

咪喃甲酰基吡唑啉酮双席夫碱配合物的合成及其生物活性

李锦州* 于文锦

杜晓燕

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

(哈尔滨医科大学公共卫生学院 哈尔滨)

关键词 酰基吡唑啉酮, 双席夫碱, 配合物, 合成, 生物活性

由于酰基吡唑啉酮配合物可提供萃取过程结构信息, 具有抗菌、抗病毒活性, 并可作为激光工作物质和核磁位移试剂^[1]. 我们曾报道杂环酰基吡唑啉酮配合物的研究^[2], 但关于咪喃甲酰基吡唑啉酮双席夫碱配合物的研究尚未见报道. 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和生物活性试剂, 我们在非水溶剂中, 用 N, N' -双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基) α -咪喃次甲基] 乙二亚胺 (HPM α FP)_{2en} (简称 L) 与过渡金属离子反应, 合成了 5 种 M (PM α FP)_{2en} 型双席夫碱配合物, 初步研究了配合物的结构和抗菌活性.

(HPM α FP)_{2en} 按文献^[3]合成, 元素分析按化学式 C₃₂H₂₈N₆O₄ 计算, 测定值(计算值) %: C 68.42(68.55), H 5.02(5.04), N 14.68(14.91). mp 183.5 ~ 184 . 其它试剂均为分析纯.

Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪, 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, JEOL FX-90Q 型核磁共振仪, MF-2 型磁天平, DDS-11A 型电导率仪, X₄ 型熔点仪.

将 2 mmol(1.211 g) (HPM α FP)_{2en} 溶于 60 mL 热 DMSO, 2 mmol 金属乙酸盐溶于 40 mL 无水乙醇, 加热回流, 缓慢滴加金属离子溶液(Co²⁺ 在氮气保护下反应), 出现沉淀, 继续回流 1 h, 冷却后过滤, 用 1:1 无水乙醇和 DMSO 洗涤数次, 80 °C 减压干燥, 得有色固体. 结果与讨论

表 1 表明, 产物的组成为 M (PM α FP)_{2en} (M = Co, Ni, Cu, Pd, Pt). 在 18 °C, 1 × 10⁻³ mol/L DMF 溶液中配合物的摩尔电导 Λ_m 值在 2.1 ~ 4.3 S · cm² · mol⁻¹ 之间, 属于非电解质范围^[4]. 在空气中稳定, 易溶于氯仿、苯、DMF、丙酮, 微溶于 DMSO、乙醇, 难溶于水.

表 1 配合物的元素分析数据和其它物理数据

配合物	颜色	产率/%	mp/	元素分析(计算值)/%				Λ_m /S · cm ² · mol ⁻¹
				C	H	N	M	
CoL	橙黄	46	306 ~ 307	62.12(62.23)	4.14(4.25)	13.64(13.61)	9.41(9.54)	2.1
NiL	土绿	57	279 ~ 280	61.83(62.26)	4.12(4.25)	13.47(13.62)	9.36(9.51)	2.7
CuL	棕绿	48	296 ~ 297	61.61(61.77)	4.10(4.22)	13.39(13.51)	10.05(10.21)	3.6
PdL	黄	53	314 ~ 315	57.36(57.78)	4.01(3.95)	12.57(12.64)	15.73(16.00)	3.2
PtL	黄	44		50.73(50.99)	3.42(3.48)	11.06(11.15)	25.80(25.88)	4.3

表 2 列出了配体及各配合物的红外特征振动频率. 由数据可知, 配合物相互之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 3080 cm⁻¹ 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 $\nu_{O-H...N}$ ^[5], 该峰在配合物中消失, 且在 3100 cm⁻¹ 以上区域无 ν_{N-H} 吸收峰, 说明羟基已去质子化, $\nu_{C=N}$ 从 1627 cm⁻¹ 移至 1600 ~ 1595 cm⁻¹ 附近, 说明亚胺中氮原

子已参与配位^[6]. 游离配体吡唑啉酮环的伸缩振动 1580 cm^{-1} 移至 $1572\sim 1569\text{ cm}^{-1}$ 附近, 螯合环的 C—O 伸缩振动从 1366 cm^{-1} 移至 $1346\sim 1342\text{ cm}^{-1}$ 附近, 上述变化表明随着配位原子参与成键而影响了相关基团的键力常数, 致使振动频率变化. 另外形成配合物后, 于 $466\sim 458\text{ cm}^{-1}$ 和 $415\sim 407\text{ cm}^{-1}$ 处出现新吸收峰, 可分别指认为 $\nu_{\text{M}-\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{M}-\text{N}}$ ^[7].

表 2 配体及配合物的 IR 特征频率和 ¹H NMR 结果

化合物	IR, ν/cm^{-1}						¹ H NMR, δ			
	C=N	C=C	C—O	M—O	M—N	O—H...N	芳环质子	亚甲基质子	甲基质子	羟基质子
H ₂ L	1627	1580	1366			3097	8.40~7.50	3.54	2.08	11.10
CoL	1597	1566	1342	464	413		8.64~7.60	3.76	2.17	
NiL	1597	1572	1345	466	407		8.73~7.75	3.69	2.20	
CuL	1600	1571	1344	458	415		8.69~7.73	3.75	2.19	
PdL	1598	1569	1346	462	409		8.77~7.68	3.72	2.21	
PtL	1596	1567	1348	462	412		8.75~7.72	3.79	2.23	

电子光谱在 DMF 中测定, 数据列于表 3. 配体在紫外区 234、257、313 nm 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. 形成配合物后, 3 个峰均发生位移, 可能是亚胺基上的 N 与中心金属离子发生配位作用, 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. 配合物在 426~573 nm 区域出现强度较弱的吸收峰, 这是金属离子的 $d-d$ 跃迁吸收峰, 这些峰的出现表明配合物以平面构型存在^[8].

