

## УПАКОВКА МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*А. И. Китайгородский*

### 1. ИОННЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕШЁТКИ

Через 10—15 лет после того, как изучение рентгеновской дифракционной картины стало методом установления строения кристалла, оказалось возможным разбить все кристаллические структуры на два класса: первый, в котором необходимо было в качестве строительных элементов рассматривать атомы или радикалы, и второй,

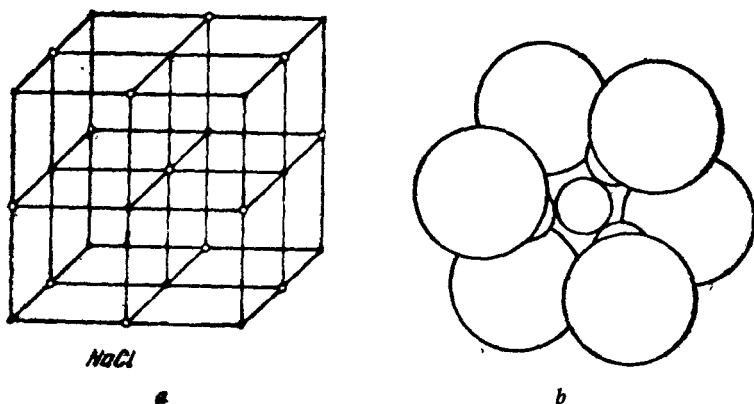


Рис. 1.

для которого было естественно выбрать в качестве строительной единицы молекулу вещества. Необходимость такого разбиения диктовалась совершенно несхожими пространственными соотношениями у атомов различных молекул в твёрдом состоянии.

В таких соединениях, как, например,  $\text{NaCl}$  или  $\text{CaCO}_3$  (рис. 1, *a* и *b*), не представляется возможности выделить в твёрдом состоянии в отдельную группу атомы, образующие газовую молекулу. В кристалле  $\text{NaCl}$  каждый атом  $\text{Cl}$  окружён 6 соседями, также и каждый атом  $\text{Na}$ . Все соседи совершенно эквивалентны, т. е. находятся от данного атома на одинаковых расстояниях; нет такой пары атомов, которая была бы связана особо сильно и могла бы быть рассмотрена,

как некоторое целое. В кристалле  $\text{CaCO}_3$  атомы кислорода связаны с определённым атомом С — это значит, что у каждого атома С имеются три ближайших атома кислорода в соответствии с химической формулой и что атом кислорода подходит особенно близко лишь к одному атому углерода. Таким образом радикал  $\text{CO}_3$  существует в кристалле как некоторое целое. Однако не существует двух особо близких атома Са и группы  $\text{CO}_3$ ; каждый атом Са имеет на равных расстояниях с одинаковой по отношению к нему ориентировкой 6 групп  $\text{CO}_3$ , соответственно каждая группа  $\text{CO}_3$  окружена таким же количеством атомов Са, расположенных от неё на одинаковых расстояниях. В кристалле не существует молекулы  $\text{CaCO}_3$ .

Решётки противоположного типа называются молекулярными. На рис. 2 изображено строение кристалла твёрдого  $\text{CO}_2$ . Каждый атом углерода имеет двух особо близких кислородных соседей, каждый атом кислорода связан (т. е. находится особенно близко) с определённым атомом С. Таким образом группа  $\text{CO}_2$  естественным образом выделяется, и элементом строения кристалла целесообразно считать молекулу. У всех кристаллов органических соединений (если не говорить о солях органических оснований) мы сталкиваемся с аналогичными структурами, т. е. с наличием межатомных расстояний двух типов — внутримолекулярных и межмолекулярных. Группа атомов, принадлежащих данной молекуле, выделяется весьма резко. Если межатомные расстояния в органических соединениях колеблются в пределах 1,3—1,7 Å, то расстояния между атомами разных молекул имеют порядок 2—4 Å.

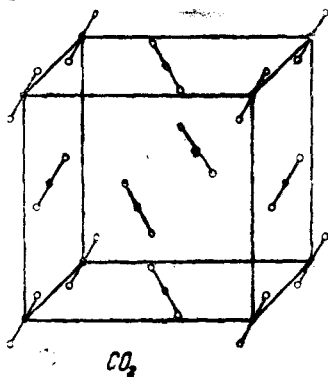


Рис. 2.

## 2. ЗАДАЧИ И ТОЧНОСТЬ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время исследовано строение весьма большого (несколько тысяч) числа органических соединений. Имеются два основных метода для этой цели — дифракция электронов на газе и дифракция рентгеновских лучей на кристалле. Первый метод обладает тем достоинством, что его экспериментальные данные непосредственно связаны со строением отдельной молекулы. Кривая распределения интенсивности рассеянного электронного излучения связана со строением молекулы формулой

$$I \sim \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}},$$

где  $x_{ij} = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ,  $l_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $2\theta$  — угол отклонения,  $\lambda$  — длина волны и  $f$  — атомный фактор.

Как видно из формулы, имеется возможность вычислить для разных моделей теоретическую кривую интенсивности и сравнить её с опытом. Этим способом удаётся иногда выбрать из нескольких вероятных структур одну, как несомненную. Однако результаты исследований этого типа могут быть зачастую подвергнуты сомнению. Во-первых, как всегда во всяком методе проб, имеется сомнение, не осталась ли неопробованной истинная модель молекулы, и, во-вторых, — и это самое главное — результаты эксперимента слишком бедны для того, чтобы с уверенностью выбрать единственную модель. Действительно, как правило, на снимке наблюдается 4—5 не очень резко выраженных максимумов, в то время как число параметров, определяющих структуру более или менее сложной молекулы (валентные углы и межатомные расстояния), может равняться нескольким десяткам. Метод электронной дифракции даёт удовлетворительные результаты в том случае, если лишь один или два параметра структуры находятся под сомнением. К очень богатому экспериментальному материалу, полученному в этой области<sup>1</sup>, следует поэтому относиться с большой осторожностью.

Метод дифракции рентгеновских лучей, применяемый к кристаллу, даёт совершенно иные результаты. Экспериментальными данными являются углы, под которыми возникают дифракционные лучи, и интенсивности этих лучей. Геометрия дифракционной картины позволяет почти всегда определить размер и форму элементарной ячейки кристалла с точностью не ниже 0,01 Å (при обычных размерах периодов 10—20 Å) и углы с точностью не ниже 0,1°. Эти данные приобретают особенно большое значение в тех случаях, когда длины периодов ячейки являются одновременно и расстояниями между атомами. Полученные таким непосредственным способом межатомные расстояния могут рассматриваться как бесспорный экспериментальный результат.

Разумеется, в молекулярных решётках нет периодов, размеры которых равнялись бы межатомным расстояниям. Если в кристаллохимии неорганических соединений почти вся схема ионных радиусов построена на основании бесспорных измерений периодов решётки, то в кристаллохимии органических соединений мы можем опираться лишь на две крайние цифры относительно расстояния углерод—углерод. Измерения решёток алмаза и графита приводят к следующим данным — фундаменту органической структурной химии: в алмазе атомы углерода расположены тетраэдрически на расстоянии 1,54 Å (рис. 3, а), в графите (рис. 3, б) тригонально с расстоянием 1,42 Å внутри слоя и 3,40 Å между слоями атомов.

Все прочие данные в отношении строения органических молекул никак не могут претендовать на аналогичную достоверность. Они основаны

на результатах анализа интенсивности рассеянного излучения. О том, почему эти данные оставляют чувство неуверенности в случае метода электронной дифракции, мы говорили выше. Анализ интенсивности рентгеновского диффрактированного излучения много более сложен и страдает иными недостатками. Экспериментальный материал в этом случае несравненно богаче. В зависимости от величины могущего быть полученным кристалла и от близости температуры исследования

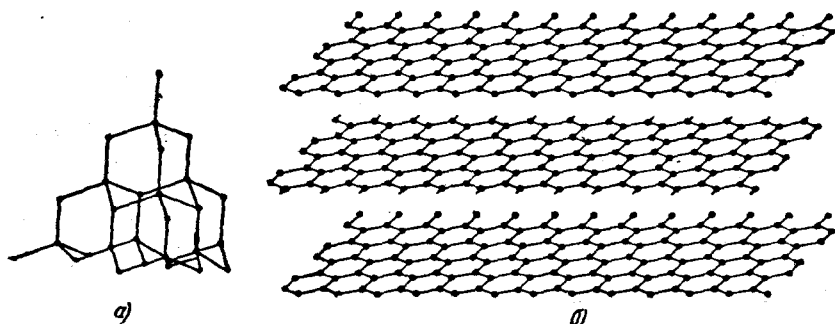


Рис. 3.

к температуре плавления число практически измеряемых дифракционных лучей (рефлексов) колеблется от сотни до тысячи. Измеренные интенсивности следующим образом связаны с кристаллическим строением: электронная плотность  $\rho(x, y, z)$  выражается трёхмерным рядом Фурье

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \exp 2\pi i(hx + ky + lz),$$

где  $F^2(hkl)$  — пропорционально интенсивности  $I(hkl)$ , а  $h$ ,  $k$  и  $l$  — порядок трёхмерной дифракции.

Таким образом, эксперимент не позволяет непосредственно определить структуру — фазы или знаки коэффициентов ряда должны быть угаданы или определены из других косвенных соображений.

Существует ряд методов, позволяющих в значительной степени обойти указанную трудность, однако как бы то ни было, правильная структура может быть только угадана, или, так же, как в методе электронной дифракции, при помощи опыта может быть апробирована или отброшена предложенная модель (по заданной модели и здесь можно вычислить теоретическую интенсивность). Метод проб в случае исследования строения кристалла неизмеримо сложнее этого же метода, применяемого к газам. Если в последнем случае можно иногда удовлетвориться десятком моделей молекул, то в случае кристалла необходимо для каждой молекулы испробовать огромное количество возможностей взаимного расположения молекул. Таким образом цен-

ность метода проб для органических соединений и тем более доказательность найденных с его помощью решений становится сомнительной.

Если просмотреть исследования строения органических монокристаллов<sup>1</sup>, то мы увидим, что во всех случаях были испробованы 2—3 модели молекулы с вариацией одного параметра, причём весьма кропотливой и длительной работой — пробой всех возможных ориентировок молекул к осям ячейки — устанавливалась истинная структура. Английские исследователи утверждают обычно, что они таким образом определили строение молекулы с большой точностью (порядка 0,01 Å и 0,1°); нам кажется это утверждение неверным. В результате такого типа исследований можно лишь утверждать, что предложенная модель не противоречит опыту. Можно показать, что множество моделей молекул с расстояниями между атомами, колеблющимися в пределах  $\pm 0,03$  Å, и с ориентировками, варьируемыми в пределах нескольких градусов, удовлетворяет эксперименту в том объёме, в котором он был проделан этими авторами.

