# 2-氨基吡啶类双核铜(II)配合物的合成、晶体结构及性质

佟 萍 吴江萌 徐 萍 王晓莹 李海南\* 王 城 杨斯淇 周嘉荟 许瑞波\* (江苏海洋大学药学院,连云港 222005)

摘要:分别以3-甲基-2-氨基吡啶(L<sub>1</sub>)、5-溴-2-氨基吡啶(L<sub>2</sub>)为配体,采用溶液法合成了2个新的双核铜(II)配合物:[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(L<sub>1</sub>)](1)和[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(L<sub>2</sub>)](2),并利用熔点、红外光谱、紫外可见光谱、荧光光谱、高分辨质谱和X射线单晶衍射等手段对其进行表征。1属于正交晶系*Pbca*空间群;2属于单斜晶系*P2*<sub>1</sub>/*n*空间群。每个配合物含有2个铜中心离子、4个醋酸根离子和2个配体(L<sub>1</sub>或L<sub>2</sub>)分子;每个醋酸根都起到桥联作用,分别与2个Cu<sup>2+</sup>配位,形成笼状结构;每个Cu<sup>2+</sup>均为五配位变形四方锥构型。1和2对金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、大肠杆菌显示出良好抑制作用;对DPPH·具有良好清除效果;均表现出准可逆氧化还原的电化学特性。

关键字: 双核铜(II)配合物; 氨基吡啶; 晶体结构; 电化学性质; 生物活性
中图分类号: 0614.121
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2022)07-1309-08
DOI: 10.11862/CJIC.2022.149

# Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Binuclear Copper(II) Complexes Derived from 2-Aminopyridines

TONG Ping WU Jiang-Meng XU Ping WANG Xiao-Ying

LI Hai-Nan<sup>\*</sup> WANG Cheng YANG Si-Qi ZHOU Jia-Hui XU Rui-Bo<sup>\*</sup> (College of Pharmacy, Jiangsu Ocean University, Lianyungang, Jiangsu 222005, China)

**Abstract:** 3-Methyl-2-aminopyridine ( $L_1$ ) and 5-bromo-2-aminopyridine ( $L_2$ ) were used as ligands respectively, and two novel binuclear copper(II) complexes, [ $Cu_2(CH_3COO)_4(L_1)_2$ ] (1) and [ $Cu_2(CH_3COO)_4(L_2)_2$ ] (2), have been synthesized by the reaction of the above-mentioned ligands with anhydrous cupric acetate in ethanol solution. The two copper(II) complexes were characterized by the methods of melting point, FT-IR, UV-Vis, fluorescence spectra, and HRMS. The crystal structures of 1 and 2 were analyzed by single-crystal X-ray diffraction, which indicates that 1 crystallizes in the orthorhombic system with *Pbca* space group, while 2 crystallizes in the monoclinic system with  $P2_1/n$  space group. Each of the two binuclear Cu(II) complexes contains two copper center cations, four acetate ions, and two  $L_1$  or  $L_2$  ligands. Each acetate acts as a bridging ligand and coordinates to two Cu(II) cations forming a cagelike structure. Each Cu(II) cation in complexes 1 or 2 is pentacoordinate to one N atom in one pyridine ring and four O atoms in four acetate ions, and the geometries around Cu(II) in 1 or 2 are distorted square pyramid. The antibacterial activities of 1 and 2 were investigated by the agar diffusion method, and the result indicated that 1 and 2 had good antibacterial inhibiting effects against *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, and *Escherichia coli*. And their antioxidant activities were valued using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) method, which showed that both of them possessed good scavenging capability on DPPH•. Moreover, the electrochemical properties of 1 and 2 were

收稿日期:2022-01-21。收修改稿日期:2022-04-16。

江苏省高等学校自然科学研究重大项目(No.19KJA430008)、江苏省研究生科研与实践创新计划项目(No.SJCX20-1226, KYCX20-2946)、大学生实践创新训练计划项目(No. X202011641319002, X202011641640002, Z202111641640001, Z202111641640016, Z202111641640017)资助。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:lihainan2007@126.com, xuruibo9125@163.com

studied by the cyclic voltammetry method, and the results indicate that **1** and **2** showed quasi-reversible redox processes. CCDC: 2123588, **1**; 2123589, **2**.

