研究简报

# 酰基吡唑啉酮缩邻苯二胺希土配合物的合成、表征及生物活性

李锦州* 于文锦 蒋 礼
(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 希土配合物 生物活性
分类号: O614.33 O626.21

酰基吡唑啉酮缩二胺是近年开发的双席夫碱试剂, 对希土离子具有较高的萃取性能, 并表现出一定的抗菌、抗病毒生物活性[1]。由于这类试剂含有活性的羟基和亚胺基官能团, 适于同各种金属离子配位。最近我们研究了酰基吡唑啉酮缩乙二胺配合物[2,3], 发现它们具有一定的传递电子作用、光致发光作用和较强的抗菌生物活性。但缩芳香二胺双席夫碱配合物的研究较少, 为进一步拓宽酰基吡唑啉酮类配合物的研究领域, 本文合成了 11 种未见报道的希土元素与 N, N′- 双[(1- 苯基 -3- 甲基 -5- 氧 -4- 吡唑啉基) α- 呋喃次甲基]邻苯二亚胺 ((HPMαFP)$_2$Pen)的配合物。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

(HPMαFP)$_2$Pen 按文献[4]合成。其元素分析结果与按化学式 $C_{36}H_{28}N_6O_4$ 的计算值相符, 测定值(计算值%): C 70.87(71.04), H 4.61(4.65), N 13.69(13.80)。m. p. 193 ~ 194℃。希土硝酸盐由纯度大于 99.9% 的希土氧化物制备。其它试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 2400 元素分析仪。希土含量用 EDTA 容量法测定。Perkin-Elmer FTIR-1730 型红外光谱仪(KBr 压片)。岛津 UV-265 型紫外可见分光光计(DMF 为溶剂)。JEOL FX-90Q 型核磁共振仪(氘代丙酮、$CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标)。岛津 RF-540 型荧光分光光度计。DDS-12 型电导率仪。

### 1.2 配合物的合成

将 2.0mmol(1.216g)(HPMαFP)$_2$Pen 溶于 80mL 热 DMSO 中, 2.0mmol 希土硝酸盐溶于 60 mL 无水乙醇中。加热回流(HPMαFP)$_2$Pen 溶液, 缓慢滴加希土离子溶液后, 继续回流 2h, 得橙黄色溶液, 冷却至室温, 有沉淀析出, 过滤后用 1∶1 无水乙醇和 DMSO 溶液洗涤沉淀数次, 70℃减压干燥得橙黄色粉状固体。产率(以 RE% 计)大于 57%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及一般性质

收稿日期: 2001-04-28。收修改稿日期: 2001-06-28。
黑龙江省自然科学基金资助项目(No. B9803)。
* 通讯联系人。
第一作者: 李锦州, 男, 47 岁, 硕士, 教授; 研究方向: 配位化学。

表 1 中元素分析结果表明, 所合成的配合物组成符合 $[RE(HPM\alpha FP)_2Pen(NO_3)_2]NO_3$ 的化学式。在 20℃, $1\times10^{-3}$mol·$L^{-1}$ DMF 溶液中, 配合物的摩尔电导值在 71 ~ 83S·$cm^2$·$mol^{-1}$ 之间, 均属双离子体系[5]。配合物在空气中稳定, 易溶于氯仿、DMF, 微溶于 DMSO、丙酮、乙醇等, 难溶于水。

