

两个含对羧甲氧基肉桂酸锌(II)/镉(II)配合物的 合成、晶体结构与抑菌活性

黄翠欣¹ 顾家² 熊万明^{2,3} 陈金珠^{2,3} 聂旭亮^{*,1,2,3} 上官新晨⁴

(¹江西农业大学农学院,南昌 330045)

(²江西农业大学理学院化学系,南昌 330045)

(³南昌市植物资源化学利用重点实验室,南昌 330045)

(⁴江西省食品药品监督管理局,南昌 330045)

摘要: 由对羧甲氧基肉桂酸(H₂CMOPAA)合成了2个锌(II)/镉(II)配合物[Zn(CMOPAA)(Phen)(H₂O)]_n (**1**)和[Cd(CMOPAA)(Phen)]_n (**2**) (Phen=菲咯啉)。通过元素分析、红外光谱、热重和X射线单晶衍射表征了其结构。配合物**1**属单斜晶系, *P*2₁/*n*空间群, 晶胞参数为 *a*=0.698 84(8) nm, *b*=1.751 16(19) nm, *c*=1.655 49(18) nm, β =95.165(10)°, *V*=2.017 7(4) nm³。配合物**1**的不对称单元中有1个 Zn²⁺、1个 CMOPAA²⁻、1个 Phen 和 1个配位水分子。Zn(II)离子是六配位的扭曲八面体构型, CMOPAA²⁻的羧基连接相邻的 Zn(II)形成了一条螺旋形的一维链。分子间氢键连接上下的一维链形成了一个二维氢键网络结构。配合物**2**属三斜晶系, *P* $\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数为 *a*=0.988 28(16) nm, *b*=1.040 08(17) nm, *c*=1.096 15(18) nm, α =72.213(2)°, β =74.439(2)°, γ =71.265(2)°, *V*=0.997 8(3) nm³。配合物**2**的不对称单元中有1个 Cd²⁺、1个 CMOPAA²⁻和 1个 Phen。Cd(II)离子是七配位的扭曲单帽三角棱柱体构型, CMOPAA²⁻的羧基连接相邻的4个 Cd(II)形成了一个平行四边形的26元大环结构, CMOPAA²⁻的羧基连接相邻的平行四边形结构形成了一条一维带状结构。研究了配合物**1**和**2**的热稳定性和抑菌活性。

关键词: 对羧甲氧基肉桂酸; 配合物; 合成; 晶体结构; 抑菌活性

中图分类号: O614.24¹; O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)07-1197-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.153

Synthesis, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Two Complexes of Zn(II)/Cd(II) Assembled by 4-Carboxymethoxycinnamic Acid Ligand

HUANG Cui-Xin¹ GU Jia² XIONG Wan-Ming^{2,3} CHEN Jin-Zhu^{2,3}

NIE Xu-Liang^{*,1,2,3} SHANGGUAN Xin-Chen⁴

(¹College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

(²College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

(³Key Laboratory of Chemical Utilization of Plant Resources of Nanchang, Nanchang 330045, China)

(⁴Jiangxi Institute for Drug Control, Nanchang 330029, China)

Abstract: Two Zn(II)/Cd(II) complexes, [Zn(CMOPAA)(Phen)(H₂O)]_n (**1**) and [Cd(CMOPAA)(Phen)]_n (**2**), (H₂CMOPAA = 4-carboxymethoxy-3-phenylpropenoate and Phen = 1,10-phenanthroline) were synthesized with H₂CMOPAA ligand by solvothermal condition and structurally characterized by element analysis, IR, TGA (thermogravimetric analysis) and single crystal X-ray diffraction. Complex **1** crystallizes in the monoclinic system, space group *P*2₁/*n* with *a*=0.698 84(8) nm, *b*=1.751 16(19) nm, *c*=1.655 49(18) nm, β =95.165(10)°, *V*=2.017 7(4) nm³. The asymmetric unit of complex **1** consists of one Zn(II) ion, one CMOPAA²⁻ ligand, one Phen ligand and one coordinated H₂O. Zn(II) ion is a

