

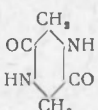
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

ЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

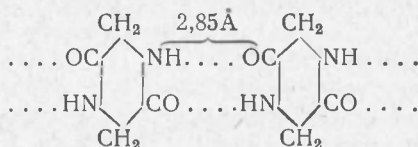
(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 VI 1954)

Применение рядов Фурье в электронографическом структурном анализе ⁽¹⁾ позволяет, в частности, решать задачу локализации атомов водорода ^(2, 3).

Дикетопиперазин  представляет интерес в связи с важной

ролью дикетопиперазиновых группировок в строении белка. Структура его интересна также и тем, что в ней имеются атомы водорода, как образующие, так и не образующие водородных связей.

В 1938 г. Кори ⁽⁴⁾, подтвердив данные по элементарной ячейке и пространственной группе, полученные ранее Берналом ⁽⁵⁾, определил рентгенографически кристаллическую структуру дикетопиперазина, установив размещение атомов С, N и О. По характеру взаимной упаковки молекул (цепями) и сокращению расстояния N—О соседних молекул было констатировано наличие водородных связей:



Препараты для настоящего исследования готовились из водного раствора дикетопиперазина. Кристаллизуясь на целлулоидной подложке, кристаллики дикетопиперазина располагались на ней гранью (010) и образовывали пластинчатую текстуру. Съемка таких препаратов позволила получить электронограммы типа «косых текстур» ^(6, 7), на которых (при моноклинности структуры) вследствие перпендикулярности оси *b* (и *b*^{*}) подложке рефлексy образовывали слоевые линии.

Таблица 1

Исследование	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Погашения и простр. группа
Электронографическое	$5,23_0 \pm 0,004$	$11,43 \pm 0,03$	$3,96_3 \pm 0,003$	$81^\circ 55' \pm 10'$	$h0l, h \neq 2n$ $0k0, k \neq 2n$ $C_{2h}^5 - P^1/a$
Рентгенографическое ⁽⁴⁾	$5,19_2$	$11,50_5$	$3,96_4$	$83^\circ \pm 1^\circ$	

Данные по элементарной ячейке (в кХ) и пространственной группе приведены в табл. 1, где указаны также результаты, полученные Кори (4).

Изменение периодов и угла β незначительно, однако оно лежит вне пределов ошибок измерений и указывает на то, что в микрокристалликах дикетопиперазина, подвергавшихся электронографическому исследованию, имеет место некоторая деформация ячейки. Дальнейший анализ структуры показал, что эта деформация происходит вследствие очень небольшого увеличения наклона плоскости молекул к оси b и незначительного взаимного сдвига цепей молекул, что изменяет угол β , причем расстояние вдоль цепи остается неизменным.

Всего на электронограммах было зафиксировано более 250 отражений, интенсивности которых оценивались визуально по снимкам с кратными (в отношении $\sqrt{2}$) экспозициями (2). Переход к амплитудам был совершен по формуле (8).

$$|\Phi_{hkl}| = \sqrt{I_{hkl}/(d_{hkl}d_{h0l}p)},$$

где d — межплоскостные расстояния, p — фактор повторяемости. Знаки амплитуд рассчитывались на основе модели Кори по $f_{эл}$ -кривым (9) и уточнялись далее с учетом положения атомов водорода, что, однако, лишь в нескольких случаях привело к изменению знаков.

Рис. 1. Трехмерный синтез Фурье потенциала молекулы дикетопиперазина. Сплошные линии проведены через 15 в, штриховые через 7,5 в. Первая сплошная линия 15 в, штриховая 7,5 в

Построением рядов Фурье были получены проекции потенциала структуры дикетопиперазина на координатные грани ac и ab , поясная проекция вдоль направления $[10\bar{1}]$, условные (обобщенные) проекции на грань ab по амплитудам Φ_{hkl} с $l = \text{const} \neq 0$.

Наряду с «тяжелыми» атомами С, N и O на всех этих проекциях выявлялись и атомы водорода. Наиболее четкие результаты дал трехмерный синтез, выполненный в виде набора одномерных сечений, параллельных оси c , через каждый атом, что дало их координаты z_i , и параллельных грани ab двухмерных сечений $\varphi(xuz_i)$ через центры атомов при фиксированном z_i . Наложение этих плоских сечений дано на рис. 1, который наглядно представляет размещение атомов, в том числе и водородных, в молекуле дикетопиперазина. Коэффициент $R = \Sigma ||\Phi_{\text{выч}}| - |\Phi_{\text{эксп}}|| / |\Phi_{\text{эксп}}|$ имеет величину 20%. Средняя квадратичная ошибка в определении координат атомов составляет для С, N, O, $\Delta x_{C,N,O} = 0,008$ кХ, для атомов водорода $\Delta x_H = 0,03$ кХ.

