

# $\Delta^{9(12)}$ -Capnellene-8 $\alpha$ ,10 $\beta$ -diol的分子 结构和晶体结构

麦松威  
(香港中文大学化学系)

施开良 李瑞声 龙康侯  
(中山大学化学系)

摘要: 从中国南海西沙群岛软珊瑚中分离出一种分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 的Capnellene衍生物, 经X射线结构分析, 证实为 $\Delta^{9(12)}$ -Capnellene-8 $\alpha$ ,10 $\beta$ -diol. 它的晶体属正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.489(4)$ ,  $b = 11.467(2)$ ,  $c = 26.326(7)$  Å. 每个晶胞中有8个分子. 用直接法解结构, 最后的偏离因子 $R = 0.088$ . 对分子的绝对构型及分子间氢键进行了讨论.

Sheikh 等人<sup>(1)</sup>从印尼 Leti 岛软珊瑚中分离提取了多个 capnellene 衍生物, 对它们进行了 MS 和 NMR 研究, 其中  $\Delta^{9(12)}$ -capnellene-3 $\beta$ ,8 $\beta$ ,10 $\alpha$ -triol 和  $\Delta^{9(12)}$ -capnellene-2 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,8 $\beta$ ,10 $\alpha$ -tetrol 已作了 X 射线晶体结构分析<sup>(2,3)</sup>, 对前者并测定了分子的绝对构型. 我们从中国南海西沙群岛软珊瑚中分离提取了一种 capnellene 的衍生物, 分子式为  $C_{15}H_{24}O_2$ , 该化合物溶于乙酸乙酯, 能析出无色透明板状晶体. 本文报导该化合物经 X 射线晶体结构分析, 确定为  $\Delta^{9(12)}$ -capnellene-8 $\alpha$ ,10 $\beta$ -diol, 其分子结构式如图 1 所示.

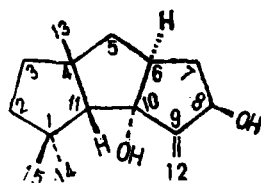


图1  $\Delta^{9(12)}$ -capnellene-8 $\alpha$ ,10 $\beta$ -diol的分子结构式

## 一、结构测定与修正

取大小约  $0.40 \times 0.36 \times 0.32$  mm 的晶体, 放置在 Nicolet R3m 四圆衍射仪上, 按照文献<sup>(4)</sup>的方法, 确定该晶体属正交晶系. 用 Polaroid 照相, 在底片上选取 19 个衍射点 ( $8^\circ < 2\theta < 18^\circ$ ), 通过这些衍射点的坐标, 计算得到晶胞参数,  $a = 9.489(4)$ ,  $b = 11.467(2)$ ,  $c = 26.326(7)$  Å,  $v = 2865(2)$  Å<sup>3</sup>. 晶体密度是用悬浮法 (KI/H<sub>2</sub>O) 测定的,  $D_{\text{obs}} = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ , 由此算得  $Z = 8$ .

用 MoK $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71069$  Å), 石墨单色器, 以  $\omega - 2\theta$  扫描方式收集衍射强度数据. 在  $0^\circ < 2\theta < 45^\circ$  范围内, 共收集了 2056 个独立的衍射数据, 其中 1522 个为可观察点. 强度经轮廓<sup>(5)</sup>及 LP 校正, 但未作吸收校正. 收集强度数据的过程中, 选择了两个衍射点作为强度监察, 未发现监察点的强度有明显的变化.

用直接法解结构<sup>(6)</sup>. 先计算 E 图, 在图中找到全部非 H 原子的坐标, 接着进行 Fourier 合成, 得到初始结构. 然后对全部非 H 原子坐标及各向同性温度因子进行最小二乘法修正, 并计算差值 Fourier 图. 应用加 H 程序, 对  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{>CH}_2$ ,  $\text{>CH}$  及

本文1984年11月收到

C=CH<sub>2</sub> 中的H原子理想坐标进行求解。最后对非H原子作优选块矩阵(blocked-cascade)最小二乘修正<sup>(7)</sup>, 得到偏离因子  $R=0.088$ 。全部计算是在 Nova 3/12 微机上用 SHELXTL 程序包进行的<sup>(8)</sup>。表 1 列出非 H 原子的坐标及温度因子; 表 2 列出键长和键角; 表 3 列出部分扭角值。

