

南氨酸高氯酸盐的晶体结构 及分子的绝对构型*

范海福 林政炯
(中国科学院)

提 要

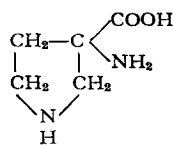
南氨酸是一种新发现的天然氨基酸,其结构具有异于所有已知天然氨基酸的一些特点. 本文叙述了利用X射线单晶体衍射方法对南氨酸高氯酸盐的晶体及分子结构所作的研究.

从晶体的外形及X射线鉴定判明晶体属单斜晶系,劳埃(Laue)点群为 C_{2h} ,空间群为 $P2_1$;测得晶胞参数 $a = 5.68 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.23 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 107^\circ 26'$. 利用三维帕特逊(Patterson)函数求出全部原子在晶胞中的粗略位置,经修正后获得了有关分子及晶体的结构化学数据. 利用氯原子的反常散射效应决定了南氨酸分子的绝对构型.

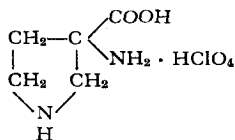
本文还讨论了南氨酸分子及其高氯酸盐晶体的结构特点.

引 言

从治疗血吸虫病的中药南瓜子中提取出的有效成分经方圣鼎等^[1]研究证明为一种新的氨基酸,并定名为南瓜子氨基酸(简称南氨酸). 其结构式经用化学方法确定为^[2]



这是已知唯一在 α 碳上不带氢原子的天然氨基酸. 利用X射线衍射方法研究南氨酸高氯酸盐



的晶体结构可以进一步获得有关南氨酸分子的立体化学数据及分子的绝对构型. 这些资料对进一步了解南氨酸的性质以及对积累氨基酸分子及晶体的结构数据将有一定的意义.

实 验

南氨酸高氯酸盐易溶于水,微溶于酒精,不溶于苯. 将水溶液缓慢蒸发可获得无色透

* 1964年1月29日收到.

明的板状晶体。晶体外形属单斜晶系。大多数单晶体以 **a** 方向最为发达、**b** 方向次之、**c** 方向最短。晶体受 X 射线长时间照射后颜色始而变黄，继则转绿，照射约 1000 小时后就几近不透明。与此过程相应，高角度衍射的强度迅速减弱，衍射斑点的轮廓亦渐模糊。

初步的 X 射线检验判明，晶体属单斜晶系，劳埃 (Laue) 点阵为 C_{2h} 。从普通的外森堡 (Weissenberg) 照片用 Srivastava 的方法^[3]校正底片收缩，并用 d 对 $\cos^2\theta$ 作图外推消除偏心误差求得晶胞参数 $a = 5.68 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 107^\circ 26' \pm 12'$ 。利用悬浮法测得晶体的密度为 $1.73 \pm 0.01 \text{ g/ml}$ 。由此再根据分子式 $C_3H_{11}O_6N_2Cl$ 计算得每个晶胞含有两个分子。用 $CuK\alpha$ 射线收集到的全部衍射点经指标化后，发现只有在 $0k0$ 类型的衍射中有 $k = 2n + 1$ 的系统消光，故可能的空间群只有 $P2_1$ 及 $P2_1/m$ 。但因每个晶胞中只有两个南氨酸分子，而南氨酸分子内部又不可能存在对称面，故空间群可以唯一地确定为 $P2_1$ 。

两颗横截面积为 $0.5\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 及 $0.4\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的单晶体分别用来收集 **a** 方向及 **b** 方向的衍射强度。利用 $CuK\alpha$ 射线及多层底片法拍摄了 $0kl-5kl$ ； $h0l-h7l$ 各层线的等倾斜外森堡照片。在这些照片中可观察到的独立衍射点共 915 个，而全部可能出现的独立衍射点共有 1030 个。衍射点的强度用目测法估计。从不同方向、不同晶体的照片上测量同一指标的衍射强度的平均偏差为 10%。

衍射强度经过校正极化因子、洛伦兹 (Lorentz) 因子及温度因子后用于计算帕特逊 (Patterson) 函数。所用温度因子系数 B 由威尔逊 (Wilson) 法^[4]求得。在计算电子密度函数时，则采用未经温度校正的数据。

晶体对 X 射线的吸收效应没有校正。

结构的测定

由于晶胞的 **b** 方向比较长 (12.78 \AA)，而沿 **a** 或 **c** 方向的投影又没有对称中心，所有三个方向的帕特逊投影图都将有严重的重迭现象，致使不易发现有关结构的确切线索。因此决定用三维帕特逊图进行分析工作。

