Saint-Petersburg State University

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

тема лекции:
Типы химической связи в кристаллах,
Координационные числа,
Плотнейшие упаковки

Гуржий В.В.

2021

Типы химической связи

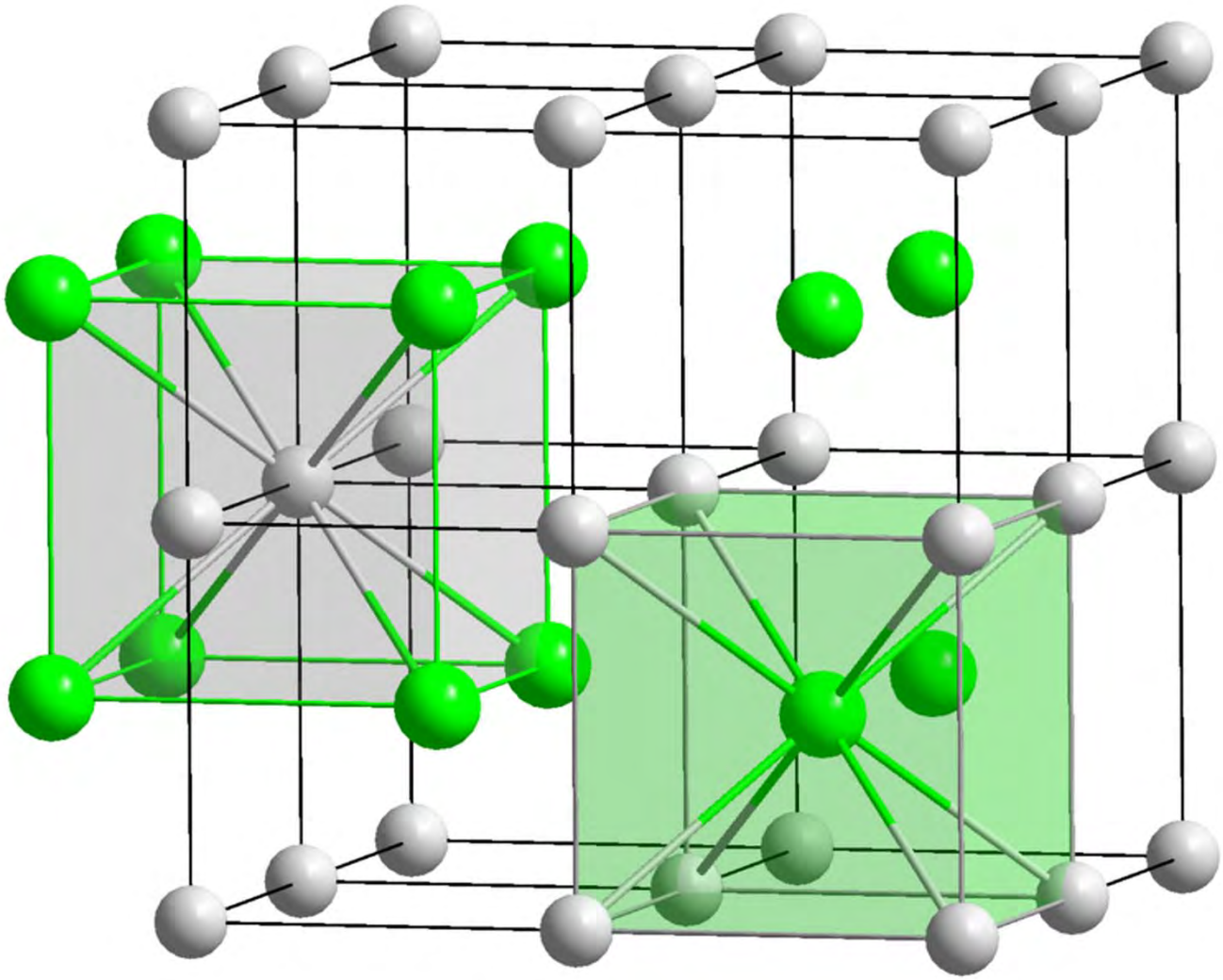
Ионная связь встречается в основном в неорганических соединениях.

Она образуется при взаимодействии атомов, которые сильно отличаются по электроотрицательности. В этом случае происходит переход валентных электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью к атомам, у которых она больше. В результате такого перехода возникают два противоположно заряженных иона - катион и анион, которые взаимно притягиваются друг к другу.

Наиболее типичной ионной связью является связь между металлами и галогенами.

Типы химической связи

Пример ионной связи: структура CsCl



Типы химической связи

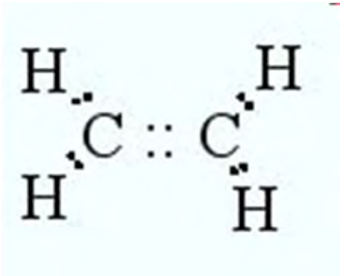
Ковалентная связь основная химическая связь в органических соединениях.

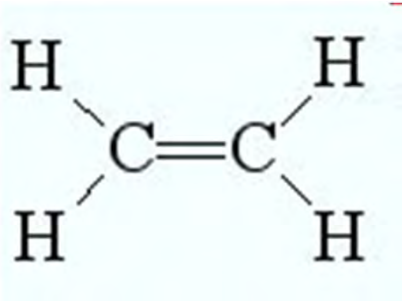
Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Такая связь возникает в результате обобществления валентных электронов, которые до образования связи принадлежали двум атомам. В результате образования молекулы оба электрона становятся общими для двух ядер. Так образуется единое электронное облако - молекулярная орбиталь.

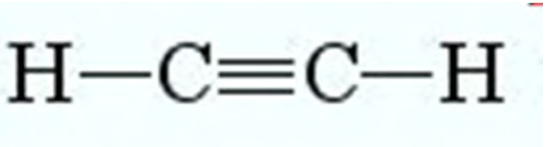
Типы химической связи

Ковалентная связь основная химическая связь в органических соединениях.

В процесс обобществления могут вовлекаться не только два, но и четыре, и шесть электронов, формируя таким образом кратные связи.





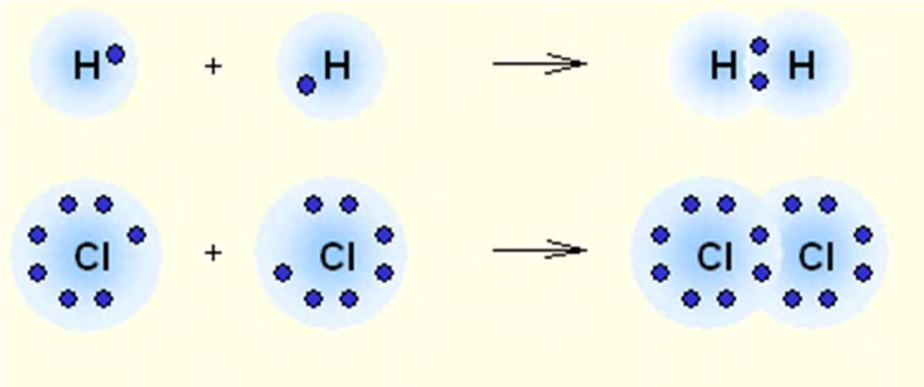


Типы химической связи

Ковалентная связь характеризуется несколькими параметрами: полярностью, длиной, энергией и направленностью в пространстве (углами между связями).

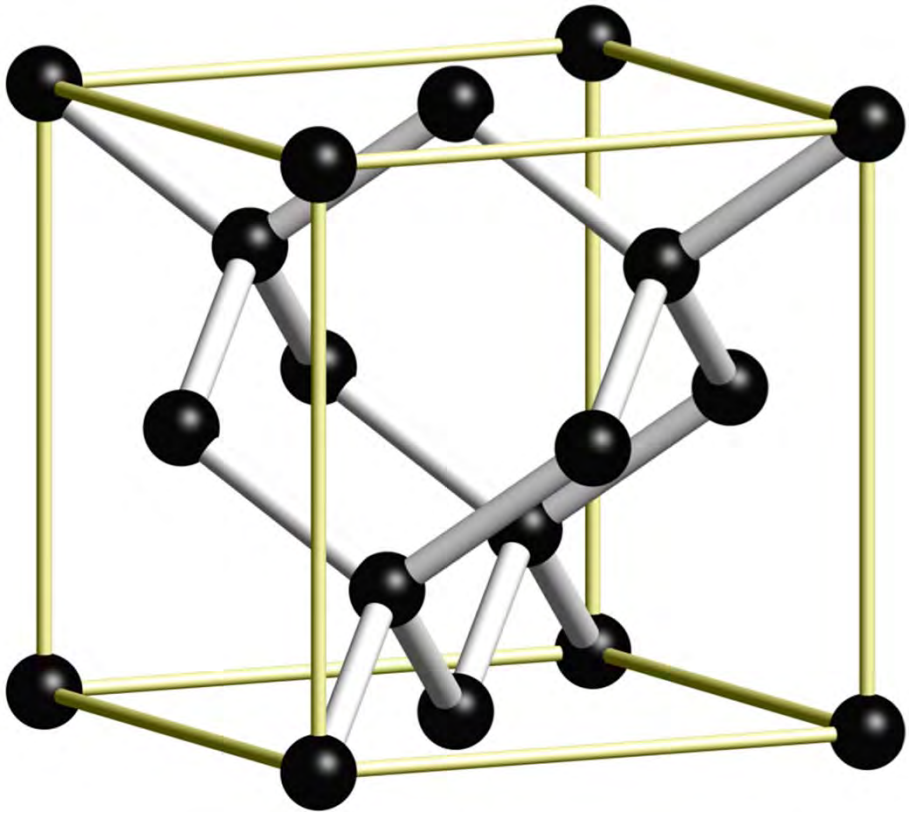
Полярность связи определяется степенью смещения электронной плотности между атомами в молекуле.

Ковалентная неполярная связь – между одинаковыми атомами (центры тяжести отрицательных и положительных зарядов совпадают)



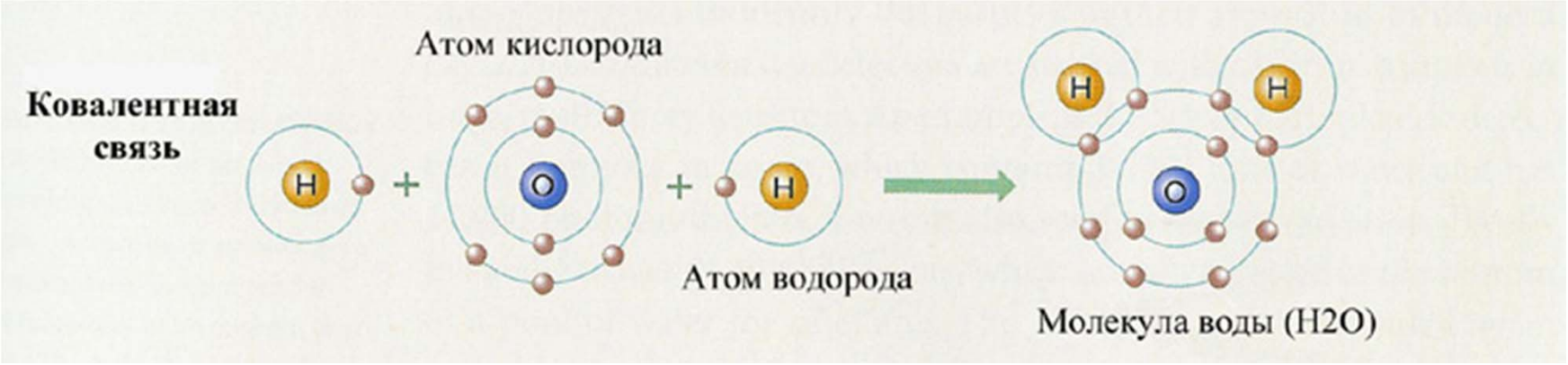
Типы химической связи

Пример ковалентной неполярной связи: алмаз



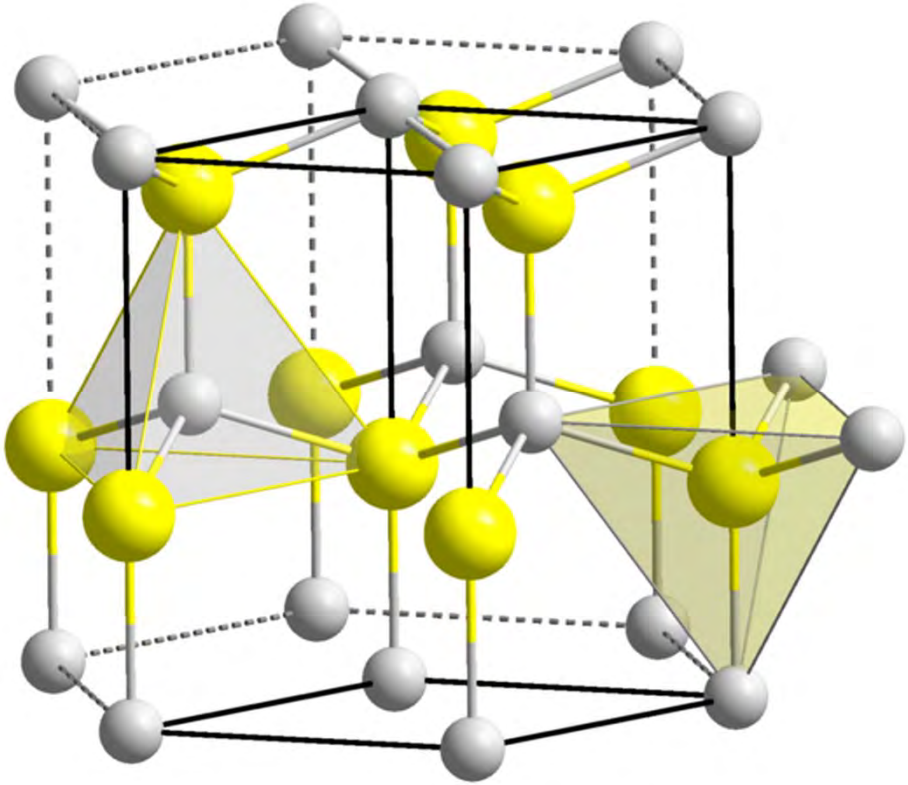
Типы химической связи

Ковалентная полярная связь – образование полярных молекул связано с электроотрицательностью атомов, входящих в состав молекулы (атомы разные по электроотрицательности, но более близкие чем в случае ионной связи).