收稿日期: 2020-12-29。收修改稿日期: 2021-05-10。

江西省教育厅重点基金(No.GJJ200404)资助。

*通信联系人。E-mail: niexuliang1981@163.com

six-coordinated distorted octahedral configuration. The carboxyl group of CMOPAA²⁻ ligand connects the adjacent zinc ions to form a helical one-dimensional chain. Hydrogen bonds link the adjacent one-dimensional chains to form a two-dimensional network. Complex **2** crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=0.988\ 28(16)$ nm, $b=1.040\ 08(17)$ nm, $c=1.096\ 15(18)$ nm, $\alpha=72.213(2)^\circ$, $\beta=74.439(2)^\circ$, $\gamma=71.265(2)^\circ$, $V=0.997\ 8(3)$ nm³. The asymmetric unit of complex **2** consists of one Cd(II) ion, one CMOPAA²⁻ ligand and one Phen ligand. Cd(II) ion is a seven-coordinated twisted single-cap triangular prism configuration. The carboxyl group of CMOPAA²⁻ ligand connects the adjacent cadmium ions to form a parallelogram 26-membered large ring structure. The 26-membered large rings are linked to a one-dimensional band-like structure. The thermal stabilities and antibacterial activities of complexes **1** and **2** were studied. CCDC: 2054460, **1**; 2068057, **2**.

Keywords: 4-carboxymethoxy-3-phenylpropenoate; complex; synthesis; crystal structure; antibacterial activities

植物病害是农业生产过程中影响突出的自然灾害之一,对全球农作物产量造成的损失占总产量的13%~20%,每年给全球造成的直接经济损失高达数千亿美元^[1]。在植物病害中,由病原真菌的侵染导致的占植物病害的70%~80%。化学防治是防治植物病害最简便有效的方法^[2]。我国作为农业大国,通过使用化学农药对各种植物病害进行防控,每年可以减少经济损失约300亿元^[3]。然而近年来关于植物病原菌对农药杀菌剂产生抗药性的相关报道越来越多^[4]。主要由于很多农药杀菌剂都是内吸性杀菌剂,存在作用靶点和作用机制单一的问题,长期使用就会产生抗药性,失去了高效性,过度使用甚至还会产生食品安全问题和生态问题。

随着人类环境意识的日益增强,研究开发对环境友好的植物源农药杀菌剂是今后农药杀菌剂研究发展的目标。王宗德课题组在植物杀菌剂方面做了大量的工作,主要以松节油等萜类林特资源为原料,较系统地开展了萜类农药的合成与生物活性研究,筛选到多个新型绿色驱避剂和拒食剂,为绿色农药开发和松节油利用创新提供了理论依据^[5-7]。以具有一定抑菌活性的天然产物作为先导物,进行结构修饰后可以获得数量庞大的衍生物,从中筛选高活性、副作用小或无副作用的抑菌功能因子是很有可能的,是一条非常有前景的农药杀菌剂开发途径。肉桂酸(cinnamic acid)又名3-苯基-2-丙烯酸,俗称桂皮酸,是一种从肉桂皮提取出来的有机酸。肉桂酸及其衍生物不仅具有潜在的抗菌、抗肿瘤和抗氧化的作用,在医药领域有着广泛的应用;而且还具有防病害活性、生长调节和除草活性,在农业上有着潜在的利用价值^[8-11]。由于肉桂酸及其衍生物具有优越的结构和生物活性,关于肉桂酸及其衍生

物的金属配合物的研究也引起了人们的关注。李小芳等以桂皮酸、8-羟基喹啉为配体合成了2个稀土三元配合物,研究了配合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌活性和与DNA的相互作用^[12]。周贤菊等以对位取代肉桂酸与Eu³⁺反应得到一系列的镧配合物,研究了配合物的荧光光谱及取代基和配位小分子对配合物发光性能的影响^[13]。朱海亮课题组设计合成了一系列取代肉桂酸衍生物,并以此为配体合成了一系列肉桂酸衍生物配合物,研究了配合物的刀豆脲酶的抑制活性。研究发现,5种配合物具有与乙酰氧肟酸相当的脲酶抑制活性,其中2个铜配合物的抑制活性最好,IC₅₀值分别为1.23和1.17 μmol·L⁻¹^[14]。因此,对天然活性物质肉桂酸进行修饰,设计、合成具有好的生物活性的肉桂酸衍生物,并研究其抑菌活性,以其开发高效、广谱、毒性低、对环境友好的杀菌剂具有重要的意义。

