

cis-[PtDMBA(CICH₂CO₂)₂] 晶体双相角 结构不变量的符号分布*

郭东耀 郭石杉

吉林大学理论化学研究所, 长春, 130023

1989年7月27日收到

本文计算了 cis-[PtDMBA (CICH₂CO₂)₂] 晶体的双相角结构不变量 $\phi_2 = \varphi_H + \varphi_{\bar{H}}$, 统计了其值为负时 ϕ_2 随 $|E|$ 的分布情况. 对该晶体的计算结果表明, 对于具有实际意义的较大 $|E|$ 值的 ϕ_2 , 都能用 Hauptman 概率式给出可靠的符号估计. 五个柯卡因及其衍生物晶体的结果也支持这一结论.

PACC: 6150E; 6470; 6300; 6460

一、引 言

正常衍射的 Friedel 定理指出双相角结构不变量 $\phi_2 = \varphi_H + \varphi_{\bar{H}} = 0$. 晶体含有反常散射效应的原子时, Friedel 定理破坏, 这时 ϕ_2 的符号及数值可提供相角信息. Hauptman 首先用一级比邻理论得到 ϕ_2 的概率估计式^[1],

$$\phi_2 = \varphi_H + \varphi_{\bar{H}} \approx -\xi, \quad (1)$$

式中 φ 是结构因子的相角; ξ 由下列各式定义:

$$x \cos \xi = C_H, \quad x \sin \xi = -S_H, \quad (2)$$

$$C_H = \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2 \cos 2\delta_{jH}, \quad S_H = \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2 \sin 2\delta_{jH}, \quad (3)$$

$$f_{jH} = f_{j\bar{H}} = |f_{jH}| \exp(i\delta_{jH}), \quad (4)$$

$$\alpha = \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2,$$

f_{jH} 是原子散射因子, N 是晶胞内原子总数.

对于任何未知结构, 只要知道了化学组成就可以计算 ξ , 因而就可以估计 ϕ_2 . 所以 Hauptman 认为这一结论是出乎意料的. 另一位著名晶体学家 Giacovazzo 在 1983 年给出同样的公式, 从而在理论上支持了 Hauptman 的工作^[2]. Fortier 在 1986 年讨论了这一工作, 她正确地指出(1)式在实践中恒给出正值, 也指出真实的 ϕ_2 可能是正也可能是负. 因此, 她对(1)式能否给出 ϕ_2 的准确估计, 甚至能否预言其符号提出疑问^[3].

* 国家自然科学基金资助的课题.

Fortier 提出的问题十分重要,它关系到这一理论是否可以或怎样才可以应用于实践的问题。作者认为这个问题最好是用充分的结构数据来回答。所以,1986 年以来作者同 Hauptman 合作,从结构数据的计算入手,初步地做了如下三方面工作,并给出结论:

1. (1)式不是代数关系式,但它能够反映实际结构的概率统计性质^[4]。
2. 对于 $|E|$ 较大的单个 ϕ_2 ,尤其是其符号,可能做出可靠性较高的估计^[5]。
3. 双相角结构不变量 ϕ_2 的几何意义表明,(1)式有可能与 Harker 作图法相结合^[6]。

上述工作启发作者认识到 ϕ_2 的统计分布,首先是 ϕ_2 符号的统计分布具有实际意义。由于在 Harker 作图法中,相角双解的判别只用到 ϕ_2 的符号,所以本文专门讨论一个典型小结构晶体 $\text{cis-}[\text{PtDMBA}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2]$ 的 ϕ_2 符号随 $|E|$ 的分布。

二、计算方法

选择 $\text{cis-}[\text{PtDMBA}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2]$ 为计算的对象,不只是由于它是作者参与确定的一个抗癌药结构^[7],它还具有典型的晶体学性质。它属常见的 $P2_12_12_1$ 空间群,全晶胞含有 8 个具有强反常散射效应的原子,和另含 16 个 Cl, 32 个 O, 16 个 N 和 80 个 C 原子。它是一个适于计算 ϕ_2 符号分布的中等小分子结构。它与我们过去常用的柯卡因甲基碘化物的明显不同是独立区内的具有反常散射效应的原子数目大于 1。

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)

