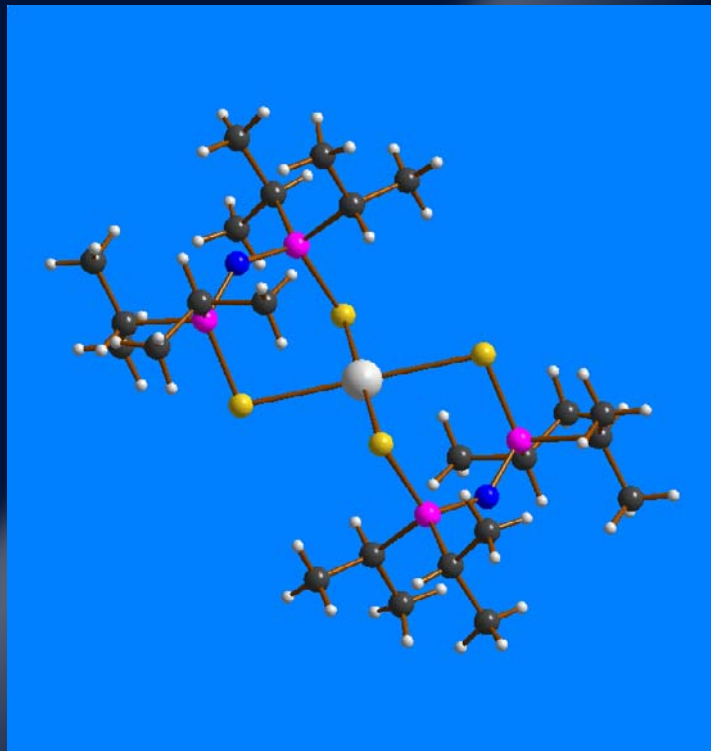
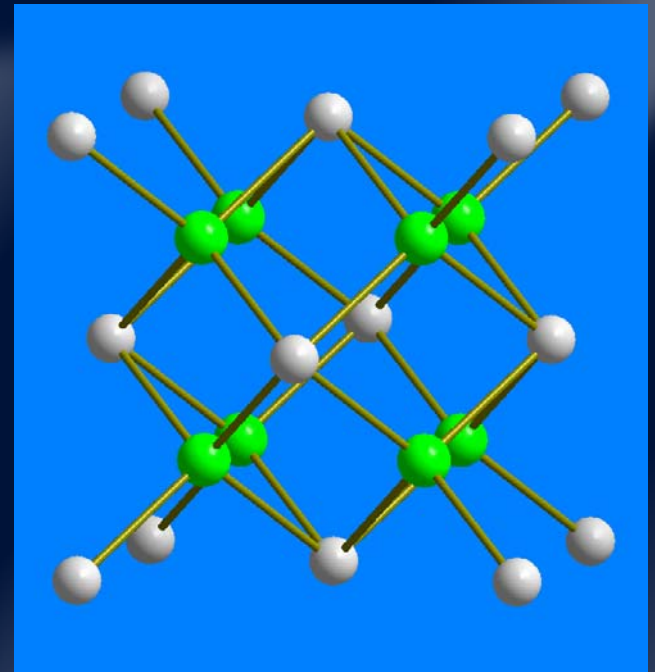


Od krystalů k molekulám

Marek Nečas

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta MU



RTG strukturní analýza

krystaly



RTG záření

difrakční obraz



řešení struktury

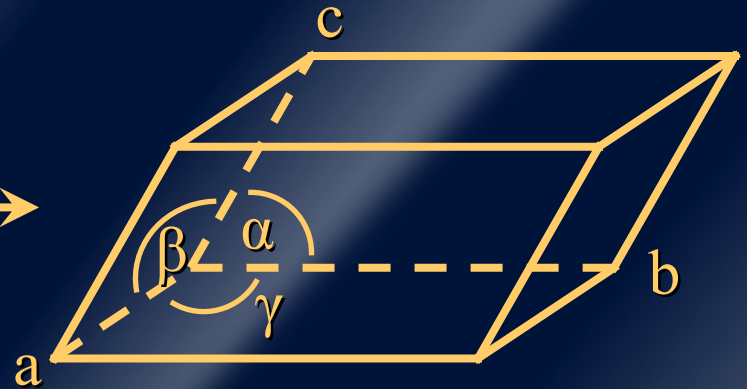
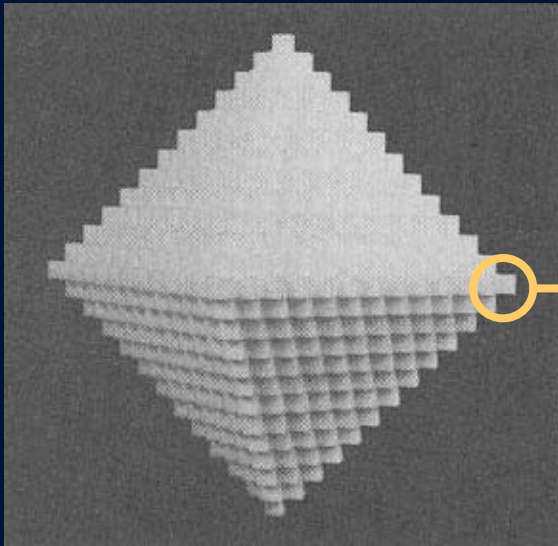
mapa elektronové hustoty



upřesňování struktury

atomové pozice, vazebné délky, úhly...

RTG strukturní analýza poskytne...



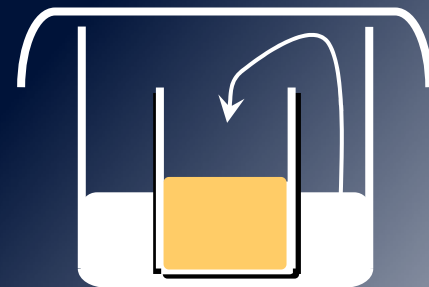
- parametry základní buňky = mřížkové parametry $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- souřadnice atomů v základní buňce

Co potřebuji k určení struktury?

- **krystal**
- **difraktometr**
- **software pro řešení a upřesnění struktury (SHELXTL)**

