

二苯基呋喃甲酰基吡唑啉酮及其金属配合物的合成与电化学行为

俞志刚 李锦州* 刘双全 张晓蕊

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

摘 要 合成了 1-对氯苯基-3-苯基-4-(α -呋喃甲酰基)吡唑啉酮-5(HL)及其 Cu(II)、Pb(II)、Cr(III)和 Fe(III)配合物。根据元素分析、化学方法、摩尔电导结果推出配合物的组成为 $[ML_2]$ 和 ML_3 。通过红外光谱、核磁共振谱、紫外-可见光谱、差热-热重分析和极谱对其配位结构、一般性质和电化学行为进行了研究。结果表明,配体以酮式结构存在,配位后转变为烯醇式结构,并以羰基和烯醇羟基 O 原子与中心离子成键, Pb(II)配合物在 -0.50 V 产生配位吸附波。电极反应为可逆反应, Pb^{2+} 得到 2 个电子被还原。

关键词 二苯基呋喃甲酰基吡唑啉酮, 配合物, 合成, 电化学

中图分类号: O614.3; O626.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)12-1300-05

酰基吡唑啉酮是一类杂环 β 双酮螯合剂,对金属离子具有较强的萃取功能,同时表现出一定的抗菌活性^[1]。由于该试剂活性的双酮配位基可以同各种金属离子形成大量的配合物,并可作为激光工作物质及核磁位移试剂而令人关注^[2]。有的配合物具有一定的传递电子作用、光致发光作用和较强的生物抗菌活性^[3,4]。传统的酰基吡唑啉酮试剂以 1 位芳基、3 位甲基居多,而 1 位取代苯基、3 位芳基的化合物较少。为深入研究酰基吡唑啉酮配合物,本文合成了未见报道的 1-对氯苯基-3-苯基-4-(α -呋喃甲酰基)吡唑啉酮-5 与 Cu(II)、Pb(II)、Cr(III)和 Fe(III)的金属配合物,初步研究了配合物的结构组成、热稳定性和电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对氯苯肼按文献[5]方法合成;苯甲酰乙酸乙酯按文献[6]方法合成;醋酸酮、醋酸铅、三氯化铬、三氯化铁及其它试剂均为分析纯。Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪(美国);Perkin-Elmer FTIR-1730 型红外光谱仪(美国),KBr 压片;岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计(日本);ZRY-1P 型综合热分析仪,静态空气,升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,参比物 Al_2O_3 ;CHI 650A 型电化学分析仪;Varian Mercury-300BB 型核磁共振仪(美国),DMSO- d_6 为溶剂;DDS-307 型电导率仪;WRS-1B 型数字熔点仪。碳、氢、氮元素分析仪测定;配体分子量用酸碱滴定法测定;铜、铅、铬、铁离子用 EDTA 滴定法测定。

1.2 1-对氯苯基-3-苯基-吡唑啉酮-5(A)的合成

将 10 mmol 对氯苯肼溶于无水乙醇,加入等摩尔的苯甲酰乙酸乙酯,加热回流 2 h,放冷,滤取析出的沉淀。在无水乙醇中重结晶 2 次后干燥得浅黄色柱状晶体 2.3 g,产率 84.5%,mp 162~163 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 1-对氯苯基-3-苯基-4-(α -呋喃甲酰基)吡唑啉酮-5 的合成

