

噻吩甲酰基吡唑啉酮缩乙二胺稀土配合物的 合成、表征及生物活性

李锦州* 于文锦 李 刚

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

摘 要 合成了 11 种稀土元素与 N,N' -双[(1-苯基-3-甲基-5-羟-吡唑啉基-4)-2-噻吩次甲基]乙二胺 $[(\text{HPMTHP})_2\text{en}]$ 的新配合物. 元素分析及摩尔电导值表明配合物的组成为 $[\text{RE}(\text{HPMTHP})_2\text{en}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$. 其中 RE 为 La Pr Nd Sm Eu Tb Dy Ho Er Yb Y. 运用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和荧光光谱对配合物进行了表征. 抗菌实验表明配合物具有较强的抑菌活性.

关键词 酰基吡唑啉酮, 双席夫碱, 稀土配合物, 合成, 生物活性

中图分类号: O614.3

酰基吡唑啉酮缩乙二胺是新型双席夫碱试剂,具有一定的抗菌、抗病毒生物活性和较强的萃取分离金属离子的作用^[1]. 最近我们研究了该类试剂与过渡金属的配合物,发现配位后抑菌活性明显增强^[2,3]. 但该类试剂与稀土的配合物研究较少. 本文合成了 11 种未见报道的稀土元素与 N,N' -双[(1-苯基-3-甲基-5-羟-吡唑啉基-4)-2-噻吩次甲基]乙二胺(简称 L)的配合物,研究了配合物的结构和抑菌活性.

1 实验部分

配体 L 按文献[3]合成,其元素分析结果与按化学式 $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2$ 的计算值相符,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). mp 192~193℃. 稀土硝酸盐由纯度大于 99.9% 的稀土氧化物制备. 其它试剂均为分析纯.

Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪,稀土含量用 EDTA 法测定, S 含量用氧瓶燃烧法测定, 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(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(氯仿为溶剂,浓度为 10^{-4} mol/L), DDS-12 型电导率仪.

配合物的合成:将 2.0 mmol(1.186 g) L 溶于 60 mL DM SO 中,2.0 mmol 稀土硝酸盐溶于 50 mL 无水乙醇中,加热回流席夫碱配体,缓慢滴加 RE^3+ 溶液,回流 50 min,得浅黄色溶液,冷却至室温,有沉淀析出,过滤后用 1:1 无水乙醇和 DM SO 的混合溶液洗涤沉淀数次,70℃ 减压干燥,得淡黄色粉状固体,产率(以 RE% 计)大于 63%.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和一般性质

元素分析结果表明,所合成的配合物组成符合 $[\text{RE}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ 的化学式(表 1). 在 20℃, 10^{-3} mol/L DMF 溶液中,配合物摩尔电导值在 77~89 $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ 之间,均属双离

子体系^[4]. 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.

