第 33 卷第 3 期
2017 年 3 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.3
463-470

氨基喹啉水杨醛 Schiff 碱配合物的合成、晶体结构及抑菌性能

史 娟* 李 江 葛红光*

(陕西理工大学化学与环境科学学院,陕西省催化基础与应用重点实验室,汉中 723000)

摘要: 经缩合反应制备了 4-甲氧基水杨醛缩-6-氨基喹啉希夫碱配体(L),并采用溶剂热法使其与 Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)三种金属离子进行配位得到配合物[CoL_2] (**1**),[ZnL_2] (**2**)及[CuL_2] (**3**),所得化合物结构通过元素分析、红外光谱、核磁共振谱及 X 射线单晶衍射法进行表征。生物测试结果表明,配体(L)及配合物 **1~3** 对马铃薯干腐病菌、苹果炭疽病菌、苹果腐烂病菌、番茄灰霉病菌 4 种植物病原菌具有较好的抑菌活性。

关键词: 6-氨基喹啉水杨醛希夫碱; 配合物; 晶体结构; 生物活性

中图分类号: O614.81+2; O614.24+1; O614.121 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2017)03-0463-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.050

Syntheses, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Complexes with *N*-(6-Quinolyl)salicylaldimine Ligand

SHI Juan* LI Jiang GE Hong-Guang*

(*Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Chemical and Environmental Sciences, Shaanxi Sci-Tech University, HanZhong, Shaanxi* 723001, *China*)

Abstract: The 4-methoxy-6-amine quinolone Schiff base (L) was prepared, and [CoL_2] (**1**), [ZnL_2] (**2**) and [CuL_2] (**3**) complexes were synthesized. The structures of compounds were characterized by IR, ^{1}H NMR, elemental analysis and X-ray single crystal diffraction. Their biological test results showed that they exhibited good fungicidal activities to four vegetable pathogens (*Fusarium solani*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Cytospora sp.* and *Botrytis cinerea*). CCDC: 1508993, L; 1508994, **1**; 1508995, **2**.

Keywords: *N*-(6-quinolyl)salicylaldimine ligand; complex; crystal structure; antibacterial activity

喹啉类化合物是一类重要的含氮杂环化合物,广泛存在于自然界和精细化工领域。喹啉环是一个有较强药理活性的环核,将喹啉环引入一些化合物的分子中后,分子会表现出抗肿瘤、抗菌、抗病毒、消炎镇痛等活性[1-4]。事实上,喹啉类药物用于临床治疗肿瘤、结核、疟疾、惊厥等疾病已有多年历史[5]。氨基喹啉及其衍生物是喹啉类化合物的重要组成部分,作为杂环芳香烃的氨基衍生物,其化学性质与苯胺或氨基吡啶类似,易缩合形成喹啉希夫碱及喹啉酰胺等衍生物。有生物活性的喹啉配体以氮和氧原子为配位原子,能与许多金属配位形成稳定的金属配合物,增大金属离子通过细胞膜的能力,从而引导金属离子与靶细胞结合,并产生金属离子和配体药效的协同作用。

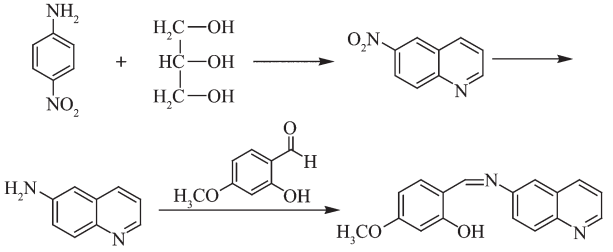
希夫碱是取代亚胺,是含-CH=N-结构的取代物,一般因其 N 原子上连有苯环而比较稳定[6]。此类化合物结构多样,除含有碳氮双键外,通常还含有羟基等其它可提供孤对电子的基团,易与金属离子形成配合物,所以希夫碱及其配合物一直是炙手可热的研究对象[7-10]。本文设计合成了一种 4-甲氧基水

收稿日期:2016-10-25。收修改稿日期:2016-12-08。

国家自然科学基金(No.21373132)、陕西省教育厅专项科研基金(No.15JK1141)和陕西省自然科学基金(No.2015JM2060)资助项目。

*通信联系人。E-mail:446269824@qq.com,419759182@qq.com

杨醛缩 6-氨基喹啉希夫碱 (Scheme 1)，并使其与 Co(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)三种金属离子进行配位，用 X 射线单晶衍射法表征配体(L)及配合物[CoL_2] (**1**)和[ZnL_2] (**2**)的晶体结构，解析配合物的组装性能。此外，对所合成物质的抑菌活性进行测试，以其获得抗菌活性更高、更广谱、低毒的化合物。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：X-5 显微熔点测定仪，Bruker Tensor 27-IR 红外光谱仪(KBr 压片法)，Bruker AM-400 超导傅立叶数字化核磁共振仪(TMS 为内标，DMSO-d_6 为溶剂)，Bruker MAXIS 高分辨质谱仪 (德国 Bruker 公司)，Bruker Smart-1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪，LDZX-30KBS 立式压力蒸汽灭菌器，SHP-250 生化培养箱。