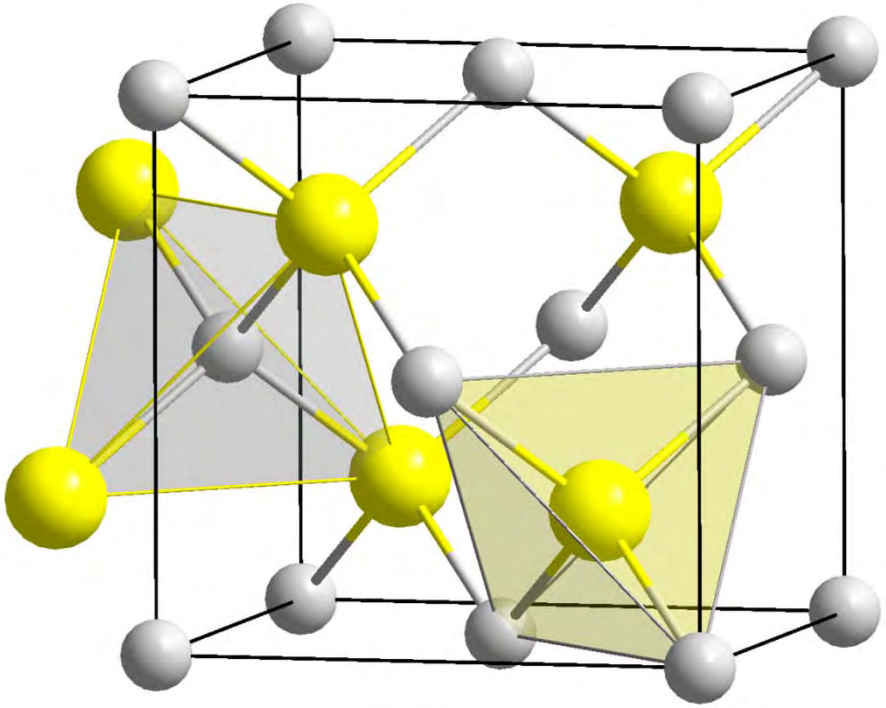


Типы химической связи

Пример ковалентной полярной связи: ZnS



вюртцит

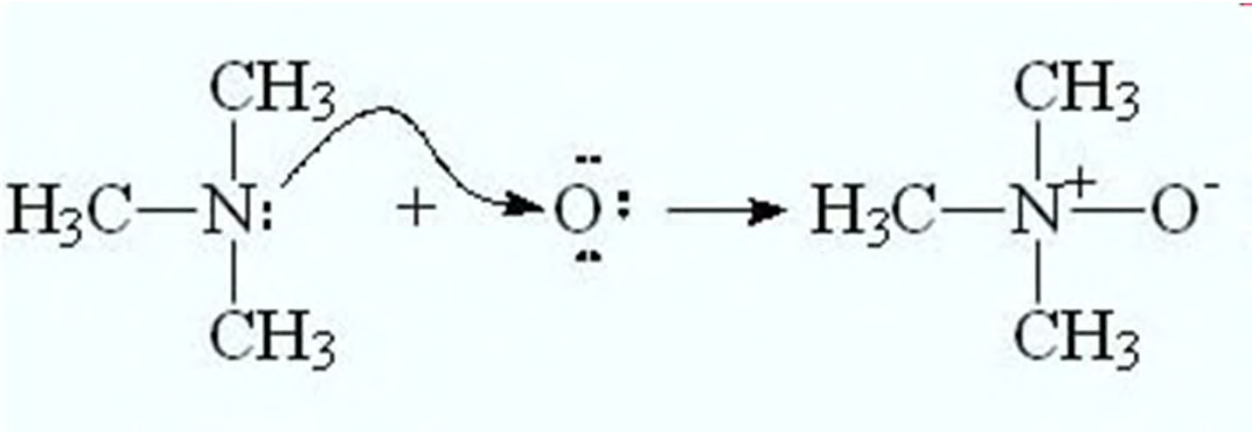


сфалерит

Типы химической связи

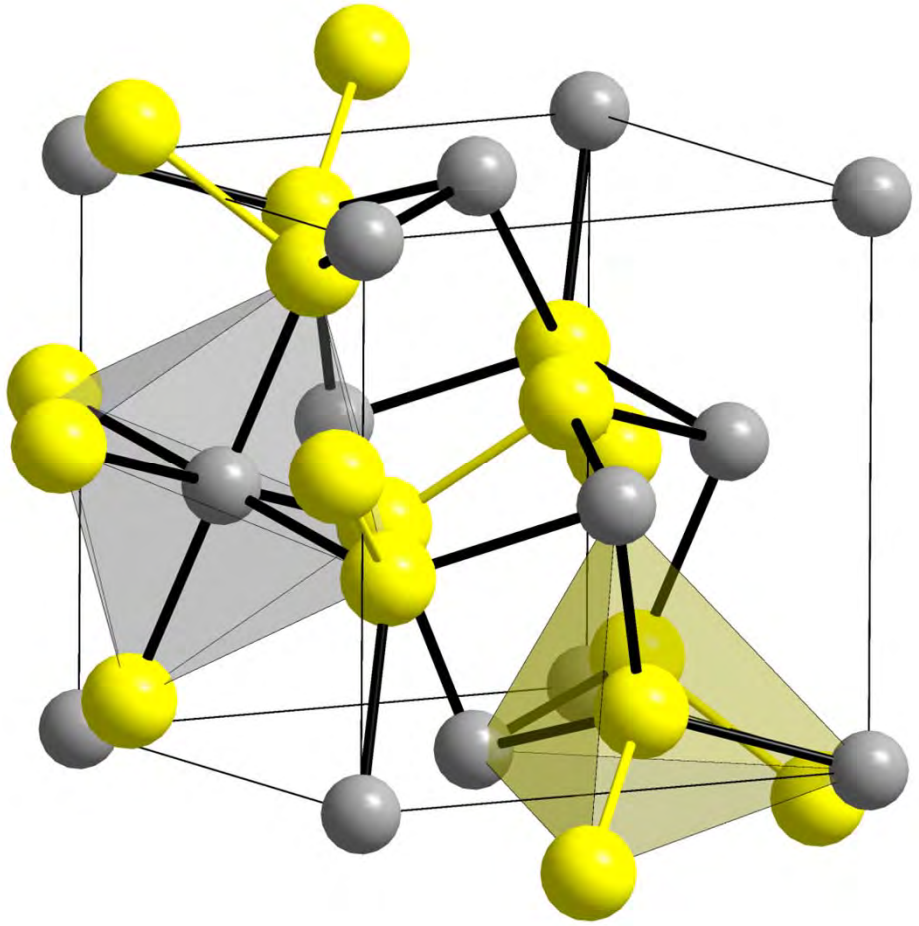
Ковалентная связь основная химическая связь в органических соединениях.

Частным случаем ковалентной связи является *координационная связь*, или донорно-акцепторная. Она возникает, когда один из атомов или ионов, вступающих в химическую связь, имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, свободную (незаполненную) орбиталь:



Типы химической связи

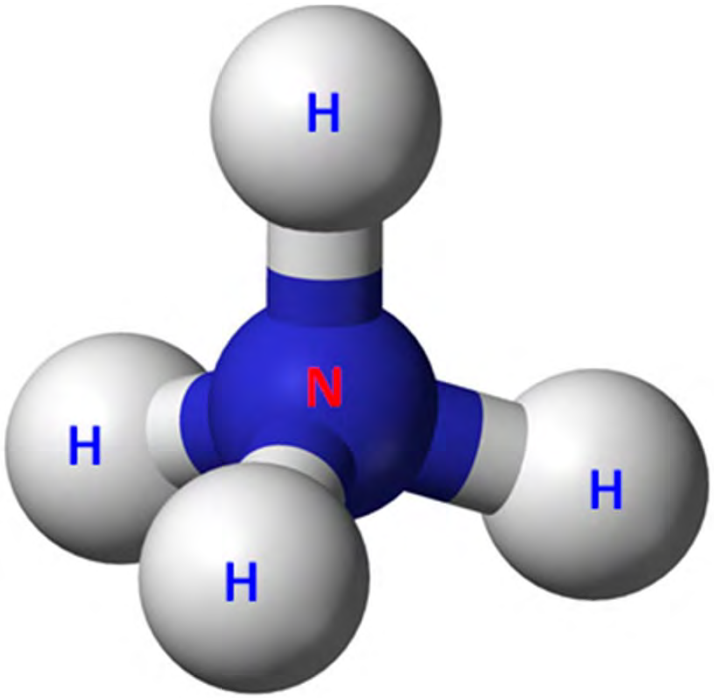
Пример донорно-акцепторного механизма: FeS_2



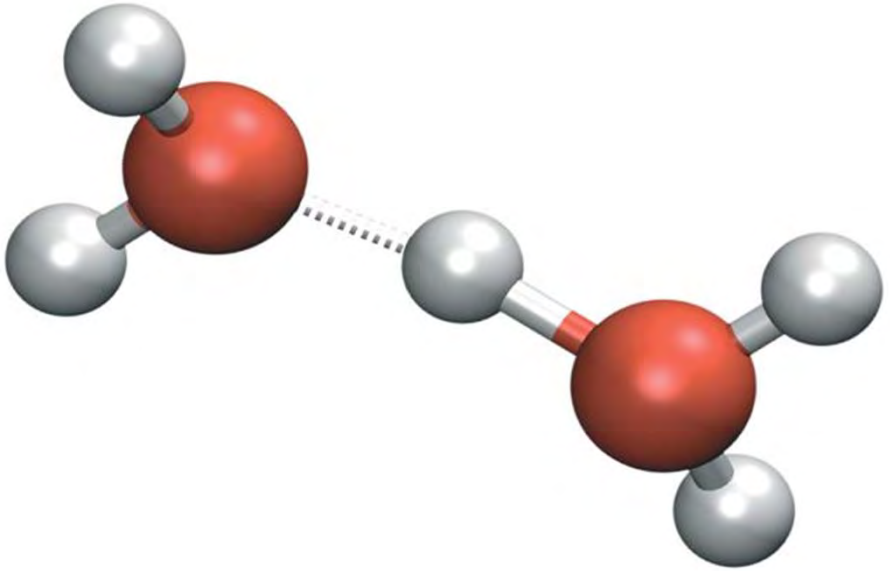
пирит

Типы химической связи

Пример донорно-акцепторного механизма: аммоний и оксоний



NH_4^+



H_3O^+

Типы химической связи

Металлическая связь – связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу.

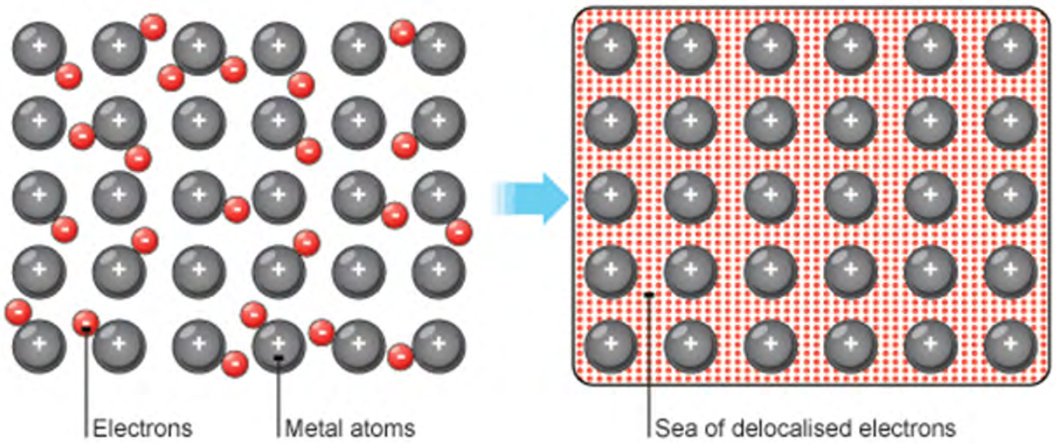
Атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны (большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать их из «электронного газа»).

Типы химической связи

Металлическая связь

Металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров.

В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве.



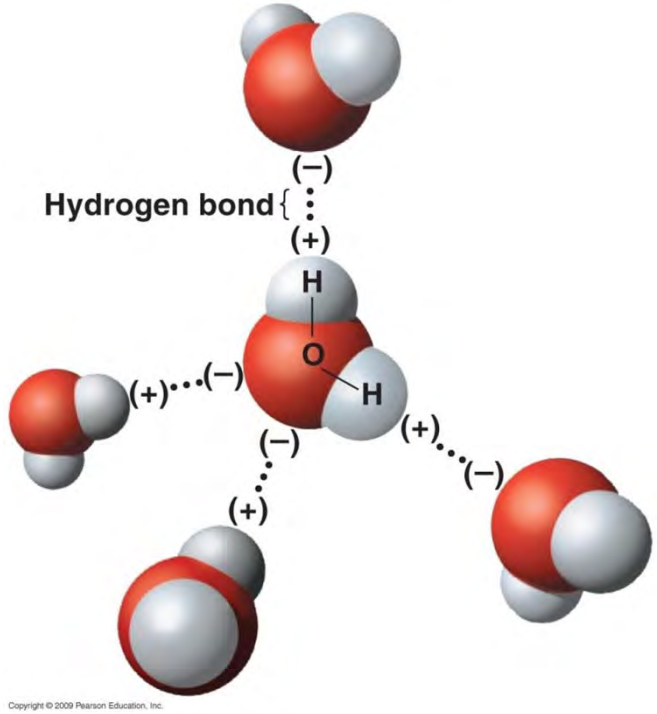
Типы химической связи

Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 8, pp. 1637–1641, 2011.
doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02
© 2011 IUPAC, Publication date (Web): 8 July 2011

Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*

Elangannan Arunan[1,‡], Gautam R. Desiraju[2], Roger A. Klein[3], Joanna Sadlej[4], Steve Scheiner[5], Ibon Alkorta[6], David C. Clary[7], Robert H. Crabtree[8], Joseph J. Dannenberg[9], Pavel Hobza[10], Henrik G. Kjaergaard[11], Anthony C. Legon[12], Benedetta Mennucci[13], and David J. Nesbitt[14]

The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.