我们以天然产物对羟基肉桂酸甲酯为起始原料,在羟基上引入氧乙酸合成了对羧甲氧基肉桂酸(H₂CMOPAA),再以其为配体,与金属离子配位合成了2个金属配合物。通过X射线单晶衍射、热重(TG)分析、元素分析和红外光谱等分析手段表征了配合物的结构。采用牛津杯抑菌圈法研究了配合物的抑菌活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对羟基肉桂酸甲酯、溴乙酸乙酯、菲咯啉(Phen)、ZnCl₂、CdCl₂·2.5H₂O、DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)和盐酸均为分析纯,购于天津希思生化科技有限公司。大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、意大利青霉(*Penicillium*

italicum)、桔青霉 (*Penicillium citrinum*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、松球壳孢菌 (*Sphaeropsis sapinea*)、莴苣霜霉病 (*Bremia lactucea Regel.*)、西瓜灰霉病菌 (*Botrytis cinerea Pers*)等菌种均为江西农业大学大学生工院实验室自行保存。

所用仪器有精密增力电动搅拌器 JJ-1 型(常州国华电器有限公司)、循环水泵 SHZ-D(Ⅲ)型(巩义市英峪予华仪器厂)、电热恒温水浴锅 H.H.S-2 型指针式(上海电子光学技术研究所沪粤科学仪器厂)、ZK-82A 型真空干燥箱(上海市实验仪器总厂)、傅里叶红外光谱仪 FTS-40 型(美国 BIO-RAD 公司)、Perkin Elmer 240B 型自动元素分析仪、CCD-X 射线单晶衍射仪 SMART-1000 型(德国 Bruker 公司)。

1.2 配体和配合物的合成

1.2.1 配体 H₂CMOPAA 的合成

配体 H₂CMOPAA 是参照文献^[15]的方法合成。以对羟基肉桂酸甲酯为起始原料,在羟基上引入氧乙酸合成了对羧甲氧基肉桂酸衍生物,碱性条件下水解,酸化后得到 H₂CMOPAA 配体。产物和中间体的结构经 X 射线单晶衍射和元素分析等分析手段表征。中间体晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数 $a=0.852\ 93(8)$ nm, $b=1.156\ 26(11)$ nm, $c=1.421\ 96(13)$ nm, $\alpha=88.888\ 0(10)^\circ$, $\beta=74.988\ 0(10)^\circ$, $\gamma=87.556\ 0(10)^\circ$, $Z=4$ ^[16]。

1.2.2 配合物 1 和 2 的合成

配合物 1 的合成:称取 H₂CMOPAA(0.022 8 g, 0.1 mmol)、Phen(0.019 8 g, 0.1 mmol) 和 ZnCl₂(0.1 mmol, 0.013 6 g), 加入到 25 mL 水热反应釜中, 然后加入蒸馏水 10 mL 和 NaOH 0.30 mL(0.65 mol·L⁻¹), 玻璃棒搅拌均匀。将反应釜放入 140 °C 烘箱中反应 3 d, 得到浅黄色块状晶体, 用少量蒸馏水冲洗, 干燥

后称量, 得到 0.033 9 g, 产率为 70%。元素分析按 C₂₃H₁₈ZnN₂O₆ 的计算值(%): C, 57.10; H, 3.75; N, 5.79。实测值(%): C, 56.06; H, 3.89; N, 5.68。IR (KBr, cm⁻¹): 3 056, 3 031, 2 969, 2 918, 1 635, 1 603, 1 542, 1 511, 1 423, 1 343, 1 289, 1 265, 1 247, 1 224, 1 207, 1 175, 1 106, 1 062, 985, 868, 855, 838, 812, 782, 728, 693, 641, 599。

配合物 2 的合成:称取 H₂CMOPAA(0.022 8 g, 0.1 mmol)、Phen(0.019 8 g, 0.1 mmol) 和 CdCl₂·2.5H₂O(0.022 8 g, 0.1 mmol), 加入到 25 mL 反应釜中, 然后加入蒸馏水 10 mL 和 NaOH 0.30 mL(0.065 mol·L⁻¹), 玻璃棒搅拌均匀。将反应釜放入 150 °C 烘箱中反应 3 d, 得到浅黄色块状晶体, 用少量蒸馏水冲洗、干燥后称取, 得到 0.049 4 g, 产率为 68%。元素分析按 C₂₃H₁₆CdN₂O₅ 的计算值(%): C, 53.87; H, 3.15; N, 5.46。实测值(%): C, 52.94; H, 3.28; N, 5.37。IR(KBr, cm⁻¹): 3 416, 3 062, 2 944, 1 602, 1 513, 1 449, 1 384, 1 346, 1 325, 1 300, 1 269, 1 231, 1 203, 1 176, 1 142, 1 101, 1 061, 983, 929, 864, 950, 833, 783, 727, 641, 601, 520。

