

Підгорна Т.В.

НПУ імені М.П. Драгоманова

Вивчення кристалографії в курсі НТ для майбутніх вчителів хімії

Одним з розділів кристалографії є кристалохімія - наука про просторове розміщення структурних частинок (молекул, атомів, йонів) у кристалах та залежність фізико-хімічних властивостей кристалічних речовин від їх структури [1]. Дослідження в галузі цієї науки здійснити досить складно в умовах навчальних закладів, тому одним із шляхів здійснення таких досліджень є застосування комп'ютерних моделей.

Кристалографічні дані зберігаються в CIF-файлах (Crystallographic Information File). CIF - стандартний формат текстового файлу для збереження кристалографічних даних. Даний стандарт було розроблено Міжнародним союзом кристалографії (IUCr). CIF-файли можуть містити такі відомості:

- дані про просторове розташування атомів (експериментальні дані);
- кристалографічні параметри;
- рентгенограми;
- відомості про авторів, джерело тощо.

Зміст CIF-файл можна переглядати в текстовому редакторі.

Для візуалізації кристалічних структур використовують спеціальні програми, прикладом якої є програма Mercury, яка розроблена Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) (Кембриджський кристалографічний центр даних). За допомогою Mercury можна візуалізувати молекулярні структури та здійснювати дослідження цих структур. Базова версія Mercury є безкоштовною і завантажити її можна з сайту компанії за веб-адресою http://www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/free_downloads/.

Вікно програми (Рис. 1):

