

文章编号: 1001- 411X(2001)03- 0023- 03

鱼藤酮的晶体结构

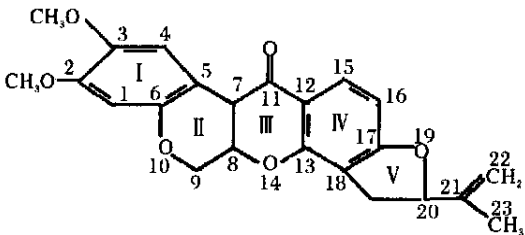
杨仕平^{1, 2}, 黄继光¹, 梁炳泉², 徐汉虹¹

(1 华南 农业大学昆虫毒理教研室, 广东 广州 510642; 2 南海里水科派企业有限公司, 广东 南海 528244)

摘要: 描述了鱼藤酮(C₂₃H₂₂O₆)的晶体结构, 它属于正交晶系, *P*2₁2₁2₁ 空间群, *a* = 0. 841 8(1), *b* = 1. 986 9(3), *c* = 2. 361 8(4) nm, *V* = 3. 950(1) nm³, *Z* = 8 在固态下, 发现其以 2 种立体异构体的形式存在.

关键词: 提取, 晶体结构, 鱼藤酮, 生物农药
中图分类号: S482. 3 文献标识码: A

鱼藤酮是从鱼藤属等植物中提取分离出的杀虫活性物质, 是三大传统植物性杀虫剂(鱼藤、除虫菊和烟草)之一^[1]. 其化学结构简式如下:



已经查明, 它是一种呼吸代谢抑制剂, 抑制还原型辅酶 I(NADH)脱氢酶(NAD⁺, 辅酶 I)~ 辅酶 Q 之间的过程, 影响昆虫利用氧气的能力, 造成昆虫体内 CO₂ 的积累^[1]. 关于鱼藤酮和拟鱼藤酮的工作, 主要讨论的是杀虫效能(鱼藤植物的直接提取物或提纯品)和 作用机理, 涉及鱼藤酮结构的研究很少报道^{1, 2}. 最近笔者在研究怎样提高鱼藤酮的提取率时, 测得了它的晶体结构, 现报道如下.

1 实验部分

1. 1 晶体培养

取鱼藤根若干, 用溶剂萃取得鱼藤酮粉末. 取其中鱼藤酮粉末 2 g, 加入到 50 mL φ 为 95% 的乙醇溶剂中搅拌 30 min, 过滤, 滤液放入盛有硅胶的干燥器中, 7 d 后析出适合于 *X*-ray 的无色晶体. 其组成为 C₂₃H₂₂O₆. 元素分析 (*w*/ %, 括号里为理论值): C, 70. 03 (70. 05); H, 5. 60 (5. 58). MS (FAB): *m/z* 394 (100 %, C₂₃ H₂₂ O₆).

1. 2 晶体结构的测定

X 射线数据采用 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪测定, 用 *MoKα* 辐射 (*λ* = 0. 071 nm), ω 扫描方式收集数据, 并进行 *Lp* 因子校正和半经验吸收校正. 先用重原子法或直接法确定金属原子位置及部分其他非氢原子, 然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标, 并用理论加氢法得到氢原子位置或从差值傅立叶图找到. 用全矩阵最小二乘法基于 *F*² 对结构进行修正. 计算工作在 PC- 586 微机上用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成. 其晶体结构参数见表 1.

表 1 鱼藤酮的晶体结构参数

Tab 1 Crystal data and structure refinement for rotenone

分子式 empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ O ₆	<i>μ</i> /nm ⁻¹	0. 096
分子量 formula weight	394. 41	<i>F</i> (000)	1 664
晶系 crystal system	正交晶系 orthorhombic	晶体大小 crystal size/mm	0. 23×0. 13×0. 10
空间群 space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	θ/(°)	2. 01~24. 7
晶胞大小 unit cell dimensions		总反射点 reflections collected	12 061
<i>a</i> /nm	0. 841 8(1)	独立反射点 independent reflections	5 967
<i>b</i> /nm	1. 986 9(3)	数据 data / 限制 restraints/ 参数 parameters	5 976 / 0 / 524
<i>c</i> /nm	2. 361 8(4)	goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0. 090 1
<i>V</i> /nm ³	3. 950 (1)	final <i>R</i> 1[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0. 048 5, <i>wR</i> ₂ = 0. 125 0
<i>Z</i>	8	<i>R</i> ₂ (all data)	<i>R</i> ₁ = 0. 097 4, <i>wR</i> ₂ = 0. 150 0
ρ/g·cm ⁻³	1. 326	最大不同峰值和剩余电子 larg diff peak and hole (e nm ⁻³)	385, - 304