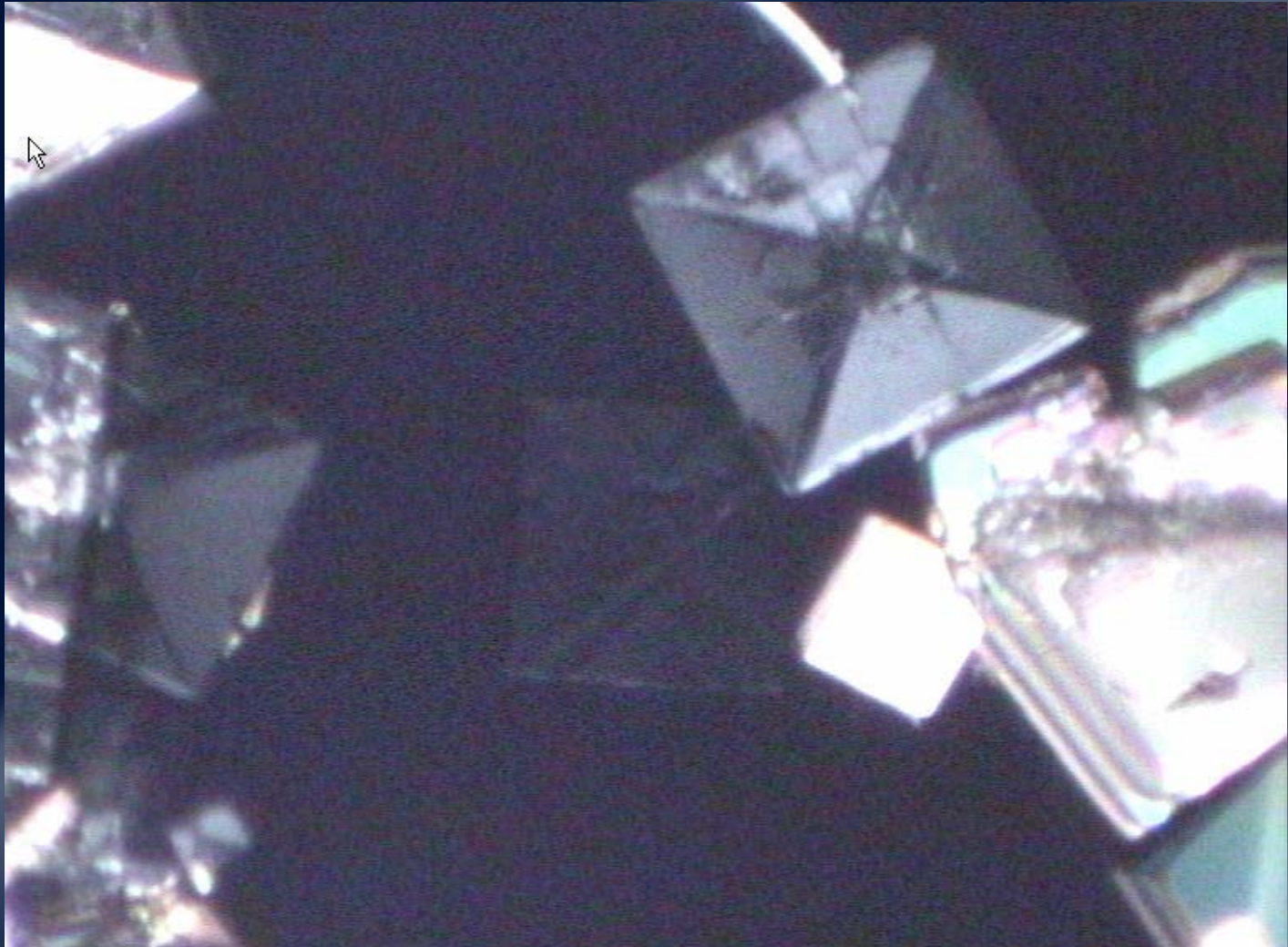
Vznik krystalů

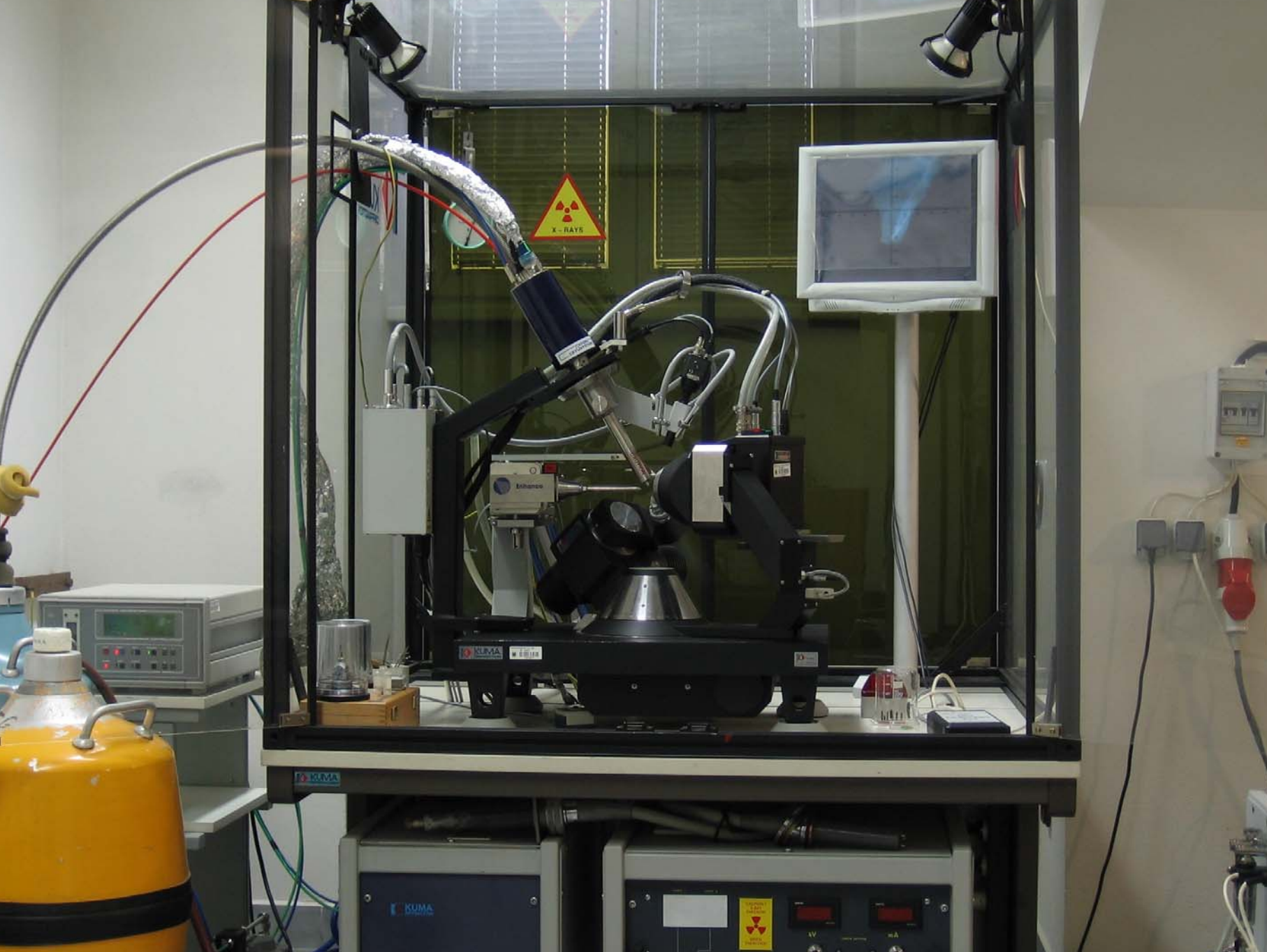
- odpařování roztoku
- ochlazování roztoku
- srážení
- difuzní techniky

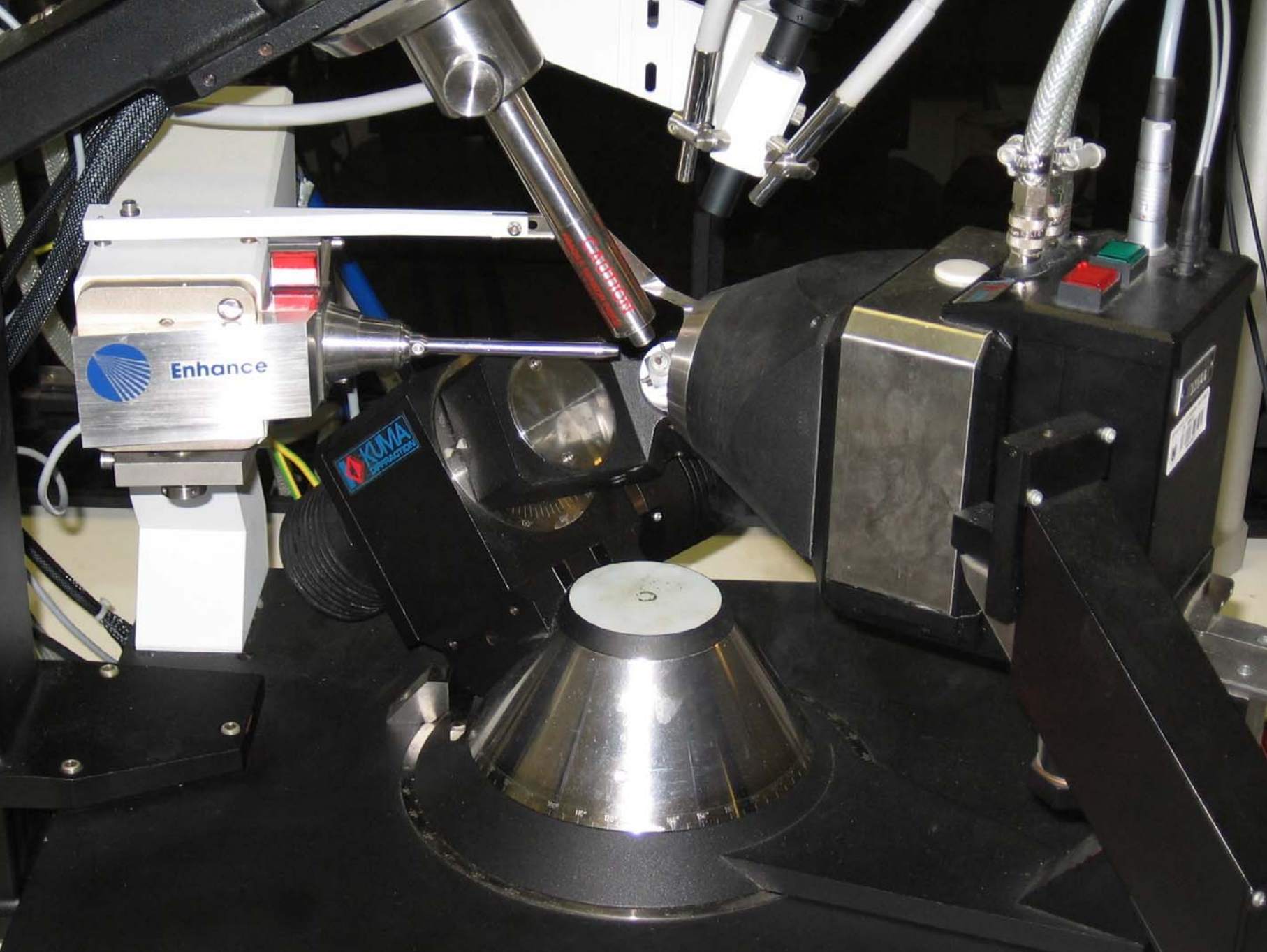




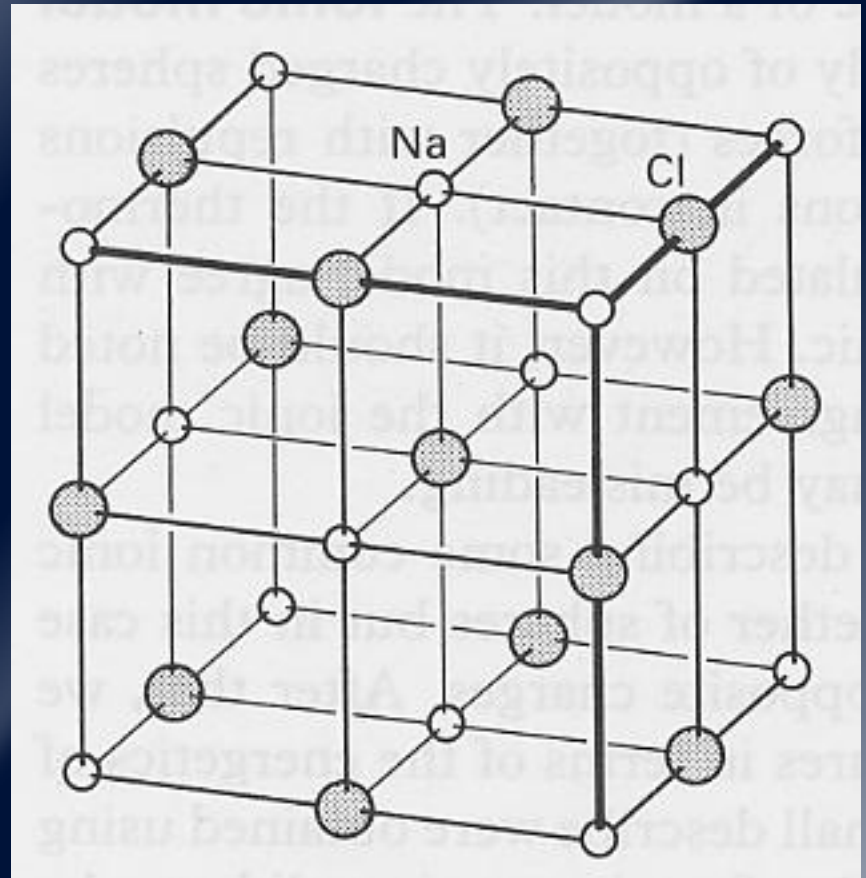
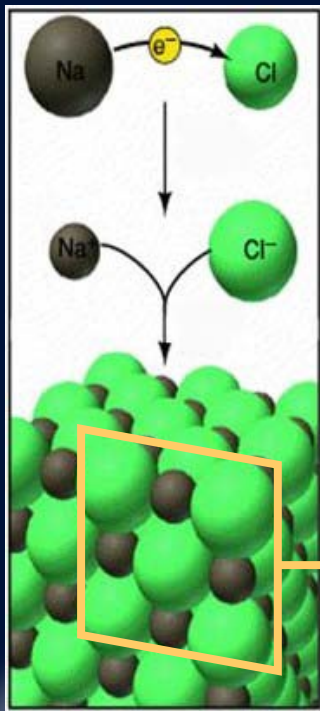
Krystaly v polarizovaném světle



