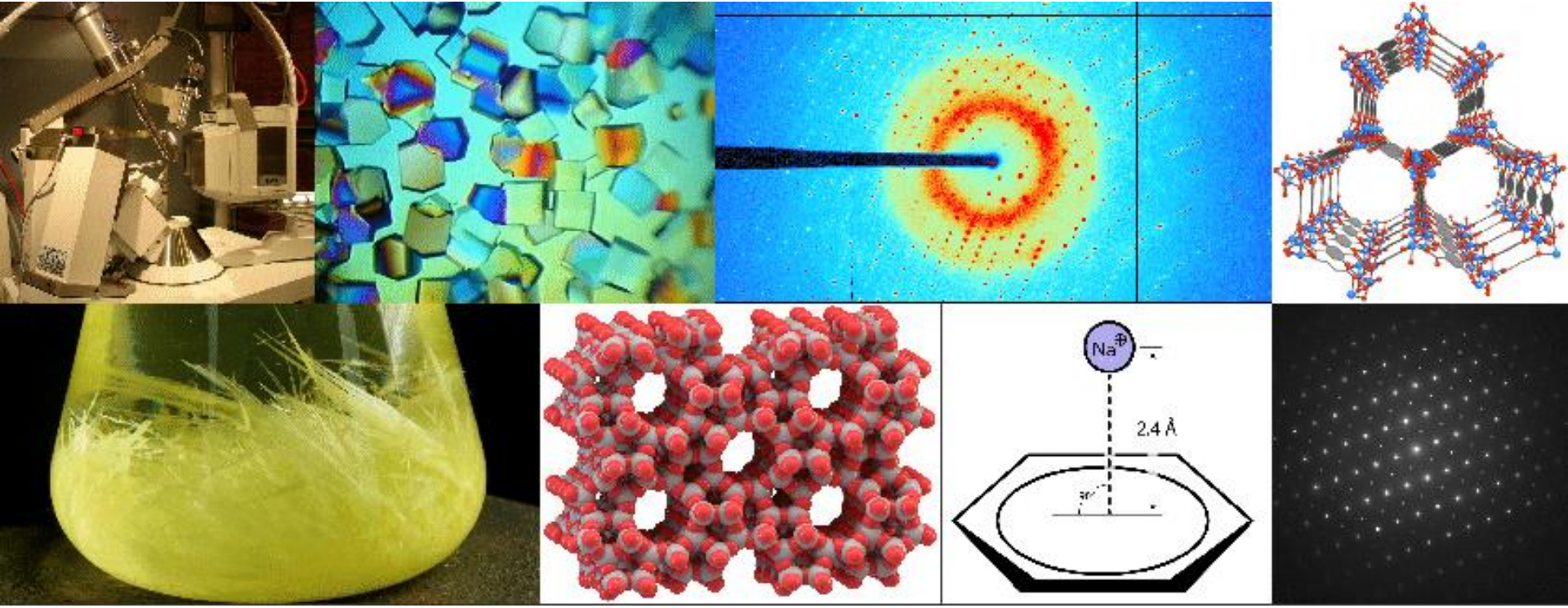


Materia Optativa de Grado y Postgrado | 2do CUATRIMESTRE 2021

CRISTALOGRAFÍA

Fundamentos y Aplicaciones

CLASE II

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA

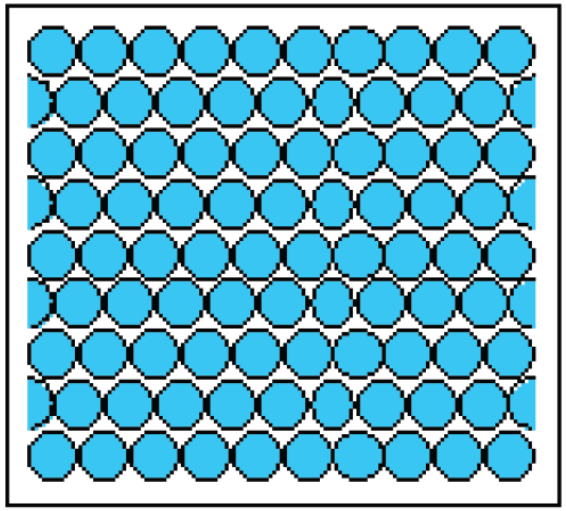
Estructura cristalina

¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

MOTIVACIÓN: Muchas de las **propiedades** de los materiales y compuestos químicos en general, son determinadas por la **disposición de los átomos en su estructura**. Esta disposición y la forma en la que están enlazados se denomina la **estructura cristalina**

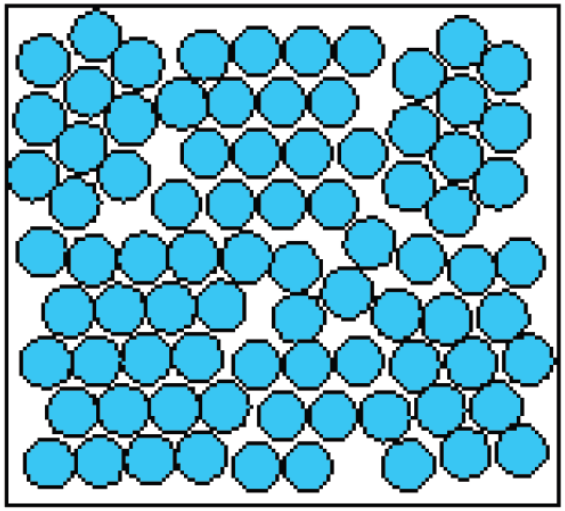
TIPO DE EMPAQUETAMIENTO EN SOLIDOS

MONOCRISTAL



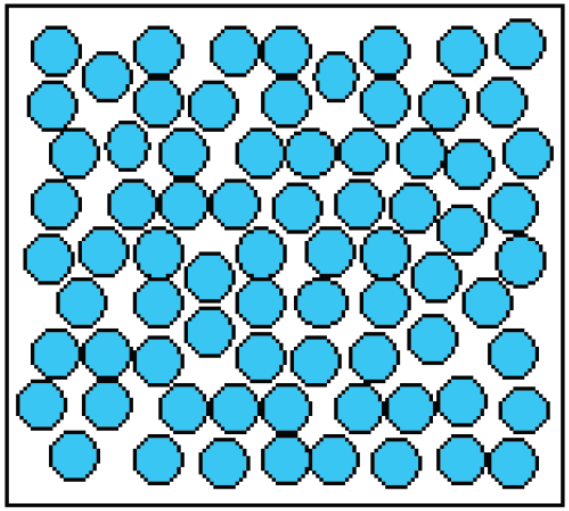
Empaquetamiento denso y regular

POLICRISTAL



Se observan dominios de empaquetamiento denso y de regular

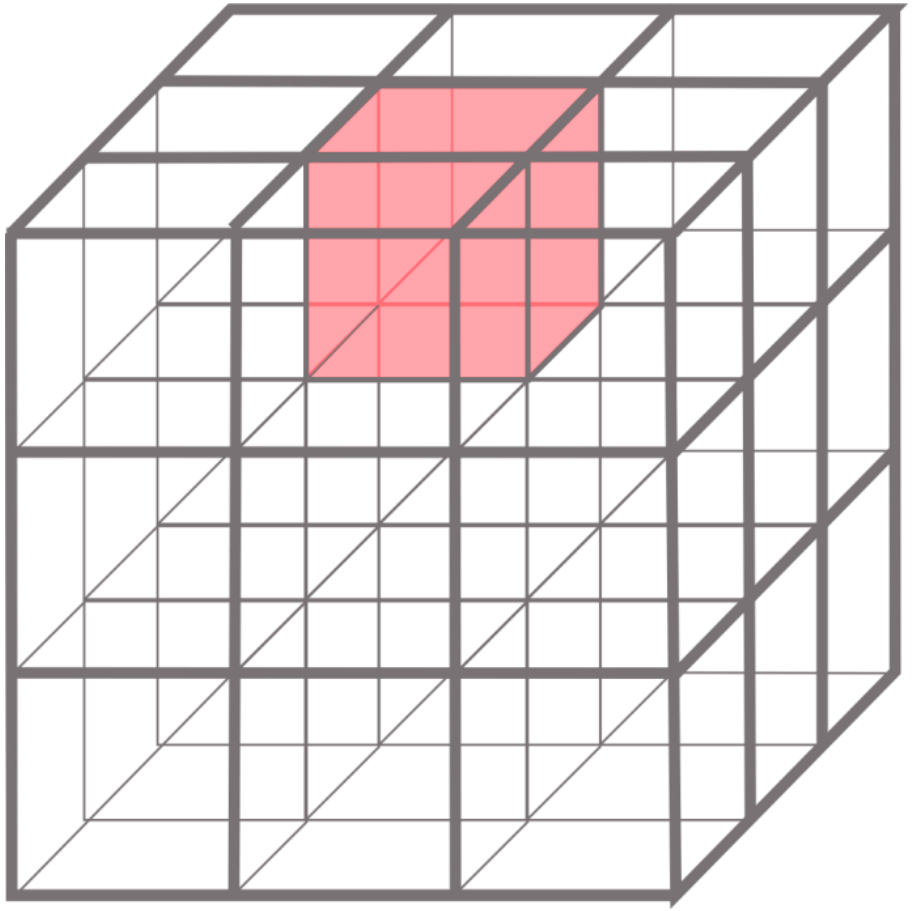
SOLIDO AMORFO



Empaquetamiento no denso, al azar

Estructura cristalina (repaso…)

CELDA UNIDAD: es el mínimo grupo de átomos (iónes o moléculas) que pueden generar todo el cristal por medio de la traslación de los mimos (más adelante lo veremos en mayor detalle y rigurosidad).



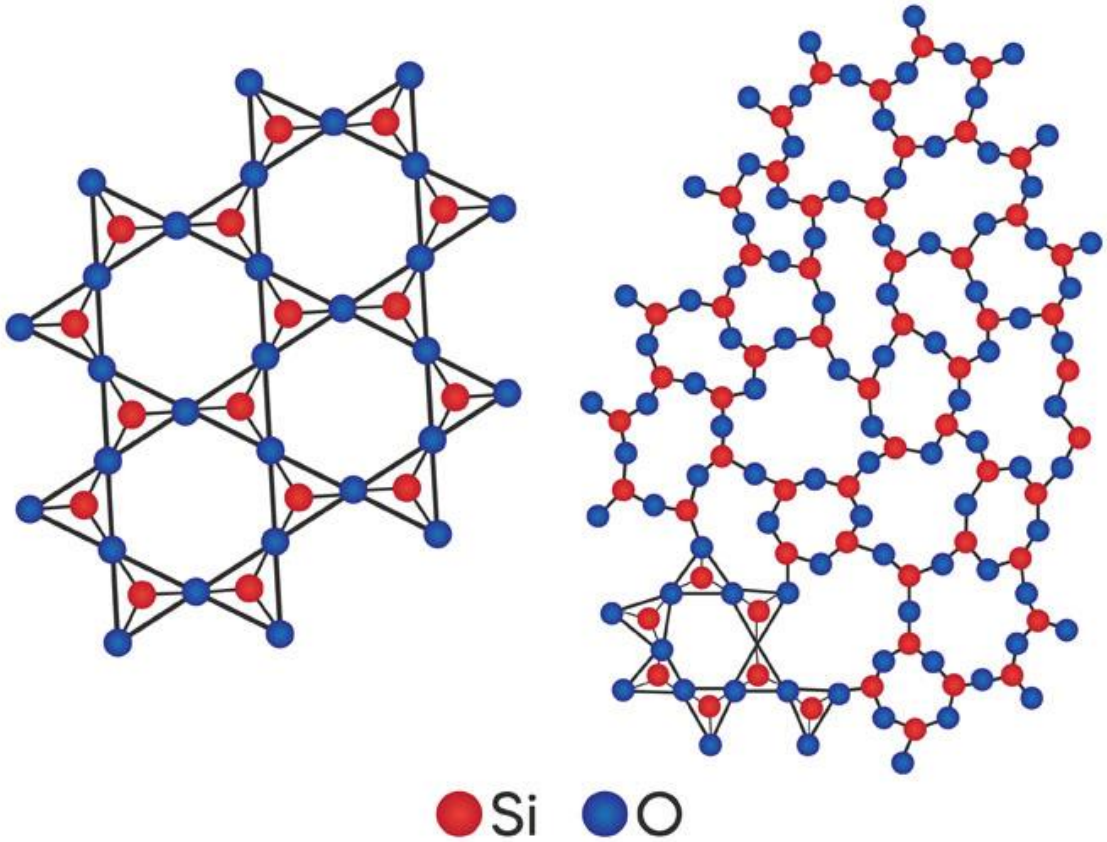
Estructura cristalina

¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

EJEMPLOS

SiO_2 cristalino
CUARZO

SiO_2 amorfo
VIDRIO



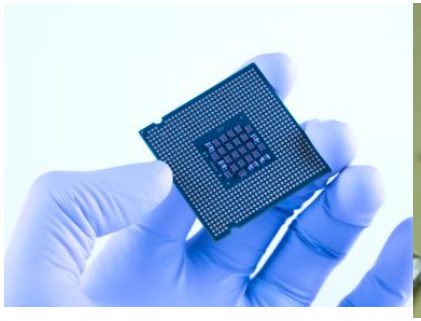
Estructura cristalina

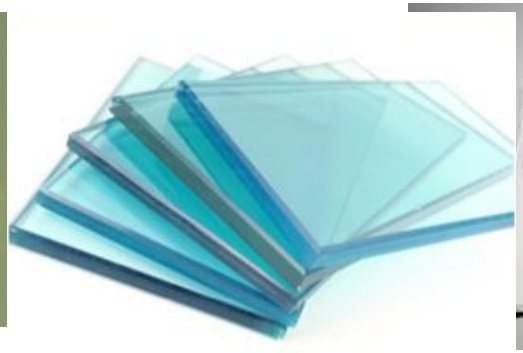
¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

EJEMPLOS

SiO_2 cristalino
CUARZO

SiO_2 amorfo
VIDRIO

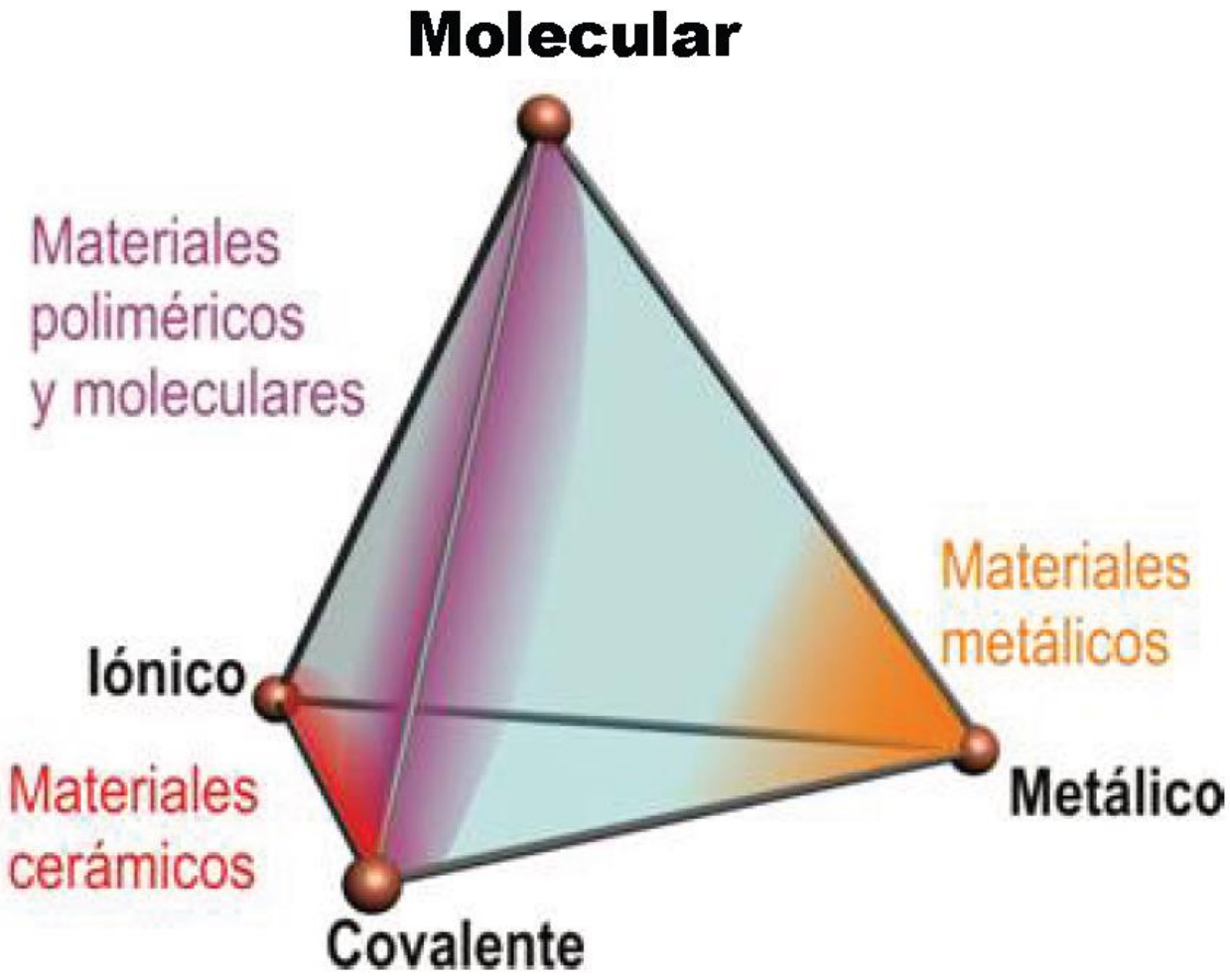




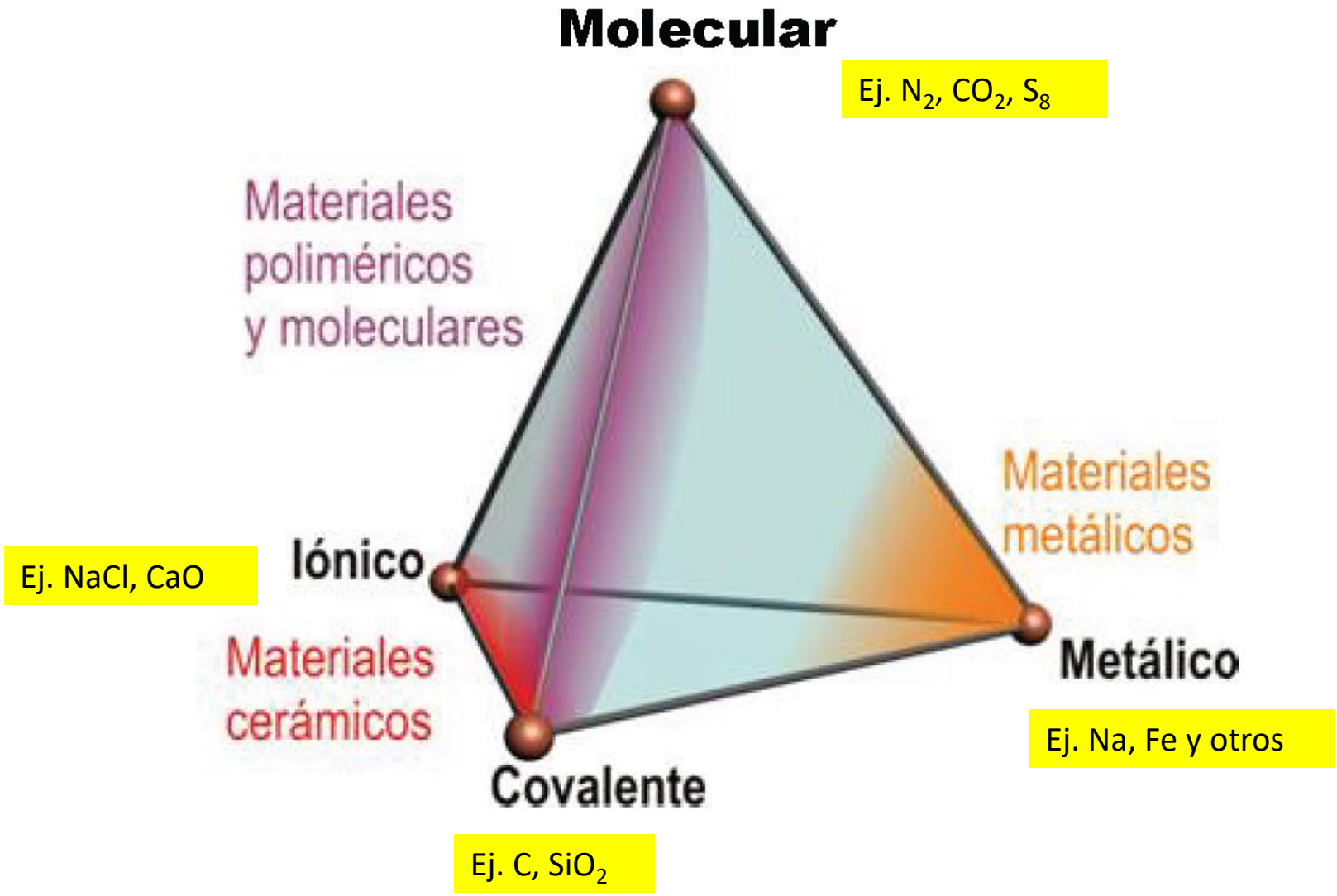
Diversas aplicaciones industriales:
- componentes ópticos
- componentes electrónicos
- Telefonía
- componentes de medición

Diversas aplicaciones (otras)

Tipos de sólidos cristalinos



Tipos de sólidos cristalinos



Tipos de sólidos cristalinos

ANALISIS COMPARATIVO

Bonding Type	*Substance*	*Bonding Energy* kJ/mol	*Melting Temperature* (°C)
Ionic	NaCl	640	801
	MgO	1000	2800
Covalent	Si	450	1410
	C (diamond)	713	>3550
Metallic	Hg	68	−39
	Al	324	660
	Fe	406	1538
	W	849	3410
van der Waals	Ar	7.7	−189
	Cl_2	31	−101
Hydrogen	NH_3	35	−78
	H_2O	51	0

Tipos de interacciones en cristales moleculares

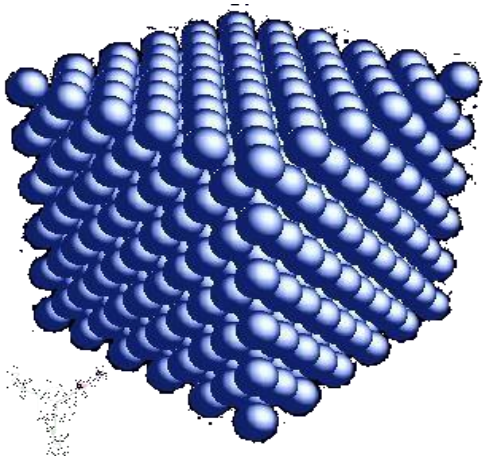
http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/MatlEng_201

Tipos de sólidos cristalinos

SOLIDOS CRISTALINOS METALICOS

- Estructuras cristalinas compuestas por átomos metálicos situados en la red cristalina y los electrones dispuestos libremente entre los mismos (característica principal de las propiedades de los metales)
- Tienden a estar empaquetados de forma densa. Esto es debido a:
  - típicamente, están compuestos por un solo tipo de átomo
  - todos los radios atómicos son iguales
  - las distancias interatómicas suelen ser relativamente pequeñas
  - las uniones metálicas son no direccionales
- Exhiben estructuras cristalinas simples.

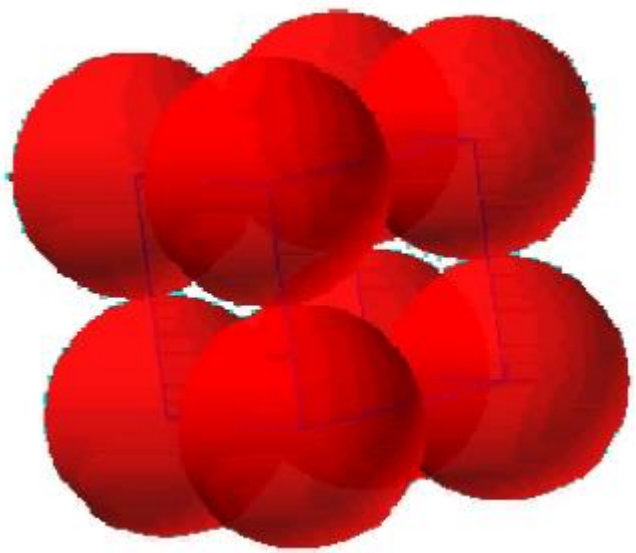
Estas son tres, que veremos a continuación…



Tipos de sólidos cristalinos

Estructura CUBICA SIMPLE (CS)

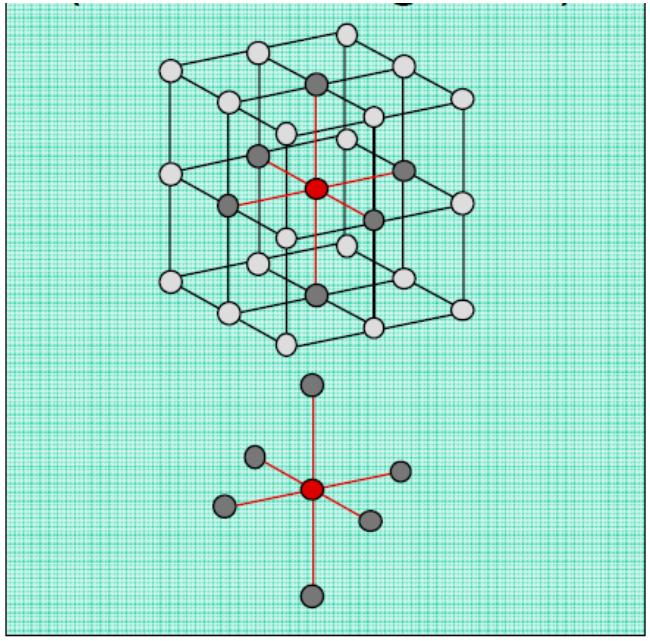
- Por el pobre empaquetamiento, no es tan común (solo la presenta el Po)
- El empaquetamiento está representado por la ubicación de los átomos: **vértices del cubo**



En un modelo de esferas rígidas, decimos que los átomos se están tocando en la dirección del empaquetamiento

#de COORDINACIÓN: 6

(# de vecinos más cercanos)



Tipos de sólidos cristalinos.