1.3 晶体结构测定

在 Bruker Smart Apex CCD^[17]单晶衍射仪上收集样品的单晶衍射数据。用 SHELXS-2014^[18-19]程序中的直接法解析晶体结构。全部非氢原子坐标由差值傅里叶合成得到, 并对其坐标和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修。氢原子为理论加氢, 并进行 Riding 模式精修。表 1 为配合物 1 和 2 的晶体数据和结构精修参数, 表 2 为配合物 1 和 2 的部分键长和键角, 表 3 为配合物 1 的氢键参数。

CCDC: 2054460, 1; 2068057, 2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystal and structure refinement data of complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical fomula	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₆ Zn	C ₂₃ H ₁₆ CdN ₂ O ₅
Fomula weight	483.78	512.79
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a / nm	0.698 84(8)	0.988 28(16)
b / nm	1.751 16(19)	1.040 08(17)
c / nm	1.655 49(18)	1.096 15(18)
α / (°)		72.213(2)
β / (°)	95.165 0(10)	74.439(2)

续表1

$\gamma / (^\circ)$		71.265(2)
Volume / nm ³	2.017 7(4)	0.997 8(3)
Z	4	2
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.593	1.707
Crystal size / mm	0.20×0.14×0.12	0.18×0.16×0.12
μ / mm^{-1}	1.263	1.113
$F(000)$	992	512
$2\theta / (^\circ)$	2.326~25.497	2.5~29.50
Reflection collected	15 223	7 629
Independent reflection	3 753	3 675
Goodness-of-fit on F^2	1.048	1.017
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]*	$R_1=0.024\ 5, wR_2=0.063\ 8$	$R_1=0.026\ 2, wR_2=0.067\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.027\ 6, wR_2=0.065\ 6$	$R_1=0.027\ 4, wR_2=0.068\ 5$
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	300, -280	1 010, -590

$$* R_1 = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

表2 配合物1和2的部分键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complexes 1 and 2

1					
Zn1—N1	0.218 10(15)	Zn1—O5 ⁱ	0.199 83(12)	Zn1—O6	0.204 87(15)
Zn1—O3	0.206 96(13)	Zn1—N2	0.211 94(14)	O5—Zn1 ⁱⁱ	0.199 82(12)
N2—Zn1—N1	77.08(5)	O5 ⁱ —Zn1—O3	96.47(6)	O6—Zn1—O3	89.32(6)
O6—Zn1—N1	96.39(6)	O3—Zn1—N1	165.88(5)	O5 ⁱ —Zn1—O6	102.79(6)
O3—Zn1—N2	88.86(5)	O5 ⁱ —Zn1—N1	94.85(5)		
O5 ⁱ —Zn1—N2	148.14(5)	O6—Zn1—N2	108.68(6)		
2					
Cd1—O2 ⁱ	0.226 3(2)	Cd1—O1 ⁱ	0.255 1(2)	Cd1—O4	0.251 09(19)
Cd1—N2	0.235 6(2)	Cd1—O3	0.234 9(2)		
Cd1—O4 ⁱⁱ	0.240 8(2)	Cd1—N1	0.235 7(2)		
O2 ⁱ —Cd1—O3	135.82(9)	O4 ⁱⁱ —Cd1—O4	74.27(8)	O3—Cd1—O4 ⁱⁱ	111.57(7)
O3—Cd1—N2	103.24(8)	O3—Cd1—O1 ⁱ	89.91(8)	N1—Cd1—O4 ⁱⁱ	78.06(8)
O3—Cd1—N1	89.65(8)	N1—Cd1—O1 ⁱ	154.87(8)	O3—Cd1—O4	53.10(7)
O2 ⁱ —Cd1—O4 ⁱⁱ	79.57(8)	O4—Cd1—O1 ⁱ	81.57(8)	N1—Cd1—O4	117.52(8)
N2—Cd1—O4 ⁱⁱ	132.39(8)	O2 ⁱ —Cd1—N2	97.51(9)	O2 ⁱ —Cd1—O1 ⁱ	53.31(8)
O2 ⁱ —Cd1—O4	93.61(9)	O2 ⁱ —Cd1—N1	134.25(9)	N2—Cd1—O1 ⁱ	85.13(8)
N2—Cd1—O4	152.58(8)	N2—Cd1—N1	70.54(8)	O4 ⁱⁱ —Cd1—O1 ⁱ	125.07(8)

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

表3 配合物1的氢键参数

Table 3 Hydrogen bond parameters of complexes 1

D—H...A	$d(\text{D—H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle\text{DHA} / (^\circ)$
O6—H6...O2 ⁱ	0.093	0.247	0.338 4(4)	166.5
C12—H12...O4 ⁱⁱ	0.093	0.264	0.308 7(4)	110.3
C20—H20...O5 ⁱⁱⁱ	0.093	0.259	0.325 2(4)	128.7
C21—H21...O1 ^{iv}	0.093	0.257	0.325 5(4)	130.3

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+2, -z+1$; ⁱⁱ $-x, -y+2, -z+2$; ⁱⁱⁱ $-x, -y+1, -z+2$; ^{iv} $x-1, y, z+1$.