收稿日期: 2000- 12- 26 作者简介: 杨仕平(1969-), 男, 博士.
基金项目: 中国博士 后科学基金资助项目(中博基[2000] 31)

2 结果和讨论

鱼藤酮的晶体结构如图 1 所示, 它是由 2 个结构独立, 带有不同键长和键角的 $C_{23}H_{22}O_6$ 分子单元所构成. 其键长和键角见表 2. 按图 1 的结构简式, 鱼藤酮分子中的 C_7 、 C_8 和 C_{21} 是手性碳原子, 再考虑环的构象, 应该出现多种不同的异构体化合物. 而分析其结构发现, 2 个独立的结构分子单元是存在的互为立体异构体(图 1 和图 2). 而造成这种结果的

原因认为是环 III 采取不同的构象(六元环, 船式或椅式)的结果. Yamamoto 指出^[3], 鱼藤酮在 C_7 、 C_8 和 C_{20} 的氢原子全都处在 β 位; 结构分析证明 C_7 、 C_8 的氢原子处在 β 位, 而 C_{20} 的氢原子则处在 α 位. 该结果与 Horgan^[4] 指出的相一致. 在 2 种立体异构体中, 由于环 I 和 IV 的苯环的双键作用, 使得环 I、II 和 IV、V 几乎分别处在一个平面内; 而环 III 的不同构象, 则导致了在各个单元中的 2 个平面分别垂直(图 2). 图 2 更清楚的看出, 环 I、II 和 IV、V 构成的 3 个平面互相垂直, 类似于三维空间互相垂直的 3 个平面.