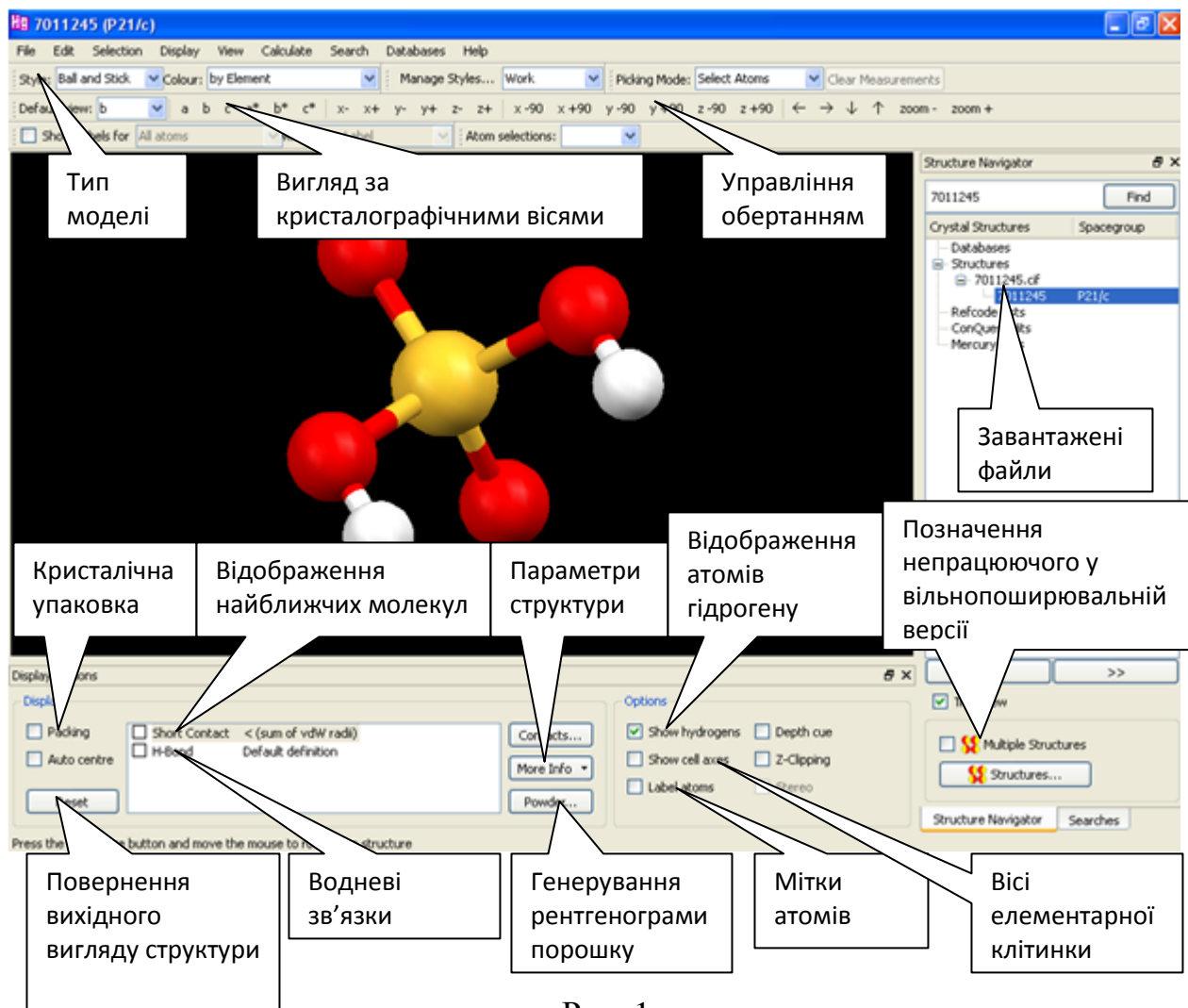


Рис. 1

Основні функції вільнопоширювальної версії програми:

1. Різні стилі відображення молекулярної структури та її «обертання» в просторі (Рис. 2).



Рис. 2

2. Відображення міток з різними відомостями для груп об'єктів (Рис. 3).

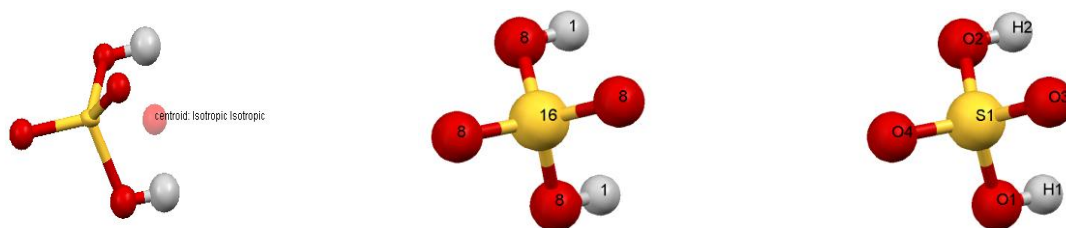
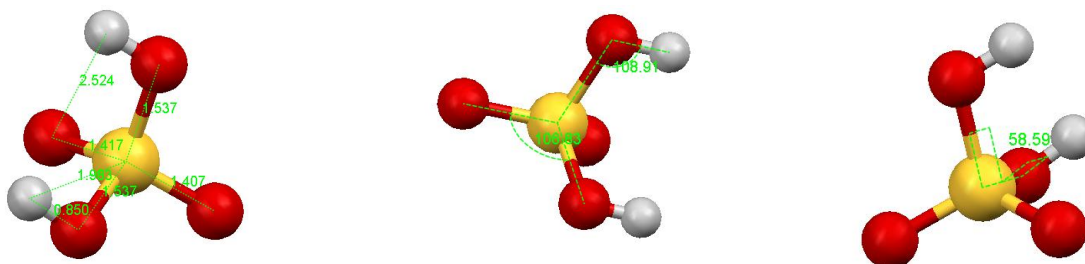


Рис. 3

3. Вимірювання геометричних параметрів (Рис. 4).



Відстань між атомами

Величину кута, що утворено трьома атомами

Двогранний кут між площинами, визначаються атомами, що чотирма атомами

Рис. 4

4. Перегляд числових та деяких інших параметрів структури (Рис. 5)