Keywords: binuclear copper(II) complexes; amino pyridines; crystal structure; electrochemical property; bioactivity

铜(II)离子是生物体不可或缺的一种必需微量 元素,具有内源生物相容性;作为酶的重要辅助因 子,铜(II)离子在酶发挥其生物功能时起到关键作 用<sup>[1-3]</sup>。Cu(II)半径较小,可呈现+1、+2、+3三种氧化 态,具有很强配位能力,易与N、O等原子配位形成 结构稳定、配位模式多样的单核、多核铜配合物<sup>[4]</sup>。 铜配合物的脂溶性比Cu(II)离子好,更容易通过细胞 膜发挥生物学功能<sup>[5-6]</sup>。近年来,国内外利用过渡金 属配合物开发新型金属基药物的兴趣日益浓厚,尤 其是铜配合物的相关报道很多。研究表明,铜配合 物具有优良的抗菌<sup>[7]</sup>、抗病毒<sup>[8]</sup>、抗氧化<sup>[9]</sup>等生物活 性,同时,也可以调节分子与靶点之间的特异性相 互作用,从而降低螯合效应引起的毒性<sup>[10]</sup>。因此,在 医学上被广泛用来探索其对各种疾病的治疗<sup>[11-14]</sup>。

吡啶环上氮原子具有一对定域孤对电子,易与 不同金属离子配位,配位后不仅可以稳定不同氧化 态的金属离子<sup>[15]</sup>,而且构建的吡啶配合物结构繁多、 功能各异,在临床、分析、催化等领域具有很好应用 前景<sup>[16]</sup>。由于一些铜配合物具有催化活化小分子化 合物性能,而且生物体中许多酶的活性部位含有双 核铜结构单元,因此,设计含有吡啶环的双核铜配 合物具有重要意义。基于此,我们分别以3-甲基-2-氨基吡啶(L<sub>1</sub>)、5-溴-2-氨基吡啶(L<sub>2</sub>)为配体,设计、合 成了2个具有笼状结构的双核铜吡啶配合物1、2,利 用多种手段对其结构进行表征。采用琼脂平板扩 散抑菌法和DPPH(1,1-二苯-2苦基肼)法初步研究 了1和2抑菌活性和抗氧化能力,并采用循环伏安 (CV)法研究其电化学性质。

## 1 实验部分

## 1.1 实验试剂及仪器

L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、无水醋酸铜、无水乙醇、1,1-二苯-2苦基 肼自由基(DPPH・)、营养琼脂培养基及其他溶剂等 均为市售分析纯试剂,直接使用。大肠杆菌 (E. coli)、金黄色葡萄球菌(S. aureus)、枯草芽孢杆菌 (B. subtilis)等菌种均为江苏海洋大学药学院实验室 自行保存。

主要仪器:SGW X-4型显微熔点测定仪(上海精

密科学仪器有限公司)、Nicolet-iS10型傅里叶红外光 谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司)、UV-Vis 2550型 紫外分光光度计(日本岛津公司)、F-7000荧光光谱 仪(日本日立公司)、Bruker Smart-1000单晶衍射仪 (德国 BRUKER公司)、CHI 660E 电化学工作站(上海 辰华仪器公司)。

## 1.2 配合物合成

1.2.1 配合物[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] (1)的合成

将无水醋酸铜(0.181 6 g, 1 mmoL)与乙醇(15 mL)加入圆底烧瓶,80 ℃水浴搅拌溶解,再加入L<sub>1</sub> (0.216 3 g, 2 mmoL),反应2h,冷却至室温,过滤。在滤液中加入氯仿(2~3 mL),置于烧杯中静置,待溶剂缓慢挥发后析出蓝色晶体,过滤。将晶体用少量乙醇淋洗、干燥,产率为52.3%。m.p.>290 ℃。FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 465(m), 3 357(m), 2 977(w), 1 627(m), 1 606(s), 1 477(s), 1 460(s), 1 434(s), 1 353(m), 1 199 (s), 795(m), 764(m), 680(s), 630(m), 474(m)。 HRMS (ESI): C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>([M+H]<sup>+</sup>)的 *m/z* 计算值 579.057 7, 实测值 579.055 3。

# 1.2.2 配合物[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2)的合成

将L<sub>1</sub>换为L<sub>2</sub>(0.348 g, 2 mmoL),其余步骤与1的 制备相同,得到蓝色晶体,产率约为57%。m.p.> 290 ℃。FT-IR(KBr, cm<sup>-1</sup>):3 451(m),2 976(w),1 631(s), 1 600(s),1 481(w),1 433(m),1 354(m),1 262(w),1 138 (m),1 067(m),955(m),866(m),82(w),669(m),624(w), 540(w),526(w)。HRMS(ESI):C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>([M+2]<sup>+</sup>) 的*m/z*计算值707.8396,实测值707.2191。

