

# Über die Kupfersalze der $\omega$ -Amino-säuren.

## III. Über die Kristallstruktur von Kupfersalz des $\beta$ -Alanins

Von Ken-ichi TOMITA

(Eingegangen am 23. Juli, 1960)

In Teil II<sup>1)</sup> wurde die Kristallstruktur des Kupferglycinmonohydrates dargestellt. Als zweite Stufe der Versuchsmaterialien haben wir das Kupfersalz des  $\beta$ -Alanins gewählt und die Kristallstruktur dieses Materials mit Hilfe der röntgenographischen Methode untersucht. Nach der Feststellung dieser Kristallstruktur können wichtige Erkenntnisse, nicht nur über den Koordinationszustand des Cu Atomes, sondern auch über die molekulare Konfiguration des  $\beta$ -Alanins selbst<sup>2)</sup>, abgeleitet werden.

Wir würden uns auf die Kristallanalyse des Kupfersalzes des Isoserins, das ein Derivat von  $\beta$ -Alanin ist, weiter einlassen, aber diese Kristallstruktur ist so kompliziert, daß wir diese Analyse unterbrechen mussten. Trotzdem fügen wir am Ende dieser Abhandlung die kristallographischen Daten bei, weil diese Substanz sehr wichtig ist.

### Experiment und Resultat

**Darstellungsweise.**—Das gereinigte, überschüssige Kupferhydroxyd wurde mit einer wässerigen Lösung von  $\beta$ -Alanin im Wasserbad etwa 2 Stunden erhitzt und filtriert. Beim nachherigen Einengen des tiefblauen Filtrates scheidet sich das Kupfersalz von  $\beta$ -Alanin als ein papierstreifenförmiger tiefblauer Kristall ab.

Wenn dieser Einkristall in der Atomsphäre liegen gelassen wird, verändert sich die Oberflächenfarbe zu hellblau. Dieses Ausbleichen beweist teilweise Entwässerung des Kristalles.

Die Mikroanalyse gibt folgende Resultate:

$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Mol. Gew. 347.81)

Ber.: C, 20.72; H, 6.96; N, 8.06;  $\text{H}_2\text{O}$ , 31.08; Cu, 18.28. Gef.: C, 21.31; H, 7.02; N, 8.06;  $\text{H}_2\text{O}$ , 31.77; Cu, 18.12%.

Mit Hilfe der Schwebemethode (Benzoläthylen-dibromid Gemisch) ergibt sich ein spezifisches Gewicht von 1.50.

**Gitterkonstante.**—Mittels Rotation- und Weissenberg-Aufnahmen um [100] und [010] mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde die Intensität jeder Reflexion nach der sogenannten "multiple film method" aus vier Filmen im Vergleich zu einer gewöhnlichen Intensitätsskala bestimmt; die Schnittflächeneinheit des gebrauchten Einkristalls ist ungefähr  $0.1 \times 0.2 \text{ mm}$

bei  $(0kl)$ -Reflexionen und ungefähr  $0.8 \times 1.2 \text{ mm}$  bei  $(h0l)$ -Reflexionen. Das Verhältnis der relativen Intensitäten von stärkster zu schwächster Reflexion war ungefähr 1500:1 für  $(0kl)$ -Reflexion und 700:1 für  $(h0l)$ -Reflexion.

Wir nahmen keine Notiz von der Absorption, aber auf die Kompensation des primären Extinktionseffekts wurde der genaue  $g$ -Wert angewandt ( $g = 6.76 \times 10^{-4}$ ), der aus der Formel

$$I_r = I_o / (1 - g I_o)$$

gerechnet wurde, wobei  $I_o$  die beobachtete Intensität und  $I_r$  die reale Intensität zeigt.