表 1　配合物的元素分析及摩尔电导数据

Table 1　Element Analysis Data and Molar Conductance(S·$cm^2$·$mol^{-1}$) of the Complexes

| compd. * | found(calc.)/% | | | | $\Lambda_M$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | N | RE | |
| $[LaL(NO_3)_2]NO_3$ | 46.20(46.31) | 3.02(3.03) | 13.38(13.51) | 14.92(14.88) | 80 |
| $[PrL(NO_3)_2]NO_3$ | 46.13(46.21) | 3.00(3.02) | 13.32(13.48) | 14.79(15.06) | 82 |
| $[NdL(NO_3)_2]NO_3$ | 45.86(46.05) | 3.00(3.01) | 13.27(13.43) | 15.04(15.36) | 71 |
| $[SmL(NO_3)_2]NO_3$ | 45.64(45.75) | 2.96(2.99) | 13.15(13.34) | 15.73(15.91) | 75 |
| $[EuL(NO_3)_2]NO_3$ | 45.38(45.67) | 2.97(2.99) | 13.16(13.32) | 15.82(16.05) | 72 |
| $[TbL(NO_3)_2]NO_3$ | 45.18(45.34) | 2.95(2.97) | 13.04(13.22) | 16.94(16.67) | 76 |
| $[DyL(NO_3)_2]NO_3$ | 45.05(45.27) | 2.94(2.95) | 12.96(13.18) | 16.81(16.98) | 81 |
| $[HoL(NO_3)_2]NO_3$ | 44.87(45.05) | 2.93(2.95) | 13.01(13.14) | 17.03(17.19) | 78 |
| $[ErL(NO_3)_2]NO_3$ | 44.82(44.94) | 2.93(2.94) | 12.87(13.11) | 17.16(17.39) | 81 |
| $[YbL(NO_3)_2]NO_3$ | 44.51(44.68) | 2.90(2.92) | 12.91(13.03) | 17.62(17.88) | 79 |
| $[YL(NO_3)_2]NO_3$ | 48.67(48.93) | 3.19(3.21) | 14.03(14.27) | 9.87(10.06) | 83 |

*L = $(HPM\alpha FP)_2Pen$

## 2.2　红外光谱

配体与配合物的红外光谱特征频率见表 2, 由表可知配合物的各吸收峰差异很小, 说明它们在结构上的相似性。但与配体 $(HPM\alpha FP)_2Pen$ 吸收峰有明显差别。原配体在 3092$cm^{-1}$ 出现属于酰基吡唑啉酮的烯醇式羟基与亚胺基氮原子氢键的 $\nu_{O\text{-}H\cdots N}$, 该峰在配合物中红移至 3074 ~ 3068$cm^{-1}$ 附近, 且 3100$cm^{-1}$ 以上区域无 $\nu_{N\text{-}H}$ 吸收峰, 说明羟基未去质子与希土配位[6]。游离配体的 $\nu_{C=N}$ 从 1631$cm^{-1}$ 移至 1610 ~ 1602$cm^{-1}$ 附近, 说明亚胺中氮原子已参与配位[7]。自由配体吡唑啉酮环的 $\nu_{C=C}$ 从 1574$cm^{-1}$ 移至 1561 ~ 1555$cm^{-1}$ 附近, 螯合环的 C-O 伸缩振动从 1362$cm^{-1}$ 移至 1345 ~ 1339$cm^{-1}$ 附近。这些变化表明由于配位原子的成键作用而影响了相关基团的键的力常数, 致使振动频率变化。此外, 形成配合物后, 于 417 ~ 410$cm^{-1}$, 377 ~ 371$cm^{-1}$ 附近测得新峰, 可指认为 $\nu_{RE\text{-}O}$、$\nu_{RE\text{-}N}$[8], 这些结果表明配体中的烯醇 O 和亚胺基

