

综 述

晶体工程及其在化学中的应用

徐筱杰 唐有祺*

(北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

晶体工程是实现分子到材料的一条重要途径, 化学家致力于晶体工程是为了更好了解分子间的相互作用以便设计新颖的固体材料及固体反应。

关键词: 晶体工程 分子间相互作用 分子堆积
分类号: O614.3 O743

0 前 言

晶体工程学是分子工程的一个重要组成部分, 它涉及分子或化学基团在晶体中的行为、晶体的设计及结构与性能的控制, 晶体结构预测, 是实现从分子到材料的一条重要途径。结构化学家及晶体学家多年来致力于晶体工程是为了更好的了解分子间相互作用, 以便设计新颖的材料及固体反应。

严格讲, 分子晶体是一个无限大的超分子体系。分子晶体可以看成几百万个分子严格的周期性的自组装而形成宏观尺度的超分子整体^[1]。根据晶体中晶胞的周期性排列, 晶体学常常把这些无限大超分子体系缩减为一个有代表性的晶胞。因此固体超分子也是晶体学工程的一个重要组成部分。事实上, 晶体学已经大大促进固体超分子乃至整个超分子科学的发展。这是由于晶体结构是可以通过 X 射线晶体学精确测定的, 可以通过大量的晶体结构数据分析得到分子间的相互作用的规律, 为超分子建筑打下坚实的基础。而溶液超分子体系的结构是难以精确测定的, 因此固体结构可以作为溶液体系的一个模型。

分子科学家使用各种方法已经合成数以千万计的化合物, 超分子化学家已经发展许多新的方法制备数目众多, 千姿百态的超分子^[2]。晶体工程则企图利用不同类型分子间相互作用的能量及几何性质, 构筑具有所希望结构和性能的晶体。这些方法与技术形成了晶体工程新领域。晶体工程是由 Gerhard M. J. Schemide 于六十年代最早提出的。它最早起源于光化学及反应的设计。近年来已取得许多进展。晶体工程的成功与否在于掌握分子间的相互作用及分子在晶体中的取向。但是, 在晶体中并不存在理想的几何关系, 这是由于晶体中分子的几何关系是许多类型分子间相互作用的平衡结果, 因此统计分析已知的晶体结构对于研究分子间

收稿日期: 2000 01 17。

国家自然科学基金重大项目(No. 29992590 2)。

* 通讯联系人。

第一作者: 徐筱杰, 男, 62 岁, 教授、博士生导师; 研究方向: 基于分子间相互作用的药物分子设计, 有序高级结构分子聚集体的结构研究。

弱相互作用是非常有用的。现代统计分析技术可以把晶体学“噪音”降到最小。随着剑桥晶体结构库收录结构数目的增长(目前已超过 17 万个晶体结构),人们已经可以不断完善、修正对分子间相互作用的认识,因此晶体结构设计也日趋完善。通过分子间相互作用的研究人们可以找到分子(或化学基团)结构及环境对晶体成核及生长以及对形成晶体结构与性质的影响。

1 分子间的相互作用

一个稳定的晶体结构相应于体系的自由能极小。可以通过优化分子间相互作用的方向性、强度、对距离依赖关系等性质降低体系的自由能,并使其达到极小。因此了解分子间的相互作用及识别是晶体工程的基础。

在分子晶体中,分子间相互作用力可以分为中程相互作用力及远程相互作用力。一般的中程相互作用在晶体堆积中起着非常重要的作用^[3~5],在晶体堆积的形状、尺寸、密堆积及特征取向等方面均显示各向同性的特点。在有机晶体中这种力是同 C...C, C...H, H...H 相互作用相联系的。长程相互作用力主要是静电力,是各向异性的;一般是异原子间的相互作用,即在 N, O, S, Cl, Br, I (偶尔也包括 F, P, Se) 间或上述任何一种元素同碳或氢之间的相互作用。氢键就是其中一种常见的形式。另一种常见的例子是金属离子同 O, N 的结合,这种结合是非常专一的,可以实现对结构的控制。

最重要的中程相互作用力是范德华力,它也是主要的非方向性力,它是由色散力及交换排斥力组成。范德华力在分子堆积中起重要作用。1973 年苏联学者 Aleksander I. Kitaigoradsky 提出了分子晶体设计中最重要原则,分子倾向于以所占空间最小的方法堆积在一起(分子一般占据一个晶体的 65% 到 77% 的体积)。可以想象分子堆积过程是分子间几何形状互相匹配及相互作用力的匹配过程,即分子识别过程。1994 年意大利学者 Gavezzott 提出形状诱导识别的概念,即在识别过程分子构象会发生一定的变化。相同分子间的识别一般利用分子的不同部位,满足锁与钥匙的关系。在空间结构中出现倒反中心,螺旋轴及滑移面的频率比镜面及旋转轴大。在有机晶体中大约有 56% 的结构属于 $P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/c$ 及 $Pbca$ 四种空间群。有机晶体主要由碳、氢原子组成,因此这些分子间相互作用是同 C:H 比例有关。芳香脂肪烃更倾向于密堆积。如果某些环缺电子,则对堆积更有利^[3]。