#### 1.3 晶体结构测定

分别选取尺寸为 0.15 nm×0.14 nm×0.12 nm (1)、 0.18 nm×0.16 nm×0.14 nm (2)的单晶置于 BRUKER SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo Kα(λ=0.710 73 nm)射线,以ω-2θ扫描方式,于 296(2) K下测定。全部强度数据还原在 Bruker SAINT程序上进行。以Lp因子修正数据,晶体结构 采用 SHELX-97软件由直接法解出,理论加氢,全部 非氢原子的坐标和各向异性热参数经全矩阵最小 二乘法修正收敛。详细晶体学数据见表 1,部分键 长和键角数据见表 2。

Parameter	1	2	
Empirical formula	$\mathrm{C_{20}H_{28}Cu_2N_4O_8}$	$C_{18}H_{22}Br_2Cu_2N_4O_8$	
Formula weight	579.54	709.29	
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	
Space group	Pbca	$P2_{1}/n$	
<i>a /</i> nm	1.454 1(4)	1.150 0(5)	
<i>b</i> / nm	0.834 9(2)	0.846 5(4)	
<i>c</i> / nm	2.002 0(6)	1.372 5(5)	
β / (°)		107.603(4)	
V/nm <sup>3</sup>	2.430 5(12)	1.273 7(10)	
Ζ	4	2	
$D_{\rm c}$ / (g·cm <sup>-3</sup> )	1.584	1.850	
F(000)	1 192	700.0	
Range of $\theta$ / (°)	2.034-27.545	2.031-27.482	
Limiting indices	$-16 \leqslant h \leqslant 18, -10 \leqslant k \leqslant 10, -26 \leqslant l \leqslant 21$	$-14 \leqslant h \leqslant 9, -10 \leqslant k \leqslant 10, -16 \leqslant l \leqslant 17$	
Reflection collected	14 207	6 203	
Independent reflection	2 793	2 883	
$R_{\rm int}$	0.050 8	0.028 5	
GOF on $F^2$	1.095	1.089	
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.035 5, 0.083 5	0.048 8, 0.168 4	
$R_1, wR_2$ (all data)	0.056 3, 0.091 6	0.066 2, 0.182 1	
Largest diff. peak and hole / (e·nm <sup>-3</sup> )	337 and -406	1 007 and -602	

# 表1 配合物1和2的晶体学数据及结构精修参数 Table 1 Crystallographic data and details of refinements for complexes 1 and 2

#### 表2 配合物1和2结构中部分键长(nm)和键角(°)

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

1						
01—Cu1	0.197 9(19)	Cu1—N1	0.222 7(2)	Cu1—03	0.195 1(19)	
Cu1—O2#1	0.198 7(2)	Cu1-04#1	0.196 5(2)			
C1-01-Cu1	124.06(19)	03—Cu1—04#1	165.57(8)	03—Cu1—01	88.24(9)	
04#1—Cu1—O1	87.87(9)	03—Cu1—O2#1	89.83(9)	04#1—Cu1—02#1	90.56(9)	
01—Cu1—O2#1	165.84(8)	O3—Cu1—N1	97.93(8)	04#1—Cu1—N1	96.41(8)	
01—Cu1—N1	99.21(8)	O2#1—Cu1—N1	4.95(8)			
		2				
Cu1—O4#1	0.194 7(3)	Cu1—N1	0.222 6(3)	Cu1—03	0.195 8(3)	
Cu1—02	0.198 7(4)	Cu1—O1#1 0.198 2(4)				
04#1—Cu1—O3	167.24(14)	01#1—Cu1—N1	96.74(14)	04#1—Cu1—01#1	89.8(2)	
02—Cu1—N1	95.87(14)	03—Cu1—O1#1	89.90(17)	C2-O1-Cu1#1	127.1(3)	
04#1—Cu1—02	88.99(19)	O4#1—Cu1—N1	98.82(14)	03—Cu1—02	88.55(16)	
03—Cu1—N1	93.89(14)	01#1—Cu1—O2	167.37(14)	O4#1—Cu1—Cu1#1	83.34(11)	

Symmetry codes: #1: 1-*x*, 1-*y*, 1-*z* for 1; #1: 2-*x*, 1-*y*, 1-*z* for 2.