## 二、结果与讨论

图 2 所示的 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 的分子构型, 与表 1 中的原子坐标相一致。由于每个不对称单位中有 2 个分子, 分别用 I 和 II 表示。从表 2 及表 3 可知, 两个分子的构型极为相似, 它们对应的键长和键角值, 有的相差颇大, 这可能是实验误差所引起, 也可能是受分子堆积作用的影响。但在两个分子中, 所有环上的 C—C 键的键长平均值都为 1.52 Å。

图 3 示出晶胞的立体图, 图中虚线代表氢键。面向读者的方向为 a, 从左至右为 b,

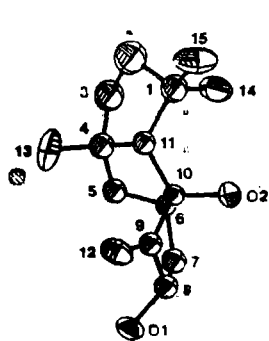


图 2 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 分子的构型

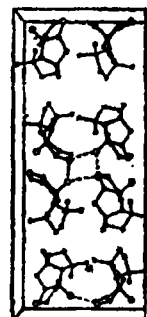
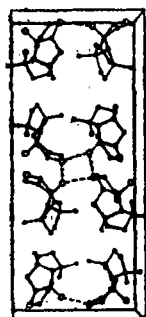
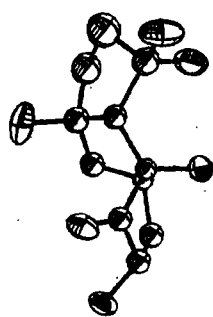


图 3 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 晶胞的立体图

由下至上为 c)。晶胞中有 8 个分子, 它们按两套独立坐标排布于空间群的一般位置上, 同一个不对称单位中的两个分子基本上互相平行。每个分子中有 2 个 OH 基, 可以形成分子间氢键, 因此相邻 4 个分子之间以氢键构成 (OH)<sub>4</sub> 环, 而 (OH)<sub>4</sub> 环将分子联成一层形结构, 每一层与 (001) 面平行。这种由氢键构成的 (OH)<sub>4</sub> 环在其他晶体中也存在<sup>(9,10)</sup>。(OH)<sub>4</sub> 环的中心位置近似位于 (0, 1/2, 0)、(1/2, 1/2, 1/2)、(1/2, 0, 0)、(0, 0, 1/2), 它们的键长和键角示于图 4。

通过晶体结构测定仅得到了 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 分子的相对构型, 但我们从文献<sup>(2)</sup>查得  $\Delta^9(12)$ -capnellene-3 $\beta$ , 8 $\beta$ , 10 $\alpha$ -triol 的绝对构型, 经对比分析后确认, 图 2 所示的 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 分子的对映体构型与  $\Delta^9(12)$ -capnellene-3 $\beta$ , 8 $\beta$ , 10 $\alpha$ -triol 的相同, 因此 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 分子的绝对构型实为图 2 的对映体。如欲得  $\Delta^9(12)$ -capnellene-8 $\alpha$ , 10 $\beta$ -diol 绝对构型的非 H 原子坐标, 可将表 1 中坐标符号正负倒转即可。

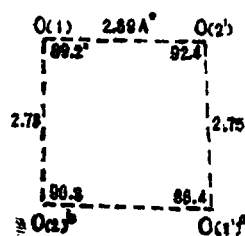


图 4 (OH)<sub>4</sub> 环的键长和键角对称性变换:

$$\begin{aligned}
 a & -\frac{1}{2} + x, \quad \frac{1}{2} - y, \quad -z \\
 b & -\frac{1}{2} + x, \quad 1 - \frac{1}{2} - y, \quad -z
 \end{aligned}$$

表1 非H原子坐标( $\times 10^4$ )及温度因子( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

