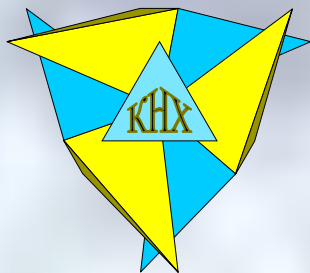
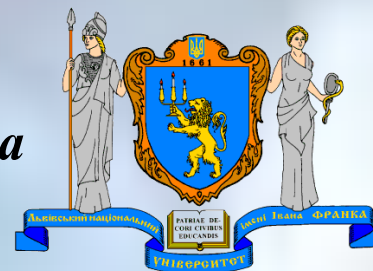


Львівський національний університет імені Івана Франка



кафедра неорганічної хімії



Гладишевський Р.Є.

КРИСТАЛОХІМІЯ

Кристалохімія органічних сполук

Структурною одиницею органічної, як правило, молекулярної сполуки є молекула, всередині якої домінує ковалентний зв'язок, а між молекулами – вандерваальсівський або водневий. Тому структура її кристалу **гетеродесмічна**.

Відстані між атомами основних елементів

C–C	1,54 Å	C–H	1,09 Å	C–Cl	1,77 Å
C=C	1,34 Å	C–N	1,47 Å	O–H	0,96 Å
C≡C	1,24 Å	C–O	1,43 Å	≡C–C≡	1,37 Å

Ковалентним зв'язкам в структурах органічних сполук відповідають **міжатомні відстані** 1,2-1,6 Å, а міжмолекулярним – 3,0-4,5 Å.

За О. Китайгородським в молекулярних кристалах переважно панує щільна упаковка молекул. **Щільність упаковки:**

$$K = \frac{Z \cdot v}{V} = 0,6-0,8$$

де Z – кількість молекул в комірці, v – об'єм молекули з врахуванням її форми, V – об'єм комірки.

Структура	C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$
K	0,69	0,71	0,75

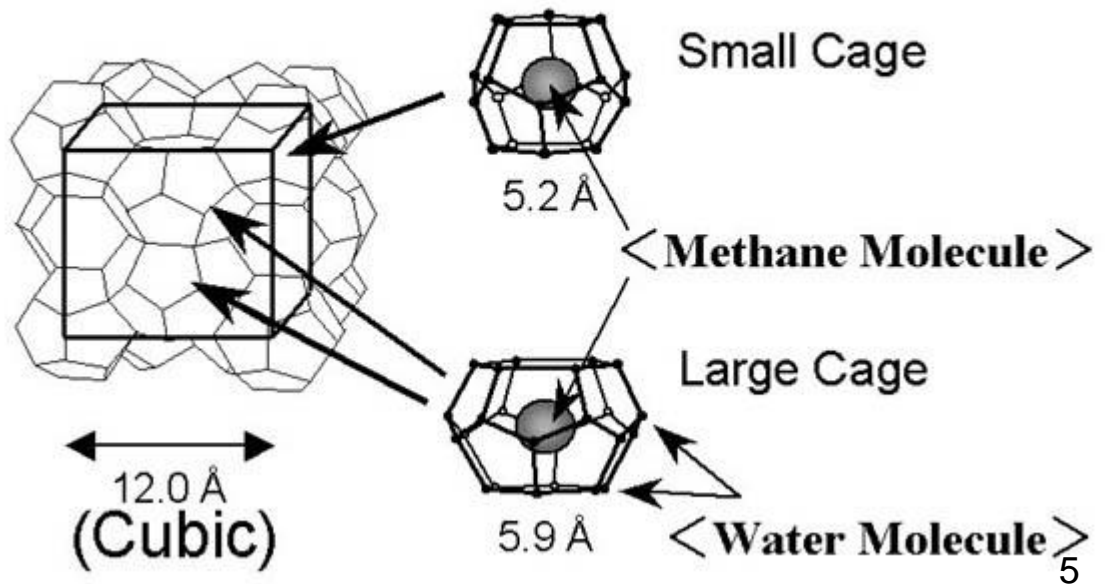
Група	C–H	C–CH ₃	C–Cl
V	13,9 Å ³	27,6 Å ³	29,0 Å ³

В залежності від форми молекул і характеру зв'язку між ними структури органічних сполук **класифікують** у чотири групи:

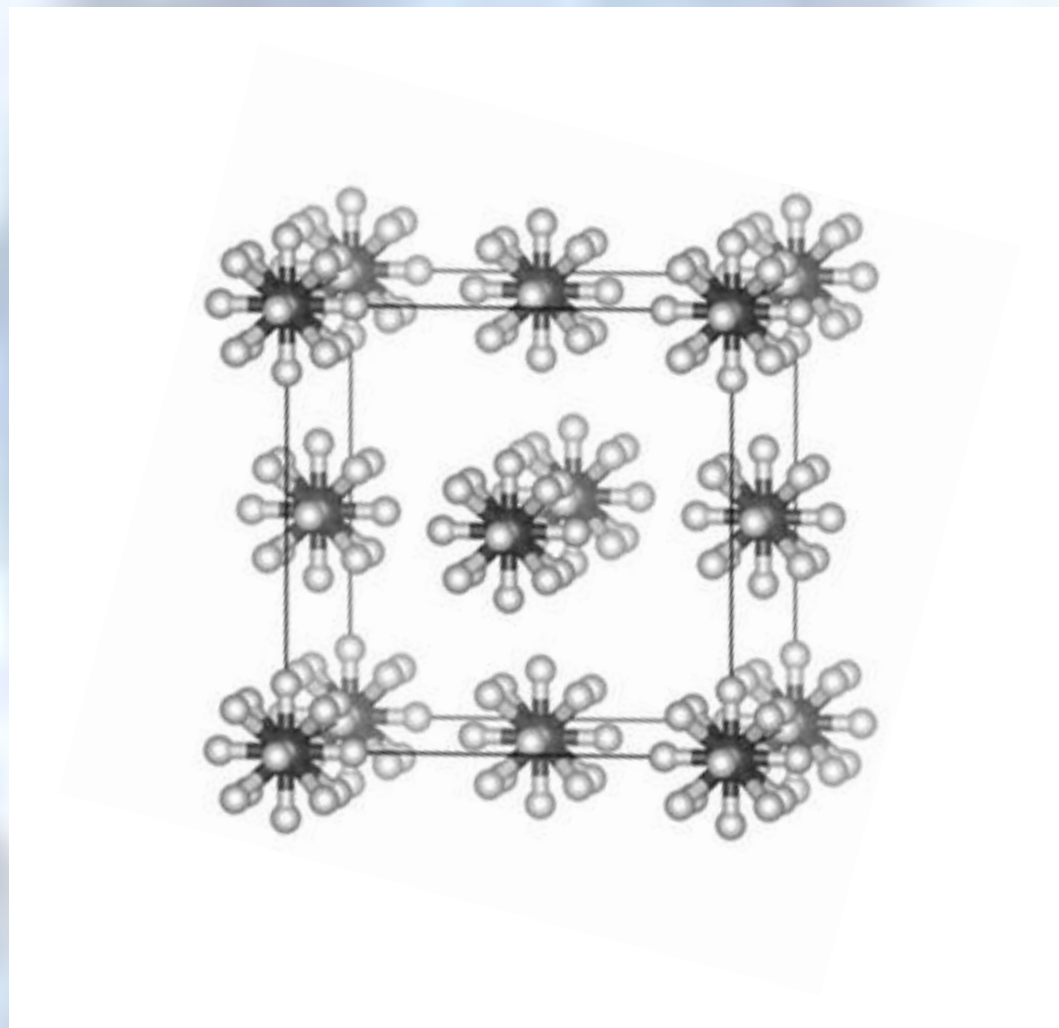
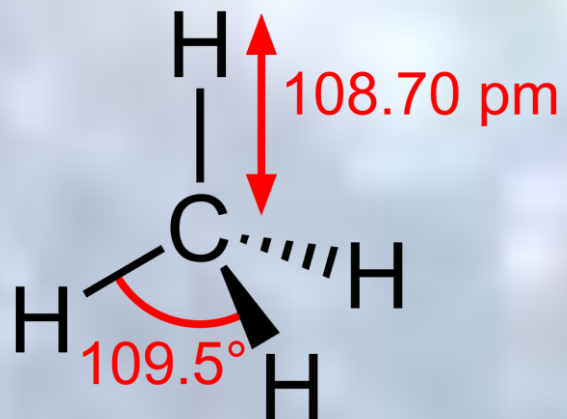
- структури, побудовані з невеликих високосиметричних кулеподібних молекул;
- структури з видовженими молекулами, що утворюють відкриті ланцюги, або циклічні сполуки з одинарним зв'язком C–C;
- структури з плоскими молекулами, не завжди паралельними одна одній, але упакованими в певних напрямках;
- структури з великими складними молекулами.