Die gesamten unabhängigen Zahlen der Äquator-Reflexionen, welche in der Ausbreitungskugel enthalten sind, sind 182 für [100]-Projektion und 133 für [010]-Projektion, während die beobachteten Zahlen 132 bzw. 125. Für die Bestimmung der Raumgruppe wurden die Auslöschungsgesetze für  $(0kl)$ ,  $(1kl)$  und  $(h0l)$ -Reflexionen benutzt.

Die gefundenen Gitterkonstanten sind wie folgt:

$$a = 5.46 \text{ \AA}, \quad b = 7.71 \text{ \AA}, \quad c = 18.11 \text{ \AA}, \\ \beta = 92^\circ \text{ (Monoklinisches System).}$$

Die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle;  $z = 2$ .

Raumgruppe:  $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$ .

### Strukturbestimmung und Betrachtung

Die Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$  hat ein symmetrisches Zentrum auf dem Anfangspunkt; wenn das Molekül die allgemeine Lage einnimmt, ist die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle vier. Beim Kupfersalz des  $\beta$ -Alanins, beträgt jedoch diese Zahl nur zwei; hierzu muss das Cu-Atom die spezielle Lage in der Elementarzelle, d. h., den Anfangspunkt, einnehmen, und die um das Cu-Atom koordinierten zwei Moleküle des  $\beta$ -Alanins haben daher selbstverständlich eine trans Konfiguration. Unmittelbar darnach wurde eine vorläufige Fouriersynthese um [100] und [010]-Projektionen kalkuliert, wobei die Vorzeichen jeder Reflexion nur mit den Parametern des Cu-Atoms berechneten Strukturfaktoren durchgeführt wurden. Aus den vielen Maxima, die sich in Fourierprojektionen um [100] und [010] zeigen, wurden einige, die gleiche  $z$ -Parameterwerte haben, gewählt und in Hinsicht auf den Valenzwinkel und die interatomaren Abstände wurden einige weitere schnittweise

1) K. Tomita und I. Nitta, diese Zeitschrift, 34, 286 (1961).

2) Die Strukturanalyse von  $\beta$ -Alanin wurde schon ungefähr 1948 von Herrn Dr. M. Katayama durchgeführt, aber bis heute ist dieses Resultat noch nicht veröffentlicht worden.

TABELLE I.

Atomart	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Cu	0.000	0.000	0.000
$C^I_1$	-0.185	-0.025	0.158
$C^I_2$	0.065	-0.118	0.185
$C^I_3$	0.187	-0.228	0.130
$O^I_1$	-0.205	0.005	0.095
$O^I_2$	-0.325	0.005	0.206
$O^I_3$	0.187	0.280	0.040
$O^I_4$	0.450	0.322	0.172
$O^I_5$	-0.258	0.445	0.060
$N^I$	0.278	-0.135	0.058

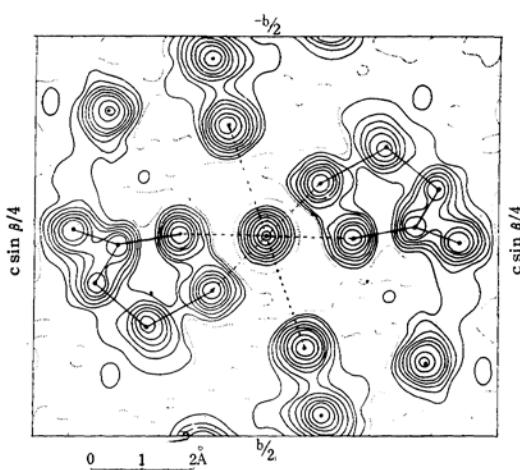


Abb. 1. Elektronendichtheprojektion nach [100].

Das punktierte Niveau der Kurven geht durch  $1e/\text{\AA}^2$  und die Kurven gleicher Elektronendichte liegen um  $1e/\text{\AA}^2$  auseinander, ausser im Kupfermaximum, wo die Äquidistanz  $5e/\text{\AA}^2$  beträgt.

