

苦玄参环氧甙元(I)的晶体结构测定

韩福森 郑启泰 范海福

(中国科学院)

1980年11月26日收到

提 要

苦玄参环氧甙元(I)为植物苦玄参(Picria Fel-Tarrae Lour)有效成份苦玄参甙元(I)(Picfeltarragenin)的环氧化合物。属正交晶系,空间群 $D_2^4-P_{212121}$,晶胞参数 $a = 28.373(9) \text{ \AA}$, $b = 10.667(5) \text{ \AA}$, $c = 9.115(4) \text{ \AA}$,晶胞内分子数 $z = 4$ 。用PW-1100四圆衍射仪收集衍射强度数据,独立衍射点2890个。用直接法(MULTAN-78)测定晶体结构。结构参数的修正采用准对角矩阵最小二乘法, $R = 0.084$ 。由差值 Fourier 综合获得氢原子位置。苦玄参环氧甙元(I)分子间的最短距离为 $3.5 \text{ \AA}$ 。

一、实 验

苦玄参甙元(I)为植物苦玄参的有效成份之一。选择其环氧化合物——苦玄参环氧甙元(I)进行X射线结构测定。单晶样品由中国科学院有机化学研究所提供。分子式为 $C_{30}H_{44}O_6$,熔点为 245°C 。由红外、紫外光谱分析提供的部分结构信息为:苦玄参甙元(I)属四环三萜化合物,具有八个甲基、两个双键,两个羰基,其中一个羰基与双键共轭¹⁾。

用迴摆法及 Weissenberg 照相法测定其 Laue 衍射类型为 mmm ,衍射系统消光为 $h00$, $h = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$; $00l$, $l = 2n + 1$ 均呈系统消光,由此确定其空间群为 $D_2^4-P_{212121}$ 。晶胞参数 $a = 28.373(9) \text{ \AA}$, $b = 10.667(5) \text{ \AA}$, $c = 9.115(4) \text{ \AA}$ 。 $\bar{V} = 2758.7 \text{ \AA}^3$ 。晶胞内分子数 $z = 4$ 。晶体计算密度值 $D_x = 1.213 \text{ gcm}^{-3}$ 。

用PW-1100四圆衍射仪收集衍射强度数据。Cu K_α 辐射,石墨单色器($\theta_M = 13.3^\circ$), θ 范围 $3-68^\circ$ 。取 $I \geq 3\sigma(I)$ 作为可观察点标准,独立衍射点2890个,可观察点2538个。

用 Wilson 统计法求得平均温度系数 $B = 2.88 \text{ \AA}^2$,比例因子 $K = 0.0794$ 。

归一化结构振幅统计值符合非中心对称群规律。

	实 验 值	理 论 值		
		非中心对称	中心对称	超中心对称
$\langle E \rangle$	0.896	0.886	0.798	0.718
$\langle E^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.725	0.736	0.968	1.145

1) 私人通信。

二、结构测定

用直接法 (MULTAN-78) 测定苦玄参环氧甙元 (I) 结构。选取 $|E| \geq 1.535$ 的 244 个衍射点, 取 κ 值 ≥ 0.82 , 得到 2184 个 Σ_2 关系式。选定 $|E| \leq 0.195$ 的 26 个弱衍射点计算 ϕ_0 品质因素值。

由收敛图获得如下起始套:

h	k	l	$ E $	ϕ	
6	0	7	2.39	90°	} 固定原点及对映体反射
20	5	3	2.19	45°	
7	4	0	2.17	90°	
28	1	1	2.74		} 可变相角反射
1	1	1	2.37		
20	5	1	1.83		

表 1

序 号	绝对品质因素	ϕ_0	R	联合品质因素
1	0.9791	1.644	32.75	1.1037
2	1.1438	2.531	36.69	0.6087
3	1.1517	1.956	35.75	1.0527
4	1.1222	2.249	36.45	0.7667
5	1.1016	2.195	36.06	0.7863
6	0.8861	1.657	36.44	0.7191
7	1.0773	1.981	35.97	0.8865
8	1.1415	2.063	37.17	0.8847
9	1.1031	2.302	35.24	0.7639
10	1.0146	1.929	39.07	0.6329
11	1.0452	2.116	32.58	0.9254
12	1.0540	2.094	36.74	0.7267
13	1.0514	1.992	34.91	0.8902
14	1.0891	2.416	37.08	0.5461
15	1.4259	1.009	21.00	2.9967
16	1.4265	1.008	20.98	=15set
17	1.1232	2.168	35.96	0.8491
18	1.1768	1.966	33.70	1.2057
19	1.0545	2.103	36.19	0.7521
20	1.0798	2.072	35.14	0.8772

