

一种多芳基取代三唑及其镉(II)配合物的合成、结构与性质研究

陈水生 张淑萍 杨 松 王彩华 邵思常* 李慧泉

(阜阳师范学院化学化工学院, 阜阳 236041)

摘要: 合成了配体 3-(2-吡啶基)-4-(对甲氧苯基)-5-(2-噻吩基)-1,2,4-三唑(L), 通过 IR、¹H NMR、¹³C NMR、MS、元素分析、紫外和荧光等测定对其进行表征。利用配体 L 与 CdI₂ 反应, 合成出一种镉(II)的配合物[CdLI₂]₂, 其结构由单晶 X 衍射结构分析、红外、紫外、元素分析表征。该晶体属于单斜晶系, 空间群为 *P2₁/c*。晶体结构表明: 每个镉离子与 3 个碘离子和 2 个氮原子配位, 形成了变形的四方锥几何构型, 配合物是以 Cd₂I₂ 四边形中心内环为对称中心而形成的二聚体。采用滤纸片法对 *E. Coli*、*P. Aeruginosa* 和 *S. Aureus* 进行抗菌活性试验, 配体和配合物均表现一定的抑菌活性。

关键词: 合成; 镉(II)配合物; 晶体结构; 抗菌活性

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1000-05

Synthesis, Crystal Structure and Properties of A Multi-Aryl Substituted Triazole and Its Cd(II) Complex

CHEN Shui-Sheng ZHANG Shu-Ping YANG Song WANG Cai-Hua SHAO Si-Chang* LI Hui-Quan

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Fuyang Normal College, Fuyang, Anhui 236041)

Abstract: The compound 3-(2-pyridyl)-4-(*p*-methoxyphenyl)-5-(2-thienyl)-1,2,4-triazole(L) was synthesized and characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, elemental analysis, UV and photoluminescence spectra. The complex [CdLI₂]₂ was prepared by the reaction of the compound (L) with CdI₂, and its structure was characterized by single crystal X-ray diffraction structure analysis, IR, UV and elemental analysis. The complex crystallizes in monoclinic system with space group *P2₁/c*, *a*=1.147 4(9) nm, *b*=0.853 2(7) nm, *c*=2.194 6(18) nm, *β*=102.33(10)°, *M_r*=1 401.18, *V*=2.098 9 nm³, *Z*=2, *D_c*=2.217 g·cm⁻³, *F*(000)=1 312, *R*₁=0.041 1, *wR*₂=0.128 9. The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with three iodine ions and two nitrogen atoms, forming a distorted square-pyramidal coordination geometry. The complex has a centrosymmetric dimer structure mode with a four-membered central endocyclic Cd₂I₂ unit. The antibacterial activity was studied by using the filter scraps diffusion method, and the results indicated the ligand and its complex had bacteriostatic activity against *E. Coli*, *P. Aeruginosa* and *S. Aureus*. CCDC: 732286.

Key words: synthesis; cadmium(II) complex; crystal structure; antibacterial activity

1,2,4-三唑类化合物及其衍生物已在电子传输、信息材料、农药、医药等领域广泛应用而受到专家们的日趋重视。一方面,多芳基取代的 1,2,4-三唑类化合物,芳环平面间的共扼有利于电子的流

动,可作为有机小分子电子传输材料^[1]。又因为富氮杂环化合物的配位模式多样性、适中的配体场强度和分子间协同效应,致使它们与金属离子或金属簇形成的配位聚合物表现出多样化的结构形式和独

收稿日期:2009-03-03。收修改稿日期:2009-05-12。

安徽高校青年教师科研项目(No.2006jq1224)和安徽高校自然科学基金(No.KJ2007B231)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ssfync@163.com

第一作者: 陈水生, 男, 36 岁, 讲师; 研究方向: 有机合成和配位化学。

特的光、电、磁等性质^[2-5]。另一方面,1,2,4-三唑衍生物由于在抗菌、消炎、止痛、抗肿瘤方面具有广泛的生物活性^[6],而含杂原子的杂环引入到1,2,4-三唑母体中,可参与生物体中氢键的形成,与生物环境有亲和性,在生物体内易发生相互作用导致活性因子叠加,因而增强此类化合物的生物活性^[7]。