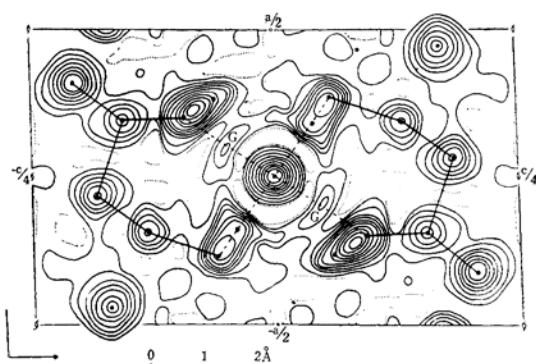
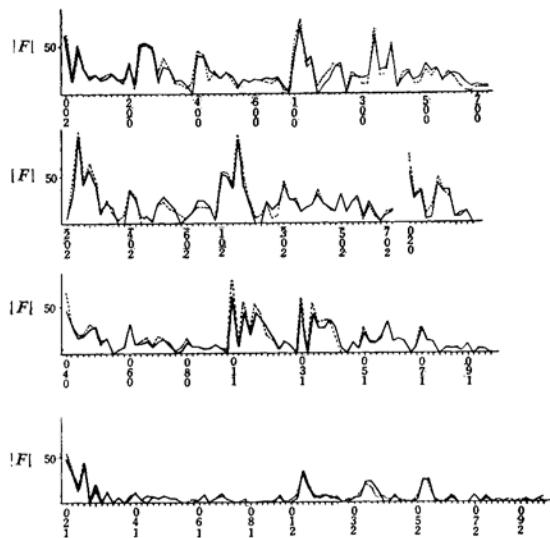


Abb. 2. Elektronendichtheprojektion nach [010].

Das punktierte niedrigste Niveau der Kurven liegt bei  $2e/\text{\AA}^2$  und die Kurven gleicher Elektronendichte liegen um  $1e/\text{\AA}^2$  auseinander, ausser im Kupfermaximum, wo die Äquidistanz  $5e/\text{\AA}^2$  beträgt.

Abb. 3. Graphisches Vergleich der beobachteten und berechneten F-Werte.  
(— :  $|F_0|$ , - - - :  $|F_c|$ )

Fouriersynthesen unternommen. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurde die Atomstreukurve für Cu nach Berghuis et al.<sup>3)</sup> und für C, N und O nach McWeeny<sup>4)</sup> angewandt. In Tabelle I sind die gefundenen Parameterwerte jedes Atoms zusammengestellt. Die letzte Elektronendichtheprojektion nach [100] wird in Abb. 1, und nach [010] in Abb. 2 gezeigt, die ein weiteres Maximum G um das zentrale Cu-Atom vorweist; es scheint, daß dieses letztere Maximum von Abbruch- oder Absorptionseffekt abhängt. In Abb. 3 sind die grafischen Vergleiche der beobachteten und berechneten F-Werte zusammengestellt. Die gefundenen isotropischen Temperaturfaktoren nach [100] und [010] betragen je 3.9 und 2.4, und für die [100]-Projektion wurde ein Zuverlässigkeitssindex  $R$  von 0.19 berechnet und für die [010]-Projektion von 0.22, wobei die Kalkulation über alle Reflexionen in der Ausbreitungskugel durchgeführt wurde.

Aus der schematischen Projektion der Atomschwerpunkte (Abb. 4) kann man auch die interatomaren Abstände und Bindungswinkel ersehen. Wie Abb. 4 deutlich zeigt, haben die um das zentrale Cu-Atom koordinierten vier Atome der zwei  $\beta$ -Alanin Moleküle (d. h.,  $O^I_1$ ,  $O^I_2$ ,  $N^I$  und  $N^{II}$ ) in Beziehung zu dem zentralen Metallatom eine plane trans Konfiguration; um das zentrale Metallatom wurde ein ungefähr planes gleichseitiges Viereck mit  $O^I_1$ ,  $O^I_2$ ,  $N^I$  und  $N^{II}$  gebildet und zwei Sauerstoffatome des Kristallwassermoleküls (d. h.,  $O^I_3$  und

3) J. Berghuis, IJ. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendaal, *Acta Cryst.*, 8, 478 (1955).