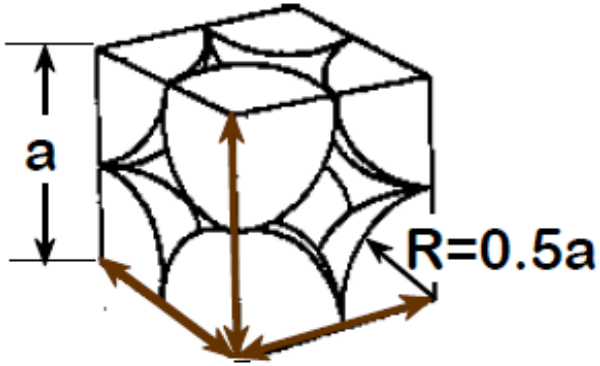
Estructura CUBICA SIMPLE (CS)

- Determinación del **FACTOR ATÓMICO DE EMPAQUETAMIENTO** suponiendo **MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS**

$$APF = \frac{\text{Volume of atoms in unit cell*}}{\text{Volume of unit cell}}$$

*assume hard spheres

- APF for a simple cubic structure = 0.52



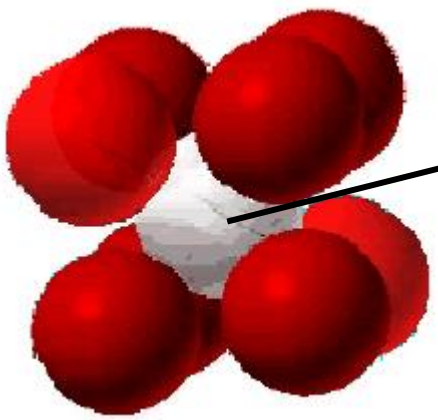
close-packed directions contains 8 x 1/8 = 1 atom/unit cell

$$APF = \frac{\frac{\text{atoms}}{\text{unit cell}} \cdot \frac{\text{volume}}{\text{atom}}}{\frac{\text{volume}}{\text{unit cell}}} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3}\pi(0.5a)^3}{a^3}$$

Tipos de sólidos cristalinos

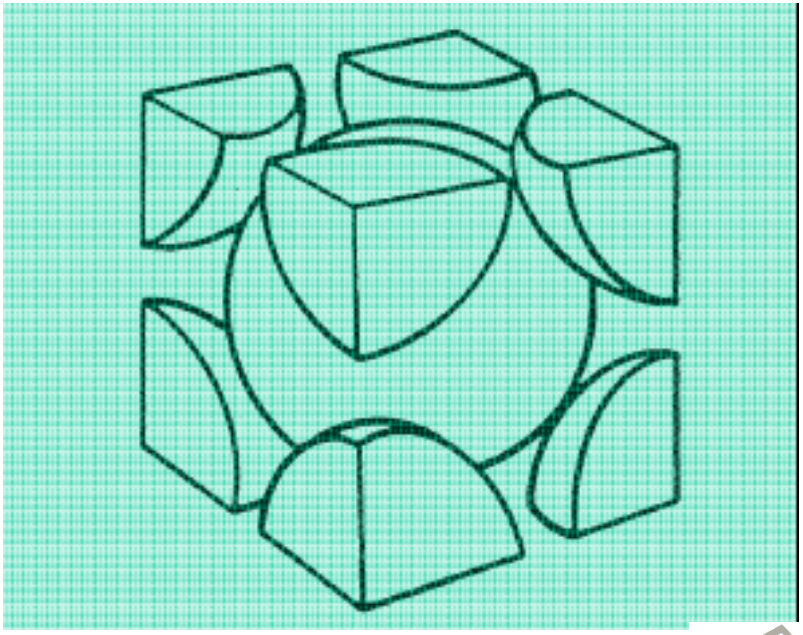
Estructura CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO (BCC)

- El empaquetamiento compacto está dado por las **diagonales del cubo**



Todos los átomos son iguales. El central está en otro color para que se entienda el empaquetamiento

#de COORDINACIÓN: 8
(# de vecinos más cercanos)



Tipos de sólidos cristalinos

Estructura CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO (BCC)

- APF for a body-centered cubic structure = 0.68

Adapted from Fig. 3.2, *Callister 6e.*

Close-packed directions:
length = 4R
$= \sqrt{3}\,a$

Unit cell contains:
1 + 8 x 1/8
= 2 atoms/unit cell

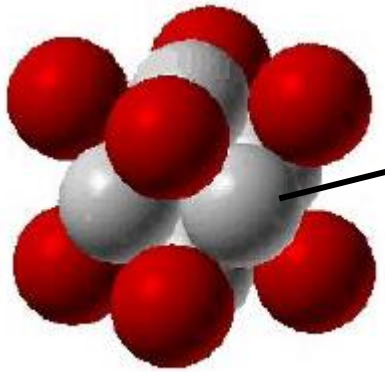
$$APF = \frac{\overbrace{2}^{\frac{\text{atoms}}{\text{unit cell}}} \overbrace{\frac{4}{3}\pi(\sqrt{3}a/4)^3}^{\frac{\text{volume}}{\text{atom}}}}{\underbrace{a^3}_{\frac{\text{volume}}{\text{unit cell}}}}$$

Tipos de sólidos cristalinos

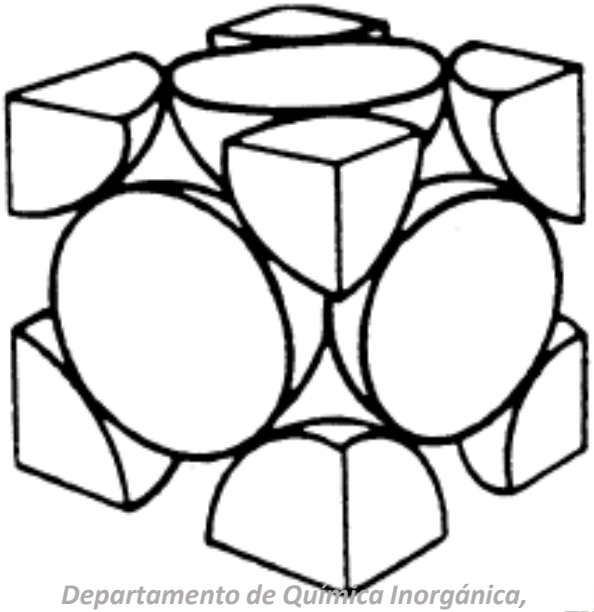
Estructura CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS (FCC)

- El empaquetamiento compacto está dado por las **diagonales de las caras del cubo**

#de COORDINACIÓN: 12
(# de vecinos más cercanos)



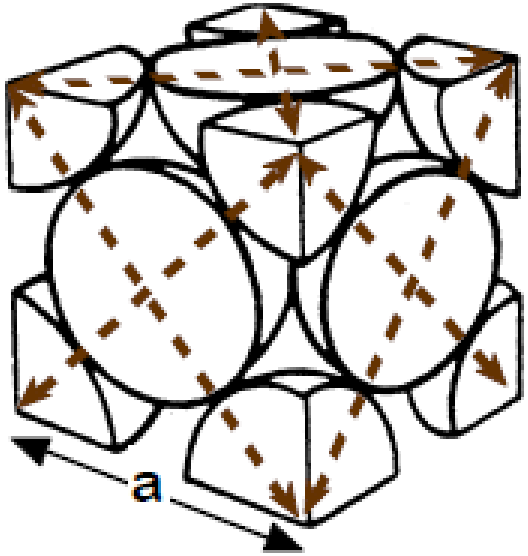
Todos los átomos son iguales. El central está en otro color para que se entienda el empaquetamiento



Tipos de sólidos cristalinos.

Estructura CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS (FCC)

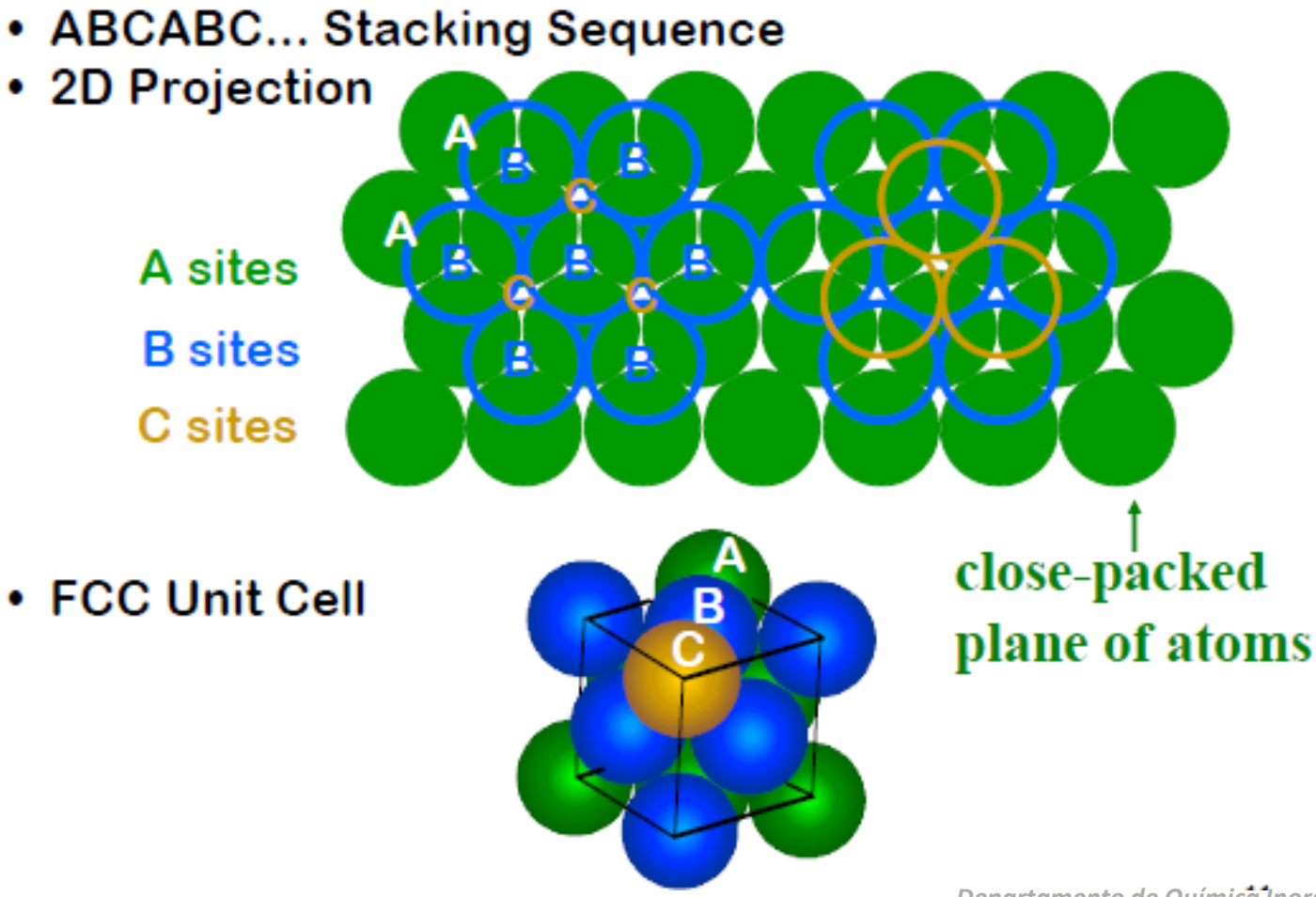
- APF for a body-centered cubic structure = 0.74



Tipos de sólidos cristalinos

Estructura CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS (FCC)

- SECUENCIA DE EMPAQUETAMIENTO: **ABCABCABC…**

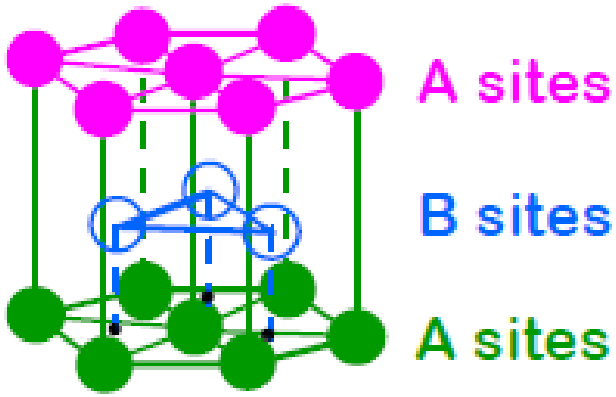


Tipos de sólidos cristalinos

EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO (HCP)

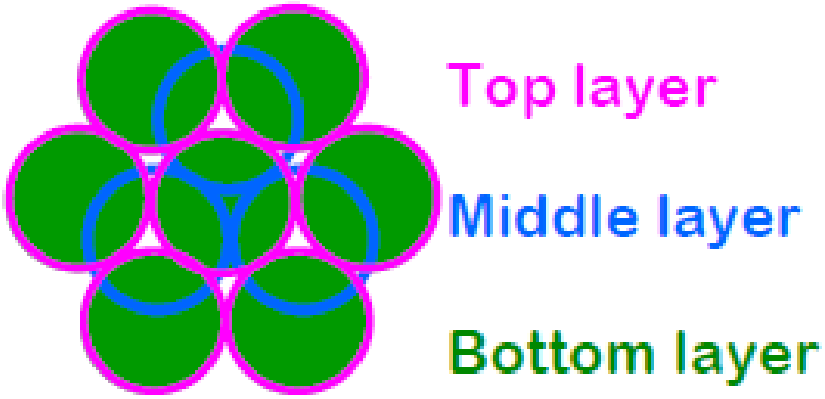
- SECUENCIA DE EMPAQUETAMIENTO`: ABABAB….

- ABAB… Stacking Sequence
- 3D Projection



Adapted from Fig. 3.3, *Callister 6e.*

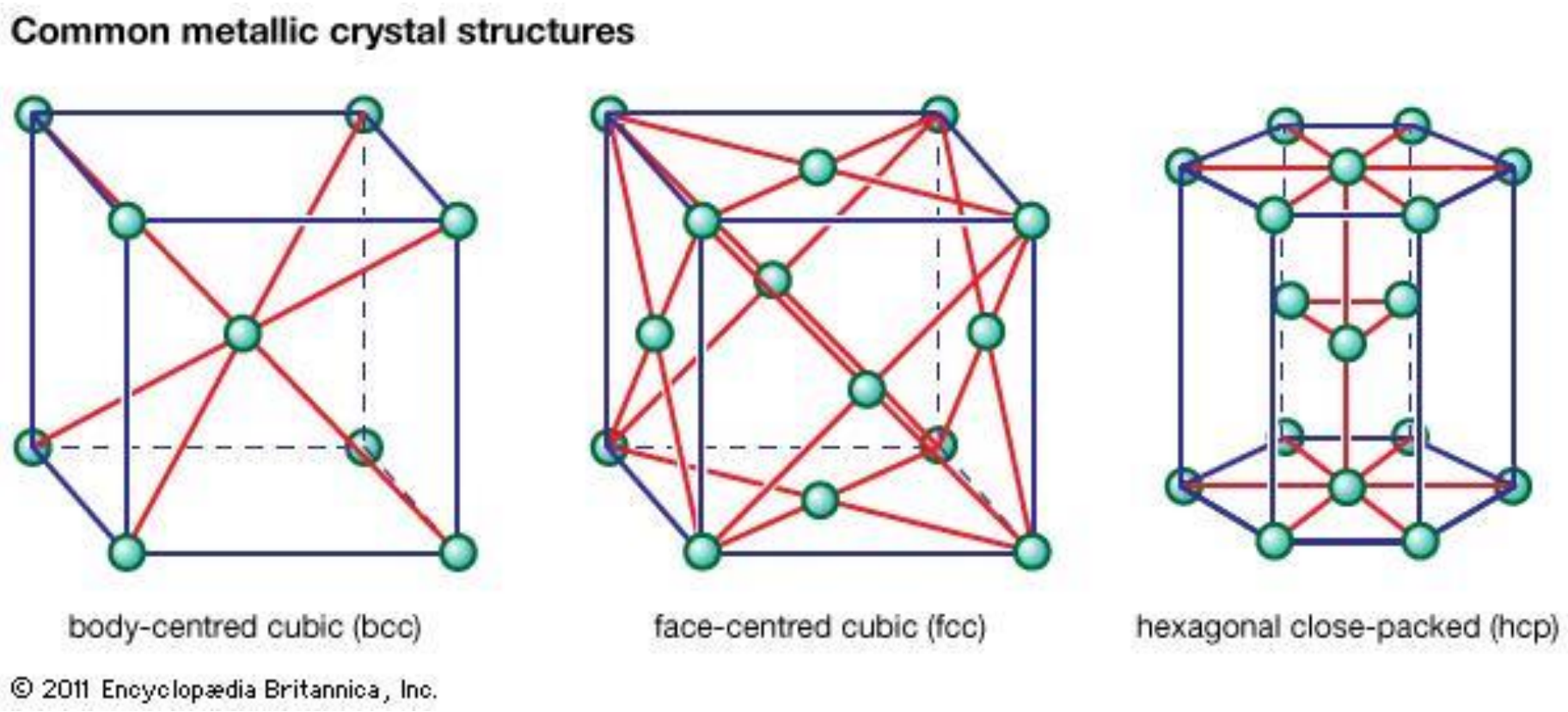
- 2D Projection



- Coordination # = 12
- APF = 0.74

Tipos de sólidos cristalinos

COMPARACIÓN DE LOS TRES TIPOS DE EMPAQUETAMIENTOS MÁS COMUNES EN SOLIDOS CRISTALINOS METÁLICOS (Y OTROS)



sólidos cristalinos

Definimos la densidad teórica (ρ)

atoms/unit cell

Atomic weight (g/mol)

$$\rho = \frac{n\,A}{V_c N_A}$$

Volume/unit cell (cm^3/unit cell)

Avogadro's number (6.023×10^{23} atoms/mol)

Example: Copper

Data from Table inside front cover of Callister (see next slide):

- crystal structure = FCC: 4 atoms/unit cell
- atomic weight = 63.55 g/mol (1 amu = 1 g/mol)
- atomic radius R = 0.128 nm (1 nm = 10^{-7}cm)

$V_c = a^3$; For FCC, $a = 4R/\sqrt{2}$; $V_c = 4.75 \times 10^{-23} cm^3$

Result: theoretical $\rho_{Cu} = 8.89$ g/cm^3

Compare to actual: $\rho_{Cu} = 8.94$ g/cm^3

sólidos cristalinos

Definimos la Densidad Lineal (LD) y la Densidad en un Plano (PD)

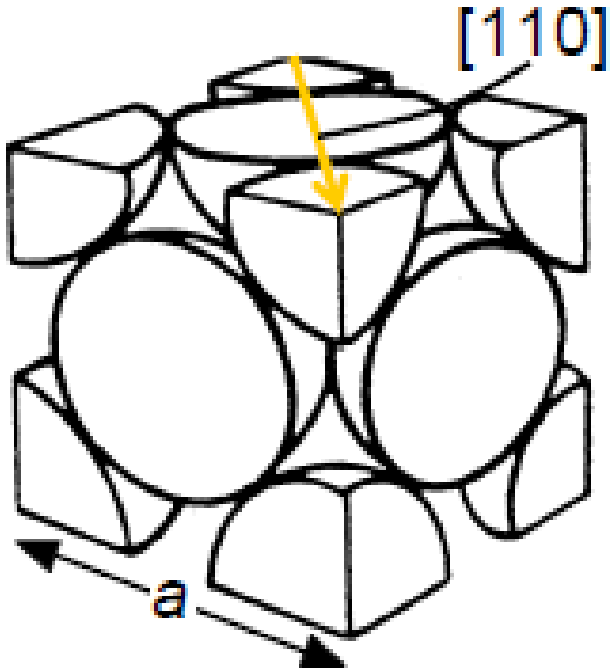
- Linear Density of Atoms ≡ LD = $\dfrac{\#\text{atoms}}{\text{Unit length of direction vector}}$

- Atomic planar density: number of atoms centered on a plane/area of plane

$$\text{Planar Density} = \frac{\#\text{atoms}}{\text{Area(2D repeat unit)}}$$

sólidos cristalinos

EJEMPLO de cálculo de Densidad Lineal (LD)



Linear density of Al in [110] direction

$a = 0.405$ nm

atoms

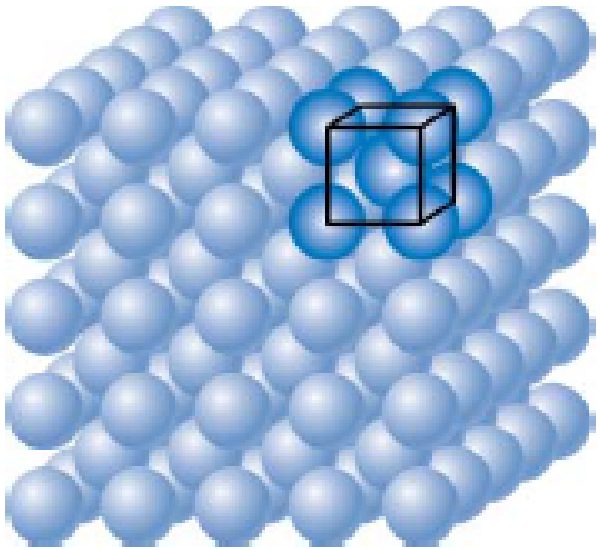
$$LD = \frac{2}{\sqrt{2}a} = 3.5\ \text{nm}^{-1}$$

length

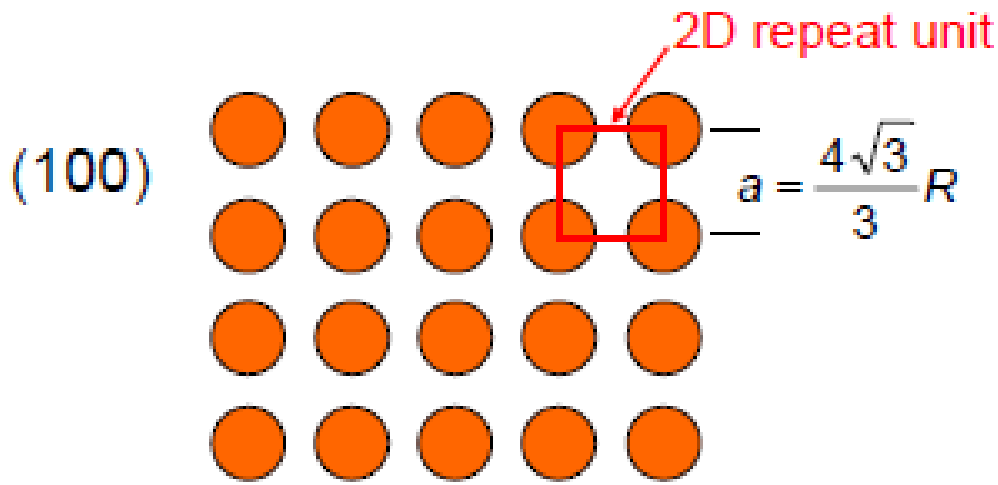
Sólidos cristalinos

EJEMPLO de cálculo de Densidad en un Plano (PD) (hierro)

Solution: At T < 912°C iron has the BCC structure.



Adapted from Fig. 3.2(c), *Callister 7e.*



Radius of iron R = 0.1241 nm

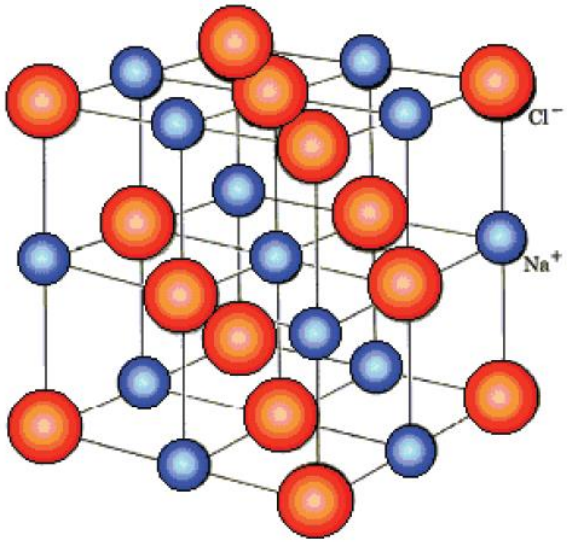
$$\text{Planar Density} = \frac{\dfrac{\text{atoms}}{\text{2D repeat unit}}}{\dfrac{\text{area}}{\text{2D repeat unit}}} = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{\left(\dfrac{4\sqrt{3}}{3}R\right)^2} = 12.1\,\frac{\text{atoms}}{\text{nm}^2} = \boxed{1.2 \times 10^{19}\,\frac{\text{atoms}}{\text{m}^2}}$$

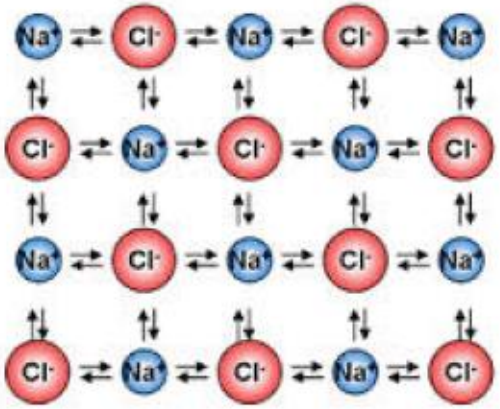
Tipos de sólidos cristalinos

SOLIDOS CRISTALINOS IONICOS

- Están compuestos por iones unidos mayoritariamente electrostáticamente con energías de unión fuertes (~ 1000 kJ/mol). No tienen direccionalidad
- Es así que pueden describirse como un ensamble de esferas rígidas (al igual que describimos a los sólidos metálicos) que tienden a ocupar el mínimo volumen para minimizar la energía al mismo tiempo.
- No hay electrones libres. En general son aislantes
- Se presentan en redes simples (como las descritas) y más complejas también

NaCl
FCC





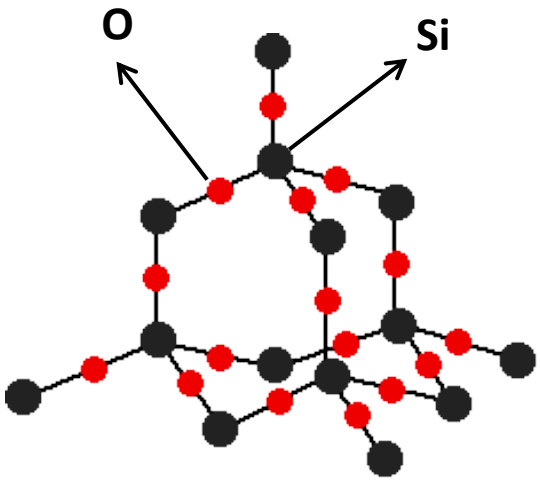
Otras FCC:
KCl, AgBr, KBr, PbS, MgO, FeO, .

