

草酸根桥联的 $\text{Cu}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Co}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物的合成、表征及抗菌活性

景志红 胡春霞 李延团*

(曲阜师范大学化学系 曲阜 273165)

摘 要 合成了 7 种草酸根桥联的 $\text{Cu}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Co}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物 $[\text{M}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}_x](\text{ClO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{L} = \text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, \text{NO}_2\text{phen}, x = 2$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{L} = \text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, x = 4$)。经元素分析、摩尔电导和磁性的测定以及红外光谱和电子光谱等方法对这些配合物进行了表征,确定了配合物的组成和结构。初步生物活性试验表明形成异三核配合物后其杀菌活性明显提高。

关键词 异三核配合物,草酸根,合成,表征,杀菌活性

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)03-0184-04

由于桥联异多核结构广泛存在于分子磁性材料和许多生物体的金属酶和金属蛋白酶的活性部位,因此,它的设计、合成及相关性质的研究近年来一直受到许多化学工作者的极大关注。在众多的原子桥基中,草酸根桥联的多核配合物是研究多金属分子工程的一个重要模拟化合物^[1,2]。

迄今,有关以草酸根为桥的多核配合物,文献上已有许多报道^[3,4],但草酸根桥联的 $\text{Cu}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Co}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物尚未见报道。为给该桥基提供新的实例,进而研究其磁性和抗菌活性,我们以三草酸合铁酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为桥联配体,合成和表征了 7 种新的异三核配合物 $[\text{M}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}_x](\text{ClO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{L} = \text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, \text{NO}_2\text{phen}, x = 2$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{L} = \text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, x = 4$),并对其抗菌活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

高氯酸铜 ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、高氯酸镍 ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、高氯酸钴 ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)按常规方法制备,三草酸合铁酸钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)按文献[5]方法合成,2,2'-联吡啶 (bpy), 2,9-二甲基-1,10-邻菲咯啉 (Me_2phen), 5-硝基-1,10-邻菲咯啉 (NO_2phen)均为分析纯试剂(上海试剂一厂)。

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪, $\text{Cu}(\text{II})$ / $\text{Fe}(\text{III})$ 含量测定采用 EDTA 容量法,其测定方法如下:取 2 份样品,用 HClO_4 按常规分析方法分解。取 1 份样品加入少量水,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1)调 pH 为 1.5~2.0,加 1% 磺基水杨酸 8~10 滴,溶液呈红色,用 EDTA 标准溶液滴定至浅黄色,由 EDTA 用量及样品量可求出 Fe^{3+} 含量。另取 1 份样品加入少量水,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1)调 pH 约为 4,加入大量固体 NH_4F 掩蔽 Fe^{3+} ,再调 pH 为 6~6.5,加入 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 4~5 滴,溶液呈紫红色,用 EDTA 标准溶液滴定至浅黄色(在 10 s 内不变色为止),由此计算 Cu^{2+} 的含量。其它金属离子含量采用等离子发射光谱仪 ICP-2000 测定,IR-810 型红外光谱仪 (KBr 压片),UV-330 型光谱仪,XT4-100 A 型熔点仪,DDS-11A 型电导率仪,室温磁化率 (Oxford 超导磁场磁强计)用 Faraday 法以摩尔盐为基准物,有效磁矩用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (i_{\text{M}} T)^{1/2}$ 计算,抗菌活性试验中培养基由一定比例的牛肉膏、蛋白胨、氯化钠和水组成 (pH=7.0~7.2),经高压灭菌后备用。

1.2 配合物 $[\text{Cu} \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, \text{NO}_2\text{phen}$) 的合成

以 $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的合成为例:在搅拌下,往 10 mL 含 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 74.1 mg (0.2 mmol) 的乙醇溶液中加入 31.23 mg

(0.2 mmol) bpy的乙醇溶液 10 mL,得到兰色溶液. 向上述溶液中逐滴加入 10 mL含 49.1 mg (0.1 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,溶液中有少量沉淀生成. 室温下继续搅拌 4 h,收集沉淀,用水、乙醇洗涤沉淀多次,最后用少量无水乙醚洗涤. 将沉淀置于 P_2O_5 干燥器中真空干燥 24 h,得兰色微晶.