4) R. McWeeny, *ibid.*, 4, 513 (1951).

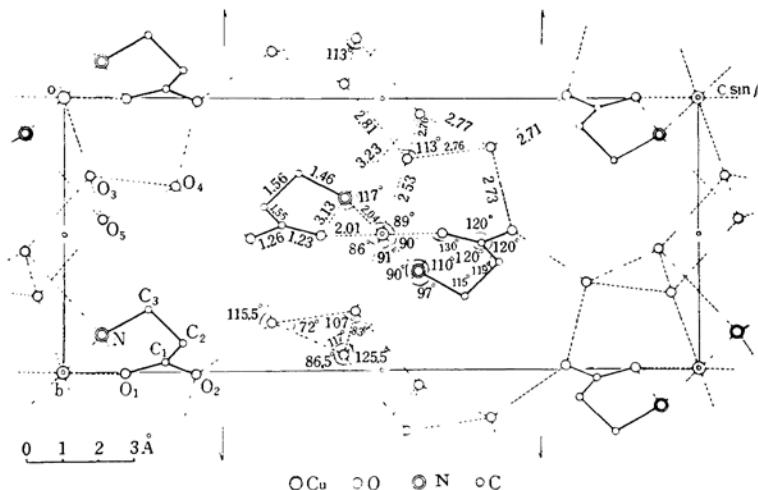


Abb. 4. Schematische Projektion der Atomschwerpunkte nach [100].

TABELLE 2a.

Verbindung	Cu—O	Cu—N	Cu—O (H <sub>2</sub> O)
Cu-Ameisensäure Tetrahydrat <sup>5)</sup>	{2.00 Å 2.01	—	2.36 Å
Cu-Prolin Dihydrat <sup>6)</sup>	2.03	1.99	2.52
Cu-Glycin Monohydrat <sup>11)</sup>	{1.93 1.95	{1.98 1.99	2.39
Cu- $\beta$ -Alanin Hexahydrat	2.01	2.04	2.53

TABELLE 2b.

Verbindung	O—H...O	Typus
Cu-Ameisensäure Tetrahydrat <sup>5)</sup>	{2.82 Å 2.74, 2.78	Wasser-Carboxyl
Cu-Prolin Dihydrat <sup>6)</sup>	2.94, 3.00	Wasser-Carboxyl
Ni-Glycin Dihydrat <sup>7)</sup>	2.72, 2.72	Wasser-Carboxyl
Cu-Glycin Monohydrat <sup>11)</sup>	2.75, 2.84	Wasser-Carboxyl
Cu- $\beta$ -Alanin Hexahydrat	{2.71, 2.73 2.76, 2.76 2.77, 2.81	Wasser-Carboxyl Wasser-Wasser

TABELLE 2c.

Verbindung	N—H...O	Typus
Glycin <sup>8)</sup>	{2.77, 2.85, 2.95, 3.07	Amino-Carboxyl
dl-Alanin <sup>9)</sup>	{2.80, 2.84, 2.88	Amino-Carboxyl
Cu-Prolin Dihydrat <sup>6)</sup>	2.86	Imino-Carboxyl
Ni-Glycin Dihydrat <sup>7)</sup>	2.96, 3.13	Amino-Carboxyl
Cu-Glycin Monohydrat <sup>11)</sup>	{2.97, 3.01 3.01	Amino-Carboxyl Amino-Wasser
Cu- $\beta$ -Alanin Hexahydrat	2.97 3.13 3.23	Amino-Carboxyl Amino-Wasser

$O_3^{11})$  nehmen zur gleichen Zeit die auf- und abgehenden Spitzen eines Oktaeders ein, das um das Cu-Atom gebildet wurde. Mit den übrigen vier Kristallwassermolekülen wurden die verschiedene Bindungen zwischen jedem Komplexmolekül in Form von Wasserstoffbrücken, d. h., N—H...O oder O—H...O, gebracht.

