

乙酰苦玄参甙元 (I) 的晶体结构测定

许章保

郑启泰

范海福

(中国科学院物理研究所) (中国科学院生物物理研究所) (中国科学院物理研究所)

1981 年 9 月 23 日收到

提 要

苦玄参甙元 (I) 为植物苦玄参的有效成分之一。乙酰苦玄参甙元 (I) ($k \times k$) 为其乙酰化合物, 分子式为 $C_{34}H_{48}O_7$, 属正交晶系, 空间群为 $D_2^1-P2_12_12_1$, 晶胞参数为 $a=22.357(10)$ Å, $b=15.277(8)$ Å, $c=9.089(4)$ Å. 晶胞内分子数 $z=4$. 用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据, 独立衍射点为 2234 个. 用直接法 (MULTAN-78) 测定晶体结构. 结构参数的修正采用全矩阵最小二乘法, $R=0.1099$, 由差值 Fourier 综合得到氢原子位置.

一、实 验

苦玄参甙元 (I) 为植物苦玄参的有效成分之一, 乙酰苦玄参甙元 (I) ($k \times k$) 为其乙酰化合物. 从丙酮-正己烷溶液中获得其结晶. 晶体无色透明, 呈柱状. X 射线衍射分析所用单晶样品由中国科学院有机化学研究所提供. 已知分子式为 $C_{34}H_{48}O_7$.

应用迴摆及 Weissenberg 照相法测定其对称性, 衍射对称型为 mmm , 衍射消光规律为 $(h00)$ 反射, $h=2n+1$; $(0k0)$ 反射, $k=2n+1$; $(00l)$ 反射, $l=2n+1$ 时均呈系统消光, 由此确定其空间群为 $D_2^1-P2_12_12_1$. 晶胞参数为 $a=22.357(10)$ Å, $b=15.277(8)$ Å, $c=9.089(4)$ Å, 晶胞内分子数 $z=4$.

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据. 收集条件为 $CuK\alpha$ 辐射, 石墨单色器 ($\theta_M=13.3^\circ$). 共收集独立衍射点为 2234 个, 以 $I \geq 3\sigma(I)$ 为可观察点标准, 其可观察点为 2181 个. 最大衍射指标 $h_{\max}=26$, $K_{\max}=18$, $l_{\max}=10$.

对衍射数据进行还原处理, 首先校正 LP 因子, 然后用 Wilson 统计法求出平均温度系数 $B=2.970$ Å², 比例因子 $K=0.2405$. 由此计算衍射的结构振幅 $|F(H)|$ 与归一化

表 1

	实 验 值	理 论 值	
		非中心结构	中心结构
$\langle E \rangle$	0.909	0.886	0.798
$\langle E ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle E ^3 \rangle$	1.317	1.329	1.596
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.665	0.736	0.968
$\langle (E^2 - 1)^2 \rangle$	1.087	1.000	2.000

结构振幅 $|E(H)|$ 之值。 $|E|$ 值的各种统计值见表 1。

统计值表明, $k \times k$ 归一化结构振幅 $|E|$ 的统计分布实验值符合非中心对称理论值。

二、结构测定

应用直接法 (MULTAN-78) 测定 $k \times k$ 晶体结构。选取 $|E| \geq 1.43$ 的 264 个反射作为 MULTAN 待推反射相角的范围, 取 $K \geq 0.72$, 得到 2404 个 Σ_2 关系式。为计算品质因子 ϕ 值, 同时选取了 23 个最小 E 值衍射点。由收敛图确定了起始套反射 (见

