

尹福军,赵 宏,李树安,等. α -萘乙酸和吡啶构筑的铜(II)配合物的结构及抑菌性质[J]. 江苏农业科学,2014,42(2):278-280.

α -萘乙酸和吡啶构筑的铜(II)配合物的结构及抑菌性质

尹福军^{1,2}, 赵 宏², 李树安¹, 许兴友^{2,3}, 杨绪杰²

(1. 淮海工学院江苏省海洋资源开发研究院,江苏连云港 222005; 2. 南京理工大学化工学院,江苏南京 210094;

3. 淮阴工学院化工学院,江苏淮安 223003)

摘要:利用 α -萘乙酸和吡啶为原料,通过水热合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,采用单晶 X-射线、元素分析和 FT-IR 对其进行了结构表征。结果表明该配合物属于单斜晶系, C2 空间群: $a = 15.690\ 1(16)\ \text{\AA}$, $b = 5.663\ 0(6)\ \text{\AA}$, $c = 17.176\ 9(18)\ \text{\AA}$, $\beta = 115.000(10)^\circ$, $Z = 2$ 。Cu(II) 与 2 个 α -萘乙酸根中的 2 个氧原子、2 个吡啶分子的 2 个氮原子以及 1 个配位水中的氧原子配位,形成扭曲的四方锥空间构型。同时配合物对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金色葡萄球菌具有一定的抑菌活性。

关键词:吡啶; α -萘乙酸; 铜配合物; 抑菌活性

中图分类号: TQ462⁺.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0278-03

随着我国国民经济的发展,吡啶化学品生产及其应用市场都在不断扩大,吡啶本身用在除草剂中的百草枯、毒莠定和菊酯类杀虫剂等方面,在农药、医药、化工领域也是一种很好的中间体。从结构上看,吡啶是一种杂环化合物,能与多种金属离子形成结晶型的配合物。 α -萘乙酸是一种植物生长调节物质,也是一种在生物化学领域应用很广的一元芳香羧酸。利用其作为配体合成的具有生物活性的配合物也有一些报道^[1-7]。本研究采用 α -萘乙酸为有机主配体,引入了吡啶为辅助配体,合成了一个结构新颖的配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,并对其进行了单晶 X-射线、元素分析、红外等结构表征和抑菌活性研究。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

元素分析使用意大利 Carlo-Erba 1106 元素分析仪,红外光谱 ($400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$), Bruker APEXII 单晶衍射仪, YXQ-LS-30511 立式压力蒸汽灭菌锅, SW-CJ-ID 型单人净化工作台, LRH-150 生化培养箱, HZQ-QX 全温振荡器, 保温箱, 牛津杯 (规格 $7.8\ \text{mm} \times 6\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$), 9 cm 培养皿, 微量移液枪, 酒精灯, 镍铬丝接种环, 琼脂条, 1 000 mL 锥形瓶, 电热炉, 超声波清洗器, 电子天平。 α -萘乙酸为市售化学纯, 乙酸镍为市售分析纯, 菌种由淮海工学院海洋学院朱老师提供——A: 大肠杆菌 (*Escherichia coli*), B: 枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*), C: 金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)。

1.2 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成

收稿日期: 2013-06-20

基金项目: 淮海工学院自然科学基金 (编号: Z2012024); 淮海工学院 2013 年大学生实践创新训练计划 (编号: X2013016)。

作者简介: 尹福军 (1975—), 男, 山东潍坊人, 硕士, 实验师, 主要从事功能配合物的合成及性质研究。E-mail: yjf1999@126.com。

称取 0.186 g 的 α -萘乙酸, 加入 1 mg/mL 的吡啶两滴和 NaOH 溶液, 生成相应的钠盐溶液后, 加入 95% 乙醇定容至 15 mL, 将乙酸铜与 α -萘乙酸溶于上述溶液中, 转移入 25 mL 的聚四氟乙烯水热釜, 加热至 $140\ ^\circ\text{C}$, 恒温 3 d 后, 冷却至室温, 过滤, 滤液在 7 d 内长出块状绿色单晶, 进行单晶测试。元素分析, 按 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算, 括号内为计算值: C, 66.75% (66.87%), H, 4.87% (4.91%)。红外光谱的主要吸收峰为 (cm^{-1}): 3 189 (vs, br), 3 154 (w), 2 865 (m), 1 656 (s), 1 540 (w), 1 468 (s), 1 400 (s), 1 356 (s), 1 281 (w), 872 (w), 786 (s), 706 (s), 530.4 (s)。

