



УДК 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
2,3,4,6-ТЕТРА-О-АЦЕТИЛ- $\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИЛ-  
(R)-ЭПОКСИЭТАНА C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>

Васильев А. Д., Андрианов В. И., Симонов В. И.,  
Шиян С. Д\*., Шильман М. Л.\*

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР, Москва

\* Институт биорганической химии им. М. М. Шемякина  
Академии наук СССР, Москва

Методами рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структура 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил-(R)-эпоксидэтана C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Установлена абсолютная R-конфигурация асимметричного атома углерода эпоксидного цикла молекулы.

В работе [1] описан синтез диастереомерных  $\beta$ -D-глюкопиранозил-эпоксидэтанов (I, II) и 1-( $\beta$ -D-глюкопиранозил)-2,3-эпоксипропанов (III, IV). Исследование их взаимодействия с  $\beta$ -глюкозидазой сладкого миндаля показало, что эти соединения инактивируют фермент, ковалентно связываясь в его активном центре. Вместе с тем измерение констант ингибирования и необратимого ингибирования выявило различия для всех четырех эпоксидов как по степени их сродства к активному центру, так и по наблюдаемой скорости инактивации фермента. Нет сомнения, что различия обусловлены спецификой строения и стереохимии необратимых ингибиторов (I) — (IV). Для изучения взаимосвязи между строением и ингибирующей активностью соединений представляло интерес определение атомной структуры соответствующих молекул, включая их абсолютную конфигурацию. Абсолютная конфигурация асимметричного атома C эпоксидного цикла не могла быть определена методами ПМР и КД. Поскольку ацетаты эпоксидов (I) — (IV) хорошо кристаллизуются, естественно было искать решение поставленной задачи методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Настоящее сообщение посвящено установлению молекулярной и кристаллической структуры 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозилэпоксидэтана (4,5,6,8-тетра-О-ацетил-1,2,3,7-диангидро-D-эритро-1-галакто-октита) (V), т. е. полного ацетата (I).

Наиболее четко особенности строения молекулы C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> выступают в проекции на плоскость элементарной ячейки *ac*, именно в такой проекции молекула изображена на рис. 1. Хорошо видна креслообразная форма C1 пиранозного цикла O<sub>(5)</sub>C<sub>(3)</sub>C<sub>(4)</sub>C<sub>(5)</sub>C<sub>(6)</sub>C<sub>(7)</sub> молекулы. Проведенная методом наименьших квадратов через атомы O<sub>(5)</sub>C<sub>(4)</sub>C<sub>(5)</sub>C<sub>(7)</sub> плоскость пересекается с плоскостями O<sub>(5)</sub>C<sub>(3)</sub>C<sub>(4)</sub> и C<sub>(5)</sub>C<sub>(6)</sub>C<sub>(7)</sub> соответственно под углами 146,7 и 147,5°. Между собой последние образуют угол 1,9°. Пло-

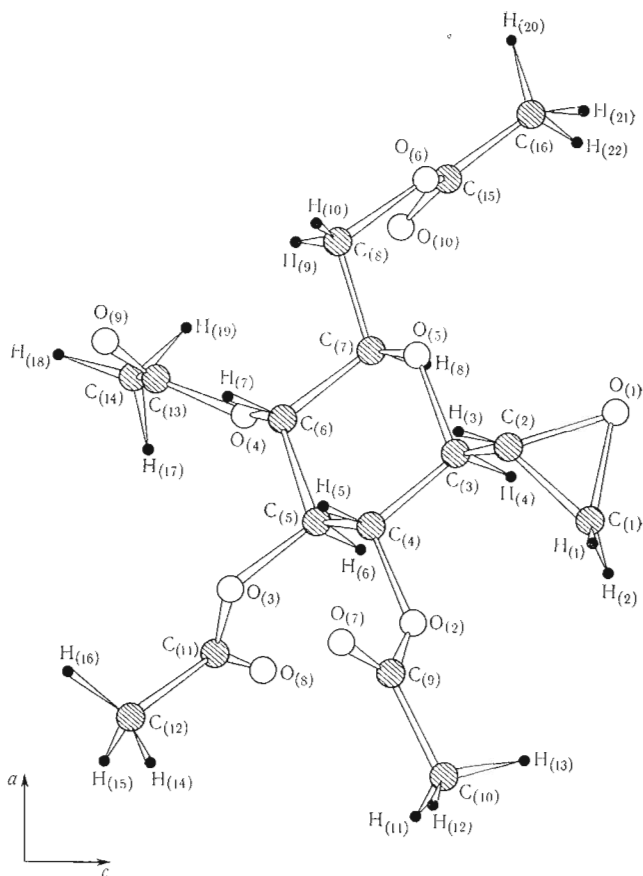


Рис. 1. Проекция молекулы  $C_{16}H_{22}O_{10}$  2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил-(R)-эпоксизтана (4,5,6,8-тетра-О-ацетил-1,2,3,7-диангидро-D-эритро-L-галакто-октита) на плоскость  $ac$  элементарной ячейки кристалла

