

4-甲基咪唑基-5-亚甲基β-丙氨酸铜配合物的合成及晶体结构*

龙腊生 余小岚 陈小明** 计亮年
(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词 合成, 晶体结构, 4-甲基咪唑基-5-亚甲基β-丙氨酸, 一维聚合物
分类号 O 743. 53

由于铜作为活性配位中心离子存在于天然体系, 近年来铜配位化学受到广泛关注. 特别是含咪唑基配体的铜配合物逐渐受到人们的重视, 普遍认为咪唑基在铜蛋白的配位化学中起着重要的作用^[1]. 而氨基酸型 Schiff碱金属配合物有助于了解生物体内金属离子-蛋白质间的键合作用, 并可用来模拟研究^[2,3], 揭示铜在蛋白中的生物化学功能及其与咪唑基和氨基酸等其它基团相互键合作用的本质. 本文报道一种新的 Schiff碱 (4-甲基咪唑基-5-亚甲基β-丙二氨, IM A) 及其铜的配合物的合成和晶体结构.

1 配合物的合成

取 0.09 g (1.0 mmol) 丙氨酸及适量 NaOH (s), 加入 10 mL 无水甲醇, 搅拌溶解; 滴入 10 mL 含有 0.11 g (1.0 mmol) 4-甲基-5-咪唑基甲醛的无水甲醇溶液, 回流搅拌 2 h, 溶液为浅黄色.

将 10 mL 含有 0.37 g (1.0 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液滴加到上述溶液中, 用稀高氯酸水溶液调至溶液的 pH 6~7. 继续回流搅拌 30 min, 冷却后, 置于干燥器中, 一周后析出蓝色长方形晶体. 其组成为: $[\text{Cu}(\text{IM A}) - (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$. 元素分析 (w%, 括号里为理论值): C 26.3 (26.6),

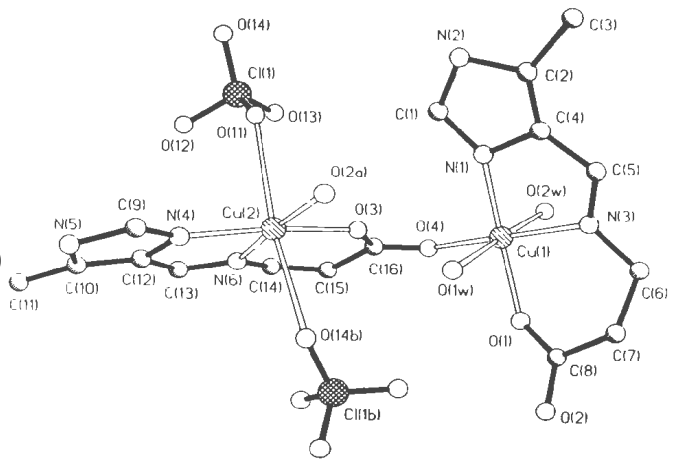


图 1 配合物中配位结构

Fig. 1 The crystal structure of $[\text{Cu}(\text{IM A})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$

* 国家自然科学基金 (29673057, 29625102) 和国家教委优秀年轻教师基金资助项目 ** 通讯联系人

收稿日期: 1998-02-10 龙腊生, 男, 34岁, 博士研究生

H 3. 0 (3. 4) , N 11. 4 (11. 6) .

2 配合物的晶体结构

图 1 为配合物的分子结构. 配合物的空间群为 $P2_1/c$, $a = 1\,338.8(2)$ pm, $b = 1\,521.0(2)$ pm, $c = 92.03(3)^\circ$, $V = 2\,667.5(13)$ pm³, $Z = 4$. 从图 1 可以看出, 配合物中铜原子 Cu(1) 的配位数为 6, 其中, 赤道平面的 4 个配原子为 1 个 IM A 配体的 2 个氮原子 [N(1), N(3)], 1 个氧原子 [O(1)], 另 1 个为邻近 IM A 配体的氧原子 [O(4)]. Cu(2) 所在平面的 4 个配原子为 IM A 的 2 个氮原子和 1 个羧基氧原子 [O(3)], 另 1 个为邻近 IM A 配体的羧基氧原子 [O(2a)]. Cu(1) 的轴向均为水分子氧所占据, 而 Cu(2) 的轴向配体均为高氯酸根氧, Cu(1)–O(1) 和 Cu(1)–O(4) 的键长分别为 197.0(3) 和 194.4(2) pm 和 Cu(2)–O(2a) 和 Cu(2)–O(3) 的键长分别为 197.0(3) 和 193.0(2) pm. Cu(1)–N(1) 和 Cu(1)–N(3) 的键长分别为 199.6(3) 和 198.2(2) pm, Cu(2)–N(4) 和 Cu(2)–N(6) 的键长分别为 196.7(3) 和 198.2(3) pm. 由于水分子的配位能力强于高氯酸根, Cu(1) 的赤道平面配位键稍长于 Cu(2) 的相应键. Cu(1) 和 Cu(2) 均呈拉长八面体构型, 相邻铜原子由 IM A 的羧基以顺–反形式桥联而形成一维链状聚合物.

参 考 文 献

- 1 Wroblewski J T, Long G J. Synthesis and electronic and structural properties of several divalent first-row transition metal complexes of pyridoxylideneamino acids. *Inorg Chem*, 1977, 16: 2752
- 2 Bereman R D, Kosman D J. Identification and assignment of ligand hyperfine splitting in the electron spin resonance spectrum of galactose oxidase. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 7322
- 3 Hendriks H M J, Birker P J M W L, Rijn J V, et al. The crystal and molecular structures of the dinuclear Cu^I and Cu^{II} compound [N,N',N'',N'''-Tetrakis(2-benzimidazolymethyl)-1,2-ethanediamine]dicopper(I). *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3607

Synthesis and Crystal Structure of A Copper(II) Complex with [(4-Methylimidazol-1-yl)methylene] β -alanine

Long Lasheng Yu Xiaolan Chen Xiaoming* Ji Liangnian

Abstract The novel complex [Cu(IM A)](ClO₄) (IM A = [(4-methylimidazol-1-yl)methylene] β -alanine) was prepared, and characterized by Single-crystal X-ray analysis. Crystal data space group $P2_1/c$, $a = 1\,338.8(2)$ pm, $b = 1\,521.0(2)$ pm, $c = 1\,310.8(6)$ pm, $U = 92.03(3)^\circ$, $V = 2\,667.5(1) \times 10^9$ pm³, $Z = 4$. Each copper(II) ion has a distorted octahedral environment, the equatorial positions of the Cu(1) and Cu(2) atoms are occupied by two nitrogen atoms and one oxygen atom from the Schiff base ligand and the other carboxy oxygen atom from the adjacent ligand. The apical positions of the Cu(1) atom are occupied by two water molecules, while those of the Cu(2) atom are occupied by two perchlorate oxygen atoms. The carboxylate group acts in syn-anti mode to bridge the Cu(II) atoms into a one-dimension chain in the solid.

Keywords synthesis, crystal structure, [(4-methylimidazol-1-yl)methylene] β -alanine, one-dimension chain

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China