

## 含硫希夫碱配合物的研究 I.

尹立辉\* 杜家声 黄渊泽

(云南大学化学系, 昆明 650091)

合成了三种含硫希夫碱配体, 10种相应的金属配合物。对所合成的化合物进行了元素分析、电子光谱、红外光谱分析, 对有代表性的化合物还进行了<sup>1</sup>H-NMR和质谱分析, 对配合物辅以电导、磁化率测定, 从而确定了它们的分子结构式。对某些配合物进行了生物活性、载氧试验的研究, 得到了初步的结论。

关键词: 双硫代胍基甲酸甲酯 S-甲基-β-N(α-氯苯基甲叉)双硫代胍基甲酸甲酯  
S-甲基-β-N(咪唑甲叉)双硫代胍基甲酸甲酯 生物活性

近年来, 含硫希夫碱的配合物在配位化学、生物无机化学等方面越来越引起配位化学界的重视, 已被广泛的研究和评论<sup>[1]</sup>。我们在前人工作的基础上, 首先考虑到以双硫代胍基甲酸甲酯(H<sub>2</sub>NHNCSCH<sub>3</sub>)为母体, 并使缩合环α位有可以配位的原子, 同时考虑到吡啶、咪唑、邻氯苯甲醛具有较强的生物活性等因素合成了3种新的含硫希夫碱配体(除H-Apmtsc外)及Co、Ni、Cu、Zn等重要的生命元素的10个金属配合物。对它们进行了元素分析、电子光谱、红外光谱, 配合物还辅以摩尔电导、磁化率测定, 对配体还进行了质子核磁共振谱和质谱分析, 从而推测了化合物的结构, 对于配合物进行了极初步的生物活性、载氧方面的研究。

## 实 验

### 一. 试剂与仪器

合成试剂均为CP级。元素分析由中科院昆明植物所、云南省化工所、昆明冶金所完成, 表2为13种化合物的物理性质与分析数据; 红外用ALPAH (ENTNURI-付立叶红外分光光度计 (English, MATTSON)、KBr压片法, 表3为化合物的特征吸收频率; 化合物的电子光谱在贝克曼UV-7型(美国)上, 以DMF为溶剂测定, 结果列于表4; 质谱用GC/MS-QP/000, 电子能量为20eV, 温源200℃, 杆温30~35℃, 表5列出了三个配体的m/e值; <sup>1</sup>H-NMR用F-X-90Q脉冲付立叶变换核磁共振(PET-NMR)仪, CDCl<sub>3</sub>为溶剂。

### 二. 含硫希夫碱配体的合成

#### 1. S-甲基-β-N(α-氯苯基甲叉)双硫代胍基甲酸甲酯(H-Cbdmtsc)

将按文献[2]合成的双硫代胍基甲酸甲酯0.035mol溶于50ml异丙醇中, 加入0.035mol的邻氯苯甲醛, 回流搅拌3小时, 室温静置过夜, 即有淡黄色结晶形成, 抽滤, 用少量异丙醇洗涤数次, 真空干燥。

本文于1989年7月17日收到。

\* 通讯联系人, 四川省自贡市机电部东桐材研所(643001)。

2.S-甲基- $\beta$ -N-(呋喃甲叉)双硫代胍基甲酸甲酯(H-Famtsc)

操作步骤与 1 类似, 但溶剂采用 50ml 无水乙醇并向其中滴加 5 滴  $10\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  盐酸, 在停止回流搅拌后, 将三颈瓶置于冰中冷却, 即有橙色结晶体形成, 抽滤, 用少量无水乙醇洗涤三次, 真空干燥。

3.S-甲基- $\beta$ -N-(*o*-吡啶乙叉)双硫代胍基甲酸甲酯(H-Apmtsc)