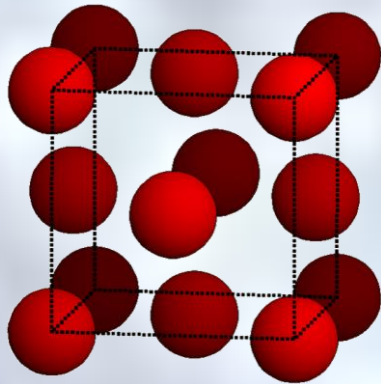
Methane Hydrate: Clathrate Hydrate Structure I



CH₄ метан -182,5°C
<i>Fm-3m</i>
$a = 5,89 \text{ \AA}$
C 4a 0 0 0



Найбільш поширені структурні типи простих речовин – металів

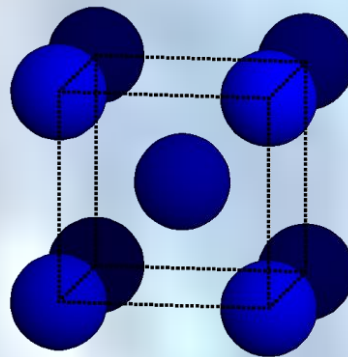


Cu

Fm-3m

$a = 3,60 \text{ \AA}$

Cu $4a \ 0 \ 0 \ 0$

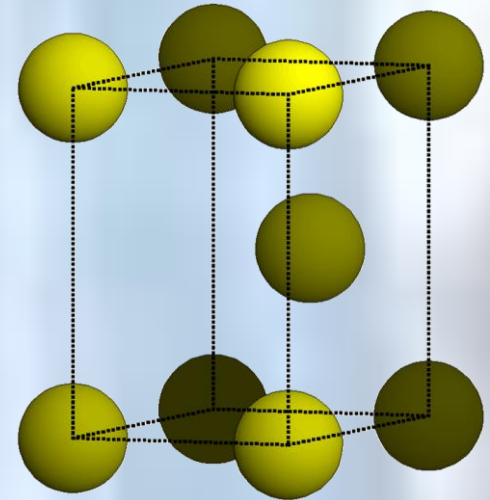


W

Im-3m

$a = 3,155 \text{ \AA}$

W $2a \ 0 \ 0 \ 0$



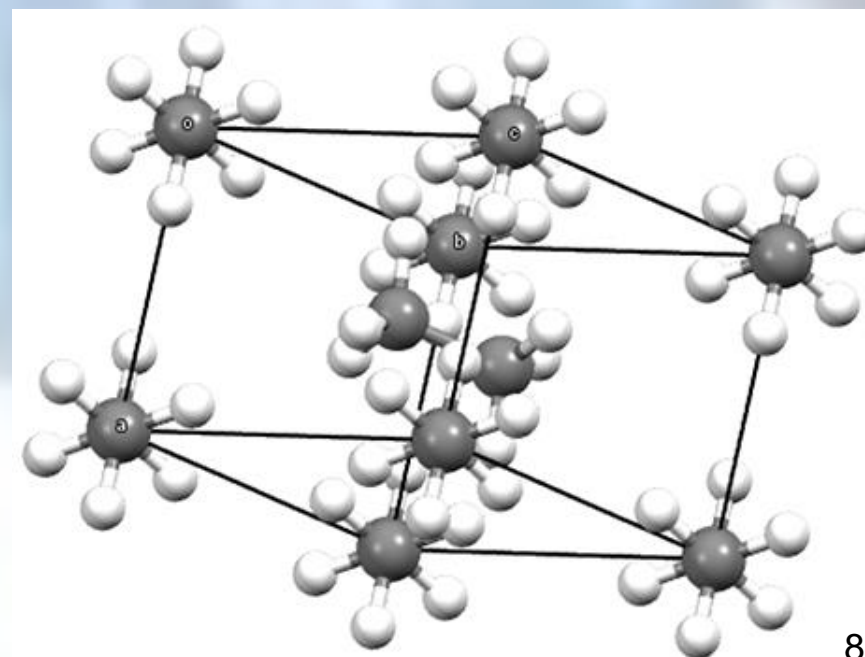
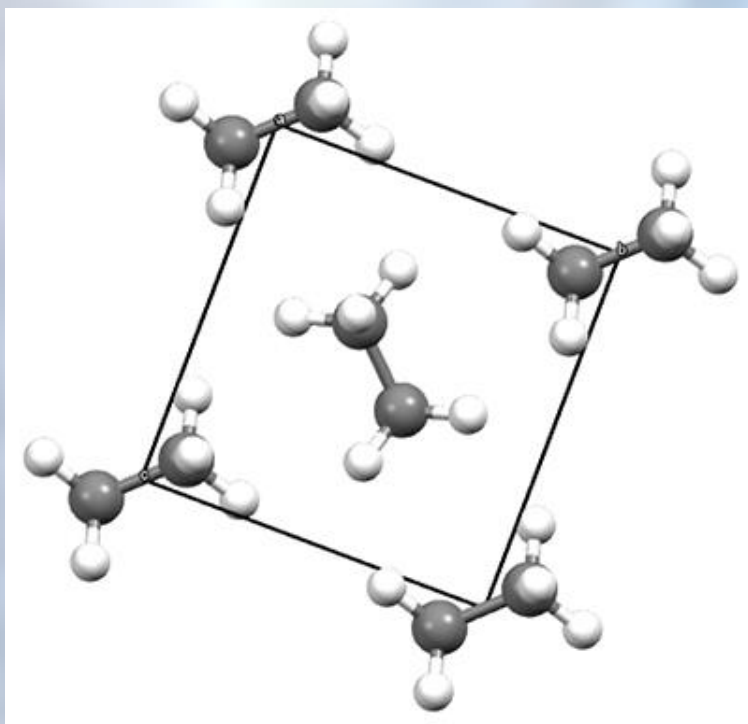
Mg

P6₃/mmc

$a = 3,2092, c = 5,2121 \text{ \AA}$

Mg $2c \ \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{4}$

C₂H₆ етан	phase I	phase II	phase III	phase IV
<i>P</i> , ГПа	0,0001	0,0001	0,0001	2,70
<i>T</i> , К	90	89,7	85	295
ПГ	<i>Im-3m</i>	–	<i>P2₁/n</i>	<i>P4₂/mnm</i>
<i>a</i> , Å	5,304	4,289	4,226	5,3027
<i>b</i> , Å	–	5,660	5,623	–
<i>c</i> , Å	–	5,865	5,845	3,9429
<i>β</i> , °	90	90	90,41	90



**C₂H₄ етен
(етилен)**

Pnmm

$a = 4,87,$
 $b = 6,46,$
 $c = 4,14 \text{ \AA}$

C 4g 0,11 0,06 0

**C₂H₂ етин
(ацетилен)**

Pa-3

$a = 6,14 \text{ \AA}$

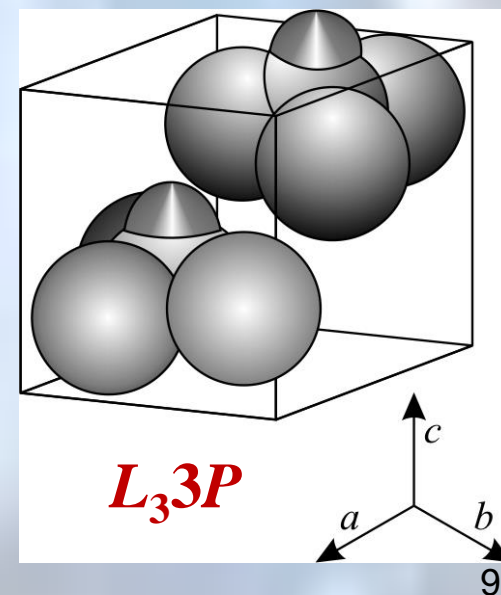
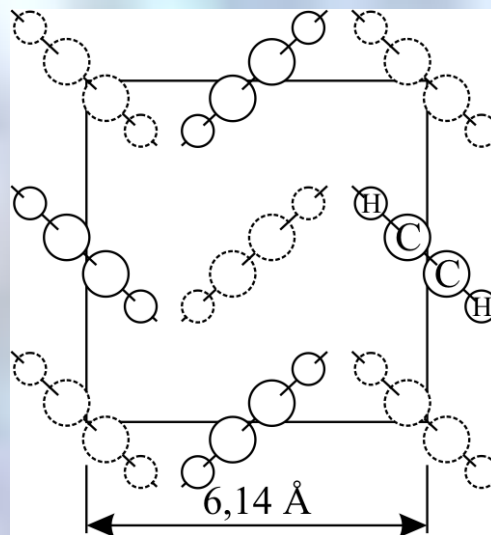
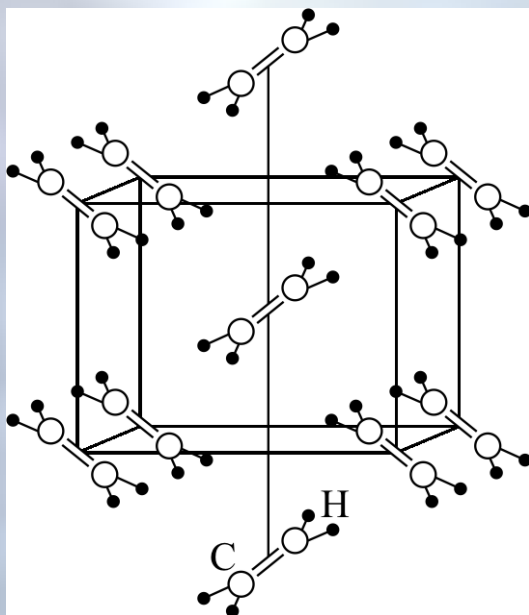
C 8c 0,0556 x x
H 8c 0,1525 x x

