

肉桂醛水杨酰肼 Ni(II)配合物的合成、晶体结构、抑菌活性及电化学性质

王明明¹ 谢阿贵¹ 王 慧¹ 陈 浩¹ 林志东² 瞿 阳^{*1}

(¹ 华中农业大学理学院应用化学系, 武汉 430070)

(² 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

关键词: 水杨酰肼; 晶体结构; 循环伏安; 抑菌活性

中图分类号: O614.81³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0942-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Ni(II) Complex with Cinnamaldehyde Salicylhydrazone

WANG Ming-Ming¹ XIE A-Gui¹ WANG Hui¹ CHEN Hao¹ LIN Zhi-Dong² QU Yang^{*1}

(¹ Department of Applied Chemistry, College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

(² School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: A ligand cinnamaldehyde salicylhydrazone(C₁₆H₁₄N₂O₂, HL) and its Ni(II) complex, [NiL₂(DMF)₂]·(DMF)₂ have been synthesized and its ingredients, structure and Electrochemical Properties were characterized by the element analysis, IR spectrum, X-ray single crystal diffraction structural analysis and cyclic voltammetry, respectively. The complex crystallizes in monoclinic, space group *P2₁/n* with cell parameter *a*=11.160 1(12) nm, *b*=18.919(2) nm, *c*=11.997 4(13) nm, *β*=115.694(2)°, and *V*=2 282.7(4) nm³, *Z*=2, *D_c*=1.289 g·cm⁻³. The crystal structure reveals that the center nickel(II) cation is bonded to two ligands and two solvent DMF molecules to form an octahedral coordination geometry. The bioactivity test shows that the Ni(II) complex of cinnamaldehyde salicylhydrazone has selective antibacterial property against *S. Aureus* and *B. Subtilis*. CCDC: 722241.

Key words: salicylhydrazone; crystal structure; cyclic voltammetry; antibacterial activity

作为 Schiff 碱一大类的肼及其配合物, 因其分子结构中存在 Schiff 碱基团和酰胺基团, 具有较强的配位能力, 常作为分析试剂和金属萃取剂^[1-3], 也用作多种酶的抑制剂, 在消炎、杀菌、抗肿瘤等方面有广泛的应用^[4], 同时具有独特的抗结核病菌的药理活性^[5]。此外, 酰肼化合物还具有优良的非线性光学性质^[6], 可用于有机光学非线性材料。国外新农药研究报道了各种苯肼作为小麦叶锈病的铲除剂, 噻菌肼用于防治水稻的稻尾孢、稻长蠕孢和稻梨孢等

病菌^[7]的研究; 国内亦有关于噻嗪酮酰肼生物活性的研究^[8]。深入研究酰肼类及其配合物的结构和抑菌活性具有重要的理论和实际意义。肉桂醛是一种广泛应用食品添加剂, 能抑制霉菌生长, 抗菌作用力强, 可有效地杀灭细菌、大肠杆菌和真菌, 考虑到肉桂醛的无毒抗菌性, 本文选用肉桂醛和水杨酰肼反应, 合成肉桂醛水杨酰肼化合物, 并合成了肉桂醛水杨酰肼与 Ni(II) 的配合物, 在 DMF 溶剂中培养出其单晶体。采用 IR、元素分析、X-射线单晶衍射

收稿日期: 2008-08-25。收修改稿日期: 2009-03-10。

国家自然科学基金资助项目(No.2070201)。

*通讯联系人。E-mail: doctor-qu@126.com

第一作者: 王明明, 男, 21 岁, 研究方向: 配位化学。

结构分析和循环伏安法分析表征了配合物结构、组成、波谱特性及其电化学性质。并用滤纸片法测定了配合物对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌、肺炎双球菌等细菌的抑菌性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WRS-1 型熔点仪测定配体熔点;在 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪上用 KBr 压片法测定配体及配合物的红外光谱;配合物的循环伏安曲线在 CHI660B (上海辰华)电化学工作站上测定;单晶结构由 Bruker Smart-1000 型 X-射线单晶衍射仪测定,C、N、H 元素