试剂：所用试剂均为分析纯。活性试验中培养基由一定比例的马铃薯、葡萄糖、氯化钠和水组成(pH=7.0~7.2)，并经高压灭菌后备用。

1.2 配体 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉(L)的合成

在 100 mL 双颈烧瓶中，加入 1.38 g(10 mmol)对硝基苯胺和 1.80 g(20 mmol)甘油，机械搅拌，滴加 1.60 mL 硫酸，待反应平稳后缓慢加热至 95 ℃，反应 1 h，继续加热至 160 ℃反应，TLC 监控反应(约反应 10~16 h)。待反应完全后，冷却至室温，倾入 100 mL 冰水中，用氨水(4.0 mL)调节 pH=7~8，过滤，滤饼水洗、干燥后，加入 20 mL 乙酸乙酯及 0.5 g 活性炭，回流 3 h 后，过滤，自然冷却到室温，析出大量固体，过滤，正己烷洗涤、干燥，正己烷/乙酸乙酯重结晶得 6-硝基喹啉的灰色固体 0.8 g，产率 45.9%。

在 100 mL 双颈烧瓶中，加入 0.60 g(3.5 mmol) 6-硝基喹啉，20 mL 甲醇以及 0.06 g Pd/C (10%)，滴加 1.02 g (17 mmol)水合肼，滴完后加热至 60 ℃，TLC 监控反应(约反应 2~3 h)。反应结束后，冷至室温，过滤，甲醇洗涤滤饼，浓缩滤液，加入 30 mL 水，搅拌 30 min 后过滤，冰水洗涤、干燥后得淡黄色 6-胺基喹啉 0.45 g 固体，产率 90.6%。

称取 1.44 g(10 mmol) 6-氨基喹啉于 100 mL 双颈烧瓶中，加入 30 mL 乙醇加热回流使其溶解。另取 1.52 g(10 mmol) 4-甲氧基水杨醛，加入 20 mL 乙醇溶解后，用滴液漏斗逐滴加入烧瓶，滴加完成后反应 3 h，TLC 跟踪检测。反应结束后减压旋干得粗品，甲醇重结晶得 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉亮黄色晶体 2.39 g。产率 86%，m.p. 168.1~169.2 ℃。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)：δ 12.55(s，1H)，9.00(s，1H)，8.35(d，2H)，7.60(m，3H)，7.26 (m，1H)，7.18(dd，2H)，6.81(d，1H)，6.47(m，3H)；^{13}C NMR(75 MHz，DMSO-d_6)：δ 191.5，166.1，164.1，163.4，146.9，145.9，145.2，142.1，136.7，129.9，128.7，124.2，118.9，113.2，105.0，101.9，55.8；IR (KBr，cm^{-1})：3 432，3 026，2 917，2 870，1 609，1 563，1 536，1 497，1 431，1 331，1 211，960，805，758。Anal. Calcd. for $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (%)：C 73.37，H 5.07，N 10.07；Found(%)：C 73.22，H 4.93，N 10.14。

1.3 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉配合物的合成

1.3.1 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉合钴配合物(**1**)的合成

称取 0.056 g (0.20 mmol)L，0.074 g (0.30 mmol) $Co(OAc)_2\cdot 2H_2O$，加入 10 mL 甲醇和 *N*，*N*-二甲基甲酰胺(4:1，*V*/*V*)，并将其转移至内衬为 25 mL 反应釜内，100 ℃反应 4 d 后，逐渐冷却至室温，过滤、洗涤得到红色块状晶体(**1**)。产率 65%，m.p. 268.1~269.2 ℃。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)：δ 8.83(s，1H)，8.29 (d，2H)，7.48 (m，4H)，7.16 (m，1H)，7.03 (dd，1H)，6.69 (s，1H)，6.12 (m，3H)；^{13}C NMR (75 MHz，DMSO-d_6)：δ 198.6，173.4，162.3，161.9，147.2，144.8，141.1，139.6，135.3，129.9，129.7，122.9，119.8，115.2，99.8，97.9，58.6；IR (KBr，cm^{-1})：3 019，2 891，2 834，1 605，1 552，1 507，1 425，1 300，1 138，908，787，727。Anal. Calcd. for $C_{34}H_{26}CoN_4O_4$(%)：C 66.56，H 4.27，N 9.13；Found(%)：C 66.49，H 4.12，N 9.04。

