

УДК 548.732

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВАС-393

А.А. МАРТИРОСЯН, П.Н. ГРИГОРЯН, В.С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 3 марта 2000 г.)

В работе проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов ВАС-393. Исследования проводились методами вращения по Вайссенбергу и порошка (использованы графики Бьернстрема). Рассчитаны постоянные решетки c и a . Значения этих постоянных, найденные двумя методами, совпадают. Показано, что эти кристаллы принадлежат к тригональной сингонии (средней категории).

Многие органические кристаллы, полученные за последнее десятилетие, проявляют весьма активные биофизические свойства [1-3]. Вещество ВАС-393, синтезированное на кафедре органической химии ЕГУ, является одним из таких активных органических соединений. Оно представляет собой белое вещество, которое при выпаривании из водного раствора образует продолговатые, хорошо ограненные, довольно рыхлые, прозрачные кристаллы. Температура плавления этого вещества 135-137°C. Однако структура кристаллов ВАС-393 не исследована до настоящего времени. На наш взгляд, рентгеноструктурные исследования этого вещества помогут представить пространственное кристаллическое расположение больших молекул с выявлением кристаллографических параметров, типа ячейки и ее сингонии.

В настоящей работе была поставлена цель изучить надмолекулярное строение ВАС-393 методом рентгеноструктурного анализа, получить предварительные данные о величинах постоянных структурной решетки и определить тип решетки.

Для определения параметров ячейки исследуемых кристаллов наиболее удобными и оптимальными методами являются методы рентгеноструктурного анализа. Как показано в работах [2-6], этими методами удастся исследовать не только надмолекулярную структуру полимерных веществ с указанием формы единичных кристаллических ячеек [3], но и охарактеризовать молекулярную структуру сверхтонких органических пленок [4].

Рентгеноструктурные исследования были проведены тремя ме-

тодами. Ввиду отсутствия каких-либо кристаллографических структурных данных, вначале мы использовали метод Лауэ (метод исследования неподвижного монокристалла полихроматическим излучением) [7]. Были получены три рентгенограммы, повернутые друг относительно друга на 60° . В нулевом положении кристалл был установлен визуально своей длинной осью параллельно оси гониометрической головки. Расшифровка трех лауэграмм, т.е. построение их гномостереографических проекций и сводной проекции показали, что кристалл принадлежит к средней категории – предположительно к тригональной (рис.1). Об этом говорит совпадение выходов рядов узлов с выходами нормалей к плоскостям на одном меридиане проекции. Этот факт свидетельствует о принадлежности исследуемого кристалла к средней категории кристаллографических классов симметрии.

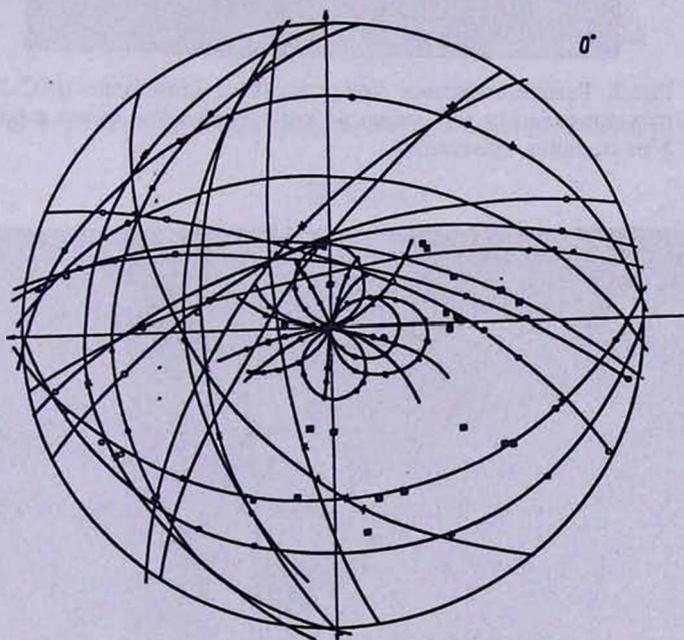


Рис.1. Сводная гномостереографическая проекция кристалла ВАС-393.

Внимательное изучение нулевой рентгенограммы подсказало, что исследуемый кристалл должен принадлежать к тригональной сингонии. Для проверки этого исследуемый кристалл с помощью микроскопа был установлен своей геометрической осью (предположительно осью 3-го порядка) вдоль рентгеновского пучка. Эта геометрия съемки должна была выявить наличие оси 3-го порядка, что и следует из рентгенограммы, приведенной на рис.2. Далее кристалл ВАС-393 был изучен и методом вращения на камере Вайссенберга. Как известно [8], при помещении кристалла на гониометрической головке геометрической

кой осью вдоль оси головки и вращении вокруг нее появляются слоевые линии. Съемка производилась неотфильтрованным медным излучением с длиной волны Cu K_α 1.54 Å (рис.3). Рис.4 получен при повороте кристалла на 90° по отношению к начальному его положению.



Рис.2. Рентгенограмма, полученная от кристалла ВАС-393, при совпадении направления рентгеновского пучка с осью 3-го порядка кристалла.