由幻数产生 20 套起始相角, 最后得到 20 套可能解。选择其中联合品质因素最大的第十五套解(表 1) 的相角值计算 E 图, 由 E 图得到 34 个非氢原子位置, 经一轮 Fourier 综合, 获得全部 37 个非氢原子位置, 其中包含一个结晶水分子。由第二轮 Fourier 综合, 从 F 图的电子密度峰值与键长初值判别了分子中的碳、氧原子种类, $R = 0.319$, 由此得到苦玄

参环氧甙元 (I) 的分子结构 (图 1)。

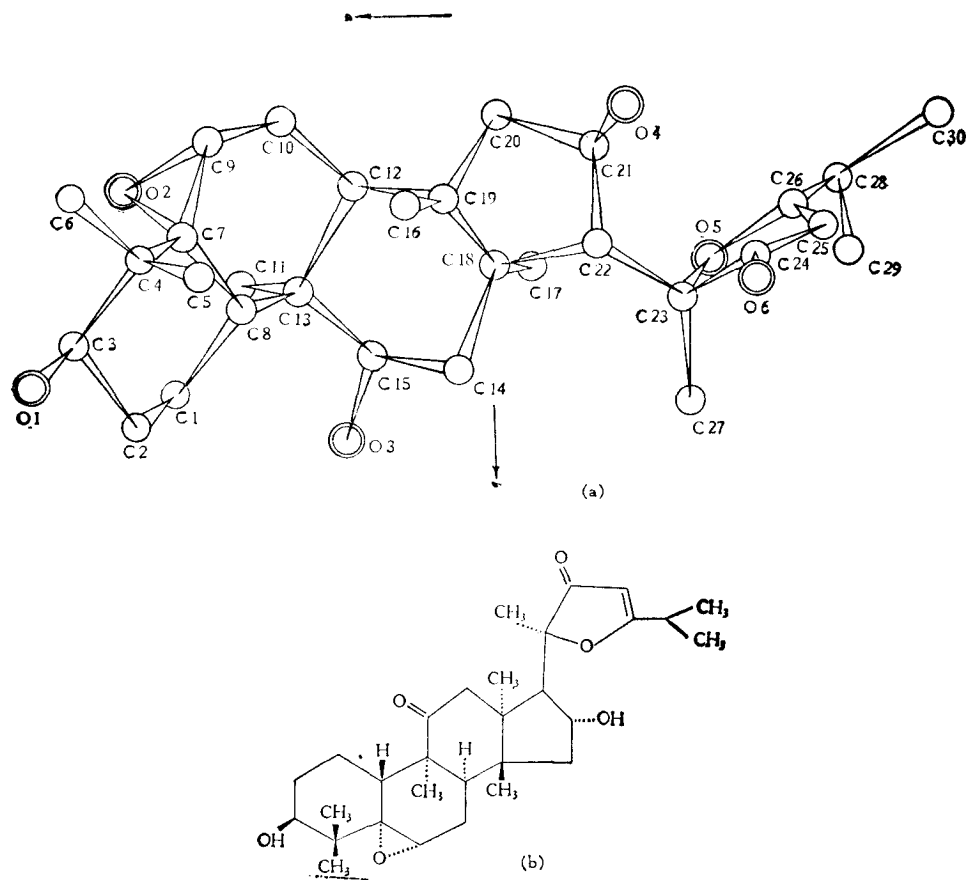


图 1

三、结构参数修正

应用 XTL 程序, 以准对角矩阵最小二乘法修正诸原子的结构参数。取 $R = 0.319$ 时的结构参数 (原子坐标参数、各向同性温度系数、占有率与比例因子) 为修正的起始参数。经两轮各向同性温度系数修正: 第一轮取平均温度系数时, $R = 0.25$; 第二轮按原子分配温度系数, $R = 0.115$ 。之后, 进行两轮各向异性温度系数修正, $R = 0.086$ 。为获得氢原子位置, 随即对 $\sin \theta / \lambda \leq 0.46$ 的 1260 个衍射点计算差值 Fourier 图, 经四轮差值 Fourier 图计算, 获得 44 个氢原子位置, $R = 0.084$ 。图 2 所示为氢原子的电子密度叠合图。表 2 所列修正后的全部原子的结构参数。由此计算出相应的键长 (表 3)、键角 (表 4) 值。