Имеется очень важный случай, когда возможен вполне объективный анализ строения (без метода проб), а именно, когда среди атомов молекулы имеются один или два, обладающих значительно бóльшим весом. Так как рассеивающая способность тяжёлого атома значительно выше, чем лёгких, то почти всегда справедливым будет допущение, что знаки коэффициентов ряда Фурье определяются этим атомом. Локализация одного тяжёлого атома осуществляется легко при помощи ряда Паттерсона\*), и таким образом структура устанавливается объективно без метода проб.

Метод Паттерсона несравненно проще и убедительнее метода проб, но точность обоих методов в конечном счёте одинакова. В обоих случаях координаты атома находятся, как координаты максимума электронной плотности. Если  $\epsilon$  есть среднее значение производной электронной плотности вблизи максимума по расстоянию\*\*), то точность  $\Delta x$  в определении координаты атома в элементарной ячейке выражается, как было показано нами<sup>4</sup>, следующей формулой:

$$\Delta x = \frac{0,2}{\epsilon} \cdot bn Z^2 \sum f^2.$$

Здесь  $n$  — число независимых атомов (атомов микродинады),  $Z$  —

\*) Ряд Паттерсона строится на основе эксперимента по формуле

$$A(u, v, w) = \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} \sum F^2(hkl) \exp 2\pi i(hu + kv + lw).$$

Максимум этого ряда с координатами  $u, v, w$  указывает, как это было показано Паттерсоном<sup>3</sup>, на наличие в решётке межатомного вектора с проекциями  $u, v, w$ . При этом величина максимума пропорциональна произведению атомных номеров атома, между которыми проведён вектор.

\*\*) Если  $\Delta\rho$  есть средняя разность между значением электронной плотности в максимуме и соседних точках и  $d_0$  — величина интервалов, на которые разбивается период ячейки при подсчёте ряда, то  $\epsilon = \Delta\rho/d_0$ .

кратность расположения (число микродинад в ячейке),  $f^2$  — квадрат атомного фактора, значение которого должно быть просуммировано для всех измеренных отражений от кристалла,  $b$  — ошибка измерения интенсивности. Анализ этой формулы и исследование конкретных случаев приводят к заключению, что в лучшем варианте, т. е. при самых малых значениях  $b$  и при достижимой резкости максимума (большое  $e$ ) точность в  $0,01 \text{ \AA}$  может быть достигнута лишь при исключительно тщательной работе на Мо-излучении, позволяющем привлекать к построению ряда электронной плотности экспериментальный материал, по крайней мере в 2—3 раза больший, чем это было сделано до сих пор в большинстве исследований.

Таким образом анализ всего материала, полученного в отношении строения органических молекул рентгеноструктурным методом, и анализ точности этого метода позволяют сделать следующие заключения: 1) почти во всех проводившихся до сих пор исследованиях точность в определении межатомных расстояний не превышает  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ , а большей частью ещё меньше; 2) получение даже таких результатов методом проб и ошибок связано для органических соединений с огромным трудом. Имеется значительный процент неверных исследований; большинство исследований оставляет чувство неуверенности в правильности получаемых результатов; 3) метод Паттерсона даёт объективные результаты и является, собственно говоря, единственным способом установления строения молекулы.

Органическая химия ставит перед физиком, исследующим строение молекулы, два типа задач. Первая — это точное измерение межатомного расстояния для характеристики силы химической связи, вторая — определение формы молекулы, места в ядре, к которому присоединён замещающий атом и пр. Следует подчеркнуть, что первая задача требует: 1) исключительно точного эксперимента, 2) возможности применения объективного метода Паттерсона. Метод проб и ошибок в той форме, в которой он применялся английскими авторами, для этой цели непригоден. Для второй задачи нет нужды определять особенно точно расстояния между атомами.

Существующий метод интенсивностей не позволяет делать методического различия при решении этих совсем различных задач. Громоздкость и длительность работы методом интенсивностей сильно препятствовали широкому применению структурного анализа в органической химии.

### 3. ПРИНЦИП ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Трудности, существовавшие в структурном анализе органических соединений, объясняются, как нам кажется, полным отсутствием до последнего времени каких-либо данных о правилах, согласно которым молекулы заполняют кристаллическое пространство. Знание

кристаллохимических правил в значительной степени облегчает структурное определение. В кристаллохимии неорганических соединений можно найти множество примеров, когда строение вещества предугадывается, если известен общий характер построения соответствующего класса соединений.

Одной из важнейших руководящих идей при такого рода теоретическом предугадывании структуры является принцип плотнейшей упаковки.

В работах Н. В. Белова<sup>5</sup>, детально разработавшего этот принцип, показано фундаментальное значение этой идеи для кристаллохимии неорганических соединений.

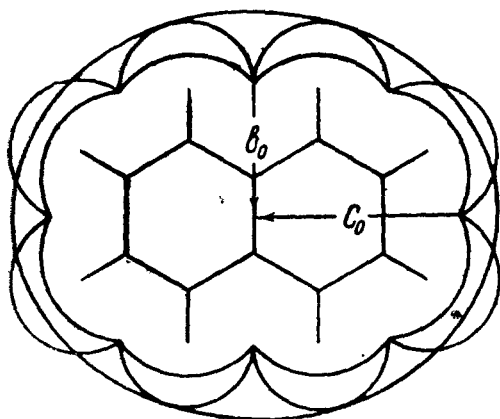


Рис. 4.

Нами было недавно показано<sup>6</sup>, что и для органических соединений можно установить некоторые общие правила, знание которых в значительной степени облегчает структурный анализ; прежде всего, возможно распространить принцип плотнейшей упаковки на органические соединения. Разумеется упаковки органических молекул не могут рассматриваться, как упаковки шаров, так как расстояния между атомами внутри молекулы много меньше межмолекулярных. Опыт показывает, однако, что молекуле может быть придана определённая «форма» следующим образом. Каждому атому должен быть приписан, кроме атомного «радиуса», определяющего расстояние химически связанных атомов, ещё и межмолекулярный радиус. Он определяет то расстояние, на которое могут подойти друг к другу два атома, принадлежащих разным молекулам. Если  $R_C$  — межмолекулярный радиус атома углерода, а  $R_H$  — водорода, то невозможно сближение этих двух атомов на расстояние, меньшее  $R_H + R_C$ ; если это расстояние равно  $R_H + R_C$  или больше его, то мы будем говорить, что молекулы соприкасаются или не соприкасаются соответствующими атомами.

При помощи межмолекулярных радиусов могут быть построены внешние контуры молекулы так, как это показано для нафталина на рис. 4.

Безусловное перекрывание сфер межмолекулярных радиусов двух соседних химически связанных атомов физического смысла не имеет. Перекрывание этих сфер двух химически не связанных атомов,

принадлежащих одной молекуле, может происходить. Последнее допущение основывается на несомненном факте значительно меньшей величины межмолекулярных сил по сравнению с силами химической

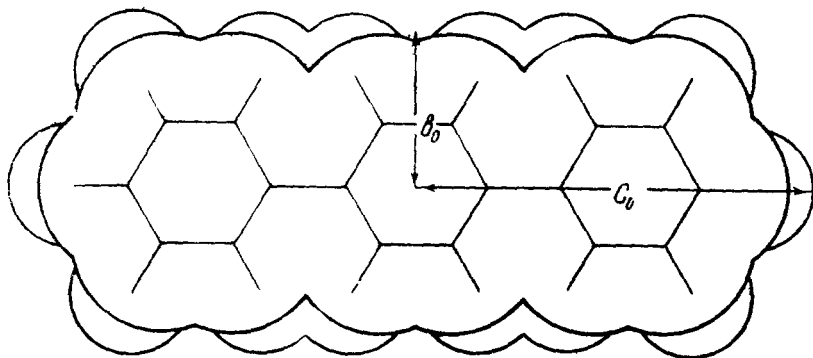


Рис. 5.

связи. Возможно и обратное влияние этого перекрывания на химические силы (стерический фактор). На рис. 5 показана форма молекулы парадифенилбензола, иллюстрирующая это положение.

Как видно из рис. 5 и 4, форма молекулы ограничена поверхностью, обладающей впадинами и выступами. Плотная упаковка молекул заключается поэтому в том, что выступы одной молекулы заходят во впадины другой. На примере строения кристалла диметилнафталина (рис. 6) это видно особенно отчетливо.

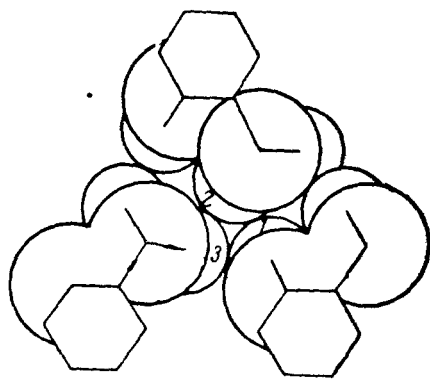


Рис. 6.

На основе идеи плотной упаковки оказалось возможным разработать геометрический метод структурного анализа<sup>7</sup>, позволяющий находить ориентировку молекулы в кристалле, если только известны элементарная ячейка и симметрия. Этот же метод может быть использован для нахождения величины межмолекулярных радиусов. Для этой цели изготавливаются пространственные модели молекул и размещаются при помощи специального прибора так, чтобы их центры располагались на расстояниях, следуемых из найденных размеров и симметрии ячейки. Обычно в ячейке находится в независимом положении лишь одна молекула. Она обладает 3 степенями свободы,



если её центр находится в центре симметрии кристалла, или, в общем случае, 6 степенями свободы. Задавая этим трём (или шести) параметрам произвольные значения, мы определяем взаимное расположение молекул (так как остальные молекулы ячейки связаны симметрическими операциями с первой). Лишь очень немногие значения степеней свободы молекулы окажутся совместимыми с размерами и формой молекулы. А из этих положений, если их несколько, мы выберем такое, в котором осуществляется максимальное число касаний

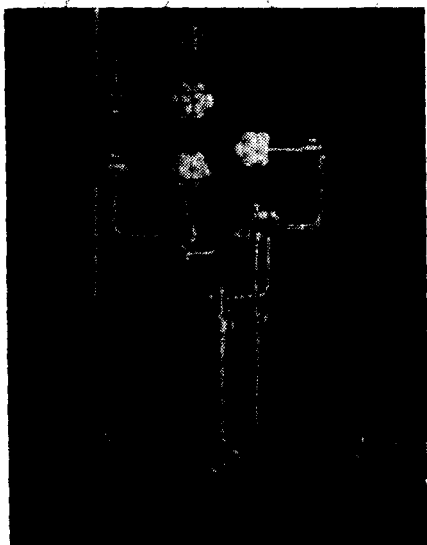


Рис. 7а.

между молекулами (идея плотнейшей упаковки). Таким образом может быть найдена ориентировка молекул, если известна (в общих чертах) их форма.