根据晶体的化学成分 (略去氢原子)，所有的帕特逊峰按“重量”分属于三种类型，即 Cl—Cl 型、Cl—X 型、X—X 型 (其中 X 代表 C、N、O 等轻原子)，它们的“重量”比例约为 290:120:50。其中第三类峰由于数量很多而“重量”又小，实际上只呈现为帕特逊图上的散乱背景。因此，作为一级近似，可以认为整个帕特逊空间只含有 Cl—Cl 及 Cl—X 两种类型的峰。从 $P2_1$ 空间群的对称性及晶胞中分子的数目可知，在一个“帕特逊单胞”中，独立的 Cl—Cl 峰只有一个，而且它必然落在 $P\left(u \frac{1}{2} w\right)$ 截面上，其 u 、 w 坐标分别等于 $2X_{Cl}$ 及 $2Z_{Cl}$ (其中 X_{Cl} 及 Z_{Cl} 是 Cl 原子在晶胞中的 X 及 Z 坐标)。另一方面，每一个 X 原子都必然形成两个在对称性上独立的 Cl—X 峰，这两个峰的坐标有如下关系：

$$\begin{aligned} u_2 &= u_1 + 2X_{Cl}, \\ v_2 &= v_1 - \frac{1}{2}, \\ w_2 &= w_1 + 2Z_{Cl}. \end{aligned}$$

根据上述特点,首先在 $P\left(u \frac{1}{2} w\right)$ 截面图上找到了 Cl—Cl 峰,从而获得了 Cl 原子的 X 及 Z 坐标 (Cl 原子的 y 坐标可任意给定为零)。利用此坐标可将剩下所有较大的帕特逊峰分成独立的 13 对 (这正好相应于剩下的 13 个独立原子)。每对可解出两个“可能的”原子位置,但是其中只有一个是真正的解。因此从这 13 对“可能的”原子位置可以组合出 $2^{13}=8192$ 个“可能的”结构模型!但是利用结构化学知识可以将组合方式限制在少数几种可能之内。

从已知的结构化学知识可以预见,在南氨酸高氯酸盐晶胞中,原子将分属于无机的和有机的两个部分。前者就是高氯酸根,它形成一个以氯原子为中心、氧原子为顶点、中心至顶点距离约为 1.5 \AA 、边长约为 2.4 \AA 的正四面体;后者就是南氨酸分子,它具有上面提到的结构式,其键长、键角将和已知的氨基酸中相应的键长、键角大致相同。联系这两部分的将是比较松弛的、方向性不很确定的范德瓦耳力及氢键。将晶胞中的无机部分及有机部分分开考虑,并利用上述结构化学知识给出的限制,可以从 13 对“可能的”原子位置中挑选出两套可能的 Cl—O 四面体参数及两套可能的南氨酸分子参数 (示意表达如图 1 的 I, I' 及 II, II')。在这四套参数之间可有四种不同的组合 (见图 1 的 ①, ②, ③, ④)。其中只能有一种代表晶体结构的真正情况。但是从一般的 X 射线衍射强度只能看到 ①, ②和③, ④之间的差别,而要区分 ①和②或③和④,则必须引用反常散射数据。

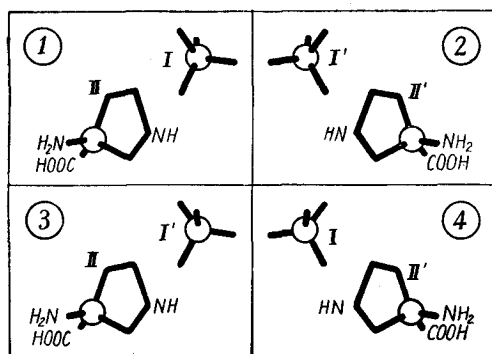


图 1

用模型①, ②及模型③, ④计算了 (02l)、(04l) 倒易阵点直线上的结构振幅理论值。与实验数据比较后发现,模型 ①, ② 远较模型 ③, ④ 更符合实际情况 (图 2)。由于模型 ① 和 ② 实际上是一对镜像对映体,在决定分子绝对构型以前可以暂不加以区分,因此随便选取其中一个 (模型 ①) 作为试用结构 (其参数见表 1a)。由此计算得对应于 (0kl) 倒易阵点平面的偏离因子 $R = 0.26$ 。这证明试用结构是相当可靠的。

