

研究简报

噻吩甲酰基吡唑啉酮缩乙二胺配合物
的合成、表征及生物活性

于文锦 李锦州* 李 刚

(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

关键词: 酰基吡唑啉酮 双席夫碱 配合物 生物活性
分类号: O614

缩乙二胺

席夫碱

酰基吡唑啉酮缩二胺是新型双席夫碱试剂, 对金属离子具有较强的萃取分离作用^[1]。由于该试剂含有多个 C=O、C=N 功能团, 其相应配合物应具有一定的传递电子作用、磁交换作用、载氧功能及抗菌、抗病毒生物活性^[2]。为了拓宽酰基吡唑啉酮类化合物的研究领域、开发新型螯合萃取剂、功能试剂、生物活性试剂, 我们合成了未见报道的双席夫碱配体 N,N'-双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基)2-噻吩次甲基]乙二胺 (HPMTHP)₂en 及其 Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅱ) 配合物, 初步研究了配合物的结构、一般性质和抗菌活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 (HPMTHP) 按文献^[3]方法合成。其 m. p. 为 148~149℃。氯化钯、二氯化铂为化学纯, 醋酸铜、醋酸钴、醋酸镍及其他试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪。S 含量用氧瓶燃烧法测定。金属含量用 EDTA 法和光度法测定。Perkin-Elmer FTIR-1730 型红外光谱仪 (KBr 压片)、岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计、Finnigan 4021 型质谱仪、MF-2 型磁天平、DDS-11A 型电导率仪、X₁ 型熔点仪。

1.2 (HPMTHP)₂en 的合成

将摩尔比 2:1 的 HPMTHP 和乙二胺溶于无水乙醇中, 回流 HPMTHP 溶液, 缓慢滴加乙二胺溶液, 继续回流 2.5 h, 析出沉淀, 经过滤, 无水乙醇洗涤, 氯仿-丙酮重结晶, 得浅黄色粉状晶体, 产率 76.3%, m. p. 192~193℃。元素分析按化学式 C₃₂H₂₈N₆S₂O₂ 计算, 测定值(计算值)%; C 64.72(64.83), H 4.69(4.77), N 14.16(14.18), S 10.63(10.82)。质谱的分子离子峰为 592(15.62)。

1.3 配合物的合成

收稿日期: 1998-10-06。 收修改稿日期: 1999-01-25。

黑龙江省自然科学基金资助项目 (No. B9702)。

* 通讯联系人。

第一作者: 于文锦, 男, 54 岁, 副教授, 研究方向: 生物无机化学。

称取 2.0 mmol (1.186 g) (HPMTHP)₂en 溶于 60 mL 热 DMSO 中, 2.0 mmol 的金属盐溶于 50 mL 无水乙醇中。加热回流配体, 滴加金属离子溶液 (Co²⁺ 在 N₂ 保护下反应) 很快出现沉淀, 继续回流 1 h, 冷却后过滤, 用 1:1 的无水乙醇和 DMSO 溶液洗涤沉淀数次, 70℃ 减压干燥得有色固体。

2 结果与讨论

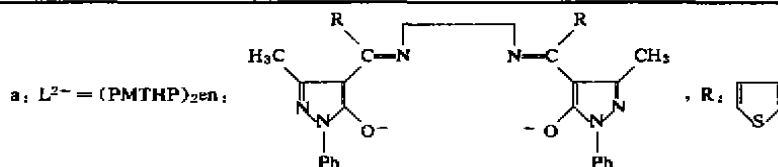
2.1 配合物的组成及一般性质

表 1 列出了配合物的组成分析结果, 测定值与计算值相符, 配合物组成符合化学式 [M(PTMHP)₂en]。在 18℃, 1×10⁻³ mol·L⁻¹ DMF 溶液中配合物的摩尔电导值在 2.3~4.1 S·cm²·mol⁻¹ 之间, 均属非电解质范围^[4]。配合物在空气中稳定, 易溶于氯仿、苯、丙酮、DMF, 微溶于 DMSO、乙醇, 难溶于水。

