

鼓形有机锡氧簇合物 $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$ 的合成、晶体结构及生物活性

邓奕芳 陈满生* 张春华 邝代治* 聂雪

(功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 有机锡簇合物; 萘乙酸; 晶体结构; 抑菌活性

中图分类号: O614.43·2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)12-2229-04

Synthesis, Crystal Structure and Biological Activity of Drum Organooxotin Cluster $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$

DENG Yi-Fang CHEN Man-Sheng* ZHANG Chun-Hua KUANG Dai-Zhi* NIE Xue

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal University,

College of Hunan Province, Department of chemistry and Materials Science, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The title complex $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$ (**1**), was synthesized by the reaction of $\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$ with naphthalene acetic acid in 1:1 molar ratio, where HNNA=naphthalene acetic acid. The complex was characterized by IR, ^1H NMR spectra and elemental analysis. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method. It crystallizes in monoclinic system with space group $P2_1/n$. The crystal data are: $a=2.647\ 1(5)$ nm, $b=1.412\ 9(3)$ nm, $c=2.805\ 7(6)$ nm, $\beta=116.185(3)^\circ$, $Z=4$, $V=9.417(3)$ nm³, $D_c=1.595\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.632\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=4\ 512$, $R_1=0.050\ 3$, $wR_2=0.131\ 2$. The structure shows a distorted octahedral configuration with six-coordination for the central tin atom. The bioactivity test shows that the $\text{Sn}(\text{IV})$ complex has selective antibacterial property. CCDC: 752497.

Key words: organooxotin cluster; naphthalene acetic acid; crystal structure; antibacterial activity

有机锡羧酸酯化合物由于结构的多样性及所具有的生理活性而引起了人们的广泛研究兴趣^[1-4]。自从 Holmes 首次报道具有鼓形结构的有机锡羧酸酯化合物以来,人们已合成了多种具有鼓形结构的有机锡羧酸酯化合物^[5-7],并探索了该类结构的有机锡化合物的形成条件并研究其相应的晶体结构^[8]。萘乙酸在农业上是一种重要的植物生长刺激剂,以萘乙酸为配体合成的具有生物活性的配合物已有报道^[9],考虑到萘乙酸的结构特性,本文用萘乙酸与正丁基锡酸反应合成了尚未见文献报导的有机锡簇合物六聚体的正丁基锡氧萘乙酸酯,X-射线单晶

衍射表明该簇合物为鼓形结构。并用滤纸片法测定了配合物对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌等细菌的抑菌性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

正丁基锡酸购自 Alfa 公司;IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr 压片)测定;元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定; ^1H NMR 用 Bruker 400 型核磁共振仪测定(TMS 为内标, CDCl_3 溶剂);晶体结构用 Bruker Smart Apex II

收稿日期:2009-06-28。收修改稿日期:2009-10-21。

湖南省重点学科建设项目,湖南省青年骨干教师基金(2008),衡阳师范学院青年骨干教师基金(2007),湖南省科技厅项目(No.2008FJ3026)和衡阳市科技局资助项目(No.2009KJ29)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:cmsniu@163.com, hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者:邓奕芳,女,38岁,实验师;研究方向:配位化学。

CCD 单晶衍射仪测定;熔点用北京产 XT₄ 双目电视显微熔点仪测定,温度计未经校正。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 配合物 1 的合成

将 ⁿBuSn(O)OH(0.215 g, 1 mmol)和苯乙酸(0.186 g, 1 mmol)加入 80 mL 苯(未干燥)中,配置分水器在回流条件下反应 8 h,反应混合物过滤,然后减压除去溶剂,粗产品二氯甲烷-正己烷重结晶,得无色晶体,产率 65%。m.p. 202~204℃; ¹H NMR δ : 7.03~7.29 (m, 9H, PhH); 1.554 (t, 2H, -CH₂)。IR (KBr) ν /cm⁻¹: 3 060 (Ar-H), 2 956, 2 860 (O-H), 1 622, 1 568 (CO₂), 605, 546, 530 (Sn-O)。Anal. Calcd for C₉₆H₁₀₈O₁₈Sn₆(%): C 50.97, H 4.81; Found(%): C 50.88, H 4.90。

1.3 晶体结构测定

选取 0.28 mm×0.22 mm×0.20 mm 的无色晶体置于 X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo K α (λ =0.071 073 nm)辐射为光源,在 1.8°≤2 θ ≤52°以 ω /2 θ 扫描方式共收集 50 566 个衍射点,其中 18 502 个为独立衍射,经 L_p 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 12 843 个。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标及各向异性参数经全矩阵最小二乘法修正,氢原子根据理论加氢法得到,全部计算使用 SHELXTL 程序完成^[10]。配合物晶体学数据列于表 1。化合物的部分键长和键角列于表 2

CCDC: 752497。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complex 1

Empirical formula	C ₉₆ H ₁₀₈ O ₁₈ Sn ₆	D_c / (g·cm ⁻³)	1.595
Formula weight	2261.96	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.632
Temperature / K	291(2)	$F(000)$	4 512
Crystal system	Monoclinic	Crystal size / mm	0.28×0.22×0.20
Space group	$P2_1/n$	θ range for data collection / (°)	0.9~26.00
a / nm	2.647 1(5)	Limiting indices	$-30 \leq h \leq 32, -17 \leq k \leq 9, -32 \leq l \leq 34$
b / nm	1.412 9(3)	Data / restraints / parameters	18 502 / 0 / 1 247
c / nm	2.805 7(6)	Reflections collected / unique (R_{int})	50 566 / 18 502 (0.041)
β / (°)	116.185(3)	Goodness of fit on F^2	1.094
V / nm ³	9.417(3)	final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.050\ 3, wR_2=0.131\ 2$
Z	4	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	644 and -925

表 2 化合物的重要键长和键角

Table 2 Selected Bond lengths (nm) and bond angle (°)

Sn(1)-O(1)	0.217 4(4)	Sn(2)-O(2)	0.219 1(4)	Sn(3)-O(3)	0.203 9(4)
Sn(1)-O(3)	0.213 3(3)	Sn(2)-O(3)	0.209 5(3)	Sn(3)-O(5)	0.217 1(4)
Sn(1)-O(15)	0.212 8(4)	Sn(2)-O(4)	0.219 9(4)	Sn(3)-O(6)	0.210 4(3)
Sn(1)-O(17)	0.215 9(4)	Sn(2)-O(6)	0.211 5(4)	Sn(3)-O(7)	0.219 3(4)
Sn(1)-O(18)	0.208 5(3)	Sn(2)-O(18)	0.297(3)	Sn(3)-O(9)	0.207 6(4)
Sn(1)-C(73)	0.222(7)	Sn(2)-C(77)	0.209(16)	Sn(3)-C(81)	0.214 3(6)
O(1)-Sn(1)-O(3)	86.34(14)	O(3)-Sn(1)-O(15)	102.08(14)	O(15)-Sn(1)-O(18)	79.42(13)
O(1)-Sn(1)-O(15)	162.70(13)	O(3)-Sn(1)-O(17)	160.75(14)	O(15)-Sn(1)-C(73)	104.1(19)
O(1)-Sn(1)-O(17)	80.52(15)	O(3)-Sn(1)-O(18)	78.13(12)	O(17)-Sn(1)-O(18)	87.29(15)
O(1)-Sn(1)-O(18)	87.71(15)	O(3)-Sn(1)-C(73)	100.6(15)	O(17)-Sn(1)-C(73)	93.2(17)
O(1)-Sn(1)-C(73)	89(2)	O(15)-Sn(1)-O(17)	87.32(14)	O(18)-Sn(1)-C(73)	176.5(13)

1.4 抑菌活性测试

抗菌活性试验采用滤纸片法。试验菌株为金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*, 革兰氏阳性菌), 大肠杆菌

(*E. Coli*, 革兰氏阴性菌), 枯草杆菌(*B. Subtilis*, 革兰氏阳性菌)。以 DMSO 为溶剂, 将正丁基锡酸和配合物均配成 5 mg·mL⁻¹ 的溶液, 然后用无菌接种环取

经过孵育 16~18 h 新鲜菌液,用密划线法分别接种在琼脂为 4 mm 厚的平皿上;再用直径为 6 mm 的

消毒纸片取药液 10 μL 于平皿中,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 培养箱中培养,24 h 后观察抗菌活性结果见表 3。

表 3 配体 $\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$ 和配合物 1 的抑菌活性(抑菌圈的直径:mm)

Table 3 Antibacterial activity of BuSnOH and complex 1 (ring of antibacterial diameter mm)

Test organisms	<i>S. Aureus</i>	<i>E. Coli</i>	<i>B. Subtilis</i>
$\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$	9	6	7
Complex 1	15	8	21

2 结果与讨论

2.1 配合物的谱学结果

通过比较所合成的配合物与配体的红外光谱,归属该鼓形有机锡氧簇合物的特征红外吸收,配合物在 530、546 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,表明了配合物 Sn-O 键的生成^[1]。配体萘乙酸的羧基伸缩振动在 1710 cm^{-1} 附近,而配合物在 1568、1622 cm^{-1} 出现了 2 个对称的强酰氧基伸缩振动吸收峰,表明晶体具有六聚体鼓形簇合物结构,配合物在 605 cm^{-1} 处的强吸收峰则为簇合物的 Sn-O-Sn 的伸缩振动,这更进一步说明了簇合物的存在^[2]。

配合物的 ^1H NMR 谱表明,配体萘环上的质子在 7.03~7.29 间出现多重峰,与配体酸比略向高场发生了位移。正丁基上的质子在 1.554、1.281、1.093~1.188 和 0.690 处出现吸收共振峰,其中最高场位置(0.690)的质子峰表现为三重峰,表明与锡相连的 6 个正丁基具有相同的化学环境。

2.2 晶体结构

化合物 $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$ 是 1 个六聚的有机锡簇合物,其分子结构见图 1。

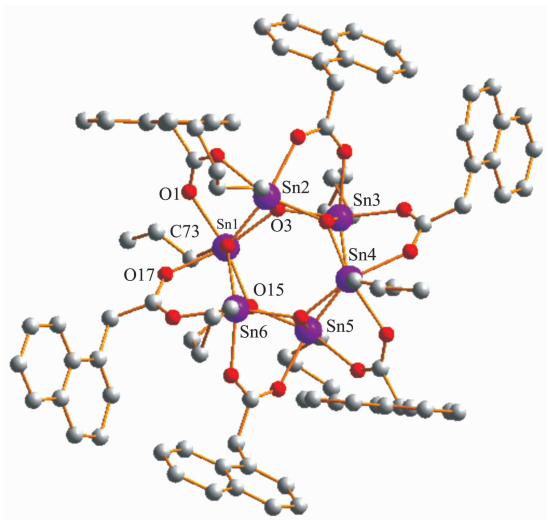


图 1 化合物 $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of $[\text{BuSn}(\text{O})(\text{NNA})]_6$

从图 1 可以看出,该化合物具有类似于鼓形的结构,其鼓的上下两面均为 Sn 与 O 原子交替的六角形 Sn_3O_3 环,其侧面为 6 个 Sn、O 原子交替的矩形 Sn_2O_2 四元环,并且每个矩形面上的 2 个 Sn 原子都桥联着 1 个萘乙酸配体,6 个 Sn_2O_2 四元环组成了 Sn_6O_6 鼓(图 2 所示)。萘乙酸的 2 个羧基氧原子将矩形面上的 2 个 Sn 原子桥连起来,该化合物在晶体学上是 S_6 对称的,6 个 Sn 原子化学等价并且晶体学上等价。每个锡原子与鼓形骨架的 3 个氧原子、1 个正丁基碳原子及相邻 2 个萘乙酸分子中的 1 个羧基氧原子配位形成六配位的八面体构型。其中 2 个鼓形骨架氧原子和相邻 2 个萘乙酸分子中的各 1 个羧基氧原子占据八面体的赤道位置,1 个正丁基碳原子和 1 个鼓形骨架氧原子则占据位于赤道平面两侧的轴向位置。以化合物 1 的 Sn1 为例,处于轴向位置的正丁基碳原子 C73 和鼓形骨架氧原子 O18 的键角数据为 O(18)-Sn(1)-C(73) 176.5(13) $^{\circ}$ 较 180 $^{\circ}$ 偏离了 3.5 $^{\circ}$ 。而处于赤道位置的 4 个氧原子之间的夹角分别为 O(1)-Sn(1)-O(17) 80.52(15) $^{\circ}$, O(17)-Sn(1)-O(15) 87.32(14) $^{\circ}$, O(15)-Sn(1)-O(3) 102.08(14) $^{\circ}$, O(3)-Sn(1)-O(1) 86.34(14) $^{\circ}$, 都偏离于 90 $^{\circ}$, 其键角之和为 356.26 $^{\circ}$, 说明 4 个氧原子并非处于同一平面上,由此可见,该锡原子为畸变程度较大的八面体构型,这与文献报道的结果一致,只是受配体结构

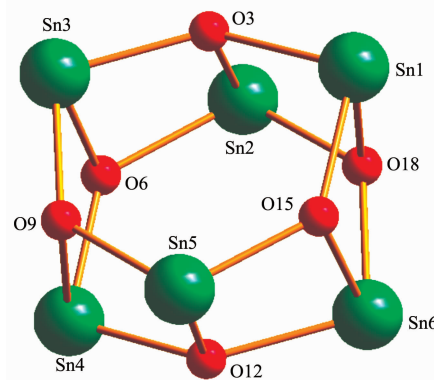


图 2 Sn_6O_6 鼓型结构图

Fig.2 Project of the Sn_6O_6 drum

及 Sn 相连的烃基的影响畸变程度略有差异^[5,6]。配合物中的其他 5 个锡原子与该原子的构型类似,均为畸变的八面体构型。

在配合物 **1** 中构成鼓形骨架的上下 2 个鼓面及 6 个侧面都不是平面结构,相对于锡原子来说,骨架氧原子倾向于向空腔中心倾斜,如上所述,以 Sn(1)原子为例,位于轴向的鼓形氧原子 O(11)与赤道位置的 4 个氧原子的夹角均小于 90°,而位于轴向位置的正丁基碳原子与赤道位置的 4 个氧原子的夹角均大于 90°,从氧原子的配位情况看,鼓形骨架氧原子与羧酸配位原子不同,前者均为 μ_3 -O 配位结构,后者均为双齿桥 μ_2 - η^1 : η^1 联配位模式。在目标化合物中,构成六元环骨架的 Sn-O 键长分别为: Sn(1)-O(3) 0.213 3(3) nm, Sn(1)-O(15) 0.212 8(4) nm, Sn(3)-O(9) 0.207 6(4) nm, Sn(3)-O(3) 0.203 9(4) nm, Sn(5)-O(15) 0.205 4(4) nm, Sn(5)-O(9) 0.211 4(3) nm, 平均键长为 0.209 1 nm, 桥联两个相邻锡原子的羧酸配体形成的 Sn-O 键的键长分别为: Sn(1)-O(1) 0.217 4(4) nm, Sn(1)-O(17) 0.215 9(4) nm, Sn(3)-O(5) 0.217 1(4) nm, Sn(3)-O(7) 0.219 3(4) nm, Sn(5)-O(11) 0.219 3(4) nm, Sn(5)-O(13) 0.217 6(4) nm, 平均键长为 0.217 7 nm, 远长于骨架 Sn-O 键,这一结果与文献报道相一致^[13,14]。

2.3 抑菌试验结果

以溶剂(DMSO)对 3 种受试细菌的抑制作用为空白(试验表明 DMSO 对 3 种细菌均无抑制作用),原料正丁基锡酸及其配合物 **1** 对受试菌的抑菌试验的结果见表 3。结果表明:正丁基锡酸对金黄色葡萄球菌有微弱的抑制作用,对大肠杆菌、枯草杆菌没有明显的抑制作用。配体与锡离子配位后对金黄色葡萄球菌、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;而对大肠杆菌抑菌活性较差。说明标题锡酸酯配合物具有选择抑菌活性,配体配位后大大提高了其生物

活性。

参考文献:

- [1] Holmes R R. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, **22**:190~197
- [2] Prabusankar G, Murugavel R. *Organometallics*, **2004**, **23**:5644~5647
- [3] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1991**, **49**:723~728
- [4] Chandrasekhar V, Day R O, Holmes R R. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**:1970~1971
- [5] Chandrasekhar V, Nagendran S, Bansal S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**:1833~1835
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2003**, **23**(3):291~295
- [7] ZHANG Chun-Hua(张春华), CHEN Man-Sheng(陈满生), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**:1386~1388
- [8] Gilman G, Blatt A. *Organic Syntheses, Coll. Vol.1*, **1951**:89~91
- [9] WANG Ze-Min(王则民), ZHU Fu-Sen(朱福森), CAO Jin-Rong(曹锦荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1992**, **8**:343~345
- [10] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2002**, **60**(1):143~149
- [12] Chandrasekhar V, Schmid C G, Burton S D, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**:1050~1056
- [13] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2003**, **23**(9):961~966
- [14] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2003**, **23**(5):470~474