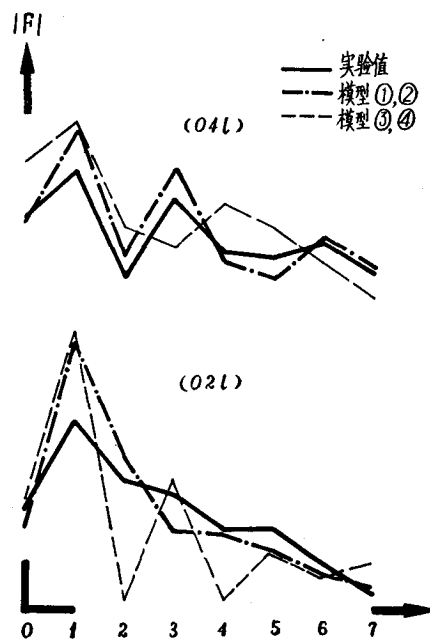


图 2

表 1

原 子	a 从 Patterson 图求得			b 从电子密度图求得		
	x	y	z	x	y	z
Cl	0.961	0.000	0.031	0.957	0.998	0.023
C ₁	0.523	0.805	0.437	0.520	0.806	0.437
C ₂	0.633	0.703	0.578	0.617	0.700	0.556
C ₃	0.648	0.687	0.164	0.635	0.687	0.168
C ₄	0.445	0.766	0.187	0.436	0.765	0.193
C ₅	0.312	0.843	0.547	0.306	0.843	0.532
N ₁	0.742	0.641	0.406	0.743	0.646	0.408
N ₂	0.734	0.883	0.468	0.723	0.888	0.459
O ₁	0.859	0.898	0.000	0.891	0.890	0.992
O ₂	0.898	0.047	0.812	0.883	0.055	0.815
O ₃	0.852	0.063	0.172	0.855	0.053	0.184
O ₄	0.226	0.000	0.133	0.222	0.005	0.133
O ₅	0.320	0.937	0.602	0.341	0.931	0.616
O ₆	0.148	0.781	0.516	0.133	0.789	0.513

结构的修正

利用 $\rho(x, y)$, $\rho(y, z)$, $\rho(x, z)$ 电子密度投影图对试用结构作了四輪修正。在最后一輪中,非重迭原子的中心的平均位移小于 0.03 \AA ,最大的位移不超过 0.05 \AA 。从最后三张电子密度图(图 3)上讀得的原子参数見表 1b, 由此求得的 $hk0$, $0kl$, $h0l$ 结构振幅計算值連同其实驗值并列于表 2。对应于 $0kl$, $h0l$, $hk0$ 晶带的 R 值分别为 0.16, 0.29 及 0.21¹⁾。如果将有明显二次消光的衍射点忽略不計, 則三个 R 的数值变为 0.14; 0.19; 0.20。

绝对构型的測定

为測定南氨酸分子的绝对构型,直接利用一套 $\text{CuK}\alpha$ 射綫收集的 $0kl$ 外森堡强度照片。由于 Cl 原子对 $\text{CuK}\alpha$ 的反常散射效应較弱 ($\Delta f'' \sim 0.7$), 在判別是否发生反常散射现象时必须有一个可靠的标准。根据 $P2_1$ 空間羣的对称性,在有反常散射现象时, $0kl$ 外森堡照片上 $00l$ 直綫两旁的对应点 ($0kl$ 及 $0\bar{k}l$) 因受 Cl 原子反常散射的虛分量影响, 其强度并不相等, 而 $0k0$ 直綫两旁对应点 ($0kl$ 及 $0k\bar{l}$) 的强度則仍应严格相等。但是由于种种实验因素, $0k0$ 綫两旁对应点的强度仍会有微小的差别。这正好提供了一个判別标准——只有当 $00l$ 綫两旁某一对衍射点的强度差别大于 $0k0$ 綫上对应点的最大差别时, 方可认为这一对衍射点的强度差别是由反常散射效应引起的。根据这一原則, 在照片上找到 27 对反常散射现象較显明的衍射点。考虑到对某些衍射指标計算反常散射效应时, 结构振幅相角值的一定量变化有可能导致完全相反的結論。因此为了防止由于原子参数的誤差而引出錯誤結論, 在上述 27 对衍射点中, 再精选出 10 对, 它們可以容許相角計算

