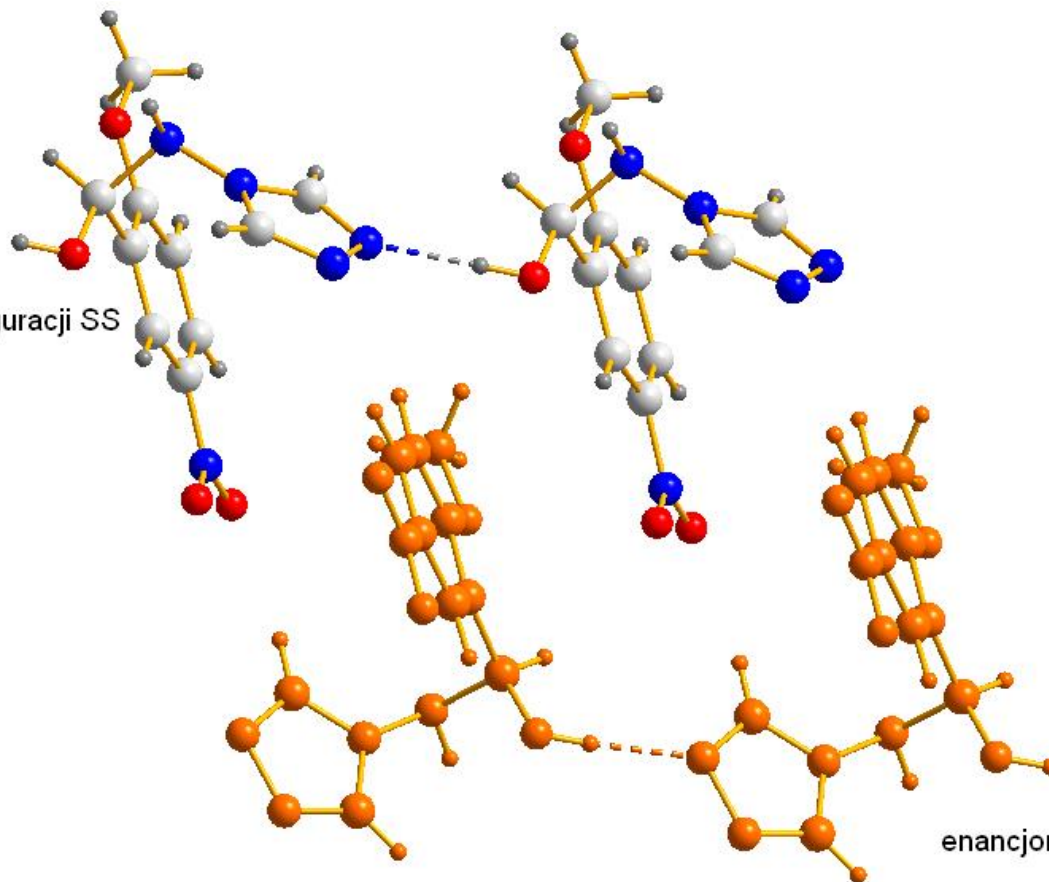


....SS....SS....SS....SS....



	2mox5nbald
<i>Kryształ</i>	
Wzór sumaryczny	C₁₀H₁₁N₅O₄
Masa molowa	265.24
Układ krystalograficzny	Rombowy
Grupa przestrz.	<i>P</i>2₁2₁2₁
<i>a</i> (Å)	7.279(3)
<i>b</i> (Å)	8.428(4)
<i>c</i> (Å)	18.556(3)
Kąt <i>β</i> (°)	
<i>V</i> (Å ³)	1138.4(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.548
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.123
<i>F</i> (000)	552.0
Pokrój kryształu	Bezbarwne igły

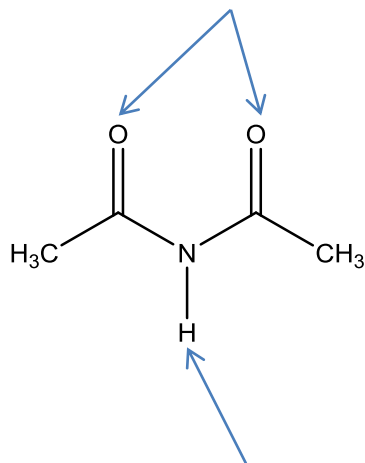
enancjomery o konfiguracji SS



enancjomery o konfiguracji SS

Diacetamid

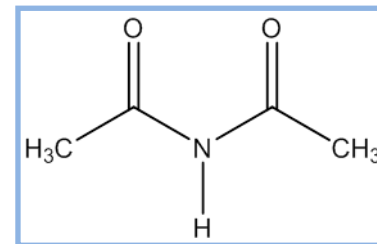
Akceptory wiązań wodorowych



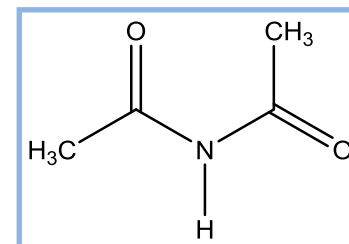
Donor

Konformacje:

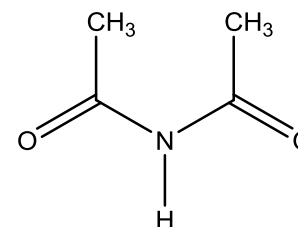
Z,Z



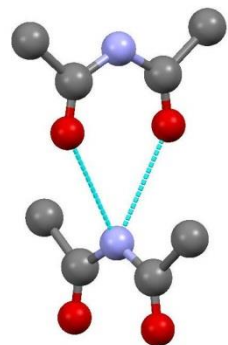
Z,E



E,E

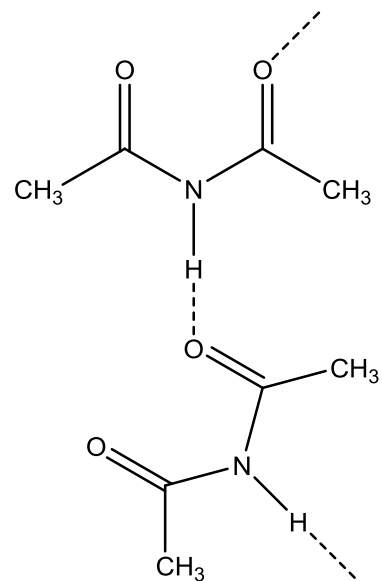


Obserwowane

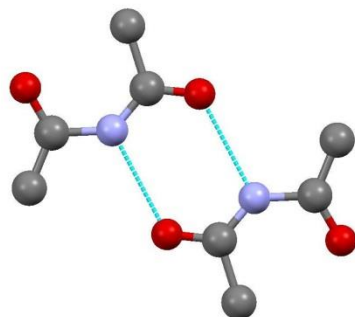


Refcode: TDACETA

1

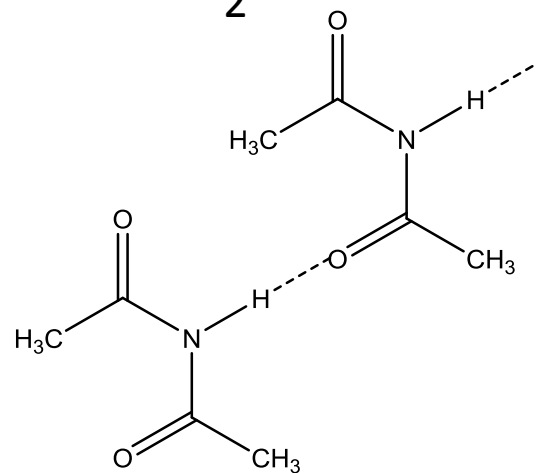


2



Refcode: DACETA

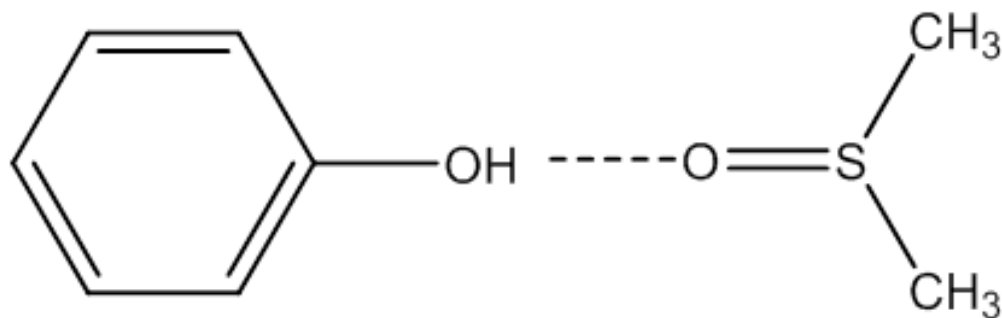
3



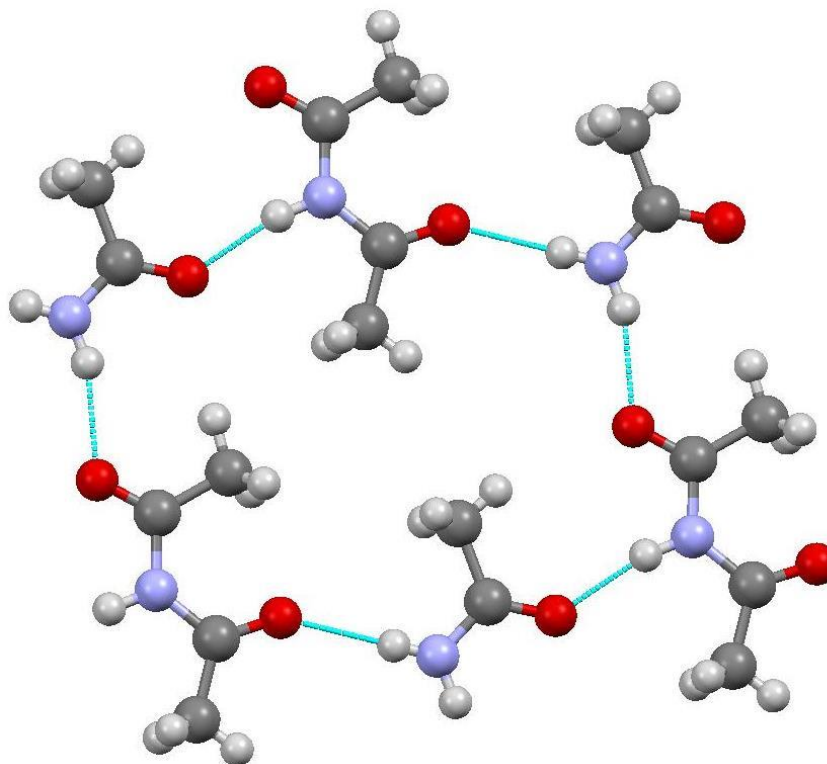
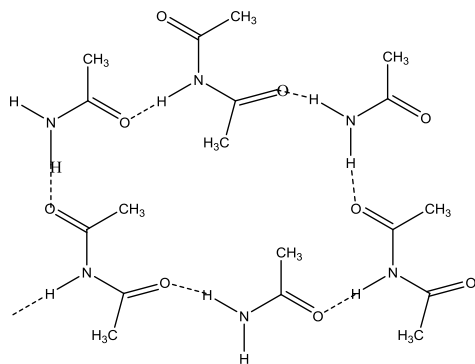
4

Czy można przewidzieć geometrię wiązań wodorowych w układach dwuskładnikowych?