**CH₃ трийодметан
(йодоформ)**

P6₃

$a = 6,83,$
 $c = 7,53 \text{ \AA}$

I 6c 0,356 0,044 0
C 2b 2/3 1/3 0,096
H 2b 2/3 1/3 0,239



**CO(NH₂)₂ карбамід
(сечовина)**

P-42₁m

a = 5,645,
c = 4,704 Å

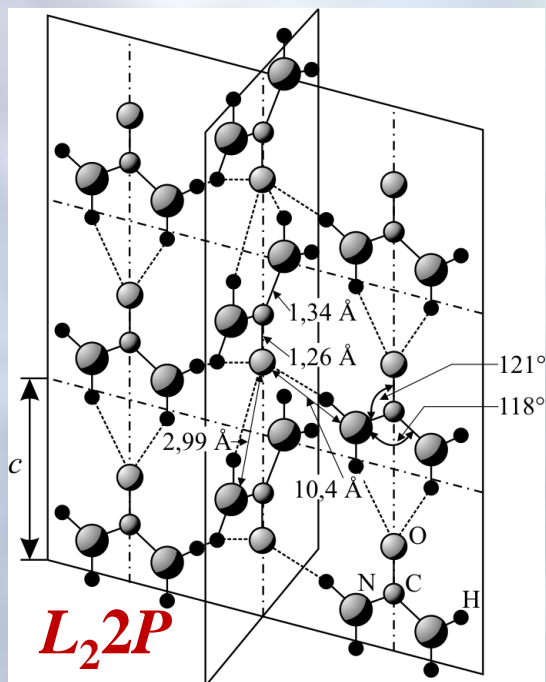
C 2*c* 0 1/2 0,3328

O 2*c* 0 1/2 0,5976

N 4*e* 0,1418 *x*+1/2 0,1830

H1 4*e* 0,2527 *x*+1/2 0,2839

H2 4*e* 0,1389 *x*+1/2 -0,0306



**C₆N₄H₁₂ гексаметилентетрамін
(уротропін)**

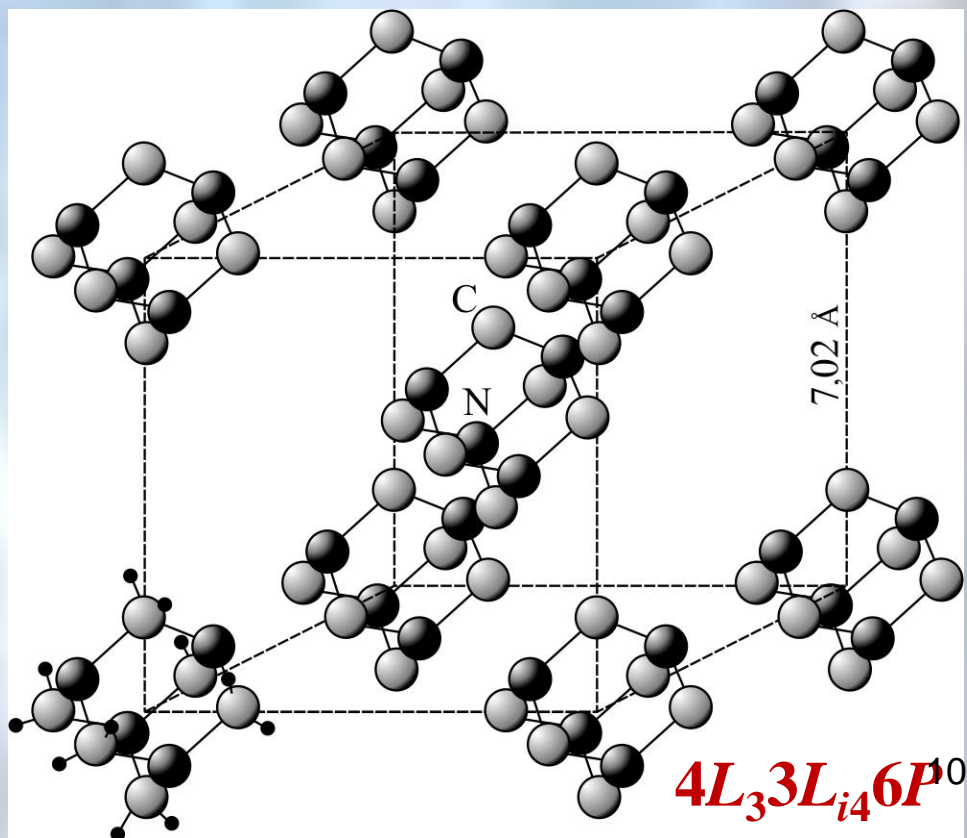
I-43m

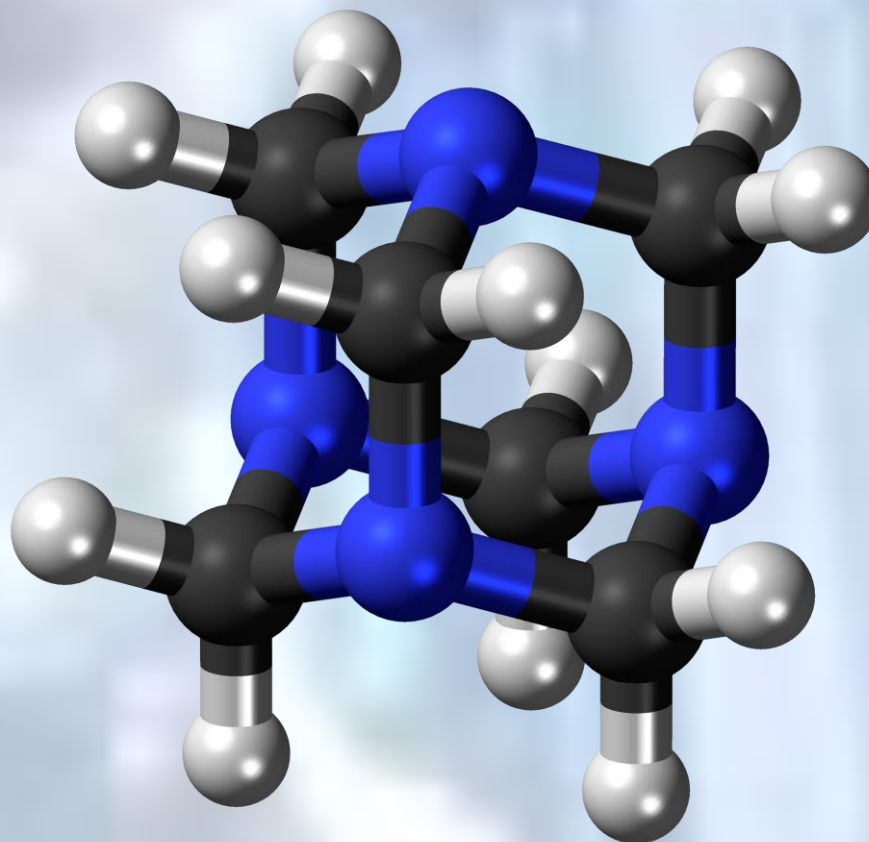
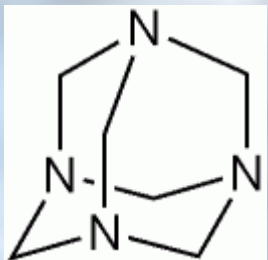
a = 7,02 Å