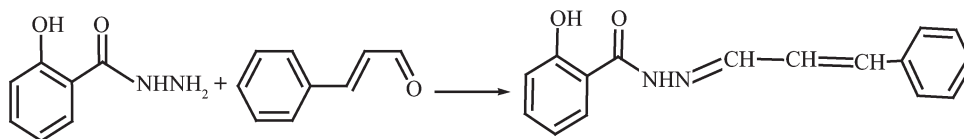
分析由 Elementar Vario EL 元素分析仪测定。

实验中使用的所有的化学试剂与溶剂均为分析纯试剂,未经处理直接使用。

1.2 原料及配体的合成

水杨酰肼按文献^[9,10]合成。

配体肉桂醛缩水杨酰肼席夫碱 HL 的合成参考文献^[11],将 3.04 g(20 mmol)水杨酰肼加入到 30 mL 无水乙醇中,加热保持微沸,然后缓慢加入肉桂醛 2.64 g(20 mmol)反应 6~8 h,生成浅黄色沉淀,经抽滤得到淡黄色粗产品。粗产品用乙醇重结晶 2~3 次,得到白色晶体,熔点:279~280 °C,产率:78.5%。产品通过红外光谱进行鉴定,与文献一致。



1.3 配合物的合成

将 13.3 mg(0.05 mmol)肉桂醛水杨酰肼和 10.95 mg(0.05 mmol)Ni(Ac)₂·4H₂O 溶于 16 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,装入聚四氟乙烯反应釜中,在 130 °C 恒温 10 h,程序降温至室温。过滤所得溶液在室温下放置,约 2 周后,析出有规则的四边形块状深绿色晶体。配合物元素分析结果,实验值(%):C 59.88;H 6.42;N12.57, 配合物 C₄₄H₅₂N₈NiO₈ 的理论值 (%):C 60.08;H 5.96;N 12.74。

1.4 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm×0.16 mm×0.14 mm 的单晶,使用 Bruker Smart-1000 型衍射仪进行单晶衍射实验,用 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)在 294(2) K,

在 $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内利用 ω - 2θ 扫描方式,共收集 16 261 个衍射点,其中 4 023 个为独立衍射,经 Lp 因子校正和半经验吸收校正后得到 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观察衍射 3 274 个。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[12]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[12],用最小二乘法对非氢原子坐标及各向异性温度因子进行修正。氢原子由理论计算所得。最终偏离因子为 $R_1=0.060\ 5$, $wR_2=0.177\ 3$, ($w=1/[s^2F_o^2+(0.129\ 8P)^2+0.070\ 5P]$), 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.153$, $(\Delta\rho)_{\max}=0.964\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\min}=-0.519\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 配合物晶体学数据列于表 1。

CCDC:722241。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title complex

Empirical formula	C ₄₄ H ₅₂ N ₈ NiO ₈	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.286
Formula weight	883.68	Z	2
Temperature / K	294(2)	μ / mm^{-1}	0.484
Wavelength/ nm	0.710 73	$F(000)$	936
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	16 261
Space group	$P2_1/n$	Independent reflections	4 023
a / nm	11.160 1(12)	Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	3 274
b / nm	18.919(2)	Final GooF	1.152
c / nm	11.997 4(13)	R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.059 4, 0.183 6
$\beta / (^\circ)$	115.694(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.069 1, 0.195 1
V / nm^3	2 282.7(4)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	0.964, -0.519

1.5 配体 HL 及其镍配合物 $[\text{NiL}_2(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})_2$ 的抑菌实验

抑菌实验采用滤纸片法^[13], 试验菌株为金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*)、大肠杆菌(*E. Coli*)、枯草杆菌(*B. Subtilis*)、汉逊酵母(*Hansenula H. et. p. Sydew*)和肺炎双球菌(*Diplococcus pneumoniae*), 药液浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 DMF 溶液。用无菌接种环取经过卵育 16~18 h 的新鲜菌液, 用密划线法分别接种在营养琼脂培养基为 6 mm 厚的培养皿上, 将直径为 9 mm 的消毒滤纸片放入药液内浸泡 12 h 后, 取出放入培养皿, 在 37°C 培养箱中培养 24 h 后观察结果。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配体 HL 在 1649 cm^{-1} (强)和 1626 cm^{-1} (强)处的吸收峰分别指认为 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^[14,15]。在配合物中,

$\nu(\text{C}=\text{N})$ 的吸收峰向高波数方向移动 28 cm^{-1} 至 1654 cm^{-1} , 因配体 HL 是共轭程度较高的烯醇式, 形成配合物后, 金属镍离子与配体上 $\text{C}=\text{N}$ 的氮原子配位, 削弱了原来的 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ 共轭作用, 从而使 $\text{C}=\text{N}$ 振动加强, 吸收峰蓝移。此外, 配体于 1649 cm^{-1} 处的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰在生成配合物后蓝移至 1679 cm^{-1} 出现, $\Delta\nu$ 为 30 cm^{-1} 左右, 这可能是因为形成配合物使 $\text{C}=\text{O}$ 上的电子云密度加大, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 键力常数变大。配体 HL 在 1237 cm^{-1} 的吸收峰为酚氧-Ph-O 的伸缩振动^[16], 形成配合物后, 配体形成负离子, -Ph-O 键强增加, 振动峰蓝移至 1258 cm^{-1} ; 酚氧原子的这种去质子化行为也可以从配体形成配合物后, 3031 cm^{-1} 处 PhO-H 的伸缩振动峰消失得以辅证^[17]。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2。

