

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 [CoL₂] (1), [ZnL₂] (2) 及 [CuL₂] (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)salicylaldehyde 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 [CoL₂] (1), [ZnL₂] (2) and [CuL₂] (3) complexes were synthesized. The structures of compounds were characterized by IR, ¹H 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)salicylaldehyde 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。

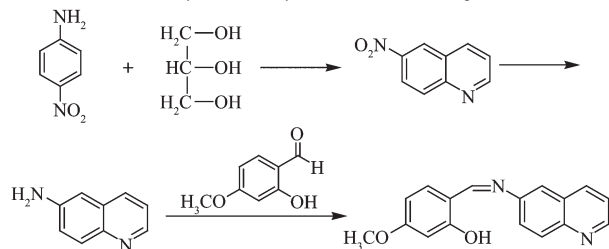
希夫碱是取代亚胺, 是含 -CH=N- 结构的取代物, 一般因其 N 原子上连有苯环而比较稳定^[6]。此类化合物结构多样, 除含有碳氮双键外, 通常还含有羟基等其它可提供孤对电子的基团, 易与金属离子形成配合物, 所以希夫碱及其配合物一直是炙手可热的研究对象^[7-10]。本文设计合成了一种 4-甲氧基水

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 [CoL₂] (1) 和 [ZnL₂] (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-d₆ 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 °C, 反应 1 h, 继续加热至 160 °C 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 °C, 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-

氨基喹啉 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 °C。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 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); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 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 C₁₇H₁₄N₂O₂ (%): 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)₂·2H₂O, 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 °C 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 °C。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 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); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 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 C₃₄H₂₆CoN₄O₄ (%): 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 °C。¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 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); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 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 $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_4$ (%): 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 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 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, $\text{DMSO}-d_6$): 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 $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4$

(%): 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 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 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 $I \geq 2\sigma(I)$ 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	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{ZnN}_4\text{O}_4$
Formula weight	278.3	613.52	619.96
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
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 / ($^{\circ}$)	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 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	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 / ($^{\circ}$)	2.69~25.42	2.43~25.89	2.89~24.84
Limiting indices	$-35 \leq h \leq 36,$ $-7 \leq k \leq 4,$ $-15 \leq l \leq 16$	$-32 \leq h \leq 19,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-31 \leq h \leq 31,$ $-11 \leq k \leq 5,$ $-15 \leq l \leq 14$
Reflections collected	6 422	7 663	7 317
Independent reflections	2 368 ($R_{\text{int}}=0.035\ 6$)	3 095 ($R_{\text{int}}=0.034\ 9$)	2 794 ($R_{\text{int}}=0.044\ 8$)
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 / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	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^[2]。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 °C 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 ^1H 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

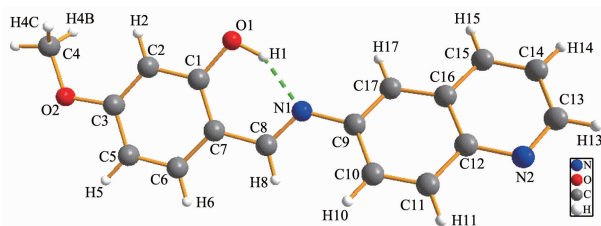
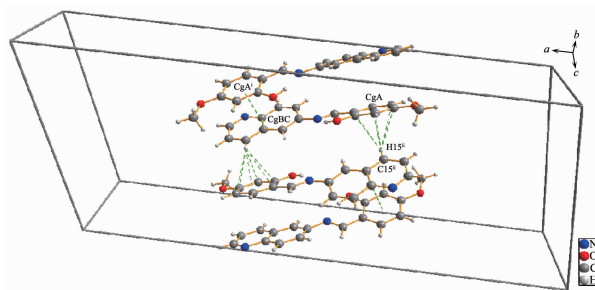