1.3.2 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉合锌配合物(**2**)的合成

按照与配合物 **1** 类似的方法得到配合物 **2** 的黄色片状晶体。产率为 56%，m.p. 247.2~248.6 ℃。^{1}H NMR(300 MHz，DMSO-d_6)：δ 9.07(s，1H)，8.55(d，2H)，7.59(m，4H)，7.36 (m，1H)，7.11(dd，1H)，6.69(d，1H)，6.29 (m，3H)；^{13}C NMR (75 MHz，DMSO-d_6)：δ 193.1，167.4，166.7，164.3，156.1，144.9，141.7，139.1，137.6，126.9，124.7，121.9，117.3，112.9，109.1，102.9，

56.9;IR (KBr,cm^{-1}):3 014,2 887,2 832,1 606,1 560,1 505,1 424,1 304,1 146,878,732。Anal. Calcd. for $C_{34}H_{26}CoN_4O_4$(%):C 65.87,H 4.23,N 9.04;Found(%):C 65.79,H 4.11,N 8.98。

1.3.3　4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉合铜配合物(**3**)的合成

按照与配合物 **1** 类似的方法得到配合物 **3** 的绿色片状晶体。产率为 72%,m.p. 278.6~279.5 ℃。^{1}H NMR(300 MHz,DMSO-d_6):δ 8.57(s,1H),7.98(d,2H),7.54(m,4H),7.36(m,1H),7.28(dd,1H),6.78(d,1H),6.23 (m,3H);^{13}C NMR (75 MHz,DMSO-d_6):δ 196.2,170.1,159.7,149.5,148.3,144.2,142.1,136.9,125.9,123.7,122.7,118.4,115.6,109.0,104.9,56.9;IR(KBr,cm^{-1}):3 017,2 890,2 835,1 602,1 557,1 430,1 302,1 146,909,789,728。Anal. Calcd. for $C_{34}H_{26}CuN_4O_4$(%):C 66.06,H 4.24,N 9.06;Found (%):C 65.93,H 4.13,N 8.97。

1.4　配体(L)及其配合物 1、2 的晶体结构测试

分别选取配体 L 及配合物 **1**、**2** 大小合适的单晶，置于 Bruker Smart-1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上进行测定。用的 Mo $K\alpha$ (λ=0.071 073 nm)射线,石墨单色器,以 ω 扫描方式,室温下在适当的扫描范围内收集衍射点。选取 $I\geqslant 2\sigma(I)$的可观察点用于结构解析和最小二乘修正，全部强度数据经 Lp 因子校正和经验吸收校正，结构由直接法解出,由可观察点计算最终偏离因子。全部计算均采用 SHELXS-97 程序完成[11]。配体 L 及配合物 **1**、**2** 的晶体数据及结构修正参数列于表 1。

CCDC:1508993,L;1508994,**1**;1508995,**2**。

表 1　配体 L 及配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1　Crystallographic data for compounds L, 1 and 2

	L	**1**	**2**
Empirical formula	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	$C_{34}H_{26}CoN_4O_4$	$C_{34}H_{26}ZnN_4O_4$
Formula weight	278.3	613.52	619.96
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*C*2/*c*	*C*2/*c*	*C*2/*c*
a / nm	3.105 8(10)	2.529 8	2.498 0(4)
b / nm	0.659 0(2)	0.888 7	0.895 42(16)
c / nm	1.351 3(5)	1.238 3	1.231 6(2)
β / (°)	102.847(5)	95.703(3)	95.916(3)
Volume / nm^3	2.696 3(15)	2.769	2.740 1(8)
Z	8	4	4
D_c / (g·cm^{-3})	1.371	1.472	1.503
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.092	0.668	0.945
F(000)	1 168	1 268	1 280
θ range for data collection / (°)	2.69~25.42	2.43~25.89	2.89~24.84
Limiting indices	$-35\leqslant h\leqslant 36$, $-7\leqslant k\leqslant 4$, $-15\leqslant l\leqslant 16$	$-32\leqslant h\leqslant 19$, $-11\leqslant k\leqslant 11$, $-15\leqslant l\leqslant 15$	$-31\leqslant h\leqslant 31$, $-11\leqslant k\leqslant 5$, $-15\leqslant l\leqslant 14$
Reflections collected	6 422	7 663	7 317
Independent reflections	2 368 (R_{int}=0.035 6)	3 095 (R_{int}=0.034 9)	2 794 (R_{int}=0.044 8)
Observed reflections [$I>2\sigma(I)$]	1 783	2 454	2 386
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Number of parameters	2 368, 0, 194	3 095, 0, 195	2 794, 0, 195
Goodness-of-fit on F^2	1.034	0.973	1.228
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.045 0, wR_2=0.128 3	R_1=0.038 4, wR_2=0.104 8	R_1=0.073 6, wR_2=0.185 8
R indices (all data)	R_1=0.064 0, wR_2=0.154 9	R_1=0.053 3, wR_2=0.114 0	R_1=0.086 2, wR_2=0.193 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm^{-3})	160 and 197	303 and 283	521 and −1 043