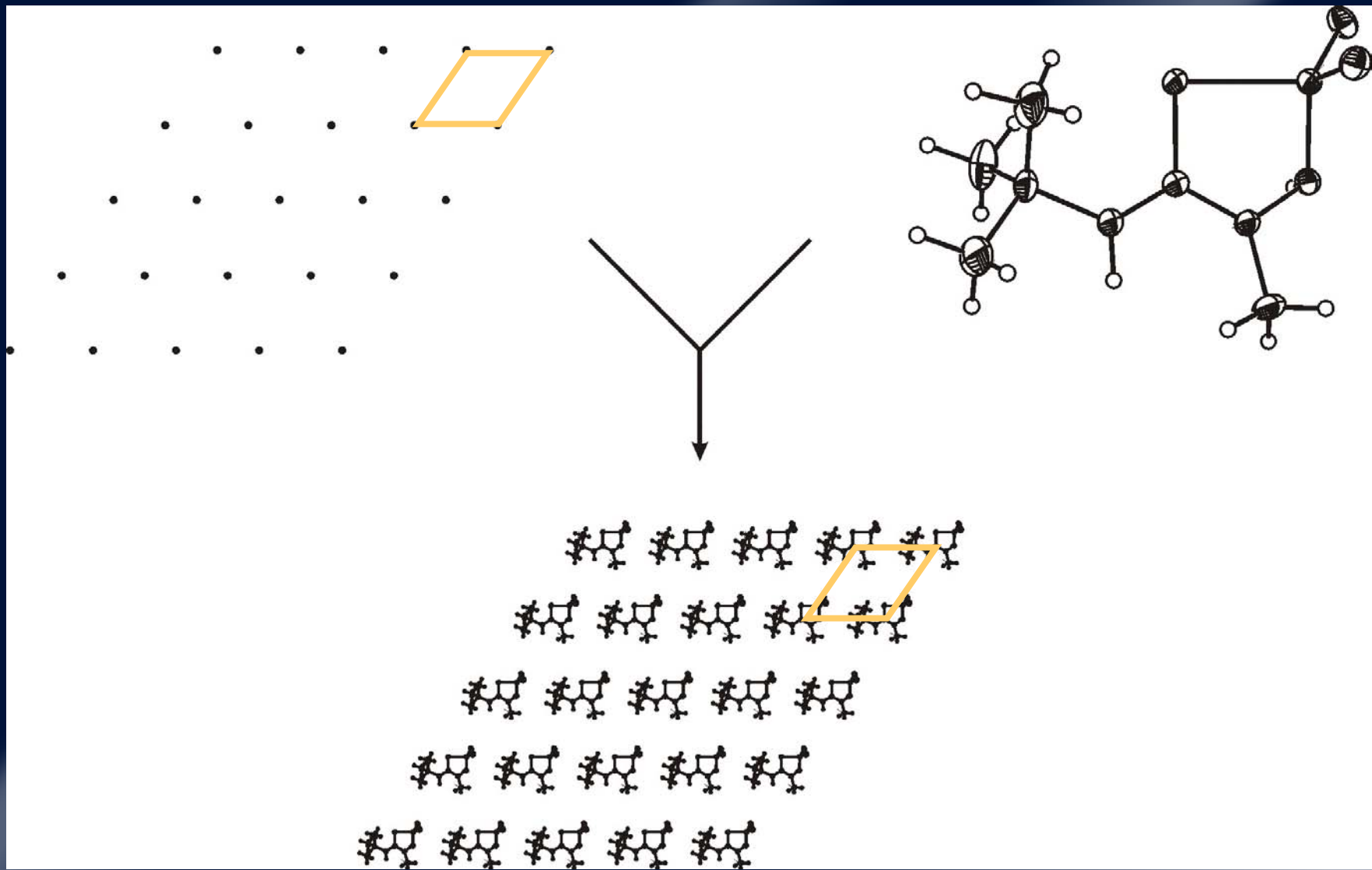




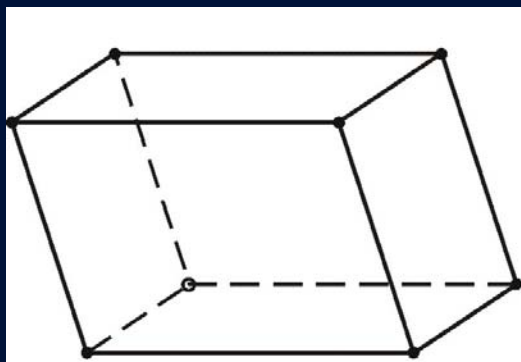
Krystalová struktura a základní buňka I



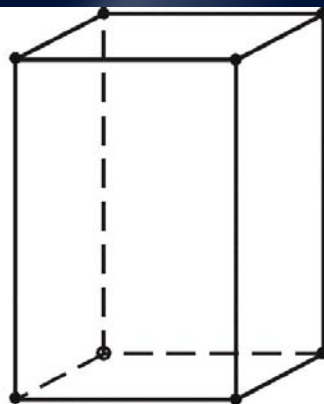
Krystalová struktura a základní buňka II



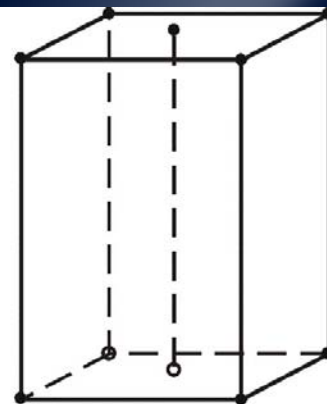
Bravaisovy buňky a krystalové soustavy



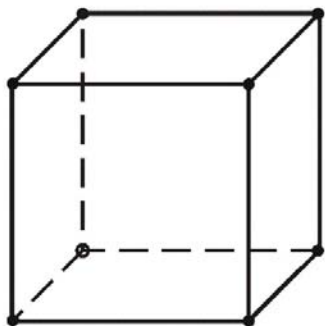
aP
triklinická



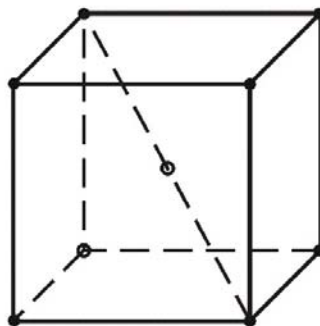
oP
ortorombická



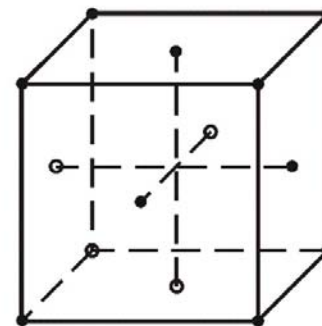
oC
ortorombická



cP
kubická



cI
kubická



cF
kubická

Interference a difrakce

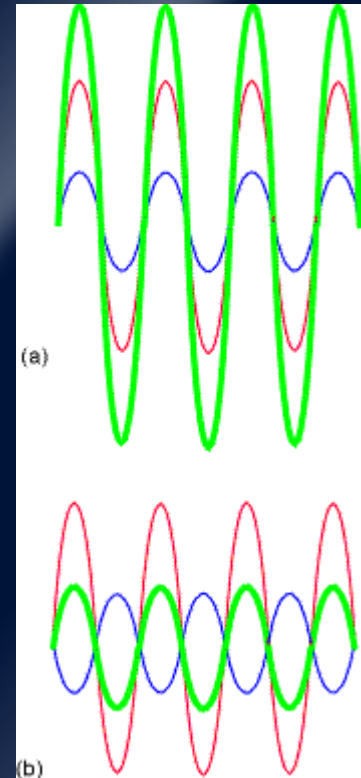
- interference

při setkání dvou nebo více vln z různých zdrojů se vlny „skládají“

- difrakce

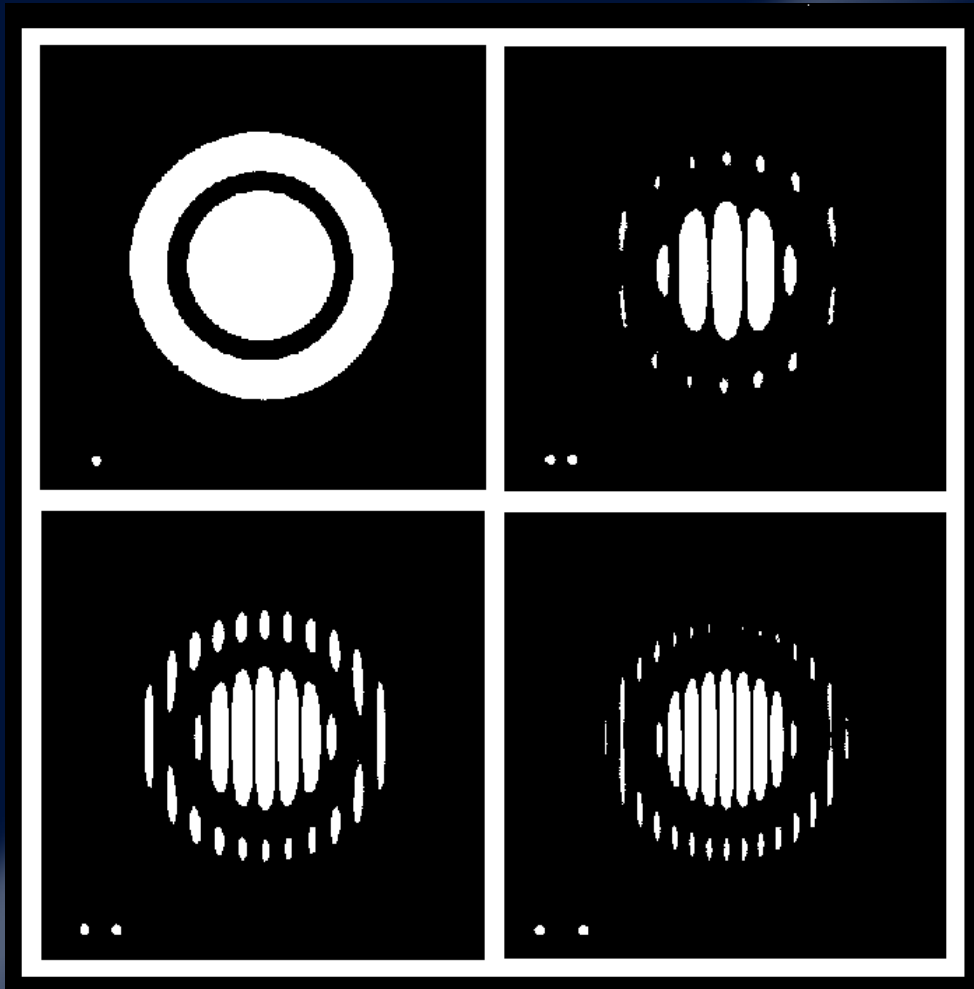
interference vln při interakci s mřížkou (např. krystalem)

konstruktivní int.



destruktivní int.

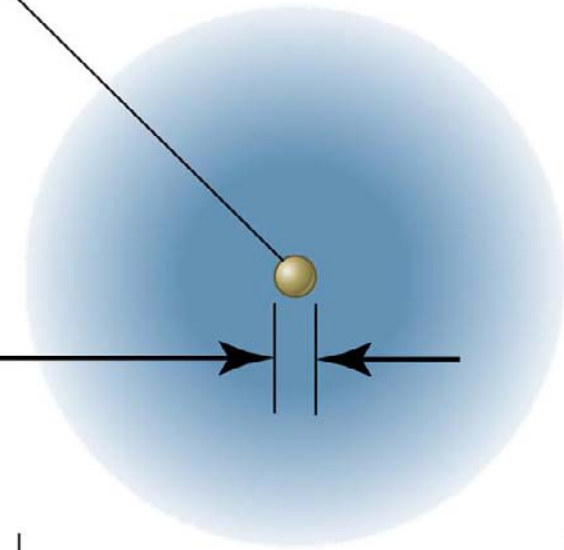
Difrakční obrazce



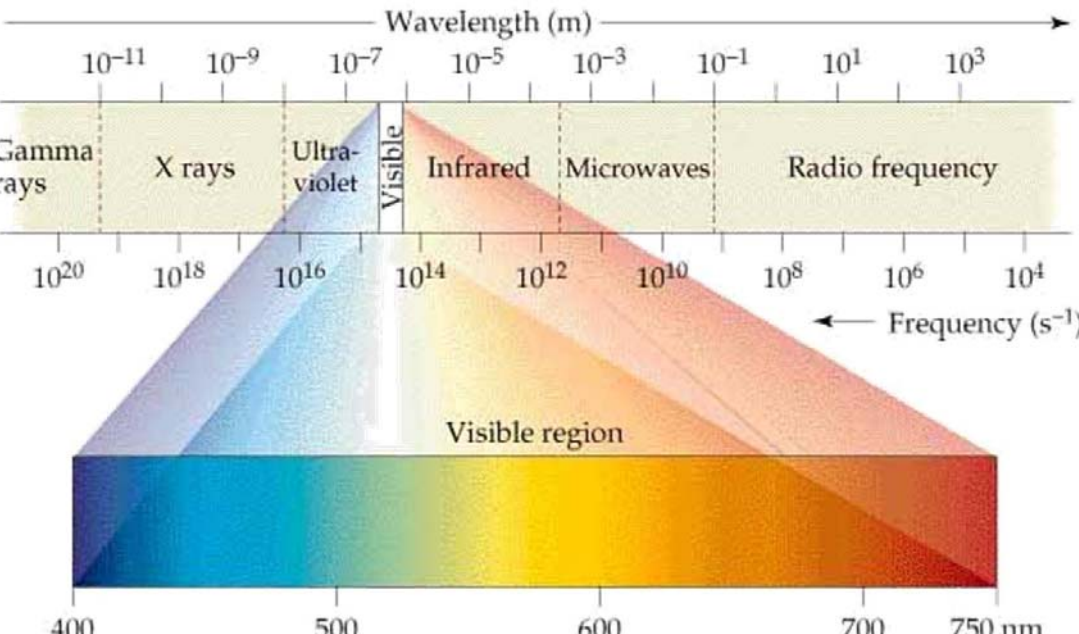
Atomy...