Jeżeli cząsteczki mają nieskomplikowaną budowę to czasem można, np. w układzie fenol – DMSO:

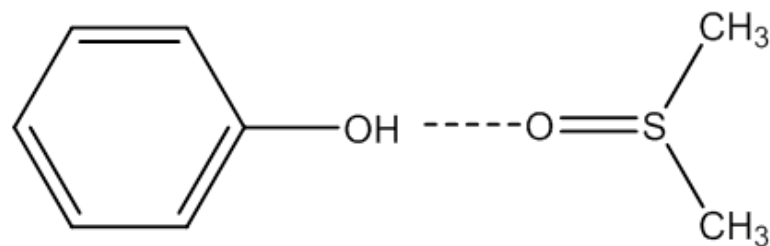
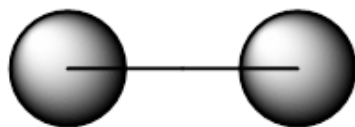


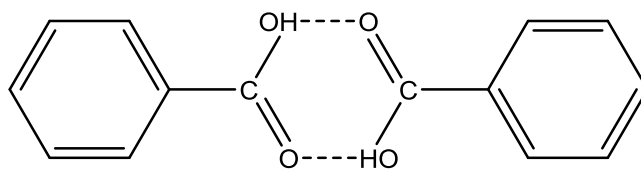
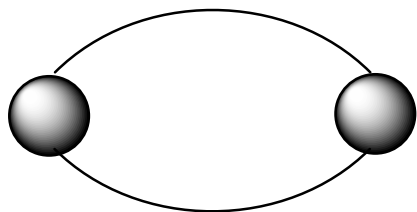
Ale w przypadkach bardziej skomplikowanych, np. kokryształów
acetamid-diacetamid (1:1) już raczej nie.



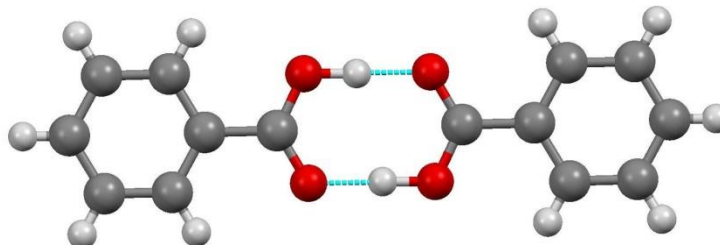
Refcode: DUVHOR10

Aby móc przewidywać prawdopodobne geometrie wiązań wodorowych trzeba znaleźć reguły rządzące tymi oddziaływaniami oraz sposób ich opisu.

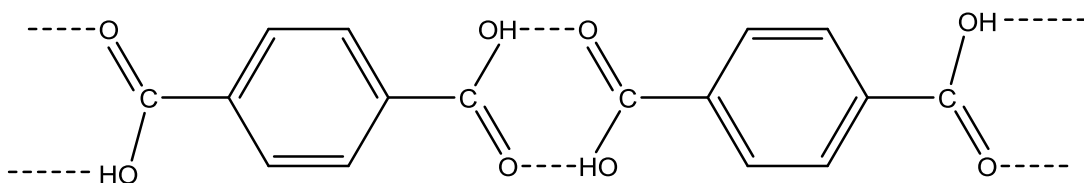
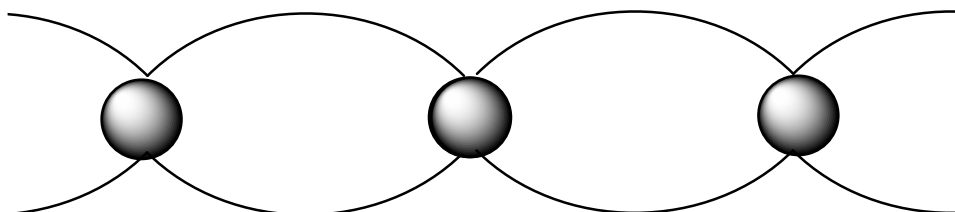




Kwas benzoesowy

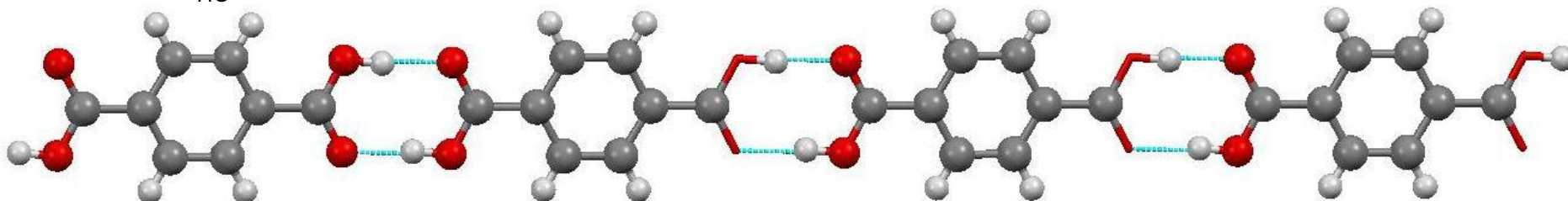


Refcode: BENZAC12

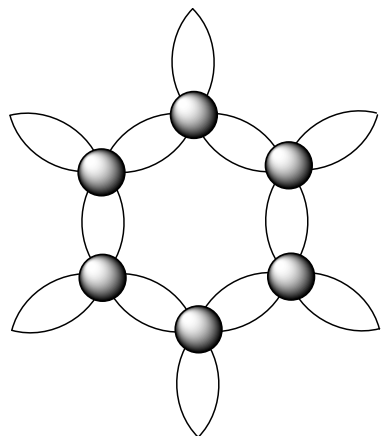


Kwas tereftalowy

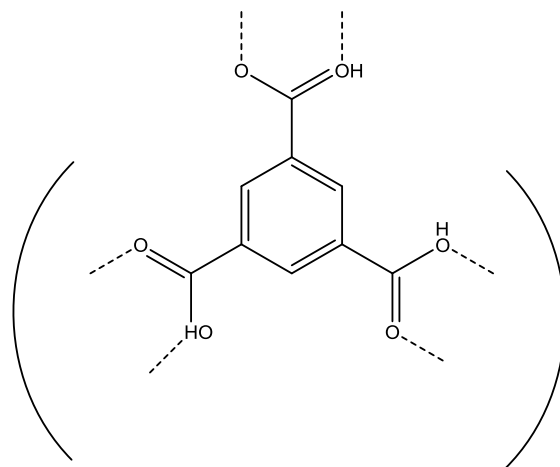
Refcode: TEPHTH12



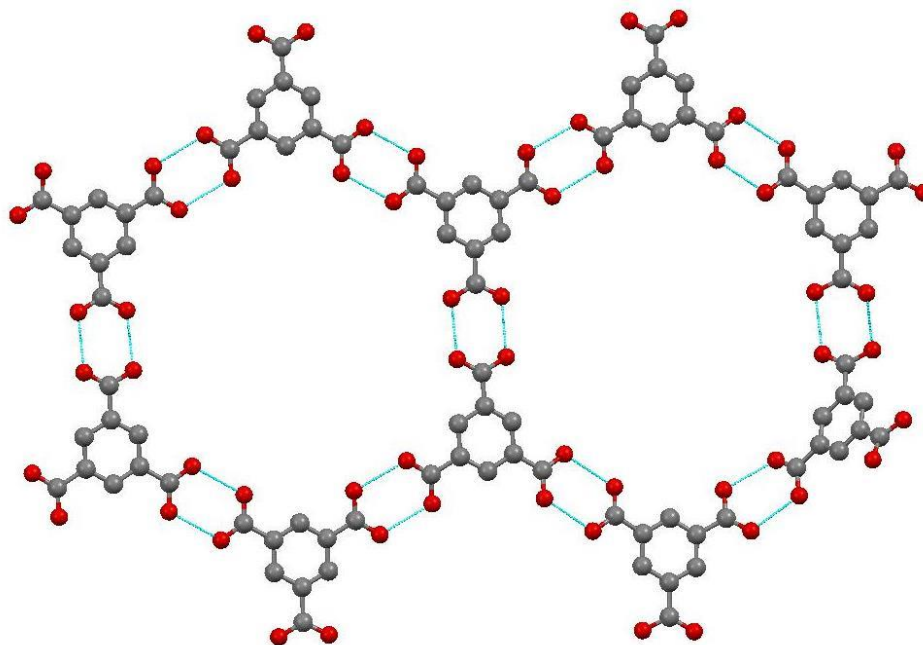
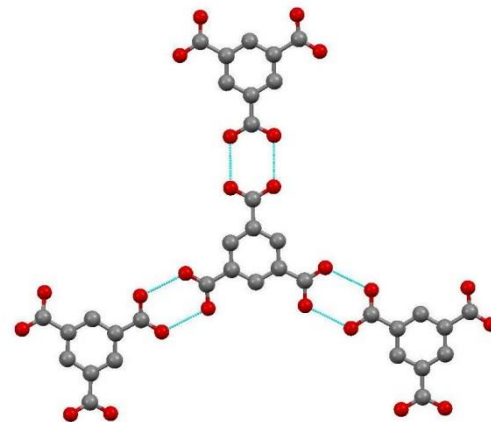
Heksagonalne geometrie



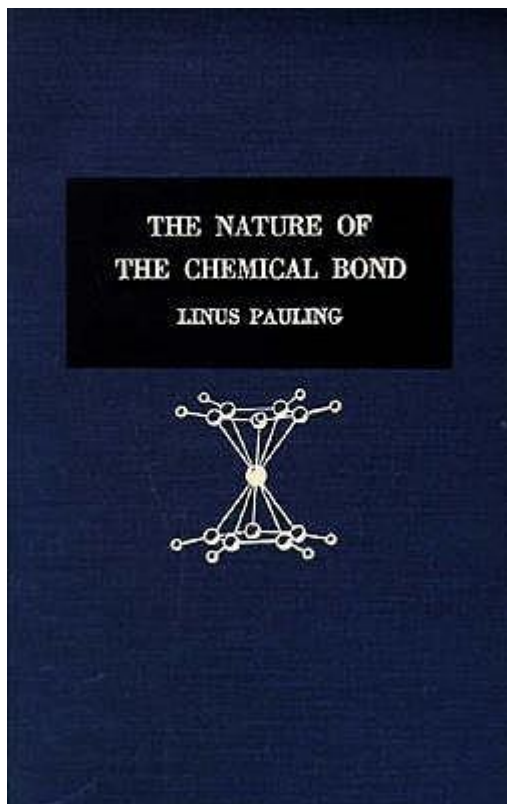
Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy



6

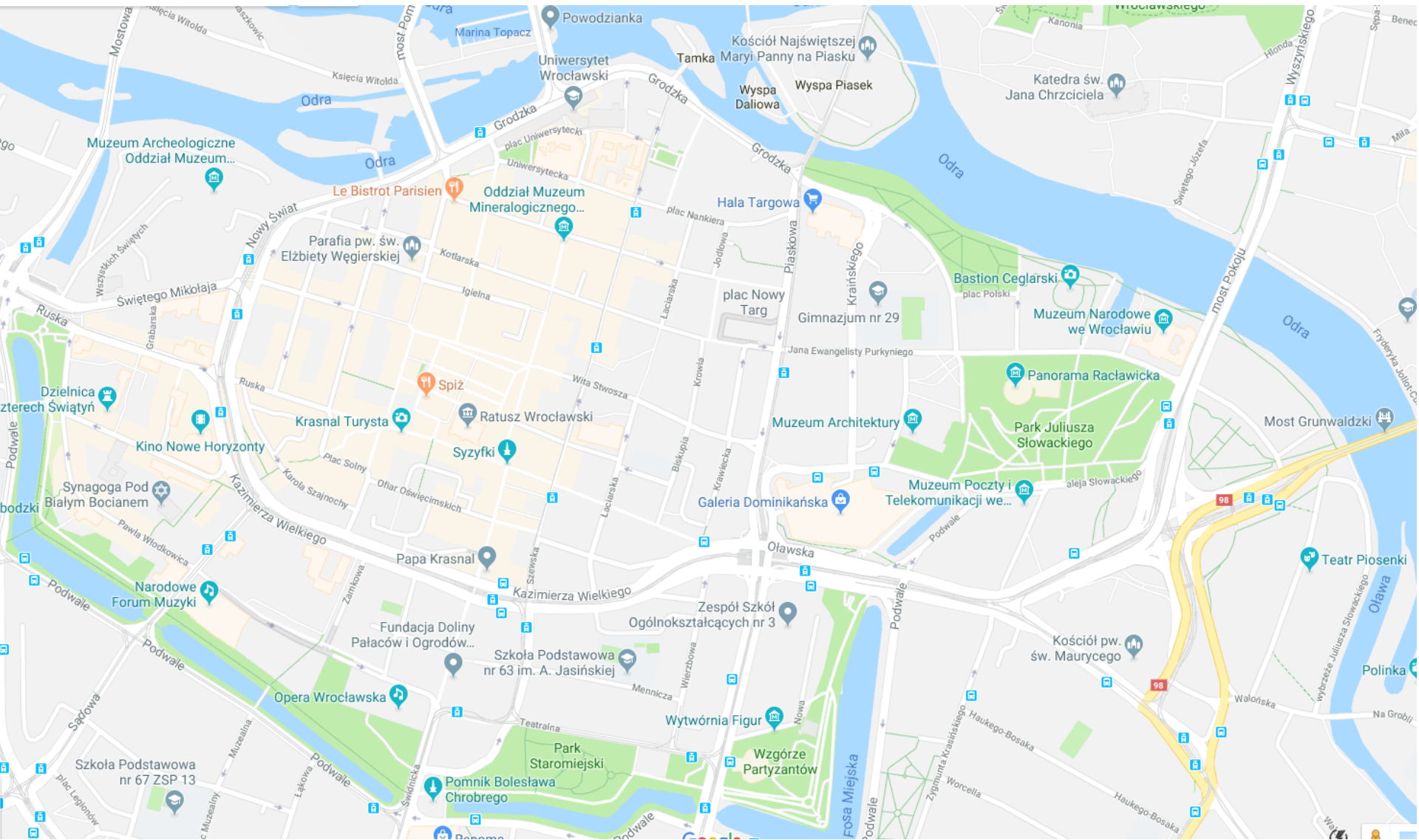


Refcode: DAZBIP

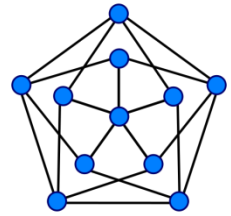


*Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem, które przyczynia się do utworzenia asocjacji kowalencyjnie związanego atomu wodoru z jednym lub większą liczbą innych atomów, grup atomów lub cząsteczek tworzących strukturę agregatu, która jest wystarczająco stabilna, aby chemik uznał go za niezależny twór chemiczny.**

*L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell Univ. Press: New York, 1960, p. 5



Teoria grafów



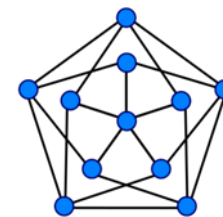
Graf – podstawowy obiekt rozważań teorii grafów, struktura matematyczna służąca do przedstawiania i badania relacji między obiektami. W uproszczeniu graf to zbiór wierzchołków, które mogą być połączone krawędziami w taki sposób, że każda krawędź kończy się i zaczyna w którymś z wierzchołków.

Wierzchołki grafu mogą być numerowane i czasem stanowią reprezentację jakichś obiektów, natomiast krawędzie mogą wówczas obrazować relacje między takimi obiektami.

Teoria grafów to dział matematyki i informatyki zajmujący się badaniem właściwości grafów. Informatyka rozwija także algorytmy wyznaczające pewne właściwości grafów. Algorytmy te stosuje się do rozwiązywania wielu zadań praktycznych, często w dziedzinach na pozór niezwiązanych z grafami.



Problem komiwojażera

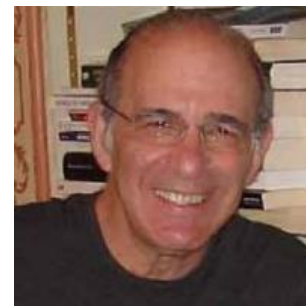
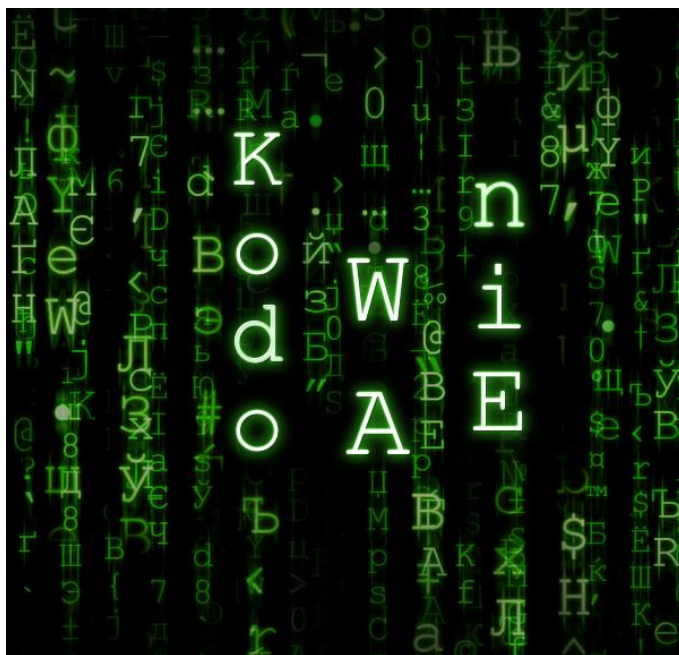


Dane jest n miast, które komiwojażer ma odwiedzić, oraz odległość pomiędzy każdą parą miast. Celem jest znalezienie najkrótszej drogi łączącej wszystkie miasta, zaczynającej się i kończącej się w określonym punkcie.

Założenie: odległość z miasta A do B jest taka sama jak z B do A (tzn. problem jest symetryczny).

	Kutno	Warszawa	Poznań	Kraków
Kutno	0	130	180	300
Warszawa	130	0	320	350
Poznań	180	320	0	360
Kraków	300	350	360	0

Kodowanie wiązań wodorowych związków organicznych



M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23,120-126

M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* 1990, B46, 256-262.

Metoda grafów

R – ring $R_d^a(n)$

C – chain $C(n)$

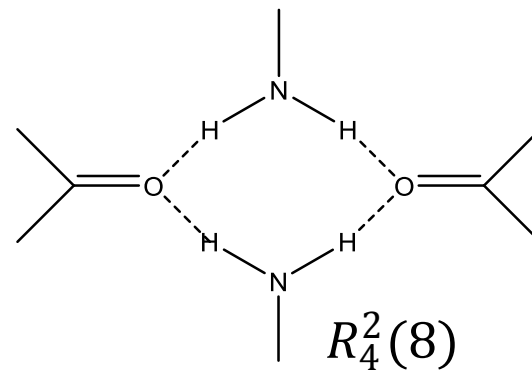
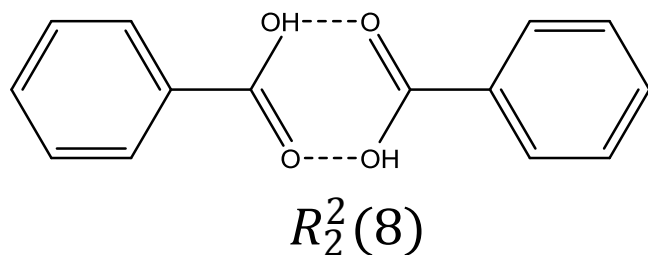
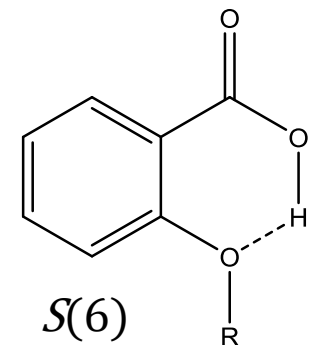
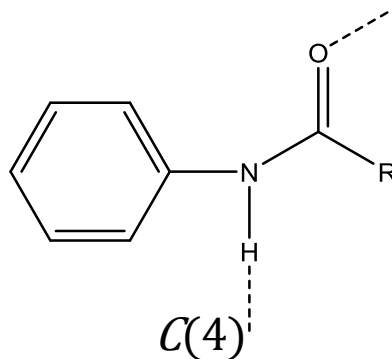
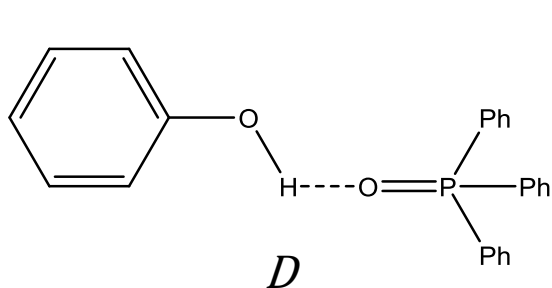
D – dimer

