



ХІМІЧНА РЕЧОВИНА В СВІТЛІ X-ПРОМЕНІВ

Вже давно минули ті часи, коли єдиним джерелом інформації про будову хімічної сполуки були її хімічні перетворення. Згодом з'явилась необхідність якісно глибше вивчати будову вперше отриманих сполук, та раніше відомих сполук цікавитись фізичними властивостями та особливостями їх будови як причини цих властивостей. На допомогу прийшли фізичні методи дослідження. Багатьом відомі методи інфрачервоної та ультрафіолетової спектроскопії¹, які є доступні і широко використовують хіміки. Потужні методи мас-спектроскопії², електронного парамагнітного резонансу³ (ЕПР) і ядерного магнітного резонансу⁴ (ЯМР) зараз часто є стандартом в описі вперше отриманої сполуки. Але жоден з цих методів не дає можливості безпосередньо «побачити» саму молекулу, з точними значеннями довжин хімічних зв'язків, кутів між ними, деталями міжмолекулярної взаємодії, проявами теплового руху окремих атомів та молекул як цілого, перерозподілом електронної густини в молекулі, тощо. Все це можна отримати за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу (РСА). Ціною цієї унікальної інформації є значна трудомісткість визначення параметрів кристалічної структури, і часом (в нетривіальних випадках) високий професіоналізм дослідника. Метод РСА (та споріднена з ним нейтронографія) є, напевно, найбільш інформативними методами визначення будови кристалічної сполуки.

¹ Прості у вжитку методи вивчають електронні та коливальні вібри в молекулі і дають змогу проводити якісний аналіз. Набори частот випромінювання, що поглинається, є характеристичними для певних функціональних груп у молекулі.

² Метод ґрунтується на бомбардуванні речовини у газовій фазі електронами, які розбивають молекули на ряд позитивно заряджених частинок. Дуже точне визначення відношення маси частинок до їх зарядів дає багато інформації про будову вихідних молекул.

³ Об'єкти дослідження методу — молекули з непарною кількістю електронів та вільні радикали. Спектр поглинання випромінювання в міліметровому діапазоні дає змогу виявити валентність парамагнітного іону та його оточення.

⁴ В основі методу є вибіркове поглинання електромагнітної енергії речовиною, зумовлене магнітними моментами атомних ядер. Численні методи ЯМР спектроскопії дають змогу отримати масу кількісної та якісної інформації про будову речовини.

Об'єкти дослідження методом РСА

Відчутним обмеженням у дослідженні об'єктів є необхідність їх отримання

в кристалічній формі. Дифракцією X-променів та їх малокутовим розсіюванням на аморфній речовині також можна отримати цікаву інформацію, але класичний РСА (метод монокристала) передбачає наявність зразка у вигляді малodefектного кристала (монокристала). Кількість речовини, необхідної для аналізу, обмежується мікрограмами (для сучасних приладів достатньо навіть нанограмів). Коли неможливо одержати монокристал, РСА проводять, використовуючи дрібнокристалічний порошок (метод порошку), що, все ж, забезпечує дещо нижчу інформативність. Спектр досліджуваних класів сполук різноманітний — від сплавів до білків, у дослідженні кожного з цих класів зробив значний вклад РСА. У 1951 р. методом РСА визначено абсолютну конфігурацію органічної сполуки [1], чим розв'язано проблему, яка в принципі не мала розв'язку протягом десятиліть. Значна частина нобелівських лауреатів своїми досягненнями завдячують РСА [2]. В Україні відомим центром структурних досліджень є кафедра неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І. Франка. Крім інтерметалічних сполук, проводяться структурні дослідження одного з маловивчених класів сполук — π -комплексів одновалентної міді (під керівництвом проф. М.Г.Миськіва), в яких я беру участь. Тому ілюстрація можливостей РСА буде проведена на прикладі однієї із сполук цього класу — вперше отриманого та структурно вивченого π -комплексу хлориду міді(I) з N-аліліл-2-фуриллальдїміном (L) складу 2CuCl L (I) [3].