长程相互作用主要是静电相互作用及氢键。主要是异原子间的相互作用,是有方向性的。 C_{60} 能与 HQ 形成密堆积配合物,是由于 C_{60} 的高负电性质及 HQ 的给电子性质。Stouse 及其合作者报导了近 200 个四芳香基卟啉化合物,紧密堆积的分子像波纹片那样堆积形成能容纳不同客体分子的平行通道。在芳香化合物中 C...H 相互作用可以更精确表示为 $C(\delta^-) \cdots H(\delta^+)$ 。芳香 C...H 相互作用的库仑特征是它广泛起作用的主要理由。在有关生物大分子的文献中,常把这种相互作用称为芳香-芳香或苯环-苯环相互作用。估计这些相互作用的能量约为 $5 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。最近研究表明,芳香 C...H 相互作用表现明显的静电特征,这可解释为什么这些相互作用总是在大的平面碳氢化合物,蒽类化合物中出现,在这类化合物中堆积效应是非常重要的。在澳大利亚墨尔本大学的 R. Robson 发现当金属化合物中的氮原子与金属离子键合时就会形成低密度的晶体结构。意大利米兰大学的 A. Gavezzott 发现如果芳环中碳原子与氢原子的比值高,它们通常在晶体中形成分子叠层。在脂肪族化合物中, H...H 相互作用占优势。当烷基链的长度大于五个碳原子时,在这类化合物中疏水作用是非常显著的。

氢键是一种非常重要的方向性相互作用力。在晶体工程中它显示愈来愈重要的作用。许

多主体组装体是基于氢键相互作用, 如 HQ、尿素、硫尿等。这些氢键是 $(O, N) - H \cdots (O, N)$ 类型, 其能量约为 $20 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而较弱的氢键为 $C - H \cdots C$ 类型, 其能量约为 $2 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [6]。

弱氢键, 如 $C - H \cdots O$ 以及 $C - H \cdots N$ 以及与其相互补的 $O - H \cdots C$ 及 $N - H \cdots C$ 氢键。卤素原子间的相互作用, 如 $(Cl, Br, I) \cdots (Cl, Br, I)$, $(Cl, Br, I) \cdots (N, O, S)$ 及 $C - H \cdots Cl$ 以及硫原子间相互作用 $(S, Se) \cdots (S, Se)$ 等都是弱方向性力, 它们在晶体学工程中最难控制的。

$C - H \cdots (N, O)$ 类相互作用在化学及生物体系中有重要作用[7]。这些相互作用的距离在 $300 \sim 400 \text{ pm}$ 之间, 角度通常集中于 $150 \sim 160$ 度之间。从距离数据看出, 它们大于普通的氢键, 甚至大于范德华距离, 它们的相互作用随距离的变化不如范德华作用变化迅速, 而且具有弱方向性。因此尽管距离较大仍可以认为它们是弱的氢键。它们在晶体工程中起着重要的作用。 $C - H \cdots (N, O)$ 氢键非常广泛的存在于晶体结构中, 但与其互补的氢键 $(N, O) - H \cdots C$ 却非常稀少, 这可能是因为碳的电负性远不如氧。这种类型氢键的一个突出例子是 π 氢键。例如杯芳烃主-客配合物分子中的芳环与客体分子 H_2O 形成 $O - H \cdots C$ 相互作用。通过剑桥晶体结构数据库检索, 已经发现 $60 \sim 75$ 个分子内及分子间存在 $(N, O) - H \cdots C$ 氢键。这种氢键不仅发生在晶态, 而且也发生在液态。

某些异原子间的接触, 例如 $O - H \cdots O$, $N - H \cdots O$, $C - H \cdots O$, $Cl \cdots Cl$ 以及 $S \cdots$ 卤素间的相互作用, 通常也倾向于形成倒反中心、螺旋轴及滑移面。特殊的分子间的相互作用是与某些对称元素相联系的。例如, 两个通过氢键联系在一起的羧酸基团包括一个倒反中心。苯酚分子围绕一个螺旋轴 2_1 排列。这些异原子间相互作用倾向于某些对称元素, 有利于晶体结构的堆积而且只属于少数几个空间群。

