

氨荒酸配合物($[M(MeBnNCS_2)_3]$, $M=Sb(III), Bi(III)$) 的合成、晶体结构及抑菌活性

郭应臣* 冯玉全 乔占平 陈书阳 黄深振
(南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061)

摘要: 合成了2种新的N-甲基-N-苄基二硫代氨基甲酸锑[Sb(MeBnNCS₂)₃] (**1**)和铋[Bi(MeBnNCS₂)₃] (**2**)配合物。通过元素分析、红外光谱、¹H NMR、热重对其进行表征, 并用X-射线单晶衍射测定了晶体结构。配合物**1**和**2**均属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物**1**的晶胞参数为: $a=0.955\ 1(7)\ nm$, $b=1.357\ 5(10)\ nm$, $c=2.468\ 1(17)\ nm$, $\beta=104.01(2)^\circ$, $Z=4$, $V=3.105(4)\ nm^3$, $D_c=1.520\ g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=1\ 440$, $\mu=1.314\ mm^{-1}$, 最终偏离因子 $R_1=0.033\ 9$, $wR_2=0.083\ 2$, $S=1.010$; 配合物**2**的晶胞参数为: $a=1.339\ 0(6)\ nm$, $b=0.997\ 5(5)\ nm$, $c=2.426\ 1(5)\ nm$, $\beta=98.433(7)^\circ$, $Z=4$, $V=3.205(2)\ nm^3$, $D_c=1.653\ g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=1\ 568$, $\mu=5.912\ mm^{-1}$, 最终偏离因子 $R_1=0.039\ 8$, $wR_2=0.086\ 4$, $S=1.089$ 。在这2个配合物中, 中心金属离子M(III)与来自3个配体中的6个硫原子配位, 配合物**1**形成6配位的畸变的八面体构型; 配合物**2**则形成6配位的畸变的五角锥构型。在配合物**2**中, 分子之间又通过Bi…S弱相互作用构成二聚体结构。利用琼脂扩散法测试了配合物的抑菌活性, 结果表明配合物**1**对4种受试菌株具有较强的抑菌活性。

关键词: N-甲基-N-苄基二硫代氨基甲酸钠; 锑(III)配合物; 铋(III)配合物; 晶体结构; 抑菌活性
中图分类号: O614.53¹; O614.53² **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)05-1031-07
DOI: 10.11862/CJIC.2014.178

Syntheses, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Dithiocarbamate Complexes ($[M(MeBnNCS_2)_3]$, $M=Sb(III), Bi(III)$)

GUO Ying-Chen* FENG Yu-Quan QIAO Zhan-Ping CHEN Shu-Yang HUANG Shen-Zhen
(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China)

Abstract: Two novel complexes [Sb(III)(MeBnNCS₂)₃] (**1**) and [Bi(III)(MeBnNCS₂)₃] (**2**) were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR, TG-DTG and X-ray single-crystal diffraction. Both complexes belong to monoclinic system, $P2_1/c$ space group, for **1**: $a=0.955\ 1(7)\ nm$, $b=1.357\ 5(10)\ nm$, $c=2.468\ 1(17)\ nm$, $\beta=104.01(2)^\circ$, $Z=4$, $V=3.105\ (4)\ nm^3$, $D_c=1.520\ g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=1\ 440$, $\mu=1.314\ mm^{-1}$, the final $R_1=0.033\ 9$, $wR_2=0.083\ 2$, $S=1.010$, for **2**: $a=1.339\ 0(6)\ nm$, $b=0.997\ 5(5)\ nm$, $c=2.426\ 1(5)\ nm$, $\beta=98.433(7)^\circ$, $Z=4$, $V=3.205(2)\ nm^3$, $D_c=1.653\ g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=1\ 568$, $\mu=5.912\ mm^{-1}$, the final $R_1=0.039\ 8$, $wR_2=0.086\ 4$, $S=1.089$. The central M(III) are coordinated by six sulfur atoms from three legends, completing distorted octahedral coordination environment in **1** and pentagonal pyramid configuration in **2**. For **2**, the adjacent molecules are formed the dimer structure by the weak interactions of Bi…S. The complexes were valued for their antimicrobial activities by agar diffusion method. The results indicate that the complex **1** to be active against the four test bacterial organisms. CCDC: 919077, **1**; 919078, **2**.