Nucleus

$\sim 10^{-4} \text{ \AA}$

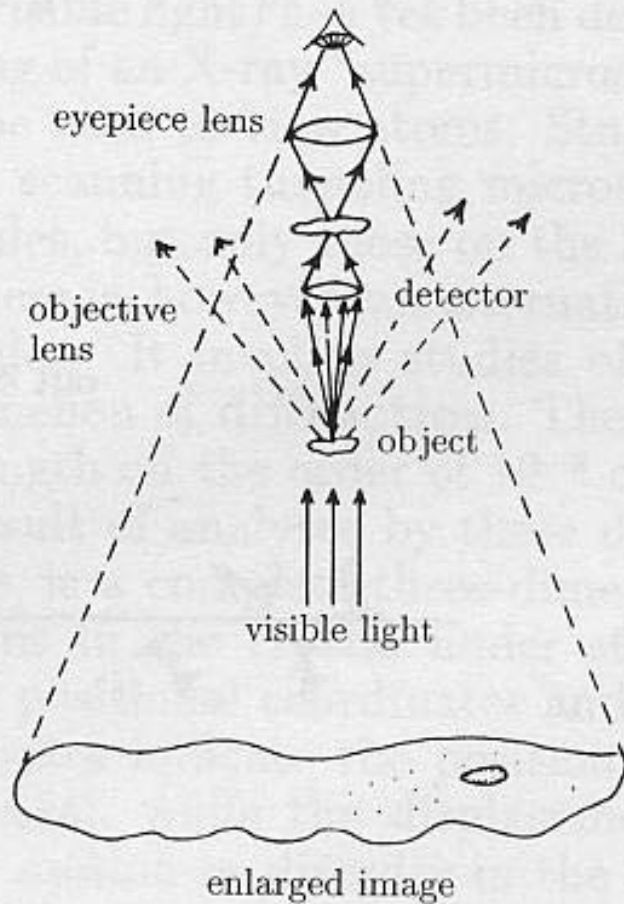


$1-5 \text{ \AA}$

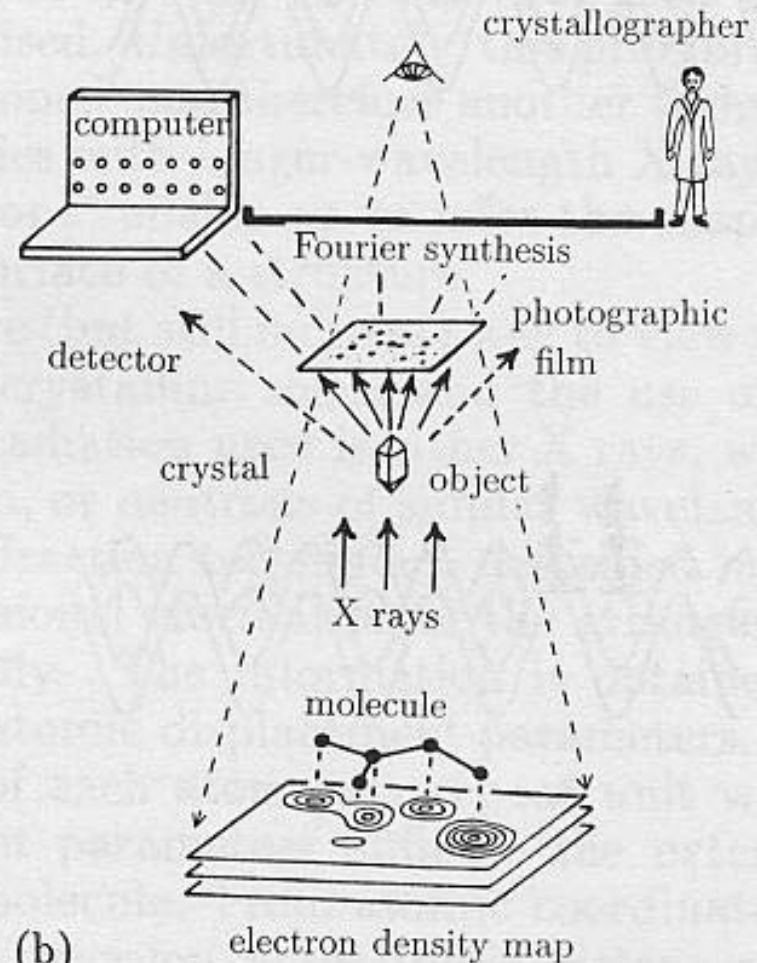


*...a
elektromagnetické
spektrum*

Analogie s mikroskopem

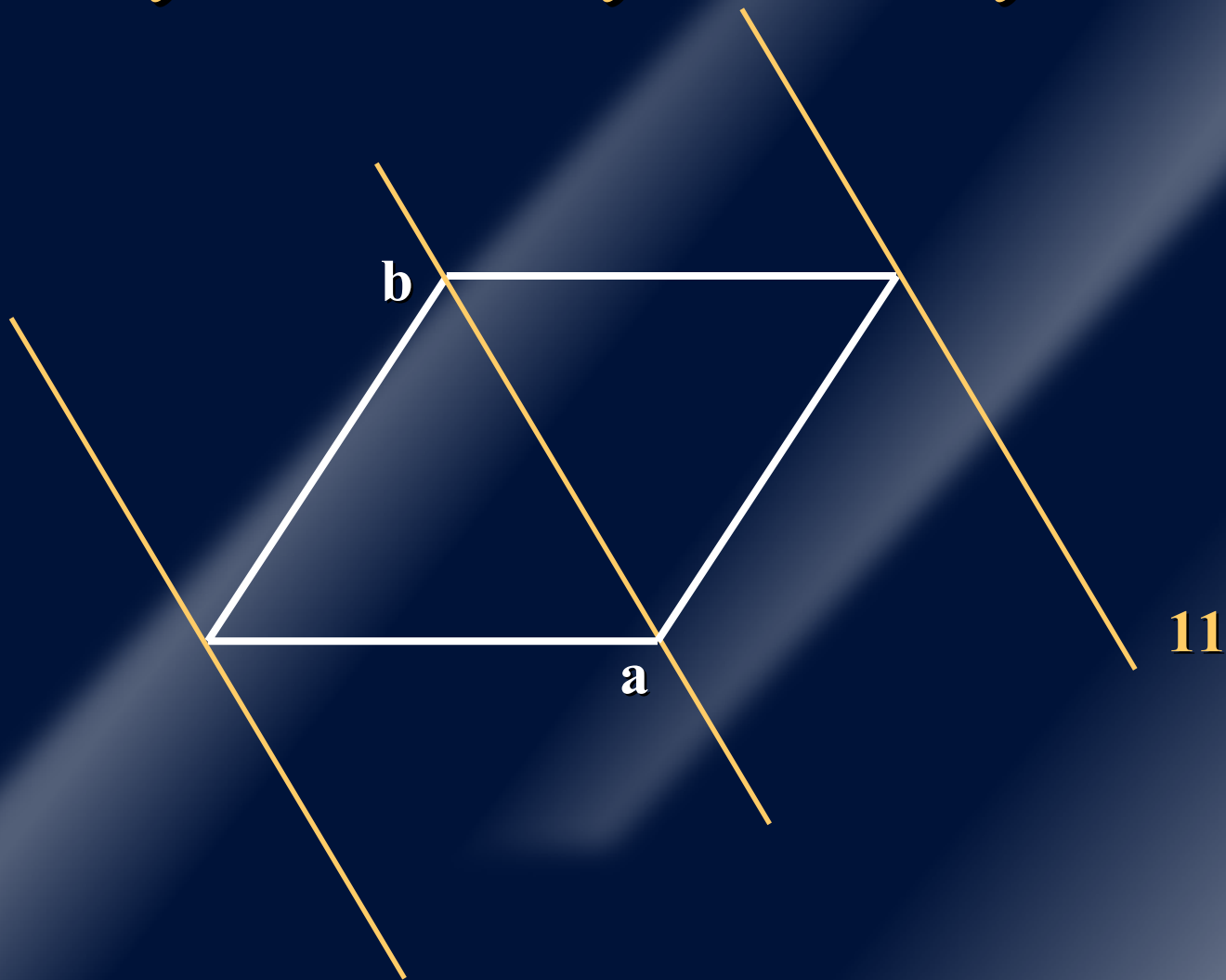


(a)

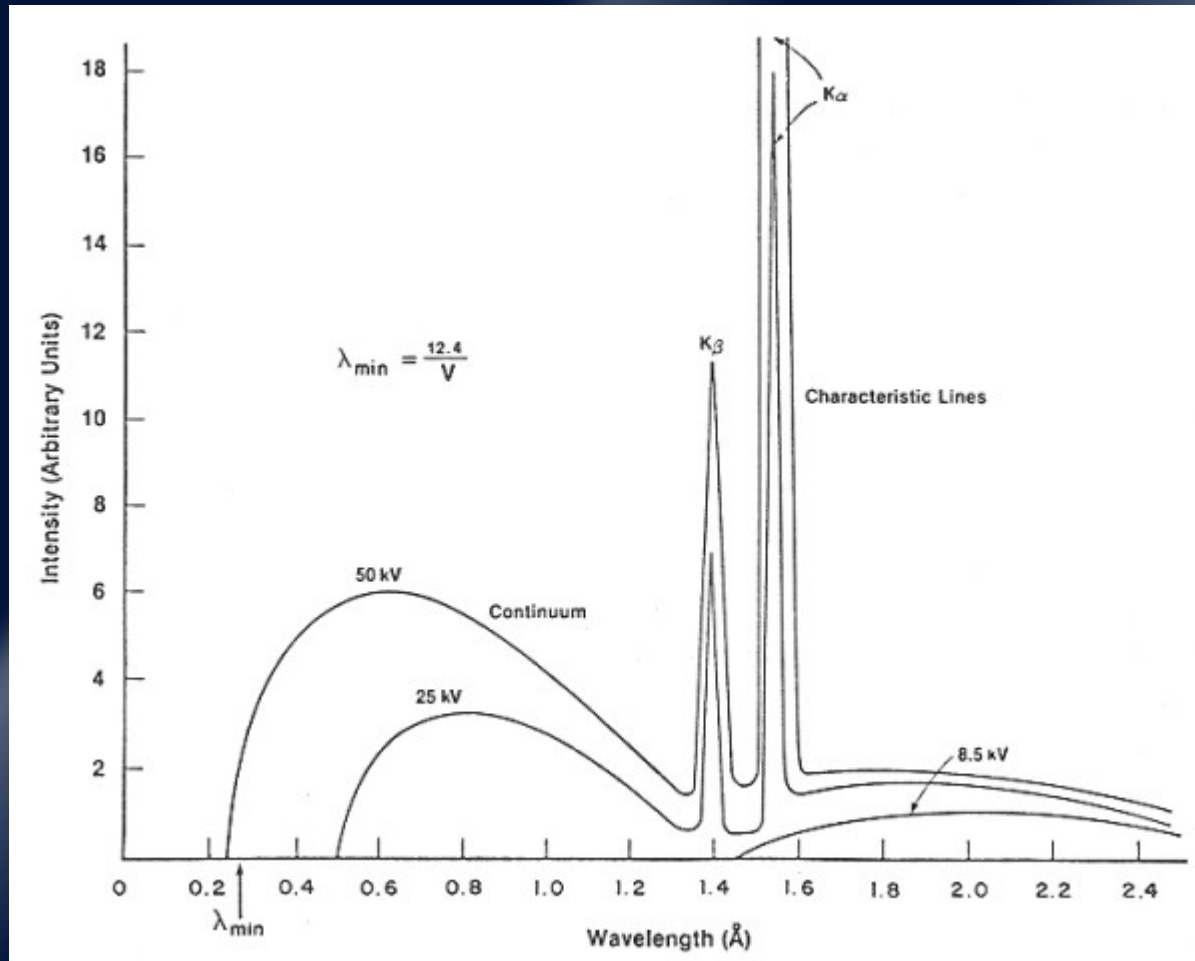


(b)