скость эпоксидного цикла  $O_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$  отклоняется от параллельности с плоскостью  $O_{(5)}C_{(3)}C_{(4)}$  на угол в  $4,7^\circ$ . В табл. 1 приведены углы между плоскостями, в которых лежат плоские боковые цепи молекулы  $C_{(4)}O_{(2)}C_{(9)}O_{(7)}C_{(10)}$ ,  $C_{(5)}O_{(3)}C_{(11)}O_{(8)}C_{(12)}$ ,  $C_{(6)}O_{(4)}C_{(13)}O_{(9)}C_{(14)}$ ,  $C_{(8)}O_{(6)}C_{(15)}O_{(10)}C_{(16)}$ , и плоскостью пиранозного цикла  $O_{(5)}C_{(4)}C_{(5)}C_{(7)}$ .

Абсолютная конфигурация эпоксидного цикла, установленная в результате полного рентгеновского определения структуры ацетата соединения (V), изображена на рис. 1 в правой системе координат.

Межатомные расстояния в молекуле  $C_{16}H_{22}O_{10}$  сведены в табл. 2. Двойным связям  $C=O$  отвечают расстояния  $1,184$ — $1,202$  Å при среднем значении  $1,193$  Å. В несколько более широких пределах ( $1,328$ — $1,371$  Å, среднее  $1,350$  Å) варьируют расстояния  $C_{(9)}-O_{(2)}$ ,  $C_{(11)}-O_{(3)}$ ,  $C_{(13)}-O_{(4)}$  и  $C_{(15)}-O_{(6)}$  боковых цепей молекулы. Остальные 8 одинарных связей  $C-O$  (включая связи в эпоксидном цикле молекулы) характеризуются средним значением  $1,444$  Å при минимальном и максимальном расстояниях  $1,425$  и  $1,460$  Å. Межатомные расстояния, отвечающие одинарным связям  $C-C$ , лежат в пределах  $1,486$ — $1,548$  Å при среднем значении  $1,522$  Å. Заметно отличается от этого среднего значения длина связи  $C_{(2)}-C_{(1)}$  в эпоксидном цикле молекулы, укороченная до  $1,476$  Å. Из трех углов эпоксидного цикла молекулы только один —  $O_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$  — равен  $60,0^\circ$ . Угол при атоме  $O_{(1)}$  увеличен до  $61,7^\circ$ , а при атоме  $C_{(2)}$  сокращен до  $58,3^\circ$ . Другие валентные углы молекулы приведены в табл. 3.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений плоскостей  $Ax + By + Cz = D$ , выходы атомов из них ( $\delta$ ) и углы между плоскостями, проведенными через фрагменты молекулы  $C_{16}H_{22}O_{10}$

№ плоскостей	Атомы	Коэффициенты уравнений плоскостей				$\delta, \text{ \AA}$	Углы между плоскостями, град			
		A	B	C	D		плоскости	углы		
1	$O_{(5)}$					-0,028				
	$C_{(4)}$	-4,6346	-7,7901	5,7330	-1,9900	0,026	1 и 2	146,7		
	$C_{(5)}$					-0,025				
	$C_{(7)}$					0,026				
2	$O_{(5)}$									
2	$C_{(3)}$	2,1825	17,1770	-0,6059	4,0899		1 и 3	147,5		
	$C_{(4)}$									
3	$C_{(5)}$									
	$C_{(6)}$	2,4422	16,9750	-1,0931	2,8752		1 и 4	151,0		
	$C_{(7)}$									
4	$O_{(1)}$									
4	$C_{(1)}$	3,5571	16,9420	-0,3622	5,9605		1 и 5	122,1		
	$C_{(2)}$									
	5	$C_{(4)}$				0,021				
5	$O_{(2)}$					-0,023				
	$C_{(9)}$	6,1482	7,7072	5,4824	4,6623	-0,020	1 и 6	85,0		
	$O_{(7)}$					0,001				
	$C_{(10)}$					0,020				
	6	$C_{(5)}$				0,046				
$O_{(3)}$					-0,055	1 и 7			104,3	
$C_{(11)}$	-10,2415	7,7975	4,1818	-2,0682	-0,022					
$O_{(8)}$					-0,004					
6	$C_{(12)}$					0,038	1 и 8	119,8		
	7	$C_{(6)}$				0,024				
	$O_{(4)}$					-0,029			2 и 3	1,9
	$C_{(13)}$	14,0338	-2,1203	3,0134	5,7362	-0,016				
7	$O_{(9)}$					-0,001				
	$C_{(14)}$					0,021	2 и 4	4,7		
	8	$C_{(8)}$				0,003				
$O_{(6)}$					-0,037					
8	$C_{(15)}$	12,0154	-2,5703	-4,2946	6,0188	0,007	3 и 4	2,8		
	$O_{(10)}$					0,037				
	$C_{(16)}$					-0,010				