1.5 生物活性测试

采用抑制菌丝生长速率法[12]。待测样品均用DMSO配制成一定浓度的待测药液,加入到定量灭菌后的PDA培养基中,摇匀,而后倒入直径为9.0 cm培养皿制成带药培养基平板(未加药品DMSO做空白对照)。待培养基凝固后,在每个培养皿中央用接菌针接入已制备好的病菌菌饼(直径为4 mm),菌丝面向下,设置3个重复,在28 ℃下培养3 d后,用十字交叉法测量菌落的直径。取其平均值作为代表菌落的直径,用以下公式计算出抑菌率 x:

$$x=\frac{B_{ck}-B_d}{B_{ck}-4}\times 100\%$$

其中,B_{ck} 为空白对照菌落直径,mm;B_d 为处理菌落直径,mm。

2 结果与讨论

2.1 配体和配合物的红外及核磁表征

红外光谱图中,配体L的C=N伸缩振动的频率主要在1 609和1 563 cm^{-1},当与Co(Ⅱ)配位后,配合物**1**的C=N伸缩振动的频率出现在1 605和1 552 cm^{-1};与Zn(Ⅱ)配位后,配合物**2**的C=N伸缩振动的频率在1 606和1 560 cm^{-1};而与Cu(Ⅱ)配位后,配合物**3**的C=N伸缩振动的频率在1 602和1 557 cm^{-1};3种配合物与配体相比,C=N伸缩振动的频率均向低场发生移动,这表明亚胺氮原子与金属离子发生了配位作用。

此外,与配体L相比,在配合物**1**、**2**、**3**的^{1}H NMR谱图中,羟基活泼氢的信号消失,同时在^{13}C NMR谱中,亚胺碳信号向低场移动[13]。

2.2 配体和配合物的晶体结构

2.2.1 4-甲氧基水杨醛缩6-氨基喹啉(L)的晶体结构

4-甲氧基水杨醛缩6-氨基喹啉(L)的分子结构如图1所示,最小不对称单元中包含1个喹啉环,1个连有羟基和甲氧基的苯环,2个环经由1个C=N双键相连。喹啉环上的所有原子距最小二乘面的平均距离分别为0.000 80 nm,即环上所有原子基本共平面的。C=N双键与苯环所成扭转角∠C1-C7-C8-N1=−3.4°,而与喹啉环所成扭转角∠C8-N1-C9-C10=−23.6°。相比之下C3上的甲氧基与苯环基本共面,其扭转角∠C4-O2-C3-C5=−177.8°。此外,最小不对称单元中还存在O1−H1…N1的分子内氢键(键长0.258 7 nm,键角152.66°)。

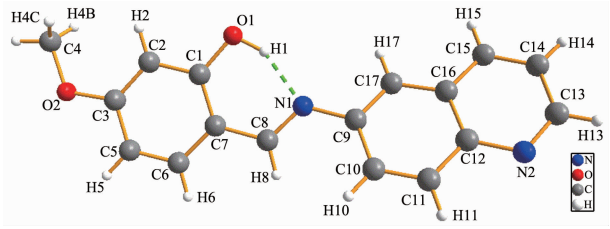
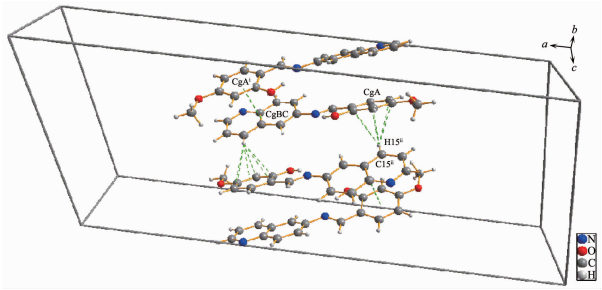


图1 配体L的分子结构图

Fig.1 Molecular structures of ligand L

在L的晶体结构中,相邻的分子间反平行排列,经A环(C1~C7)与BC环(喹啉环C9~C12/N2/C13~C17)之间 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用(CgA^i-CgBC 0.370 6 nm)形成一个二聚体。二聚体之间又经芳香堆积作用C−H…π连接在一起(H15…CgA 0.286 2 nm)。该结构单元依靠上述分子间芳香堆积作用不断延伸,最终形成沿 c 轴延伸的柱状结构(图2)。