分子 I				
原子	X	Y	Z	U
O(1)	1464(9)	6110(5)	226(3)	118(3)*
O(2)	4408(6)	8902(5)	499(2)	72(2)*
C(1)	6110(11)	8738(9)	1479(4)	86(3)
C(2)	6295(14)	8356(10)	2027(4)	110(4)
C(3)	4817(13)	7966(11)	2191(4)	111(4)
C(4)	4291(11)	7285(8)	1729(4)	79(3)
C(5)	2761(15)	7451(12)	1582(5)	132(5)
C(6)	2638(8)	8261(7)	1127(3)	62(2)
C(7)	1525(11)	7870(9)	769(4)	90(3)
C(8)	2144(9)	7149(7)	354(3)	68(2)
C(9)	3677(8)	6965(6)	533(3)	49(2)
C(10)	4055(7)	7997(6)	861(3)	46(2)
C(11)	5135(9)	7760(7)	1269(3)	60(2)
C(12)	4425(11)	6030(7)	419(3)	82(4)*
C(13)	4567(19)	6000(10)	1832(5)	161(8)*
C(14)	5430(14)	9974(8)	1489(4)	115(5)*
C(15)	7471(12)	8769(13)	1223(5)	137(6)*

分子 I				
原子	X	Y	Z	U
O(1')	3968(6)	1297(5)	338(2)	81(2)*
O(2')	697(6)	3936(5)	495(2)	75(2)*
C(1')	-833(11)	3944(8)	1502(3)	78(3)
C(2')	-1351(16)	3290(10)	1984(4)	128(4)
C(3')	-1120(14)	2035(9)	1857(4)	112(4)
C(4')	421(10)	2007(8)	1638(3)	74(3)
C(5')	606(10)	1181(8)	1189(3)	74(3)
C(6')	431(9)	1860(6)	708(3)	52(2)
C(7')	1382(10)	1424(7)	270(3)	74(3)
C(8')	2760(9)	2072(7)	331(3)	64(2)
C(9')	2599(8)	2794(7)	793(3)	55(2)
C(10')	1068(8)	3034(6)	859(3)	48(2)
C(11')	579(9)	3244(7)	1411(3)	57(2)
C(12')	3683(9)	3086(8)	1089(4)	80(4)*
C(13')	1479(16)	1772(11)	2050(4)	133(6)*
C(14')	-1960(12)	3849(11)	1113(4)	117(5)*
C(15')	-542(14)	5232(9)	1609(4)	120(5)*

\*等价各向同性温度因子定义为正交矩阵 $U_{ij}$ 的迹的 $\frac{1}{3}$ 。

表 2

键长 (Å) 和 键角 (°)

