

Junceellin的晶体结构和分子结构

姚家星 千金子 范海福

(中国科学院物理研究所)

施开良 黄胜华 林永成 龙康侯

(中山大学化学系)

摘 要

Junceellin 是从南海鳞灯心柳珊瑚中分离出来的含氯四乙酰氧基二萜内脂化合物, 其晶体的空间群为 $P2_2_2_1$, 点阵参数是 $a = 10.360(9)\text{\AA}$, $b = 16.854(7)\text{\AA}$, $c = 16.936(12)\text{\AA}$, 单胞中的分子数为 4. 用直接法测出其晶体结构, 并用全矩阵最小二乘法进行修正, 最后的偏离因子 R 为0.0895.

Junceellin 是从南海鳞灯心柳珊瑚 *Junceella squamata* Toeplitz 分离得到的新的二萜内酯化合物。它的碳架是由一个六元环和一个十元环组成, 含有一个氯原子和四个乙酰氧基及两个末端双键。Junceellin 独特的结构和可能具有的生理活性, 以及鳞灯心柳珊瑚 *J. squamata* 在南海的丰富存在, 增加了对该化合物研究的意义。

本文报导了对 Junceellin 的晶体和分子结构进行X射线分析的结果。

X 射线单晶结构测定

用于单晶结构测定的晶体为无色透明, 属正交晶系。空间群为 $P2_2_2_1$, 晶胞内有四个 $C_{28}H_{38}O_{11}Cl$ 分子。晶胞参数为 $a = 10.360(9)\text{\AA}$, $b = 16.854(7)\text{\AA}$, $c = 16.936(12)\text{\AA}$ 。衍射数据是在NICOLET的四圆衍射仪上收集的。使用 $MoK\alpha$ 射线。在 θ 等于 22.5° 的范围内共收集了2245个独立的衍射, 并进行了LP因子和吸收因子校正。

结构是用直接法RANTAN程序测定的⁽⁴⁾。使用了260个强衍射及其5120个相角关系。除了3个确定原点和1个确定对映体的衍射外, 其余的256个衍射均给以权因子为0.25的随机相角值作为tangent公式修正的初始相角。在50套相角中, 根据品质因子选出最好的第34套, 并计算E图, 从图上得到33个非氢。原子的坐标, 其余非氢原子用Fourier图确定。

用SHELX-76⁽⁵⁾进行了全矩阵最小二乘法修正, 所有的非氢原子都进行了各向异性温度因子的修正。氢原子是由程序自动确定, 最后的偏离因子 $R = 0.0895$ 。绝对构型的测定使用了20对反常散射效应显著的衍射, 用 $CuK\alpha$ 辐射在PW-1100四圆衍射仪上完成。分子结构和在晶胞内的排布如图1和图2所示。非氢原子坐标等参数和键长、键角参数分别由表1、表2和表3给出。

