



锌与邻菲咯啉和 α -萘乙酸配合物的合成、结构和抗菌活性

唐定兴* 冯丽霞 张小全
(安徽工程科技学院生物化学工程系, 芜湖 241000)

关键词: 锌配合物; 邻菲咯啉; α -萘乙酸; 晶体结构; 抗菌活性

中图分类号: O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1891-04

Synthesis, Structure and Antibacterial Activity of the Complex of Zinc with Phenanthroline and Naphthylacetate

TANG Ding-Xing* FENG Li-Xia ZHANG Xiao-Quan

(Department of Biochemical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000)

Abstract: The complex with the molecular formula of $\text{Zn}(\text{Phen})(\text{NAA})_2$ was synthesized by the reaction of ZnSO_4 , naphthylacetic acid and phenanthroline in ethanol-water solution at about $\text{pH} \approx 7$. It was characterized by elemental analysis, IR spectrum and X-ray single crystal diffraction. The antibacterial activity on *E. Coli*, *S. Aureus* and *B. Subtilis* were also been studied. The crystal of the complex belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$, $a=1.3002$ nm, $b=1.3064$ nm, $c=1.7144$ nm, $\alpha=89.41^\circ$, $\beta=77.06^\circ$, $\gamma=86.70^\circ$, $V=2.8335(2)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.444$ g·cm⁻³, $M_r=615.96$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.912$ mm⁻¹, the final $R=0.0398$ and $wR=0.1034$ [$I>2\sigma(I)$], $F(000)=1272$. An asymmetry unit is composed of two independent molecules of $\text{Zn}(\text{Phen})(\text{NAA})_2$ with different bond length and bond angles. There exist two kinds of face to face π - π stacking interactions. The complex has a good effect against *E. Coli*. CCDC: 619222.

Key words: zinc(II) complex; phenanthroline; naphthaleneacetic acid; crystal structure; antibacterial activity

近年来合成具有光、电、磁及抗菌活性的过渡金属配合物得到了广泛关注^[1-6]。 α -萘乙酸具有生物活性, 以它为配体合成具有生物活性的配合物已有不少报道^[7-10], 但晶体结构的研究报道较少^[11], 我们研究了未见报导的三元配合物 $\text{Zn}(\text{Phen})(\text{NAA})_2$ 的合成、结构及抗菌活性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有试剂均为分析纯。锌由容量法分析, C, H, N 含量用 PE2400 元素分析仪分析; 红外光谱 (400~

4000 cm⁻¹) 采用 KBr 压片后在 FTS-40 红外光谱仪上测得; 晶体结构测定在德国 Bruker APEX2 CCD 单晶衍射仪上完成。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol 邻菲咯啉和 2 mmol α -萘乙酸溶解在 30 mL 体积比为 1:1 的乙醇-水溶液中, 以 10% NaOH 调节 pH 到 7 左右。在 50 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 1 h。在室温下静置一周后得到块状晶体, 产率约 60%。元素分析结果(% , 括号内为理论值): Zn 10.62(10.78), C 70.19(70.31), H 4.25(4.10), N 4.55(4.41), 与最简式 $\text{ZnC}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ 吻合。在水溶液中

收稿日期: 2006-04-27。收修改稿日期: 2006-08-11。

国家自然科学基金资助项目(No.50574001)。

*通讯联系人。E-mail: tangdin7382_cn@sina.com.cn

第一作者: 唐定兴, 男, 42 岁, 教授, 研究方向: 配位化学与热分析动力学。

的摩尔电导($3.339 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}$)表明配合物在水溶液中为非电解质。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

α -萘乙酸的 $\nu(\text{O-H})$ 带在配合物中消失。 $1\,584 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 归属为配位的邻菲咯啉 $\nu(\text{C=N})$, $1\,512 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 归属为配合物中 α -萘乙酸根的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $1\,404 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 归属为配合物的 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 。 $\Delta\nu=98 \text{ cm}^{-1}$ 小于 α -萘乙酸钠的 163 cm^{-1} , 表明 α -萘乙酸根以双齿螯合配位。