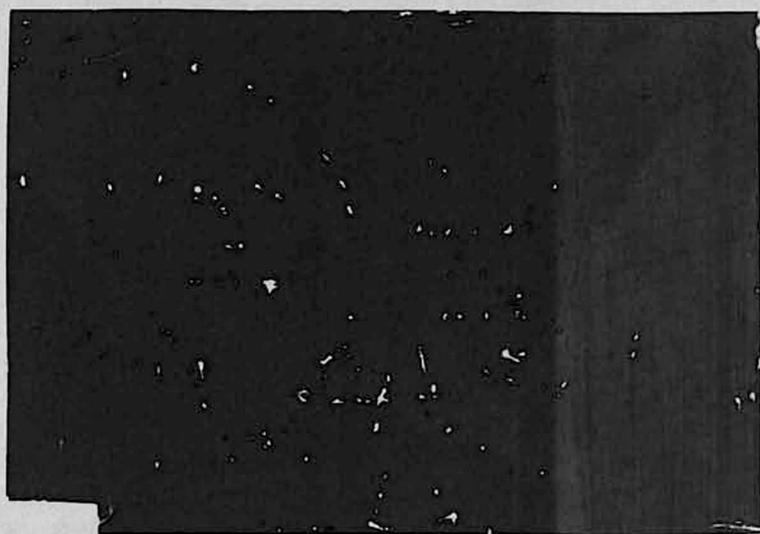


Рис.3. Рентгенограмма, полученная при вращении вокруг оси c .

Расчеты этих рентгенограмм проводились по формуле $\text{tg } \mu = L/D$, где L – расстояние между нулевой и соответствующей слоевой линиями, D – радиус цилиндрической кассеты. Далее по углу μ определяли $\sin \mu$ и $d = n\lambda/\sin \mu$, где n – порядок отражения, λ – длина волны пада-

ющего излучения. Здесь d – межплоскостное расстояние вдоль выбранной кристаллографической оси. По рис.3 определяли c , а по рис.4 – a , усредненные по значениям, найденным несколькими слоевыми линиями. Расчеты и значения c и a приведены в табл.1 и 2.



Рис.4. Рентгенограмма, полученная при вращении вокруг оси a .

Таблица 1

n	L	$\text{tg } \mu$	$\sin \mu$	c (Å)	$c_{\text{ср.}}$ (Å)
1	5,4	0,1754	0,1725	8,93	
2	11,17	0,3859	0,3616	8,52	8,7
3	17,93	0,6316	0,5392	8,66	

Таблица 2

n	L	$\text{tg } \mu$	$\sin \mu$	a (Å)	$a_{\text{ср.}}$ (Å)
1	2,623	0,087	0,0872	17,66	
2	5	0,1754	0,1739	17,9	17,87
3	7,5	0,2631	0,2538	18,2	
4	10,5	0,3684	0,3684	17,75	

Как следует из этих значений, $c < a$, а их отношение составляет 0,487. Для удостоверения в справедливости найденных значений кристаллическое вещество ВАС-393 было исследовано также и методом порошка [8]. Ввиду того, что предполагаемая сингония принадлежит к средней категории, расшифровка проводилась по графику Бьернстрема [9]. По рентгенограмме определялись значения θ и $\sin \theta$. Расчеты приведены в табл.3 ($L/2$ – расстояние между симметричными дифракционными линиями на дебаеграмме).

Таблица 3

n	$L/2$	$\sin \theta$	$d/n, \text{Å}$	(hkl)
1	13	0,2079	3,703	(200)
2	15	0,2588	2,975	(201)
3	19	0,3208	2,491	(300)
4	21	0,3584	2,148	(112)
5	24	0,4067	1,893	(202)
6	27	0,4540	1,696	(212)

Согласно найденным значениям, отношение $c/a = 0,52$, что хорошо согласуется с результатами метода вращения.

Таким образом, в изложенной работе проведено предварительное рентгеноструктурное исследование кристаллов ВАС-393 и обнаружено, что это вещество кристаллизуется в средней категории, по нашему мнению, в тригональной сингонии, причем $c < a$. Определены значения c и a , а также их отношение c/a . Значения этого отношения, найденные двумя методами, совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С.Арутюнян, Т.В.Кочилян, Г.В.Ковалев, Л.И.Бугаева, М.Т.Ангадзе. Арм. хим. ж., 38, 688 (1985).
2. J.Dutt, P.Lamparter, J.Bill, S.Steeb, F.Aldinger. Non-Crystal. Solids, 232-234, 155 (1998).
3. L.Cartier, T.Okihara, B.Lotz. Macromolecules, 31, 3303 (1998).
4. G.D.Hietpas, D.L.Allara. J. Polym. Sci., 36, 1247 (1998).
5. D.W.M.Hofmann, T.Lengauer. J. Mol. Struct., 474, 13 (1999).
6. И.А.Переметьев, Д.Б.Изергин, Д.А.Игнатов. Вестник Челяб. ун-та, сер.6, 69 (1998).
7. Я.С.Уманский. Рентгенография металлов. М., Metallurgizdat, 1960.
8. Г.Б.Бокий, М.А.Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ, т.1. М., изд. МГУ, 1964.
9. Г.Липсон, Г.Стилл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., Мир, 1972.

X-RAY STRUCTURAL INVESTIGATION OF VAS-393 CRYSTALS

A.H. MARTIROSIAN, P.N. GRIGORIAN, V.S. HARUTJUNIAN

X-ray structural study of VAS-393 crystals was performed. Investigations were carried out with the use of the Weissenberg rotating and powder (employing the Bjornstrom diagrams) methods. The lattice constants c and a are calculated. The values determined by these two methods coincide. The crystal is shown to belong to the trigonal singony (medium category).