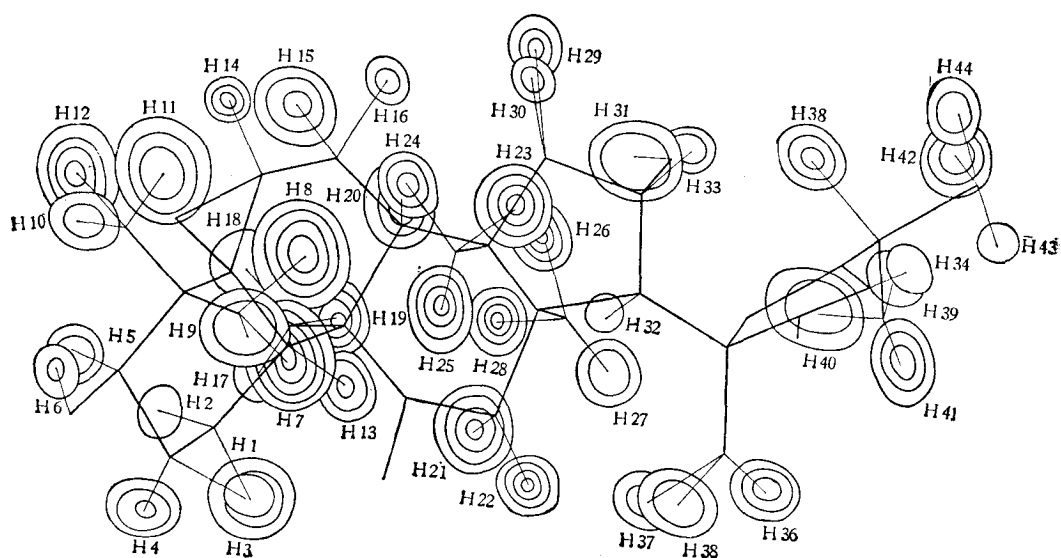


图 2

表 2

原 子	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B
O1	0.23908 (22)	0.19401 (58)	0.36584 (77)	3.89
O2	0.18737 (18)	0.93424 (55)	0.01539 (67)	3.32
O3	0.42482 (20)	0.72166 (62)	0.33844 (73)	3.94
O4	0.07091 (21)	0.33453 (60)	0.30793 (74)	3.95
O5	0.38455 (17)	0.45650 (53)	0.12098 (61)	3.03
O6	0.13420 (21)	0.58640 (65)	0.24226 (72)	4.22
O7	0.06250 (29)	0.49173 (83)	0.05739 (86)	5.29
C1	0.16657 (30)	0.21793 (83)	0.02405(105)	2.90
C2	0.19085 (32)	0.25479 (83)	0.16807(102)	3.43
C3	0.21767 (30)	0.14773 (81)	0.23128(110)	2.83
C4	0.18537 (29)	0.03495 (79)	0.26854 (97)	2.86
C5	0.15034 (32)	0.06451 (94)	0.38798(107)	3.62
C6	0.21654 (34)	0.92531 (98)	0.31484(119)	4.16
C7	0.15851 (28)	0.00092 (73)	0.11972 (92)	2.01
C8	0.13195 (28)	0.11157 (74)	0.05675 (91)	2.22
C9	0.14714 (27)	0.87255 (79)	0.07970 (99)	2.78
C10	0.39218 (33)	0.16057 (84)	0.48074(116)	3.84
C11	0.37149 (34)	0.93075(100)	0.27512 (92)	4.11
C12	0.42716 (27)	0.05177 (80)	0.43860 (89)	2.68
C13	0.40037 (26)	0.92418 (71)	0.42076 (85)	1.87
C14	0.01933 (28)	0.18514 (76)	-0.00678(104)	2.88
C15	0.43481 (30)	0.81442 (75)	0.41224 (91)	3.03
C16	0.03996 (30)	0.96886 (89)	0.19559 (95)	3.14
C17	0.48552 (31)	0.45459 (92)	0.19487 (95)	3.72
C18	0.49520 (24)	0.44053 (73)	0.03049 (89)	2.19