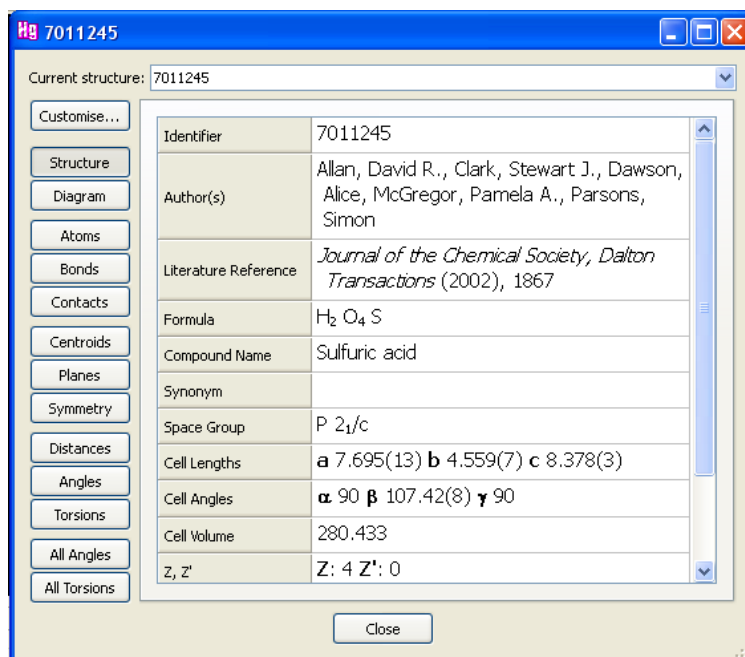


Рис. 5

5. Побудова площин за методом найменших квадратів та площин Міллера (Рис. 6).

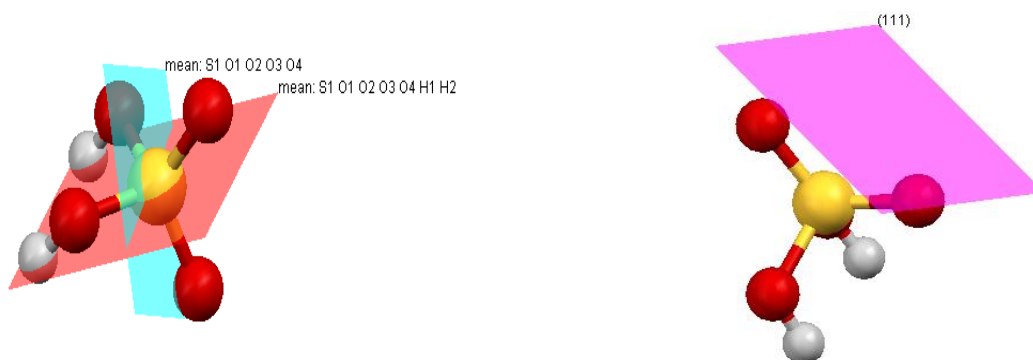


Рис. 6

6. Відображення стереоцентру для зазначених молекул (Рис. 7).

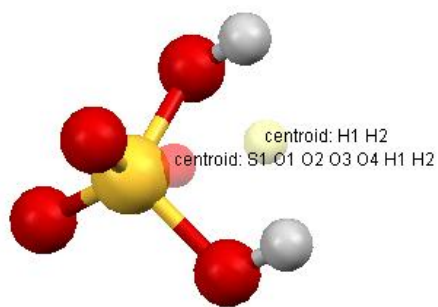
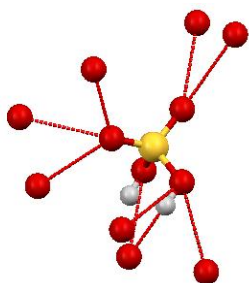
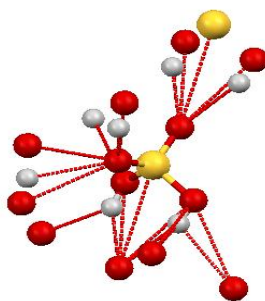


Рис. 7

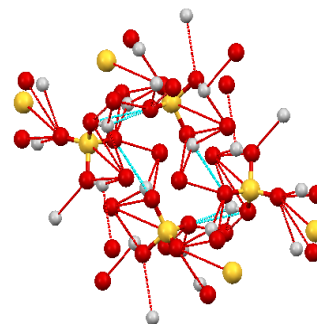
7. Відображення міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих, коротких та зазначених користувачем зв'язків (Рис. 8).



Водневі зв'язки



Короткі зв'язки



Міжмолекулярні зв'язки

Рис. 8

8. Створення і відображення ланцюга молекул за певним напрямом (Рис. 9).

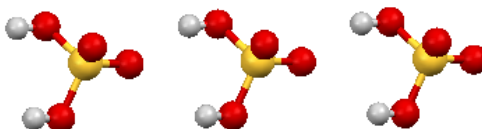


Рис. 9

9. Відображення рентгенограми речовини (Рис. 10).

