

三唑酮金属配合物的缓释作用

张培志,傅群英,池仁霞,颜晨曦,许建国

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘要: 分别将 ZnCl_2 、 CuCl_2 与三唑酮(1:2)在乙醇溶液中回流反应 6 h,得到相应的金属配合物,对其进行了元素分析、摩尔电导、红外光谱等表征,并测定了锌(Ⅱ)、铜(Ⅱ)配合物在静态水中的缓释行为。结果显示,在 24 h 后,配合物(Ⅰ)、(Ⅱ)中三唑酮的释放率分别达到 92.5% 和 83.3%。

关键词: 三唑酮; 锌(Ⅱ)配合物; 铜(Ⅱ)配合物; 合成; 缓释

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2003)03-0143-03

农药与金属元素配合作为一种缓释技术国内外已有报道^[1,2],缓释剂的控制释放措施,使高毒农药低毒化,降低了原药的急性毒性,减轻了残留及不愉快的刺激气味,减少了对环境的污染和对农作物的药害,从而扩大了农药的应用范围。一些农药的金属配合物还具有双重功能的生物活性。

三唑酮,又名粉锈宁,是一种高效、低毒、低残留、内吸性强、持效期长、安全的杀菌剂,可用于防治麦类、蔬菜、瓜果、花卉等作物的病害,对锈病、白粉病也具有预防、治疗、铲除作用,并且具有生长调节剂的功效^[3,4]。本文以三唑酮为配体,合成了锌(Ⅱ)、铜(Ⅱ)的配合物,并首次报道了配合物在水中缓释性能的研究情况。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Carlo-Erba1106 型元素分析仪(意大利),Bruker vector 22 红外光谱仪,DDS-11A 型电导率仪(上海分析仪器厂),岛津原子吸收分光光度计,铜、锌空心阴极灯。

三唑酮(提纯后纯度达 99%),高纯锌粒(99.999%),高纯铜丝(99.99%),其余试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

称取一定量的无水 ZnCl_2 及三唑酮配体(摩尔比为 1:2)分别溶于乙醇中,在回流温度下将 ZnCl_2 溶液逐滴加入三唑酮溶液中。搅拌反应 6 h 后冷却,静置过夜,抽滤,固体经乙醇、乙醚洗涤并干燥,得白色固体(Ⅰ),产率为 85.1%。

三唑酮的铜配合物按上述方法合成,得浅蓝色固体(Ⅱ),产率为 90.8%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的溶解度

分别将三唑酮与配合物(Ⅰ)、(Ⅱ)在水、醇、丙酮、氯仿及 DMF、DMSO 等溶剂中进行溶解度试验(见表

收稿日期: 2002-05-05

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(201004); 浙江省教育厅基金资助项目(20010436)

作者简介: 张培志(1962—),女,浙江杭州人,副教授,研究方向为配位化学和应用化学。

1),结果发现配合物的溶解性能不如配体。

2.2 配合物的元素分析、摩尔电导及熔点测定

按化学式 $M(C_{14}H_{16}ClN_3O_2)_2Cl_2$ (M 为 Zn, Cu) 计算,并对照配合物的元素分析数据(见表 2),可见配合物的实测值与其理论值较为符合。

表 1 三唑酮与配合物(I)、(II)的溶解性能

化合物	颜色及状态	水	甲醇	乙醇	异丙醇	丙酮	氯仿	乙醚	DMF	DMSO
三唑酮	白色粉末	-	+	+	+	+	+	+	+	+
(I)	白色粉末	-	±	±	±	+	+	-	+	+
(II)	蓝色粉末	-	±	±	±	+	+	-	+	+

注:“-”为难溶;“+”为可溶;“±”为微溶。

表 2 配合物(I)、(II)的元素分析数据

配合物	C/%		H/%		N/%	
	实测值	理论值	实测值	理论值	实测值	理论值
(I)	46.58	46.44	4.57	4.42	11.56	11.61
(II)	46.03	46.54	4.91	4.43	11.20	11.63

在 DMF 溶液中,分别测得三唑酮和配合物(I)、(II)的摩尔电导值为 $6.1, 11.1, 17.2 \text{ s} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$ (浓度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$),可知配合物与配体三唑酮一样属于非电解质。另外,三唑酮熔点为 $78 \sim 79 \text{ }^{\circ}\text{C}$,形成配合物后熔点(I)为 $189.9 \sim 190.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (II)为 $104 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$,有明显变化。

