

赝 对 称 性 及 其 应 用

郑 启 泰¹⁾

(中国科学院生物物理研究所)

1985 年 5 月 22 日收到

提 要

在晶体结构中经常出现赝对称问题,本文分析了在分子内与分子间可能存在的赝对称类型,并将之应用到测定一个分子量为 1111.4 的未知多肽晶体结构,获得了满意的结果。

一、引 言

X 射线单晶结构分析的起始工作是如何确定晶体的对称性。通常由 Laue 衍射型与系统消光规律就可确定该晶体所属的可能空间群。但是,如果晶体结构中含有赝对称性(分子内的,分子间的),它将直接影响对称性的测定甚至中断结构测定而导致失败。

二、赝 对 称 性

1. 分子内的赝对称性

1) 分子内存在着符合晶体学对称规律的对称性。

结晶状态下的分子结构,允许出现的对称元素有四类——对称中心(I);对称面(m);对称轴(N);反轴(\bar{N})。其存在对于测定结构是有利的,因为这将导致不对称单位内独立原子数目的减少,在 Patterson 分析中减少 Harker 峰的数目并增加 Harker 峰的类型,从而容易取得正确的原子位置;在直接法中则扩展了在衍射空间相位的对称范围并增加了相位取特殊值的反射,这对以 Σ_2 关系式为基础的相位迭代也是有利的。

表 1 所列为具有这四类对称元素的分子结构例。当然,对于一些结构简单的分子尚可出现这四类元素的组合形式,如 $2/m$, $mm2$, mmm 。

2) 分子内部分原子间存在着符合晶体学对称规律的对称性。

如果它与晶体对称群中的固有对称元素派生组合出含有平移组分的新生对称元素,那么在一定范围的衍射谱中(如直接法中按 $E(hkl)$ 值选择的起始反射组)将引出不完善的赝消光规律。

Valinomycin C 为一大环多肽化合物,其分子内存在着一个赝对称中心,除侧链上的部分甲基原子外均符合这一对称规律,并因此而产生一个赝 n -滑移面(见表 2),这就改

¹⁾ 现在地址: 中国医学科学院药物研究所,北京。

变了衍射谱的强度分布规律,为一般的直接法的使用带来了困难。不过,如能适时地应用赝对称性,常可减少结构测定的复杂性。

表 1

晶体学参数 对称性		分子式		分子式		分子式		分子式	
		$C_{36}H_{48}O_{16}^{[1]}$		$C_9H_6Cl_3NO_2S^{[2]}$		$S_{10}(CO)_6^{[3]}$		$C(HgOCOCF_3)_4^{[4]}$	
空间群		$P2_1$	$P2_12_12$	$P2_1cn$	$Pm\bar{c}n$	$P2_1, Pn$	$P2_1/n$	Pn	$P4_2/n$
晶系		单斜	正交	正交	正交	单斜	单斜	单斜	四方
晶胞参数	a (Å)	22.367(5)		10.744(5)		7.812(2)		12.866(4)	
	b	16.387(2)		10.898(6)		7.273(2)		12.866(4)	
	c	4.708(1)		9.978(4)		12.570(7)		6.111(2)	
	α (°)	90.0		90.0		90.0		90.0	
	β	90.0		90.0		91.33		90.0	
	γ	90.0		90.0		90.0		90.0	
晶胞内分子数 (z)		2		4		2		2	
不对称单位中的独立原子数		$C_{36}H_{48}O_{16}$	$C_{18}H_{24}O_7$	$C_9H_6Cl_3NO_2S$	$C_9H_6Cl_3NOS$	$S_{10}(CO)_4$	$S_2(CO)_2$	$C[HgOCO-CF_3]_4$	$C[HgO-COCF_3]_4$
分子内对称性		二次轴 (N)		对称面 (m)		对称中心 (I)		四次反轴 (\bar{N})	

