中 国 科 学
1985 年 6 月　　B 辑　　第 6 期

娃儿藤成分II X射线研究

徐筱杰　华子千* 周公度　唐有祺
（北京大学化学系）

摘　要

本文报道了从人参娃儿藤 (Tylcphora Kerrii Crab) 中提取的一个娃儿藤成分 II 的分子及晶体结构. 晶体为三斜晶系，晶胞参数: $a=13.534(4)$ Å, $b=7.704(1)$ Å, $c=14.480(6)$ Å, $\alpha=93.66(3)°$, $\beta=108.61(3)°$, $r=89.04(2)°$ 空间群为 P_1, $Z=2$, $D_{Cal}=1.09 g/cm^3$. 结构模型由 SHEXTL 程序解出，经最小二乘修正，最后的一致性因子 $R=0.064$. 该化合物的晶体在不对称单位内包含了两种化学成分相同，而结构不同的分子.

娃儿藤成分 II 是由天津药物研究所从草药娃儿藤中分离出的一个成分. 该成分经药研所分析、鉴定，分子式为 $C_{30}H_{50}O$, 分子量为 426; 经红外光谱、核磁谱、质谱和熔点、旋光等性质与已知化合物比较，可能为一个新的化合物. 为进一步确定该化合物的结构以及为研究结构与功能之间的关系提供结构基础，我们进行了该晶体的 X 射线结构分析. 分析结果表明，在一个不对称单位内包含了化学成分相同而结构不同的二个分子，与已知化合物的结构比较，我们没有发现与娃儿藤成分 II 分子结构相同的分子.

一、实　验

该成分的乙酰化物 $C_{32}H_{52}O_2$, 在丙酮加水的混合溶液内重新结晶，得到结构分析用的单晶. 晶体为无色扁柱状.

在 Syntex R3 四圆衍射仪上，用 MoKα 射线, $\theta:2\theta$ 扫描方式，在 $3° < 2\theta < 50°$ 范围内获得独立衍射点 3959个，其中可观察点 2318个. 该晶体为三斜晶系，空间群为 P_1，晶胞参数为 $a=13.534(4)$ Å, $b=7.704(1)$ Å, $c=14.480(6)$ Å, $\alpha=93.66(3)°$, $\beta=108.61(3)°$, $r=89.04(2)°$. 晶胞体积 $V=1427.8(7)$ Å^3, 密度 $D_{Cal}=1.09 g/cm^3$. 每个不对称单位内有两个分子.

二、结构测定与修正

该晶体在不对称单位内包含两个分子，共有 68 个非氢原子. 由 Wilson 统计法求得衍射数据的整体温度因子 $B=4.29$, 比例因子 $K=0.8421$, 通过还原得到绝对结构振幅值和归

本文 1982 年 8 月 23 日收到，1984 年 11 月 27 日收到修改稿.
* 北京大学生物系.