2.3 红外光谱

用 KBr 压片,在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内对化合物进行扫描,发现三唑酮及配合物的红外光谱图在特征峰值上有明显的差异,配合物在 $3\,161, 1\,727, 1\,598, 1\,490 \text{ cm}^{-1}$ 的主要特征吸收峰分别归属于不饱和的 $=C-H$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 及 $C=C$ 振动,与配体三唑酮相比,它的不饱和的 $=C-H$ 、 $C=N$ 峰位置分别左移约 $21, 12 \text{ cm}^{-1}$,表明配合物的形成对三唑环上电子密度的改变起了很大的作用。另外,配合物在 $1\,727 \text{ cm}^{-1}$ 的 $C=O$ 峰位置没有变化,表明羰基氧不参与配位。

晶体结构研究表明^[5],配合物(I)是以 $Zn(II)$ 与配体三唑酮的三唑环中的 4-位氮原子作用成键的,其中每个三唑酮分子均表现为单齿配体,与红外光谱的结论相吻合。

2.4 配合物在水中的缓释作用

参照文献[1,2]方法并适当改进,本文采用原子吸收法,通过测定溶液中释放的金属离子的含量,考察锌、铜配合物在水中释放配体三唑酮的行为。

2.4.1 标准曲线的绘制

准确移取铜储备液,得到浓度分别为 $1, 2, 3, 3.5, 4, 5 \text{ mg/L}$ 的铜标准系列,在仪器工作条件下进样,以吸光度为 X 轴,浓度为 Y 轴,绘制标准曲线,其线性回归方程 $Y_2 = 10.397 X_2 - 0.034$,相关系数为 $0.999\,7$ (线性范围 $1 \sim 5 \text{ mg/L}$)。

类似可得到锌标准曲线,其线性回归方程 $Y_1 = 2.978\,4 X_1 - 0.060\,2$;相关系数为 $0.999\,3$ (线性范围 $0.308 \sim 1.54 \text{ mg/L}$)。

2.4.2 样品的处理

将干燥的样品用研钵磨匀,准确地称取 $0.050\,0 \text{ g}$ 置于盛有 50 mL 蒸馏水的碘量瓶中,振荡,于 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温下分别放置 $10 \text{ min}, 20 \text{ min}, 0.5 \text{ h}, 1 \text{ h}, 2 \text{ h}, 4 \text{ h}, 8 \text{ h}, 12 \text{ h}, 24 \text{ h}$ 后过滤,用水洗涤 3 次,合并溶液,转移并定容到 100 mL 容量瓶中,摇匀备用。

2.4.3 配合物(I)、(II)的释放作用

将稀释适当倍数的配合物(I)、(II)样品溶液在仪器工作条件下进样,以时间(min)为 X 轴,释放率(%)为 Y 轴,由测得的金属离子的量转换成配体三唑酮的量,得配合物(I)、(II)在水中释放的情况(图 1、

图2)。由图可见,配合物在水中放置 10 min 时,(I)及(II)中均有 50% 以上的三唑酮被释放;30 min 时,达到近 70%;1 h 后,配合物中三唑酮的释放量达到近 80%;随后,配合物分解速度放缓,分解趋势平稳,24 h 后,配合物(I)的释放量达 92.5%,配合物(II)略逊于(I),达 83.3%。