Key words: sodium N-methyl-N-benzyl dithiocarbamate; antimony(III) complex; bismuth(III) complex; crystal structure; antibacterial activity

收稿日期: 2013-03-28。收修改稿日期: 2014-02-16。

河南省国际合作计划项目(No.134300510013); 河南省教育厅自科基金(No.2011B150025)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:gycguo@aliyun.com

锑的化合物很早就作为药物使用,如酒石酸锑钾用于治疗血吸虫病,葡萄糖酸锑钠用于抗黑热病。氨基多羧酸的 Sb(III)螯合物具有抗肿瘤活性^[1-2],备受人们关注。近年来又发现一些锑的配合物和化合物具有较好的生物活性^[3-5],如酵母甘露聚糖和甘露聚糖衍生物的锑配合物对利什曼原虫有治疗作用,可作高效杀虫灭菌剂,在医学上得到了广泛的应用^[6-7]。

铋属于周期表中第六周期第VA族重金属元素,位于金属和非金属交界处,具有特殊的理化性质。由于铋的无毒性、不致癌性,被称为绿色重金属^[8-9]。经过多年的研究与发展,铋化合物已广泛的用于医学、化工以及生物等方面,其中应用最为广泛的领域是医药,如用于外科处理创伤和止血^[10],作为杀灭幽门杆菌治疗胃溃疡和胃肠道紊乱的药物成分^[11-12],另有研究发现铋的配合物能够抑制癌细胞的生长且无副作用^[13-15]。锑、铋配合物不仅具有特殊的生物活性,而且还具有有趣的结构多样性,因此,近年来对锑、铋配合物的研究越来越受到人们的重视,这不仅对生物无机化学而且对医药都具有重要意义。

另外,二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物具有有趣的生物效应,如抗烷基化、抗 HIV 特性^[16-17]等,可用作抗癌剂和艾滋病的治疗。本工作在合成得到甲基苄基二硫代氨基甲酸钠以后,使其分别与氯化锑、氯化铋反应,制得甲基苄基二硫代氨基甲酸锑、铋单晶,并研究了它们的晶体结构及生物活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Vario El 元素分析仪(德国 Elementar 公司);5700 FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),KBr 压片,碘化铯分束器,扫描范围 225~4 000 cm⁻¹,分辨率 1 cm⁻¹;400 兆超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司);STA 449 F3 综合热分析仪(德国 Netzsch 公司),氮气气氛,Al₂O₃ 作参比,从室温到 500 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹;Bruker SMART APEX-II CCD X-射线衍射仪(德国 Bruker 公司);LRH-150 生化培养箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

甲基苄基胺,二硫化碳,三氯化锑,三氯化铋,乙腈,乙醇,DMSO 等均为市售分析纯;实验菌株由南阳医学专科学校实验室提供。

1.2 配合物的合成

N-甲基-N-苄基二硫代氨基甲酸钠(CH₃C₆H₅)NCS₂Na 按文献方法^[18]合成。熔点 176~178 °C,元素分析(括号内为计算值%):C 49.32 (49.29),H 4.75 (4.61),N 6.12 (6.39)。IR (KBr, cm⁻¹): 3031, 2 932.0, 2 837.7, 1 597.4, 1 500.2, 1 474.1(s), 1 437.2, 1 027.3, 973.7(m), 752.0, 700.3。¹H NMR((CD₃)₂SO, 400 MHz), δ (ppm): 3.35 (s, 3H, -CH₃), 5.13 (s, 2H, -CH₂-), 7.33 ~ 7.37(t, 5H, Ph-H)。