На рис. 2 представлены валентные углы и расстояния в молекуле дикетопиперазина; для сравнения в скобках приведены данные Кори (4). Найденные расстояния до атомов водорода близки к стан-

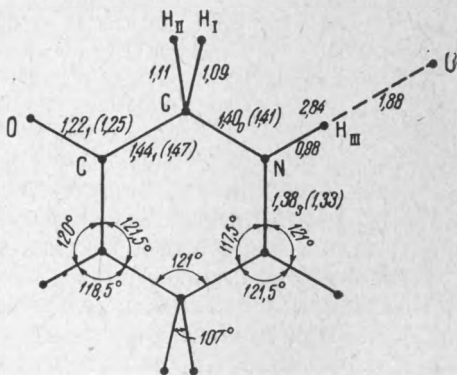


Рис. 2. Расстояния и углы в молекуле дикетопиперазина (в скобках — данные Кори (4))

дартным значениям расстояний $C-H$ 1,09 и $N-H$ 1,00, что подтверждает величину ошибки $\Delta x_H \approx 0,03$ кХ. Водородная связь $N-H \dots O$ слегка отклоняется от прямолинейности.

Из рис. 1 видно, что при правильной форме пиков потенциала тяжелых атомов пики потенциала атомов водорода вытянуты, что, повидимому, является следствием анизотропии теплового движения. При этом в группировке CH_2 (как это было найдено ранее и в структуре парафина ⁽²⁾) форму пиков H можно интерпретировать как следствие тепловых колебаний вокруг атома C как центра (по участку сферы); амплитуда колебаний вдоль связи меньше, чем в направлении, перпендикулярном связи. Пик атома H_3 , образующего водородную связь, вытянут вдоль связи. Это, повидимому, указывает на меньшую амплитуду колебаний перпендикулярно связи и, возможно, связано с влиянием атома кислорода.

Нормировка ряда (см. рис. 1) позволяет выразить значения потенциала прямо в вольтах. Для тяжелых атомов максимальное значение в пике составляет 150—150 в, для H_I 33 в, H_{II} 32 в, H_{III} 36 в. Картина потенциала атомов, получаемая при электронографическом исследовании, обусловлена потенциалом ядер, экранированным электронной оболочкой. Увеличение потенциала при том же заряде ядра означает уменьшение электронной плотности в оболочке, поэтому большее значение потенциала H_{III} , участвующего в водородной связи, можно истолковать как частичную ионизацию этого атома. Аналогичный эффект был констатирован Кокреном ⁽¹⁰⁾ при рентгенографическом исследовании салициловой кислоты по уменьшению электронной плотности атомов водорода, участвующих в водородной связи. Метод разностных рядов, примененный в этом исследовании, дал для расстояний $C-H$ значение $\sim 0,9$ Å со «стандартной» ошибкой порядка 0,1 Å. Автор высказывает мнение, что положение максимума электронной плотности атома водорода может не совпадать с положением протона. С этим трудно согласиться. Можно говорить об искажении внешней части электронного облака, участвующего в образовании ковалентной связи, но вероятность положения электрона (например в молекуле водорода) всегда будет максимальной около центра притяжения протона, следовательно, около протона и будет пик электронной плотности.

Повидимому, можно полагать, что результаты всех трех методов современного структурного анализа — рентгенографии, электронографии и нейтронографии, несмотря на различие физической природы применяемых волн и вытекающих отсюда соответственных различий в получаемой путем синтеза Фурье картине распределения электронной плотности, потенциала и колеблющихся ядер, должны быть одинаковы в смысле положения максимума пиков, которые отвечают координатам ядер. Видимые же расхождения происходят из-за ошибок измерений, они зависят также в какой-то мере от способов обработки экспериментальных данных. (Так, при использовании разностных рядов получаемое расстояние до атома водорода зависит от принятой формы вычитаемого пика тяжелого атома.)

Различие дифракционных методов сказывается на «высоте» и форме пиков, которая является следствием относительного различия рассеивающих способностей атомов в том или ином методе.

Например, в рентгенографии электронная плотность в максимуме атома водорода («высота пика») составляет примерно $1/_{12} - 1/_{15}$ такой же величины для атома углерода (при различии атомных номеров в 6 раз).

В электронографии отношение высот пиков потенциала этих атомов намного выгоднее — оно составляет примерно $2/_{4,5}$. С этим связан и

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
15 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. К. Вайнштейн, З. Г. Пинскер, ДАН, **64**, 49 (1949). ² Б. К. Вайнштейн, З. Г. Пинскер, ДАН, **72**, 53 (1950). ³ J. M. Cowley, Acta Cryst., **6**, 522 (1953). ⁴ R. B. Corey, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1593 (1938). ⁵ J. D. Bernal, Zs. Krist., **78**, 363 (1931). ⁶ З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, Изд. АН СССР, 1949. ⁷ Б. К. Вайнштейн, Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, **6**, 171 (1951). ⁸ Б. К. Вайнштейн, там же, **6**, 193 (1951). ⁹ Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, **25**, 157 (1953). ¹⁰ W. Cochran, Acta Cryst., **6**, 260 (1953).