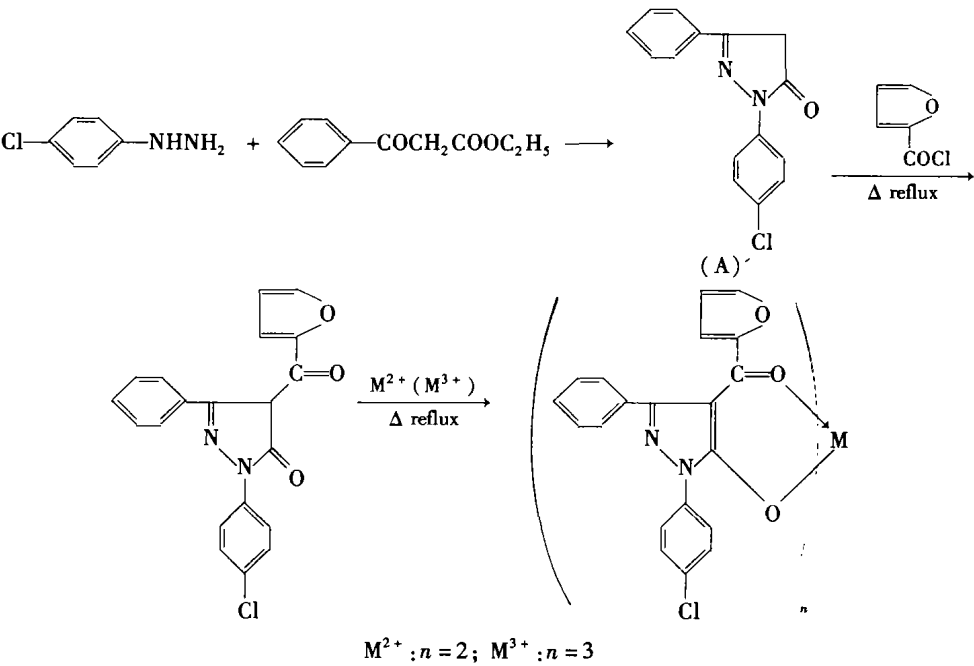
将 5.0 g A 溶于 80 mL 二氧六环中,加热至沸,溶液成桔黄色。稍冷后加入 3.0 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$,待溶液再次沸腾,悬浮液颜色加深,滴加 2.0 mL 呋喃甲酰氯,溶液变稠,颜色为深橙色,回流 1h。冷却后将反应物倒入 100 mL 12 mol/L 的盐酸中破坏生成的钙配合物,此时反应液呈深红色。加水稀释,立即有浅黄色沉淀析出。经过滤,在无水乙醇中重结晶 2 次后干燥得金黄色柱状晶体 5.1 g,产率 76.0%,mp 133.5~

134.5℃。

1.4 配合物的合成

取 1 mmol(0.3648 g)HL 加入 4 mL 无水乙醇中, 加热溶解。将含有 0.5 mmol 醋酸盐[Cu (II); Pb (II)] 或 0.33 mmol 氯化物[Cr (III); Fe (III)] 的乙醇溶液逐滴加入, 回流 4~5 h, 放置冷却, 析出沉淀。经过滤、洗涤、重结晶、干燥得配合物沉淀。各配合物产率见表 1。

合成路线如下:



1.5 电化学性质测定

采用单扫示波极谱法在水溶剂中对 HL-Pb (II)体系进行极谱测定。饱和甘汞电极为参比电极, 滴汞电极为工作电极, 铂电极为辅助电极。

准确移取 HL (1×10⁻² mol/L)乙醇溶液及 Pb²⁺ (0.001 g/mL)储备液于 10 mL 容量瓶, 加入 HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH=4.0) 1.5 mL, 稀释定容, 摇匀, 倒入电解池中。25℃恒温, 通高纯 N₂ 气 3 min 除氧。以 -0.20 V 为扫描的起点电位, 在 -0.20~-0.60 V (vs. SCE) 进行单扫示波极谱的阴极化扫描。

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, 配合物在空气中稳定, 均属非电解质范围^[7]。

表 1 配体和配合物的元素分析、分子量测定数据和摩尔电导

Table 1 Elemental analysis molecular weight data and molar conductance of ligand and complexes

Complex	Elemental analysis (calcd.) / %			Molecular weight (calcd.) / %		$\Delta_M / (S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$	Colour	Yield / %
	C	H	N	M	M _测			
A	66.55(66.55)	3.98(4.10)	10.01(10.35)				primrose	84.5
HL	65.76(65.85)	3.69(3.59)	7.94(7.68)		365.78(364.79)		golden	76.0
[CuL ₂]	60.63(60.58)	3.15(3.30)	7.21(7.06)	7.76(8.01)		11.4	khaki	61.0
[PbL ₂]	51.67(51.28)	2.56(2.80)	5.97(5.98)	22.77(22.12)		12.9	yellowish	50.0
[CrL ₃]	62.70(62.86)	3.12(3.17)	7.07(7.33)	4.82(4.54)		5.4	greenish	55.0
[FeL ₃]	63.33(62.85)	3.21(3.42)	7.29(7.31)	5.01(4.86)		9.3	brown	48.0

A: C₁₅H₁₁N₂ClO; HL: C₂₀H₁₃N₂ClO₃.