基于此,文中合成了含杂环基取代的3-(2-吡啶基)-4-(对甲氧苯基)-5-(2-噻吩基)-1,2,4-三唑配体(L),并利用配体L与CdI₂反应,合成出一种镉(II)的二聚体配合物[CdLI₂]₂,并对其光谱性质和生物活性进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Nicolet MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Perkin Elmer 2400(II)型元素分析仪; Bruker AVANCE AV 400 型超导核磁共振波谱仪, 溶剂 DMSO-d₆, 内标 TMS; Bruker Esquire 3000 型离子阱质谱仪(甲醇为溶剂); Thermo VG Elemental (UK) Plasma Quad 3 型质谱仪; TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器公司); WRS-1A 数字熔点测定仪(上海华岩仪器设备有限公司)。

2-吡啶甲酰肼、三氯化磷、2-噻吩甲酰氯、吡啶、氯苯、无水乙醇、对甲氧基苯胺、碳酸钾、乙酸、碘化镉等均为市售分析纯试剂, 使用前未经特殊处理。

1.2 化合物的合成

1.2.1 配体 3-(2-吡啶基)-4-(对甲氧苯基)-5-(2-噻吩基)-1,2,4-三唑(L)的合成

该化合物参考文献^[8]方法制备。化合物为无色晶体, m.p. 152~153 °C。

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 8.384 (s, 1H), 8.008~7.984 (m, 1H), 7.934~7.912 (d, 1H), 7.677 (s, 1H), 7.430~7.390 (t, 1H), 7.062~7.048 (d, 1H), 6.831 (s, 1H), 3.831 (s, 3H)。 ¹³C NMR (DMSO-d₆), δ : 160.387 (1C), 153.921 (1C), 151.398 (2CH), 149.554 (1C), 146.828 (2C), 137.586 (2CH), 130.179 (1C), 129.639 (1CH), 128.117 (2CH), 127.940 (1CH), 124.811 (1CH), 124.510 (1CH), 114.920 (1CH), 55.891 (1CH₃)。 FTIR (cm⁻¹, KBr 固体压片): 3 310 (w), 2 910 (w), 1 610 (m), 1 587 (vs), 1 511 (vs), 1 455 (s), 1 272 (m), 1 254 (vs), 1 160 (m), 1 028 (s), 833 (s), 793 (vs), 746 (vs), 597 (m)。化学式为 C₁₈H₁₄N₄OS, 元素分析值(括号内为计算值, %): C 64.80 (64.67), H

4.08 (4.19), N 16.83 (16.77)。ESI-MS, m/z : 335.25 [M+H]⁺, 357.17 [M+Na]⁺, 691.00 [2M+Na]⁺。MS, m/z (%): 333.9 (M⁺, 100), 332.9 (44.3), 304.9 (19.5), 197.0 (30.3), 154.0 (12.8), 121.0 (10.6), 78.0 (32.3)。

1.2.2 配合物的合成

称取 0.1 mmol (0.033 4 g) 配体 L 和 0.1 mmol (0.036 6 g) 碘化镉分别溶解于 20 mL 乙醇中, 搅拌下缓慢混合, 于 60 °C 下搅拌反应 2 h, 生成大量白色沉淀。滤液室温放置一周后析出无色块状晶体。化学式为 C₃₆H₂₈N₈O₂Cd₂I₄S₂, 元素分析值(括号内为计算值, %): C 30.68 (30.84), H 2.09 (2.00), N 7.87 (7.99)。FTIR (cm⁻¹, KBr 固体压片): 3 445 (w), 1 651 (m), 1 510 (vs), 1 470 (s), 1 254 (vs), 1 170 (w), 1 021 (m), 835 (m), 727 (s), 637 (w)。