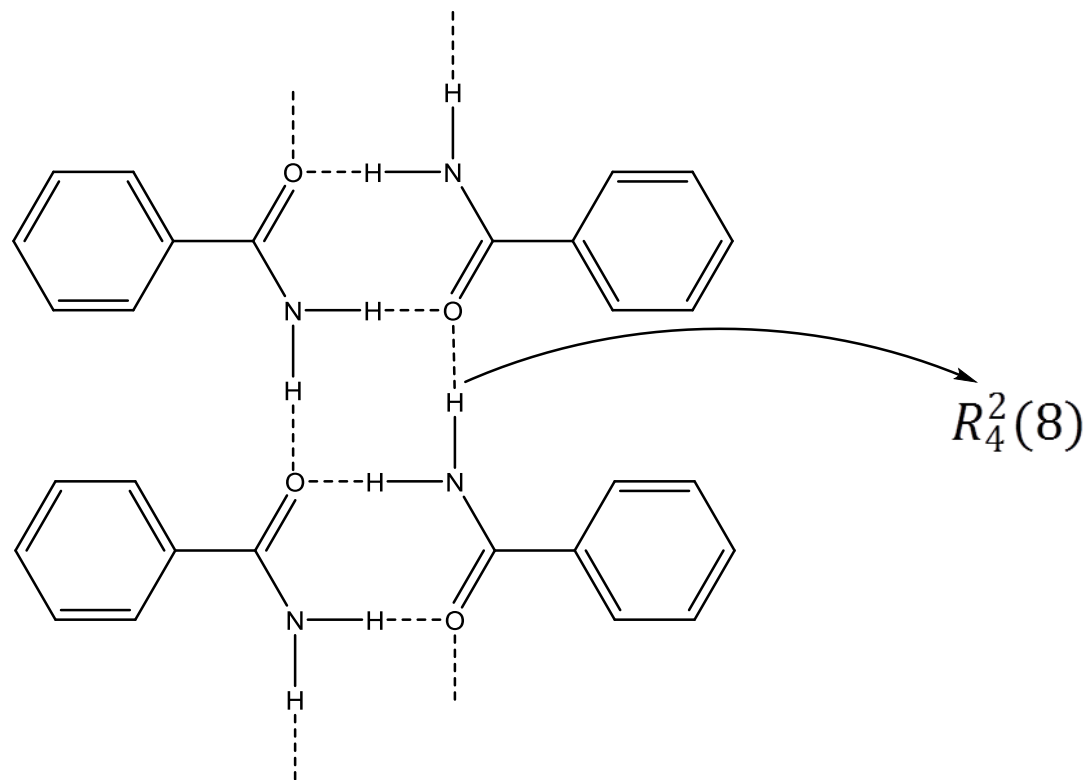
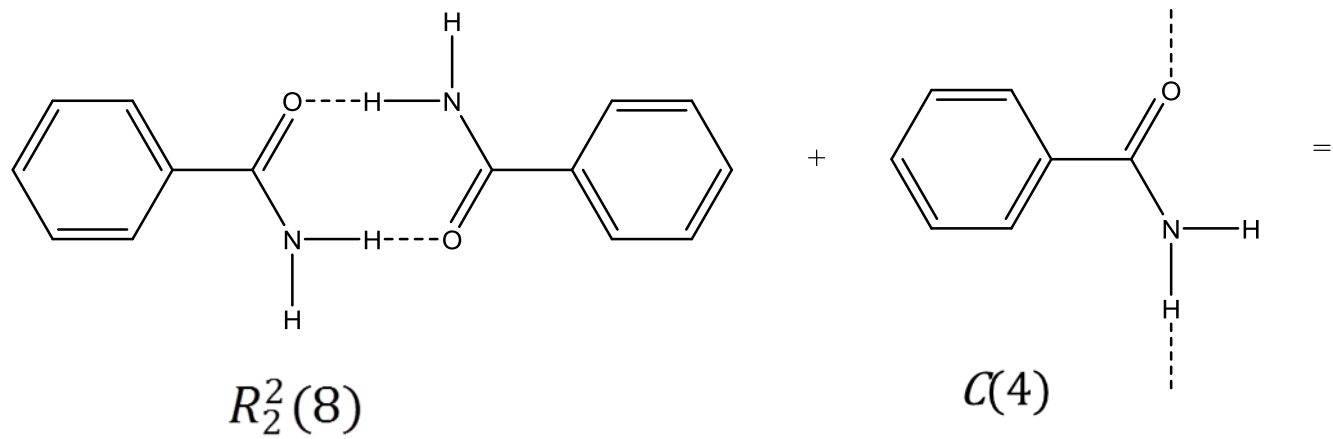
S – intramolecular

Liczba akceptorów

Liczba atomów w pierścieniu

Liczba donorów





Reguły wiązań wodorowych

	Reguły ogólne
1	Wszystkie odpowiednie donory i akceptory tworzą wiązania wodorowe.
2	Preferowane są sześciocząłonowe wiązania wewnątrzcząsteczkowe.
3	Odpowiednie donory i akceptory nie tworzące wiązań wewnątrzcząsteczkowych tworzą wiązania międzycząsteczkowe.
	Reguły dodatkowe: nitroaniliny*
4	Protony grup aminowych tworzą chętnie wiązania wodorowe z grupami nitrowymi.
5	Jedno lub więcej międzycząsteczkowych wiązań wodorowych łączy grupy nitrowe i aminowe.
6	Agregaty utworzone z wiązań wodorowych grup w pozycjach <i>meta</i> i <i>para</i> są niecentrosymetryczne.
7	Wiązania między grupami aminową i nitrową są trójbondowe, $R_1^2(4)$.

*Podobne reguły stworzono dla innych grup związków chemicznych

Metoda grafów w praktyce

Słowniczek:

przestrzeń – zbiór analizowanych cząsteczek

sieć – jest podzbiorem macierzy, w której każda cząsteczka w sieci jest połączona z każdą inną cząsteczką za pomocą co najmniej jednego szlaku wiązania wodorowego. Sieć może zawierać dowolną liczbę różnych wiązań wodorowych.

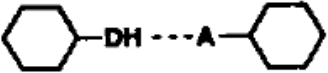
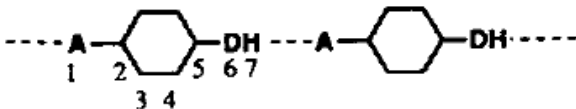
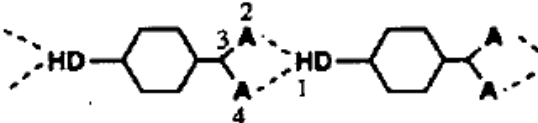
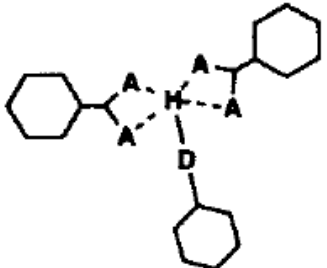
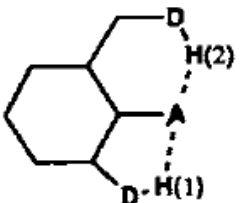
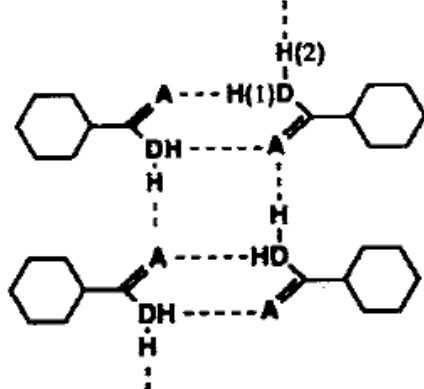
motyw – specyficzna sieć. Jest to zbiór wiązań wodorowych jednego typu. Typ odpowiada naturze chemicznej wiązań, np. wiązanie pomiędzy fenolem i grupą nitrową jest innego typu aniżeli pomiędzy fenolem a ketonem. Motyw tworzą wszystkie wiązania wodorowe jednego typu w sieci.

Analizę grafów zaczynamy od określenia motywów, następnie sieci. Najczęściej jeden lub kilka motywów trzeba określić aby odpowiedzieć na pytanie o obraz preferowanych agregatów.

Określanie motywu

1. Identyfikujemy typy wiązań wodorowych. Każdemu z nich przypisujemy odpowiedni motyw.
2. Tworzymy ranking wiązań wodorowych zgodnie z regułami starszeństwa Cahn-Ingolda-Preloga (CIP). Jeżeli wodory nie są objęte tymi zasadami, muszą być arbitralnie ponumerowane.
3. Generujemy motyw wybierając wiązanie wodorowe o najwyższym priorytecie, H(1) i znajdujemy wszystkie wiązania tego typu. W celu zidentyfikowania motywu wybieramy jedną cząsteczkę jako punkt startowy i identyfikujemy wszystkie cząsteczki połączone z nią przez H(1). To samo powtarzamy z kolejnymi cząsteczkami do czasu gdy trafimy na cząsteczkę nie połączoną z kolejną lub gdy zbiór jest nieskończony.
4. Określamy graf charakteryzujący motyw (przykłady tab. 1)
5. Powtarzamy kroki 3 i 4 aż opiszemy wszystkie typy wiązań wodorowych.

Tab. 1

(I)		$N_1 = D$
(II)		$N_1 = C(7)$
(III)		$N_1 = C_1^2(8)[R_1^2(4)]$
(IV)		$N_1 = 2R_1^2(4)$
(V)		$N_1 = S(6)S(5)$ $N_2 = S_2^1(9)$
(VI)		$N_1 = C(4)R_2^2(8)$ $N_2 = R_4^2(8)$

Określanie grafów dla sieci pierwszego rzędu.

Sieć pierwszego rzędu N_1 jest sekwencją grafów odpowiadających każdemu motywowi w sieci, gdzie M_1 jest motywem o najwyższym priorytecie:

$$N_1 = M_j \quad M_3 M_2 M_1$$

Określanie grafów sieci wyższych rzędów

Grafy wyższych rzędów określamy gdy sieć jest utworzona z kombinacji dwóch lub więcej typów wiązań wodorowych. Sieci wyższego rzędu N_i są określane przez dodanie nowego grafu. Wiązanie wodorowe najniższego stopnia ma najwyższy priorytet i w motywie dodawane jest jako pierwsze. Jeżeli są dwa tego samego stopnia wówczas o kolejności decyduje badacz.

Procedura jest następująca: najpierw identyfikujemy motyw wybierając wiązanie wodorowe o najwyższym priorytecie H(1) i posuwamy się wzdłuż aż dojdziemy do H(2). Wtedy szukamy ścieżki powrotu do H(1) bez włączania innych atomów wodoru. Jeżeli ta sekwencja rozprzestrzenia się to jest akceptowana jako łańcuch itd.

Określanie starszeństwa wiązań wodorowych

Obowiązują zasady starszeństwa podstawników przyłączonych do atomu węgla wg Cahn-Ingolda-Preloga (CIP). Jeśli nie da się ich zastosować, autorzy zaproponowali rozszerzenie reguł starszeństwa.

BENZAC12 (P21/n) - CSD-Enterprise

File Edit Selection Display Calculate CSD-Community CSD-System CSD-Materials CSD-Discovery CSD Python API Help

Picking Mode: Pick Atoms

Manage Styles... Publication

Default view: b a b

Centroids...
Planes...
Packing/Slicing...
Contacts...
Molecular Shell...
Graph Sets...
Powder Pattern...
Structure Overlay...
Molecule Overlay...

Measurements Show Labels for All atoms with Atom Label

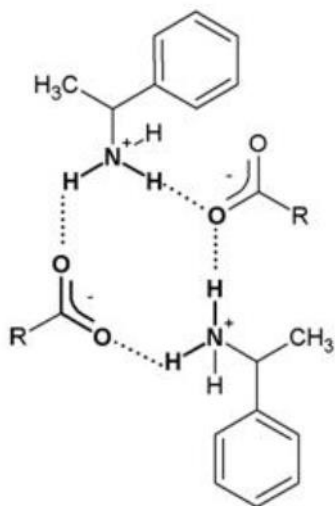
y+ z- z+ x-90 x+90 y-90 y+90 z-90 z+90 ← → ↓ ↑ zoom- zoom+ Animate... Select by SMARTS: [-]

Graph Sets

descriptor	level	period
R2,2(8) > a > a	1	1

$R_2^2(8) = R_{2,2}(8)$

Press the left mouse button and move the mouse to rotate the structure.