表 1　原子坐标及热参数

原　子	$X\cdot10^4$(SD)	$Y\cdot10^4$(SD)	$Z\cdot10^4$(SD)	U_{EQ}
O_{101}	5798(5)	1935(8)	9823(4)	661(28)
O_{102}	6369(6)	4052(9)	9132(5)	793(36)
C_{101}	5189(7)	−742(13)	8841(6)	506(39)
C_{102}	5102(8)	1238(13)	8855(7)	589(43)
C_{103}	4046(9)	1957(12)	8714(7)	624(45)
C_{104}	3255(7)	1253(11)	7714(6)	517(39)
C_{105}	3234(7)	−755(11)	7709(6)	444(38)
C_{106}	4362(7)	−1395(11)	7875(6)	46(37)
C_{107}	4373(7)	−3368(12)	7708(7)	500(38)
C_{108}	3728(10)	−3933(13)	6678(5)	921(59)
C_{109}	2785(7)	−2886(11)	6213(6)	448(35)
C_{110}	2509(6)	−1444(12)	6665(6)	444(36)
C_{111}	1557(8)	−473(14)	6256(8)	687(46)
C_{112}	7464(8)	−1377(14)	5377(7)	603(44)
C_{113}	1262(7)	−2361(11)	4678(6)	462(36)
C_{114}	1980(6)	−3754(11)	5269(6)	406(34)
C_{115}	2519(8)	−4667(13)	4591(7)	689(45)
C_{116}	1703(10)	−5767(16)	3747(8)	1021(58)
C_{117}	7323(9)	−4728(17)	3211(8)	786(54)
C_{118}	339(7)	−3331(13)	3803(6)	475(34)
C_{119}	−320(8)	−2095(13)	3043(7)	627(42)
C_{120}	0(11)	−2365(21)	2126(9)	1213(76)
C_{121}	861(10)	−3681(20)	2347(8)	1008(63)
C_{122}	−130(12)	−6141(19)	2761(10)	1113(64)
C_{123}	−1520(8)	−2172(16)	2853(8)	812(51)
C_{124}	−2099(12)	−913(19)	2101(12)	128(72)
C_{125}	−1833(10)	−1849(26)	3761(10)	1404(82)
C_{126}	1835(8)	−1021(12)	4318(7)	597(40)
C_{127}	1409(8)	−5125(14)	5666(8)	715(47)
C_{128}	2708(7)	−1330(13)	8400(7)	608(40)
C_{129}	6281(7)	−1285(13)	8788(6)	539(39)
C_{130}	5085(8)	−1450(13)	9744(7)	650(45)
C_{131}	6345(7)	3367(11)	9839(7)	543(40)
C_{132}	6895(9)	4018(13)	907(7)	782(49)
O_{201}	3993(6)	8226(10)	2146(5)	848(34)
O_{202}	5048(7)	6180(11)	1869(6)	1017(41)
C_{201}	4780(11)	920(19)	2971(9)	633(61)
C_{202}	4809(8)	9000(13)	3024(7)	579(44)
C_{203}	4673(8)	8332(13)	3918(8)	723(50)
C_{204}	5539(8)	9022(13)	4819(7)	670(45)
C_{205}	5602(8)	1007(12)	4915(7)	506(42)
C_{206}	5627(7)	1734(12)	3939(6)	556(38)
C_{207}	5744(13)	3715(17)	3981(11)	831(75)
C_{208}	6472(11)	4417(13)	4914(8)	973(61)
C_{209}	7084(8)	3251(13)	5659(7)	588(43)
C_{210}	6570(7)	1669(12)	5749(6)	488(39)

续表 1

原 子	$X \cdot 10^4$(SD)	$Y \cdot 10^4$(SD)	$Z \cdot 10^4$(SD)	U_{EQ}
C_{211}	6882(8)	730(13)	6591(7)	621(49)
C_{212}	7701(8)	1626(13)	7497(7)	657(43)
C_{213}	8510(7)	2704(12)	7285(6)	477(37)
C_{214}	7834(7)	4101(10)	6601(6)	455(37)
C_{215}	8615(9)	5363(13)	6399(8)	695(49)
C_{216}	9276(10)	6324(14)	7348(9)	879(58)
C_{217}	9859(9)	5178(13)	8180(7)	712(48)
C_{218}	9186(7)	3622(11)	8254(6)	497(39)
C_{219}	15(7)	2380(12)	8879(7)	535(41)
C_{220}	1080(9)	2941(15)	8841(8)	784(53)
C_{221}	872(9)	4392(17)	8134(9)	903(56)
C_{222}	88(11)	6372(14)	9125(8)	1007(64)
C_{223}	30(8)	2254(12)	9964(7)	597(42)
C_{224}	944(9)	1143(14)	548(8)	860(51)
C_{225}	9059(10)	1541(16)	45(8)	926(58)
C_{226}	9099(10)	1649(16)	6719(9)	609(57)
C_{227}	7109(12)	5157(17)	7121(9)	696(62)
C_{228}	4624(10)	1683(19)	5214(9)	789(62)
C_{229}	5127(9)	1440(16)	2111(8)	856(55)
C_{230}	3685(8)	1623(16)	2808(8)	860(53)
C_{231}	4209(11)	6840(16)	1699(8)	685(60)
C_{232}	3248(11)	6070(16)	906(8)	1042(65)