表 2　配体及配合物的特征红外光谱伸缩振动频率

Table 2　Selected IR Spectral Data of Ligand and its Complexes　　$cm^{-1}$

| compd. | C=N | C=C | C-O | M-O | M-N | O-H···N | N-O($NO_3^-$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L | 1631 | 1574 | 1362 | | | 3092 | | | |
| $[LaL(NO_3)_2]NO_3$ | 1610 | 1561 | 1343 | 416 | 373 | 3073 | 1490 | 1315 | 1387 |
| $[PrL(NO_3)_2]NO_3$ | 1603 | 1559 | 1341 | 414 | 375 | 3069 | 1488 | 1313 | 1385 |
| $[NdL(NO_3)_2]NO_3$ | 1602 | 1556 | 1344 | 411 | 371 | 3070 | 1487 | 1311 | 1386 |
| $[SmL(NO_3)_2]NO_3$ | 1606 | 1560 | 1340 | 413 | 374 | 3068 | 1485 | 1310 | 1389 |
| $[EuL(NO_3)_2]NO_3$ | 1608 | 1557 | 1339 | 410 | 376 | 3073 | 1486 | 1312 | 1386 |
| $[TbL(NO_3)_2]NO_3$ | 1605 | 1558 | 1342 | 415 | 371 | 3074 | 1489 | 1314 | 1387 |
| $[DyL(NO_3)_2]NO_3$ | 1607 | 1557 | 1345 | 412 | 373 | 3068 | 1491 | 1316 | 1388 |
| $[HoL(NO_3)_2]NO_3$ | 1604 | 1555 | 1341 | 414 | 372 | 3075 | 1488 | 1312 | 1386 |
| $[ErL(NO_3)_2]NO_3$ | 1609 | 1560 | 1343 | 411 | 377 | 3069 | 1487 | 1313 | 1389 |
| $[YbL(NO_3)_2]NO_3$ | 1604 | 1559 | 1339 | 413 | 374 | 3072 | 1490 | 1314 | 1386 |
| $[YL(NO_3)_2]NO_3$ | 1607 | 1558 | 1342 | 417 | 376 | 3071 | 1486 | 1310 | 1388 |

N 与希土离子配位。同时在配合物的红外光谱中 1387cm$^{-1}$ 附近出现游离 $NO_3^-$ 的强吸收峰和 1488, 1313cm$^{-1}$ 附近的双齿 $NO_3^-$ 的特征吸收 ($\Delta\nu = 175cm^{-1}$) 及 1771, 1747cm$^{-1}$ 附近的 $NO_3^-$ 弱吸收带 ($\nu_1 + \nu_4$ 合频, 其 $\Delta\nu = 24cm^{-1}$), 说明配合物内界的 $NO_3^-$ 以双齿形式与中心离子配位[9]。

## 2.3 电子光谱

席夫碱配体和配合物的电子光谱数据 (见表 3) 指出: 配体在紫外区 230, 254, 316nm 处出现 3 个吸收峰, 可分别指认为芳环、亚胺基的 $\pi$-$\pi^*$ 跃迁和亚胺基的 $n$-$\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰。所有配合物基本体现配体的吸收, 在上述区域出现 3 组位移的吸收峰, 可能与配体的亚胺基上的 N 原子与希土离子发生配位作用, 引起 C = N 键的极化, 并影响了相关共轭分子轨道的能级状态有关。在可见光区, Nd 和 Ho 配合物分别在 576, 583nm ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$) 和 452 nm ($^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$)[10] 处出现超灵敏跃迁吸收, 其吸收峰较弱。

表 3 配体及部分配合物的紫外光谱和主要荧光光谱数据

Table 3 UV Spectra and Fluorescence Data of Free Ligand and some Complexes

| compd. | UV spectra/nm, lg$\varepsilon$ | | | fluorescence | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | $\lambda_3$ | $\lambda_{ex}$/nm | $\lambda_{em}$/nm | $I_{re}$ | assignment |
| L | 230, 4.52 | 254, 4.61 | 316, 4.47 | 250 | 540(broad) | 0.13 | |
| $[LaL(NO_3)_2]NO_3$ | 223, 4.35 | 267, 4.45 | 324, 3.98 | 320 | 471(broad) | 0.16 | |
| $[SmL(NO_3)_2]NO_3$ | 225, 4.41 | 265, 4.62 | 321, 4.53 | 353 | 648 | 1.00 | $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ |
| $[EuL(NO_3)_2]NO_3$ | 221, 4.29 | 263, 4.57 | 323, 4.37 | 327 | 613 | 0.86 | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ |
| $[TbL(NO_3)_2]NO_3$ | 224, 4.57 | 262, 4.26 | 325, 4.29 | 316 | 545 | 2.37 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ |
| $[DyL(NO_3)_2]NO_3$ | 223, 4.36 | 265, 4.38 | 324, 4.51 | 304 | 576 | 0.59 | $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ |
| $[YbL(NO_3)_2]NO_3$ | 225, 4.53 | 268, 4.35 | 327, 4.42 | | | | |