2.2 晶体结构分析

取一 $0.36 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm} \times 0.28 \text{ mm}$ 的单晶在德国 Bruker APEX2 CCD 单晶衍射仪上进行单晶衍射数据收集, 使用经石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$), 温度为 $291(2) \text{ K}$, 在 $2.43^\circ \leq \theta \leq$

26.00° 范围内, 收集 22 503 个衍射点, 其中独立衍射点 11 033($R_{\text{int}}=0.014\,5$) 个, $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 8 564 个。使用 APEX2 程序(Bruker, 2004)进行数据收集与晶胞参数精修; 用 SAINT 程序(Bruker, 2004)进行数据还原; 用 SHELXS-97 程序(Sheldrick, 1997)以直接法进行结构解析, 从差值 Fourier 电子密度图求得其余全部非氢原子坐标; 用 SHELXL-97 程序(Sheldrick, 1997)对全部非氢原子及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修。最终残差因子分别为 $R=0.039\,8$, $wR=0.103\,4$ [对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点], $R=0.054\,5$, $wR=0.109\,3$ (对所有衍射点), 权重方案 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.053\,3P)^2+0.880\,6P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。配合物的晶体学数据、主要键长与键角分别列于表 1 和表 2, 配合物的结构如图 1 所示。

CCDC:619222。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.912
Formula weight	615.96	$F(000)$	1 272
Temperature / K	291(2)	Crystal size / mm	$0.36 \times 0.35 \times 0.28$
Wavelength / nm	0.071 073	θ range for data collection / $^\circ$	2.43 to 26.00
Crystal system	Triclinic	Limiting indices	$-16 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 20$
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected / unique	22 503 / 11 033 ($R_{\text{int}}=0.014\,5$)
a / nm	1.300 2(1)	Completeness (θ to 27.5°) / %	99.2
b / nm	1.306 4(1)	Max. and min. transmission / mm^{-1}	0.786 9 and 0.732 5
c / nm	1.714 4(1)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
α / $^\circ$	89.41(1)	Data / restraints / parameters	11 033 / 552 / 775
β / $^\circ$	77.06(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.068
γ / $^\circ$	86.70(1)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R=0.039\,8, wR=0.103\,4$
Volume / nm^3	2.833 5(2)	R indices (all data)	$R=0.054\,5, wR=0.109\,3$
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	627 and -495
Calculated density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.444		

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

Zn(1)-O(1)	0.206 08(17)	Zn(2)-O(5)	0.205 97(16)	N(1)-C(1)	0.132 5(4)
Zn(1)-O(2)	0.226 38(17)	Zn(2)-O(6)	0.226 48(17)	N(1)-C(12)	0.135 4(3)
Zn(1)-O(3)	0.206 1(2)	Zn(2)-O(7)	0.199 3(2)	N(2)-C(10)	0.132 4(3)
Zn(1)-O(4)	0.233 0(2)	Zn(2)-O(8)	0.252 1(3)	N(2)-C(11)	0.135 7(3)
Zn(1)-N(1)	0.213 0(2)	Zn(2)-N(3)	0.210 9(2)	N(3)-C(37)	0.132 8(3)
Zn(1)-N(2)	0.211 7(2)	Zn(2)-N(4)	0.211 3(2)	N(3)-C(48)	0.135 3(3)
O(1)-C(24)	0.126 1(3)	O(5)-C(60)	0.125 7(3)	N(4)-C(46)	0.132 6(3)
O(2)-C(24)	0.124 7(3)	O(6)-C(60)	0.125 3(3)	N(4)-C(47)	0.135 6(3)
O(3)-C(36)	0.125 1(4)	O(7)-C(72)	0.126 4(4)		
O(4)-C(36)	0.123 4(4)	O(8)-C(72)	0.122 5(4)		