CCDC:2123588,1;2123589,2°

#### 1.4 UV-Vis和荧光光谱测试

以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,配制浓度

为 20 μmol·L<sup>-1</sup>的 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、1 和 2 的待测液,以 DMF 为 参比,测定样品的 UV-Vis 谱图。同时,测定样品在 室温下的荧光激发光谱(EX)和发射光谱(EM)。其

中,L<sub>1</sub>和1激发狭缝为2.5 nm,发射狭缝为5.0 nm;而 L<sub>2</sub>和2激发和发射狭缝均为10 nm。

## 1.5 电化学分析

将1、2溶于DMF配成1 mmol·L<sup>-1</sup>溶液,以0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl为支持电解质,扫描速率为50 mV·s<sup>-1</sup>,于-1.0~0.8 V范围内进行CV扫描。

## 1.6 抑菌活性测试

参照文献<sup>[17]</sup>的牛津杯法进行抑菌活性实验。样 品用二甲基亚砜溶解,配制成质量浓度为5.000、 2.500、1.250、0.6250、0.3125mg·mL<sup>-1</sup>的溶液。移取 100μL菌悬液于固体培养基上,均匀涂布,等距离 放置5个牛津杯,分别移入100μL上述溶液。把培 养皿置于37℃恒温培养箱中培养16~24h,测定配 合物1、2对3种受试菌株的抑制作用。

### 1.7 抗氧化活性测试

配制 0.3 mmol·L<sup>-1</sup>的 DPPH·甲醇溶液和不同质量浓度(0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1 mg·mL<sup>-1</sup>)的样品待测液备用。将文献<sup>[18]</sup>的方法略加改动,测定抗氧化活性。

#### 1.7.1 反应时间的确定

在 25 mL 具塞棕色比色管中加入 0.3 mmol·L<sup>-1</sup> DPPH·甲醇溶液 10 mL,再加入 1 mg·mL<sup>-1</sup>待测液 10 mL,摇匀,置于 37 ℃水浴锅中,避光反应,反应一定 时间(5、30、40、50、60、70 和 80 min)时取样,以甲醇 为参比,测定 516 nm 处吸光度(A)。按照如下公式计 算配合物对 DPPH·的清除率(r),确定最佳反应时 间:

#### $r=[1-(A_i-A_j)]/A_0 \times 100\%$

其中A<sub>0</sub>是空白对照的吸光度,A<sub>i</sub>是加样品液后吸光度,A<sub>i</sub>是样品液本底吸收。

## 1.7.2 DPPH·清除率与质量浓度关系

取6支10 mL具塞棕色比色管,分别加入2 mL 0.3 mmol·L<sup>-1</sup> DPPH·甲醇溶液和2 mL不同质量浓度 的样品待测液,再用1 mL甲醇定容至5 mL。摇匀, 置于37 ℃水浴锅中,避光反应60 min。取样,以甲 醇为参比,测定516 nm处吸光度。对DPPH·的清除 率计算方法同上。

## 2 结果与讨论

## 2.1 红外光谱分析

配合物1和2的红外光谱如图1所示。从图中 可以看出:1和2在3480、3327 cm<sup>-1</sup>和3465、3357 cm<sup>-1</sup>处的2个中强吸收峰可归属于配体上氨基N— H的对称与反对称伸缩振动;在1627、1617 cm<sup>-1</sup>与 1434、1424 cm<sup>-1</sup>处的2个强吸收峰可归属于醋酸根 上COO<sup>-</sup>的反对称和对称伸缩振动,其峰值差 $\Delta\nu$ 均 为193 cm<sup>-1</sup>,表明该羧酸根与Cu(II)发生双齿配位<sup>[19]</sup>。 在1606和1599 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别归属为配体L<sub>1</sub> 和L<sub>2</sub>吡啶环上C=N伸缩振动<sup>[16]</sup>。





#### 2.2 紫外可见光谱和荧光光谱

## 2.2.1 紫外可见光谱

配体和配合物的UV-Vis 谱图如图 2 所示。由 图可知,L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>分别在 296 nm 和 268、313 nm 处出现 宽而强的吸收峰,可归属为吡啶环 $\pi$ - $\pi$ \*、n- $\pi$ \*跃迁 及 NH<sub>2</sub>增色效应;而1、2在 290 nm 和 264、311 nm 处 出现类似吸收峰,分别蓝移 6 nm 和 4、2 nm,且峰强 度明显减弱,但峰宽变化不大,可能是由于 Cu<sup>2+</sup>引起 配体与金属之间的电荷转移,减少了配体共轭体系 的电子云密度<sup>[20-22]</sup>。此外,在 320~450 nm 范围内,出