将 0.456 g (2 mmol) SbCl₃ 加入到 100 mL 乙腈中搅拌溶解,再加入 1.316 g(6 mmol) C₆H₅NS₂Na,水浴加热回流 3 h, 50 °C 下旋转蒸发至 50 mL。冷却过滤,所得淡黄色固体用乙腈重结晶 2 次,产率 63.6%。取部分产品溶于乙腈中,室温下自然挥发,30 d 后得到适合 X-射线测定的淡黄色单晶。N-甲基-N-苄基二硫代氨基甲酸锑(III)配合物 1 [Sb(C₆H₅NS₂)₃] 的元素分析结果(括号内为计算值%):C 45.59(45.63), H 4.20(4.26), N 5.86(5.91)。IR(KBr, cm⁻¹): 3 025.6, 2 921.8, 1 602.5, 1 490.0 (s), 1 450.8 (s), 1 389.4 (s), 1 087.5, 961.3(m), 734.4, 698.3, 375.2 (m)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm): 3.34(s, 3H, -CH₃), 5.16(s, 2H, -CH₂-), 7.33~7.34(d, 5H, Ph-H)。

同法制得 N-甲基-N-苄基二硫代氨基甲酸铋(III)配合物 2 [Bi(C₆H₅NS₂)₃],为黄色块状晶体,产率 65.6%。元素分析结果(括号内为计算值, %):C 40.49 (40.64), H 3.68 (3.80), N 5.36 (5.27); IR (KBr, cm⁻¹): 3 026.3, 2 919.8, 1 603.4, 1 486.6 (vs), 1 451.3 (s), 1 426.8, 1 387.9, 1 085.7, 958.1(m), 735.4, 697.8, 368.5。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm): 3.31(s, 3H, -CH₃), 5.13(s, 2H, -CH₂-), 7.31~7.34(t, 5H, Ph-H)。

1.3 晶体结构测定

分别选用大小合适的配合物 1 (0.26 mm×0.24 mm×0.21 mm) 和配合物 2 (0.24 mm×0.22 mm×0.17 mm) 单晶, 分别在 293(2)、296(2) K 下, 用石墨单色化的 Mo Kα(λ=0.071 073 nm) 辐射为光源, 以 φ-ω 扫描方式分别在 1.70°≤θ≤25.00° (1) 和 1.70°≤θ≤25.00° (2) 范围内共收集 13 266 和 15 568 个衍射点, 其中独立衍射点分别为 5 422(R_{int}=0.060 1) 个和 5 621(R_{int}=0.058 8) 个, 分别采用 4 166 和 4 364 个 I>2σ(I) 的可观测衍射点用于结构解析。全部数据经 L_p 校正和经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 全部非氢原子坐标及其各向异性热参数基于 F² 用全矩阵最小二乘法进行修正, 所有氢原子均是理论

表 1 晶体学数据和结构参数
Table 1 Crystal data and crystal structure parameters

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{27}H_{30}N_3S_6Sb$	$C_{27}H_{30}N_3S_6Bi$
Formula weight	710.72	797.88
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	0.955 1(7)	1.339 0(6)
b / nm	1.357 5(10)	0.997 5(5)
c / nm	2.468 1(17)	2.426 1(5)
β / ($^{\circ}$)	104.01(2)	98.433(7)
V / nm 3	3.105(4)	3.205(2)
Z	4	4
D_c / (g·cm $^{-3}$)	1.520	1.653
μ / mm $^{-1}$	1.314	5.912
$F(000)$	1 440	1 568
Crystal size / mm	0.26×0.24×0.21	0.24×0.22×0.17
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	1.70 to 25.00	1.70 to 25.00
Limiting indices	$-7 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -29 \leq l \leq 28$	$-14 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 5, -28 \leq l \leq 28$
Reflections collected / unique (R_{int})	13 266 / 5 422 (0.060 1)	15 568 / 5 621 (0.058 8)
Data / restraints / parameters	5 422 / 0 / 337	5 621 / 31 / 335
Goodness-of-fit on F^2	1.010	1.089
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.033 9, 0.083 2	0.039 8, 0.086 4
R_1, wR_2 (all data)	0.054 6, 0.090 3	0.057 0, 0.090 5
$(\Delta\rho)_{max}, (\Delta\rho)_{min}$ / (e·nm $^{-3}$)	523, -887	1578, -1 616

加氢得到。所有的计算均采用 SHELX-97 程序包^[19,20]在 PC 计算机上完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:919077, 1; 919078, 2。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

