



大的片状晶体上，用刀片切下合适的一部分来拍照。磨制后晶体的直径约 0.3 毫米大小。

从得到的迴轉图与魏森堡图上，确定晶体真是属单斜晶系，它的晶格参数各为

$$\begin{aligned} a &= 13.28 \pm 0.08 \text{ \AA} & c &= 16.14 \pm 0.07 \text{ \AA} \\ b &= 5.64 \pm 0.03 \text{ \AA} & \beta^* &= 83^\circ 45' \end{aligned}$$

由此我们求得单胞的体积  $V = 1202 \text{ \AA}^3$ 。E. D. T. A. 的分子量为 292.3，无结晶水。根据晶体比重的测定，得出每个单胞中有四个分子。

收集到的所有衍射点 ( $hkl$ ) 中凡是  $h + k$  为奇数的都完全没有出现；而零层 ( $h0l$ ) 只有  $h = 2n$  和  $l = 2n$  的点子才出现；而轴 ( $ok0$ ) 上  $k$  为奇数的点子亦都全部消光。根据这些消光规律，我们从空间群图表中查得晶体的空间群是  $C_{2h}^6$ <sup>[9]</sup>，它在  $b$  轴与  $a$  轴方向投影的平面群各为  $P_2$  与  $P_{mg}$ 。等同周期比原来的缩小一半。因此平面群的每一个单胞中只含有一个分子。

衍射点强度是用多重底片法目测得到的，得到的强度经汤姆逊因子、罗伦兹因子及温度因子校正后换算成绝对强度。

## 结构的测定

E. D. T. A. 是一无重原子的有机酸，分子中原子的数目较多。因此，用上面得到的强度数据按照帕脱逊函数计算出来的帕脱逊图，许多峰都重合在一起，很难将它们分开，我们尝试了许多种方法都不能找到合理的试用结构。最后采用了自己建立起来的利用帕脱逊投影图中对称中心的方法以后<sup>[10]</sup>，结构才能基本上得到解决。

利用这个方法去探索试用结构以前，首先必须找出所有的帕脱逊投影图中由于单胞内的原子迁移到原点时跟着移动的对称中心。这种对称中心至少应该有  $m(n + 1)$  个。其中  $m$  是单胞中对称中心的数目， $n$  是单胞中的原子数。事实上，能够找到的近似的对称中心，远比这个数目要多。

为了便于找寻对称中心起见，最好将结构因子经过  $|F_M|^2 = \left[ \sum_{j=1}^N z_j / \sum_{j=1}^N f_{0j} \right]^2 |F|^2$  变换<sup>[11]</sup>，把帕脱逊峰削尖。然后，绘好两张同样的帕脱逊图，将其中一张转动  $180^\circ$  叠置在另一张上作相对的移动，观察两张图的帕脱逊峰重合的情况，即可找出所有对称中心的位置。

用这种方法，我们在 ( $h0l$ ) 的帕脱逊投影图上一共找到可能的对称中心共有两百多个。因此，必须重新将它们移到原点上，观察与帕脱逊峰重合的好坏，鉴别真伪，最后才能得到正确的试用结构。

用这个试用结构，计算了每个结构因子的数值，初步确定了它们的符号，并计算出傅立叶投影。

经过数次修正后的傅立叶图(电子密度分布图)见图 1。

从图中我们可以直接找出各个原子的  $x$  与  $z$  的坐标，它们的数值列于表 1。

各原子的  $x$  与  $z$  的坐标得到以后，为了求得原子在  $y$  轴上的坐标起见，我们同样绘出了两张削尖后的 ( $okl$ ) 帕脱逊图，并在已求得各原子的  $z$  坐标上画出与  $y$  轴平行的直线。因为，各原子必在这些平行线上。