Es ist auch sehr interessant, die molekulare Struktur von  $\beta$ -Alanin selbst zu erkennen; Die NH<sub>2</sub>- und COO-Gruppen des  $\beta$ -Alanin Moleküls haben eine sogenannte gauche Konfiguration in Beziehung zu der  $\alpha$ C— $\beta$ C Bindung. (Der Winkel zwischen der durch C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> und der durch C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und N<sup>1</sup> gebildeten Ebene ergab ungefähr 70°.) Bis heute wurde das Resultat über die Struktur des  $\beta$ -Alanins noch nicht veröffentlicht<sup>2)</sup>, aber wenn das Molekül des  $\beta$ -Alanins im Fall von Komplexbildung die gleiche molekulare Form als im freien Zustand beibehält, kann man daraus schliessen, dass es eine gauche Konfiguration hat.

Zum Schluss wird der Vergleich zwischen den verschiedenen interatomaren Abständen im Kupfersalz des  $\beta$ -Alanins mit denjenigen in anderen begleitenden Substanzen dargestellt (Tabelle 2a, 2b und 2c). Beim Kupfersalz der  $\omega$ -Aminosäuren ist der Cu—O Abstand etwas kürzer als der Cu—N Abstand, während der Cu—O Abstand bei dem Kupfersalze des Proline im Gegenteil etwas länger als der Cu—N Abstand ist. Wie in Tabelle 2b und 2c deutlich gezeigt wird, sind die O—H...O Abstände zwischen Wassermolekül und Car-

6) A. M. Mathieson und H. K. Welsh, *ibid.*, 5, 599 (1952).

7) A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 365 (1945).

8) R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, 11, 654 (1958).

9) J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 949 (1950).

boxylgruppe bei dem Kupfersalz des  $\beta$ -Alanins etwas kürzer als bei dem Kupfersalz des Glycins, aber die ersten N—H $\cdots$ O Abstände sind etwas länger als die letzteren. Damit kann man vermuten, dass bei Kristallbildung des Kupfersalzes des Glycins die O—H $\cdots$ O und N—H $\cdots$ O Wasserstoffbindungen zugleich die grössere Rolle spielen, während bei Kristallbildung von Kupfersalz des  $\beta$ -Alanins grösstenteils nur bei der O—H $\cdots$ O Wasserstoffbindung durchgeführt wird.

**Kristallographische Daten von  
Kupferisoserintrihydrat**



Ber.: C, 16.33; H, 5.02; N, 6.35;  $\text{H}_2\text{O}$ , 24.48; Cu, 28.81. Gef.: C, 16.11; H, 4.92; N, 6.49;  $\text{H}_2\text{O}$ , 21.91; Cu, 28.50%.

Gitterkonstanten:

$$a = 7.06 \text{ \AA}, \quad b = 22.47 \text{ \AA}, \quad c = 15.77 \text{ \AA}, \\ \beta = 109^\circ 43'.$$

Gefundene Dichte:

1.88 g/cc (Schwebemethode).

Die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle:  
 $z = 12$ .

Raumgruppe:  $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$  (Monoklinisch).

Bei dieser Raumgruppe ist die Zahl der Moleküle in jeder Elementarzelle vier, wenn das Molekül die allgemeine Lage einnimmt.

Demnach sind in diesem Kristall drei kristallographisch verschiedene Moleküle, jeder für sich vier, vorhanden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. I. Nitta, danke ich herzlich für wertvolle Anregungen und für seine stete Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Dabei sei auch Herrn Dr. Y. Sasada für seine hilfreichen Ratschläge gedankt.

*Chemisches Institut  
Naturwissenschaftliche Fakultät  
Universität Osaka  
Nakanoshima Osaka*