以  $\alpha$ -乙酰吡啶取代邻氯苯甲醛, 按 1 中的步骤反应, 得到鲜黄色晶体。

## 三.配合物的合成

## 1.Cu(II)、Ni(II)配合物的合成

在磁力加热搅拌器上将 3.1mmol 的配体在加热搅拌下溶于 30ml 的 Cu(II)、Ni(II)的金属卤化物或硝酸盐溶解在 20ml 的无水乙醇中, 将后者滴入配体溶液中, 保持反应体系在  $60^\circ\text{C}$  下约 30 分钟, 即有配合物沉淀析出, 抽滤, 并有少量无水乙醇洗涤数次, 真空干燥。

## 2.Co(II)、Zn(II)配合物的合成

操作步骤与 1 类似, 但锌盐须用醋酸锌, 钴的配合物合成在氮气氛下进行, 为使 Co(II)、Zn(II)的配合物较多的析出, 加入的总溶剂量应小于 20ml, 配合物的晶体间或用 1:1 (V/V) 苯、乙腈混和溶剂重结晶。

## 四.配合物的生物活性试验

对配合物进行了定性的生物活性试验, 结果见表 1

表 1 配合物的生物活性  
Table 1 Biological Activity of Complexes

| microbe  | complex                      | intense inhibition growth | controlling growth to a certain degree |
|----------|------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| Fungi    | <i>Aspergillus flavus</i>    | Co(Apmtsc)Cl              | Cu(Apmtsc)Cl                           |
|          | <i>Candida tropicalis</i>    | Co(Apmtsc)Cl              |                                        |
|          | <i>Penicillium herquei</i>   | Co(Apmtsc)Cl              |                                        |
| Bacteria | <i>Escherichene coli</i>     | Co(Apmtsc)Cl              | Zn(Cbdtmtsc) <sub>2</sub>              |
|          | <i>Staphylococcus aureus</i> | Co(Apmtsc)Cl              |                                        |
|          |                              |                           | Cu(Cbdtmtsc) <sub>2</sub>              |

## 五.Co(II)配合物的载氧试验

参照文献[3]在如下试验条件下测得以下数据:

吡啶作溶剂, 293K, 590mmHg, 取配合物 Co(Apmtsc)Cl, 0.1414mmol (0.0452g)

|                                               |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| start and end time of oxygen absorption (min) | 0 | 36  | 72  | 108 | 144 | 180 | 216 | 252 | 288 | 324 | 360 | 396 | 432 | 468 | 504 |
| amount of absorbed oxygen (ml)                | 0 | 0.4 | 0.8 | 1.3 | 1.8 | 2.3 | 2.8 | 3.2 | 3.7 | 4.1 | 4.6 | 5.0 | 5.1 | 5.1 | 5.1 |

根据吸氧量的极值, 由理想气体状态方程计算得: 吸氧摩尔比  $\frac{n_{\text{配合物}}}{n_{\text{吸氧}}} = \frac{0.1414}{0.1319} \approx 1:1$

## 结 果 和 讨 论

## 一. IR 光谱

1. 三个希夫碱配体的 IR 谱图均出现了目标配体的特征官能团吸收<sup>(4,5)</sup>, 说明所合成的配体符合设计思想。

2. 对比所有配合物与相应配体的 IR 谱图可见, 在配合物中原配体位于  $1550\text{cm}^{-1}$  附近的  $\nu_{\text{C-N}}$  红移, 说明已与金属离子配位了。另外,  $\nu_{\text{NH}}$  及  $\nu_{\text{C-S}}$  吸收峰在形成配合物以后消失, 但在  $1560\text{cm}^{-1}$  左右出现了  $\nu_{\text{C=N}}$  新吸收峰, 在  $645\text{cm}^{-1}$  左右出现了  $\nu_{\text{C-S}}$  新的吸收峰<sup>(6)</sup>, 其强度较弱可能是因为与金属离子形成配键而致。以上说明在形成配合物时, 配体是以硫醇异构体形