1) 計算中不包括实验值为零的衍射。

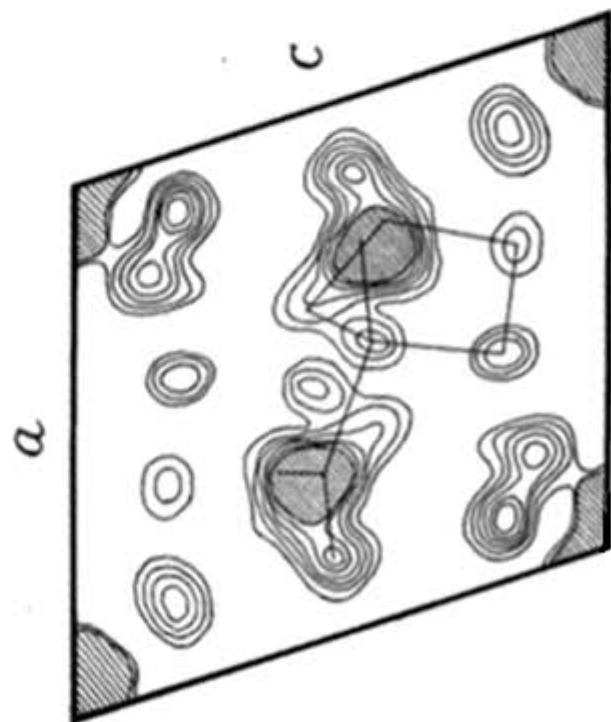
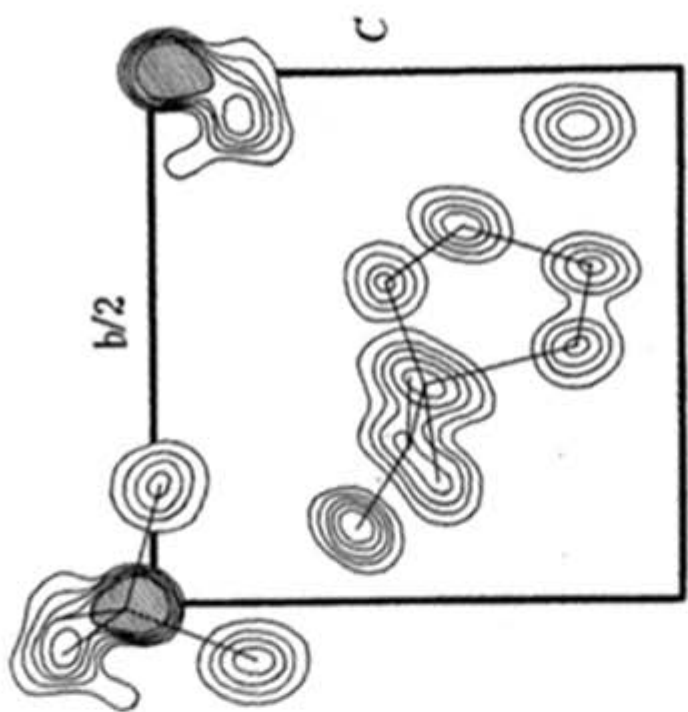
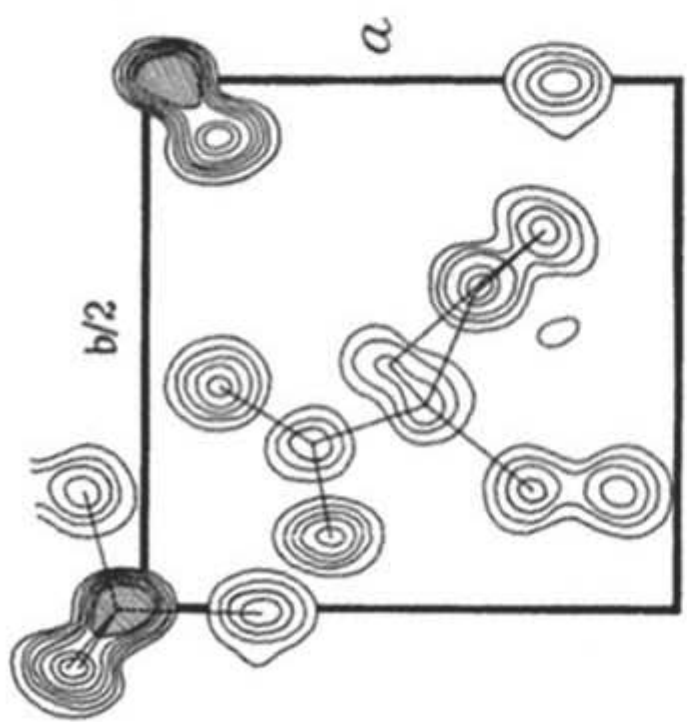