3种配合物的合成方法类似. $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{Me}_2\text{phen})_2](\text{ClO}_4)$ 和 $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_2\text{phen})_2](\text{ClO}_4)$ 的合成除分别用 Me_2phen 和 NO_2phen 代替 bpy外,其它步骤同上.

1.3 配合物 $[\text{M}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}'_4](\text{ClO}_4)$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{L}' = \text{bpy}, \text{Me phen}$)的合成

以 $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{bpy})_4](\text{ClO}_4)$ 的合成为例:在搅拌下,往 10 mL含 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 73.12 mg (0.2 mmol)的乙醇溶液中加入 62.48 mg (0.4 mmol) bpy的乙醇溶液 10 mL,得到兰色溶液. 向上述溶液中逐滴加入 10 mL含 49.1 mg (0.1 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,溶液中有少量沉淀生成. 室温下继续搅拌 4 h,收集沉淀,用水、乙醇洗涤沉淀多次,最后用少量无水乙醚洗涤. 将沉淀置于 P_2O_5 干燥器中

真空干燥 24 h,得灰兰色微晶. 其它 3种配合物的合成方法类似.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成与摩尔电导

7种配合物的颜色、熔点、产率及元素分析结果见表 1.

元素分析结果表明, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别与 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)和端基配体 $\text{L}'(\text{L}')$ 按 $1:2:2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{L}' = \text{bpy}, \text{Me phen}, \text{NO}_2\text{phen}$)或 $1:2:4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}; \text{L}' = \text{bpy}, \text{Me phen}$)摩尔比反应生成了预期的异三核配合物 $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}_2](\text{ClO}_4)$ 和 $[\text{M}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}'_4](\text{ClO}_4)$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). 几种配合物的摩尔电导和红外光谱示于表 2. 7种配合物在空气中稳定存在,不溶于水、乙醇、四氯化碳和苯等溶剂. 实验中发现 7种配合物在 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)中分解,但可溶于乙腈中形成稳定的溶液,故 7种配合物的摩尔电导与电子光谱均在乙腈溶液中测得. $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物在乙腈溶液中的电导值均落在 $1:1$ 型电解质范围内^[3].

表 1 配合物的颜色、熔点、产率及元素分析

Tab. 1 Yield, melting point and elemental analysis of complexes								
Complex	Color	Yield %	mp / $^{\circ}\text{C}$	Elemental analyses (Calcd.) %				
				C	H	N	M	Fe
1	blue	75	285	36.15(36.36)	1.91(1.89)	6.38(6.52)	14.58(14.79)	6.37(6.50)
2	green	80	288	42.21(42.40)	2.31(2.51)	5.62(5.81)	13.03(13.19)	5.56(5.79)
3	blue	85	302	36.03(36.15)	1.32(1.41)	8.28(8.42)	12.56(12.74)	5.44(5.60)
4	blue	80	288	47.26(47.57)	2.58(2.78)	9.42(9.65)	9.84(10.11)	4.61(4.81)
5	green	90	300	54.13(54.36)	3.23(3.53)	8.02(8.18)	8.33(8.57)	3.92(4.08)
6	red	78	294	47.31(47.54)	2.57(2.78)	9.44(9.64)	9.89(10.14)	4.66(4.81)
7	pink	93	279	54.16(54.36)	3.37(3.53)	7.92(8.18)	8.47(8.60)	3.88(4.08)

1= $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$; 2= $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{Me phen})_2](\text{ClO}_4)$; 3= $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_2\text{phen})_2](\text{ClO}_4)$;
4= $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{bpy})_4](\text{ClO}_4)$; 5= $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{Me}_2\text{phen})_4](\text{ClO}_4)$; 6= $[\text{Co}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{bpy})_4](\text{ClO}_4)$;
7= $[\text{Co}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{Me}_2\text{phen})_4](\text{ClO}_4)$.