原子	x	y	z	原子	x	y	z
Pt(A)	2887(2)	4954(1)	1544(1)	Pt(B)	7840(2)	4669(1)	1535(1)
O(A1)	1349(24)	4809(11)	2188(11)	O(B1)	6256(28)	4817(13)	2208(12)
O(A2)	3239(26)	3819(15)	1809(12)	O(B2)	7934(28)	5879(12)	1687(12)
O(A3)	1176(25)	6065(12)	2626(12)	O(B3)	6730(34)	3663(17)	2779(16)
O(A4)	4627(25)	3386(12)	1002(9)	O(B4)	9668(29)	6212(17)	905(14)
N(A1)	2573(24)	6059(19)	1240(16)	N(B1)	7731(17)	3463(12)	1435(11)
N(A2)	4455(30)	5047(9)	894(10)	N(B2)	9310(29)	4465(9)	904(12)
C(A1)	3670(4)	6432(1)	843(2)	C(B1)	8848(3)	3080(2)	1058(2)
C(A2)	4326(2)	5767(2)	452(1)	C(B2)	9240(11)	3688(11)	532(7)
C(A3)	4777(20)	6759(23)	1332(17)	C(B3)	8329(46)	2231(13)	742(2)
C(A4)	3376(34)	5536(27)	-148(15)	C(B4)	8148(27)	3805(22)	-34(14)
C(A5)	3115(41)	7160(19)	422(19)	C(B5)	9918(27)	2983(18)	1637(13)
C(A6)	5680(19)	6005(24)	107(17)	C(B6)	10525(26)	3529(20)	178(21)
C(A7)	840(26)	5309(14)	2575(14)	C(B7)	6318(46)	4284(31)	2712(22)
C(A8)	3928(39)	3304(14)	1542(23)	C(P8)	8837(45)	6414(28)	1390(20)
C(A9)	-167(30)	4912(21)	3101(15)	C(E9)	5236(60)	4632(36)	3257(39)
C(A10)	4041(39)	2464(12)	1928(18)	C(E0)	8706(40)	7241(18)	1711(25)
Cl(A1)	-1042(13)	5747(6)	3569(7)	Cl(B1)	4970(22)	4118(9)	3965(7)
Cl(A2)	5445(11)	1838(6)	1705(6)	Cl(B2)	-162(12)	2827(5)	3506(6)

这项工作计算量不大,但要求具有一定通用性,所以编写了 FORTRAN 77 通用程序,并在 IBM 微机上实现计算。

首先利用表 1 给出的原子坐标参数,《国际表第四卷》给出的原子散射因子 9 系数及反常校正项 $\Delta f'$ 和 $\Delta f''$, 计算出 $|E| \geq 0.3$ 的 1000 个 Friedel 对的 $|E_H|$, $|E_{\bar{H}}|$, φ_H , $\varphi_{\bar{H}}$ 和 $\varphi_H + \varphi_{\bar{H}}$.

计算中未引入误差参数,也没有任何非氢原子的反常散射. 所以,计算是属于无误差类型的.

其次,利用结构因子类型定理删除实型 Friedel 对的全部数据^[8],因为它们不适于讨论 φ_2 问题.

然后把计算结果按 $|E|$ 由大到小排队,以便观察 ϕ_2 符号随 $|E|$ 的分布.

然后按每 200 个 Friedel 对为一组,对 ϕ_2 为负值者进行统计. 它表示这种 φ_2 与 Hauptman 的(1)式的估计符号相反. 统计的结果将反映(1)式的可靠性随 $|E|$ 的变化情况.

三、结果与结论

对 $\text{cis-}[\text{PtDMBA}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2]$ 晶体分别用 CrK_α , CuK_α 和 MoK_α 做了 ϕ_2 符号分布计算,结果列于表 2,其中 M 代表 ϕ_2 取负值的 Friedel 对数目.

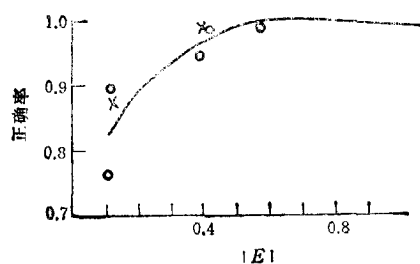
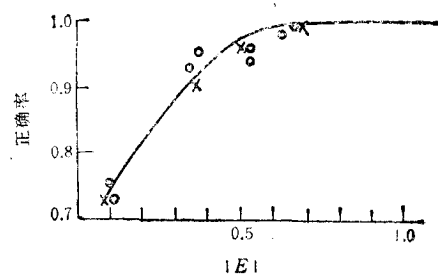
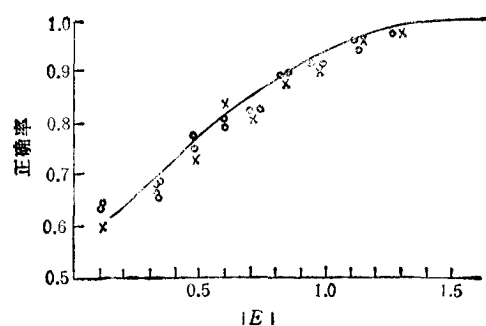
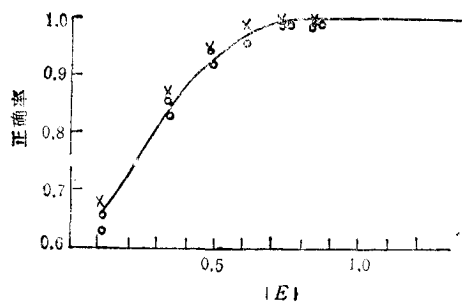
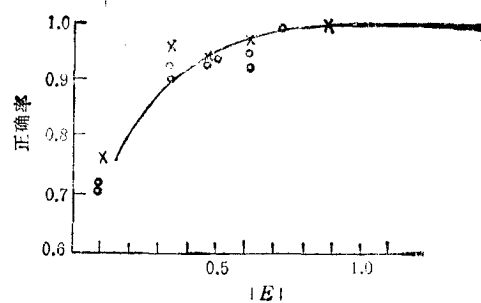
表 2 ϕ_2 符号随 $|E|$ 的分布