图 3

表 2

$0kl$	$ F_o $	$ F_c $	$0kl$	$ F_o $	$ F_c $	hol	$ F_o $	$ F_c $	hol	$ F_o $	$ F_c $	hko	$ F_o $	$ F_c $	hko	$ F_o $	$ F_c $
001	6.60	3.80	065	2.36	7.05	001	5.8	4.9	40 $\bar{4}$	5.5	7.3	020	22.9	30.3	370	21.7	22.1
002	38.2	50.8	066	8.46	8.66	002	39.7	56.0	40 $\bar{5}$	9.9	13.9	040	25.3	22.3	380	19.0	15.1
003	27.4	27.8	067	6.22	9.80	003	28.6	28.8	40 $\bar{6}$	12.3	16.0	060	25.2	20.4	390	10.3	9.9
004	12.8	11.3	071	7.72	8.26	004	12.4	10.7	500	6.7	6.2	080	30.9	23.1	3100	7.7	8.3
005	22.8	26.4	072	16.9	15.0	005	22.7	25.3	501	7.6	3.2	0100	21.7	19.7	3110	8.3	9.6
006	12.4	16.6	073	7.54	7.10	006	11.5	12.3	502	6.7	7.0	0120	6.1	7.1	3120	13.5	16.5
007	5.10	7.90	074	16.6	16.0	007	3.9	5.5	503	11.2	6.6	0140	18.8	19.2	3130	10.6	13.3
011	18.0	18.5	075	2.28	3.22	100	20.1	26.0	50 $\bar{1}$	17.9	13.8	0160	15.0	17.2	3140	8.9	7.7
012	31.2	30.0	076	12.9	11.3	101	39.9	76.0	50 $\bar{3}$	4.4	6.4	100	17.6	20.5	400	3.5	8.9
013	12.7	8.50	080	27.4	26.2	102	6.5	10.4	50 $\bar{4}$	12.0	14.5	110	10.8	4.1	410	9.6	10.9
014	19.9	13.0	081	26.6	27.4	103	30.4	31.0	50 $\bar{5}$	11.8	16.4	120	36.2	53.6	420	8.9	7.1
015	13.7	12.2	082	23.2	21.7	104	10.1	9.2	50 $\bar{6}$	3.0	5.0	130	26.7	23.2	430	17.1	14.7
016	3.28	3.63	083	17.1	22.3	105	11.8	12.8	600	3.1	1.1	140	27.7	26.0	440	3.7	2.9
017	11.2	12.3	084	16.3	12.4	106	10.1	12.3	602	9.7	6.6	150	40.9	42.0	450	12.4	13.5
020	25.8	32.8	085	8.26	7.68	107	3.8	3.9	60 $\bar{1}$	7.6	4.9	160	21.3	13.0	460	21.6	21.6
021	50.4	67.2	086	5.80	4.74	10 $\bar{1}$	33.8	55.0	60 $\bar{2}$	3.7	6.3	170	14.3	12.9	470	16.1	14.1
022	32.8	40.3	091	17.7	16.8	10 $\bar{2}$	36.1	60.3	60 $\bar{4}$	5.2	10.0	180	25.0	19.1	480	19.9	23.1
023	26.6	23.3	092	10.9	10.9	10 $\bar{4}$	29.4	32.2	60 $\bar{6}$	14.1	13.7	190	4.6	3.1	490	20.5	23.5
024	15.8	15.5	093	15.9	17.1	10 $\bar{6}$	8.7	8.9	70 $\bar{1}$	5.2	5.3	1100	14.2	10.3	4100	6.2	7.1
025	13.8	14.2	095	13.5	8.24	10 $\bar{7}$	3.9	4.5	70 $\bar{3}$	12.2	10.0	1110	17.1	17.2	4110	10.0	10.5
026	6.36	7.09	096	9.78	7.50	200	14.1	7.1	70 $\bar{4}$	5.8	3.2	1120	13.4	15.0	4120	13.7	13.3
031	21.2	23.8	0100	17.9	20.4	201	27.1	24.4				1130	14.4	14.6	4130	5.5	7.0
032	26.2	25.7	0101	17.4	14.7	202	10.9	11.0				1140	7.6	9.6	500	6.3	7.6
033	12.2	14.0	0102	23.8	29.2	203	16.7	15.1				1150	3.5	6.1	510	12.8	10.5
034	13.3	9.40	0103	14.6	13.3	204	19.2	16.8				1160	6.2	8.2	520	10.2	10.5
035	8.18	8.90	0104	15.8	16.4	205	14.1	14.8				200	12.5	7.9	530	8.4	12.2
036	14.0	12.9	0111	4.82	3.22	206	6.2	4.3				210	40.9	46.2	540	15.8	16.0
037	9.60	9.67	0112	7.44	6.23	20 $\bar{1}$	38.8	48.3				220	2.3	1.8	550	15.6	14.7
040	24.8	23.8	0113	16.1	16.3	20 $\bar{2}$	2.7	0.7				230	26.5	11.5	560	6.4	7.8
041	35.4	36.6	0114	8.70	6.56	20 $\bar{3}$	26.0	25.8				240	28.2	26.0	570	3.5	6.3
042	8.76	10.3	0115	14.8	12.2	20 $\bar{4}$	9.3	12.8				250	13.9	10.5	580	4.7	7.2
043	24.6	27.6	0120	4.86	7.78	300	6.5	4.1				260	16.3	8.1	590	10.3	11.6
044	11.3	10.6	0121	17.4	18.0	301	4.5	4.2				270	17.6	20.9	5100	3.7	6.4
045	9.02	4.72	0122	7.78	7.20	302	23.3	25.0				280	6.0	4.5	5110	10.8	15.8
046	9.06	10.8	0123	15.3	14.1	303	16.4	16.2				290	10.7	11.9	600	4.7	1.6
047	4.10	6.1	0124	1.90	5.54	304	15.3	10.8				2100	17.0	14.0	610	5.8	7.1
051	18.9	18.4	0125	5.10	6.85	305	3.6	1.2				2110	11.6	6.6	620	5.2	3.5
052	15.0	15.8	0132	19.8	22.2	30 $\bar{1}$	3.3	4.6				2120	7.3	6.3	630	9.5	8.8
053	26.0	23.0	0133	5.52	4.75	30 $\bar{2}$	3.1	1.4				2130	7.9	12.8	640	3.0	3.3
054	9.10	8.90	0134	14.3	13.6	30 $\bar{3}$	16.3	17.0				2140	3.1	2.7	650	9.6	12.6
055	11.7	9.82	0140	14.6	19.1	30 $\bar{4}$	13.5	15.4				2150	6.1	8.5	660	2.6	2.4
056	9.56	11.7	0141	4.28	5.45	30 $\bar{6}$	4.6	5.9				300	5.7	1.3	670	11.8	16.3
057	8.42	8.00	0142	15.1	12.8	400	4.0	10.4				310	30.3	28.3	680	7.0	11.2
060	24.4	23.9	0143	11.7	10.0	401	12.4	8.7				320	2.9	7.8			
061	26.8	26.0	0151	6.44	3.75	402	11.1	7.8				330	24.1	22.0			
062	24.0	23.0	0152	3.16	5.25	403	13.3	16.7				340	32.6	27.8			
063	12.1	10.3	0160	12.2	19.0	40 $\bar{1}$	4.0	8.3				350	14.1	10.8			
064	8.70	5.71	0161	10.9	14.0	40 $\bar{2}$	7.2	7.8				360	16.8	12.0			