При проведении геометрического анализа мы пользуемся моделями, размеры которых установлены с точностью до 0,1 Å. Даже при ещё более грубом осуществлении метода всегда, как показывает опыт, из геометрических соображений очевидно, какой атом одной молекулы соприкасается с данным атомом другой. Поэтому можно найти значения межмолекулярных радиусов с точностью до 0,01 Å, если решить совместно все уравнения касания. В молекулах углеводородов, обладающих центром симметрии, мы встретимся

с 5 неизвестными (три степени свободы молекулы и два межмолекулярных радиуса  $R_C$  и  $R_H$ ); если число касаний 5, то задача решается, а если больше 5, то она имеет независимую проверку. Этим способом для большого числа соединений установлены с точностью порядка 0,02 Å следующие значения межмолекулярных радиусов:

$$R_C = 1,72, \quad R_H = 1,17.$$

Нам кажется, что доказательством правильности высказанных выше идей является уже сам факт возможности решения этих уравнений. Впрочем, справедливость найденных структур проверялась и была подтверждена методом интенсивностей.

Опишем ход геометрического анализа на моделях. На рис. 7а показан «структуроискатель» в исходном положении. Допустим для конкретности, что речь идёт о ромбическом кристалле, в ячейке которого имеются 4 молекулы. Вдоль основного стержня прибора

устанавливаются держатели молекул так, чтобы расстояние между центрами молекул равнялось наименьшему периоду. Прежде всего

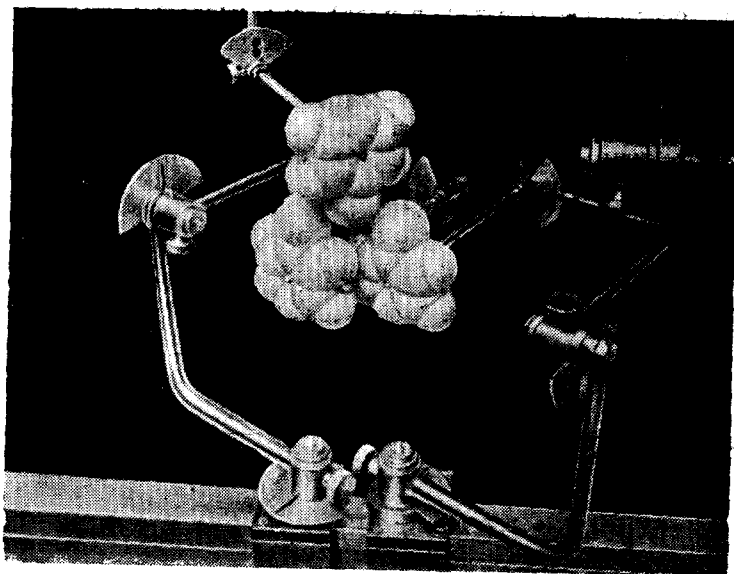


Рис. 76.

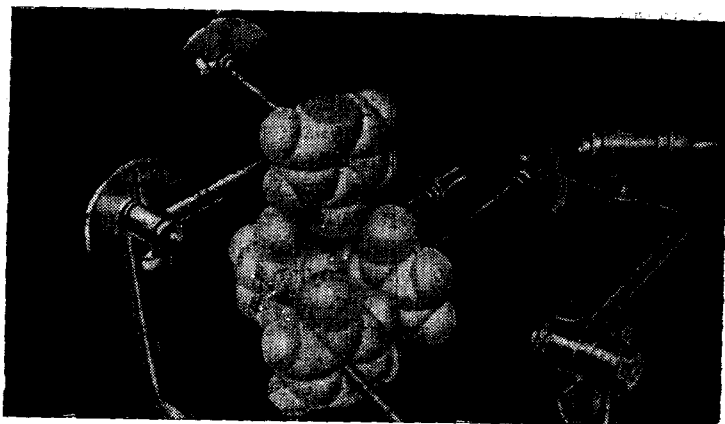


Рис. 7в.

рассматриваются все возможные положения двух молекул, связанных этой трансляцией. Таких расположений будет непрерывное множество, однако, подводя к первым двум молекулам третью (рис. 76),

связанную с первой симметрической операцией, мы обнаружим, что лишь в единственном (или немногих) случаях молекулы могут быть расположены плотно. Подводя четвертую молекулу (рис. 7в) на опытное расстояние (третий, период), мы проверим правильность найденного расположения — должно осуществиться плотное касание.

Далее остаётся лишь уточнить эйлеровы углы. Для этой цели вводятся в рассмотрение две системы координат:  $X_0Y_0Z_0$ , связанная с молекулой, и  $XYZ$ , связанная с кристаллом. Для каждого атома молекулы имеют место приводимые в любом курсе аналитической геометрии уравнения:

$$\begin{aligned} X &= X_0 (\cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \cos \theta) + \\ &\quad + Y_0 (-\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi \cos \theta) + Z_0 \sin \varphi \sin \theta, \\ Y &= X_0 (\sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi \cos \theta) + \\ &\quad + Y_0 (-\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \theta) - Z_0 \cos \varphi \sin \theta, \\ Z &= X_0 \sin \psi \sin \theta + Y_0 \cos \psi \sin \theta + Z_0 \cos \theta. \end{aligned}$$

Рассматривая расположение молекул на приборе, замечаем, какие атомы находятся в соприкосновении, и составляем уравнение типа

$$(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2 = \text{const.}$$

Решая эти уравнения, как указывалось выше, находим величины эйлеровых углов, значения констант и даже можем уточнить значения координат  $X_0Y_0Z_0$ . Идея плотной упаковки хорошо подтверждается исследованием серии  $\beta$ -производных и 2,6-производных нафталина. Все соединения можно рассматривать, как упаковку слоёв нафталиновых ядер. В зависимости от характера заместителя может немного меняться ориентировка молекул в слое, а также характер наложения слоёв. Молекулы в слое упакованы плотно и притом так, что атомные группы, присоединённые к ядру, выступают из слоя. Все  $\beta$ -производные обладают весьма близкими по форме ячейками и почти совпадающими сечениями в плоскости слоя. Совершенно иную форму ячейки имеют  $\alpha$ -производные и 1,5-производные. Это вполне естественно, так как расположение групп в  $\alpha$ -положении заставляет упаковываться молекулы в слое с совершенно иной ориентировкой, определяющейся опять-таки требованием выхода из слоя атомных групп, присоединённых к ядру.

Значение геометрического анализа весьма велико для органической кристаллохимии. Этот метод позволяет на основании одних лишь измерений ячейки найти взаимное расположение молекул. Если форма молекулы была выбрана неправильно, то геометрический анализ покажет её невозможность. Во многих случаях решение задач второго типа (см. конец предыдущего параграфа) становится возможным лишь на основании измерений размера и симметрии ячейки. Если

желательно точное установление межатомных расстояний, то и здесь геометрический анализ играет большую роль, заменяя в предварительной стадии исследования метод проб и ошибок, освобождая исследователя от огромного и утомительного труда.

#### 4. ПОСТРОЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА

Существуют различные способы представления внутренней симметрии (строения) кристаллов. Нам кажется, что для органических соединений особо целесообразным является предложенное Вейссенбергом и развитое нами<sup>8</sup> разбиение кристаллического пространства на острова нулевого, одного и двух измерений (собственно острова, цепи и сетки).

Можно мысленно строить кристалл следующим образом: некоторый элемент вещества (часть молекулы, молекулу или несколько молекул) — назовём его микродиной — повторяется симметрической операцией вдоль линии. Возникает цепь. В свою очередь цепь транслируется для образования сетки. И, наконец, при помощи третьей трансляции возникает кристалл.

Основная идея о строении кристалла, подтверждённая всем многолетним опытом рентгеноструктурного анализа и огромным числом других фактов, — это «порядок на дальнем расстоянии». Это значит, что расположение микродины по отношению к трём транслирующим симметрическим элементам определяет однозначно положение всех атомов кристалла. Атомы самой микродины по определению не связаны между собой симметрическими операциями, принадлежащими кристаллу (см. в конце параграфа).

Так как мы не ставим перед собой задачи систематического вывода пространственных групп кристаллов, а лишь хотим изложить основы учения о симметрии в подходящей для рассматриваемой проблемы форме, то мы ограничимся рассмотрением элементов симметрии, встречающихся в низших сингониях, т. е. в триклинной, моноклинной и ромбической. Как будет видно из дальнейшего, это ограничение отвечает и существу предмета, так как среди органических соединений кристаллы более высоких сингоний встречаются лишь как исключение и мало типичны.

Введя такое ограничение, мы сводим число транслирующих симметрических элементов к трём: это простая трансляция, плоскость скольжения и двойная винтовая ось. Если  $x, y, z$  — координаты точек микродины и трансляция происходит вдоль оси  $Y$ , то при простой трансляции точки каждой следующей микродины имеют координаты  $x, y + a, z$ , а при трансляции плоскостью скольжения  $x, y + \frac{a}{2}, z$  (в этом случае направление  $y$  называется осью скольжения) и при трансляции винтовой осью  $\bar{x}, y + \frac{a}{2}, \bar{z}$ . Начало координат

предполагается на оси трансляции. Величина  $a$  есть период повторения. На рис. 8 изображены эти три типа трансляций; микро-динада — плоский треугольник, зачернённый с одной стороны, оси трансляции лежат в плоскости чертежа, плоскость скольжения перпендикулярна плоскости чертежа. Эти три простейшие цепи обо-

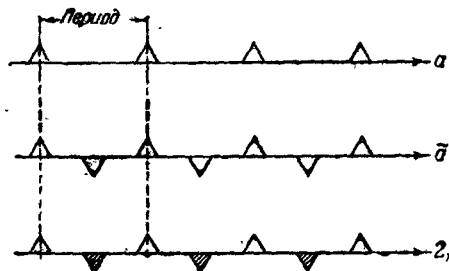


Рис. 8.

значим символами  $a$ ,  $\tilde{a}$  и  $2_1$ .