1.3 化合物的紫外与荧光光谱测定

室温下在甲醇溶液中配体 L 与配合物 [CdLI₂]₂ 的紫外吸收光谱如图 1 所示。化合物 L 室温下的固体荧光光谱如图 2 所示。

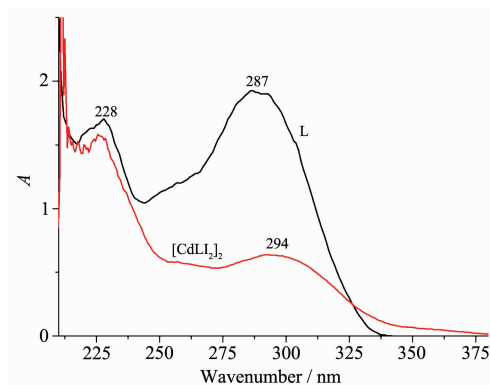


图1 配体 L 和 [CdLI₂]₂ 的紫外光谱图

Fig.1 UV-Vis spectrum of ligand L and [CdLI₂]₂ in methanol

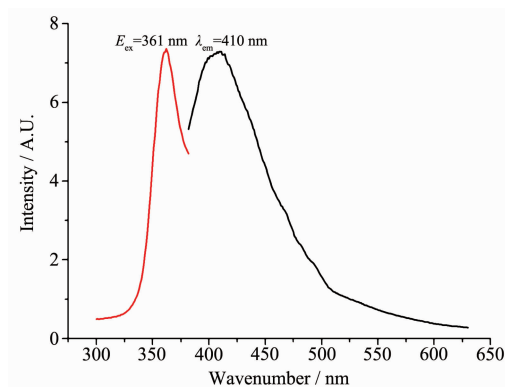


图2 配体 L 的室温固体荧光光谱

Fig.2 Fluorecence spectrum of ligand L in solid state at room temperature

1.4 配合物晶体结构测定

选取大小为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm 的无色晶体配合物,采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。在 $2.3^\circ\leq\theta\leq25.2^\circ$ 的范围内,应用 Smart 程序收集 10 213 个衍射数据,其中独立衍射 3 773 个($R_{\text{int}}=0.078\,9$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 3 566 个。先用重原子法确定碘原子的位置,然后用差值 Fourier 合成并配合最小二乘法求出配合物上全部非氢原子坐标,利用理论加氢得到氢原子位置,最后用最小二乘法对晶体结构进行精修。对于 $I>2\sigma(I)$ 的数据,配合物的最终偏离因子: $R_1=0.041\,1$, $wR_2=0.128\,9$, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.097\,0P)^2+1.517\,9P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,GOOF=1.012,差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-931\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=1\,535\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成^[9]。

CCDC:732286。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 $[\text{CdLI}_2]_2$ 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 中列出,主要的键长和键角列于表 2。

由晶体结构图 3 可见,配合物分子以二聚体形式存在,呈中心对称。在分子结构中,存在一个 Cd_2I_2 平行四边形中心内环,该环的中心就是分子的对称中心,配合物是由 2 个 CdLI_2 单元通过碘离子与镉离子间的配位桥联作用形成的二聚体^[10]。配合物分子结构中,每个镉离子与来自配体三唑环和吡啶环上的 2 个氮原子以及 3 个碘离子配位,形成了五配位的畸变四方锥结构。其中 N2、N4、I2、I2(A) 构成了四方锥底部四边形,配位的 I1 离子位于四方锥顶点,而键长 Cd1-N2、Cd1-I2、Cd1-N4 分别为 0.230 5(5)、0.297 4(6) 和 0.242 1(5) nm;键角 N(2)-Cd(1)-I(2) $90.66(11)^\circ$ 、N(4)-Cd(1)-I(2A) $91.10(11)^\circ$ 、N(4)-Cd(1)-I(2) $153.70(11)^\circ$ 、N(2)-Cd(1)-I(2) $90.62(11)^\circ$ 。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complex

Compound	$[\text{CdLI}_2]_2$	μ/mm^{-1}	4.097
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cd}_2\text{I}_4\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$	$F(000)$	1 312
M_r	1 401.18	Crystal size / mm	0.15×0.12×0.10
T/K	293(2)	Method of collecting reflections	$\varphi\sim\omega$
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)/\text{nm}$	0.071 073	θ range for data collection / $^\circ$	2.33~25.20
Crystal system	Monoclinic	Reflns. collected / unique (R_{int})	10 213 / 3 773 (0.078 9)
Space group	$P2_1/c$	Observed reflns [$I>2\sigma(I)$]	3 566
a/nm	1.147 4(9)	Parameters refined	245
b/nm	0.853 2(7)	Goodness-of-fit on F^2	1.012
c/nm	2.194 6(18)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.041\,1$, $wR_2=0.128\,9$
V/nm^3	2.098 9(3)	$\Delta\rho_{\text{max}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	153 5
Z	2	$\Delta\rho_{\text{min}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	-931
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.217		