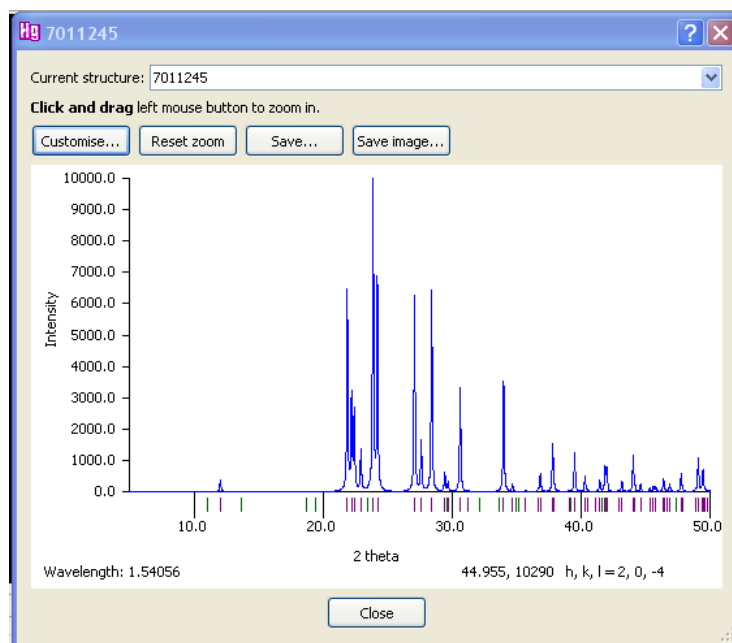


Рис. 10

10. Відображення елементарної комірки; вмісту елементарної комірки з будь-якою кількістю молекул, що розташовані в різних напрямках; шарів кристалу (рис. 11).

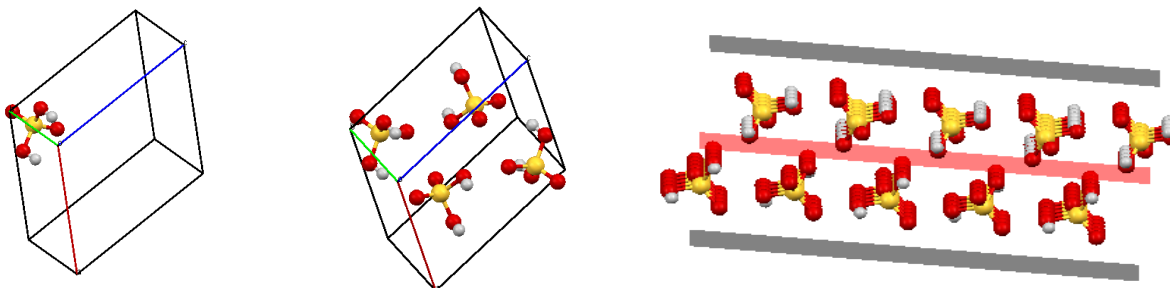
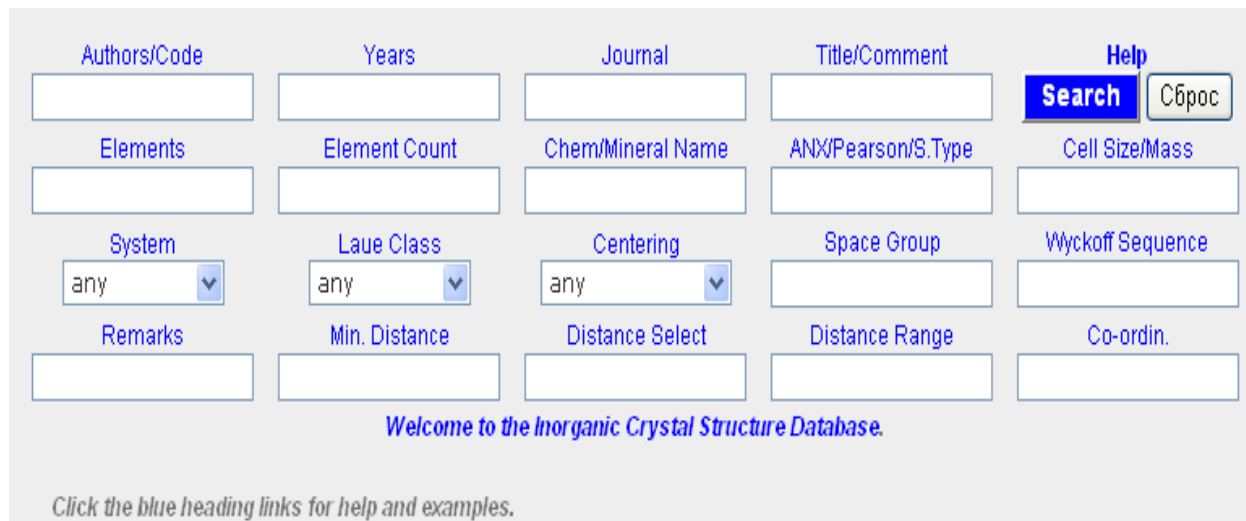