我们必须强调, 实际晶体结构是几种不同强度, 方向性, 距离依赖特征的相互作用的协同结果。研究分子间相互作用的协同作用是十分困难的任务, 目前还只是一门艺术, 还没有成为一门科学。

由于分子间相互作用在化学及生物体系中普遍存在, 因此应该考虑这些相互作用的交互效应。一个强氢键及弱氢键相互作用的交互效应的晶体工程的例子是苯甲酸及 4-(N, N-二甲基氨基) 苯甲酸。它的晶体结构示意图 1。在这个结构中形成传统的 $O - H \cdots O$ 氢键及混合的羧酸二聚体, 然而这些二聚体会进一步通过混合的 $C - H \cdots O$ 两聚体连接。

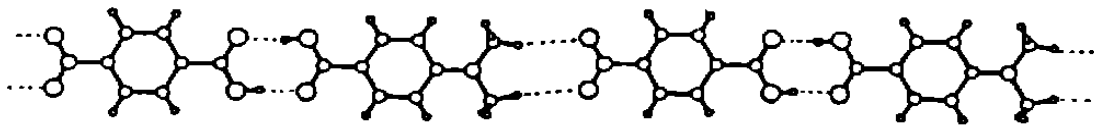


图 1 在 4-硝基苯甲酸及 4-(N, N-二甲基氨基)苯甲酸配合物晶体结构中
 $O - H \cdots O$ 以及 $C - H \cdots O$ 二聚连结方式

Fig. 1 $O - H \cdots O$ and $C - H \cdots O$ dimers in the crystal structure of the 1:1 complex
4-(N, N-dimethylamino)benzoic acid-4-nitrobenzoic acid

范德华作用与氢键之间的交互作用是包含作用的基础。范德华作用的大小正比于分子的尺度, 而氢键的强度正比于给体原子的酸性及受体原子的碱性。环糊精及杯芳烃包含客体分子是同范德华作用与氢键之间的交互作用有关。

分子组装形成稳定的三维结构是自识别及自聚集过程的范例。晶体是一个超分子, 它具

有聚集作用所赋予的新禀性,与孤立分子的性质是有区别的。了解晶体中分子或离子间的相互作用是认识固体聚集性质的基础。分子内的相互作用是原子间轨道重叠的结果,而分子间相互作用一般是非共价键相互作用,这两种类型的相互作用在晶体形成过程中是同时起作用的。它们间的交互作用也起着重要的作用。

2 晶体工程策略

晶体工程成功与否主要取决于正确的认识分子间相互作用及可行的合成策略。

一种构筑晶体的方法及途径是超分子连接块(Supramolecular Synthons)以及反向合成(Retrosynthesis)。我们可以追踪从开始材料到目标物质的合成思维过程定义一个连接块(Synthon)作为超分子的一个结构单元,通过已知或推测的合成方法把这些连接块组装成目标物质。虽然连接块比目标物质简单的多,但它包含目标结构的连接方法及结构特征。从目标物质通过解离化学连接得到连接块的过程称反向合成。它反映了晶体结构中密堆积,氢键及其他复杂相互作用的分析过程,也是对一个结构的逻辑分析过程。

图 2 列出了某些有代表性的超分子连接块,它反映了互补的功能团间的相互作用及空间安排,也是超分子反向合成的核心。超分子连接块的一个优点是它代表一种简化的了解晶体结构的方式。对于一个网状晶体结构,格点相应于一个分子,格点间的连接相应于一个超分子连接块。在晶体工程中这种方法的优点在于容易了解一个超分子结构,容易从超分子结构得到分子的连接方式,便于比较不同的结构。