2.2 红外光谱

表 2 是配体及配合物的红外光谱特征振动频率。由表可知, 游离配体在中红外区出现吡唑酮环羰

基、酰基羰基伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$ 的 1 607 和 1 527 cm^{-1} 吸收峰。形成配合物后, 分别红移至 1 600 和 1 483 cm^{-1} 附近。在 3 100~3 000 cm^{-1} 未发现烯醇式羟基氢键缔合峰 $\nu_{\text{O-H}\cdots\text{O}}$, 说明配体主要以酮式结构存在。配位后 β 双酮产生互变作用, 其烯醇式吡唑啉酮环的 $\nu_{\text{C=C}}$ 由 1 516 cm^{-1} 位移至 1 494 cm^{-1} 附近, 并在 1 365~1 360 cm^{-1} 出现吡唑啉酮螯合环伸缩振动 $\nu_{\text{C-O}}$ 。这些变化表明, 由于配位原子的成键作用, 影响了相关基团键力常数, 致使振动频率变化。配合物中在 419~404 cm^{-1} 附近的新峰, 可归属为 $\nu_{\text{M-O}}^{[8,9]}$ 。由此可初步推测配合物中羰基氧和互变烯醇式氧与中心离子配位。

表 2 配体及配合物的红外光谱特征吸收数据
Table 2 Major IR bands of the ligand and complexes

Compound	IR, σ/cm^{-1}				
	C=O(1)	C=O(2)	C=C	C—O	M—O
HL	1 607	1 527	1 516		
[CuL ₂]	1 600	1 483	1 494	1 365	414
[PbL ₂]	1 602	1 482	1 436	1 360	419
[CrL ₃]	1 587	1 473	1 452	1 363	404
[FeL ₃]	1 600	1 478	1 451	1 362	409

2.3 电子光谱

表 3 为无水乙醇溶样, 配成浓度为 0.1 mmol/L 左右的溶液, 配体及配合物的电子光谱数据。配体在紫外区出现 3 个吸收峰, 分别指认为芳环共轭体系及羰基的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁和 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰。配合物基本体现配体的吸收, 有若干位移, 可能是由于配体与中心原子配位成键后, 影响了配位原子周围的电子密度, 发生电荷迁移并引起相关共轭分子轨道的能级状态变化所致。

表 3 配体及配合物的电子光谱和¹H NMR 数据
Table 3 ¹H NMR and UV spectral data of the ligand and complexes

Compound	UV-Vis data/ $\text{nm}(\lg \epsilon)$			¹ H NMR, δ	
	λ_1	λ_2	λ_3	Ar—H	C—H
HL	218.0(4.06)	262.0(4.30)	359.0(2.32)	6.584~7.877	3.584
[CuL ₂]	219.4(2.94)	263.0(3.37)	321.0(2.81)		
[PbL ₂]	219.8(3.58)	262.2(3.70)	322.0(3.35)	6.366~8.111	
[CrL ₃]	219.6(3.29)	262.8(3.50)	342.2(3.24)		
[FeL ₃]	218.8(3.57)	260.8(3.79)	324.0(3.51)		

ϵ : molar extinction coefficient.

2.4 核磁共振谱

配体与 Pb 配合物的¹H NMR 数据列于表 3。配体的化学位移在低场 δ 10.0~12.0 处未观察到烯醇式 O—H 质子信号, 位于 δ 3.584 处出现吡唑酮亚甲基质子的化学位移峰, 表明游离配体以酮式结构存在, 这与红外光谱结果一致。形成配合物后, 吡唑酮环质子峰消失说明已互变转化为烯醇羟基并去质子化, 其它各芳环质子的化学位移均有所变化, 可能与配位前后的化学环境变化有关。根据图 1¹³C NMR 结果分析, 配体在低场部分的 δ 176.9、154.8 峰对应于吡唑酮的羰基 C 和酰基羰基 C 的化学位移, 其 C 核分别与高电负性 O、N 原子相连, 去屏蔽作用较强。吡唑酮环的 C₃、C₄ 的化学位移位于 δ 148.1、131.4; 咪唑环 C 核的化学位移为 δ 152.9、137.3、113.2、103.8; 氯苯的为 δ 151.9、131.5、129.8、128.8; 苯基的为 δ 129.8、128.4、124.3、120.5。其低场峰对应为与 O、N、Cl 相连的 C 核。形成配合物后, 酰基羰基峰向低场位移 10.2, 吡唑酮羰基略有移动(176.2), 这可能是 2 个羰基氧配位后电子密度降低, 形成共轭体系并发生平均化的缘故。其它芳环 C 核产生部分屏蔽与去屏蔽作用, 化学位移均有不同程度的变化。表明配位后, 整个配体处于共轭体系中, 并有 1 个羰基氧以烯醇式存在^[10,11]。

2.5 差热-热重分析

配体与配合物热分解行为完全不同(见表 4)。配体在 137.0 $^{\circ}\text{C}$ 出现 1 尖锐熔融峰, 249.0 $^{\circ}\text{C}$ 分解失重, 495.1 和 520.8 $^{\circ}\text{C}$ 分 2 次放热, TG 曲线下滑至恒重。铜、铅配合物均无熔融吸热峰, 铬、铁配合物有熔融吸热峰。铬配合物有 2 个放热峰, 其它 3 个配合物加热至 317.0 $^{\circ}\text{C}$ 后均出现 3 组放热峰, 有明显失重,