表 2 分子的键长

键 长	Å	键 长	Å	键 长	Å	键 长	Å
$O_{101}—C_{102}$	1.49(1)	$C_{117}—C_{118}$	1.53(2)	$O_{201}—C_{202}$	1.49(1)	$C_{217}—C_{218}$	1.55(2)
$O_{101}—C_{131}$	1.33(1)	$C_{117}—C_{121}$	1.59(1)	$O_{201}—C_{231}$	1.29(2)	$C_{217}—C_{221}$	1.51(2)
$O_{102}—C_{131}$	1.19(1)	$C_{117}—C_{122}$	1.56(2)	$O_{202}—C_{231}$	1.20(2)	$C_{217}—C_{222}$	1.55(2)
$C_{101}—C_{102}$	1.53(1)	$C_{118}—C_{119}$	1.55(1)	$C_{201}—C_{206}$	1.60(1)	$C_{218}—C_{219}$	1.56(1)
$C_{101}—C_{106}$	1.55(1)	$C_{119}—C_{120}$	1.52(2)	$C_{201}—C_{229}$	1.54(2)	$C_{219}—C_{220}$	1.53(2)
$C_{101}—C_{130}$	1.50(1)	$C_{119}—C_{123}$	1.56(2)	$C_{201}—C_{230}$	1.52(2)	$C_{219}—C_{223}$	1.57(1)
$C_{101}—C_{129}$	1.55(1)	$C_{120}—C_{121}$	1.50(2)	$C_{201}—C_{202}$	1.49(2)	$C_{220}—C_{221}$	1.53(2)
$C_{102}—C_{103}$	1.48(2)	$C_{123}—C_{124}$	1.52(2)	$C_{202}—C_{203}$	1.49(2)	$C_{223}—C_{224}$	1.54(1)
$C_{103}—C_{104}$	1.57(1)	$C_{123}—C_{125}$	1.51(2)	$C_{203}—C_{204}$	1.52(1)	$C_{223}—C_{225}$	1.47(2)
$C_{104}—C_{105}$	1.55(1)	$C_{131}—C_{132}$	1.54(1)	$C_{204}—C_{205}$	1.53(1)	$C_{231}—C_{232}$	1.53(2)
$C_{105}—C_{106}$	1.55(1)	$C_{111}—C_{112}$	1.53(1)	$C_{205}—C_{206}$	1.56(2)	$C_{211}—C_{212}$	1.52(1)
$C_{105}—C_{128}$	1.49(1)	$C_{112}—C_{113}$	1.56(2)	$C_{205}—C_{210}$	1.54(1)	$C_{212}—C_{213}$	1.55(2)
$C_{105}—C_{110}$	1.58(1)	$C_{113}—C_{114}$	1.54(1)	$C_{205}—C_{228}$	1.59(2)	$C_{213}—C_{214}$	1.58(1)
$C_{106}—C_{107}$	1.53(1)	$C_{113}—C_{118}$	1.62(1)	$C_{206}—C_{207}$	1.53(2)	$C_{213}—C_{218}$	1.54(1)
$C_{107}—C_{108}$	1.51(1)	$C_{113}—C_{126}$	1.51(1)	$C_{207}—C_{208}$	1.47(2)	$C_{213}—C_{226}$	1.51(2)
$C_{108}—C_{109}$	1.49(1)	$C_{114}—C_{127}$	1.56(2)	$C_{208}—C_{209}$	1.48(1)	$C_{214}—C_{215}$	1.56(2)
$C_{109}—C_{110}$	1.36(1)	$C_{114}—C_{115}$	1.53(2)	$C_{209}—C_{210}$	1.45(1)	$C_{214}—C_{227}$	1.60(2)
$C_{109}—C_{114}$	1.57(1)	$C_{115}—C_{116}$	1.57(1)	$C_{209}—C_{214}$	1.53(1)	$C_{215}—C_{216}$	1.53(1)
$C_{110}—C_{111}$	1.45(1)	$C_{116}—C_{117}$	1.54(2)	$C_{210}—C_{211}$	1.40(1)	$C_{216}—C_{217}$	1.54(2)