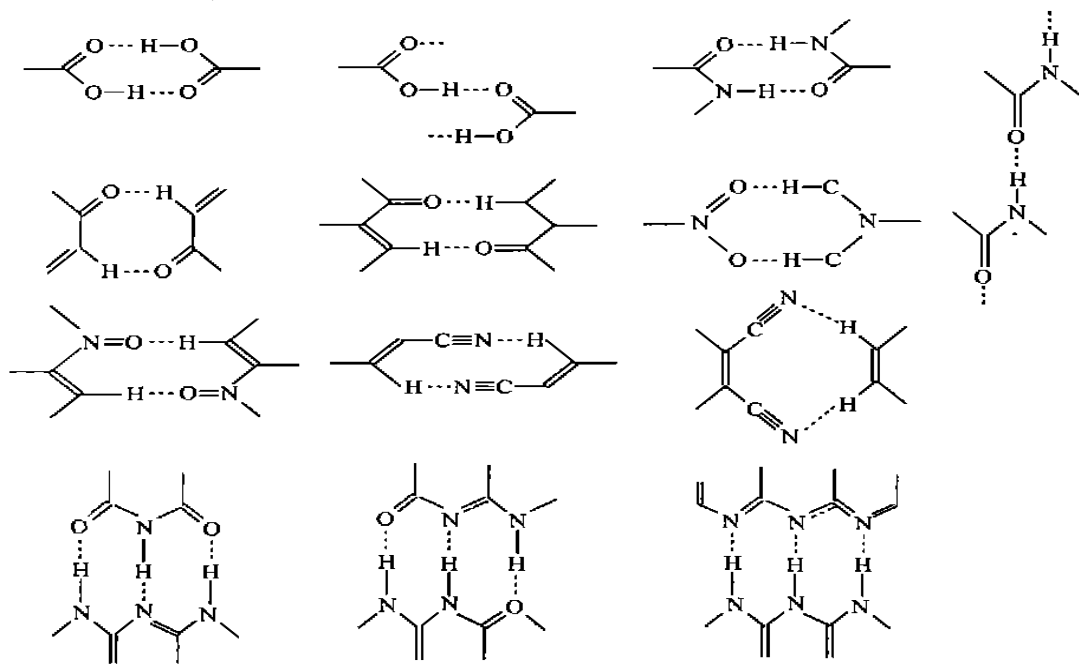


图 2 几种典型的超分子连接块

Fig. 2 Some representative supramolecular synthons

1, 3, 5-三苯甲腈-六甲基苯为 1:1 的复合物(1)以及 1, 3, 5-三硝基苯:三聚异氰酸三甲酯为 1:1 的复合物(2)的晶体结构体现了上述一些观点。这两种结构都是层状具有交替的给予

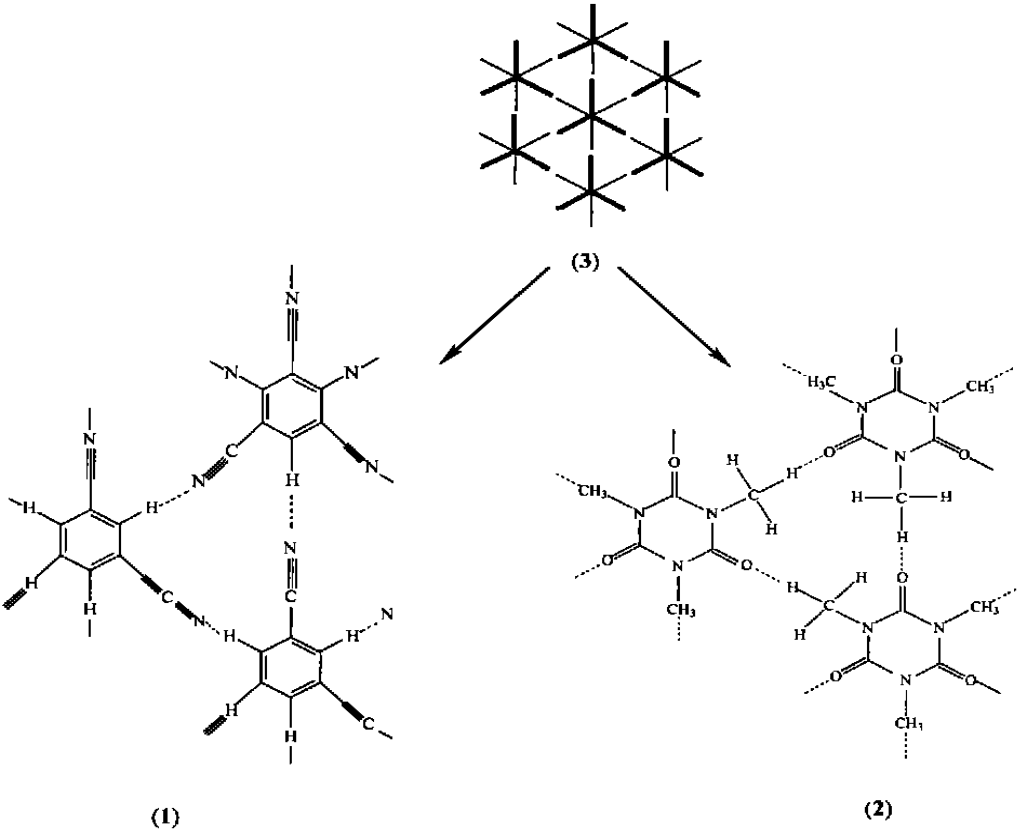


图 3 从网络结构(3)中“反向合成”推导出(1)及(2)