Tab. 1 Elemental analysis and molar conductance of complexes

Complex	Elemental analysis, found(calc.)%				RE	Δ_M /(S° cm ² ° mol ⁻¹)
	C	H	N	S		
[La L(NO ₃) ₂] NO ₃	41. 69(41. 88)	3. 16(3. 19)	13. 51(13. 74)	6. 87(6. 99)	14. 93(15. 14)	77
[Pr L(NO ₃) ₂] NO ₃	41. 74(41. 79)	3. 05(3. 07)	13. 60(13. 71)	6. 88(6. 97)	15. 21(15. 32)	82
[Nd L(NO ₃) ₂] NO ₃	41. 43(41. 64)	3. 05(3. 06)	13. 62(13. 66)	6. 90(6. 95)	15. 47(15. 62)	85
[Sm L(NO ₃) ₂] NO ₃	41. 18(41. 36)	3. 02(3. 04)	13. 39(13. 57)	6. 81(6. 90)	15. 86(16. 19)	78
[Eu L(NO ₃) ₂] NO ₃	41. 15(41. 29)	3. 03(3. 04)	13. 43(13. 55)	6. 83(6. 89)	16. 15(16. 33)	83
[Tb L(NO ₃) ₂] NO ₃	40. 66(40. 98)	3. 02(3. 02)	13. 37(13. 45)	6. 84(6. 84)	16. 63(16. 95)	89
[Dy L(NO ₃) ₂] NO ₃	40. 72(40. 83)	2. 99(3. 00)	13. 13(13. 39)	6. 74(6. 81)	17. 08(17. 26)	80
[Ho L(NO ₃) ₂] NO ₃	40. 59(40. 72)	2. 98(3. 00)	13. 25(13. 36)	6. 72(6. 80)	17. 19(17. 47)	87
[Er L(NO ₃) ₂] NO ₃	40. 50(40. 62)	2. 97(2. 99)	13. 18(13. 33)	6. 69(6. 78)	17. 37(17. 68)	82
[Yb L(NO ₃) ₂] NO ₃	40. 25(40. 38)	2. 96(2. 97)	13. 17(13. 25)	6. 71(6. 74)	17. 95(18. 18)	79
[YL(NO ₃) ₂] NO ₃	44. 02(44. 29)	3. 24(3. 26)	14. 47(14. 53)	7. 23(7. 39)	10. 14(10. 25)	84

2. 2 样品的表征

由表 2 数据可知,各配合物红外光谱图相似,各峰差异很小,说明配合物在结构上的相似性. 但与配体 L 吸收峰有明显差别. 原配体在 3091 cm⁻¹ 出现属于酰基吡唑啉酮的烯醇式羟基与亚胺氮原子氢键的 ν_{O-H-N} 吸收峰,该峰在配合物中红移至 3070~ 3066 cm⁻¹ 附近,且 3100 cm⁻¹ 以上区域无 ν_{N-H} 吸收峰,说明羟基未以去质子形式与稀土配位^[5]. 游离配体的 $\nu_{C=N}$ 从 1632 cm⁻¹ 移至 1605~ 1597 cm⁻¹ 附近,说明亚胺中 N 原子已参与配位^[6]. 自由配体吡唑啉酮环的伸缩振动 $\nu_{C=C}$ 从 1512 cm⁻¹ 移至 1496~ 1488 cm⁻¹ 附近,螯合环的 C—O 伸缩振动从 1363 cm⁻¹ 移至 1344~ 1339 cm⁻¹ 附近. 这些变化表明配位原子的成键作用影响了相关基团的键力常数,致使振动频率变化. 此外,形成配合物后,414~ 407 cm⁻¹、373~ 364 cm⁻¹ 附近出现新峰,可指认为 $\nu_{RE-O} \nu_{RE-N}$ ^[7],这些结果表明 L 中的烯醇 O 和亚胺基 N 参与了对稀土离子的配位. 同时在配合物的红外光谱中 1386 cm⁻¹ 附近出现游离 NO₃⁻ 的强吸收峰和 1488 1313 cm⁻¹ 附近的双齿 NO₃⁻ 的特征吸收 ($\Delta\nu= 175$ cm⁻¹),说明配合物内界的 NO₃⁻ 以双齿形式与中心离子配位^[8].

Tab. 2 Major IR frequencies of ligand and complexes(cm⁻¹)

Compound	C=N	C=C	C—O	M—O	M—N	O—H···N	N—O(NO ₃)
L	1632	1512	1363			3091	
[La L(NO ₃) ₂] NO ₃	1605	1496	1340	413	368	3068	1488, 1313, 1386
[Pr L(NO ₃) ₂] NO ₃	1603	1493	1342	415	371	3070	1486, 1312, 1384
[Nd L(NO ₃) ₂] NO ₃	1602	1491	1339	411	373	3067	1489, 1312, 1385
[Sm L(NO ₃) ₂] NO ₃	1504	1495	1344	414	369	3065	1487, 1314, 1387
[Eu L(NO ₃) ₂] NO ₃	1598	1490	1339	408	367	3066	1486, 1311, 1384
[Tb L(NO ₃) ₂] NO ₃	1599	1488	1343	412	369	3070	1488, 1312, 1385
[Dy L(NO ₃) ₂] NO ₃	1603	1487	1341	408	373	3069	1490, 1314, 1387
[Ho L(NO ₃) ₂] NO ₃	1601	1490	1344	410	367	3068	1489, 1313, 1386
[Er L(NO ₃) ₂] NO ₃	1598	1495	1340	408	369	3067	1487, 1311, 1384
[Yb L(NO ₃) ₂] NO ₃	1604	1493	1339	407	370	3069	1489, 1315, 1388
[YL(NO ₃) ₂] NO ₃	1597	1488	1342	414	368	3066	1490, 1313, 1386