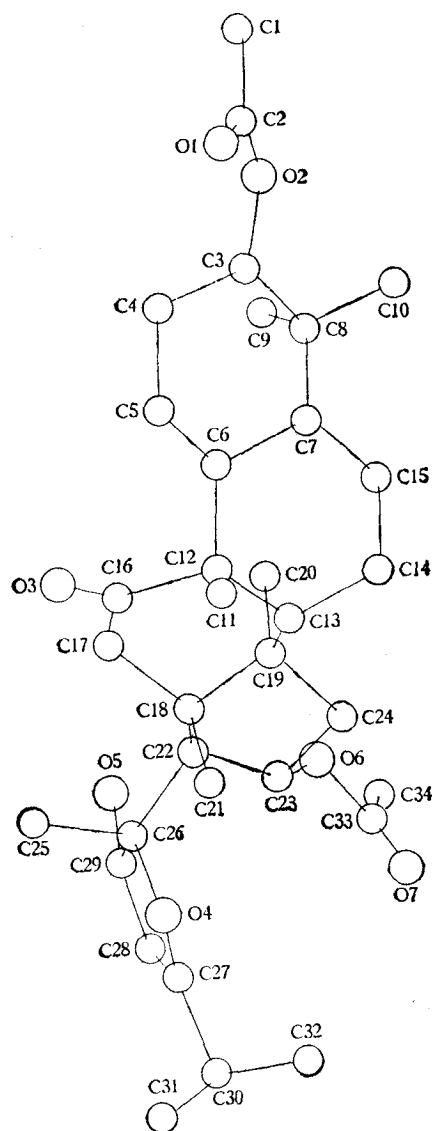


图 1

表 2).

经幻数运算得到 24 套可能的相角值,按照绝对品质因子 M , 品质因子 ϕ_0 , 品质因子 R 和综合品质因子 C 确定其可靠性. 表 3 所列为 1—4 套的起始套相角和相应的品质因子.

表 2

编 号	h	k	l	φ	$ E $	备 注
I	11	14	4	45°	4.112	固定原点反射
II	13	3	0	90°	2.116	固定原点反射
III	5	1	1	45°	2.696	固定原点和对映体反射
IV	2	1	1		2.850	}可变相角反射
V	7	10	3		1.861	

表 3

	起 始 相 角					绝对品质因子	品质因子 ϕ_0	品质因子 R	综合品质因子
	I	II	III	IV	V				
1	45	45	90	45	30	1.1029	2.665	40.30	1.1270
2	45	45	90	135	90	1.1562	2.113	42.97	1.3322
3	45	45	90	225	150	1.2988	1.373	33.57	2.880
4	45	45	90	315	210	1.2239	2.949	37.47	1.5174
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

选择其中综合品质因子最大, ϕ_0 和 R 品质因子最小的第三套的相角值计算 E 图, 由 E 图得到 35 个非氢原子位置, 经一轮 Fourier 综合获得全部 41 个非氢原子. 其后, 根据峰重和已知的化学信息判别原子种类, 尔后进行第二轮 Fourier 综合, $R = 0.21$. 由此得到了乙酰苦玄参甙元 (I) 的分子结构(图 1).

三、结构的修正

应用全矩阵最小二乘法修正诸原子结构参数. 取 $R = 0.21$ 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. 经一轮原子坐标参数, 各向同性温度系数修正, R 因子降至 0.16. 第二轮修正原子坐标参数和各向异性温度系数, $R = 0.1099$. 由所得非氢原子的结构参数计算差值 Fourier 图, 获得氢原子位置.

表 4 列出了修正后的全部原子结构参数. 由此计算出相应的键长(表 5)和键角 (表 6)值.

表 4

原 子	X	Y	Z	B
O1	0.14193(53)	0.22046(79)	0.43862(132)	4.10
O2	0.15115(48)	0.19202(72)	0.20134(122)	3.46
O3	0.00050(52)	0.80848(72)	0.23664(135)	3.65
O4	0.05376(45)	0.47980(66)	0.84401(120)	3.03