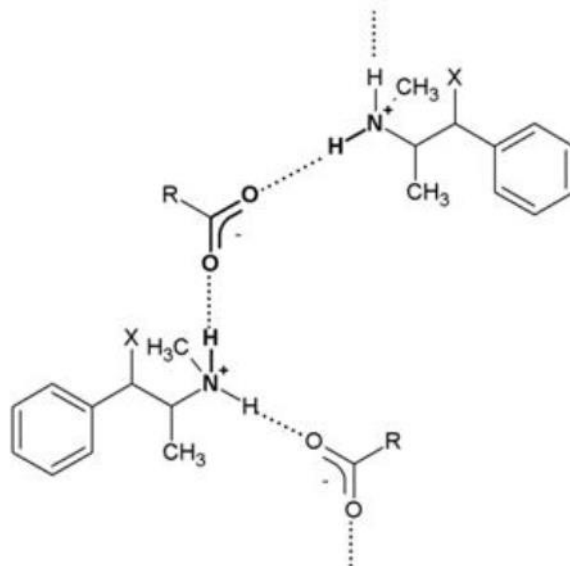


$R_4^3(10)$

72% z 324 struktur

Aminy pierwszorzędowe:

1-aryloetyloaminy

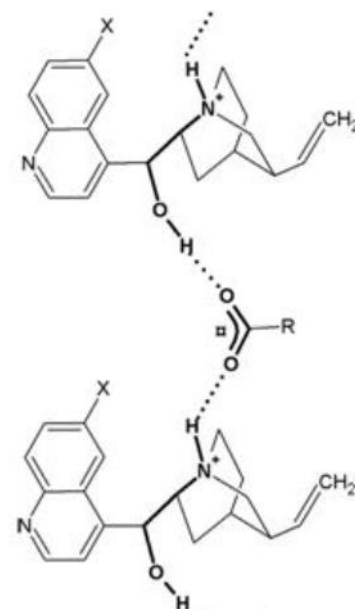


$C_2^2(6)$ lub $C_2^1(4)$

67% z 46 struktur

Aminy drugorzędowe:

efedryna, pseudoefedryna,
dezoksyefedryna



$C_2^2(9)$

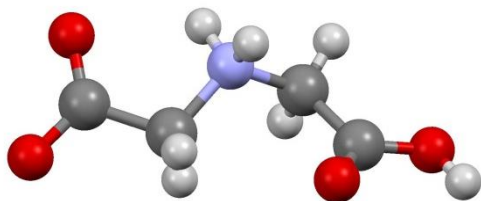
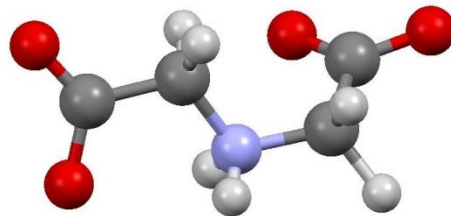
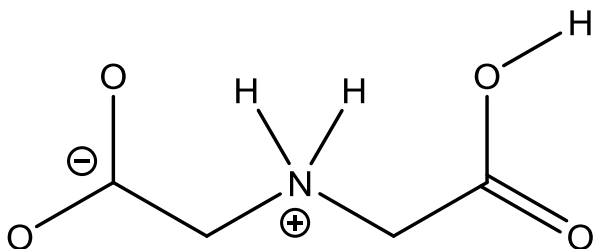
54% z 66 struktur

Aminy trzeciorzędowe:

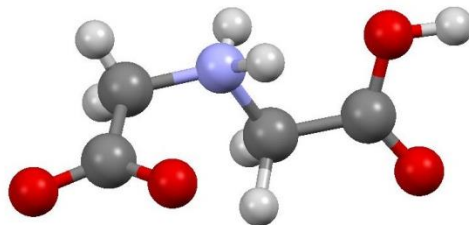
chinina, cynchonidyna,
chinidyna, cynchonina;

A. Białońska, Rozprawa habilitacyjna: *Mechanizmy rozpoznania molekularnego w diastereomerycznych solach brucyny*, Wrocław 2015.

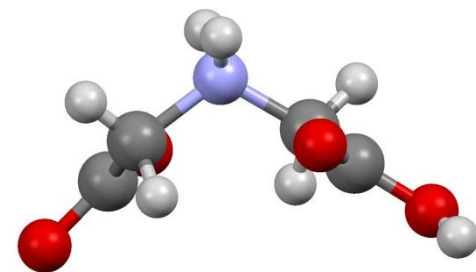
Przypadek kwasu iminodiactowego



Refcode: IMDIAC
Układ jsk.
polimorf 1



Refcode: IMDIAC02
Układ romb.
polimorf 2



Refcode: IMDIAC01
Układ jsk.
polimorf 3

polimorf 1

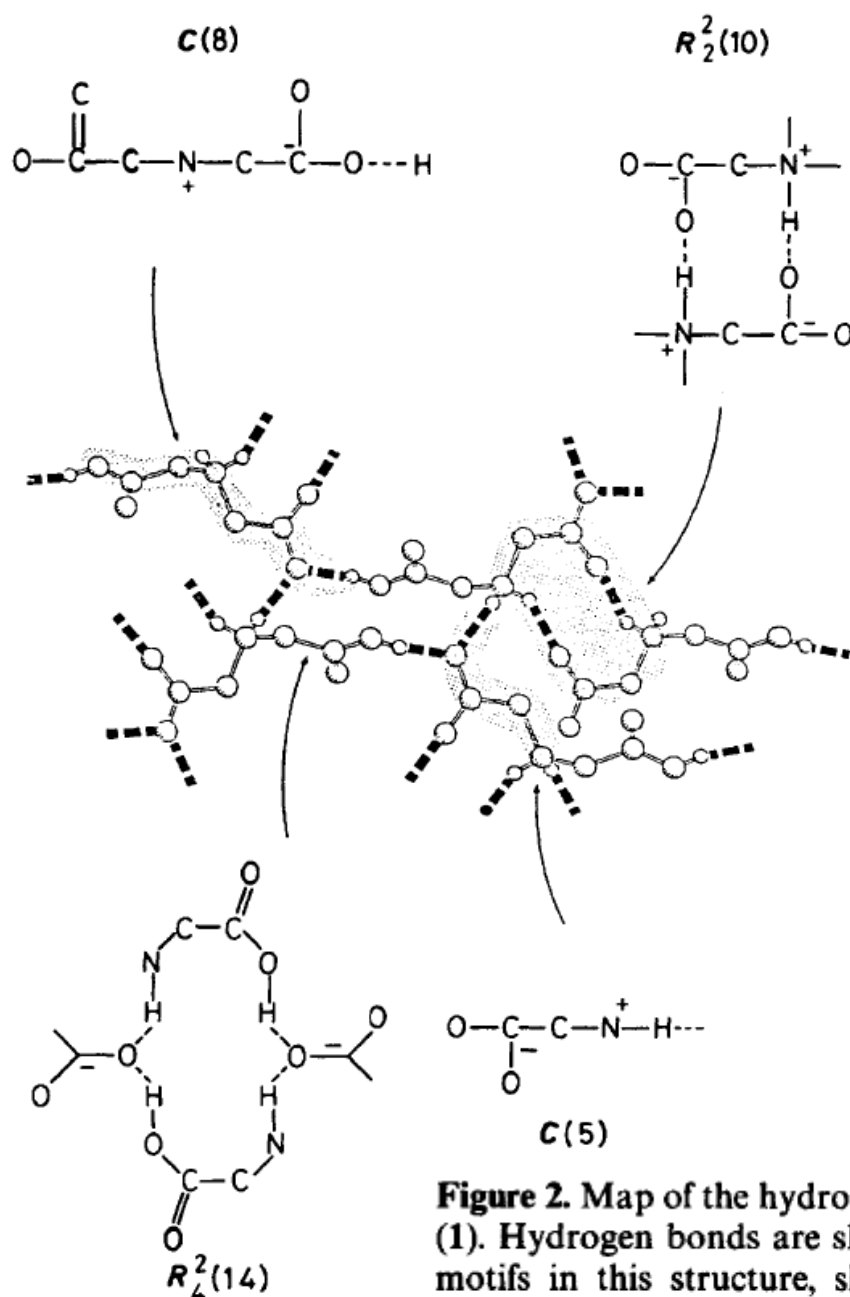


Figure 2. Map of the hydrogen-bond patterns in the crystal structure of (1). Hydrogen bonds are shown as dark dashed lines. There are three motifs in this structure, shown as independent shaded regions and illustrated schematically with their graph set assignments. The three motifs together constitute the first order hydrogen-bond network for (1), given as $N_1 = C(5)R_2^2(10)C(8)$.

polimorf 2

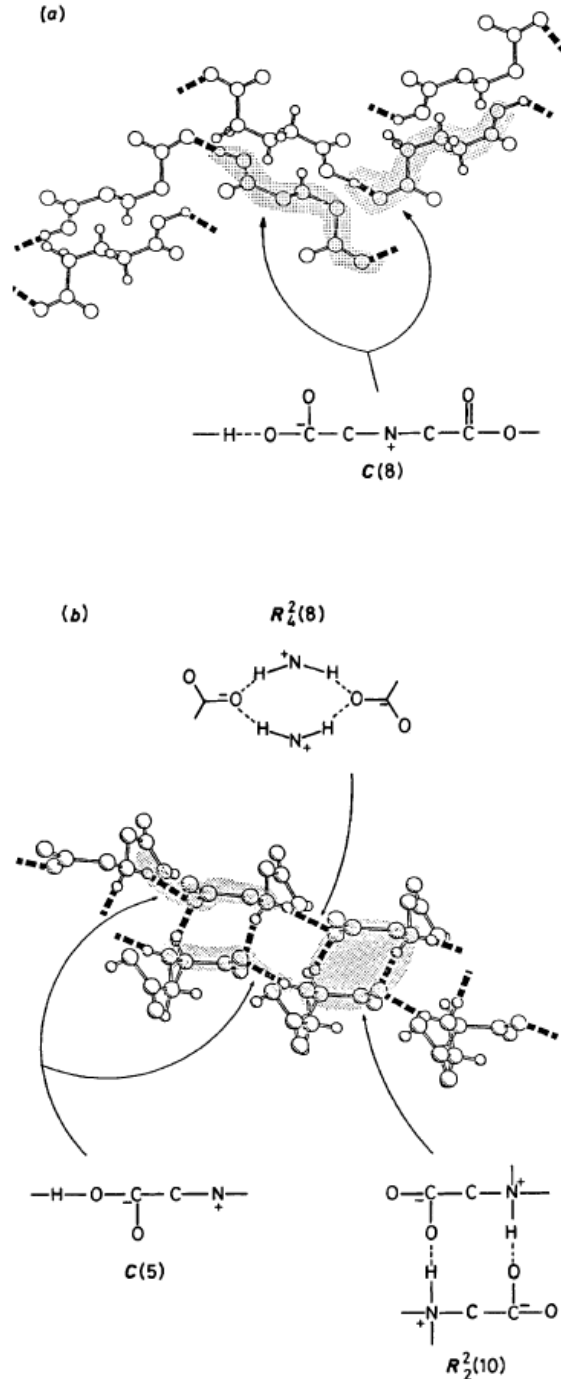


Figure 3. Maps of the hydrogen-bond patterns in the crystal structure of (2). The hydrogen-bond pattern is best understood from two separate figures. Hydrogen bonds are shown as dark dashed lines. The independent shaded regions indicate the motifs: (a) The $C(8)$ motif for each of the two independent molecules; (b) The $C(5)$ motif for each of the two independent molecules and the $R_2^2(10)$ which joins them. These three motifs comprise the first-order network specified as $N_1 = C(5)R_2^2(10)C(8)$. The second-order $N_2 = R_4^2(8)$ results from the use of H(2) and H(3) (see the text and Figure 1).

