

① 153-156

第2期
1998年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 2
June, 1998联苯乙酮缩氨基硫脲过渡金属配合物的合成及其
对水稻白叶枯病菌的杀菌活性研究毕思玮^a 李桂芝^b 刘树祥^a

TQ455.4

^a 曲阜师范大学化学系, ^b 曲阜师范大学生物系, 曲阜 273165)

合成了联苯乙酮缩氨基硫脲及其铜(Ⅱ)、锌(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的配合物,通过元素分析、摩尔电导、红外光谱、电子光谱以及磁化率等进行了表征,用浓度稀释法研究了它们对水稻白叶枯病菌的杀菌活性。试验发现,铜(Ⅱ)配合物对该菌具有良好的杀菌活性。

关键词:

联苯乙酮缩氨基硫脲
杀菌活性

配合物

过渡金属

水稻白叶枯黄杆菌

联苯乙酮

缩氨基硫脲

水稻白叶枯病的研究与防治早已引起人们的重视。氨基硫脲类席夫碱及其配合物具有抗细菌、抗真菌、抗结核和抗肿瘤等生理活性,胡秉方等人曾报道过乙醛酸缩氨基硫脲对水稻白叶枯病有一定疗效^[1],但经我们试验活性不大。为了探索能够防治水稻白叶枯病的高效低毒抗菌类药物,本文报道了联苯乙酮缩氨基硫脲及其铜(Ⅱ)、锌(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的配合物的合成、表征以及它们对水稻白叶枯病菌的杀菌活性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

氨基硫脲、联苯、硝基苯、乙醚、95%乙醇、DMSO、无水三氯化铝、醋酸铜、醋酸锌、醋酸钴、醋酸镍等均为分析纯试剂。Carlo Liba 1106 型元素分析仪。金属含量用 EDTA 法滴定,DDS-11C 型电导率仪。IR-810 型红外光谱仪(4000-40 cm⁻¹)(KBr 压片)。UV-330 型紫外可见分光光度计。XT 7-1 型显微熔点仪。法拉第天平(以摩尔盐为标准,用 Pascal's 常数作反磁校正)。

水稻白叶枯黄杆菌(南京农业大学提供),液体培养基:胰蛋白胨 5 g,牛肉浸膏 3 g,酵母浸膏 1 g,蔗糖 10 g,蒸馏水 1000 mL, pH 值为 7.0-7.2, 1.05 kg/cm² 灭菌 20 分钟。固体培养基:在液体培养基中加入 2% 的琼脂,20% 叶青双(可湿性粉剂,温州瓯海东风农药厂生产)。

1.2 配体联苯乙酮缩氨基硫脲的合成

按文献^[2]合成。

1.3 配合物的合成

铜(Ⅱ)配合物的合成:将 0.54 g(2.0 mmol)联苯乙酮缩氨基硫脲在加热搅拌下溶于 50 ml

收稿日期:1997-02-03, 收修改稿日期:1997-08-12。

山东省教委资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者:毕思玮,男,34岁,副教授,研究方向:配合物的合成、表征、稳定性和生物活性研究。。

95%的乙醇溶液中, 0.20 g (1.0 mmol) 醋酸铜溶于少量水中, 然后将其滴加于配体的乙醇溶液中, 室温下搅拌 2 h, 得墨绿色沉淀, 依次用水、95%乙醇洗涤, 真空干燥。

锌(Ⅰ)、钴(Ⅰ)、镍(Ⅰ)配合物的合成: 将 0.14 g (0.50 mmol) 联苯乙酮缩氨基硫脲溶于 30 ml 95%的乙醇溶液中, 加热搅拌溶解后, 加入溶于少量水的 0.02 g (0.50 mmol) 的氢氧化钠, 溶液呈淡黄色, 再加入溶于少量水的 0.25 mmol 的醋酸盐溶液中, 加热回流 0.5 h, 冷却, 有沉淀生成, 过滤, 依次用水、95%乙醇洗涤, 真空干燥, 产率约 85%。

2 结果与讨论

2.1 元素分析与摩尔电导

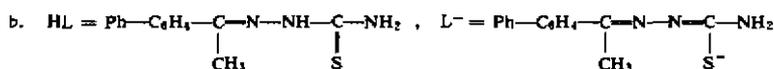
元素分析结果(表 1)表明, 测定值与计算值吻合, 联苯乙酮缩氨基硫脲席夫碱配体与铜(Ⅰ)、锌(Ⅰ)、钴(Ⅰ)、镍(Ⅰ)金属离子的摩尔比为 2:1。配合物在空气中很稳定, 不溶于水和乙醇, 溶于 DMSO、DMF 中。浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配合物的 DMSO 溶液的摩尔电导值在非电解质范围内^[3]。均属于中性配合物。