Транслируя цепи под углом к их осям, получим различные сетки. Нетрудно видеть, что угол между двумя трансляциями будет произвольным лишь для следующих комбинаций:  $aa$  (две простые трансляции),  $a\tilde{a}$  (простая трансляция и ось скольжения). При этом во втором случае простая трансляция должна лежать в плоскости

скольжения. Остальные трансляции могут лежать лишь под прямым углом друг к другу. Таким образом сетки  $2_1a$ ,  $2_1\tilde{a}$ ,  $2_12_1$ ,  $\tilde{a}\tilde{a}$  имеют

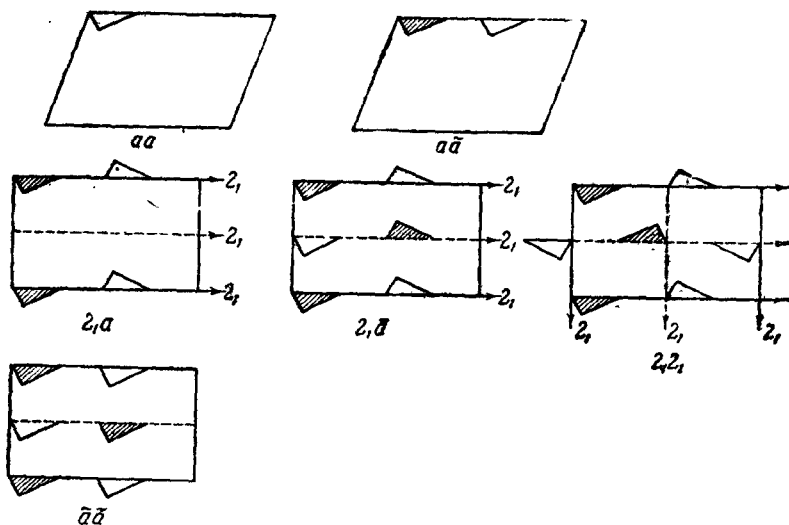


Рис. 9.

прямоугольные ячейки. Все шесть типов сеток изображены на рис. 9. Мы не будем строго доказывать невозможность косоугольных сеток последних четырёх типов. Эти доказательства очень неслож-

ны; ограничимся лишь рис. 10, на котором показано, что трансляции  $2_1$  и  $a$ , идущие под произвольным углом, не образуют бесконечной решётки, в которой на единицу объёма приходится конечное число элементов: второй винтовой осью в первый ряд переносится из третьего треугольник  $3_1$ , из пятого ряда третьей винтовой осью  $\bar{5}_1$  и т. д.

Надо обратить внимание ещё на одну деталь, важную для дальнейшего. При образовании из цепей сетки могут возникать дополнительные элементы симметрии. Так, например, на рис. 9 показано, что, перемещая цепь  $2_1$  простой трансляцией под углом девяносто

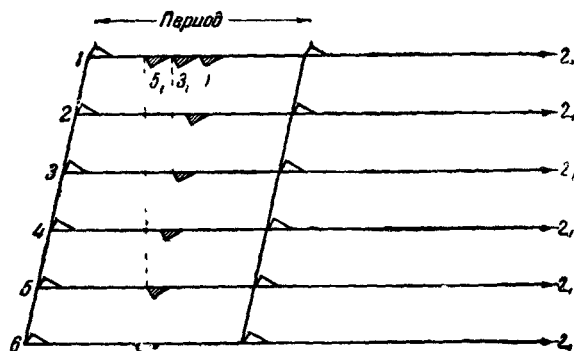


Рис. 10.

градусов, мы создаём новую двойную винтовую ось посередине между основными цепями.

При образовании трёхмерной решётки на направление третьей трансляции также накладываются определённые требования. Существует лишь одна решётка, у которой все три трансляции могут идти под произвольным углом — это простая триклинная решётка  $aaa$ . Косоугольная сетка  $aa$  может, кроме того, накладываться двойной винтовой осью, идущей под прямым углом к сетке, что даёт моноклинную решётку  $aa2_1$ . Также моноклинные решётки получаются, если накладывать косоугольные сетки  $aa$ : простой трансляцией — решётка  $aaa$  и двойной винтовой осью — решётка  $aa2_1$ .

На рис. 11 изображены эти простейшие по симметрии решётки. Принятый символ для простой триклинной решётки —  $P1$  ( $P$  — примитивная,  $1$  — отсутствие симметрии). Моноклинные решётки с плоскостями скольжения обозначаются  $Pa$ , с винтовыми осями  $P2_1$ , и с этими обоими элементами симметрии  $P2_1/a$ . В триклинной решётке в элементарную ячейку входит одна микродиана; в решётках  $Pa$  и  $P2_1$  их две, а в решётке  $P2_1/a$  — четыре. Элементарная ячейка есть, как известно, тот элементарный объём, простой трансляцией

которого строится весь кристалл. В рассматриваемых ячейках образовались новые элементы симметрии: в решётке  $Ra$  — дополнительные плоскости скольжения (посредине между «основными»), а в решётке  $P2_1$  — дополнительные оси. Наличие дополнительных элементов симметрии нетрудно обнаружить и аналитически. В ячейке  $Ra$  име-

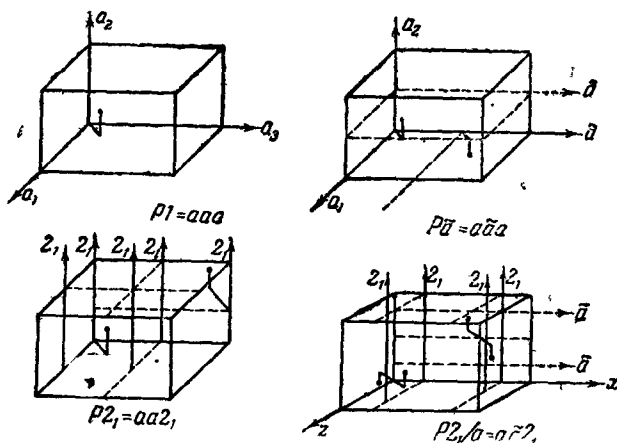


Рис. 11.

ются две микродинады, точки которых связаны соотношением  $x, y, z \rightarrow x + \frac{a}{2}, \bar{y}, z$ . Основная плоскость скольжения имеет уравнение  $y = 0$ . Принимая во внимание существование точки  $x, y - b, z$ , видим, что точка  $x + \frac{a}{2}, \bar{y}, z$  связана с ней операцией скольжения в плоскости, уравнение которой  $y = \frac{b}{2}$ .

В группе  $P2_1/a$ , кроме дополнительных осей и плоскостей, возникает ещё и новый элемент симметрии. Для того чтобы это обстоятельство стало очевидным, выберём начало координат в точке, лежащей посредине между винтовыми осями и плоскостями скольжения. Решётку можем построить, либо исходя из косоугольной сетки  $\tilde{aa}$ , либо из прямоугольной  $2_1a$ . Пойдём хотя бы первым путём. Координаты точек микродинад сетки  $\tilde{aa}$  при указанном выборе начала координат будут связаны соотношением  $x, y, z \rightarrow \frac{a}{2} + x, \frac{b}{2} - y, z$  (уравнение плоскости скольжения  $y = \frac{b}{4}$ ). При помощи винтовой оси, параллельной оси  $y$  и проходящей через точку  $x = \frac{a}{4}$  и  $z = 0$ ,

получим из каждой точки две, производя операцию  $\frac{a}{2} \rightarrow (\dots)$ ,  $(\dots) \rightarrow \frac{b}{2}$ ,  $(-1) \times (\dots)$ . Результат таков:  $x, y, z; \frac{a}{2} + x, \frac{b}{2} - y, z; \frac{a}{2} - x, y - \frac{b}{2}, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . Мы видим, что точка, находящаяся между осями и плоскостями, выбранная нами за начало координат, есть центр инверсии (связь  $x, y, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ).

Переходим теперь к рассмотрению пространственных решёток, построенных на прямоугольных сетках. Как мы показывали выше, таких сеток четыре:  $2_1a$ ,  $2_1a$ ,  $2_12_1$  и  $aa$ .

Прямоугольная сетка  $2_1a$  приведёт либо к тем же моноклинным решёткам, либо образует ромбические ячейки (все три трансляции имеют разный период и направлены под прямым углом друг к другу). Остальные прямоугольные сетки могут привести лишь к ромбическим решёткам. Доказать, что третья трансляция может быть направлена лишь указанным образом, нетрудно, делая построения, аналогичные рис. 10.

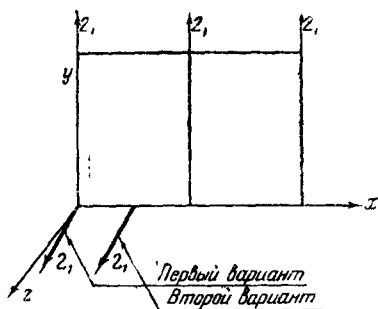


Рис. 12.

При транслировании сетки сгладится существенным место пересечения плоскости сетки третьим транслирующим элементом. Поясним это на примере. Допустим, мы хотим построить кристалл из сеток  $2_1a$ , перемещая их в направлении нормали к сетке при помощи ещё одной винтовой оси  $2_1$ . Эта винтовая ось не может пересекать плоскость сетки в произвольной точке: если бы это имело место, то мы не смогли бы построить ячейки с конечным числом элементов (доказательство, аналогичное рис. 10). Возможны два случая, показанные на рис. 12: а) третья ось пересекается с осями сетки, б) третья ось проходит в середине между осями сетки. При выборе начала координат, указанного на рис. 5, в первом случае третья ось проходит через точку  $y=0, z=0$ , а во втором — через точку  $y=0, x=\frac{1}{4}$ . Координаты эквивалентных точек основной сетки  $2_1a$  суть  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . При первом варианте прохождения третьей оси, из двух точек возникнут следующие две:

- 1)  $x, y, z \rightarrow 3) \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ ,
- 2)  $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} \rightarrow 4) x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$



при втором варианте получим совокупность:

$$\begin{aligned} 1) \ x, y, z &\rightarrow 3) \ \frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}, \\ 2) \ \bar{x}, y + \frac{1}{2}z &\rightarrow 4) \ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z. \end{aligned}$$

Нетрудно видеть, что полученные комбинации обладают разными симметрическими свойствами. Действительно, в первой совокупности точек возник новый элемент симметрии — простая (не винтовая) двойная ось, проходящая через точку  $y = \frac{1}{4}, z = \frac{1}{4}$  и параллельная оси  $X$ . Эта ось связывает точки 1 и 4, а также 2 и 3. Во

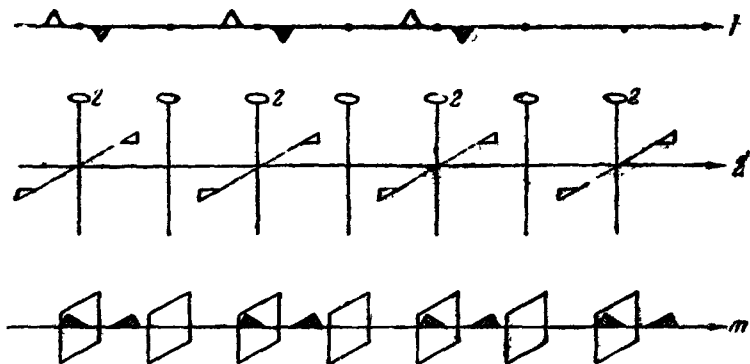


Рис. 13.

второй совокупности точек также возник новый элемент симметрии, связывающий точки 1 и 4, а также 2 и 3; но это не простая двойная ось, а винтовая. Итак, в зависимости от места пересечения сетки третьим транслирующим элементом возникли две разные пространственные группы. Первая обозначается  $P2_12_12$ , а вторая  $P2_12_12_1$ .