与前相同将这两张帕脱逊图的一张转动  $180^\circ$ ，放在同一线上作相对移动，观察帕脱

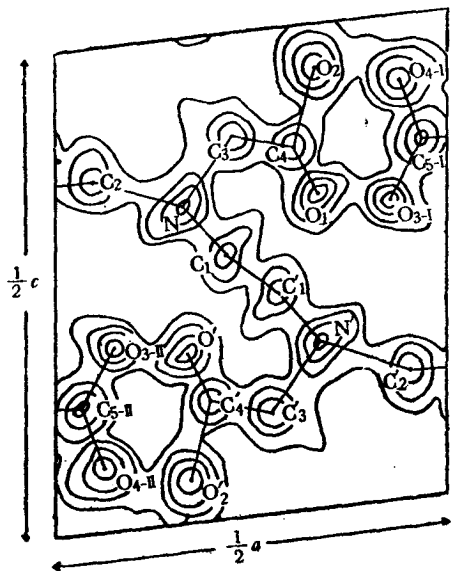


图1 乙二胺四乙酸在(h0l)方向的傅立叶投影图,每层等高线表示  $2e/\text{\AA}^3$

表1 原子在单胞中的位置

原子名称	x	y	z
C <sub>1</sub>	2.15	1.75	1.28
C <sub>2</sub>	10.92	-2.15	7.36
C <sub>3</sub>	1.44	-4.25	9.55
C <sub>4</sub>	-2.70	-0.32	8.30
C <sub>5</sub>	-11.80	4.98	8.00
N	4.87	-2.85	5.04
O <sub>1</sub>	-4.20	2.54	4.60
O <sub>2</sub>	-4.11	-0.32	13.30
O <sub>3</sub>	-9.34	4.98	3.85
O <sub>4</sub>	-9.64	3.08	12.08

逊峰重叠的情况,找出可能的对称中心来,同样可得到这个投影的试用结构。

经多次修正后的(hko)傅立叶电子云分布图如图2。

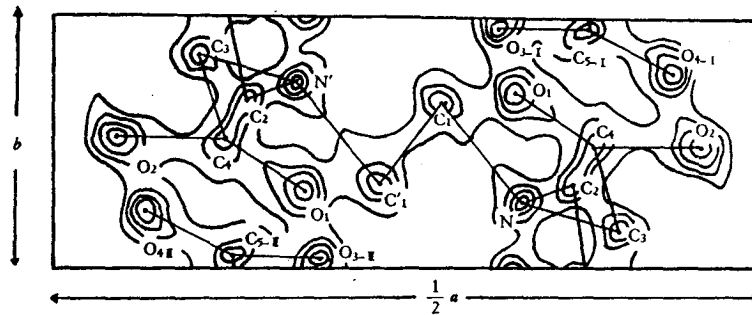


图2 乙二胺四乙酸在(hko)方向的傅立叶投影图,每层等高线表示  $2e/\text{\AA}^3$

从图2中我们可以找出单胞中原子在y轴上的坐标,它们的数据亦列于表1中。

## 结构的讨论

通过上面各原子在单胞中位置的测定,我们可以求出各原子间的键长及相邻两个键间的键角。结果列于表2中。

表2 原子间的键长与键角

键长符号	键长(Å)	键角符号	键角(度)	键长符号	键长(Å)	键角符号	键角(度)
C <sub>1</sub> N	1.57	C <sub>1</sub> NC <sub>2</sub>	118.8	C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.20	O <sub>1</sub> C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	115.3
C <sub>2</sub> N	1.56	C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub>	95.8	C <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1.20	O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	123.2
C <sub>3</sub> N	1.54	C <sub>2</sub> NC <sub>3</sub>	108.8	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1.42	O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	102.5
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.44	NC <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	95.9	C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	1.44	O <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	126.1
C <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	1.20	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	137.0	N'O <sub>1</sub>	2.38	C <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N	95.8
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.33	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	93.2	NO <sub>3</sub>	2.64	C <sub>1</sub> 'C <sub>1</sub> N	93.5

从表 2 可以看出,所有的 C—C 键都比正常的单键 1.54 Å 短一些<sup>[12]</sup>, 具有部份双键

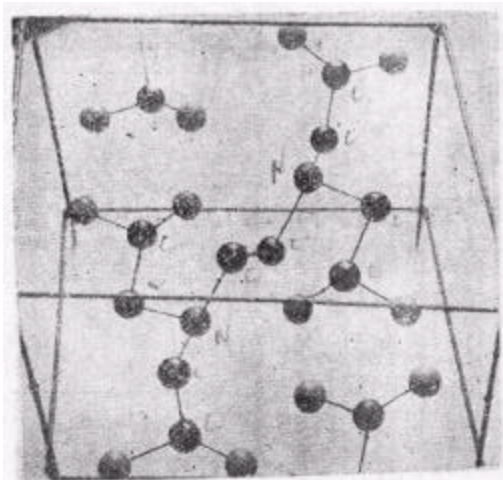


图 3 乙二胺四乙酸结构的立体模型(图中表示的仅四分之一单胞)

