

以吲哚乙酸及邻菲咯啉为配体的镉配合物的合成、 结构、荧光性质与抑菌活性研究

白凤英^{1,2} 吕 晓³ 刘淑清³ 李晓天^{*,2}

(¹ 辽宁师范大学生命科学学院, 大连 116029)

(² 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

(³ 大连医科大学生物化学与分子生物学教研室, 大连 116044)

摘要: 采用溶液培养法, 在室温条件下合成了 1 种新颖的过渡金属配合物 $[\text{Cd}(\text{IAA})_2(\text{phen})]$ (HIAA=吲哚乙酸, phen=1, 10-邻菲咯啉), 并通过元素分析、红外光谱、X 射线单晶结构分析对该配合物进行了表征。结构分析表明: 标题配合物属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。晶胞参数 $a=1.243\,47(10)\text{ nm}$, $b=1.232\,32(10)\text{ nm}$, $c=1.828\,83(15)\text{ nm}$, $\beta=106.298\,0(10)^\circ$, $V=2.689\,8(4)\text{ nm}^3$ 。在配合物中, 中心金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 为六配位, 处于扭曲的八面体几何构型。此外, 我们对标题配合物进行了荧光性质和抑菌活性的研究。

关键词: 吲哚乙酸; 镉配合物; 溶液合成; 晶体结构; 荧光性质; 抑菌活性

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1261-04

A New Cadmium Complex with Indole-3-acetic Acid and 1,10-Phenanthroline Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Photoluminescence and Antibacterial Activity

BAI Feng-Ying^{1,2} LÜ Xiao³ LIU Shu-Qing³ LI Xiao-Tian^{*,2}

(¹ College of Life Sciences, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(² Department of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(³ Department of Biochemistry and Biology, Dalian Medical University, Liaoning 116044, China)

Abstract: One kind of new transitional metal complex $[\text{Cd}(\text{IAA})_2(\text{phen})]$ (HIAA=indole-3-acetic acid, phen=1,10-phenanthroline) has been synthesized by employing the solution a preparation method at room temperature. It was characteristic by elemental analysis, IR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction. The analysis of the structure reveals that the title complex belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$. The cell parameters are: $a=1.243\,47(10)\text{ nm}$, $b=1.232\,32(10)\text{ nm}$, $c=1.828\,83(15)\text{ nm}$, $\beta=106.298\,0(10)^\circ$, $V=2.689\,8(4)\text{ nm}^3$ respectively. In the structure of the complex, the metal center $\text{Cd}(\text{II})$ is six-coordinated, display a distorted octahedron geometry. Additional, photoluminescent property and antibacterial activity for the title complex have also been investigated. CCDC: 821766.

Key words: indole-3-acetic acid; cadmium complex; crystal structure; photoluminescence property; antibacterial activity

近年来,设计和合成具有在发光,磁性和抑菌活性的无机有机金属功能配合物受到了化学和生物科学工作者的广泛关注^[1-5]。吲哚乙酸是发现最早的生长素,广泛存在于真菌、细菌、藻类及一些高等

植物中(根尖、胚芽子房和种子),在植物生长发育过程中起着非常重要作用,尤其是有关其生理活性和作用机理引起了人们的普遍关注^[6-10]。但对以吲哚乙酸为配体合成的具有抑菌活性的过渡金属配合物

收稿日期:2010-11-01。收修改稿日期:2011-02-16。

国家自然科学基金(No.21071071),以及吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室(No.2010-15)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiaotianli@jlu.edu.cn

研究则很少^[11-12],为进一步探讨吡啶乙酸的配合物的抑菌活性,我们试图设计和合成这类配合物。在实验中我们选择 Cd 为中心金属,吡啶乙酸(HIAA)为第一配体,1,10-邻菲咯啉(phen)为第二配体设计组装了 1 种新的零维配合物[Cd(IAA)₂(phen)](HIAA=吡啶乙酸;phen=1,10-邻菲咯啉)。通过 X-ray 单晶衍射仪测定了配合物的晶体结构,并且对标题配合物的荧光性质和抑菌活性也做了详细的分析与研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。元素分析采用 Yanaco CHN CORDER MT-6 型元素分析仪测定,红外光谱用 JASCO FT/IR-480 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片,200~4 000 cm⁻¹)测定,晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定。754 紫外分光光度计,RT-2100 酶标仪,恒温培养箱,恒温摇床,离心机,超净工作台等。

1.2 菌种及培养

本实验所用菌种为大肠杆菌 (*Escherichia coli*, 以下简称:E.S.), 革兰阴性细菌;绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*, 以下简称:P.A.), 革兰阴性细菌;枯草杆菌(*Bacillus subtilis*, 以下简称:B.S.), 革兰阳性细菌;金黄葡萄球菌(*Golden staph*, 以下简称 G.S.), 革兰阳性细菌;白色念球菌(*Candida albicans*, 以下简称 C.A.), 革兰阳性真菌,由大连医科大学基础医学院生物技术实验室提供。实验所用培养基为 LB 的配方:牛肉浸膏 3 g、蛋白胨 10 g、氯化钠 5 g、琼脂 15~20 g、蒸馏水 1 000 mL,pH=7.4~7.6。LB 培养液:不加琼脂,其它成分同固体培养基。

1.3 实验过程

配合物[Cd(IAA)₂(phen)]的合成。称取 0.154 g (0.5 mmol)的硝酸镉 Cd(NO₃)₂·4H₂O 用 7.5 mL 的甲醇溶解(记作溶液 A),称取 0.09 g(0.5 mmol)吡啶乙酸(IAA)和 0.05 g(0.25 mmol) 1,10-邻菲咯啉(phen)用 15 mL 的甲醇溶解(记作溶液 B),把 B 加入 A 中,出现少量的沉淀,然后加入 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液 5 滴使其变清,室温放置 30 d 后,得到了浅黄色的颗粒晶体。另外,我们采用 55 °C 恒温方法,2 d 也可以得到浅黄色的标题配合物晶体。产率:72%(以 Cd 计)。该配合物的分子式为 C₃₂H₂₄N₄O₄Cd,元素分析实验值(计算值,%):C:59.92(59.96),H:3.72(3.74),N:8.71(8.74)。IR (KBr 压片,cm⁻¹):3 408(ν_{N-H});3 060(ν_{Ar-H});2 924,2 869(ν_{-(CH₂)-});1 559(ν_{as(COO⁻)});1 410(ν_{s(COO⁻)});1 516(ν_{C=N});1 495(ν_{C=C});1 171(ν_{C-C});1 100(ν_{C-N});1 037(ν_{C-O});863,779,727(δ_{C-H});544(ν_{Cd-H});512(ν_{Cd-O})。

1.4 晶体结构的测定

选择晶体大小为 0.26 mm×0.22 mm×0.09 mm 标题配合物的单晶,在 Bruker Smart APEX II CCD、Mo Kα 光源(λ=0.071 073 nm),室温下收集衍射数据。共收集到 13 162 个衍射点,其中独立衍射点 4 728 个,强点(*I*>2σ(*I*))3 673 个用于结构解析。衍射强度数据经 Lp 因子校正。晶体结构由直接法解出,对所有非氢原子坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均用 SHELX-97^[13]程序在 Pentium III PC 计算机上进行。表 1 给出了标题配合物的晶体学数据,标题配合物选择的键长与键角列于表 2。

CCDC:821766。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters for the title complex

Formula	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₄ Cd	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.583
Formula weight	640.95	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.858
Crystal system	Monoclinic	<i>F</i> (000)	1 296
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>θ</i> range for data collection / (°)	1.71~28.90
<i>a</i> / nm	1.243 47(10)	Reflections collected / unique (<i>R_{int}</i>)	13 162 / 4 728 (0.030 2)
<i>b</i> / nm	1.232 32(10)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.038
<i>c</i> / nm	1.828 83(15)	Data / restraints / parameters	4 728 / 0 / 370
<i>β</i> / (°)	106.298 0(10)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.030 6, 0.045 3
<i>V</i> / nm ³	2.689 8(4)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.064 7, 0.069 4
<i>Z</i>	4	Largest diff. peak and hole (e ⁻ ·nm ⁻³)	383, -377
Crystal size / mm	0.26×0.22×0.09		

^a *R*=Σ||*F_o*|-|*F_c*||/Σ|*F_o*|, *wR*₂=(Σ(*w*(*F_o*²-*F_c*²)²/(Σ(*w*(*F_o*²))^{1/2}); (*F_o*>4σ(*F_o*))); ^b Based on all data.

表 2 标题配合物的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for title complex

Cd-O4	0.221 9(19)	Cd-O2	0.222 9(19)	Cd-N1	0.230 4(2)
Cd-N2	0.230 8(2)	Cd-O1	0.243 5(2)	Cd-O3	0.252 0(17)
O4-Cd-O2	135.99(8)	O4-Cd-N1	105.88(7)	O2-Cd-N1	105.17(7)
O4-Cd-N2	104.77(7)	O2-Cd-N2	113.64(8)	N1-Cd-N2	73.08(7)
O4-Cd-O1	94.46(9)	O2-Cd-O1	55.79(9)	N1-Cd-O1	89.06(8)
N2-Cd-O1	156.59(9)	O4-Cd-O3	54.75(6)	O2-Cd-O3	105.70(7)
N1-Cd-O3	147.97(7)	N2-Cd-O3	86.87(7)	O1-Cd-O3	115.50(8)

2 结果与讨论

2.1 合 成

室温下在溶液反应体系中成功地合成出了过渡金属 Cd、吡啶乙酸和 1,10-邻菲罗啉的三元配合物 $[\text{Cd}(\text{IAA})_2(\text{phen})]$ 。适合 X-ray 单晶测试的该配合物晶体在常温下需要培养一个月,但实验中发现温度对该配合物单晶的培养有很大的影响,在恒温 55°C 的烘箱中,仅 2 d 就得到了该配合物的单晶。大量的实验结果表明,含吡啶乙酸及其衍生物的过渡金属配合物合成最适宜的反应条件为甲醇溶液。该配合物在空气中稳定,并且在有机溶剂如 DMSO, DMF, 乙腈等。

2.2 红外光谱

从配合物的红外光谱中发现,配体 HIAA 的顺式 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和反式 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 羧基振动峰分别为: $1\,701$ 和 $1\,421\text{ cm}^{-1}$; 在形成配合物后,对应的羧酸根的特征

表 3 配体与配合物主要特征峰的红外光谱指认

Table 3 IR spectra adscription and comparison of the ligands and the complex

	HIAA	Phen	Complex
$\nu(\text{N-H})$	3 388		3 408
$\nu(\text{Ar-H})$	3 041	3 060	3 060
$\nu_{\text{as}(\text{CH}_2)}$	2 913, 2 944		2 869, 2 924
$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	1 701		1 559
$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	1 421		1 410
$\nu_{\text{C=N}}$		1 586	1 516
$\nu_{\text{C=C}}$	1 588	1 504	1 495
$\nu_{\text{C-C}}$	1 174	1 186	1 171
$\nu_{\text{C-O}}$	1 044		1037
$\nu_{\text{C-N}}$	1 100	1 090	1 100
$\delta_{\text{C-H}}$	846, 741, 738	882, 778, 738	863, 779, 727
$\nu_{\text{Cd-N}} / \text{Cd-O}$			512/425

反对称与对称伸缩吸收峰 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 分别出现在 $1\,559$ 和 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 处,结果表明发生了明显的红移。此外,配体 phen 特征伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C=N}}$ ($1\,586\text{ cm}^{-1}$), 在形成配合物后向低波数方向移动 ($1\,516\text{ cm}^{-1}$), 也发生了红移。表明配体 HIAA 和 phen 都与金属 Cd 配位。配体与配合物的官能团的特征峰详细指认见表 3。

2.3 晶体结构描述

晶体结构分析表明该配合物属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。如图 1 所示,它的不对称单元中包含 1 个独立的金属 Cd(II)离子,1 个 1,10-邻菲咯啉配体,和 2 个完全脱质子化的 IAA^{2-} 配体。与金属 Cd(II) 配位的 6 个原子中,4 个氧原子 (O1, O2, O3, O4) 分别来自 2 个吡啶乙酸,2 个氮原子 (N1, N2) 来自 1 个 1,10-邻菲咯啉配体,形成 1 个扭曲的八面体几何构型。Cd-O 的键长范围从 $0.221\,9(19)$ 到 $0.252\,0(17)\text{ nm}$ 。Cd-N 的键长分别为 $0.230\,4(2)$ 和 $0.230\,8(2)\text{ nm}$ 。所有这些都与文献报道的六配位 Cd(II) 配合物相一致^[14-16]。在标题配合物中,吡啶乙酸和 1,10-邻菲咯啉均采用双齿螯模式与 Cd(II) 配位。

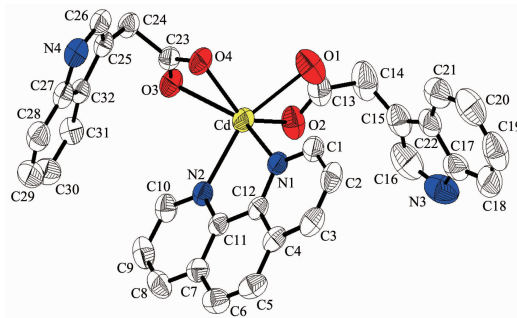


图 1 标题配合物分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

2.3 荧光性质

由于镉的配合物可以作为潜在的发光材料,我们对此配合物进行了发光性质的研究。在室温下,

激发波长为 300 nm 下,测定了固态标题配合物的发射光谱。如图 2 所示,配合物的特征发射峰发生了严重的辟裂(366,384,406 nm),这种现象很少见,其主要归因于配合物的中心原子 Cd 处于对称性很低的配位环境中,这与结构测定的结果是一致的。配合物的发射光谱都是受混合配体微扰的特征光谱。在此配合物的结构中,由于刚性的吡啶乙酸和 1,10-邻菲咯啉配体具有优良的共轭体系,与过渡金属 Cd 离子形成配位键后可以有效的将能量从其激发态传递给 Cd 离子,因此,配合物表现出很强的发光效应。

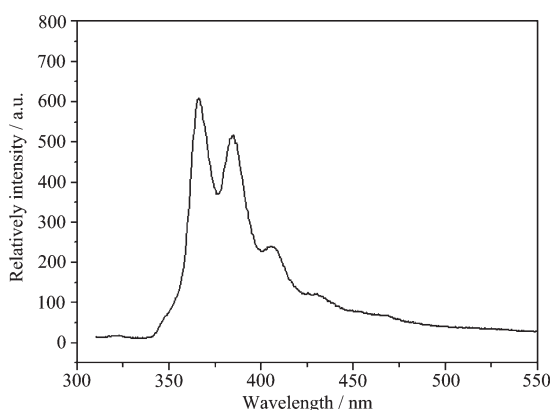


图 2 在室温下激发波长为 300 nm 标题配合物的荧光光谱

Fig.2 Photoluminescence spectra of the title complex at the excitation wavelength of 300 nm at room temperature

2.4 抑菌活性

LB 培养基、实验器皿和直径 7 mm 的滤纸片均在 121 °C 灭菌 30 min。将灭菌后的培养基融化并冷却到 50 °C 左右,严格按照无菌操作倒入 3 个 9 cm 的培养皿中,使之冷凝成平板,放入(37±1) °C 恒温培养箱中培养 24 h 小时后,检查有无杂菌产生。接入大肠杆菌(E.C.)、绿脓杆菌(P.A.)、枯草杆菌(B.S.)、金黄色葡萄球菌(G.S.)和白色念球菌(C.A.),将灭菌后的滤纸片浸入一定浓度的配合物的溶液后,将滤纸片干燥后平摊在含菌的 LB 培养基上,(37±1) °C 的恒温培养箱培养 24 h,取出测定抑菌环直径(3 个重复的平均值)(见表 4),抑菌环的直径越大,表明抑菌活性越强。

从表 4 可以看出配合物对大肠杆菌、绿脓杆菌、白色念球菌、枯草杆菌和金黄色葡萄球菌具有广谱抑制作用,特别是对对枯草杆菌的抑制作用最好,对金黄色葡萄球菌的抑制作用最弱。配合物的抑

表 4 抑菌环直径

Table 4 Diameter of antibacterial halo

Concentration / (mg·mL ⁻¹)	Diameter of antibacterial halo / mm				
	E.S.	P.A.	C.A.	B.S.	G.S.
20	14.2	14.3	14.5	17.8	9.7
10	13.4	13.8	13.8	17.3	9
5	12.8	13.3	13.1	15.3	8.5
2.5	10.6	110.9	10.8	14.1	7

菌作用与其用量呈一定的剂量效应关系,浓度越高,抑菌作用越强。

参考文献:

- [1] YANG Li-Min(杨丽敏), WENG Shi-Fu (翁诗甫), ZHANG Fei(张菲), et al. *Spectro. and Spec. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2000**,**20**:727-729
- [2] JING Zhi-Hong(景志红), LI Yan-Tuan(李延团), LIAO Dai-Zheng(廖代正). *Chin. J. Applied Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2001**,**18**:100-103
- [3] Svetlana G B, Stanislav T, Malinovskii U, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:2841-2849
- [5] TANG Ding-Xing(唐定兴), FENG Li-Xia(冯丽霞), ZHANG Xiao-Quan(张小全). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1891-1894
- [6] Theologis A. *Annu Rev. Plant Physiol*, **1986**,**37**:407-438
- [7] ZHU Yuan-Cheng(朱元成), DONG Xiao-Ning(董晓宁), WANG Zhao-Ji(王兆吉), et al. *Chemical Research and Application(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2007**,**19**:378-381
- [8] Yuan S, Dean J F D. *Planta*, **2010**,**232**:873-886
- [9] Sivakumar P, Gnanami R, Ramakrishnan K, et al. *Biol. Plant.*, **2010**,**54**(2):245-251
- [10] Ma G H, He C X, Ren H, et al. *Biol. Plant.*, **2010**,**54**(2): 261-365
- [11] WANG Ze-Ming(王则民), FU Chu-Jin(傅楚瑾), CAO Jin-Rong(曹锦荣), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1990**,**11**(4): 345-349
- [12] LIANG Fu-Pei(梁福沛), TANG Xian-Lan(唐献兰), HU Rui-Xiang(胡瑞祥), et al. *Journal of Guangxi Normal University: Natural Science Edition (Guangxi Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2001**,**19**(3):55-59
- [13] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Gottingen, Germany, **1997**.
- [14] Gao J, Wei K J, Ni J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2009**,**62**:257-265
- [15] Zhao X X, Ma J P, Dong Y B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:1058-1068
- [16] Wang Y T, Tang G M, Wu Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **831**:61-68