表 2 配合物的摩尔电导和红外数据

Tab. 2 Molar conductances and IR spectra of complexes								
Complex	$\Delta_M / (\text{S}^{\circ} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	IR, ν / cm^{-1}						
1	158	1660, 1330	1600, 1443	1538	558	485	1100	
2	150	1670, 1335	1610, 1460	1520	540	478	1103	
3	146	1665, 1310	1605, 1438	1510	560	480	1100	
4	136	1650, 1342	1611, 1460	1508	550	420	1108	
5	143	1661, 1338	1609, 1439	1537	553	424	1100	
6	128	1664, 1338	1613, 1428	1526	520	—	1100	
7	126	1660, 1355	1660, 1355	1536	518	—	1100	

2.2 红外光谱

所有配合物的红外光谱示于表 2. 文献 [1, 2] 已报道草酸根作为螯合配体和双齿桥联配体的红外数据. 本文合成的 7 种配合物都出现类似两种配位类型的吸收带 (作为桥基的 $\sim 1650, 1440\text{ cm}^{-1}$ 和作为螯合配体的 $1645, \sim 1340\text{ cm}^{-1}$), 说明配合物中应存在这两种配位方式. 且在 $420\sim 485\text{ cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰指派为 $\nu_{\text{M-O}}$. 此外端基配体的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰 (1500 cm^{-1} 左右) 均向高频移动^[7], 在 $520\sim 560\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $\nu_{\text{M-N}}$ 吸收峰, 都表明这些端基配体参与了配位. 另外在 1100 cm^{-1} 出现的强而宽的吸收峰表明配合物中的 ClO_4^- 未参与配位, 处于配合物的外界^[6], 这与摩尔电导的测定结果相吻合.

2.3 电子光谱

7 种配合物在乙腈溶液中的电子光谱列于表 3. 配合物在可见光区 $760\sim 515\text{ nm}$ 出现的弱而宽的吸收带指派为配合物中 Cu(II) 离子处于畸变四方环境中的 $d-d$ 跃迁和 $\text{Ni(II)}, \text{Co(II)}$ 离子处于八面体配位环境中的 $d-d$ 跃迁^[8, 9], 配合物中 Fe(III) 离子的光谱未观察到, 可能已被配体-金属的荷移带所掩盖. 此外在紫外区 260 和 280 nm 附近的两条强吸收带归属于自旋允许的荷移带 (CT), 它们的具体归属还有待于类似配合物的合成和波谱数据的积累.

表 3 配合物的电子光谱和室温磁矩

Tab. 3 Electronic spectra and magnetic moment data(R. T.) of complexes

Complex	$\lambda_{\text{d-d}}/\text{nm}$	CT/nm	$\mu_{\text{eff}}/\text{BM}$
1	560~ 620	260, 275	5. 91
2	600~ 680	260, 269	5. 89
3	590~ 660	262, 270	5. 90
4	760, 620	263, 276	6. 29
5	756, 614	266, 280	6. 31
6	650, 520	260, 277	6. 82
7	652, 516	261, 280	6. 67

基于配合物的元素分析、摩尔电导的测定以及红外光谱和电子光谱的研究, 可以初步推定本文报道的 3 种 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物具有图 1 所示的草酸根桥联的异三核结构, 其中 Fe(III) 离子处于六配位的八面体环境中, 2 个 Cu(II) 离子分别处于畸变的四方环境中; 而 4 种 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合

物中, 2 个 Ni(II) 离子和 Co(II) 离子均处于八面体环境中 (图 2).

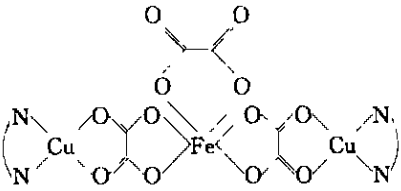


图 1 $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物的配位示意图

Fig. 1 Coordination scheme of the $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ complex
($\text{N}=\text{N}=\text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}, \text{NO}_2\text{phen}$)

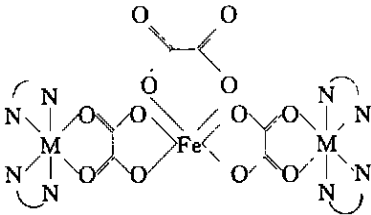


图 2 $\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物的配位示意图

Fig. 2 Coordination scheme of the
 $\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ complex
($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}; \text{N}=\text{N}=\text{bpy}, \text{Me}_2\text{phen}$)

2.4 磁性研究

7 种配合物室温下测定的磁矩均小于其自旋值, 这预示着在配合物中金属离子之间存在反铁磁性磁交换作用, 这与按 Kahn 磁轨道模型预测的结果一致. 这种磁交换作用大小的定量计算还有待变温磁化率的测定.