表 2 化合物的物理性质与分析数据

Table 2 Analytical and Other Characterising Data for the Compounds

| No | compound                                                                                                      | m.p.<br>(°C) | color            | yield<br>(%) | elemental analysis(%) (calcd.) |                |                  |                  |                  |                  | conductance<br>(S cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )<br>(DMF, 25°C) | $\mu_{\text{eff}}$<br>(B.M.) |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------|--------------|--------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|    |                                                                                                               |              |                  |              | C                              | H              | N                | S                | Cl               | M                |                                                                       |                              |
| 1  | H-Cbdtsc<br>(C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )                                  | 168-170      | light<br>yellow  | 90           | 43.44<br>(44.17)               | 3.57<br>(3.68) | 11.63<br>(11.45) |                  | 14.49<br>(14.52) |                  |                                                                       |                              |
| 2  | H-Famtsc<br>(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> )                                   | 148-150      | amber            | 65           | 41.36<br>(42.00)               | 3.94<br>(4.00) | 13.67<br>(14.00) | 32.18<br>(32.00) |                  |                  |                                                                       |                              |
| 3  | H-Apmtsc<br>(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> )                                   | 131-132      | bright<br>yellow | 94           | 47.42<br>(47.99)               | 4.90<br>(4.89) | 18.63<br>(18.67) |                  |                  |                  |                                                                       |                              |
| 4  | Cu(Cbdtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cu) | 195          | brown            | 30-70        | 39.37<br>(39.23)               | 2.87<br>(2.91) | 10.27<br>(10.17) |                  | 12.81<br>(12.90) | 9.79<br>(11.53)  | 10.5                                                                  | 1.83                         |
| 5  | Ni(Cbdtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Ni) | 194          | brown            | 30-70        | 39.56<br>(39.58)               | 2.97<br>(2.93) | 10.22<br>(10.26) |                  | 12.95<br>(13.01) | 11.22<br>(10.82) | 10.2                                                                  | diam                         |
| 6  | Zn(Cbdtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Zn) | 193          | bright<br>yellow | 40-50        | 38.83<br>(39.10)               | 2.86<br>(2.92) | 10.03<br>(10.14) |                  | 12.71<br>(12.85) | 10.98<br>(11.84) | 10.6                                                                  | diam                         |
| 7  | Cu(Famtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu)  | 184          | brown            | 30-70        | 36.14<br>(36.39)               | 2.90<br>(3.03) | 12.05<br>(12.13) | 27.75<br>(27.73) |                  | 13.76<br>(13.77) | 9.9                                                                   | 2.03                         |
| 8  | Ni(Famtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni)  | 226          | bright<br>brown  | 30-70        | 36.14<br>(36.78)               | 3.00<br>(3.06) | 12.04<br>(12.26) | 28.08<br>(28.03) |                  | 13.25<br>(12.94) | 9.9                                                                   | diam                         |
| 9  | Zn(Famtsc) <sub>2</sub><br>(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn)  | 194          | light<br>brown   | 40-50        | 36.01<br>(36.26)               | 3.05<br>(3.04) | 11.97<br>(12.09) | 27.66<br>(27.64) |                  | 13.82<br>(14.11) | 10.2                                                                  | diam                         |
| 10 | Cu(Apmtsc)Cl<br>(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ClCu)                           | 223          | black<br>blue    | 30-70        | 33.25<br>(33.43)               | 3.09<br>(3.10) | 12.88<br>(12.98) |                  | 11.01<br>(10.98) | 18.93<br>(19.49) | 18.1                                                                  | 1.75                         |
| 11 | Ni(Apmtsc)Cl<br>(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ClNi)                           | > 260        | purple<br>red    | 30-70        | 33.56<br>(33.94)               | 3.12<br>(3.14) | 13.08<br>(13.20) |                  | 11.43<br>(11.13) | 18.88<br>(18.44) | 14.1                                                                  | diam                         |
| 12 | Co(Apmtsc)Cl<br>(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ClCo)                           | 222          | purple           | 40-50        | 34.29<br>(33.92)               | 3.61<br>(3.14) | 12.83<br>(13.19) |                  | 11.66<br>(11.12) | 18.83<br>(18.51) | 11.0                                                                  | 2.26                         |
| 13 | Zn(Apmtsc)OAc<br>(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Zn)                          | > 260        | bright<br>yellow | 40-50        | 38.57<br>(37.93)               | 3.73<br>(3.73) | 12.11<br>(12.07) | 18.41<br>(18.37) |                  | 17.14<br>(18.77) | 10.2                                                                  | diam                         |