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cd(1)-N(2)	0.230 5(5)	Cd(1)-I(2)	0.295 7(6)	C(5)-C(6)	0.145 3(7)
Cd(1)-N(4)	0.242 1(5)	N(1)-N(2)	0.138 9(6)	C(8)-N(3)	0.143 2(6)
Cd(1)-I(1)	0.273 4(6)	C(15)-S(1)	0.170 3(6)	C(7)-C(15)	0.144 9(7)
C(11)-O(1)	0.136 3(7)	C(18)-S(1)	0.166 4(7)	C(1)-N(4)	0.133 2(7)
N(4)-Cd(1)-I(1)	102.85(11)	N(2)-Cd(1)-I(1)	114.17(13)	N(2)-Cd(1)-N(4)	68.55(15)
I(1)-Cd(1)-I(2)	100.26(19)	N(2)-Cd(1)-I(2)	90.62(11)	N(4)-Cd(1)-I(2A) ^{#1}	91.10(11)
I(2A) ^{#1} -Cd(1)-I(2)	92.87(16)	N(4)-Cd(1)-I(2)	153.70(11)	N(2)-Cd(1)-I(2A) ^{#1}	134.72(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms ^{#1} $-x+1, -y+1, -z$.

均不相等。作为桥联的 I2 离子与镉离子形成的 Cd-I2 以及镉离子与配位 I1 离子形成的 Cd-I1 键长分别为 0.295 7(6), 0.273 41(6), 与文献报道一致^[11]。从配合物的晶胞堆积图 4 看, 部分硫原子之间存在着弱相互作用, 最近的硫原子之间的距离为 0.337 6(26) nm。

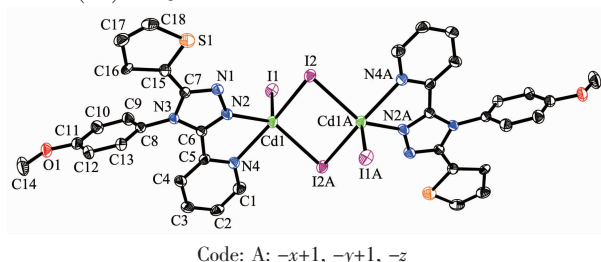


图 3 配合物的分子结构(椭球几率 30%)

Fig.3 Molecular structure of the complex (probability of ellipsoid is 30%)

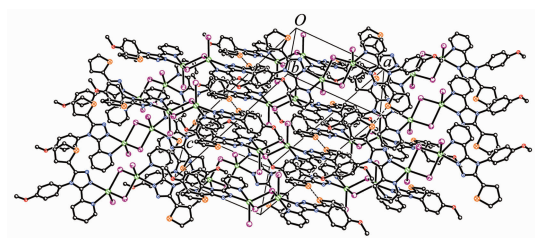


图 4 配合物的晶胞堆积图

Fig.4 Packing diagram for the complex in a unit cell

2.2 配体与配合物的光谱性质

由配合物的晶体结构分析可知, 此多芳香环取代的 1,2,4-三唑, 噻吩环与三唑环的二面角为 4.90(35)°, 吡啶环与三唑环的二面角为 10.88(30)°。三唑、噻吩和吡啶的芳环间存在一定的共轭性, 有利于电子云的流动与跃迁。由图 1 可见, 化合物 L 和 [CdLI₂]₂ 在位于 228 nm 和 280~300 nm 左右各出

现 2 个吸收峰, 这主要是苯环及多芳香基取代的共轭体系 $\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$ 的跃迁所贡献^[12]。两者吸收峰相似, 但配合物 [CdLI₂]₂ 相对配体 L 吸收峰有一定的红移, 缘由 Cd²⁺ 与三唑环和吡啶 N 原子的配位作用, 生成了比较稳定的五元环, 导致分子中原子和基团的共平面性增加, 环上电子云的离域性增强, 致使吸收峰红移^[13]。而在高波段未出现配体通过 π^* 反键轨道在与过渡金属离子所组成的配合物产生的 M-L 荷移跃迁谱带, 所以此配合物的紫外吸收仍归属于配体内部的电荷转移带^[12]。

