

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

MICROSCOPSKO I STRUKTURNO ISTRAŽIVANJE
NEKIH STEROIDA

D I P L O M S K I R A D

Krnajački Belovljev Ljiljana

Novi Sad, 1987. g.

Ovim putem se zahvaljujem prof.dr.
Beli Ribaru, koji je kao mentor ovog rada
neprekidno pratio njegova izradu i nes-
bitno mi pomagao u rešavanju niza proble-
ma na koje sam tokom izrade nailazila.

S A D R Ž A J

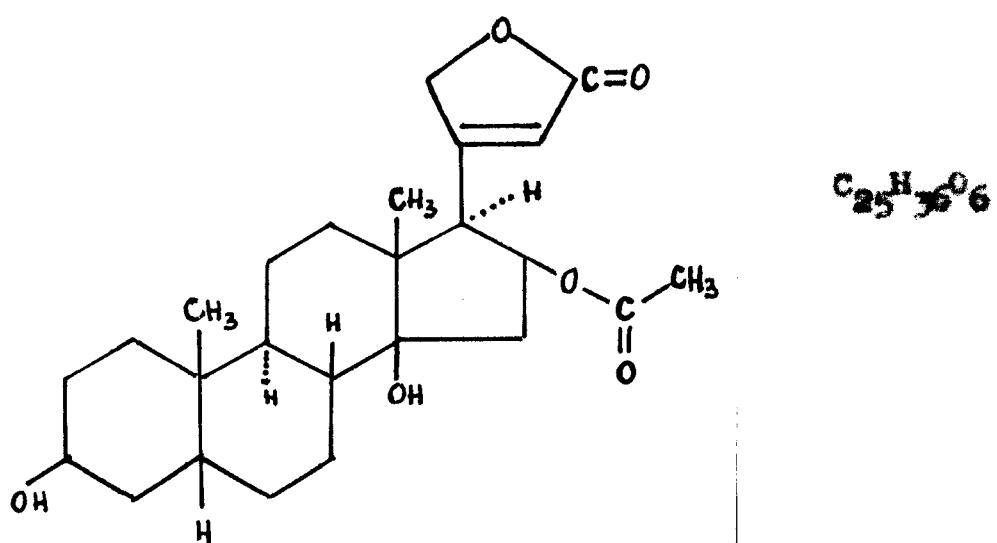
I	UVOD	1
II	TEORIJSKI DEO.....	4
	2.1. Uvod.....	4
	2.2. Difrakcija X-izlaza na kristalnoj rešetki....	5
	2.3. Bragova jednačina.....	7
	2.4. Određivanje perioda elementarne delije....	9
	2.5. Konformacija molekula.....	12
	2.6. Rešavanje kristalnih struktura - Direktne metode -.....	13
III	EKSPERIMENTALNI DEO.....	14
	3.1. Uvod.....	14
	3.2. Eksperimentalne difrakcijske metode.....	14
	3.3. Bežične komore.....	14
	3.4. Kristalna i molekularna struktura Glicandrigmina - C ₂₅ H ₃₆ O ₆	19
	3.4.1. Određivanje perioda i monoklin- slog ugla.....	19
	3.4.2. Određivanje gustine kristala.....	26
	3.4.3. Određivanje broja molekula po elementarnej deliji.....	29
	3.5. Rešavanje strukture.....	30
	3.6. Kristalna i molekularna struktura teleocinotufagina - C ₂₄ H ₃₄ O ₅	30
	3.6.1. Određivanje perioda.....	30
	3.7. Rešavanje strukture.....	32
IV	ZAKLJUČAK.....	42
	LITERATURA.....	45

I U V O D

U ovom radu su određeni kristalografski podaci oleandrigenina i telocinobufagina, i opisano je rešavanje kristalne strukture telocinobufagina. Oleandrigenin je izdvojen iz Kući kineske Kete krastače CH'AN SU i spada u otrove, isto kao i telocinobufagin.

Oni imaju sledeću strukturu i bruto formulu

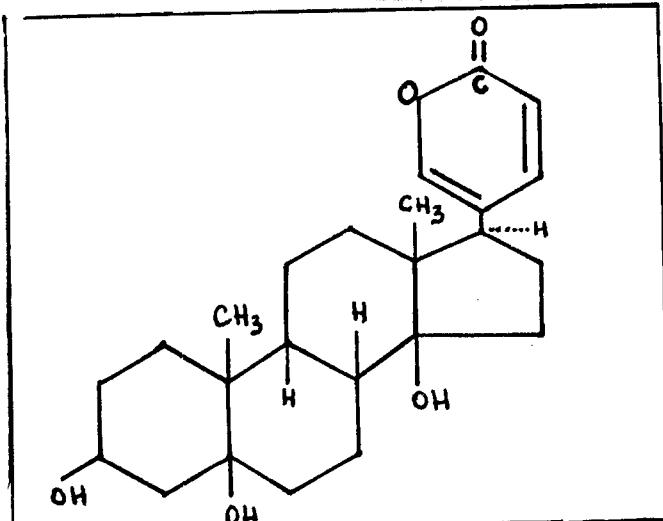
OLEANDRIGENIN



Struktura formula

Bruto formula

TELOCIMOSUPACIN

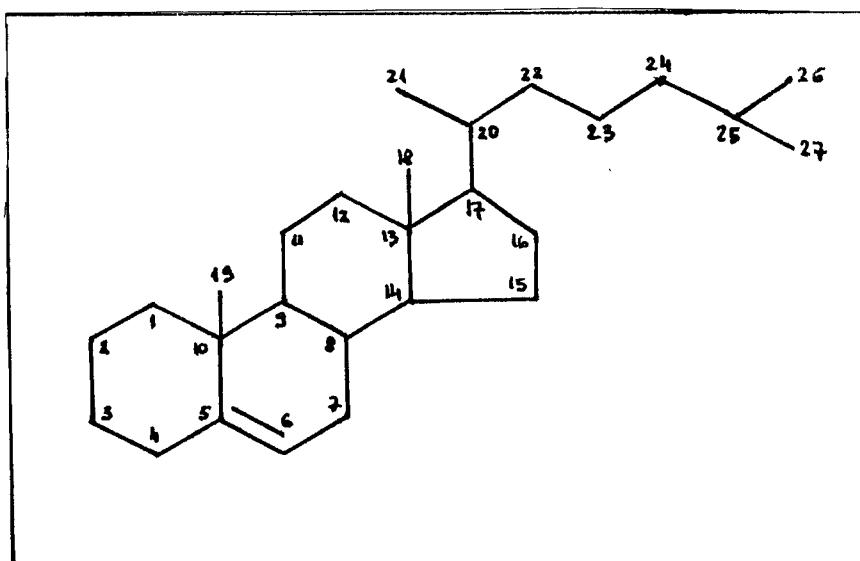


Strukturska formula

C₂₄H₃₄O₅

Bruto formula

Steroidi se mogu definisati kao jedinjenja koja sadrže prstenasti sistem sličan onome koji se nalazi u holesterolu.



Holesterol

U grupu steroida spadaju: steroli, žućne kiseline, steroidni sapogeni, polni hormoni, mineralni steroidi, srčani aglikoni i otrovi Baba kraštača.

Najvećiji steroli su slijedeći:

- Sigmasterol je jedan od najmanje poznat sterola, koji se nalaze u ulju pčeničnih klica.
- Ergosterol se izdvaja iz kvasca. U svjetljem ultraljubičastom svjetlošću prolazi u brojne produkte, od kojih je jedan kaliferol ili vitamin D₂. Vitamin D kontrolira količinu i odnose kalijuma i fosfora u krvi.

Žučne kiseline imaju zadatak da deluju kao emulgatori masti, pa zato ubrzavaju hidratisnu i apsorpciju masti iz organa za varanje.

Steroidni sapogenini se upotrebljavaju kao polazne sirovine sirovine u sintezi polnih hormona.

Polni hormoni su supstance koje su odgovorne za polne karakteristike i polne procese u životinjskom organizmu. Jedan od važnih adrenalnih steroida je kortizol koji je deletveren kod lečenja raznih oboljenja, a naročito kod reusatake upale zglobova.

Srčani glikozidi imaju vrlo specifično i snakno delovanje na srđane mišiće. Glikozidi iz Digitalis purpurea i Digitalis lanata upotrebljavaju se u malim dozama za stimulisanje srca i predstavljaju najvažnija lekovita sredstva u lečenju srčanih bolesti. Glikozidi iz Urginea maritima (morski luk) i otrovi Kambodža krestaća imaju slično delovanje.

Ispitivani kristali su interesantni sa praktičnog stanaovišta, jer ulaze u sastav kardiotonika.

II TEORIJSKI DEO

2.1. Uvod

Krajem XIX. veka, Rentgen (Röntgen) je 1895 god. proučavajući preljenje kroz razredjene gasove (10^{-3} tor) otkrio zrake novog tipa, koji su imali elezder ^{osobine} veliku, do tada nešto-đenu proiznu moć, ionizacione dejstvo, fotohemijasko dejstvo, i niznivali su luminescenciju, itd. Da se im je naziv X - zraci, koji se u čast Rentgenu nazivaju rentgenski zraci.

Daljim izučavanjem utvrđeno je da su X-zraci elektromagnetne prirode, kao i svetlosni zraci.

Zahvaljujući Šinjenici da imaju vrlo kratke talasne dužine, od 10^{-8} - $0,01$ nm, Laue je 1912 god. pretpostavio da bi pogodna difrakciona rešetka za X-zrake mogao biti kristalni slijum u kome se rasejavajući centri (atomi) nalaze na rastojanju koja se mogu uporediti sa talasnom dužinom X-zraka.

Na ovaj način je uspeo da eksperimentalno demonstriše difrakciju rentgenskih zraka na kristalima, a s tim tim je potvrdio i njihovu talasnu prirodu.

Pri irih i Kipling su načinili istorijski snimak difrakcije X-zraka na kristalu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nešto kasnije Ewald je dao objašnjenje o postizanju elektromagnetsnih talasa u kristalima.

Takođe 1912. g. Bragg je uspeo na osnovu difrakcione slike dobijene na kristalima NaCl da odredi pravilan raspored atoma u elementarnej celiji. On se rukovodio idejom da se iz difrakcione slike X-zraka, poznate talasne dužine, može odrediti kristalna struktura supstance na kojoj se rentgensko zračenje difraktovalo. Tako je u jednom kratkom vremenskom periodu uspešno potvrđena talasna priroda rentgenskih zraka i demonstrirana neštošest njihovog korišćenja za određivanje kristalne strukture materijala.