表 3　分 子 的 键 角

键　角	度	键　角	度	键　角	度
$C_{102}—O_{101}—C_{131}$	117.2(7)	$C_{118}—C_{113}—C_{126}$	112.7(7)	$C_{205}—C_{206}—C_{207}$	114.3(9)
$C_{102}—C_{101}—C_{106}$	104.7(7)	$C_{112}—C_{113}—C_{126}$	107.2(7)	$C_{206}—C_{207}—C_{208}$	112.6(1)
$C_{102}—C_{101}—C_{130}$	112.4(8)	$C_{114}—C_{115}—C_{116}$	110.1(9)	$C_{207}—C_{208}—C_{209}$	121.1(9)
$C_{102}—C_{101}—C_{129}$	109.1(8)	$C_{117}—C_{116}—C_{115}$	113.4(9)	$C_{208}—C_{209}—C_{210}$	116.4(8)
$O_{101}—C_{131}—C_{132}$	109.3(8)	$C_{118}—C_{117}—C_{121}$	102.4(1.0)	$C_{208}—C_{209}—C_{214}$	117.4(8)
$O_{101}—C_{131}—O_{102}$	124.6(8)	$C_{118}—C_{117}—C_{122}$	109.8(1.1)	$C_{210}—C_{209}—C_{214}$	116.7(8)
$O_{102}—C_{131}—C_{132}$	126.0(9)	$C_{118}—C_{117}—C_{116}$	118.0(8)	$C_{205}—C_{210}—C_{209}$	119.8(8)
$C_{106}—C_{101}—C_{130}$	115.3(8)	$C_{121}—C_{117}—C_{122}$	108.1(9)	$C_{205}—C_{210}—C_{211}$	117.3(9)
$C_{106}—C_{101}—C_{129}$	108.2(7)	$C_{121}—C_{117}—C_{116}$	114.1(1.1)	$C_{209}—C_{210}—C_{211}$	122.9(8)
$C_{130}—C_{101}—C_{129}$	107.0(7)	$C_{122}—C_{117}—C_{116}$	104.3(1.0)	$C_{210}—C_{211}—C_{212}$	118.6(9)
$O_{101}—C_{102}—C_{101}$	107.1(7)	$C_{113}—C_{118}—C_{117}$	113.5(8)	$C_{211}—C_{212}—C_{213}$	114.6(8)
$O_{101}—C_{102}—C_{103}$	107.9(8)	$C_{113}—C_{118}—C_{119}$	113.9(7)	$C_{212}—C_{213}—C_{214}$	104.7(7)
$C_{103}—C_{102}—C_{101}$	116.0(9)	$C_{117}—C_{118}—C_{119}$	105.0(8)	$C_{212}—C_{213}—C_{218}$	108.8(8)
$C_{102}—C_{103}—C_{104}$	111.2(8)	$C_{118}—C_{119}—C_{123}$	115.4(9)	$C_{212}—C_{213}—C_{226}$	109.5(8)
$C_{103}—C_{104}—C_{105}$	108.0(7)	$C_{118}—C_{119}—C_{120}$	108.0(9)	$C_{214}—C_{213}—C_{218}$	109.5(7)
$C_{110}—C_{105}—C_{106}$	109.9(7)	$C_{123}—C_{119}—C_{120}$	114.3(8)	$C_{214}—C_{213}—C_{226}$	108.3(8)
$C_{110}—C_{105}—C_{104}$	107.1(7)	$C_{117}—C_{121}—C_{120}$	105.9(1.1)	$C_{218}—C_{213}—C_{226}$	115.6(8)
$C_{110}—C_{105}—C_{128}$	1049(7)	$C_{121}—C_{120}—C_{119}$	106.4(1.0)	$C_{209}—C_{214}—C_{213}$	111.8(7)
$C_{105}—C_{105}—C_{104}$	107.2(7)	$C_{119}—C_{123}—C_{124}$	111.5(1.1)	$C_{209}—C_{214}—C_{215}$	112.2(8)
$C_{106}—C_{105}—C_{128}$	116.5(7)	$C_{119}—C_{123}—C_{125}$	114.0(8)	$C_{209}—C_{214}—C_{227}$	105.3(8)
$C_{104}—C_{105}—C_{128}$	110.9(8)	$C_{124}—C_{123}—C_{125}$	109.1(1.2)	$C_{213}—C_{214}—C_{215}$	106.6(7)
$C_{101}—C_{106}—C_{107}$	112.2(7)	$C_{202}—O_{201}—C_{231}$	119.0(9)	$C_{213}—C_{214}—C_{227}$	111.0(8)
$C_{101}—C_{106}—C_{105}$	116.6(8)	$O_{201}—C_{231}—C_{232}$	112.3(1.1)	$C_{215}—C_{214}—C_{227}$	109.9(8)
$C_{107}—C_{106}—C_{105}$	110.1(7)	$O_{202}—C_{231}—C_{232}$	121.9(1.1)	$C_{214}—C_{215}—C_{216}$	110.6(9)
$C_{105}—C_{107}—C_{108}$	110.9(7)	$O_{201}—C_{231}—O_{202}$	125.7(1.1)	$C_{215}—C_{216}—C_{217}$	116.1(9)
$C_{107}—C_{108}—C_{109}$	117.2(9)	$C_{206}—C_{201}—C_{229}$	106.2(1)	$C_{216}—C_{217}—C_{218}$	111.9(8)
$C_{114}—C_{109}—C_{110}$	119.7(7)	$C_{206}—C_{201}—C_{230}$	113.8(1)	$C_{216}—C_{217}—C_{221}$	116.7(1.0)
$C_{114}—C_{109}—C_{108}$	115.9(7)	$C_{206}—C_{201}—C_{202}$	107.6(9)	$C_{216}—C_{217}—C_{222}$	105.4(8)
$C_{110}—C_{109}—C_{108}$	123.0(7)	$C_{229}—C_{201}—C_{230}$	107.3(1)	$C_{218}—C_{217}—C_{221}$	105.3(9)
$C_{109}—C_{110}—C_{105}$	119.9(7)	$C_{229}—C_{201}—C_{202}$	110.4(1.1)	$C_{218}—C_{217}—C_{222}$	108.9(1)
$C_{109}—C_{110}—C_{111}$	124.0(7)	$C_{230}—C_{201}—C_{202}$	111.4(1.0)	$C_{221}—C_{217}—C_{222}$	108.5(9)
$C_{105}—C_{110}—C_{111}$	116.0(8)	$O_{201}—C_{202}—C_{203}$	109.4(8)	$C_{213}—C_{218}—C_{217}$	117.0(8)
$C_{112}—C_{111}—C_{110}$	115.4(9)	$O_{201}—C_{202}—C_{201}$	108.3(8)	$C_{213}—C_{218}—C_{219}$	112.0(7)
$C_{113}—C_{112}—C_{111}$	111.7(8)	$C_{203}—C_{202}—C_{201}$	116.1(1.0)	$C_{217}—C_{218}—C_{219}$	102.3(8)
$C_{113}—C_{114}—C_{109}$	110.2(7)	$C_{202}—C_{203}—C_{204}$	110.2(9)	$C_{218}—C_{219}—C_{220}$	107.4(8)
$C_{113}—C_{114}—C_{127}$	114.6(7)	$C_{203}—C_{204}—C_{205}$	112.9(8)	$C_{218}—C_{219}—C_{223}$	115.9(8)
$C_{113}—C_{114}—C_{115}$	106.7(7)	$C_{206}—C_{205}—C_{210}$	109.0(8)	$C_{220}—C_{219}—C_{223}$	111.1(7)
$C_{109}—C_{114}—C_{127}$	103.8(7)	$C_{206}—C_{205}—C_{228}$	112.4(8)	$C_{221}—C_{220}—C_{219}$	106.3(8)
$C_{109}—C_{114}—C_{115}$	111.9(7)	$C_{206}—C_{205}—C_{204}$	110.5(8)	$C_{220}—C_{221}—C_{217}$	104.1(1.1)
$C_{127}—C_{114}—C_{115}$	109.7(8)	$C_{210}—C_{205}—C_{228}$	105.9(8)	$C_{219}—C_{223}—C_{224}$	111.8(9)
$C_{114}—C_{113}—C_{118}$	108.6(7)	$C_{210}—C_{205}—C_{204}$	112.8(7)	$C_{219}—C_{223}—C_{225}$	113.5(7)
$C_{114}—C_{113}—C_{112}$	106.9(7)	$C_{228}—C_{205}—C_{204}$	107.0(1.0)	$C_{224}—C_{223}—C_{225}$	108.1(9)
$C_{114}—C_{113}—C_{126}$	113.7(7)	$C_{201}—C_{206}—C_{205}$	115.4(9)		
$C_{118}—C_{113}—C_{112}$	107.4(8)	$C_{201}—C_{206}—C_{207}$	114.6(9)		

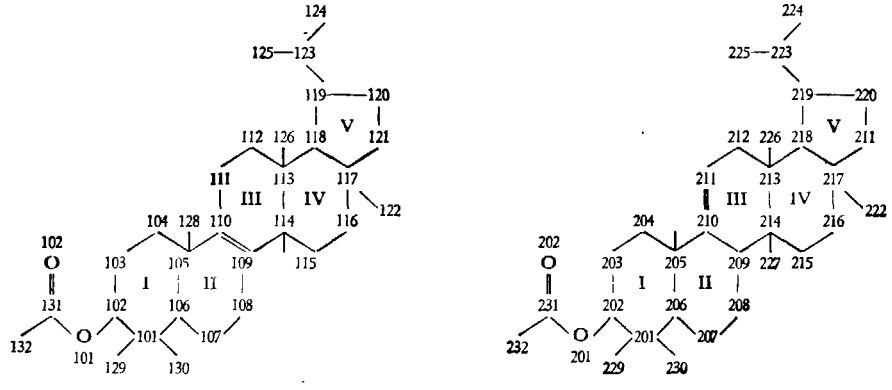
一化结构因子$|E_{hkl}|$. 在 3959 个衍射点中得到 $|E_{hkl}| \geqslant 1.20$ 的共有 422 个.应用 SHELXTL 程序决定部分衍射点的相角,并计算得到E图. 由E图引出部分非氢原子坐标,然后用电子密度函数法逐步逼近及用部分结构扩充的方法,得到两个分子的全部非氢原子坐标. 粗结构采用块矩阵最小二乘法,对非氢原子进行各向同性温度因子和各向异性温度因子修正.