续表 4

原 子	X	Y	Z	B
O5	0.03089(50)	0.60115(75)	0.51795(130)	3.76
O6	0.16458(45)	0.62226(66)	0.65449(121)	2.97
O7	0.22640(50)	0.50866(78)	0.65085(139)	4.00
C1	0.14959(79)	0.34121(116)	0.27284(196)	3.88
C2	0.14833(89)	0.24538(131)	0.32431(231)	3.82
C3	0.14562(86)	0.09772(126)	0.23656(224)	3.41
C4	0.08063(73)	0.07237(108)	0.24612(190)	3.49
C5	0.07907(86)	0.97186(127)	0.29024(230)	3.63
C6	0.11082(79)	0.91684(117)	0.16944(217)	2.96
C7	0.17620(83)	0.94833(124)	0.14389(223)	3.25
C8	0.18113(82)	0.05071(121)	0.10777(224)	2.95
C9	0.15369(89)	0.06831(130)	0.95130(227)	3.55
C10	0.24719(90)	0.08026(138)	0.10564(245)	3.93
C11	0.11347(85)	0.80216(128)	0.38126(211)	3.08
C12	0.10687(84)	0.81588(123)	0.21333(218)	3.06
C13	0.15605(83)	0.75806(120)	0.13927(206)	3.20
C14	0.21926(69)	0.79837(104)	0.15754(185)	3.22
C15	0.22356(85)	0.89516(125)	0.13743(222)	3.35
C16	0.04320(78)	0.78954(119)	0.16318(212)	3.02
C17	0.03078(82)	0.74484(129)	0.01210(225)	3.23
C18	0.08099(79)	0.67735(116)	0.97863(206)	2.85
C19	0.14293(85)	0.72793(127)	0.97441(223)	3.34
C20	0.14284(83)	0.80570(122)	0.86689(208)	3.21
C21	0.07924(82)	0.60531(120)	0.09989(209)	3.07
C22	0.08314(79)	0.63555(115)	0.82439(205)	2.74
C23	0.14778(81)	0.60419(117)	0.80545(209)	2.98
C24	0.18605(80)	0.65802(120)	0.91442(214)	3.03
C25	-0.03107(83)	0.58317(124)	0.82338(226)	3.38
C26	0.03512(82)	0.56375(124)	0.78257(216)	3.09
C27	0.06349(83)	0.42151(124)	0.73162(220)	3.35
C28	0.05462(88)	0.45247(130)	0.59764(225)	3.53
C29	0.03954(87)	0.54673(128)	0.60931(219)	3.40
C30	0.08033(76)	0.33195(111)	0.77986(197)	3.71
C31	0.14820(82)	0.33322(121)	0.82807(216)	4.25
C32	0.03903(74)	0.29756(114)	0.90271(198)	3.71
C33	0.19997(76)	0.56480(117)	0.58502(194)	3.33
C34	0.20559(79)	0.58215(119)	0.42312(204)	3.94
H1A	0.18050	0.37100	0.34400	3.88
H1B	0.11090	0.36700	0.25500	3.88
H1C	0.16600	0.35000	0.16500	3.88
H3	0.17100	0.08800	0.33200	3.41
H4A	0.06250	0.10420	0.33300	3.49
H4B	0.06000	0.08400	0.15660	3.49
H5A	0.09200	0.96900	0.39000	3.63
H5B	0.04000	0.94000	0.32000	3.63
H6	0.08900	0.91700	0.07300	2.96

续表 4

原 子	X	Y	Z	B
H9A	0.17800	0.09600	0.87500	3.55
H9B	0.15000	0.01100	0.90200	3.55
H9C	0.11200	0.08100	0.96000	3.55
H10A	0.25000	0.13000	0.03560	3.93
H10B	0.26900	0.03700	0.04850	3.93
H10C	0.25600	0.08800	0.21000	3.93
H11A	0.07600	0.83700	0.42500	3.08
H11B	0.15500	0.81500	0.40000	3.08
H11C	0.09800	0.74000	0.38500	3.08
H13	0.15300	0.70600	0.20500	3.20
H14A	0.23100	0.77300	0.25000	3.22
H14B	0.24500	0.77900	0.07800	3.22
H15	0.26400	0.91000	0.10100	3.35
H17A	-0.00200	0.70800	0.04500	3.23
H17B	0.02500	0.77750	0.92450	3.23
H20A	0.11500	0.79000	0.78000	3.21
H20B	0.12500	0.85500	0.92000	3.21
H20C	0.18300	0.82100	0.85000	3.21
H21A	0.04500	0.56600	0.08800	3.07
H21B	0.11500	0.56900	0.08500	3.07
H21C	0.08230	0.62600	0.19800	3.07
H22	0.08100	0.69100	0.76100	3.55
H23	0.14600	0.54170	0.81920	2.98
H24A	0.21000	0.69000	0.84100	3.03
H24B	-0.20700	0.63500	0.01000	3.03
H25A	-0.05100	0.61000	0.74000	3.38
H25B	-0.03500	0.61500	0.91320	3.38
H25C	-0.05500	0.53000	0.84000	3.38
H28	0.06240	0.41700	0.51000	3.53
H30	0.08030	0.28500	0.69700	3.71
H31A	0.15300	0.27700	0.88200	4.25
H31B	0.15200	0.37500	0.91000	4.25
H31C	0.17700	0.33400	0.75000	4.25
H32A	0.00440	0.27700	0.84500	3.71
H32B	0.03100	0.35000	0.96000	3.71
H32C	0.06200	0.25500	0.96000	3.71
H34A	0.17100	0.59000	0.36000	3.94
H34B	0.22950	0.64000	0.42300	3.94
H34C	0.22800	0.53500	0.37700	3.94

