

研究简报

川芎嗪—Cu(II)配合物的 EXAFS 测定及结构表征

田燕妮* 杨 频

(山西大学化学系, 太原 030006)

关键词: 川芎嗪 铜配合物 EXAFS

川芎嗪是中草药川芖的主要有效成分^[1]。关于它与生命金属离子的作用至今未曾有人研究。本文首次合成了川芎嗪与铜(II)的配合物。通过组分分析、红外光谱测定, 并由扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)的测定确证了此配合物的配位微环境, 从而确定了配合物的结构。

实 验 部 分

将盐酸川芎嗪注射液(广东湛江制药厂产品)碱化处理, 所得晶体经升华为川芎嗪纯品。将 $10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的川芎嗪无水乙醇溶液与相同浓度的 CuCl_2 的无水乙醇溶液混合, 静置, 2-5 天后有黑蓝色针状晶体析出。经微量元素组分分析, 此配合物的实验式为 $\text{CuC}_8\text{N}_2\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, 中心离子 Cu^{2+} 与配体川芎嗪的比例为 1:1。配合物与配体的红外光谱比较稍有差异, 但变化不大。

为了探明此配合物中心离子周围的配位环境, 我们采用了扩展 X 射线吸收精细结构谱测定。此实验于北京正负离子对撞机国家实验室, 北京同步辐射 4W1B 束线末端 EXAFS 实验站测定。测定方法是将配合物 <400 目的粉末涂在 1cm 宽的 3M 透明胶带上, 用 Si[111]单色器, 于电流 40~45mA 范围, 8850eV 摄谱。

结 果 与 讨 论

川芎嗪—Cu(II)配合物的 EXAFS 测定得到函数 $X(K)$, 它是波矢 K 的函数, 是吸收原子铜周围各配位层原子贡献的和, 含有配位层距离 r_i 、配位数 N_i 、配位原子种类等结构信息。我们以 $i=3$ 的三层拟合得到对 K^3 权重函数 $X(K)K^3$ 的傅里叶变换的结果见图 1。图中纵坐标为 $|FT|$, 横坐标为 r (单位为 Å), 实线为实验测定值, 虚线为理论模拟计算值。图示结果表明实验测定与理论设置相一致, 吻合程度令人满意, 由于 r_1 、 r_2 两配位层距离很近, 得到重叠峰。由以上理论分析和实验处理, 得到川芎嗪—Cu(II)配合物中心离子 Cu^{2+} 的配位环境如

本文于1992年10月15日收到。

* 现为南京大学化学系 93 级博士生。

下: 第一配位层为氮原子, 配位数 2.071, 配位距离 2.02 Å; 第二配位层为氯原子, 配位数 2.072, 配位距离 2.21 Å; 第三配位层为氯原子, 配位数 2.073, 配位距离 3.08 Å。从理论计算的方法误差, 估计键长的误差在 $\pm 0.02 \sim \pm 0.03$ Å。

根据 EXAFS 的结果, 应有两个川芎嗪分子与 Cu(II) 配位, 而组分分析 Cu(II) 与川芎嗪是 1:1 的关系, 那么就可以推论川芎嗪必然提供吡嗪环上的另一个氮继续与邻近的 Cu(II) 配位, 这样川芎嗪就成为桥基配体⁽²⁾使 Cu(II) 在纵向上联结成链; 另外还有四个氯离子配体。第二配位层上的两个 Cl⁻ 可能在横向上从左右与 Cu²⁺ 达成电中性, 第三配位层上的两个从前后配位的 Cl⁻ 显然是相邻配位中心上的第二配位层上的 Cl⁻。这样每个 Cl⁻ 既是近距离 Cu(II) 的第二配位层原子, 又是远距离 Cu(II) 的第三配位层原子。配合物的中心离子 Cu²⁺ 位于六配位的混配畸变八面体环境中, 配合物成为一个无限延伸的聚合大分子(见图 2)。

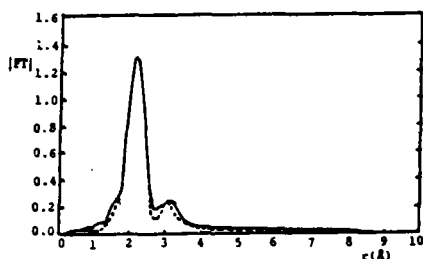


图 1 $X(K)K^3$ 的傅里叶变换

Fig.1 Fourier transform of $X(K)K^3$
for Cu-complex

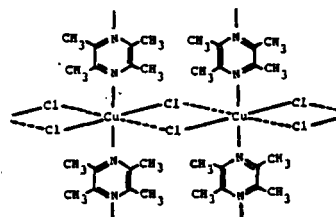


图 2 川芎嗪—Cu(II)配合物的结构

Fig.2 Structure of Cu-complex

致谢: 本文 EXAFS 实验在北京同步辐射中心 EXAFS 实验站测定, 胡天斗老师进行了数据的分析处理工作, 作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 王普善, 医药工业, 19(12), 553(1988).
- [2] Kuramoto, H. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 32(2), 209(1979)

SYNTHESIS AND EXAFS MEASUREMENT OF TETRAMETHYLPYRAZINE COMPLEX OF COPPER(II)

Tian Yanni

Yang Pin

(Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006)

We have synthesized a new tetramethylpyrazine(TPZ) complex of copper (II). The complex was characterized by elemental analysis, infrared and extended X-ray absorption fine structure(EXAFS) spectroscopy measurement. The coordination micro-environment and the structure of the complex was determined.

Keywords: tetramethylpyrazine EXAFS copper complex