表 1 配合物的元素分析数据和摩尔电导

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance (S·cm²·mol⁻¹) of Complexes

compd.	colour	m. p. /℃	found (calc.) %					Λ _m
			C	H	N	S	M	
CuL ^a	pale green	303-304	58.38(58.73)	4.06(4.01)	12.71(12.85)	9.70(9.80)	9.59(9.71)	3.2
CoL	orange	314-315	59.03(59.15)	4.01(4.04)	12.77(12.94)	9.79(9.87)	8.92(9.07)	2.3
NiL	brown green	281-282	58.83(59.17)	3.98(4.04)	12.83(12.94)	9.81(9.88)	8.87(9.04)	2.6
PdL	yellow	317 dec.	54.87(55.12)	3.72(3.77)	11.98(12.06)	9.16(9.20)	15.07(15.26)	3.3
PtL	yellow	322 dec.	48.76(48.90)	3.30(3.34)	10.56(10.70)	8.03(8.16)	24.67(24.82)	4.1



2.2 红外光谱

配体与配合物的红外特征振动吸收频率(见表 2)指出: 配合物相互间各峰位移差别不大, 但与配体吸收峰有明显差别。原配体在 3091 cm⁻¹ 处出现属于吡唑啉酮的烯醇式羟基与亚胺基团氮原子氢键的 ν_{O-H...N}^[3], 该峰在配合物中消失, 且在 3100 cm⁻¹ 以上区域无 ν_{O-H} 吸收峰, 说明羟基已去质子化。ν_{C=N} 从 1632 cm⁻¹ 移至 1603~1596 cm⁻¹ 附近, 说明亚胺中氮原子已参与配位^[6]。游离配体吡唑啉酮整合环的伸缩振动 1512 cm⁻¹ 移至 1498~1486 cm⁻¹ 附近, 吡唑啉酮环的 C=O 伸缩振动从 1363 cm⁻¹ 移至 1347~1341 cm⁻¹ 附近, 上述变化表明随着配位原子参与成键, 影响了相关基团的键力常数, 致使振动频率变化^[7]。另外形成配合物后, 于 467~459 cm⁻¹ 和 421~413 cm⁻¹ 处出现新吸收峰, 可分别指认为 ν_{M-O} 和 ν_{M-N}^[8]。

2.3 磁矩和电子光谱

配合物的磁化率以 [Ni(en)₃]S₂O₈ 和 Pascal's 常数作为顺反磁性校正。有效磁矩采用公式 μ_{eff} = (X_m · T)^{1/2} 计算, 其结果列于表 2。μ_{eff} 数值表明 Cu(II) 和 Co(II) 的配合物是顺磁性的, 其它配合物是反磁性, 各配合物均为低自旋配合物, 其中心离子可能以 dsp² 杂化^[9]。

表 2 配体及配合物的红外光谱特征吸收数据和磁矩
Table 2 IR Spectral Data and Magnetic Moments ($T=298\text{K}$) of Ligand and Its Complexes

compd.	IR, ν/cm^{-1}						$10X_M^a$	μ_{eff} (B. M.)
	C=N	C=C	C—O	M—O	M—N	O—H...N		
H ₂ L	1632	1512	1363			3091		
CoL	1601	1498	1341	467	418		1.81	2.08
CuL	1597	1492	1347	461	420		1.48	1.88
NiL	1603	1486	1344	463	413			
PdL	1598	1495	1342	459	417			
PtL	1596	1489	1346	464	421			

a. X_M : molar magnetic susceptibility ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)

电子光谱是在 DMF 中测定的, 数据列于表 3。配体在紫外区 232、256、315 nm 处出现了 3 个吸收峰, 它们分别指认为芳环、亚胺基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和亚胺基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰。形成配合物后, 三个峰均发生位移, 可能是亚胺基上的 N 与中心金属离子产生了配位作用所致。配合物在 425~571 nm 区域出现强度较弱的 $d-d$ 跃迁吸收峰, 其中铜、钴配合物的 552、571 nm 吸收峰归属为 $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ 的电子跃迁, 镍、钯、铂配合物的 548、425、462 nm 吸收峰指认为 $^2A_{1g} \rightarrow ^2B_{1g}$ 的电子跃迁^[10]。这些峰的出现表明配合物均以平面正方形构型存在, 这与磁矩数据相一致。

