

五乙酰垂盆草甙元晶体结构测定

古元新 郑朝德 千金予

(中国科学院物理研究所)

郑 启 泰

(中国科学院生物物理研究所)

提 要

五乙酰垂盆草甙元系植物垂盆草的有效成份之一——垂盆草甙元的衍生物。化学式 $C_{21}H_{27}O_{12}N$, 属正交晶系, 空间群为 $D_2^4 \cdot P2_12_12_1$. 晶胞参数 $a = 19.756(3) \text{ \AA}$, $b = 17.013(3) \text{ \AA}$, $c = 7.482(1) \text{ \AA}$, 晶胞内分子数 $z = 4$. 以 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据。

在用直接法 (MULTAN-78) 测定晶体结构时曾遭遇失败。以优化选择方法改善了起始套衍射点的指标分布, 因此获得正确结构解。

用准对角矩阵最小二乘法修正了结构参数, $R = 0.051$ ($S \leq 0.48$), $R = 0.063$ (对全部可观察点)。由差值傅里叶综合获得了除甲基以外的全部氢原子坐标。

一、实 验

五乙酰垂盆草甙元是植物垂盆草的有效成份之一——垂盆草甙元的乙酰化合物。已知化学式为 $C_{21}H_{27}O_{12}N$ 。由甲醇溶液中获得无色透明针状结晶。X射线衍射分析所用单晶样品由上海药物研究所植化室提供。

用 Weissenberg 照相法测得其 Laue 衍射型为 mmm , 衍射系统消光规律为: $h00$, $h = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$; $00l$, $l = 2n + 1$ 时系统消光, 由此确定其空间群为 $D_2^4 \cdot P2_12_12_1$. 晶胞参数 $a = 19.756(3) \text{ \AA}$, $b = 17.013(3) \text{ \AA}$, $c = 7.482(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 晶胞内分子数 $z = 4$. 晶体计算密度 $D_x = 1.462 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据, 收集条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器 ($\theta_M = 13.3^\circ$); 掠射角 (θ) 范围 $3-53^\circ$, 相应最大衍射指标为 $h_{\max} = 20$, $k_{\max} = 17$, $l_{\max} = 7$; 取 $I \geq 3\sigma(I)$ 为可观察点标准, 独立衍射点数为 1831 个, 其中可观察点为 1592 个。

用 Wilson 统计法求得平均温度系数 $B = 3.754 \text{ \AA}^2$, 比例因子 $K = 0.4177$. 归一化结构振幅 $|E|$ 的统计分布符合非中心对称群的规律。

	实 验 值	理 论 值		
		非中心结构	中心结构	超中心结构
$\langle E \rangle$	0.853	0.886	0.798	0.718
$\langle E^* \rangle$	1.000	1.000	1.000	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.817	0.736	0.968	1.145

最大 $|E|$ 值为 3.598.

二、结构测定

应用直接法 (MULTAN-78) 测定五乙酰垂盆草甙元的晶体结构, 选取 $|E| \geq 1.29$ 的 350 个衍射点, 限定 $K \geq 0.92$, 得到 3350 个 Σ_2 关系式。为计算品质因子 ϕ_0 值, 同时选取 50 个最小 $|E|$ 值衍射点。

由 Σ_1 关系式曾得到 30 个衍射点的相角初值, 但因其概率值较低 (取值于 0.500—0.902 之间), 故未能作为已知相角值进入起始套。起始套衍射点是以收敛图为基础进行优化选择后得到的。

3	0	7	90°	} (原点)
11	0	6	360°	
0	3	4	90°	
8	1	6	} (对映体) 可变相角	
7	3	6		
4	1	1		
7	1	5		

经幻数运算得到十六套可能解, 选取其中联合品质因子最高的第十三套的相角值计算 E 图, 在 E 图上按峰值大小为序, 并结合晶体化学知识得到 27 个原子坐标, 经三轮傅里叶综合获得全部 34 个原子位置 (图 1), $R = 0.291$ 。