1.3 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构测定

选取尺寸分别为 $0.30\ \text{mm} \times 0.20\ \text{mm} \times 0.10\ \text{mm}$ 的单晶, 放在 Bruker APEX-II CCD 单晶衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 Mo-K α ($\lambda = 0.710\ 73\ \text{\AA}$), 在 298 (2) K 温度下, 以 φ - ω 扫描方式在 $2.23^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内收集单晶衍射数据。对衍射强度数据分别进行经验吸收校正以及 Lp 校正。用直接解析方法对晶体结构进行解析。对所有的非氢原子坐标和它们的热参数都实行全矩阵最小二乘法修正。所有计算工作都使用 SHELXL-97 程序完成^[8]。

2 结果与分析

2.1 配合物的红外光谱分析

本试验采用 KBr 压片法测定了配合物的红外光谱 ($400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$), 游离的 α -萘乙酸配体的特征吸收峰 $\nu\text{O}-\text{H}(\text{COOH}, 3\ 058\ \text{cm}^{-1})$, $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH}, 1\ 693\ \text{cm}^{-1})$, $\delta\text{O}-\text{H}(\text{COOH}, 933\ \text{cm}^{-1})$ 均消失, 出现 $-\text{COO}-$ 反对称 ($\nu-\text{as}$) $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ 和对称 (νs) 伸缩振动吸收峰 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ (表 1), 说明羧基参与了配位。而在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 没有吸收带, 说明羧酸配体反应后是完全脱去了质子, 红外分析结果与单晶测试结果是一致的^[9]。

2.2 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体结构

配合物晶体学数据见表 1。由表 1 可见, 配合物不对称

表 1 配合物的晶体学数据

项目	测定值	项目	测定值
分子式	C ₃₄ H ₃₀ Cu ₁ N ₂ O ₅	晶体颜色	绿色
分子量	610.14	密度(g/cm ³)	1.465
晶系	单斜晶体	晶体尺寸(mm)	0.30 × 0.20 × 0.10
空间群	C2	θ 角范围(°)	2.60 ~ 25.01
a(Å)	15.690 1(16)	单胞中电子数目	634
b(Å)	5.663 0(6)	对于可观测衍射点的 S 值	1.155
c(Å)	17.176 9(18)	收集的衍射点数目	11 840
α(°)	90	独立衍射点数目	2 247
β(°)	115.000(10)	精修参数数目	192
γ(°)	90	R, wR(强度大于 2σ 的衍射数据)	0.116 1, 0.303 4
V(nm ³)	1 383.2(2)	R, wR(所有衍射数据)	0.137 1, 0.321 3
Z 值	2	最大差异峰和穴	2.447, -1.220
收集温度(K)	298(2)		

单元有半个铜原子、1 个 α-萘乙酸根、1 个吡啶分子,还有 1 个配位水分子。中心铜原子形成一个五配位四方锥的空间构型(图 1)。配合物的部分键角见表 2。四方锥的底面由来自 α-萘乙酸根的 2 个氧原子 O1、O1A(对称操作码: -x+1, y, -z+1), 2 个来自吡啶分子的 N1、N1A(对称操作码: -x+1, y, -z+1) 组成,四方锥的顶点由配位水中的 O3 原子占据。铜原子偏离底面距离 0.115 4 Å, N1、O1、Cu1 原子组成的平面 1 与 N1A、O1A、Cu1 原子组成的平面 2 所形成的二面角为 5.527(711)°, 这表明 N1、O1、N1A、O1A 近似在同一个平面上。Cu(1)—O(1)键长为 1.937(8) Å, Cu(1)—N(1)的键长