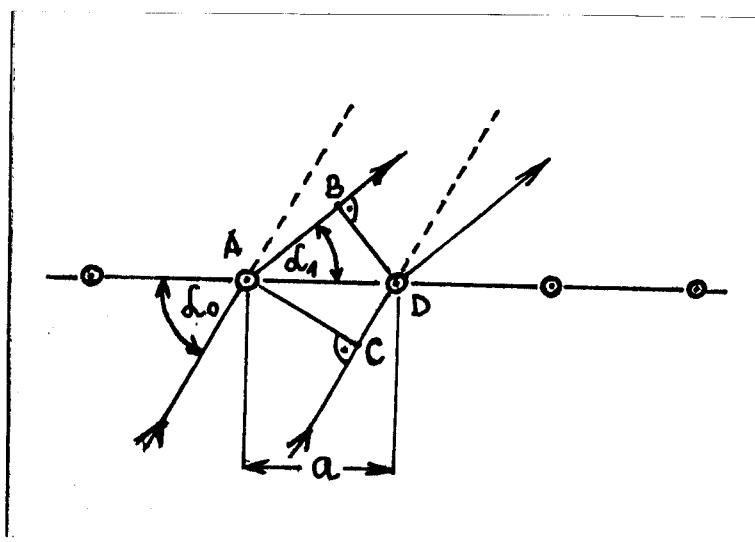
2.2. Difrakcija X-zraka na kristalnoj rešetki

Po Hajovoj (Hally-ovoj) teoriji kristal se sastoji od poliedarskih molekula koji se stave jedna na drugi i tako sačinjavaju veliki kristal. Wollaston je 1813. g. predložio da se poliedarski molekuli nazvane leptene, odnosno tačkama. Kao rezultat ove postavke stvorena je nova predstava kristalu, tj. dobijena je kristalna rešetka.

Dakle, kristalna rešetka predstavlja jedno beskonačno periodično prostornstvo, dok prostorna raspodjela atoma (jona) u kristalu predstavlja strukturu kristala.

S obzirom da su razmici između identičnih tečaka u kristalnoj rešetki, tj. parametar niza, veća veličina talasne duljine X-zraka, može doći do difrakcije X-zraka na kristalu koju je 1912. g. otkorio Max von Laue.

Poumatrajmo jedan niz atoma sa određenim translacijskim periodom a i neka se na njega usmeri snop paralelnih monohromatskih X-zraka talasne duljine λ .



Crtelj 1.

U opštem slučaju front talasa i niz ne moraju biti paralelni. Prema tome neka smjer X-graka pada na niz pod ugлом \angle_0 , a neka difrakcionii talas n-tog reda zaklapa sa nizom ugao \angle_1 .

Da bi se ponovo uspostavio front posle difrakcije, talas koji je udario u tačku A mora proći put \overline{AB} , a talas iz tačke C mora stići u tačku D, tj. proći put \overline{CD} . Putna razlika između ovih dva talasa, kao što se vidi sa ortogonalnoj mreži, je

$$AS = \overline{AB} - \overline{CD}$$

Na osnovu trigonometrijskih relacija može se pokazati da je

$$\overline{AB} = a \cos \angle_1$$

$$\overline{CD} = a \cos \angle_0$$

prema tome

$$\Delta S = a (\cos \angle_1 - \cos \angle_0)$$

Da bi interferencija bila pozitivna, tj. da se superponirani talasi maksimalno pojačavaju, putna razlika ΔS mora biti jednaka celičbrojnom višinu talasne duljine

$$\Delta S = n\lambda,$$

i tada je n celi broj; prema tome je

$$a (\cos \angle_1 - \cos \angle_0) = n\lambda$$

Ovaj izvedeni Lame-ov uslov za pozitivnu interferenciju na čvernom nizu može se uopštiti na trodimenzionalan prostor. Tada je

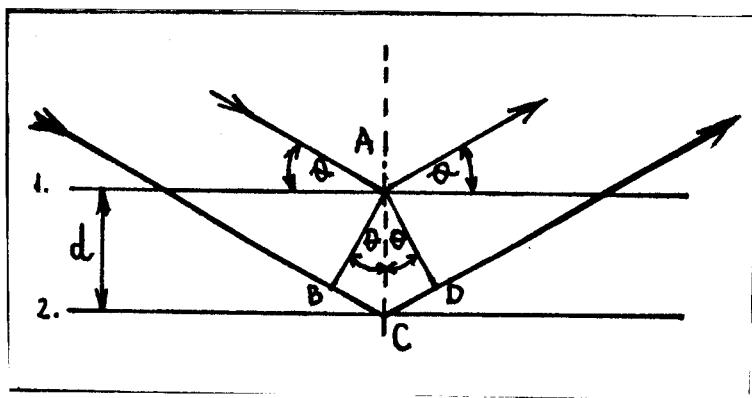
$$\left. \begin{array}{l} a (\cos \angle_1 - \cos \angle_{01}) = n\lambda \\ b (\cos \angle_2 - \cos \angle_{02}) = p\lambda \\ c (\cos \angle_3 - \cos \angle_{03}) = q\lambda \end{array} \right\} (2.2.1)$$

gde su a , b i c periode u prve tri kristalografske osi; α_{ij} ($i = 1, 2, 3$) su uglovi koje zatvara upadni snop sa odgovarajućim nismom; α_i ($i = 1, 2, 3$) su uglovi koje zatvara difrakcionni talas sa odgovarajućim nismom; n , p i q su celli brojevi.

Ove jednačine (2.2.1) se nazivaju Laueove jednačine. Geometrijska interpretacija ove tri jednačine su tri familije komaza. Šije se one poklapaju sa prve tri perioda refleksa a , b i c . Kada su komazi razmaknuti, tj. kada se ne poklapaju i ne dodiruju, interferencija je negativna i nema difrakciju, pa se maksimalna interferencija postiže samo dok njihove zajedničke investice.

2.3. Bragg-ova jednačina

Trećavajući difrakciju X-zraka na kristalnoj rešetki, otac i sin Bragg su izveli zaključak da se difrakcija na nizovima mali svesti na zakone refleksije, koji su mnogo preostali. Drugim rečima, difrakcione pojave na kristalima se mogu posmatrati kao refleksija X-zraka na niza paralelnih mrežnih ravnih. Može se investi ualev pod kojim de se reflektovati rentgenski zraci sa paralelnih mrežnih ravnih koje se nalaze na međusobnom rastojanju d .



Crtaj 2.

Poumatrajmo dve susedne mrežne ravni (indeksi $(h \ k \ l)$) na rastojanju d . Na njih poda snop X-zraka pod Brag-ovim uglem θ .

Tada će izmedju zraka koji se "reflektovao" na prvoj ravni i zraka koji se "reflektovao" na drugoj ravni postojati putna razlika

$$\Delta S = \overline{BC} + \overline{CD} = 2 \overline{BC}$$

na crtežu br. 2. se vidi da je

$$\sin \Theta = \frac{\overline{BC}}{d}$$

$$\overline{BC} = d \sin \Theta$$

odnosno

$$\Delta S = 2d \sin \Theta.$$

Ako je putna razlika jednaka elektrojnom (n) umnošku talasne duljine λ , imamo pozitivnu interferenciju.

$$\Delta S = n \lambda$$

Dakle, dobije se jednačina

$$n \lambda = 2d \sin \Theta$$

koja predstavlja Bragg-ov zakon selektivne refleksije X - zraka na srednjoj ravni.

Znaji da će se javiti refleksi samo ako je ispunjen ovaj ugovor.

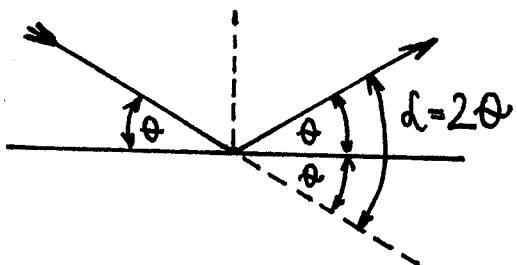
Ako je $n = 1$ to je difraktovani talas prvog reda, ako je $n = 2$ - drugog reda, itd.

Ugao pod kojim se dobija refleksi dat je izrazom

$$\Theta = \arcsin \frac{n \lambda}{2d}$$

Is ovog sledi da se za manje vrijednosti rastojanja d dobije veliki ugao difrakcije, a za velika međurezavrska rastojanja (kрупни молекули, велике елементарне ћелије, itd.) se dobije mali ugao difrakcije.

Treba da se razgovara da je mogući ugao zračenja



CRTEZ 3.

difraktnog uguta $d = 2 \cdot \theta$

Ako Bragg-ova jednačina napišemo u obliku:

$$2 \sin \theta = \frac{n\lambda}{d}$$

i znajući da je maksimalna vrednost sinusne funkcije jedan, na datu talazu duljine javlja se samo refleksi koji zadovoljavaju uslov

$$\frac{n\lambda}{d} \leq 2$$

Braggova jednačina nam čini da dođijemo strogo monohromatskog zračenja. Međutim, kada snop X-zrača pada na neku nečiju ravnu kristala, reflektovane su samo X-zraci određene tačkom duljine λ , koja zadovoljava Braggovu jednačinu $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Ovaj princip se primenjuje kod kristalnog monohromatora.

2.4. Određivanje perioda elementarne delije

Elementarna delija je najmanji deo prostora koji se ponavlja periodično kroz kristal, pri periodičnoj translaciji duž kristalografskih osa.

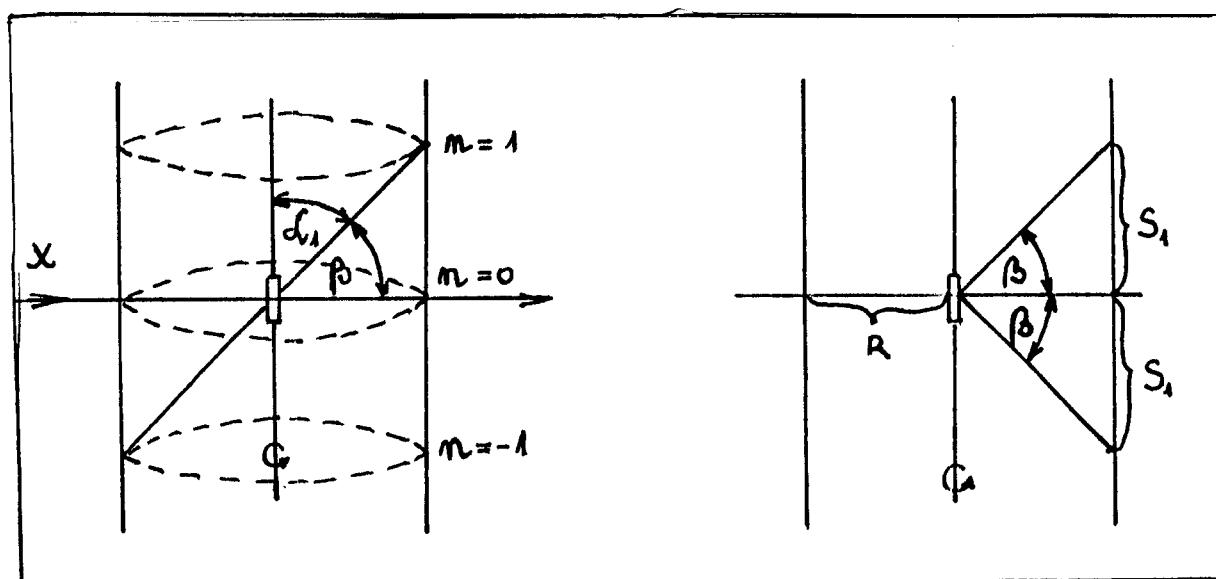
Za određivanje parametara elementarne delije kristalne difrakcione snimke monokristala.

Uzmite se jedan lepo rasvijeten monokristal. Pusti se da na njega padne snop monohromatskog zračenja. Kristal neće biti

tako orijentisan da je pravac X-akse normalan na jednu od osa koja će ujedno biti osa obrtanja kristala i osa kamere.