Fig.3 Retrosynthesis of network(3) leads to (1) and (2)

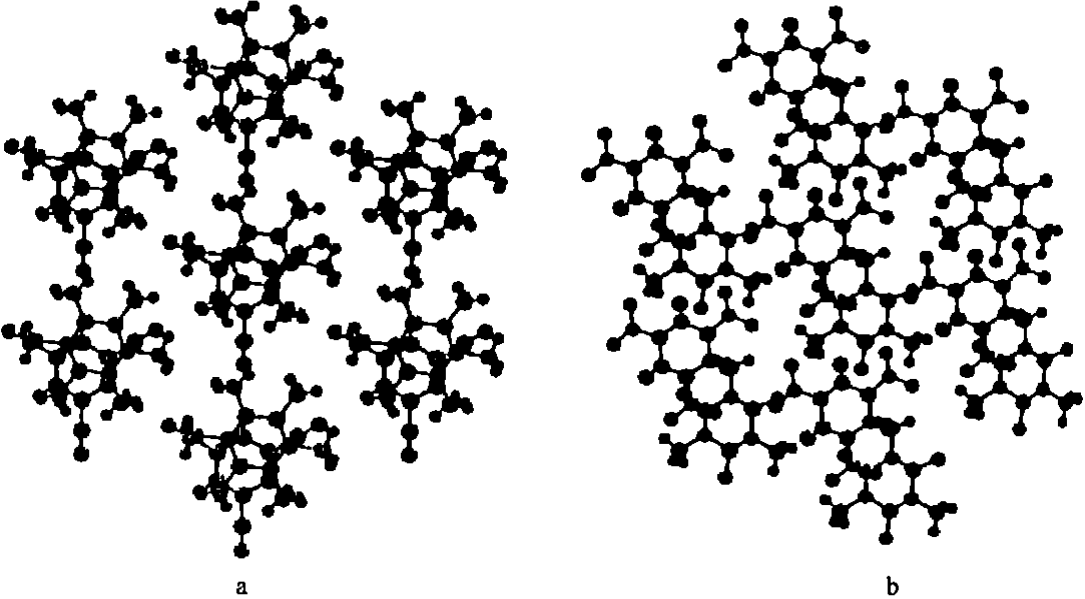


图 4 (1)及(2)配合物的晶体结构

Fig.4 Crystal structure of complex (1) and (2)

a crystal of complex (1) losses global threefold symmetry b crystal of complex (2) without loss of threefold symmetry

体分子及受体分子。在(1)中三苯甲腈及(2)中的三聚氰酸三甲脂都是特别有兴趣的,因为分别通过 C-H...N 以及 C-H...O 氢键可以从三角网(3)中“反向合成”推出它们的结构,如图3所示。在两个复合物中两种不同的层都有三重轴对称性,但在(1)中为满足最佳的 π - π 重叠 1,3,5 三苯甲腈跟六甲基苯层间有平移错位,导致晶体丧失了结构的三重轴对称性,(1)的空间群位 $C2/c$ 。在(2)中交替层间没有损失三重轴对称性,其空间群位 $P6$,如图4所示。

晶体工程与有机合成的基本差别是有机合成是一步步的顺序合成而晶体工程分子是一步步自组装。在结晶过程中,不同分子的功能团间可以有数目众多的分子间相互作用模式,这些模式间是相互竞争的,实际上只有极少数几种识别模式是可以实际完成的。假设分子 M 含有 $F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$ 个功能团。当一个分子接近另一个分子,在理论上有 $F_i \cdot F_j$ 种可能的组合。当二个甚至更多分子相互接近时,在原则上可以形成 $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$ 超分子连接体。其中某些超分子连接块的能量非常接近。某些相互作用的组合寓于 $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$ 中并排斥其他的组合,其结果是不需要对所有的识别模式进行采样,复杂的相互作用矩阵及超分子连接块可以迅速收敛到能量极小^[8]。

晶体工程不仅要考虑设计特殊的结构,而且要考虑特殊的功能。最近人们设计合成了一种新类型的产生二次谐波(SHG)的活性物质,这种称为八极分子的物质具有显著的非线性光学行为。

对于主客体系应具有如下的结构特征:

- i 主体分子应具有独立于客体分子性质不变的骨架。
- ii 对于一个给定的主体分子应该能够结合很宽范围的客体分子。
- iii 主体骨架在不改变主体基本结构特征的前提下应能够被裁剪。