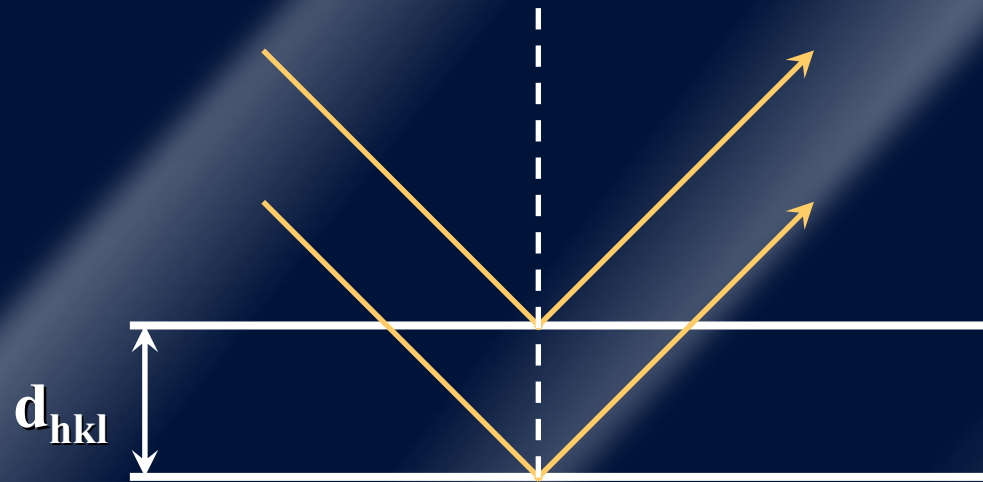
Krystalové roviny a Millerovy indexy



Generování RTG záření

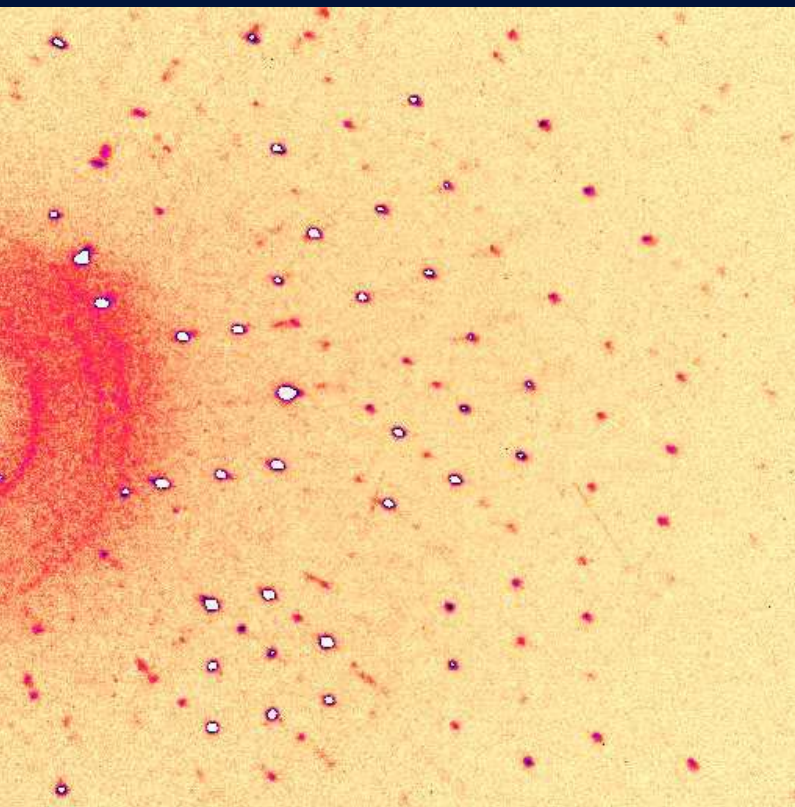


Braggův zůkon

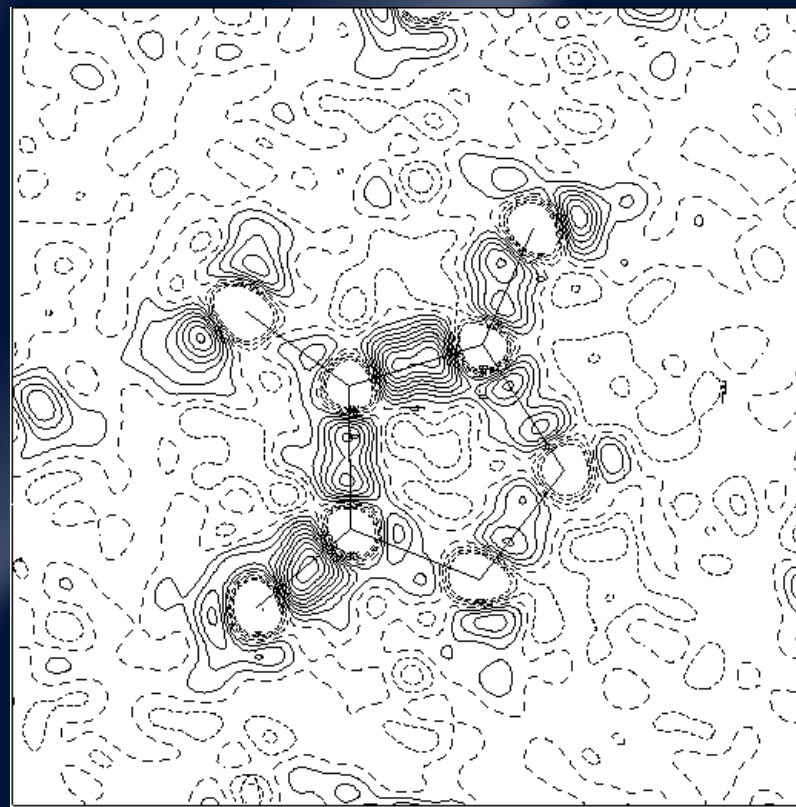


$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Od difrakčního obrazu k elektronovým mapám



FT
→



Hrdinové...

- 1901 W. C. Röntgen
- 1914 M. von Laue
- 1915 W. H. Bragg a W. L. Bragg
- 1937 C. J. Davisson, G. P. Thomson
- 1962 F. Crick, J. Watson, M. Wilkins
- 1964 D. Hodgkin
- 1985 H. Hauptmann, J. Karle
- 1996 R. Curl, H. Kroto

RTG strukturní analýza dnes

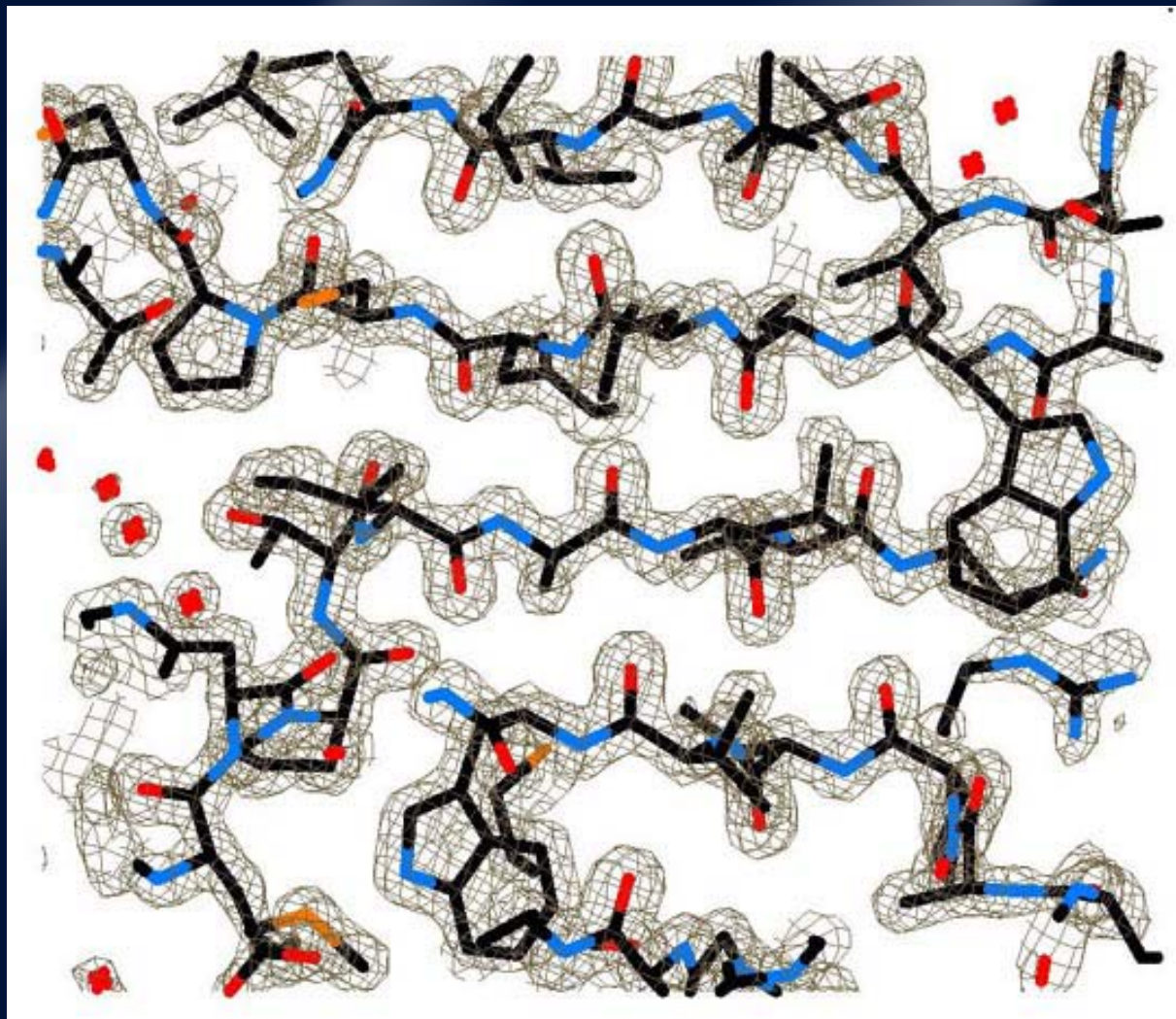
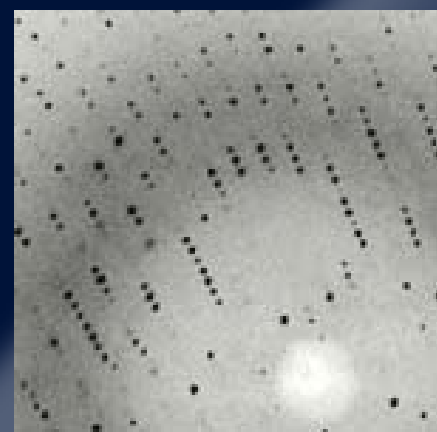
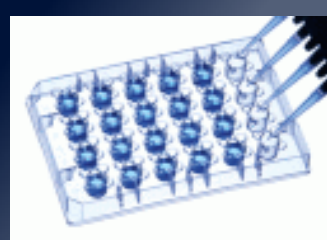
struktura makromolekul