由五乙酰垂盆草甙元分子结构 (图 2) 所得化学结构式与已知结构信息一致^[1]。

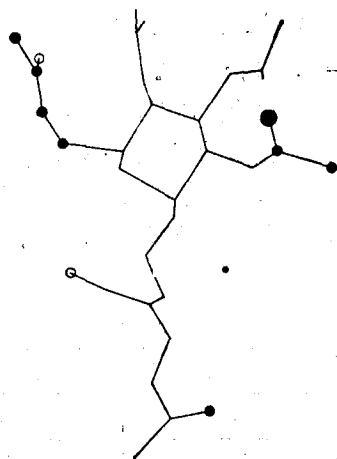


图 1

● 为一轮; ● 为二轮; ○ 为三轮

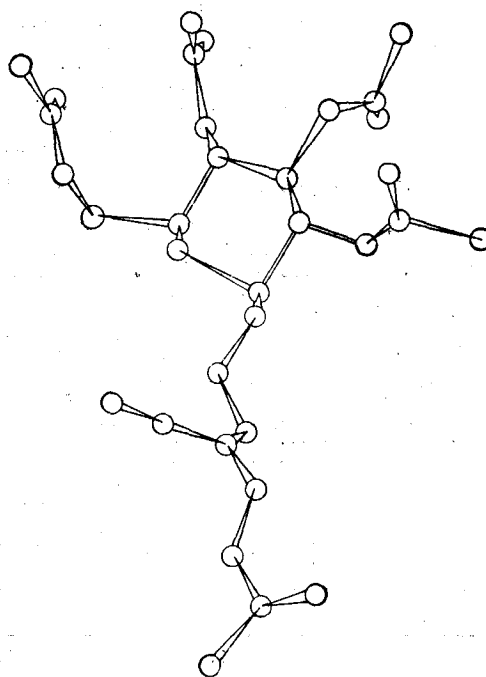


图 2

三、结构修正

为修正五乙酰垂盆草甙元的结构参数——原子坐标参数与温度系数, 采用准对角矩阵最小二乘法 (XTL 程序) 进行。取 $(\sin \theta / \lambda) \leq 0.50$, 经三轮各向同性温度系数修正后, $R = 0.129$ 。随后进行一轮各向异性温度系数修正, $R = 0.085$ 。

为获得氢原子位置, 计算了差值傅里叶图, 除五个甲基周围的氢原子外, 其余十二个

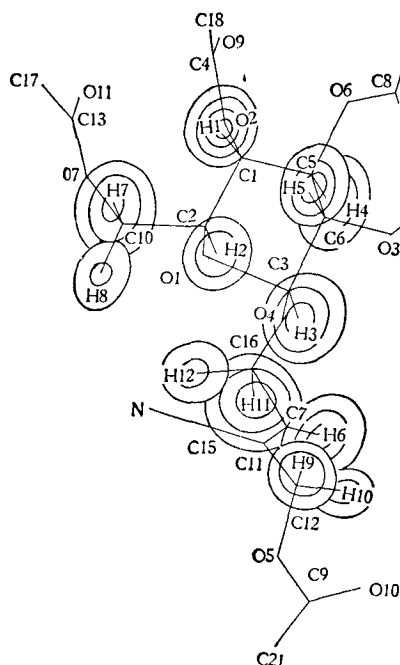


图 3

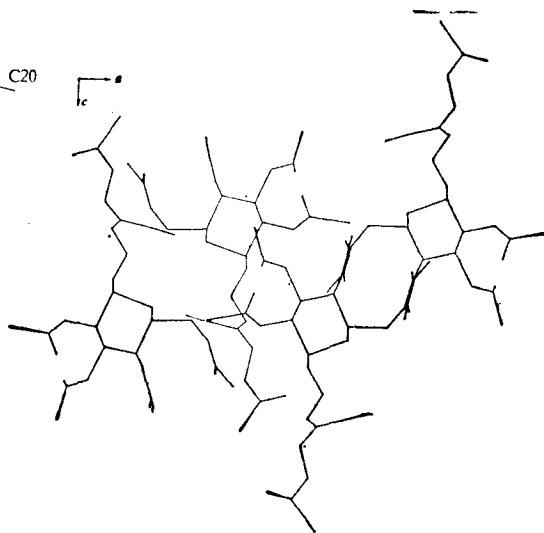


图 4

氢原子在差值图上均有清晰的显示, 图 3 所示为氢原子电子密度叠合图。

最后对全部碳、氮、氧原子的坐标参数和各向异性温度系数, 氢原子的坐标参数和各向同性温度系数进行修正, 取 $(\sin \theta / \lambda) \leq 0.50$, $R = 0.051$; 取全部 (独立) 可观察衍射点, $R = 0.063$ 。