续表 2

O(1)-Zn(1)-O(2)	60.35(6)	O(3)-Zn(1)-O(2)	96.40(8)	N(3)-Zn(2)-O(6)	89.36(8)
O(3)-Zn(1)-O(4)	59.04(9)	O(5)-Zn(2)-O(6)	60.41(6)	O(7)-Zn(2)-O(6)	94.60(8)
N(1)-Zn(1)-N(2)	78.76(8)	O(7)-Zn(2)-O(8)	56.63(9)	O(1)-C(24)-O(2)	120.8(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)	99.35(7)	N(3)-Zn(2)-N(4)	79.16(8)	O(3)-C(36)-O(4)	122.2(3)
O(3)-Zn(1)-N(2)	104.01(8)	O(5)-Zn(2)-N(3)	99.98(7)	O(5)-C(60)-O(6)	120.9(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)	103.42(7)	O(7)-Zn(2)-N(3)	113.44(9)	O(7)-C(72)-O(8)	123.4(3)
O(3)-Zn(1)-N(1)	102.71(8)	O(5)-Zn(2)-N(4)	103.76(7)		
N(1)-Zn(1)-O(4)	89.70(9)	O(7)-Zn(2)-N(4)	106.33(8)		

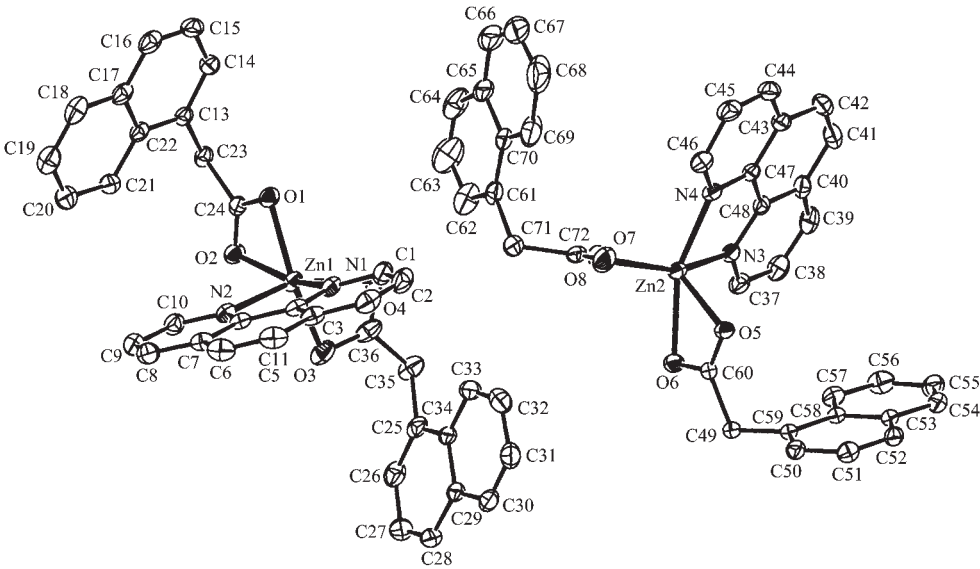


图 1 配合物的结构

Fig.1 Structure of the complex

每一不对称单元由 2 个具有不同键长和键角的 $\text{Zn}(\text{Phen})(\text{NAA})_2$ 分子构成, 锌原子为六配位并具有扭曲的八面体构型, 配位原子为邻菲咯啉的 2 个氮原子和 2 个 α -萘乙酸根的 4 个羧基氧原子。Zn-N 键长在 0.210 9 (2)~0.211 7 (2) nm 间, Zn-O 键长在 0.199 4(2)~0.252 1(3) nm 间, 但 2 个分子明显具有不同的键长和键角。而在其类似物 $\text{Cu}_2(\text{NAA})_4(\text{DMF})_2$ 中, 每个 NAA 均以 2 个羧基氧与 2 个不同的铜原子连接形成以羧基桥联的双核配合物^[11]。

