

文章编号: 0253-9950(2000)01-0019-05

# 咪喃甲酰基吡唑啉酮双席夫碱与 铀( )、钍( )配合物的合成、表征及生物活性

李锦州, 李 刚, 于文锦

(哈尔滨师范大学 化学系, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:**合成了 U( ) 和 Th( ) 与双席夫碱 N,N-双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基)-咪喃次甲基]乙二胺 (HPM FP)<sub>2</sub>en 形成的新配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、摩尔电导率等方法测试, 确定其组成为: [UO<sub>2</sub>(PM FP)<sub>2</sub>en]、[Th(PM FP)<sub>2</sub>en(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>。并对新配合物的结构与性质进行了表征。抗菌实验表明, 配合物具有一定的生物活性。

**关键词:** 硝酸铀酰; 硝酸钍; 咪喃甲酰基吡唑啉酮; 双席夫碱; 配合物

**中图分类号:** O614.62; O614.42 **文献标识码:** A

酰基吡唑啉酮是 双酮类螯合萃取剂, 广泛用于稀有金属的分离和分析, 其金属配合物可作为核磁位移试剂和激光工作物质而引起重视<sup>[1]</sup>。由于这类试剂具有活泼的羰基官能团, 可与有机胺缩合成亚胺席夫碱化合物, 使其含有多个 C=O、C=N 基团而增强螯合萃取能力, 有望成为稀土、铜系元素的新型萃取剂。同时, 亚胺基的存在将会拓宽其在生物领域中的应用。文献[2, 3]报道了酰基吡唑啉酮双席夫碱及其过渡金属配合物的研究, 发现它们具有较强的抗菌生物活性, 但有关铜系金属配合物的研究尚未见报道。在上述工作的基础上, 本文用双席夫碱 (HPM FP)<sub>2</sub>en 与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Th<sup>4+</sup> 反应, 合成两种新配合物, 并对其配位结构、性质和生物活性进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(HPM FP)<sub>2</sub>en 按文献[4]合成。其元素分析结果与按化学式 C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 的计算相符。测定值(计算值)/%: C, 68.52(68.55); H, 5.02(5.04); N, 14.68(14.91)。熔点为 183.5 ~ 184 。UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 及其它试剂均为分析纯。

收稿日期: 1999-07-19; 修订日期: 1999-10-29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B9803)

作者简介: 李锦州(1954-), 男, 江苏建湖人, 教授, 无机化学专业

Perkin Elmer 2400 型元素分析仪, 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, N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂; JEOL FX-90Q 型核磁共振仪, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标; DDS-12 型电导率仪。

## 1.2 配合物的合成

将 2.0 mmol (1.211 g) (HPM FP)<sub>2en</sub> 溶于 60 mL 二甲亚砜 (DMSO) 中, 2.0 mmol 硝酸铀酰或硝酸钍溶于 50 mL 无水乙醇中。加热回流席夫碱配体, 缓慢滴加金属离子溶液, 回流 2 h, 有沉淀析出, 继续回流 1 h, 冷却至室温, 过滤后, 用 1:1 无水乙醇和 DMSO 溶液洗涤沉淀数次, 70 °C 减压干燥, 得有色固体。

## 2 结果和讨论

### 2.1 配合物的组成及一般性质

用分光光度法测定配合物中  $\text{UO}_2^{2+}$  含量; EDTA 滴定法测定  $\text{Th}^{4+}$  含量; C、H、N 含量用元素分析仪测定。元素分析结果及推定组成列入表 1。在 20 °C、1 mmol/L DMF 溶液中, 配合物的摩尔电导率表明:  $[\text{UO}_2(\text{PM FP})_{2en}]$  为非电解质,  $[\text{Th}(\text{PM FP})_{2en}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  为 1:1 型电解质<sup>[5]</sup>。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率

Table 1 Elemental analysis data and molar conductance of complexes

配合物 (complexes)	颜色 (colour)	Y/ %	w (M) / %				m/ (S cm <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> )
			C	H	N	M	
[UO <sub>2</sub> (PM FP) <sub>2en</sub> ]	橙红	53	46.15	3.16	10.03	28.46	16
	(orange red)		(46.38)	(3.17)	(10.15)	(28.72)	
[Th(PM FP) <sub>2en</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	棕色	47	41.87	2.84	12.18	25.09	78
	(brown)		(42.02)	(2.87)	(12.25)	(25.36)	

注 (note): 括弧内为计算值 (data in parenthesis are the calculated values)

### 2.2 红外光谱

表 2 列出了配位体及配合物的红外特征振动频率。由表 2 可知, 配合物与配位体吸收峰有明显差别。原配位体在 3097 cm<sup>-1</sup> 处出现属于吡唑啉酮的烯醇式羟基与亚胺基氮原子氢键的 (O—H·····N)<sup>[6]</sup>, 该峰在配合物中消失, 且在 3100 cm<sup>-1</sup> 以上区域无 (N—H) 吸收峰, 说明羟基已去质子化。游离配位体 (C=N) 从 1627 cm<sup>-1</sup> 移至 1597、1590 cm<sup>-1</sup>, 说明亚胺中氮原子已参与配位<sup>[7]</sup>, 吡唑啉酮环的 (C=C) 从 1580 cm<sup>-1</sup> 移至 1566、1561 cm<sup>-1</sup>, 螯合环的 C—O 伸缩振动从 1366 cm<sup>-1</sup> 移至 1345、1342 cm<sup>-1</sup>。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。此外配合物在 463、432 cm<sup>-1</sup> 测得新峰, 可指认为 (U—O), (Th—O)<sup>[8]</sup>。同时在钍配合物的红外光谱中 1388 cm<sup>-1</sup> 处出现游离 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的强吸收峰和 1486、1311 cm<sup>-1</sup> 的双齿 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的特征吸收 (ν<sub>2</sub> = 175 cm<sup>-1</sup>), 说明配合物内界的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以双齿形式与中心离子配位<sup>[8]</sup>。