#### 图2 配体、1和2的UV-Vis谱图



现较弱的由金属中心*d-d*跃迁引起的吸收带<sup>[23]</sup>。 2.2.2 荧光光谱

配体和配合物的荧光光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出,  $L_1$ 与1、 $L_2$ 与2的激发与发射光谱谱图相 似, 说明配合物1、2的荧光可能是配体吡啶环的 $\pi$ - $\pi$ \*跃迁所致。与配体相比, 1、2最大发射波长分别 蓝移了1、3 nm, 可能是吡啶环上N原子与Cu(II)离子 配位后, 配体共轭程度减弱引起的<sup>[24]</sup>; 同时, 1 的荧 光强度明显减弱,约为L<sub>1</sub>的一半;而2的变化很小, 略高于L<sub>2</sub>。配体荧光强度的差异主要是2个配体吡 啶环上取代基的差异引起的。L<sub>1</sub>上3-CH<sub>3</sub>为供电子 基,而L<sub>2</sub>上5-Br为强吸电子基,产生了重原子效应, 使荧光强度明显减弱;配合物荧光强度的变化可能 是配体的N通过电子转移与Cu(II)配位,引起了分子 刚性、共轭程度等改变所致<sup>[22,25]</sup>。



图 3 配体、1和2的荧光谱图 Fig.3 Fluorescence spectra of the ligands, 1, and 2

#### 2.3 晶体结构分析

单晶分析结果表明,1属于正交晶系,Pbca空间 群;2为单斜晶系,P2<sub>1</sub>/n空间群。1、2的分子结构如 图4、5所示。由图可知,1、2均为对称的双核铜配合 物,都是由2个配体分子(L1或L2)、4个醋酸根离子和 2个Cu<sup>2+</sup>组成。每个Cu<sup>2+</sup>都是五配位的,分别与1个 来自L1或L2吡啶环的N原子、4个来自于醋酸根的O 原子配位。每一个醋酸根均以二齿桥联配体形式 与2个Cu<sup>2+</sup>配位,形成双核铜笼状结构,其轴向被吡



30% probability displacement ellipsoids; Symmetry code: #1: 1-*x*, 1-*y*, 1-*z* 

图 4 配合物 1 的分子结构 Fig.4 Molecular structure of complex 1 啶环上N占据。双核铜1、2的金属离子中心间距分 别为0.269 04(8)、0.264 54(12) nm,小于2个铜原子 的范德华半径之和(0.286 nm),大于2个铜离子半径 之和(0.255 nm)<sup>[24]</sup>。1、2中五配位的铜离子均为四方 锥几何构型,对1而言,01、02#1、03、04#1四个原 子处于同一平面(平均偏离该平面距离为0.000 06 nm),构成四方锥的锥底;Cu1距离该平面的距离为



30% probability displacement ellipsoids; Symmetry code: #1: 2-x, 1-y, 1-z

图 5 配合物 2 的分子结构 Fig.5 Molecular structure of complex 2 0.024 38 nm,而N1位于锥顶,与Cu1距离为0.222 7(2) nm。对2而言,O1#1、O2、O3、O4#1四个原子可近似 看作处于同一平面(平均偏离该平面距离为0.000 1 nm),构成四方锥的锥底;Cu1距离该平面的距离为0.021 73 nm,而N1位于锥顶,与Cu1距离为0.222 6(3) nm。通过对比中心Cu<sup>2+</sup>相关的键长、键角等数据,可知1、2均为变形的四方锥结构。图6、图7是1、2 沿*a*轴的晶胞堆积图,配合物通过范德华力、吡啶环之间的π-π堆积作用等分子间作用力,形成了三维空间结构。



图 6 配合物1沿a轴的晶胞堆积图 Fig.6 Cell stacking diagram along the *a*-axis of complex 1



图7 配合物2沿a轴的晶胞堆积图



## 2.4 电化学分析

配合物1和2的CV曲线如图8所示。由图可 知,配合物1、2在-1.0~0.8 V范围内分别给出了2对 氧化还原峰。配合物1氧化峰电位 $E_{pal}$ =-0.153 V,  $E_{pa2}$ =0.202 V,还原峰电位 $E_{pcl}$ =-0.392 V, $E_{pc2}$ =0.133 V。峰电位差 $\Delta E_{pl}$ =0.239 V, $\Delta E_{p2}$ =0.069 V;半峰电位  $E_{p1/2,1}$ =0.119 V, $E_{p1/2,2}$ =0.034 V;峰电流比 $I_{pal}/I_{pcl}$ = 6.046, $I_{pa2}/I_{pc2}$ =1.201。配合物2氧化峰电位 $E_{pal}$ '= -0.148 V,  $E_{pa2}'=0.218$  V,还原峰电位  $E_{pe1}'=-0.505$  V,  $E_{pc2}'=0.114$  V。峰电位差  $\Delta E_{p1}'=0.357$  V,  $\Delta E_{p2}'=0.104$  V;半峰电位  $E_{p1/2,1}'=0.178$  V,  $E_{p1/2,2}'=0.052$  V;峰电流比  $I_{pa1}'/I_{pc1}'=1.878$ ,  $I_{pa2}'/I_{pc2}'=1.093$ 。