表 5 键长 (单位 Å)

O1—C2	1.129(12)	O4—C27	1.358(11)
O2—C2	1.382(11)	O5—C29	1.194(12)
O2—C3	1.497(11)	O6—C23	1.450(11)
O3—C16	1.184(12)	O6—C33	1.355(21)
O4—C26	1.448(11)	O7—C33	1.172(22)

续表 5

C1—C2	1.519(18)	C6—H6	1.003
C3—C4	1.520(17)	C9—H9A	0.978
C4—C5	1.587(27)	C9—H9B	0.987
C5—C6	1.486(29)	C9—H9C	0.953
C6—C7	1.570(28)	C10—H10A	0.993
C7—C8	1.602(27)	C10—H10B	0.972
C8—C9	1.573(27)	C10—H10C	0.960
C8—C10	1.505(30)	C11—H11A	1.069
C11—C12	1.529(28)	C11—H11B	0.964
C12—C13	1.511(28)	C11—H11C	1.011
C12—C16	1.518(28)	C13—H13	0.997
C13—C14	1.500(20)	C14—H14A	0.962
C13—C19	1.595(27)	C14—H14B	1.021
C14—C15	1.454(17)	C15—H15	0.992
C15—C7	1.365(29)	C17—H17A	0.971
C16—C17	1.553(28)	C17—H17B	0.948
C17—C18	1.554(28)	C20—H20A	1.034
C18—C19	1.609(28)	C20—H20B	0.979
C18—C21	1.558(28)	C20—H20C	0.940
C18—C22	1.504(22)	C21—H21A	0.979
C19—C20	1.585(28)	C21—H21B	0.982
C19—C24	1.521(58)	C21—H21C	0.949
C22—C23	1.551(27)	C22—H22	1.026
C22—C26	1.567(27)	C23—H23	0.964
C23—C24	1.543(27)	C24—H24A	0.985
C25—C26	1.570(28)	C24—H24B	1.048
C26—C29	1.554(28)	C25—H25A	0.970
C27—C28	1.372(29)	C25—H25B	0.954
C27—C30	1.465(20)	C25—H25C	0.984
C28—C29	1.400(29)	C28—H28	0.979
C30—C31	1.584(27)	C30—H30	1.040
C30—C32	1.497(25)	C31—H31A	0.995
C33—C34	1.501(26)	C31—H31B	0.984
C1—H1A	1.050	C31—H31C	0.958
C1—H1B	0.982	C32—H32A	0.987
C1—H1C	1.055	C32—H32B	0.972
C3—H3	1.047	C32—H32C	0.979
C4—H4A	1.012	C34—H34A	0.970
C4—H4B	0.952	C34—H34B	1.033
C5—H5A	0.953	C34—H34C	0.972
C5—H5B	1.036		

表 6 键角 (单位°)

C2—O2—C3	113.23	O1—C2—O2	123.82
C26—O4—C27	109.31	O2—C2—C1	108.31
C23—O6—C33	118.32	O2—C3—C4	110.07
O1—C2—C1	127.64	O2—C3—C8	103.84

