第4期 1994年12月

ş	<u>se se s</u>	~ ~	\$\$ \$	• • • •	^ ^Y
\$	研	究	简	报	\$
ė	~ ~ ~ ~	~ ~	~ ~	****	ۍ ډ لۍ ډ

川芎嗪与二氯化钯的不同反应产物及晶体结构研究

田燕妮*

(南京大学配位化学研究所,配位化学国家重点实验室,南京210093)

杨频

(山西大学分子科学研究所,太原 030006)

郁开北

(中科院成都分院分析测试中心,成都 610041)

控制不同反应条件,川芎嗪与 PdCl₂ 可以反应得到不同颜色的晶体,经过 X-射线结构分析,证实 了它们为不同的反应产物: PdL₂Cl₂(1)和(LH₂)PdCl₄·4H₂O(11)(L=Tetramethylpyrazine: C₈H₁₂N₂).

关键词: 川芎嗪 Pd(山) 晶体结构

中草药川芎的有效成分川芎嗪的化学结构极为简单,即四甲基吡嗪,但却具有相当广谱的药理性能。如能扩张冠状动脉血管,改善心肌缺氧状况,临床用于治疗急性脑血管病⁽¹⁾,能抑制血小板聚集⁽²⁾,还有抗炎、抗感染等作用。

关于川芎嗪的药理、临床的研究已相当深入,但化学性能研究却不多,对它的配位作用 的研究更是少见。我们的工作表明川芎嗪能与多种过渡金属形成配合物⁽³⁴⁾,但如果合成条 件不同,对相同的反应物,可以得到不同的反应产物。

实验部分

一.合成条件

1. 将 PdCl₂ 配制成无水甲醇的饱和溶液, 与川芎嗪的甲醇溶液混合, 川芎嗪: PdCl₂的 分子比>1:1. 此溶液在室温下静管, 数天后得到红橙色四方状晶体(1)。

2. 将 PdCl₂ 溶于 1: 1HCl 溶液中,然后加入等摩尔的川芎嗪的甲醇溶液,室温下静置后 析出褐色针状晶体(II)。

二.晶体结构测定

在 R3M / E 四圆衍射仪上,用 MoKa 辐射,以变速 θ / 2 θ 扫描方式,晶样 I 的尺寸为 0.34×0.40×0.48mm,在 7°<2 θ <62°范围内,共收集 3245 个衍射数据,其中 />3 σ (Л)的 可观察点 2870 个。晶体属单斜晶系,Cc 空间群。a=1.3.536(4)Å,b=15.372(5)Å, c=9.425(3)Å, β =105.79(2)°,V=1887.4(1.0)Å³,Z=4, D_c =1.58g/cm³,R=0.0319,

本文于1993年10月7日收到.

* 南京大学配位化学研究所 93 级博士生。

 $R_{w} = 0.0327$.

晶体 II 的尺寸为 0.32×0.32×0.60mm, 在 2°<20<65°范围内共收集 1913 个衍射数据,其中 $I>3\sigma(I)$ 的可观察点 1712 个,晶体属单斜晶系, C2 空间群. a=8.715(3)Å, b=17.392(4)Å, c=6.713(2)Å, $\beta=112.03(2)$ °, V=943.2(4)Å³, Z=2, $D_c=1.73g/cm³$, R=0.0226, $R_u=0.0237$.

结果与讨论

晶体的非氢原子坐标及其等效温度因子、部分键长及键角见表 1-4, 图 1, 2 是分子的结构在晶胞中的排列图。

表 1 晶体(T)的原子坐标(×10⁴)和热参数(×10³Å²)

Table 1 Atomic Coordinates $(\times 10^4)$ and Isotropic

Thermal Parameters ($A^2 \times 10^3$) of Crystal I

	x	у	Z	U
 Pd	5000	1507(1)	5000	20(1) +
	5018(3)	3099(1)	5073(5)	
C(1)	5014(4)	107(1)	5023(5)	47(1)* 58(1)*
N(1)	8161(6)	1065(5)	3875(8)	J8(1) *
N(7)	6371(6)	1497(4)	4541(8)	47(1) + 34(1) +
N(2)	3505(2)	1560(2)	5451(3)	34(1) + 20(1) +
N(3)	1851(5)	1088(5)	5451(5) 6202(6)	30(1) +
C(1)	7348(6)	1222(6)	0202(0)	42(1) + 28(1) + 38(1
C(1)	7348(0) 6486(7)	1555(0)	2750(11)	36(1) +
C(2)	0480(7)	1380(5)	3120(7)	30(1) *
C(3)	7235(5)	1291(6)	5647(10)	35(1) *
C(4)	8150(6)	1027(6)	5247(8)	38(1) *
C(5)	7480(6)	1348(4)	1247(6)	56(1) *
C(6)	5528(3)	1930(3)	1982(4)	37(1) •
C(7)	7127(4)	1251(4)	7202(4)	53(1) *
C(8)	9049(6)	637(4)	6345(9)	46(1) *
C(9)	2771(3)	1274(3)	4420(4)	38(1) *
C(10)	1920(7)	1072(6)	4802(8)	47(1) *
C(11)	2699(4)	1363(3)	7201(4)	40(1) *
C(12)	3622(3)	1588(3)	6881(4)	32(1) *
C(13)	2788(6)	1277(6)	2838(11)	46(1) *
C(14)	908(7)	819(6)	3668(12)	59(2) *
C(15)	2636(5)	1371(7)	8819(10)	A7(1) *
	2030(3)	1371(7)	0019(10)	47(1)*
L(16)	4546(8)	1840(7)	8008(11)	48(2) *

* Equivalent isotropic U is defined as one third of the trace of the orthogonalised $U_{i,j}$ tensor.