通过计算差值电子密度先后确定了 57 个氢原子坐标. 其它氢原子坐标是按非氢原子坐标参数以理论键长、键角计算得到.然后对全部非氢原子坐标参数及各向异性温度因子及氢原子坐标参数及各向同性温度因子进行修正. 最后一致性因子, $R = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$ 为 0.064.

三、分子及晶体结构的描述

分子 ($C_{32}H_{52}O_2$) 在晶胞中分布的坐标参数列于表 1, 键长、键角数据列于表 2 和表 3. 根据在有机化合物中,一般 C_{sp^2}—C_{sp^2} 键长在 1.35 Å—1.40 Å, 键角在 120°—125°, C_{sp^3}—C_{sp^3} 键长在 1.51—1.57 Å, 键角在 109° 左右,分析表 2、表 3 的键长、键角数据表明,不对称单位中两个分子的双键处在不同的位置,分子 I 在 C_{109}—C_{110} 之间,分子 II 在 C_{110} 和 C_{111} 之间. 这一结果预示了两个分子的立体构型将会有所不同[1-3].

两个分子中有关原子的平面方程和扭角数据列于表 4 和 5, 两个分子的结构式如下:



分子的立体模型图见图 1.

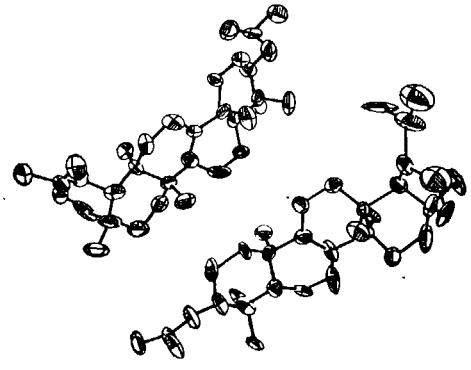


图 1 分子的立体模型

表 4　环平面方程

平面		平面内原子		原子偏离平面的距离	
分子 I	分子 II	分子 I	分子 II	分子 I	分子 II
1	I	C_{101}	C_{201}	−0.2050	−.2029
		C_{102}	C_{202}	0.2184	.2441
		C_{103}	C_{203}	−0.2481	−.2492
		C_{104}	C_{204}	0.2599	.2241
		C_{105}	C_{205}	−0.2680	−.1985
		C_{106}	C_{206}	0.2428	.1824
2	2	C_{108}	C_{208}	−0.2078	−.2816
		C_{106}	C_{206}	0.3653	.3431
		C_{107}	C_{207}	−0.2648	−.0977
		C_{108}	C_{208}	0.0241	−.1952
		C_{109}	C_{209}	0.1090	.2367
		C_{110}	C_{210}	−0.0259	−.0052
3	3	C_{109}	C_{209}	0.0239	.0739
		C_{110}	C_{210}	0.0547	.0618
		C_{111}	C_{211}	0.0628	.0120
		C_{112}	C_{212}	−0.2746	−.2209
		C_{113}	C_{213}	0.3629	.3551
		C_{114}	C_{214}	−0.2297	−.2818
4	4	C_{113}	C_{213}	0.2810	.2673
		C_{114}	C_{214}	−0.3731	−.3248
		C_{115}	C_{215}	0.2855	.2777
		C_{116}	C_{216}	−0.1342	−.1667
		C_{117}	C_{217}	0.0766	.1103
		C_{118}	C_{218}	−0.1359	−.1638
5	5	C_{117}	C_{217}	−0.2197	.2390
		C_{118}	C_{218}	0.1718	−.1676
		C_{119}	C_{219}	−0.0572	.0446
		C_{120}	C_{220}	−0.0796	.0913
		C_{121}	C_{221}	0.1847	−.2072

平面方程(分子 I)：① $7.9223x + 2.5748y - 13.1578z = -7.5082$　② $9.0121x + 4.1556y - 10.7371z = -5.4683$
③ $8.9177x + 4.8650y - 9.3943z = -4.7807$　④ $8.4676x + 4.9595y - 9.6656z = -4.9049$
⑤ $9.4133x + 4.5195y + 2.1970z = -5226$

平面方程(分子 II)：① $12.8033x - 2.2854y - 5.2877z = 4.935$　② $11.7680x - 2.7506y - 8.1599z = 2.5820$
③ $10.3556x - 3.7714y - 8.6251z = 1.1543$　④ $10.8124x - 3.3341y - 8.8380z = 1.5939$