Рис. 11

Відомості про структуру речовини у вигляді CIF-файлів зберігаються в базах даних. За допомогою таких бази даних за відповідним запитом можна з'ясувати: рік написання, авторів, назву і зміст статті; переглянути і зберегти cif-файл молекули речовини, про яку йде мова в статті, з'ясувати різні геометричні параметри молекули речовини. Розглянемо приклади таких некомерційних баз даних.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) – найбільш повний архів кристалографічних даних про неорганічні речовини. Доступ до демонстраційної версії <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php> (Рис. 12).



Authors/Code Years Journal Title/Comment Help

Elements Element Count Chem/Mineral Name ANX/Pearson/S.Type Cell Size/Mass

System Laue Class Centering Space Group Wyckoff Sequence

Remarks Min. Distance Distance Select Distance Range Co-ordin.

Welcome to the Inorganic Crystal Structure Database.

Click the blue heading links for help and examples.

Рис. 12

Поля запиту:

| <i>Ім'я поля</i> | <i>Призначення</i> |
|--------------------|--|
| Authors/Code | Ім'я автора або код ICSD |
| Years | Рік видання |
| Journal | Код журналу або частина його назви |
| Title/Comment | Слова в назві статті або в коментарях |
| Elements | Перелік елементів, що містяться в речовині |
| Element Count | Кількість елементів в речовині |
| Chem/Mineral Name | Назва речовини (С= хімічна назва, М= назва мінерала, G= назва групи) |
| ANX/Pearson/S.Type | ANX формула, символ Пірсона або тип структури |
| Cell Size/Mass | Розмір елементарної клітинки |
| System | Система (за симетрією кристала) |
| Laue Class | Симетрія Лауе Класу |
| Centering | Центр симетрії |
| Space Group | Просторова група |
| Wyckoff Sequence | Послідовність Уйакоффа |
| Remarks | Примітки |
| Min. Distance | Мінімальна відстань між атомами |

| | |
|-----------------|---|
| Distance Select | Виділена відстань між атомами (недоступно в демонстраційній версії) |
| Distance Range | Діапазон відстаней між атомами(недоступно в демонстраційній версії) |
| Co-ordin. | Координати(недоступно в демонстраційній версії) |

Crystallography Open Database (COD) – безкоштовна база даних кристалографічних даних (Рис. 13). Доступ до даних www.crystallography.net.