本文1983年5月收到

表1 非氢原子的坐标及温度参数

$$u_{eq} = \frac{1}{3}(u_{11} + u_{22} + u_{33})$$

原子	x	y	z	u_{eq}	原子	x	y	z	u_{eq}
C1	0.2288(4)	0.0173(3)	0.6546(3)	0.0655(33)	C ₂₁	-0.2502(18)	0.2437(10)	0.6795(11)	0.0429(105)
O ₂	-0.2528(11)	0.3307(6)	0.6737(6)	0.0426(66)	C ₂₂	-0.5294(19)	0.1544(11)	0.8550(12)	0.0568(121)
O ₃	-0.1986(10)	0.0865(6)	0.6412(6)	0.0315(61)	C ₂₃	0.0546(20)	0.3170(12)	0.6408(12)	0.0546(131)
O ₄	-0.0370(12)	-0.0581(7)	0.6441(8)	0.0569(82)	C ₂₄	-0.1051(19)	0.2188(9)	0.6608(10)	0.0457(106)
O ₅	-0.0437(10)	0.2760(6)	0.6112(6)	0.0392(68)	C ₂₅	-0.3888(16)	-0.0280(11)	0.6786(11)	0.0500(114)
C ₆	-0.0781(11)	0.1340(6)	0.8093(6)	0.0323(60)	C ₂₆	-0.2926(19)	0.3627(11)	0.6046(11)	0.0534(121)
O ₇	-0.5845(14)	0.3403(8)	0.6516(9)	0.0783(97)	C ₂₇	-0.4408(15)	0.2612(10)	0.7638(10)	0.0386(101)
C ₈	-0.1899(15)	0.0840(9)	0.7880(9)	0.0328(89)	C ₂₈	0.0873(21)	0.1115(12)	0.5249(11)	0.0614(139)
C ₉	0.0215(19)	0.0061(12)	0.7018(12)	0.0620(131)	C ₂₉	-0.1092(16)	0.1456(10)	0.6095(10)	0.0355(99)
C ₁₀	-0.0742(15)	0.0696(10)	0.6711(9)	0.0423(100)	C ₃₀	-0.3449(20)	0.0934(11)	0.9308(9)	0.0547(120)
C ₁₁	-0.5684(20)	0.2695(14)	0.6476(14)	0.0722(158)	O ₃₁	-0.1961(15)	-0.1354(8)	0.5997(8)	0.0726(95)
O ₁₂	0.0909(18)	0.3112(12)	0.7072(11)	0.1246(145)	C ₃₂	-0.5281(17)	0.2481(11)	0.8379(12)	0.0539(119)
C ₁₃	-0.1642(16)	0.0418(10)	0.7089(10)	0.0364(99)	O ₃₃	-0.5112(11)	0.2217(6)	0.6993(7)	0.0493(74)
C ₁₄	-0.2239(20)	0.2768(10)	0.8282(10)	0.0517(119)	O ₃₄	-0.0061(14)	0.0483(9)	0.9029(9)	0.0736(104)
C ₁₅	-0.2464(18)	-0.0357(10)	0.7012(10)	0.0478(112)	O ₃₅	-0.3212(15)	0.3224(9)	0.5488(8)	0.0757(99)
C ₁₆	0.0242(16)	0.1082(10)	0.5959(9)	0.0429(103)	C ₃₆	-0.3039(22)	0.4472(11)	0.6077(12)	0.0724(137)
C ₁₇	-0.3047(19)	0.2290(10)	0.7682(10)	0.0397(106)	C ₃₇	0.1087(17)	0.1733(12)	0.8844(12)	0.0564(124)
C ₁₈	0.1138(20)	0.3731(12)	0.5796(12)	0.0633(134)	C ₃₈	-0.1640(16)	-0.0827(9)	0.6441(12)	0.0436(123)
C ₁₉	-0.3117(19)	0.1327(10)	0.7886(10)	0.0432(106)	C ₃₉	0.0033(22)	0.1100(12)	0.8676(12)	0.0586(139)
C ₂₀	-0.3851(18)	0.1262(10)	0.8624(11)	0.0498(115)	C ₄₀	-0.6230(24)	0.2211(16)	0.5813(15)	0.0978(203)