报



由峰电位差、半峰电位和峰电流比可知,配合物1、2的2对氧化还原峰分别对应Cu(II)+e<sup>-</sup> ⇔ Cu(0)的氧化还原过程,因此可认为1、2 中铜中心离子可以发生准可逆的氧化还原反应<sup>[23]</sup>。

### 2.5 抑菌实验分析

配合物的抑菌实验结果见表3。从中可以看出,在测试质量浓度范围内(0.312 5~5.000 mg·mL<sup>-1</sup>),随样品质量浓度(*p*)增加,样品对3种受试菌株的抑菌作用增强。配合物1和2对S. Aureus和 B. subtilis抑制作用非常强,对E. coli抑制作用一般,与已有报道一致<sup>[26-27]</sup>。研究表明,E. coli抗药性越来越强,可能是其外膜的亲水多糖链起到配合物渗透

表3 配合物1、2的抑菌活性

Table 3	Antibacterial	activities of	complexes	1	and	2
---------	---------------	---------------	-----------	---	-----	---

Complex	ρ/	Diameter of inhibition zone / mm			
	$(mg \cdot mL^{-1})$	E. coli	S. Aureus	B. subtilis	
1	0.312 5	12.03	10.25	11.29	
	0.625 0	11.71	11.54	11.73	
	1.250	13.28	14.84	16.43	
	2.500	14.54	21.23	17.59	
	5.000	12.11	20.13	22.84	
2	0.312 5	8.24	9.60	9.73	
	0.625 0	8.70	9.75	10.35	
	1.250	9.86	11.10	15.05	
	2.500	10.74	16.00	20.50	
	5.000	11.37	22.75	25.08	

屏障作用引起的[27-28]。

## 2.6 抗氧化活性分析

配合物1、2清除DPPH·的反应时间测定结果见 图9。由图可知,1、2对DPPH·具有优良的清除作 用;随着反应时间的延长,清除率不断增大,30 min 时,1和2的清除率分别达到75%和72%,60 min 时 清除率最大(92%和93%),再延长时间,清除率基本 不发生明显改变,故确定清除DPPH·的最佳反应时 间为60 min。



图 10是不同浓度的配合物 1、2 对 DPPH·的清除率曲线。由图可知,随着质量浓度的增加,配合物对 DPPH·清除率增大。在 0.05~0.5 mg·mL<sup>-1</sup>范围内,1的质量浓度与 DPPH·清除率呈良好线性关系,其回归方程为 y=1.426x+0.1975,  $R^2=0.9988$ , IC<sub>50</sub>为 0.21 mg·mL<sup>-1</sup>;在 0.05~1.0 mg·mL<sup>-1</sup>范围内,2 的质量





Fig.10 Curves of scavenging rate of complexes **1** and **2** to DPPH·

浓度与DPPH·清除率呈良好线性关系,其回归方程 为 y=0.730 3x+0.125 2,  $R^2=0.996$  8, IC<sub>50</sub> 为 0.51 mg· mL<sup>-1</sup>。说明二者清除 DPPH·能力良好,具有较强的 抗氧化活性。

# 3 结 论

合成了2个新的双核铜配合物[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> (L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] (1)和[Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2),并采用熔点、X射 线单晶衍射、红外光谱、紫外可见光谱等手段进行 了结构表征。配合物1、2均具有五配位的变形四方 锥构型。循环伏安法实验结果表明,配合物1、2可 发生准可逆氧化还原过程。生物活性实验结果表 明,1、2对实验测试菌株*B. subtilis、S. aureus* 表现出 优良的抑制作用;对 DPPH·具有良好的清除效率, IC<sub>50</sub>分别为0.21和0.51 mg·mL<sup>-1</sup>。此外,它们具有一 定的荧光发射性能。本研究结果对设计、开发具有 优良生物活性、光学性能的铜配合物具有一定的参 考价值。

