

白木香酸晶体结构的研究

贺存恒 鲍光宏 徐常富 穆善田

(中国医学科学院基础医学研究所, 北京)

提要 白木香酸 ($C_{15}H_{24}O_3$) 的晶体属单斜晶系, 空间群 $C2$, 晶胞参数为: $a=12.150(3) \text{ \AA}$, $b=10.827(4) \text{ \AA}$, $c=11.344(4) \text{ \AA}$, $B=111.78(2)^\circ$, $Z=4$, 理论密度 $D_c=1.208 \text{ gcm}^{-3}$ 。在“RIGAKU”衍射仪上收集强度数据; 用直接法 (MULTAN 80) 解结构; 全矩阵最小二乘修正结构, 对 2052 个衍射点, 最终 $R=0.060$; 差值 Fourier 综合确定了氢原子位置。

关键词 X-射线衍射; Fourier 综合; 白木香酸

白木香酸具有木香的药理作用, 给狂妄型精神病患者服用后可起安定作用⁽¹⁾。分子式为: $C_{15}H_{24}O_3$, 分子量 $M=252$ 。应用 X-射线衍射晶体结构分析方法测定了晶体结构; 经全矩阵最小二乘修正获得了精确的键长键角数据; 差值 Fourier 综合找到了氢原子位置。

实 验

从甲醇中培养的白木香酸晶体无色透明, 用外森堡照相法测得晶体的衍射对称型为 $2/m$ 。衍射消光规律为: hkl 中有 $h+k=2n+1$, hol 中有 $h=2n+1$, oko 中有 $k=2n+1$ 的系统消光。确定晶体属单斜晶系, 可能的空间群为 Cm , $C2$, $C2/m$ 。晶胞参数为: $a=12.150(3) \text{ \AA}$, $b=10.827(4) \text{ \AA}$, $c=11.344(4) \text{ \AA}$, $\beta=111.78(2)^\circ$, $V=1385.8 \text{ \AA}^3$ 。每个晶胞的分子数 $z=4$, 计算密度 $D_c=1.208 \text{ gcm}^{-3}$ 。

在“RIGAKU”四圆衍射仪上收集了三维衍射数据, 辐射为 $MoK\alpha$, 石墨单色化, $I \geq 3\sigma$ (I) 取为可观察范围。全部独立衍射点 2234 个, 可观察点 2052 个。衍射指标的最大值分布为: $H_{max}=17$, $K_{max}=15$, $L_{max}=16$ 。衍射仪收集强度的同时进行 LP 校正, 然后把结果输出在 8 英寸软盘上。

结构的测定

在 M 160 机上编制了一个数据处理程序, 用它从软盘上读取数据, 并且处理成 MULTAN 程序所要求的格式。用直接法程序系统 MULTAN 80 (P. MAIN 等, 1980) 解结构。可能的空间群有: Cm , $C2$, $C2/m$, 首先用 Cm 空间群试解。用加权正切公式对 24 套相位组进行扩展和修正, 然后计算品质因数。各套的品质因数完全相同, 由第一套计算 E 图, 未得到结构的信息。又用 $C2$ 空间群求解。在 NORMAL 程序中选择 Wilson⁽²⁾ 统计求得温度因子 $B=2.474 \text{ \AA}^2$, 比例因子 $K=0.1103$ 。 $E^2(H)$ 分奇偶组统计平均值如表 1。

$|E(H)|$ 按指标的奇偶分别归一, 选取 $|E(H)| \geq 1.5$ 的反射 222 个, 及最小 E 值 100 个输入 MULTAN 程序。

程序接收收敛图选取的起始套为:

表 1 $E^2(H)$ 分奇偶组的平均值

	EEE	OEE	EOE	OOE	EEO	OEO	EOO	OOO
$\langle E^2(H) \rangle$	0.976	0.000	0.000	0.967	1.024	0.000	0.000	1.029

H	K	L	ϕ	} 固定原点
1	7	-11	360	
2	0	-11	360	

起始套中的其它反射还有 (2, 2, 0), (1, 11, 2), (5, 5, -4), (0, 4, 3), (10, 8, 3); 其中 (0, 4, 3) 被用来固定对映体, 共 24 套相位组进行正切修正, 并计算品质因数。品质因数见表 2。

表 2 品 质 因 数 表

NO;	Mabs	Psiz	Rk	Cofom
1	1.6231	3.069	37.81	0.6012
2	1.0113	1.453	19.33	2.0020
3	1.6235	3.069	37.83	0.6012
4	0.9183	2.354	22.43	1.2583
5	1.0554	2.488	24.02	1.2036
6	0.8193	2.412	22.29	1.1577
7	1.1699	2.203	25.98	1.3547
8	1.0103	2.552	22.73	1.1970
9	1.0470	2.489	24.41	1.1767
10	1.1970	0.989	13.87	2.6825