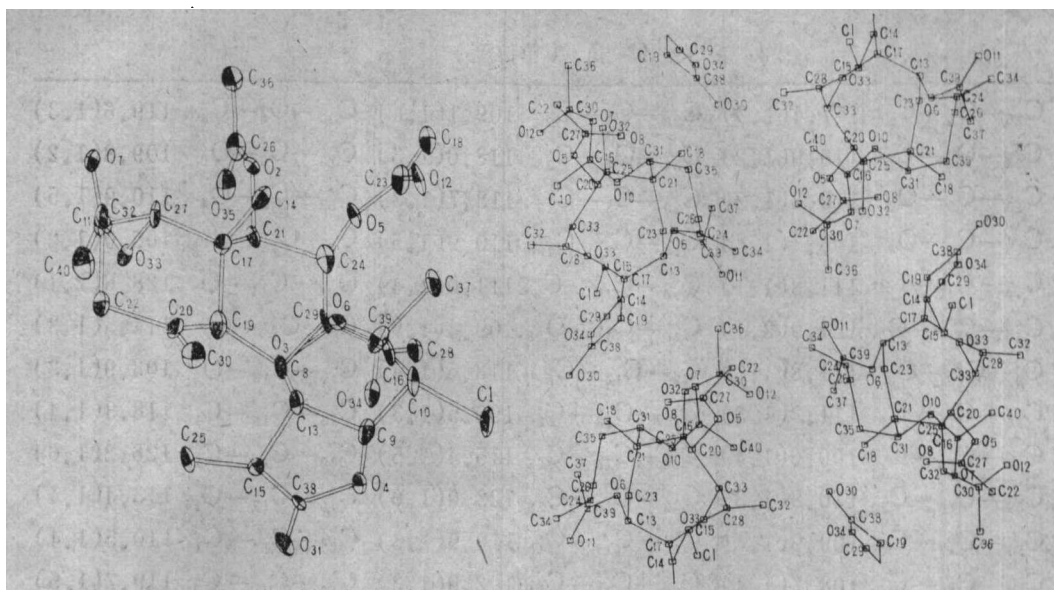


图1 C₂₈H₃₅O₁₁Cl分子的结构

图2 沿[100]方向的晶体结构投影

表2 键长(单位Å)

Cl—C ₁₀	1.849(17)	O ₄ —C ₉	1.466(24)	O ₆ —C ₈	1.477(19)
O ₂ —C ₂₁	1.470(19)	O ₄ —C ₃₈	1.379(21)	O ₆ —C ₃₉	1.360(24)
O ₂ —C ₂₆	1.353(21)	O ₅ —C ₂₃	1.328(23)	O ₇ —C ₁₁	1.207(27)
O ₃ —C ₁₃	1.418(19)	O ₅ —C ₂₄	1.429(20)	C ₈ —C ₁₃	1.540(23)
O ₃ —C ₂₉	1.461(19)	C ₈ —C ₁₉	1.505(24)	C ₉ —C ₁₃	1.601(26)
C ₁₀ —C ₁₆	1.521(23)	C ₁₁ —O ₃₃	1.329(26)	C ₁₁ —C ₄₀	1.498(35)
O ₁₂ —C ₂₃	1.191(27)	C ₁₃ —C ₁₅	1.565(24)	C ₁₄ —C ₁₇	1.545(25)
C ₁₆ —C ₂₆	1.530(25)	C ₁₅ —C ₃₈	1.514(25)	C ₁₆ —C ₂₈	1.369(25)
C ₁₆ —C ₂₉	1.537(24)	C ₁₇ —C ₁₉	1.659(24)	C ₁₇ —C ₂₁	1.625(25)
C ₁₇ —C ₂₇	1.514(25)	C ₁₈ —C ₂₃	1.531(29)	C ₁₈ —C ₂₀	1.469(26)
C ₂₀ —C ₂₂	1.574(27)	C ₂₀ —C ₃₀	1.348(25)	C ₂₁ —C ₂₄	1.593(26)
C ₂₂ —C ₃₂	1.606(26)	C ₂₄ —C ₂₉	1.510(23)	C ₂₆ —O ₃₅	1.201(23)
C ₂₆ —C ₃₆	1.430(26)	C ₂₇ —C ₃₂	1.561(26)	C ₂₇ —O ₃₃	1.471(20)
O ₃₁ —C ₃₈	1.211(22)	O ₃₄ —C ₃₉	1.203(26)	C ₃₉ —C ₃₇	1.552(29)

表3 键角 (单位度)