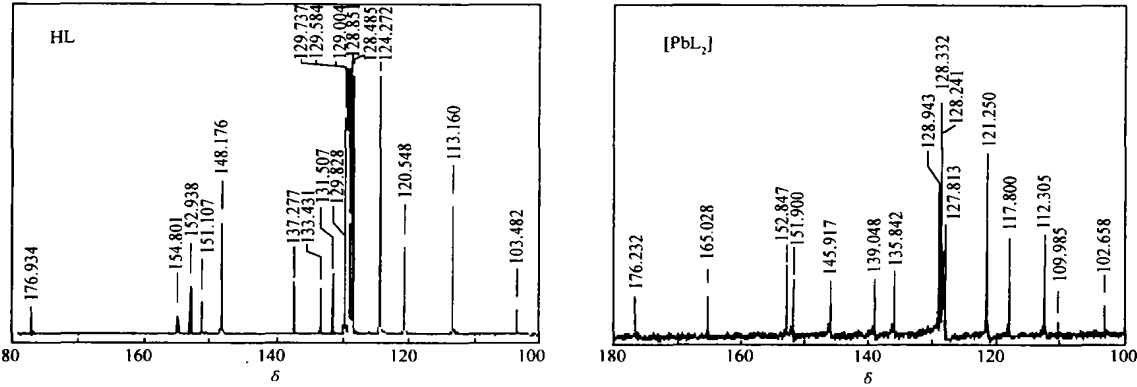


图 1 HL 和 [PbL₂] 的¹³C NMR

Fig. 1 ¹³C NMR spectra of HL and [PbL₂]

这是配体发生氧化、燃烧、分解所致, 分解后的最终产物为金属氧化物, 其失重率与理论计算值接近(按金属氧化物计理论失重值)。以上结果表明, 配合物的热稳定性均高于配体, 但配位结构的差异使得配合物的热效应不尽相同。

表 4 配体及配合物的 TG-DTA 数据

Table 4 TG-DTA data of the ligand and complexes

Compound	mp/ °C	Endo. peak/ °C	Exo. peak/ °C	Mass loss(calcd.)/ %
HL	137. 0		249. 0, 495. 1, 520. 8	
[CuL ₂]			317. 0, 408. 0, 489. 2	91. 52(89. 97)
[PbL ₂]		327. 1	357. 0, 466. 0, 546. 2	77. 53(76. 17)
[CrL ₃]	268. 0		415. 0, 484. 2	91. 25(93. 37)
[FeL ₃]	205. 0		340. 0, 419. 8, 451. 0	90. 69(93. 06)

2. 6 电化学性质

图 2 是单扫示波极谱曲线。Pb(Ⅱ)于-0.42 V 处有 1 很小的还原峰 P₁, HL 在-1.04 V 处有 1 大的还原电流。Pb²⁺ 溶液中加入适量的 HL, P₁ 消失, 并在-0.50 V 处出现 1 很大峰电流 P₂, 且 P₂ 随 HL 浓度增大而负移, 表明 Pb(Ⅱ) 与 HL 形成了电活性配合物, -0.50 V 处还原波应为 Pb²⁺ 与 HL 形成配合物后所产生的极谱波。图 3 是 Pb(Ⅱ)-HL[Pb(Ⅱ), 0.600 μg; HL, 50 μL] 体系的循环伏安图。由图可见, 循环伏安阴极化过程在-0.49 V 处出现 1 大还原峰, 回扫至-0.47 V 处有 1 很小的氧化峰, E_{P阳}-E_{P阴}=