На рис. 2 представлена проекция структуры на плоскость  $bc$  элементарной ячейки кристалла. В этой проекции наглядно выступает креслообразная конформация  $C1$  пиранозного цикла молекулы  $C_{16}H_{22}O_{10}$  и видна упаковка молекул в кристалле. Кратчайшие межмолекулярные контакты, установленные в кристаллической структуре 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- $\beta$ -*D*-глюкопиранозилэпоксиэтана (рис. 2), лежат в допустимых с точки зрения межмолекулярных радиусов [2] пределах и указывают на практическое отсутствие в кристаллической структуре водородных связей.

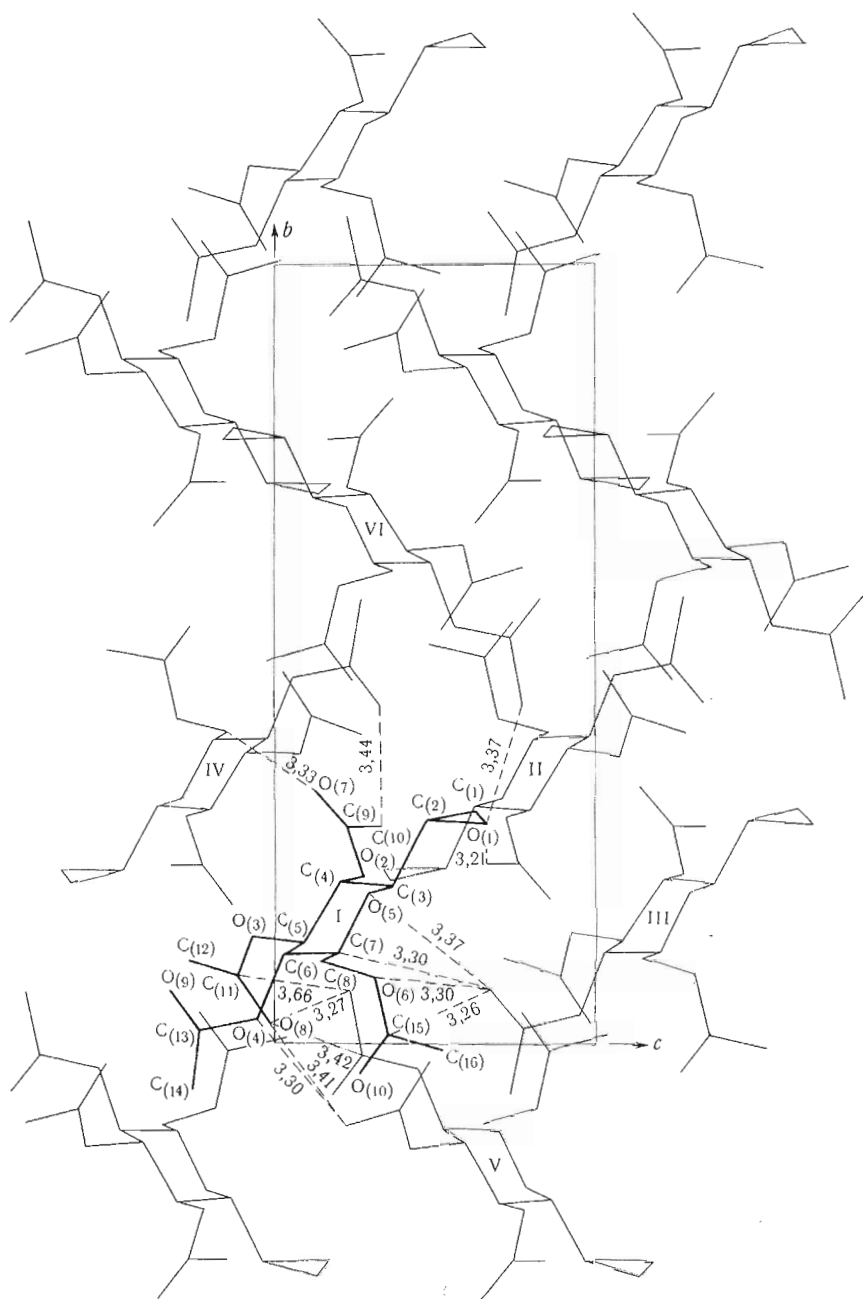


Рис. 2. Расположение молекул в кристаллической структуре соединения  $C_{16}H_{22}O_{10}$ . Проекция  $bc$ ; указаны размеры элементарной ячейки; обозначенные римскими цифрами молекулы связаны с базисной I ( $x, y, z$ ) преобразованиями симметрии II ( $1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z$ ), III ( $x, y, 1 + z$ ), IV ( $1/2 + x, 1/2 - y, -z$ ), V ( $1/2 - x, -y, 1/2 + z$ ), VI ( $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ )

Межатомные расстояния в молекуле C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
O <sub>(5)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1,450	O <sub>(8)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1,185	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1,518
O <sub>(5)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1,436	O <sub>(4)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1,441	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1,548
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1,452	O <sub>(4)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1,367	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1,529
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1,425	O <sub>(9)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1,202	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1,529
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1,460	O <sub>(6)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1,446	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1,476
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1,328	O <sub>(6)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1,371	C <sub>(9)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1,535
O <sub>(7)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1,184	O <sub>(10)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1,202	C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1,522
O <sub>(3)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1,438	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1,532	C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1,486
O <sub>(3)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1,333	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1,505	C <sub>(15)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1,512

Таблица 3