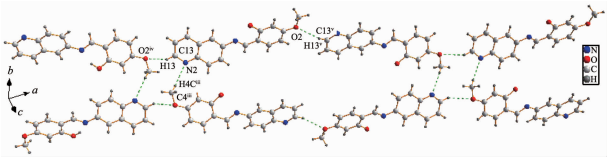


Symmetry codes: ^{i} $-x$, y, $0.5-z$; ^{ii} $-x$, $-y$, $-z$

图2 配体L中的芳香堆积作用

Fig.2 Aromatic stacking interactions in ligand L

在配体L的分子结构中,相邻的2个分子间还可经分子间氢键C13−H13…O2^{iv}首尾相连,形成沿 a 轴方向伸展的一维链状结构。相邻的一维链间又通过分子间氢键C4^{iii}−H4^{iii}…N2相互连接并不断延伸,最终产生了二维的网格结构(氢键的键长及键角见表2)。在芳香堆积及氢键共同作用下,L被组装成三维网格结构。



Symmetry codes: ^{iii} $-x$, $1+y$, $0.5-z$; ^{iv} $x-0.5$, $0.5-y$, $z-0.5$; ^{v} $1-x$, $-y-0.5$, $z+0.5$

图3 配体L经两种分子间氢键形成的网格结构

Fig.3 Net formed via two kinds of intermolecular hydrogen bonds in ligand L

2.2.2 4-甲氧基水杨醛缩6-氨基喹啉合钴(**1**)的晶体结构

表 2　配体 L 和配合物 1~2 的氢键参数

Table 2　Structural parameters of hydrogen bonds for ligand L and complexes 1~2

D–H…A	*d*(D-H) / nm	*d*(H…A) / nm	*d*(D…A) / nm	∠DHA / (°)
		L		
O1–H1…N1	0.091 4	0.174 0	0.258 7	152.74
C13–H13…O2^{iv}	0.093 0	0.265 8	0.344 6	143.03
C4–H4C…N2^{iii}	0.096 1	0.260 2	0.348 1	152.22
		1		
C15–H15…N6^{i}	0.093 0	0.258 0	0.345 0	155.76
C32–H32…N8^{ii}	0.093 0	0.259 5	0.347 3	157.63
C44(iv)–H44^{iv}…O1	0.093 1	0.254 4	0.342 0	156.96
C49(ii)–H49^{ii}…N2	0.093 0	0.251 1	0.341 0	162.59
C61–H61…O3	0.092 9	0.250 5	0.338 8	158.86
C66^{i}–H66^{i}…N4	0.093 0	0.250 7	0.340 7	162.95
C31^{iii}–H31^{iii}…O2	0.092 9	0.270 0	0.347 7	141.69
C10–H10…O5	0.093 0	0.262 3	0.348 3	154.06
C14–H14…O4^{iii}	0.093 0	0.271 1	0.349 5	142.52
C27–H27…O7^{iv}	0.093 1	0.262 3	3.488 0	154.85
		2		
C10–H10…O1^{i}	0.093 1	0.258 0	0.345 3	156.22
C15^{ii}–H15^{ii}…N2	0.093 0	0.255 4	0.344 4	160.25

Symmetry codes: ^{iii} $-x$, $1+y$, $0.5-z$; ^{iv} $x-0.5$, $0.5-y$, $z-0.5$ for L; ^{i} 0.5 $-x$, $1.5-y$, z; ^{ii} x, $1+y$, z; ^{iii} x, $2+y$, z; ^{iv} $-1+x$, y, z for **1**; ^{i} x, $1-y$, $0.5+z$; ^{ii} x, $2-y$, $-0.5+z$ for **2**.

配合物 **1** 的晶体数据见表 1,部分键长、键角列于补充材料表 S2。图 4 是配合物 **1** 的配位结构图,一个中心金属钴原子可与 2 个配体 L 分子发生配位,并形成四配位结构。配体提供羟基氧负离子及 C=N 双键中的 N 原子进行二齿配位。图 4 中,2 个配体环上的所有原子形成的最小二乘面间距离分别为 0.010 97 和 0.010 89 nm, 配体分子夹角则为 77.1°,接近垂直。进一步分析发现,配合物 1 分子中因配位作用形成的 2 个六元环,Co1O1C1C7C8N1 和 Co1O3C18C24C25N3,二面角为 77.7°,接近垂直。其中 Co-O 键长为 0.191 0 nm,Co-N 键长为 0.201 8 nm。C=N 双键的键长为 0.131 0 nm,保持了 C=N 双键的特性[14]。如图 5 所示,在配合物 **1** 分子结构中,反式排列的配体骨架几乎完全平行,分子平面间的夹角仅为 0.8°。配体间通过 A 环(C1~C7)与 BC 环(喹啉环 C9~C12/N2/C13~C17)之间强烈的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用(CgA^{i}-CgBC 0.370 7 nm),形成二聚体结构,二聚体结构又通过相同的堆积作用,在空间不断延伸(图 6)。