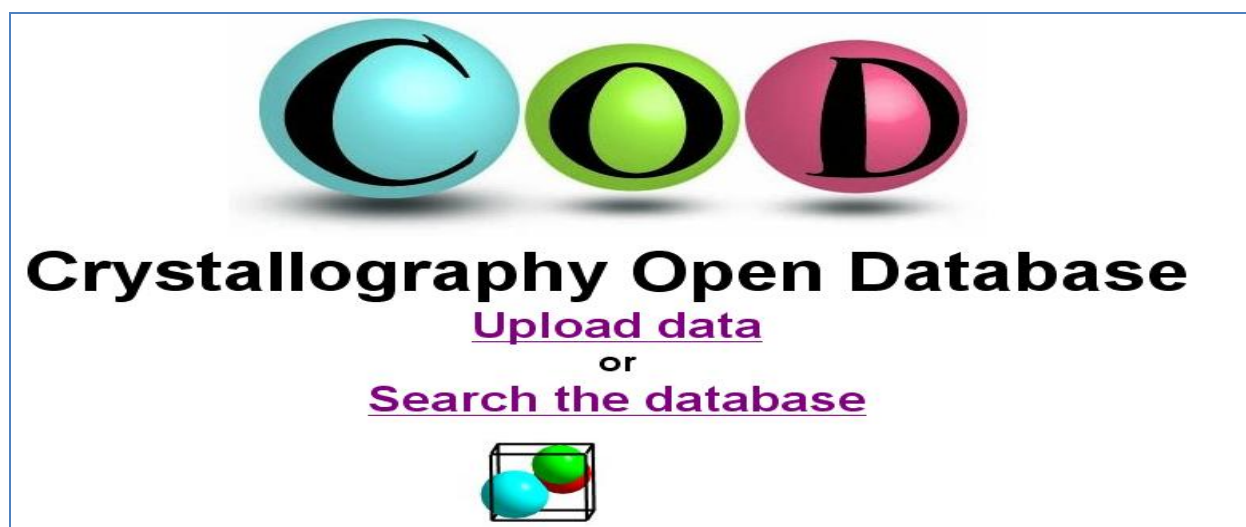


Рис. 13

Поля бази даних

| <i>Ім'я поля</i> | <i>Призначення</i> |
|---------------------------|---|
| text (1 or 2 words) | <i>текст (1 або 2 слова)</i> – автори, або/і назва статті, або/і назва журналу, або/і назва речовини |
| 1 to 8 elements | <i>від 1 до 8 елементів</i> – назва елементів (через пропуск можна вказати кількість атомів в молекулі) |
| NOT these elements | <i>Відсутній елемент</i> – елемент, якого не повинно бути в молекулі |
| volume min and max | <i>Мінімальний і максимальний об'єм</i> елементарної клітинки |
| strict number of elements | <i>Певна кількість елементів</i> в молекулі |

Для опанування зазначених програм і баз даних студентам пропонувались такі практичні завдання:

1. Вивчення програми Mercury

1.1. Визначити між'ядерні відстані, кути між зв'язками, двогранні кути в молекулах сульфатної кислоти та хлориду натрію (Рис. 14).

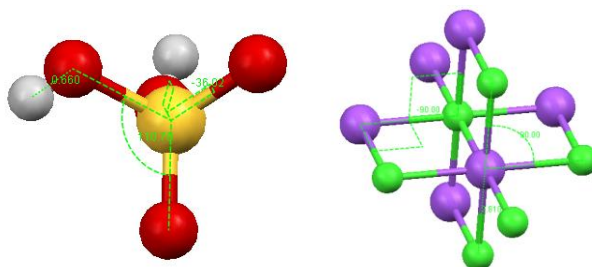


Рис. 14

1.2. Визначити кут між атомами гідрогену, довжину зв'язку між атомами гідрогену та оксигену, водневого зв'язку в молекулі води (Рис. 15).

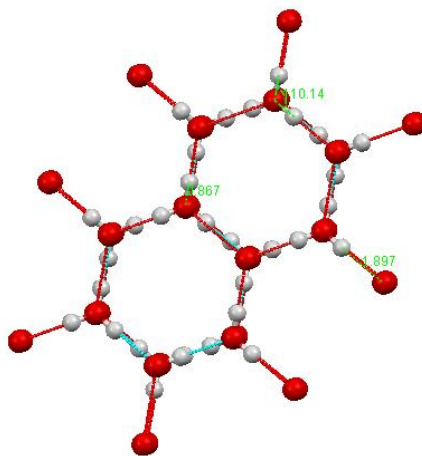


Рис. 15

1.3. Визначити для молекули фулерену (Рис. 16): з яких циклів утворено дану молекулу, довжини зв'язків і кути між ними для двох видів циклів, положення стереоцентру, діаметр молекули.

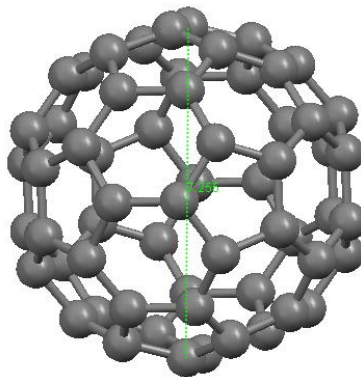


Рис. 16

2. Робота з базою даних **Inorganic Crystal Structure Database**

2.1. Знайти відомості про гіпс (запит потрібно вводити англійською мовою).

2.1.1. Визначити джерело відомостей і рік публікації.