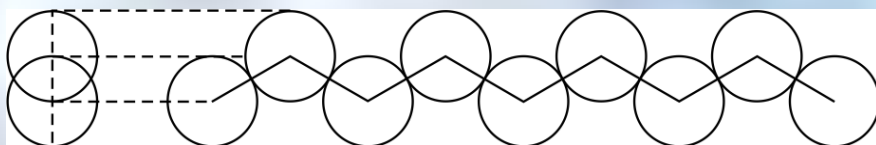
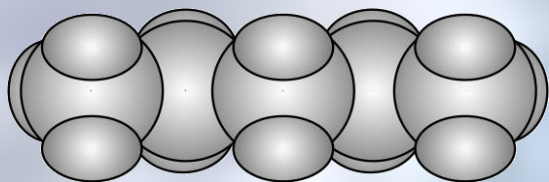
C 12*e* 0,6692 0 0

N 8*c* 0,8674 *x x*

H 24*g* 0,6217 *x -0,2995*

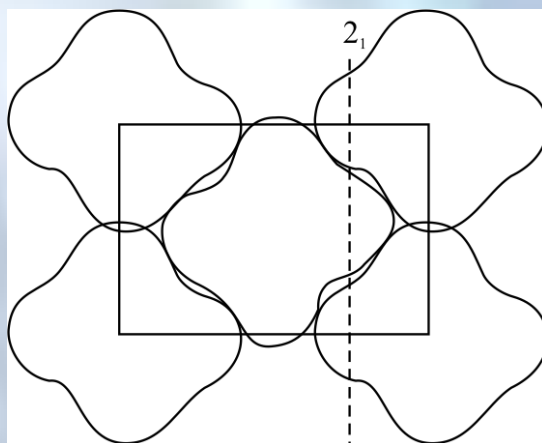
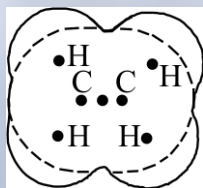






$$\delta(C-C) \approx 1,54 \text{ \AA}$$

$$\omega(C-C-C) \approx 109,5^\circ$$



$$a \approx 7,45,$$

$$b \approx 4,97 \text{ \AA},$$

c залежить від
довжини ланцюга

**C_6H_6 бензен
(бензол)**

Pbca

$a = 7,287,$
 $b = 9,20,$
 $c = 6,688 \text{ \AA}$

C1 $8c$ -0,0537 0,1425 0,0097

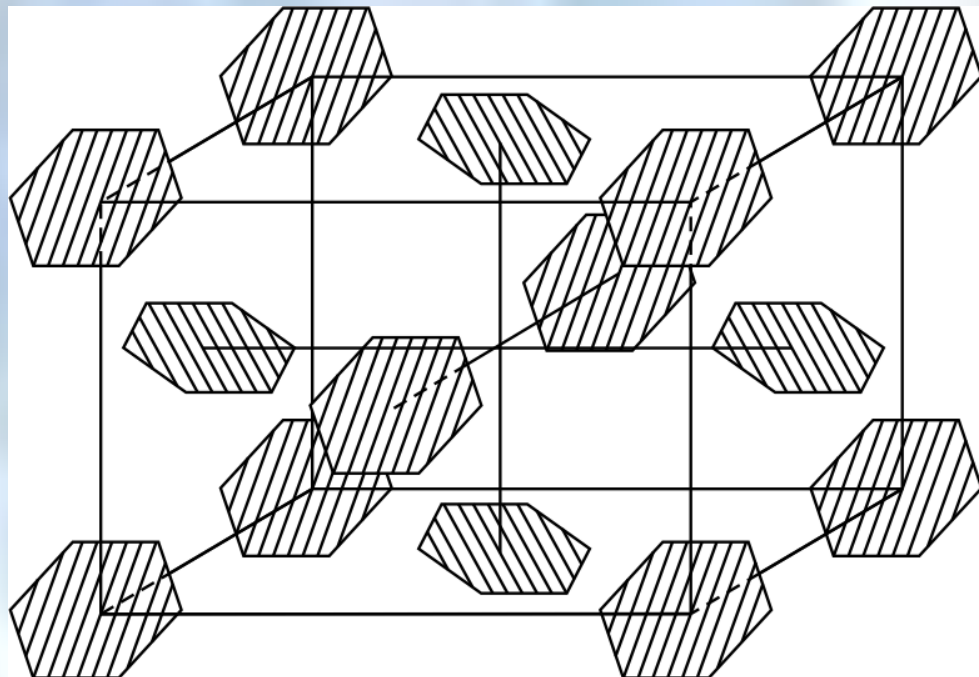
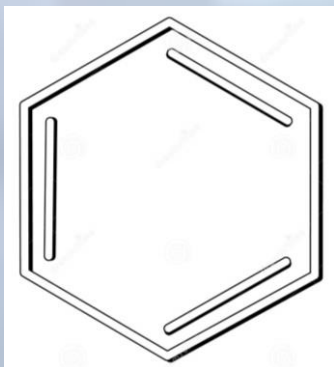
C2 $8c$ 0,0840 0,0924 0,1373

C3 $8c$ 0,1343 -0,0521 0,1235

H1 $8c$ -0,085 0,246 0,034

H2 $8c$ 0,140 0,156 0,219

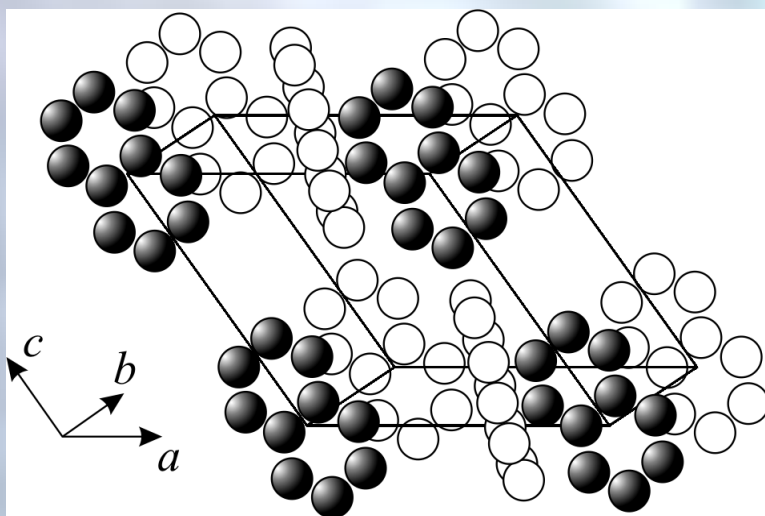
H3 $8c$ 0,220 -0,080 0,204



$C_{10}H_8$ нафталін

$P2_1/a$

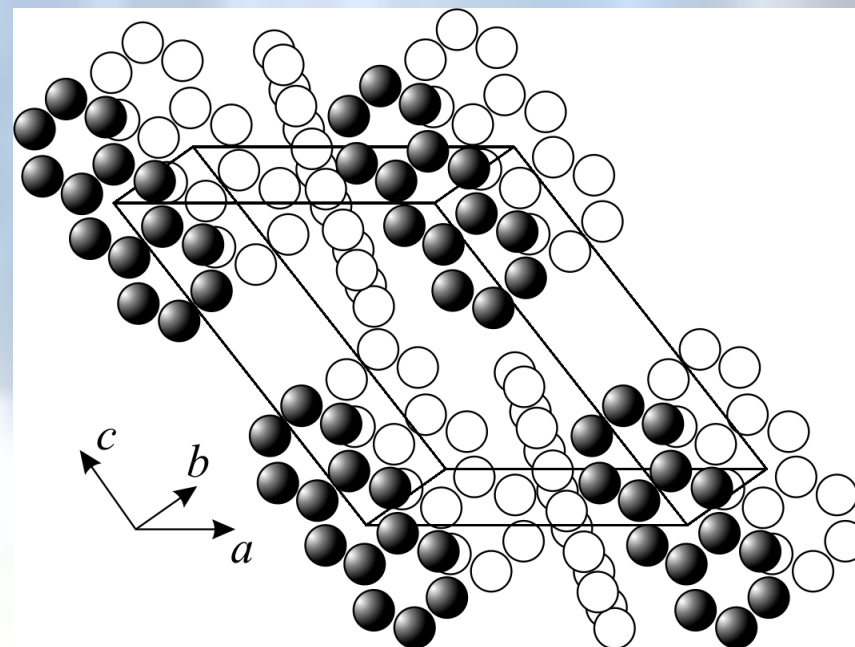
$a = 8,0348,$
 $b = 5,8899,$
 $c = 8,565 \text{ \AA},$
 $\beta = 123,59^\circ$