表 2 鱼藤酮的键长和键角

Tab 2 Bond lengths and bond angles for rotenone			
异构体 1 Steveoisomeride 1		异构体 2 Steveoisomeride 2	
键长 bond lengths/nm		键长 bond lengths/ nm	
O(1)—C(20)	0.142 1(5)	O(1)—C(1)	0.137 0(5)
O(2)—C(3)	0.140 0(5)	O(2)—C(4)	0.142 0(5)
O(3)—C(6)	0.136 5(5)	O(3)—C(5)	0.143 2(5)
O(4)—C(10)	0.136 5(5)	O(4)—C(9)	0.146 5(7)
O(5)—C(14)	0.121 7(6)	O(6)—C(19)	0.142 4(5)
C(18)—O(6)	0.137 2(5)	C(1)—C(2)	0.137 6(6)
C(2)—C(3)	0.139 1(6)	C(18)—C(1)	0.141 2(6)
C(4)—C(5)	0.150 0(6)	C(3)—C(16)	0.136 4(6)
C(6)—C(7)	0.138 6(6)	C1(5)—C(15)	0.151 4(6)
C(7)—C(10)	0.140 1(6)	C(6)—C(13)	0.140 3(6)
C(8)—C(9)	0.152 9(6)	C(7)—C(8)	0.149 1(7)
C(11)—C(10)	0.136 9(6)	C(9)—C(21)	0.146 0(1)
C(13)—C(12)	0.142 2(6)	C(11)—C(12)	0.138 1(6)
C(15)—C(14)	0.153 6(6)	C(13)—C(14)	0.145 8(6)
C(16)—C(17)	0.140 0(6)	C(16)—C(15)	0.151 8(6)
C(18)—C(17)	0.138 2(6)	C(21)—C(22)	0.151 0(2)
C(21)—C(23)	0.128 2(2)		
键角 bond angles/(°)		键角 bond angles/(°)	
C(6)—O(3)—C(5)	116.3(4)	C(3)—O(2)—C(4)	115.8(3)
C(3)—C(16)—C(17)	118.3(4)	C(3)—C(16)—C(15)	121.3(4)
C(17)—C(16)—C(15)	120.4(3)	O(3)—C(6)—C(7)	117.2(4)
O(3)—C(6)—C(13)	122.3(4)	C(7)—C(6)—C(13)	120.5(4)
C(16)—C(3)—O(2)	123.3(4)	C(16)—C(3)—C(2)	122.2(4)
O(2)—C(3)—C(2)	114.5(3)	O(6)—C(18)—C(17)	125.5(4)
O(6)—C(18)—C(1)	114.8(4)	C(17)—C(18)—C(1)	119.6(4)
C(6)—C(13)—C(12)	118.4(4)	C(6)—C(13)—C(14)	121.2(4)
C(12)—C(13)—C(14)	120.2(5)	C(6)—C(7)—C(10)	117.7(5)
C(6)—C(7)—C(8)	132.5(4)	C(10)—C(7)—C(8)	109.7(4)
C(10)—O(4)—C(9)	108.2(4)	C(2)—C(1)—O(1)	125.1(4)
C(2)—C(1)—C(18)	119.3(4)	O(1)—C(1)—C(18)	115.6(3)
C(18)—C(17)—C(16)	120.9(4)	C(5)—C(15)—C(16)	108.8(3)
C(5)—C(15)—C(14)	111.6(3)	C(16)—C(15)—C(14)	112.1(4)
C(10)—C(11)—C(12)	116.5(4)	C(1)—C(2)—C(3)	119.6(4)
O(2)—C(4)—C(5)	111.7(3)	O(5)—C(14)—C(13)	123.4(4)
O(5)—C(14)—C(15)	121.0(4)	C(13)—C(14)—C(15)	115.5(5)
O(3)—C(5)—C(4)	110.4(3)	O(3)—C(5)—C(15)	114.0(3)
C(4)—C(5)—C(15)	110.5(4)	C(11)—C(12)—C(13)	122.1(5)
C(11)—C(10)—O(4)	123.4(4)	C(11)—C(10)—C(7)	124.6(4)
O(4)—C(10)—C(7)	111.9(5)	C(7)—C(8)—C(9)	102.0(4)
C(21)—C(9)—O(4)	109.7(6)	C(21)—C(9)—C(8)	115.6(5)
O(4)—C(9)—C(8)	107.7(4)	C(23)—C(21)—C(9)	123.0(1)
C(18)—O(6)—C(19)	116.7(3)	C(1)—O(1)—C(20)	117.1(3)
C(23)—C(21)—C(22)	128.0(1)	C(9)—C(21)—C(22)	109.0(1)
		O(7)—C(43)	0.144 4(6)
		O(8)—C(27)	0.142 4(5)
		O(9)—C(28)	0.143 4(6)
		O(10)—C(32)	0.147 6(6)
		O(11)—C(37)	0.121 8(6)
		O(12)—C(42)	0.144 0(5)
		C(24)—C(41)	0.140 0(6)
		C(26)—C(39)	0.138 1(6)
		C(28)—C(38)	0.152 2(7)
		C(29)—C(30)	0.137 0(7)
		C(30)—C(33)	0.136 8(6)
		C(32)—C(44)	0.149 5(6)
		C(34)—C(35)	0.135 9(8)
		C(36)—C(35)	0.140 8(6)
		C(39)—C(38)	0.151 8(6)
		C(41)—C(40)	0.137 9(6)
		C(44)—C(46)	0.129 7(6)
		C(33)—O(10)—(32)	108.7(3)
		C(25)—C(24)—O(7)	125.0(4)
		O(7)—C(24)—C(41)	115.3(4)
		O(10)—C(33)—C(34)	12.35(4)
		O(12)—C(41)—C(40)	123.9(4)
		C(40)—C(41)—C(24)	120.1(4)
		C(30)—C(29)—C(36)	120.7(4)
		O(8)—C(26)—C(39)	124.2(4)
		C(39)—C(26)—C(25)	121.0(4)
		C(33)—C(30)—C(31)	109.6(4)
		O(10)—C(32)—C(44)	111.4(4)
		C(44)—C(32)—C(31)	113.7(4)
		C(29)—C(36)—C(35)	117.8(5)
		C(35)—C(36)—C(37)	121.5(5)
		C(26)—C(39)—C(40)	118.5(4)
		C(40)—C(39)—C(38)	122.0(4)
		O(9)—C(28)—C(27)	107.2(4)
		C(27)—C(28)—C(38)	110.6(4)
		C(37)—C(38)—C(28)	110.6(4)
		C(34)—C(35)—C(36)	121.8(5)
		C(30)—C(31)—C(32)	102.3(3)
		O(11)—C(37)—C(38)	122.0(5)
		C(24)—O(7)—C(43)	116.4(4)
		C(46)—C(44)—C(32)	123.2(5)
		C(41)—O(12)—C(42)	117.0(4)
		C(33)—O(10)—(32)	108.7(3)
		C(25)—C(24)—C(41)	119.7(4)
		O(10)—C(33)—C(30)	113.2(4)
		C(30)—C(33)—C(34)	123.2(5)
		O(12)—C(41)—C(24)	116.0(4)
		C(30)—C(29)—O(9)	117.5(5)
		O(9)—C(29)—C(36)	121.9(4)
		O(8)—C(26)—C(25)	114.8(4)
		C(33)—C(30)—C(29)	118.7(5)
		C(29)—C(30)—C(31)	131.7(4)
		O(10)—C(32)—C(31)	105.6(4)
		C(24)—C(25)—C(26)	120.3(4)
		C(29)—C(36)—C(37)	120.3(4)
		C(35)—C(34)—C(33)	117.8(5)
		C(26)—C(39)—C(38)	119.6(4)
		C(41)—C(40)—C(39)	120.3(4)
		O(9)—C(28)—C(38)	112.0(4)
		C(37)—C(38)—C(39)	112.3(4)
		C(39)—C(38)—C(28)	108.6(4)
		O(8)—C(27)—C(28)	114.6(4)
		O(11)—C(37)—C(36)	122.7(5)
		C(36)—C(37)—C(38)	115.2(5)
		C(46)—C(44)—C(45)	123.9(5)
		C(45)—C(44)—C(32)	112.9(4)
		C(29)—O(9)—C(28)	116.1(4)