表 3 化合物的 IR 特征频带(cm<sup>-1</sup>, KBr 压片)

Table 3 IR Data for Ligands and Complexes

| cm <sup>-1</sup> | $\nu(\text{N-H})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C-N}^{\text{a}})$ | $\nu(\text{C-S})$ | $\nu(\text{C-S}^{\text{b}})$ | $\nu(\text{C-Cl})$ | $\nu(\text{S-CH}_3)$ | $\nu(\text{C-N}^{\text{c}})$ | $\nu(\text{Ph})$ | $\nu(\text{py})$ | $\nu(\text{fur})$ |
|------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 1                | 3148              | 1545              |                              | 1312, 1290, 1100  |                              | 750                | 1038                 |                              | 3000, 1590       |                  |                   |
| 4                | vanishing         | 1500              | 1552                         | vanishing         | 648                          | 750                | 1039                 | 1448                         | 3000, 1590       |                  |                   |
| 5                | vanishing         | 1491              | 1552                         | vanishing         | 644                          | 750                | 1039                 | 1448                         | 3000, 1590       |                  |                   |
| 6                | vanishing         | 1495              | 1552                         | vanishing         | 632                          | 750                | 1039                 | 1450                         | 3000, 1590       |                  |                   |
| 2                | 3125              | 1610              |                              | 1318, 1225, 1043  |                              |                    | 1043                 |                              |                  |                  | 743               |
| 7                | vanishing         | 1592              | 1590                         | vanishing         | 650                          |                    | 1043                 | 1453                         |                  |                  | 743               |
| 8                | vanishing         | 1594              | 1590                         | vanishing         | 650                          |                    | 1050                 | 1453                         |                  |                  | 743               |
| 9                | vanishing         | 1597              | 1595                         | vanishing         | 650                          |                    | 1043                 | 1450                         |                  |                  | 743               |
| 3                | 3155              | 1563              |                              | 1287, 1079, 790   |                              |                    | 1043                 |                              |                  | 3078, 1578       |                   |
| 10               | vanishing         | 1515              | 1552                         | vanishing         | 649                          |                    | 1040                 | 1424                         |                  | 3076, 1590       |                   |
| 11               | vanishing         | 1500              | 1577                         | vanishing         | 637                          |                    | 1044                 | 1433                         |                  | 3076, 1597       |                   |
| 12               | vanishing         | 1527              | 1598                         | vanishing         | 650                          |                    | 1046                 | 1414                         |                  | 3070, 1610       |                   |
| 13               | vanishing         | 1520              | 1568                         | vanishing         | 650                          |                    | 1042                 | 1413                         |                  | 3065, 1588       |                   |

1. The number of compound is the same with Table 2.

2. a) Ph(phenyl); py(pyridinyl); fur(furfuranil)

b)  $\text{C}=\text{N}^{\text{a}}$  may be  $\text{C}=\text{N}$  bond when the ligand changes from  $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$  to  $\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$ ; $\text{C}-\text{S}^{\text{b}}$  may be the bond when the ligand changes from  $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$  to  $\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$

式失去巯基氢作为-1价的阴离子参与配位的。苯环上的  $\nu_{\text{C-Cl}}$  及咪唑环的特征吸收在形成配合物后均未发生变化,说明其中 Cl、O 未参与配位。而吡啶环在  $1590\text{cm}^{-1}$  处的吸收却兰移,说明吡啶环中氮原子与金属离子形成了配键。

## 二. 电子光谱

表 4 化合物的电子光谱

Table 4 Electronic Spectral Data of Compounds

| No | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) |
|----|-----------------------------|
| 1  | 285 343                     |
| 4  | 275 329 364 690             |
| 5  | 275 322 369 448             |
| 6  | 275 341 360                 |
| 2  | 285 348                     |
| 7  | 275 322 375 692             |
| 8  | 275 394 400 452             |
| 9  | 275 359 365                 |
| 3  | 285 339                     |
| 10 | 275 382 409 710             |
| 11 | 275 300 332 376 432         |
| 12 | 275 325 440                 |
| 13 | 275 320 391                 |

The number of compound is the same with Table 2.