#### 参考文献:

- [1]Wang L, Wei Z L, Liu C, Dong W K, Ru J X. Synthesis and Characterization for a Highly Selective Bis(salamo)-Based Chemical Sensor and Imaging in Living Cell. Spectrochim. Acta A, 2020,239:118496
- [2]Zhang W Z, Li R Y, Li P, Chen Z Z, Dong W K. A Novel Pyridine-Containing Half-Salamo-Based "On-Off-On" Fluorescent Sensor for Continuous Detecting Cu<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup>, and Its Structural Features of Copper(II) Complex. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**,**521**:120344
- [3]Mudi P K, Bandopadhyay N, Joshi M, Shit M, Paul S, Choudhury R A, Biswas B. Schiff Base Triggering Synthesis of Copper(II) Complex and Its Catalytic Fate towards Mimics of Phenoxazinone Synthase Activity. *Inorg. Chim. Acta*, 2020,505:119468
- [4]蔡戴宏,莫慧雯,何良,乐学义.三元混配铜(II)配合物的晶体结构、 DNA作用及其生物活性.无机化学学报,2021,37(1):74-84
  - CAI D H, MO H W, HE L, LE X Y. Crystal Structure, DNA Binding Properties and Biological Activities of a Ternary Mixed-Ligand Copper(II) Complex. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021,37**(1):74-84
- [5]Leung C H, Lin S, Zhong H J, Ma D L. Metal Complexes as Potential Modulators of Inflammatory and Autoimmune Responses. *Chem. Sci.*, 2015,6(2):871-884
- [6]Iftikhar B, Javed K, Khan M S U, Akhter Z, Mirza B, Mckee V. Synthesis, Characterization and Biological Assay of Salicylaldehyde Schiff Base Cu (II) Complexes and Their Precursors. J. Mol. Struct., 2018,1155:337-348
- [7]Saikumari N. Synthesis and Characterization of Amino Acid Schiff Base and Its Copper(II) Complex and Its Antimicrobial Studies. *Mater. Today: Proc.*, 2021,47:1777-1781

atives as Anti-COVID-19. Bioorg. Chem., 2021,110:104772

- [9]Neethu K S, Sivaselvam S, Theetharappan M, Ranjitha J, Bhuvanesh N S P, Ponpandian N, Neelakantan M A, Kaveri M V. In Vitro Evaluations of Biomolecular Interactions, Antioxidant and Anticancer Activities of Nickel(II) and Copper(II) Complexes with 1:2 Coordination of Anthracenyl Hydrazone Ligands. Inorg. Chim. Acta, 2021,524:120419
- [10]Chai L Q, Li Y X, Chen L C, Zhang J Y, Huang J J. Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic, Electrochemical Properties and DFT Calculation of a Bridged Ainuclear Copper(II) Complex. *Inorg. Chim. Acta*, 2016,444:193-201
- [11]Dhahagani K, Kesavan M P, Vinoth K G G, Ravi L, Rajagopal G, Rajesh J. Crystal Structure, Optical Properties, DFT Analysis of New Morpholine Based Schiff Base Ligands and Their Copper (II) Complexes: DNA, Protein Docking Analyses, Antibacterial Study and Anticancer Evaluation. *Mater. Sci. Eng.*, **2018**,**90**:119-130
- [12]Vincent S G, Joseph J. Evaluation of Antioxidant Activity and Antimalarial Activity of Flavone Based Tetradentate Ligand and Its Metal Complexes. *Mater. Today: Proc.*, 2021,45:2159-2165
- [13]Liu R X, Wang C Y, Wu Y S, Luo R Y, Jiang X H, Tang M T, Liu Y C, Chen Z F, Liang H. The Copper(II) Complexes of New Anthrahydrazone Ligands: In Vitro and In Vivo Antitumor Activity and Structure-Activity Relationship. J. Inorg. Biochem., 2020, 212: 111208
- [14]Kendur U, Chimmalagi G H, Patil S M, Gudasi K B, Frampton C S, Mangannavar C V, Muchchandi I S. Mononuclear Late First Row Transition Metal Complexes of ONO Donor Hydrazone Ligand: Synthesis, Characterization, Crystallographic Insight, *In Vivo* and *In Vitro* Anti-inflammatory Activity. *J. Mol. Struct.*, **2018**, **1153**: 299-310
- [15]Ayoub M A, Abd-Elnasser E H, Ahmed M A, Rizk M G. Some New Metal(II) Complexes Based on Bis-Schiff Base Ligand Derived from 2-Acetylethiophine and 2, 6 - Diaminopyridine: Syntheses, Structural Investigation, Thermal, Fluorescence and Catalytic Activity Studies. J. Mol. Struct., 2018,1163:379-387
- [16]李理.双吡啶化合物3,7-di(3-pyridyl)-1,5-dioxa-3,7-diazacyclooctane构建的四个过渡金属配合物的合成、结构及热稳定性.无机 化学学报,2021,37(1):121-130