表 3

衍射指标	$I_{0k\bar{l}} - I_{0\bar{k}l}$	
	(计算)	(观察)
022	+	+
042	+	+
052	+	+
043	+	+
063	+	+
024	+	+
044	-	-
064	-	-
085	-	-
066	-	-

值改变 $\pm 60^\circ$ 而不致得出相反的结论。用图 2 模型①计算了这 10 对衍射的反常散射效应, 所得结果和观察情况完全相符(见表 3)。这证实了南氨酸分子的绝对构型就如图 2 模型①所示。

讨 论

1. 分子的几何特点: 南氨酸分子的几何形状如图 4 所示。这个结果和孙存济等^[2]用化学方法求得的化学结构式相符。与脯氨酸及羧基脯氨酸相似, 南氨酸的 α -碳同时是一个氮戊环的成员。但是南氨酸中与 α -碳连接的氨基不同于脯氨酸及羧基脯氨酸, 它并不落在环上, 这就构成了南氨酸异于所有已知天然氨基酸的一个特点—— α -碳上没有氢原子。整个南氨酸分子由两个近乎垂直的平面构成。其中一个平面包含氮戊环; 另一个平面包含羧基、 α -碳原子及 α -碳上的氨基。在氮戊环中, $C_2 C_3 C_4$ 及 N_1 相当准确地落在一个公共面上(最大偏离 $< 0.05 \text{ \AA}$), 而 C_1 (α -碳) 则偏离此平面 0.7 \AA ; 另一方面, α -碳和羧基 (C_5, O_5, O_6) 也相当准确地共面(最大偏离 $< 0.01 \text{ \AA}$), 而氨基的氮原子 (N_2) 与此平面的偏离则为 0.13 \AA 。

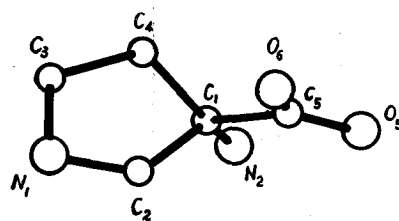


图 4

南氨酸分子及高氯酸根的键长、键角数据列于表 4。从键角数据可以看到以 α -碳为顶的键角与标准值(109.5°)的偏离显著地大于以其他原子为顶的键角偏离。前者偏离值最大为 12° , 平均为 5° ; 后者最大 6° , 平均 3° 。因此在 α -碳上出现的键角偏离不可能完全是实验误差, 而必然在一定程度上反映了实际的情况。这种构型有利于减小分子内部原子的相互排斥。南氨酸分子中的键长和在脯氨酸以及其他氨基酸上测得的同类键长相似^[5-7]。高氯酸根的键长已经在一系列化合物中测定过^[8-10], 这些化合物除 $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 外均属无机物, 它们的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长列于表 5。南氨酸高氯酸盐提供了另一个有机物的例子, 其 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 $1.44-1.48 \text{ \AA}$, 平均 1.46 \AA 。这与表 5 的数据相吻合。

2. 分子间的联系: 图 5 示出南氨酸高氯酸盐晶胞中分子的分布情况。南氨酸分子含

表 4

键长[Å]		键角[°]		键角[°]	
Cl—O ₁	1.44	C ₅ —C ₁ —C ₂	107	O ₁ —Cl—O ₂	109
Cl—O ₂	1.48	C ₅ —C ₁ —C ₄	115	O ₁ —Cl—O ₃	114
Cl—O ₃	1.44	C ₅ —C ₁ —N ₂	114	O ₁ —Cl—O ₄	108
Cl—O ₄	1.45	N ₂ —C ₁ —C ₂	113	O ₄ —Cl—O ₃	108
C ₅ —O ₅	1.22	N ₂ —C ₁ —C ₄	109	O ₃ —Cl—O ₄	110
C ₅ —O ₆	1.18	C ₂ —C ₁ —C ₄	97	O ₃ —Cl—O ₄	105
C ₄ —C ₃	1.55	C ₁ —C ₄ —C ₃	107		
C ₃ —N ₁	1.53	C ₄ —C ₃ —N ₁	102		
C ₃ —N ₁	1.50	C ₃ —N ₁ —C ₂	109		
C ₁ —C ₂	1.57	N ₁ —C ₂ —C ₁	106		
C ₁ —C ₄	1.55	C ₁ —C ₅ —O ₅	114		
C ₁ —C ₅	1.57	C ₁ —C ₅ —O ₆	120		
C ₁ —N ₂	1.53	O ₅ —C ₅ —O ₆	126		