图 3 是 E. D. T. A. 的立体模型,从图中可以看到  $C_5-C_2-N-C_1-C'_1-N'$ — $C'_2-C'_3$  成锯齿形排列在一条线上,线的两旁各有一个由五个原子组成的乙氨酸环  $C_1-N-C_3-C_4-O_1$  及  $C'_1-N'-C'_3-C'_4-O'_1$ , 它们落在两个互相平行的平面上。

分子的另外两个羧基与相邻分子的羧基间同样形成了氢键,但由于受到氮原子的影响,  $O_1$  与  $O_{3-I}$  间的氢键被破坏了,变成乙氨酸 (Glycine) 型的氢键,如图 4 所示(图中氢的位置是假设的)。结果原来两个羧基应该在一平面上的结构被扭曲了,  $O_1-O_{3-II}$  间的距离较  $O_2-O_{4-II}$  间的距离要靠近一些。

由于乙氨酸型的氢键的形成,亦引起了这两个羧基的键长与键角的改变,这种改变从表 2 中的数据可以看得出来。最明显的是  $C_5O_3$  与  $C_5O_4$  的键

的性质;而 N—C 键却相反,比一般的要长。所以产生这一结果的原因,应该归诸于 N 原子俘获一个电子的缘故。从电子云密度图中我们可看到,氮原子的电子云密度比原有的七个电子要多,几乎有八个电子的电子云密度的大小。

由于氮原子俘获了羧基上氢原子的电子而呈负电荷,对羧基上的氢离子具有强大的吸引力。致使在  $O_3-N'$  间形成了分子内部的氢键。因此, E. D. T. A. 虽有四个羧基,在化学性质上却只表现出两个羧基的特性,另外两个羧基被氮原子牢牢地束缚住了,这一结果证实了由解离常数的测定所引起的猜测<sup>[13]</sup>。

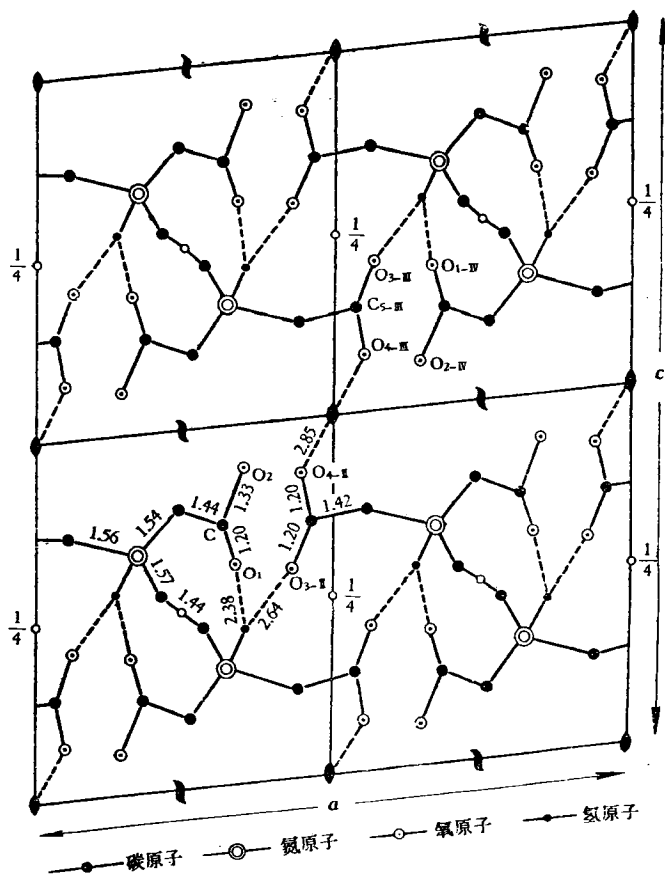


图 4 乙二胺四乙酸结构的表示