第 10 套相位品质因数 $P_{siz} = 0.989$, $R_k = 13.87$, 这套相位被用来计算 E 图。从 E 图中获得了 17 个非氢原子的坐标。经一轮加权 Fourier 逼近得到了全部非氢原子坐标, 偏离因子 $R = 0.25$ 。

结构的修正

用全矩阵最小二乘法修正结构, 权因子的选取为 1。为了固定原点, 其中一个原子的 Y 坐标在修正过程中被固定。两轮各向同性修正后, 偏离因子 $R = 0.12$ 。又经两轮各向异性修正, 偏离因子 $R = 0.076$ 。然后, 由差值 Fourier 综合找到了氢原子。最后, 非氢原子按各向异性, 氢原子按各向同性作了最后一轮修正, 最终的偏离因子 $R = 0.060$ 。

结果和讨论

白木香酸分子结构见图 1; 非氢原子坐标见表 3; 各向异性温度因子见表 4; 氢原子坐标见表 5; 键长键角数据见表 6 和表 7。

结果表明: 白木香酸分子具有沉香螺旋烷结构。一个不饱和的六碳环与一个五碳环组成螺旋烷, 原子 C_4 是两环的公共原子。在五碳环上, C_4 与 C_3 和 C_5 成键, 键长分别为 1.551 Å 和 1.556 Å; 在六碳环上, C_4 与 C_6 和 C_{10} 成键, 键长分别为 1.556 Å 和 1.525 Å。显然 C_4 与 C_{10} 之间的键略短, 这是受 C_9 与 C_{10} 之间形成的双键的影响; 同样的原因, C_8 和 C_9 之

表 3 非 氢 原 子 坐 标

原 子	X/a	Y/b	Z/c
O1	0.1365(4)	0.4404(0)	0.4608(4)
O2	0.3930(4)	0.0806(3)	0.3486(4)
O3	0.5329(3)	0.0854(6)	0.2672(4)
C1	0.2336(5)	0.2756(7)	0.3978(6)
C2	0.1182(6)	0.2472(8)	0.2859(7)
C3	0.1595(6)	0.2153(8)	0.1783(7)
C4	0.2709(5)	0.2950(7)	0.1977(5)
C5	0.3069(6)	0.3447(7)	0.3356(6)
C6	0.2421(7)	0.4048(8)	0.1025(7)
C7	0.2160(8)	0.3599(10)	-0.0336(7)
C8	0.3262(8)	0.3002(9)	-0.0418(7)
C9	0.3890(6)	0.2207(8)	0.0692(6)
C10	0.3664(5)	0.2174(6)	0.1759(5)
C11	0.1686(9)	0.2506(11)	0.5821(7)
C12	0.2182(6)	0.3404(8)	0.5114(6)
C13	0.3357(8)	0.3929(11)	0.6030(8)
C14	0.4303(5)	0.1230(6)	0.2723(5)
C15	0.3418(12)	0.5035(10)	0.1400(10)

表 4 各 向 异 性 温 度 因 子 ($\times 10^4 \text{Å}^2$)

原 子	B11	B22	B33	B12	B13	B23
O1	91(3)	84(3)	50(3)	113(6)	52(5)	10(6)
O2	95(3)	79(4)	89(3)	83(6)	129(6)	93(6)
O3	60(3)	82(4)	87(3)	58(5)	81(5)	66(6)
C1	46(4)	47(4)	56(4)	19(6)	44(6)	-2(6)
C2	49(4)	80(5)	74(5)	-8(8)	62(8)	-36(9)
C3	45(4)	69(5)	61(5)	1(8)	34(7)	-26(8)
C4	51(4)	45(4)	47(4)	22(6)	38(6)	5(6)
C5	51(4)	56(4)	52(4)	-5(6)	43(7)	-17(7)
C6	76(5)	57(5)	67(5)	41(8)	37(8)	29(8)
C7	107(7)	87(7)	57(5)	55(11)	41(9)	45(10)
C8	95(7)	98(6)	55(5)	28(11)	67(9)	59(9)
C9	75(5)	65(5)	52(4)	23(8)	65(7)	24(7)
C10	47(3)	47(4)	47(4)	12(6)	47(6)	9(6)
C11	96(7)	110(8)	73(5)	5(13)	101(10)	20(11)
C12	65(5)	61(4)	51(4)	47(7)	55(7)	8(7)
C13	79(6)	96(7)	65(6)	19(12)	45(9)	-13(10)
C14	52(4)	41(4)	50(4)	9(6)	49(6)	-1(5)
C15	126(10)	55(6)	103(9)	-3(13)	87(15)	41(12)

间键长为 1.481 Å, 短于环上其它单键(1.52 Å)。六碳环上具有双键 C₉-C₁₀, 而 C₁₀ 上又连接一个羧基, 构成分子的活泼部位。从螺旋烷上伸出甲基, 羧基和 α-羟基异丙基(见图 1)。