2. 分子间存在的赝对称性

1) 不对称单位内分子间的赝对称性。

若以 X 表示分子 I 的结构参数, X' 表示分子 II 的结构参数,赝对称操作可写为

$$X' \approx MX + T,$$

式中 M 为旋转矩阵算子, T 表示平移算子。表 3 给出这类赝对称性的实例。

2) 不对称单位间分子中的重原子存在着赝对称性。

表 2

晶体学参数 对称性		类型	不计及分子内部分原子间对称性	计及分子内部分原子间对称性
空间群			$P2_1$	$P2_1/n$
晶系			单斜	单斜
晶胞参数	a		25.155(14)	25.155(14)
	b		11.031(2)	11.031(2)
	c		12.249(3)	12.249(3)
	β		92.54(3)	92.54(3)
z			2	2
独立原子数			$C_{22}H_{40}N_6O_{18}$	$C_{27}H_{44}N_6O_9$
赝消光规律				$(hol), h + l \approx 2n + 1$

表 3

晶体学参数 \ 分子式		$C_{21}H_{28}N_2Si^{[5]}$	$C_7O_3I_6^{[6]}$	$Ba_3(B_3O_6)_2^{[7]}$
对称性				
空间群		$P2_1/a$	$P2_1$	R_3
晶胞参数	a	25.852(8)	8.489(3)	12.532
	b	10.194(3)	11.735(5)	12.532
	c	14.810(3)	8.418(3)	12.717
	α			90.0
	β	92.22(5)	113.67(3)	90.0
	γ			120.0
z		8	4	6(R)
不对称单位中的分子数		2	2	2
赝对称元素		$T = (1/2 \ 0.18 \ 1/2)$	c -滑移面	Ba 原子间的 c -滑移面
赝消光规律		$(hkl), h + l \approx 2n + 1$	$(hol) l \approx 2n + 1$	$(hol) l \approx 2n + 1$

大量的天然有机分子的卤素衍生物,金属有机及络合物分子,其重原子间经常出现附加的赝对称性^[8-10]与赝消光规律,这将影响衍射强度的分布,出现“超结构”型衍射。能否确定这一赝对称性是使用直接法, Patterson 法测定结构中的一类困难问题^[11]。表 4 所列两个典型实例。

三、应用分子内赝对称性测定晶体结构实例

分子内存在的赝对称性导致晶体对称性的提高。如果对称性升高了,待测独立原子数目会成倍减少。一般言之,独立原子数目的增加会提高结构测定的难度,因此,倘能利用分子内的赝对称性,其效果将是降低结构测定的复杂程度。

我们选定未知结构 Valinomycin C,这是一个十二肽大环化合物,具有重要的生物学意义,分子式为 $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$,分子量为 111.4。结构测定分三个阶段进行。

1. 赝对称群的确定

Valinomycin C 晶体为无色透明块状,由衍射谱确定其 Laue 型为 $2/m$,属单斜晶系,空间群为 $P2_1$ (见表 2)。

使用 (MULTAN-78) 程序的隐含值测定结构时失败。在 412 个最大的 $|E|$ 值 (≥ 1.645) 中发现了如下规律: 58 个 (hol) 型反射(见表 5) 中有 50 个符合 $h+l = 2n+1$ 时呈现消光的规律,不符者仅八个弱反射(表 5 中标为 * 者)。如果注意到正确的 E 图将表现分子结构的特征,那么由这 412 个最大 $|E|$ 值所确定的结构应基本符合这一赝消光规律——即附加一个 n -滑移面。由此确定的赝对称群应为 $P2_1/n$, 相应的独立原子数为 $C_{27}H_{45}N_3O_9$ 。众所周知,对于 $P2_1$ 空间群,经常因对映体的确定问题而中断结构测定,对于本例,该空间群将被 $P2_1/n$ “取代”。

表 4

参 数		分子式		
对 称 性		空间群	$C_{60}H_{96}N_{12}O_{12} \cdot Rb \cdot C_6H_2N_3O_7 \cdot (C_7H_5CHCl_3)_{0.5}$	$[C_{20}H_{26}N_4O_2Co] \cdot I \cdot 3H_2O$
			$P2_1^{[12]}$	$C2^{[13]}$
晶 胞 参 数	a		16.139(11)	10.570(2)
	b		16.312(6)	16.052(3)
	c		18.270(11)	15.220(7)
	α		106.70(3)	90.0
	β		86.95(3)	90.0
	γ		106.70(3)	90.0
z			2	4
重原子位置			$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	Co $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/4 \\ 1 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}$ I $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
赝对称性			$T = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$	$T = (0 \ 0 \ 1/2)$
赝消光规律			T_1 型 ^[11]	T_c 型 ^[11]