$C_{14}H_{10}$ антрацен

$P2_1/a$

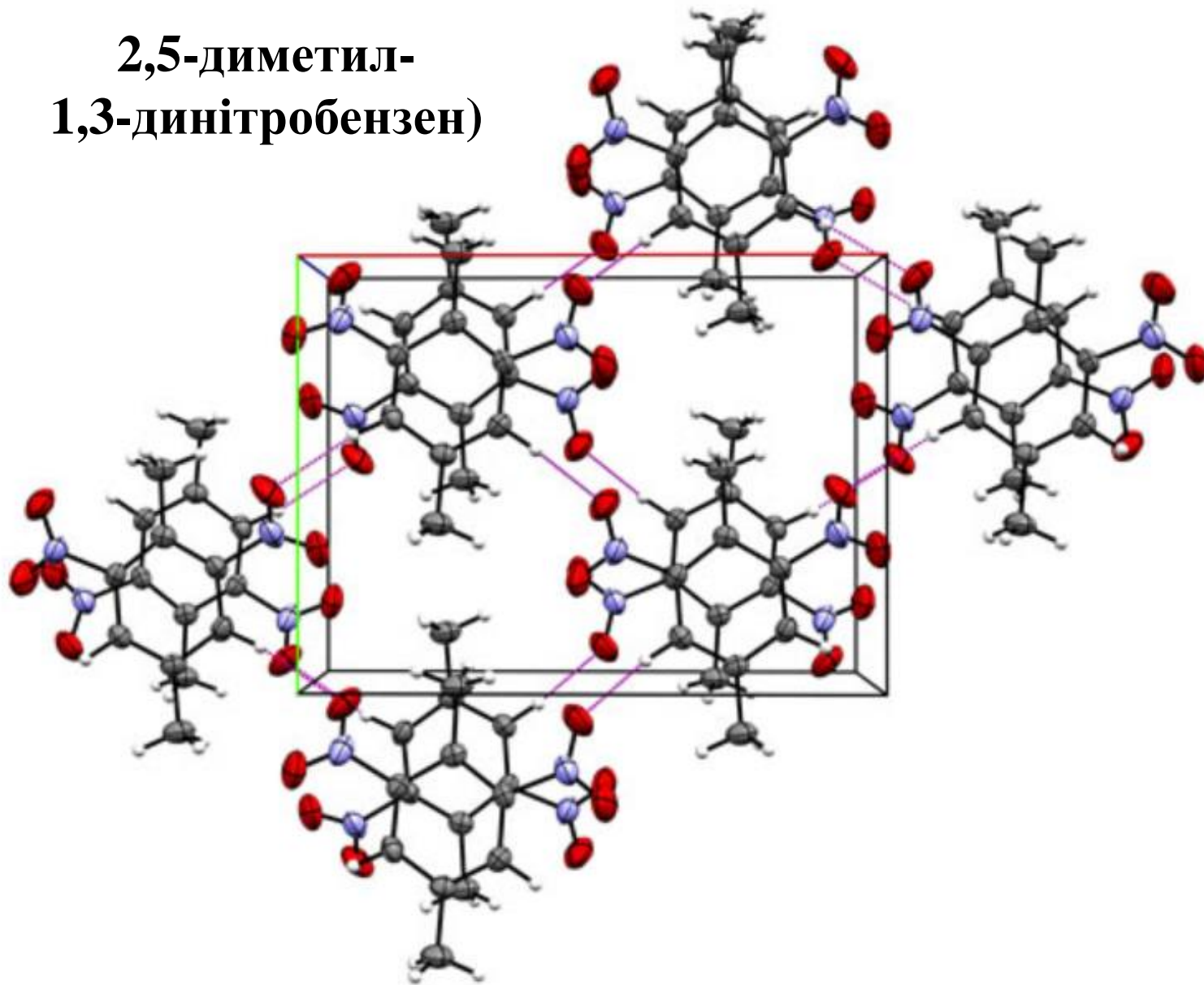
$a = 8,5526,$
 $b = 6,0158,$
 $c = 11,172 \text{ \AA},$
 $\beta = 124,60^\circ$

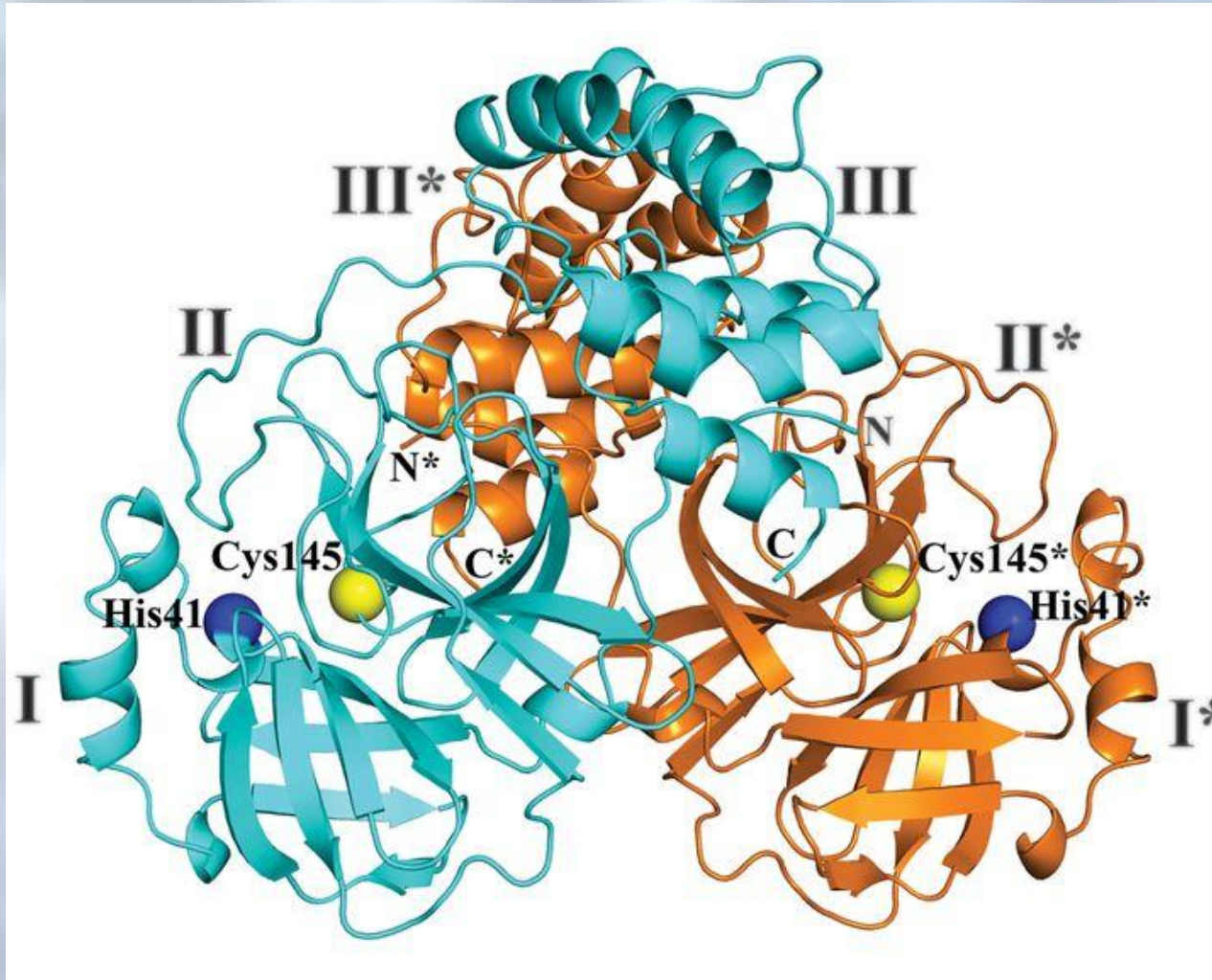


Найбільш ймовірні просторові групи кристалів органічних сполук

Власна симетрія молекули	1, 2, <i>m</i> , <i>mm</i> , 222	-1, 2/ <i>m</i> , <i>mmm</i>	<i>mm</i>	<i>mm</i>	222
Симетрія молекули в кристалі	1	-1	2	<i>m</i>	2
Просторова група (кількість формульних одиниць в комірці <i>Z</i>)	<i>P</i> -1 (2, 4) <i>P</i> 2 ₁ (2, 4) <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (4) <i>Pca</i> 2 ₁ (4) <i>Pna</i> 2 ₁ (4) <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (4)	<i>P</i> -1 (1, 2) <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (2, 4) <i>C</i> 2/ <i>c</i> (4) <i>Pbca</i> (4)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (4) <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 (2,4) <i>Pbcn</i> (4)	<i>Pmc</i> 2 ₁ (4) <i>Cmc</i> 2 ₁ (4) <i>Pnma</i> (4)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (4) <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 (2, 4) <i>Pbcn</i> (4)