Ako se takav kristal opkoli cilindričnom kamrom u kojoj se nalazi film, dobije se na filmu niz tačaka poveđanih po pravim linijama. Ova linija koja sadrži i sniju direktnog zračka predstavlja multz slojnu liniju; prva linija gore i dole dešnje je prva slojna linija; druga linija na podjednakom rastojanju gore i dole od multe slojne linije predstavlja drugu slojnu liniju, itd.

Iz razmatra slojnih linija se može odrediti parametar osi oko kojo se vrši rotacija kristala.



Slika 4.

Razmotrimo sada jednu od Laueovih jednačina (2.2.1.), na primer prvu, za slučaj kada je osa obrtanja paralelna a osi kristala i rendgenski zraci su normalni na osu kristala koja se počinjaju sa osom kamere.

$$\text{Tada je } d_0 = 90^\circ, \text{ a}$$

$$n\lambda = a(\cos d_1 - \cos 90^\circ)$$

$$a = \frac{n\lambda}{\cos d_1} \quad (2.2.2.)$$

Ugao \angle_1 je u stvari ugao izmedju svakog kojih prave iznenajmanja na prvoj slojnoj liniji i oso kristala

$$\beta = 90^\circ - \angle_1$$

$$\cos \angle_1 = \sin \beta$$

$$\angle_1 = 90^\circ - \beta$$

$$\tan \beta = \frac{a_1}{n}$$

$$a = \frac{n \lambda}{\sin \beta}$$

Radi tehnijeg merenja mogu se maziti rastojanja izmedju prve slojne linije ispred i ispred malte. To rastojanje je $2a_1$, a $2n$ je predušik komore.

$$\tan \beta = \frac{2a_1}{2n} \Rightarrow \beta = \arctan \frac{2a_1}{2n}$$

Im Lameovog uniova (2.2.2.)

$$a = \frac{n \lambda}{\cos \angle_1} = \frac{n \lambda}{\sin \beta}$$

$$a = \frac{n \lambda}{\sin(\arctan \frac{2a_1}{2n})}$$

Na ovaj način se dobije izraz za izračunavanje parametra ose a.

Analogni obrazci se dobiju i za b i c ose kristala.

$$b = \frac{n \lambda}{\sin(\arctan \frac{2a_2}{2n})}$$

$$c = \frac{n \lambda}{\sin(\arctan \frac{2a_3}{2n})}$$

Za vrednosti S_i ($i = 1, 2, 3$) se uzimaju one vrednosti koje su izmerene između odgovarajućih linija na filmu, koji je snimljen oko odgovarajuće ose. Osi je prečnik kamere.

2.5. Konformacija molekula

Postojanje dva ili više jedinjenja koja imaju isti broj i iste vrste atoma, kao i istu molekularnu težinu, nazivamo izomerijom. Izomeri imaju isti sastav i prikazuje se istim molekularnim formulama. Najopštija grupa je strukturalna izomerija, jer se pretpostavlja da razlike između ovih izomera potiču iz različitih načina međusobnog vezivanja atoma.

Raspored kojim se atomi međusobno povezani, naziva se konstitucijom jedinjenja i prikazuje se strukturalnom formulom. Potrebno je pretpostaviti različit raspored atoma u prostoru, jer postoje izomeri koji imaju iste strukturalne formule. Taj fenomen je poznat kao stereoisomerija.

Prosterni raspored atoma označava se kao konfiguracija molekula. Molekuli koji imaju istu strukturu i konfiguraciju, zbog slobodne rotacije oko jednostručnih veza mogu poprimiti različite oblike u prostoru. Poslednji oblik koji molekuli poprime naziva se konformacijom.

Dakle, postoji mogućnost javljanja stereoisomera koji se razlikuju samo po njihovom unutrašnjem rotacionom rasporedu, tj. njihovoj konformaciji. Razlike između konformacija i konfiguracija najlakše se vidi po tome, što je da bi se promenila konformacija, potrebna samo rotacija oko jednostručne veze, dok, da bi se promenila konfiguracija, treba srušiti vezu i ponovo je stvoriti da bi se dobilo novo jedinjenje.

Za molekule koji se međusobno razlikuju poseduju rotacionog ili konformacijskog rasporeda kaže se da su konformacijski izomeri ili konformeri.

Tu vremenu izomerizmu su proučavali hemičari od 1935 do 1950. D.H.R. BURTON je pokazao da se mnoge relativne hemijake

i fizičke osobine komplikovanih molekula mogu formalizati pomoću rotacionog ili konformacijskog rasporeda prisutnog u sistemu.

Interpretacija osobina jedinjenja pomoći konformacija detila je imenom konformacijskog analiza.

2.6. Rađanje kristalnih struktura -

- Direktne metode

Direktne metode su jedne od metoda za određivanje kristalnih struktura.

Pošto difrakтовани intensiteti sadrže sve potrebne informacije koje normalno pružaju rendgenska merenja, mora biti moguće direktno, iz svih intensiteta odrediti kristalnu strukturu.

Ova metoda je statističkog karaktera i koristi se za rešavanje struktura onih kristala, koji imaju atome podjednake težine. Kod ove metode se sa prihvativom verovatnošću određuju faze primenom statističke savisanosti između refleksija.

Dakle, osnovni problem je u tome da se povežu intensiteti i faza rascojanog sraženja.

Sve do sada poslušane direktnih metoda su rešavane samo centrocimetrične strukture, tj. one u kojima se određivanje faza sastoji u pripisivanju pozitivnog ili negativnog predznaka svakej opašenoj struktornoj amplitudi.

U ovom radu je direktnim metodom rešavana struktura jedinjenja $C_{24} H_{34} O_5$ koje kristališe u prostornoj grupi $P\bar{1}2_12_12_1$.

XIII EXPERIMENTALNI DEO

3.1. Uvod

Rentgenska strukturalna analiza u svom istraživanju prolazi kroz dve faze. Prva faza se sastoji u određivanju dimenzija i oblika elementarne celije kristala, simetrija kristalne rešetke, mase i računate gustine kristala i broj stohemimetskih jedinica u elementarnoj celiji.

Druga faza se sastoji iz određivanja koordinata svih atoma, koji ulaze u sastav elementarne celije kao i iz određivanja međuatomskih rastojanja i uglova.

Do rezultata prve i druge stepenje dolazi analizom i obradom podataka dobijenih difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu.

3.2. Eksperimentalne difrakcijske metode

Poстоје četiri principijalno različite grupe metoda za dobijanje difrakcijske slike rentgenskog zračenja, koje je prošlo kroz monokristal: Laueova metoda i obrtna metoda.

Metoda obrtanja kristala koristi monokrystaliski x-zračenje usmereno na monokristal, koji se obrće oko pravca paralelnog sa jednom od kristalografskih osa, a može se podeliti na:

a) metoda obrtanja kristala pri neprekidnom filmu (rotaciona metoda),

b) metoda povlačenja slojnih linija, pri čemu se istovremeno sa obrtanjem kristala translatorno pomera i kazeta sa filmom (Weissenberg-ova metoda).

3.3. Baldarenje kamere

Pri snimanju se koristi kamara cilindričnog oblika. Postavi se tako, da okružuje goniometarsku glavu, na kojoj je

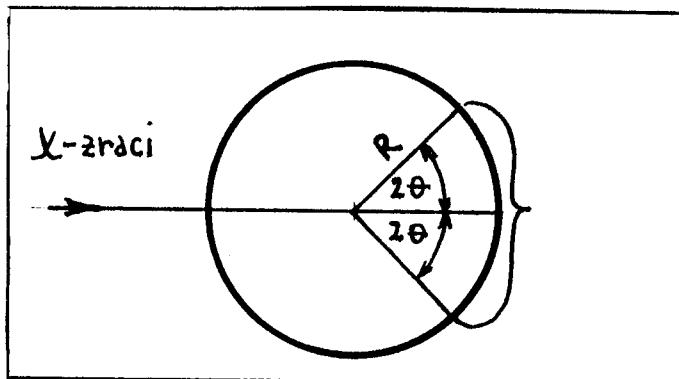
kristal prethodno orijentiran na optičkom goniometru:

U kamoru se stavlja film u crnom zaštitnom kuvertu. On se fiksira pomoću dva prstena koji pritisku film čvrsto uz ivice kamora.

Kamera u kojoj se stavlja film ima fabrički određen poluprečnik. Međutim, a osim na film i crni kuveret imaju inverzne dobljene, potrebno je izvršiti tačno određivanje poluprečnika kamere.

Balkarenje kamere se vrši pomoću mikroskopa kristalnog praha čistog silicijuma.

U tom slučaju, na cilindričnom sniklu (filmu) će se dobiti refleksni u obliku pravokutnika sa cilindrom.



Crtež 5.

Ugao između upadnog i difraktovanog zrača je 2θ , što znači da će ugao između dijagonalne suprotnih izvedenica difrakcionog konusa biti 4θ . Sa slike 5. se može odšteti proporcija.

$$360^\circ : 2\pi r = 4\theta : 3$$

sledi

$$2\pi r = \frac{360^\circ \cdot 3}{4\theta}$$

pa je

$$r = \frac{360^\circ \cdot 3}{2\pi \cdot 4\theta} \quad (3.3.1.)$$

gde je R poluprečnik kamere ; S je rastojanje između dve simetrične linije u odnosu na centar filma ; a Θ je ugao difrakcije.

Karakteristike praha čistog silicijuma su unapred poznate, tj. poznat je parametar delije a , odgovarajući indeksi h , k , l , kao i svako međuprovensko rastojanje $d_{(h k l)}$ za koje se može izračunati ugao Θ .

Podaci za silicijum se potraže u knjizi POWDER DIFFRACTION FILE - S - 565.

Zatim se za svaku $d_{(h k l)}$ izračuna ugao Θ pomoću formule

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3.2.)$$

gde je λ talasna duljina rentgenskog zračenja, u ovom slučaju bokalnog zračenja ; a je perioda elementarne delije ; h , k , l , su indeksi odgovarajuće mrežne ravni.

Pošto tada se pristupa merenju rastojanja S koje se uvodi u formulu (3.3.1.) zajedno sa odgovarajućim Θ , pa se tako izračuna poluprečnik kamere.

Da bi se dobila što tačnija vrednost za R potrebno je izvršiti više merenja, pa tražiti srednju vrednost tih merenja.

Prvi snimak praha Si je vršen Cu K α zračenjem talasne duljine $\lambda = 0,154178$ nm, bez filtra. Mereno je rastojanje S na prvih šest slikevnih linija. Rezultati su prikazani u tabeli I.

Tabela 1.

s_1 (mm)	\bar{s}_1 (mm)	s_2 (mm)	\bar{s}_2 (mm)	$s - \bar{s}_1 - \bar{s}_2$ (mm)	h k l	ϕ	$2R_I$ (mm)
136,1		164,8					
136,0	136,03	164,8	164,83	28,80	1 1 1	14,233	57,968
136,0		164,9					
126,5		174,5					
126,3	126,43	174,5	174,47	48,04	2 2 0	23,672	58,139
126,5		174,4					
121,8		178,8					
121,8	121,83	179,0	178,90	57,07	3 1 1	23,086	58,212
121,9		178,9					
115,2		185,5					
115,5	113,97	185,5	185,47	70,10	4 0 0	34,997	58,046
115,4		185,5					
111,6		189,3					
111,5	111,60	189,2	189,30	77,70	3 3 1	35,225	58,293
111,7		189,4					
105,5		195,3					
105,7	105,63	195,1	195,20	89,57	4 2 2	44,060	58,239
105,7		195,2					

$$\overline{2R_I} = 58,139 \text{ mm}$$

n je redni broj slojne linije

s_1 , s_2 su relativni položaji slojnih linija

$$s = \bar{s}_1 - \bar{s}_2$$

Srednja vrednost prečnika komore je $\overline{2R_I} = 58,14(1) \text{ mm}$

Drugi snimak praha Si je vršen bakarskim zračenjem talasne duljine $\lambda = 0,154176$ nm sa Ni filterom.

Rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2.

s_1 (mm)	\bar{s}_1 (mm)	s_2 (mm)	\bar{s}_2 (mm)	$s-\bar{s}_2-\bar{s}_1$ (mm)	h k l	ϕ	$2R_I$ (mm)
137,5		166,4					
137,4	137,5	166,4	166,4	289,0	1 1 1	14,233	58,169
137,5		166,4					
128,0		176,0					
127,8	127,9	175,9	175,967	48,067	2 2 0	23,672	58,171
127,9		176,0					
123,5		180,5					
123,5	123,066	180,4	180,066	57,0	3 1 1	28,086	58,140
123,4		180,4					
116,9		187,0					
116,8	116,833	187,2	187,066	70,233	4 0 0	34,597	58,156
116,8		187,0					
113,0		190,7					
113,1	113,066	190,6	190,70	77,634	3 3 1	36,225	58,183
113,1		190,8					
107,2		196,6					
107,1	107,167	196,7	196,70	89,533	4 2 2	44,060	58,215
107,2		196,8					
103,7		200,3					
103,7	103,667	200,2	200,267	96,60	5 1 1	47,527	58,228
103,6		200,3					

$$2\bar{R}_{II} = 58,18(3) \text{ mm}$$

Srednja vrednost prečnika komore je $\bar{2R}_{II} = 58,18(3) \text{ mm}$.

- 19 -

Srednja vrednost prečnika kamere sa prvog i drugog snimanju iznosi:

$$\bar{2R} = (\bar{2R}_I + \bar{2R}_{II}) \cdot \frac{1}{2} = 58,16 \text{ mm}$$

$$\bar{2R} = 58,16 (2) \text{ mm}$$

U zagradama pored rezultata je data standardna devijacija.

3.4. Kristalne i molekularna strukture



3.4.1. Određivanje perioda i monokliniskog ugla

Napravljeni su oscilatorni snimci iz kojih se vidi loš kvalitet kristala.

Za računanje perioda se koristi obrazac

$$p = \frac{n\lambda}{\sin(\arctg \frac{2d}{2R})}$$

gdje je

n - red slike linije (ceo broj)

λ - talasna duljina rendgenskog zračenja i za bivalnu antilkatodu ima vrednost

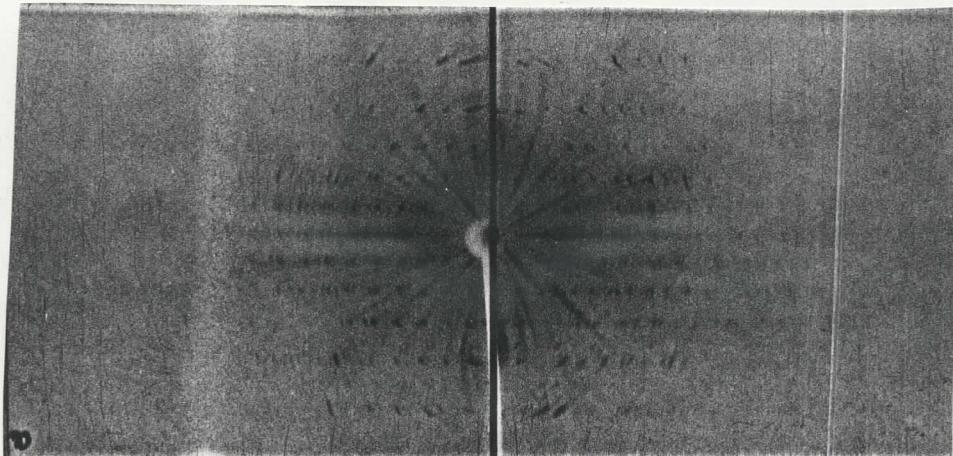
$$\lambda = 0,154178 \text{ nm}$$

2d - razstojanje od dn do dn - te slike linije

2R - efektivni prečnik kamere koji iznosi

$$2R = 58,16 \text{ mm}$$

Rezultati merenja i računanja su prikazani u tabelli 3.



Oscilatorni snimak oko a-oss kristala

Tabela 3.

n	\bar{s}_1 (nm)	\bar{s}_2 (nm)	s_1 (nm)	\bar{s}_2 (nm)	2S (nm)	B	D	p (nm)
	144,6			151,9				
1.	144,7	144,666	152,0	151,966	7,30	0,1255	7,1532	1,2379
	144,7		152,0					
	140,7			155,7				
2.	140,9	140,766	155,9	155,633	15,067	0,2591	14,5259	1,2535
	140,7		155,9					
	136,5			160,1				
3.	136,5	136,466	160,2	160,166	23,7	0,4075	22,1709	1,2257
	136,4		160,2					
	131,6			165,3				
4.	131,4	131,466	165,3	165,30	33,334	0,5817	30,1865	1,3265
	131,4		165,3					
	125,0			171,8				
*	124,9	124,966	172,0	171,933	46,907	0,8075	36,9208	1,2270
	125,0		172,0					

$$n = p = 1,234(1) \text{ nm}$$

$$2S = \bar{s}_2 - \bar{s}_1$$

$$B = 2S/2R$$

$$D = \arctg B$$

$$p = n \lambda / \sin D$$

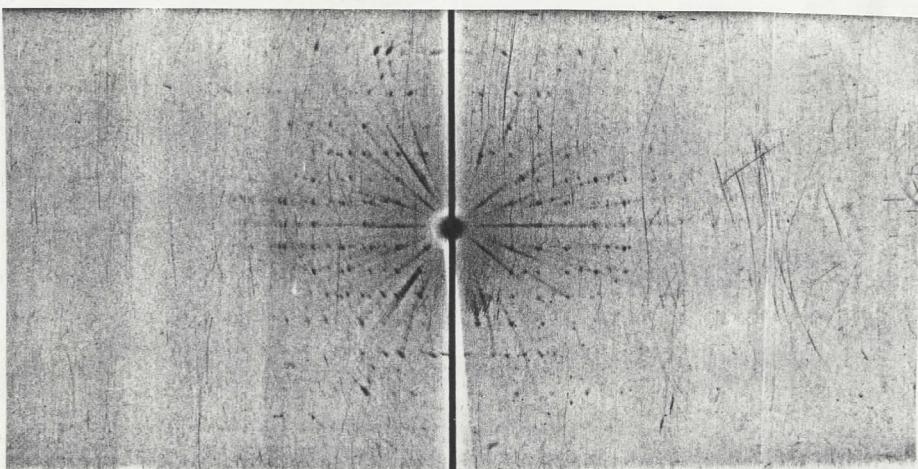
Na osnovu oscilatornog snimka, perioda a iznosi
 $a = 1,234(1)$ nm.

Drugi oscilatorni snimak koji je napravljen je
oscilatorni snimak oko b - ose kristala.

$$\lambda = 0,194178 \text{ nm}$$

$$2R = 59,16 \text{ mm}$$

Resultati su prikazani u tabeli 4.



Oscilatorni snimak oko b - ose kristala

Tabela 4.

	s_1 (mm)	\bar{s}_1 (mm)	s_2 (mm)	\bar{s}_2 (mm)	$2s$ (mm)	b	D	p (mm)
	167,4		173,5					
.	167,6	167,533	173,6	173,567	6,094	0,1037	5,92	1,495
.	167,6		173,6					
	164,3		176,6					
.	164,3	164,367	176,6	176,633	12,266	0,2109	11,909	1,494
.	164,3		176,7					
	160,9		179,8					
.	161,1	161,033	180,0	179,933	18,9	0,3249	17,599	1,497
.	161,1		180,0					
	157,2		183,4					
.	157,5	157,533	183,6	183,533	26,2	0,4305	24,252	1,502
.	157,3		183,6					
	152,8		187,8					
.	153,0	152,933	187,7	187,833	34,9	0,6001	30,968	1,498
.	153,0		188,0					
	147,3		193,0					
.	147,5	147,367	193,7	192,90	45,533	0,7829	38,057	1,501
.	147,3		193,0					

$$b = \bar{p} = 1,498(4) \text{ mm}$$

$$2s = \bar{s}_2 - \bar{s}_1$$

$$D = \operatorname{arc} \operatorname{tg} B$$

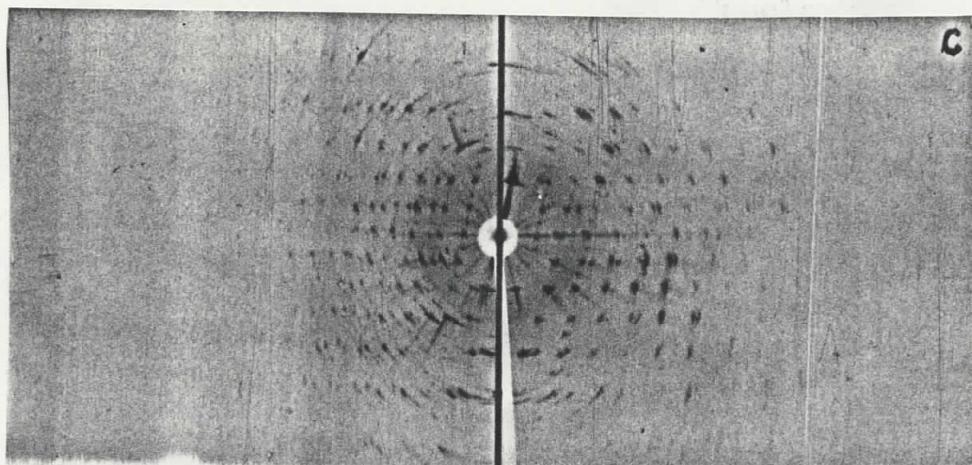
$$B = 2s/2R$$

$$p = b / \sin D$$

Na osnovu oscilatornog animka perioda b iznosi

$$b = 1,498(4) \text{ nm}$$

Treći animak je oscilatorni animak oko c - ose kristala



Oscilatorni animak oko c - ose kristala

Rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5.

n	s_1 (nm)	\bar{s}_1 (nm)	s_2 (nm)	\bar{s}_2 (nm)	2s (nm)	B	D	p (nm)
	137,8			144,9				
*	137,9	137,867		145,0	144,933	7,066	0,1215	6,927 1,278
	137,9			144,9				
	134,3			148,7				
*	134,3	134,367		148,6	148,633	14,266	0,2453	13,783 1,294
	134,4			148,6				
	130,5			152,8				
*	130,4	130,40		152,9	152,867	22,467	0,3863	21,122 1,284
	130,3			152,9				
	125,7			157,5				
*	125,9	125,767		157,5	157,50	31,733	0,5456	28,617 1,288
	125,7			157,5				

$$c = \bar{p} = 1,286(6) \text{ nm}$$

- 24 -

$$2S = \overline{s}_2 - \overline{s}_1 \quad D = \arcsin \tan B \quad \lambda = 0,154176 \text{ nm}$$

$$B = 2S/2R \quad d = n \lambda / \sin D \quad 2R = 83,16 \text{ mm}$$

Na osnovu oscilatornog unutrašnjeg perioda c i amplitudi
 $a = 1,285(6) \text{ nm}$