图 1 配体 L 的分子结构图

Fig.1 Molecular structures of ligand L

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 $\angle \text{C1-C7-C8-N1} = -3.4^\circ$, 而与喹啉环所成扭转角 $\angle \text{C8-N1-C9-C10} = -23.6^\circ$ 。相比之下 C3 上的甲氧基与苯环基本共面, 其扭转角 $\angle \text{C4-O2-C3-C5} = -177.8^\circ$ 。此外, 最小不对称单元中还存在 $\text{O1-H1} \cdots \text{N1}$ 的分子内氢键(键长 0.258 7 nm, 键角 152.66°)。

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($\text{CgA}^i\text{-CgBC}$ 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 $\cdots\pi$ 连接在一起($\text{H15} \cdots \text{CgA}$ 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)。

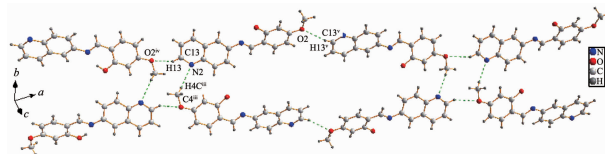


Symmetry codes: $i: -x, y, 0.5-z$; $ii: -x, -y, -z$

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 $\text{C13-H13} \cdots \text{O2}^{iv}$ 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 $\text{C4}^{iii}\text{-H4}^{iii} \cdots \text{N2}$ 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	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (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 ⁱ	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	0.348 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^[4]。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(CgAⁱ-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,

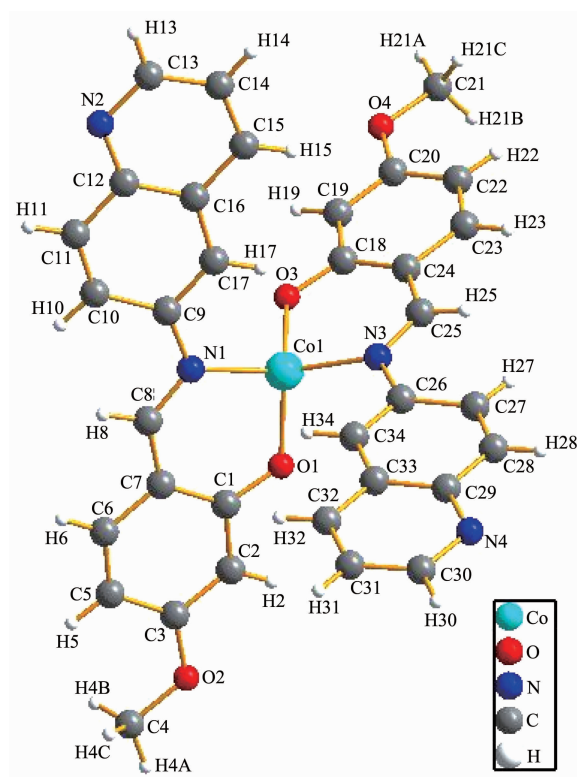
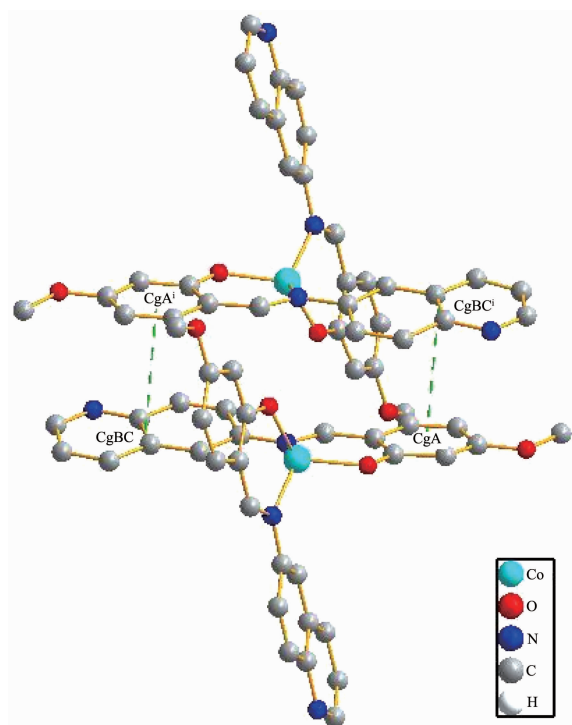