分		子		分		子	
O(1)-C(8)	1.396(11)	O(2)-C(10)	1.448(9)	O(1')-C(8')	1.450(10)	O(2')-C(10')	1.452(9)
C(1)-C(2)	1.518(14)	C(1)-C(11)	1.555(13)	C(1')-C(2')	1.554(15)	C(1')-C(11')	1.580(13)
C(1)-C(14)	1.558(15)	C(1)-C(15)	1.457(16)	C(1')-C(14')	1.484(15)	C(1')-C(15')	1.529(14)
C(2)-C(3)	1.534(17)	C(3)-C(4)	1.529(15)	C(2')-C(3')	1.494(15)	C(3')-C(4')	1.571(16)
C(4)-C(5)	1.514(17)	C(4)-C(11)	1.531(13)	C(4')-C(5')	1.525(12)	C(4')-C(11')	1.547(12)
C(4)-C(13)	1.521(15)	C(5)-C(6)	1.519(15)	C(4')-C(13')	1.503(16)	C(5')-C(6')	1.495(10)
C(6)-C(7)	1.485(13)	C(6)-C(10)	1.546(11)	C(6')-C(7')	1.547(11)	C(6')-C(10')	1.529(10)
C(7)-C(8)	1.491(13)	C(8)-C(9)	1.543(11)	C(7')-C(8')	1.512(12)	C(8')-C(9')	1.480(11)
C(9)-C(10)	1.509(10)	C(9)-C(12)	1.320(12)	C(9')-C(10')	1.489(11)	C(9')-C(12')	1.332(12)
C(10)-C(11)	1.508(11)			C(10')-C(11')	1.545(10)		
C(2)-C(1)-C(3)	101.5(8)	C(2)-C(1)-C(14)	107.1(9)	C(2')-C(1')-C(11')	98.4(8)	C(2')-C(1')-C(14')	107.4(9)
C(11)-C(1)-C(14)	114.6(9)	C(2)-C(1)-C(15)	110.1(10)	C(11')-C(1')-C(14')	118.0(8)	C(2')-C(1')-C(15')	111.9(8)
C(11)-C(1)-C(15)	112.4(9)	C(14)-C(1)-C(15)	110.6(10)	C(11')-C(1')-C(15')	114.5(8)	C(14')-C(1')-C(15')	109.2(9)
C(1)-C(2)-C(3)	104.2(9)	C(2)-C(3)-C(4)	102.9(9)	C(1')-C(2')-C(3')	103.6(9)	C(2')-C(3')-C(4')	103.8(9)
C(3)-C(4)-C(5)	116.9(9)	C(3)-C(4)-C(11)	105.9(8)	C(3')-C(4')-C(5')	113.8(8)	C(3')-C(4')-C(11')	102.3(7)
C(5)-C(4)-C(11)	104.5(8)	C(3)-C(4)-C(13)	107.2(9)	C(5')-C(4')-C(11')	105.0(7)	C(3')-C(4')-C(13')	111.2(9)
C(5)-C(4)-C(13)	109.4(10)	C(11)-C(4)-C(13)	113.0(9)	C(5')-C(4')-C(13')	111.8(8)	C(11')-C(4')-C(13')	112.2(8)
C(4)-C(5)-C(6)	110.6(10)	C(5)-C(6)-C(7)	111.8(8)	C(4')-C(5')-C(6')	108.7(7)	C(5')-C(6')-C(7')	113.4(7)
C(5)-C(6)-C(10)	99.8(7)	C(7)-C(6)-C(10)	105.8(7)	C(5')-C(6')-C(10')	101.2(6)	C(7')-C(6')-C(10')	104.3(6)
C(6)-C(7)-C(8)	110.6(8)	O(1)-C(8)-C(7)	117.9(8)	C(6')-C(7')-C(8')	105.4(6)	O(1')-C(8')-C(7')	112.6(7)
O(1)-C(8)-C(9)	113.1(7)	C(7)-C(8)-C(9)	102.9(7)	O(1')-C(8')-C(9')	114.5(7)	C(7')-C(8')-C(9')	105.9(7)
C(8)-C(9)-C(10)	107.0(6)	C(8)-C(9)-C(12)	123.3(7)	C(8')-C(9')-C(10')	107.4(6)	C(8')-C(9')-C(12')	122.8(8)
C(10)-C(9)-C(12)	129.7(7)	O(2)-C(10)-C(6)	111.0(6)	C(10')-C(9')-C(12')	129.7(7)	O(2')-C(10')-C(6')	111.1(6)
O(2)-C(10)-C(9)	103.9(5)	C(6)-C(10)-C(9)	101.9(6)	O(2')-C(10')-C(9')	107.0(6)	C(6')-C(10')-C(9')	101.1(6)
O(2)-C(10)-C(11)	116.1(6)	C(6)-C(10)-C(11)	107.7(6)	O(2')-C(10')-C(11')	115.9(6)	C(6')-C(10')-C(11')	105.3(6)
C(9)-C(10)-C(11)	115.4(6)	C(1)-C(11)-C(4)	106.4(7)	C(9')-C(10')-C(11')	115.5(6)	C(1')-C(11')-C(4')	109.0(7)
C(1)-C(11)-C(10)	121.9(7)	C(4)-C(11)-C(10)	105.5(7)	C(1')-C(11')-C(10')	118.4(6)	C(4')-C(11')-C(10')	104.5(6)

表3 部分扭角值(°)