一般的主体分子具有刚性的高位阻集团,可构成一定形状的空间。分子构象受到严格限制,可能形成不规则的分子外形,只有识别客体分子时才能完成紧密堆积。主体分子应局部存在强极性,易与客体分子发生以氢键为主的较强相互作用,这些相互作用有很强的方向性,具有专一性识别能力。

有机分子的一般趋势是在晶体中密堆积。对于杂原子有机晶体,不同类型的方向性相互作用是重要的。由于一些力的组合,使有些分子不能密堆积。但当第二个分子(客体分子)与其结合时,提高了堆积效应。由分子的对称性及分子间相互作用力的方向性所引起的对于堆积的不协调或矛盾,其结果是使主体骨架更加开放。

孤立分子的对称性在晶体中通常总是降低的。但对于低对称性分子晶体通常取螺旋轴或滑移面,因此不会降低对称性。而对于高对称性分子,为满足强方向性分子的相互作用力(如氢键)及弱方向性的相互作用通常不采取高对称堆积,宁肯采取较低的对称性。例如苯及六甲基苯分子本身具有六重轴对称性而其晶体堆积分别采取正交及三斜对称性。如果分子形状很独特则可能会引起堆积的困难。

Wether 及其合作者报道的化合物(a)及(b)是解决分子堆积问题的有趣例子。分子(a)在晶体中能形成主-客复合物。而化合物(b)虽然分子结构同(a)类似却表现完全不同的堆积性质。它们在晶体中有两种不同的构象,其中一种空穴较窄,另一种空穴较宽,空穴较窄的(a)分子作为“客体”填充到另一个分子中形成单一组分的晶体^[9,10],如图5所示。

在一些情况,能形成氢键的分子能形成高于分子对称性的超分子骨架。如尿素,硫脲等。从晶体工程观点,由于分子结构只能提供有关超分子结构的部分信息,因此这些晶体骨架是很

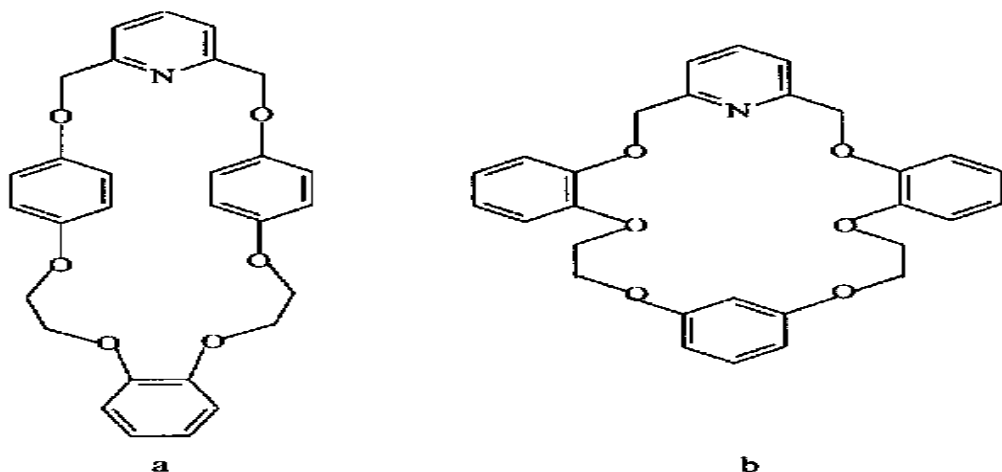


图 5 化合物(a)及(b)的分子结构

Fig. 5 Molecular structure of compound (a) and compound (b)

难设计的。

3 金属有机晶体工程^[11]

有机及金属有机体系的性质是非常类似的。金属有机体系可能更复杂一些, 它还存在有机片段同金属离子间的键合作用, 但这种键合作用对金属有机晶体的性质的影响目前很少了解, 它涉及晶体中组元的取向, 识别及自组装。因此要求发展一些方法及途径控制及预测分子晶体的成核及生长规律并在此基础上制备具有有所希望性质的新材料。具有磁行为的不同价态的过渡金属离子与有机片段键合的特征可用于设计具有有所要求结构与性质的新材料, 如非线性光学、导电及磁性材料, 多孔材料, 低维固体材料及传感器等。氢键也可用于固定结构单元形成通道或空穴。