表 5

h	k	l	$ E $	h	k	l	$ E $	h	k	l	$ E $
0	0	-2	3.692	23	0	-7	3.528	23	0	-5	3.331
3	0	1	2.789	25	0	-3	2.758	6	0	-8	2.661
24	0	2	2.654	5	0	-11	2.571	5	0	-5	2.450
19	0	-1	2.443	4	0	0	2.421	10	0	-4	2.374
20	0	3	2.365*	12	0	0	2.323	7	0	-10	2.290*
15	0	-1	2.224	11	0	-11	2.197	6	0	-10	2.196
8	0	-8	2.126	21	0	-1	2.124	3	0	-3	2.122
6	0	-2	2.110	3	0	3	2.102	23	0	2	2.050*
4	0	-12	2.023	5	0	-1	2.016	3	0	-5	2.002
10	0	0	1.998	7	0	-8	1.983*	1	0	-3	1.975
21	0	-7	1.973	?	0	4	1.958	24	0	0	1.956
2	0	-2	1.935	18	0	4	1.889	4	0	2	1.880
20	0	-8	1.871	20	0	2	1.857	8	0	-10	1.837
4	0	-6	1.828	7	0	-5	1.817	10	0	-2	1.809
16	0	-11	1.800*	3	0	11	1.799	10	0	-10	1.791
7	0	-1	1.776	4	0	-11	1.772*	7	0	-11	1.769
19	0	4	1.748*	5	0	-7	1.737	24	0	-2	1.734
6	0	2	1.725	6	0	0	1.709	12	0	-8	1.689
11	0	-5	1.689	19	0	7	1.664	9	0	7	1.650
10	0	9	1.649*								

2. 赝结构的测定

按 $P2_1/n$ 空间群,应用直接法 (MULTAN-78) 测定结构。选定 $|E| \geq 1.92$ 的 200 个最大 E 值作为起始反射,由 Wilson 统计求得平均温度系数 $B = 6.408 \text{ \AA}^2$,比例因子 $K = 0.1343$ 。起始套反射见表 6。

表 6

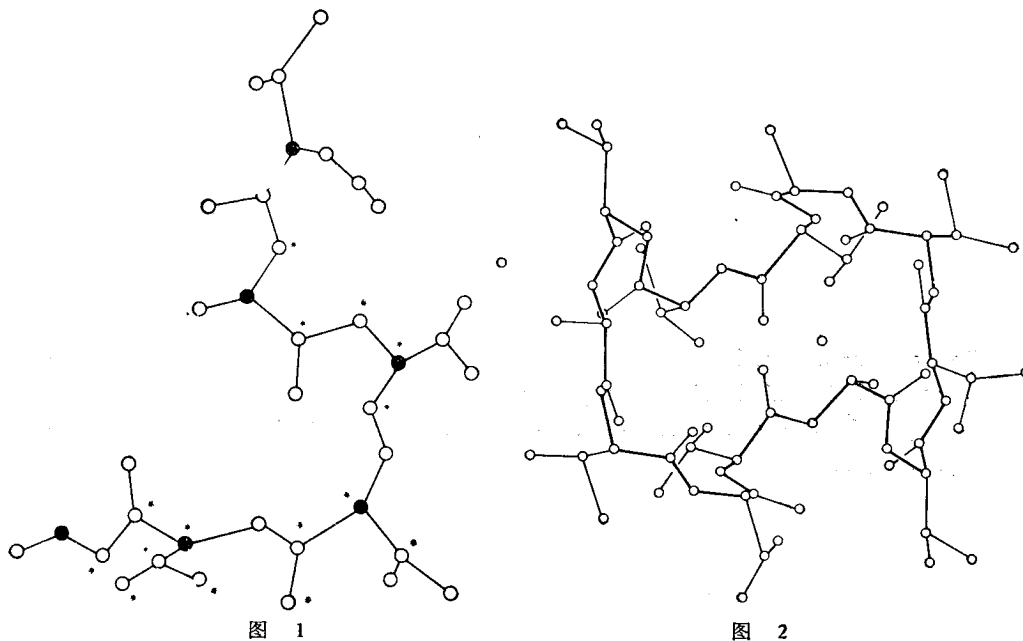
hkl	22 3 $\bar{1}$	0 4 1	1 5 1	2 3 $\bar{3}$	16 6 $\bar{2}$	8 6 $\bar{3}$
$ E $	3.37	3.27	3.24	2.85	2.48	2.38
ϕ (度)	360	360	360	0 180	0 180	0 180