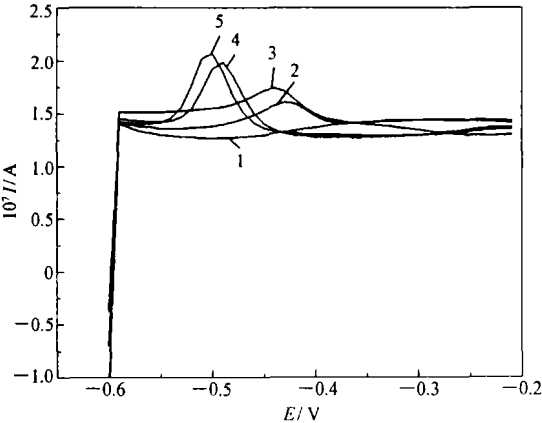


图 2 HL 和 [PbL₂] 的单扫示波极谱波

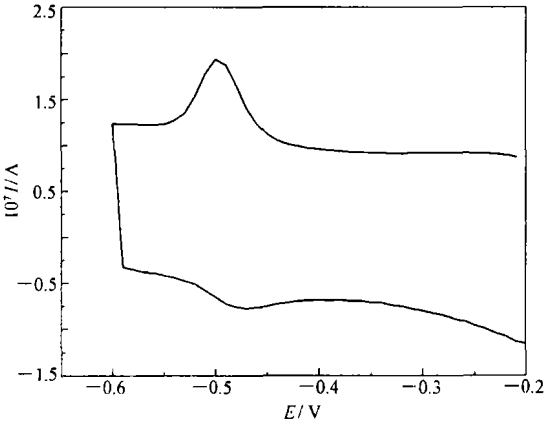


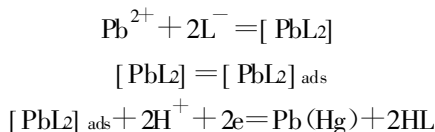
图 3 [PbL₂] 的循环伏安曲线

Fig. 2 Single sweep oscillograms of (1) HAc-NaAc, (2) 1 + 0.3 μL Pb(Ⅱ), (3) 2 + 20 μL HL, (4) 2 + 40 μL HL and (5) 2 + 50 μL HL

Fig. 3 Cyclic voltammogram of [PbL₂]

0.02 V < 56/n mV (25 °C), 说明电极过程可逆。用常规线性扫描曲线测得半峰宽 $W_{1/2} = 40$ mV (25 °C), 根据公式 $W_{1/2} = 1.52(2.303RT/nF) = 90.2/n$ mV^[14], 求得电极反应电子转移数 $n = 2.25 \approx 2$ 。

据此, 初步推测电极反应为可逆过程, 其反应机理为:



参 考 文 献

- 1 Li J, Li G, Yu W. *J Rare Earths*[J], 2000, **18**(3): 233
- 2 Jensen B S. *Acta Chem Scand*[J], 1959, **13**: 1 890
- 3 LI Jin-Zhou(李锦州), YU Wen-Jin(于文锦), JIANG Li(蒋礼). *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2001, **17**(6): 888
- 4 LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), YU Wen-Jin(于文锦). *Spectrosc Spect Anal*(光谱学与光谱分析)[J], 2002, **22**(6): 938
- 5 PAN Fu-You(潘富友), YANG Jian-Guo(杨建国), LIANG Hua-Ding(梁华定), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001, **18**(12): 1 001
- 6 Homing E C. *Organic Synthesis Coll. Vol. I, 1st Ed*[M]. University of Missouri, USA, 1955: 379
- 7 Geary W J. *Coord Chem Rev*[J], 1971, **7**(1): 81
- 8 Zhou D J, Li Q, Huang C H, *et al.* *Polyhedron*[J], 1997, **16**(8): 1 381
- 9 Okafor E C. *Spectrochimica Acta*[J], 1981, **37**(11): 945
- 10 CHEN Dian(陈滇), LI Sheng-Cong(李声崇), WU Jin-Guang(吴瑾光), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1983, **1**(1): 15
- 11 SHEN Qi-Feng(沈其丰), XU Guang-Zhi(徐广智). ¹³C Nuclear Magnetic Resonance and Its Application(¹³C 核磁共振及其应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986
- 12 GAO Xiao-Xia(高小霞). *Polarograph Catalytic Wave*(极谱催化波)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991

Synthesis and Electrochemical Behaviour of Diphenylfuroylpyrazolone and Its Metal Complexes

YU Zhi-Gang, LI Jin-Zhou^{*}, LIU Shuang-Quan, ZHANG Xiao-Rui
(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

Abstract A novel β -diketone compound, 1-(*p*-chloro-phenyl)-3-phenyl-4-(α -furoyl)pyrazolone-5(HL) and its Pb(II), Cu(II), Cr(III) and Fe(III) complexes were synthesized. The general formula of the complexes were $[\text{ML}_2]$ and $[\text{ML}_3]$, based on the elemental analysis, chemical methods and molar conductance results. The coordinational structure, property and electrochemical behaviour of the complexes were studied by IR, UV-visible, ¹H NMR, ¹³C NMR, TG-DTA, and polarography. The results show that the ligand in a keto-form structure is changed into an enol form structure after coordination and bonded to the central ions by the O atom of the carbonyl group and enolic hydroxyl group; polarographic analysis illustrated that the complex of Pb(II) has a coordination adsorption wave at -0.50 V and the electrode reaction is a reversible two-electron reduction process.

Keywords diphenylfuroylpyrazolone, complex, synthesis, electrochemistry