表 2 (续)

原 子	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B
C19	0.02855 (26)	0.95268 (76)	0.03051 (93)	2.52
C20	0.00364 (27)	0.33593 (85)	0.48003(105)	2.99
C21	0.05319 (28)	0.38490 (77)	0.44218 (86)	2.71
C22	0.05094 (24)	0.53041 (72)	0.44088 (88)	2.34
C23	0.09748 (28)	0.59328 (76)	0.48267 (98)	3.47
C24	0.13640 (28)	0.55962 (83)	0.37402 (90)	3.14
C25	0.17260 (27)	0.49864 (85)	0.45704 (91)	3.30
C26	0.34154 (29)	0.50505 (79)	0.09448 (90)	3.05
C27	0.40453 (33)	0.26373 (91)	0.00017(131)	4.00
C28	0.31886 (28)	0.55944 (76)	0.22991 (95)	3.04
C29	0.31521 (33)	0.46073(102)	0.34866(106)	4.12
C30	0.27078 (34)	0.61985 (98)	0.19215(108)	4.05
H1	0.34855	0.70134	0.47013	2.90
H2	0.30208	0.81250	0.46875	2.90
H3	0.16256	0.29046	0.23570	3.43
H4	0.21584	0.32288	0.12596	3.43
H5	0.24533	0.12433	0.15533	2.83
H6	0.26325	0.14018	0.39789	3.89
H7	0.13212	0.13184	0.40380	3.62
H8	0.12413	0.99353	0.40662	3.62
H9	0.33771	0.91534	-0.00354	3.62
H10	0.24245	0.95817	0.39103	4.16
H11	0.20099	0.85522	0.36099	4.16
H12	0.24004	0.90287	0.22502	4.16
H13	0.10778	0.15159	0.14529	2.22
H14	0.16676	0.79853	0.14998	2.78
H15	0.37531	0.18429	0.36992	3.84
H16	0.08333	0.78125	0.03125	3.84
H17	0.34266	-0.01232	0.26991	4.11
H18	0.35859	0.86234	0.22178	4.11
H19	0.39172	0.93088	0.18870	4.11
H20	0.43629	0.06985	0.31861	2.68
H21	0.02903	0.21271	0.10415	2.88
H22	0.49881	0.23247	0.02065	2.88
H23	0.01086	0.93732	0.26890	3.14
H24	0.07029	0.91612	0.23007	3.14
H25	0.05114	0.06453	0.23306	3.14
H26	0.48491	0.93683	0.24131	3.72
H27	0.48595	0.55093	0.24369	3.72
H28	0.47185	0.36755	0.23025	3.72
H29	0.49837	0.71392	0.07451	2.99
H30	0.00763	0.77992	0.10579	2.99
H31	0.42177	0.64111	0.03641	2.71
H32	0.04444	0.56667	0.33333	2.34
H33	0.06157	0.35438	0.21531	3.94

表 2 (续)

原 子	$X(SD)$	$Y(SD)$	$Z(SD)$	B
H34	0.21074	0.49551	0.42269	3.30
H35	0.08333	0.78125	0.40625	4.00
H36	0.42620	0.22479	0.08358	4.00
H37	0.36884	0.22859	0.02977	4.00
H38	0.34077	0.63204	0.27492	3.04
H39	0.30647	0.49021	0.44143	4.12
H40	0.33967	0.45390	0.38593	4.12
H41	0.29917	0.38639	0.34098	4.12
H42	0.26515	0.65468	0.27983	4.05
H43	0.25005	0.54313	0.18163	4.05
H44	0.27644	0.69193	0.12303	4.05

表 3 (键长单位 Å)