表 2 罗列了配合物 **1** 分子中存在的氢键键长及键角, 这些具有较强相互作用的分子间氢键,

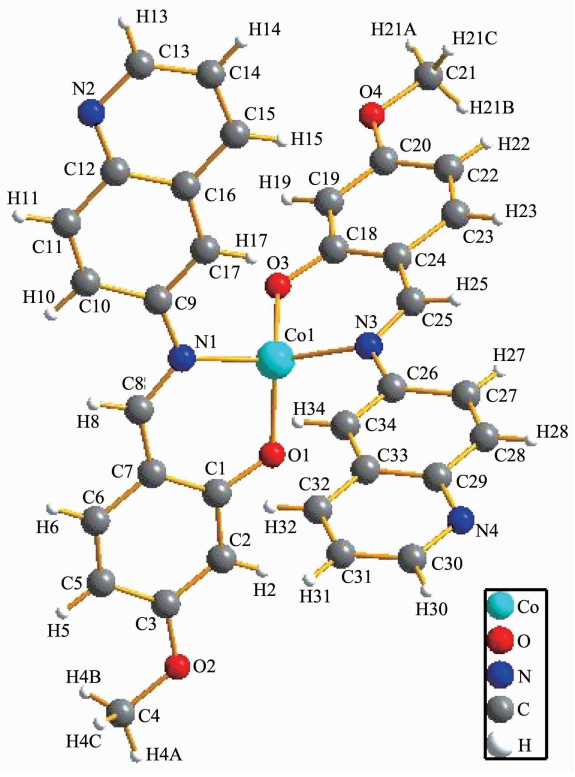
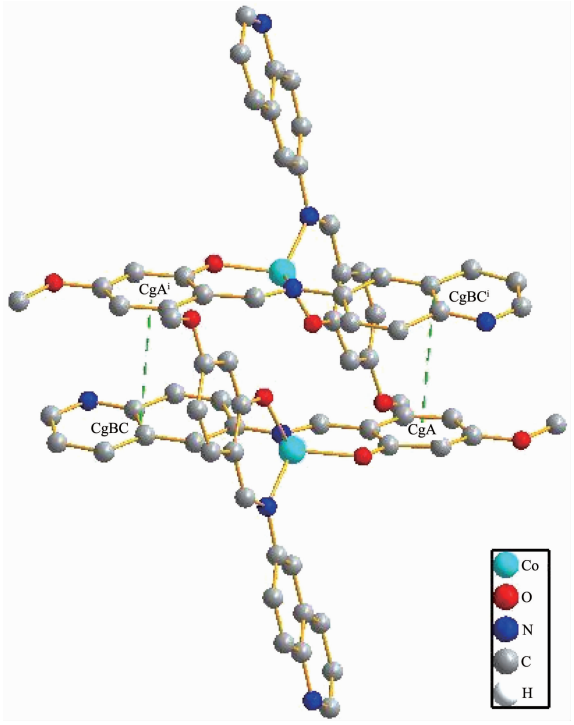


图 4　配合物 **1** 的配位结构图

Fig.4　Coordination structure of complex **1**



Symmetry codes: ^{i} 0.5−x, 1.5−y, z

图 5 配合物 **1** 的分子结构图

Fig.5 Molecular structure of complex **1**

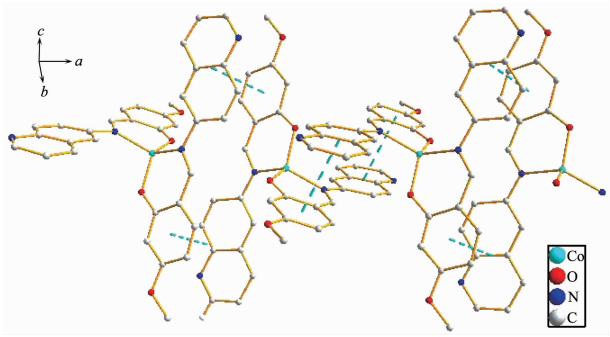


图 6 配合物 **1** 的芳香堆积作用(edge-to-face and face-to-face mode)

Fig.6 Aromatic stacking of complex **1** (edge-to-face and face-to-face mode)

在芳香堆积的帮助下,将配合物 **1** 组装成三维网格结构。

2.2.3 4-甲氧基水杨醛缩 6-氨基喹啉合锌(**2**)的晶体结构

配合物 **2** 部分键长、键角列于表 S2,其分子结构如图 7 所示,可以看出其结构与配合物 **1** 相似,在此不再赘述。配合物中的 C1-O7 键长为 0.130 6 nm,比配体中的 C-O 键长 0.134 3 nm 短,在正常的碳氧单键范围内;同时 Zn(1)-O(1)-C(1)的键角为 124.53°。Zn-O 的键长为 0.192 0 nm,Zn-N 的键长为 0.200 8 nm。配合物 **2** 中,配体间也存在多种强烈的芳香堆积作用(图 8):第一种为 C–H···π 堆积方式,通过 H4 与对应配体的 A 环(C1~C3/C5~C7)发生作用,氢原子距离 A 环环心距离为 0.260 8 nm。第二种为 π···π 堆积作用,分别由相邻分子的 A 环与 BC 环 (喹啉环 C9~C12/N2/C13~C17)($d_{CgA\text{-}CgB}$=0.370 2 nm),以及 A 环和 B 环 (C9~C12/C16~C17) 间构成($d_{CgA\text{-}CgB}$=0.367 3 nm)。此外,在配合物 2 结构中,还存在 2 种分子间氢键 C(10)–H(10)···O(1)和 C(15)–H(15)···N(2),通过这些相互作用,组装成配合物 **2** 的三维结构(图 9)。