红外光谱图中 2 930.4~2 959.9 cm $^{-1}$ 的强吸收峰为 *N*-甲基-*N*-苄基二硫代氨基甲酸钠的 C-H 键伸缩振动吸收峰, 3 029.7 cm $^{-1}$ 为芳环 Ph-H 键伸缩振动吸收峰, 1 597.4、1 500.2、1 437.2 cm $^{-1}$ 为苯环骨架伸缩振动, 1 474.1~1 455.9 cm $^{-1}$ 的强吸收归属于配体中 ν_{C-N} 键伸缩振动, 此峰介于 C-N 单键(~1 400 cm $^{-1}$)和 C=N 双键(~1 600 cm $^{-1}$)之间, 所以具有相当大的双键性质, 说明二硫代氨基甲酸盐中的碳氮键有部分双键的性质, 1 027.3 cm $^{-1}$ 为 ν_{C-S} 键伸缩振动吸收峰, 973.7 cm $^{-1}$ 为 ν_{CS} 键伸缩振动吸收峰^[21]。

在配合物 1 的红外光谱图上, 二硫代氨基甲酸基中的 C-N 键伸缩振动频率(1 490.0 cm $^{-1}$)比相应原料 *N*-甲基-*N*-苄基二硫代氨基甲酸盐的 C-N 键伸缩

振动频率(1 474.1 cm $^{-1}$)升高了 15.9 cm $^{-1}$, 配合物的碳硫双键伸缩振动 ν_{CS} 出现在 1 087.5 cm $^{-1}$ 升高 60.2 cm $^{-1}$, 碳硫单键伸缩振动 ν_{CS} 出现在 961.3 cm $^{-1}$ 降低了 12.4 cm $^{-1}$, 即碳硫双键及单键均与锑原子发生了配位作用, 新的吸收出现在 375.2 cm $^{-1}$ 为 Sb-S 键的吸收峰。配合物 2 的红外光谱图与配合物 1 非常相似, 1 486.6 cm $^{-1}$ 为 ν_{CN} 键伸缩振动, 碳硫双键伸缩振动 ν_{CS} 出现在 1 085.7 cm $^{-1}$, 碳硫单键伸缩振动 ν_{CS} 出现在 958.1 cm $^{-1}$, 表明甲基苄基二硫代氨基甲酸基是以双齿形式与铋原子配位, 368.5 cm $^{-1}$, 为 Bi-S 键的吸收峰^[5]。

2.2 配合物的晶体结构分析

配合物 1 和 2 的部分键长、键角数据列于表 2, 配合物 1 和 2 的分子结构示于图 1, 二聚体结构图示于图 2, 晶胞堆积图示于图 3。

从图 1a 可以看出, 配合物 1 由 3 个 *N*-甲基-*N*-苄基二硫代氨基甲酸阴离子及中心 Sb(III)离子组成, 锑原子与来自 3 个配体中的 6 个硫原子配位, 形成六配位的畸变的八面体构型, 其中 S(2)、S(3)、S(4) 和

表2 配合物1和2的主要键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of complexes 1 and 2