表 3 配体及配合物的电子光谱数据($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, lg ϵ) 和磁矩($T=298\text{ K}$)

化合物	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	$10^3 X_M$	$\mu_{\text{eff}}/\text{B. M}$
H ₂ L	234, 4.68	257, 4.78	313, 4.79			
CoL	223, 4.76	264, 4.39	327, 4.65	573, 2.11	1.78	2.06
NiL	220, 4.30	270, 4.41	326, 3.23	547, 2.07		
CuL	225, 4.41	250, 4.68	322, 4.34	553, 2.36	1.467	1.87
PdL	221, 4.42	269, 4.53	324, 4.37	425, 3.54		
PtL	226, 4.55	267, 4.26	321, 3.79	462, 3.22		

X_M : 摩尔磁化率 (emu/mol); B. M = $9.274 \times 10^{-24}\text{ J/T}$.

配合物的磁化率以 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Pascal 常数作为顺反磁性校正. 有效磁矩采用公式^[9] $\mu_{\text{eff}} = 2.828(X_M \cdot T)^{1/2}$ 计算, 结果见表 3. 表明 Cu() 和 Co() 的配合物是顺磁性的, 其它是反磁性的, 各配合物的中心离子均可能以 dsp^2 杂化^[10], 这与电子光谱结果相一致.

以氘代丙酮、 CDCl_3 为溶剂、TMS 为内标, 配体及配合物的 ¹H NMR 数据见表 2. 游离配体在 11.10 处出现烯醇氢键 O—H...N 质子信号, 形成配合物后消失, 并无次甲基信号, 表明配体以烯醇负离子与 M() 成键^[11]. 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差异有关. 在 ¹³C NMR 谱中(见表 4), C¹、C⁶、C⁸ 的化学位移在配合物中比配体中分别向低场移动 4.1、6.5、8.4, 其它 C 核未发生明显变化, 表明配合物是通过烯醇氧原子及亚胺氮原子和 Ni() 配位成键. C¹、C⁶、C⁸ 的电子密度降低, 化学位移移向低场^[12].

表 4 配体及 Ni 配合物的 ¹³C NMR 结果

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H ₂ L	39.1	141.4	112.5	105.3	151.3	157.4	109.3	175.7	146.4	122.6	123.8	127.4	139.1	14.8
NiL	43.2	141.6	112.8	105.7	152.3	163.9	110.6	184.1	146.8	122.3	124.3	128.1	139.9	15.2

表 5 为配体和部分配合物对 5 种菌株抗菌活性实验结果. 为了对照, 同法做了乙酸铜

(CuAc₂) 的抗菌活性, 所测数据均为菌株致死率. 杀菌剂用量为 50 mg/L. 抗菌实验采用离体的含毒介质法^[13]. 配体和乙酸铜对上述菌种有一定的抗菌活性, 形成配合物后抗菌作用明显增强(活性提高 30% ~ 80%).

表 5 配体及部分配合物的抗菌活性(致死率%)

化合物	金黄葡萄球菌	枯草杆菌	大肠杆菌	白菜软腐菌	菜豆晕疫菌
H ₂ L	32	26	27	35	41
CuAc ₂	27	23	18	33	32
CuL	46	38	41	53	59
NiL	43	41	46	62	57
PtL	48	47	38	49	54

参 考 文 献

- Okafor E C. *J Inorg Nucl Chem*, 1980; **42**(8): 1155
- 李锦州, 杜晓燕, 于文锦. 中国稀土学报, 1993; **11**(3): 264
- 李锦州, 安郁美, 于文锦. 化学试剂, 1996; **18**(6): 327
- Geary W J. *Coord Chem Rev*, 1971; **7**(1): 81
- Faniran J A, Patel K S. *J Inorg Nucl Chem*, 1974; **36**: 1547
- Ueno K, Martell A E. *J Phys Chem*, 1955; **59**(10): 998
- Mital S P, Singh R V. *Current Science*, 1980; **49**(4): 130
- Kwiatkowschi E, Kwiatkowschi M. *Inorg Chim Acta*, 1984; **82**(1): 101
- 游效曾. 结构分析导论. 北京: 科学出版社, 1980: 340
- Chem L S, Cumings S C. *Inorg Chem*, 1978; **17**(9): 2358
- Okafor E C. *Spectrochimica Acta*, 1981; **37**(A): 947
- Khoo L E, Smith F E. *Polyhedron*, 1982; **1**(2): 213
- 谢筱娟, 陈传峰, 谢庆兰等. 应用化学, 1992; **9**(6): 52

Synthesis, Characterization and Bioactivity of Bis-Schiff Base Complexes of Furoylpyrazolone

Li Jinzhou^{*}, Yu Wenjin

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

Du Xiaoyan

(Institute of Public Health, Harbin Medical University, Harbin)

Abstract Five novel bis-schiff base complexes M(PM α FP)₂en have been synthesized, where (HPM α FP)₂en = N, N'-bis[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-4-pyrazolinyl) α -furylmethylidene] ethylenediimine, M = Cu(), Ni(), Co(), Pd(), Pt(). They were characterized by elemental analysis, IR, UV-vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, magnetic moment and molar conductance measurements. The results showed that the complexes are all of quadracoordinate square-planar geometry. The antibacterial experiment indicated that they have high antibacterial activities against *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, *E. carotovora* and *C. flaccumfaciens*.

Keywords acylpyrazolone, bis-schiff base, complex, synthesis, bioactivity