为 2.002(10) Å, Cu(1)—O(3)的键长为 2.168(15) Å, Cu(1)—O(3)的键长明显大于 Cu(1)—O(1)的键长,这是由于姜-泰勒效应(Jahn-Teller effect)的影响。O(1)—Cu(1)—N(1)的键角为 89.3(4)°, O(1)—Cu(1)—O(3)的键角为 92.0(5)°, N(1)—Cu(1)—O(3)的键角为 94.7(5)°。

相邻的独立单核分子通过 O3—H3...O2 氢键(表 3)彼此连接形成了一个一维超分子链状结构(图 2)。O3—H3...O2 氢键键长(O2...H3 and H3...O2)为 1.77 Å、2.611(12) Å, 键角为 173.6°, 在一维链中, 相邻独立分子中 Cu...Cu 距离是 5.663 0(16) Å。

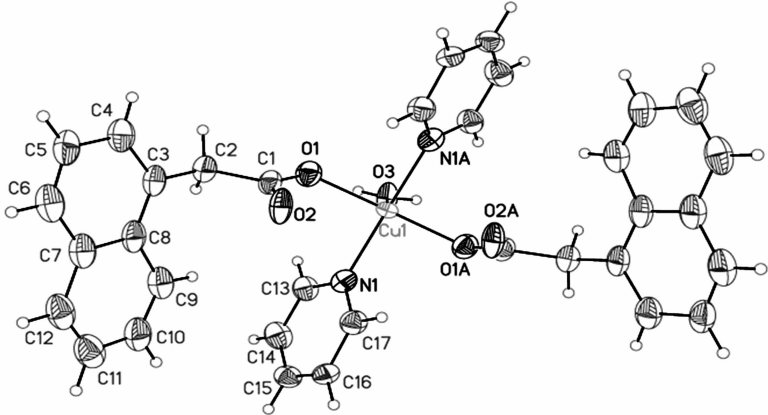


图 1 中心原子Cu(Ⅱ)的配位

表 2 配合物的部分键长和键角

键名	键长(Å)	键角	度数(°)
Cu(1)—O(1)	1.937(8)	O(1)—Cu(1)—O(1)#1	176.1(11)
Cu(1)—O(1)#1	1.937(8)	O(1)—Cu(1)—N(1)#1	90.4(4)
Cu(1)—N(1)#1	2.002(10)	O(1)#1—Cu(1)—N(1)#1	89.3(4)
Cu(1)—N(1)	2.002(10)	O(1)—Cu(1)—N(1)	89.3(4)
Cu(1)—O(3)	2.168(15)	O(1)#1—Cu(1)—N(1)	90.4(4)
N(1)—C(17)	1.31(2)	N(1)#1—Cu(1)—N(1)	170.6(9)
N(1)—C(13)	1.32(2)	O(1)—Cu(1)—O(3)	92.0(5)
		O(1)#1—Cu(1)—O(3)	92.0(5)
		N(1)#1—Cu(1)—O(3)	94.7(5)
		N(1)—Cu(1)—O(3)	94.7(5)
		C(17)—N(1)—C(13)	117.4(13)
		C(17)—N(1)—Cu(1)	121.9(11)
		C(13)—N(1)—Cu(1)	120.7(11)

注:对称操作#1: x, -1+y, z。

表 3 吡啶配合物的氢键键长和键角

氢键	d(D—H) (nm)	d(H···A) (nm)	d(D···A) (nm)	<(DHA) (°)
O1W—H1#1···O4	0.85	1.77	2.611(12)	173.6

注:对称操作#1: $x, -1 + y, z_0$ 。

2.3 配合物的抑菌活性

根据《消毒技术规范》中对抑菌作用的判断^[10]:抑菌圈

直径大于 20 mm 表示具有强抑菌效果,抑菌圈在 10 ~ 20 mm 为中等抑菌,抑菌圈小于 10 mm 为弱抑菌。试验结果(表 4)表明,溶剂 DMF 对受试菌种没有抑制作用;配合物对 3 种菌种都具有一定的抑制作用,在供试的浓度范围内,由于配合物浓度的增加,抑菌圈直径也在增大,抑菌活性也同时增强;配合物对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌抑制作用的大小为:枯草芽孢杆菌 > 金黄色葡萄球菌 > 大肠杆菌,说明该配合物对不同菌种的抑制能力不同。