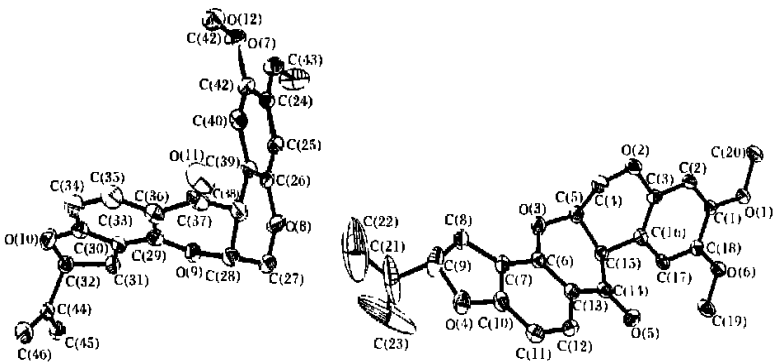


图 1 鱼藤酮的晶体结构(为了清楚, H 原子没有标出)
Fig 1 Ortep view of the rotenone(omitting the H atoms for clarity)

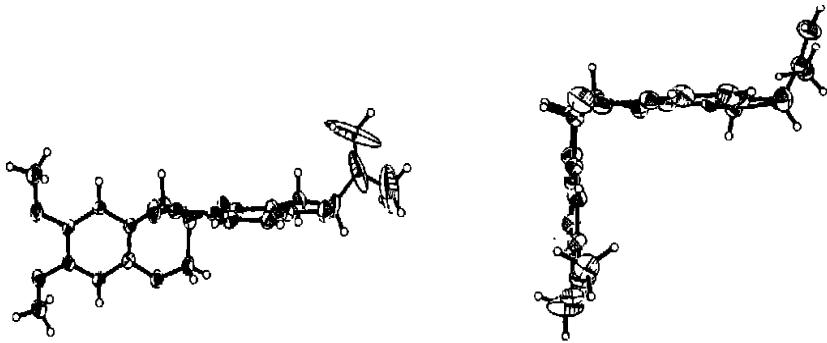


图 2 鱼藤酮的 2 种立体异构体
Fig 2 Ortep view for two stereoisomerides of rotenone

参考文献:

[1] 黄瑞纶. 杀虫药剂学[M]. 北京: 财政经济出版社, 1956 377.

[2] 山本出, 深见顺一. 农药的生物活性和作用机制及今后的农药[M]. 尚尔才, 沙家骏译. 北京: 化学工业出版社, 1990 175.

[3] YAMAMOTO I. Mode of action of pyrethroids, nicotinoids and rotenoids[J]. Ann Rev Ent, 1970, 15: 257— 272

[4] HORGAN D J, SINGER T P, CASIDA J E. Studies on the respiratory chain— linked reduced nicotinamide adeine dinucleotide dehydrogenase [J] . J Bio Chem, 1968, 243: 834— 843.

Crystal Structure of Rotentone

YANG Shi-ping^{1,2}, HUANG Ji-guang¹, LIANG Bing-quan², XU Han-hong¹
(1 Lab. of Insect Toxicology, South China Agric Univ., Guangzhou 510642, China;
2 Fopai Enterprises Co LTD, Nanhai 528244, China)

Abstract: Rotentone was characterized by single-crystal X-ray analysis. Crystal data: Orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a=0.8417\ 8(1)$, $b=1.986\ 9(3)$, $c=2.361\ 8(4)\text{nm}$, $V=3.950(1)\ \text{nm}^3$, $Z=8$. The crystal structure shows that there are two stereoisomerides of rotenone in solid state.

Keywords: extract; crystal structure; rotenone; biopesticide

【责任编辑 周志红】