

昌家宇,肖转泉,罗海,等.一种新型氢化诺卜基双子季铵盐的合成及其抑菌活性研究[J].江西师范大学学报(自然科学版),2023,47(2):164-167.

CHANG Jiayu, XIAO Zhuanquan, LUO Hai, et al. The synthesis and antimicrobial activity of a novel hydronpki quaternary ammonium salt [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2023, 47(2): 164-167.

文章编号:1000-5862(2023)02-0164-04

一种新型氢化诺卜基双子季铵盐的合成及其抑菌活性研究

昌家宇¹,肖转泉²,罗海¹,范国荣¹,陈尚钡^{1*},张骥¹,廖圣良¹,王宗德²

(1.江西农业大学林学院,国家林业草原木本香料(华东)工程技术研究中心,江西南昌330045;

2.江西师范大学化学化工学院,江西南昌330022)

摘要:该文首先由N,N-二甲基乙醇胺与己二酸反应合成己二酸二(β-二甲氨基)乙酯,然后将己二酸二(β-二甲氨基)乙酯与氢化诺卜基溴按物质的量比例为1.0:2.1进行反应,合成一种含二元酸酯基的氢化诺卜基双子季铵盐.产物结构用红外光谱、核磁共振(氢谱、碳谱)和质谱进行表征,用菌丝生长速率法评价了该季铵盐化合物对10种植物病原真菌的生长抑制作用.实验结果表明:当药液质量浓度为100.0 mg·L⁻¹时,该季铵盐化合物对松枯梢病原菌、烟草黑胫病原菌、彩绒革盖菌和七叶树壳梭孢菌的抑制率达97.0%~100.0%,远高于百菌清的抑制率,对水稻纹枯病原菌的抑制率接近90.0%;当药液质量浓度为50.0 mg·L⁻¹时,该季铵盐化合物对以上5种植物病原菌的抑制率分别为100.0%、88.8%、86.8%、84.4%和77.2%,均超过对照样百菌清的抑制率.

关键词:二元酸酯;氢化诺卜基;双子季铵盐;合成;抑菌活性

中国分类号:0 621;TQ 463 **文献标识码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn 1000-5862.2023.02.07

0 引言

松节油来源于松树的松脂,其主要成分为α-蒎烯和β-蒎烯,是良好的林产化工原料.为了探索β-蒎烯的新应用,本课题组近年来以β-蒎烯为初始原料合成了多个系列的新型化合物,如诺卜醇及其醚类^[1]、氢化诺卜醇及其卤代物^[2]、烷基醚类^[3]、羧酸酯类^[4]、氢化诺卜醛及其缩醛^[5]、氢化诺卜酸及其酰胺^[6]、氢化诺卜基甲酸及其衍生物^[7-8]、氢化诺卜基叔胺及含氢化诺卜基的季铵盐^[9-12]等.季铵盐(尤其是双子季铵盐)是一种良好的阳离子表面活性

剂,其化学性能稳定、广谱抗菌、低毒高效、使用方便,在很多领域中得到了应用^[13].

目前,含氢化诺卜基的季铵盐仅在抑制植物病原真菌生长方面进行了一些试验.实验结果表明这些季铵盐化合物均具有较好的抑菌活性,其中一些化合物(如双氢化诺卜基季铵盐^[14]、具有长碳链联接基的双子季铵盐^[15]和具有刚性碳链联接基的双子季铵盐^[16])抑菌活性较强,且对多种植物病原菌有较强的抑制作用.为了探究化合物分子结构与生物活性之间的关系,并寻找活性更好的新型化合物,本文以己二酸为原料,合成一种具有二元酸酯结构作为联接基的含氢化诺卜基的双子季铵盐,研

收稿日期:2022-06-10

基金项目:国家自然科学基金(31960295),江西省主要学科学术和技术带头人培养计划领军人才课题(20204BCJ22022),江西省林业局樟树研究专项课题(2020CXZX07)和南昌市“双百计划”人才课题(洪科字[2020]137号)资助项目.

