

粉末与单晶 X-射线衍射对比解析灰黄霉素晶体结构

潘晴晴, 郭萍, 段炯, 承强, 李晖*

四川大学化学工程学院, 成都 610065

* 联系人, E-mail: lihuilab@sina.com

粉末与单晶 X-射线衍射是解析物质晶体结构的两种重要技术, 其中单晶 X-射线衍射通常被认为是解析物质晶体结构的权威方法, 但是, 对于很多物质而言, 其符合单晶 X-射线衍射尺寸和稳定性要求的单晶体难以获得. 粉末 X-射线衍射解析物质晶体结构可突破单晶培养的制约, 已经开始得到学术界的认可和重视, 逐步成为单晶衍射技术有效的补充和拓展.

灰黄霉素 ($C_{17}H_{17}ClO_6$) 具有刚性结构(图 1), 在二甲亚砜中极易形成块状透明的高质量单晶体, 有利于衍射晶体结构解析研究. 以灰黄霉素为研究对象, 收集了剑桥晶体学数据库已公开的 3 组灰黄霉素单晶解析数据(代码分别为 GRISFL, GRISFL02 和 GRISFL03), 用自行培养的晶体进行了粉末和单晶 X-射线衍射实验, 解析其晶体结构, 对两种技术解析晶体结构的主要过程(指标化、结构解决和精修)进行了详细对比分析.

由粉末衍射实验所得的晶胞参数为 $\alpha=90.0^\circ$, $a=b=8.9757 \text{ \AA}$, $c=19.9345 \text{ \AA}$, $V=1605.99 \text{ \AA}^3$; 由单晶衍射实验所得的晶胞参数为 $\alpha=90.0^\circ$, $a=b=8.9714 \text{ \AA}$, $c=19.8848 \text{ \AA}$, $V=1600.46 \text{ \AA}^3$. 剑桥晶体学数据库公开的灰黄霉素晶体结构解析结果分别为 $\alpha=90.0^\circ$, $a=b=8.962 \text{ \AA}$,

$c=19.895 \text{ \AA}$, $V=1597.92 \text{ \AA}^3$ (GRISFL); $\alpha=90.0^\circ$, $a=b=8.967 \text{ \AA}$, $c=19.904 \text{ \AA}$, $V=1600.23 \text{ \AA}^3$ (GRISFL02); $\alpha=90.0^\circ$, $a=b=8.969 \text{ \AA}$, $c=19.951 \text{ \AA}$, $V=1604.92 \text{ \AA}^3$ (GRISFL03). 以 4 组单晶衍射数据的统计均值为基准比较晶胞参数, 各单晶衍射所得 a , c , V 的最大相对偏差分别为 0.06%, 0.21% 和 0.25%, 粉末衍射所得 a , c , V 的最大相对偏差分别为 0.10%, 0.13% 和 0.32%. 在晶胞参数分析的基础上, 详细对比分析了粉末与单晶 X-射线衍射技术所得灰黄霉素键长、键角的差异. 其中, 粉末衍射所得键长与所有已知单晶衍射所得键长的最大相对偏差为 2.49%, 键角的最大相对偏差为 4.19%, 均发生在灰黄霉素五元环中的羰基相连部位, 而苯环键长、键角的单晶-粉末测定最大相对

偏差分别为 1.66% 和 3.01%, 取代环己烯环键长、键角的单晶-粉末测定最大相对偏差分别为 1.87% 和 2.39%.

从以上数据可以看出, 两种衍射技术解析灰黄霉素晶体结构所得的晶胞参数一致, 分子中键长、键角的测定基本吻合. 就本实验结果而言, 少数部位键长、键角测定的较大偏差应该来源于当前使用的 Rietveld 精修模块中限制性精修功能稍弱, 将在后续研究中予以改进.

由粉末与单晶衍射解析灰黄霉素晶体结构的精度及主要过程分析可知, 随着实验室粉末衍射技术的改进和计算方法的提高, 粉末衍射作为单晶衍射强有力的辅助工具, 可在有机小分子晶体结构表征领域进行应用推广.

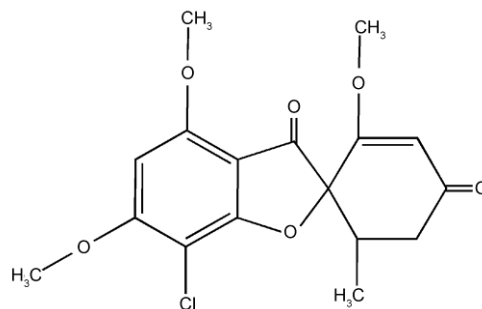


图 1 灰黄霉素分子结构