polimorf 3

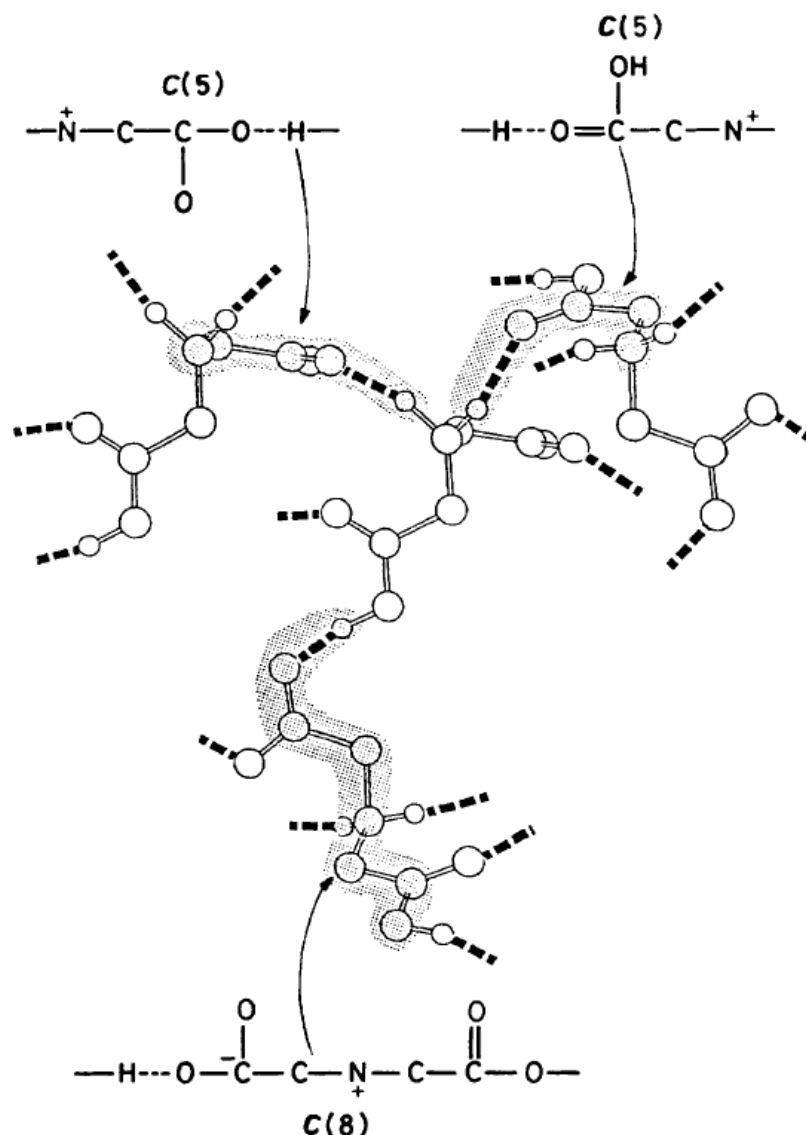


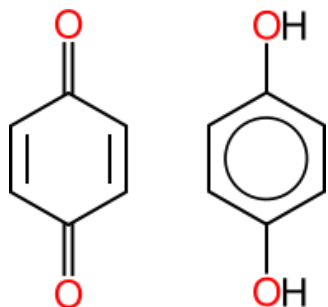
Figure 4. Map of the hydrogen-bond patterns in the crystal structure of (3). Hydrogen bonds are shown as dark dashed lines. Three motifs which define the first order hydrogen-bonding network are indicated by independent shaded regions and illustrated schematically by their graph-set assignments. The first order network is $N_1 = C(5)C(5)C(8)$.

Sumaryczne grafy pierwszego i drugiego rzędu dla trzech polimorfów kwasu aminodioctowego

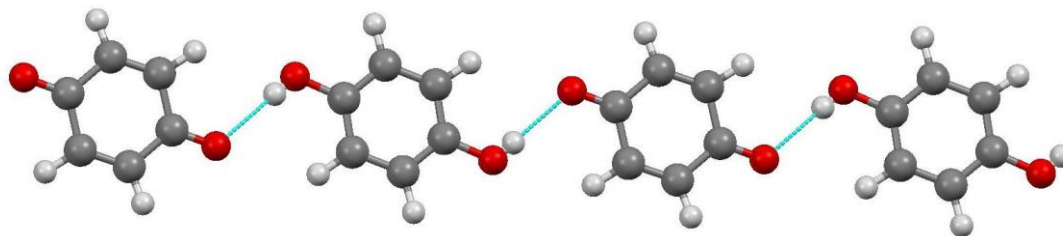
Polimorf 1	$N_1 = C(5)R_2^2(10)C(8)$	$N_2 = R_4^2(14)$
Polimorf 2	$N_1 = C(5)R_2^2(10)C(8)$	$N_2 = R_4^2(8)$
Polimorf 3	$N_1 = C(5)C(5)C(8)$	

Strategie projektowania i montażu agregatów z wiązaniem wodorowym w stanie stałym

Kokryształy to ciała stałe, które są krystalicznymi materiałami jednofazowymi złożonymi z dwóch lub więcej różnych związków cząsteczkowych i / lub jonowych na ogół w stosunku stechiometrycznym, które nie są ani solwatami, ani prostymi solami. Pierwszym znanym kokryształem był chinhydron zbudowany z chinonu i hydrochinonu.



Friedrich Wöhler w 1844

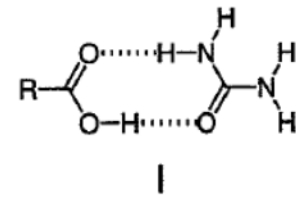
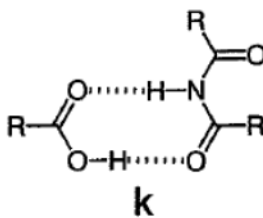
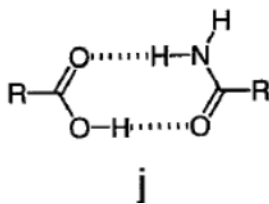
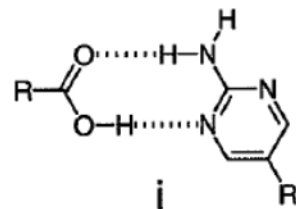
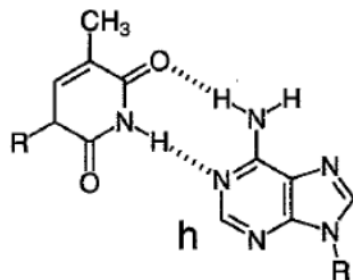
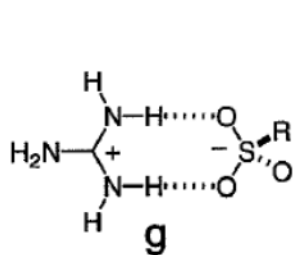
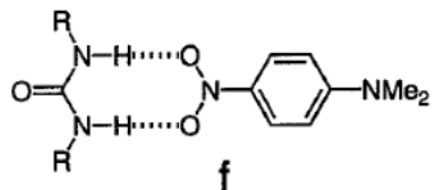
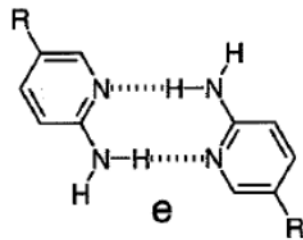
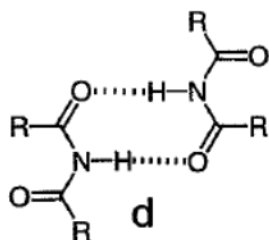
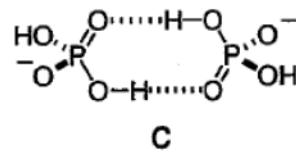
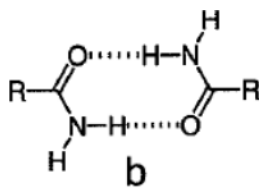
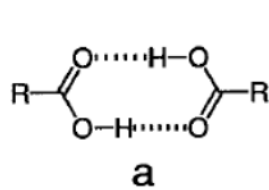


Refcode: QUIDON01

Przegląd kokryształów do 2000 r: G. P. Stahly, *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**, 4213-4229

Kokryształy:

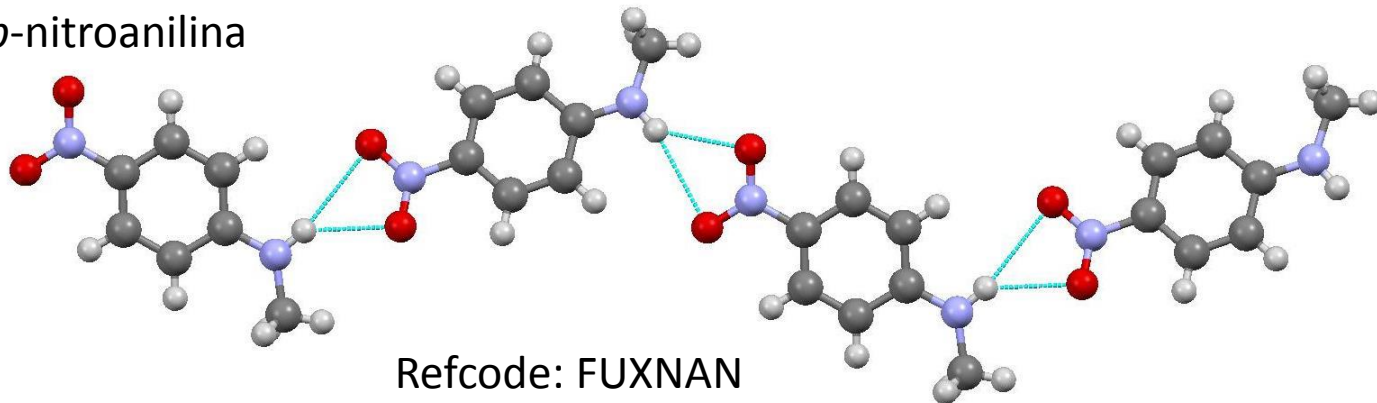
- Oddziaływania niekowalencyjne (wiązania wodorowe, oddziaływania jonowe, oddziaływania van der Waalsa i inne).
- Powstałe struktury krystaliczne mogą generować właściwości fizyczne i chemiczne, które różnią się od właściwości poszczególnych składników (obejmują temperaturę topnienia, rozpuszczalność, stabilność chemiczną i właściwości mechaniczne).
- Uważa się, że niektóre kokryształy istnieją jako polimorfy, które mogą wykazywać różne właściwości fizyczne w zależności od postaci kryształu.



Izograficzne motywy $R_2^2(8)$

- a) Etter, M. C. *Isr. J. Chem.* **25**, 312–319 (1985).
Leiserowitz, L. *Acta Crystallogr.* **B32**, 775–802 (1976).
- b) Etter, M. C. *Isr. J. Chem.* **25**, 312–319 (1985).
Leiserowitz, L. and Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc. A* 2372–2382 (1969).
- c) Aakeröy, C. B., Hitchcock, P. B., Moyle, B. D. and Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1856 (1989).
- d) Reutzel, S. M. and Etter, M. C. *J. Phys. Org. Chem.* **5**, 44–54 (1992).
Etter, M. C., Britton, D. and Reutzel, S. M. *Acta Crystallogr.* **C47**, 556–561 (1991).
- e) Schwalbe, C. H., Williams, G. J. B. and Koetzle, T. F. *ACA Trans.* **23**, 101 (1987).
- f) Etter, M. C., Urbanczyk-Lipkowska, Z., Zia-Ebrahimi, M. and Panunto, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8415–8426 (1990).
Etter, M. C. and Panunto, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5896–5897 (1988).
- g) Russell, V. A., Etter, M. C. and Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1941–1952 (1994).
Russell, V. A., Etter, M. C. and Ward, M. D. *Chem. Mater.* **6**, 1206–1217 (1994).
- h) Jeffrey, G. A. and Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer-Verlag, Berlin (1991).
- i) Etter, M. C. and Adsmond, D. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 589–591 (1990).
Etter, M. C., Adsmond, D. A. and Britton, D. *Acta Crystallogr.* **C46**, 933–934 (1990).
- j) Leiserowitz, L. *Acta Crystallogr.* **B33**, 2719–2733 (1977).
Etter, M. C., Huang, K. S., Frankenbach, G. M. and Adsmond, D. A. (eds) *Control of Symmetry and Asymmetry in Hydrogen-Bonded Nitroaniline Materials*, Vol. 455, pp. 446–456. American Chemical Society, Washington, DC (1991).
Etter, M. C., Frankenbach, G. M. and Adsmond, D. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **187**, 25–39 (1990).
- k) Etter, M. C. and Reutzel, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2586–2598 (1991).
- l) Wiedenfeld, H. and Knoch, F. *Acta Crystallogr.* **C46**, 1038 (1990).
Emsley, J., Reza, N. M. and Kuroda, R. *J. Cryst. Spectrosc.* **16**, 57 (1986).
Harkema, S. and Brake, J. H. M. t. *Acta Crystallogr.* **B35**, 1011 (1979).
Harkema, S., Bats, J. W., Weyenberg, A. M. and Feil, D. *Acta Crystallogr.* **B28**, 1646 (1972).