表 5

化 合 物	Cl—O 键长[Å]	文 献	备 注
H ₅ OClO ₄	1.452±0.005	[9]	常温 -80°C
	1.46 ±0.01	[10]	
NH ₄ ClO ₄	1.46 ±0.03	[8]	
NO ₂ ClO ₄	1.46 ±0.02	[8]	
LiClO ₄ ·3H ₂ O	1.46 ±0.02	[8]	
LiClO ₄	1.44 ±0.01	[8]	
KClO ₄	1.43 ±0.01	[8]	
AgClO ₄ ·C ₆ H ₄	1.48 ±0.03	[8]	

有一个羧基,一个氨基和一个亚氨基。因此可以预料,南氨酸分子之间以及它们和高氯酸根之间将通过氢键互相联系。根据表 1b 的原子参数计算出分子间所有可能形成氢键的原子距离,其中在 3.10 Å 以下的共有 7 个(只算晶胞中独立部分)。在 7 个可能的氢键中有 3 个与 N₁ 连接(N₁···O₂, N₁···O₅, N₁···O₆),但是 N₁ 最多只能形成两个氢键。根据一般经验规律,在氨基酸晶体中,一个原子同时连接几个氢键时,总趋向于形成以该原子为中心的四面体或三角形的分布。在与 N₁ 相连的 3 个可能的氢键中,只有较短的两个(N₁···O₅ 及 N₁···O₆)能满足这个要求,因此剩下的一个就不可能是氢键。与 N₂ 连接的可能氢键也有 3 个(N₂···O₂, N₂···O₃, N₂···O₆),所有这三个在长度和方向上都比较合理,而且 N₂ 也正好可以形成 3 个氢键,因此它们的真实性毋庸置疑。最后一个可能的氢键是 O₄···O₅,其长度比上述五个氢键都要大一些。由于整个晶胞中最多只能有 5 个独立的氢键,如果最后一个是真的,那末前面的五个中就一定有假的。这样必然会破坏 N₁ 和 N₂ 上比较合理的氢键分布,因此 O₄···O₅ 应该是假的。如此确定下来的氢键分布如图 5 虚线所示。它们的键长和键角见表 6。氢键的分布情况说明两个氨基都获得了一个氢离子,其中一个由高氯酸供给,另一个则由南氨酸分子中的羧基供给。因此就整个晶体而言,南氨酸部分和高氯酸部分分别以正、负离子的形式存在,而就南氨酸本