配体 L 和配合物的电子光谱数据列于表 3. 配体在紫外区 232 256 315 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. 所有配合物基本体现出配体的吸收,在上述区域出现 3 组位移的吸收峰,可能与配体亚胺基上的 N 与稀土离子发

生配位作用有关. 在可见光区观察到在 573 582 nm($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$) 455 nm($^5I_8 \rightarrow ^5G_6$)^[9]处 Nd Ho 配合物的超灵敏跃迁吸收,其吸收峰较弱.

Tab. 3 UV and fluorescence spectra of ligand and some complexes

Compound	UV spectra /nm, lg X				Fluorescence spectra		
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I_{re}	Assignment
L	232, 4. 37	256, 4. 48	315, 4. 63	251	242	0. 13	
[LaL(NO ₃) ₂]NO ₃	221, 4. 28	267, 4. 31	324, 3. 60	321	473 [*]	0. 16	
[SmL(NO ₃) ₂]NO ₃	224, 4. 19	270, 4. 46	323, 4. 36	352	647	1. 00	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$
[EuL(NO ₃) ₂]NO ₃	225, 4. 28	266, 4. 69	321, 4. 27	328	614	0. 86	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
[TbL(NO ₃) ₂]NO ₃	222, 4. 63	267, 4. 46	326, 4. 34	315	546	2. 37	$^5D_4 \rightarrow ^2F_5$
[DyL(NO ₃) ₂]NO ₃	220, 4. 48	265, 4. 38	325, 4. 43	303	575	0. 59	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$
[YbL(NO ₃) ₂]NO ₃	224, 4. 32	269, 4. 25	327, 4. 39				

* Width peak.

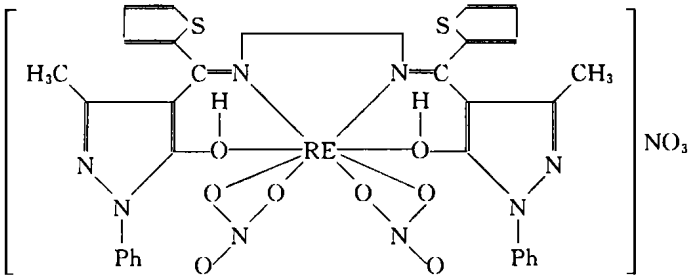
由配合物的荧光光谱可知, Pr Nd Ho Er Yb配合物无荧光, La Y配合物为宽荧光峰, Sm Eu Tb Dy配合物呈带状多峰光谱,其最佳激发波长(λ_{ex})和最大发射峰(λ_{em})数据列于表 3. 结果表明配合物的荧光主要来自中心离子 RE^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 发光. 这可能与稀土离子产生荧光的 4f 电子受 5s5p 电子屏蔽,其峰位受外界影响较小有关. 配合物荧光的相对强度为: $I_{Tb} > I_{Sm} > I_{Eu} > I_{Dy}$.