VISITAR PARA MAS EJEMPLOS:
www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html

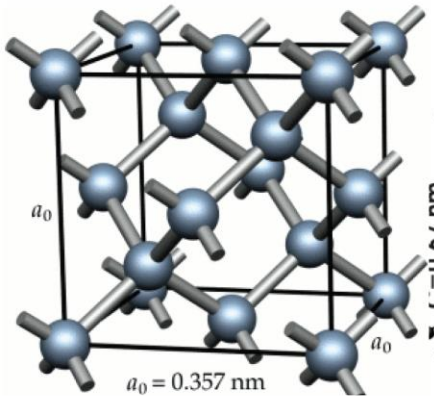
Tipos de sólidos cristalinos

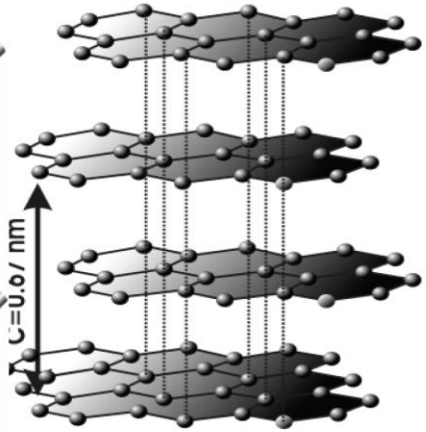
SOLIDOS CRISTALINOS COVALENTES

- Sólidos cristalinas donde los átomos que la componen se encuentran unidos mediante uniones covalentes. Las mismas se establecen por medio del aporte de electrones de los átomos involucrados en la unión (uniones químicas entre los átomos)



SiO_2 cristalino
CUARZO

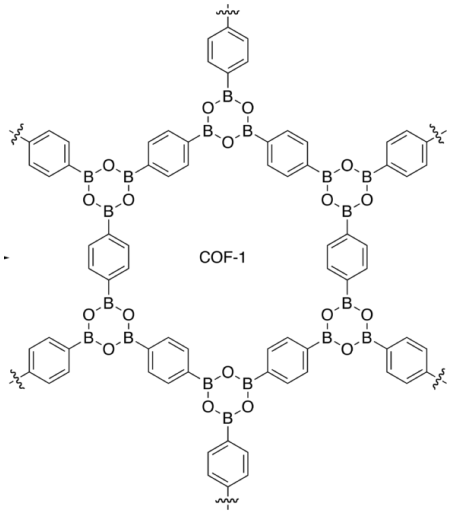




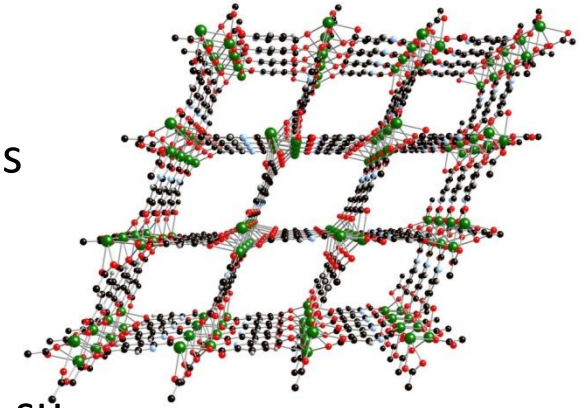
C DIAMANTE Y GRAFITO

Tipos de sólidos cristalinos

- **SOLIDOS CRISTALINOS COVALENTES MÁS COMPLEJOS. COFs: *"covalent organic frameworks".*** Estructuras cristalinas poliméricas orgánicas de 2 o 3 dimensiones construidas a partir de átomos livianos (H, B, C, N y O) unidos covalentemente. Bajo esta definición ´"actualizada" el grafito y diamante también podrían definirse como COFs.



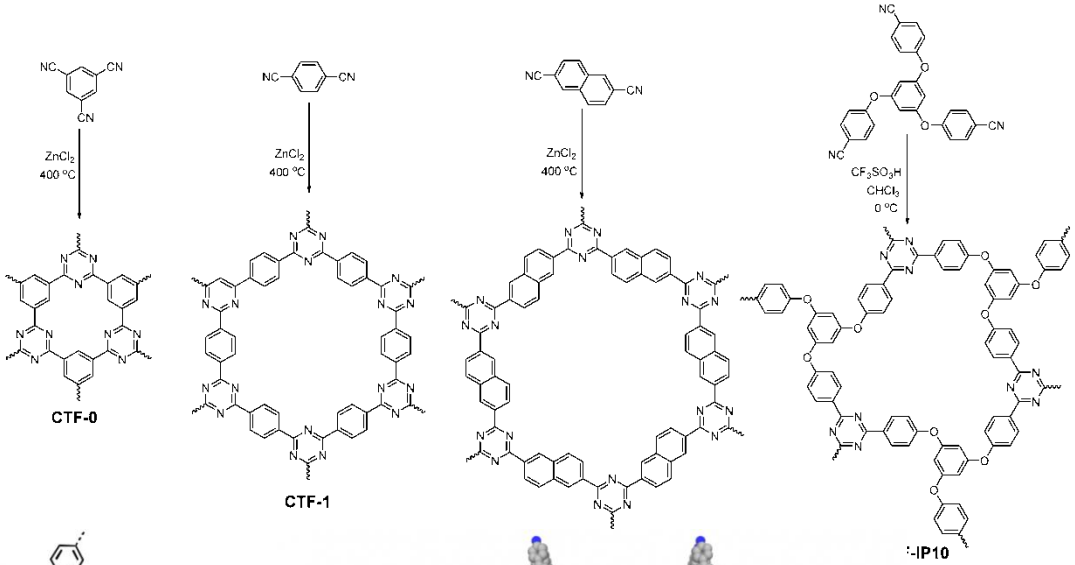
- **POLÍMEROS DE COORDINACIÓN.** Estructuras cristalinas poliméricas de 1, 2 o 3 dimensiones, que involucran principalmente uniones de coordinación. Están construidas a partir de iones metálicos o clústeres metálicos unidos por ligandos orgánicos unidos a centros metálicos mediante uniones de coordinación. Una subclase de este tipo de sólidos son las MOFs: *"metal organic frameworks",* las mismas son polímeros de coordinación pero que presentan potenciales huecos en su estructura.

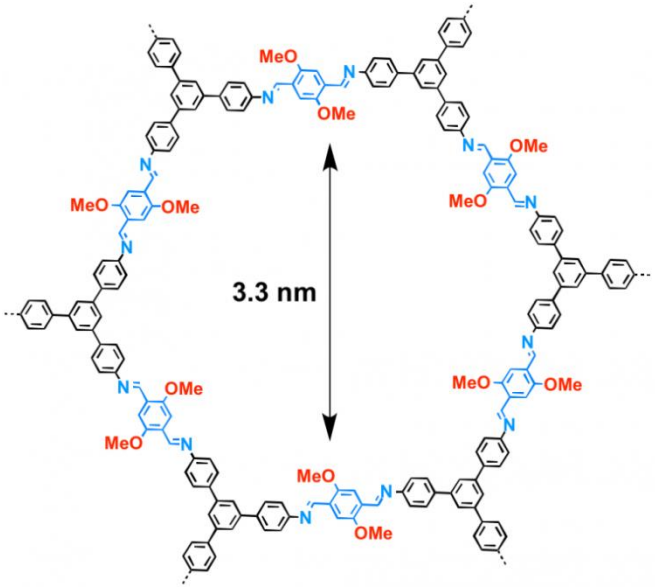


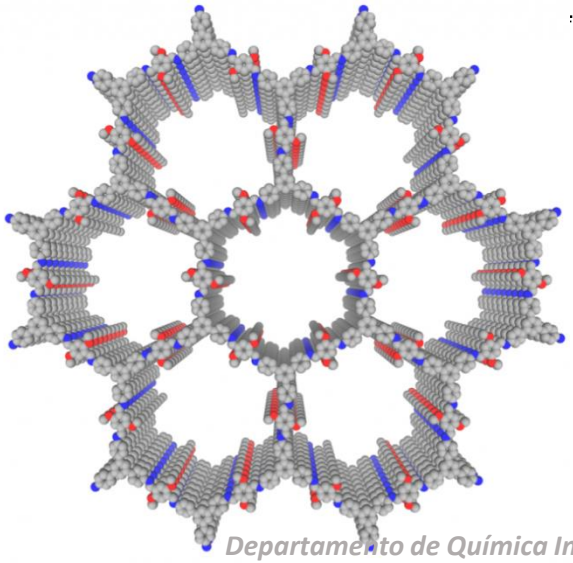
Tanto las MOFs como COFs presentan un gran número de aplicaciones

Tipos de sólidos cristalinos

- **SOLIDOS CRISTALINOS COVALENTES MÁS COMPLEJOS. COFs 2D**

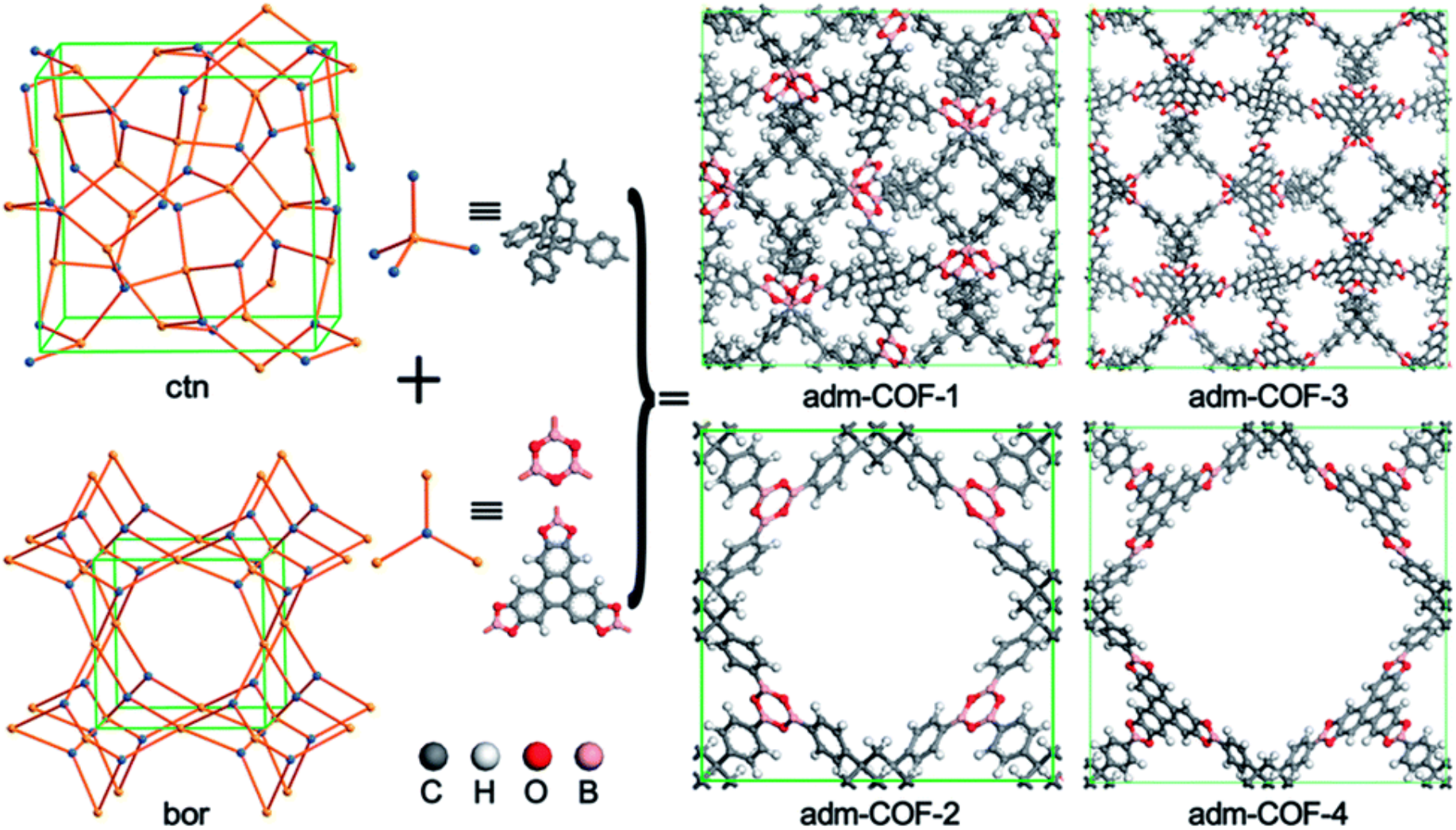






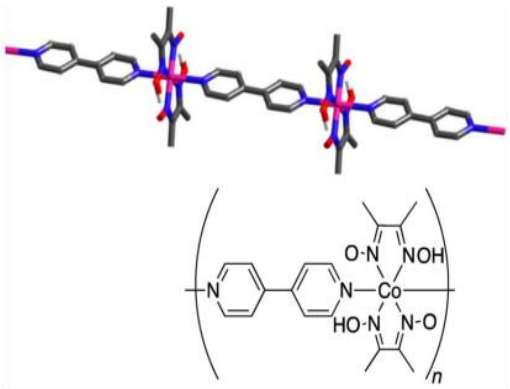
Tipos de sólidos cristalinos

- **SOLIDOS CRISTALINOS COVALENTES MÁS COMPLEJOS. COFs 3D**

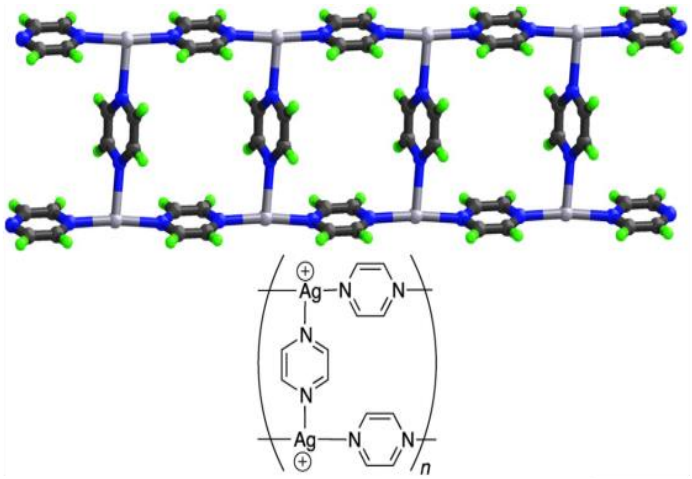


Tipos de sólidos cristalinos

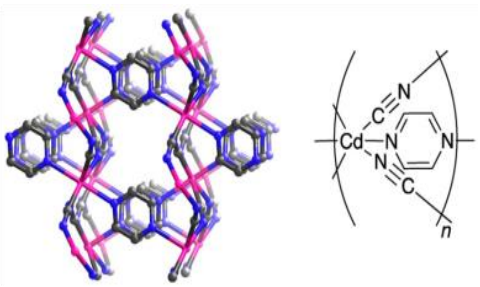
- **POLÍMEROS DE COORDINACIÓN.**



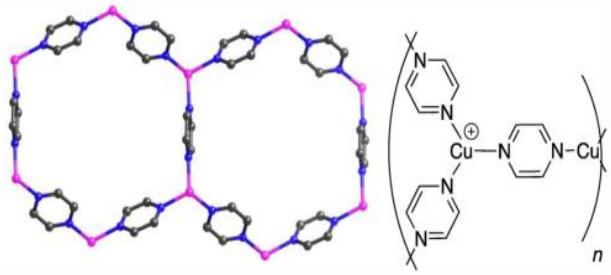
POLIMERO DE COORDINACION 1D



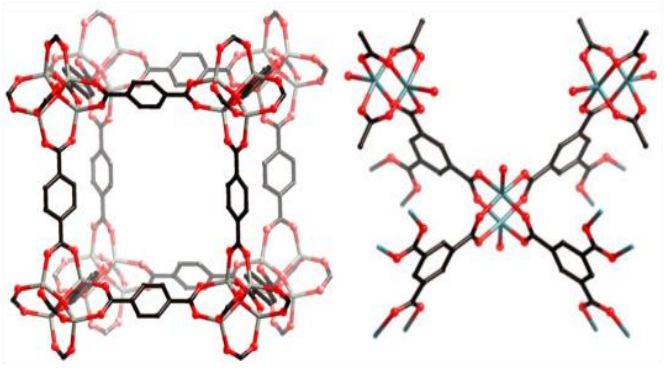
RED DE COORDINACION



RED DE COORDINACION



MOF que puede definirse también como un PC 2D



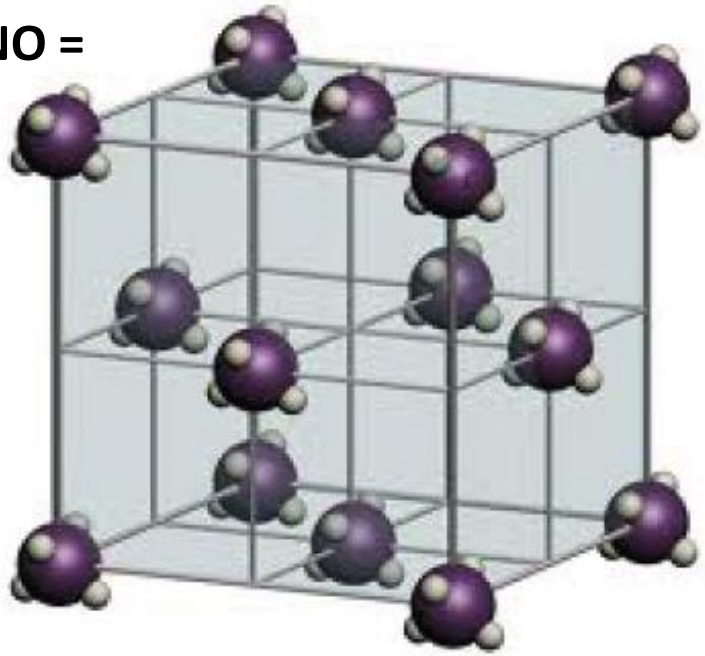
MOF

Tipos de sólidos cristalinos

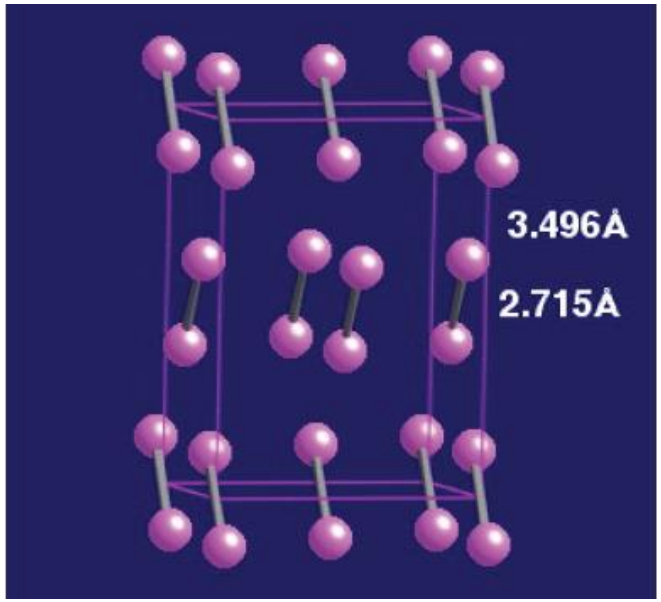
SOLIDOS CRISTALINOS MOLECULARES

- Sólidos cristalinas en los cuales es posible reconocer las moléculas individuales (formadas a su vez por átomos UNIDOS COVALENTEMENTE)
- Las moléculas en el sólido cristalina se encuentran interactuando a través de interacciones NO COVALENTES, como son las interacciones de van del Waals, uniones hidrógeno, uniones halógeno, interacciones π (las veremos en mayor detalle más adelante)

METANO = CH_4



IODO = I_2



Interacciones intermoleculares en sólidos

SOLIDOS CRISTALINOS MOLECULARES. Interacciones intermoleculares

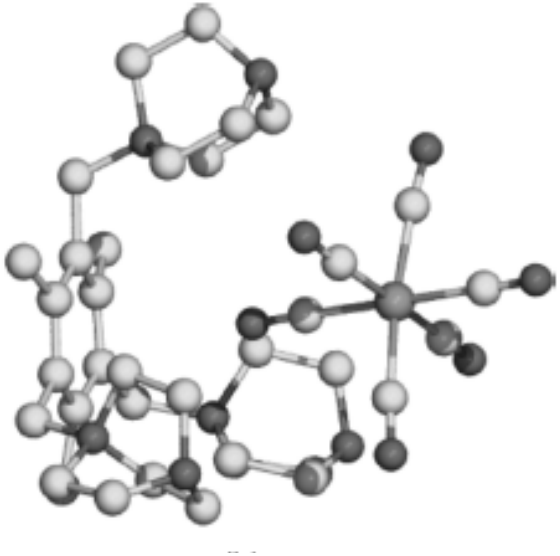
Intermolecular

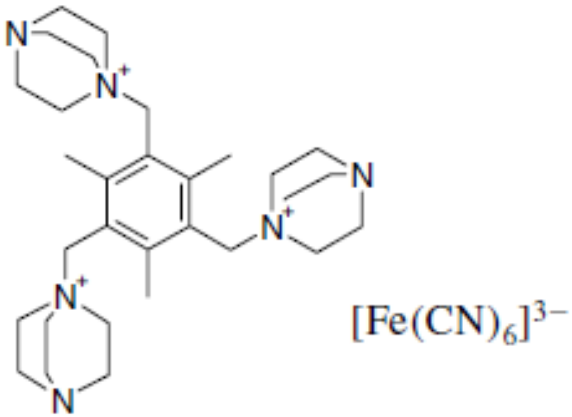
Force	Model	Energy (kJ/mol)	Example
Ion-dipole		40–600	$Na^+ \cdots O(H)_2$
H bond		10–40	$:\ddot{O}(H)-H \cdots :\ddot{O}(H)-H$
Dipole-dipole		5–25	I—Cl····I—Cl
Ion–induced dipole		3–15	$Fe^{2+} \cdots O_2$
Dipole–induced dipole		2–10	H—Cl····Cl—Cl
Dispersion (London)		0.05–40	F—F····F—F

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones ion-ion

La unión iónica es comparable en energía con la unión covalente (100–350 kJ mol^{-1}), si bien pensar que las interacciones presentes en la red de NaCl como "interacciones supramoleculares" es erróneo, sirve para entender la naturaleza de las interacciones iónicas en otros compuestos.

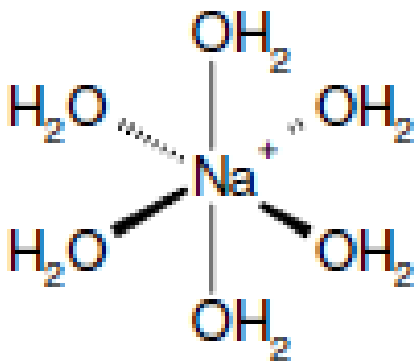




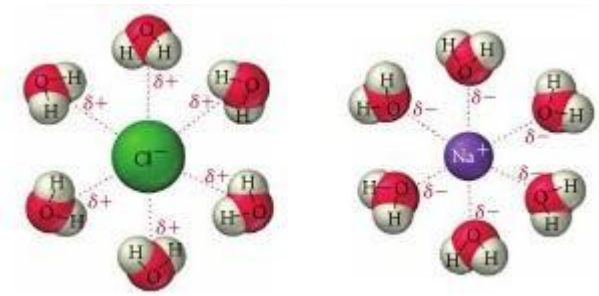
Interacciones intermoleculares en sólidos

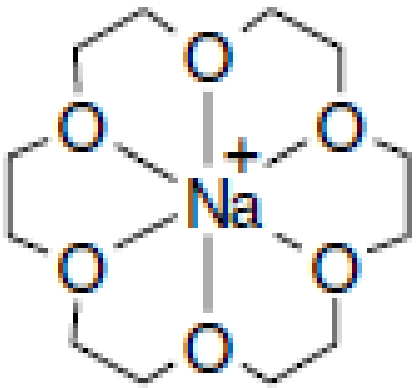
Interacciones ion-dipolo

Interacción entre un ión y el dipolo de una molécula



Ejemplo de solvatación de iones
Caso extremo: hidrólisis de la molécula de agua





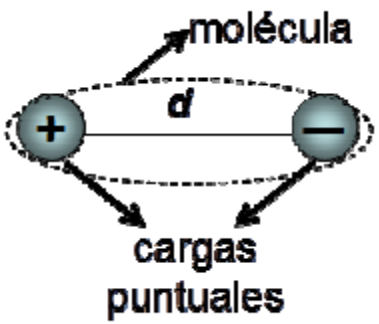
Complejo: éter corona-Na^+

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones dipolo-dipolo

Las moléculas tienen forma y tamaño, la densidad de electrones no se distribuye homogéneamente y a las distancias de interacción no podemos considerarlas cargas puntuales.

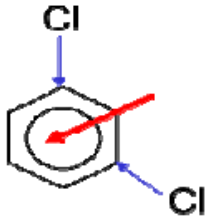
Las interacciones es que las moléculas pueden ser representadas por **dipolos eléctricos**, es decir, un par que contiene dos cargas puntuales iguales pero de signo contrario, separadas a una distancia *d*.



EJEMPLO

Diclorobenceno: Hay dos enlaces Cl-C polares. El valor del momento dipolar depende de la posición de los átomos de Cl en la molécula. El momento dipolar neto depende de la posición relativa de los átomos de Cl en la molécula.