- **zvyšování rozlišení a rychlosti měření**
- **zvyšování přesnosti měření**
- **snižování teploty experimentů**
- **zvyšování rychlosti výpočtů**

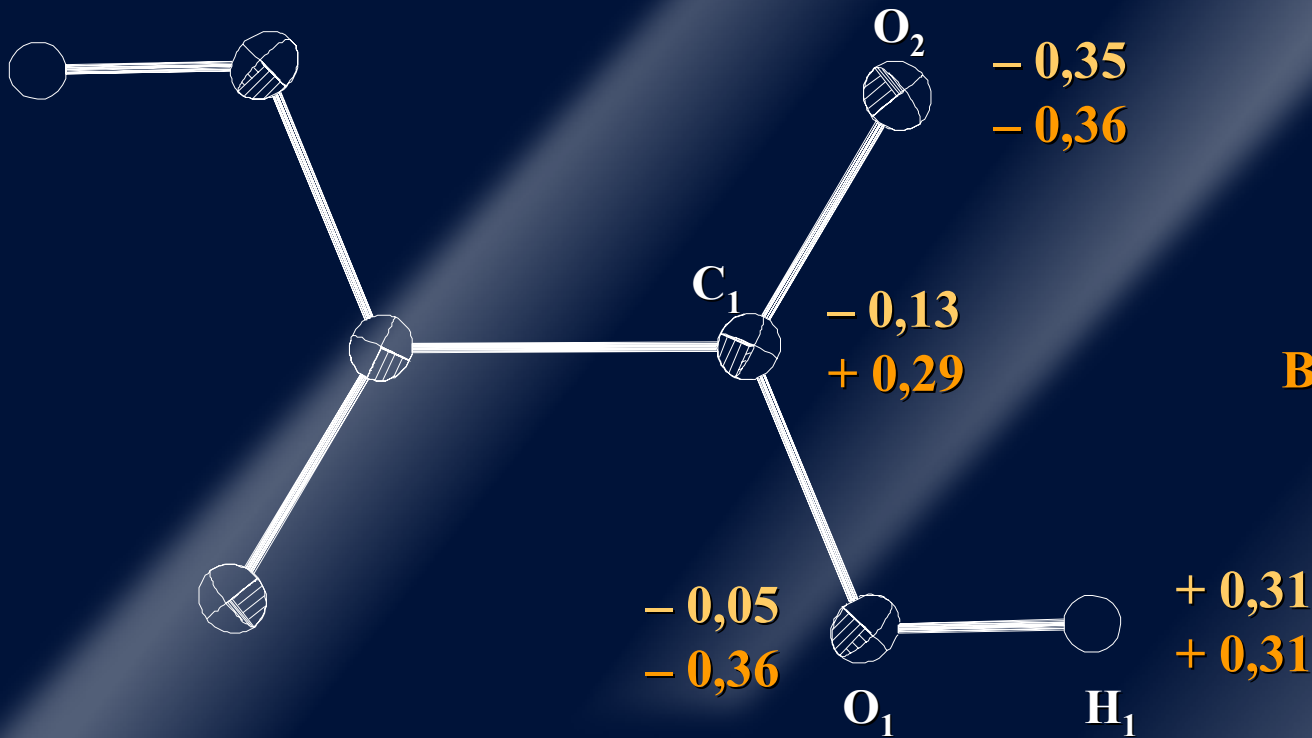


detailní struktura malých molekul

Proteinová krystalografie

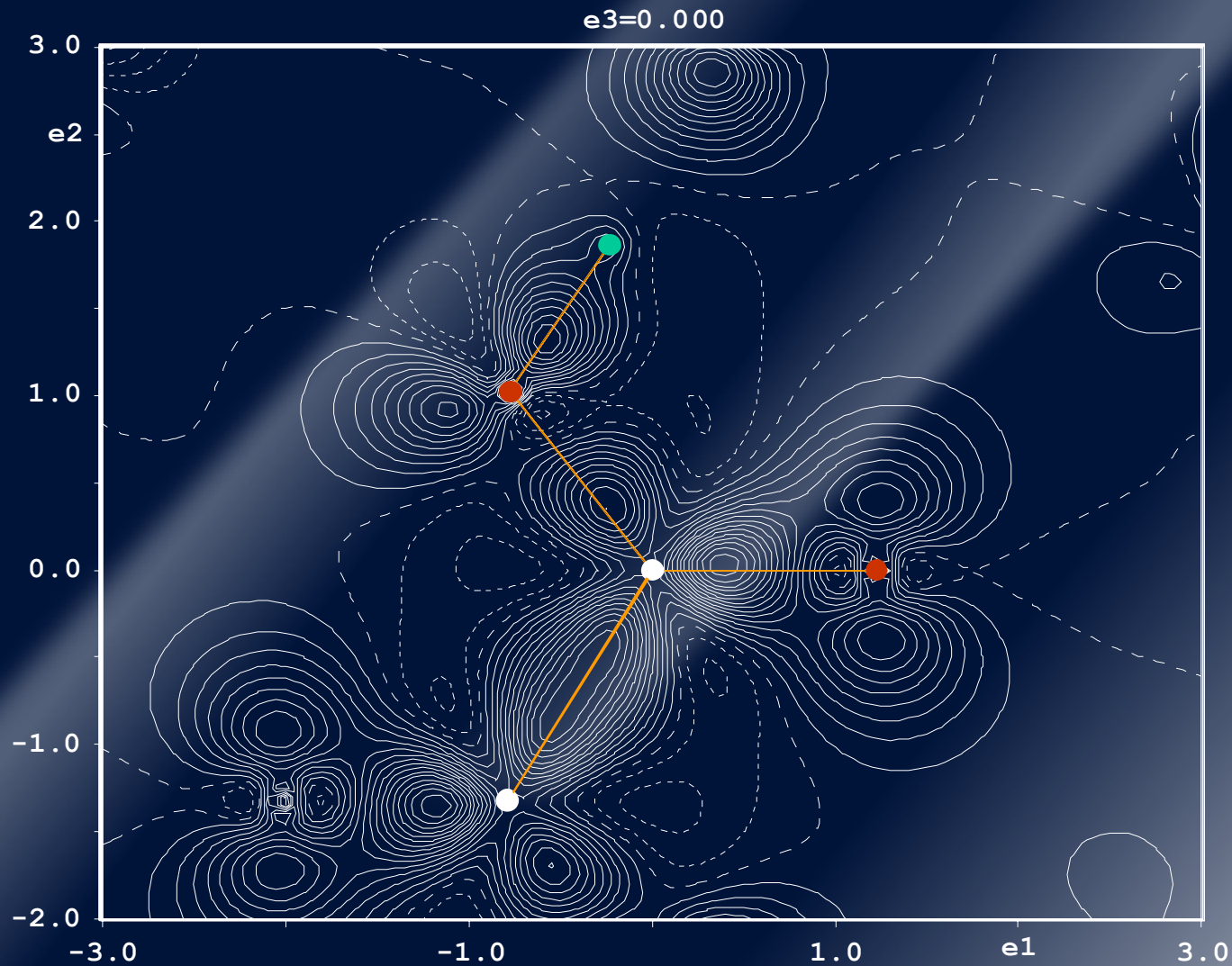


Náboje

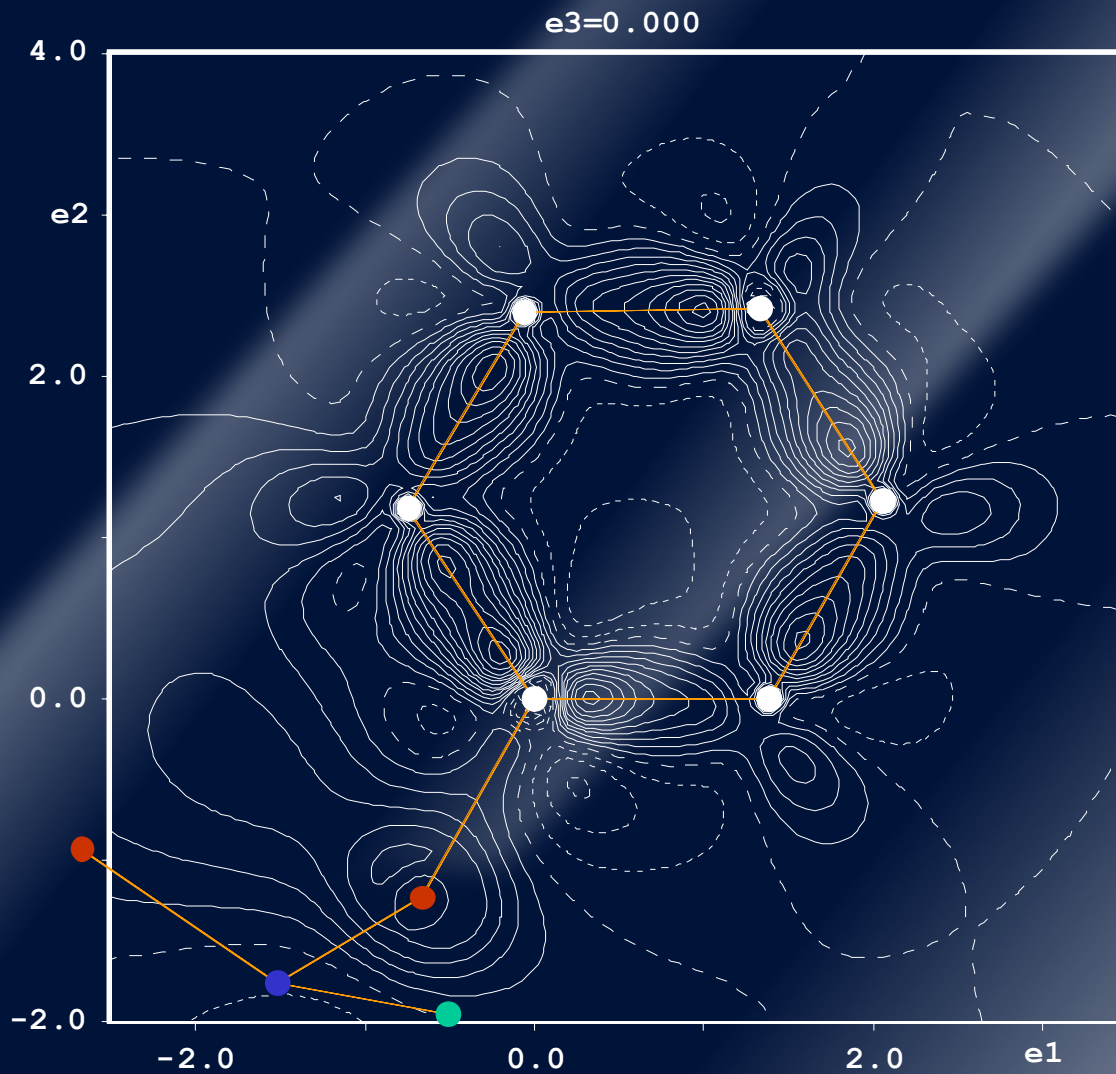


RTG difrakce
B3LYP/6-311G**

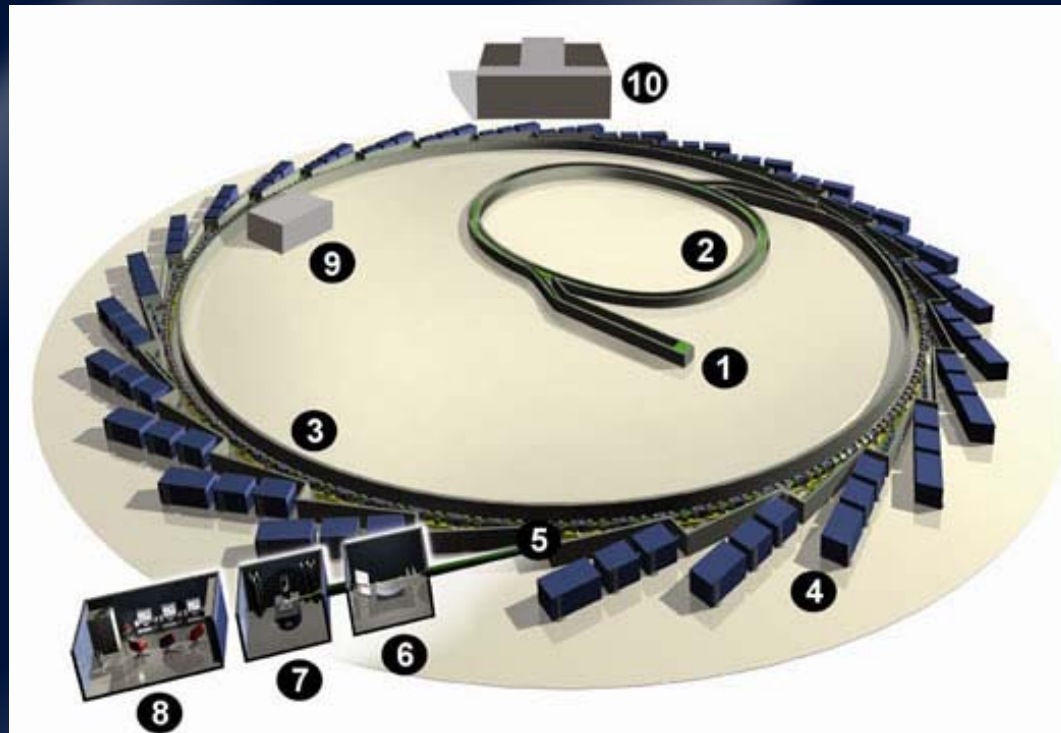
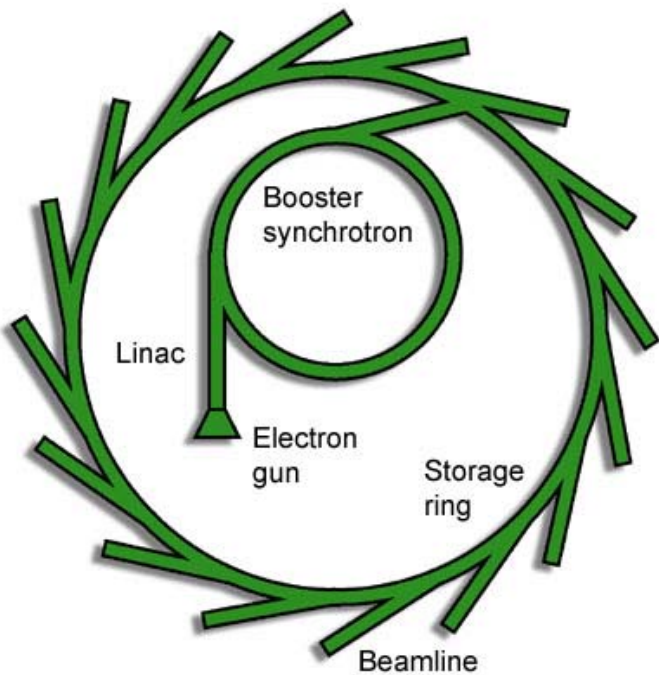
Deformační mapa $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



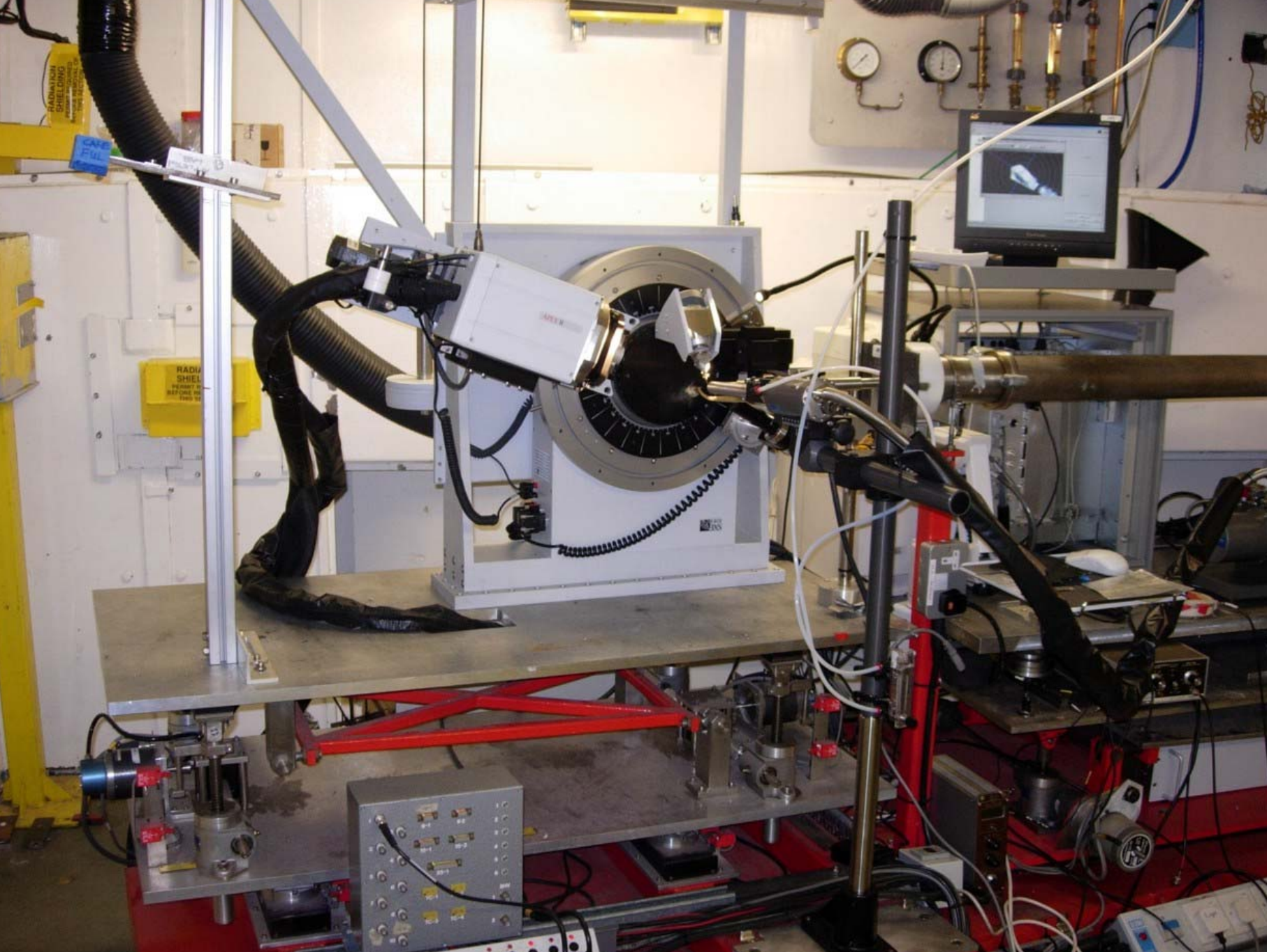