图 4 配合物 1 的配位结构图

Fig.4 Coordination structure of complex 1



Symmetry codes: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$

图 5 配合物 1 的分子结构图

Fig.5 Molecular structure of complex 1

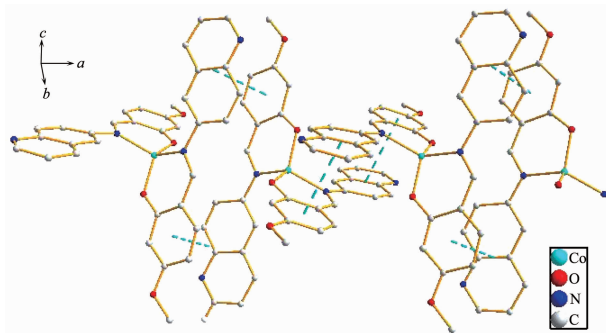


图 6 配合物 1 的芳香堆积作用(edge-to-face and face-to-face mode)

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 $\cdots\pi$ 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 $\pi\cdots\pi$ 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)($d_{C_9A-C_{17}B}$ =0.370 2 nm),以及 A 环和 B 环(C9~C12/C16~C17)间构成($d_{C_9A-C_{16}B}$ =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) $\cdots$ O(1)和 C(15)-H(15) $\cdots$ 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,

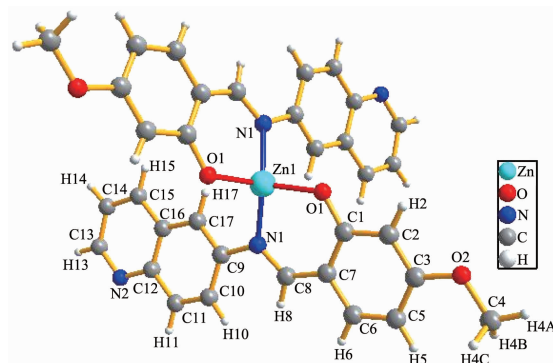


图 7 配合物 2 的配位结构图

Fig.7 Coordination structure of complex 2

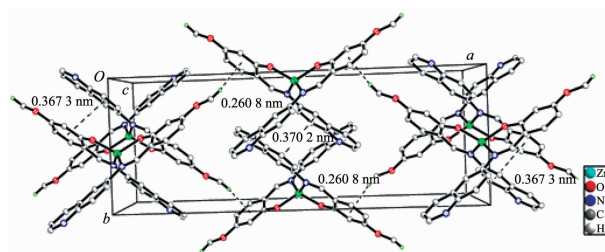


图 8 配合物 2 的芳香堆积作用

Fig.8 Aromatic stacking of complex 2

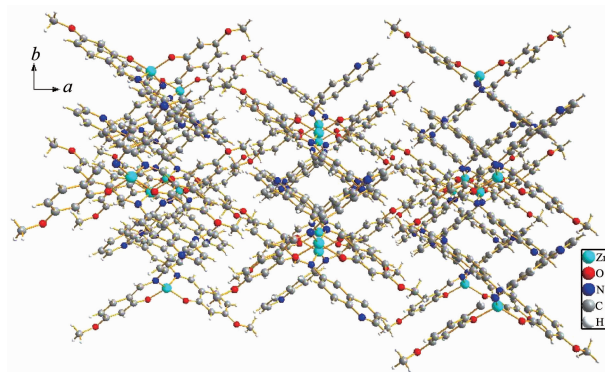


图 9 配合物 2 的分子堆积图

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($200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),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 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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 / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Inhibition ratio / %			
		<i>Fusarium solani</i>	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	<i>Cytospora sp.</i>	<i>Botrytis cinerea</i>
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±1.6
	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 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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