Complex 1					
Sb(1)-S(3)	0.254 35(18)	Sb(1)-S(5)	0.254 79(16)	Sb(1)-S(2)	0.259 76(16)
Sb(1)-S(4)	0.291 09(19)	Sb(1)-S(1)	0.299 29(18)	Sb(1)-S(6)	0.299 80(2)
S(1)-C(9)	0.169 8(4)	S(2)-C(9)	0.176 2(4)	N(1)-C(9)	0.134 0(5)
S(3)-Sb(1)-S(5)	83.20(4)	S(3)-Sb(1)-S(2)	82.15(5)	S(5)-Sb(1)-S(2)	87.59(6)
S(3)-Sb(1)-S(4)	65.92(3)	S(5)-Sb(1)-S(4)	90.92(6)	S(2)-Sb(1)-S(4)	147.97(4)
S(3)-Sb(1)-S(1)	84.13(5)	S(5)-Sb(1)-S(1)	150.50(3)	S(2)-Sb(1)-S(1)	64.32(5)
S(4)-Sb(1)-S(1)	107.92(6)	S(3)-Sb(1)-S(6)	147.52(4)	S(5)-Sb(1)-S(6)	64.33(4)
S(2)-Sb(1)-S(6)	95.45(5)	S(4)-Sb(1)-S(6)	112.64(4)	S(1)-Sb(1)-S(6)	124.09(4)
C(9)-S(1)-Sb(1)	81.76(13)	C(9)-S(2)-Sb(1)	93.33(14)	N(1)-C(9)-S(1)	123.1(3)
N(1)-C(9)-S(2)	117.0(3)	S(1)-C(9)-S(2)	119.9(2)		
Complex 2					
Bi(1)-S(5)	0.263 83(18)	Bi(1)-S(1)	0.282 6(2)	Bi(1)-S(2)	0.274 7(2)
Bi(1)-S(3)	0.288 6(2)	Bi(1)-S(6)	0.293 51(19)	Bi(1)-S(4)	0.303 4(2)
C(1)-N(1)	0.133 8(8)	C(1)-S(2)	0.173 4(7)	C(1)-S(1)	0.171 2(7)
S(5)-Bi(1)-S(1)	95.88(6)	S(5)-Bi(1)-S(2)	86.59(6)	S(1)-Bi(1)-S(2)	64.56(6)
S(5)-Bi(1)-S(3)	86.60(6)	S(1)-Bi(1)-S(3)	140.94(5)	S(2)-Bi(1)-S(3)	76.74(6)
S(5)-Bi(1)-S(6)	64.37(6)	S(1)-Bi(1)-S(6)	82.86(6)	S(2)-Bi(1)-S(6)	133.98(6)
S(3)-Bi(1)-S(6)	131.56(5)	S(5)-Bi(1)-S(4)	84.88(5)	S(1)-Bi(1)-S(4)	158.65(5)
S(2)-Bi(1)-S(4)	136.65(6)	S(3)-Bi(1)-S(4)	60.39(5)	S(6)-Bi(1)-S(4)	78.24(6)
N(1)-C(1)-S(1)	120.4(5)	N(1)-C(1)-S(2)	120.0(5)	S(2)-C(1)-S(1)	119.5(4)

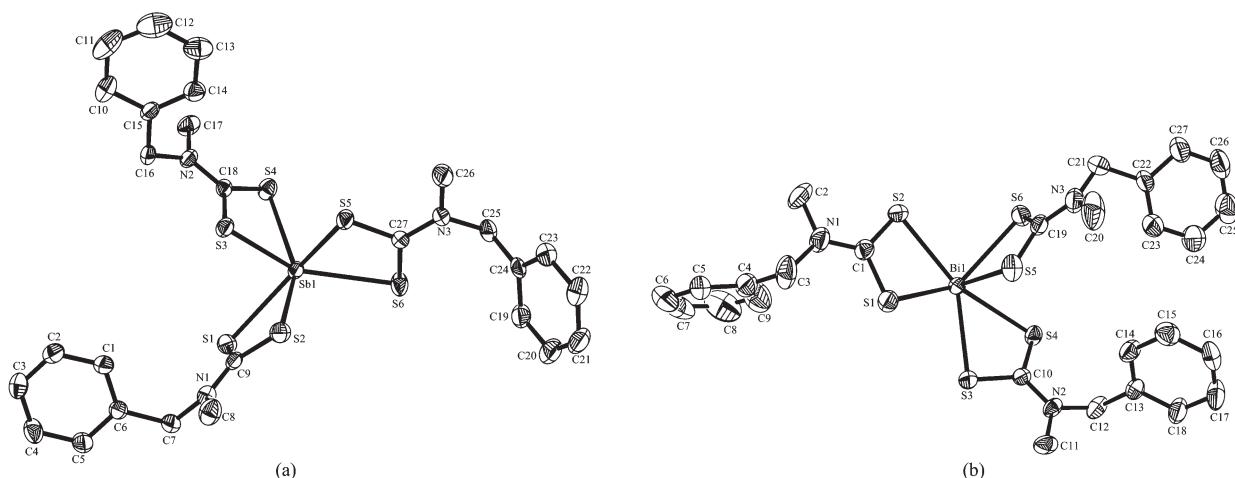


图1 配合物1(a)和2(b)的分子结构图(30%概率水平)