C ₂₆ -O ₂ -C ₂₁	117.4(1.3)	C ₃₃ -O ₄ -C ₉	109.1(1.4)	C ₃₆ -O ₆ -C ₈	119.6(1.3)
C ₂₈ -O ₃ -C ₁₃	119.9(1.2)	C ₂₄ -O ₅ -C ₂₃	118.0(1.3)	C ₁₃ -C ₈ -O ₆	109.8(1.2)
C ₁₉ -C ₈ -O ₆	110.2(1.2)	C ₁₉ -C ₈ -C ₁₃	113.7(1.3)	C ₁₀ -C ₈ -O ₄	110.9(1.5)
C ₁₃ -C ₉ -O ₄	103.1(1.4)	C ₁₃ -C ₉ -C ₁₀	110.9(1.5)	C ₉ -C ₁₀ -Cl	105.0(1.2)
C ₁₆ -C ₁₀ -Cl	111.8(1.1)	C ₁₆ -C ₁₀ -C ₉	111.0(1.4)	O ₃₃ -C ₁₁ -O ₇	128.6(2.1)
C ₄₀ -C ₁₁ -O ₇	121.9(2.1)	C ₄₀ -C ₁₁ -O ₃₃	109.4(1.9)	C ₉ -C ₁₃ -O ₃	114.5(1.3)
C ₉ -C ₁₃ -O ₃	111.8(1.3)	C ₉ -C ₁₃ -C ₈	113.5(1.4)	C ₁₅ -C ₁₃ -O ₃	103.9(1.3)
C ₁₅ -C ₁₃ -C ₈	111.3(1.3)	C ₁₅ -C ₁₃ -C ₉	100.5(1.3)	C ₂₅ -C ₁₅ -C ₁₃	118.3(1.4)
C ₃₈ -C ₁₅ -C ₁₃	100.6(1.4)	C ₃₈ -C ₁₅ -C ₂₅	115.4(1.5)	C ₂₈ -C ₁₆ -C ₁₀	126.2(1.6)
C ₂₉ -C ₁₆ -C ₁₀	110.8(1.3)	C ₂₉ -C ₁₆ -C ₂₈	123.0(1.6)	C ₁₉ -C ₁₇ -C ₁₄	113.4(1.4)
C ₂₁ -C ₁₇ -C ₁₄	109.9(1.4)	C ₂₁ -C ₁₇ -C ₁₉	110.9(1.3)	C ₂₇ -C ₁₇ -C ₁₄	110.5(1.4)
C ₂₇ -C ₁₇ -C ₁₉	108.7(1.4)	C ₂₇ -C ₁₇ -C ₂₁	102.9(1.3)	C ₁₇ -C ₁₉ -C ₈	119.7(1.5)
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₈	113.5(1.4)	C ₂₀ -C ₁₉ -C ₁₇	105.9(1.4)	C ₂₂ -C ₂₀ -C ₁₉	113.6(1.6)
C ₃₀ -C ₂₀ -C ₁₉	127.0(1.7)	C ₃₀ -C ₂₀ -C ₂₂	119.1(1.7)	C ₁₇ -C ₂₁ -O ₂	102.0(1.3)
C ₂₄ -C ₂₁ -O ₂	105.5(1.3)	C ₂₄ -C ₂₁ -C ₁₇	118.1(1.4)	C ₃₂ -C ₂₂ -C ₂₀	107.7(1.4)
O ₁₂ -C ₂₃ -O ₅	123.8(2.0)	C ₁₈ -C ₂₃ -O ₅	111.9(1.6)	C ₁₈ -C ₂₃ -O ₁₂	124.2(2.0)
C ₂₁ -C ₂₄ -O ₆	111.0(1.3)	C ₂₉ -C ₂₄ -O ₆	103.0(1.3)	C ₂₉ -C ₂₄ -C ₂₁	107.6(1.4)
O ₃₅ -C ₂₆ -O ₂	122.0(1.7)	C ₃₈ -C ₂₆ -O ₂	112.9(1.6)	C ₃₆ -C ₂₆ -O ₃₅	124.9(1.8)
C ₃₂ -C ₂₇ -C ₁₇	116.7(1.4)	O ₃₃ -C ₂₇ -C ₁₇	109.6(1.3)	O ₃₃ -C ₂₇ -C ₃₂	104.3(1.3)
C ₁₆ -C ₂₉ -O ₃	110.2(1.3)	C ₂₄ -C ₂₉ -O ₃	111.3(1.3)	C ₂₄ -C ₂₉ -C ₁₆	113.4(1.4)
C ₂₇ -C ₃₂ -C ₂₂	106.8(1.5)	C ₂₇ -O ₃₃ -C ₁₁	115.9(1.4)	C ₁₅ -C ₃₈ -O ₄	112.3(1.4)
O ₃₁ -C ₃₈ -O ₄	118.9(1.6)	O ₃₁ -C ₃₈ -C ₁₅	128.7(1.6)	O ₃₄ -C ₃₉ -O ₆	124.6(1.9)
C ₃₇ -C ₃₉ -O ₆	111.4(1.6)	C ₃₇ -C ₃₉ -O ₃₄	124.0(1.9)		