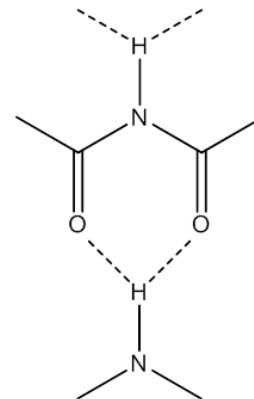
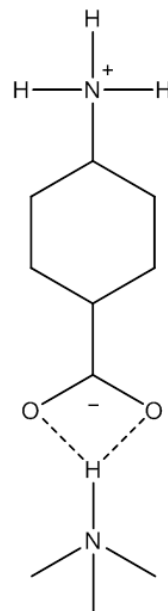
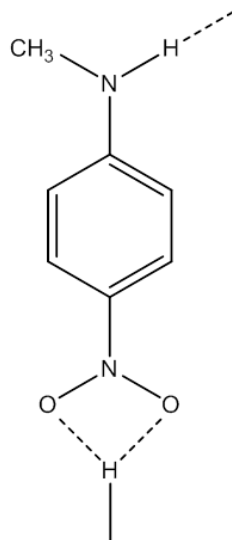
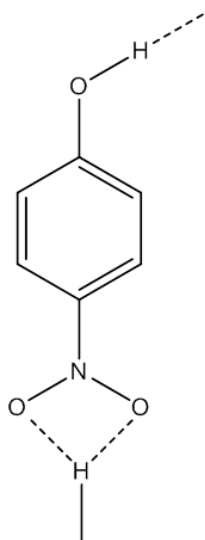
N-metylo-*p*-nitroanilina



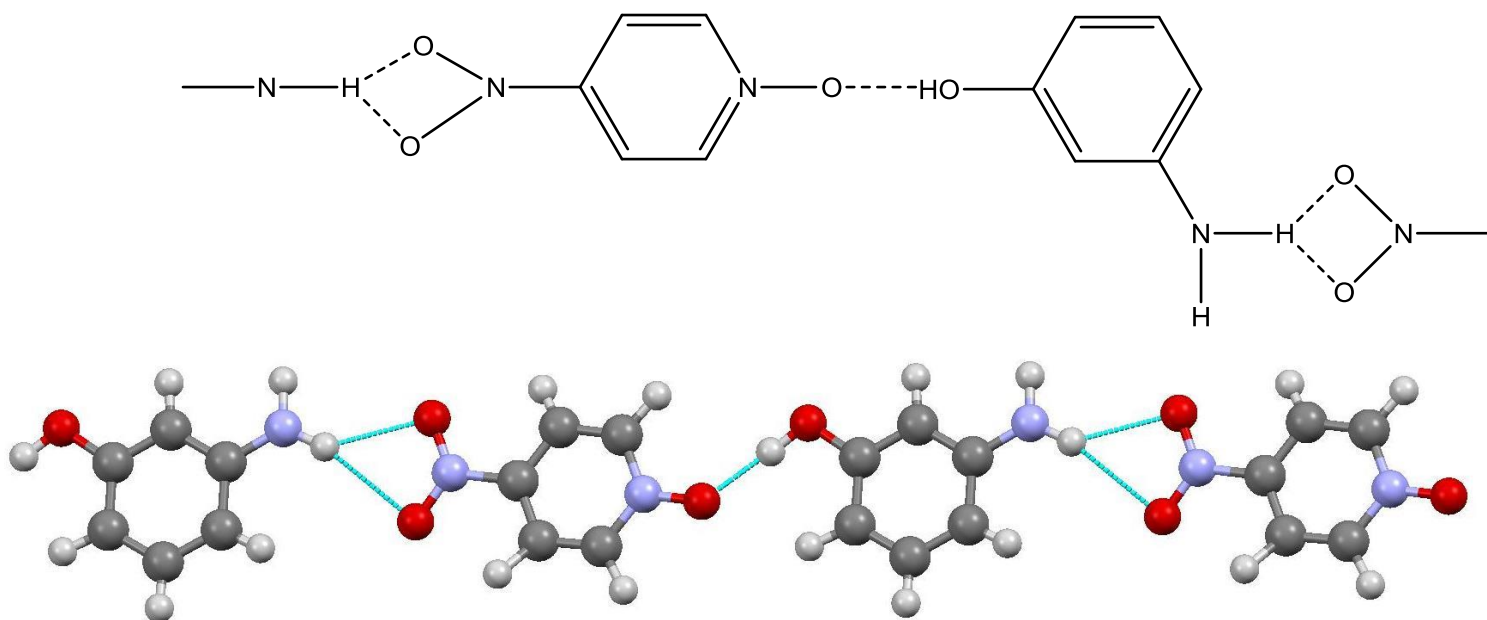
Refcode: FUXNAN

$$R_1^2(4)$$

Izograficzne grupy funkcyjne



Kokryształ *N*-tlenku *p*-nitropirydyny i *m*-aminofenolu

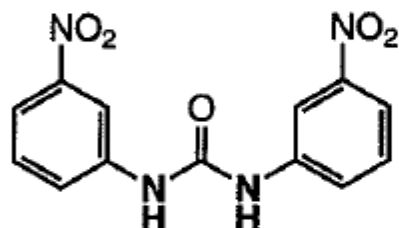
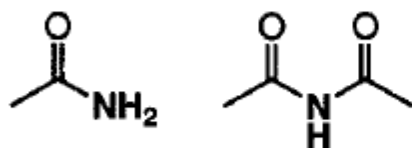
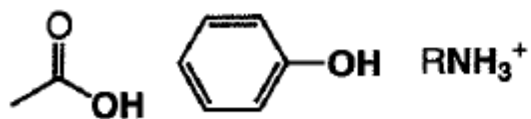


Refcode: NPOAPL

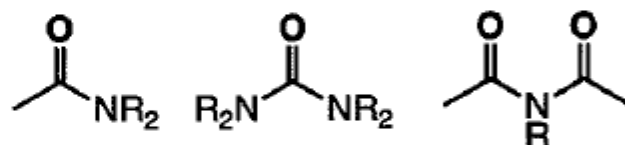
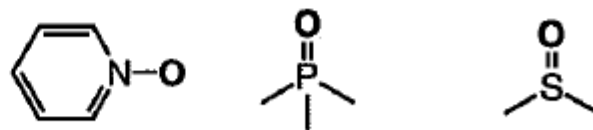
Grupa przestrzenna ***Cc*** → możliwy materiał dla NLO

Prasad, P. N. and Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).

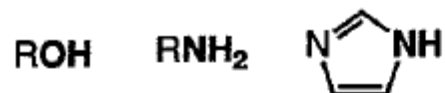
Good Donors



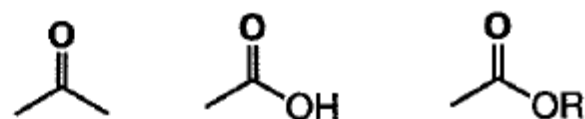
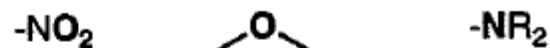
Good Acceptors