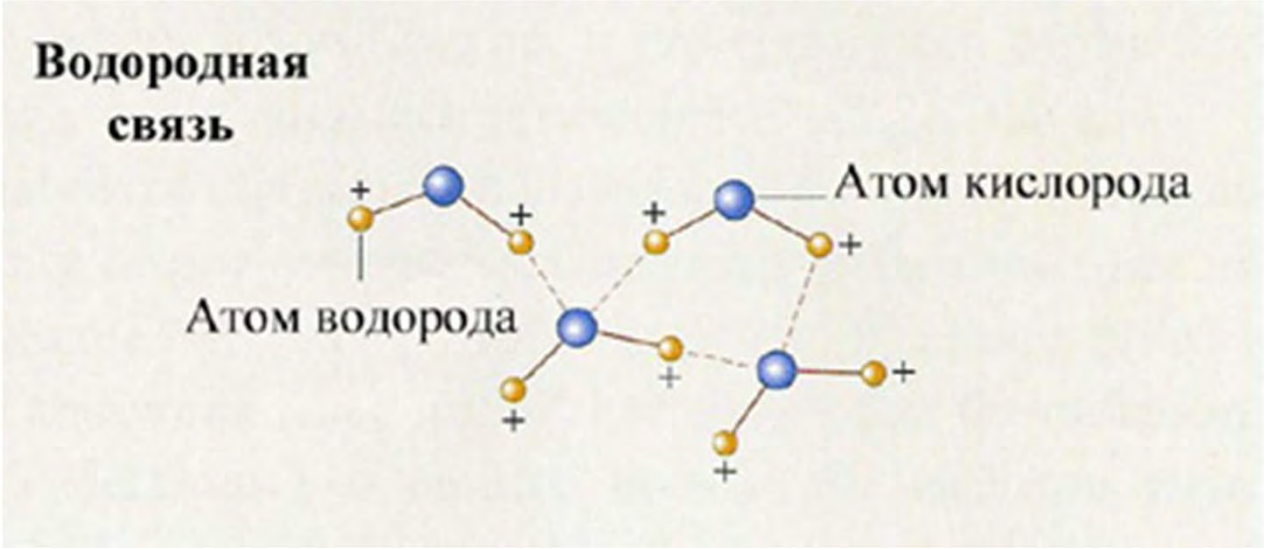


St.Petersburg State University

Типы химической связи

Водородная связь играет важную роль в биологических макромолекулах.

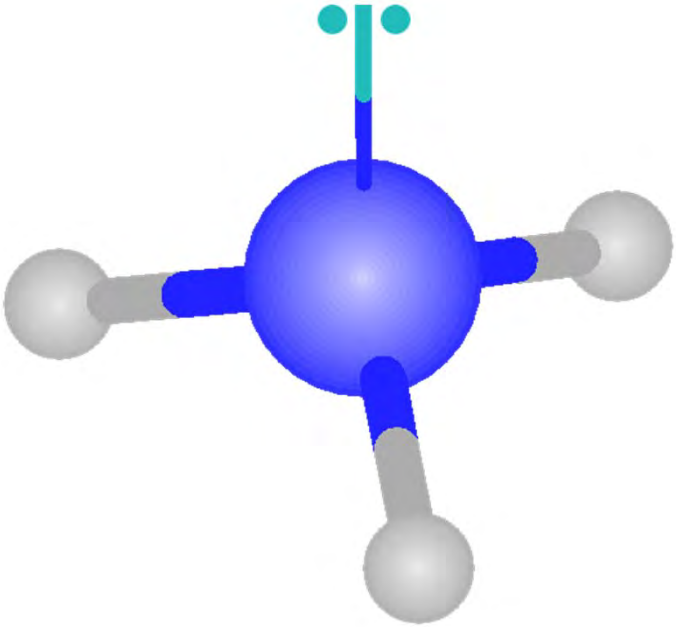
В результате сильного смещения электронной пары от электроотрицательного атома, атом водорода, обладающей эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S)

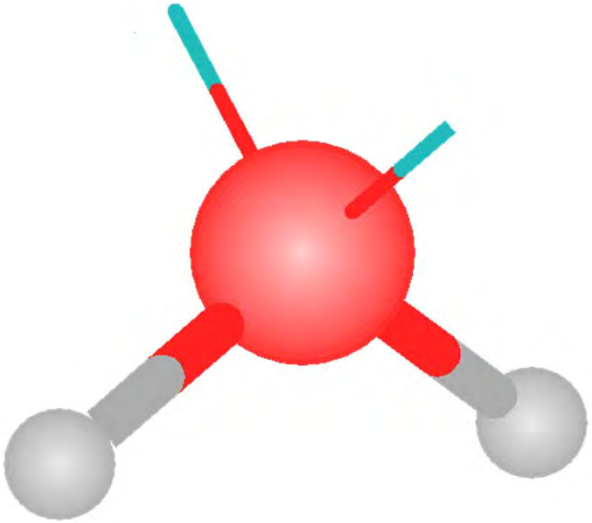


Типы химической связи

Водородная связь играет важную роль в биологических макромолекулах.

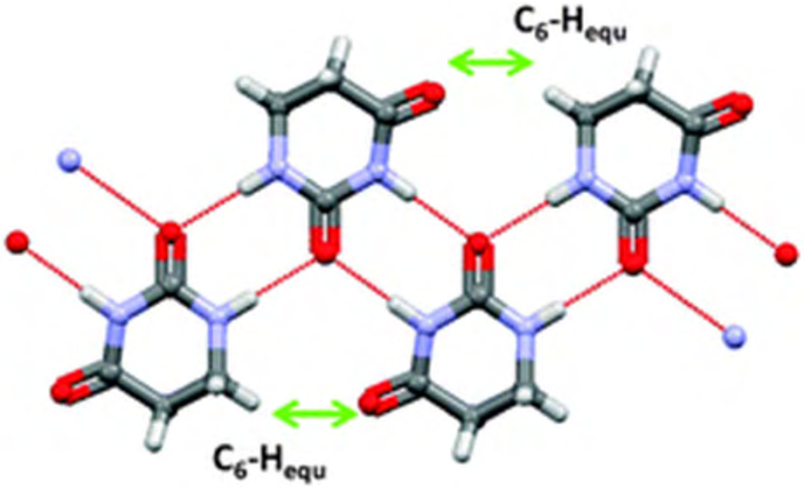
Для образования «классической» связи необходимо: атом водорода, ковалентно связанный с электроотрицательным атомом (N, O или F); неподеленная электронная пара у электроотрицательного атома

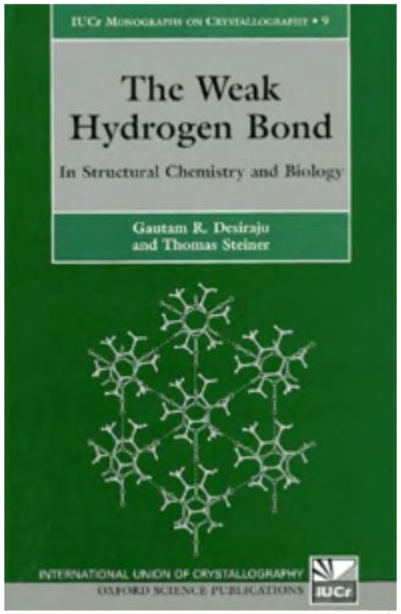


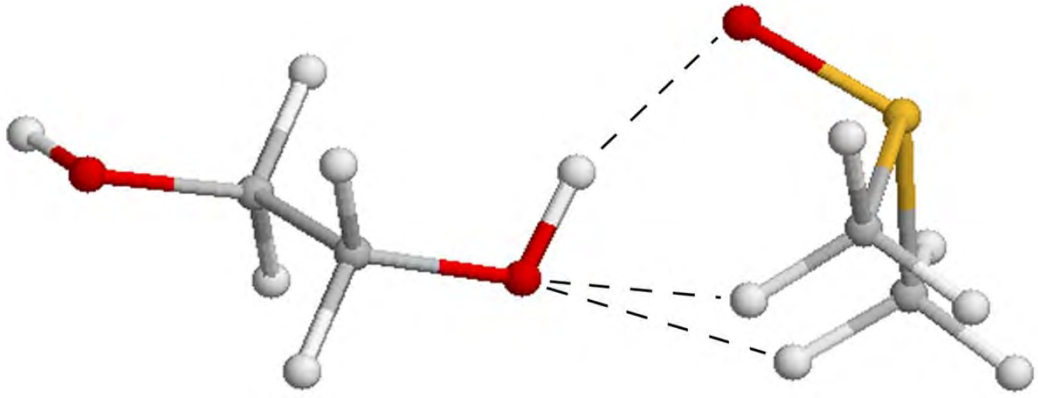


Типы химической связи

«Слабые водородные связи» – могут образовываться при участии атомов углерода: C – H···O

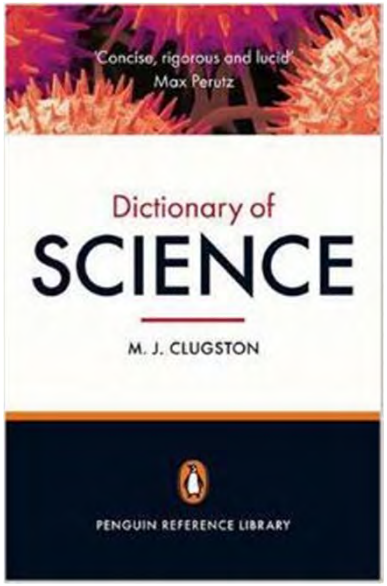






St.Petersburg State University

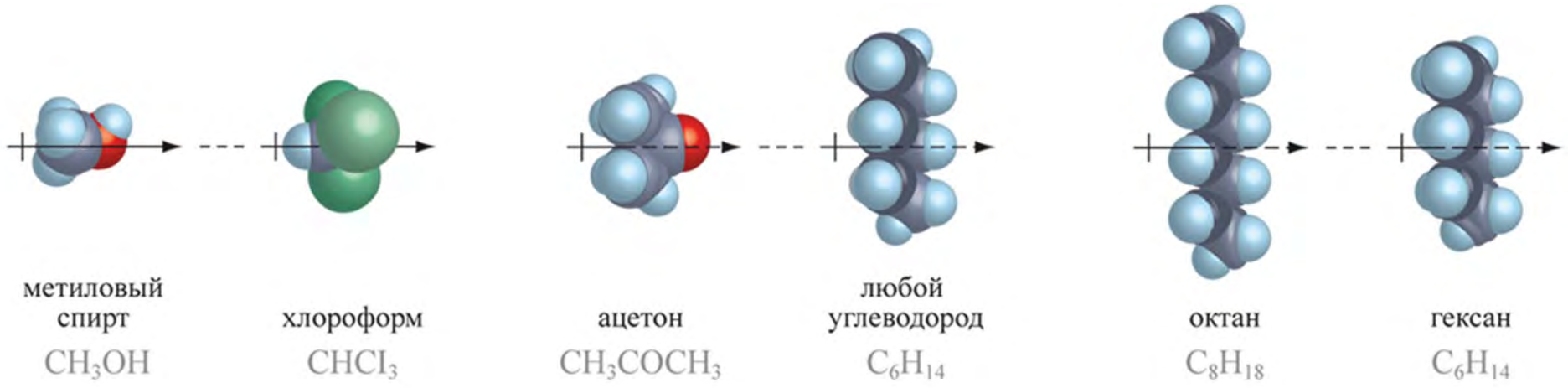
Типы химической связи



"A weak electrostatic chemical bond which forms between
covalently bonded hydrogen atoms and a strongly electronegative atom
with a lone pair of electrons ... Life would be impossible without this type of bond"

Типы химической связи

Силы Ван-дер-Ваальса — силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия с энергией 10—20 кДж/моль. Этим термином первоначально обозначались все такие силы, в современной науке он обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей (постоянных или наведенных).



диполь-дипольное взаимодействие

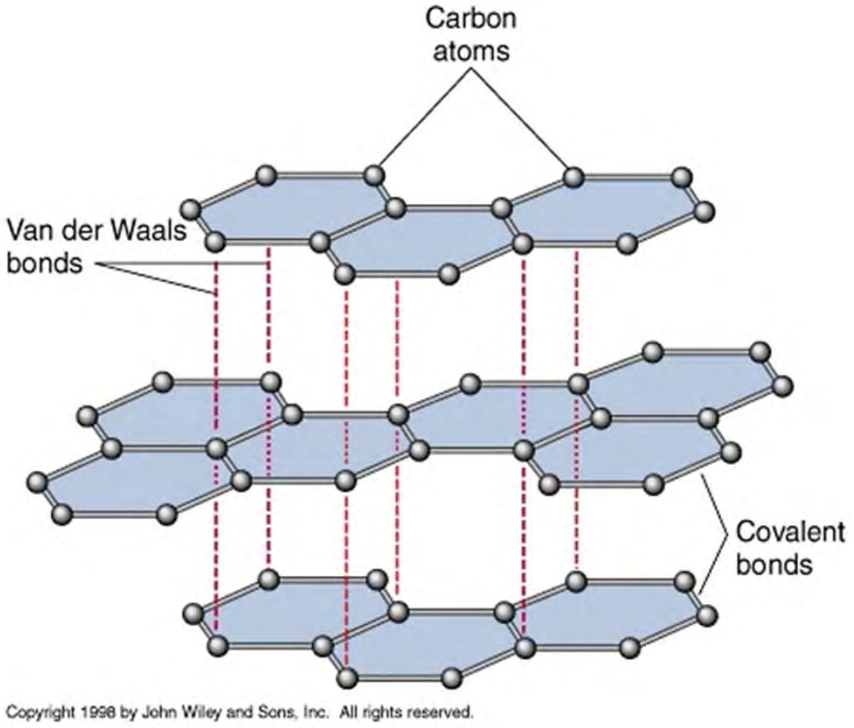
постоянный диполь – наведенный диполь

наведенный диполь – наведенный диполь

Типы химической связи

Ван-дер-ваальсовы связи – остаточные межмолекулярные взаимодействия.

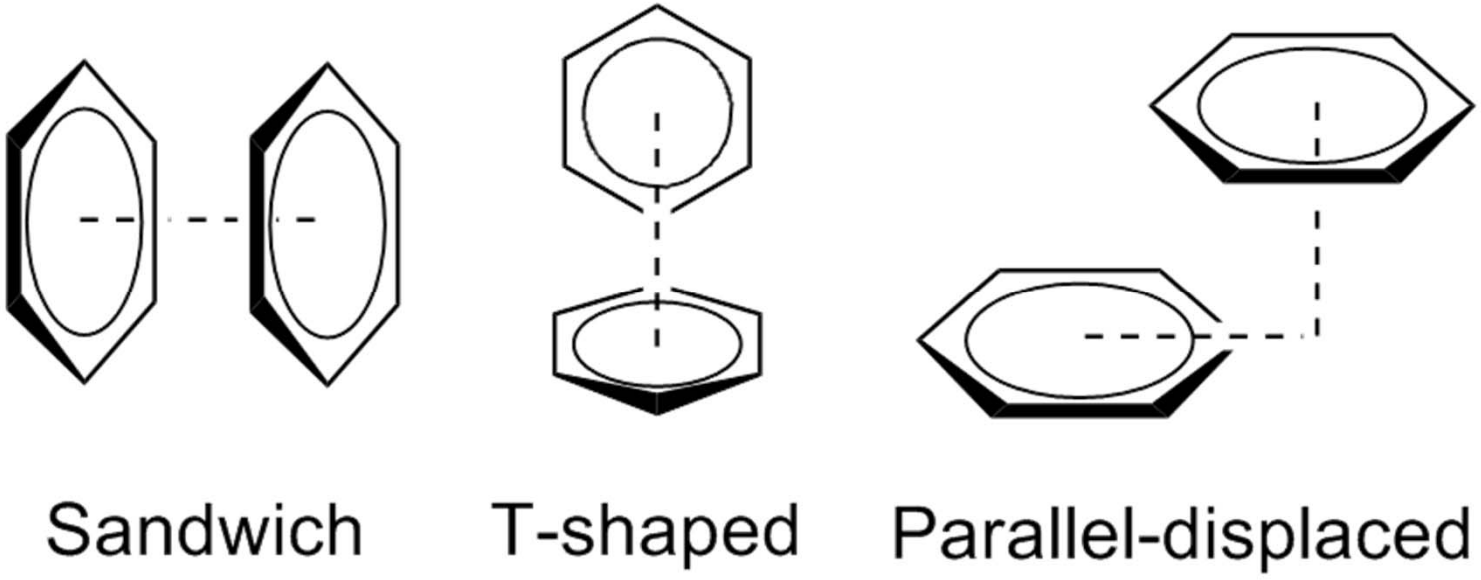
Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет 2-20 кДж·моль-1.



Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

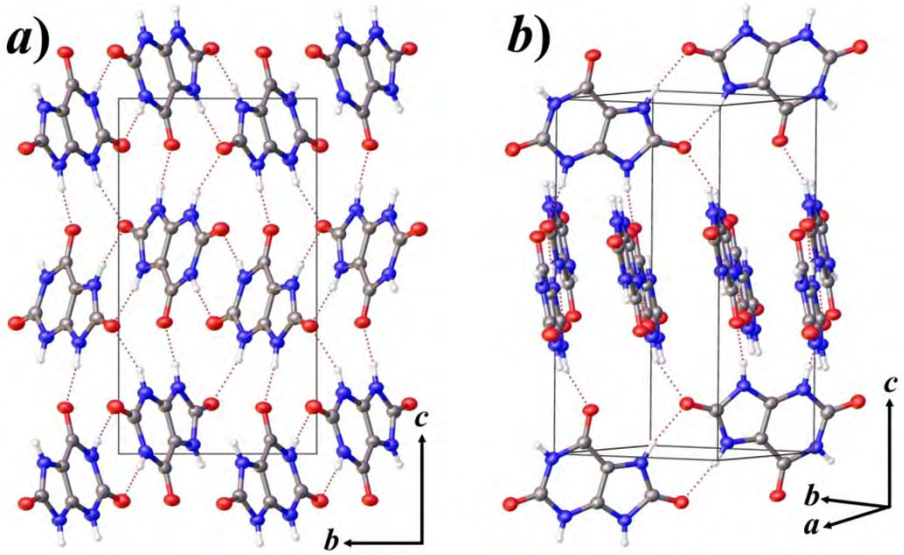
Типы химической связи

π-стекинг (π-π-взаимодействие) – расположение ароматических молекул, которое напоминает расположение монет в стопке и поддерживается ароматическими взаимодействиями. Вызываются межмолекулярным перекрыванием p-орбиталей в π-сопряженных системах, так что они становятся сильнее, поскольку число π-электронов возрастает.

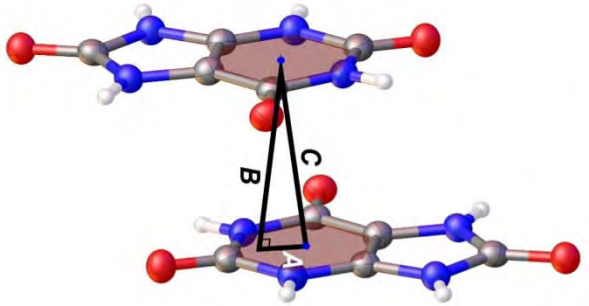


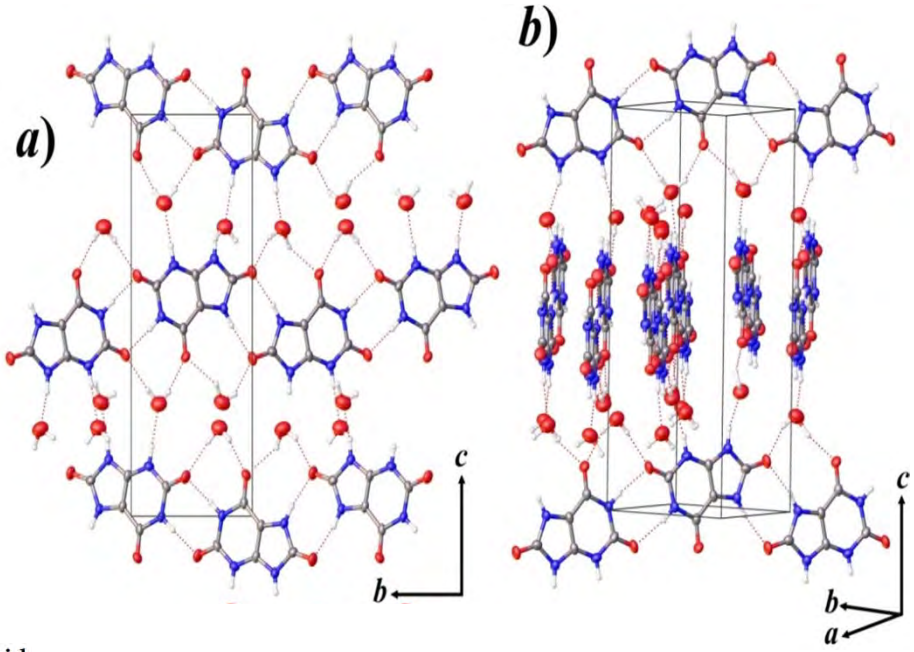
Типы химической связи

π-стекинг реализуется в том числе в структурах минералов: безводная модификация и дигидрат мочевой кислоты.



Кристаллическая структура минерала урикит ($P2_1/n$)





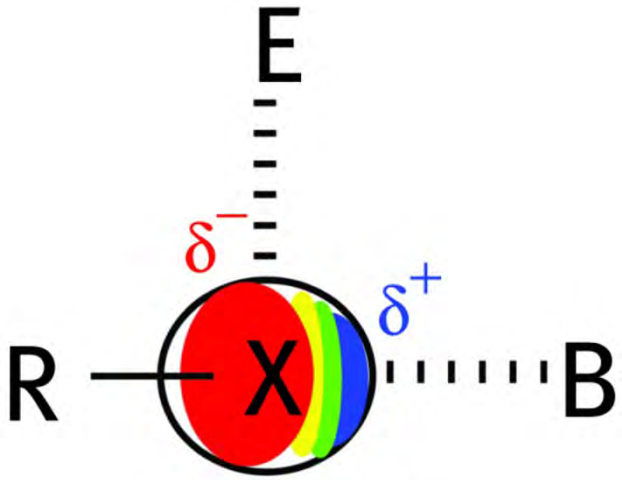
Кристаллическая структура минерала тиннункулит ($P2_1/c$)

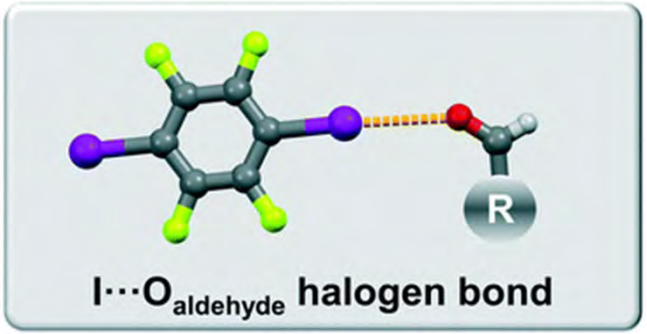
minerals Minerals 2019, 9, 373;
Thermal Behavior and Phase Transition of Uric Acid and Its Dihydrate Form, the Common Biominerals Uricite and Tinnunculite
Alina R. Izatulina [1,*], Vladislav V. Gurzhiy [1], Maria G. Krzhizhanovskaya [1], Nikita V. Chukanov [2] and Taras L. Panikorovskii [3]

St.Petersburg State University

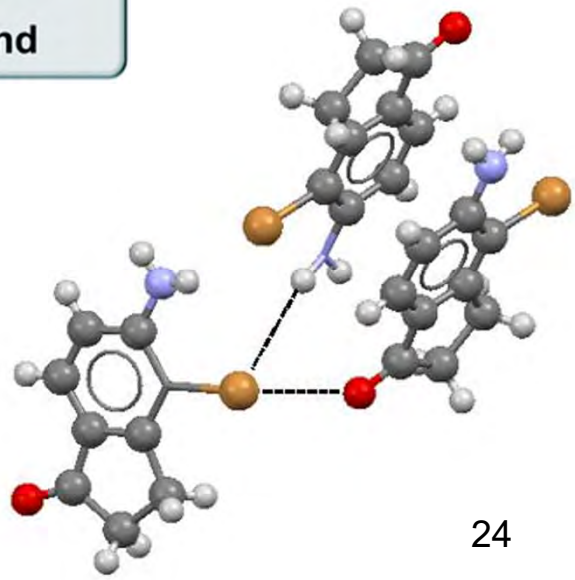
Типы химической связи

Галогенная связь – электростатическое взаимодействие между нуклеофильным, богатым электронами центром и областью положительного потенциала, так называемой σ-дыркой, которая существует на поверхности ковалентно связанного атома галогена. По определению ИЮПАК: *R*–*X*···*Y* (*X* = галоген; *Y* = F, O, N, Cl и т. д.), где *X*···*Y* < суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, и ∠(*R*–*X*···*Y*) близок к 180°.



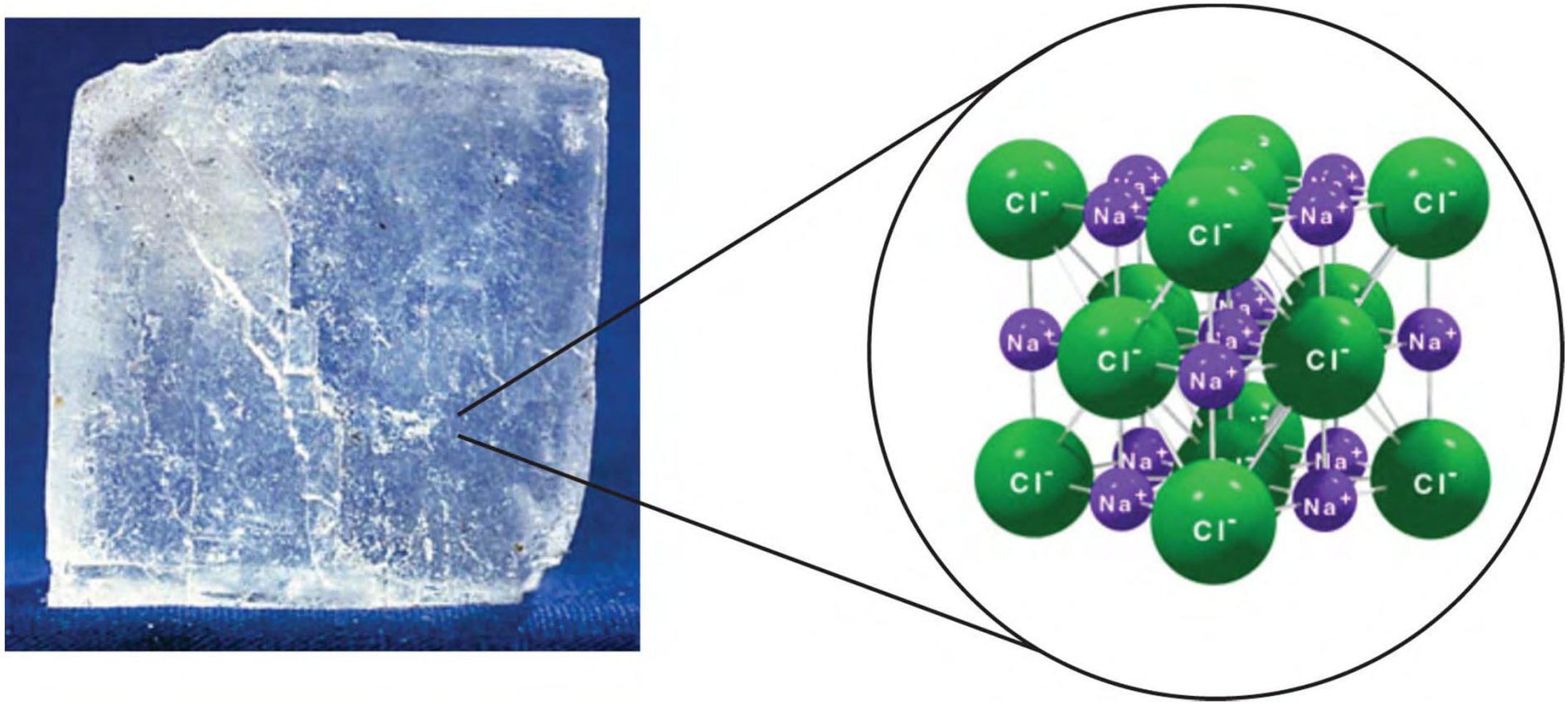


B = nucleophile **(Льюисовское основание)**
E = electrophile **(Льюисовская кислота; дополнительный необязательный контакт)**
X = F, Cl, Br, I