**2,5-диметил-
1,3-динітробензен)**





Crystal structure of SARS-CoV-2 main protease

Точкові групи симетрії

Сингонія	Вид симетрії						
	примітивний	центральний	планальний	аксіальний	планаксіальний	інверсійно-примітивний	інверсійно-планальний
триклінна	1 C_1	$\bar{1}$ C_i					
моноклінна			P $m \equiv \bar{2}$ C_s	L_2 2 C_2	L_2PC $2/m$ C_{2h}		
ромбічна			L_22P $mm2$ C_{2v}	$3L_2$ 222 D_2	$3L_23PC$ mmm D_{2h}		
тетрагональна	L_4 4 C_4	L_4PC $4/m$ C_{4h}	L_44P $4mm$ C_{4v}	L_44L_2 422 D_4	L_44L_25PC $4/mmm$ D_{4h}	L_{i4} $\bar{4}$ S_4	$L_{i4}2L_22P$ $\bar{4}2m$ D_{2d}
тригональна	L_3 3 C_3	L_3C $\bar{3}$ C_{3i}	L_33P 3m C_{3v}	L_33L_2 32 D_3	L_33L_23PC $\bar{3}m$ D_{3d}		
гексагональна	L_6 6 C_6	L_6PC $6/m$ C_{6h}	L_66P $6mm$ C_{6v}	L_66L_2 622 D_6	L_66L_27PC $6/mmm$ D_{6h}	$L_{i6} \equiv L_3P$ $\bar{6} \equiv 3/m$ C_{3h}	$L_{i6}3L_23P$ $\bar{6}2m$ D_{3h}
кубічна	$4L_33L_2$ 23 T	$4L_33L_23PC$ $m\bar{3}$ T_h	$4L_33L_{i4}6P$ $\bar{4}3m$ T_d	$3L_44L_36L_2$ 432 O	$3L_44L_36L_29PC$ $m\bar{3}m$ O_h		

Символ Шенфліса (Schönflies notation)

C_n - єдина вісь симетрії порядку n (cyclic; $C_{ni} = S_n$);

D_n - одна вісь симетрії порядку n та n перпендикулярних до неї осей симетрії порядку 2 (dihedral; $D_2 = V$);

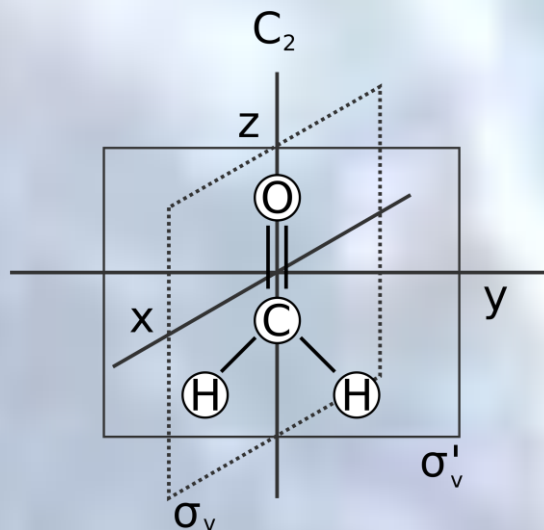
індекс v - вертикальна відносно осі площина симетрії;

індекс h - горизонтальна відносно осі площина симетрії;

індекс d - діагональна площина симетрії;

T - сукупність всіх осей симетрії тетраедра (tetrahedron);

O - сукупність всіх осей симетрії октаедра (octahedron).



**CH₂O метаналь
(формальдегід)**

L_22P

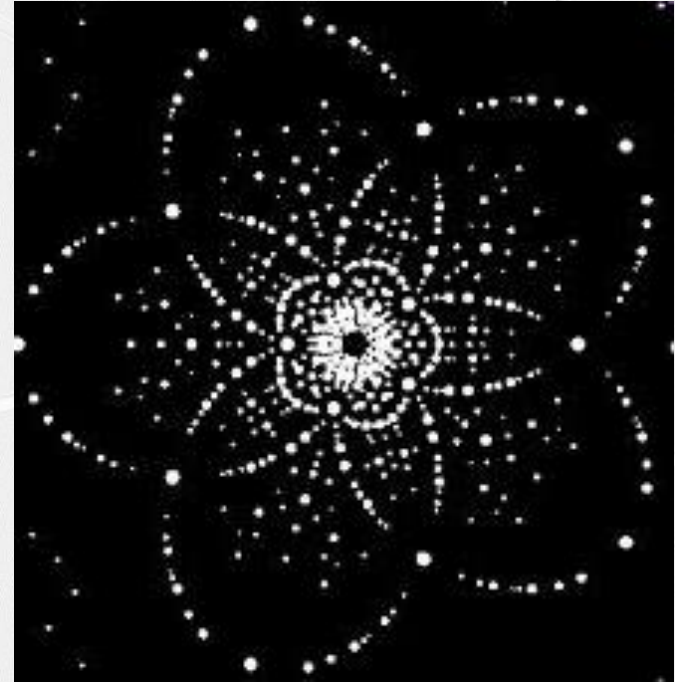
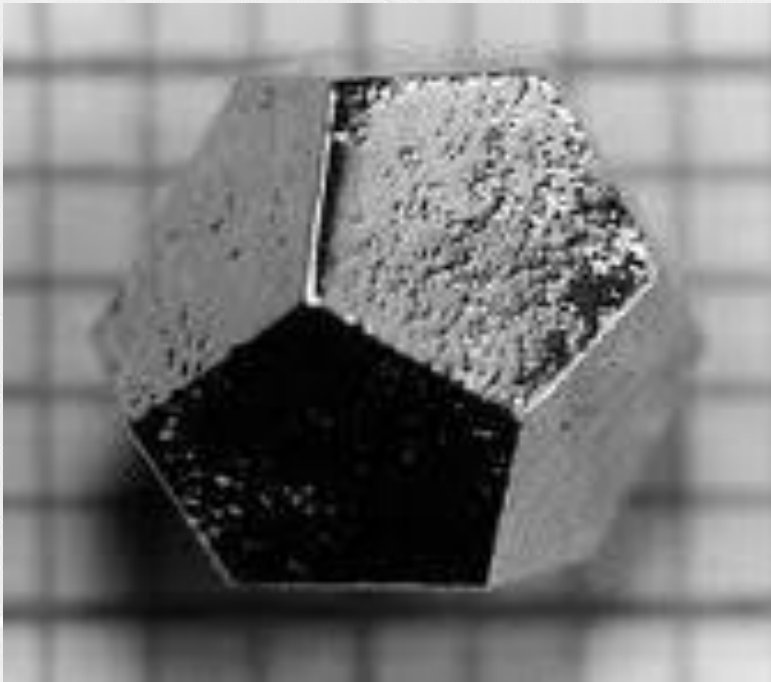
C_{2v}

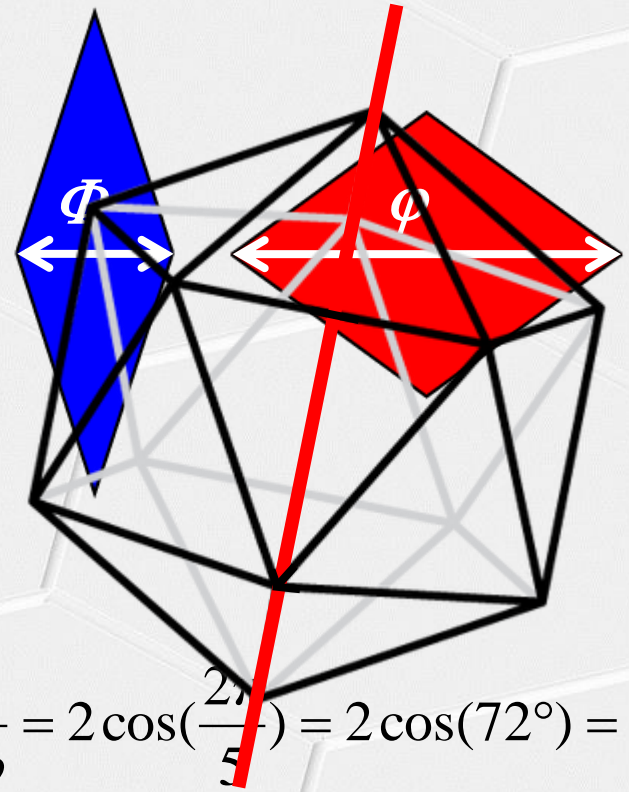
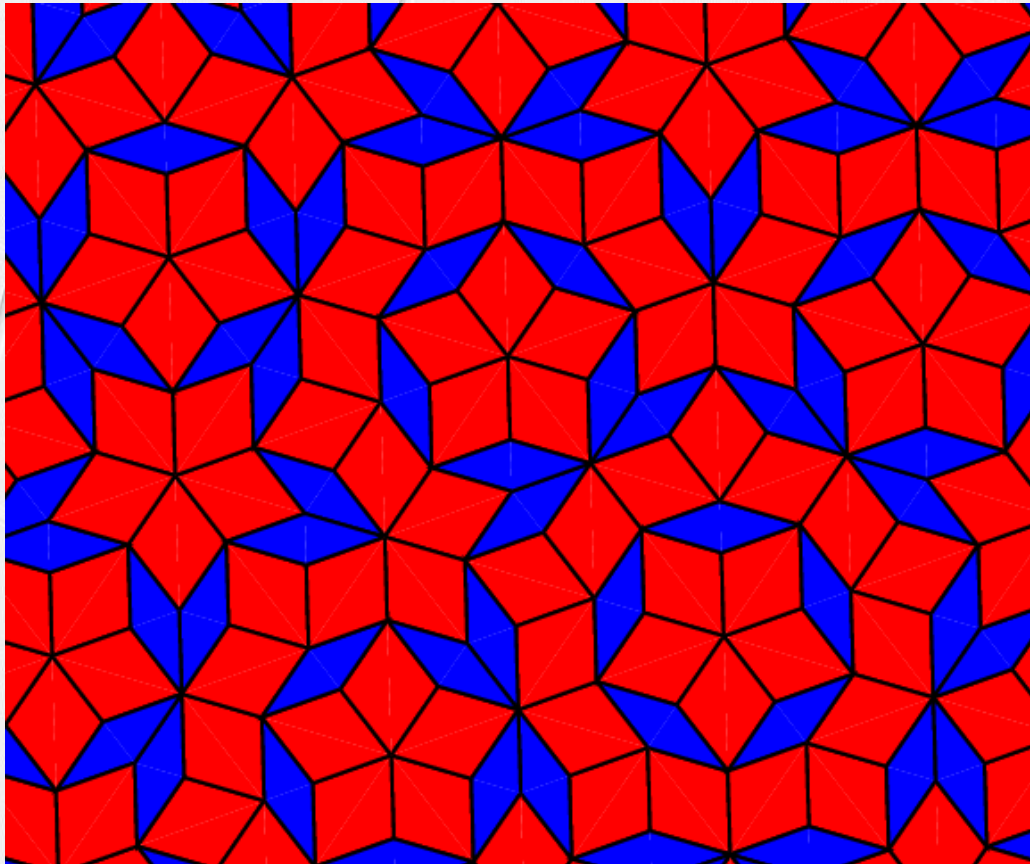
$mm2$