2.5 抗菌活性试验

用液体培养基稀释法测试了桥联配体 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和多核配合物对常见几种植株的抗菌活性. 测试过程中先将桥联配体和 7 种配合物分别用 90% 的二甲亚砷 (DMSO) 作溶剂配成 3% 的药液灭菌后备用. 再用无菌培养基将上述药液稀释成不同浓度并加入 0.1 mL 的菌悬液作试液, 置于 37°C 的培养箱中培养 24 h 后观察其抗菌效果. 将全部杀死细菌的最低浓度列于表 4.

由表 4 可知 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物的抗菌活性明显优于桥联配体和铜盐^[10]. 当桥联配体和端基配体相同时, 不同的金属离子形成的多核配合物的抗菌活性也不同. 其中, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物的抗菌活性明显优于 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 异三核配合物的抗菌活性. 这可能与铜 Cu(II) 离子形成配合物时的空间构型

有关.

表 4 桥联配体和异三核配合物的杀菌活性 ($\mu\text{g/mL}$)

Tab. 4 Antibacterial activity of ligand and complexes($\mu\text{g/mL}$)				
Complex	<i>E. Coli</i>	<i>B. Subtilis</i>	<i>S. Aureus</i>	<i>B. Proteus</i>
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	896. 5	—	—	838. 2
1	126. 5	217. 4	136. 7	382. 9
2	278. 5	266. 9	273. 2	398. 5
3	281. 0	293. 7	317. 0	422. 0
4	270. 0	312. 9	273. 6	399. 0
5	357. 1	389. 6	315. 3	466. 7
6	295. 6	318. 7	344. 5	419. 2
7	363. 9	391. 2	476. 6	587. 9

“—”: no activity.

参 考 文 献

1 LIAO Dai-Zheng (廖代正), ZHANG Zhi-Yong (张智勇), ZHAO Qian-Hua (赵倩华), *et al.* *Wuji Huaxue Xuebao* (无机化学学报), 1990, **6**(2): 193

2 LIAO Dai-Zheng (廖代正), SHI Juan (石鹃),

JIANG Zhong-Hui (姜宗慧), *et al.* *Huaxue Xuebao* (化学学报), 1994, **52** 171

3 Geary W J. *Coord Chem Rev*, 1971, **7**: 81

4 Wagner M R, Walker F A. *Inorg Chem*, 1983, **22** 3021

5 Zhongshan University(中山大学), *et al* Eds(编). *Expeniments of Inorganic Chemistry (无机化学实验)*. Guangzhou(广州): Higher Education Press (高等教育出版社), 1999: 125

6 YAN Cui-Wei (焉翠蔚), LI Yan-Tuan (李延团), LIAO Dai-Zheng (廖代正), *et al.* *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1995, **12**(5): 37

7 Adriem e E W, Ronald A K. *Inorg Chem*, 1965, **4** 404

8 Figgis B N, Lewis J. *Pro Inorg Chem*, 1964, **6** 192

9 Singh B, Urimla S. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 1985, **15**(5): 519

10 BI Si-Wei (毕思玮), LIU Shu-Xiang (刘树祥). *Wuji Huaxue Xuebao* (无机化学学报), 1996, **4** (12): 423

Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ Heterotrinuclear Complexes Through Oxalate Bridge

JING Zhi-Hong, HU Chun-Xia, LI Yan-Tuan*
(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract Seven novel oxalate-bridged heterotrinuclear complexes with general formula $[\text{M}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{L}_x](\text{ClO}_4)$ ($\text{M}=\text{Cu}$, $\text{L}=\text{bpy}$, Me_2phen , NO_2phen , $x=2$; $\text{M}=\text{Ni}$, Co , $\text{L}=\text{bpy}$, Me_2phen , $x=4$) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, electronic spectra, molar conductance and magnetic moments (at room temperature) measurements. The complexes are suggested to have oxalate-bridged structures. The preliminary biological tests indicated that the antibacterial activities of the heterotrinuclear complexes are superior to the ligand.

Keywords heterotrinuclear complex, oxalate, synthesis, characterization, antibacterial activity