表 2 标题配合物的主要键长与键角

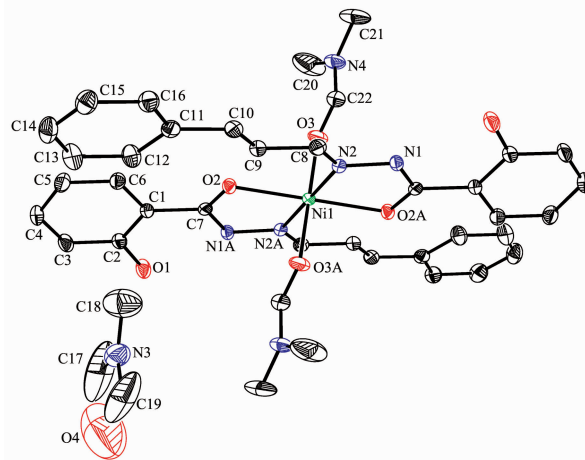
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the title complex

Ni(1)-O(2)	2.036 1(19)	Ni(1)-O(2A)	2.036 1(19)	Ni(1)-O(3A)	2.089(2)
Ni(1)-O(3)	2.08 9(2)	Ni(1)-N(2)	2.094(3)	Ni(1)-N(2A)	2.094(3)
O(2)-Ni(1)-O(2A)	180.0	O(2)-Ni(1)-O(3)	90.30(9)	O(2)-Ni(1)-O(3A)	89.70(9)
O(2A)-Ni(1)-O(3)	89.70(9)	O(2A)-Ni(1)-O(3A)	90.30(9)	O(3)-Ni(1)-O(3A)	180.0
O(2)-Ni(1)-N(2)	101.87(8)	O(2A)-Ni(1)-N(2)	78.16(8)	O(2)-Ni(1)-N(2A)	78.13(8)
O(2A)-Ni(1)-N(2A)	101.87(8)	O(3)-Ni(1)-N(2)	92.81(10)	O(3)-Ni(1)-N(2A)	87.14(9)
O(3A)-Ni(1)-N(2)	87.13(9)	O(3A)-Ni(1)-N(2A)	92.86(10)	N(2)-Ni(1)-N(2A)	180.0
C(7)-O(2)-Ni(1)	111.51(17)	N(1)-N(2)-Ni(1)	111.20(17)	C(22)-O(3)-Ni(1)	128.8(2)

Symmetry codes: A: $-x+2, -y, -z+1$.

配合物 $[\text{NiL}_2(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})_2$ 的晶体结构如图 1 所示。标题配合物是电中性配合物。其分子式中包含 1 个 Ni^{2+} 、2 个肉桂醛水杨酰脲配体 L、4 个 DMF 分子, 其中 2 个 DMF 分子参与配位。配合物的分子式中的中心原子是 Ni(II), 配位数为 6。Ni(II) 与肉桂醛水杨酰脲的亚胺氮原子、酰氧原子及 2 个 DMF 溶剂的氧原子配位, 其主要键长和键角列于表 2。从图 1 可以看出, 中心金属 Ni(II) 的配位几何构型为稍微畸变的八面体, O2、O2A、O3A、O3 组成赤道平面, 赤道平面上的 4 个氧原子与中心 Ni 完全共面, 来自 2 个不同肉桂醛水杨酰脲配体上的亚胺氮原子 N2、N2A 分别占据轴向位置。Ni-O 键长介于 $2.0356(19) \sim 2.088(2) \text{ nm}$ 之间, Ni-N 键长为 $2.093(3) \text{ nm}$, 与文献^[18]的 Ni-O(酰氧)键长和 Ni-N(亚胺氮)键长基本相同; 八面体对角线上的原子与金属中心所成键即

轴向键的键角均为 180.0° 。N2、C8、C9、C10 与肉桂



H atoms are omitted

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

醛芳环几乎在同一平面,平均偏离平面率为 0.0178 nm,说明形成酰肼配体后芳香环的共轭程度加强。此共轭平面与苯酚环 C(1-6)平面所形成的最小二面角为 15.0°。镍与配体所形成的五元螯合环共面性也较好,平均偏离平面率为 0.0608 nm。由此可见,整个配合物分子的螯合平面与配体平面几乎处于同一平面,配合物具有很好的共平面型。

2.3 电化学性能分析

配合物的循环伏安分析在 CHI660B 电化学工作站上采用三电极工作系统测定,玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。