配合物 **3** 尽管未得到晶体结构的测试结果,但其红外及核磁数据证实,**3** 应与 **1**、**2** 配位方式相似,

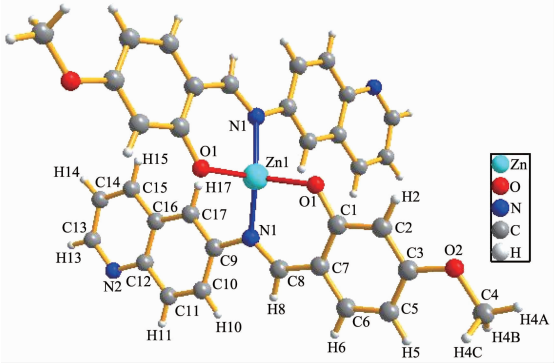


图 7 配合物 **2** 的配位结构图

Fig.7 Coordination structure of complex **2**

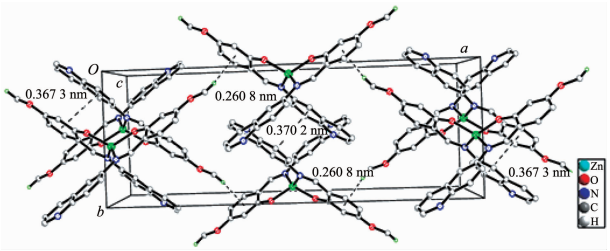


图 8 配合物 **2** 的芳香堆积作用

Fig.8 Aromatic stacking of complex **2**

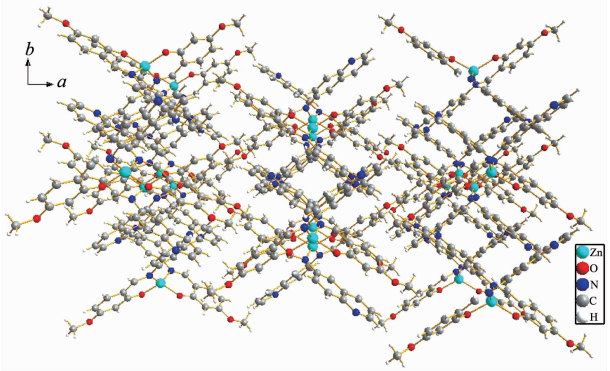


图 9 配合物 **2** 的分子堆积图

Fig.9 Packing diagram of complex **2**

即配位几何构型均为变形四面体,由配体 L 提供羟基氧负离子及 C=N 双键中的 N 原子与金属离子进行螯合配位。

2.3　化合物 L、1、2 和 3 的抑菌活性分析

化合物 L、**1**、**2** 和 **3** 在不同浓度下对 4 种待测菌种抑制率的实验结果如表 3 所示。由表 3 可知:(1) L、**1**、**2** 和 **3** 对马铃薯干腐病菌、苹果炭疽病菌、苹果腐烂病菌及番茄灰霉病菌均表现出抑菌作用,且抑菌活性随浓度增大而增强;(2) 配体 L 在较低浓度下对马铃薯干腐病菌、苹果腐烂病菌的抑菌作用优于 3 种配合物,高浓度下(200 μg·mL^{-1}),L 对这两种真菌的抑制率可达 100%;(3) 配合物 **1** 对番茄灰霉病菌抑菌效果突出,在较高浓度下抑菌圈最大,抑制率可达 100%;(4) 配合物 **2** 对马铃薯干腐病菌、苹果腐烂病菌、番茄灰霉病菌抑菌效果低,但对苹果炭疽病菌的抑菌作用却优于配体 L 及其他配合物,浓度为 200 μg·mL^{-1} 时,**2** 对这种真菌的抑制率可达 93.8%;(5) 相比之下配合物 **3** 的抑菌活性表现一般,强度受测试浓度的影响并不显著,4 种测试菌种中,**3** 对马铃薯干腐病菌抑制能力较强。

配体与金属配位后,电子由配体流向配位中心的阳离子,增加了电子的流动性,破坏了真菌的电平衡,从而增强了化合物的抑菌能力。实验选取的 Co、Zn、Cu 过渡金属亦是人体所需的微量元素,具备有一定的生物活性,因此在抑菌方面起到了一定的协同作用。3 种配体所合成的金属配合物中 Co 的配合物的抑菌作用较强,这可能与钴元素本身的生物学作用有关。钴进入到生物体中,易与氧结合,进行贮存、转移等,影响蛋白质、氨基酸、辅酶及脂蛋白的合成,从而对真菌起到一定的抑制作用。