Валентные углы в молекуле C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>

Атомы	Валентные углы, град	Атомы	Валентные углы, град	Атомы	Валентные углы, град
C <sub>(3)</sub> O <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub>	112,8	O <sub>(3)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(4)</sub>	107,7	O <sub>(10)</sub> C <sub>(15)</sub> C <sub>(16)</sub>	127,7
O <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub> C <sub>(8)</sub>	106,9	O <sub>(3)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	109,2	C <sub>(2)</sub> O <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub>	61,7
O <sub>(5)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub>	106,7	O <sub>(7)</sub> C <sub>(9)</sub> C <sub>(10)</sub>	125,6	O <sub>(1)</sub> C <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub>	60,0
O <sub>(5)</sub> C <sub>(7)</sub> C <sub>(6)</sub>	107,7	O <sub>(8)</sub> C <sub>(11)</sub> C <sub>(12)</sub>	125,5	O <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(1)</sub>	58,3
O <sub>(3)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	105,8	C <sub>(6)</sub> O <sub>(4)</sub> C <sub>(13)</sub>	118,2	O <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub>	115,1
C <sub>(4)</sub> O <sub>(2)</sub> C <sub>(9)</sub>	115,5	O <sub>(4)</sub> C <sub>(13)</sub> O <sub>(9)</sub>	122,6	C <sub>(4)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub>	110,3
O <sub>(2)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	105,5	O <sub>(4)</sub> C <sub>(6)</sub> C <sub>(7)</sub>	107,4	C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	110,2
O <sub>(2)</sub> C <sub>(4)</sub> C <sub>(3)</sub>	108,4	O <sub>(4)</sub> C <sub>(6)</sub> C <sub>(5)</sub>	106,3	C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	109,8
O <sub>(2)</sub> C <sub>(9)</sub> C <sub>(10)</sub>	108,9	O <sub>(9)</sub> C <sub>(13)</sub> C <sub>(14)</sub>	127,2	C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub> C <sub>(7)</sub>	109,0
O <sub>(2)</sub> C <sub>(9)</sub> O <sub>(7)</sub>	125,5	C <sub>(8)</sub> O <sub>(6)</sub> C <sub>(15)</sub>	115,0	C <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub> C <sub>(1)</sub>	118,2
C <sub>(5)</sub> O <sub>(3)</sub> C <sub>(11)</sub>	118,3	O <sub>(6)</sub> C <sub>(8)</sub> C <sub>(7)</sub>	110,0	C <sub>(6)</sub> C <sub>(7)</sub> C <sub>(8)</sub>	110,8
O <sub>(3)</sub> C <sub>(11)</sub> C <sub>(12)</sub>	108,6	O <sub>(6)</sub> C <sub>(15)</sub> C <sub>(16)</sub>	110,3	O <sub>(4)</sub> C <sub>(13)</sub> C <sub>(14)</sub>	110,2
O <sub>(3)</sub> C <sub>(11)</sub> O <sub>(8)</sub>	126,0	O <sub>(6)</sub> C <sub>(15)</sub> O <sub>(10)</sub>	122,0		

Таким образом, абсолютная конфигурация атома C<sub>(2)</sub> эпоксидного цикла в соединении (V), а тем самым и в (I) определена как *R*-конфигурация. Отсюда его диастереомер (II) представляет собой β<sub>7</sub>*D*-глюкопиранозил-(*S*)-эпоксиэтан (1,2,3,7-диангидро-*D*-эритро-*l*-талло-октит).