No. 1—2	CrK_α		CuK_α		MoK_α	
	$ E $	M	$ E $	M	$ E $	M
1—200	>1.35	0	>1.34	0	>1.36	0
201—400	1.35—1.03	0	1.34—1.03	0	1.36—1.03	0
401—600	1.03—0.78	0	1.03—0.78	0	1.03—0.78	0
601—800	0.78—0.53	1	0.78—0.52	1	0.78—0.53	2
801—1000	0.53—0.30	1	0.52—0.30	2	0.53—0.30	6

表 2 中的计算结果表明,在 $|E|$ 大于 0.78 时,所有 600 个 ϕ_2 均取正值. 当 $|E|$ 比较小时,才出现少量 ϕ_2 取负值的情况, CrK_α 在 $0.3 < |E| < 0.78$ 的 400 个 ϕ_2 只有两个取负值, CuK_α 和 MoK_α 也只分别是 3 和 8.

上述结果明确地显示出, ϕ_2 的符号倾向于正值, Hauptman 的概率公式(1)可以给出相当可靠的符号判断, $|E|$ 越大,判断越准确. 但表 2 给出的结果如此之好,是作者未预料到的,这可能是由于这个结构含有多个反常散射很强的 Pt 原子所致.

为进一步探讨具有反常散射效应的原子种类对 ϕ_2 符号分布的影响,另外又做了一系列对比计算. 用 3 种波长: CrK_α , CuK_α 和 MoK_α , 对 5 个晶体(同晶置换系列): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{F}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Cl}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Br}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{I}$ (柯卡因及其衍生物),作了共 15 组上节所描述的 ϕ_2 符号分布计算. 这些结果分别示于图 1 至图 5 中. 对于每种晶体有 3 种不同波长的数据,均示于同一张图上,其中“×”代表 MoK_α , “○”代表 CuK_α , “●”代表 CrK_α , 横坐标表示 $|E|$, 纵坐标表示用 Hauptman 公式(1)估计 ϕ_2 符号时的正确率(它定义为在分段统计时 ϕ_2 的真实符号为正值者占总数的百分比).

图1 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{I}$ 的 ψ_2 符号估计正确率分布图2 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{Br}$ 的 ψ_2 符号估计正确率分布图3 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{Cl}$ 的 ψ_2 符号估计正确率分布图4 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{F}$ 的 ψ_2 符号估计正确率分布图5 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_4$ 的 ψ_2 符号估计正确率分布

从上述小分子结构的计算,可以引出一些与 Hauptman 理论一致的经验规律:

1. 当 $|E|$ 比较大时,概率符号可以很准确地代表真实符号。
2. 随着 $|E|$ 的变小(如 $|E| < 0.8$),概率符号的正确率下降。但总的来说,错误符号的比例不算很高。
3. 具有反常散射效应的原子种类对分布有明显影响,而波长的影响并不显著。

张钢在计算中曾给予许多帮助,谨此致谢。

- [1] H. Hauptman, *Acta Cryst.*, **A38**(1982), 623.
- [2] C. Giacovazzo, *Acta Cryst.*, **A39** (1983), 585.
- [3] J. Fortier, M. E. Fraser and N.J. Moore, *Acta Cryst.*, **A42** (1986), 149.
- [4] 郭东耀, 科学通报, **34**(1989), 718.
- [5] 郭东耀, H. Hauptman, 科学通报, **23**(1987), 1791.
- [6] 郭东耀, H. Hauptman, Mol. Struct. Inter. Symp. Beijing. (1986), pp. 197—198.
- [7] 曲筠、唐雯霞、戴安邦、王凤山、郭东耀, 化学学报, **43**(1985), 507.
- [8] 郭东耀、刘永盛, 科学通报, **28**(1983), 351.

SIGN DISTRIBUTION OF TWO-PHASE STRUCTURE INVARIANTS FOR THE CRYSTAL $\text{cis-[PtDMBA(CICH}_2\text{CO}_2)_2]$

GUO DONG-YAO GUO SHI-SHAN

Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023

(Received 27 July 1989)

ABSTRACT

The two-phase structure invariants for the crystal, $\phi_2 = \varphi_H + \varphi_H^*$, are calculated, and the statistical distribution of negative Ψ_2 with $|E|$ is obtained. The results for this crystal show that Hauptman's probabilistic formula⁽¹⁾ (1) may reliably determine the signs of Ψ_2 as long as their $|E|$ values are not too small in practical use. The computational results for other 5 crystals, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ and its derivatives, also support the above conclusion.

PACC: 6150E; 6470; 6300; 6460