由此获得八套可能相位值,其品质因素见表 7

表 7

	ABS	ψ_0	R	COMF
1	0.7939	1.019	38.03	0.3886
2	1.2618	0.789	22.34	2.5116
3	0.7084	0.570	39.50	1.1709
4	1.2586	0.789	22.36	=2
5	0.6385	0.874	40.57	0.3229
6	1.2530	0.797	22.44	=2
7	0.7820	0.846	37.14	0.8050
8	0.8935	0.769	32.57	1.4045

由第二套相位值计算 E 图, 从图中获得 36 个独立原子坐标(见图 1), 并以此作为赝结构的基本图象。



3. Valinomycin C 分子结构确定

为获得其结构, 首先按 $P2_1/n$ 相应的退化空间群 $P2_1$ 进行 Karle 迭代, 等效点系为 $xyz; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$. 起始输入 15 个原子位置 (E 图中标以 * 者), 经迭代后得到了 64 个原子位置; 其次, 将退化 $P2_1$ 空间群改写为标准型, 对所得原子坐标施

以相应的平移变换 $T = (1/4, 0, -1/4)$ 。最后经交替使用最小二乘法与 Fourier 综合法获得 Valinomycin C 的分子结构(见图 2)。

本试验表明,正确地使用(而不是回避)晶体结构中出现的赝对称性是解决因赝对称性而产生的这类困难问题的一个可行途径。

感谢 J. Clardy 教授提供 Valinomycin 衍射实验数据。

参 考 文 献

- [1] Matya's Czugler *et al.*, *Cryst. Struct. Comm.*, **10** (1981), 511.
- [2] E. Larry, Moss, Robert, A. Jacobson, *Cryst. Struct. Comm.*, **10**(1981), 1545.
- [3] J. W. Bats, H. Fuess, *J. of Crystal and Molecular Structure*, **9**(1979), 305.
- [4] D. Grdennic, B. Kamenar *et al.*, *Cryst. Struct. Comm.*, **11**(1982), 565.
- [5] T. Debaerdemaeker, U. Thewalt, *Cryst. Struct. Comm.*, **10**(1981), 1419.
- [6] J. Z. Goagoutas, *Cryst. Struct. Comm.*, **10**(1981), 489.
- [7] 卢绍芳, *物理学报*, **31**(1982), 948.
- [8] 郑启泰, *物理学报*, **29**(1980), 533.
- [9] 郑启泰, *物理学报*, **30**(1981), 915.
- [10] 范海福、郑启泰, *物理学报*, **31**(1982), 191.
- [11] 郑启泰, *物理学报*, **34**(1985), 1280.
- [12] J. A. Hamilton, *Acta Cryst.*, **B36**(1981), 1052.
- [13] Malcolm, S. Bilton, *Cryst. Struct. Comm.*, **11**(1982), 101.

THE PSEUDO-SYMMETRY AND ITS APPLICATION

ZHENG QI-TAI*

(*Institute of Biophysics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The problems of pseudo-symmetry are often appeared in the crystal structure. This paper discusses some possible kinds of pseudo-symmetry in molecule and between molecules. The unknown polypeptide crystal structure (M. W. =1111.4) have been solved success fully by using the pseudo-symmetry idea.

* Present Address: Institute of Meteria Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing.