

二维 α -萘乙酸锰配位聚合物的合成、结构和性质

尹福军^{1,2} 赵 宏² 许兴友^{*,1,3} 杨绪杰¹

(¹ 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

(² 淮海工学院, 江苏海洋资源开发研究院, 连云港 222005)

(³ 淮阴工学院, 淮安 223003)

摘要: 通过水热反应制备了二维配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{NAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**) (HNAA= α -萘乙酸), 采用元素分析、红外光谱、热重和单晶 X-射线衍射对其进行了表征。结果表明该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群; $a=3.713\ 3(5)\ \text{nm}$, $b=0.625\ 4(5)\ \text{nm}$, $c=0.889\ 7(5)\ \text{nm}$; $\beta=99.706\ (5)^\circ$, $Z=4$ 。Mn 原子与 6 个氧原子配位, 形成八面体的配位构型。Mn(II) 原子通过 α -萘乙酸双齿桥联形成层状的(4,4)网络结构, 层与层之间进一步通过 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用形成三维超分子结构。同时研究了该配合物的热稳定性、荧光性质和抑菌活性。

关键词: α -萘乙酸; Mn(II); 配位聚合物; 抑菌活性

中图分类号: O614.71+1

中图分类号: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0589-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.081

Synthesis, Structure, Properties of a Two-Dimensional Manganese(II) Coordination Polymer with α -Naphthylacetic Acid

YIN Fu-Jun^{1,2} ZHAO Hong² XU Xing-You^{*,1,3} YANG Xu-Jie¹

(¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(² Jiangsu Marine Resources Development Research Institute, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005, China)

(³ Huaiyin Institute of Technology, Huai'an, Jiangsu 223003, China)

Abstract: The two-dimensional coordination polymer, $[\text{Mn}(\text{NAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**) (HNAA= α -naphthylacetic acid) has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction studies, elemental analysis and FTIR spectrum. Structural determination reveals that it crystallizes in monoclinic space group $C2/c$. Crystal data: $a=3.713\ 3(5)\ \text{nm}$, $b=0.625\ 4(5)\ \text{nm}$, $c=0.889\ 7(5)\ \text{nm}$; $\beta=99.706\ (5)^\circ$, $Z=4$. Each Mn(II) atom is six-coordinated with a distorted octahedral geometry. The NAA^- anion acts as a μ_2 -bridge linking Mn(II) atoms generating a two-dimensional network with (4, 4) topology, which are further bridged to form three-dimensional supramolecular structure by $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding and $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions. The thermal stability, luminescence property and antibacterial activity of **1** were investigated. CCDC: 847386.

Key words: α -naphthylacetic acid, manganese (II), coordination polymer, antibacterial activity

利用芳香羧酸衍生物与金属离子的反应, 得到结构新颖、独特的功能配合物并深入研究它们的性能及应用, 是近年来功能配位化学研究的一个热

点^[1-2]。其中, 一元芳香羧酸 α -萘乙酸是一种广谱、高效、低毒的植物生长调节剂, 利用其作为配体合成了一些具有生物活性的配合物^[3-9], 但是对金属配合物

收稿日期: 2012-05-02。收修改稿日期: 2012-10-15。

江苏省海洋资源开发研究院自然科学基金(JSIMR11B03)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yfj1999@126.com

晶体结构测试的较少。另一方面,近年来的研究发现锰元素在生物化学的酶催化过程中扮演重要的角色^[10-11],而且在分子磁体、多核金属磁交换作用的研究方面也受到人们的密切关注^[12-13],因此锰的相关配合物的研究已引起人们极大的兴趣^[14-16]。本文以 α -萘乙酸为配体,与锰(II)离子的自组装,合成了一个结构新颖的二维 (4,4) 网络的配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{NAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\mathbf{1})$,用元素分析,红外光谱、单晶 X-射线表征了配合物的结构,同时对配合物的热稳定性、荧光性质和抑菌活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

所有试剂均为分析纯购得试剂,未进一步提纯。

1.2 仪器

意大利 Carlo-Erba 1106 元素分析仪; EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪; NETZSCH STA 409PC 热分析仪, N_2 气氛,测试温度范围室温到 800 $^\circ\text{C}$; HITACHI F-7000 荧光发光光谱仪; 恒温培养箱; 恒温摇床; 离心机; 超净工作台等。

1.3 菌种及培养

利用牛津杯法^[17]分别测定配体及配合物对大肠杆菌 (*Escherichia coli*, 以下简称:E.S), 枯草杆菌 (*Bacillus subtilis*, 以下简称:B.S), 金黄葡萄球菌 (*Golden staph*, 以下简称 G.S) 的抑菌活性,实验采用体外活性测试。菌种由淮海工学院海洋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。将牛肉膏蛋白胨琼脂培养基、实验器皿和牛津杯放在高压锅中灭菌,连续加热

30 min。将融化并冷却至 50 $^\circ\text{C}$ 的培养基,在灭菌室内倒入培养皿中均匀铺平。待琼脂培养基凝固后,将受试菌液均匀的涂到培养基平板上,用移液枪吸取 100 μL DMF 配制的不同浓度的供试溶液加到平板上的牛津杯内。置于 37 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱中 24 h,测量抑菌圈直径(mm)大小,每个试样平行测试 3 次,以平均值作为最终的实验结果。

1.4 配合物的合成

称取 18.6 mg (0.1 mmol) α -萘乙酸、4 mg (0.1 mmol) NaOH、19.8 mg (0.1 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 6 mL 蒸馏水混合搅拌,加入 95%乙醇定容至 15 mL,转移入 25 mL 的聚四氟乙烯水热釜,然后盖紧并于 140 $^\circ\text{C}$ 3 d,冷却至室温,过滤,滤液在一星期内长出适合 X-射线单晶衍射分析的块状浅粉色单晶。产率: 68.7% (以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为基础)。元素分析 (% ,按 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{MnO}_6$ 计算,括号内为计算值): C, 63.18(62.42); H, 5.08 (4.77)。红外光谱的主要吸收峰为(cm^{-1}): 3 430 (vs, br), 2 360 (w), 1 558 (w), 1 542 (s), 1 540 (w), 1 399 (s), 1 257 (m), 780 (s), 749 (s)。

1.5 配合物的晶体结构测定

选取尺寸为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm 的晶体,置于 Bruker APEX-II CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 辐射,在 298(2) K 温度下,以 φ - ω 扫描方式在 $2.23^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内收集晶体衍射数据。衍射强度数据进行了经验吸收校正、 L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序完成^[18]有关晶体结构数据详见表 1。

CCDC: 847386。

表 1 配合物 1 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex 1

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{MnO}_6$	Crystal color	Pale pink
Formula weight	461.36	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.505
Crystal system	Monoclinic	Crystal dimension / mm	0.15×0.12×0.10
Space group	$C2/c$	θ range / $^\circ$	2.23 to 25.00
a / nm	3.713 3(5)	$F(000)$	956
b / nm	0.625 4(5)	Goodness of fit	1.067
c / nm	0.889 7(5)	Reflections collected	7 322
$\beta / ^\circ$	99.706(5)	Parameters refined	148
V / nm^3	2.037(2)	R, wR (all reflections)	0.038 3, 0.084 9
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	683 and -351
Temperature / K	298(2)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

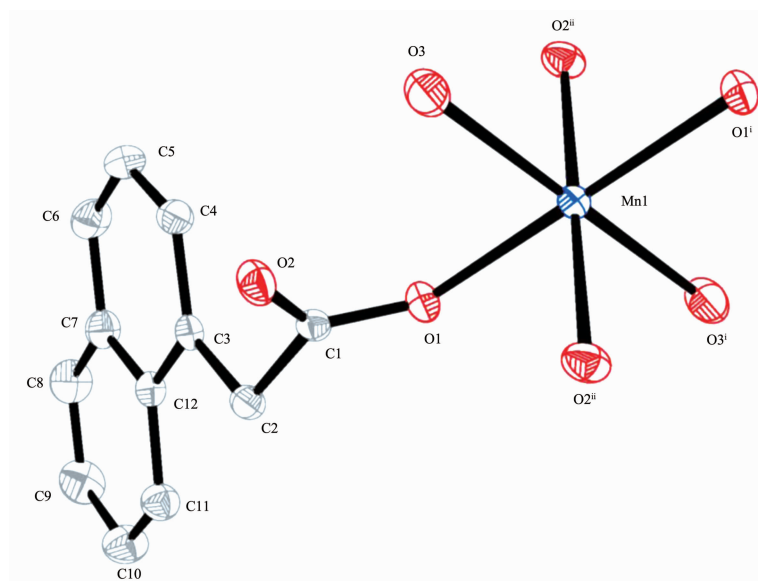
采用 KBr 压片法测定了配合物 **1** 的红外光谱 ($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$), 游离的 α -萘乙酸羧基特征峰是 ν_{as} (COOH , $1\,693\text{ cm}^{-1}$) 和 ν_{s} (COOH , $1\,410\text{ cm}^{-1}$)。形成配合物后, $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 归属为配位水上羟基的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰; $1\,542$ 和 $1\,399\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带属于羧基的对称振动和不对称振动峰, 二者之差为 143 cm^{-1} 说明羧基以桥联双齿参与了配位^[19-20], 红外光谱分析与晶体测试结论一致。

2.2 配合物的晶体结构

单晶结构测试显示, 配合物 **1** 具有二维层状结构。其不对称单元含半个 Mn 原子、1 个萘乙酸阴离子和 1 个配位水分子。如图 1 所示, Mn 原子与 4 个来自萘乙酸阴离子根的氧原子 O1, O1ⁱⁱ, O2ⁱ, O2ⁱⁱⁱ 以及倒反联系的 2 个水分子中的 2 个氧原子 O3 和 O3ⁱⁱ

配位, 形成了 $[\text{MnO}_6]$ 的八面体配位构型。O1, O1ⁱⁱ, O2ⁱ, O2ⁱⁱⁱ 占据八面体的赤道平面, Mn 原子位于赤道平面的中心。2 个水分子中的 2 个氧原子 O3 和 O3ⁱⁱ 位于八面体的轴向位置, 构成了 1 个较高对称性的八面体, 具有 2 个 180° 的 O-Mn-O 键角, 其余 O-Mn-O 键角从 $86.18(6)^\circ$ 到 $93.82(6)^\circ$ (Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (ii) $x+1/2, y+1/2, -z+3/2$. (iii) $x, -y, z-1/2$)。Mn-O 键长分别为: $0.214\,28(14)$, $0.221\,6(2)$ 和 $0.219\,19(16)\text{ nm}$, 与文献报道的 Mn-O 键长接近^[21]。另外, 配位水中氢原子 H3A 与萘乙酸阴离子中 O2 生成 O-HO 氢键, 其氢键键长和键角分别为 $2.715(2)\text{ nm}$ 和 $166(3)^\circ$ 。并且, 进一步形成了一个包含金属 Mn 原子的 O3-H3A-O2-C1-O1-Mn1 六元环(表 3), 这种分子内氢键使配合物的结构更加稳定。

由于萘乙酸阴离子的羧基氧原子 O1 和 O2 桥连金属中心 Mn1 和 Mn1^{iv} ($-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$) 原子, Mn1 和 Mn1^{iv} 相距 $5.438(3)\text{ nm}$ 。通过倒反、滑移



Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (ii) $x+1/2, y+1/2, -z+3/2$. (iii) $x, -y, z-1/2$

图 1 中心原子 Mn(II) 的配位环境图

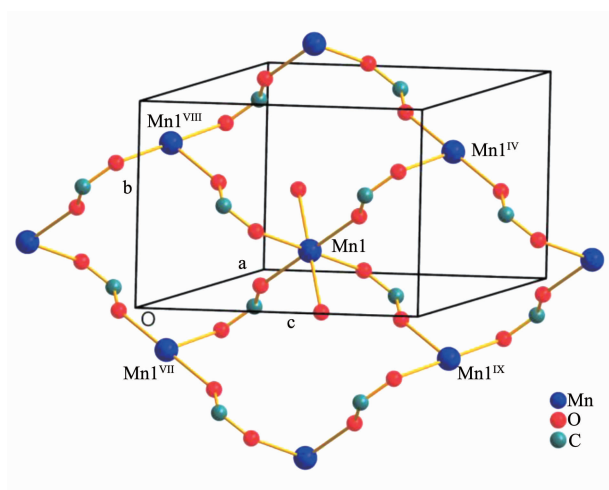
Fig.1 Coordination environment of Mn(II)

表 2 标题配合物的部分键长和键角

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

Mn(1)-O(1)	0.214 28(14)	Mn(1)-O(2)i	0.219 19(16)	Mn(1)-O(3)	0.221 6(2)
O(2)ii-Mn(1)-O(2)iii	180.00(7)	O(1)-Mn(1)-O(2)iii	86.18(6)	O(1)-Mn(1)-O(1)i	180.00(6)
O(1)-Mn(1)-O(3)i	92.52(6)	O(1)-Mn(1)-O(2)ii	93.82(6)	O(1)-Mn(1)-O(3)	87.48(6)

Symmetry codes: i: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ii: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; iii: $x, -y, z-1/2$



Symmetry codes iv: $0.5-x, -0.5+y, 1.5-z$; vii: $0.5-x, y-1.5, 0.5-z$; ix: $0.5-x, y-1.5, 1.5-z$

图 2 配合物 1 的二维层结构

Fig.2 A two-dimensional polymer containing sixteen-numbered ring in [100] plan, for clear the naphthalene ring atoms have been omitted

表 3 标题配合物的氢键键长和键角

Table 3 Distance and angles of hydrogen bonds for the complex 1

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H...A}) / \text{nm}$	$d(\text{D...A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O(3)-H(3A...O(2)	0.085(1)	0.189(1)	0.271 5(2)	166(3)
C(2)-H(2A...O(1)v	0.097	0.242	0.329 3(3)	149.1
C(9)-H(9)...CG1v	0.093	0.288	0.366 4(3)	142.5
C(6)-H(6)...CG2vi	0.093	0.285	0.361 2(3)	139.6

Symmetry codes: v: $x, -y, z+1/2$; vi: $x, -y-1, z-1/2$

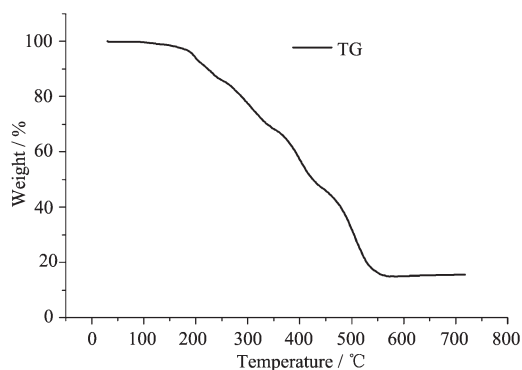


图 3 配合物 1 热重分析图

Fig.3 TG curve of the complex 1

2.4 荧光光谱

我们在室温下测定了配合物 1 和萘乙酸配体的固体荧光光谱, 结果见图 4。从图 4 可以看出: 标题配合物在 $\lambda_{\text{em}}=340 \text{ nm}$ 处 ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$), 配体 α -萘乙

和绕螺旋轴变换生成一个无限延伸的二维聚合结构, 并且包含以 Mn 原子为顶点, 以 Mn-O-C-O 键链为边的平行四边形十六元环 (图 2), 对角线 Mn1...Mn1 距离分别为 0.625 4(5) 和 0.889 7(5) nm, 恰好分别等于晶胞参数 b, c 的值。每个 NAA-阴离子作为二齿桥联配体联结 2 个 Mn(II) 离子形成具有 (4,4) 拓扑结构的二维层状结构 (图 2)。该二维聚合结构进一步被 C-H...O 和 C-H... π 相互作用联结在一起形成三维超分子结构 (表 3)。

2.3 热稳定性分析

标题配合物的热失重曲线如图 3 所示, 在热失重曲线上。随着温度升高, 配合物主要表现出两步失重。第一步从室温升到 180°C , 失去了配位水分子 (理论值是 7.81%, 实测值是 7.93%); 第二步从 181 到 550°C , 相应的是有机配体萘乙酸分解, 最终残余物为 MnO (残余质量 14.99%, 理论值 15.39%)。上述热分析结果表明该标题配合物的二维聚合物结构在 180°C 前是稳定的。

酸在 $\lambda_{\text{em}}=340 \text{ nm}$ 范围内 ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$) 有比较强的荧光发射; 配合物与配体的荧光光谱峰形相似, 且位置几乎相同, 说明配合物的荧光发射光谱仍然是有机

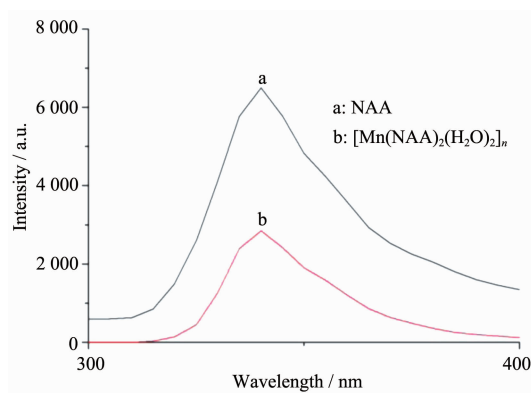


图 4 室温下配合物 1 和配体的固体荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the complex 1 and ligands in solid state at ambient temperature

配体 α -萘乙酸的 π - π^* 电荷跃迁, 是一种金属离子微扰下的配体发光现象。标题配合物在 270 nm 处的荧光峰与配体 α -萘乙酸相比有所减弱, 这是配体与 Mn 配位后受影响所致。

2.5 抑菌活性

根据《消毒技术规范》中对抑菌作用的判断^[17]: 抑菌圈直径大于 20 mm 表示具有强抑菌效果, 抑菌圈在 10~20 mm 为中等抑菌, 抑菌圈小于 10 mm 为弱抑菌^[22], 实验表明: 配体和配合物均对 3 种受试菌

种有中等程度抑制作用, 溶剂 DMF 对受试菌种几乎没有抑制作用(表 4)。配体由于样品浓度的增加, 抑菌圈直径也在增大, 抑菌活性也同时增强。配合物抑菌效果与浓度变化没有线性关系。配体与配合物对枯草杆菌的抑制作用最为明显, 效果最好; 对大肠杆菌的抑制作用最弱; 配体对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果要优于配合物, 配体和配合物对枯草杆菌的抑制活性差别不大。

表 4 配体和标题配合物的抑菌圈直径

Table 4 Diameter of antibacterial halo of the title complex and the ligand

Compound	Concentration / (mg·mL ⁻¹)	Diameter of antibacterial halo / nm		
		E.S	B.S	G.S
1	1	11.0	17.5	14.0
	0.5	11.5	15.0	14.5
	0.1	13.0	15.5	15.0
	0.05	12.5	14.5	15.0
	0.01	11.5	13.5	17.0
	1	14.5	17.5	17.0
L	0.5	14.2	14.5	17.0
	0.1	13.2	12.2	15.5
	0.05	12.7	12.2	13.5
	0.01	12.1	12.5	13.0
DMF	AR	8.1	8.2	8.2

参考文献:

- [1] Zhou X P, Xu Z T, Zeller M, et al. *Chem. Commun.*, **2009**: 5439-5441
- [2] Cui G H, He C H, Jiao C H, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**: 4210-4216
- [3] Yin F J, Zhao H, Hu X L. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **2010**, **40**: 535-540
- [4] Yin F J, Zhao H, Hu X L. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **2010**, **40**: 606-612
- [5] Yin F J, Han L J, Yang S P, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2011**, **67**: m1772
- [6] Yin F J, Han L J, Yang S P, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2011**, **67**: m1821
- [7] Liu Y F, Xu X Y, Xin H T. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **2009**, **39**: 400-405
- [8] 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**(10): 1891-1894
- [9] Liu Y F, Xia H T, Yang S P, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2006**, **62**: m2753
- [10] REN Yan-Wei(任颜卫), LI Jun(李珺), WU Ai-Zhi(吴爱芝), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**, **63**(10): 919-923
- [11] FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**, **22**(6): 887-891
- [12] ZHUANG Jin-Zhong(庄金钟), YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Progress in Natural Science (Ziran Kexue Jinzhan)*, **1996**, **6**(1): 21-26
- [13] TAO Jian-Qing(陶建清), LIU Zhi-Guo(刘治国), ZHUANG Jin-Zhong(庄金钟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1996**, **12**(4): 408-412
- [14] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**: 1510-1513
- [15] QIAN Bao-Hua(钱保华), MA Wei-Xing(马卫兴), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**: 1289-1293
- [16] FANG Xiang-Qian(方向倩), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚),

- ZHU Zhi-Biao(朱志彪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1733-1737
- [17]LIU Gong-Zhi(刘恭植). *Micro-biology and the Detect of Micro-biology*(微生物学和微生物学检验). Beijing: Peoples Medical Publish House, **1987**.
- [18]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Gttingen, Germany, **1997**.
- [19]FU Chu-Jin(傅楚瑾), CAO Jin-Rong(曹锦荣), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1990**,**11**(4):45-47
- [20]WANG Ze-Ming(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**(3):343-345
- [21]LIU Yu-Juan(刘玉娟), ZUO Jing-Lin(左景林), CHE Chi-Ming(支志明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):610-614
- [22]XIA Qing-Chun(夏庆春), SHEN Zhi-Hui(沈智慧), HE Qi-Zhuang(何其庄), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2009**,**67**(16):1843-1850