Deformační mapa fenylu



Výkonnější zdroje záření







Archivace a třídění krystalografických dat

■ **Strukturní databáze**

CSD – Cambridge Structural Database

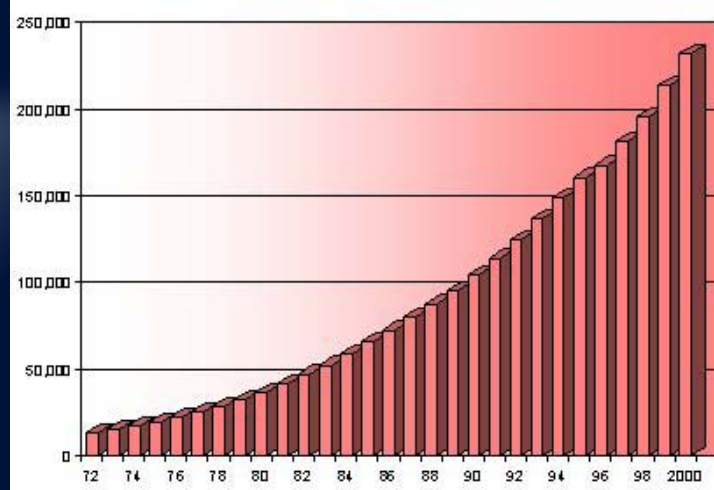
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

PDB – Protein Data Bank

NDB – Nucleic Acid Database

CSD (www.ccdc.cam.ac.uk)

■ 366.886 sloučenin (01/2006)

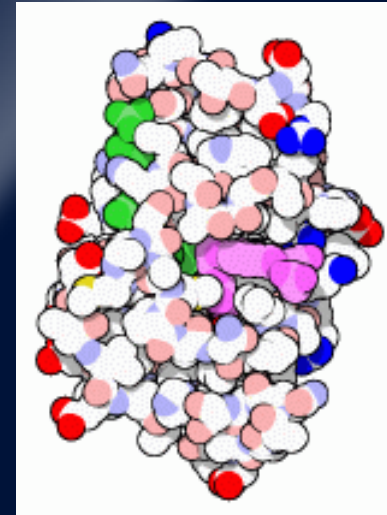


Odlišné sloučeniny	332.674	
Organické struktury	158.507	43.2 %
Obsahující d-kovy	191.805	52.3 %
Obsahující s-kovy	19.400	5.3 %
Obsahující p-kovy	23.737	6.5 %