C1—C2	1.534 (13)	C25—C26	1.316 (12)	C11—H18	0.950
C1—C8	1.530 (12)	C26—C28	1.508 (12)	C11—H19	0.975
C2—C3	1.488 (13)	C28—C29	1.514 (13)	C12—H20	1.140
C3—C4	1.550 (12)	C28—C30	1.547 (13)	C14—H21	1.088
C4—C5	1.507 (13)	O1—C3	1.455 (12)	C14—H22	1.062
C4—C6	1.526 (13)	O2—C7	1.442 (10)	C16—H23	1.114
C4—C7	1.598 (12)	O2—C9	1.442 (10)	C16—H24	1.075
C7—C8	1.513 (11)	O3—C15	1.230 (10)	C16—H25	1.122
C7—C9	1.453 (12)	O4—C21	1.428 (10)	C17—H26	1.038
C8—C13	1.588 (11)	O5—C23	1.460 (10)	C17—H27	1.120
C9—C10	1.477 (13)	O5—C26	1.347 (10)	C17—H28	1.057
C10—C12	1.575 (12)	O6—C24	1.236 (11)	C20—H29	1.014
C11—C13	1.562 (12)	C1—H1	1.080	C20—H30	1.035
C12—C13	1.567 (11)	C1—H2	1.073	C21—H31	1.149
C12—C19	1.511 (11)	C2—H3	1.081	C22—H32	1.070
C13—C15	1.527 (11)	C2—H4	1.085	O4—H33	0.910
C14—C15	1.496 (12)	C3—H5	1.076	C25—H34	1.127
C14—C18	1.521 (11)	O1—H6	0.941	C27—H35	1.040
C16—C19	1.549 (12)	C5—H7	0.897	C27—H36	1.062
C17—C18	1.531 (12)	C5—H8	1.075	C27—H37	1.113
C18—C19	1.582 (11)	C5—H9	1.067	C28—H38	1.075
C18—C22	1.574 (10)	C6—H10	1.070	C29—H39	0.936
C19—C20	1.547 (12)	C6—H11	0.965	C29—H40	0.776
C20—C21	1.539 (11)	C6—H12	1.083	C29—H41	0.917
C21—C22	1.553 (11)	C8—H13	1.142	C30—H42	0.896
C22—C23	1.529 (11)	C9—H14	1.159	C30—H43	1.012
C23—C24	1.526 (12)	C10—H15	1.146	C30—H44	1.007
C23—C27	1.535 (13)	C10—H16	1.039		
C24—C25	1.432 (12)	C11—H17	1.020		

表 4 (键角单位度)