Думается, сказанного достаточно для того, чтобы читатель смог при желании вывести и остальные пространственные группы, строящиеся при помощи основных транслирующих элементов простой трансляции, плоскости скольжения и винтовой оси.

Этим, однако, не будут исчерпаны все пространственные группы, так как кроме этих трёх способов трансляции, существует возможность заполнения кристаллического пространства операциями, которые нами были названы<sup>8</sup> псевдотрансляциями. В рамках низших сингоний мы можем встретиться с тремя типами псевдотрансляций: это — линейная правильная последовательность центров инверсии ( $\bar{1}$ ), ряд простых двойных осей (2) и система параллельных плоскостей отражения ( $m$ ) (рис. 13).

Для того чтобы вывести все возможные группы, надо рассмотреть цепи и сетки, построенные при помощи псевдотрансляций,

а также использовать эти операции для построения кристалла из сеток. Полученные пространственные группы надо тщательно сравнивать между собой, так как весьма часто разными путями мы приходим к одним и тем же комбинациям. Например, группу  $P2_1/a$ , которую мы получили, исходя из элементов симметрии  $2_1$  и  $\tilde{a}$  (центр инверсии был производным элементом симметрии), нетрудно получить из сетки, построенной на трансляции  $2_1$  и псевдотрансляции  $\bar{1}$  (плоскость скольжения будет производным элементом).

Чтобы наше изложение носило законченный характер хотя бы в некоторой своей части, проведем вывод всех пространственных групп триклинной и моноклинной сингоний. Будем исходить из косоугольных сеток. Как мы видели выше, «истинные» трансляции дают сетки двух типов  $aa$  и  $a\tilde{a}$ . Псевдотрансляция ( $m$ ) не может привести к образованию косоугольной сетки. Поэтому полный перечень косоугольных сеток будет таков:  $a\tilde{a}$ ,  $aa$ ,  $a\bar{1}$ ,  $a2$ ,  $\tilde{a}\bar{1}$ ,  $\tilde{a}2$ . Сетки  $\bar{1}\bar{1}$  и  $22$  тождественны сеткам  $a\bar{1}$  и  $a2$ . Накладывая эти сетки простой трансляцией, получим следующие пространственные группы:

$$\begin{array}{ccccccc} aa & a\bar{1}a & a\tilde{a} & a2a & a\bar{1}a & \tilde{a}2a & 2\bar{1}a \\ P1 & P\bar{1} & P\tilde{a} & P2 & P2/a & P2/a & P2/m \\ C_1 & C_i & C_s^1 & C_2^1 & C_{2h}^4 & C_{2h}^4 & C_{2h}^4 \end{array}$$

В первой строке даны наши обозначения, во второй—интернациональные символы и в третьей—символы Шенфлиса.

Следует отметить, что взаимное расположение центра симметрии и двойной оси в сетке  $2\bar{1}$  даёт группу  $P2/m$  лишь при совпадении центра симметрии и двойной оси; в остальных возможных случаях сетка  $2\bar{1}$  тождественна сетке  $\tilde{a}2$ .

Наложение косоугольных сеток не может происходить при помощи плоскости скольжения (ось скольжения перпендикулярна сетке) и при помощи псевдотрансляции двойной винтовой оси; такое наложение возможно лишь при ромбической симметрии. Поэтому возможны лишь ещё следующие группы:

$$\begin{array}{lll} a\bar{a}\bar{1} = P\bar{1} = C_i; & a\bar{1}\bar{1} = P\bar{1} = C_i; & a\tilde{a}\bar{1} = P2_1/a = C_{2h}^5; \\ a2\bar{1} = P2/a = C_{2h}^4; & a\bar{1}\bar{1} = P2_1/a = C_{2h}^5; & \tilde{a}2\bar{1} = A2_1/a = C_{2h}^6; \\ aa2_1 = P2_1 = C_2^2; & a\bar{1}2_1 = P2_1/a = C_{2h}^5; & aa2_1 = P2_1/a = C_{2h}^5; \\ a22_1 = A2 = C_2^3; & \tilde{a}12_1 = A2/a = C_{2h}^6; & \tilde{a}22_1 = A2/a = C_{2h}^6; \\ aam = Pm = C_s^1; & a\bar{1}m = P2_1/m = C_{2h}^2; & a\tilde{a}m = Am = C_s^4; \\ a2m = P2/m = C_{2h}^1; & \tilde{a}\bar{1}m = A2/m = C_{2h}^3; & \tilde{a}2m = A2/m = C_{2h}^3. \end{array}$$

Подчеркнём, что каждому нашему символу соответствует не одна, а несколько пространственных групп в зависимости от взаимного положения элементов симметрии. В таблице приводится лишь один из вариантов, например символ  $\tilde{a}2_1$  может привести к группам  $C_{2h}^1$ ,  $C_{2h}^3$ ,  $C_{2h}^4$ ,  $C_{2h}^6$ , в зависимости от способа размещения центров инверсии.

Из этой таблицы мы видим, что различными путями получаются одни и те же пространственные группы. Доказательства сводятся к нахождению дополнительных элементов симметрии способом, проиллюстрированным выше, — предоставляем их поэтому читателю. Кроме приведённых выше двух групп триклинной сингонии и четырёх моноклиновых, мы находим ещё девять групп. Таким образом показано, что в моноклинной сингонии существуют три группы, содержащие только оси симметрии (диэдрический аксиальный класс), четыре, содержащие лишь плоскости (диэдрический анаксиальный) и шесть групп, содержащих и те и другие элементы (моноклинно-призматический класс). Заметим, что в группах, содержащих оси и перпендикулярные к ним плоскости симметрии, возникают центры симметрии.

Следует обратить внимание на символ  $A$  в интернациональных обозначениях — он означает наличие центрированной грани, построенной на векторах  $b$  и  $c$  пространственной решётки. Всмотревшись в таблицу, можно обнаружить, что центрировка возникает в том случае, если в группе имеются чередующиеся ряды осей двух типов ( $2$  и  $2_1$ ) или плоскостей двух типов ( $m$  и  $a$ ). По определению грань  $bc$  центрирована, если в ячейке точке  $xuz$  есть соответствующая точка  $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ . Возьмём сетку  $a2$  — она состоит из двух точек  $x, y, z$  и  $\bar{x}, y, \bar{z}$  (ось  $2$  в начале координат). Наложим следующую сетку при помощи винтовой оси  $2_1$  — единственное возможное место для этой оси в середине между осями  $2$ . Тогда получим ещё две точки

$$1) x, y, z \rightarrow 2) \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z,$$

$$3) \bar{x}, y, \bar{z} \rightarrow 4) x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}.$$

Точки  $1$  и  $4$  действительно связаны операцией центрировки.

Мы ничего не говорили до сих пор о симметрии молекулы в кристалле. Из сказанного выше очевидно, что формально кристалл может быть построен при помощи трансляций и псевдотрансляций, применённых к некоторой группе атомов, названной микродиной. При этом атомы микродины не связаны симметрическими операциями между собой. Это значит, что, зная координаты одного атома  $x, y, z$  (оси  $xuz$  выбраны в направлении трансляции), ничего нельзя

сказать о координатах других атомов микродины. Это не значит, что микродинада не обладает симметрией, а значит лишь то, что она не обладает симметрией в кристалле. На рис. 14 изображена косоугольная сетка симметрии  $a\bar{1}$ , построенная из покрашенных с одной стороны трапеций. Каждая фигурка обладает собственной плоскостью симметрии, но этот элемент симметрии не принадлежит сетке. В дальнейшем мы будем говорить о таких случаях, как о «потере фигурой её симметрии при образовании кристалла».

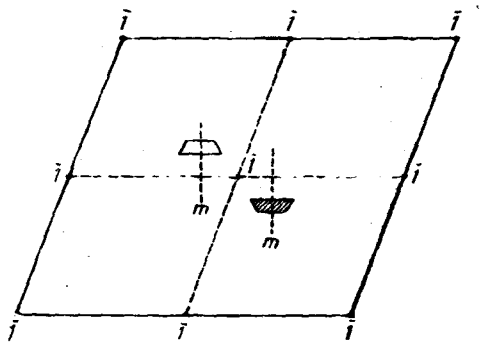


Рис. 14.

Если микродинада представляет собой молекулу или, тем более, состоит из нескольких молекул, то молекула не обладает симметрией в кристалле. Микродинада может являться частью молекулы. Это возможно лишь в том случае, если в пространственную группу входят,

кроме транслирующих элементов  $a$ ,  $\bar{a}$ ,  $2_1$ , и другие элементы симметрии. Действительно, части молекулы могут быть связаны между собой лишь элементами симметрии, свойственными для конечных фигур. Такими элементами симметрии являются центр инверсии  $\bar{1}$ , простая двойная ось  $2$ , зеркальная плоскость симметрии  $m$  и их комбинации. В кристаллах низших сингоний, рассмотрением которых мы себя ограничили, в принципе возможно расположение без потери симметрии молекул, обладающих следующей симметрией:

ромбическая сингония  $mmm$ ,  $mm$ ,  $222$ ,  $2/m$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $\bar{1}$ ,

моноклинная сингония  $2/m$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $\bar{1}$ ,

триклинная сингония  $\bar{1}$ .

Молекула, обладающая симметрией  $mmm$ , т. е. трёх взаимно перпендикулярных плоскостей, состоит из восьми микродины; точка  $x, y, z$  первой микродины преобразуется в точки остальных семи по закону  $x, y, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ,  $x, \bar{y}, z$ ,  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ,  $x, y, z$ ,  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ,  $x, y, \bar{z}$ ,  $\bar{x}, y, z$ . Ромбическая дипирамида обладает этой симметрией. Симметрия  $mm$  — это симметрия ромбической пирамиды. Симметрией  $222$  обладает ромбический тетраэдр; три взаимно перпендикулярные оси второго порядка производят с точкой  $x, y, z$  преобразования  $\rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ,  $x, \bar{y}, \bar{z}$ ,  $x, \bar{y}, z$ ; молекула состоит из четырёх микродины. Молекула, обладающая сим-

метрией ромбической призмы  $2/m$  (двойная ось и перпендикулярная к ней плоскость симметрии), возможна в принципе в моноклинной и ромбической сингонии; точка  $x, y, z$  преобразуется в  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ,  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ,  $x, y, z$ .

Следует обратить внимание на то, что молекулы с симметрией  $mmm$  и  $2/m$  содержат среди других элементов центр симметрии. Подобная молекула может кристаллизоваться, например, в триклинной сингонии с потерей части своей симметрии. Мы увидим ниже, к чему приводит опыт.

## 5. ПЛОТНЫЕ СЛОИ

Идея плотной упаковки позволяет найти некоторые общие закономерности в строении органического кристалла.