修正后的诸原子的坐标参数和温度系数如表 1 所列。表 2, 3 所示为五乙酰垂盆草甙元分子的键长、键角值。

图 4 所示为五乙酰垂盆草甙元的晶体结构图, 分子间是以范德瓦耳斯力联系。

四、结 语

1. 本结构最初试图由 MULTAN-78 程序自动分析, 为此目的, 曾使用了机器隐含值, 并先后取 $|E| \geq 1.42$ 的 236 个衍射点与 $|E| \geq 1.29$ 的 350 个衍射点, 分别由相应的收敛图中选择出不同的起始套, 由此获得 E 图, 在所得两套 E 图中, 均未能获得分子结构。此

表 1

No.	x	y	z	B
O ₁	0.41659 (19)	0.32667 (21)	0.83505 (49)	3.46
O ₂	0.28654 (17)	0.34432 (24)	0.49322 (52)	3.19
O ₃	0.07080 (20)	0.46221 (21)	0.25815 (56)	4.40
O ₄	0.48638 (20)	0.41481 (27)	-0.03020 (50)	4.16
O ₅	0.14437 (22)	0.09143 (27)	0.39169 (54)	4.52
O ₆	0.37514 (19)	0.47938 (22)	0.43211 (50)	3.53
O ₇	0.38112 (29)	0.19151 (28)	0.62173 (84)	6.09
O ₈	0.22692 (24)	0.46341 (33)	0.93665 (71)	6.17
O ₉	0.33235 (23)	0.31482 (36)	0.22921 (62)	6.57
O ₁₀	0.29491 (32)	0.01148 (35)	0.80582 (70)	7.47
O ₁₁	0.29086 (44)	0.15355 (42)	0.45992 (113)	10.20
O ₁₂	0.48434 (28)	0.05955 (33)	0.93171 (88)	6.79
N	0.13909 (57)	0.24336 (44)	0.75071 (154)	9.22
C ₁	0.35130 (25)	0.35569 (35)	0.57656 (71)	3.11
C ₂	0.35094 (26)	0.31381 (36)	0.75802 (75)	2.90
C ₃	0.42520 (27)	0.40725 (36)	0.88258 (72)	3.32
C ₄	0.28387 (29)	0.32317 (35)	0.32009 (78)	3.22
C ₅	0.36374 (27)	0.44225 (32)	0.60236 (69)	3.37
C ₆	0.42775 (27)	0.45544 (30)	0.71287 (69)	2.98
C ₇	0.03677 (30)	0.08182 (34)	0.74542 (77)	3.82
C ₈	0.17385 (28)	0.47348 (34)	0.86534 (80)	3.56
C ₉	0.18096 (35)	0.04968 (47)	0.27431 (85)	3.97
C ₁₀	0.33703 (36)	0.22767 (39)	0.74928 (110)	5.27
C ₁₁	0.09384 (28)	0.10605 (34)	0.67448 (72)	3.29
C ₁₂	0.14040 (32)	0.05631 (39)	0.56607 (79)	3.89
C ₁₃	0.35120 (58)	0.15496 (49)	0.47755 (175)	6.58
C ₁₄	0.02503 (30)	0.41655 (42)	0.17331 (99)	4.69
C ₁₅	0.11831 (41)	0.18295 (39)	0.71619 (102)	5.66
C ₁₆	0.49072 (32)	0.37338 (42)	0.13599 (67)	4.29
C ₁₇	0.40552 (98)	0.12182 (95)	0.36560 (258)	14.22
C ₁₈	0.21193 (32)	0.31298 (45)	0.26383 (99)	9.94
C ₁₉	0.15186 (39)	0.43835 (39)	0.69330 (90)	9.25
C ₂₀	0.03540 (38)	0.33117 (38)	0.22041 (152)	10.81
C ₂₁	0.18607 (56)	0.09331 (71)	0.09605 (108)	11.25
H ₁	0.38354 (202)	0.33651 (245)	0.50471 (634)	2.28
H ₂	0.31552 (382)	0.33037 (454)	0.83601 (1096)	5.27
H ₃	0.38479 (248)	0.42420 (295)	0.95414 (719)	2.46
H ₄	0.32816 (220)	0.46207 (271)	0.66227 (637)	2.39
H ₅	0.47097 (218)	0.44038 (246)	0.65424 (597)	1.81
H ₆	0.02530 (297)	0.03089 (344)	0.72412 (835)	5.08
H ₇	0.28955 (288)	0.21755 (329)	0.70690 (813)	5.39
H ₈	0.34325 (323)	0.20395 (387)	0.86888 (942)	5.87
H ₉	0.18930 (329)	0.05170 (384)	0.59775 (952)	5.45
H ₁₀	0.12159 (262)	0.00388 (307)	0.55558 (704)	5.04
H ₁₁	0.44683 (286)	0.37890 (328)	0.20214 (852)	7.14
H ₁₂	0.01136 (283)	0.17924 (328)	0.87712 (774)	7.04