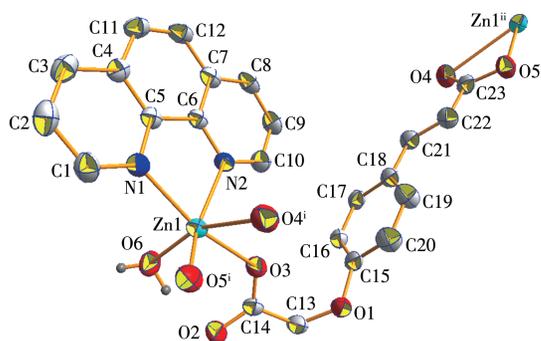
1.4 配合物 1~2 的抑菌活性

将 $H_2CMOPAA$ 及其配合物 **1** 和 **2** 用 DMF 分别配成溶液,采用牛津杯法测定它们对 8 种病原真菌(大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、意大利青霉、桔青霉、黑曲霉、松球壳孢菌、莴苣霜霉病、西瓜灰霉病菌)的抑菌活性。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的晶体结构

配合物 **1** 属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群(表 1)。配合物 **1** 的不对称单元中有 1 个 Zn^{2+} 、1 个 $CMOPAA^{2-}$ 、1 个 Phen 和 1 个配位水分子。如图 1 所示, $Zn(II)$ 离子是一个六配位的扭曲八面体构型,赤道方向的 4 个配位点被来自 2 个 $CMOPAA^{2-}$ 的羧基的氧原子(O3, O5')和 2 个来自 Phen 配体的氮原子(N1, N2)占据,轴向方向的 2 个配位点被来自 1 个 $CMOPAA^{2-}$ 的羧基的氧原子(O4)和配位水的氧原子(O6)占据。 $Zn-O$ 的键长为 0.199 83(12)、0.204 87(15)和 0.206 96(13) nm, $Zn-N$ 的键长为 0.211 94(14)和 0.218 10(15) nm (表 2), $N-Zn-N$ 键角为 $77.08(5)^\circ$, $N-Zn-O$ 键角在 $88.86(5)^\circ \sim 165.88(5)^\circ$ 之间, $O-Zn-O$ 键角在 $89.32(6)^\circ \sim 102.79(6)^\circ$ 之间。所有键长和键角都在正常范围内,和已经报道的 3-羟基肉桂酸锌配合物是一致的^[20]。



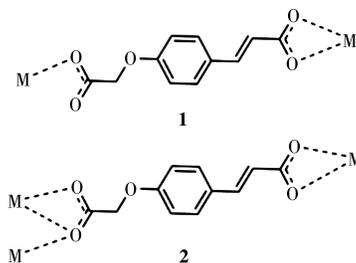
Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: $i -1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; $ii -1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

图1 配合物 **1** 的椭球率 50% 的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of complex **1** with 50% thermal ellipsoids

$CMOPAA^{2-}$ 的羧基采用三齿桥联的配位模式 (Scheme 1), 连接相邻的锌离子 $Zn(II)$ 沿着 b 轴形成了一条螺旋形的一维链(图 2)。相邻的 2 个锌离子 ($Zn1 \cdots Zn1^i$) 之间的距离为 1.215 44(10) nm, 相邻的 3 个锌离子之间的角度为 $92.172(3)^\circ$ 。如图 3 所示, 配

位水中的氢原子与 $CMOPAA^{2-}$ 的羧基的氧原子之间形成分子间 $O-H \cdots O$ 氢键(表 3), 这一氢键连接上下的一维链形成了一个二维氢键网络结构。