Суть і методи експерименту в РСА

Кристали є об'єктами дослідження методом РСА. Тому звернемо увагу на деякі деталі їх будови [4]. Найменшою одиницею, повторення якої в просторі відображає будову ідеального кристалу, є його елементарна комірка — паралелепіпед, з довжинами ребер a , b та c та з протилежними їм кутами α , β та γ (параметрами ґратки). Різні спів-



відношення між параметрами ґратки викликають різну симетрію паралелепіпеда, приводячи до класифікації кристалів по сингоніях. Суть РСА — це дифракція Х-променів на кристалічних площинах. Кожна з таких площин відтинає на ребрах a , b та c відрізки a/h , b/k та c/l , і, таким чином, характеризується цілочисельними індексами h , k і l . Опромінення нерухомого кристалу Х-променями з різною довжиною хвилі λ , при виконанні умови Вульфа-Брегга ($2d\sin\theta = n\lambda$, де n — ціле число, а d — відстань між сусідніми площинами з індексами hkl), спричиняє їх дифракцію на площинах hkl . Реєструючи дифракційну картину на плоску фотоплівку, отримуємо лауеграму, на якій кожна точка характеризує площину hkl . Вивчаючи лауеграми від кристала, опроміненого в різних орієнтаціях, можемо визначити його сингонію.

Заглянувши дещо глибше в будову кристала, побачимо, що його елементарна комірка заповнена атомами, які часто зв'язані у молекули. Окрема молекула, як і елементарна комірка, також може мати симетрію. Елементами симетрії молекули в кристалі можуть бути (в дужках вказані їхні позначення): осі симетрії (2, 3, 4, 6, 4, 6); дзеркальна площина симетрії (m), та центр симетрії ($\bar{1}$). Але внаслідок періодичності в кристалі, окремі молекули (атоми), що його складають, також пов'язані між собою особливими, характерними тільки для кристалів, елементами симетрії: гвинтовими осями симетрії

$$(2_1, 3, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5)$$

та ковзним... площинами відбиття (a , b , c , n , d). Саме ці елементи симетрії і може виявити РСА шляхом аналізу відбиття hkl . Наприклад, систематична відсутність дифракції від площин з індексами hkl , де сума $h+k$ непарна, а $l = 0$, свідчить про наявність площини n уздовж осі z (ребра c). Молекули в кристалі можуть бути пов'язані між собою не тільки відбиттями, поворотами та інверсією, а й переносами (виникають відповідно P , C , F та I ґратки). Виявлення елементів симетрії, типу ґратки і визначення параметрів елементарної комірки може бути проведене при аналізі рентгенограм обертання, коливання та Вейсенберга, проте опис цих методів потребує більше часу. Отже, симетрія кристалічної речовини не вичерпується його приналежністю до однієї

з семи сингоній, а характеризується однією із 230-ти просторових груп симетрії. Наприклад, структура I описується просторовою групою $P21/n$ (моноклінна сингонія). Аналіз геометрії дифракційних плям на рентгенограмах (перший етап РСА) дає змогу виявити лише дифракційний клас симетрії кристала. Як просторова група, так і розміщення атомів у кристалі, стають відомими лише в процесі виконання другого етапу РСА — аналізу відносних інтенсивностей дифракційних плям.

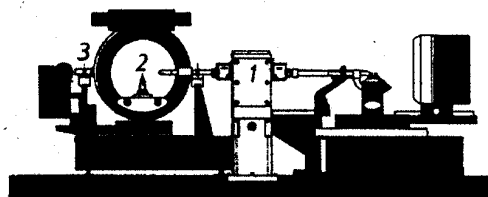


Рис. 1. Дифрактометр
1 - джерело Х-променів, 2 - досліджуваний кристал, 3 - приймач Х-променів

У наш час другий етап РСА проводять вже не за допомогою фотоплівок, а використовуючи високоточні і досить дорогі автоматичні дифрактометри, завданням яких є точно виміряти інтенсивності якомога більшої кількості відбиттів Х-променів (від площин hkl) і на основі цього визначити параметри ґратки. Наприклад, параметри ґратки в структурі I: $a = 15.716$ (3), $b = 8.764$ (2) Å, $c = 8.426$ (2) Å, $\alpha = 111.27(2)^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$ (в дужках вказана дисперсія значень), 1453 виміряних рефлексів. Робота ця часомістка (займає від кількох днів до кількох тижнів), та її вартість звичайного дифрактометра досить висока. Отриманий масив інтенсивностей є результатом експерименту. Наступним етапом є їх обробка для отримання інформації про реальну структуру речовини (координати всіх атомів) та параметри їх теплових коливань.