Fig.1 Molecular structures of the complexes 1 (a) and 2 (b) at 30% probability level

S(6)位于八面体的赤道面上,S(6)原子偏离赤道面0.177 2 nm,赤道面上4个键角和为356.16°,平均键角89.04°。赤道面上Sb(1)-S(2)和Sb(1)-S(3)键较短,Sb(1)-S(4)键(0.291 09(2) nm)和Sb(1)-S(6)键(0.299 8(2) nm)较长,平均键长0.276 25 nm。S(1)和S(5)2原子位于轴向位置,S(1)原子偏离轴向

25.68°,S(5)原子偏离轴向2.41°。因此,Sb(III)离子处于畸变的八面体配位环境中。沿a轴方向配合物分子通过非经典氢键(C(2)-H(2A)…S(6)^a,D-H:0.093 0 nm,H…A:0.282 0 nm,D…A:0.361 2 nm, \angle DHA:142.00°,^a1+x,y,z形成一维链状结构(图3a)。

配合物2(图1b)的配位环境及晶体结构与配合

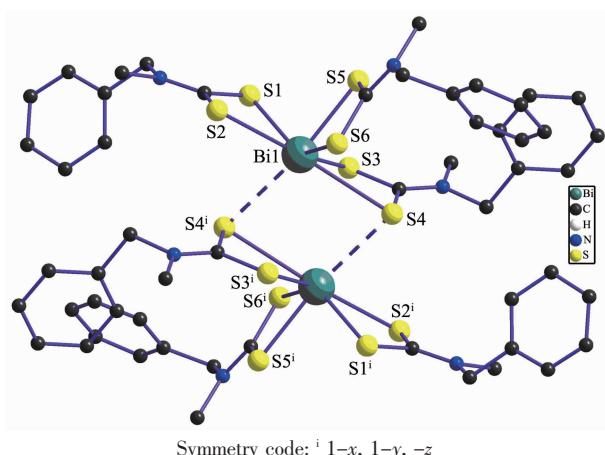


图2 配合物2的二聚体结构图
Fig.2 Dimer structure of complex 2

物**1**相似,Bi(III)离子与来自3个配体中的6个硫原子配位,形成六配位的畸变的五角锥构型,其中S(1)、S(2)、S(3)、S(4)、S(6)和Bi(1)位于五角锥的底面,S(2)偏离底平面0.024 2 nm,S(6)偏离底平面0.134 2 nm,S(5)位于五角锥的顶端。配合物**2**最明显的特征是:2个相邻单体分子通过硫原子与铋原子之间的弱相互作用(Bi(1)…S(4) 0.317 3 nm)形成二聚体结构(图2),配合物分子间通过范德华力结合成晶胞,其晶胞堆积见图3(b)。

2.3 热重分析

配合物**1**和**2**的热重分析在30~450 °C范围内测定(TG-DTG)。配合物**1**从30.0到259.5 °C之前为一平台,表明配合物中不含结晶水及配位水,这与