1. 参照文献[7]我们认为所合成的三个配体的两个紫外吸收分别为环和 C=N 键上的  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所致。

2. 所有 Cu(II) 的配合物的电子光谱均出现四个吸收峰, 波长较短的两个吸收, 我们认为是配体的固有吸收, 参照文献[6], 两个较长波长的吸收, 结合 IR 及电导测定得到的四配位情况尝试地认为是在平面正方形场中的  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  和  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ 。

3. 对于 Ni(II) 的配合物一般是出现四个峰, 其中两个较短波长的吸收峰, 我们仍认为是配体固有吸收所致。而两个较长波长的吸收, 结合它们均为抗磁性这一实验结果, 我们认为是平面正方形场中的  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ ;  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$  跃迁。

4. 对 H-Apmtsc 与 Co(II) 的配合物, 从其磁化率测定值 (2.26B.M.) 来看, 介于平面正方形和低自旋八面体的磁化率之间, 但其电子光谱除了两个固有配体吸收峰外, 在 440nm 处有一中强的吸收, 说明配合物具有平面正方形的结构<sup>(8)</sup>。

5. 对于 Zn(II) 的配合物, 除了配体固有的两个吸收峰外, 有一荷移光谱出现, 我们尝试地认为可能是由  $d \rightarrow \pi^*$  跃迁所致<sup>(8)</sup>。

## 三. 质谱

表 5 配体的质谱数据

Table 5 MS Data for Ligands

| compound | m/e                                                        |
|----------|------------------------------------------------------------|
| H-Cbdtsc | 244(M), 197(max) 196, 138, 113, 111, 110, 58, 48, 47, 26   |
| H-Famdtc | 201(M+1), 153(max) 152, 95, 94, 79, 68, 67, 58, 48, 47, 27 |
| H-Apmtsc | 224(M), 177(max) 176, 119, 104, 78, 77, 68, 58, 48, 47, 40 |

## 四. H-Famdtsc 及 H-Apmtsc 的 ${}^1\text{H-NMR}$

在配体的  ${}^1\text{H-NMR}$  中, 一般有三组峰,  $\delta_{2.4}$  左右的峰为甲基质子共振峰, 可能会因为与

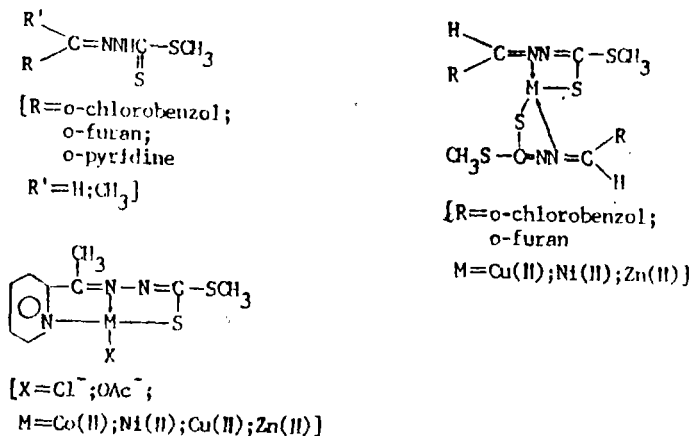
环上质子偶合而出现分裂,  $\delta_{2.6}$  左右为  $-\text{SCH}_3$  中的质子共振峰, 可能会因为 C-S 键有一定的双键性而使峰分裂,  $\delta_{7.0-8.0}$  左右为环上质子共振峰。

### 五. 生物活性

从定性实验结果可知,  $\text{Co}(\text{Apmtsc})\text{Cl}$  的抑制效果最好, 这可能是因为  $\text{H-Apmtsc}$  是三齿希夫碱配体, 而在整合物中氮给予体的反位有活性基团  $\text{Cl}^-$ 。据称, 这类希夫碱的金属整合物通常具有较大的抗菌、抗肿瘤活性<sup>[10]</sup>。定量的实验研究我们已着手进行。