分子 I	扭角	分子 II	扭角
C(1) C(2) C(3) C(4)	42.0(1.1)	C(1') C(2') C(3') C(4')	47.3(1.1)
C(2) C(3) C(4) C(5)	-140.1(1.0)	C(2') C(3') C(4') C(5')	-141.2(0.9)
C(3) C(4) C(5) C(6)	102.5(1.1)	C(3') C(4') C(5') C(6')	94.4(0.9)
C(4) C(5) C(6) C(7)	141.1(0.9)	C(4') C(5') C(6') C(7')	145.7(0.7)
C(5) C(6) C(7) C(8)	-95.1(1.0)	C(5') C(6') C(7') C(8')	-87.6(0.8)
C(6) C(7) C(8) C(9)	8.7(0.9)	C(6') C(7') C(8') C(9')	2.2(0.8)
C(7) C(8) C(9) C(10)	-27.5(0.8)	C(7') C(8') C(9') C(10')	-26.4(0.8)
C(8) C(9) C(10) C(11)	151.1(0.6)	C(8') C(9') C(10') C(11')	152.4(0.6)
C(9) C(10) C(11) C(1)	153.1(0.7)	C(9') C(10') C(11') C(1')	157.6(0.7)
C(2) C(1) C(11) C(10)	147.4(0.8)	C(2') C(1') C(11') C(10')	145.7(0.8)
C(11) C(1) C(2) C(3)	-42.3(1.0)	C(11') C(1') C(2') C(3')	-44.8(1.1)
O(1) C(8) C(9) C(12)	21.6(1.1)	O(1') C(8') C(9') C(12')	26.0(1.1)
O(2) C(10) C(11) C(4)	152.4(0.6)	O(2') C(10') C(11') C(4')	152.8(0.7)
C(2) C(3) C(4) C(13)	96.7(1.1)	C(2') C(3') C(4') C(13')	91.5(1.0)
C(14) C(1) C(2) C(3)	78.1(1.0)	C(14') C(1') C(2') C(13')	78.2(1.2)
C(15) C(1) C(2) C(3)	-161.5(1.0)	C(15') C(1') C(12') C(3')	-162.1(1.0)
C(12) C(9) C(10) C(11)	-26.1(1.1)	C(12') C(9') C(10') C(11')	-24.3(1.2)

## 参 考 文 献

- [1] Y. M. Sheikh, G. Singy, M. Kaisin, H. Eggert and C. Djerassi, *Tetrahedron*, 32(1976), 1171.
- [2] R. Karlsson, *Acta Crystallogr.*, B33(1977), 1143.
- [3] M. Kaisin, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88(1979), 253.
- [4] R. A. Sparks, in "Crystallographic Computing Techniques" (Ed. F.R. Ahmed), Munksgaard, Copenhagen, 1976, 452.
- [5] R. Diamond, *Acta Crystallogr.*, A25(1969), 43.
- [6] G. T. DeTitta, J. W. Edmonds, D. A. Langs and H. Hauptman, *Acta Crystallogr.*, A31(1975), 472.
- [7] J. W. Schilling, in "Crystallographic Computing" (Ed. F. R. Ahmed), Munksgaard, Copenhagen, 1970, 201.

- [8] G. M. Sheldrick, in "Computational Crystallography" (Ed. D. Sayre), Oxford University Press, New York, 1982, 506.
- [9] F. Toda, K. Tanaka, S. Nagamatsu, and T. C. W. Mak, *Israel J. Chem.*, (付印中).
- [10] F. Toda, K. Tanaka, and T. C. W. Mak, *J. Incl. Phenom.*, (付印中).

## The Molecular and Crystal Structure of $\Delta^9(12)$ -Capnellene-8 $\alpha$ , 10 $\beta$ -diol

Thomas C. W. Mak

(Dept. of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong)

Shi Kailiang Li Ruisheng Long Kanghou

(Dept. of Chemistry, Zhongshan University)

### Abstract

X-ray analysis of a capnellene derivative extracted from the soft coral of South China Sea established it as  $\Delta^9(12)$ -capnellene-8 $\alpha$ , 10 $\beta$ -diol. Its structure was solved by the direct method and refined to a final R factor of 0.088 for 1522 observed data.

The crystal belongs to the orthorhombic system, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 9.489(4)$ ,  $b = 11.467(2)$  and  $c = 26.326(7)$  Å. Each unit cell contains 8  $C_{15}H_{24}O_2$  molecules. Intensities (2056 independent reflections) were collected on a Nicolet R3m four-circle diffractometer with  $MoK\alpha$  radiation. The absolute configuration and hydrogen-bonding between the molecules are discussed.