C2—C1—C8	108.16 (71)	O5—C23—C27	106.55 (68)	H20—C12—C10	104.63 (66)
C1—C2—C3	111.36 (75)	C22—C23—C24	111.10 (67)	H20—C12—C13	99.07 (61)
O1—C3—C2	106.22 (71)	C22—C23—C27	115.44 (72)	H20—C12—C19	110.37 (66)
O1—C3—C4	109.00 (69)	C24—C23—C27	109.16 (71)	H21—C14—C15	103.75 (69)
C2—C3—C4	112.22 (74)	O6—C24—C23	122.66 (75)	H21—C14—C18	118.94 (73)
C3—C4—C5	112.68 (72)	O6—C24—C25	130.89 (80)	H22—C14—C15	114.57 (74)
C3—C4—C6	108.23 (72)	C23—C24—C25	106.43 (69)	H22—C14—C18	117.76 (73)
C3—C4—C7	105.80 (66)	C24—C25—C26	107.34 (75)	H22—C14—H21	91.47 (65)
C5—C4—C6	110.05 (75)	O5—C26—C25	115.80 (74)	H23—C16—C19	113.21 (73)
C5—C4—C7	110.26 (69)	O5—C26—C28	112.80 (68)	H24—C16—C19	113.14 (74)
C6—C4—C7	109.70 (70)	C25—C26—C28	131.35 (78)	H24—C16—H23	105.07 (74)
O2—C7—C4	113.65 (63)	C26—C28—C29	110.30 (71)	H25—C16—C19	117.14 (74)
O2—C7—C8	114.65 (65)	C26—C28—C30	110.75 (70)	H25—C16—H23	107.55 (74)
O2—C7—C9	59.73 (51)	C29—C28—C30	112.85 (74)	H25—C16—H24	99.25 (71)
C4—C7—C8	112.48 (65)	C7—O2—C9	60.51 (51)	H26—C17—C18	112.68 (76)
C4—C7—C9	122.21 (69)	H1—C1—C2	111.31 (76)	H27—C17—C18	120.51 (75)
C8—C7—C9	121.94 (70)	H1—C1—C8	115.14 (76)	H27—C17—H26	97.86 (72)
C1—C8—C7	109.42 (67)	H2—C1—C2	96.15 (71)	H28—C17—C18	106.86 (69)
C1—C8—C13	111.37 (66)	H2—C1—C8	113.54 (76)	H28—C17—H26	99.31 (72)
C7—C8—C13	104.25 (66)	H2—C1—H1	110.90 (79)	H28—C17—H27	117.26 (76)
O2—C9—C7	59.76 (51)	H3—C2—C1	104.15 (73)	H29—C20—C19	113.06 (70)
O2—C9—C10	117.29 (71)	H3—C2—C3	115.39 (79)	H29—C20—C21	113.44 (70)
C7—C9—C10	123.10 (76)	H4—C2—C1	101.71 (69)	H30—C20—C19	110.77 (69)
C9—C10—C12	116.66 (76)	H4—C2—C3	103.25 (71)	H30—C20—C21	109.55 (69)
C10—C12—C13	111.08 (66)	H4—C2—H3	120.19 (80)	H30—C20—H29	105.50 (68)
C10—C12—C19	114.34 (69)	H5—C3—C2	109.62 (74)	H31—C21—C20	108.39 (66)
C13—C12—C19	115.69 (65)	H5—C3—C4	115.31 (73)	H31—C21—C22	105.81 (63)
C8—C13—C11	111.78 (65)	H5—C3—O1	103.74 (68)	H31—C21—O4	109.39 (65)
C8—C13—C12	114.04 (62)	H6—O1—C3	111.04 (65)	H32—C22—C18	105.13 (61)
C8—C13—C15	103.01 (61)	H7—C5—C4	131.60 (95)	H32—C22—C21	112.05 (64)
C11—C13—C12	107.68 (64)	H8—C5—C4	115.02 (81)	H32—C22—C23	102.62 (63)
C11—C13—C15	109.09 (69)	H8—C5—H7	98.03 (85)	H33—O4—C21	127.23 (68)
C12—C13—C15	111.15 (63)	H9—C5—C4	120.13 (83)	H34—C25—C24	123.74 (75)
C15—C14—C18	108.92 (68)	H9—C5—H7	82.69 (75)	H34—C25—C26	123.79 (79)
O3—C15—C13	119.82 (73)	H9—C5—H8	102.42 (80)	H35—C27—C23	112.66 (87)
O3—C15—C14	118.23 (75)	H10—C6—C4	109.06 (84)	H36—C27—C23	118.98 (88)
C13—C15—C14	121.95 (70)	H11—C6—C4	116.72 (92)	H36—C27—H35	102.54 (89)
C14—C18—C17	107.83 (66)	H11—C6—H10	106.55 (94)	H37—C27—C23	109.03 (82)
C14—C18—C19	108.40 (63)	H12—C6—C4	108.50 (83)	H37—C27—H35	110.21 (91)
C14—C18—C22	118.32 (64)	H12—C6—H10	98.05 (83)	H37—C27—H36	102.79 (86)
C17—C18—C19	112.38 (65)	H12—C6—H11	116.10 (99)	H38—C28—C26	105.37 (66)
C17—C18—C22	109.84 (64)	H13—C8—C1	104.25 (66)	H38—C28—C29	104.84 (69)
C19—C18—C22	99.98 (58)	H13—C8—C7	108.82 (66)	H38—C28—C30	112.34 (70)
C12—C19—C16	112.68 (76)	H13—C8—C13	107.12 (63)	H39—C29—C28	115.51 (90)
C12—C19—C18	106.86 (69)	H14—C9—O2	98.94 (62)	H40—C29—C28	108.48 (98)
C12—C19—C20	120.51 (75)	H14—C9—C7	113.36 (70)	H40—C29—H39	82.69 (90)
C16—C19—C18	99.31 (72)	H14—C9—C10	122.49 (75)	H41—C29—C28	125.52 (95)
C16—C19—C20	97.86 (72)	H15—C10—C9	106.00 (76)	H41—C29—H39	103.20 (97)

表 4 (续)