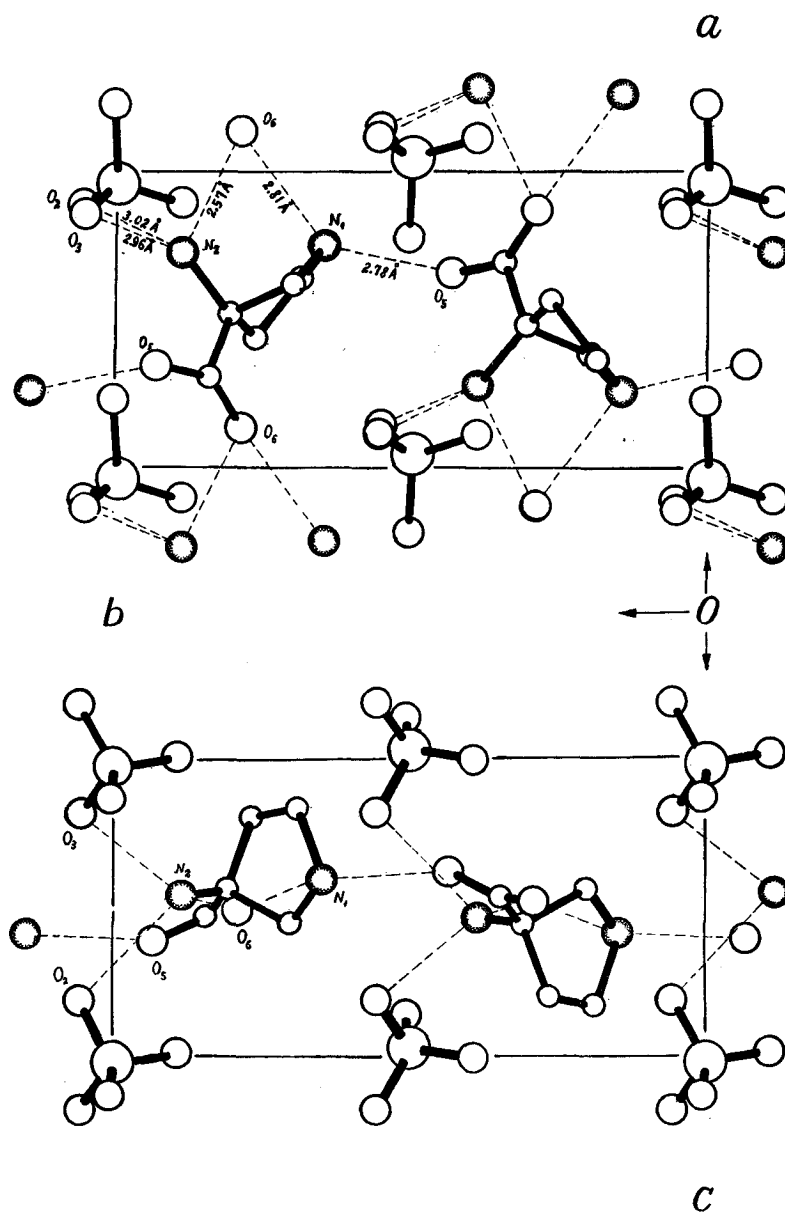


图 5

表 6

键长[Å]		键角[°]		键角[°]	
N ₁ —H···O ₅	2.78	O ₅ ···N ₁ ···O ₆	140°	O ₂ ···N ₂ ···O ₈	81°
N ₁ —H···O ₆	2.81	O ₅ ···N ₁ ···C ₂	113°	O ₂ ···N ₂ ···O ₆	101°
N ₂ —H···O ₂	3.02	O ₅ ···N ₁ ···C ₃	106°	O ₂ ···N ₂ ···C ₁	127°
N ₂ —H···O ₈	2.96	O ₆ ···N ₁ ···C ₂	92°	O ₈ ···N ₂ ···O ₆	92°
N ₂ —H···O ₆	2.57	O ₆ ···N ₁ ···C ₃	93°	O ₈ ···N ₂ ···C ₁	138°
				O ₆ ···N ₂ ···C ₁	108°

身而言,則它又是一个两性离子。整个氢键系统呈框架状,它把晶体中所有分子連結成一个整体。其中南氨酸之間直接通过比較强的氢键(键长 2.57—2.81 Å)联系,而高氯酸根則以南氨酸分子作桥梁間接地由較弱的氢键(键长约 3.00 Å)连接。此外,所有强氢键(数量占全部氢键的 3/5)都几乎平行于 ab 平面。这一事实同晶胞参数一起正好可以說明在晶体外形中为什么 a 方向最发达、 b 方向次之、而 c 方向最短。

本工作由中国科学院葯物研究所建議并提供样品,并蒙梁栋材同志的热心討論以及唐有祺教授和吳乾章教授的关怀和鼓励,作者特表深切的謝意。

参 考 文 献

- [1] 方圣鼎、李良泉、钮经义、曾广方, *Sci. Sinica*, **10** (1961), 845; 化学学报, **28** (1962), 244.
- [2] 孙存济、陆顺兴、赵树伟、稽汝运, *Sci. Sinica*, **10** (1961), 852; 化学学报, **28** (1962), 252.
- [3] Srivastava, S. N., *Acta Cryst.*, **12** (1959), 412.
- [4] Wilson, A. J. C., *Nature*, **150** (1942), 152.
- [5] Hahn, T., *Z. Krist.*, **109** (1957), 438.
- [6] Leung, Y. C. and Marsh, R. E., *Acta Cryst.*, **11** (1958), 17.
- [7] Fridrichsons, J. and Mathieson, A. McL., *Acta Cryst.*, **15** (1962), 569.
- [8] Truter, M. R., Cruickshank, D. W. J. and Geffrey, G. A., *Acta Cryst.*, **13** (1960), 855.
- [9] Truter, M. R., *Acta Cryst.*, **14** (1961), 318.
- [10] Nordman, C. E., *Acta Cryst.*, **15** (1962), 18.

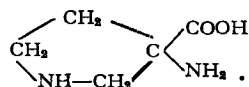
THE CRYSTAL STRUCTURE OF CUCURBITINE PERCHLORATE AND THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF THE CUCURBITINE MOLECULE

FAN HAI-FU LIN ZHENG-JIONG

ABSTRACT

Cucurbitine is a natural amino acid newly found as the effective component in the crude drug, *Cucurbita moschata* Duch, which inhibits the growth of immature *Schistosoma japonicum*. This paper describes the X-ray diffraction studies on the structure of the perchlorate of the amino acid.

Preliminary examinations show that the crystal belongs to the monoclinic system with space group $P2_1$ and unit cell dimensions $a = 5.68 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 12.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 26' \pm 12'$. The trial structure has been derived by the three-dimensional Patterson analysis and refined by the two-dimensional Fourier syntheses. The absolute configuration of the Cucurbitine molecule has been determined by the anomalous scattering effect of the chlorine atom with $\text{CuK}\alpha$ radiation. It is of the form:



Some important features of the structure of both the molecule and the crystal are described.