表 2 键 长

键合原子	键长(Å)	键合原子	键长(Å)	键合原子	键长(Å)
O ₁ -C ₂	1.436(7)	O ₇ -C ₁₀	1.431(11)	C ₄ -C ₈	1.492(10)
O ₁ -C ₃	1.426(8)	O ₇ -C ₁₃	1.378(14)	C ₅ -C ₆	1.527 (8)
O ₂ -C ₁	1.436(7)	O ₈ -C ₂	1.189 (8)	C ₇ -C ₁₁	1.313 (9)
O ₂ -C ₄	1.345(8)	O ₉ -C ₄	1.183 (8)	C ₇ -C ₁₆	1.482 (9)
O ₃ -C ₆	1.442(7)	O ₁₀ -C ₉	1.169(11)	C ₈ -C ₁₉	1.484(10)
O ₃ -C ₁₄	1.351(8)	O ₁₁ -C ₁₃	1.199(16)	C ₉ -C ₂₁	1.530(11)
O ₄ -C ₃	1.380(8)	O ₁₂ -C ₁₄	1.196(10)	C ₁₁ -C ₁₂	1.490 (8)
O ₄ -C ₁₆	1.432(8)	C ₁ -C ₂	1.533 (9)	C ₁₁ -C ₁₅	1.429(10)
O ₅ -C ₉	1.341(9)	C ₁ -C ₅	1.505 (9)	C ₁₃ -C ₁₇	1.474(25)
O ₅ -C ₁₂	1.437(8)	C ₂ -C ₁₀	1.492(10)	C ₁₄ -C ₂₀	1.509(11)
O ₆ -C ₅	1.446(7)	C ₃ -C ₆	1.512 (9)	C ₁₅ -N	1.137(12)
O ₆ -C ₈	1.353(8)				

表 3 键 角

键合原子	键角(°)	键合原子	键角(°)	键合原子	键角(°)
C ₂ -O ₁ -C ₃	110.8(5)	O ₄ -C ₃ -C ₆	108.5(6)	O ₅ -C ₉ -C ₂₁	110.5 (8)
C ₁ -O ₂ -C ₄	119.3(5)	O ₂ -C ₄ -C ₁₀	109.9(6)	O ₁₀ -C ₉ -C ₂₁	125.5 (9)
C ₆ -O ₃ -C ₁₄	117.5(5)	O ₂ -C ₄ -O ₉	123.6(6)	O ₇ -C ₁₀ -C ₂	109.8 (7)
C ₃ -O ₄ -C ₁₆	114.7(5)	O ₉ -C ₄ -C ₁₀	126.5(7)	C ₇ -C ₁₁ -C ₁₂	124.9 (7)
C ₉ -O ₅ -C ₁₂	113.8(6)	C ₁ -C ₅ -C ₆	110.4(5)	C ₇ -C ₁₁ -C ₁₅	119.3 (7)
C ₅ -O ₆ -C ₈	118.4(5)	C ₁ -C ₅ -O ₄	110.0(5)	C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₅	115.5 (7)
C ₁₀ -O ₇ -C ₁₃	117.1(8)	C ₆ -C ₅ -O ₄	106.6(5)	O ₅ -C ₁₂ -C ₁₁	110.0 (6)
C ₂ -C ₁ -C ₅	110.0(5)	C ₃ -C ₆ -C ₅	110.3(5)	O ₇ -C ₁₃ -O ₁₁	121.4(11)
C ₂ -C ₁ -O ₂	108.5(5)	C ₃ -C ₆ -O ₃	109.3(5)	O ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₇	130.8(13)
C ₅ -C ₁ -O ₂	109.4(5)	C ₅ -C ₆ -O ₃	106.6(5)	O ₇ -C ₁₃ -C ₁₇	107.8(12)
O ₁ -C ₂ -C ₁	106.3(5)	C ₁₁ -C ₇ -C ₁₆	127.5(7)	O ₃ -C ₁₄ -O ₁₂	124.3 (8)
O ₁ -C ₂ -C ₁₀	109.5(6)	O ₈ -C ₂ -O ₉	123.4(7)	O ₃ -C ₁₄ -C ₂₀	110.7 (7)
C ₁ -C ₂ -C ₁₀	114.7(6)	O ₈ -C ₂ -C ₁₉	110.5(6)	O ₁₂ -C ₁₄ -C ₂₀	124.9 (9)
O ₁ -C ₃ -O ₄	108.2(5)	O ₉ -C ₂ -C ₁₉	126.1(7)	C ₁₁ -C ₁₅ -N	178.5(10)
O ₁ -C ₃ -C ₆	108.4(5)	O ₅ -C ₉ -O ₁₀	124.0(9)	O ₄ -C ₁₆ -C ₇	107.7 (6)