Za određivanje ugla između kristalografskih osa
kristala - monokliničkog ugla, snimljen je Vajaengergov (Weisenberg) snimak male slojne linije oko b ose (b/c). Sa filma
b/o je određen ugao β - monoklinički ugao na osnovu proporcije:

$$l : 180 = l' : \beta$$

odakle je

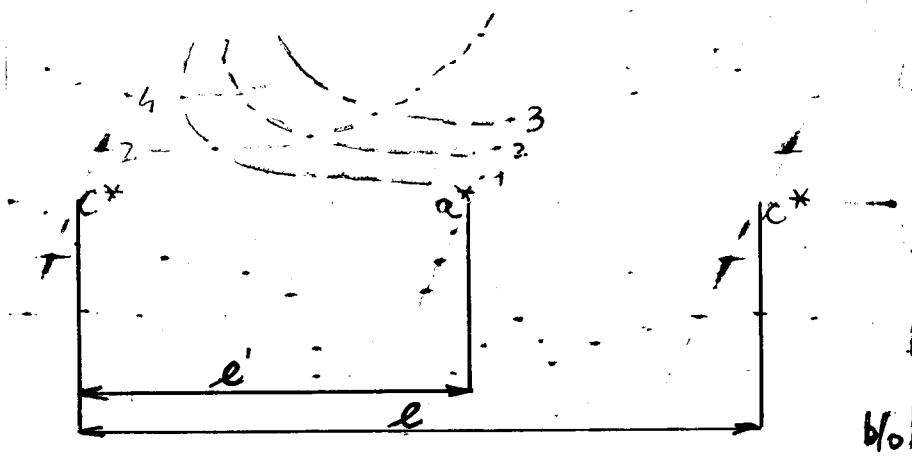
$$\beta = \frac{l'}{l} \cdot 180$$

gde je

l - razstojanje između c^* recipročne ose,

l' - razstojanje (vode) između c^* recipročne ose

i a^* recipročne ose.



Snimak b/o

Rezultati su prikazani u tabeli 6.

Tabela 6.

n	s_1 (mm)	s_2 (mm)	s_3 (mm)	s'_1 (mm)	s'_2 (mm)	s'_3 (mm)
1.	162,7	215,2	253,8	149,4	200,4	238,3
2.	162,6	215,2	254,0	149,4	200,4	238,3
3.	162,7	215,2	254,0	149,5	200,3	238,4

l (mm)	l' (mm)	β ($^{\circ}$)
91,1	52,5	103,73
91,4	52,6	103,59
91,3	52,5	103,51
88,9	51,0	103,26
88,9	51,0	103,26
88,9	50,8	102,86

$$l = s_3 - s_1$$

$$l' = s_2 - s_1$$

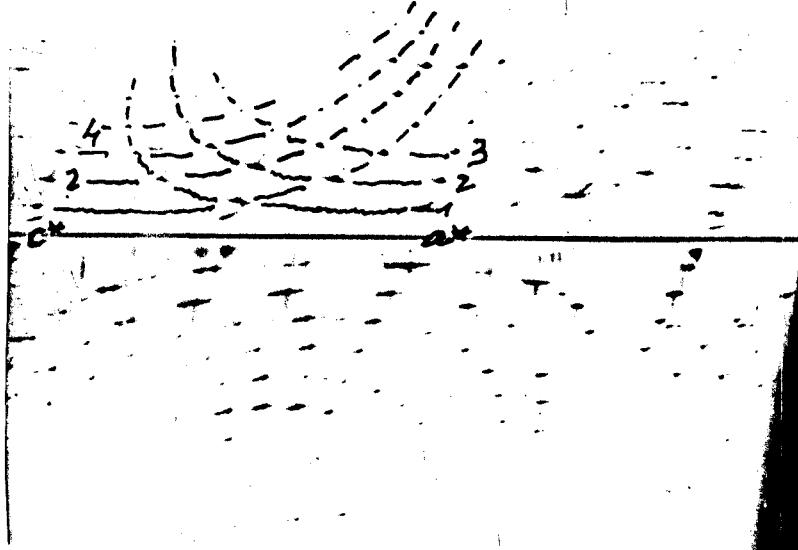
$$\bar{\beta} = 103,57^{\circ}$$

$$l = s'_3 - s'_1$$

$$l' = s'_2 - s'_1$$

66. Vojničko-savog arhitekta b/o je određen u gmo
koja imao $\beta = 103,4^{\circ}$ (3)

b/1

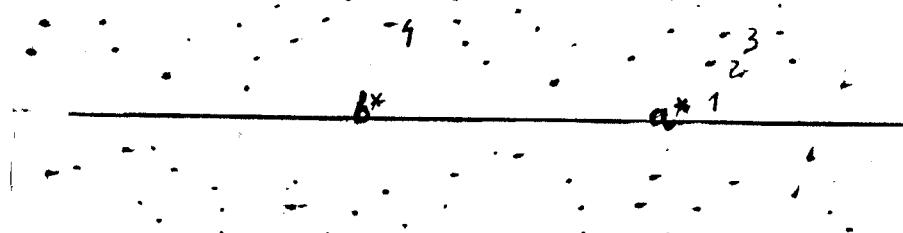


Obrázek b/1

Film b/1 je Vájszettbertóvának povo stojací linije
alebo b oso krištala.

•12

'8



•10

Obrázek c/0

Pila c/o je Vajenbergesov snimak muite slojne linije
oko e ose kristala.

Is Vajenbergesovog snimka za muite slojne liniju, kao
i iz oscilatorskih snimaka je utvrđeno da kristal pripada mono-
klin sistemu.

Pomoću Vajenbergesovih snimaka se mogu odrediti re-
ciproke periode koje se označavaju a^* , b^* , i c^* . Za mono-
klinički sistem, reciproke periode se izračunavaju na sledeći
nacin:

$$a^* = \frac{\lambda}{a \sin \beta}, \quad b^* = \frac{\lambda}{b}, \quad c^* = \frac{\lambda}{c \sin \beta},$$

Tabela 7.

n	n a*	n b*	n c*
1	0,1234	0,1029	0,1232
2	0,2568	0,3087	0,2464
3	0,3852	0,4116	0,3636
4	0,5136	0,5145	0,4928
5	0,6420	0,6274	0,6160
6	0,7704	0,7303	0,7332
7	0,8988	0,8232	0,8624
8	1,0272	0,9261	0,9896
9	1,1556	1,0290	1,1082
10	1,2840	1,130	1,2360
11		1,230	1,3552

Razmatranjem sistematskih gledanja na Vajenbergesovim
snimcima muite i prve slojne linije, pokazalo se da gledanje poje-
dinih refleksija zadovoljava uslove:

$h k l$: nema uslova

$h e l$: nema uslova

$e k e$: $k = 2n + 1$

Što je jednoznačno o-tedilo prostorna grupa P 2₁.

(INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY - VOLUME I)

Broj molekula u elementarnoj celiji u monoklinskom sistemu može biti 2, 4 i 8. U ovom slučaju je useto da je broj molekula u elementarnoj celiji Z = 4, što je kasnije i ređenstvi potvrđeno.

3.4.2. Određivanje gustine kristala

Gustina kristala je određena metodom lebdenja u koncentrovanim nastvoru kuhinjske soli (Na Cl) u vodi.

Gustina se određuje iz definicije $\rho = \frac{m}{V}$.

gde je $m = m_n - m_p$, a $V = V_p$

Znači

$$\rho = \frac{m_n - m_p}{V_p}$$

m_n - je masa napunjene pilometra rastvorom u kom je kristalići uneseni lebdili;

m_p - je masa praznog pilometra;

V_p - je zapremina pilometra.

m_n (g)	m_p (g)	V_p (cm^3)	(g/ cm^3)
6,452	3,845	2,151	1,212

Izračunata gustina kristala iznosi $\rho = 1,21 \text{ g/cm}^3$

U sledećem koraku je izračunata zapremina elementarne celije, koja se za monoklinski sistem izračunava na sledeći način:

- 29 -

$$V = abc \sin \beta$$

gdje je β ugao između odgovarajućih kristalografskih osa - mono-klinički ugao ; a, b i c su periodi elementarnih celija.

Izračunata zapremina elementarne celije iznosi

$$V = 2,3128 \text{ nm}^3.$$

3.4.3. Određivanje broja molekula po elementarnoj celiji

Na osnovu zapremine elementarne celije, relativne molekulске mase i izmerene gustoće ρ , određen je broj molekula po elementarnoj celiji Z , pomoću formule

$$Z = \frac{VS}{M \cdot 1,66}$$

V(nm ³)	ρ (g/cm ³)	M(C ₂ H ₃ O ₂)	Z
2,3128	1,21	432,957	3,903

$$Z = 3,9$$

$$Z' = 4$$

Izračunata gustoća ρ_X - redigendna gustoća, je dobijena na osnovu iste formule sa Z, posle razvrstavanja Z na najbliži osni broj Z'.

$$\rho_X = \frac{Z' \cdot M \cdot 1,66}{V}$$

$$\rho_X = 1,24 \text{ g/cm}^3$$

3.5. Rešavanje strukture

Za rešavanje kristalne strukture potrebno je prikupiti dovoljno broj intensiteta refleksija.

Zbog ledih kristala, što se vidi iz prilagođenih celijskih i Vajenbergevih animacija, intensiteti oksigenvirginina, $C_{25}H_{36}O_6$, nisu merni.

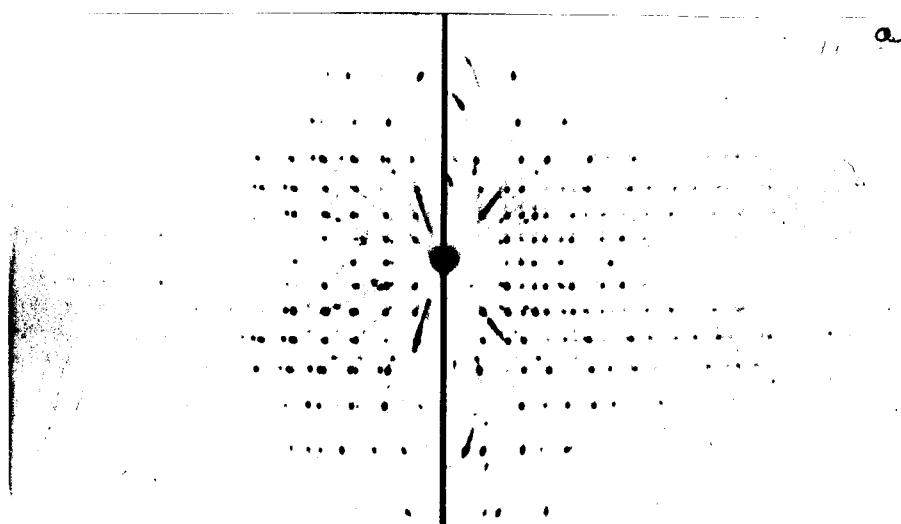
Nakon toga se pristupilo ispitivanju novog kristala, Telocinobufagin-a, $C_{24}H_{34}O_5$.