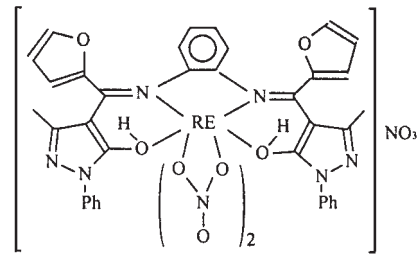
## 2.4 荧光光谱

氯仿作溶剂, 样品浓度为 $10^{-4}$mol·L$^{-1}$, 在 200 ~ 700nm 范围测试。Pr, Nd, Ho, Er, Yb 配合物无荧光, La, Y 配合物为宽荧光峰, Sm, Eu, Tb, Dy 配合物呈带状光谱, 其最佳激发波长 ($\lambda_{ex}$)、最大发射峰 ($\lambda_{em}$) 和荧光的强度 ($I_{re}$) 数据列于表 3。结果表明配合物的荧光主要来自中心离子 $RE^{3+}$ 的 $f \rightarrow f$ 跃迁发光, 并可能存在弱的配体 → 金属的能量传递。

## 2.5 核磁共振谱

配体及部分配合物的 $^1$H NMR 数据列于表 4。游离配体的烯醇质子化学位移为 11.08, 形成配合物后向低场位移, 这是由于此羟基 O 同荷正电的希土离子作用, 电子云密度降低, 产生去屏蔽效应。配合物中其它质子化学位移略有变化, 可能与配体配位前后的化学环境变化有关。在 $^{13}$C NMR 谱中 (见表 4), 烯醇羟基 C、亚胺基 C 和邻苯二胺的胺基 C 核的 $\delta$ 值在配合物中比在配体中分别向低场移动大约 7.1, 8.2, 6.4, 其它 C 核未发生明显变化, 表明配合物是通过烯醇 O 及亚胺 N 与 $RE^{3+}$ 成键, 使上述 C 核的电子密度降低, 化学位移移向低场[11]。

综上所述, 配合物的结构初步推断如图。




## 2.6 抗菌生物活性

配体及部分代表轻、中、重希土配合物对金黄葡萄球菌、枯草杆菌、大肠杆菌、白菜软腐病菌、菜豆荤疫菌的抗菌活性实验结果列于表 5。为了对照也同法做了 $Pr(NO_3)_3$ 的抗菌活性。杀菌剂用量为 50mg·L$^{-1}$。抗菌实验采用离体的含

毒介质法[12]。从表 5 中的数据来看, 配体和 $Pr(NO_3)_3$ 对实验菌株有一定的抗菌活性, 形成配合物后抗菌作用增强 (活性提高 34% ~87%), 说明希土离子对配体的生物活性起到一定的促进作用。

表 4　配体及部分配合物的 $^1H$ NMR 和 $^{13}C$ NMR 数据

**Table 4　Selected $^1H$ NMR and $^{13}C$ NMR Chemical Shifts($\delta$) of Free Ligand and some Complexes**

| compd. | $^1H$ NMR | | | $^{13}C$ NMR | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | O-H | Ar-H | $CH_3$ | C-OH | C = N | C-N |
| L | 11.08 | 8.42 ~ 6.51 | 2.06 | 174.8 | 156.3 | 146.2 |
| $[LaL(NO_3)_2]NO_3$ | 11.41 | 8.63 ~ 6.78 | 2.21 | 181.6 | 164.7 | 152.4 |
| $[YL(NO_3)_2]NO_3$ | 11.34 | 8.87 ~ 6.74 | 2.24 | 182.3 | 164.4 | 152.7 |