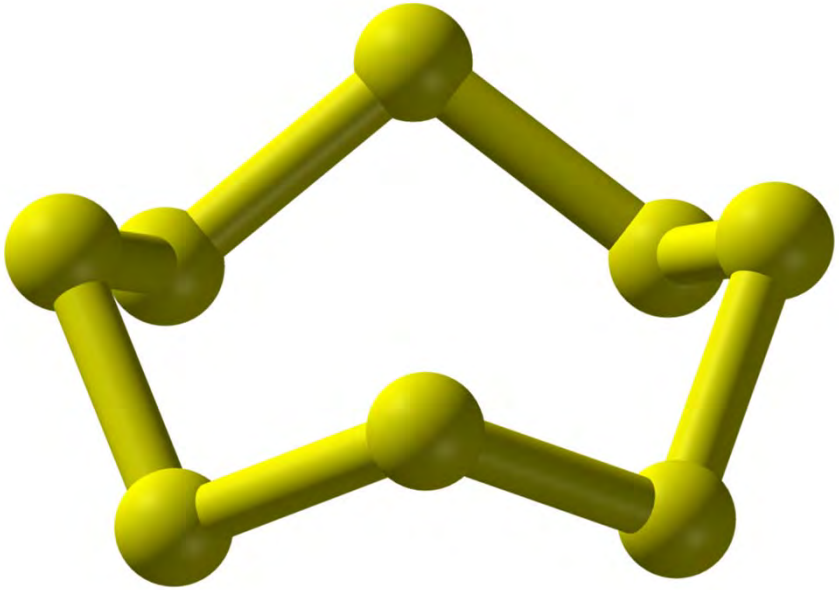
Типы химической связи

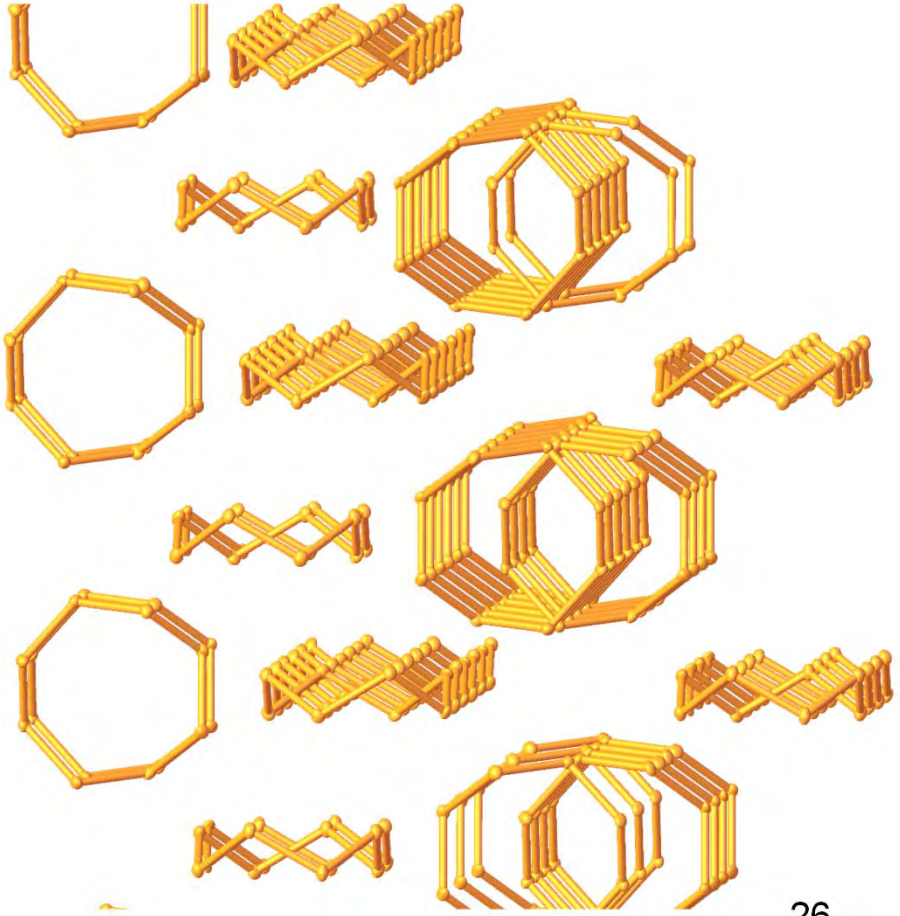
В структурах кристаллов между всеми атомами могут действовать связи одного и того же типа – такие структуры называют гомодесмическими.



Типы химической связи

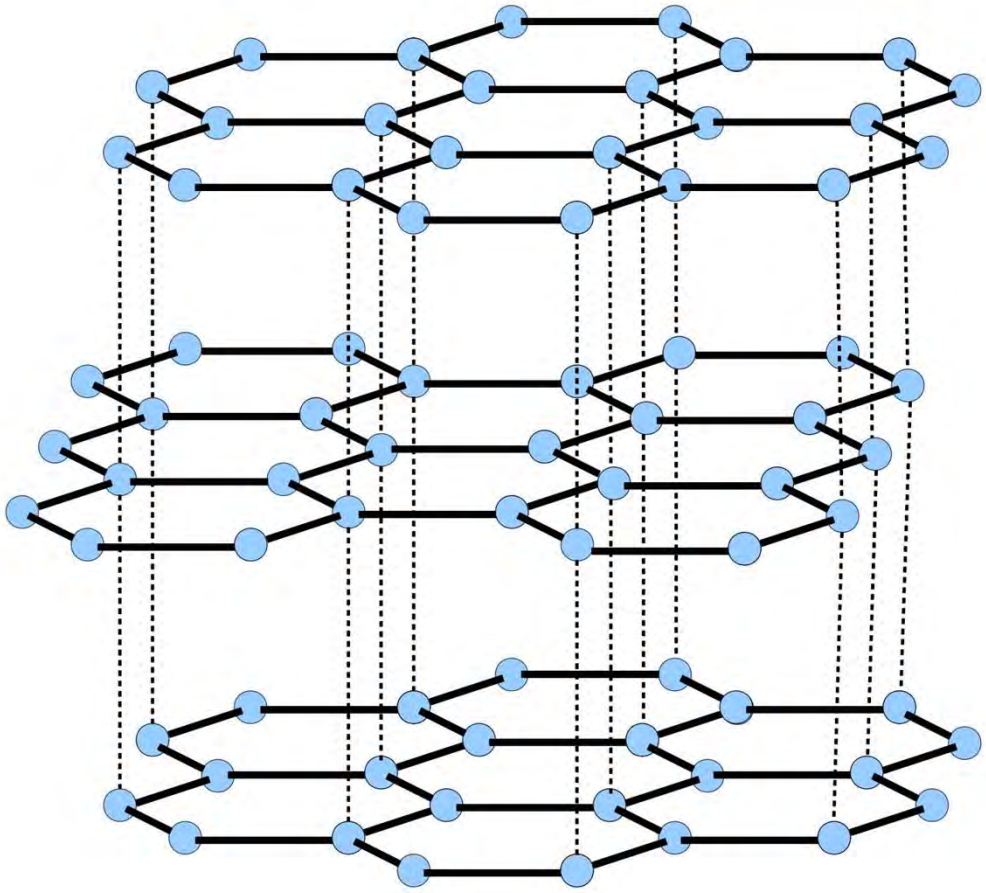
Но во многих структурах одновременно реализуются разные типы связей – такие структуры называют гетеродесмическими.





Типы химической связи

Но во многих структурах одновременно реализуются разные типы связей – такие структуры называют гетеродесмическими.



Координационные числа

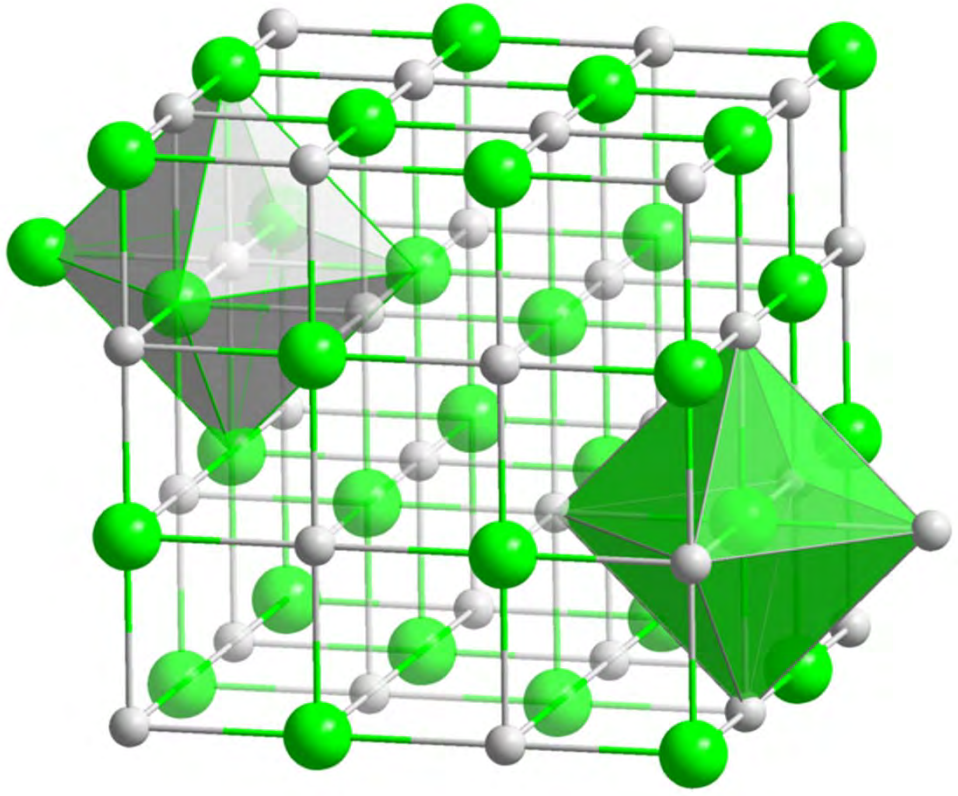
Координационное число – это число ближайших к данному атому соседних атомов (лиганды) в структуре кристалла.

Причем в моноатомной структуре учитываются атомы того же сорта, что и центральный, а в полиатомной – обязательно другого сорта.

NaCl

КЧ(Na) = 6

КЧ(Cl) = 6



Координационные числа

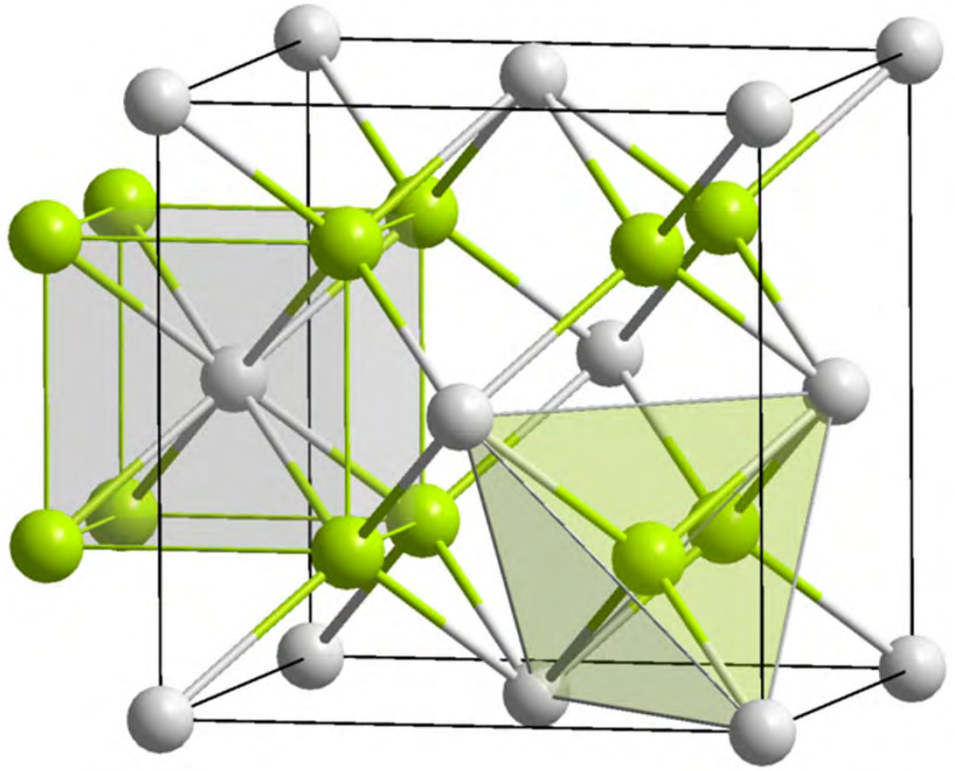
Координационное число – это число ближайших к данному атому соседних атомов (лиганды) в структуре кристалла.

Причем в моноатомной структуре учитываются атомы того же сорта, что и центральный, а в полиатомной – обязательно другого сорта.