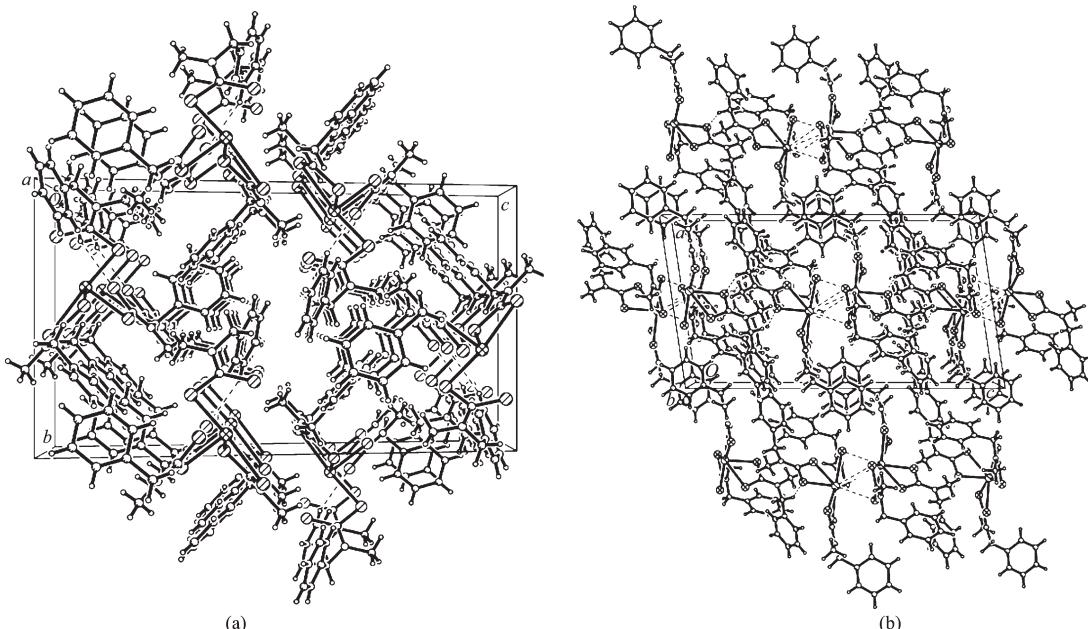


图3 配合物**1**(a)和**2**(b)沿a轴或b轴方向的晶胞堆积图
Fig.3 Packing diagram of complex **1** along the *a* axis (a) and complex **2** along the *b* axis (b)

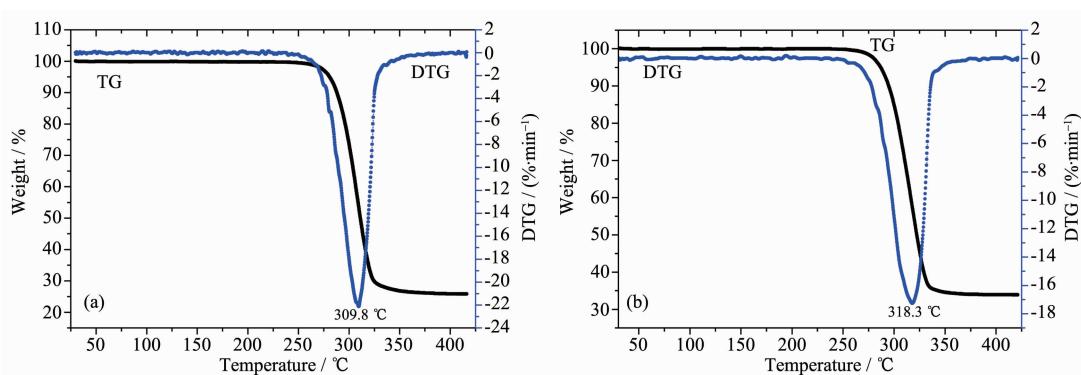


图4 配合物**1**(a)和**2**(b)TG-DTG曲线
Fig.4 TG-DTG curves for complexes **1**(a) and **2**(b)

元素分析结果一致；从260.0~380.0℃出现快速失重，峰温为309.8℃，共失重74.2%，是配体的快速分解，计算值为76.1%；390.2℃后趋于平稳，余重25.8%，应为Sb₂S₃，计算值23.9%。配合物2的TG-DTG曲线与配合物1相似，从30.0到269.5℃之前为一平台，从275.0℃出现缓慢失重，318.3℃快速失重，355.0℃失重基本结束，共失重66.1%，是配体的快速分解，计算值为67.8%；385.0℃后趋于平稳，余重33.8%，可能是Bi₂S₃，计算值32.2%。

2.4 抑菌活性

采用琼脂扩散法^[5,22]检测配合物的抑菌活性，抑制细菌生长的无菌圆环就是抑菌圈，以抑菌圈直径大小来表征抑菌性能，抑菌圈越大，表明抑菌效果越好。试验菌株为人白色念珠菌(*C. albicans*)，革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)，革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)，绿脓杆菌(*P. aeruginosa*)，伤寒杆菌(*Salmonella typhi*)。青霉素钠、甲基苄基二硫代氨