2.1.2. Визначити довжини зв'язків, величини кутів між ними, двогранні кути між площинами, що утворені атомами.

2.2. Знайти відомості про гідроксиди задаючи наступні запити і заповнити таблицю

| <i>Запит</i> | <i>Отримані результати</i> (кількість знайдених документів, навести приклади формул речовин) |
|---|--|
| <i>Elements O H</i> | |
| <i>Elements H O</i> | |
| <i>Elements H O, Element count 3</i> | |
| <i>Elements H₂ O₂, Element count 3</i> | |
| <i>Elements H₂ O₂ Ca, Element count 3</i> | |

2.3. Знайти відомості про сірчану кислоту.

2.3.1. Зберегти всі знайдені cif-файли.

2.3.2. Переглянути їх і порівняти структуру молекул. Пояснити отримані результати.

3. Робота з базою **Crystallography Open Database:**

3.1. Знайти відомості про речовини, що містять гуанін, задаючи наступні запити і заповнити таблицю

| <i>Запит</i> | <i>Отримані результати</i> (кількість знайдених документів, навести приклади формул речовин) |
|---|--|
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N H</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N H O</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N H O C</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N H O C</i> <i>strict number of elements 4</i> | |
| <i>text (1 or 2 words) guanine</i> <i>1 to 8 elements N5 H O C</i> <i>strict number of elements 4</i> | |

3.2. Зберегти всі файли, знайдені за останнім запитом.

3.2.1. Порівняти отримані структури і зробити висновки.

4. Домашнє завдання

4.1. Використовуючи бази даних **ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)** і **COD (Crystallography Open Database)** знайти не менше ніж три речовини, що містять групу атомів відповідно до варіанта завдання (варіант залежить від номера прізвища в журналі викладача). Якщо кількість отриманих результатів про речовини, що містять відповідні групи атомів, велика, то добирати речовини для аналізу потрібно за зростанням кількості атомів в сполуці. Якщо не знайдено жодного результату, то дати відповідні пояснення

- 4.2. Зберегти CIF файли стосовно цих речовин в створеній папці.
- 4.3. Завантажити програму Mercury 2.3.
- 4.4. Використовуючи команду Display/More Information/Structure Information, визначити формулу і назву речовини.
- 4.5. Визначити геометричні параметри цих речовин: відповідні довжини зв'язків, кути між зв'язками і двогранні кути.
- 4.6. Порівняти отримані результати для однієї і тієї самої речовини, відомості про яку знайдено в різних базах даних.
- 4.7. Зробити відповідні висновки.
- 4.8. Отримані результати занести до текстового файлу.

Структура текстового файлу:

Прізвище ім'я, номер варіанта:

Група атомів в речовині:

Отримані результати:

| <i>Група атомів</i> | ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) | COD (Crystallography Open Database) |
|----------------------------|--|--|
| Речовина 1 | | |
| Речовина 2 | | |
| Речовина 3 | | |

Висновки:

Варіанти завдань:

| <i>Варіант</i> | <i>Група</i> |
|-----------------------|--------------------------------|
| 1 | PO ₄ |
| 2 | Na ₂ O ₂ |
| 3 | Al ₂ O ₃ |
| 4 | AlF ₃ |
| 5 | HBr |
| 6 | NaO |
| 7 | FeCl ₃ |
| 8 | NH ₃ |
| 9 | KOH |

| | |
|----|-----------------|
| 10 | NO ₂ |
| 11 | NaOH |

Вивчення розглянутого програмного забезпечення і баз даних студентами хіміками дасть їм можливість більш детально вивчати структуру молекул речовин, що дуже важко здійснити в умовах навчального закладу без використання сучасних інформаційно-комунікаційних технологій.

Література

1. Мала гірнича енциклопедія, т. 1 / За редакцією В.С.Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. - 640 с.
2. Mercury [Електронний ресурс]. - Режим доступу: URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>.
3. ICSD for WWW [Електронний ресурс]. - Режим доступу: URL: <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php>.
4. Crystallography Open Database [Електронний ресурс]. - Режим доступу: URL: www.crystallography.net.
5. А.А. Рагойша Информационные технологии в химии: Учебные материалы практикума. Ч. 2. Химическая структура [Електронний ресурс]. - Режим доступу: URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/2/default.htm>.