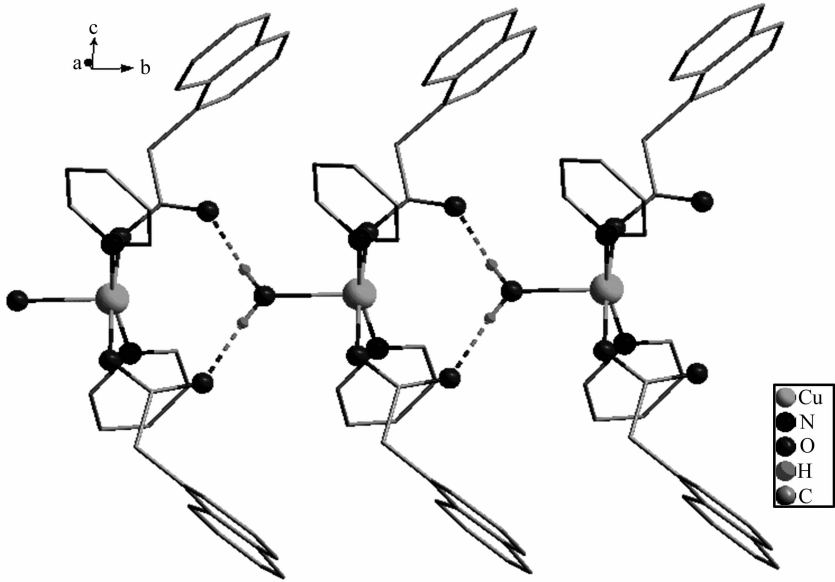


图2 由N—H—O—C氢键延[001]面形成的一维链状结构

表 4 配合物的抑菌圈直径

名称	浓度 (mg/mL)	抑菌圈直径(mm)		
		大肠杆菌	枯草芽孢杆菌	金黄色葡萄球菌
配合物	1	12.5	14.3	13.0
	0.5	12.0	13.4	12.2
	0.1	11.6	13.0	11.5
	0.05	10.6	12.3	11.0
	0.01	10.3	11.5	10.5
溶剂 DMF		8.1	8.3	7.9

参考文献:

[1] Yin F J, Zhao H, Hu X L. Hydrothermal synthesis, crystal structures and thermal properties of two novel coordination polymers constructed from α -naphthylacetic acid[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2010, 40: 535-540.

[2] Yin F J, Zhao H, Hu X L. A novel cobalt(II) dinuclear complex constructed from α -naphthylacetic acid; hydrothermal synthesis, crystal structure, and thermal properties[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2010, 40: 606-612.

[3] Yin F J, Han L J, Yang S P, et al. Bis(2-methyl-1H-imidazole-

$\kappa N3$)bis[2-(naphthalen-2-yl)acetato- κO] copper(II) [J]. Acta Crystallogr. Sect. E, 2011, 67: 1772.

[4] Yin F J, Han L J, Yang S P, et al. Bis(1-methyl-1H-imidazole- $\kappa N3$)bis[2-(naphthalen-1-yl)acetato- κO] copper(II) monohydrate [J]. Acta Crystallogr., Sect. E, 2011, 67: 1821.

[5] Liu Y F, Xu X Y, Xin H T. Synthesis, crystal structure and bovine serum albumin interaction studies of a binuclear copper(II) complex with naphthylacetic acid [J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2009, 39: 400-405.

[6] 唐定兴, 冯丽霞, 张小全. 锌与邻菲咯啉和 α -萘乙酸配合物的合成、结构和抗菌活性 [J]. 无机化学学报, 2006, 22(10): 1891-1894.

[7] Liu Y F, Xia H T, Yang S P, et al. Bis(1-naphthylacetato-2O, O)(1,10-phenanthroline-2N, N) zinc(II) [J]. Acta Crystallogr., Sect. E, 2006, 62: 2753.

[8] Sheldrick M G. SHELX-97, program for the solution and refinement of crystal structures [Z], 1997.

[9] 王则民, 曹锦荣, 朱福森. 稀土萘乙酸邻菲绕啉三元配合物的合成和表征 [J]. 应用化学, 1993, 10(4): 30-34.

[10] 刘基植. 微生物学和微生物学检验 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1987.