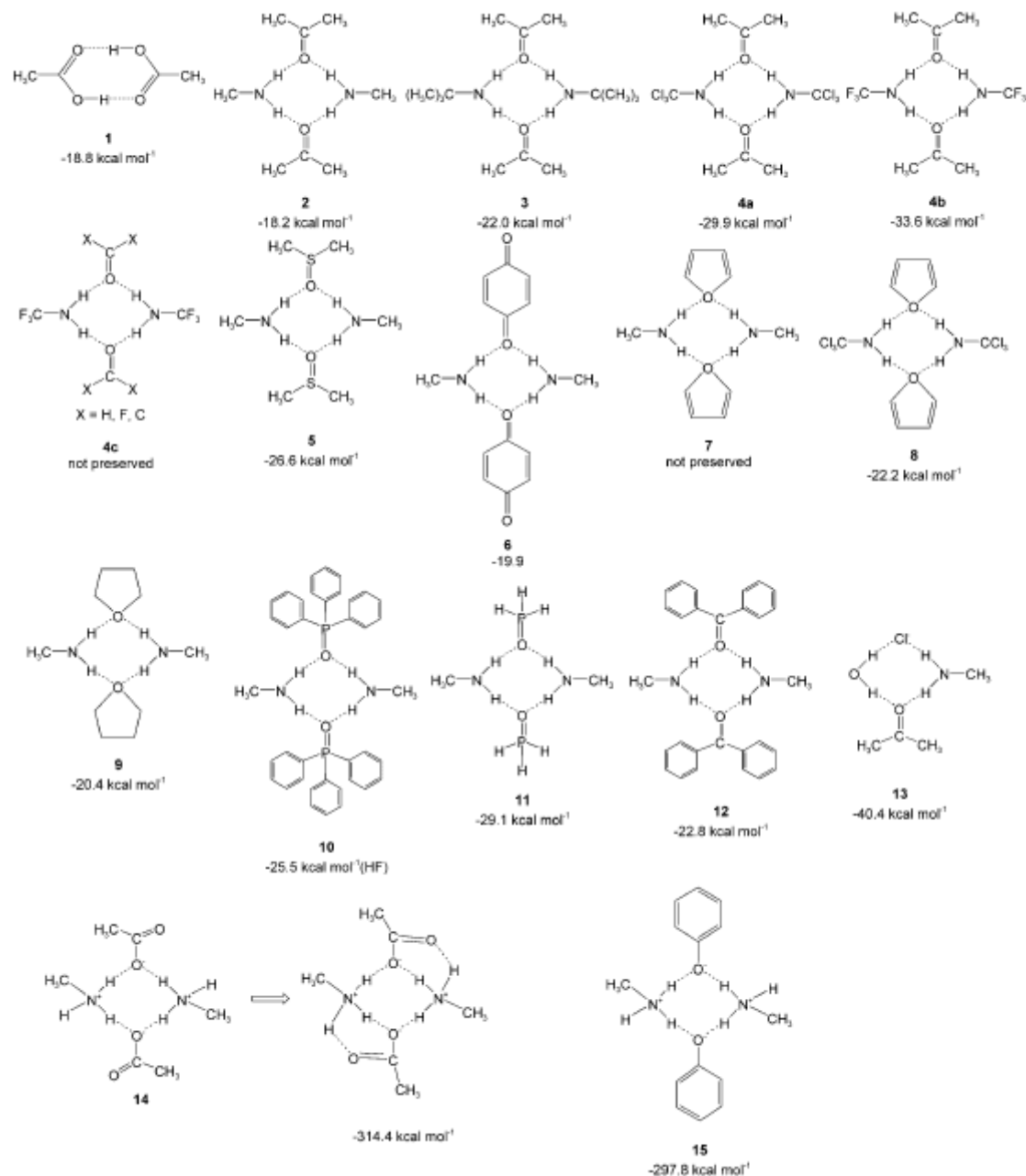


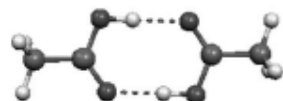
Poor Donors



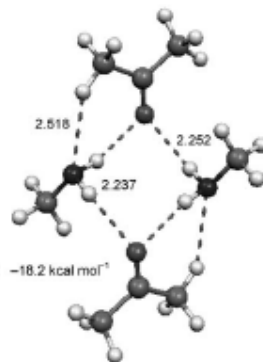
Poor Acceptors



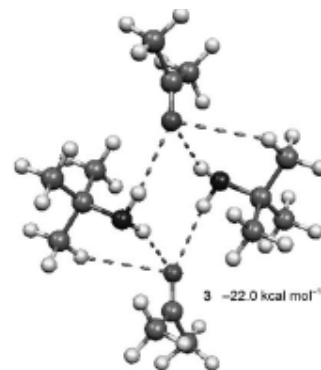




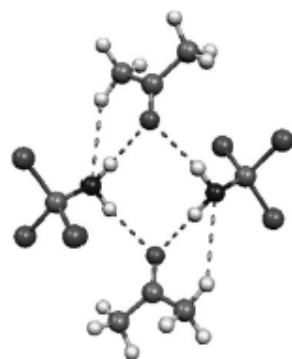
1 $-18.8 \text{ kcal mol}^{-1}$



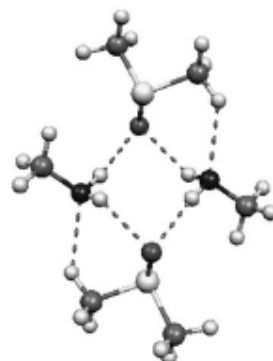
2 $-18.2 \text{ kcal mol}^{-1}$



3 $-22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$



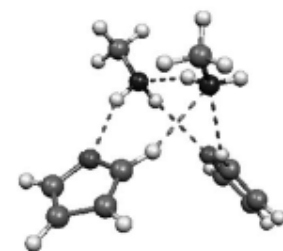
4a $-29.9 \text{ kcal mol}^{-1}$



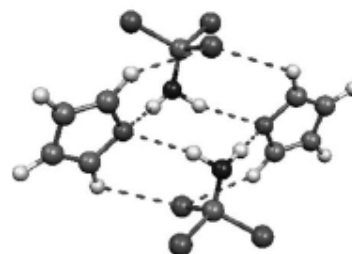
5 $-26.6 \text{ kcal mol}^{-1}$



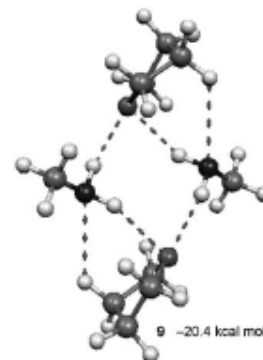
6 $-19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$



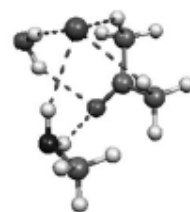
7 Original motif not preserved on minimization



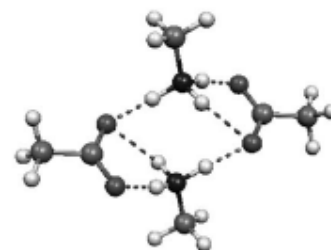
8 $-22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$



9 $-20.4 \text{ kcal mol}^{-1}$

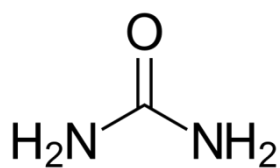
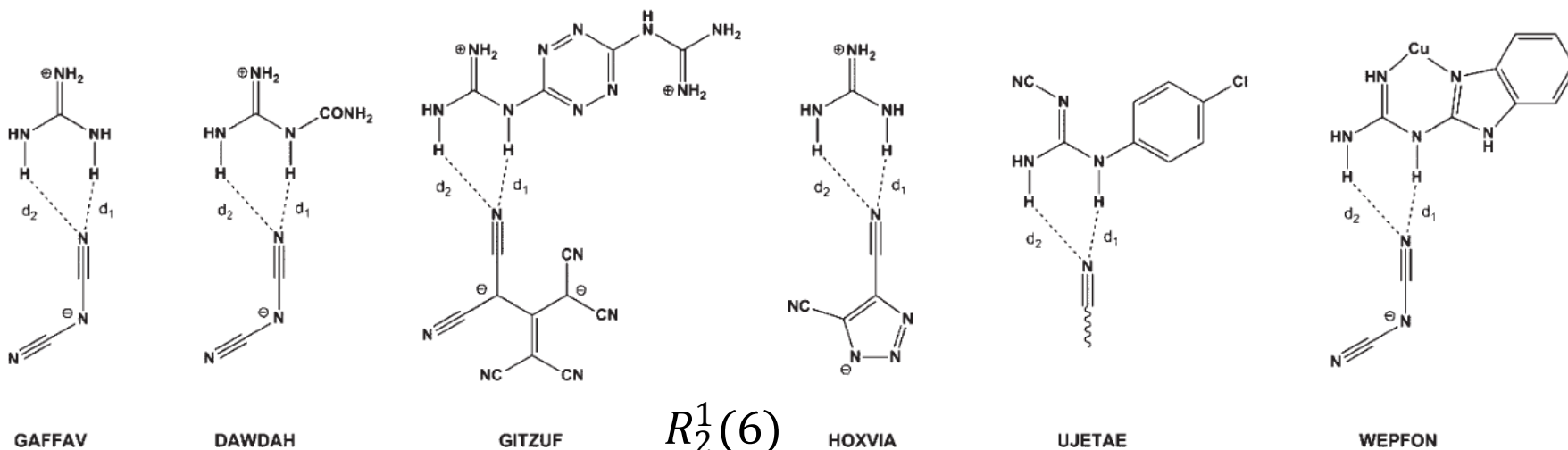
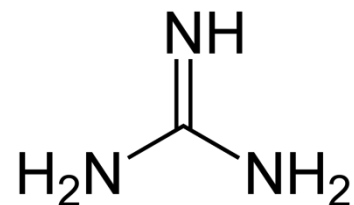


13 $-40.4 \text{ kcal mol}^{-1}$

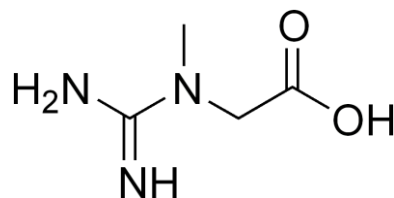


14 $-314.4 \text{ kcal mol}^{-1}$

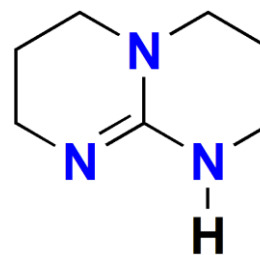
Wiązania wodorowe na bazie guanidyny



mocznik

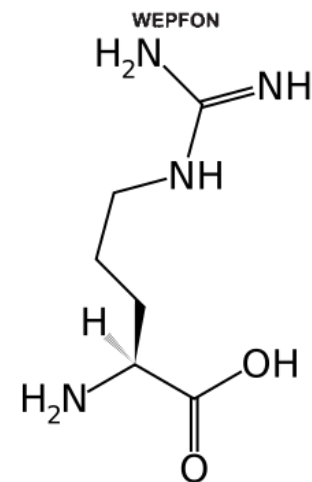


kreatyna

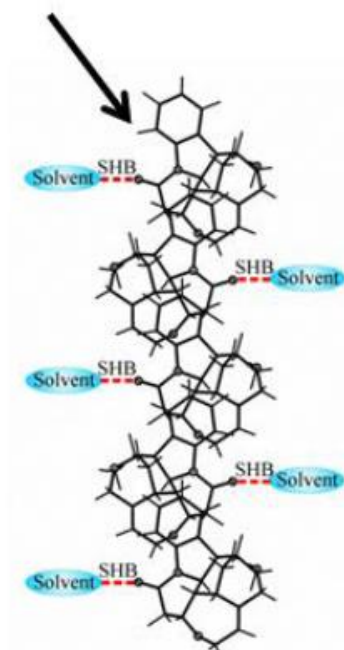


TBD

1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en



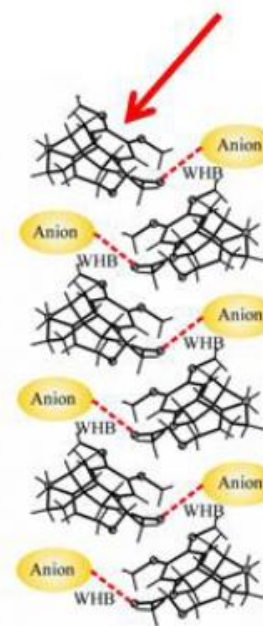
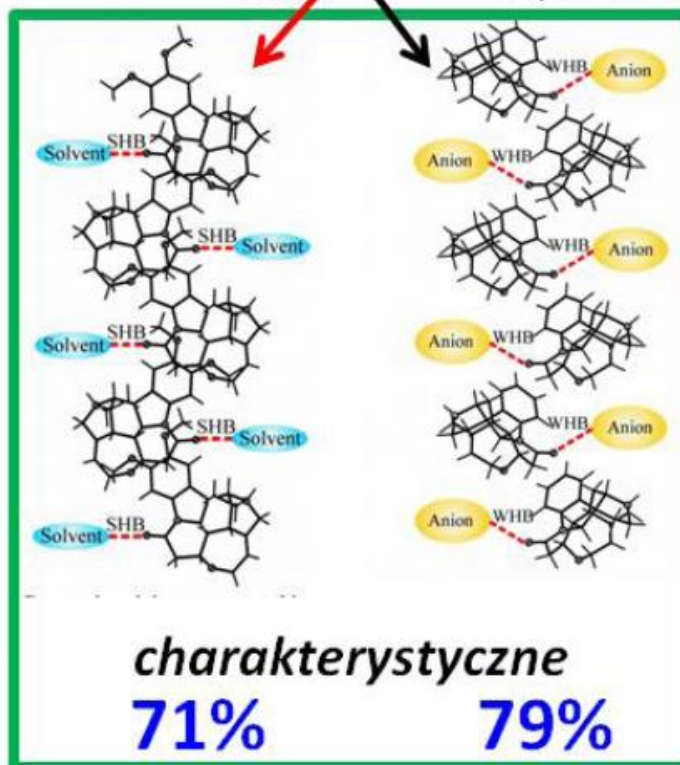
arginina



M. Sato, S. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
1989, 62, 3932-3938



brucyna $X = \text{OCH}_3$
strychnina $X = \text{H}$



A. Bialońska, Z. Ciunik,
CrystEngComm, 2010, 12, 2781;
A. Bialońska, Z. Ciunik,
CrystEngComm, 2013, 15, 6448.