3.6. Kristalna i molekularna struktura

Telocinobufagin-a $C_{24}H_{34}O_5$

3.6.1. Određivanje perioda

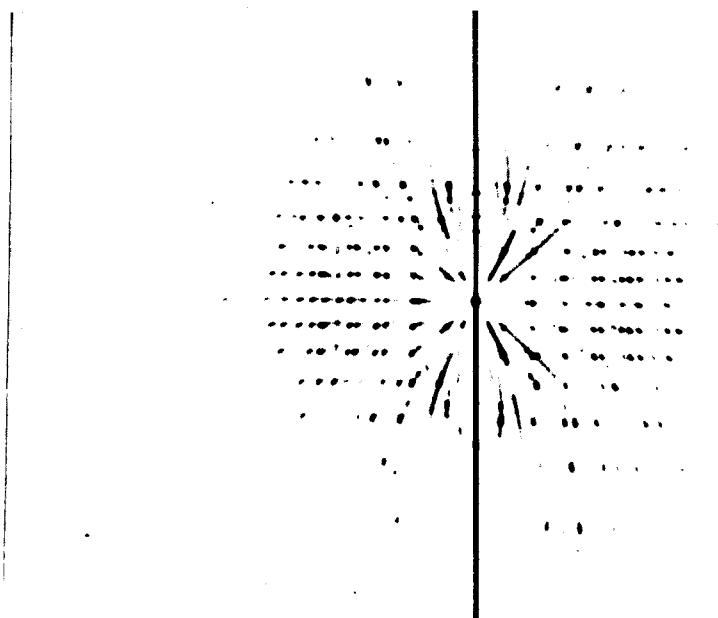
Analogan postupak održivanja perioda $C_{25}H_{36}O_6$, koji je opisan u 3.6.1., održano su periodi i za telocinobufagin - $C_{24}H_{34}O_5$.



Oscillatory unit 'a' - of crystal

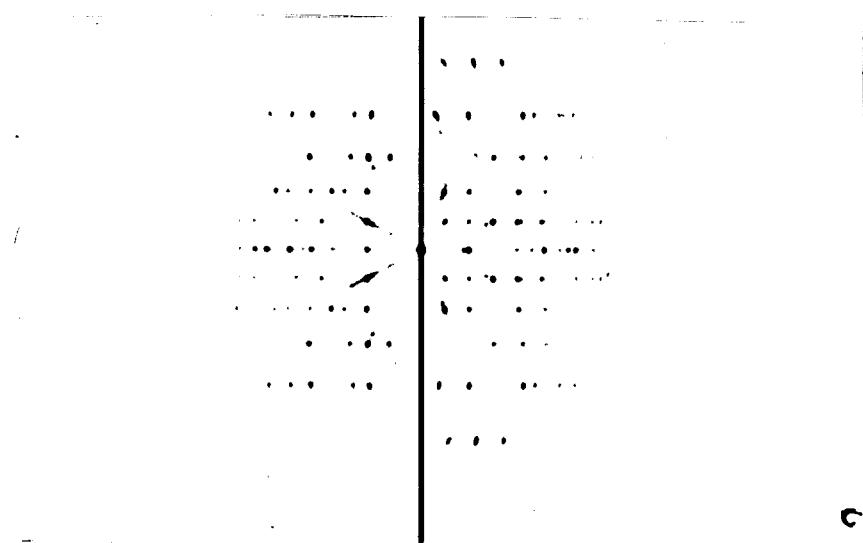
• 31 •

Na osnovu oscilatornog mrežnog perioda a iznosi
 $a = 1,4346(3) \text{ nm}$



oscilatorni razmak des b - ose kristala

Na osnovu oscilatornog mrežnog perioda b iznosi
 $b = 1,3105(3) \text{ nm}$



oscilatorni razmak des c - ose kristala

Na osnovu oscilatorskog analiza perioda c iznosi
 $c = 1,187(6) \text{ nm}$

U oscilatorskim analizama je utvrđeno da kristal pripada catenačnoj kristalografskoj sistemu.

Razmatranjem sistemskih gibanja na Vajnsbergovim analizama, potvrdilo se da gibanje pojedinih refleksija zadovoljava uslove:

$$h \circ e : h = 2n + 1$$

$$e k e : k = 2n + 1$$

$$e o l : l = 2n + 1$$

Što je jednoznačno odredilo prostorno grupu $P_{2_1}2_12_1$.

Broj molekula po elementarnoj celiji je $Z = 4$.

Relativna molekulasta masa = $M(C_{24} H_{34} O_5)$ iznosi
 $M = 402,5$

Zapremina elementarne celije iznosi $V = 2,2316 \text{ nm}^3$

Izrađunata gustoća iznosi $\rho_x = 1,20 \text{ g/cm}^3$

3.7. Rešavajuće strukture

Struktura telocinobufagina - $C_{24} H_{34} O_5$ je ređena difracijskom metodom. Za startne refleksne su izabrane sledeće vrednosti (tabela br. 8.), po uputstvima programa Shel X 76.

Tabela br. 8.

h	k	l	faza	
1	6	0	90	
6	0	5	90	
5	1	0	90	
10	1	6	45	175
0	8	0	0	180
4	4	0	0	180
1	0	2	90	270
6	10	6	0	180

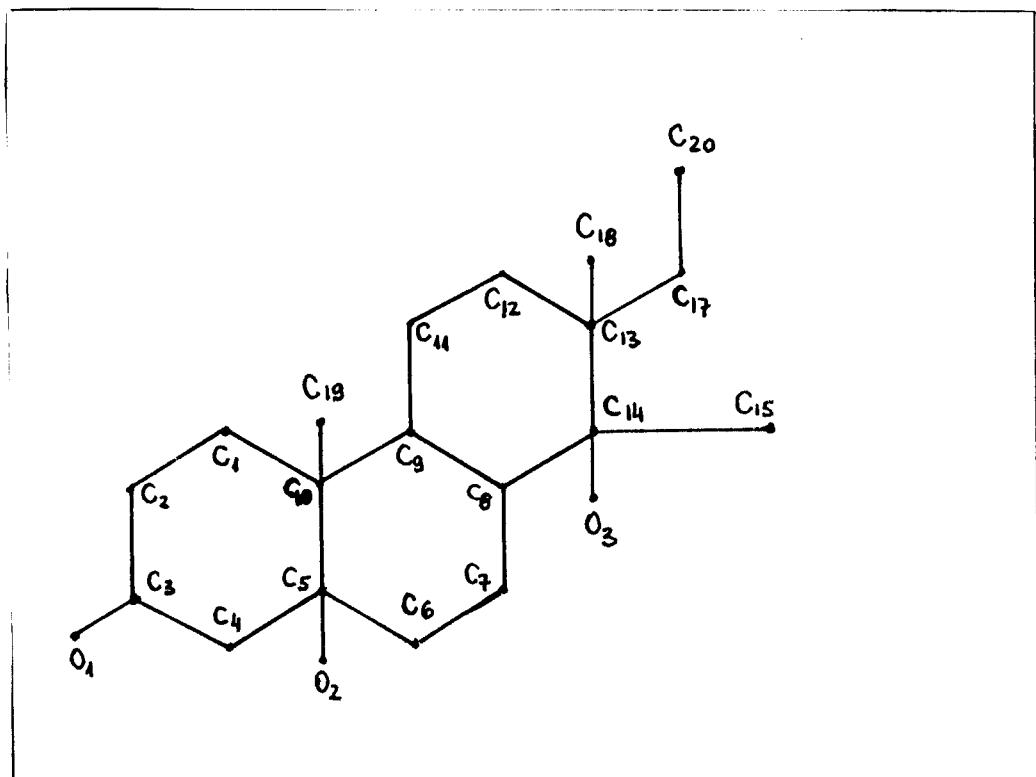
sa minimalnim Σ vrednostima 1,2. Ovaj izbor faza i vrednosti nije dao rešenje, tako su se u Σ mapi mogla prepoznati tri po-vezana kastočlana proteina, sa substituentima položajima C_3 , C_5 , C_{10} i C_{14} . Nakon ubačnjavanja koordinata svih identifikovanih atoma, Furijeva sinteza elektronske gustoće nije dala položaje preostalih atoma.

U sledećem koraku je Σ vrednost smanjena na 1,1 sa fiksiranim fazama sledećih refleksija (tabela br. 9.).

Tabela br. 9.

h	k	l	faza	
1	0	9	90	
1	6	0	90	
5	1	0	90	
10	1	6	45	135
0	8	0	0	180
6	10	0	0	180
4	4	0	0	180
8	0	5	90	270

U prvoj Σ mapi identifikovana su tri kastočlana proteina, kisomilni atomi O_1 , O_2 i O_3 , metilne grupe C_{18} i C_{19} , C_{15} i C_{17} iz petočlanog proteina i C_{20} iz kastočlana-
nog proteina, kao što je prikazano na slici 6.

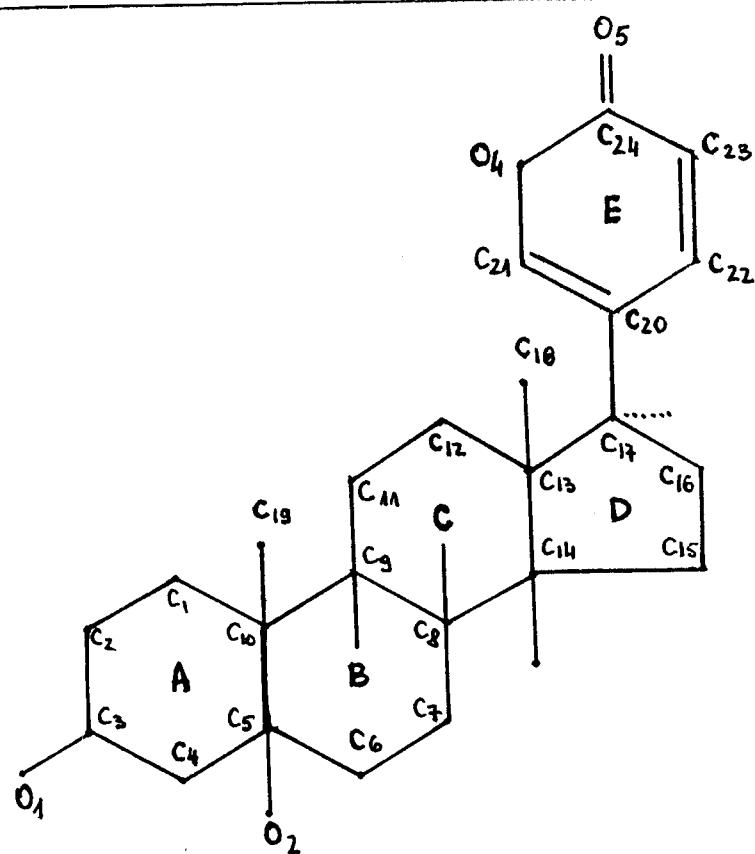


Slika 6.

Sa pronađenim koordinatama iz E mape i opštim temperaturnim faktorom $\theta = 0,055$, dobijen je R faktor od 0,362.

Pošto tri ciklusa anisotropskog uključivanja R - faktor se smanjio na 0,334.

In Purijeve sintese su identifikovani položaji esterih deuterijnih atoma - C_{16}^D , C_{21}^D , C_{22}^D , C_{23}^D , C_{24}^D , O_4^D i O_5^D (slika 7.).



Slikom 7.

Koordinate svih nevodoničnih atoma, ugovno 29, date su u tabeli br. 10.