C18—C19—C20	117.26 (76)	H15—C10—C12	102.17 (72)	H41—C29—H40	113.33 (114)
C19—C20—C21	104.60 (67)	H16—C10—C9	112.16 (83)	H42—C30—C28	97.55 (84)
O4—C21—C20	112.71 (66)	H16—C10—C12	97.28 (74)	H43—C30—C28	101.33 (80)
O4—C21—C22	112.58 (64)	H16—C10—H15	122.53 (89)	H43—C30—H42	108.44 (98)
C20—C21—C22	107.65 (65)	H17—C11—C13	119.15 (83)	H44—C30—C28	108.45 (83)
C18—C22—C21	103.13 (60)	H18—C11—C13	127.06 (89)	H44—C30—H42	105.67 (96)
C18—C22—C23	120.17 (64)	H18—C11—H17	97.16 (84)		
C21—C22—C23	113.62 (64)	H19—C11—C13	112.21 (82)		
O5—C23—C22	110.92 (64)	H19—C11—H17	115.71 (94)		
O5—C23—C24	102.84 (63)	H19—C11—H18	79.30 (73)		

四、结 语

苦玄参环氧甙元 (I) 分子结构骨架中,包括三个六元环和一个五元环,属四环三萜化

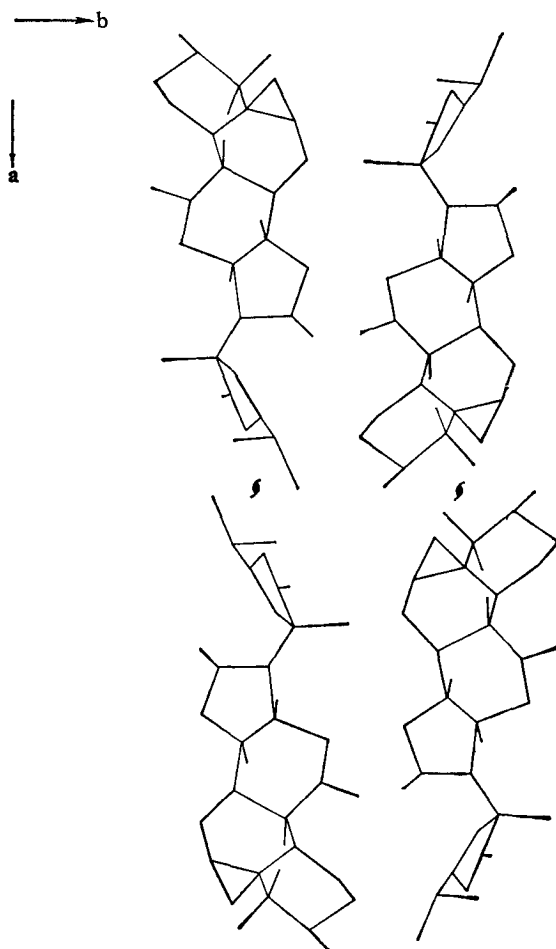


图 3

合物,其中三个六元环呈椅式。B环与C环为顺式联结;A环与B环,C环与D环为反式联结。B环上的环氧原子组成正三角形,相应的键长值为 $1.442 \text{ \AA}$, $1.442 \text{ \AA}$, $1.453 \text{ \AA}$, 键角值为 60.51° , 59.73° , 59.76° 。

联结在甙元环上的两个甲基表现出部分取向无序性质,相应的电子密度峰表现粘连。

在苦玄参环氧甙元 (I) 分子间存在着结晶水分子,水分子中的氢原子未能明确显示。

苦玄参环氧甙元的晶体结构如图 3 所示,分子间以范德瓦耳斯力联系,分子间最近距离为 $3.5 \text{ \AA}$ 。

本结构的全部计算工作是在物理研究所 NOVA 计算机组和地质部计算技术研究所 M-160 机组同志的协助下完成的。窦士琦、伍伯牧、沈福苓同志协助收集了数据,谨致谢意。

CRYSTAL STRUCTURE OF PICRIAFELTARRAGENIN EPOXY COMPOUND

HAN FU-SEN ZHENG QI-TAI FAN HAI-FU
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Single crystals of picriafeltarragenin epoxy compound, $C_{30}H_{44}O_8$, belong to space group P_{212121} with lattice parameters $a = 28.373 (9) \text{ \AA}$, $b = 10.667 (5) \text{ \AA}$, $c = 9.115 (4) \text{ \AA}$ and 4 molecules in the unit cell. The intensities of 2890 independent reflections were collected using the PW-1100 four-circle diffractometer. The structure was solved with MULTAN 78 program and refined to a final $R = 0.084$ by block diagonal least square method. Positions of all the hydrogen atoms were obtained from the difference Fourier synthesis. The shortest distance between two molecules is $3.5 \text{ \AA}$.