配体及 La^{3+} 、 Y^{3+} 配合物的 1H NMR和 ^{13}C NMR数据列于表 4. 游离配体的烯醇质子化学位移为 11. 03,形成配合物后向低场位移,这是由于此羟基氧原子同荷正电的稀土离子作用,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,可能因为配体配位前后的化学环境变化所致. 在 ^{13}C NMR谱中,烯醇羟基 C 亚胺基 C和乙二胺亚甲基 C核的 W值在配合物中比在配体中分别向低场移动约 6. 7 7. 5 5. 7,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+} 配位成键,使上述 C核的电子云密度降低,化学位移向低场^[10].

Tab. 4 Major 1H NMR and ^{13}C NMR chemical shifts of ligand and some complexes

Compound	1H NMR,W				^{13}C NMR,W		
	O—H	Ar—H	CH ₂	CH ₃	G—OH	C=N	CH ₂
L	11. 03	8. 43~ 6. 53	3. 52	2. 06	175. 4	156. 8	38. 6
[LaL(NO ₃) ₂]NO ₃	11. 43	8. 75~ 6. 78	3. 76	2. 18	181. 8	163. 6	44. 1
[YL(NO ₃) ₂]NO ₃	11. 32	8. 84~ 6. 72	3. 73	2. 25	182. 4	165. 7	44. 5

综上所述,配合物的结构可示意如下:



配体及代表轻、中、重稀土的 3种配合物的抑菌活性实验结果列于表 5. 为了比较,同时测定了 $Pr(NO_3)_3$ 的抑菌活性. 杀菌剂用量为 50 mg /L. 抑菌实验采用离体的含毒介质法^[11]. 从表 5数据可见,配合物抑菌作用明显高于配体和相应稀土硝酸盐(活性提高 39%~ 82%),说明配位后稀土离子能增强配体的抑菌活性.

Tab. 5 Antibacterial activity of ligand and some complexes(lethal rate) %

Compound	S. Aureus	B. Subtilis	E. Coli	E. Crotovo ra	C. Flaccum faciens
L	29	31	26	37	46
Pr(NO ₃) ₃	22	18	16	28	27
[PrL(NO ₃) ₂]NO ₃	53	45	42	56	57
[TbL(NO ₃) ₂]NO ₃	49	43	45	63	64
[YbL(NO ₃) ₂]NO ₃	51	39	39	55	59

参 考 文 献

1 李锦州 (LI Jin-Zhou),安郁美 (AN Yu-Mei),于文锦 (YU Wen-Jin), *et al.* 化学试剂 (*Huaxue Shiji*), 1996, **18**(6): 327

2 李锦州 (LI Jin-Zhou),于文锦 (YU Wen-Jin),杜晓燕 (DU Xiao-Yan). 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), 1997, **14**(6): 98

3 于文锦 (YU Wen-Jin),李锦州 (LI Jin-Zhou),李刚 (LI Gang). 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), 1999, **15**(5): 657

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** 998

7 Mital S P, Singh R V, Tandon J P. *Current Science*, 1980, **49**(4): 130

8 Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986

9 钱博 (QIAN Bo),赵忠顺 (ZHAO Zhong-Shun),张进胜 (ZHANG Jin-Sheng), *et al.* 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 1986, **7**: 770

10 Khoo L E, Smith F E. *Polyhedron*, 1982, **1**(2): 213

11 谢筱娟 (XIE Xiao-Juan),陈传峰 (CHEN Chuan-Feng),谢庆兰 (XIE Qing-Lan), *et al.* 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), 1992, **9**(6): 52

Synthesis, Characterization and Bioactivity of Rare Earth Complexes with Bis-Schiff Base from Thenoylpyrazolone

LI Jin-Zhou^{*}, YU Wen-Jin, LI Gang
(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

Abstract Eleven rare earth complexes with bis-schiff base ligand(L) derived from *N,N'*-bis [(1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-pyrazoliny1-4) 2-thenoylmethyldiyne] ethylenediimine have been synthesized. The general formula of the complexes was characterized to be [REL(NO₃)₂] NO₃, (RE= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y) by IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR and fluorescence spectroscopy measurements. The antibacterial tests indicated they have high antibacterial activities against *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, *E. carotovora* and *C. flaccumfaciens*.

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