在晶体中, 存在两种面-面 π - π 相互作用。一种是邻菲咯啉环与萘环间, 面中心间的距离为 0.369 0 nm, 夹角 10.8°; 另一种为互相平行的邻菲咯啉环与邻菲咯啉环间, 面中心间的距离为 0.381 6 nm。

2.3 抗菌活性^[12]

牛肉膏蛋白琼脂培养基、实验器皿和 ϕ 8 mm 的滤纸均在 121 $^{\circ}\text{C}$ 灭菌 30 min。将融化并冷却至 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右的培养基, 按无菌操作法倒入 3 组培养皿

中使冷凝成平板, 冷却后分别接种大肠杆菌 (*E. Coli*), 金黄色葡萄球菌 (*S. Aureus*), 枯草杆菌 (*B. Subtilis*)。

将灭菌滤纸片浸入一定浓度的配合物溶液, 滤纸片平铺在含菌培养基上, 在 37 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 24 h, 取出量得抑菌环直径, 结果如表 3。结果表明配合物的抗菌谱较窄, 对大肠杆菌有较好的抗菌效果, 而对金色葡萄球菌和枯草杆菌没有抗菌性能。由于配合物在水溶液中为非电解质并且仅对大肠杆菌具有抗菌活性, 不同于一般过渡金属离子的广谱抗菌性能, 因此抗菌活性应来源于配合物本身而不是解离后的金属离子。

表 3 抗菌环直径

Table 3 Diameter of antibacterial active ring (mm)				
Concentration	15 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	7.5 g·L ⁻¹	5 g·L ⁻¹
<i>E. Coli</i>	14	10	10	—
<i>S. Aureus</i>	—	—	—	—
<i>B. Subtilis</i>	—	—	—	—

参考文献:

- [1] Shuji Emori, Tadataka Sasaki. *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, **2001**, **2**(4):514~517
- [2] Alex Wai-Hing Lam, Wong Wing-Tak, Gao Song, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:149~163
- [3] Svetlana G B, Stanislav T, Malinovskii U, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:2841~2849
- [4] YANG Li-Min(杨丽敏), WENG Shi-Fu(翁诗甫), ZHANG Fei(张 菲), et al. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi(Spectro. and Spec. Anal.)*, **2000**, **20**(5):727~729
- [5] JING Zhi-Hong(景志红), LI Yan-Tuan(李延团), LIAO Dai-Zheng(廖代正). *Yingyong Huaxue(Chin. J. Applied Chem.)*, **2001**, **18**(2):100~103
- [6] REN Hui-Juan(任慧娟), HONG Guang-Yan(洪广言), SONG Xin-Yuan(宋心远). *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chin. Rare Earth Soc.)*, **2005**, **23**(1):125~128
- [7] TANG Ding-Xing(唐定兴), ZHANG De(张 德), ZHAO Hu(赵 虎). *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chem. Res. and Appl.)*, **2000**, **12**(3):334~336
- [8] ZHANG Ai-Ping(张爱萍), YANG Pin(杨 频), WANG Yue-Kui(王越奎). *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chem. Res. and Appl.)*, **1997**, **9**(1):57~59
- [9] WANG Ze-Min(王则民), CAO Jin-Rong(曹锦荣), ZHU Fu-Sen(朱福森). *Yingyong Huaxue(Chin. J. Applied Chem.)*, **1993**, **10**(4):30~34
- [10] WANG Ze-Min(王则民), ZHU Fu-Sen(朱福森), CAO Jin-Rong(曹锦荣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1992**, **18**(3):343~345
- [11] JIANG Ya-Qi(蒋亚琪), YU Xiu-Fen(余秀芬). *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struc. Chem.)*, **1992**, **11**(4):261~264
- [12] SHEN Ping(沈 萍), FANG Xiu-Rong(范秀容), LI Guang-Wu(李广武). *Microbiological Experiment, 3rd Edition*(微生物学实验, 第三版). Beijing: Higher Education Press, **1999**. 100