金属有机分子形成的固体与有机分子晶体相似, 它们都不存在很强的静电相互作用, 也不存在扩展的共价排列。

当金属有机分子具有较大柔性时, 分子间相互作用及晶体堆积比多数的有机分子复杂。

分子间相互作用决定分子势能面的能量极小区域的分布。分子内、外相互作用是同时在晶体中起作用, 它们都决定晶体的结构及分子在晶体中的结构。如果分子的形状愈接近球形、盘状或椭圆状则分子片段在晶体中愈容易重新取向。图 6 显示固态分子重新取向的势垒(通常是 $15 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。对于金属有机晶体, 因为有离域的配体-金属 π 键, 分子间的势垒的贡献是小的, 晶体堆积也同样依赖于重新取向片段的形状。孤立的异构体间的能量差别主要是由于分子内键能的差别引起的, 这是结构柔性的另一特征。但是在固体中, 这种能量差别可以由分子间的相互作用能所弥补。虽然这些分子内及分子间的相互作用能量的判别对于晶体工程是非常重要的, 但实际上区别它们是非常困难的。利用一些理论计算方法如结合 EHMO 及堆积势能计算可以处理一些体系的内部能及分子间相互作用能^[12, 13]。

在金属有机固体中存在几种不同的形式。如同样的中性分子形成的晶体(A-A 体系), 由阳离子及阴离子形成的体系($A^+ - B^-$ 体系) 及不同分子形成的共晶体系(A-B 体系)。

$\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{12}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$, $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ 以及

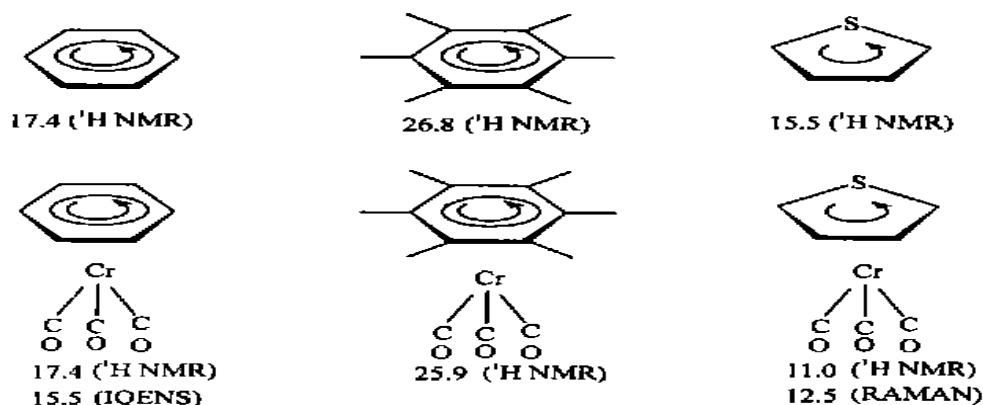


图 6 分子重新取向的势垒是分子形状的函数

Fig. 6 Solid state reorientation barrier energy is a function of molecular shapes

$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\mu_3\eta^2\eta^2\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$ 形成二对异构体, 它们在固态中都是稳定的, 可以分离鉴定的。

含有同样组成及几何排列的分子形成不同的晶体称同质多晶现象。对于柔性的金属有机分子, 配体的键形式的改变可以在熔融状态实现。通过相转变可以实现晶型的改变。等电子及等结构的不同晶体可以形成同样空间群即同晶化合物或者形成不同空间群即假同质多晶态。一个典型的例子是二茂铁。

$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ 的二种已知形式含有三种异构体, 这些异构体是三羰基单元在含有桥配体的平面之上或之下的差别以及 CO 围绕分子赤道面以端尾、桥或半桥的形式。

金属有机阴离子或阳离子常是同大的有机配对离子形成晶体。离子电荷通常是小的(-1 或-2, 很少更高), 而且分配在大部分原子上。羰基族阴离子, 配对离子的大小及形状决定阴离子聚集体。一个简单的规则是小的阳离子倾向于形成一维或二维聚集体。

分子形状的知识使分子自识别及自组装在配体或配体基团间的内交换的研究成为可能。一种称为堆积译码(Packing decoding)的分析方法是基于分子形成时选择一个周围的邻居作为参考^[14]。