CaF_2

КЧ(Ca) = 8

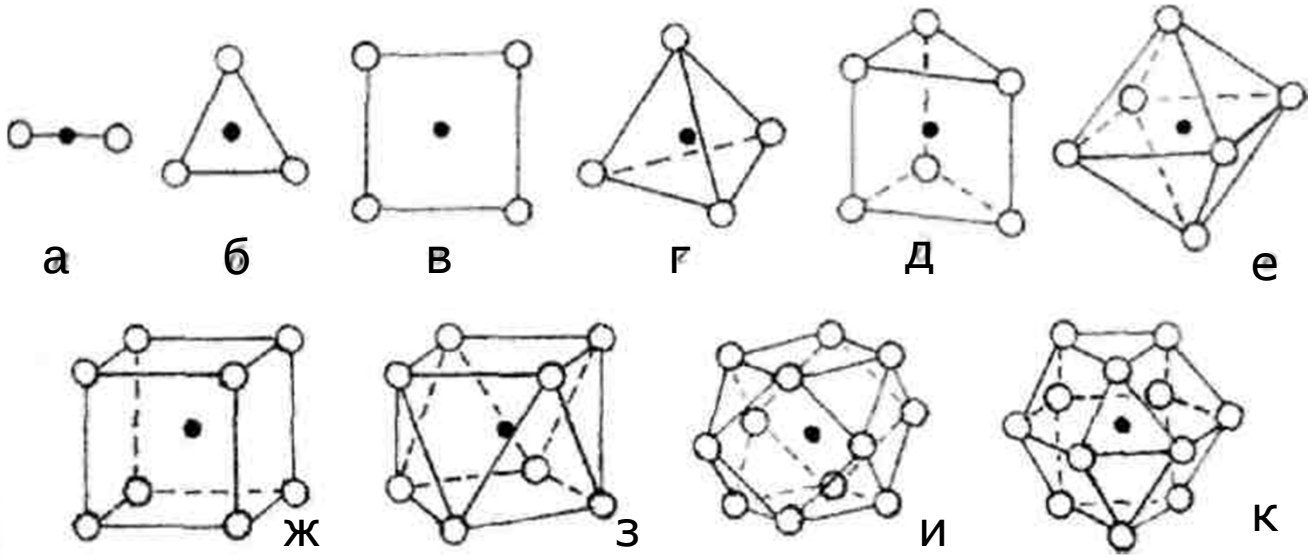
КЧ(F) = 4



Координационные числа

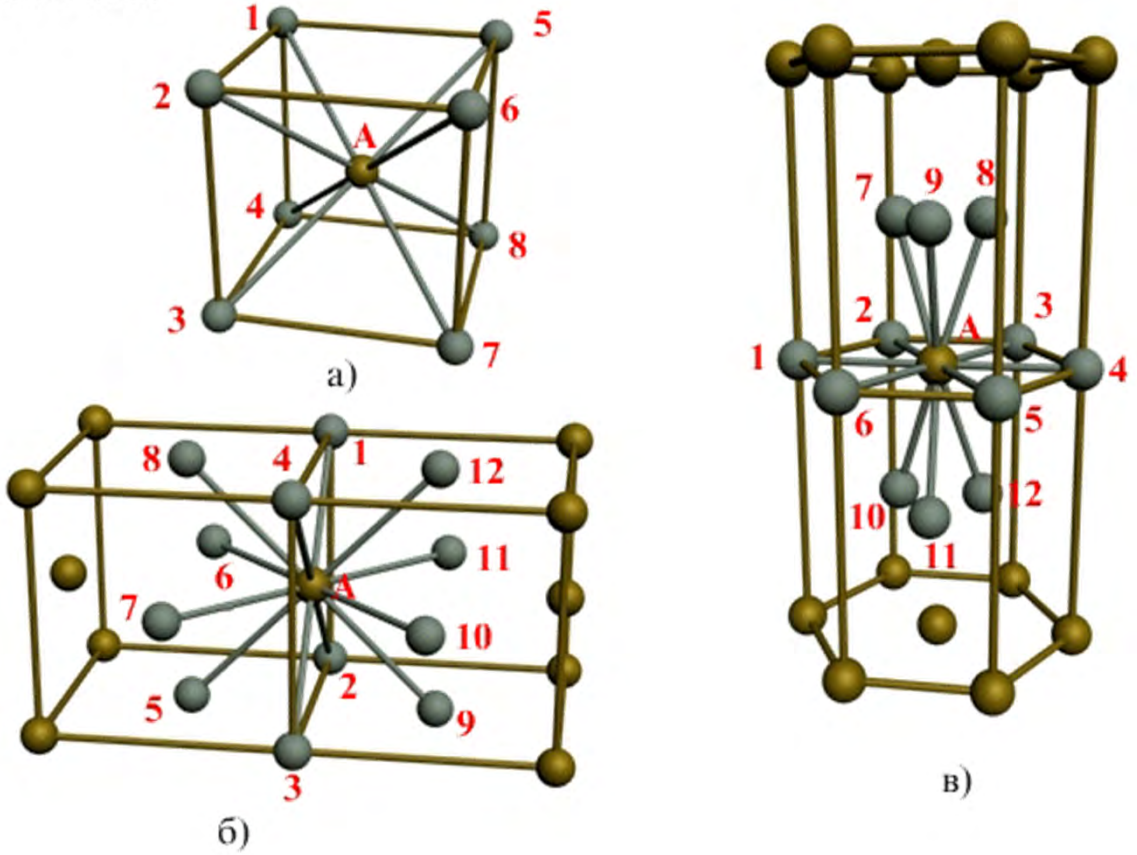
Координационный полиэдр – геометрия расположения лигандов вокруг центрального атома.

Некоторые координационные полиэдры, встречающиеся в кристаллических структурах:
а — гантель (КЧ = 2); *б* — треугольник (КЧ = 3); *в* — квадрат (КЧ = 4)
г — тетраэдр (КЧ = 4); *д* — тригоиальная призма (КЧ = 6);
е — октаэдр (КЧ = 6); *ж* — куб (КЧ = 8); *з* — томсоновский куб (КЧ = 8)
и — архимедов кубооктаэдр (КЧ = 12)
к — гексагональный аналог кубооктаэдра (КЧ = 12).



Координационные числа

Координационный полиэдр – геометрия расположения лигандов вокруг центрального атома.



а — куб (КЧ = 8) – объемоцентрированная кубическая ячейка; *б* — архимедов кубооктаэдр (КЧ = 12); в — гексагональный аналог кубооктаэдра (КЧ = 12).

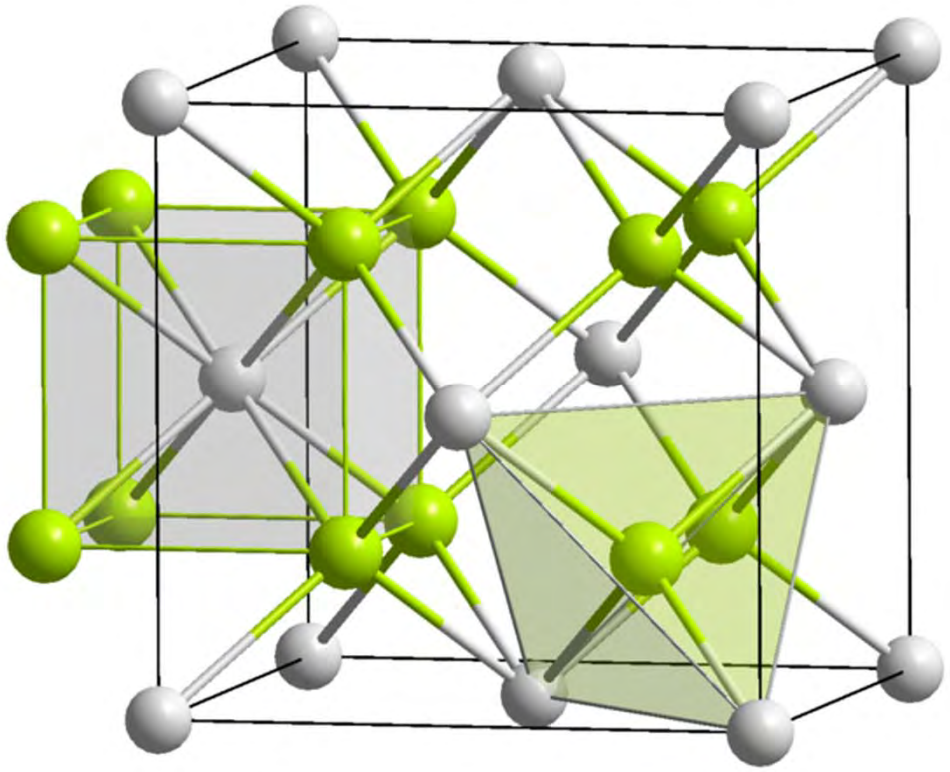
Число формульных единиц (Z)

Z – количество элементарных формул соединения в одной ячейке.

Для флюорита:

Ca: 1/8*8 + ½*6 = 4
F: 1*8 = 8

Ca_4F_8 = 4 (CaF_2) – Z = 4



Плотнейшая упаковка

Одним из условий устойчивости кристаллической структуры является минимум потенциальной энергии взаимодействия частиц. Если связи между частицами ненаправленные (металлические, ионные или молекулярные структуры), минимум энергии достигается при наиболее плотной упаковке частиц.

В первом приближении атомы можно представить в виде шаров, в таком случае структуры – в виде укладки шаров.

Плотнейшая упаковка

Теорема Кеплера:

в трехмерном пространстве плотнейшая упаковка шаров имеет максимальную плотность 74.08%.

(кубическая, гексагональная плотнейшие упаковки и их варианты).

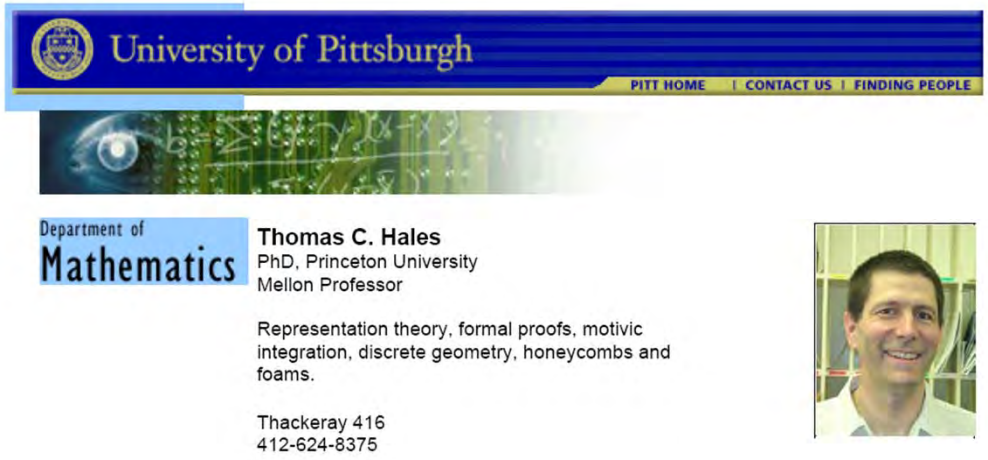
Annals of Mathematics, **162** (2005), 1065–1185

A proof of the Kepler conjecture

By Thomas C. Hales*

To the memory of László Fejes Tóth

Доказана только в 2005 году!

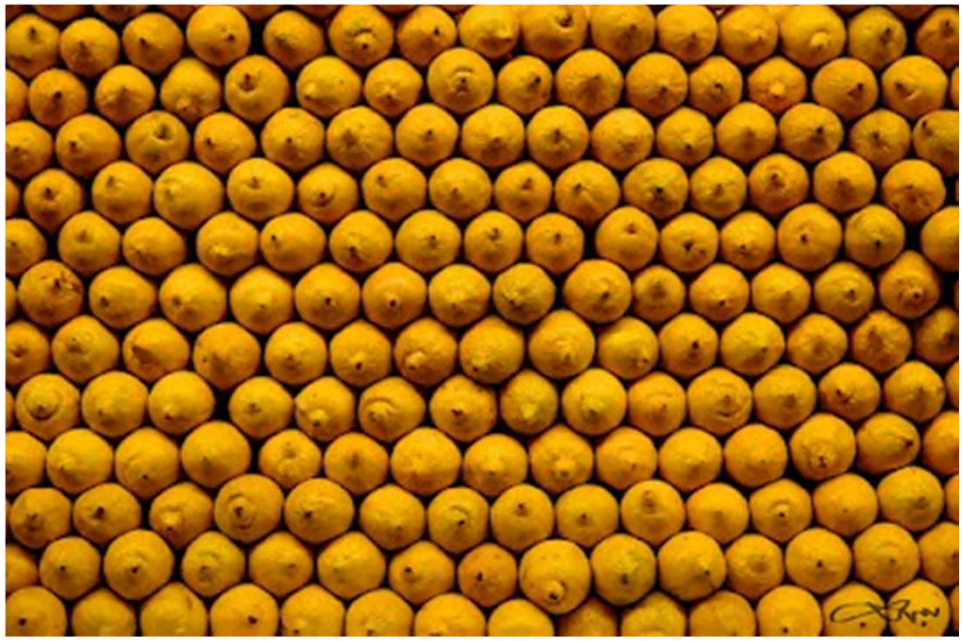


St.Petersburg State University

Плотнейшая упаковка

Для образования плотнейшей упаковки необходимо соблюдение следующих требований:

1. Плотноупакованный слой

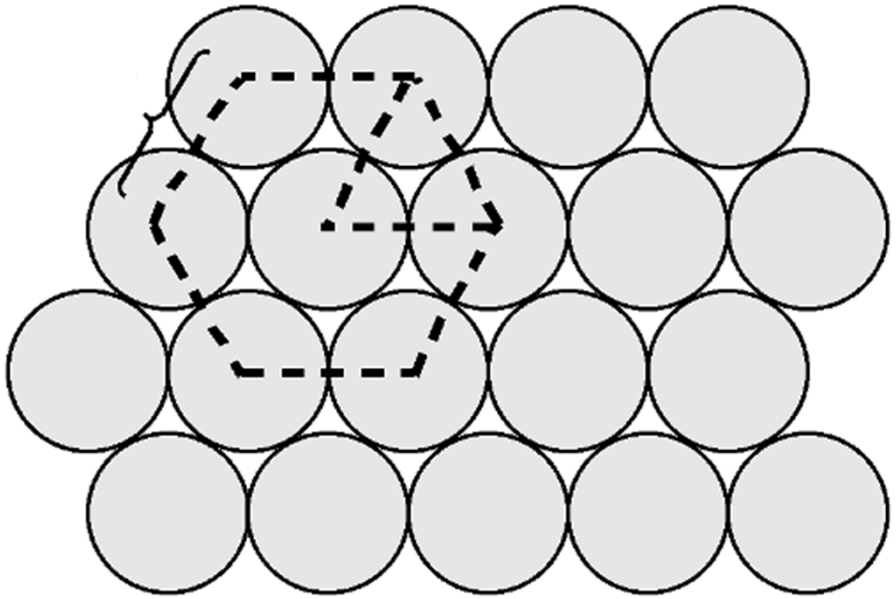


Плотнейшая упаковка

Для образования плотнейшей упаковки необходимо соблюдение следующих требований:

1. Плотноупакованный слой

Содержит перпендикулярно направленные оси: 6, 3 и 2



Плотнейшая упаковка

Для образования плотнейшей упаковки необходимо соблюдение следующих требований:

1. Плотноупакованный слой

Плотнейшие упаковки возможны в кристаллах, содержащих оси 3 или 6:

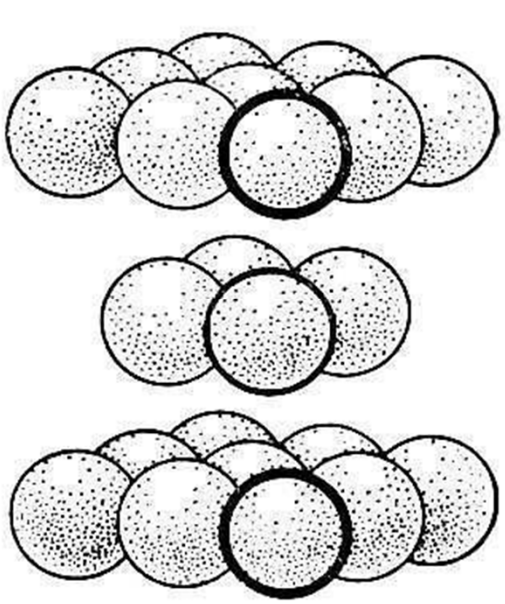
гексагональная / тригональная и кубическая сингонии

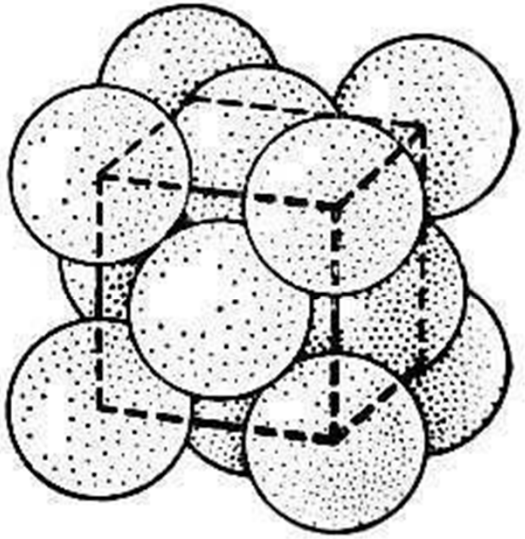
Плотнейшая упаковка

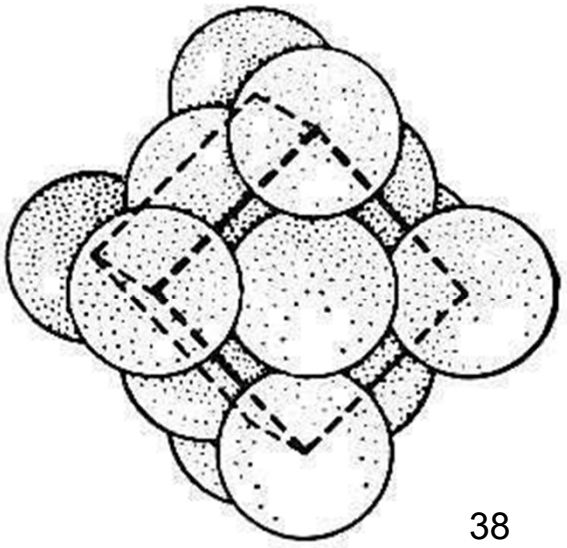
Для образования плотнейшей упаковки необходимо соблюдение следующих требований:

1. Плотноупакованный слой

Плотноупакованные слои надо рассматривать перпендикулярно осям 3 или 6



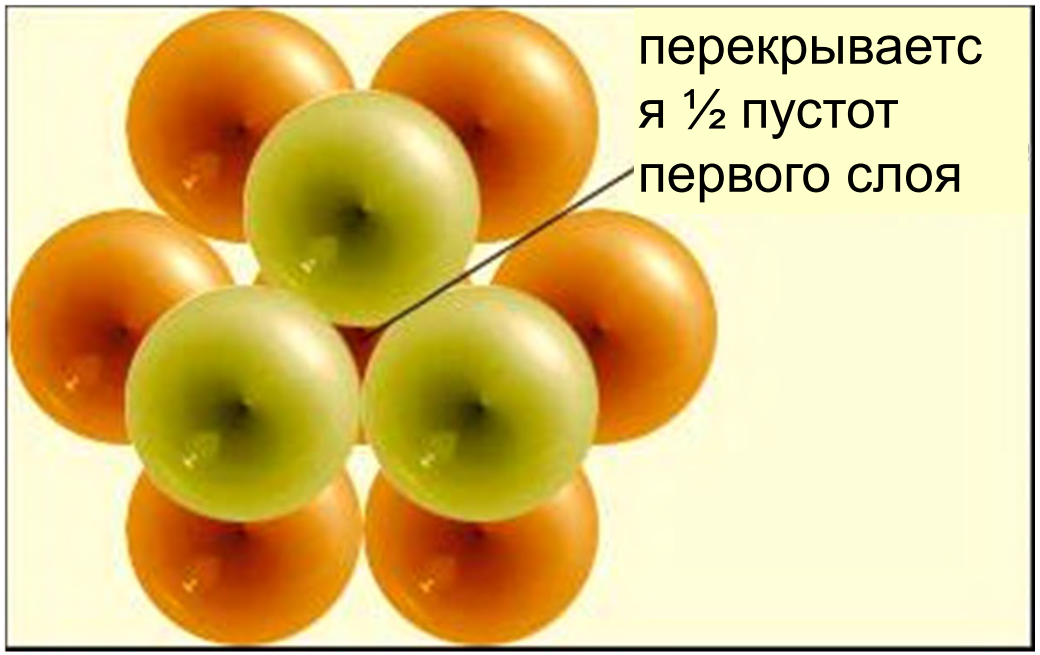




Плотнейшая упаковка

Для образования плотнейшей упаковки необходимо соблюдение следующих требований:

2. Атомы выше- и нижележащих слоев располагаются друг между другом

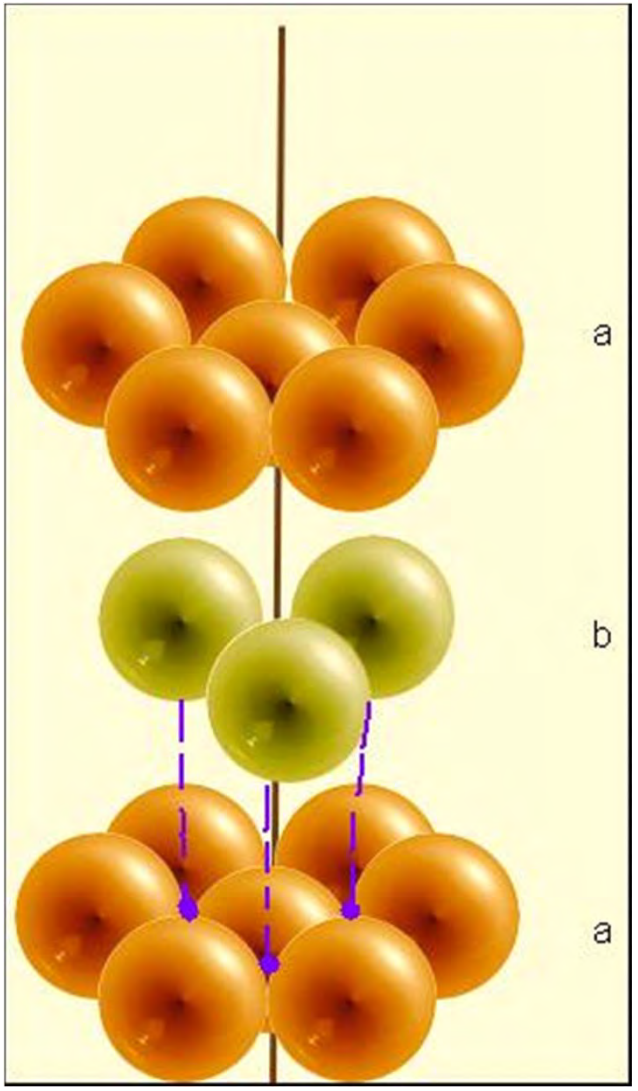


Плотнейшая упаковка

Первый слой повторяет третий:
…ABABABAB…

двухслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка

Подобная упаковка характерна для таких металлов как Mg, Zn, Cd

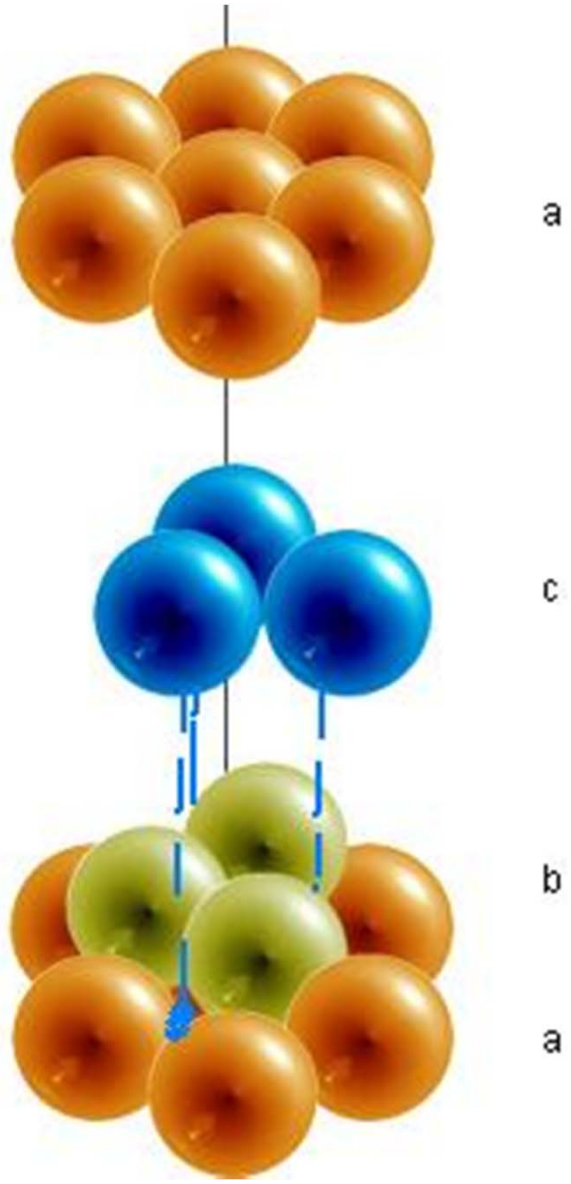


Плотнейшая упаковка

Первый слой повторяет четвертый:
…ABCABCABC…

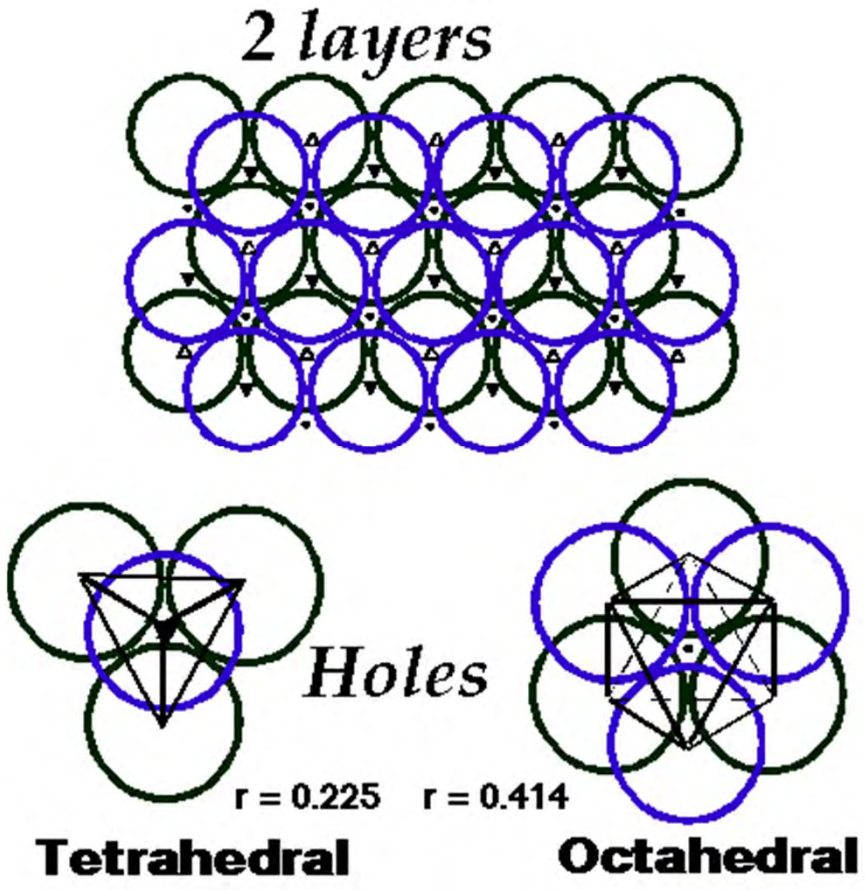
трехслойная (кубическая) плотнейшая упаковка

С кубической упаковкой кристаллизуются Cu, Au, γ-Fe



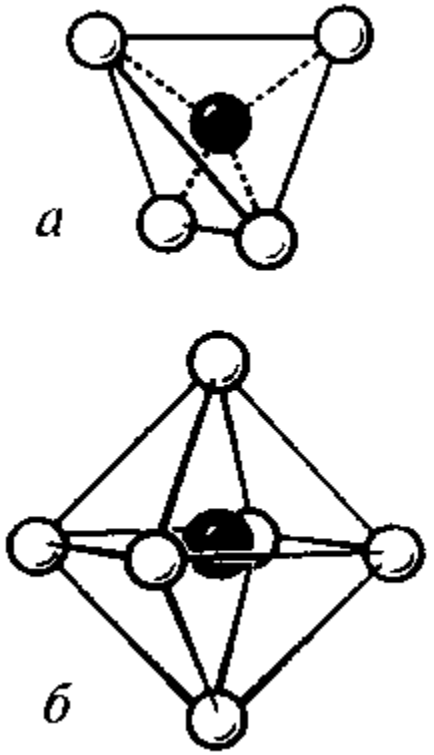
Плотнейшая упаковка

Плотноупакованные слои и плотнейшие упаковки



Пустоты в упаковках

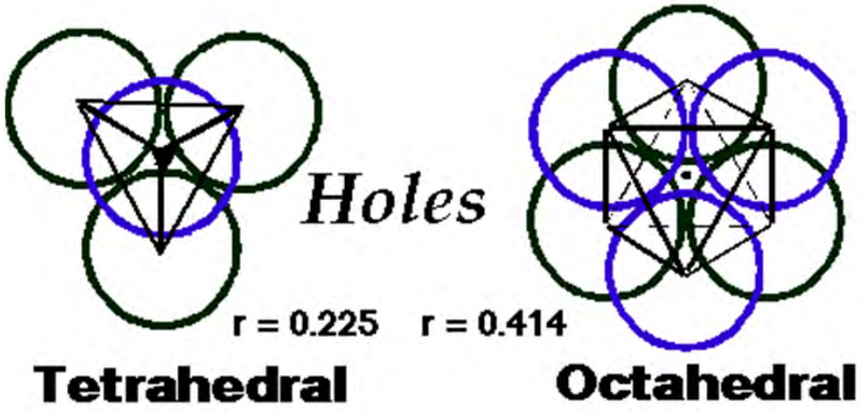
Тетраэдрические (2n)
Октаэдрические (n)



Плотнейшая упаковка

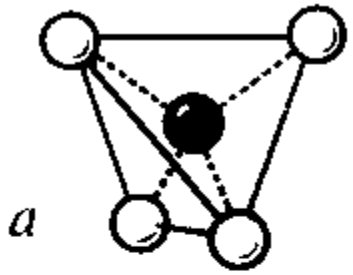
Плотноупакованные слои и плотнейшие упаковки

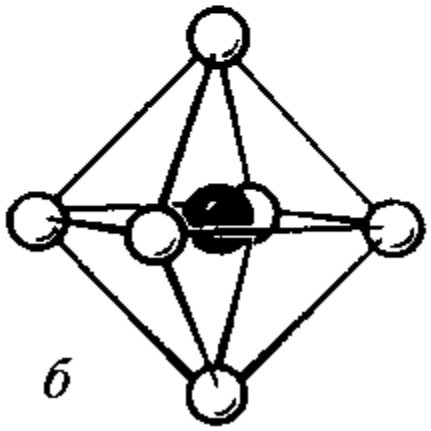
плотнейшую упаковку формируют крупные ионы, и обычно это оказываются анионы, а мелкие ионы располагаются в пустотах