Проблема кажется на первый взгляд очень сложной, так как речь идёт об упаковке тел произвольной формы. Однако ниже станет

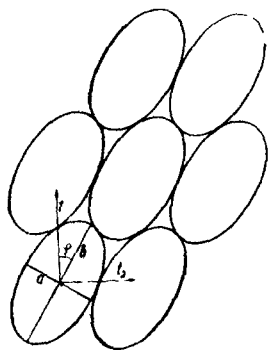


Рис. 15а.

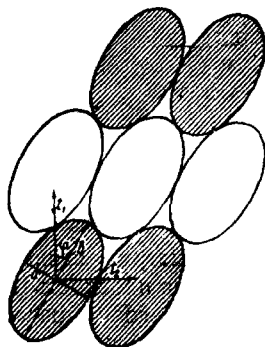


Рис. 15б.

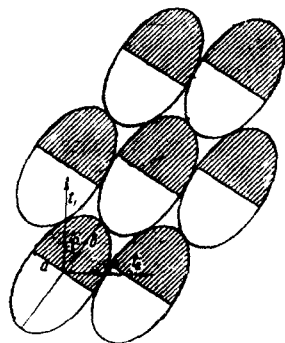


Рис. 15в.

очевидным, что без всякого ограничения общности выводов можно аппроксимировать молекулу эллипсоидом и рассматривать их упаковку в пространстве. Можно подойти ещё проще и рассмотреть сначала двухмерную задачу размещения эллиптических пластинок.

По причинам, которые станут очевидными из дальнейшего, для органических соединений важны лишь три низшие сингонии. Поэтому достаточно рассмотреть сечения пространственных решёток с косоугольной и прямоугольной ячейками. Первая осуществляется в моноклинной и триклинной сингониях. На рис. 15 изображена упаковка зачёрнённых с одной стороны эллиптических пластинок в такой ячейке; упаковка максимально плотная с координацией 6, т. е. каждый эллипс соприкасается с шестью соседями. Центросимметричные пластинки закрашены с каждой стороны наполовину в чёрный цвет (на противоположной стороне против чёрного цвета—белый).

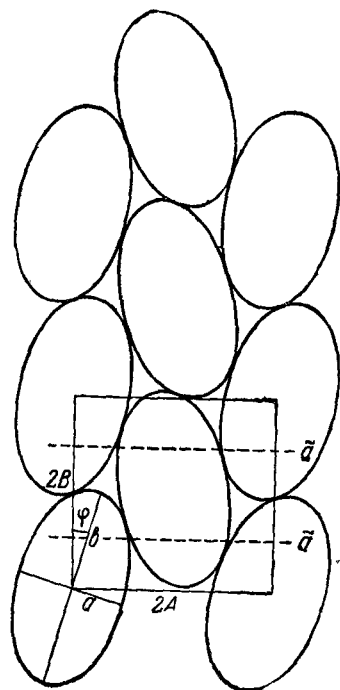


Рис. 16а

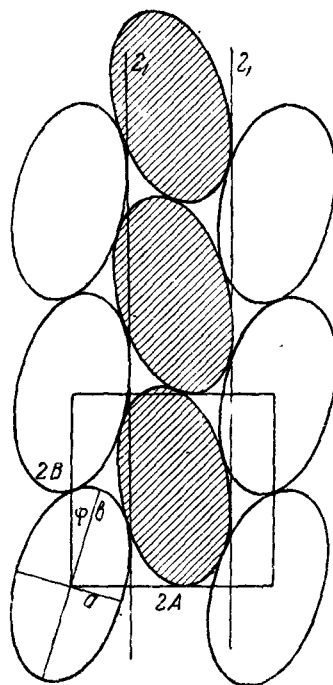


Рис. 16б.

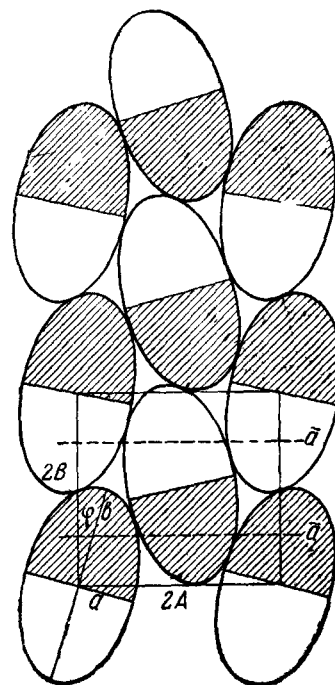


Рис. 16в.

Одинаковое расположение осуществляется с разной симметрией: в группах  $I$ ,  $Pm$  молекулы связаны трансляцией (рис. 15а, сетка  $aa$ ), в группах  $\bar{I}$ ,  $P2_1/\tilde{a}$  — центрами симметрии (сетка  $a\bar{I}$ , рис. 15б) и в группах  $P2$ ,  $P2_1/m$ ,  $A2/\tilde{a}$  — двойными осями (сетка  $a2$ ). В сечении операции трансляции и двойной оси выглядят одинаково (рис. 15а). Если молекула обладает центром симметрии, то плотная упаковка в косоугольной ячейке возможна в группах  $\bar{I}$ ,  $P2_1/a$  и  $P2_1/m$  (рис. 15в).

Второй тип плотнейшей упаковки с координацией 6 осуществляется в прямоугольной ячейке, построенной применением к эллипсу трансляций  $2_1\tilde{a}$  или  $b\tilde{a}$ , где  $2_1$  — двойная винтовая ось, лежащая в сечении,  $\tilde{a}$  — плоскость скольжения вдоль  $a$ , перпендикулярная сечению, а  $a$  и  $b$  — простые трансляции. На рис. 16 изображена подобная упаковка.

Если эллипсы центросимметричны (рис. 16в), то заполнение плоскости происходит одинаково обоими способами:  $2_1a$  и  $b\tilde{a}$ .

Следующие пространственные группы обладают симметрией, позволяющей осуществление плотной упаковки этого типа \*):  $2_1a$  —  $P2_1$ ,  $P2_1/c$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $P22_12_1$ ,  $Pbca$ ,  $Pnma$ ,  $Pna$ ,  $b\tilde{a}$  —  $\tilde{P}a$ ,  $Aa$ ,  $P2_1/\tilde{a}$ ,  $A2/a$ ,  $Pbca$ ,  $Pcc$ . Для центросимметричных фигур пригодны группы  $P2_1/a$ ;  $Pbca$ ,  $A2/a$ .

Нетрудно видеть, что все остальные симметрические возможности в построении слоя молекул приводят к менее плотной упаковке. На рис. 17 — 19 изображены упаковки, построенные применением к эллипсу трансляций  $\tilde{b}m$  (рис. 17),  $mt$  (рис. 18) и  $\tilde{a}\tilde{b}$  (рис. 19).

Во всех случаях осуществляется координация 4 вместо 6.

Плотность упаковки эллипсов для координационного числа 6 может быть вычислена. Она равна 0,905, т. е. тому же числу, что и коэффициент плотнейшей шаровой упаковки, показанной для сравнения на рис. 20. У прямоугольной ячейки, как легко проверить для крайних случаев,

$$ab\sqrt{3} = AB,$$

где  $a$  и  $b$  — полуоси эллипса, а  $A$  и  $B$  — полуоси ячейки. Таким образом площадь ячейки однозначно определяет площадь эллипса.

---

\*)  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — плоскости скольжения вдоль осей,  $n$  — вдоль диагонали,  $m$  — зеркальная плоскость,  $2_1$  — винтовая ось,  $2$  — псевротная ось,  $P$  — п-остая решётка,  $A$  — гранецентрированная по  $bc$ . Символ  $Pbca$  означает, что имеется плоскость скольжения вдоль  $b \perp a$ , вдоль  $c \perp b$  и вдоль  $a \perp c$ .

Совершенно те же следствия будут, разумеется, получены для плоских фигур произвольной формы.

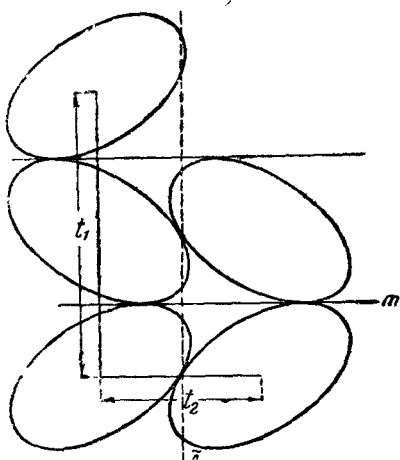


Рис. 17.

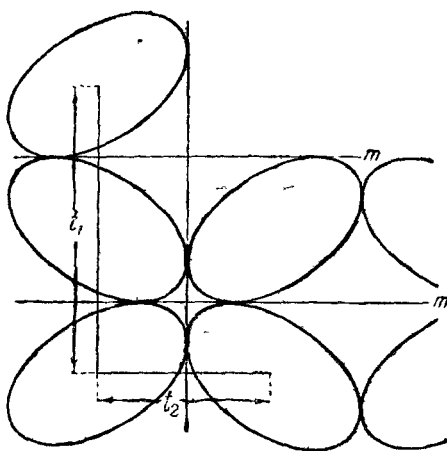


Рис. 18.

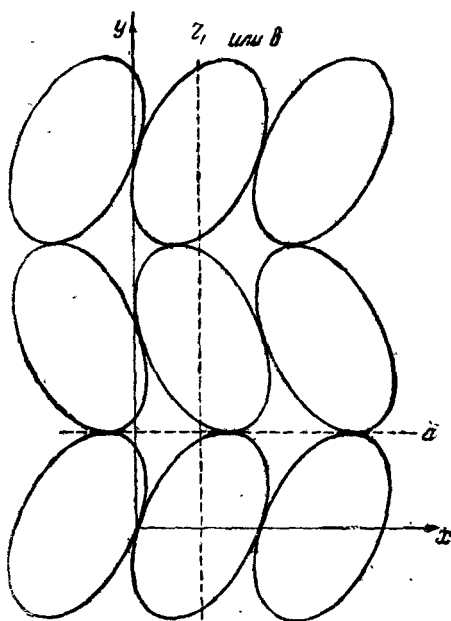


Рис. 19.

Что же будет справедливо для объёмных фигур? Несомненно, что мотивы, заставившие нас исключить из рассмотрения ряд слоев,



как неплотных, остаются в силе и для таких фигур. Напротив, для таких фигур число плотных упаковок становится ещё меньшим, так как из рассмотрения приходится исключить слои, обладающие полярностью перпендикулярно слою. Из косугольных сеток плотной является лишь  $a\bar{1}$ , из прямоугольных лишь  $2_1a$ . Это иллюстри-

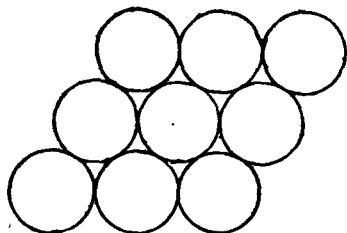


Рис. 20.