续表 6

C4—C3—C8	114.14	C19—C24—C23	104.45
C3—C4—C5	106.53	O4—C26—C22	108.89
C4—C5—C6	109.55	O4—C26—C25	110.38
C5—C6—C7	111.54	O4—C26—C29	102.49
C5—C6—C12	108.72	C22—C26—C25	117.17
C7—C6—C12	112.84	C22—C26—C29	107.91
C6—C7—C8	113.39	C25—C26—C29	108.96
C6—C7—C15	124.27	O4—C27—C28	115.46
C8—C7—C15	122.02	O4—C27—C30	114.72
C3—C8—C7	104.85	C28—C27—C30	129.78
C3—C8—C9	113.20	C27—C28—C29	108.41
C3—C8—C10	110.82	O5—C29—C26	124.27
C7—C8—C9	108.98	O5—C29—C28	131.69
C7—C8—C10	110.72	C26—C29—C28	104.03
C9—C8—C10	108.23	C27—C30—C31	108.31
C6—C12—C11	111.85	C27—C30—C32	112.09
C6—C12—C13	113.56	C31—C30—C32	112.26
C6—C12—C16	103.21	O6—C33—O7	121.57
C11—C12—C13	106.33	O6—C33—C34	113.32
C11—C12—C16	110.05	O7—C33—C34	124.99
C13—C12—C16	111.92	C2—C1—H1A	103.73
C12—C13—C14	111.76	C2—C1—H1B	114.56
C12—C13—C19	116.00	C2—C1—H1C	114.22
C14—C13—C19	112.52	H1A—C1—H1B	121.38
C13—C14—C15	116.04	H1A—C1—H1C	106.75
C7—C15—C14	123.08	H1B—C1—H1C	96.25
O3—C16—C12	120.33	O2—C3—H3	105.77
O3—C16—C17	117.00	C4—C3—H3	116.01
C12—C16—C17	122.49	C8—C3—H3	106.02
C16—C17—C18	109.54	C3—C4—H4A	107.93
C17—C18—C19	108.19	C3—C4—H4B	111.72
C17—C18—C21	108.18	C5—C4—H4A	105.00
C17—C18—C22	118.39	C5—C4—H4B	112.69
C19—C18—C21	112.53	H4A—C4—H4B	112.53
C19—C18—C22	98.78	C4—C5—H5A	106.15
C21—C18—C22	110.58	C4—C5—H5B	122.62
C13—C19—C18	106.17	C6—C5—H5A	120.59
C13—C19—C20	111.98	C6—C5—H5B	108.39
C13—C19—C24	114.71	H5A—C5—H5B	89.19
C18—C19—C20	112.98	C5—C6—H6	113.19
C18—C19—C24	102.56	C7—C6—H6	109.00
C20—C19—C24	108.17	C12—C6—H6	101.18
C18—C22—C23	105.14	C8—C9—H9A	119.77
C18—C22—C26	119.01	C8—C9—H9B	106.91
C23—C22—C26	113.36	C8—C9—H9C	109.97
O6—C23—C22	106.93	H9A—C9—H9B	96.15
O6—C23—C24	111.22	H9A—C9—H9C	120.98
C22—C23—C24	106.48	H9B—C9—H9C	97.96