表 2 晶体(I)的部分键长(Å)和键角(°)

Table 2 Important Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) of Crystal I

Pd-Cl(1)	,2.308(1)	Pd-C1(2)	2.291(1)	
Pd-N(2)	2.023(9)	Pd-N(3)	2.059(3)	
Cl(1)-Pd-Cl(2)	178.5(2)	Cl(1)-Pd-N(2)	94.0(2)	
Cl(2)-Pd-N(2)	85.6(2)	Cl(1)-Pd-N(3)	91.9(2)	
Cl(2)-Pd-N(3)	88.5(2)	N(2)-Pd-N(3)	174.0(2)	

10 卷

表 3 晶体(II)的原子坐标(×10⁴)和热参数(×10³Å²)

Table 3 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic

Thermal Parameters $(Å^2 \times 10^3)$ of Crystal 11

	x	У	Z	U	
Pd	0	968	5000	23(1) *	
Cl(1)	-2782(1)	983(3)	4452(1)	35(1) *	
Cl(2)	0	-343(2)	5000	38(1) *	
Cl(3)	0	2292(2)	5000	45(2) *	
N(1)	0	232(5)	0	21(2) *	
N(2)	0	1767(6)	0	34(3) *	
O(1)	1198(10)	-2065(4)	3985(16)	46(2) *	
O(2)	1226(9)	4062(4)	4019(14)	46(2) *	
O(3)	0	3246(5)	0	62(3) *	
O(4)	0	-1312(8)	0	71(7) *	
C(1)	2909(12)	108(6)	680(16)	51(3) *	
C(2)	1452(7)	607(5)	335(12)	29(2) *	
C(3)	1422(8)	1401(5)	323(12)	25(2) +	
C(4)	2946(8)	1854(4)	666(13)	35(2) *	

* Equivalent isotropic U is defined as one third of the trace of the orthogonalised $U_{i,i}$ tensor.

表 4	晶体(凵)的部分键长(A)和键角(Č

Table 4 Important Bond Lengths (A) and Bond Angles () of Crystal II
-----------------------------------	---------------------	-----------------

				 _
Pd-Cl(1)	2.312(1)	Pd-Cl(2)	2.280(4)	
Pd-C1(3)	2.303(4)	Pd-Cl(1a)	2.312(1)	
Cl(1)-Pd-Cl(2)	90.7(1)	Cl(1)-Pd-Cl(3)	89.3(1)	
CI(2)-Pd-Cl(3)	180.0(1)	Cl(1)-Pd-Cl(1a)	178.7(2)	
Cl(2)-Pd-Cl(1a)	90.7(1)	Cl(3)-Pd-Cl(1a)	89.3(1)	

由晶体测定结果可知,在不同反应条件下得到的两种不同颜色的晶体分别属于不同产物 的晶体。 、

晶体(Ⅰ)中 N-Pd 键长 2.023 Å和 2.059 Å,说明氨原子与 Pd(Ⅱ)之间形成了配位键。Pd (Ⅱ)与两个氨和两个氯形成了四配位结构。

晶体(Π)中 Pd(Π)与四个氯形成平面正方形配位,而与川芎嗪的环平面形成有规则的层状 结构,即以一层川芎嗪氢正离子,一层 PdCl²⁺交替排列,间距 3.36Å,说明 Pd(Π)与氨之间 无配位关系,川芎嗪环上的两个氮原子附近各有一个氧原子,且这四个原子同位于二重轴 上,显然,这个氧原子是结晶水分子中的氧,而川芎嗪捕获两个质子形成正离子,同时与水 分子的氧形成了 N-H···O 氢键,键长 2.572Å,此外,结构单元中还包含另外两个结晶水,

由此,我们得出结论:要想得到川芎嗪作为配体的金属配合物,必须防避酸性介质,配体本身的酸性(盐酸川芎嗪),金属盐的酸性(FcCl₃),试剂本身的酸性(氯金酸)都将导致川芎嗪的非配位.

.









Fig. 1 Configurations of crystal



图 2 分子在晶胞中的排布 Fig. 2 Arrangement of the molecules in unit cell

参考文献

(1)华英圣等,中医药学报,(8),38(1985).
(2)北京制药工业研究所,中华医学杂志,(8),464(1977).
(3)田燕妮、杨 频,科学通报,38(8),766(1993).
(4)杨^{*}频、田燕妮,科学通报,38(10),958(1993).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF TETRAMETHYLPYRAZINE AND PALLADIUM(11) COMPLEXES

Tian Yanni

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093) Yang Pin

(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006) Yu Kaibci

(Analysis and Test Center, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Under the different reaction conditions, the different colour crystals have been obtained by the reactions between tetramethylpyrazine and PdCl₂. It was determined that two crystals really belong to different crystals by X-ray diffraction method. PdL₂Cl₂(L = Tetramethylpyrazine) belongs to monoclinic with space group Cc and cell parameters: a = 13.536(4)Å, b = 15.372(5)Å , c = 9.425(3)Å, $\beta = 105.79(2)$ °, V = 1887.4(10)Å³, Z = 4. (LH₂)PdCl₄ • 4H₂O belongs to monoclinic with space group C2 and cell parameters: a = 8.715(3)Å, b = 17.392(4)Å, c = 6.713(2)Å, $\beta = 112.03(2)$ °, V = 943.2(4)Å³, Z = 2.

Keywords: tetramethylpyrazine Pd(11) crystal structure