在室温下, 对配体以及配合物的固体荧光性质进行了研究。测定结果表明配合物不发射荧光, 而配体在波长为 361 nm 的光的照射下, 在 410 nm 处呈现中等程度的发射峰, 激发峰与发射峰呈镜像关系, Stokes 位移为 49 nm, 如图 2 所示, 这一发射峰归结为配体中的 $\pi-\pi^*$ 电子转移。配合物没有荧光是由于有机配体和碘离子与金属离子配位, 碘的重原子效应而导致荧光被淬灭。

2.3 配体及配合物的抑菌活性研究

采用滤纸片扩散法测定化合物的抑菌活性。培养基为 MH 琼脂培养基, 所选菌种为大肠杆菌 (*E. Coli*, 革兰氏阴性菌)、绿脓杆菌 (*P. Aeruginosa*, 革兰氏阴性菌)、金黄色葡萄球菌 (*S. Aureus*, 革兰氏阳性菌)。以 DMF 为溶剂, 将配体 L 和配合物均配成 0.1% 和 0.25% 的溶液。用微量取样器取 10 μ L 药液加到滤纸片上 (直径为 6 mm), 置室温使 DMF 挥发后备用。然后用 MH 液体培养基稀释成 10⁶ CFU $\cdot$ mL⁻¹, 取 0.2 mL 加到 MH 琼脂平板上, 用无菌棉拭子分布均匀后, 将含药纸片贴在培养基上, 于 37 $^{\circ}$ C 培养箱中培养 24 h 后观察结果, 抗菌活性结果见表 3。

表 3 配体及配合物的抗菌活性(抑菌圈直径)

Table 3 Antibacterial activity of the compound [L] and the complex [CdLI₂]₂ (mm)

Compds.	<i>E. Coli</i>		<i>P. Aeruginosa</i>		<i>S. Aureus</i>	
	0.10%	0.25%	0.10%	0.25%	0.10%	0.25%
L	7	12	8	12	6	12
[CdLI ₂] ₂	8	11	7	14	7	11

从表 3 可以看出, 配体 L 与配合物随着浓度的升高, 抗菌活性均有所升高。在 0.1% 浓度时, 两者对金黄色葡萄球菌无抑制作用外, 其他状态下有弱的抗菌作用。而在 0.25% 浓度, 抑菌圈直径均超过 10 mm, 2 种化合物均表现出较好的抗菌活性。总体来看, 配体与配合物的抗菌活性差别不大。

致谢: 感谢南京大学医学院张有为在抗菌活性测试方面的帮助。

参考文献:

- [1] Li Z H, Wong M S, Fukutani H, et al. *Org. Lett.*, **2006**, 8(19): 4271-4274

- [2] Zhou J H, Cheng R M, Song Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44** (22):8011~8022
- [3] Zhu D R, Song Y, Xu Y, et al. *Polyhedron*, **2000**, **19** (18): 2019~2025
- [4] Zhu D R, Xu Y, Yu Z, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14** (2):838~843
- [5] ZHU Dun-Ru(朱敦如), WANG Zuo-Xiang(王作祥), SONG Jun (宋 军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21** (1):128~132
- [6] WANG Yu(王 宇), HU Ai-Xi(胡艾希), CAO Gao(曹 高), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**, **28** (3):443~448
- [7] CHENG Wei-Hua(程卫华), SI Zhong-Xing(司宗兴). *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2000**, **17** (4):444~446
- [8] Klingsberg E. *J. Org. Chem.*, **1958**, **23** (7):1086~1087
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL 5.10 for Windows NT, Structure Determination Software*, Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1997**.
- [10] XU Jin-Sheng(许金生), YUAN Ya-Li(袁亚莉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24** (10):1725~1728
- [11] Ciurtin D M, Smith M D, Loye zur H C. *Polyhedron*, **2003**, **22** (22):3043~3049
- [12] LIN Shen(林 深), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**, **22** (6):959~962
- [13] DENG Ji-Yong(邓继勇), LIU Yu(刘 煜), HU Zhen-Yong(胡峥嵘), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**, **24** (10):1119~1123