结果讨论

Junceillin 与 Briarein A⁽¹⁾, Ptilosarcone⁽²⁾ 和 Stylatulide⁽³⁾ 等三个早先发现的化合物的差别在于它没有羟基, 而在十元环上有一氧桥, 从而形成四环化合物。另外在 C₂₀位上有一个末端双键, 它的乙酰氧基的数目也不相同。Junceillin 手性碳的构型是 C₁₇(R), C₂₁(R), C₂₄(S), C₂₉(R), C₁₀(S), C₉(R), C₁₃(R), C₈(S), C₁₉(S), C₂₇(S)。国外报道的三个化合物中, Briarein A 和 Stylatulide 在 C₁₇, C₁₀, C₉, C₁₃, C₈, C₁₉ 和 C₂₇ 都与 Junceillin 的构型相同, 对于 Ptilosarcone 来说, 上述的七个手性碳除了 C₈(R) 构型不同外, 其余都相同。Junceillin 分子中六元环也是椅式构型, 与 Briarein A 相比较, Junceillin 虽然因有了氧桥而增加一个环, 但对十元环的结构看来影响不大, 它们的键长、键角都很接近。γ-内酯环也是顺式连接, 不过 C₉-C₁₃-C₁₅

的键角(100.5°)和 $C_{13}-C_{15}-C_{38}$ 的键角(100.6°)都偏小。在Junceellin的IR谱中, γ -内酯的羰基吸收峰高达 1800cm^{-1} ,此种偏高可能与氧桥的形成有关。

X射线衍射分析的数据确定了在 $^1\text{Hnmr}$ 谱中四个甲川基质子峰的归属。在Junceellin的 $^1\text{Hnmr}$ 谱中,化学位移 $\delta 6.13$ 峰是dd峰,它与化学位移为 $\delta 4.47$ 峰和 $\delta 5.42$ 峰相偶合,偶合常数分别为 11Hz 和 7Hz 。X射线衍射分析的结果表明, $\text{H}-\text{C}_{24}-\text{C}_{28}$ 和 $\text{C}_{24}-\text{C}_{28}-\text{H}$ 所在的两个平面的二面角是 168.42° ; $\text{H}-\text{C}_{24}-\text{C}_{21}$ 和 $\text{C}_{24}-\text{C}_{21}-\text{H}$ 所在的两个平面的二面角是 138.4° ,由此可知, $\delta 4.47$ 峰是属于 C_{28} 上的质子吸收峰, $\delta 5.42$ 峰是属于 C_{21} 上的质子峰。另外一对质子是 C_8 和 C_{19} 上的质子, $^1\text{Hnmr}$ 谱分别是 $\delta 5.93$ 和 $\delta 3.10$,都是单重峰,这两个质子互为邻位,而偶合常数接近于零,故其二面角应在 90° 左右,我们计算得到是 79.71° ,与 $^1\text{Hnmr}$ 谱的结果是相符的^[6]。

参 考 文 献

- [1] J. E. Burks, et al., *Acta Cryst.*, B33 (1977), 704.
- [2] S. J. Wratten, et al., *Tetrahedron Letters*, 18(1977), 1559.
- [3] S. J. Wratten, et al., *J. A. C. S.*, 99 (1977), 2824.
- [4] Yao Jia-Xing (姚家星), *Acta Cryst.*, A37 (1981), 642.
- [5] G. M. Sheldrick (1976) SHELX-76, *A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England.
- [6] 林永成、龙康侯, *中山大学学报(自然科学版)*, 1983, 2, 46.

The Structure of Crystal and Molecule of Junceellin

Yao Jiaying Qian Jinzi Fan Haifu

Shih Kailiang Huang Shunhua Lin Yongcheng Long Kanghou

Abstract

Junceellin—a chlorine-containing diterpenoid with four acetoxy-groups—was obtained from gorgonia Junceellin squamata in the South China Sea. The single crystal belongs to space group $P2_22_1$ with $a=10.360(9)\text{\AA}$, $b=16.854(7)\text{\AA}$, $c=16.936(12)\text{\AA}$. The unit cell contains four $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{Cl}$ molecules. The structure was solved by the direct methods and refined by the full matrix least square method. Final R factor is 0.0895.