Квазікристали

Нобелівська премія в галузі хімії за 2011 рік

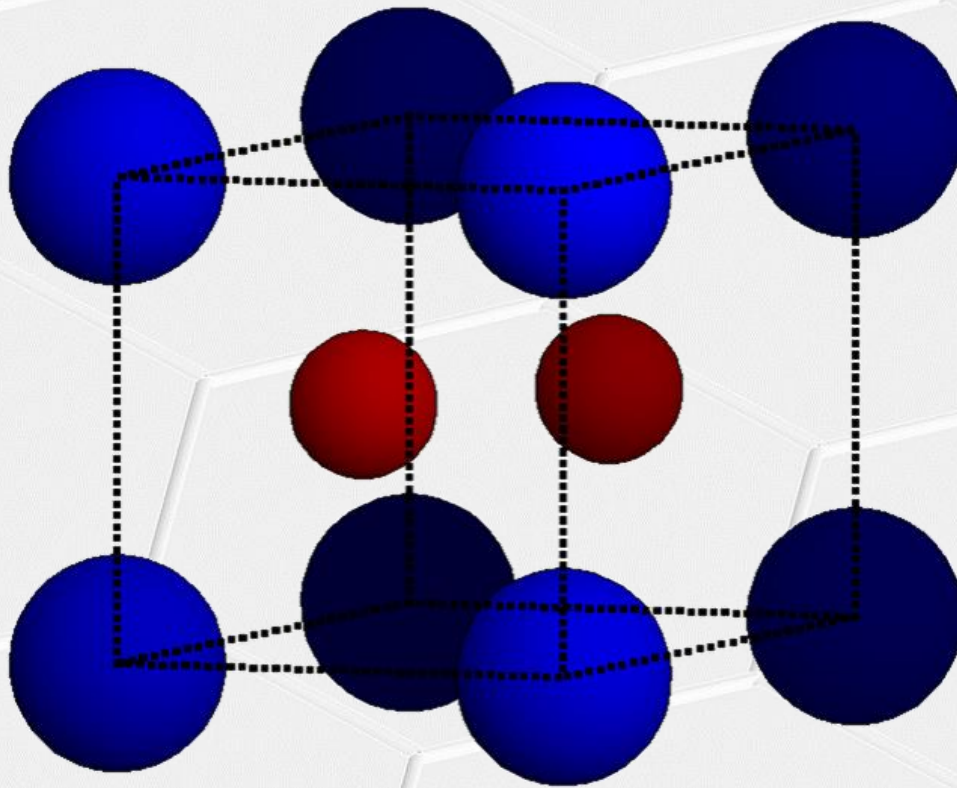
Даніель Шехтман, *Технологічний університет м. Хайфа, Ізраїль*





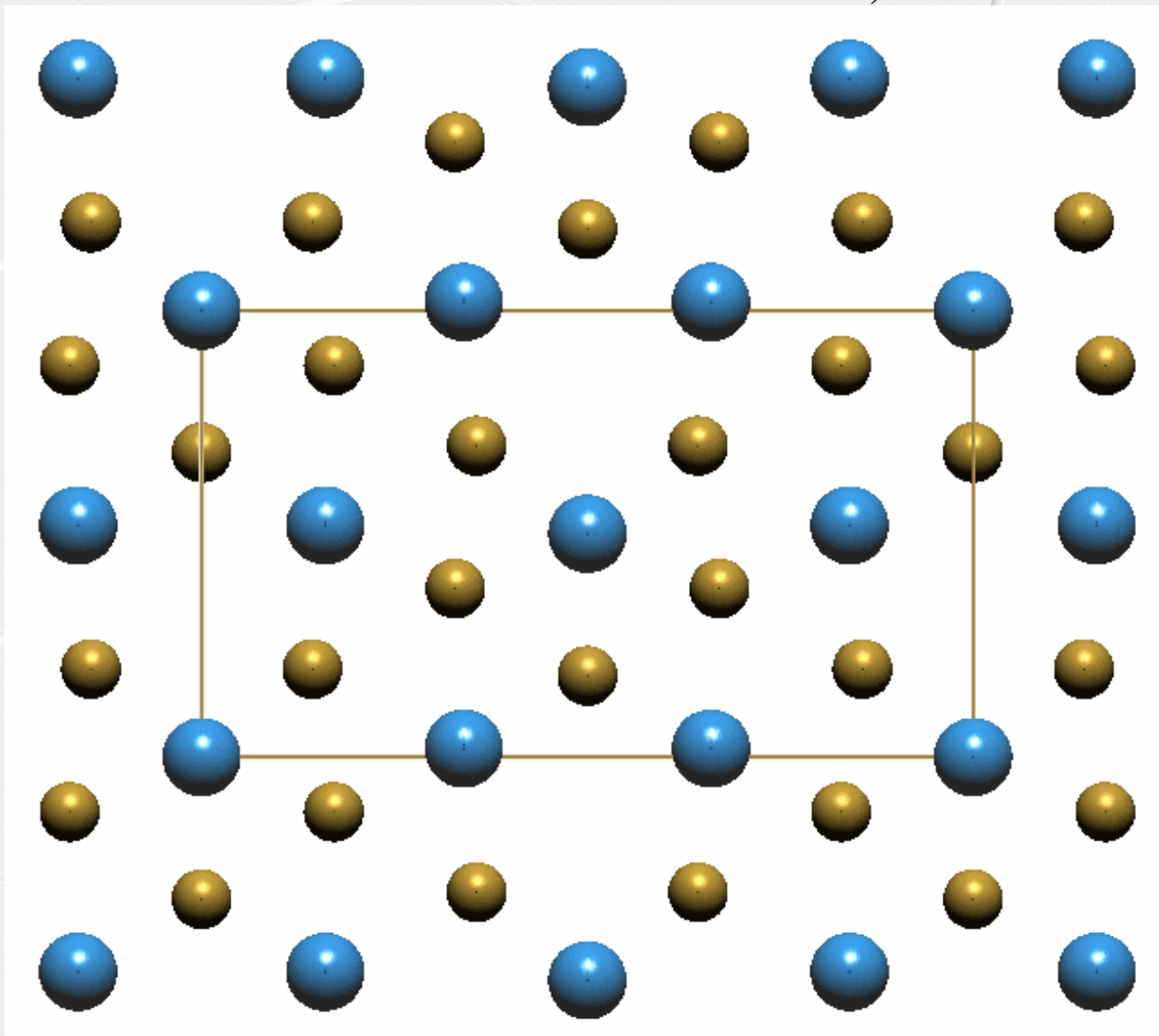
$$\frac{1}{\phi} = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = 2 \cos(72^\circ) = \phi$$