将配合物溶于 0.1 mol·L⁻¹ KCl 水溶液中,浓度为 1×10⁻³ mol·L⁻¹。在-0.6~0.6 V 范围内扫描,CV 曲线中出现 1 个氧化峰, $E_p = -0.098$ V(峰电流 $I_{pc} = -3.615 \times 10^{-5}$ A),说明配合物在水溶液中有可能被氧

化;配合物在乙醇,DMF 体系中(四丁基高氯酸铵为支持电解质)电化学性能稳定,没有氧化还原峰,可认为 Ni(II)配合物在其中较稳定,不易被氧化还原。

2.4 抑菌试验结果

以溶剂(DMF)对 5 种受试细菌的抑制作用为空白(试验表明 DMF 对 5 种细菌均无抑制作用),配体及配合物对受试菌的抑菌试验的结果见表 3。

结果表明:配体对金黄色葡萄球菌有微弱的抑制作用,对枯草杆菌有较明显的抑制作用。配体与镍离子配位后对金黄葡萄球菌、枯草杆菌的有明显的抑制作用,抑菌圈直径均大于 14 mm,较配位前抑制作用加强;而对大肠杆菌、汉逊 300 酵母菌、肺炎双球菌抑菌活性较差。说明肉桂醛缩水杨酰肼配合物具有选择抑菌活性,配体引入金属离子后大大提高了生物活性。

表 3 配体 HL 和配合物 [NiL₂(DMF)₂](DMF)₂ 的抑菌活性(抑菌圈的直径:mm)

Table 3 Antibacterial activity of HL and [NiL₂(DMF)₂](DMF)₂ (ring of antibacterial diameter mm)

Test organisms	<i>E. Coli</i>	<i>S. Aureus</i>	<i>AS 2300</i>	<i>D. Pneumoniae</i>	<i>B. Subtilis</i>
HL	9	10	9	9	20
[NiL ₂ (DMF) ₂](DMF) ₂	9	14	9	9	32

参考文献:

- [1] JIANG Chong-Qiu(江崇球), TANG Bo(唐波), FU Hong-Yan(付红燕), et al. *Chemical Reagents(Huaxue Shiji)*, **1997**, **19**(6):353~355
- [2] Lal R A, Adhikari S, Pal A, et al. *J. Chem. Res.*, **1997**, **(4)**: 122~123
- [3] Pelagatti P, Bacchi A, Carcelli M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **583**:94~105
- [4] Katyal M, Putt Y. *Talanta*, **1975**, **22**:151~166
- [5] Sayed L E, Iskander M F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, **33**(2): 435~443
- [6] Buu-Ho N P, Xuong N D, Nam N H, et al. *J. Chem. Soc.*, **1953**, **(3)**:1358~1364
- [7] SHA Jia-Jun(沙家骏), ZHANG Min-Heng(张敏恒), JIANG Ya-Jun(姜雅君). *The Handbook of New Breed Pesticide of Overseas* (国外新农药品种手册). Beijing: Chemical Industry Press, **1993**.
- [8] ZOU Xia-Juan(邹霞娟), JIN Gui-Yu(金桂玉). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2003**, **23**(1),62~
- [9] GONG Xiao-Qun(龚筱群), CHEN Hong-Chao(陈洪超). *West China J. Pharm. Sci.(Huaxi Yaoxue Zazhi)*, **1997**, **12**(4):240~242
- [10] Weast Robert C, Astle Melvin J. *CRC Handbook of Data on Organic compounds 2nd Edition Volume II*. Boca Raton, Florida: CRC Press, **1985**.
- [11] DING Yu(丁瑜), ZHENG Gen-Wen(郑根稳), DONG Shao-Chun(董绍春). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (Hecheng Huaxue)*, **2007**, **15**:184~187
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] ZHANG Zi-Kang(张子康), HE Guang-Ze(何光泽). *The Experiment Tutorial of Medical Microbiology and Immunology*(医学微生物免疫学实验教程). Chengdu: Sichuan Science & Technology Press, **1989**.31
- [14] Navaneetham N S, Kalyanasundaram R, Soundararajan S. *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, **110**:169~173
- [15] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley J & Sons, **1986**.
- [16] ZHANG Wei(张伟), DU Yu-Kou(杜玉扣), HUA Nan-Ping(华南平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):262~267
- [17] Chitrapriya N, Mahalingam V, Natarajan K. *Polyhedron (Duomianti)*, **2008**, **27**:1573~1580
- [18] YANG Ming-Xing(杨明星), LIN Shen(林深), CHEN Li-Juan(陈丽娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(4):433~436