Tri ciklusa utačnjavanja svih nevodoničnih atoma smanjila su R faktor na 0,191.

Našem tega se pristupilo generisanju vodonikovih atoma, a to je učinjeno programom Shet X 76. Ovim programom se vodonikovи atomi u hidroksilnim grupama nisu mogli generisati, ved da to potrebljalo diferentnaim Purijecm.

Tri ciklusa anisotropskog utačnjavanja su smanjila R faktor na 0,156.

RELATIVNE KOORDINATE NEVODOMIČNIH ATOMA

Tablica 10.

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C ₁	0,123(2)	0,345(3)	1,012(3)	C ₁₆	-0,017(2)	0,237(2)	0,471(2)
C ₂	0,118(3)	0,269(3)	1,034(3)	C ₁₇	-0,077(2)	0,395(2)	0,500(2)
C ₃	0,221(2)	0,232(2)	1,033(3)	C ₁₈	-0,029(2)	0,513(2)	0,567(3)
C ₄	0,293(2)	0,249(2)	0,912(2)	C ₁₉	0,171(2)	0,521(2)	0,874(1)
C ₅	0,262(1)	0,359(2)	0,877(2)	C ₂₀	-0,162(2)	0,396(2)	0,395(2)
C ₆	0,302(2)	0,368(2)	0,763(2)	C ₂₁	-0,192(2)	0,430(2)	0,369(3)
C ₇	0,253(2)	0,391(2)	0,671(2)	C ₂₂	-0,044(2)	0,422(3)	0,302(3)
C ₈	0,140(1)	0,395(2)	0,670(2)	C ₂₃	-0,067(2)	0,456(2)	0,210(3)
C ₉	0,094(1)	0,363(2)	0,795(2)	C ₂₄	-0,163(2)	0,502(2)	0,189(3)
C ₁₀	0,160(2)	0,407(2)	0,891(2)	O ₁	0,283(1)	0,272(2)	1,167(1)
C ₁₁	-0,006(1)	0,403(2)	0,887(2)	O ₂	0,326(1)	0,420(1)	0,956(2)
C ₁₂	-0,062(2)	0,365(2)	0,766(2)	O ₃	0,119(1)	0,381(1)	0,477(1)
C ₁₃	-0,024(1)	0,399(2)	0,596(2)	O ₄	-0,219(1)	0,486(1)	0,283(2)
C ₁₄	0,076(2)	0,353(2)	0,273(2)	O ₅	-0,193(2)	0,549(2)	0,121(2)
C ₁₅	0,061(2)	0,239(2)	0,563(2)				

U zagradama su date greške.

U diferentnog Puriša se nisu mogli odrediti položaji vodonikovih atoma u hidroksilnim grupama, jer se raspolažalo sa malim brojem refleksa (1079).

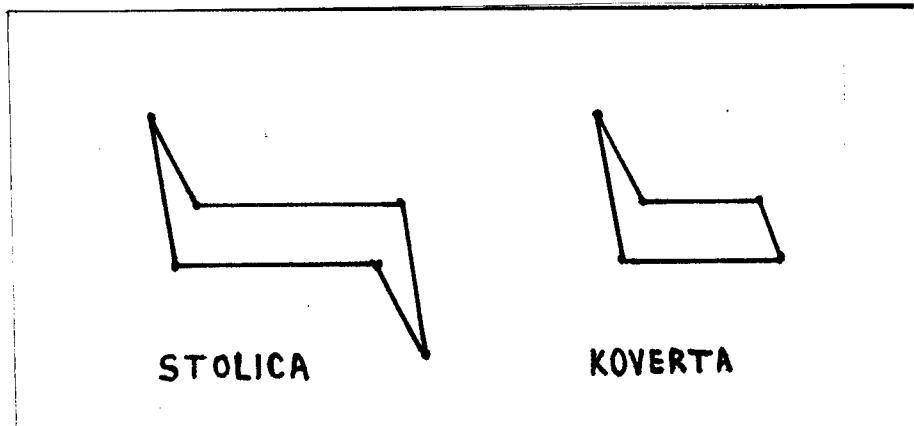
Vrednost međustančnih rastojanja, sa standardnim devijacijama u zagradama, predstavljene su na slici 8., a vrednosti uglova među vezama na slici 9.

Na slici 10. je data struktura $C_{24} H_{34} O_5$.

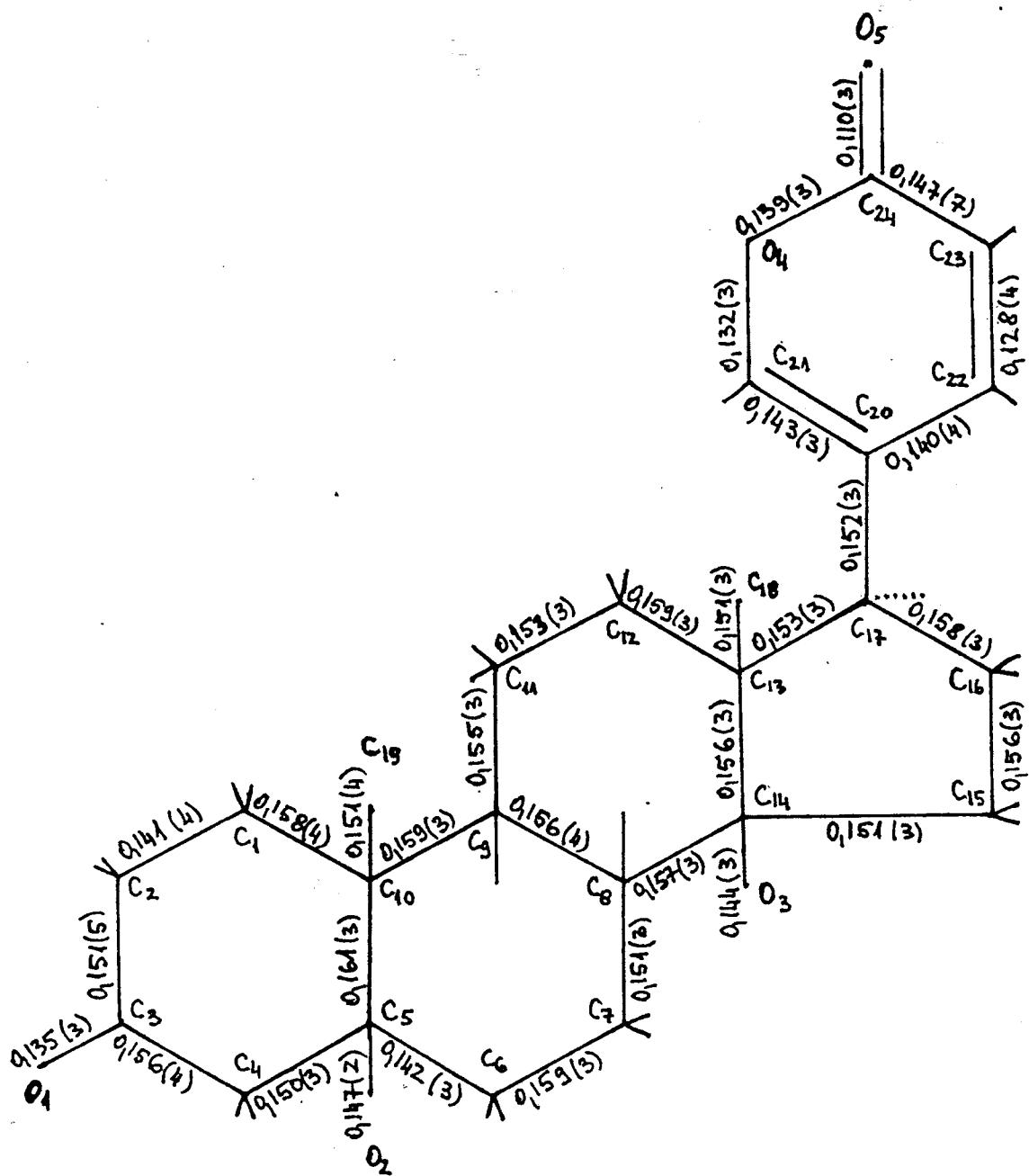
Normalna projekcija svih molekula u elementarnoj deliji kristala na ravni koju formiraju kristalne ose a i c data je na slici 11.

Rastojanje između atoma O_2 i O_3 ($0,5 = x ; -y ; 0,5 + z$) je $d = 0,27$ nm, što ukazuje na vodoničnu vezu između simetrijski ekvivalentnih atoma. Molekuli su prema tome povezani vodoničnim vezama u beskonačni lanac paralelno sa kristalografskim c - osom.

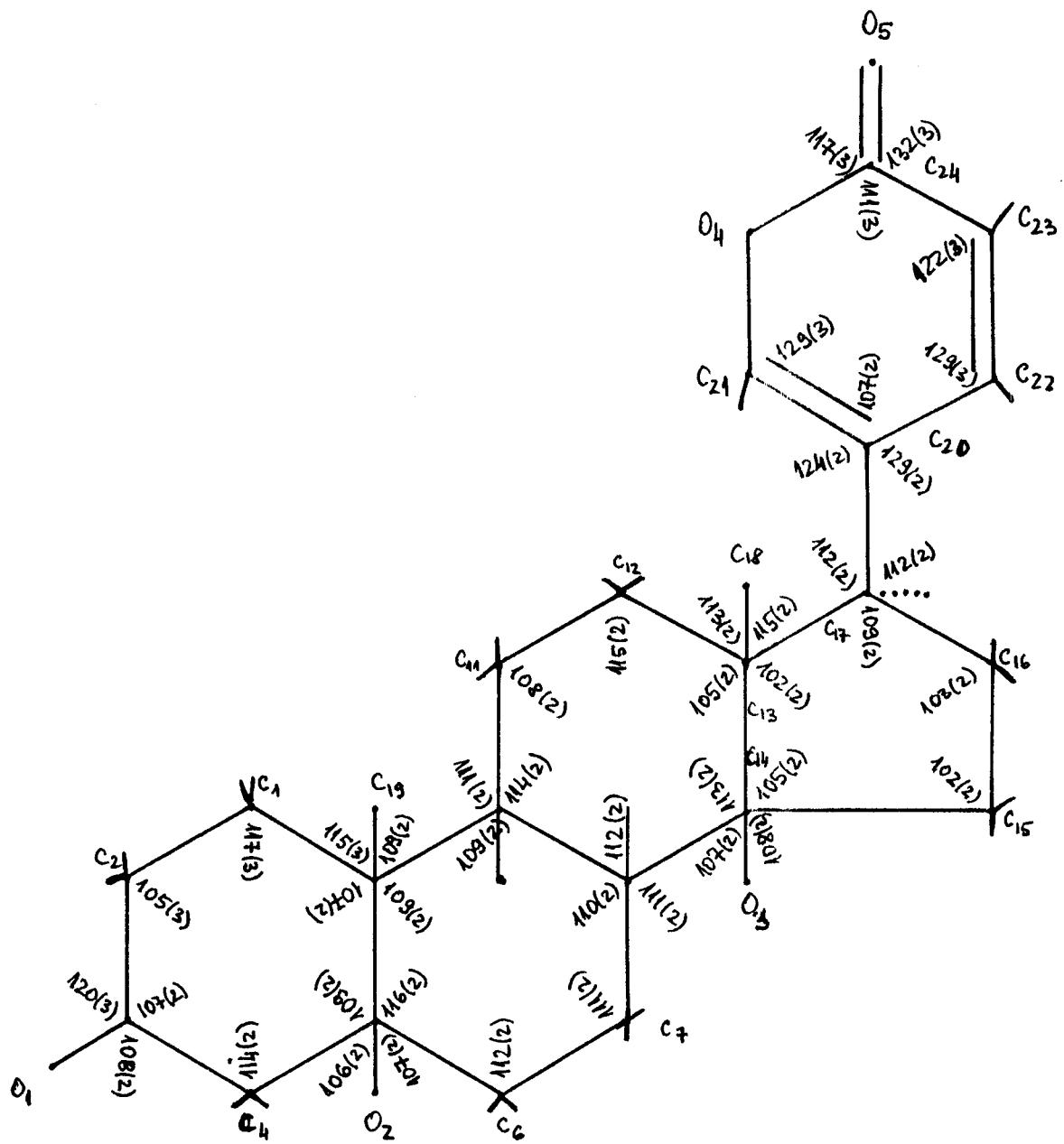
U modelu se jasno vidi da protonovi A, B, C i E imaju konformaciju stolica (CHAIR), dok je petočlanii proton D u kovertanste konformacije (slika 12.)