$\mu = 0$



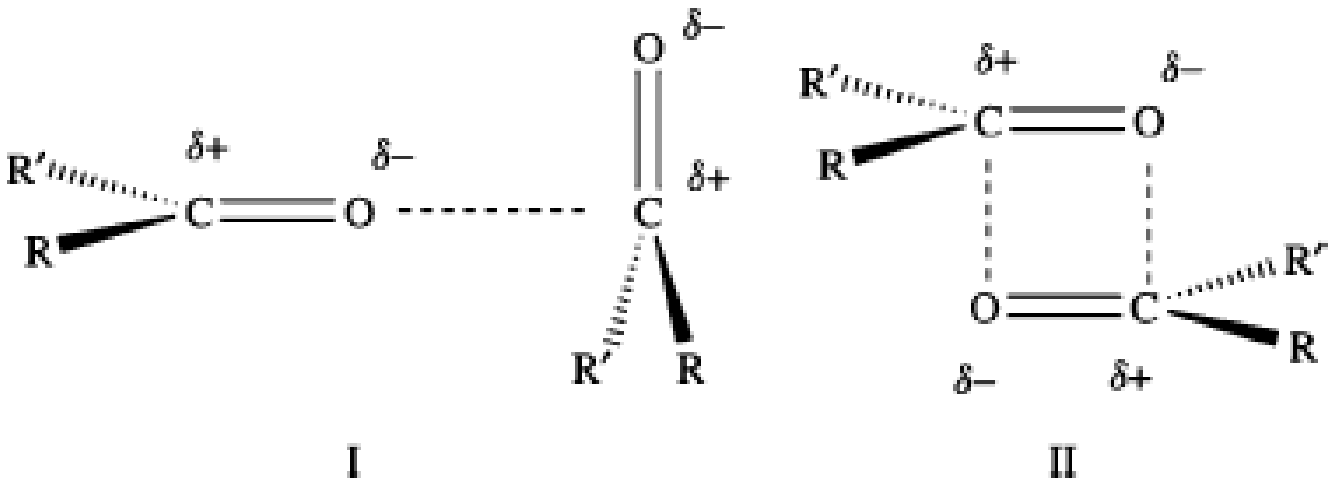
$\mu \neq 0$

μ: momento dipolar

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones dipolo-dipolo – Otros ejemplos

Interacción entre dos moléculas con momento dipolar permanente (dos moléculas polares)

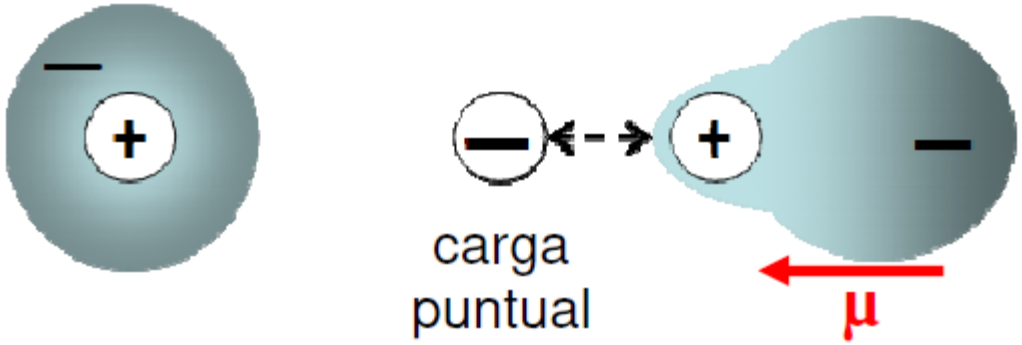


Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones dipolo inducido

Hasta ahora hemos considerado que las distintas interacciones presentes en la materia son de naturaleza eléctrica, lo cual es esperable dado que los componentes fundamentales de la materia son cargas positivas (núcleos) y negativas (electrones).
Para el caso de moléculas no polares como N_2 o átomos como He, ¿no habrá interacción posible entre dos de ellas?

Tomemos una distribución de cargas cualquiera en una molécula (o en un átomo), con zonas positivas y zonas negativas, y analicemos su interacción con una carga puntual ajena a la misma.

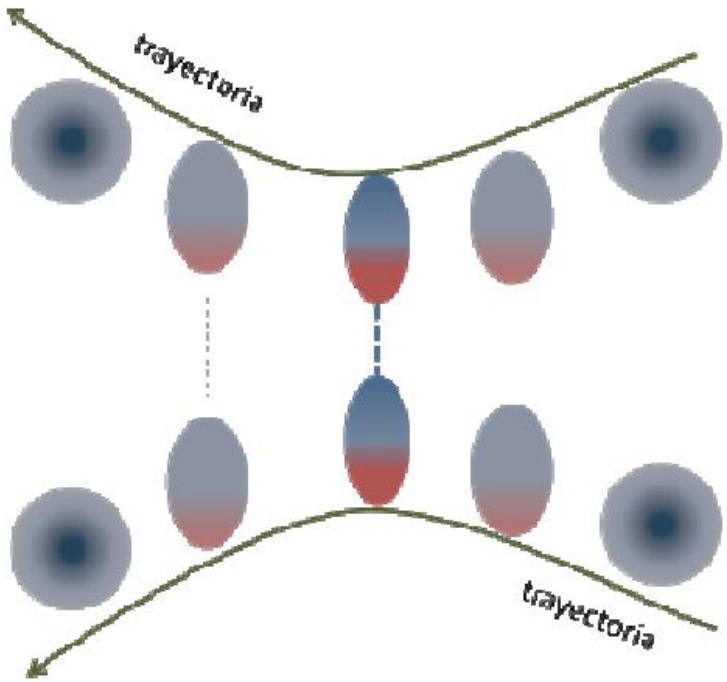


La distribución de cargas se acomoda así a la perturbación ejercida por la carga puntual. **La distribución se polariza.**

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones dispersivas (o de London, o de Van der Waals)

En un sistema de moléculas, sean polares o no polares, siempre hay distorsiones de las nubes electrónicas moleculares inducidas por la presencia de otras y se establecen interacciones entre ellas debido a la **formación de dipolos transitorios porque varían con el tiempo.**

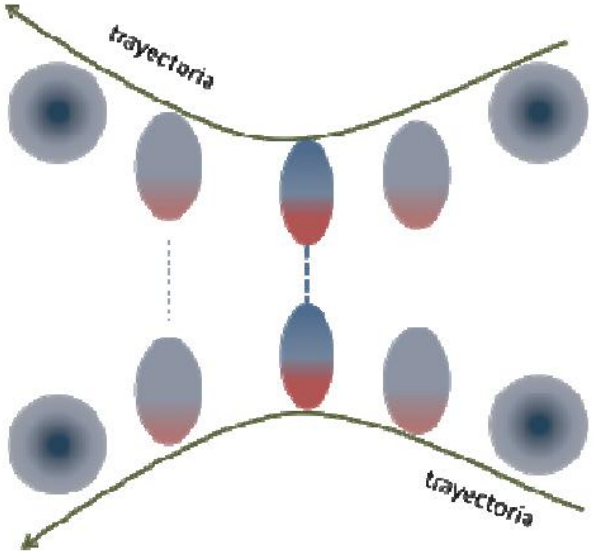


Deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra.

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones dispersivas (o de London, o de Van der Waals)

Las interacciones de dispersión son de **corto alcance** y son las responsables de la agregación de moléculas que no poseen cargas ni momentos dipolares permanentes. Las interacciones dispersivas son particularmente importantes cuando las moléculas tienen **electrones deslocalizados**, como los electrones π en los anillos bencénicos. Cuanto más grande es una molécula (mayor volumen molar), más polarizable es, debido a que hay más electrones distribuidos en una región mayor del espacio y por lo tanto las interacciones dispersivas son más fuertes.

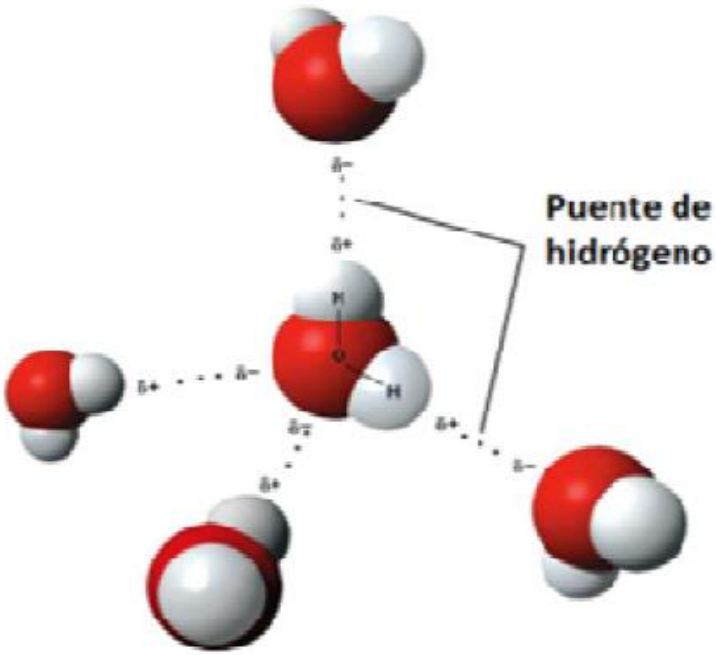


Deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra.

Interacciones intermoleculares en sólidos

Puente de Hidrógeno

En una molécula polar, o en una región polar de la misma, que posee átomos de **hidrógeno**, estos átomos (de pequeño tamaño y baja polarizabilidad) concentran una alta densidad de carga positiva. Si la molécula **contiene átomos con alta densidad de carga negativa** (X), se establecerá una interacción fuerte entre H y X.



La direccionalidad OH…O no es permanente ya que en el líquido las moléculas se están moviendo constantemente.

Pero en un cristal….. solvatos

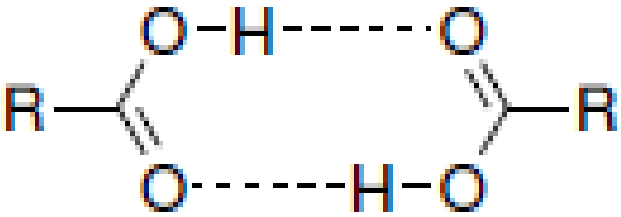
Interacciones intermoleculares en sólidos

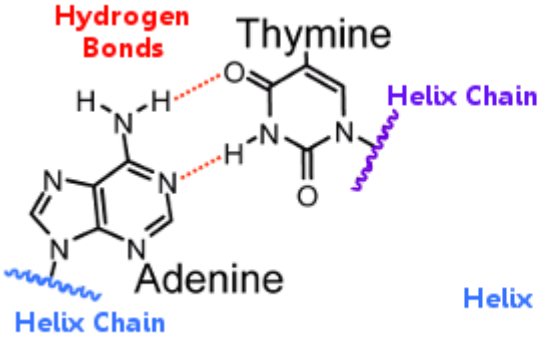
Interacciones de unión Hidrógeno

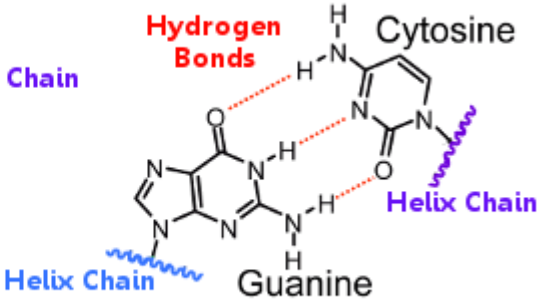
Interacción que genera un efecto muy importante en las propiedades de los sólidos cristalinos.

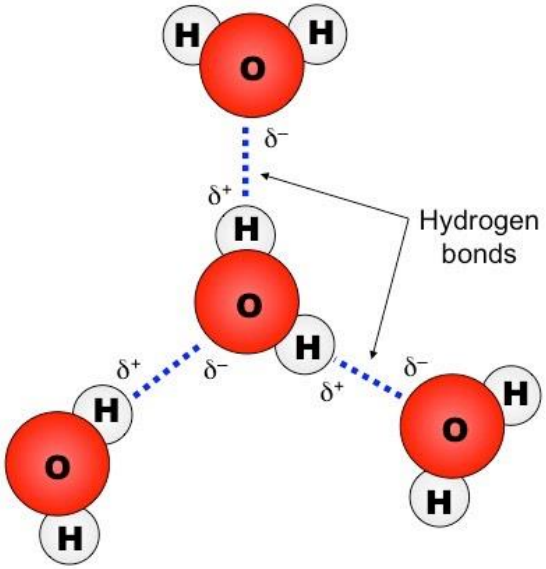
Las uniones H se representan como: D–H··A

Involucran un átomo de H unido a un átomo electronegativo como O o N (átomo donor D) y a un átomo aceptor (A) de electronegatividad similar al átomo donor con un par de electrones libres.









Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones de unión Hidrógeno

Table 1.5 Properties of hydrogen bonded interactions (A–H = hydrogen bond acid, B = hydrogen bond base).

	Strong	Moderate	Weak
A—H ··· B interaction	Mainly covalent	Mainly electrostatic	Electrostatic
Bond energy (kJ mol^{-1})	60–120	16–60	<12
Bond lengths (Å)			
H ··· B	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
A ··· B	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Bond angles (°)	175–180	130–180	90–150
Relative IR vibration shift (stretching symmetrical mode, cm^{-1})	25%	10–25%	<10%
^{1}H NMR chemical shift downfield (ppm)	14–22	<14	?
Examples	Gas phase dimers with strong acids/bases	Acids	Minor components of bifurcated bonds
	Proton sponge	Alcohols	C—H hydrogen bonds
	HF complexes	Biological molecules	O—H ··· π hydrogen bonds

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones de unión Hidrógeno

Tabla 1: Energía calculada en kcal/mol, considerando dímeros en fase gas

Tabla 2. Tabla muy útil para el análisis general

Table 2. Strong, moderate, and weak hydrogen bonds following the classification of Jeffrey.[6] The numerical data are guiding values only.

	Strong	Moderate	Weak
interaction type	strongly covalent	mostly electrostatic	electrostat./ dispers.
bond lengths [Å]			
H···A	1.2–1.5	1.5–2.2	> 2.2
lengthening of X–H [Å]	0.08–0.25	0.02–0.08	< 0.02
X–H versus H···A	X–H ≈ H···A	X–H < H···A	X–H ≪ H···A
X···A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	> 3.2
directionality	strong	moderate	weak
bond angles [°]	170–180	> 130	> 90
bond energy [kcal mol^{-1}]	15–40	4–15	< 4
relat. IR shift $\Delta\tilde{\nu}_{XH}$ [cm^{-1}]	25 %	10–25 %	< 10 %
^{1}H downfield shift	14–22	< 14	

Table 1. Calculated hydrogen bond energies in kcal/mol

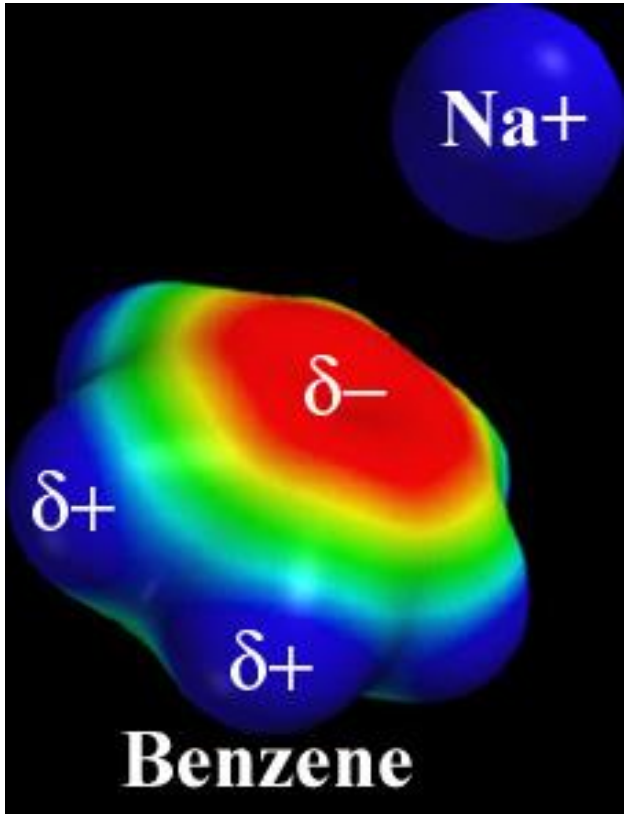
Dimer	Energy
$[F–H–F]^-$	39
$[H_2O–H–OH_2]^+$	33
$[H_3N–H–NH_3]^+$	24
$[HO–H–OH]^-$	23
$NH_4^+ \cdots OH_2$	19
$NH_4^+ \cdots Bz$	17
$HOH \cdots Cl^-$	13.5
$O{=}C–OH \cdots O{=}C–OH$	7.4
$HOH \cdots OH_2$	4.7; 5.0
$N{\equiv}C–H \cdots OH_2$	3.8
$HOH \cdots Bz$	3.2
$F_3C–H \cdots OH_2$	3.1
$Me–OH \cdots Bz$	2.8
$F_2HC–H \cdots OH_2$	2.1; 2.5
$NH_3 \cdots Bz$	2.2
$HC{\equiv}CH \cdots OH_2$	2.2
$CH_4 \cdots Bz$	1.4
$FH_2C–H \cdots OH_2$	1.3
$HC{\equiv}CH \cdots C{\equiv}CH^-$	1.2
$HSH \cdots SH_2$	1.1
$H_2C{=}CH_2 \cdots OH_2$	1.0
$CH_4 \cdots OH_2$	0.3; 0.5; 0.6; 0.8
$C{=}CH_2 \cdots C{=}C$	0.5
$CH_4 \cdots F–CH_3$	0.2

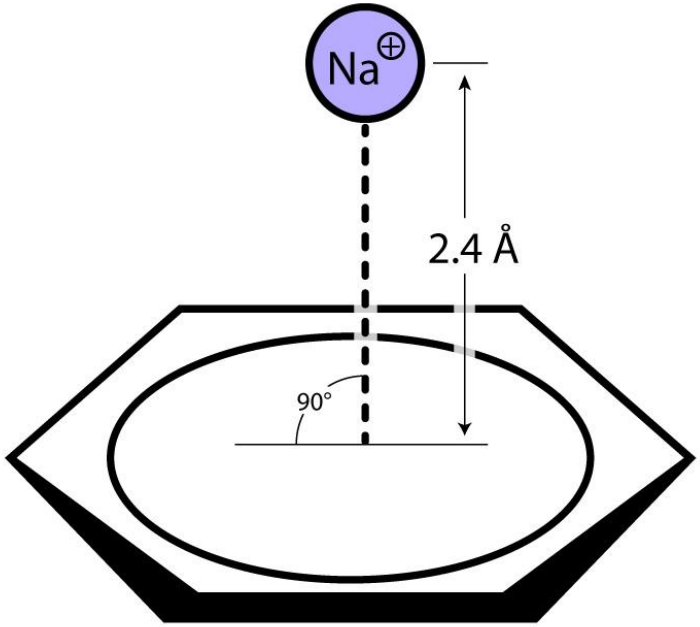
Extraído de: T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48—76

Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones de catión - π

Se refiere a la interacción de iones de metales alcalinos y alcalino-térreos con sistemas π

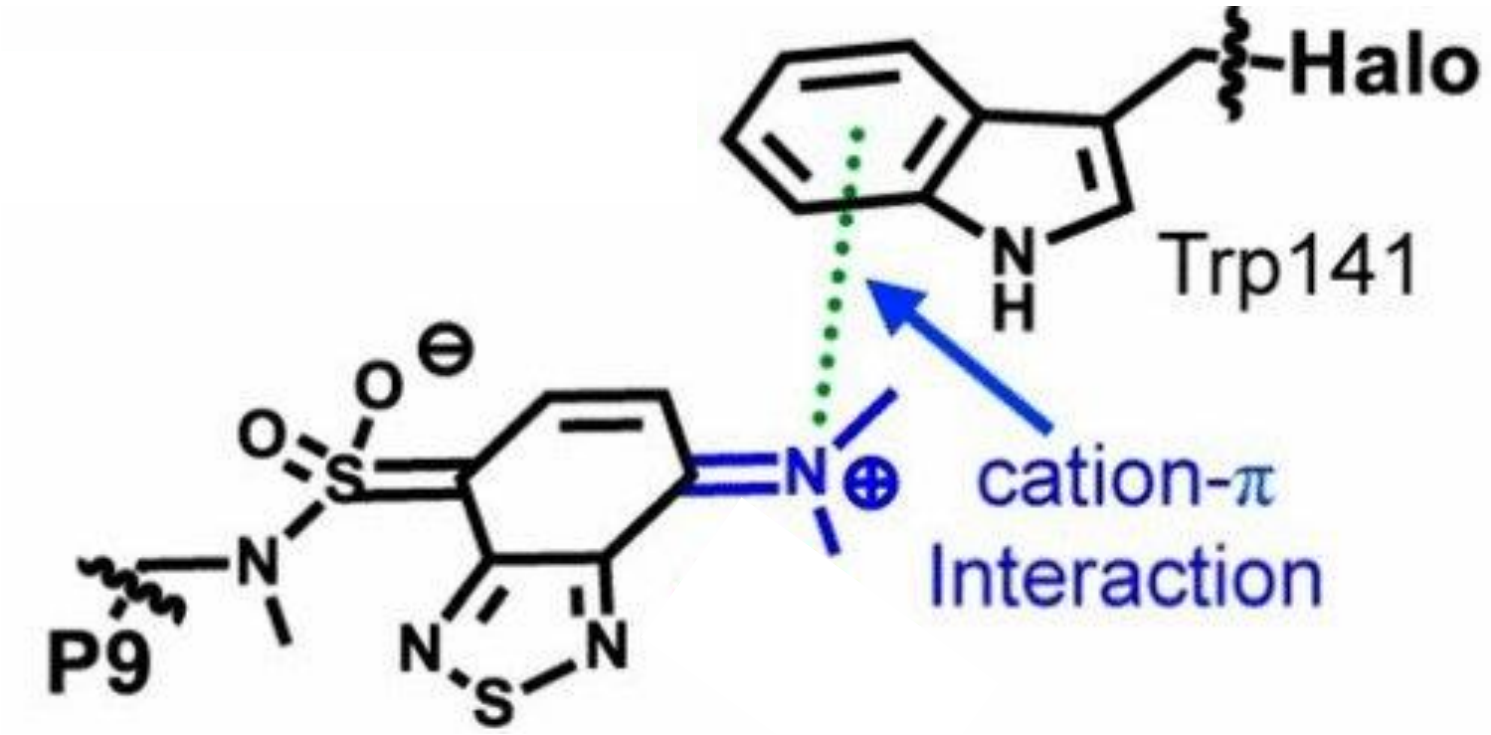




Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones de catión - π

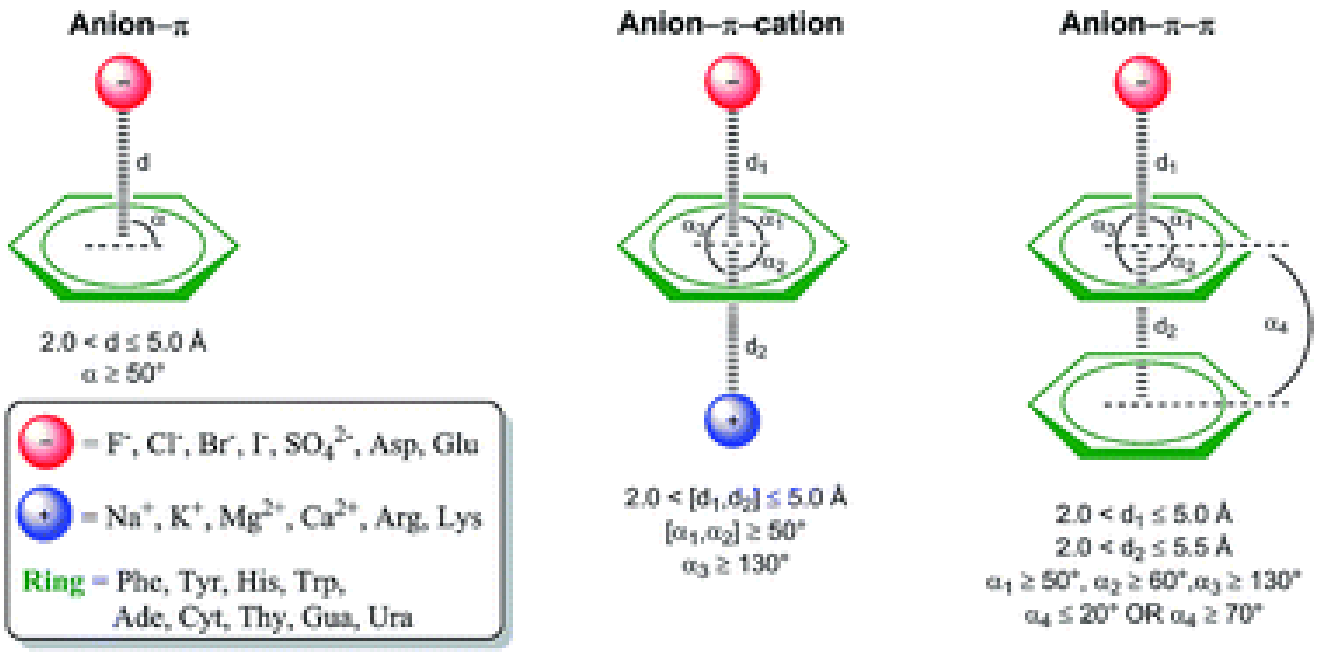
Se refiere a la interacción de iones de metales alcalinos y alcalino-térreos con sistemas π



Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones de anión - π

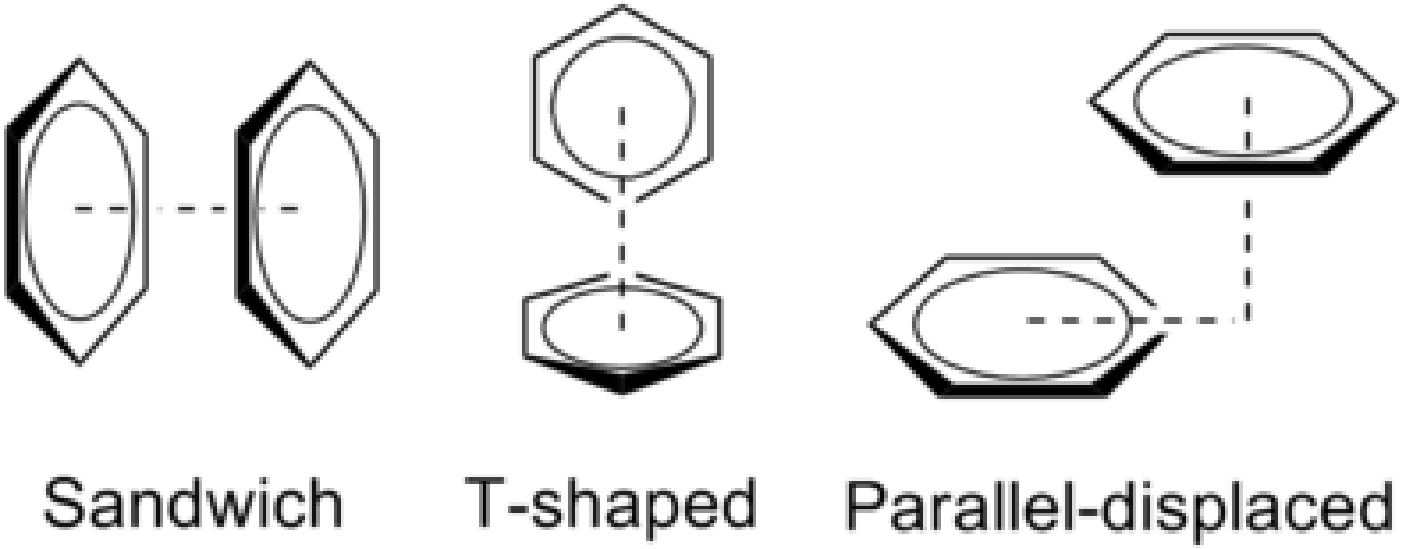
Existe una diferencia de cargas neta entre el anillo aromático neutro y el anión cargadoy en principio puede existir atracción del tipo “electrostática entre ambos”. En el caso de los haluros mayores (menos F) se observa una distancia desde el anión al centriode de *ca.* 3.7 Å.



Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones π - π

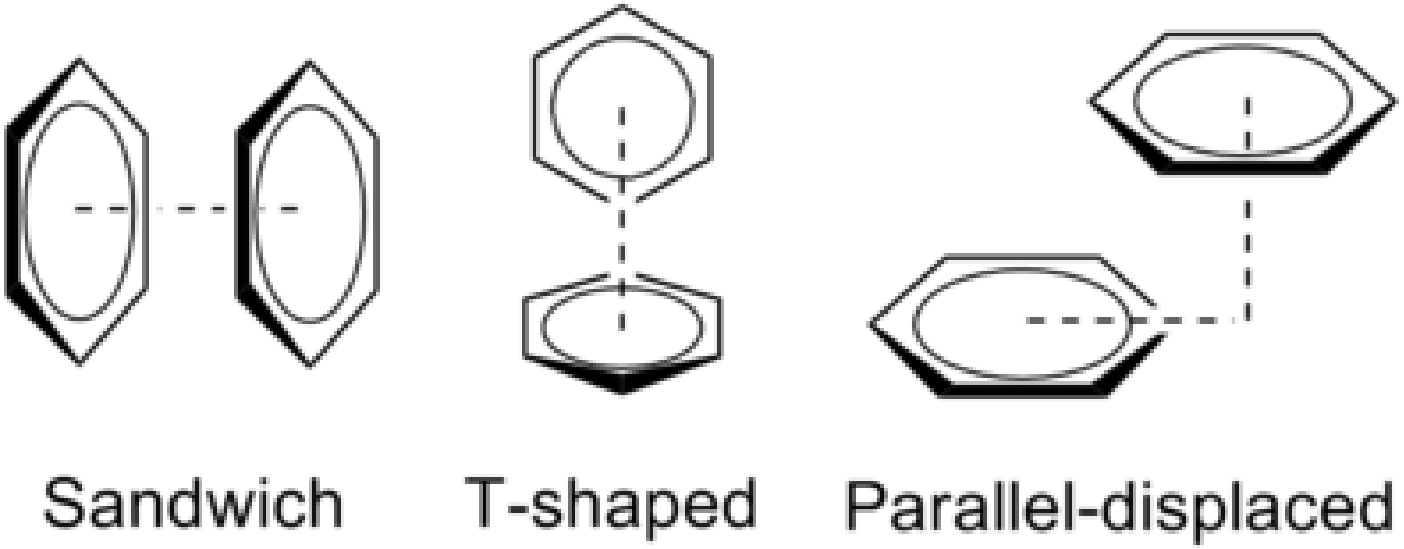
Las interacciones *π-π* entre anillos aromáticos (también conocidas como *π-π* stacking) ocurren entre dos anillos, típicamente cuando uno es rico en electrones y otro más pobre. Hay generalmente tres tipos: Forma T o borde-cara, sandwich o cara-cara y cara-cara desplazado.



Interacciones intermoleculares en sólidos

Interacciones π - π

Las interacciones *π-π* entre anillos aromáticos (también conocidas como *π-π* stacking) ocurren entre dos anillos, típicamente cuando uno es rico en electrones y otro más pobre. Hay generalmente tres tipos: Forma T o borde-cara, sandwich o cara-cara y cara-cara desplazado.



Interacciones intermoleculares en sólidos

Uniones halógeno

Definición: la unión halógeno se produce cuando hay evidencia de una **interacción atractiva neta** entre una región electrofílica asociada con un átomo de halógeno en una entidad molecular y una región nuclefílica en otra (o la misma) entidad molecular.

R – X ··· :Y

Aceptor de unión halógeno — **Donor de unión halógeno**

X es cualquier átomo de halógeno con una región electrofílicala (pobre en electrones), y **R** es un grupo unido covalentemente a X. En algunos casos, X puede unirse covalentemente a más de un grupo y también puede formar más de un enlace halógeno.

:Y es el aceptor de enlace halógeno y es típicamente una entidad molecular que posee al menos una región nucleofílica (rica en electrones)

Interacciones intermoleculares en sólidos

Uniones halógeno

Definición: la unión halógeno se produce cuando hay evidencia de una **interacción atractiva neta** entre una región electrofílica asociada con un átomo de halógeno en una entidad molecular y una región nuclefílica en otra (o la misma) entidad molecular.

$$R - X \cdots :Y$$

Aceptor de unión halógeno — **Donor de unión halógeno**

2.1 List of some common halogen bond donors and acceptors

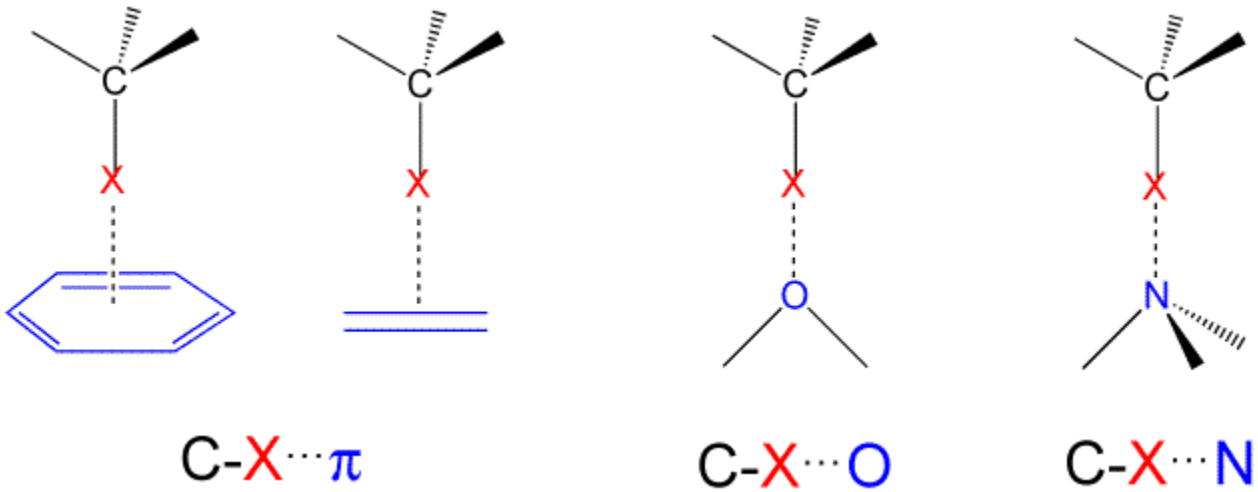
R–X can typically be a:	dihalogen molecule (e.g., I_2, Br_2, ICl, ClF) haloalkane (e.g., CBr_4, CHI_3, $C_nF_{2n+1}I$) haloarene or haloheteroarene (e.g., iodobenzene, halopyridinium and haloimidazolium cations) 1-haloalkyne (e.g., diiodoacetylene) halonium ion (e.g., diphenyliodonium or bromonium derivatives) haloimide (e.g., *N*-bromo- or *N*-iodosuccinimide)
Y can typically be a:	lone pair possessing atom (e.g., N atom of a pyridine or an amine, O atom of a carbonyl group) π system (e.g., double or triple bonds, arene moiety) anion (e.g., halide anion, oxyanion)

EXACTAS UBA

Interacciones intermoleculares en sólidos

Uniones halógeno

Ejemplos

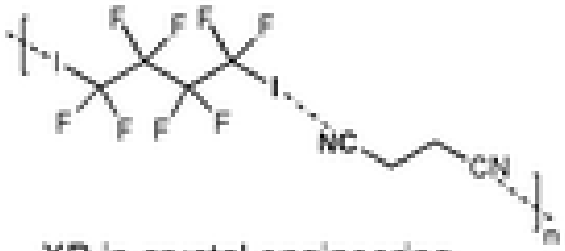


Interacciones intermoleculares en sólidos

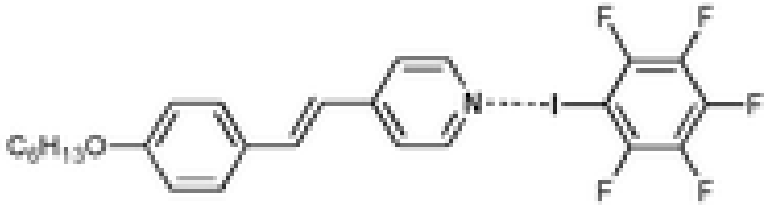
Uniones halógeno

Ejemplos

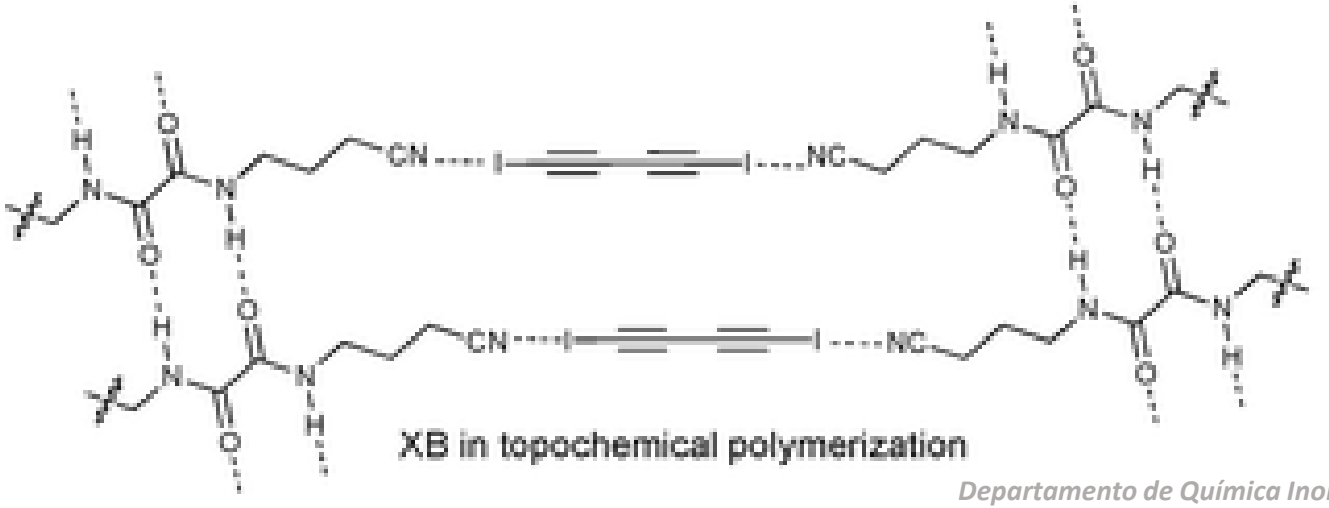
XB of Br_2 in the solid state



XB in crystal engineering



XB in liquid crystal design

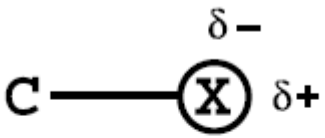


XB in topochemical polymerization

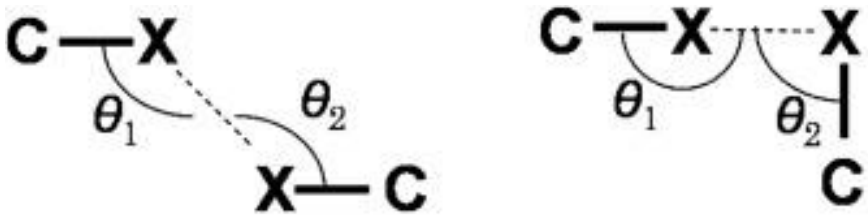
Interacciones intermoleculares en sólidos

Uniones halógeno-halógeno

Clasificación

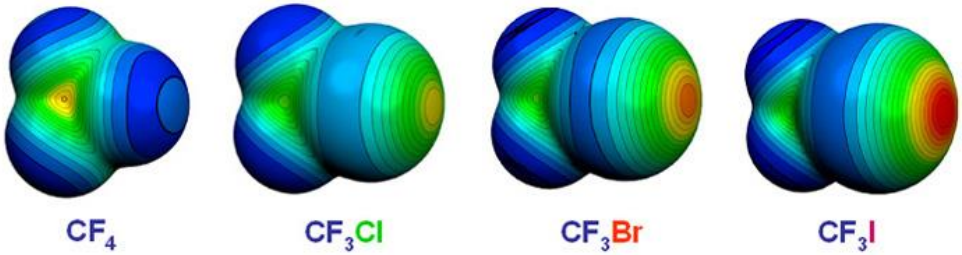


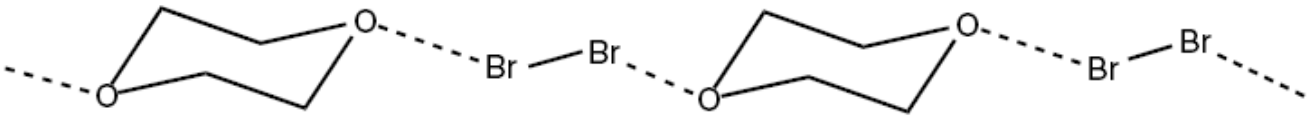
The polar region of a halogen atom covalently bonded to carbon is polarized positively while the equatorial region is polarized negatively.



$\theta_1 \approx \theta_2$ $\theta_1 \approx 180^o$ $\theta_2 \approx 90^o$

Type I Type II





Co-cristal 1:1 Bromo-dioxane, se ensambla a través de interacciones $Br^{\delta+}\cdots O^{\delta-}$, Odd Hassel (1960s)

ANALISIS COMPARATIVO

Tipos de sólidos				
Tipo de sólido	**Tipo de partículas que los forman**	**Fuerzas entre partículas**	**Propiedades más relevantes**	**Ejemplos**
Molecular	Átomos o moléculas	Dispersión de London, fueras dipolo-dipolo, uniones hidrógeno, uniones halógeno	Material en general blando, puntos de fusión entre bajos y moderadamente altos, conducción térmica y eléctrica pobre.	Argón (Ar), metano (CH_4), sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), hielo seco (CO_2)
Covalente	Átomos unidos mediante uniones químicas covalentes formando una red	Uniones covalentes	Material duro, puntos de fusión muy altos, usualmente conducción térmica y eléctrica pobre.	Diamante (C), cuarzo (SiO_2)
Iónico	Iones positivos y negativos (cationes y aniones)	Interacciones electrostáticas	Material duro y frágil, puntos de fusión muy altos, conducción térmica y eléctrica pobre.	Sales como por ejemplo NaCl, $Ca(NO_3)_2$
Metálico	Átomos metálicos	Unión metálica	Material con dureza variable (desde muy duros a blandos), conducción térmica y eléctrica excelente, maleables y dúctiles	Todos los elementos metálicos (Cu, Fe, Al, W…)

RESUMEN

- Los átomos pueden ensamblarse en los sólidos cristalinos formando estructuras AMORFAS o CRISTLINAS
- Es posible predecir la densidad de los sólidos cristalinos utilizando modelos (como el de esferas rígidas), proporcionando el peso atómico, radio atómico o iónico y geometría adoptada por el cristal (FCC, BCC….)
- Hay diferentes tipos de sólidos cristalinos que se clasifican según su composición y el tipo de interacción entre sus componentes:
  - Sólidos cristalinos metálicos
  - Sólidos cristalinos iónicos
  - Sólidos cristalinos covalentes
  - Sólidos cristalinos moleculares
- A su vez, en los sólidos cristalinos moleculares, el empaquetamiento cristalino ocurre a través de interacciones entre las moléculas que la componen (interacciones no covalentes o interacciones intermoleculares).
- Las propiedades de los sólidos cristalinos dependerán estrechamente del tipo de sustancia que los componen y el tipo de uniones (covalentes, metálicas, iónicas) como también de las interacciones intermoleculares presentes.

Bibliografía recomendada

QUIMICA INORGANICA y GENRAL
Química Inorgánica – Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe – 2da Edición

Química inorgánica . Peter W. Atkins , McGraw-Hill

Química. Curso Universitario" B.M. Mahan y R.J. Myers

SOLIDOS CRISTALINOS IONICOS
www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html

INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN SÓLIDOS CRISTALINOS
www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_2.html

http://web.mst.edu/~gbert/INTERACT/intermolecular.HTM

The Hydrogen Bond in the Solid State. Thomas Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48—76

Definition of the halogen bond. G. R. DESIRAJU et al. *Pure Appl. Chem.,* Vol. 85, No. 8, pp. 1711–1713, **2013**

Ingeniería Cristalina

“Ingeniería Cristalina” (del inglés *Crystal Engineering*), disciplina que alberga como principales intereses el **diseño y la síntesis de estructuras cristalinas con propiedades específicas**.

Esto es posible gracias a propiedades de auto-ensamblado de moléculas e iones previamente elegidos, llamados “bloques o unidades de construcción”.

La definición más moderna, abarcativa es a la establecida por Desiraju:

"el estudio de las interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y luego, la aplicación de tal conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”.

Herramientas de la ingeniería cristalina:

- Principales: uniones de hidrógeno y la química de coordinación
- Otras interacciones: las uniones de halógeno, la uniones de hidrógeno no convencionales y las interacciones π–π.

Ingeniería Cristalina

El origen de la Ingeniería Cristalina se basa en el entendimiento y el control de las interacciones intermoleculares en los sólidos orgánicos

The origin of Crystal Engineering is in the understanding and control of intermolecular interactions in organic solids.

G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem*., **1971**, *27*, 647.

Actualmente, la Ingeniería Cristalina no está restringida a los materiales orgánicos, incluye además materiales inorgpanicos y organometálicos.

La incluisón de los metales es muy importante para crear materiales funcionales (magnéticos, electricos, ópticos, caralizadores.....)

Nowdays, the area of Crystal Engineering is not restricted to organic materials but also includes inorganic and organometallic materials.

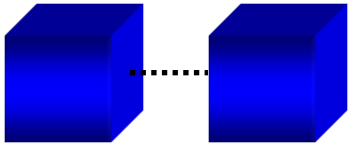
The introduction of metals is important in order to create functional materials (magnetic, electric, catalytic, etc...)

G. R. Desiraju, *Nature*, **2001**, *412*, 397.

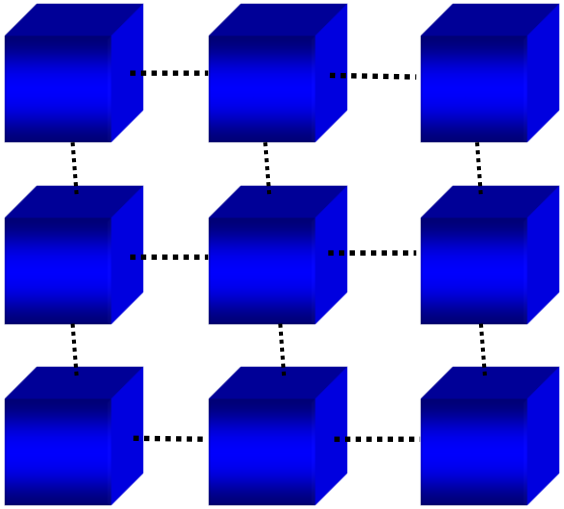
Ingeniería Cristalina. Conceptos básicos

Entonces….podemos ver a la ingeniería cristalina como la actividad relacionada con el diseño racional de los sólidos cristalinos. INCLUYE 3 ACTIVIDADES CONCRETAS

1) El estudio de las interacciones intermoleculares.



2) El estudio del empaquetamiento cristalino como función de la estructura molecular y las interacciones intermoleculares en el contexto del diseño de cada sistema



3) El estudio de las propiedades del solido cristalino y su relación con el empaquetamiento cristalino.

G. R. Desiraju *et al. Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 231.

Ingeniería Cristalina

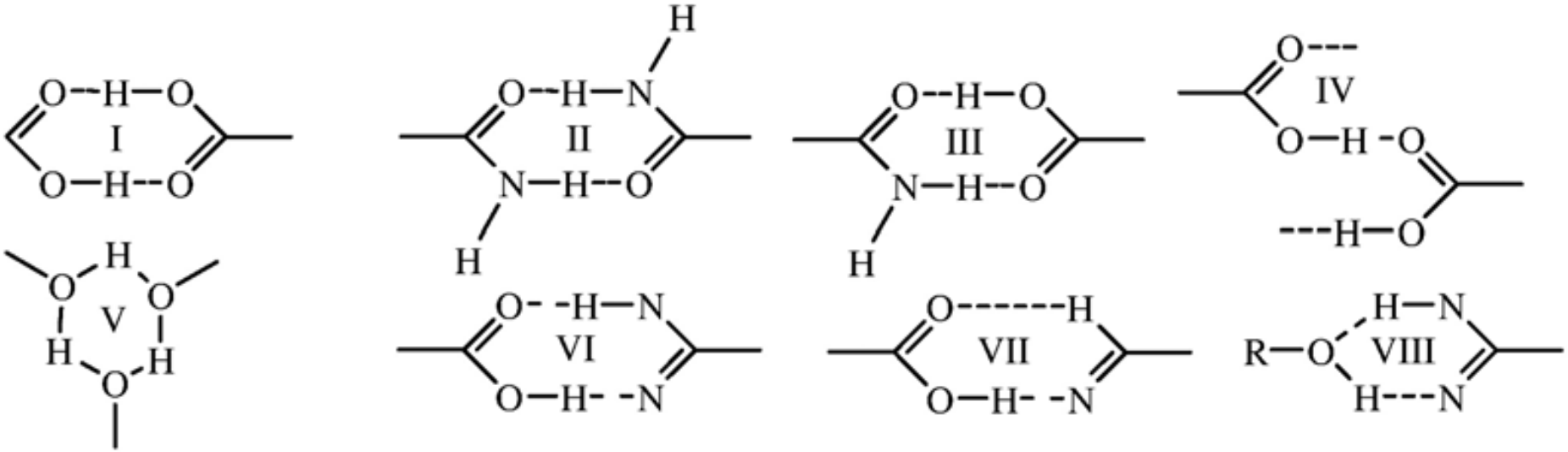
Herramientas de la ingeniería cristalina:

- Principales: uniones de hidrógeno y la química de coordinación
- Otras interacciones: las uniones de halógeno, la uniones de hidrógeno no convencionales y las interacciones π–π.

Herramientas de la ingeniería cristalina

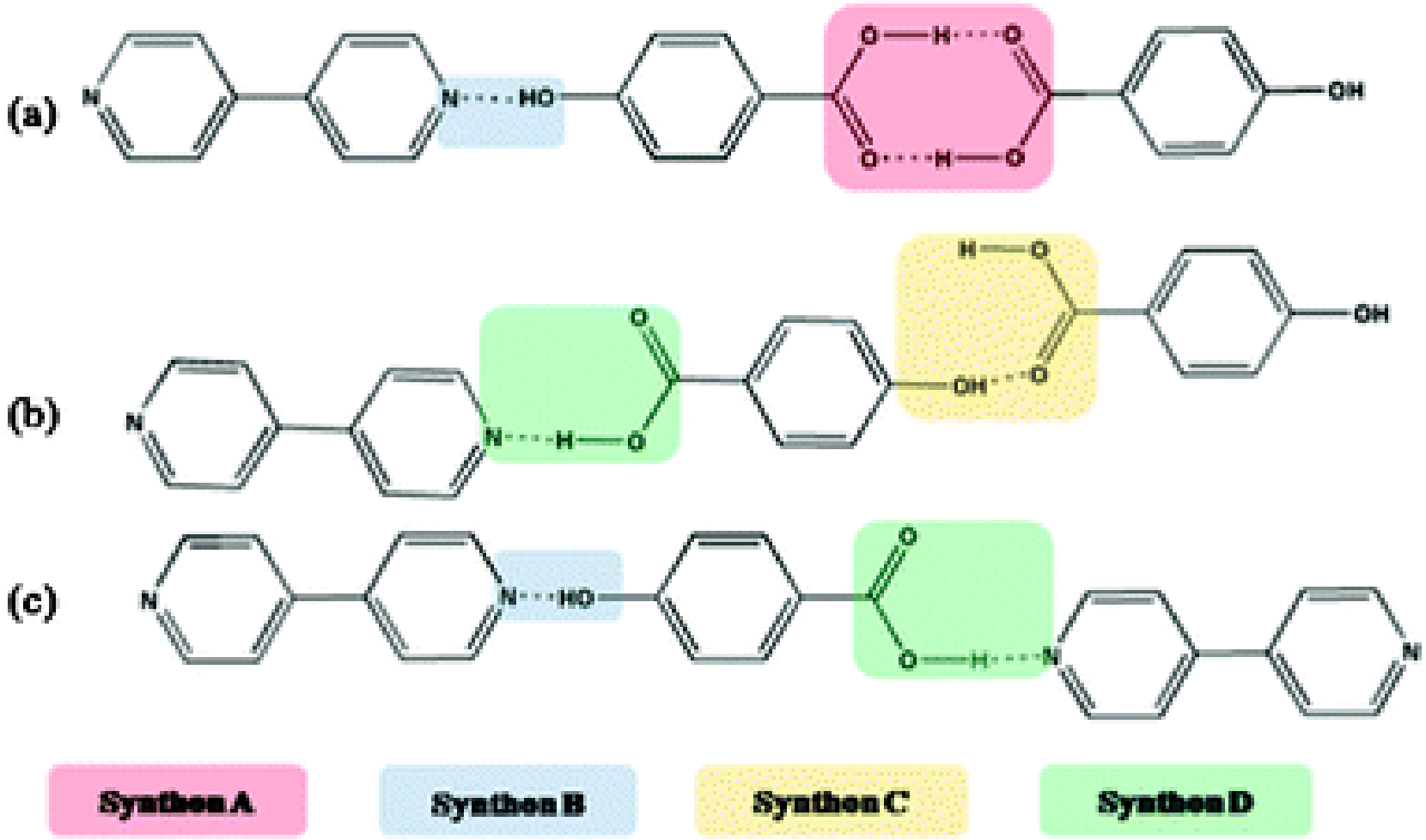
Concepto de sinton

Utilizando el concepto del uso de unidades moleculares para sintetizar nuevos compuestos, se denomina "sinton" (synthon) a las unidades de construcción de los sólidos cristalinos. Los sintones son redes construidas por uniones intermoleculares muy estables.