表 1 配体和配合物的元素分析数据和其它物理常数

Table 1 Analytical and Physical Data of Ligand and Its Complexes

compound	empirical formula	colour	m. p. (°C)	elementary analysis (%) ^a				molar conductance S · cm ² · mol ⁻¹
				C	H	N	M	
HL ^b	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ S	yellow	243-244	66.88 (66.48)	5.62 (5.67)	15.61 (15.58)		
CuL ₂	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ S ₂ Cu	black	177-178	60.05 (59.73)	4.67 (4.73)	14.01 (13.63)	10.39 (10.47)	1.00
ZnL ₂	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ S ₂ Zn	white	235(dec.)	60.10 (59.86)	4.81 (4.66)	14.10 (13.97)	11.13 (10.87)	17.50
CoL ₂ · 2H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ S ₂ O ₂ Co	green	191(dec.)	57.39 (57.75)	5.11 (5.52)	13.30 (13.80)	9.33 (9.86)	8.00
NiL ₂ · 2H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ S ₂ O ₂ Ni	brown	258(dec.)	57.42 (58.05)	5.11 (5.75)	13.31 (13.84)	9.29 (9.90)	6.00

a. calculated values are in the parenthesis.



2.2 电子光谱和磁性

配体的 80% DMSO 溶液的电子光谱在紫外区 311 nm 处有一吸收峰, 可归属于甲亚胺基(C=N)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。铜(Ⅰ)配合物磁化率为 1.79 B. M., 其电子光谱在 601 nm 处有一强吸收峰, 归属于 $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$, 表明配合物为平面正方形结构^[4], 钴(Ⅰ)配合物磁矩为 4.85 B. M., 说明 Co(Ⅰ)具有高自旋 d^7 构型, 配合物为八面体结构, 其电子光谱在 650, 515 nm 左右有吸收, 可指派为 $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ 的电子跃迁^[5], $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 吸收峰可能被配体吸收峰掩盖。镍(Ⅰ)配合物的磁矩为 3.35 B. M., 证明 Ni(Ⅰ)具有高自旋 d^8 构型, 配合物为八面体构型^[6], 在 760, 615 nm 左右出现的吸收峰, 支持了镍(Ⅰ)配合物的八面体构型, 它们可指派为 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ 和 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ 的电子跃迁, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ 的吸收峰没有看到。另外, 与配体相比, 上述配合物中甲亚胺基(C=N)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰波长也有变化, 表明氮原子可能参与了配位。

2.3 红外光谱

配体及配合物的红外光谱的重要吸收峰(cm^{-1})及它们的指派列于表 2。

表 2 配体及配合物的重要红外光谱吸收峰

Table 2 Infrared Spectral Data of Ligand and Its Complexes (cm^{-1})

compound	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	$\nu(\text{OH})$
HL	3350s	3210m	1650s	850s	—	—	—	—
CuL_2	3400s	—	1620s	—	1020s	520w	480w	—
ZnL_2	3370s	—	1632s	—	1020s	530w	460w	—
$\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3400s	—	1620s	—	1015s	520w	480w	3500s
$\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3390s	—	1630s	—	1020s	530w	470m	3500s

从表 2 可以看出,配体在 $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内有吸收峰,可指派为 $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ 。配合物在 3400 cm^{-1} 左右有 $\nu(\text{NH}_2)$ 吸收峰,而在 3210 cm^{-1} 处无吸收峰,说明配合物中 $\nu(\text{N}-\text{H})$ 消失,而在 1020 cm^{-1} 左右出现 $\nu(\text{C}-\text{S})$ 吸收峰^[7],在 850 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{S}$ 吸收峰消失,这可能是由于配体以烯醇式结构通过硫原子与金属离子配位所致,配体和配合物在 $2600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 范围内均无吸收带,表明这些化合物中均无 $\text{S}-\text{H}$ 键,可推测配体是先失去一个氢离子后以烯醇式结构通过硫原子与金属离子配位的。配体在 1650 cm^{-1} 处有一强吸收峰为 $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^[8],与金属离子配位形成配合物后, $\text{C}=\text{N}$ 键的吸收峰在 1620 cm^{-1} 左右产生,与配位前相比,波数降低了约 30 cm^{-1} ,表明甲亚胺基氮原子参与了配位。在 $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到两个新的吸收带,我们将 $520\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ 左右吸收峰指派为 $\nu(\text{M}-\text{N})$ ^[8],在 480 cm^{-1} 左右的吸收峰指派为 $\nu(\text{M}-\text{S})$ ^[9]。另外,在钴(Ⅰ)和镍(Ⅰ)的配合物中观察到了水的羟基伸缩振动吸收峰(3500 cm^{-1} 左右),在 $900,795\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了水的羟基弯曲振动吸收峰,表明水分子参与了配位^[10]。