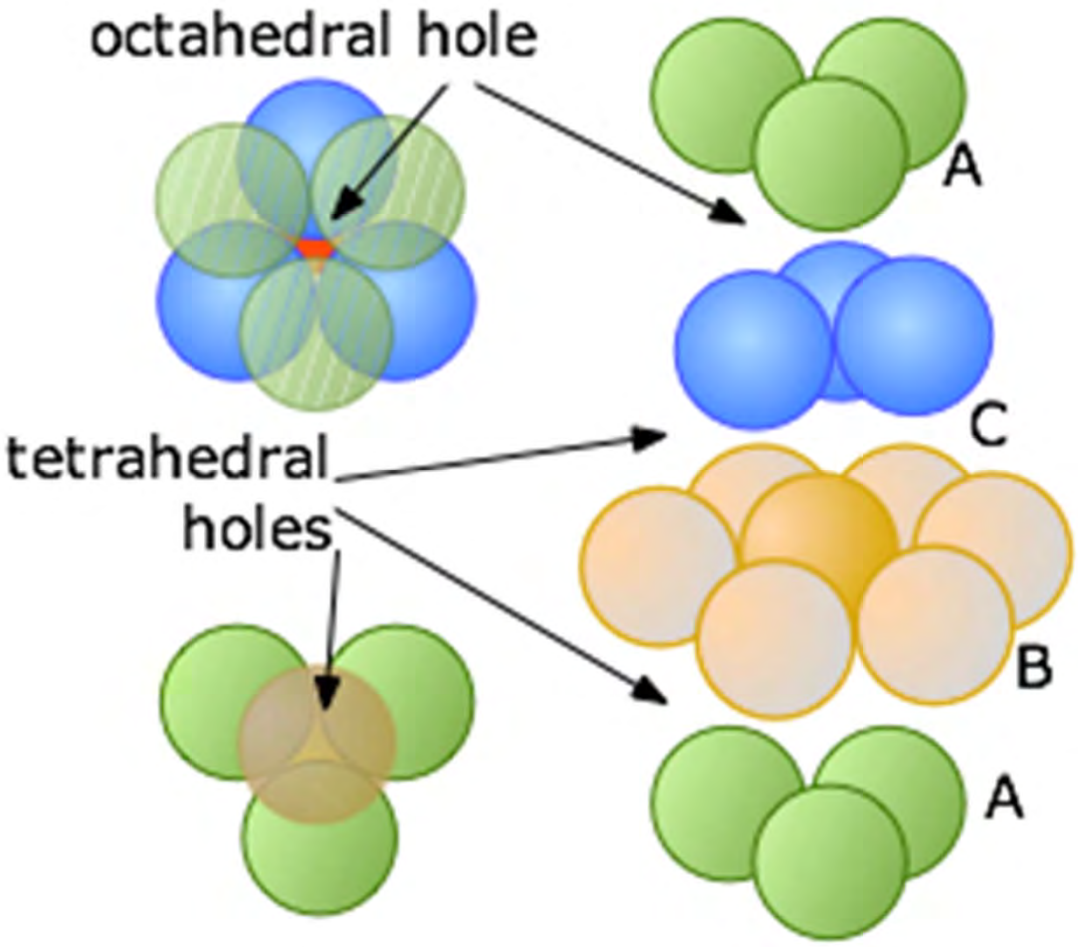
Пустоты в упаковках

Тетраэдрические (2n)
Октаэдрические (n)



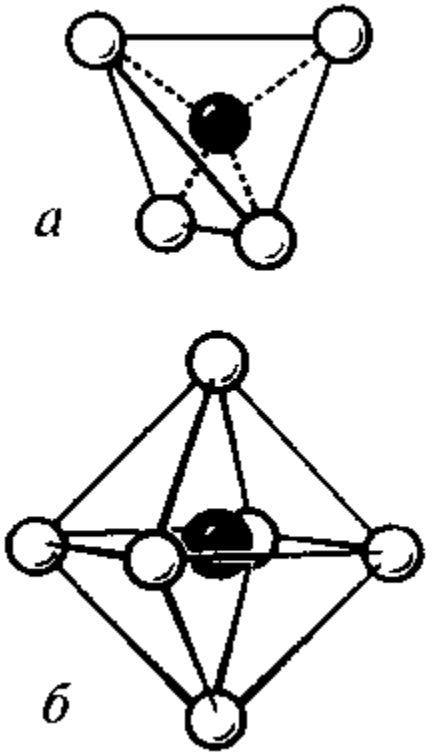


Плотнейшая упаковка



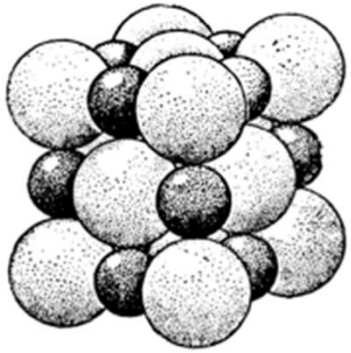
Пустоты в упаковках

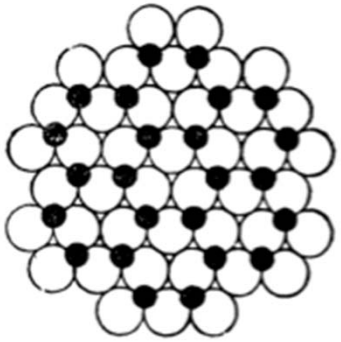
Тетраэдрические (2n)
Октаэдрические (n)



St.Petersburg State University

Плотнейшая упаковка



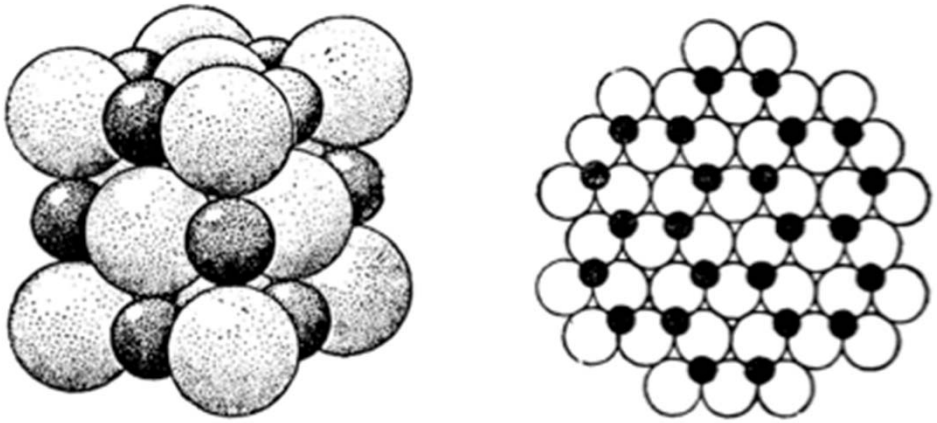


Николай Васильевич Белов
(1890-1982)

простая гексагональная (двуслойная) или кубическая (трехслойная). По характеру анионов соответствующего „анионного моря", в котором разыгрываются минералогические события, мы различаем „мир" окислов, „мир" сульфидов, „мир" галогенидов. Все же разнообразие минералогического мира внутри каждого из этих крупных подразделений, вся „минералогическая игра" сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки. Катионы

Плотнейшая упаковка

В плотнейших упаковках на *n* шаров приходится *n* октаэдрических и 2*n* тетраэдрических пустот



Структурный тип NaCl – заняты все октаэдрические пустоты

То же самое – в структурах:

периклаз MgO

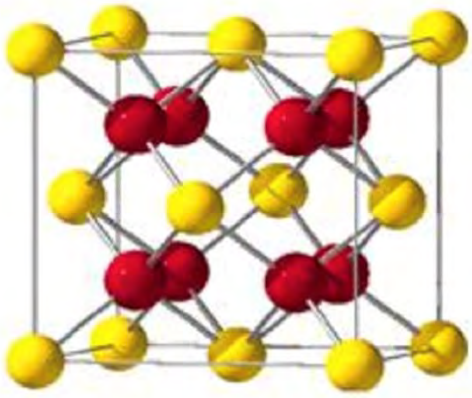
бунзенит NiO

вюстит FeO

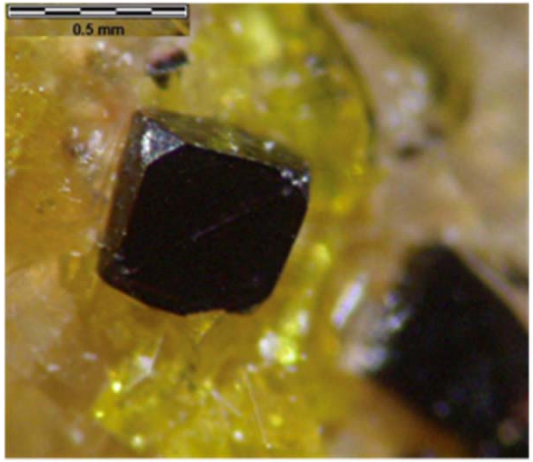
манганосит MnO

Плотнейшая упаковка

В плотнейших упаковках на *n* шаров приходится *n* октаэдрических и 2*n* тетраэдрических пустот



Структурный тип флюорита, CaF_2 – плотнейшую упаковку формируют атомы Ca, а F заполняет все тетраэдрические пустоты



Из оксидов такую же структуру имеют оксиды MO_2
уранинит UO_2
торианит ThO_2
церит CeO_2

антиструктура – M_2O:
Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O

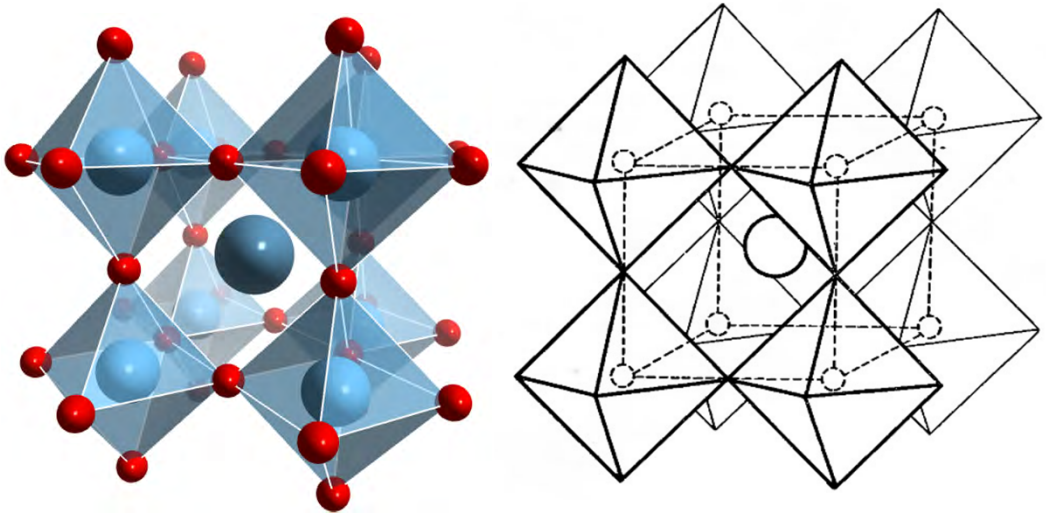
Плотнейшая упаковка

В плотнейших упаковках на *n* шаров приходится *n* октаэдрических и 2*n* тетраэдрических пустот

Граф Лев Алексеевич Перовский (1792-1856)

$CaTiO_3$ – перовскит

Ионы Ca^{2+} вместе с ионами O^{2-} участвуют в образовании плотнейшей упаковки. Атомы Ti располагаются в октаэдрических пустотах.

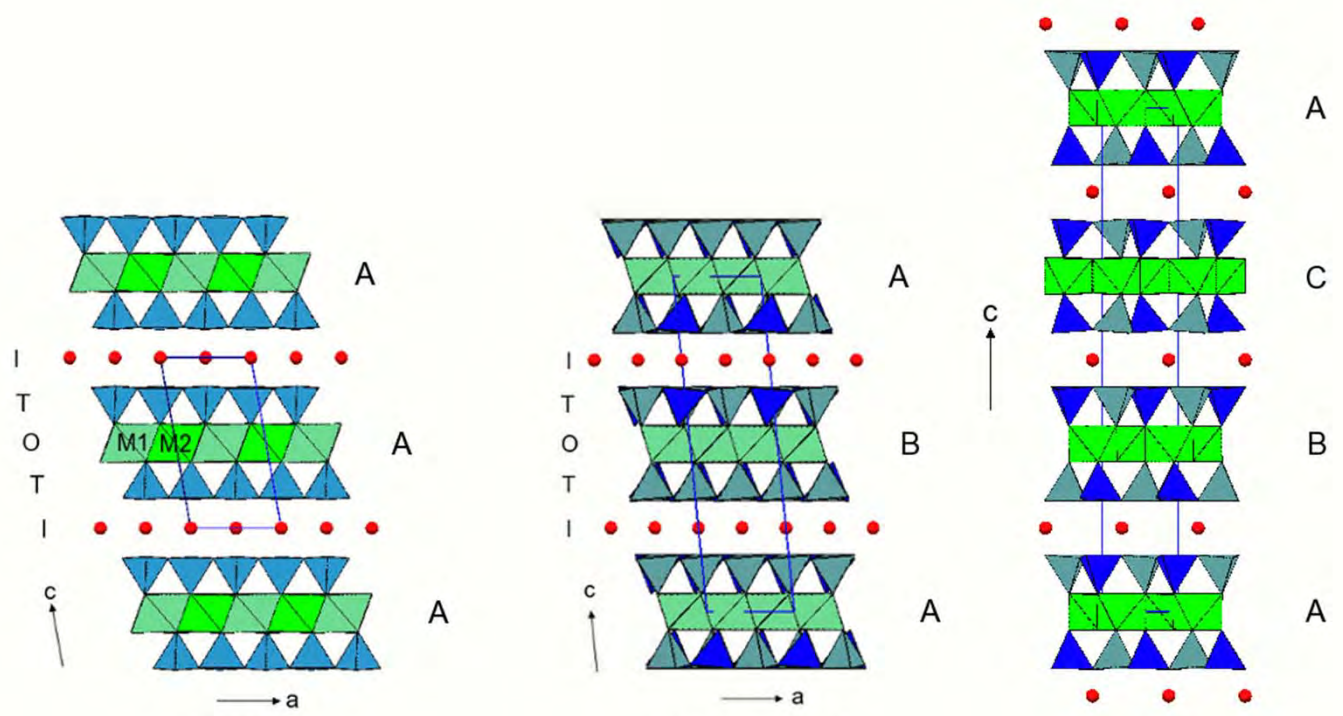


Плотнейшая упаковка

Типы упаковок не ограничиваются только двумя типами: гексагональной и кубической. В соединениях могут встречаться и более сложные типы чередования слоев: ABCABACABCA... Главным условием является отсутствие идущих подряд одинаковых символов (ABBC) – это означает наложение атомов одного слоя непосредственно на атомы другого (а не в промежутки), а следовательно и отсутствие плотнейшей упаковки.

Для сравнения, в структуре алмаза, где плотнейшая упаковка невозможна из-за ковалентных связей, плотность упаковки составляет всего 0.34 и КЧ=4. Тогда как в ГПУ или КПУ плотность равна 0.74 и КЧ=12.

Политипия

Способность вещества образовывать структуры, построенные из одинаковых слоев, но с разной последовательностью их чередования, называется политипией, а сами эти структуры с разными периодами упаковки – политипами.

Политипия характерна для таких слоистых минералов, как слюды.