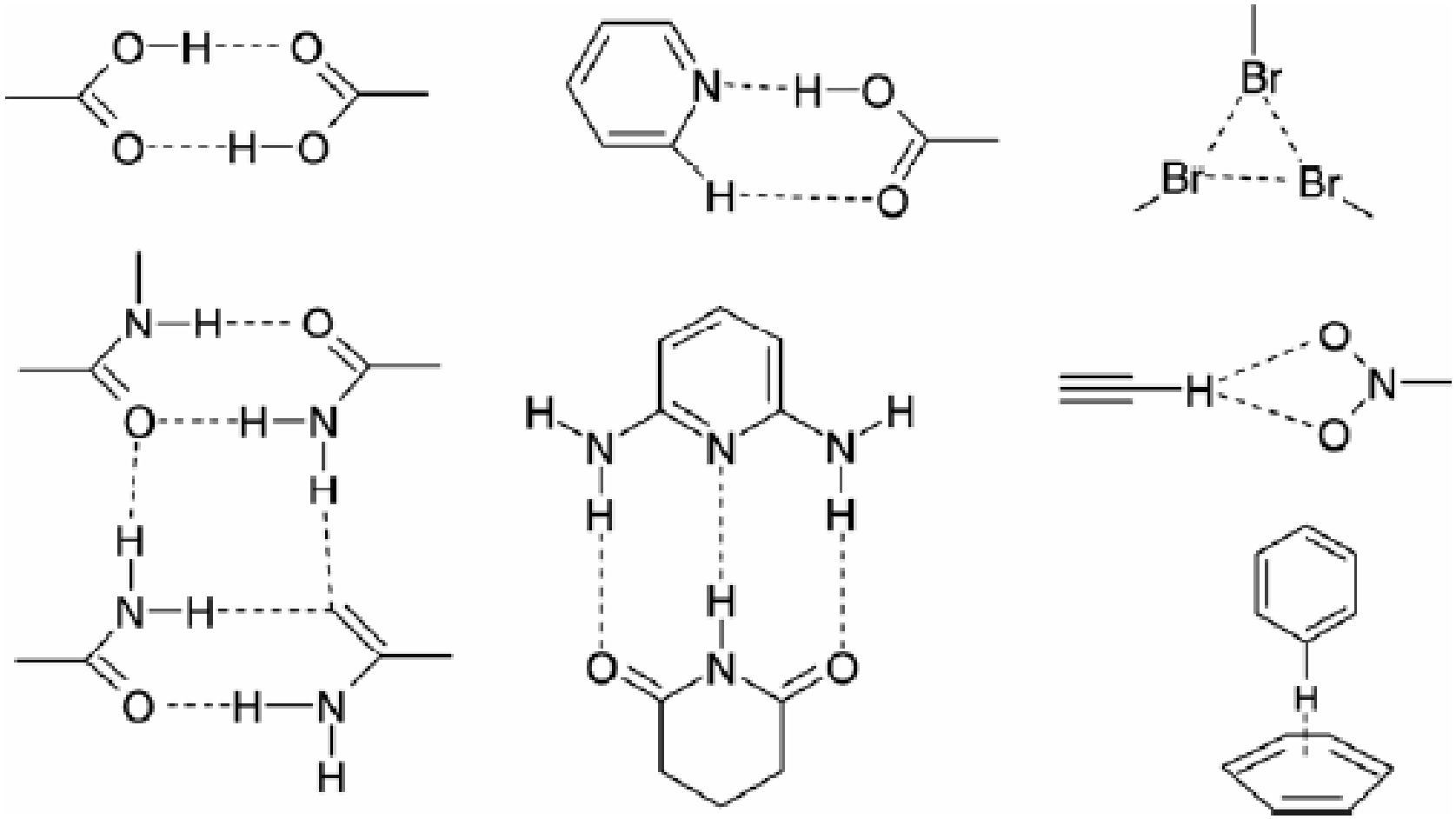
Herramientas de la ingeniería cristalina

Concepto de sinton



Herramientas de la ingeniería cristalina

Concepto de sinton



Scheme 1. Representative supramolecular synthons.

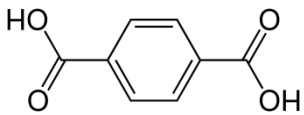
Herramientas de la ingeniería cristalina

Concepto de sinton → construyendo diferente dimensionalidad

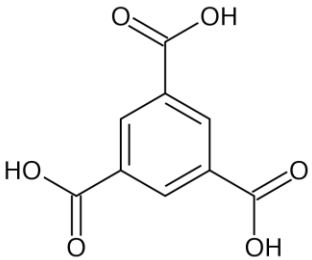
Nodos y conectores

Moléculas → Nodos
Sintones → Conectores

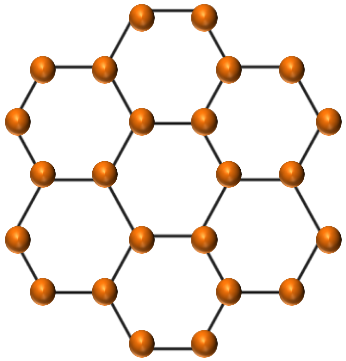
Moléculas



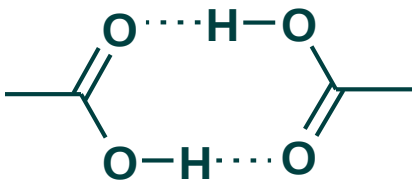
1D

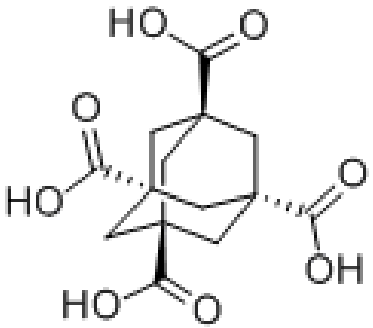


2D

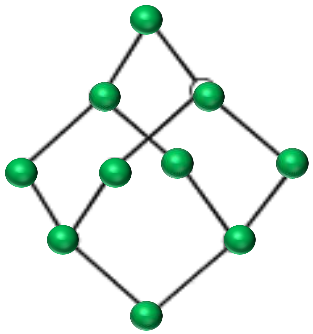


Sintones





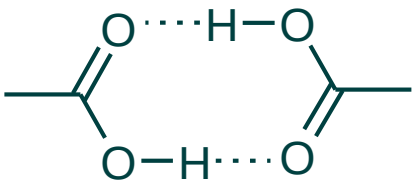
3D

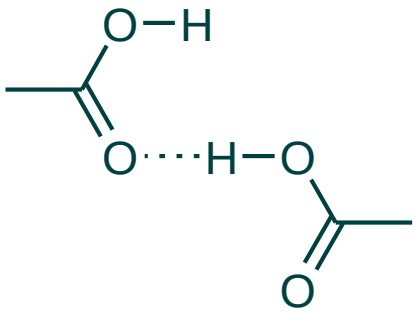


Herramientas de la ingeniería cristalina

Concepto de sinton → direccionalidad

Dimer *vs* Catámero

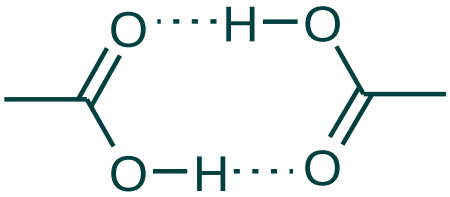


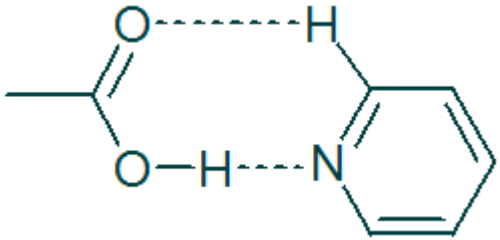


Only a third of all carboxylic acids form carboxyl dimers

Catemers are not as common as dimers

Homosinton *vs* Heterosinton

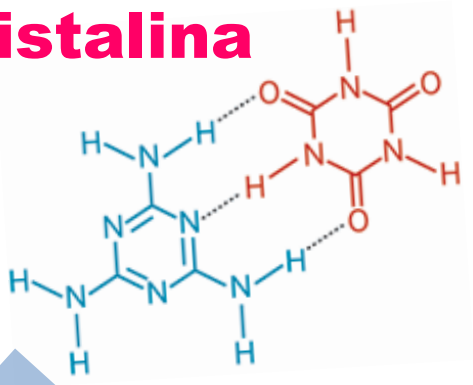


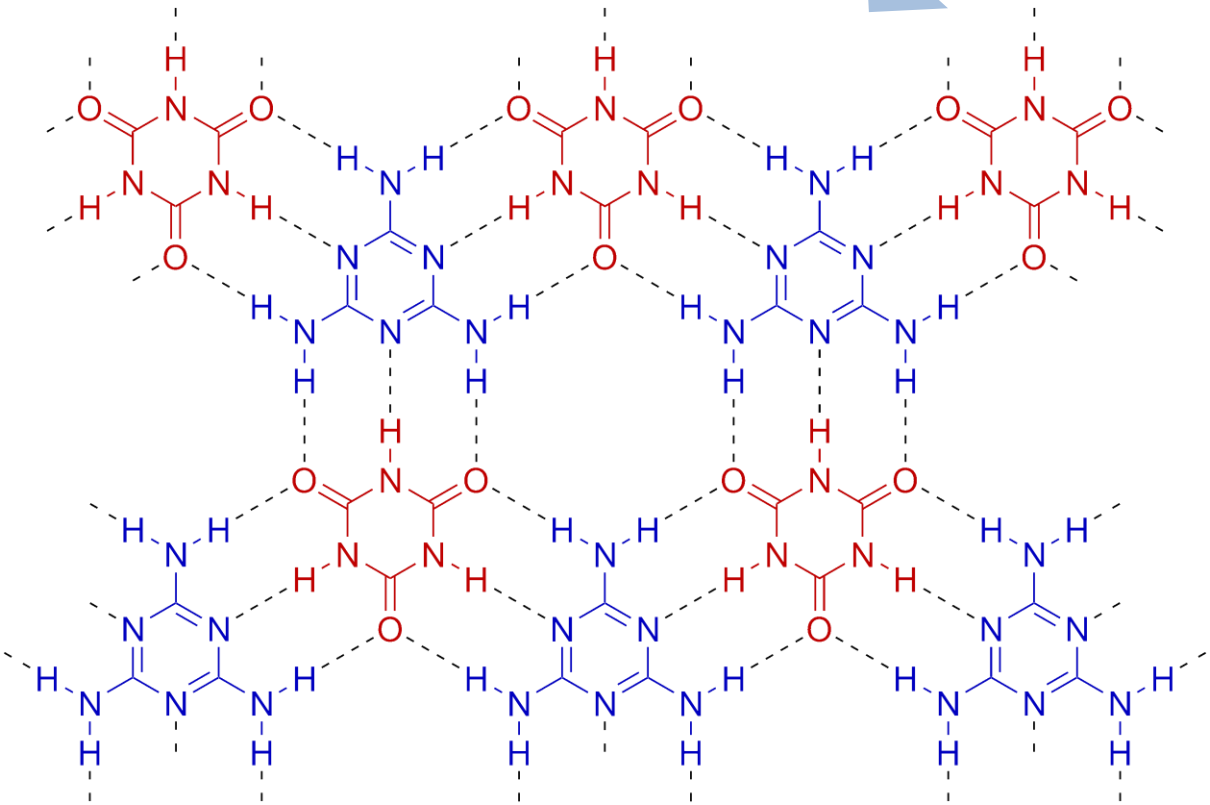


Herramientas de la ingeniería cristalina

Concepto de sinton

"Roseta"

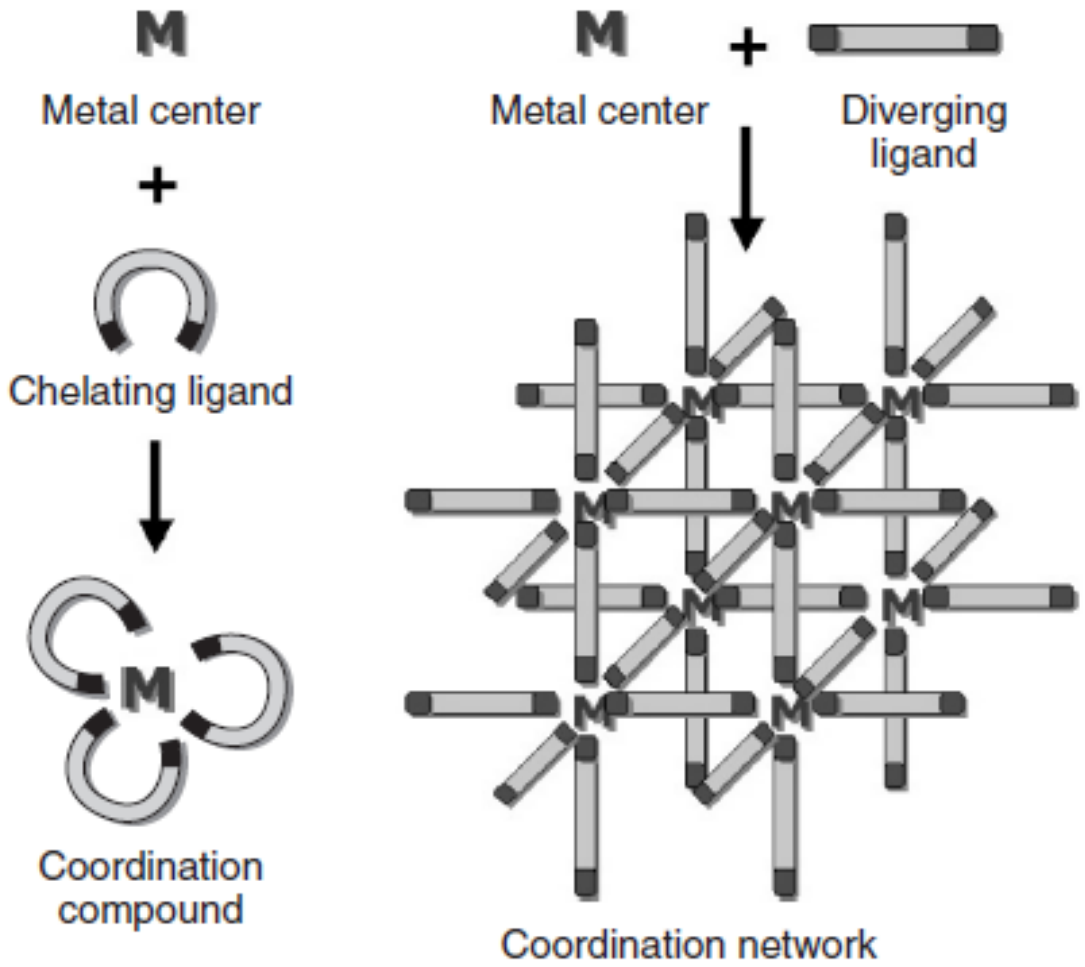




Herramientas de la ingeniería cristalina

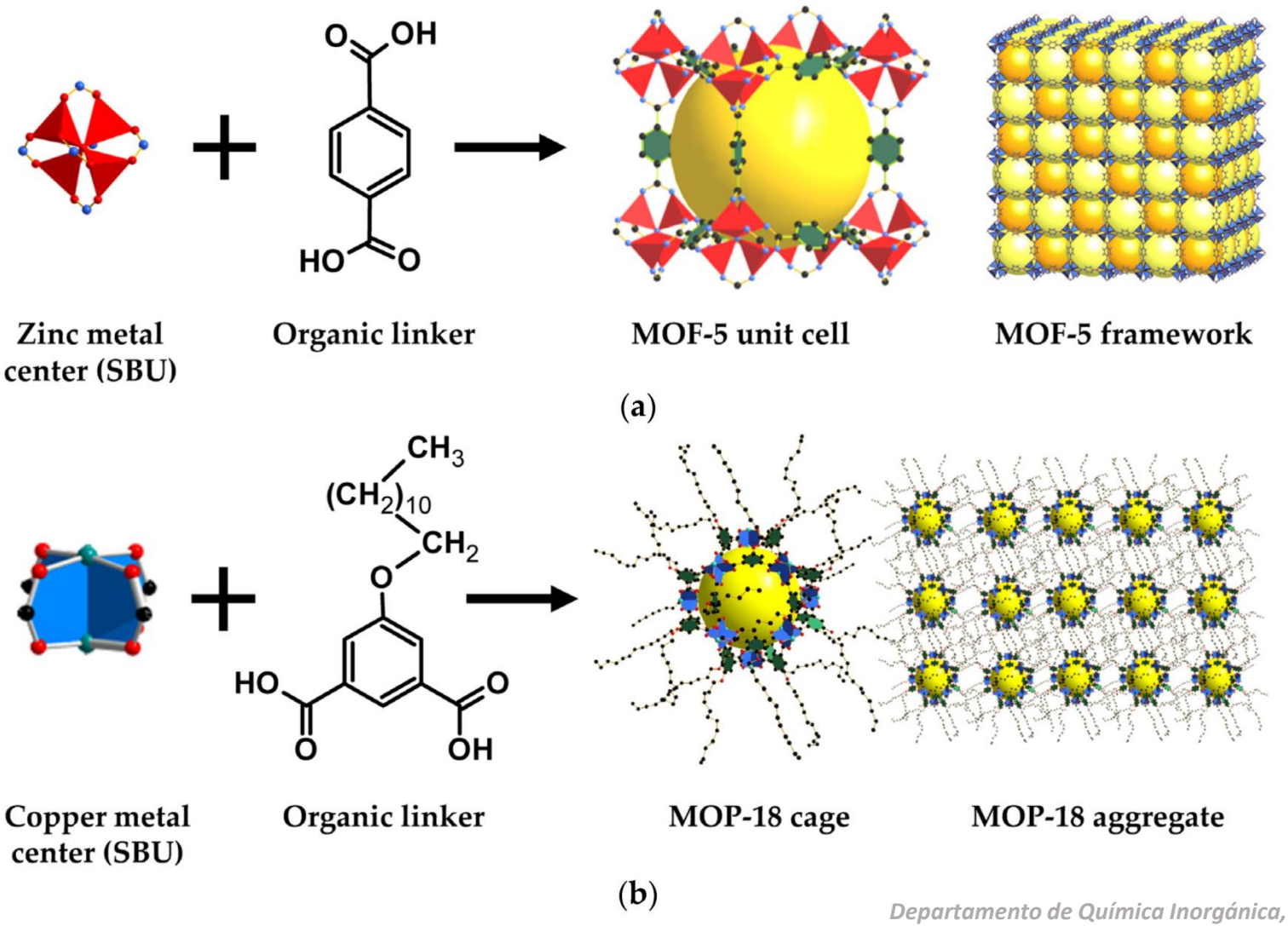
Uniones de coordinación

Química de coordinación como herramienta de la ingeniería cristalina



Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

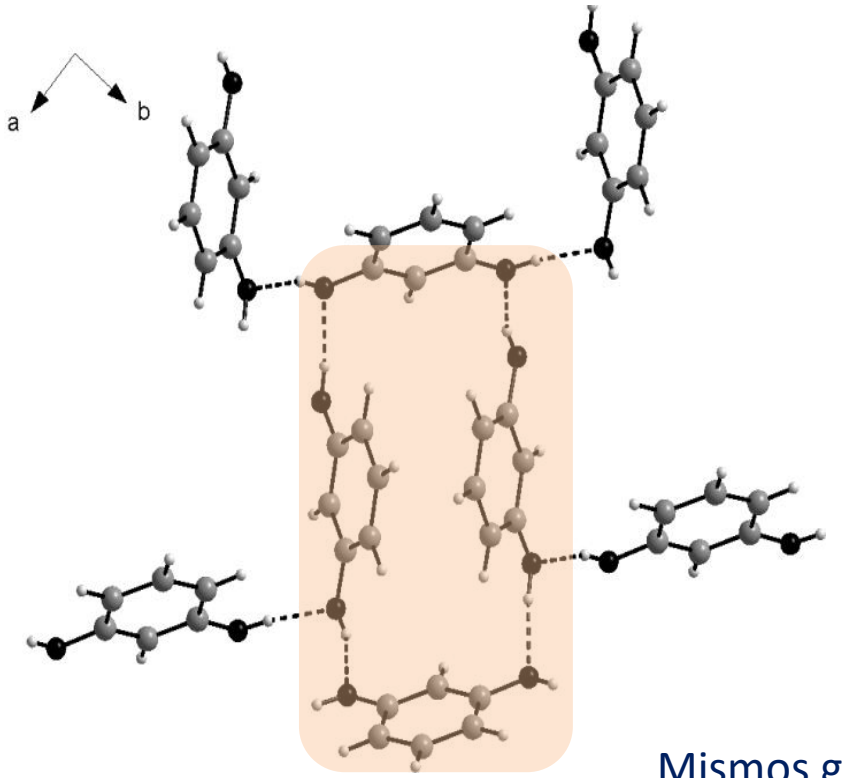
Ejemplos: polímeros de coordinación (MOFs y otros frameworks)

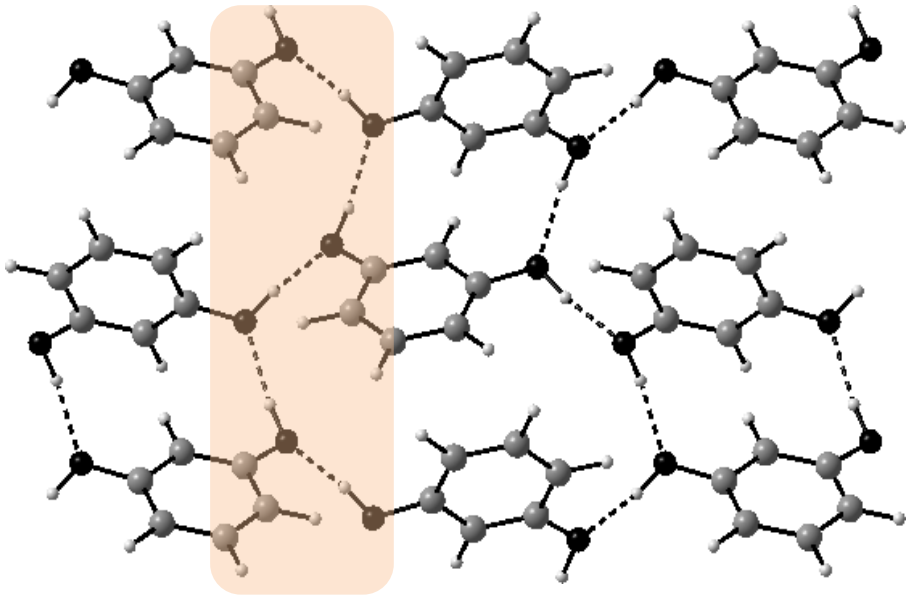


Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Interacciones intermoleculares y la obtención de diferentes fases cristalinas (polimorfos)

Ej. Resorcinol



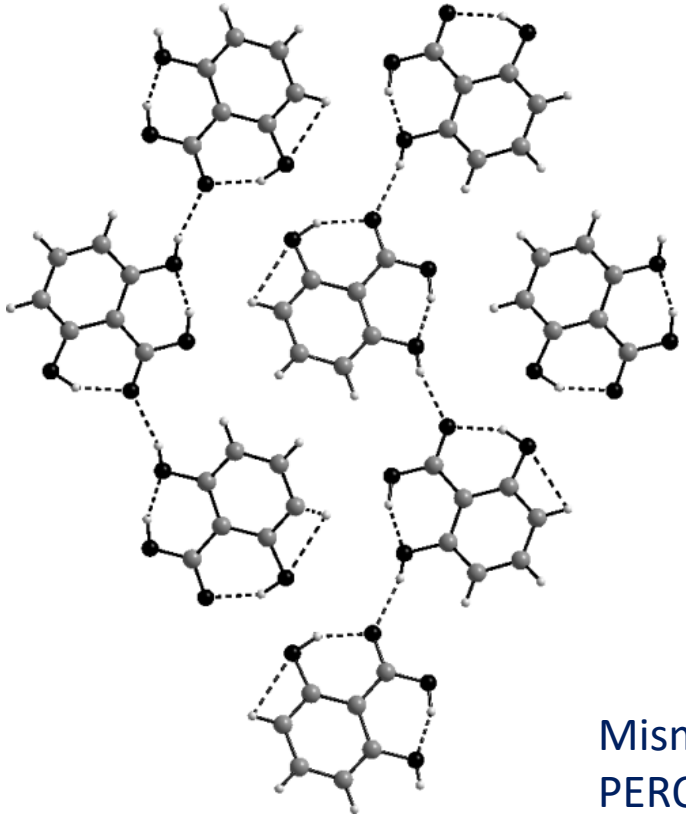


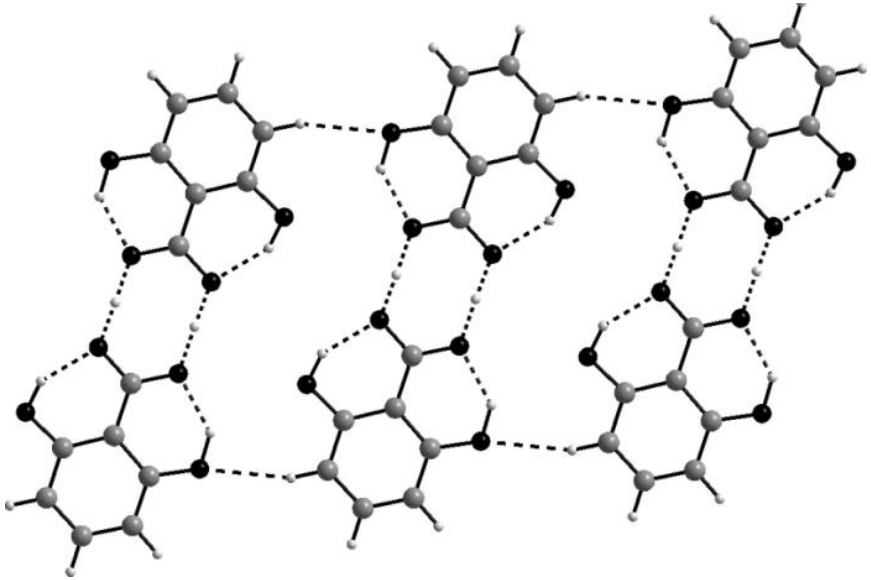
Mismos grupos funcionales y mismo sinton,
PERO diferente empaquetamiento