后曾企图从 E 图取得部分分子结构碎片信息,分别采用了加权傅里叶综合, Karle 迭代以及第四类原子基团信息进行逼近,但均未能获得正确解。使用 MULTAN-78 的收敛图确定的起始套,在测定五乙酰垂盆草甙元的结构中遇到了失败。

我们按照起始套反射的优化选择方法的原则^[2],以优化选择改善了起始套中的衍射指标的一致分布,获得了新的起始套^[3]。本例就是用新起始套由 MULTAN-78 测定结构的。

五乙酰垂盆草甙元的结构测定结果表明,以起始套反射的优化选择方法确定的起始套,减少了 MULTAN-78 测定结构的失败例。

2. 五乙酰垂盆草甙元的分子骨架中仅包含一个椅式六元环,六元环上除一个氧原子外其余五个均带有侧链,侧链中甲基上氢原子的电子密度分布多数呈现粘连现象,这表明甲基上的氢原子具有部分取向无序性质。

此外, C—C≡N 键接近直线。

3. 在参数修正过程中, O₁₁, N, C₁₃ 和 C₁₇ 的各向同性温度系数 (B) 均偏高于平均值。曾对 N, C₁₇ 原子作过试验。若分别取它们的占有率为 0.80, 则其温度系数 (B) 下降到正常水准, 这表明这类原子之间存在部分位置无序性质。

本结构的全部计算工作是在范海福同志指导下与本所 NOVA 计算机组、地质部计算应用研究所 M-160 计算机组同志的协助下完成的。窦士琪、吴伯牧、沈福苓同志协助收集数据, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 方圣鼎、严修琰、李静芳、范芝芸、徐小异、徐任生, 科学通报, **24** (1979), 431.
- [2] 郑启泰, 物理学报, **29** (1980), 447.
- [3] 郑启泰、古元新、郑朝德、千金子, 物理学报, **30** (1981), 242.

DETERMINATION OF PENTAACETYSARMENTOSIN CRYSTAL STRUCTURE

GU YUAN-XIN ZHENG CHAO-DE QIAN JIN-ZI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ZHENG QI-TAI

(*Institute of Biophysics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Pentaacetylsarmentosin is a derivative of Sarmentosin which is one of effective component of plant *Sedum sarmentosum* Bunge. The molecular formula is C₂₁H₂₇O₁₂N. Pentaacetylsarmentosin crystals belongs to the orthogonal system, space group $D_2^4-P2_12_12_1$. The cell dimensions are $a = 19.756(3)\text{\AA}$, $b = 17.013(3)\text{\AA}$, $c = 7.482(1)\text{\AA}$; four molecules are contained in a cell ($z = 4$). Intensity data were collected on a PW-1100 four circle diffractometer.

The original MULTAN-78 was not successful in solving the structure, the correct structure solution was obtained by optimal selection method used to improve the index distribution of starting reflection set.

Refinement of the structure parameters was achieved by block-matrix Least-squares (program XTL (1974)), $R = 0.051$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0.48$), $R = 0.063$ (all observed reflections). All the positions of hydrogen atoms except the methylenes were located by the difference syntheses.