基甲酸钠(Ligand)配成1.0 mmol·mL⁻¹的灭菌水溶液，呋喃西林及配合物1、2配成1.0 mmol·mL⁻¹的DMSO溶液，用无菌接种环取经过卵育16~18 h的新鲜菌株，用密划线法分别接种在营养琼脂培养基为6 mm厚的平皿上；将直径为10 mm的消毒滤纸片放入药液内浸泡2 h后，取出放入平皿中，在(37±0.5)℃培养箱中培养24 h后观察结果，测量抑菌直径大小。同时进行空白及对照实验，结果见表3。

结果表明DMSO和配体对5种菌株均无抑菌作用，配合物2对大肠杆菌、绿脓杆菌仅有弱的抑菌作用，而配合物1对人白色念珠菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和伤寒杆菌4种受试菌株具有中等强度的抑菌作用，且优于青霉素钠。其抑菌机理可能是金属锑离子通过弥散进入细菌细胞内，并可逆地结合在细菌核糖体的50S亚基上，使肽链增长受阻，因此抑制了肽链的形成，从而阻止蛋白质的合成^[23]。

表3 配体及配合物的抑菌环直径

Table 3 Bacteriostatic cycle of diameter of the complexes (mm)

Compounds	<i>C. albicans</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>Salmonella typhi</i>
DMSO	—	—	—	—	—
Penicillin Sodium	—	17	—	—	12
Furacilinum	11	20	12	11	20
Ligand	—	—	—	—	—
Complex 1	14	18	14	—	18
Complex 2	—	11	—	11	—

Note：“—”means it has no antibacterial activity; 11~12 weak antibacterial activity; 14~15 moderate antibacterial activity; 16~18 strong antibacterial activity.

参考文献：

- [1] HU Sheng-Zhi(胡盛志), LIN Wen-Feng(林文锋). *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **1989**,**8**(4):249-250
- [2] Lecureur V, Lagadic-Gossmann D, Fardel O. *Int. J. Oncol.*, **2002**,**20**(5):1071-1076
- [3] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QIAO Zhan-Ping(乔占平). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(1):134-138
- [4] Kasuga N C, Onodera K, Nakano S, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2006**,**100**:1176-1186
- [5] Sun R Z, Guo Y C, Liu W M, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2012**,**31**(5):655-660
- [6] Hadjikakou S K, Antoniadis C D, Hadjiliadis N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**,**358**(10): 2861-2866
- [7] Kafetzis D A, Velissariou I M, Stabouli S, et al. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2005**,**25**(1):26-30

- [8] YANG Nan(杨楠), SUN Hong-Zhe(孙红哲). *Prog. Chem.*(化学进展), **2009**,**21**(5):856-864
- [9] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), XU Fu-Quan(许福泉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**(3):345-348
- [10] Kiran S, Sharma P K, Dubey S N. *Indian J. Chem.*, **1994**, **33A**:266-268
- [11] Sun H, Szeto K Y. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**,**94**:114-120
- [12] Sun H, Szeto K Y, Zhang L. *Met. Ions Biol. Syst.*, **2004**,**41**:333-378
- [13] Wang X, Zhang X, Lin J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**(12):2379-2380
- [14] Tiekkink E R T. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **2002**,**42**:217-224
- [15] Li H Y, Lai C S, Wu J Z, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, **101**:809-816
- [16] Xie J, Funakoshi T, Shimada H, et al. *Res. Commun. Mol.*

- Pathol. Pharmacol.*, **1994**,**86**(2):245-255
- [17]Gringeri A, Keng P C, Borch R F. *Cancer Res.*, **1988**,**48**: 5708-5713
- [18]ZHANG Zhi-Peng(张志朋), ZHONG Guo-Qing(钟国清), JIANG Qi-Ying(蒋琪英). *Fine Chem. Icals.*(精细化工), **2010**,**27**(2):201-204
- [19]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [20]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [21]YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Da-Qi(王大奇), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2004**,**24**(6):658-662
- [22]ZHANG Xin(张欣), GU Si(杜聰), CHEN Dan(陈丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(3):489-494
- [23]ZHANG Zhi-Peng(张志朋), ZHONG Guo-Qing(钟国清), JIANG Qi-Ying(蒋琪英). *Prog. Chem.*(化学进展), **2008**,**20**(9):1315-1323