晶体结构译码可以通过计算基于经验的原子-原子势的分子间相互作用能以及按分子对晶体总能量的贡献的大小排列顺序。图 7 示出单体二茂铁及正交十甲基二茂铁的比较。

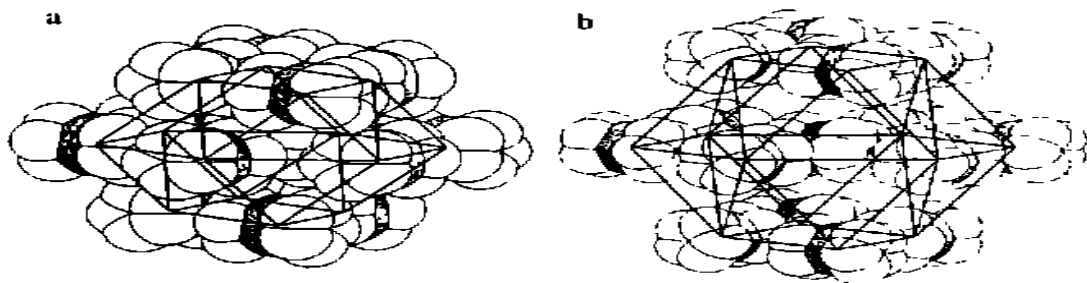


图 7 单体二茂铁 a 及正交十甲基二茂铁 b 的结构比较

Fig. 7 Crystal structure comparison of monoclinic ferrocene (a) and permethylferrocene (b)

对于金属有机晶体工程, 有几种方法使分子内, 分子间相互作用达到自由能极小。例如:

i 软分子可以形成不同的结晶形式。

ii 通过改变配体形状及大小或金属原子的类型改变分子的电子结构, 从而诱导结构变化。

iii 通过不同分子的共晶可以诱导结构变化。

iv 离子晶体有较大的“自由度”。同样的阴离子及阳离子在不同晶体环境可以得到不同的晶体。

4 晶体结构的预测^[15]

晶体结构能否预测, 一直是人们关注并有争议的问题。从理论上讲能量最低的结构应该是稳定的结构, 但精确计算堆积能是极其困难的。通常可以考虑优化晶胞中 z 个独立分子的堆积能或者只考虑 1 个独立分子其他 $z-1$ 个分子由假设的对称性联系在一起。前种方法有很多坐标参数, 计算工作量极大。后一种方法必须考虑很大数目的空间群。

晶体结构的从头预测是从任意的晶格参数, 分子取向及位置的初始模型开始的。使用晶体结构预测程序把这些孤立的分子聚集在一起产生晶胞及分子取向及位置。这个过程是由分子力场所控制, 并经过优化至能量极小。通常的方法是放置 z 个分子在 $P1$ 晶胞中。此时不对称单位中分子的数目 $z' = z$ 。Brock 及 Dunitz 曾从 31770 个晶体结构中统计, 表明平均 $z = 3.85$ 。对于立方晶胞平均 $z = 6.7$ 。因此一般对于 $P1$ 初始晶胞可取 $z \leq 8$ 。

空间群限制方法先假定一个空间群, 空间群序号为 N , 可以考虑 z 等于 N , 仅仅一个分子的坐标是可变的。也可考虑 $z \leq N$ 或 $z \geq N$ 。很大数目可能的空间群会给计算带来困难, 但可以加以限制。据统计 90% 的有机晶体只属于 17 个空间群。

参 考 文 献

- [1] Desiraju G. R. *The crystal as supramolecular entity*, John Wiley and Sons, **1995**.
- [2] Desiraju G. R. *Comprehensive supramolecular chemistry*, **1996**, vol 6, 1.
- [3] Hobza P., Zahradnik R. *Intermolecular complex: The role of van der waals system in physical chemistry and inbiodylines*, Elsevier: Amsterdam, **1988**.
- [4] Lehn J. M. *Supramolecular chemistry*, VCH, **1995**.
- [5] Scheiner S. *Molecular Interactions*, Wiley, **1997**.
- [6] Viswamitra M. A., Radhakrishnan R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 4868.
- [7] Jeffrey G. A., Saenger W. *Hydrogen Bonding in biological structures*, Spring: Berlin, **1991**.
- [8] Nangia A., Desiraju G. R. *Acta Cryst.*, **1998**, **A54**, 934.
- [9] Weber E., Csoregh I. et al *J. Org. Chem.*, **1988**, **53**, 5831.
- [10] Xsoregh I., Czugler M., Ertan A., Weber E. et al *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1990**, **8**, 275.
- [11] Braga D., Grepioni F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 571.
- [12] Braga D., Grepioni F. *Organometallics*, **1992**, **11**, 1256.
- [13] Braga D., Grepioni F. *Organometallics*, **1991**, **10**, 1254.
- [14] Braga D., Grepioni F. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2559.
- [15] Gao D., Williams D. E. *Acta Cryst.*, **1999**, **A55**, 621.

Crystal Engineering and its Application in Chemistry

XU XiaoJie TANG YouQi

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Crystal Engineering is an important approach from molecule to material. Crystal Engineering has been developed by chemists to better understand molecular interactions for the design of novel materials and solid state reactions.

Keywords: **crystal engineering** **molecular interaction** **molecular packing**