表 3　化合物 L、1、2 和 3 的抑菌活性数据

Table 3　Antimicrobial activity of compounds L, 1, 2 and 3

Compound	Concentration / (μg·mL^{-1})	Inhibition ratio / %			
		Fusarium solani	*Colletotrichum gloeosporioides*	*Cytospora sp.*	*Botrytis cinerea*
L	12.5	80.6±2.3	69.1±2.7	90.3±1.9	76.2±2.8
	25	85.7±1.7	71.9±2.3	90.3±2.1	81.0±2.3
	50	90.3±1.8	78.1±1.3	90.3±2.3	83.3±1.9
	100	98.4±2.1	80.1±1.5	93.5±1.8	85.7±2.0
	200	100.0±1.6	84.4±1.7	100.0±1.2	90.5±1.8
1	12.5	64.5±2.4	64.8±2.6	64.5±2.7	71.9±1.6
	25	67.8±2.1	68.8±3.0	74.5±1.9	77.6±2.0
	50	71.0±2.2	71.90±2.5	81.5±1.9	87.6±1.9
	100	71.0±1.6	75.0±2.4	87.8±1.7	94.6±16
	200	77.4±1.7	81.7±2.1	92.6±1.5	100.0±1.3
2	12.5	66.1±2.4	67.2±2.0	61.3±2.3	42.9±1.6
	25	67.8±2.7	73.8±3.0	67.5±1.8	48.9±2.1
	50	74.2±2.9	79.4±2.0	74.2±2.1	56.6±2.9
	100	80.7±1.9	87.7±2.7	80.6±2.0	61.9±2.6
	200	83.9±1.5	93.8±1.9	83.9±2.1	76.2±1.7
3	12.5	79.1±2.9	73.4±3.0	80.6±2.8	75.7±2.4
	25	83.4±2.4	76.3±2.6	83.9±2.3	80.0±2.5
	50	87.2±1.6	81.4±2.9	85.1±1.4	81.00±1.5
	100	90.3±1.3	86.5±1.8	87.1±1.5	84.20±1.8
	200	92.3±1.5	87.5±1.5	90.3±1.6	86.70±1.9

3　结　论

采取缩合反应合成了 4-甲氧基水杨醛缩-6-氨基喹啉希夫碱,水热条件下使其与过渡元素 Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)进行配位,得到了 3 种喹啉希夫碱配合物,并进行了结构表征。真菌抑菌性能测试证实,该类化合物具有较高的抑菌活性。配体浓度在 200 μg·mL^{-1} 时,对马铃薯干腐病菌、苹果腐烂病菌的抑菌作用的抑制率可达 100%。相同浓度下配合物 **1** 对番茄灰霉病菌抑菌效果抑制率也可达 100%。这

类化合物普遍具有杀菌效果好、抑菌效果持久等优点,这有助于扩大喹啉类希夫碱化合物在抗菌材料领域的应用范围。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献:

[1] Kumar S, Bawa S, Gupta H. *Mini Rev. Med. Chem.*, **2009**,**9**(14):1648-1654

[2] Gorka A P, de Dios A, Roepe P D. *J. Med. Chem.*, **2013**,**56**(13):5231-5243

[3] Musiol R, Jampilek J, Kralova K, et al. *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**,**15**(3):1208-1228

[4] Gogoi S, Shekarrao K, Duarah A, et al. *Sterodis*, **2012**,**77**(13):1438-1445

[5] DU Ding(杜鼎), FANG Jian-Xin(方建新). *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2007**,**27**(11):1318-1336

[6] Cleiton M, Daniel L, Luzia V, et al. *J. Adv. Res.*, **2011**,**2**(1):1-8

[7] BI Si-Wei(毕思玮), LIU Shu-Xiang(刘树祥). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1996**,**12**(4):424-426

[8] XIE Qing-Fan(解庆范), GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Yan-Ming(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(10):2382-2388

[9] GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Ya-Xin(陈雅心), ZHENG Min-Min(郑敏敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(9):1572-1578

[10]JIN Li-Xia(金黎霞), LIU Zhen(刘铮), XIA Jin-Hong(夏金虹). *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2007**,**36**(3):705-711

[11]Sheldrick G M. *SHELXS*-97, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[12]GUO Dao-Seng(郭道森), DU Gui-Cai(杜桂彩), LI Li(李丽), et al. *Microbiol. China*(微生物学通报), **2004**,**31**(4):71-76.

[13]Su Q, Wu Q, Li G, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**(17):5053-5060

[14]Jia W L, Liu Q D, Wang R Y, et al. *Organometallics*, **2003**, **22**(20):4070-4078