表 3 配体及配合物的电子光谱数据
Table 3 UV-Vis Spectral Data [λ_{max} (nm), $\lg \epsilon$] of Ligand and Its Complexes

compd.	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
H ₂ L	232, 4.37	256, 4.48	315, 4.63	
CoL	221, 4.53	262, 4.41	326, 4.58	571, 2.19
CuL	220, 4.43	251, 4.67	320, 4.33	552, 2.39
NiL	225, 4.34	268, 4.39	327, 3.37	548, 2.07
PdL	226, 4.55	269, 4.25	323, 4.38	425, 3.47
PtL	221, 4.43	264, 4.54	321, 3.72	462, 3.22

综上所述可推测: 配体为四齿配体, 通过二个氧原子和二個亚胺基氮原子与金属离子配位, 配合物的构型为平面正方形。

2.4 抗菌生物活性

配体和部分配合物对金黄葡萄球菌、枯草杆菌、大肠杆菌、白菜软腐菌、菜豆晕疫菌等五种菌株进行了抗菌活性实验。为了对照杀菌活性, 也同法做了乙酸铜(CuAc_2)的抗菌活性, 所测数据均为菌株致死率。杀菌剂用量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。抗菌实验采用离体的含毒介质法^[11]。从表 4 实验结果可知, 配体和乙酸铜对上述菌株有一定的抗菌活性, 形成配合物后抗菌作用明显增强(活性提高 30~100%)。实验表明此类配合物具有生物活性。这为进一步拓宽其在生物领域的应用奠定了基础。

表4 配体及部分配合物的抗菌活性

Table 4 Antibacterial Activity of Ligand and Some Complexes (lethal rate %)

compd.	S. Aureus	B. Subtilis	E. Coli	E. Carotovora	C. Flaccumfaciens
H ₂ L	29	31	26	37	40
CuAc ₂	26	28	19	32	35
CuL	47	42	37	55	62
NiL	45	46	51	64	61
PtL	49	48	42	53	58

参 考 文 献

- [1] LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), YU Wen-Jin(于文锦) et al *Huazuo Shiji* (Chem. Reagent), 1996, 18 (6), 327.
- [2] Costes J. P., Isabel M. *Trans. Met. Chem.*, 1988, 13, 131.
- [3] Jensen B. S. *Acta Chem. Scand.*, 1959, 13, 1668.
- [4] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7(1), 81.
- [5] Faniran J. A., Patel K. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, 36, 1547.
- [6] Ueno K., Martell A. E. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59(10), 998.
- [7] LI Jin-Zhou(李锦州), DU Xiao-Yan(杜晓燕), YU Wen-Jin(于文锦) *Zhongguo Xitu Xuebao* (J. Chinese Rare Earth Soc.), 1993, 11(3), 264.
- [8] Mital S. P., Singh R. V. *Current Science*, 1980, 49(4), 130.
- [9] Chem L. S., Cummings S. C. *Inorg. Chem.*, 1978, 17(9), 2358.
- [10] Lever A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [11] XIE Xiao-Juan(谢筱娟), CHEN Chuan-Feng(陈传峰), XIE Qing-Lan(谢庆兰) et al *Yingyong Huazuo* (Chinese J. Appl. Chem.), 1992, 9(6), 52.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOACTIVITY OF COMPLEXES OF THENOYLPYRAZOLONE-ETHYLENEDIMINE

YU Wen-Jin LI Jin-Zhou LI Gang

(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

A new ligand N,N'-bis[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-4-pyrazolonyl)-2-thenoylmethylidene]ethylenediamine (HPMTHP)₂en and its five complexes have been synthesized. These complexes have the general formula [M(HPMTHP)₂en], where M = Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), Pt(II). They were characterized by elemental analysis, IR, UV-vis, magnetic moments and molar conductance. The results showed that the complexes are all of quadricoordinate square-planar geometry. The antibacterial experiment indicated that they have high antibacterial activities against *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, *E. carotovora*, *C. flaccumfaciens*.

Keywords: acylpyrazolone bis-schiff base complex bioactivity