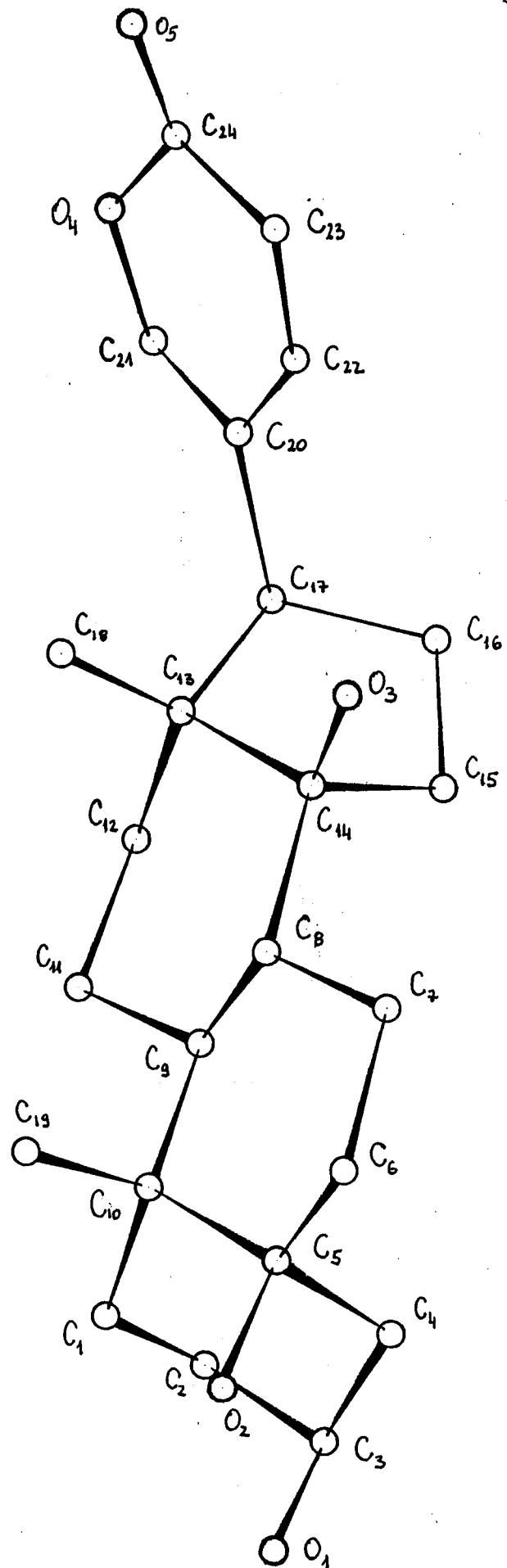


Slika 12.

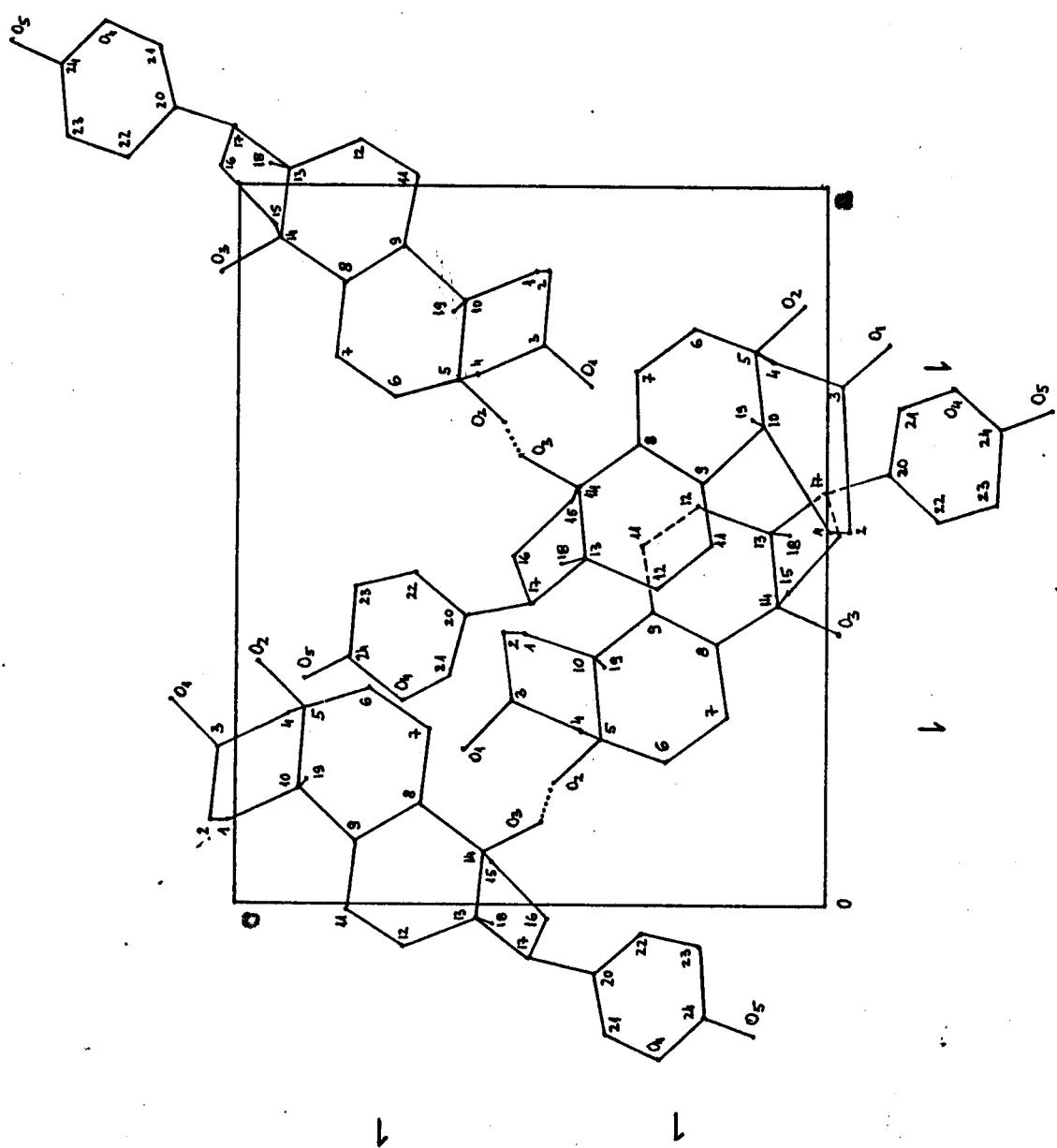


Slika 8.
rastojanja su data u nm.





Slika 10.



Slika 11.

IV ZAKLJUČAK

U ovom radu su određeni kristalografski podaci organskog jedinjenja elemendrigmina i određena je kristalna i molekularna struktura organskog jedinjenja telocinostufagina, ranijenih difusivnijem.

Osnovni kristal^{ografski} podaci su dati u tabelama 11. i 12. Krajnji cilj ovog rada je bio određivanje rasporeda molekula u kristalu i rasporeda atoma u molekulu.

Intermitenti refleksi su mereni automatskim difraktometrom PW 1100. Prilapljena je ukupno 1079 refleksa.

Strukturu je rešena direktnom metodom i Purijevom sintezom.

Način isotropskog i anizotropskog utvrđivanja (metodom najmanjih kvadrata) nevezanih atoma karakterna vrednost R faktora je bila 0,136.

Na malest, diferenčnom Purijevom sintezom položaji vodenikovih atoma u hidroksilnim grupama se nisu mogli odrediti, zbog maleg broja prilapljenih refleksa. Utvrđeno je i to da je konformacija četiri ksetočlana protoma A, B, C, E steklića, a petočlanog protoma D leverta.

Tabela 11.

Naniv	Oleandrigenin
bruto formula	$C_{25} H_{36} O_6$
Relativna molekularna mase	M = 432,56
kristalografski sistem	monoklinicki
parametri elementarne celije	a = 1,234(1) nm b = 1,498(4) nm c = 1,286(6) nm $\beta = 103,4^\circ(3)$
zagonjina elementarne celije	V = 2,3128 nm ³
izmerena gostina	$\rho = 1,21 \text{ g/cm}^3$
izračunata gostina	$\rho_x = 1,24 \text{ g/cm}^3$
broj molekula u elementarnoj celiji	Z = 4
zagonji saženja	h k l : — h o l : — o k o : k = 2n + 1
prostorna grupa	P 2 ₁

Tabela 12.

Massiv	Teocinobufagin
Bruto formula	$C_{24} H_{34} O_5$
relativna molekularna mase	$M = 402,5$
kristalografski sistem	ortorombični
parametri elementarne celije	$a = 1,4346(6) \text{ nm}$
	$b = 1,3105(3) \text{ nm}$
	$c = 1,1870(6) \text{ nm}$
svapljiva elementarna celije	$V = 2,2316 \text{ nm}^3$
izračunata gustoća	$\rho = 1,20 \text{ g/cm}^3$
broj molekula po elementarnoj celiji	$Z = 4$
zakoni gašenja	$h + e : h = 2n + 1$ $e + k : k = 2n + 1$ $e + l + 1 = 2n + 1$
prostorna grupa	$P\bar{2}_12_12_1$

L I T E R A T U R A

1. Carl R. Moller: KEMIJA ORGANSKIH SPOJEVA
(Tekstilna knjiga, Zagreb, 1972)
2. W.Rexner, G.Wagner: KEMIJA U SLUŽBI ČOVJeka
(Mladost, Zagreb, 1977)
3. Ch. Kittel: UVOD U PIZIKU ĆVRSTOG STAKLA
(Savremena administracija, Beograd, 1970., preved na S-H)
4. Dr. Slobodan Carić: UVOD U PIZIKU ĆVRSTOG STAKLA
(FMP, Novi Sad, 1969)
5. Marija Harango: DOKTORSKA DISERTACIJA
(FMP, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1970.)
6. Slobodan Stanković: MAGISTARSKI RAD
(P.M.F., Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1976.)
7. Mr. Agneli Kaper: DOKTORSKA DISERTACIJA
(FMP, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1981.)
8. Molnar Gaber Gisela: DIPLOMSKI RAD
(FMP, Novi Sad, 1984.)