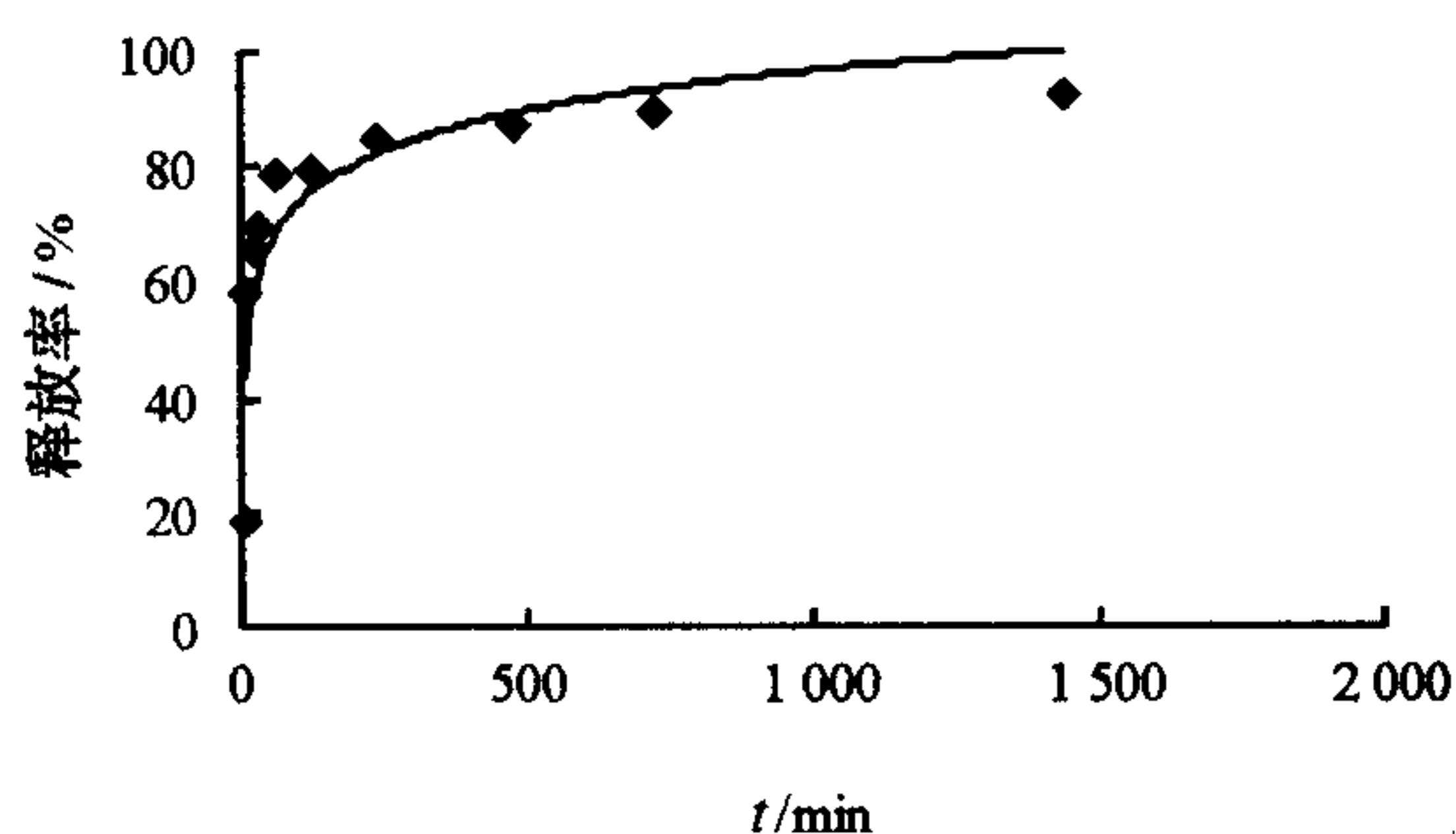


图1 配合物(I)在水中的释放趋势

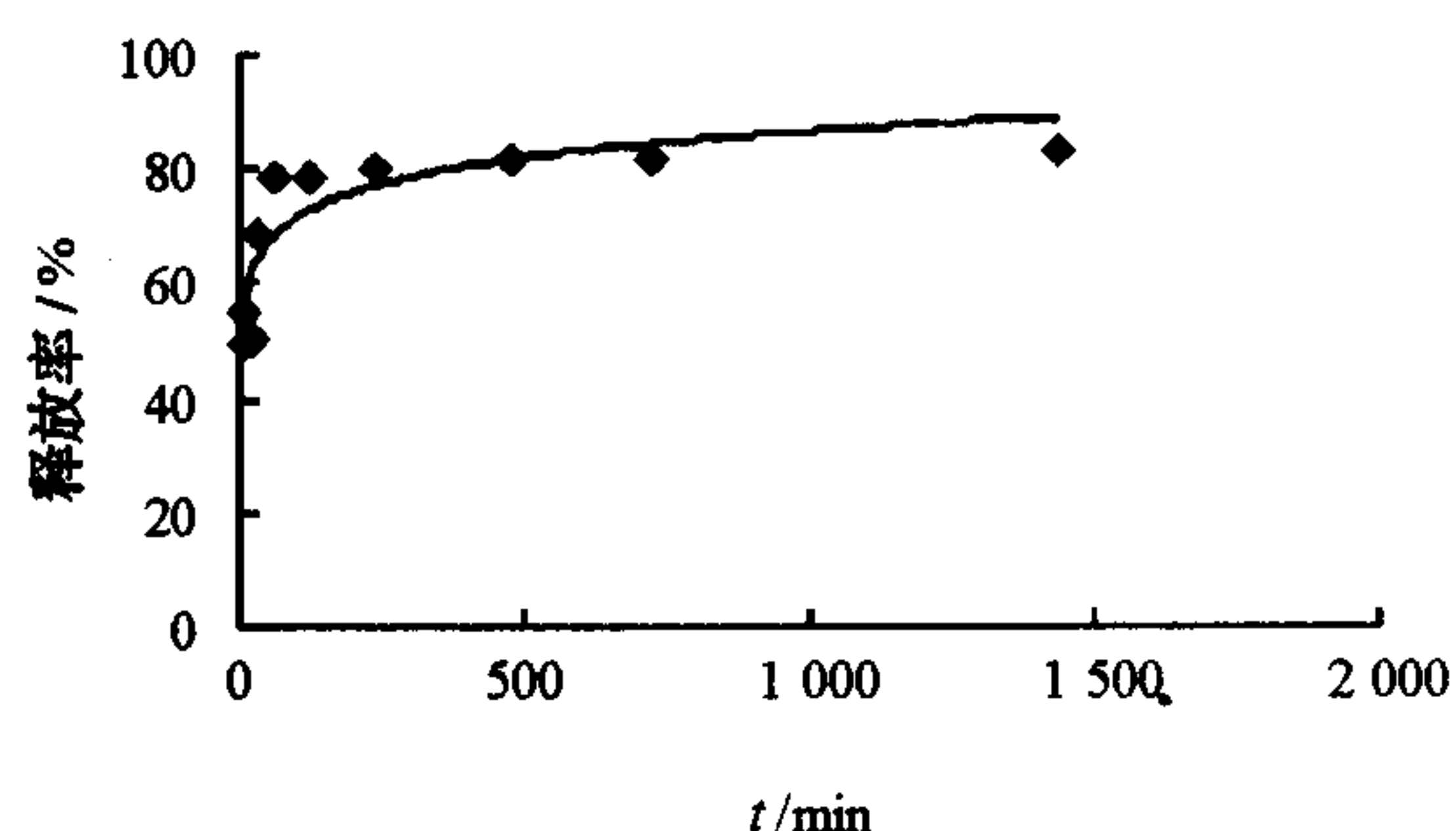


图2 配合物(II)在水中的释放趋势

3 结 论

通过成功构建三唑酮的金属配合物,讨论其在静态水中的稳定性,发现以三唑酮为配体的金属配合物具有缓释的功能。有关该配合物的生物活性研究将另文报道。

参考文献:

- [1] 周本新.农药新剂型[M].北京:化学工业出版社,1994.471-476.
- [2] Prasad B. P, Kantam M. L, Choudary B. M, *et al.* New pesticide metal complexes for controlled release[J]. Pestic. Sci, 1990,28: 157-165.
- [3] 卢少云,郭振飞,李宝盛,等.三唑酮对离体水稻叶片衰老的延缓作用[J].华南农业大学学报,2000,21(2):57-60.
- [4] 朱良天.精细化学品大全(农药卷)[M].杭州:浙江科学技术出版社,2000.339-343.
- [5] 张培志,吴 军,龚钰秋,等.三唑酮氯化锌配合物的合成和晶体结构研究[J].无机化学学报,2003,19(7):753-756.

Triadimefon metal complexes for controlled release

ZHANG Pei-zhi, FU Qun-ying, CHI Ren-xia, YAN Chen-xi, XU Jian-guo

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The new compounds were synthesized by the reaction of ZnCl_2 , CuCl_2 and triadimefon (ratio 1:2) in ethanol solution under refluxing for 6 h, respectively. The complexes were also characterized by elemental analysis, molar conductance, IR, etc. The complexes of Zn(II) and Cu(II) with triadimefon were evaluated for controlled release by chemical methods. The results showed that the complexes (I), (II) release 92.5% and 83.3% of triadimefon, respectively in water after 24 h.

Key words: triadimefon; Zn(II) complex; Cu(II) complex; synthesis; controlled release