Scheme 1 Coordination codes of $CMOPAA^{2-}$ ligand

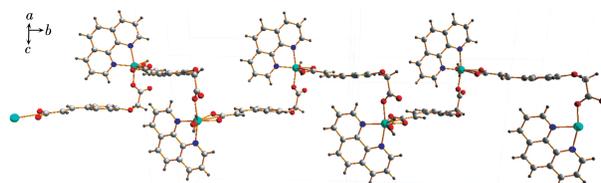


图2 配合物 **1** 的一维链

Fig.2 One-dimensional chain of complex **1**

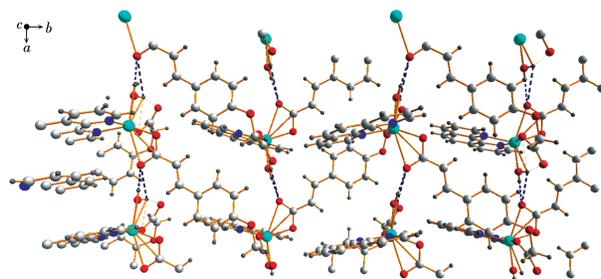
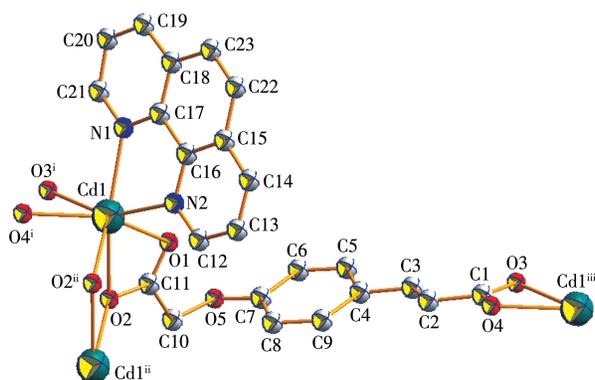


图3 配合物 **1** 的二维氢键网络结构

Fig.3 Two-dimensional hydrogen bond net of complex **1**

配合物 **2** 属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群(表 1)。配合物 **2** 的不对称单元中有 1 个 Cd^{2+} 、1 个 $CMOPAA^{2-}$ 和 1 个 Phen。如图 4 所示, $Cd(II)$ 离子是一个七配位 ($[N_2O_5]$) 的扭曲单帽三角棱柱体构型,赤道方向的 4 个配位点被来自 2 个 $CMOPAA^{2-}$ 的羧基的氧原子 (O1, O3ⁱ, O4ⁱ) 和 1 个来自 Phen 配体的氮原子 (N2) 占据,轴向方向的 3 个配位点被来自 2 个 $CMOPAA^{2-}$ 的羧基的氧原子 (O2, O2ⁱⁱ) 和 1 个来自 Phen 配体的氮原子 (N1) 占据。 $Cd-O$ 的键长在 0.227 6(10)~0.255 1(2) nm 之间, $Cd-N$ 的键长在 0.256(2)~0.257 3(11) nm 之间(表 2), $N-Cd-N$ 键角为 $70.54(8)^\circ$, $N-Cd-O$ 键角在 $78.06(8)^\circ \sim 154.87(8)^\circ$ 之间, $O-Cd-O$ 键角在 $53.10(7)^\circ \sim 135.82(9)^\circ$ 之间。所有键长和键角都在正常范围内,与已报道的 3-羟基肉桂酸镉配合物一致^[20]。

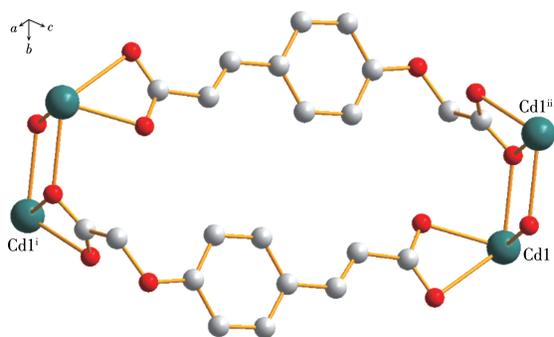


Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, -1+z; ⁱⁱ 2-x, -y, -z; ⁱⁱⁱ -1+x, y, 1+z

图4 配合物2的椭球率50%的晶体结构图

Fig.4 Crystal structure of complex 2 with 50% thermal ellipsoids

两个CMOPAA²⁻连接4个Cd²⁺形成了一个平行四边形的26元大环结构(图5),其中2个镉离子Cd1...Cd1ⁱ之间的距离分别为0.392 16(6)和1.263 73(15) nm,3个镉离子之间的角度为84.428(5)^o和95.572(5)^o。CMOPAA²⁻的羧基采用桥联的配位模式(Scheme 1),连接相邻的平行四边形结构形成了一条一维带状结构(图6)。