通信作者:陈尚钡(1976—),男,江西九江人,教授,博士,主要从事林产化工教学和科研研究. E-mail:76866758@qq.com

1.149 (s, 6H, 2₉-CH₃), 0.985 (s, 6H, 2₈-CH₃), 0.832 (d, J = 10 Hz, 2H, 2₇-CH); δ_c (CDCl₃): 171.43 (2C₁₄), 66.38 (2C₁₂), 64.12 (2C₁₁), 59.53 (2C₁₃), 53.37 (4C_α), 47.75 (2C₂), 42.70 (2C₅), 40.18 (2C₆), 40.07 (2C₁), 35.16 (2C₁₅), 34.93 (2C₁₀), 31.79 (2C₇), 29.56 (2C₉), 27.71 (2C₄), 25.45 (2C₁₆), 24.94 (2C₈), 23.64 (2C₃); LC-MS, C₃₆H₆₆N₂O₄Br₂:

669.6, 671.6 (M⁺ - Br), 827.3, 829.3, 831.3, 833.3.

2.2 双子季铵盐 5 对 10 种植物病原菌的抑菌测试结果

双子季铵盐 5 与对照样百菌清在 5 个不同药液质量浓度(200.0、100.0、50.0、25.0、12.5 mg · L⁻¹) 下对 10 种植物病原菌的抑制率如表 1 所示。

表 1 季铵盐化合物 5 对 10 种植物病原菌的抑制率

%

病原菌	药液质量浓度/(mg · L ⁻¹)									
	200.0		100.0		50.0		25.0		12.5	
	化合物 5	百菌清	化合物 5	百菌清	化合物 5	百菌清	化合物 5	百菌清	化合物 5	百菌清
A	91.5	91.4	88.8	80.2	77.2	76.5	58.0	75.9	36.7	64.9
B	71.2	59.8	56.2	57.9	32.6	56.2	20.9	54.0	12.0	45.2
C	79.5	68.0	48.4	60.1	39.6	51.8	27.9	40.3	27.0	31.4
D	59.1	71.1	43.6	69.3	21.6	56.9	9.4	23.9	3.5	18.7
E	100.0	74.2	100.0	65.8	100.0	60.2	48.1	58.3	34.0	57.5
F	100.0	87.9	100.0	84.5	88.8	78.2	79.1	76.6	41.1	58.2
G	62.0	45.1	60.4	41.5	48.4	38.2	43.3	36.7	36.1	33.7
H	97.1	61.9	93.0	61.6	84.4	57.6	73.8	57.1	62.3	55.9
I	97.6	56.9	91.0	49.8	86.8	44.9	84.3	24.4	81.3	15.7
J	88.3	85.2	79.6	80.9	72.2	78.8	69.4	77.6	60.7	62.5

注:A 为水稻纹枯病菌,B 为油茶炭疽病菌,C 为毛竹枯梢病菌,D 为枇杷炭疽病菌,E 为松枯梢病菌,F 为烟草黑胫病菌,G 为西瓜枯萎病菌,H 为七叶树壳孢菌,I 为彩绒革盖菌,J 为棉腐卧孔菌。

从表 1 可以看出:在药液质量浓度为 200.0 mg · L⁻¹ 时,双子季铵盐化合物 5 对所试的 10 种植物病原菌(除枇杷炭疽病菌外)的抑制率比对照样百菌清的均更高,如化合物 5 对彩绒革盖菌、七叶树壳梭孢菌和松枯梢病菌的抑制率分别为 97.6%、97.1%、100.0%,而百菌清对这 3 种病菌的抑制率分别为 56.8%、61.9%、74.2%。在药液质量浓度为 50.0 mg · L⁻¹ 时,化合物 5 对松枯梢病菌的抑制率仍达 100.0%,对烟草黑胫病菌、彩绒革盖菌、七叶树壳梭孢菌的抑制率仍在 80.0% 以上;而百菌清仅在药液质量浓度为 100.0 mg · L⁻¹ 时,对烟草黑胫病菌、棉腐卧孔菌和水稻纹枯病菌的抑制率在 80.0% 以上。在 5 个不同质量浓度下,化合物 5 对彩绒革盖菌、七叶树壳梭孢菌和西瓜枯萎病菌的抑制率均高于百菌清,其中对彩绒革盖菌抑制率在 5 个不同质量浓度下均在 80.0% 以上,而百菌清在质量浓度为 200.0 mg · L⁻¹ 时对彩绒革盖菌的抑制率只有 56.8%。

3 结论

本文合成了一种新型的氢化诺卜基双子季铵盐化合物 5,用红外光谱、核磁共振与质谱分析表征了其结构,采用菌丝生长速率法,测试了该化合物对 10 种植物病原菌生长的抑制率。实验结果表明:该双子季铵盐化合物对彩绒革盖菌的抑制效果最高,对松枯梢病菌、烟草黑胫病菌、七叶树壳梭孢菌和西瓜枯萎病菌的抑制率均高于百菌清。

4 参考文献

- [1] 王宗德,肖转泉,陈金珠. 相转移催化合成诺卜基醚类化合物 [J]. 化学通报,2003,66(7):504-508.
- [2] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其卤代物的合成与结构分析 [J]. 林产化学与工业,2012,32(1):39-42.