表 5　配体及配合物的抑菌活性

**Table 5　Antibacterial Activity of Ligand and some Complexes (Lethal Rate)/%**

| compd. | *S. aureus* | *B. subtillis* | *E. coli* | *E. carotovora* | *C. flaccumfaciens* |
|---|---|---|---|---|---|
| L | 27 | 29 | 24 | 32 | 33 |
| $Pr(NO_3)_3$ | 21 | 17 | 15 | 26 | 24 |
| $[PrL(NO_3)_2]NO_3$ | 50 | 41 | 43 | 58 | 59 |
| $[TbL(NO_3)_2]NO_3$ | 48 | 44 | 37 | 60 | 57 |
| $[YbL(NO_3)_2]NO_3$ | 45 | 39 | 40 | 56 | 61 |

## 参 考 文 献


[1] LI Jin-Zhou(**李锦州**), **安郁美**(AN Yu-Mei), YU Wen-Jin(**于文锦**) et al *Huaxue Shiji*(*Chem. Reagent*), **1996**, **18**(6), 327.

[2] LI Jin-Zhou(**李锦州**), YU Wen-Jin(**于文锦**), DU Xiao-Yan(**杜晓燕**) *Yingyong Huaxue*(*Chin. J. Appl. Chem.*), **1997**, **14**(6), 98.

[3] LI J. Z., LI G., YU W. J. *J. Rare Earths*, **2000**, **18**(3), 233.

[4] LI Jin-Zhou(**李锦州**), GONG Li-Hong(**宫丽红**), YU Wen-Jin(**于文锦**) *Hecheng Huaxue*(*Chin. J. Synth. Chem.*), **2001**, **9**(1), 54.

[5] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**(1), 81.

[6] Faniran J. A., Patel K. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, **36**, 1547.

[7] Ueno K., Martell A. E. *J. Phys. Chem.*, **1955**, **59**, 988.

[8] Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. *Current Science*, **1980**, **49**(4), 130.

[9] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordnation Compounds*, 4*th Edn*, John Wiley and Sons: New York, **1986**.

[10] QIAN Bo(**钱　博**), ZHAO Zhong-Shun(**赵忠顺**), ZHANG Jin-Sheng(**张进胜**) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chem. J. Chin. Unvi.*), **1986**, **7**, 770.

[11] Khoo L. E., Smith F. E. *Polyhedron*, **1982**, **1**(2), 213.

[12] XIE Xiao-Juan(**谢筱娟**), CHEN Chuan-Feng(**陈传峰**), XIE Qing-Lan(**谢庆兰**) et al *Yingyong Huaxue*(*Chin. J. Appl. Chem.*), **1992**, **9**(6), 52.

# Synthesis, Characterization and Bioactivity of Rare Earth Complexes with Furoylpyrazolone-*o*-Phenylenediamine

LI Jin-Zhou* YU Wen-Jin JIANG Li

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

Eleven novel rare earth complexes $[RE(HPM\alpha FP)_2Pen(NO_3)_2]NO_3$ ($(HPM\alpha FP)_2Pen$: N, N′-bis[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-4-pyrazolinyl) α-furylmethylidyne]-*o*-phenylenediimine; RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y) have been synthesized. They were characterized by IR, UV-visible, $^1$H NMR, $^{13}$C NMR, fluorescence, elemental analysis and molar conductance. The results show that the bis-Schiff base ligand is quadridentate and the rare earth ions are eight-coordinated in the complexes. The antibacterial experiment indicated that they have high antibacterial activities against *S. aureus*, *B. subtillis*, *E. coli*, *E. carotovora* and *C. flaccumfaciens*.

**Keywords:** **acylpyrazolone** **bis-schiff base** **rare earth complex** **bioactivity**