平面间夹角：

	分子 I	分子 II		分子 I	分子 II
1 与 2：	17.7°	14.8°	3 与 4：	2.7°	3.8°
1 与 3：	25.5°	23.7°	1 与 5：	74.1°	107.2°
2 与 3：	8.0°	10.6°	2 与 5：	57.3°	121.9°
1 与 4：	24.5°	21.6°	3 与 5：	50.8°	130.5°
2 与 4：	7.6°	7.4°	4 与 5：	52.9°	128.8°

表 5 各环扭角数据

环内原子		扭角	
分子 I	分子 II	分子 I	分子 II
C_{101} C_{102} C_{103} C_{104}	C_{201} C_{202} C_{203} C_{204}	−58.7	−60.6
C_{102} C_{103} C_{104} C_{105}	C_{202} C_{203} C_{204} C_{205}	58.6	56.5
C_{103} C_{104} C_{105} C_{106}	C_{203} C_{204} C_{205} C_{206}	−57.4	−50.5
C_{104} C_{105} C_{106} C_{101}	C_{204} C_{205} C_{206} C_{201}	60.4	46.7
C_{105} C_{106} C_{107} C_{108}	C_{205} C_{206} C_{207} C_{208}	60.3	39.3
C_{106} C_{107} C_{108} C_{109}	C_{206} C_{207} C_{208} C_{209}	−33.7	5.9
C_{107} C_{108} C_{109} C_{110}	C_{207} C_{208} C_{209} C_{210}	1.8	−35.7
C_{108} C_{109} C_{110} C_{105}	C_{208} C_{209} C_{210} C_{205}	3.3	18.0
C_{109} C_{110} C_{111} C_{112}	C_{209} C_{210} C_{211} C_{212}	13.0	8.2
C_{110} C_{111} C_{112} C_{113}	C_{210} C_{211} C_{212} C_{213}	−39.4	−31.5
C_{111} C_{112} C_{113} C_{114}	C_{211} C_{212} C_{213} C_{214}	61.3	55.0
C_{112} C_{113} C_{114} C_{109}	C_{212} C_{213} C_{214} C_{209}	−56.1	−59.1
C_{113} C_{114} C_{115} C_{116}	C_{213} C_{214} C_{215} C_{216}	−68.6	−63.0
C_{114} C_{115} C_{116} C_{117}	C_{214} C_{215} C_{216} C_{217}	51.2	54.2
C_{115} C_{116} C_{117} C_{118}	C_{215} C_{216} C_{217} C_{218}	−34.2	−40.3
C_{116} C_{117} C_{118} C_{113}	C_{216} C_{217} C_{218} C_{213}	33.5	39.9
C_{117} C_{118} C_{119} C_{120}	C_{217} C_{218} C_{219} C_{220}	−19.9	−18.2
C_{118} C_{119} C_{120} C_{121}	C_{218} C_{219} C_{220} C_{221}	−2.2	−4.6
C_{119} C_{120} C_{121} C_{117}	C_{219} C_{220} C_{221} C_{217}	22.6	26.4

双键周围扭角

双键周围原子		扭角	
分子 I	分子 II	分子 I	分子 II
C_{114} C_{109} C_{110} C_{111}	C_{214} C_{209} C_{210} C_{211}	−11.6	−16.0
C_{108} C_{109} C_{110} C_{111}	C_{208} C_{209} C_{210} C_{211}	−176.7	−156.5
C_{105} C_{110} C_{111} C_{112}	C_{205} C_{210} C_{211} C_{212}	−165.9	−169.1
C_{105} C_{110} C_{109} C_{108}	C_{105} C_{210} C_{209} C_{208}	3.8	21.5

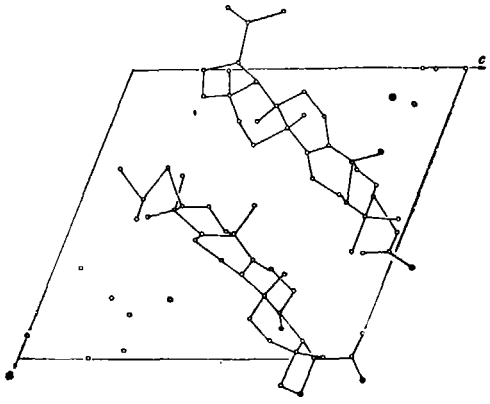


图 2 分子在晶胞中的堆积(沿 b 方向投影)