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Interacciones intermoleculares y la obtención de diferentes fases cristalinas (polimorfos)

Ej. 2,6-Dihydroxybenzoic acid

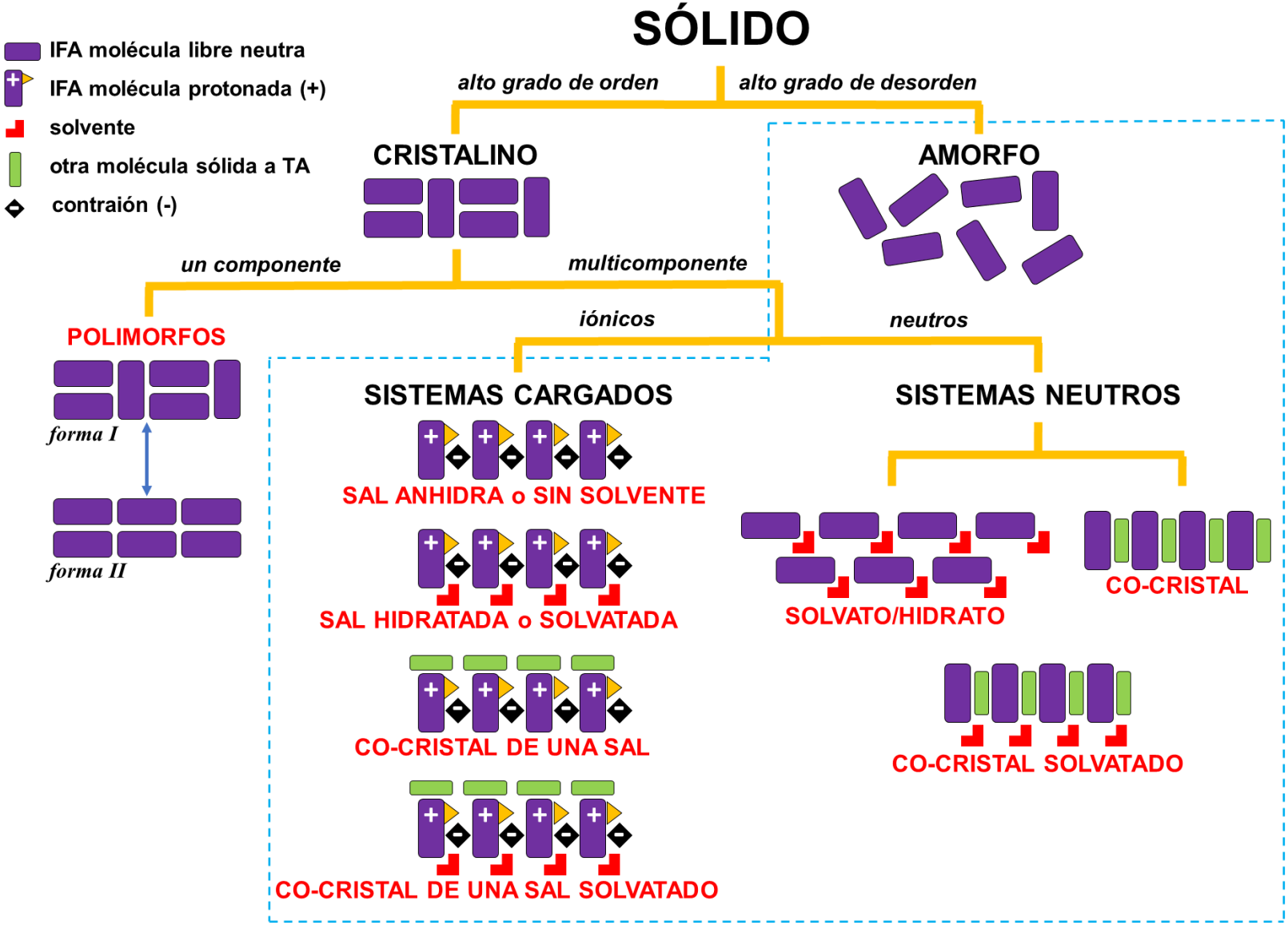




Mismos grupos funcionales,
PERO diferente empaquetamiento

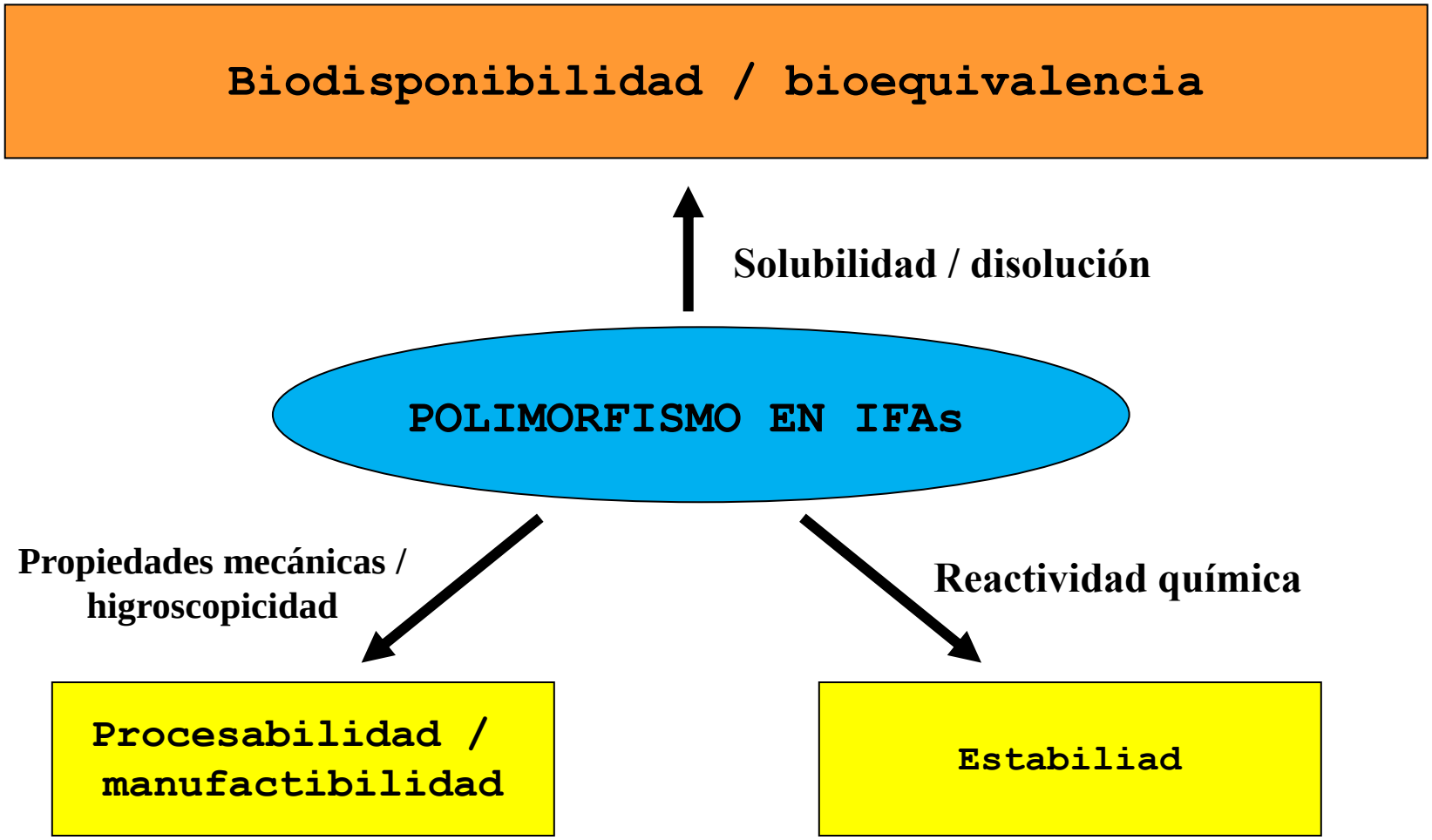
Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Interés de explorar las formas y diversidad de los sólidos cristalinos - Fármacos



Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

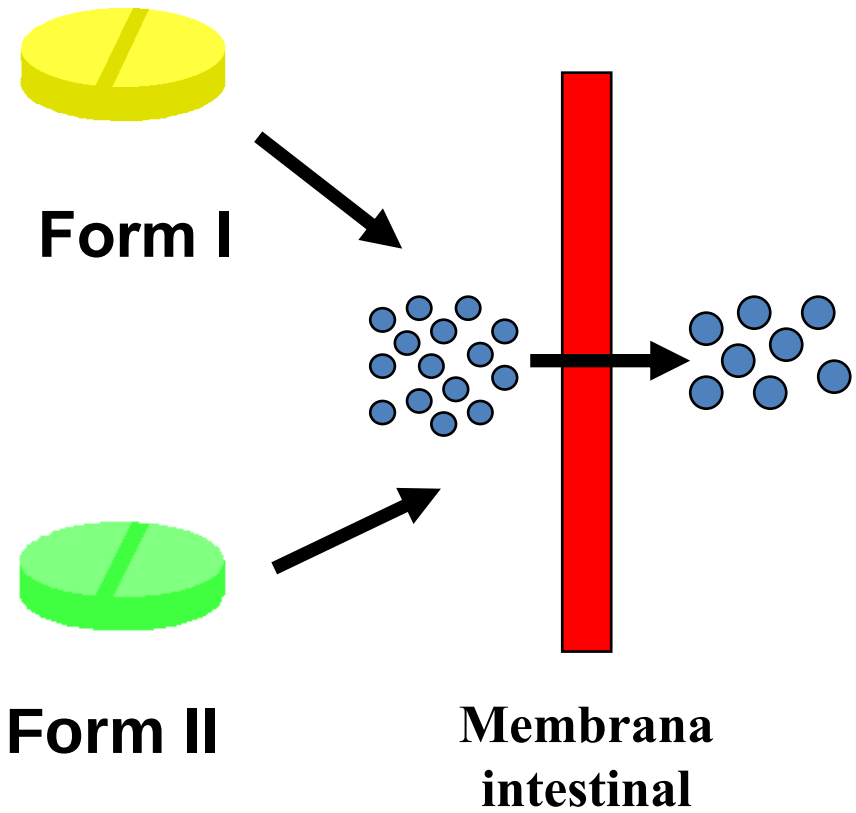
Interés de explorar las formas y diversidad de los sólidos cristalinos - Fármacos

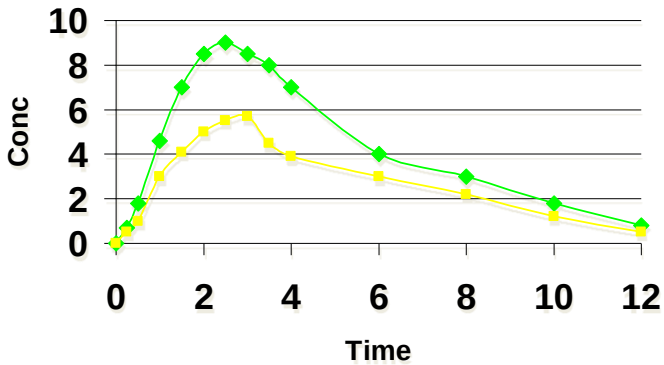


Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

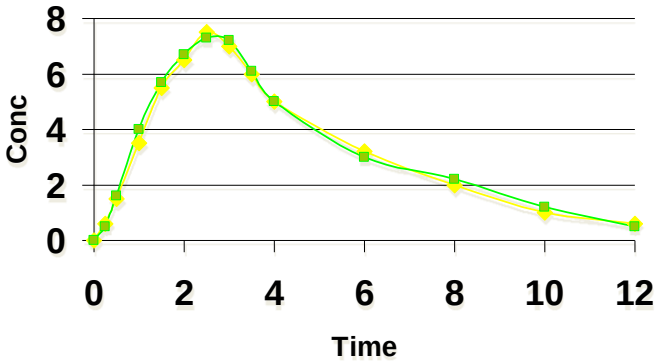
Interés de explorar las formas y diversidad de los sólidos cristalinos - Fármacos

EFECTO: Biodisponibilidad / bioequivalencia





Dissolution/Solubility
Limited Oral Absorption
(e.g. chloramphenicol palmitate)



Gastric Emptying or Permeation
Limited Oral Absorption
(e.g. ranitidine HCl)

Solubility: Form II > Form I

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Interés de explorar las formas y diversidad de los sólidos cristalinos - Fármacos

EFECTO: Estabiliad

Crystalline: Degradation: 0.5%
Amorphous: Degradation: 4.5%

Formulation I

Cristalino / amorfo

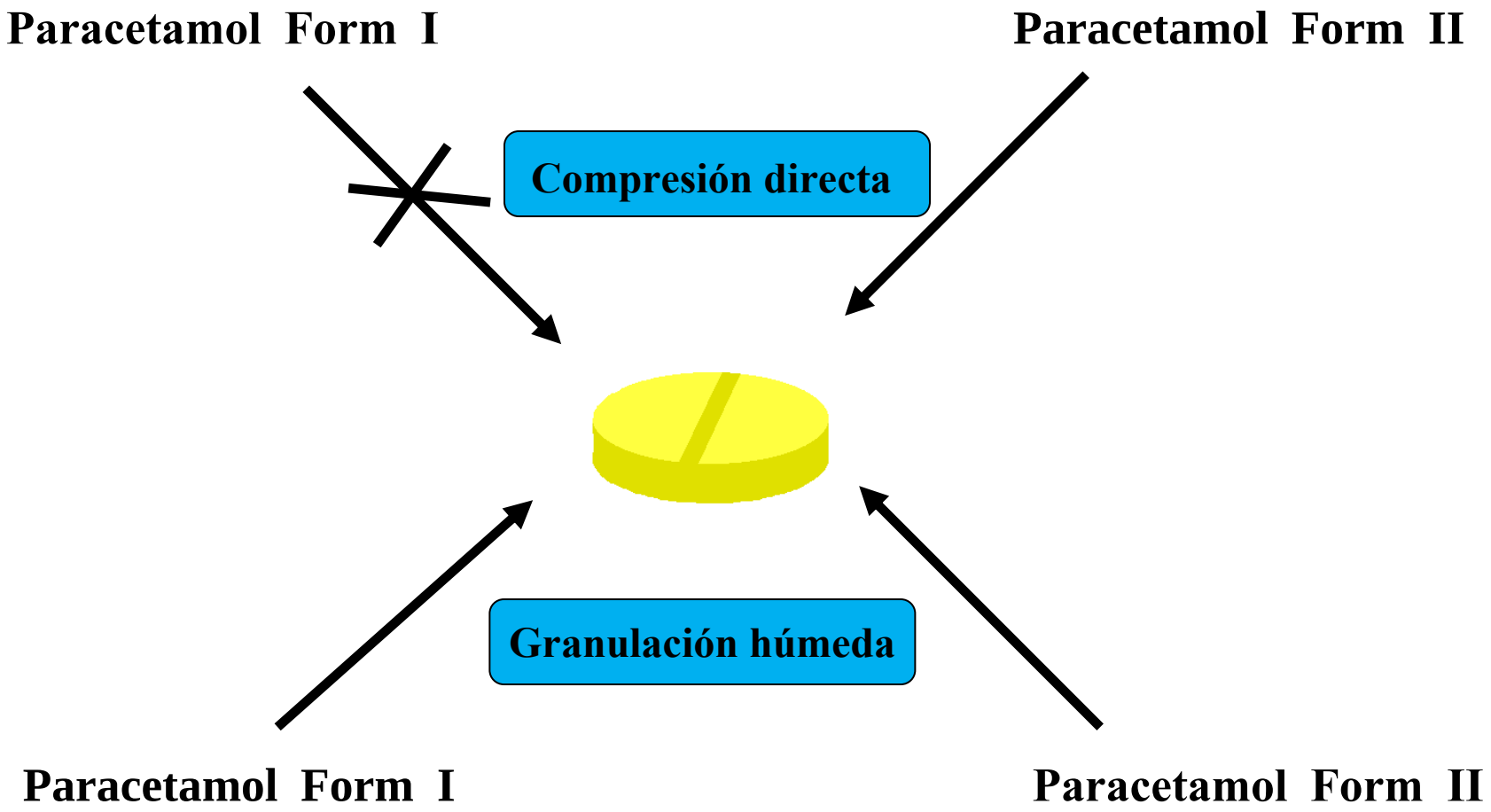
Formulation II

Optimize the formulation mitigate degradation pathways (e.g., adjust pH microenvironment to limit degradation, anti-oxidant to limit oxidative degradation)

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Interés de explorar las formas y diversidad de los sólidos cristalinos - Fármacos

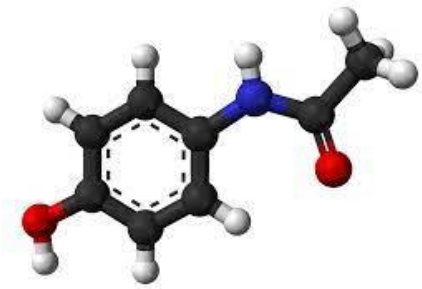
EFECTO: Estabiliad



E. Joiris , Pharm. Res. 15 (1998) 1122-1130

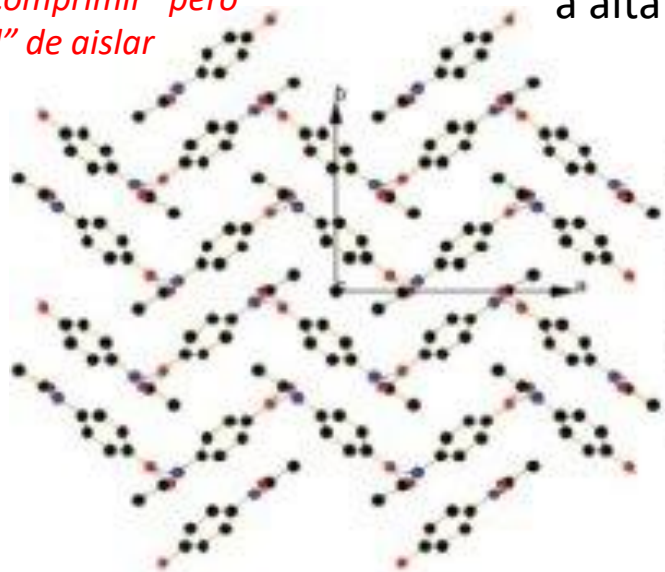
Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Ejemplo. Paracetamol

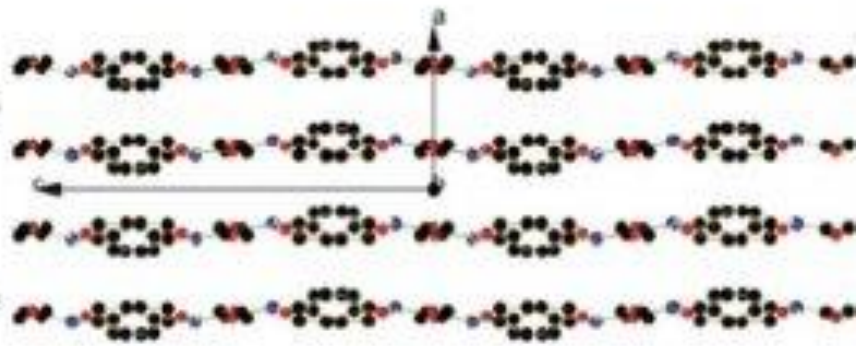


- Droga utilizada como analgésico
- Se ecncuentra en su froma cristalina monoclínica estable (Forma I) pero presenta otra forma inestable, ortorrómbica (Forma II)
- También se conocen dos hidratos obtenidos a presión atmosférica
- Es posible obtener un solvato de metanol recristalizando a alta presión

"difícil de comprimir" pero "fácil" de aislar



Form I



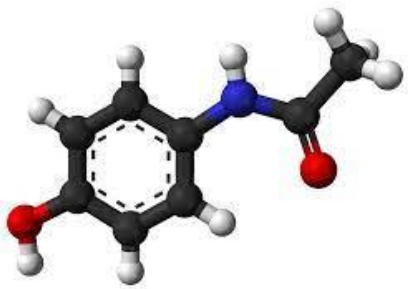
Form II

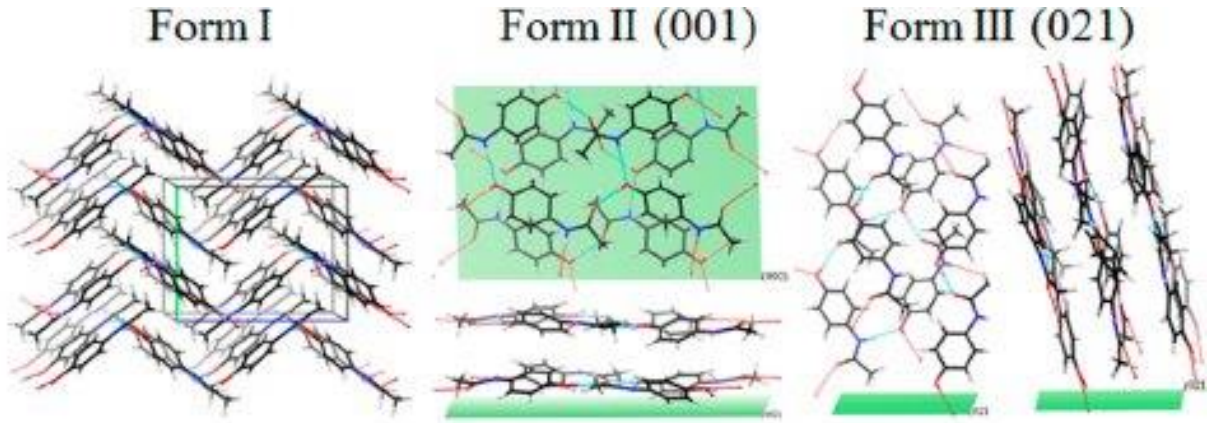
"fácil de comprimir" pero dificil de aislar

A. Parkin, S. Parsons and C.R. Pulham, *Acta Cryst*. 2002, **E58**, 1345-1347.
P.A. McGregor, D.R. Allan, S. Parsons and C.R. Pulham, *J. Pharm. Sci.*, 2002, **91**,1308-1311.

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Ejemplo. Paracetamol





Polymorph	Form I	Form II	Form III
CSD code	HXACAN30	HXACAN08	HXACAN29
Temperature [K]	298	298	300
Space group	$P2_1/a$	Pbca	$Pca2_1$
a [Å]	7.01	17.17	11.84
b [Å]	9.21	11.78	8.56
c [Å]	11.60	7.21	14.82
β [°]	97.84	90.00	90.00

Forma III amorfa se obtiene del fundido de la Forma II. En 2009 lograron obtener Forma III cristalina y determiner su estrucura a partir de refinamiento de Datos de polvo

Chem. Commun., 2009, 3181-3183

A. Parkin, S. Parsons and C.R. Pulham, *Acta Cryst*. 2002, **E58**, 1345-1347.

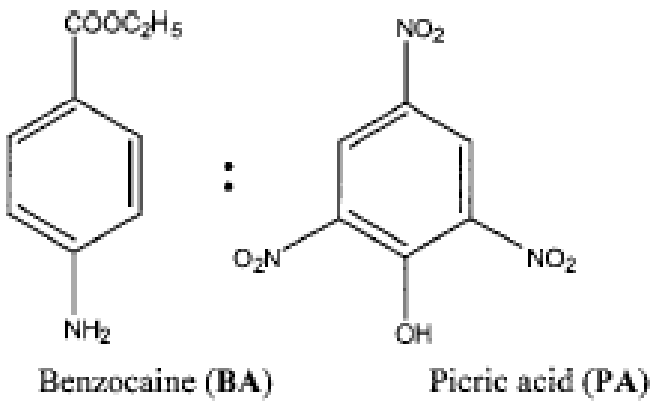
P.A. McGregor, D.R. Allan, S. Parsons and C.R. Pulham, *J. Pharm. Sci.*, 2002, **91**,1308-1311.

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

DOS POLIMORFOS DEL COCRISTAL

Benzocaina : acido pícrico[a]

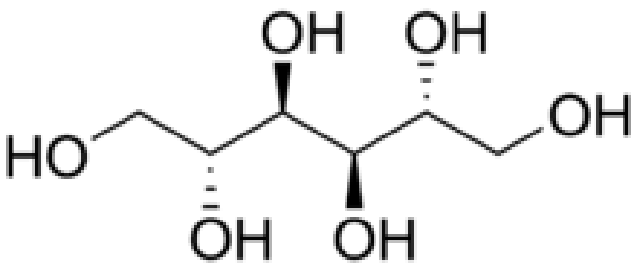


Forma I: 130-132 ºC

Forma II:162-163 ºC

DOS POLIMORFOS DE CRISTAL ENANTIOMERO PURO

D-Manitol[b]



Forma I: 166,5 ºC

Forma II:166 ºC

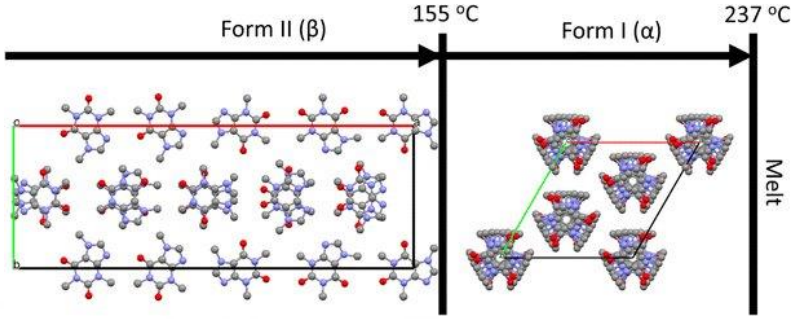
[a]J.-O. Henck, et al., *J. Am. Chem. Soc,* **123**, 1834 (2001).