### Экспериментальная часть

Монокристаллы соединения (V) получены следующим образом: к насыщенному эфирному раствору (V) медленно добавляли петролейный эфир, раствор оставляли при комнатной температуре на 3—4 ч, затем при +5° на ночь, кристаллы отделяли фильтрованием, такая процедура повторялась трижды.

Кристаллы 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-β-*D*-глюкопиранозилэпоксиэтана (V) {т. пл. 143—145°, [L]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 12° (с 1,0, хлороформ)} бесцветны, прозрачны и имеют призматический габитус [1]. Для структурного исследования

Координаты и параметры тепловых колебаний неводородных атомов структуры  $\text{CaH}_{22}\text{O}_{10}$   
 Тепловые поправки в форме, принятой в [7]; в скобках даны стандартные отклонения; величины  $B_{ij}$  умножены на  $10^4$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(11)$	$B(22)$	$B(33)$	$B(12)$	$B(23)$	$B(13)$
O(5)	0,4737(5)	0,1880(4)	0,2864(12)	31(3)	43(3)	228(18)	-4(5)	-16(13)	-16(13)
O(1)	0,4211(4)	0,2779(4)	0,6761(11)	58(3)	65(3)	348(22)	25(6)	-87(16)	-93(16)
O(2)	0,2432(4)	0,2036(4)	0,2789(12)	34(3)	31(2)	246(17)	15(4)	32(13)	12(12)
O(7)	0,2294(5)	0,3247(4)	0,1370(11)	56(3)	48(3)	710(31)	32(6)	231(18)	79(19)
O(3)	0,2774(5)	0,1349(4)	0,9192(12)	39(3)	28(2)	232(17)	-14(4)	16(11)	-47(13)
O(8)	0,2112(4)	0,0233(4)	0,9782(10)	60(3)	37(3)	374(24)	-31(5)	63(15)	-106(16)
O(4)	0,4221(5)	0,0319(4)	0,9509(11)	42(3)	29(2)	213(17)	-4(5)	31(12)	46(13)
O(9)	0,4892(4)	0,0662(4)	0,6715(10)	75(4)	35(2)	279(21)	-5(5)	-5(4)	78(16)
O(6)	0,1252(5)	0,4157(4)	0,6941(12)	33(3)	47(3)	223(18)	-12(5)	0(13)	-11(13)
O(10)	0,4117(4)	0,4607(4)	0,2407(12)	86(4)	47(3)	557(27)	-22(6)	96(18)	-107(19)
C(3)	0,3911(5)	0,2016(5)	0,3726(13)	31(4)	25(3)	234(26)	5(6)	-22(17)	-24(18)
C(4)	0,3288(5)	0,2034(5)	0,1996(13)	30(4)	27(3)	235(26)	4(6)	-24(19)	12(19)
C(5)	0,3310(5)	0,1275(5)	0,0894(13)	26(4)	36(4)	181(25)	5(7)	-6(17)	-9(17)
C(6)	0,4225(5)	0,1100(5)	0,0214(14)	41(4)	25(3)	189(24)	9(7)	14(17)	8(20)
C(7)	0,4813(5)	0,1130(5)	0,2001(14)	26(4)	35(4)	219(26)	-1(7)	-32(20)	-14(19)
C(2)	0,3950(5)	0,2789(5)	0,4709(14)	49(5)	41(4)	238(28)	23(8)	-39(20)	-46(21)
C(1)	0,3350(6)	0,2950(5)	0,6323(14)	53(5)	42(4)	428(39)	22(8)	-91(24)	-96(24)
C(9)	0,2024(5)	0,2739(5)	0,2347(14)	42(4)	34(4)	320(30)	15(7)	2(20)	-38(21)
C(10)	0,1163(5)	0,2735(5)	0,3391(13)	39(4)	43(4)	384(31)	33(7)	0(19)	34(20)
C(11)	0,2194(5)	0,0808(5)	0,8869(13)	49(5)	38(4)	236(28)	-10(8)	-47(19)	-21(21)
C(12)	0,1634(5)	0,1063(5)	0,7165(14)	50(5)	45(4)	300(30)	-20(8)	-6(22)	-139(24)
C(13)	0,4589(5)	0,0168(5)	0,7729(15)	35(4)	37(4)	216(26)	-5(7)	28(19)	-11(19)
C(14)	0,0424(6)	0,0670(6)	0,2326(17)	75(6)	24(3)	390(36)	12(8)	22(21)	-58(26)
C(8)	0,0736(5)	0,3963(5)	0,8628(14)	35(4)	55(4)	185(25)	-13(8)	32(19)	-8(20)
C(15)	0,1283(6)	0,4925(6)	0,5498(15)	47(5)	44(4)	312(32)	-29(7)	-8(20)	-52(23)
C(16)	0,3139(6)	0,4938(6)	0,3758(16)	62(5)	65(4)	323(31)	-25(9)	-30(22)	-33(23)