LI L. Preparation, Structures and Thermal Stabilities of Four Transition Metal Complexes Constructed by 3,7-Di(3-pyridyl)-1,5-dioxa-3,7diazacyclooctane Bipyridine Ligand. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**, **37**(1):121-130

- [17]Xu R B, Yang X T, Li H N, Zhao P C, Li J J, Zhao Y X. Preparation, Characterisation, Crystal Structure and Antibacterial Activity of Two Bis-Schiff Bases Containing a Piperazine Ring. J. Chem. Res., 2018, 42(10):512-514
- [18]Bursal E, Turkan F, Buldurun K, Turan N, Aras A, Çolak N, Murahari M, Yergeri M C. Transition Metal Complexes of a Multidentate Schiff Base Ligand Containing Pyridine: Synthesis, Characterization,

Enzyme Inhibitions, Antioxidant Properties, and Molecular Docking Studies. *BioMetals*, **2021**, **34**(2):393-406

- [19]Mathey Y, Greig D R, Shriver D F. Variable-Temperature Raman and Infrared Spectra of the Copper Acetate Dimer Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and Its Derivatives. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**(9):3409-3413
- [20]Pattanayak P, Pratihar J L, Patra D, Brandão P, Felix V. Synthesis, Crystal Structure, Spectral Properties and Catalytic Activity of Binuclear Copper (II), Mononuclear Nickel (II) and Cobalt (III) Complexes Containing Schiff Base Ligand. *Inorg. Chim. Acta*, 2014,418:171-179
- [21]张宏佳,常健,贾浩然,孙银霞.含肟基的Schiff碱Cu(II)和Ni(II)配合物的合成、超分子结构和光谱性质.无机化学学报,2018,34 (12):2261-2270
  - ZHANG H J, CHANG J, JIA H R, SUN Y X. Syntheses, Supramolecular Structures and Spectroscopic Properties of Cu(II) and Ni(II) Complexes with Schiff Base Containing Oxime Group. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018,34**(12):2261-2270
- [22]Srivastava A K, Yadav P, Srivastava K, Prasada J. Synthesis, Characterization, Biological and Electrochemical Investigation of Copper(II) Complexes Containing 4 - Chloro - 2 - [2, 6 - diisopropylphenylimino) methyl]phenol Schiff Base Ligand and Aromatic Diinines. *Chem. Data Collect.*, 2021,32:100659
- [23]Eren T, Kose M, Kurtoglu N, Ceyhan G, McKee V, Kurtoglu M. An Azo-azomethine Ligand and Its Copper(II) Complex: Synthesis, X-ray Crystal Structure, Spectral, Thermal, Electrochemical and Photoluminescence Properties. *Inorg. Chim. Acta*, 2015,430:268-279
- [24]杨莉宁,刘春叶,成昭,梁玲玲,张剑.基于硝基咪唑衍生物的 Cu(II)、Ag(I)配合物的合成、晶体结构及生物活性.无机化学学 报,2021,37(9):1547-1554

YANG L N, LIU C Y, CHENG Z, LIANG L L, ZHANG J. Synthesis, Crystal Structure and Biological Activity of Cu(II) and Ag(I) Complexes Involving Nitroimidazole Derivative. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021,37**(9):1547-1554

- [25]苏琼,赵青,安晓欣,王彦斌,李肖妍,董文魁.铜(II)和镍(II)Salamo 型配合物的合成、晶体结构、Hirshfeld表面分析、热稳定和荧光 性质.无机化学学报,2019,35(3):524-536
  - SU Q, ZHAO Q, AN X X, WANG Y B, LI X Y, DONG W K. Syntheses, Crystal Structures, Hirshfeld Surface Analyses, Thermal and Fluorescent Properties of Cu(II) and Ni(II) Salamo-Type Complexes. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(3):524-536
- [26]陈强, 邓永嘉. 大肠杆菌外膜蛋白研究概述. 中国动物保健, 2013 (12):21-23

CHEN Q, DENG Y J. Overview of Research on *E. coli* Outer Membrane Protein. *China Animal Health*, **2013**(12):21-23

- [27]Stănilă A, Braicu C, Stănilă S. Antibacterial Activity of Copper and Cobalt Amino Acids Complexes. Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Na., 2011,39(2):124-129
- [28]马鹏, 胡晓清, 陈久洲, 王小元. 大肠杆菌细胞外膜渗透性与脂多 糖结构的关系. 微生物学通报, **2011,38**(8):1307-1315

MA P, HU X Q, CHEN J Z, WANG X Y. The Effect of the Structure of Lipopolysaccharide on the Permeability of *Escherichia coli* Cell Membranes. *Microbiology*, **2011,38**(8):1307-1315