Мозаїка Пенроуза



AlB₂
***P6/mmm*,**
a = 3,005,
c = 3,257 Å

Структурный тип $\text{Er}_3\text{Si}_{4,76}$



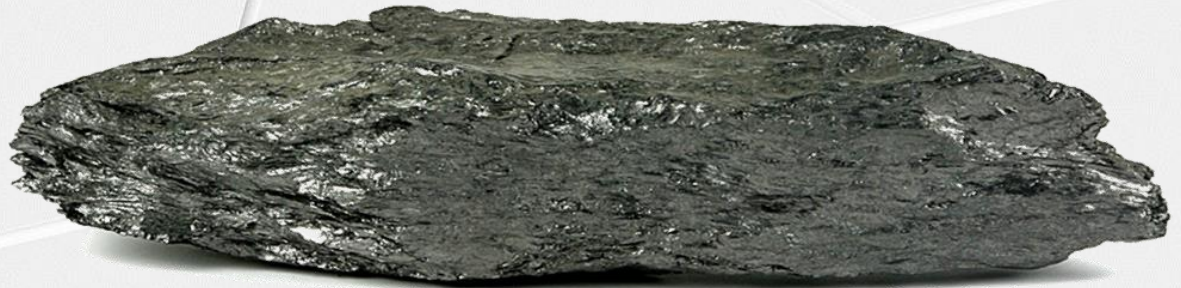
$Amm2(\alpha 00)$, $a = 4,0872$, $b = 11,3516$, $c = 6,5739 \text{ \AA}$, $q = 0,2223a^*$

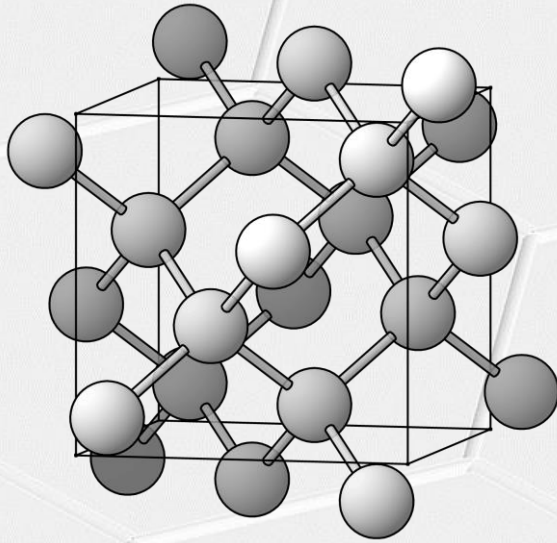
Взаємозв'язок структура - властивості



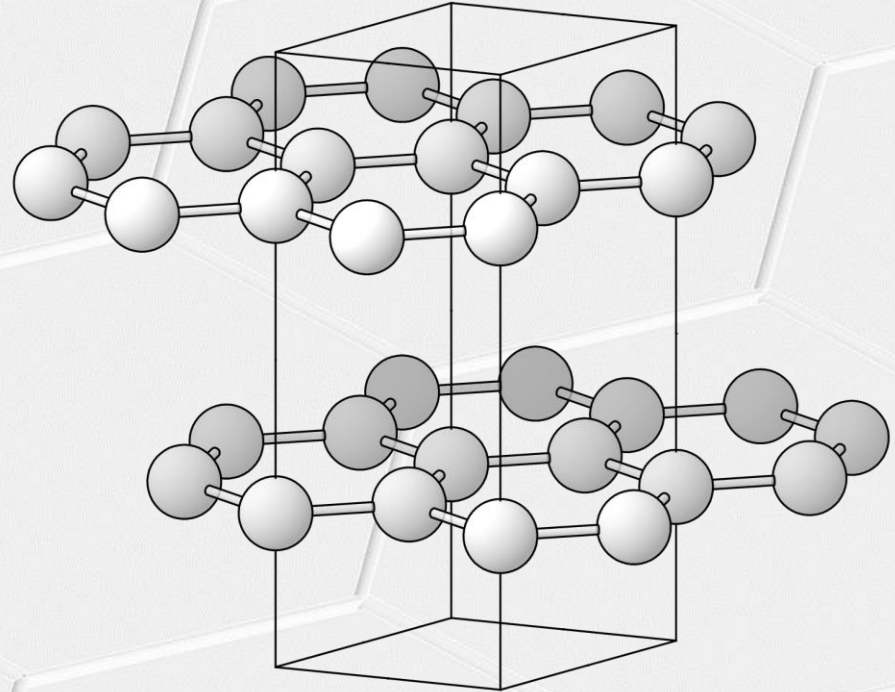
С алмаз

С графіт





С алмаз
твердість 10
ізолятор



С графіт
твердість 1-2
електрична провідність:
5 См/см (\parallel), 30000 См/см (\perp)

Принципи Неймана, Кюрі

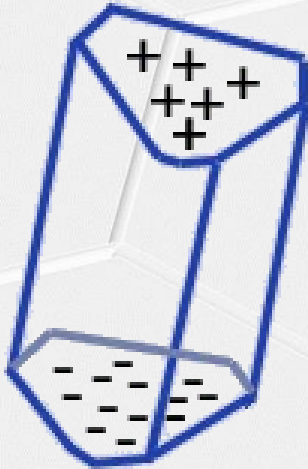
Кристалічні речовини, як правило, анізотропні та їхні фізичні властивості залежать від кристалографічних напрямків.

Симетрія властивості є вищою або однаковою з точковою групою кристалу.

Класи Лауе, нецентросиметричні точкові групи та поява (+) специфічних фізичних ефектів

Сингонія	Клас Лауе	Нецентросиметрична точкова група	Енантіоморфізм	Оптична активність	Піроелектричний ефект	П'єзоелектричний ефект
триклінна	-1	1	+	+	+	+
моноклінна	2/m	2	+	+	+	+
		<i>m</i>	-	+	+	+
ромбічна	2/m 2/m 2/m	2 2 2	+	+	-	+
		<i>m m 2</i>	-	+	+	+
тетрагональна	4/m	4	+	+	+	+
		-4	-	+	-	+
	4/m 2/m 2/m	4 2 2	+	+	-	+
		4 <i>m m</i>	-	-	+	+
		-4 2 <i>m</i>	-	+	-	+
тригональна	-3	3	+	+	+	+
	-3 2/m	3 2	+	+	-	+
		3 <i>m</i>	-	-	+	+
гексагональна	6/m	6	+	+	+	+
		-6	-	-	-	+
	6/m 2/m 2/m	6 2 2	+	+	-	+
		6 <i>m m</i>	-	-	+	+
		-6 2 <i>m</i>	-	-	-	+
кубічна	2/m -3	2 3	+	+	-	+
	4/m -3 2/m	4 3 2	+	+	-	- 26
		-4 3 <i>m</i>	-	-	-	+

Піроелектричний ефект



електрична поляризація

$$P_i = \lambda_i \Delta T,$$

де λ_i – піроелектричний коефіцієнт

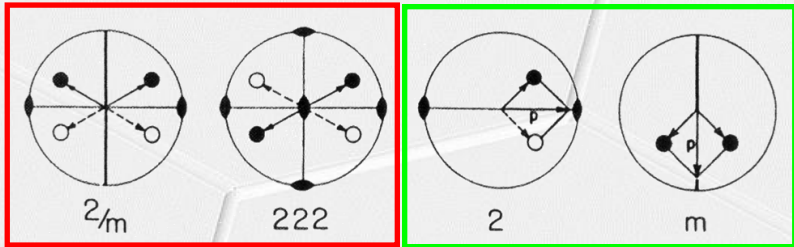
спонтанна поляризація

$$P = (Z / V) p,$$

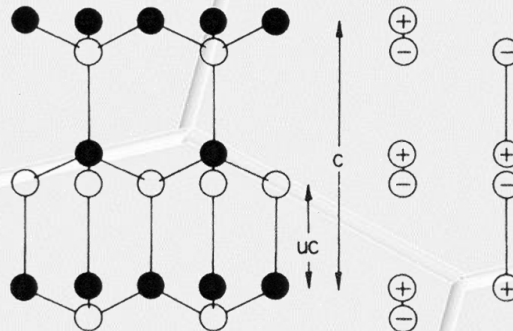
де Z – кількість молекул у комірці

V – об'єм елементарної комірки

p – дипольний момент на молекулу



полярна
структура



ZnS в'юрцит, $P6_3mc$

$$a = 3,2529, c = 5,2098 \text{ \AA}$$

$$Z = 2, V = (\sqrt{3}/2)a^2c$$

$$p = q(1/2 - z)c, P = 0,02 \text{ Кл м}^{-2}$$

Застосування кристалів

- оптичні призми, лінзи (SiO_2 , CaF_2 , LiF)
- п'єзоелементи (SiO_2 , $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- елементи точних приладів ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)
- високотемпературні надпровідники ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$)
- елементи пам'яті комп'ютерів (Ge , Si)

High- T_c superconducting tapes