Ligand Phen and hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, -1+z; ⁱⁱ 2-x, -y, -z

图5 配合物2的大环结构

Fig.5 Macrocycle structure of complex 2

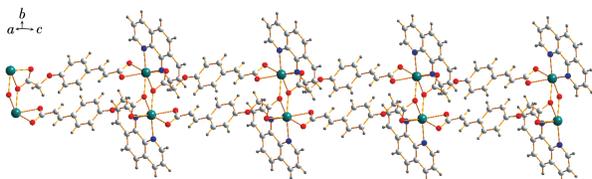


图6 配合物2的一维带状结构

Fig.6 One-dimensional band-like structure of complex 2

2.2 配合物1和2的TG分析

配合物1的TG曲线见图7。从配合物1的TG

曲线可以看出2次明显的失重过程。第一次失重是在126~162℃,失重5.6%(计算值:4.39%),主要是由于失去了游离水分子。之后1的骨架在402~476℃逐渐坍塌,主要是配体分解导致,失重73.2%(计算值:75.75%)。最终残留物为ZnO(计算值:19.86%,实测值:21.2%)。

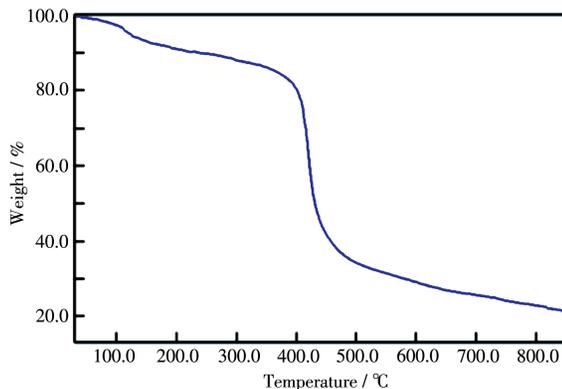


图7 配合物1的TG曲线

Fig.7 TG curve of complex 1

配合物2的TG曲线见图8。从2的TG曲线可以看出,2在308.4℃之前都很稳定。之后2的骨架在350~780℃逐渐坍塌,主要是配体分解导致,失重69%(计算值:74.96%)。最终残余物为CdO(计算值:25.04%,实测值:26.5%)。

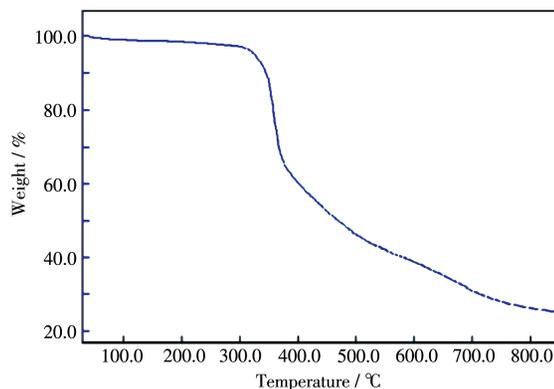


图8 配合物2的TG曲线

Fig.8 TG curve of complex 2

2.3 配合物的抑菌活性

配体H₂CMOPAA及其配合物的抑菌活性结果如表4所示。结果表明,H₂CMOPAA及其配合物1和2对8种微生物具有一定的抑制作用,配合物的抑菌活性略强。具体来说,配合物1对松球壳孢菌、黑曲霉和莴苣霜霉病菌有一定的抑制作用,而配合物2对松球壳孢菌和金黄色葡萄球菌具有一定的抑制作用,对金黄色葡萄球菌的抑制活性最好。但与其

表4 配合物1和2对八种微生物抑菌活性
Table 4 Antimicrobial activities of eight microorganisms of complexes 1 and 2

Compound	Effect of antimicrobial activity							
	<i>Botryscinerea Pers</i>	<i>Penicillium citrinum</i>	<i>Sphaeropsis sapinea</i>	<i>Bremia lactuceae Regel.</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
DMF	-	+	-	-	+	+	-	-
H ₂ CMOPAA	-	+	+	-	-	-	-	-
1	-	-	+	+	+	-	-	-
2	-	-	+	-	-	-	-	++
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-

+: Size of the inhibition zone was less than 12 mm; ++: Size of the inhibition zone was between 12 and 20 mm.