Координаты атомов Н в структуре  $C_{16}H_{22}O_{10}$ 

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$
H <sub>(4)</sub>	0,372	0,157	0,473	H <sub>(14)</sub>	0,124	0,153	-0,238
H <sub>(5)</sub>	0,344	0,250	0,102	H <sub>(15)</sub>	0,125	0,059	-0,334
H <sub>(6)</sub>	0,308	0,081	0,180	H <sub>(16)</sub>	0,204	0,126	-0,406
H <sub>(7)</sub>	0,441	0,152	-0,086	H <sub>(17)</sub>	0,395	-0,091	-0,244
H <sub>(8)</sub>	0,465	0,070	0,305	H <sub>(18)</sub>	0,477	-0,079	-0,420
H <sub>(3)</sub>	0,408	0,324	0,372	H <sub>(19)</sub>	0,502	-0,097	-0,171
H <sub>(1)</sub>	0,314	0,353	0,639	H <sub>(9)</sub>	0,575	0,059	0,021
H <sub>(2)</sub>	0,289	0,253	0,661	H <sub>(10)</sub>	0,593	0,158	0,065
H <sub>(12)</sub>	0,086	0,330	0,318	H <sub>(20)</sub>	0,749	-0,020	0,475
H <sub>(11)</sub>	0,077	0,229	0,281	H <sub>(21)</sub>	0,686	0,042	0,620
H <sub>(13)</sub>	0,127	0,265	0,498	H <sub>(22)</sub>	0,661	-0,057	0,607

был отобран монокристалл совершенной огранки размером  $0,3 \times 0,1 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>. Прецессионные рентгенограммы, полученные на  $CuK_{\alpha}$ -излучении, позволили установить ромбическую симметрию и размеры примитивной элементарной ячейки кристалла. Анализ закономерных погасаний дифракционных отражений однозначно фиксировал федоровскую группу симметрии  $P2_12_12_1$ . Уточненные на дифрактометре размеры элементарной ячейки:  $a = 15,810 \pm 0,003$  Å,  $b = 17,414 \pm 0,002$  Å,  $c = 6,785 \pm 0,001$  Å,  $V = 1868,0 \pm 0,8$  Å<sup>3</sup>. При размещении в ячейке таких размеров четырех молекул состава  $C_{16}H_{22}O_{10}$  вычисленная плотность соединения равна 1,32 г/см<sup>3</sup>. Трехмерный набор экспериментальных интенсивностей, полученный на монохроматизированном отражении от кристалла графита  $CuK_{\alpha}$ -излучении в четырехкружном автоматическом дифрактометре  $P2_1$  фирмы «Syntex» (США), состоял из 1145 независимых рефлексов с  $\sin \theta/\lambda \leq 0,5$  Å<sup>-1</sup>. При пересчете интенсивностей в модули структурных амплитуд поправка на поглощение рентгеновских лучей в образце не вводилась ( $\mu = 9,6$  см<sup>-1</sup>). Расшифровка структуры осуществлялась прямыми методами с помощью автоматизированной системы программ «Рентген-73» [3]. После нормировки массива структурных амплитуд для определения фаз программой были отобраны 254 амплитуды с  $|E| \geq 1,26$ , которые вошли в 1300 фазовых соотношений типа  $\varphi_H \approx \varphi_K + \varphi_{H-K}$ . К трем амплитудам, фиксировавшим начало координат, было добавлено пять опорных отражений общего типа, фазы которых последовательно принимали все возможные значения с шагом  $\pi/2$ . Таким образом, в многовариантном методе по тангенс-формуле [4, 5]

$$\operatorname{tg} \varphi_H = \frac{\sum_K w_K w_{H-K} |E_K E_{H-K}| \sin(\varphi_K + \varphi_{H-K})}{\sum_K w_K w_{H-K} |E_K E_{H-K}| \cos(\varphi_K + \varphi_{H-K})}$$