Проблема фаз. Розв'язок структури [5]

Інтенсивність рефлексів I_{hkl} пов'язана з їх структурними факторами F_{hkl} , в яких міститься інформація про структуру кристала, залежністю $I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$. Маючи I_{hkl} , можна знайти модулі структурних факторів $|F_{hkl}|$, але не можна знайти їхніх знаків. У нецентросиметричних кристалах структурні фак-



структурні фактори є комплексними величинами:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl},$$

і тому, визначивши інтенсивності n відбиттів, отримуємо $2n$ невідомих. Якщо ввести величину фази

$$\alpha_{hkl} = \arctg(B_{hkl}/A_{hkl}),$$

то структурний фактор запишеться як

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}).$$

Отже, невідомими залишаються фази α_{hkl} . Для розв'язання цієї, найбільшої проблеми РСА, запропоновано низку методів, кожен з яких має свої межі застосування. Деякі з них будуть розглянуті нижче. Ця проблема не має математичного розв'язку, і відома як проблема фаз. Зворотна задача має легкий розв'язок: якщо для j атомів у структурі відомо їх координати x_j, y_j, z_j , то за формулою

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

де f - табличні дані розсіювання X-променів j -им атомом, можна легко знайти структурні фактори. На цьому ґрунтується одне з перших розв'язань проблеми фаз — метод проб і помилок: для модельної структури розраховують F_{hkl} , порівнюють їх із знайденими з експерименту, на основі чого приймають або відкидають модель. Але для структур нав'язаної складності варіантів вже надто багато. Тому наступним кроком у розв'язанні цієї проблеми був запропонований метод важкого атома. Речовину, яку треба вивчити методом РСА, перетворюють у її хімічне похідне, в складі якого є атом з великим порядковим номером (такі атоми сильно розсіюють X-промені). Координати важкого атома можна знайти, знаючи лише модулі структурних амплітуд, після чого приймається, що цей атом визначає переважну більшість фаз у структурі. Обчисливши приблизні значення α_{hkl} , за допомогою синтезу Фур'є можна отримати карту електронної густини в кристалі:

$$\rho(x, y, z) =$$

$$\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\alpha_{hkl}]$$

Максимуми, отримані на ній, вказують позиції атомів, за допомогою яких можна от-

римати модель структури. Було визначено структуру вітаміну B_{12} [6]. З використанням важких атомів (метод ізоморфного заміщення, метод аномальної дисперсії) успішно визначають фази в структурах складних речовин природного походження (див. структуру стрихніну [7]), а також абсолютну конфігурацію цих сполук [8].

Коли введення важкого атома у структуру є небажаним (або неможливим) використовують потужніші методи, які вимагають значних математичних розрахунків, наприклад, векторні методи [5]. Але найпотужнішими сьогодні є прямі методи, які беруть свій початок з 1948 р. [9]. У них використовуються імовірнісні залежності між фазами різних відбиттів, за допомогою яких можна отримати частину значень фаз безпосередньо з модулів структурних амплітуд. Модель структури знаходять із синтезу Фур'є, проведеного по тій частині масиву інтенсивностей, для якої знайдені фази.

Якщо знайдена модель правильна, її доповнюють до цілісної структури введенням легких атомів, яких не вистачає, та уточненням координатних і анізотропних теплових параметрів. Ці операції проводять ітераційно до повної збіжності, при цьому мінімізують значення фактора розбіжності R між спостережуваними та обчисленими модулями структурних амплітуд:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{спост}}| - |F_{\text{об. укл.}}|}{\sum |F_{\text{спост}}|} \rightarrow \min$$

Для проведення розрахунків у РСА, обробки його результатів і їх інтерпретації використовуються потужні програмні пакети, наприклад, для розшифровки структури І використовували пакетування програм CSD [10].