综上所述可推测,配体为二齿配体,通过硫原子和甲亚胺基氮原子与金属离子配位。推测铜(Ⅰ)配合物为平面正方形,锌(Ⅱ)配合物为四面体,钴(Ⅰ)和镍(Ⅱ)配合物为八面体(其中有两分子水参与配位)。

2.4 杀菌活性研究

实验采用浓度稀释法^[7],用 80% DMSO 水溶液将配体和配合物分别配成 1~2% 的试液灭菌后备用。用牛肉膏培养基将试液稀释成不同浓度的溶液,加入 0.1 mL 的水稻白叶枯黄杆菌悬液,放在 28°C 培养箱中培养 48 h。用接种环挑取培养 48 小时后的各试管培养物一环,分别接种于固体培养基平板上,置于 28°C 温箱倒置培养 48 小时后,观察无菌落生长的最大稀释倍数,该浓度即为杀死病菌的最小浓度。为了与市售常用杀菌剂的杀菌活性相比较,在本实验条件下我们也同法做了叶青双(英文缩写为 MBAMT)对水稻白叶枯黄杆菌的杀菌活性,实验结果一并列入表 3。

表 3 配体和配合物对水稻白叶枯病菌的最小致死浓度

Table 3 The Lowest Lethal Concentration of Ligand and Its Complexes against *Xanthomonas Oryzae* ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

compound	HL	CuL_2	ZnL_2	$\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MBAMT*
xanthomonas oryzae	433.3	37.5	785.0	—	—	542.2

* MBAMT=N, N'-methylene-bis(2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole)

由表3可知,配体及其铜(Ⅱ)、锌(Ⅱ)配合物对水稻白叶枯黄杆菌有杀菌活性,钴(Ⅱ)和镍(Ⅱ)的配合物没有杀菌活性。值得一提的是,铜(Ⅱ)的配合物对水稻白叶枯黄杆菌具有很好的杀菌活性,其活性超过了市售防治水稻白叶枯病的常用药物叶青双,这对于水稻白叶枯病的防治、水稻的增产增收具有重要意义,为进一步研究该类配合物实际应用,寻求高效抗菌类药物奠定了良好的基础。当然,其实际应用尚需通过盆栽和大田试验进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 胡秉方,李增民,化学通报,1989,(11),1.
 [2] 毕思玮,田君濂,刘树祥,曲阜师范大学学报,1994,20(3),57.
 [3] Qeary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971,(7),81.
 [4] Wagner, M. R.; Walker, F. A. *Inorg. Chem.*, 1993,22,3021.
 [5] Singh, B.; Urimla, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1985,15(5),519.
 [6] Figgis, B. N.; Lewis, J. *Pro. Inorg. Chem.*, 1984,6,192.
 [7] 田君濂,毕思玮,高恩庆等,应用化学,1994,11(5),45.
 [8] Biradar, N. S.; Locker, A. I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974,39,1915.
 [9] El-Asmy, A. A.; Shaibi, Y. M.; Shedaiwa, L. M. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1988,19(4),331.
 [10] Nath, M.; Sharma, N. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1989,19(4),339.

**SYNTHESIS OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF 4-ACETYLBIPHENYL
 THIOSEMICARBAZONE AND THEIR ACTIVITIES AGAINST
 XANTHOMONAS ORYZA**

Bi Siwei^a Li Guizhi^b Liu Shuxiang^a

(^aDepartment of Chemistry, Qufu Normal University, ^bDepartment of Biology, Qufu Normal University, Qufu 273165)

The complexes of 4-acetylbiphenyl thiosemicarbazone with Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Co(Ⅱ) were synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductance, infrared spectra, electronic spectra and magnetic susceptibility. The bactericidal activities of the ligand and the complexes against xanthomonas oryza were examined by concentration dilution method. Results showed that the ligand and the complexes of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) have bactericidal activities, with the Cu(Ⅱ) complex higher activity.

Keywords: 4-acetylbiphenyl thiosemicarbazone transition metal xanthomonas oryza
 bactericidal activity