было вычислено  $4^5 = 1024$  различных набора фаз структурных амплитуд. Для каждого полученного таким образом набора вычислялись специальные оценки, характеризующие качество данной системы фаз. Для 15 лучших по оценкам вариантов строились  $E$ -синтезы с локализацией на них максимумов и проверкой по  $R$ -факторам соответствующих структурных моделей. Лучший  $R$ -фактор оказался равным 29%, он отвечал 12-му

Эллипсоиды тепловых колебаний (ЭТК) неводородных атомов  
структуры  $C_{16}H_{22}O_{10}$  и их ориентация

Атомы	Полуоси ЭТК, Å	Углы, град			Атомы	Полуоси ЭТК, Å	Углы, град		
		(a, j)	(b, j)	(c, j)			(a, j)	(b, j)	(c, j)
O <sub>(5)</sub>	0,397	87	162	72	C <sub>(6)</sub>	0,361	32	65	71
	0,354	109	74	25		0,322	115	78	28
	0,297	19	82	73		0,288	73	152	69
O <sub>(1)</sub>	0,558	116	134	55	C <sub>(7)</sub>	0,382	94	138	48
	0,407	124	45	65		0,320	108	49	46
	0,347	46	82	45		0,273	18	81	75
O <sub>(2)</sub>	0,395	69	55	42	C <sub>(2)</sub>	0,454	128	129	62
	0,333	127	118	50		0,335	110	42	55
	0,283	44	132	80		0,328	44	101	48
O <sub>(7)</sub>	0,702	78	62	31	C <sub>(1)</sub>	0,552	116	116	38
	0,398	159	99	72		0,352	34	82	57
	0,283	74	150	66		0,342	110	27	72
O <sub>(3)</sub>	0,403	130	68	48	C <sub>(9)</sub>	0,432	114	98	26
	0,319	71	132	48		0,378	57	41	69
	0,288	46	50	72		0,309	43	129	76
O <sub>(8)</sub>	0,538	127	67	46	C <sub>(10)</sub>	0,468	70	73	27
	0,357	54	112	44		0,433	117	141	64
	0,318	57	33	90		0,277	145	56	82
O <sub>(4)</sub>	0,390	47	77	45	C <sub>(11)</sub>	0,408	79	140	52
	0,344	124	40	73		0,390	155	85	66
	0,275	118	127	50		0,303	68	50	47
O <sub>(9)</sub>	0,501	28	94	63	C <sub>(12)</sub>	0,501	133	77	46
	0,357	117	84	28		0,409	88	160	70
	0,353	84	7	94		0,246	43	75	51
O <sub>(6)</sub>	0,419	105	15	88	C <sub>(13)</sub>	0,387	103	37	56
	0,352	102	95	13		0,325	104	127	40
	0,303	19	76	77		0,318	19	88	71
O <sub>(10)</sub>	0,618	122	70	39	C <sub>(14)</sub>	0,506	139	91	49
	0,459	32	83	59		0,432	50	76	43
	0,375	95	159	70		0,283	80	166	81
C <sub>(3)</sub>	0,374	109	109	28	C <sub>(8)</sub>	0,455	102	17	78
	0,296	41	62	63		0,318	165	104	84
	0,287	125	35	85		0,310	82	101	14
C <sub>(4)</sub>	0,370	85	112	23	C <sub>(15)</sub>	0,456	130	55	60
	0,312	47	45	77		0,415	86	128	38
	0,282	137	53	71		0,301	40	57	69
C <sub>(5)</sub>	0,364	99	167	81	C <sub>(16)</sub>	0,509	63	152	84
	0,316	102	79	16		0,445	125	102	38
	0,276	15	97	77		0,372	48	65	53

в порядке убывания оценок из 15 отобранных вариантов. Как показал дальнейший анализ этого варианта на  $E$ -синтезе, из 26 сильнейших максимумов 20 фиксировали положение атомов исследуемой структуры и только 6 были ложными. Следующие этапы расшифровки и уточнения структуры проводили по массиву из 851 экспериментальной структурной амплитуды с  $|F| > 2\sigma$ . Последовательный расчет фаз структурных амплитуд и распределений электронной плотности позволил избавиться от ложных пиков и локализовать все 26 неводородных базисных атомов структуры.



Модель структуры уточнялась методом наименьших квадратов по программе комплекса «Кристалл» [6]. На заключительном этапе уточнения на разностных синтесах электронной плотности с привлечением обычных кристаллохимических соображений были локализованы все 22 базисных атома Н.