他配合物的抑菌活性相比,抑菌活性还是相对较弱。

3 结论

以天然产物羟基肉桂酸甲酯为起始原料,合成了对羧甲氧基肉桂酸配体,再以其为配体,与金属离子配位合成了2个金属配合物。通过X射线单晶衍射、热重分析、元素分析和红外光谱等分析手段表征了H₂CMOPAA及其配合物的结构。研究了配合物1和2的热稳定性和抑菌活性。研究表明,H₂CMOPAA及其配合物的抑菌活性相对较弱,还需要进一步修饰对羟基肉桂酸的结构。

参考文献:

- [1] 伊建平, 贺杰, 单长卷. 常见植物病害防治原理与诊治. 北京: 中国农业大学出版社, 2012.
YI J P, HE J, SHAN C J. *Principle, Diagnosis and Treatment of Common Plant Diseases*. Beijing: China Agricultural University Press, 2012.
- [2] 康振生. 植物保护, 2010,36(3):9-12
KANG Z S. *Plant Protection*, 2010,36(3):9-12
- [3] 张越, 张琦, 贺润平, 宣善滨, 安泽昕, 郑阳. 山西农业科学, 2015, 43(1):75-78,100
ZHANG Y, ZHANG Q, HE R P, XUAN S B, AN Z X, ZHENG Y. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2015,43(1):75-78,100
- [4] Fan J Y, Luo Y, Michailides T J, Guo L Y. *Pest. Manage. Sci.*, 2014, 70(2):245-251
- [5] 冯雪贞, 肖转泉, 卢平英, 范国荣, 王宗德. 林产化学与工业, 2019, 39(1):35-40
FENG X Z, XIAO Z Q, LU P Y, FAN G R, WANG Z D. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2019,39(1):35-40
- [6] 王天琦, 肖转泉, 王宗德, 范国荣, 陈尚铨. 江西师范大学学报(自然科学版), 2018,42(5):482-485
WANG T Q, XIAO Z Q, WANG Z D, FAN G R, CHEN S X. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 42(5): 482-485
- [7] Burt S. *Int. J. Food Microbiol.*, 2004,94(3):223-253
- [8] 董爱君, 刘华臣, 刘冰, 柯炜昌, 罗诚浩, 陈义坤. 食品科技, 2017, 42(5):253-256
DONG A J, LIU H C, LIU B, KE W C, LUO C H, CHEN Y K. *Food Science and Technology*, 2017,42(5):253-256
- [9] Orlikova B, Legrand N, Panning J, Dicato M, Diederich M. *Advances in Nutrition and Cancer: Vol. 159*. Zappia V, Panico S, Russo G, Budillon A, Della Ragione F. ed., Berlin, Heidelberg: Springer, 2014: 123-143
- [10]Guzman J D, Mortazavi P N, Munshi T, Evangelopoulos D, McHugh T D, Gibbons S, Malkinson J, Bhakta S. *Med. Chem. Comm.*, 2014,5 (1):47-50
- [11]Nauseef W M. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Sub.*, 2014,1840(2):757-767
- [12]李小芳, 冯小强, 杨声, 朱元成. 材料科学与工程学报, 2016,34(4): 624-628
LI X F, FENG X Q, YANG S, ZHU Y C. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2016,34(4):624-628
- [13]周贤菊, 周凯宁, 王志亮, 肖腾蛟, 赵小奇, 李清旭. 无机化学学报, 2013,29(9):1870-1876
ZHOU X J, ZHOU K N, WANG Z L, XIAO T J, ZHAO X Q, LI Q X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2013,29(9):1870-1876
- [14]杨钟鸣. 山东理工大学硕士学位论文. 2014.
YANG Z M. *Thesis for the Master of Shandong University of Technology*. 2014.
- [15]波兰化学会有机化学委员会. 有机制备化学手册: 中卷. 韩广甸, 范如霖, 李述文, 译. 北京: 化学工业出版社, 1985:143
Polish Chemical Society Organic Chemistry Committee. *Handbook of Organic Chemistry: Vol. 2*. Translated by HAN G D, FAN R L, LI S W. Beijing: Chemical Industry Press. 1985:143
- [16]Guo C M, Yi L Y, Pan L, You Y, Nie X L. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2021,236:569-571
- [17]APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- [18]Sheldrick G M. *SHELXS-2014, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, 2014.
- [19]Sheldrick G M. *SHELXL-2014, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 2014.
- [20]张春艳, 傅君丹, 温一航. 无机化学学报, 2011,27(11):2308-2312
ZHANG C Y, FU J D, WEN Y H. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2011,27 (11):2308-2312