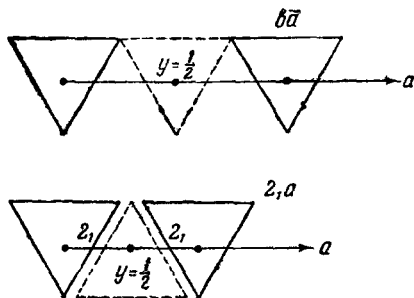


Рис. 21.

руется рис. 21, на котором показан вид вдоль слоя  $\tilde{ba}$  (ось  $b$  перпендикулярна чертежу) и слоя  $2_1/\tilde{a}$ , составленных из конусов. Для упаковки эллипсоидов слои симметрии  $\tilde{ba}$  и  $2_1/\tilde{a}$  равноправны, любое отклонение от этой формы делает слой  $2_1/\tilde{a}$  более выгодным с точки зрения возможностей плотной упаковки.

## 6. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ГРУППАМ

Идею плотной упаковки для органических кристаллов можно сформулировать так: кристалл должен быть построен из слоёв молекул, не обладающих полярностью перпендикулярно слою и обладающих координацией 6, при этом слои должны также максимально плотно упаковываться друг с другом.

Вторая часть этого правила приводит к важным следствиям. Из упомянутых выше пространственных групп удобными для образования кристалла являются лишь те, у которых слои накладываются плотнейшим образом. Слои не могут накладываться друг на друга операцией зеркальной симметрии (и лишь как исключение — при помощи двойной поворотной оси) — в этом случае выступы одного слоя пришлись бы на выступы другого.

Отбирая соответствующие пространственные группы, находим, что вероятными группами, в которых должно кристаллизироваться большинство органических соединений, суть группы:  $\bar{1}$ ,  $P2_1$ ,  $P2_12_12_1$ ,

$P2_1/a$ ,  $Pbca$ ,  $Pna$  и  $Pba$ . Для центросимметричных молекул вероятны группы  $P2_1/a$  и  $Pbca$ .

Полученное следствие находится в превосходном согласии с опытом. В табл. I приведены данные о распределении по пространственным группам циклических органических соединений, исследованных в период 1928—1938 гг. (данные взяты без всякой выборки

Таблица I

Группа	Число компонент	Группа	Число компонент	Группа	Число компонент	Группа	Число компонент
$C_1$	5	$C_{2v}^5$	1	$V^1$	0	$V_h^{14}$	0
$C_i$	8	$C_{2v}^6$	0	$V^2$	0	$V_h^{15}$	9
$C_2^1$	2	$C_{2v}^7$	0	$V^3$	2	$V_h^{16}$	3
$C_2^2$	14	$C_{2v}^8$	1	$V^4$	10	$V_h^{17}$	0
$C_2^3$	0	$C_{2v}^9$	3	$V^5$	2	$V_h^{18}$	0
$C_s^1$	0	$C_{2v}^{10}$	0	$V^6$	1	$V_h^{19}$	1
$C_s^2$	2	$C_{2v}^{11}$	0	$V^{7-9}$	0	$V_h^{20}$	0
$C_s^3$	0	$C_{2v}^{12}$	1	$V_h^1$	0	$V_h^{21}$	0
$C_s^4$	1	$C_{2v}^{13}$	0	$V_h^2$	1	$V_h^{22}$	0
$C_{2h}^1$	0	$C_{2v}^{14}$	0	$V_h^3$	0	$V_h^{23}$	0
$C_{2h}^2$	2 (?)	$C_{2v}^{15}$	0	$V_h^4$	0	$V_h^{24}$	0
$C_{2h}^3$	1	$C_{2v}^{16}$	0	$V_h^5$	1	$V_h^{25}$	0
$C_{2h}^4$	1	$C_{2v}^{17}$	0	$V_h^6$	0	$V_h^{26}$	0
$C_{2h}^5$	79	$C_{2v}^{18}$	0	$V_h^7$	0	$V_h^{27}$	0
$C_{2h}^6$	4	$C_{2v}^{19}$	1	$V_h^8$	0	$V_h^{28}$	0
$C_{2v}^1$	0	$C_{2v}^{20}$	0	$V_h^9$	0	Все остальные пространственные группы	5
$C_{2v}^2$	0	$C_{2v}^{21}$	0	$V_h^{10}$	0		
$C_{2v}^3$	0	$C_{2v}^{22}$	0	$V_h^{11}$	4		
$C_{2v}^4$	0			$V_h^{12}$	0		
				$V_h^{13}$	1		

из I—V томов «Strukturbericht»). Эксперимент показывает, что около 85% соединений кристаллизуется в плотнейших пространственных группах, хотя их только 6 из 230. 8% соединений приходится на группы, в которых возможны плотные слои и лишь 7% приходится на все остальные группы.

Порядок, в котором располагаются пространственные группы по числу представителей, также вполне естественен с развиваемой точки зрения. Главным представителем органических кристаллов является группа  $P2_1/a$  (в обозначениях Шенфлиса  $C_{2h}^5$ ) или  $P2_1/c$  в зависимости от выбора осей.

В этой группе: 1) возможны все три типа плотных слоёв, 2) наложение слоёв  $2_1\bar{a}$  или  $\bar{b}a$  удовлетворяет наименее строгим условиям, 3) возможна кристаллизация как симметричных, так и несимметричных молекул. Группы  $P2_1$ ,  $P2_12_12_1$  и триклинные группы идут на следующем месте и встречаются, примерно, одинаково часто.

Более полная систематика, проведённая Новацким<sup>9</sup> для всех органических соединений, вуалирует некоторые закономерности из-за того, что этим автором не выделены отдельно молекулярные кристаллы. Наши основные выводы подтверждаются, однако, полностью и этой статистикой, как это видно из перечисления групп, представленных в 1940 г. более чем 20-ю соединениями:  $P2_1/a$ —200,  $P2_12_12_1$ —116,  $P2_1$ —109,  $Pnma$ —31,  $A2/a$ —31,  $P2_12_12_1$ —26,  $\bar{I}$ —22,  $C2$ —22,  $\bar{P}\bar{b}\bar{c}\bar{a}$ —19.

В нашей последней работе дано правило отбора в расширенном виде и показано, что исключения из правила обязаны экспериментальным ошибкам<sup>10</sup>.

## 7. СОБСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЫ И СИММЕТРИЯ ЕЁ В КРИСТАЛЛЕ

В пространственной группе можно всегда выделить группу точек (островов) определённой симметрии, применением к которой элементов симметрии группы строится кристалл. Число этих островов вполне определённо и зависит от их симметрии. Так, например, в группе  $C_{2h}^5$  возможно существование двукратных островов симметрии  $\bar{I}$ ; число пар таких островов равно четырём. Кроме того, конечно, возможны существующие во всех решётках несимметричные острова, обладающие в случае группы  $C_{2h}^5$  кратностью 4. Таким образом а priori можно утверждать, что в ячейке группы  $C_{2h}^5$  содержится чётное число молекул. Если их 2, то их центры занимают центры симметрии. Если их 4, то возможны два случая: 1) 4 молекулы в общем положении, 2) молекулы попарно связанные располагаются своими центрами в

центрах инверсии ячейки. Если их 6, то либо они делятся на группу из 4-х и 2-х молекул, либо на три группы из 2-х молекул и т. д.

На первый взгляд казалось бы естественным связать положение, которое занимает молекула в кристалле, исключительно с её собственной симметрией. Ближайшее рассмотрение экспериментального материала показывает, что это неверно. Действительно, бензол кристаллизуется в группе  $Pbca$ , а не в гексагональной сингонии, нафталин и антрацен кристаллизуются в группе  $P2_1/a$ , не обладающей зеркальными плоскостями симметрии, свойственными молекулам, и т. д.

В каких же случаях молекула «теряет» свою симметрию в кристалле и почему? Или, может быть, химические формулы не учитывают реальной асимметрии молекулы? Принцип плотной упаковки отвечает на этот вопрос следующим образом<sup>12</sup>: к плотнейшим упаковкам относятся лишь те группы, в которых возможны либо несимметричные, либо центросимметричные (симметрия по отношению к элементам кристалла) острова. Упаковка молекул с сохранением какого-либо элемента симметрии, кроме центра симметрии, большей частью не будет одновременно обладать максимальной плотностью. Поэтому мы будем говорить, что имеет место «нормально симметричная» упаковка, если молекула, не обладающая центром симметрии, занимает в кристалле общее положение, а молекула, обладающая симметрией  $\bar{1}$ , сохраняет её в кристалле. Упаковка с «повышенной симметрией» имеет место тогда, когда молекула сохраняет в кристалле свою ось симметрии или плоскость симметрии. Наконец, упаковка обладает «пониженной симметрией», если центросимметричная молекула занимает в кристалле общее положение, или также, если в кристалле содержатся 2 не связанные симметрической операцией молекулы.

Рассматривая экспериментальный материал (см. табл. II), мы видим, что случай, являющийся нормальным с точки зрения идеи плотной упаковки, главным образом и осуществляется в природе.

Таблица II

Симметр. молек. Симметр. в крист.	$C_i$ и другие элементы	$C_i$	Симметрия без $C_i$
Нет симметрии . . . . .	4	1	33
$C_i$ . . . . .	22	9	—
$C_s$ . . . . .	—	—	4

Можно представить себе случаи, когда симметрия молекулы в газе и кристалле разная. Отличие формы свободной молекулы и молекулы в кристалле легко представить себе за счёт свободного

вращения атомных групп, связанных одинарной связью. Остановка свободного вращения в кристалле будет определяться выгодой более плотной упаковки молекулы с неподвижными группами. Однако надо иметь в виду, что свободное вращение повышает симметрию молекулы. Выигрыш в симметрии может заставить молекулы пожертвовать плотной упаковкой.

### 8. КОЭФФИЦИЕНТ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ

Представляет интерес введение параметра, числовым значением которого можно охарактеризовать упаковку молекул. Коль скоро понятие формы молекулы определено (см. § 4), то объем её  $V$  может быть вычислен, если известны атомные и межмолекулярные радиусы. Плотность, с которой упакованы молекулы в кристалле, будет тогда характеризоваться значением

$$k = \frac{V}{v \cdot Z},$$

где  $v$  — объем ячейки, а  $Z$  — число молекул в ячейке.

Коэффициент  $k$  можно назвать коэффициентом упаковки молекул в кристалле. В табл. III приведены значения коэффициентов упаковки некоторых кристаллов. Целый ряд общих заключений и гипотез может быть сделан на основании анализа этой таблицы.