- [3] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其烷基醚的合成与表征 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(1): 123-126.
- [4] 赵玲华,刘显亮,肖转泉,等. 氢化诺卜醇及其羧酸酯的合成与结构分析 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2012, 36(1): 12-15.
- [5] 徐丽锋,肖转泉,王鹏,等. 氢化诺卜醛环状缩醛类化合物的合成及其抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2014, 38(5): 472-475.
- [6] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜酸及其酰胺的合成 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 245-248.
- [7] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酸及其酯的合成与结构分析 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(4): 57-61.
- [8] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酰胺类化合物的合成与结构表征 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 515-518.
- [9] 金霖霖,肖转泉,范国荣,等. *N*-氢化诺卜基吡啶类卤化铵的合成及抑菌活性研究 [J]. 林产化学与工业, 2017, 37(3): 122-128.
- [10] 刘显亮,金霖霖,肖转泉,等. 二烷基氢化诺卜基苄基卤化铵的合成及抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2017, 41(6): 569-573.
- [11] 陈金珠,肖转泉,徐丽锋,等. 含氢化诺卜基的叔胺类化合物的合成与结构分析 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 179-182.
- [12] 冯雪贞,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基二甲基烷基卤化铵的合成及抑菌活性 [J]. 林产化学与工业, 2019, 39(1): 35-40.
- [13] 董乐,高文超,李兴,等. 季铵盐双子表面活性剂的合成研究进展 [J]. 日用化学工业, 2015, 45(6): 347-353.
- [14] FENG Xuezheng, XIAO Zhuanquan, YANG Yuling, et al. β -pinene derived products with enhanced in vitro antimicrobial activity [J]. Natural Product Communications, 2021, 16(2): 1-8.
- [15] 冯雪贞,肖转泉,王宗德,等. 对称型含氢化诺卜基的双子季铵盐的合成与抑菌活性 [J]. 化学研究与应用, 2020, 32(7): 1249-1254.
- [16] 冯雪贞,肖转泉,范国荣,等. 刚性氢化诺卜基双子季铵盐的合成与抗菌作用 [J]. 林产化学与工业, 2020, 40(6): 77-84.
- [17] 吴文君. 植物化学保护实验技术导论 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1988

The Synthesis and Antimicrobial Activity of a Novel Hydronopki Quaternary Ammonium Salt

CHANG Jiayu¹, XIAO Zhuanquan², LUO Hai¹, FAN Guorong¹, CHEN Shangxing^{1*},
ZHANG Ji¹, LIAO Shengliang¹, WANG Zongde¹

(1. College of Forestry, East China Woody Fragrance & Flavor Engineering Technology Research Center of National Forestry and Grassland Administration, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Bis (β -dimethylamine) ethyl adipate is synthesized by the reaction of *N*, *N*-dimethylethanolamine with adipic acid. The latter reacts with hydronopyl bromide (molar ratio 1.0:2.1) to synthesize a hydronopyl bisquaternary ammonium salt containing diacid ester group. The structure of the product is characterized by IR, NMR (H, C) and MS. The results show that when the concentration of the solution is 97.0%—100.0 mg · L⁻¹, the inhibition rate against the pathogen of pine shoot dieback and tobacco black shack is 100.0%, and the inhibition rate against the pathogen of rice sheath blight is close to 90.0%. When the concentration of the liquid is 50 mg · L⁻¹, the inhibition rates of the above five pathogens are 100.0%, 88.8%, 86.8%, 84.4% and 77.2%, respectively, which are more than the same chlorothalonil.

Key words: diacid ester; hydrogenated nopki; gemini quaternary ammonium salt; synthesis; antibacterial activity

(责任编辑:刘显亮)