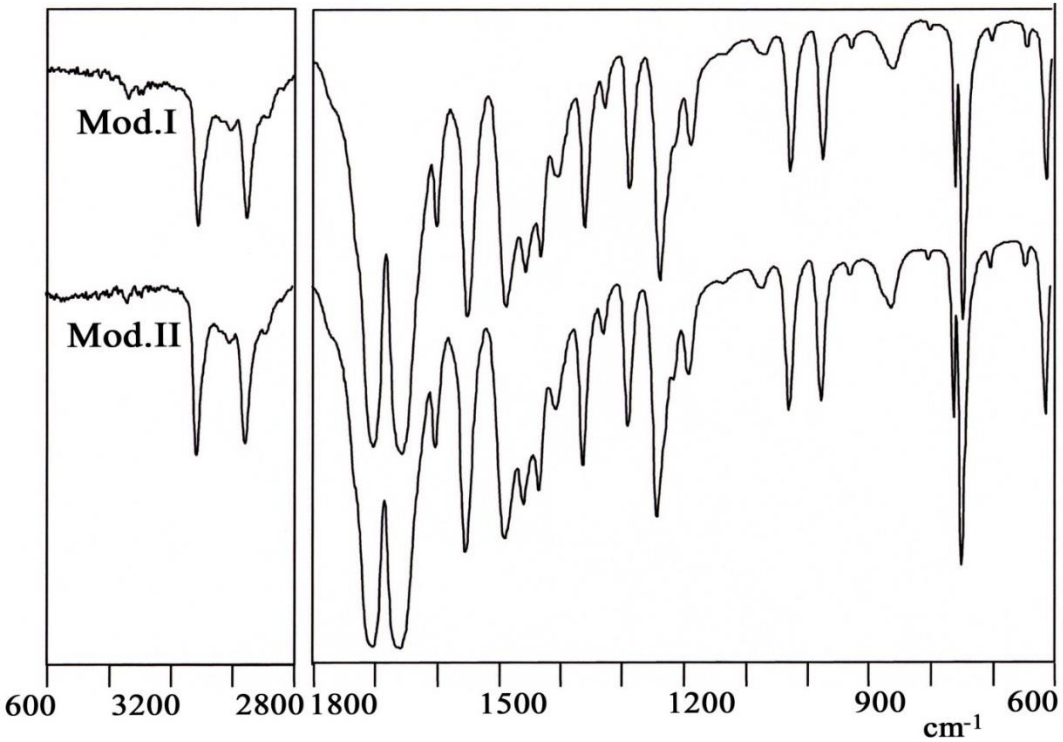
[b]M. Burger, et al., *J. Pharm. Sci.* **80,** 457 (2000).

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

Ej. Dos polimorfos diferentes de cafeína



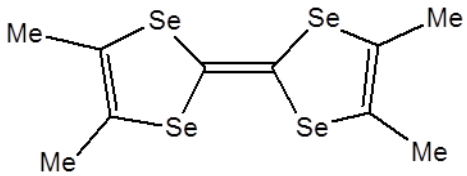


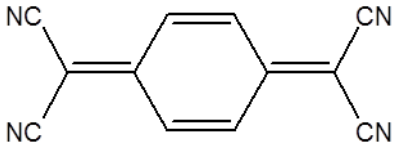
Crystal Growth & Design 2007, 7, 8, 1406–1410

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

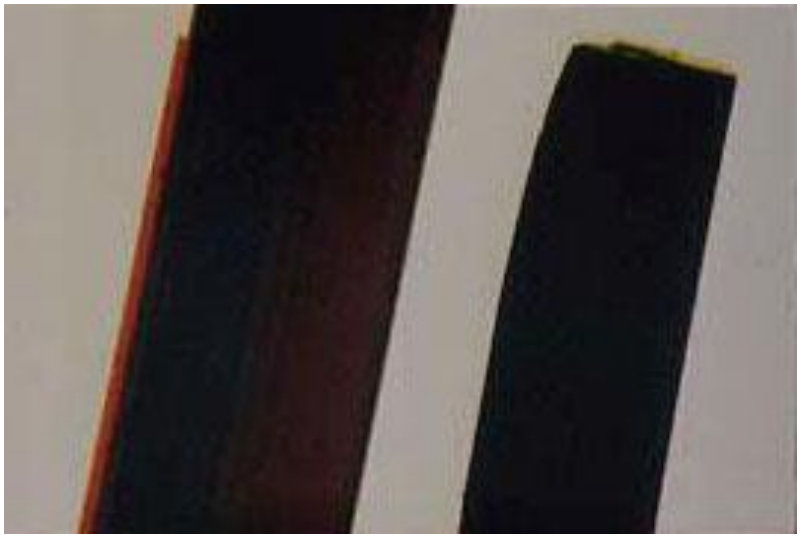
Dos polimorfos diferentes de la sal: TMTSF-TCNQ





Tetramethyltetraselenafulvalen
e- tetracyanoquinodimethane

Red Form | **Black Form**

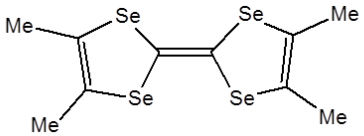


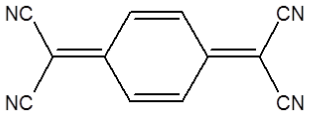
Th. J. Kistenmacher, Th. J. Emge, A. N. Bloch, and D. O. Cowan, Acta Crystallogr. B 38, 1193 1982
K. Bechgaard, Th. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, and D. O. Cowan, Acta Crystallogr. B 33, 417 1977

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

Dos polimorfos diferentes del co-cristal: TMTSF-TCNQ

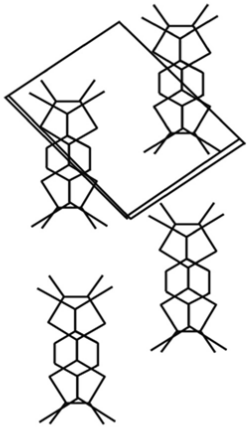




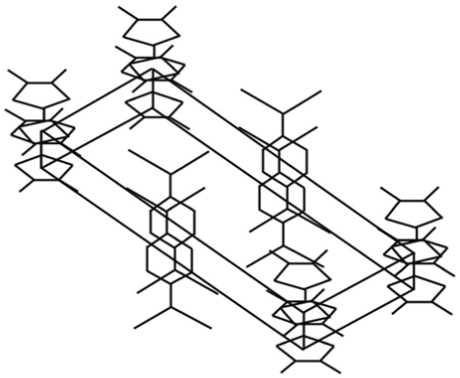
Red Form
Mixed stacks

Black Form
Segregated stacks

- ✓ Cristalización mediante evaporación lenta de CH_3CN
- ✓ Fase cristalina termodinámica
- ✓ Transparente
- ✓ Estructura apilada
- ✓ semiconductor



(a)



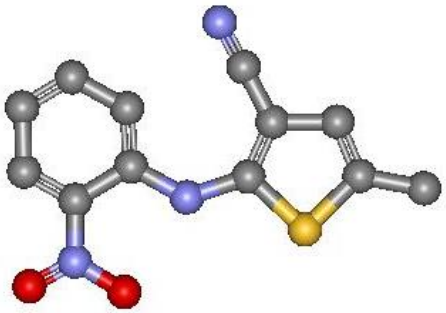
(b)

- ✓ Cristalización mediante enfriamiento rápido de una solución saturada de CH_3CN
- ✓ Fase cristalina termodinámica cinética
- ✓ Opaco
- ✓ Estructura son apiladamientos separada
- ✓ conductor

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

EJEMPLO. Colorante "ROY"



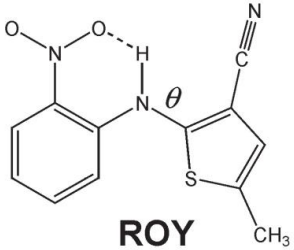
5-Methyl-2-(2-nitro-phenylamino)-thiophene-3-carbonitrile

Polymorphs of ROY

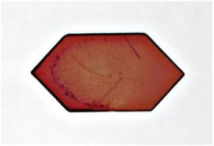
(1) **R** P-1
mp 106.2 °C
θ = 21.7°

(2) **Y** $P2_1/c$
mp 109.8 °C
θ = 104.7°

(3) **ON** $P2_1/c$
mp 114.8 °C
θ = 52.6°



ROY

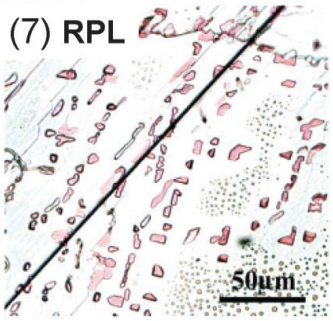


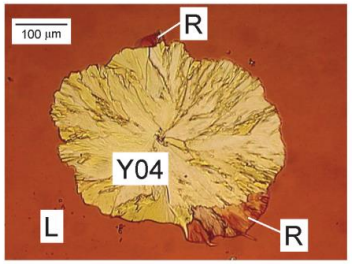
(4) **OP** $P2_1/c$
mp 112.7 °C
θ = 46.1°

(5) **YN** P-1, mp 99 °C
θ = 104.1°

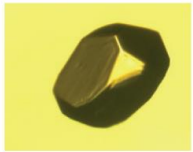
(6) **ORP** Pbca
mp 97 °C, θ = 39.4°

(7) **RPL**

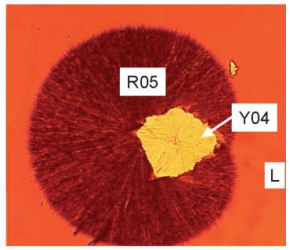




(8) **Y04**



(9) **YT04** $P2_1/c$
mp 106.9 °C
θ = 112.8°



(10) **R05**

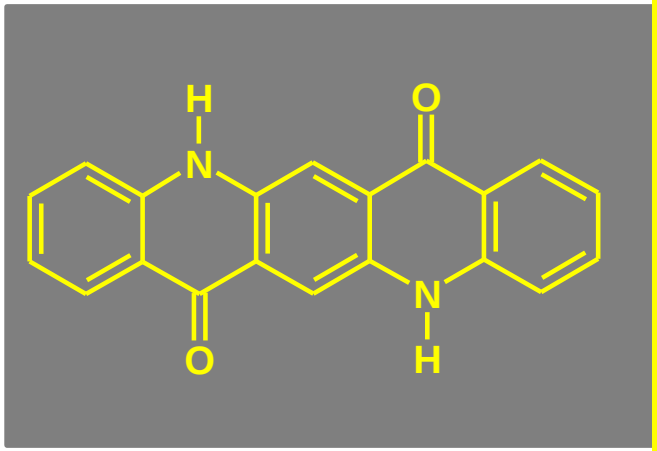
Dependiendo de la forma cristalina, se obtienen diferentes colores

ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 1257-1266 September 2010 Vol. 43, No. 9

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

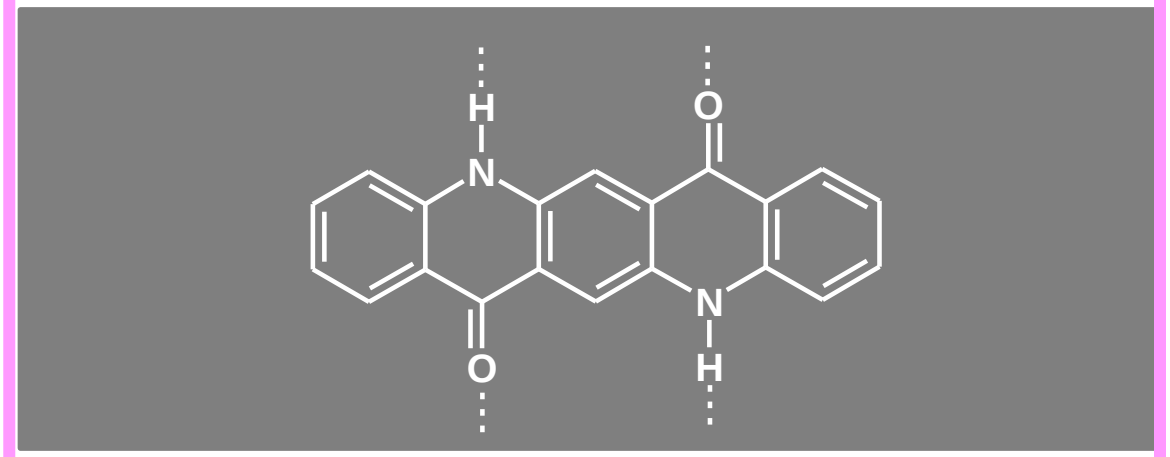
Relación: Propiedades – estructura cristalina

EJEMPLO. Quinacridona (Pigmento Violeta 19)



Molécula aislada

Solución diluída

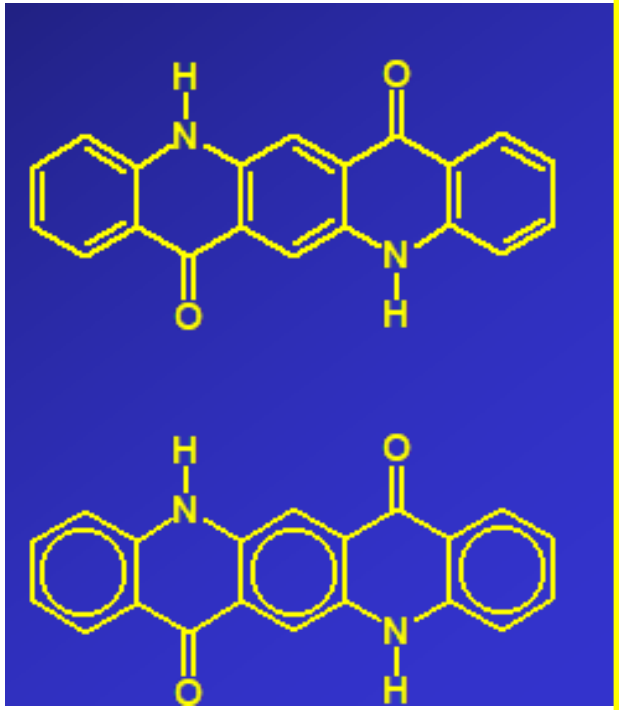


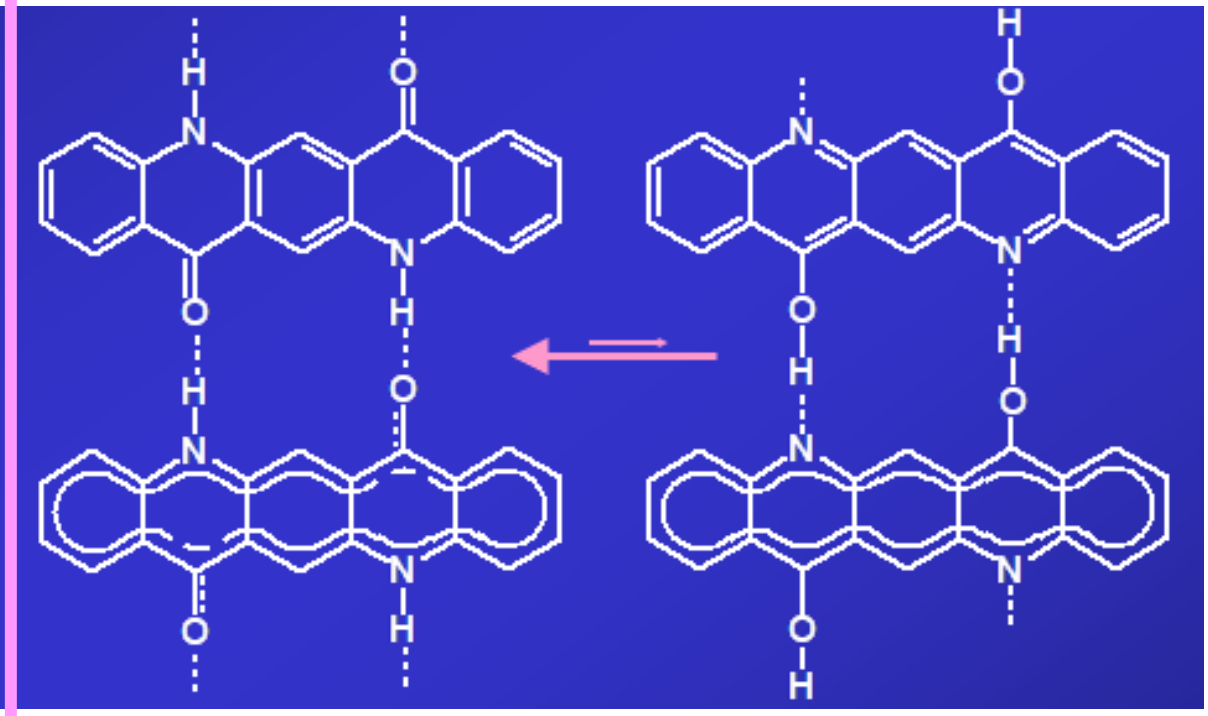
Molécula en la estructura cristalina

Fase α **Fase β** **Fase γ**

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina





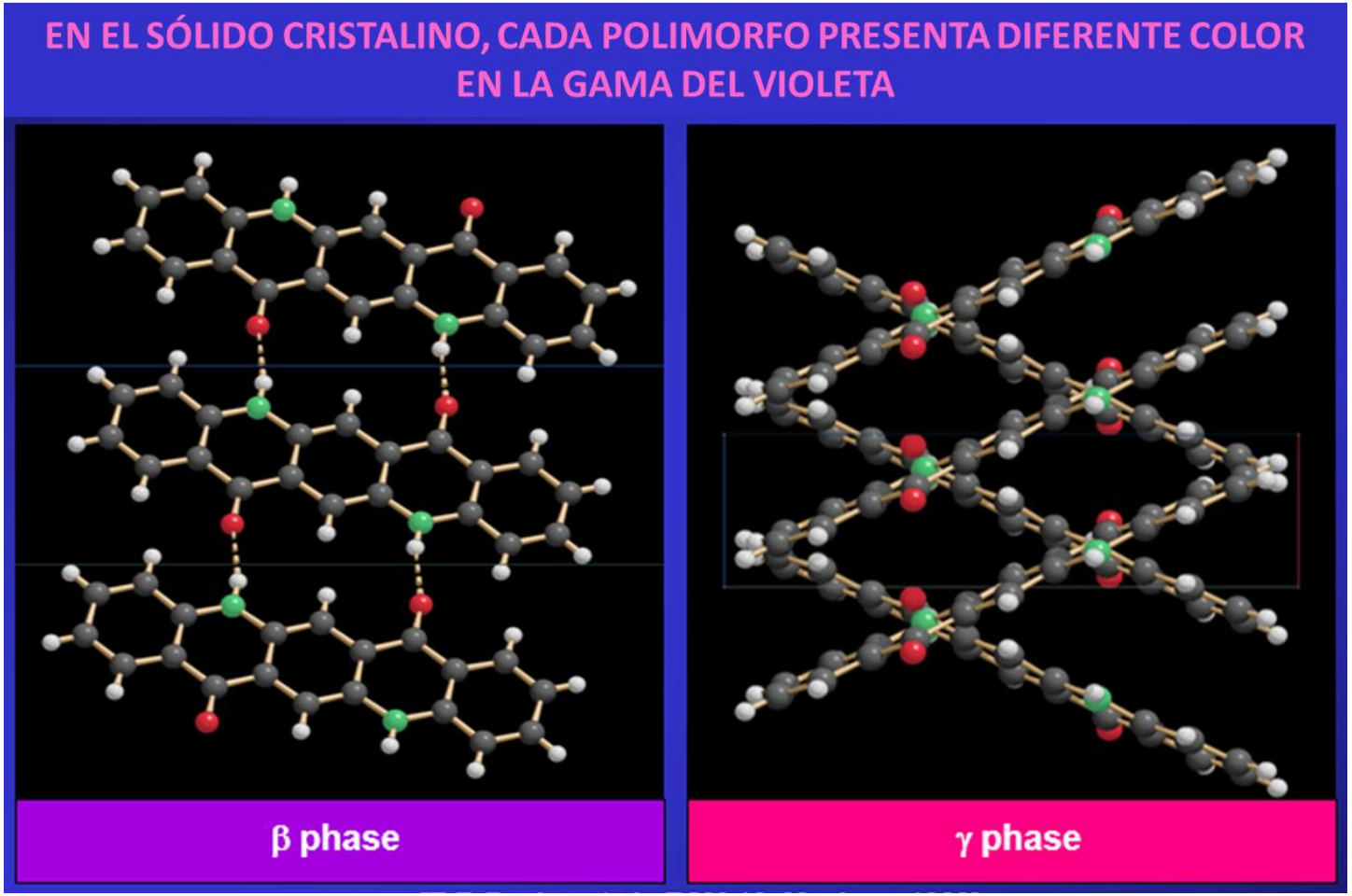
MOLÉCULA AISLADA
Conjugación débil en el sistema π
=> AMARILLO

CRISTAL
El cambio de color se observa porque la conjugación es más eficiente (cambio en propiedades electrónicas)

Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

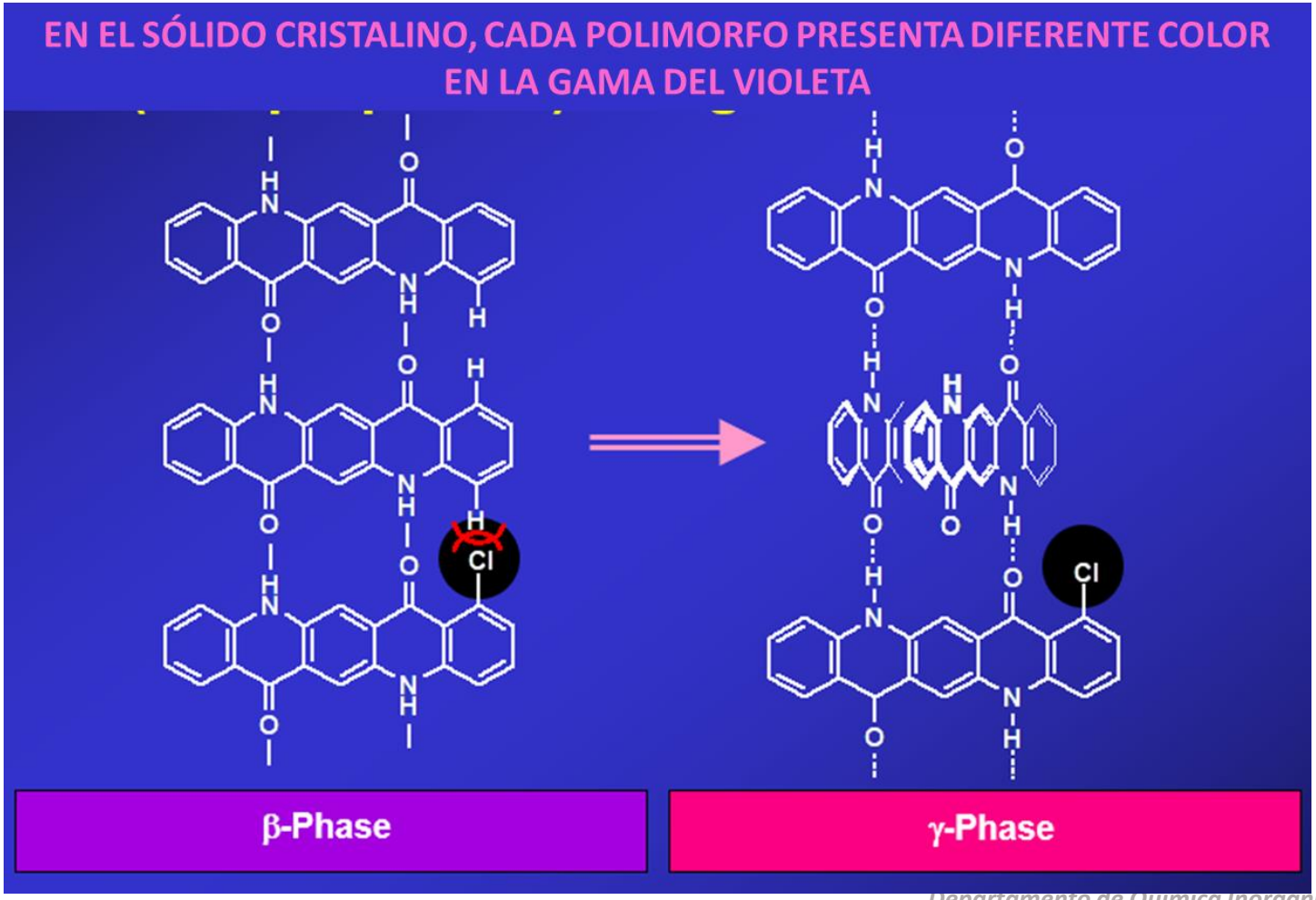
EJEMPLO. Quinacridona (Pigmento Violeta 19)



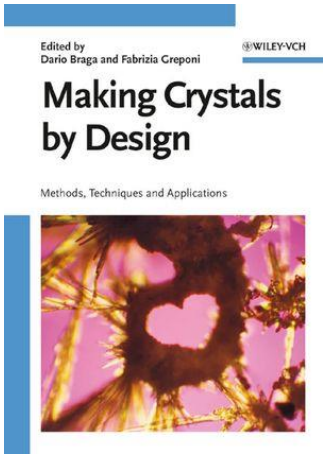
Aplicaciones de la Ingeniería Cristalina

Relación: Propiedades – estructura cristalina

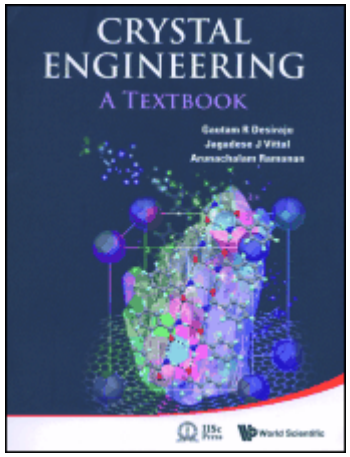
EJEMPLO. Quinacridona (Pigmento Violeta 19)



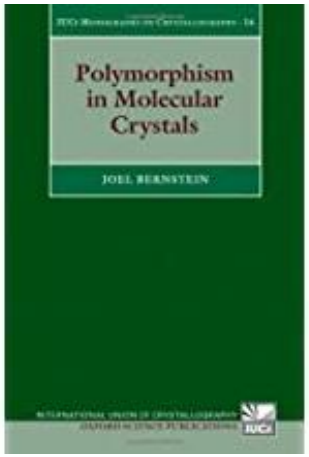
Bibliografía recomendada



Making Crystals by Design
D. Braga, F. Greponi,,
Wiley-VCH, **2007,**



Crystal Engineering: A TextBook
G. R. Desiraju,. Singapore:
World Scientific, **2011**.



Polymorphism in Molecular Crystals
IUCr Book Series
Joel Bernstein

Definición de Ingeniería cristalina: G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **2001**; D. Braga, F. Grepioni, *Making Crystals by Design*, Wiley-VCH, **2007,** Schmidt, G. M. J. *Pure Appl.Chem.*, **1971**, *27*, 647

Reseñas recientes sobre Ingeniería Cristalina en general: a) Kumar Biradha, Cheng-Yong Su, Jagadese J Vittal, *Cryst.Growth.Des.*, **2011,** *11*, 875–886; b) Aakeröy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C. *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 22–43; c) Dario Braga**.** *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, **2000**, 3705–3713.