参照文献[2], 我们推测了三个配体的裂解过程。

综合元素分析、IR、电子光谱、 $^1\text{H-NMR}$  和 MS 以及摩尔电导、磁化率测定, 我们推出了 3 个配体, 10 个配合物的可能分子结构式:



### 六. 载氧活性

由实验结果得到的推论与戴赛等<sup>[4]</sup>的“增大赤道平面有利于形成 1:1 的分子氧加合物”, 及由于其吸氧速度较小而得到的“由于共轭体系的增大,  $\text{Co}(\text{II})$  上的电子密度较小, 形成加合物较慢”结论相一致。

## 结 论

根据以上的分析和讨论, 我们得到以下初步结论:

1. 根据配位化学原理, 推出了所合成配体、配合物的可能分子结构式。
2. 在形成配合物时, 配体均由硫醇异构体失去巯基氢成为 -1 价的形式参与配体, 这符合高效抗癌试剂的机理要求。
3. 在所有配合物中都涉及到 M-S 键, 形成配合物的难易程度和 Irving-Williams 序列一致。
4.  $\text{Co}(\text{Apmtsc})\text{Cl}$  具有载氧活性, 形成 1:1 的分子氧加合物, 但吸氧速度较小,  $\text{Co}(\text{Apmtsc})\text{Cl}$  可能是一种新的强有效抗菌、抗肿瘤试剂。
5. 合成中发现, 在形成配合物时, 配体易发生水解得到氨基硫脲的配合物, 而得不到目标化合物, 故合成时应在水无条件下进行。

致谢: 生物活性实验由云南省微生物研究所副研究员江东福协助完成, 在此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Pddpye, Subhash., Kauffman, George., *Coord. Chem. Rev.*, **63**, 127(1985).
- [2] Das, M., Livingstone, S.E., *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 5(1976).
- [3] 王伯康、钱文浙等, 中级无机化学实验, 高等教育出版社, 93 页 (1987) .
- [4] 戴寅等, 无机化学, **4**, 61(1988).
- [5] (美)中西香尔、P.H.索罗曼著, 王绪明译, 红外分析 100 例, 科学出版社, 39 页(1984).
- [6] Ahmed, A., El-Asmy, Mohamed, A., *Transition Met. Chem.*, **11**, 496(1986).
- [7] Rajeshwar, Shing, et al., *India J. Chem.*, **15A**, 805(1977).
- [8] Bosnich, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 627(1968).
- [9] Klayman, D.L., Scovill, J.P., *J. Med. Chem.*, **22**, 859(1979).
- [10] Livingstone, S.E., *Coordination Chemistry* 20, 1980, Ed., D. Banerjee, Pergamon Press 141.

## STUDIES ON METAL-COMPLEXES OF SCHIFF BASES CONTAINING SULFUR I.

Yin Lihui      Du Jiasheng      Huang Yuanze

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

Three Schiff bases containing sulfur, S-methyl- $\beta$ -N-(*o*-chlorobenzaldehydeidene)-dithiocarbazate, S-methyl- $\beta$ -N-(*o*-furaldehydeidene)-dithiocarbazate, S-methyl- $\beta$ -N-(*o*-acetylpyridinene)-dithiocarbazate and their ten complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) have been prepared. The structures both of these ligands and complexes have been characterized by elemental analysis, IR, electronic spectra, MS,  $^1\text{H-NMR}$  and specific conductance, magnetic measurement. With these complexes, we preliminarily examined the biological activity and for two cobalt(II) complexes, we also studied their ability of carrying oxygen.

**Keywords:** Schiff base      S-methyl- $\beta$ -N-(*o*-chlorobenzaldehydeidene)-dithiocarbazate  
S-methyl- $\beta$ -N-(*o*-furaldehydeidene)dithio carbazate      biological activity