Результати РСА

У структурі І знайдено 23 атоми, для яких уточнено координатні та анізотропні теплові параметри до R -фактору 2.8 % (для 9-ти атомів водню уточнювались ізотропні коливання). На основі цих даних (163 незалежні параметри) виявлено багато стереохімічних особливостей будови цього комплексу, які детально обговорені в [3]. Наприклад, встановлено, що міцна взаємодія $\text{Cu}(1)\text{-N}$ (довжина зв'язку становить 1.932(4) Å) перешкоджає π -координації $\text{Cu}\text{-(C=C)}$ з тим самим атомом міді, тому вона реалізується на



іншому, кристалографічно незалежному, атомі міді Cu(2). Виявлено конформацію органічної молекули та вплив міжмолекулярної взаємодії на формування структури I. На рис. зображено фрагмент структури. Анізотропію теплових коливань атомів зображено трьома взаємно перпендикулярними перерізами еліпсоїдів теплових коливань.

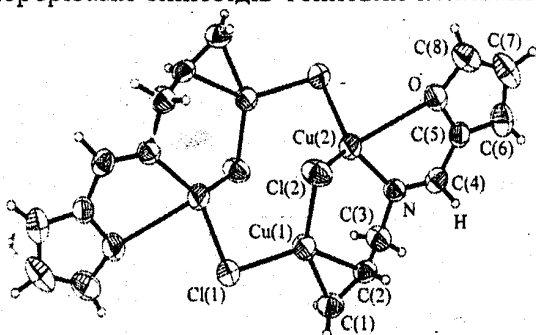


Рис. 2. Фрагмент структури 2CuCl L (I)

Знаючи координати атомів у структурі, можна побудувати достатньо великий її фрагмент, який відображає саму кристалічну структуру, і методами квантової хімії порахувати в ній розподіл зарядів на атомах. У структурі I було побудовано такий кластер і за допомогою пакета програм HYPERCHEM [11] проведено розрахунок. Його результати дають змогу зробити ще деякі висновки.

За допомогою прецизійного РСА можна знайти абсолютні заряди на атомах не застосовуючи квантово-хімічних розрахунків. Для цього необхідно використовувати дуже якісний кристал, обточений до форми кулі, потужні методи корекції на поглинання Х-променів кристалом та розширений в об'ємі рентгенівський експеримент.

У загальному РСА не має «битого шляху», по якому потрібно йти. Конкретні методики вибирає сам експериментатор. В нетривіальних випадках (існування підструктури, двійникування) експериментатор сам шукає шлях розв'язання проблеми. Часто недостатньо рутинного використання програмного забезпечення, потрібне детальне розуміння його роботи та деяке чуття. В наш час також розробляються нові методики в РСА, пишуться нові програми, конструюються нові прилади. Отже, РСА не перетворився в ремесло, в ньому є ще велика частка мистецтва.

1. Bijvoet M. J., Peerdeman A. F., Van Bommel A. J. / Nature. 1951 Vol. 168. P. 271.
2. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с.
3. Філінчук Я. Е., Мьськв М. Г. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 5. С. 359.
4. Бокій Г. Б. Кристаллохимия. 3 изд. М.: Наука, 1971. 400 с.
5. Stout G. H., Jensen L. H., X-ray structure determination. N. Y.; L., 1968. 458 p.
6. Hodgkin D. C., Lindsey J., Mackay M., Trueblood K. N. // Proc. Roy. Soc. (London). 1962. V. A 266, P. 475.
7. Matthews B.W. // Acta Cryst. 1966. Vol. 20. P. 230.
8. Bakhoven C., Schoone J. C., Bijvoet M. J. // Acta Cryst. 1951 Vol. 4/ P. 275.
9. Harker D., Kasper J. S. // Acta Cryst. 1948. Vol. 1. P. 70.
10. Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. Н., Завалий П. Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов CSD. Общее описание. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1990.
11. Bearden D. W. // Computer Software Reviews, 1993. Vol. 33. No. 3. P. 525.

Ярослав Філінчук,
студент IV курсу
хімічного факультету
Львівського держуніверситету
ім. І.Франка