表 6　双键周围原子平面及酰基平面方程

平面		平面内原子		原子偏离平面的距离	
分子 I	分子 II	分子 I	分子 II	分子 I	分子 II
1	1	C_{105}	C_{205}	−0.0617	−0.0285
		C_{108}	C_{208}	0.0024	−0.1166
		C_{109}	C_{209}	0.0889	0.2272
		C_{110}	C_{210}	0.0290	0.0664
		C_{111}	C_{211}	0.0165	−0.0763
		C_{114}	C_{214}	−0.0290	−0.0722
2	2	C_{105}	C_{205}	−0.0799	−0.0631
		C_{109}	C_{209}	0.0229	0.0107
		C_{110}	C_{210}	0.0353	0.0386
		C_{111}	C_{211}	0.1246	0.0887
		C_{112}	C_{212}	−0.1029	−0.0749
3	3	O_{101}	O_{201}	−0.0037	−0.0015
		O_{102}	O_{202}	−0.0048	−0.0018
		C_{131}	C_{231}	0.0118	0.0046
		C_{133}	C_{233}	−0.0032	−0.0012

平面方程(分子 I):

① $9.0485x + 4.4829y - 10.1025z = -5.1391$　② $8.329x + 4.8378y - 10.0728z = -5.3575$

③ $0.7971x - 0.5559y - 0.2360z = 2.3777$

平面方程(分子II):

① $10.9540x - 3.0550y - 9.1506z = 1.3603$　② $10.4835x - 4.0164y - 7.7600z = 1.7179$

③ $0.1955x + 0.555y - 0.8082z = -0.9538$

由平面方程和扭角数据说明，两个分子内的环 I 和环 IV 的构型是椅式，环 I 与环 II、环 III 与 IV 以及环 IV 和环 V 之间连接都是反式；两个分子的五元环(环 V) 的构型都为信封式，与环 IV 之间的夹角分别为 52.9° 和 51.2°. 而环 II、环 III 由于存在双键使整个环的结构发生了很大扭变，已非椅式构型，同时由于两个分子的双键位置不同，从而导致环 II 和环 III 在两个分子中具有不同的结构[4,5].

在分子 I 中，双键周围的六个原子 (C_{105}, C_{108}, C_{109}, C_{110}, C_{111}, C_{114}) 处于同一平面，在分子 II 中双键周围的五个原子 (C_{205}, C_{209}, C_{210}, C_{211}, C_{212}) 基本处于同一平面. 但是由于邻接环间键的张力的作用，影响了双键周围原子的平面性，与两个分子中乙酰基平面相比较，平面性较差. 有关数据列于表 6. 在分子 I 中 C_{108}, C_{109}, C_{110}, C_{105} 的扭角为 3.3°, C_{109}, C_{110}, C_{111}, C_{112} 为 13.0°, 而在分子 II 中 C_{208}, C_{209}, C_{210}, C_{205} 的扭角为 18.0°, C_{209}, C_{210}, C_{211}, C_{212} 为 8.2°, 同样表明由于双键所处位置不同而使两个分子的相应扭角出现差别.

两个分子在晶胞中的堆积见图 2(c 方向投影). 由图可见，两个分子在晶胞中彼此朝着同一方向，颠倒并置排列. 分析分子间的非键距离都在 3.5 Å 以上，表明没有特殊的分子间作用力.

物质在结晶时，一般总是同一类分子形成不对称单位，这样的不对称单位可获得最密的堆积，最低的能量状态，而在娃儿藤结晶II的不对称单位中却包含了两种同份异构的分子. 此属较为罕见的现象，同时说明在某一特定条件下两种同份异构分子堆积在一个不对称单位内获

得了最密的堆积和最低的能量状态.

在实验过程中我们先后测定了 4 个娃儿藤结晶 II 的晶胞参数，其中二个晶体收集了全部衍射数据，作了分子及晶体结构分析，都未发现晶胞参数不同的其它晶型，也未发现在不对称单位内具有两种结构相同的分子的晶体. 核磁共振谱分析亦表明在溶液中确实存在着两种结构不同的分子.

在实验过程中天津药物研究所徐振文同志为我们提供了样品，并得到本校化学系核磁共振实验室陈月华等同志以及吉林大学理论化学研究所吕品喆等同志的大力协助，在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

[1] White, J. D., J. *Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, 357.
[2] Nishimoto, K. et al., *Tetrhedron*, **24**(1968), 735.
[3] Bombardelli, E. et al., *Phytochemistry*, 1975, 2661.
[4] Frode, Mo, *Acta Crystallogr*, **B29**(1973), 1796.
[5] Andreetti, G. D. et al., *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction*, II, **5**(1977), 605.