Общее число параметров исследуемой структуры составляет для неводородных атомов в приближении анизотропных тепловых колебаний  $26 \times 9 = 234$  плюс шкальный фактор и плюс параметры атомов Н в изотропном приближении  $22 \times 4 = 88$ , т. е. всего 323. Это чрезмерно много для экспериментального массива в 851 амплитуду. Поэтому было решено уточнение положения атомов Н провести методом наименьших квадратов с учетом известных из кристаллохимии геометрических характеристик их размещения с наложением связей по Вазеру. Для этой цели мы воспользовались программой метода наименьших квадратов в комплексе «Рентген-70» [7]. Разместив атомы Н, мы вернулись к уточнению неводородных атомов в анизотропном приближении по программам [6]. Заключительный весовой фактор расходимости ( $R$ ) оказался равным 4,18%. Отвечающие ему координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры сведены в табл. 4 и 5. Для всех атомов Н в расчетах принимался усредненный изотропный тепловой параметр  $B_H = 8,0 \text{ \AA}^2$ . По величинам  $B_{ij}$  (табл. 4) вычислены полуоси эллипсоидов тепловых колебаний неводородных атомов и их ориентация по отношению к кристаллографическим осям (табл. 6).

Центральная задача, которая решалась в процессе установления атомной структуры кристалла ацетата (V), состояла в определении абсолютной конфигурации эпоксидного цикла  $O_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$ . При этом энантиоморфная модификация пиранозного цикла  $O_{(5)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}C_{(7)}$  была известна. Для установления конфигурации эпоксидного цикла структура уточнялась дважды с переменной местами атома  $O_{(1)}$  и группы  $C_{(1)}H_{(1)}H_{(2)}$ . В приведенном на рис. 1 варианте размещения этих атомов были получены межатомные расстояния  $O_{(1)}-C_{(2)}$  1,452,  $O_{(1)}-C_{(1)}$  1,425 и  $C_{(2)}-C_{(1)}$  1,476 Å. При этом параметры индивидуальных изотропных тепловых колебаний атомов оказались  $B [O_{(1)}] = 6,19$ ,  $B [C_{(2)}] = 4,70$ ,  $B [C_{(1)}] = 5,93 \text{ \AA}^2$ . Как расстояния, так и параметры имеют вполне оправданные с физической точки зрения значения. Более того, неравенства  $B [O_{(1)}] > B [C_{(1)}] > B [C_{(2)}]$  хорошо согласуются с внутримолекулярными связями этих атомов. При уточнении модели с переставленными атомами  $O_{(1)}$  и  $C_{(1)}H_{(1)}H_{(2)}$  было получено:  $O_{(1)}-C_{(2)}$  1,516,  $O_{(1)}-C_{(1)}$  1,435,  $C_{(2)}-C_{(1)}$  1,404 Å;  $B [C_{(2)}] = 5,04$ ,  $B [O_{(1)}] = 13,9$ ,  $B [C_{(1)}] = 1,31 \text{ \AA}^2$ , что четко указывает на необходимость поменять местами атомы  $O_{(1)}$  и  $C_{(1)}$ . Вопрос о конфигурации эпоксидного цикла молекулы решался на этапе уточнения структуры в приближении изотропных тепловых колебаний атомов, и фактор расходимости ( $R$ ) подтверждал сделанный выше вывод. Его значение для принятой нами конфигурации кольца  $O_{(1)}C_{(2)}C_{(1)}$  было на 0,90% ниже и равнялось 9,15%, тогда как для варианта с перестановкой атомов  $O_{(1)}$  и  $C_{(1)}H_{(1)}H_{(2)}$  он составлял 10,05%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shulman M. L., Shiyan S. D., Khorlin A. Ya. (1974) Carbohydr. Res., 33, 229—335.
2. Китайгородский А. И. (1971) Молекулярные кристаллы, с. 18, «Наука», М.
3. Андрианов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л. (1974) Ж. структурн. химии, 15, 911—916.
4. Karle J., Karle I. (1966) Acta Cryst., 21, 849—859.
5. German G., Main P., Woolfson M. M. (1970) Acta Cryst., B26, 274—285.
6. Мурадян Л. А., Симонов В. И. (1974) Кристаллография, 18, 75—80.
7. Андрианов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л. (1971) Ж. структурн. химии, 12, 1052—1057.

Поступила в редакцию  
22.IX.1975

MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE  
OF 2,3,4,6-TETRA-O-ACETYL- $\beta$ -D-GLUCOPYRANOSYL-  
(*R*)-EPOXYETHANE C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>

VASILJEV A. D., ANDRIANOV V. I., SIMONOV V. I.,  
SHIYAN S. D., SHULMAN M. L.

*A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Academy  
of Sciences of the USSR, Moscow, M. M. Shemyakin Institute  
of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

The molecular and crystalline structure of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(*R*)-epoxyethane was determined by X-ray analysis. The absolute *R*-configuration of asymmetrical carbon atom of the epoxide ring was established.

---