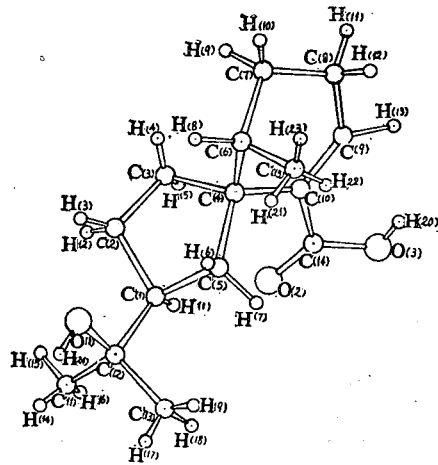


图 1 白木香酸分子结构

表 5 氢 原 子 坐 标

原子	X/a	Y/b	Z/c
H1	0.267	0.193	0.408
H2	0.077	0.137	0.297
H3	0.056	0.324	0.272
H4	0.109	0.232	0.112
H5	0.179	0.136	0.190
H6	0.288	0.432	0.329
H7	0.392	0.356	0.389
H8	0.168	0.438	0.107
H9	0.146	0.302	-0.060
H10	0.188	0.422	-0.084
H11	0.313	0.248	-0.123
H12	0.380	0.349	-0.052
H13	0.458	0.172	0.041
H14	0.144	0.303	0.630
H15	0.105	0.221	0.529
H16	0.194	0.175	0.616
H17	0.335	0.415	0.670
H18	0.393	0.338	0.629
H19	0.379	0.450	0.590
H20	0.544	0.092	0.218
H21	0.331	0.553	0.202
H22	0.403	0.474	0.165
H23	0.327	0.566	0.084
H24	0.134	0.478	0.525

表 6 键 长 (Å)

C1-C2	1.533(12)	C10-C4	1.525(10)
C2-C3	1.522(12)	C10-C14	1.488(10)
C3-C4	1.551(11)	C14-O2	1.208(9)
C4-C5	1.556(11)	C14-O3	1.333(9)
C5-C1	1.522(11)	C1-C12	1.538(11)
C4-C6	1.556(11)	C12-O1	1.436(9)
C6-C7	1.535(14)	C12-C11	1.520(15)
C7-C8	1.521(15)	C12-C13	1.529(14)
C8-C9	1.481(13)	C6-C15	1.552(17)
C9-C10	1.338(11)		

表 7 键 角 (°)

C2-C1-C5	103.1(6)	C6-C7-C8	110.4(8)
C2-C1-C12	114.3(6)	C7-C8-C9	111.9(8)
C5-C1-C12	116.5(6)	C8-C9-C10	125.7(8)
C1-C2-C3	103.8(7)	C9-C10-C4	123.3(7)
C2-C3-C4	106.3(7)	C9-C10-C14	117.5(7)
C3-C4-C5	104.3(6)	C4-C10-C14	118.9(6)
C3-C4-C6	111.8(6)	C10-C14-O2	123.5(7)
C3-C4-C10	110.2(6)	C10-C14-O3	115.1(6)
C5-C4-C6	109.3(6)	O2-C14-O3	121.4(7)
C5-C4-C10	114.3(6)	C1-C12-O1	106.6(6)
C6-C4-C10	107.1(6)	C1-C12-C11	110.9(7)
C4-C5-C1	107.3(6)	C1-C12-C13	109.6(7)
C4-C6-C7	110.7(7)	O1-C12-C11	111.4(7)
C4-C6-C15	113.0(8)	O1-C12-C13	108.9(7)
C15-C6-C7	110.1(8)	C11-C12-C13	109.4(8)

致谢 样品由中国医学科学院药物研究所提供。本工作得到梁晓天教授的指导，谨致谢意。

参 考 文 献

1. 杨峻山等：国产沉香化学成分的研究，第1报 三个倍半萜的分离和结构鉴定，药学报，待发表
2. Wilson A J C: Determination of absolute configuration from relative X-Ray intensity data. *Nature* 150: 152, 1942

STUDIES ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF BAIMUXIANGIC ACID

HE Cun-heng, BAO Guang-hong, XU Chang-fu
and MU Shan-tian

*(Institute of Basic Medicine, Chinese Academy
of Medical Science, Beijing)*

ABSTRACT

The Baimuxiangic acid $C_{15}H_{24}O_3$ crystal belongs to the monoclinic system, space group is $C2$, with $a=12.150(3)$, $b=10.827(4)$, $c=11.344(4)\text{\AA}$, $\beta=111.78(2)^\circ$, $Z=4$, calculated density $D_c=1.208\text{ gcm}^{-3}$. The intensity data were collected on the RIGAKU diffractometer. The structure was determined by direct method (MULTAN 80), and has been refined by full-matrix least-squares method to a final R value of 0.060 for 2052 reflexions. The H-atom coordinate parameters were found from difference Fourier synthesis.

Key words X-ray diffraction; Fourier synthesis; Baimuxiangic acid