Коэффициенты упаковки ароматических молекул в кристалле колеблются от 0,6 до 0,8. Коэффициент упаковки в 0,595, имеющий место в кристалле диоктилнафталина, является, очевидно, самым наименьшим значением для исследованных органических кристаллов. Надо полагать, что при ещё меньшем значении коэффициента упаковки образование кристалла невозможно. Интересно отметить, что соединения типа диоктилнафталина, как правило, не кристаллизуются, а дают стёкла. Очевидно, упаковка таких неудобно построенных соединений в периодическое образование возможно лишь с очень малым коэффициентом упаковки, недостаточным для создания энергетической выгоды кристалла над аморфным состоянием. Можно высказать предположение о полной невозможности получить кристаллы от соединений, обладающих большим ядром и длинными цепями. Можно предсказать, что производные перилена или коронена, где водород замещён алифатической цепью из 8—10 звеньев, будут обязательно стекловидны.

Коэффициент упаковки определяется прежде всего формой молекулы. Чем менее правильна форма молекулы, тем, вообще говоря, меньше её коэффициент упаковки в кристалл. Вполне понятно, что у

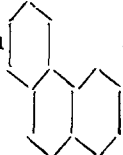

фенантрена   $k$  меньше, чем у антрацена , естест-

Таблица III

Коэффициенты упаковки для кристаллов ароматических соединений

№	Соединение	<i>k</i>
Производные бензола		
1	Бензол . . . . .	0,681
2	Резорцин $\alpha$ . . . . .	0,665
3	Резорцин $\beta$ . . . . .	0,678
4	<i>p</i> толуидин . . . . .	0,677
5	<i>p</i> -хинон . . . . .	0,693
6	<i>p</i> -дибромбензол . . . . .	0,740
7	<i>p</i> -бромхлорбензол . . . . .	0,714
8	<i>p</i> -дихлорбензол . . . . .	0,687
9	Дюрол . . . . .	0,704
Полифенилы		
10	Дифенил . . . . .	0,740
11	Парадифенилбензол . . . . .	0,730
12	Кватерфенил . . . . .	0,746
13	Трифенилметан . . . . .	0,638
14	Трифенилбензол . . . . .	0,716
15	Дибензил . . . . .	0,705
16	Стильбен . . . . .	0,720
17	Толан . . . . .	0,685
Производные нафталина		
18	Нафталин . . . . .	0,702
19	1,2 нафтахинон . . . . .	0,760
20	1,4-нафтахинон . . . . .	0,753
21	2,6-диметилнафталин . . . . .	0,740
22	$\beta$ -метилнафталин . . . . .	0,712
23	$\beta$ нафтол . . . . .	0,710

№	Соединение	k
24	$\alpha$ -нафтол . . . . .	0,714
25	$\beta$ -нафтамин . . . . .	0,680
26	$\alpha$ -нафтамин . . . . .	0,705
27	2,6-дифенилнафталин . . . . .	0,668
28	2,6-дициклогексил нафталин . . . . .	0,690
29	Нормальный диоктил нафталин . . . . .	0,595
30	<i>Di</i> — 2,2, 4,4 — тетраметилбутилнафталин . . . . .	0,627
Производные антрацена		
31	Антрацен . . . . .	0,722
32	Дибромантрацен . . . . .	0,773
33	Дихлорантрацен . . . . .	0,800
34	Мезоантрацен . . . . .	0,765
35	1,2-антрахинон . . . . .	0,781
36	1,4-антрахинон $\alpha$ . . . . .	0,778
37	1,4-антрахинон $\beta$ . . . . .	0,773
38	Диантрацен . . . . .	0,708
Другие многоядерные соединения		
39	Фенантрен . . . . .	0,684
40	Хризен . . . . .	0,737
41	Нафтацен . . . . .	0,735
42	Ретен . . . . .	0,760
43	1,2-бензпирен . . . . .	0,745
44	Перилен . . . . .	0,805
45	Диметилдибензфенантрен . . . . .	0,765
46	1, 2, 5, 6-дибензинтрацен . . . . .	0,708
47	1,2-дибензантрацен . . . . .	0,713
48	Коронен . . . . .	0,726
49	Графит . . . . .	0,887

венно малое значение коэффициента  $k$  у трифенилметана, молекула которого имеет вид цветка о трёх лепестках и т. д. Чем ближе форма молекулы к форме эллипсоида, тем ближе  $k$  к величине 0,74, имеющей место для плотнейшей шаровой и эллипсоидной упаковок (см. выше); примеры — 2,6 диметилнафталин, нафтацен, дифенил.

Предельным значением  $k$  для ароматических соединений является величина 0,887, вычисленная для графита. Следует подчеркнуть, что 0,887 является коэффициентом молекулярной упаковки (а не атомной). Поэтому приведённые цифры коэффициентов упаковки нельзя сравнивать с не имеющими никакого физического смысла для органических соединений коэффициентами атомной упаковки\*), значения которых приводятся в некоторых книгах и статьях.

Совершенно ясно, что по мере увеличения числа ядер в конденсированных соединениях коэффициент упаковки в общем возрастает. Таким образом, у бензольных производных средний коэффициент меньше 0,69, у нафталиновых меньше 0,71, у антраценовых и многоядерных порядка 0,75. Причина подобного возрастания вполне ясна: накладывание углеродных плоскостей друг на друга происходит с плотностью графита, наименее плотными являются водородные и углеводородные касания, «удельный вес» которых становится меньше по мере увеличения ароматического ядра.

Обращает на себя внимание равенство коэффициентов упаковки у двух кристаллических модификаций одного и того же соединения: у резорцина 0,665 и 0,678, у антрахинона 0,778 и 0,773. Это важное обстоятельство указывает на то, что плотность упаковки является важным энергетическим фактором в построении кристалла. При наличии ряда возможных упаковок, очевидно, осуществляется наиболее плотная. К сожалению, число известных изомеров, на которых можно было бы проверить это утверждение, среди ароматических соединений крайне мало.

Обращает на себя внимание одинаковость коэффициентов упаковки молекул, близких по форме: в частности, четыре разных антрахинона имеют  $k$  в границах 0,76–0,78, нафтахиноны упакованы несколько менее плотно (0,75–0,76); линейные полифенилы упаковываются однотипно.

Это, однако, не всегда имеет место. Коэффициенты упаковки весьма схожих одноядерных молекул *p*-дибромбензола, *p*-бромхлорбензола и *p*-дихлорбензола дают различные значения  $k = 0,74$ , 0,71 и 0,69. При этом ячейки этих соединений почти одинаковы не только по объёму, но и по форме. Очевидно, что в структуре дихлорбензола определяющими касаниями являются касания углеродных

---

\*) Коэффициент атомной упаковки для графита вычисляется из предположения, что пространство ячейки графита заполнено шарами радиуса 0,71 (1,42 — расстояние между химически связанными атомами графита): такой коэффициент равен 0,17.



атомов и для введения в молекулу атома брома вместо хлора не требуется большого раздвижения молекул.

Нам кажется, что измерения коэффициентов упаковки проливают некоторый свет на причину кристаллизации молекул с «пониженной симметрией» (см. § 7). Если принять, что кроме стремления к плотной упаковке существует тенденция к образованию максимально симметричного кристалла, то следует ожидать повышенного значения коэффициента  $k$  для всех соединений, кристаллизующихся с «пониженной симметрией». Так как сравнивать надо соединения, молекулы которых близки по форме, то таких примеров, к сожалению, очень мало. Все примеры, которые удалось найти, подтверждают высказанную точку зрения.

Дихлорантрацен кристаллизуется с двойным понижением симметрии: четыре неэквивалентных молекулы в ячейке. Его коэффициент упаковки 0,800 почти максимальный. Ещё большим и уже максимальным коэффициентом 0,805 обладает молекула перилена, кристаллизующаяся с 2-мя неэквивалентными молекулами в ячейке. В то же время коронен (семиядерное соединение) имеет относительно малый коэффициент упаковки и занимает в кристалле положение с центром симметрии.

Представляет значительный интерес нахождение и анализ других подобных случаев, которые смогли бы показать реальность принципа своеобразной конкуренции плотности упаковки и симметрии.

Значения коэффициентов упаковки весьма чувствительны к правильности в определении параметров ячейки. Ошибка в 0,5—0,6% в определении параметра меняет на единицу вторую цифру коэффициента упаковки. Такая точность хотя вполне достижима, но не всегда имеет место в исследованиях. Поэтому к подбору материала, привлекаемого для подсчёта  $k$ , надо относиться весьма осторожно. В табл. III значения  $k$  приведены с точностью до 0,001. Однако надо полагать, что в большинстве случаев можно ручаться лишь за вторую значащую цифру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные исследования в области органической химии решают две задачи: 1) определение строения молекулы, 2) определение того, как кристалл построен из молекул. До последнего времени исследователи ставили перед собой только первую цель. Сравнительно малые успехи, достигнутые в этом отношении, в значительной части объясняются пренебрежением второй задачей. Лишь знание правил расположения молекул в кристалле придаёт методу проб и ошибок необходимую достоверность и позволяет разработать быстрый и эффективный геометрический анализ. Ограниченная точность метода анализа интенсивностей в общем случае требует решения структурных задач в отношении молекулы не на случайных объектах, а на специально

синтезированных соединениях, содержащих тяжёлые атомы. Впрочем, вопрос точности анализа для органических соединений должен быть специально исследован.

Перед исследователями в области строения органических соединений стоят две задачи: 1) накопление систематического материала по геометрии и симметрии кристаллических решёток для уточнения и установления правил органической кристаллохимии — при их помощи можно будет находить форму молекулы и взаимное расположение молекул; 2) исследование специально синтезированных органических соединений, удобных для прецизионного решения структурных задач методом анализа интенсивности максимально большого числа рентгеновских интерференций — на основании этих работ можно будет определить валентные углы и межатомные расстояния в молекулах.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. O. Brockway, *Rev. Mod. Physics* **8**, 261 (1936); *Journ. Am. Chem. Soc.* **66**, 1974 (1944) и др.
  2. J. M. Robertson, *Annual reports on the progress of chemistry*, London, 1943, vol. XL; 1944 и др.
  3. A. L. Patterson, *Zeits. f. Krist.* **90**, 517 (1935).
  4. А. И. Китайгородский, *ЖТФ*, **17**, 1004 (1947).
  5. Н. В. Белов, *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. Москва, 1947.
  6. А. И. Китайгородский, *J. Phys. USSR* **9**, 351 (1945); *Известия АН СССР, ОХН*, вып. 3, стр. 265 (1946).
  7. А. И. Китайгородский, *Известия АН СССР, ОХН*, вып. 6, стр. 587 (1946).
  8. А. И. Китайгородский, *ЖФХ*, **19**, 523 (1945).
  9. W. Nowacsi, *Helvetica Chim. Acta* **26**, 459 (1943).
  10. А. И. Китайгородский, *ДАН* **58**, 81 (1947).
  11. А. И. Китайгородский, *Известия АН СССР, ОХН*, вып. 1, стр. 103 (1946); *Acta Physicochimica USSR* **22**, 309 (1947).
  12. А. И. Китайгородский, *Acta Physicochimica USSR*, **22**, 899 (1946).
-