续表 6

C8—C10—H10A	106.98	C23—C22—H22	103.84
C8—C10—H10B	106.72	C26—C22—H22	113.97
C8—C10—H10C	102.49	O6—C23—H23	108.80
H10A—C10—H10B	98.40	C22—C23—H23	104.85
H10A—C10—H10C	121.16	C24—C23—H23	117.83
H10A—C10—H10C	120.04	C19—C24—H24A	103.67
C12—C11—H11A	102.98	C19—C24—H24B	102.67
C12—C11—H11B	103.80	C23—C24—H24A	97.51
C12—C11—H11C	97.34	C23—C24—H24B	126.88
H11A—C11—H11B	125.99	H24A—C24—H24B	119.02
H11A—C11—H11C	100.78	C26—C25—H25A	109.36
H11B—C11—H11C	120.96	C26—C25—H25B	112.90
C12—C13—H13	98.32	C26—C25—H25C	113.37
C14—C13—H13	108.36	H25A—C25—H25B	114.25
C19—C13—H13	108.67	H25A—C25—H25C	102.65
C13—C14—H14A	100.50	H25B—C25—H25C	103.84
C13—C14—H14B	105.63	C27—C28—H28	121.67
C15—C14—H14A	119.24	C29—C28—H28	129.51
C15—C14—H14B	107.31	C27—C30—H30	114.92
H14A—C14—H14B	107.09	C31—C30—H30	102.12
C7—C15—H15	126.75	C32—C30—H30	106.81
C14—C15—H15	109.08	C30—C31—H31A	103.28
C16—C17—H17A	96.72	C30—C31—H31B	107.50
C16—C17—H17B	122.24	C30—C31—H31C	116.12
C18—C17—H17A	102.76	H31A—C31—H31B	100.24
C18—C17—H17B	106.44	H31A—C31—H31C	107.65
H17A—C17—H17B	117.42	H31B—C31—H31C	119.61
C19—C20—H20A	107.87	C30—C32—H32A	101.16
C19—C20—H20B	106.34	C30—C32—H32B	102.58
C19—C20—H20C	107.12	C30—C32—H32C	107.31
H20A—C20—H20B	108.04	H32A—C32—H32B	113.72
H20A—C20—H20C	120.52	H32A—C32—H32C	118.90
H20B—C20—H20C	106.15	H32B—C32—H32C	111.06
C18—C21—H21A	112.02	C33—C34—H34A	122.34
C18—C21—H21B	106.32	C33—C34—H34B	101.28
C18—C21—H21C	115.33	C33—C34—H34C	109.58
H21A—C21—H21B	105.95	H34A—C34—H34B	107.82
H21A—C21—H21C	111.38	H34A—C34—H34C	104.32
H21B—C21—H21C	105.01	H34B—C34—H34C	111.51
C18—C22—H22	99.63		

四、结 语

乙酰苦玄参甙元 (I) 分子的骨架属四环三萜类, 包括三个六元环 (A, B, C) 和一个五元环 (D) (图 2)。其中三个六元环均呈椅式, B 环与 C 环成顺式联结, C 环与 D 环为反

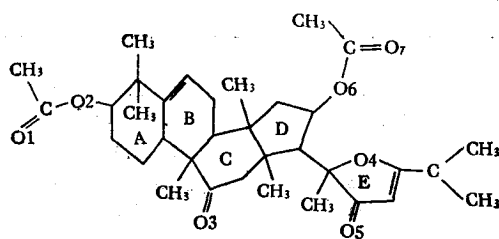


图 2

式联结。

与苦玄参环氧甙元 (I)^[1] 不同, 乙酰苦玄参甙元 (I) 分子间无结晶水分子存在; 在乙酰苦玄参甙元 (I) 分子的 B 环上存在着双键 (C7—C15), 在甙元环 E 上的甲基, 其氢原子位置也未呈现出无序性质; 在六元环 A 和五元环 D 上各有一个乙酰基团。

乙酰苦玄参分子间仍以范德瓦耳斯力相联系, 分子间最近距离为 4.044 Å。

本结构的全部计算工作得到了地质部计算技术应用研究所 M-160 机组和古元新同志的协助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 韩福森, 郑启泰, 范海福, 物理学报, 30(1981), 1141.

DETERMINATION OF ACETYL PICRIAFELTARRAGENIN COMPOUND CRYSTAL STRUCTURE

XU ZHANG-BAO

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ZHENG QI-TAI

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

FAN HAI-FU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Acetyl picriafeltarragenin compound is an acetyl compound of picriafeltarragenin which is one of effective component of plant *Pieria Fel-Tarrae* Lour. The molecular formula is $C_{34}H_{48}O_7$. Space group is $D_{2h}^{14}-P2_12_12_1$. The cell dimensions are $a = 22.357(10)\text{Å}$, $b = 15.277(8)\text{Å}$, $c = 9.089(4)\text{Å}$. Four molecules are contained in a cell ($z=4$). The intensity data were collected on a PW-1100 four circle diffractometer. The total number of independent reflections amounts to 2234. The crystal structure has been determined by direct method (MULTAN-78), and the structure parameters have been refined by means of full matrix Least-squares method to $R = 0.1099$. The difference Fourier Syntheses gives out all the hydrogen positions.