■ přírůstek cca 30.000 sloučenin ročně

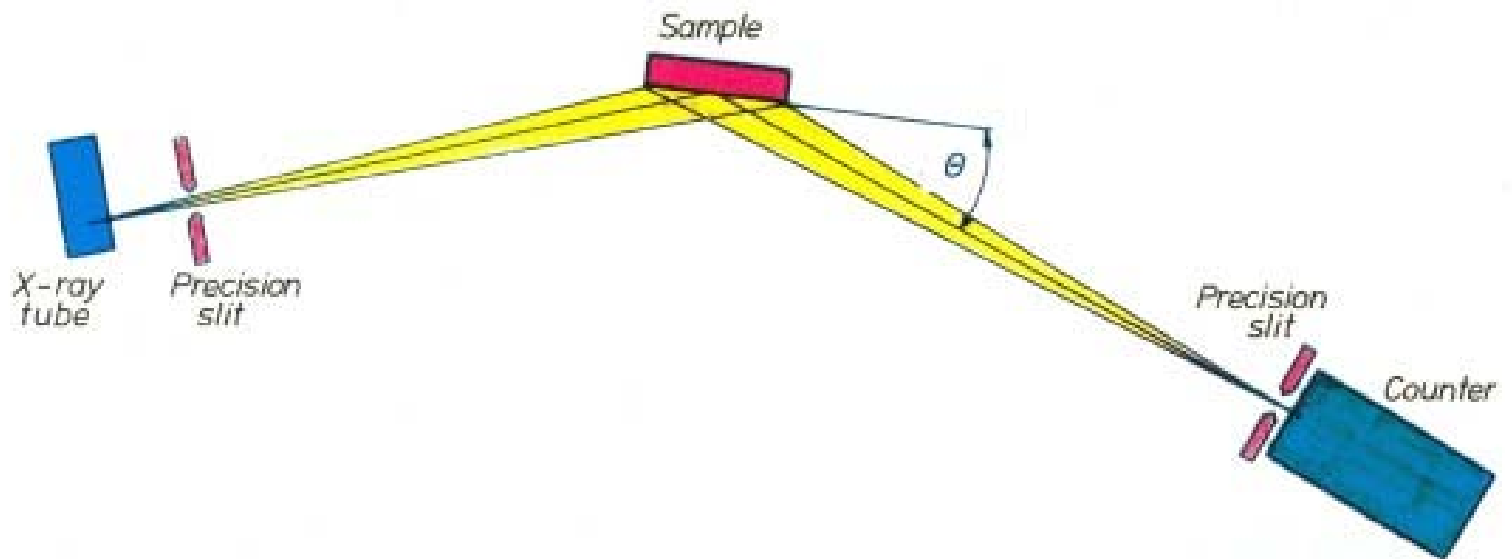
PDB (www.rcsb.org/pdb)

■	2.12.2003	23.436
■	30.11.2004	28.508
■	15.11.2005	33.585
■	12.12.2006	40.628 struktur

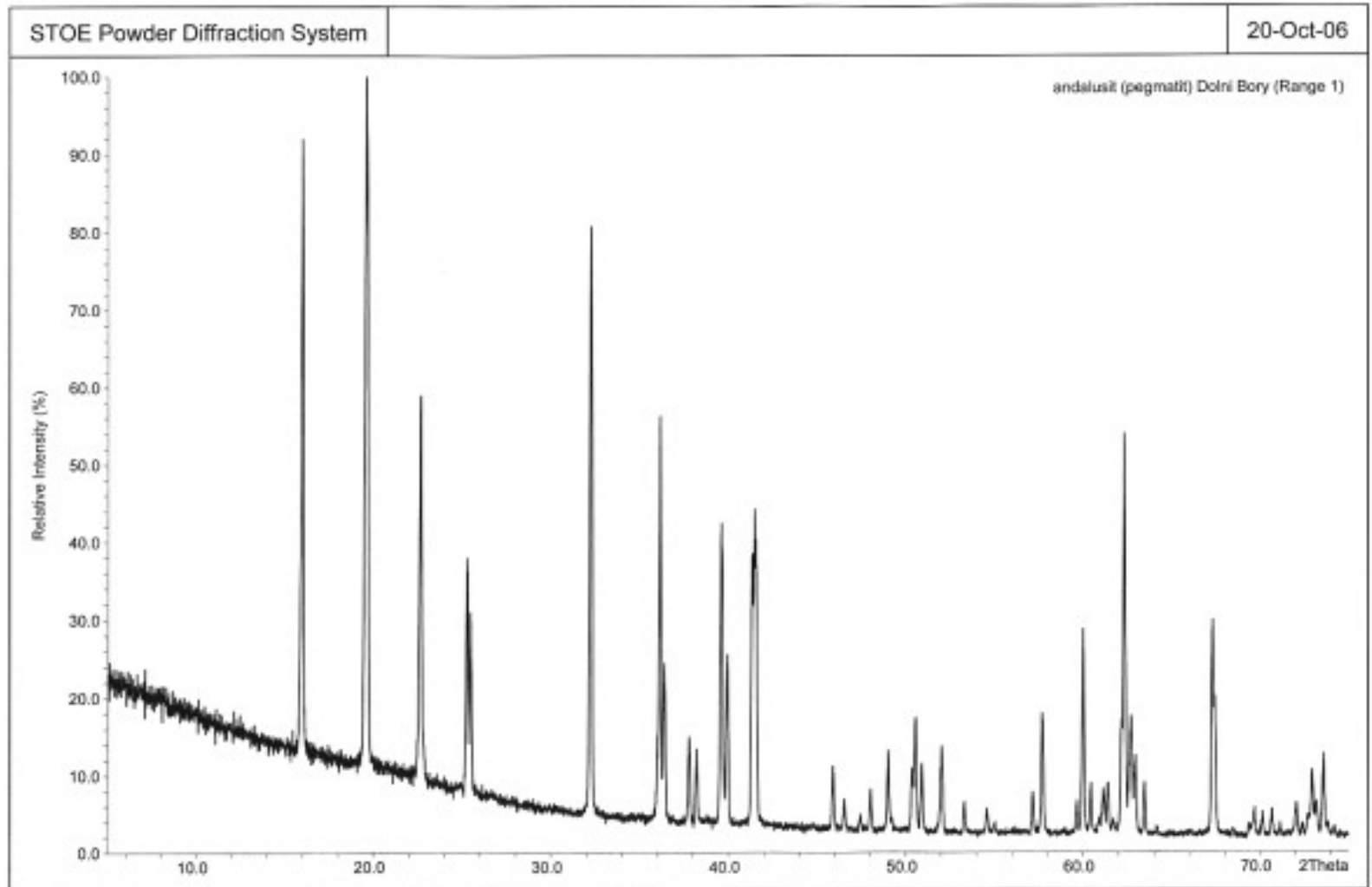


▣	37.237	proteiny
▣	1.686	nukleové kyseliny
▣	1.670	komplexy proteinů/nukleových kyselin
▣	35	ostatní

Prášková difrakce



Práškový difraktogram



Fázová analýza

■ srovnání s databází JCPDF

■ karty standardů

[39-376] PDF-2 Sets 1-46 Quality: * Wavelength: 1.788965

Aluminum Silicate
Andalusite
Al₂(SiO₄)O

Rad.: CuKα (1.54178) Filter: Mono. Graph d-sp: Diffractometer
I/ICor.:0.9 Cutoff: 5.0 Int.: Diffractometer
Ref.: Schulz, D., McCarthy, G., Johansen, D., North Dakota State Univ., Fargo,
N.D., USA., ICDD Grant-in-Aid, (1987)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnmm (58) V(redu): 342.1
a: 7.7944(12) b: 7.8979(13) c: 5.5586(10) A: 0.9869 C: 0.7038
A: B: C: Z: 4 mp:
Dx: 3.230 Dm: SS/FOM: F30= 68.9 (.0101, 43)
Ref.: Ralph, R., Finger, L., Hazen, R., Ghose, S., Am. Mineral., 69, (1984),
513

ea: 1.633 nwb: 1.639 ey: 1.644 Sign: - 2V: 84deg
Color: Pink
Ref.: Winchell, A., Elements of Optical Mineralogy, 2, (1933), 201

Specimen from roadcut, junction of US Highway 16 and South Dakota // Highway
244, USA. Microprobe analysis: \ (Al0.990 Mg0.006 Fe0.004) 2 (Si0.992 //
Al0.008) O5. // To replace 13-122. Cell parameters refined using unit cell
data from 13-122; // orthorhombic, a=7.795, b=7.900, c=5.558, S.G.=Pnmm, Z=4.

Hanawalt: 5.55/X 4.53/8 2.77/7 2.17/4 3.93/3 3.52/3 1.49/3 2.27/3 2.18/3 3.49/2
Max-d: 5.55/X 4.53/8 3.93/3 3.90/1 3.52/3 3.49/2 2.77/7 2.49/2 2.46/2 2.47/2

d[A]	2Theta	Int.	h	k	l	d[A]	2Theta	Int.	h	k	l
5.5490	18.553	100	1	1	0	1.6791	64.378	1	2	4	1
4.5310	22.772	82	1	0	1	1.6670	64.903	1	4	2	1
3.9290	26.319	33	1	1	1	1.6096	67.520	2	0	4	2
3.8970	26.539	6	2	0	0	1.5949	68.228	8	4	0	2
3.5210	29.434	30	1	2	0	1.5486	70.565	3	1	5	0
3.4940	29.666	24	2	1	0	1.5388	71.082	10	3	3	2
2.7740	37.623	74	2	2	0	1.5291	71.602	4	5	1	0
2.4940	42.035	22	1	3	0	1.5196	72.120	2	0	5	1
2.4833	42.225	17	1	1	2 M	1.5153	72.357	3	0	3	3
2.4833	42.225	17	2	2	1 M	1.5126	72.506	3	3	4	1
2.4688	42.485	20	3	1	0	1.5082	72.752	4	3	0	3 M
2.3799	44.154	7	0	3	1	1.5082	72.752	4	4	3	1 M
2.3541	44.663	6	3	0	1	1.5009	73.163	2	5	0	1
2.2736	46.335	28	1	3	1 M	1.4914	73.705	12	1	5	1
2.2736	46.335	28	0	2	2 M	1.4875	73.931	29	2	4	2 M
2.2632	46.561	15	2	0	2	1.4875	73.931	29	1	3	3 M
2.2561	46.716	18	3	1	1	1.4817	74.269	10	3	1	3
2.1819	48.404	12	1	2	2 M	1.4794	74.404	10	4	2	2
2.1819	48.404	12	2	3	0 M	1.4752	74.652	9	5	1	1
2.1754	48.558	27	2	1	2	1.4635	75.352	3	2	5	0
2.1709	48.665	39	3	2	0	1.4499	76.184	1	5	2	0
1.9742	53.884	4	0	4	0	1.3897	80.129	14	0	0	4
1.9489	54.641	2	4	0	0	1.3870	80.317	13	4	4	0
1.9141	55.720	1	1	4	0	1.3524	82.814	1	1	5	2
1.8916	56.442	3	4	1	0	1.3497	83.016	1	3	5	0
1.8565	57.608	4	1	3	2	1.3480	83.144	1	1	1	4
1.8490	57.863	2	3	3	0						
1.8455	57.983	1	3	1	2						
1.8102	59.225	5	1	4	1						
1.8035	59.468	6	0	1	3 M						
1.8035	59.468	6	1	0	3 M						
1.7906	59.940	5	4	1	1						
1.7614	61.038	1	2	4	0						
1.7541	61.319	6	3	3	1						
1.7160	62.834	1	2	3	2						