表 2 配位体及配合物的特征红外光谱伸缩振动频率

化合物(compounds)	(C=N)	(C=C)	(C—O)	(M—O)	(O—H.....N)	(N—O(NO <sub>3</sub> ))
(HPM FP) <sub>2</sub> en	1627	1580	1366		3097	
[UO <sub>2</sub> (PM FP) <sub>2</sub> en]	1597	1561	1345	463		
[Th(PM FP) <sub>2</sub> en(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	1590	1566	1342	432		1486 1388 1311

### 2.3 紫外光谱

配合物在可见光区无吸收,这与 U( )和 Th( )的特殊电子组态([Rn]7s<sup>0</sup>6d<sup>0</sup>5f<sup>0</sup>)相一致。在紫外光区,配位体于 234、257、313 nm 处出现 3 组吸收峰,可分别指认为芳环、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。铀、钍配合物基本体现配位体的吸收,其吸收峰分别为:223、265、322 nm 和 226、269、327 nm。各峰位较配位体的均发生位移,可能与配位体亚胺上的 N 与金属离子发生配位作用,引起 C=N 键的极化,而影响了相关共轭分子轨道的能级状态有关。

### 2.4 核磁共振谱

配位体和配合物的 <sup>1</sup>H NMR 数据列入表 3。从表 3 可见,游离配位体的化学位移  $\delta$ ,在低场 11.10 处出现烯醇 O—H 质子信号,形成配合物后该信号消失,并无次甲基峰,表明配位体以烯醇负离子与金属离子成键。配合物中其它质子  $\delta$  略有变化,可能与配位体配位前后的化学环境差异有关。在 <sup>13</sup>C NMR 谱中(见表 3),烯醇羟基 C、亚胺基 C 和乙二胺亚甲基 C 核的配合物中比在配位体中分别向低场移动大约 6.5、7、5.5,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与中心离子配位成键,使上述 C 核的电子密度降低,化学位移移向低场<sup>[9]</sup>。

表 3 配位体及配合物的 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 数据

化合物 (compounds)	<sup>1</sup> H NMR				<sup>13</sup> C NMR		
	Ar—H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	O—H	C—OH	C=N	CH <sub>2</sub>
(HPM FP) <sub>2</sub> en	8.40 ~ 6.50	3.54	2.08	11.10	175.7	157.4	39.1
[UO <sub>2</sub> (PM FP) <sub>2</sub> en]	8.68 ~ 6.76	3.81	2.21		182.2	167.6	44.5
[Th(PM FP) <sub>2</sub> en(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	8.75 ~ 6.71	3.74	2.23		182.0	165.3	44.8

综合上述实验结果,推测配合物的可能结构示于图 1。从(b)结构看钍配合物呈 6 配位,未达到 Th<sup>4+</sup> 通常的 8 配位,可能由于双席夫碱空间位阻较大,影响了外界的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进入配合物内界配位。

### 2.5 抗菌生物活性

配位体及配合物的抗菌活性实验结果列入表 4。为了对照,也同法做了 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的抗菌活性。所测数据均为菌株致死率,杀菌实验采用离体的含毒介质法<sup>[10]</sup>。从表 4 中的数据来看,配位体和 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对实验菌株都有一定的抗菌活性,形成配合物后,抗菌作用增强(活

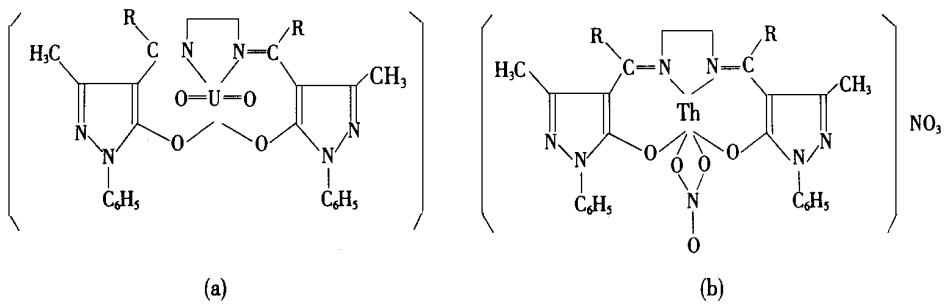
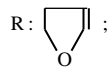


图 1 配合物的结构

Fig. 1 Structures of the complexes



(a) —[UO<sub>2</sub>(PM FP)<sub>2</sub>en]; (b) —[Th(PM FP)<sub>2</sub>en(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>

性提高 30% ~ 70%), 说明铀系金属离子对配位体的生物活性起到一定的促进作用。

表 4 配位体及配合物的抗菌活性

Table 4 Antibacterial activity of ligand and some complexes

化合物 (compounds)	致死率(lethal rate) / %				
	金黄葡萄球菌 (S. aureus)	枯草杆菌 (B. subtilis)	大肠杆菌 (E. coli)	白菜软腐病菌 (E. carotovora)	菜豆鞣疫菌 (C. flaccumfaciens)
(HPM FP) <sub>2</sub> en	32	26	27	35	41
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	21	16	27	29
[UO <sub>2</sub> (PM FP) <sub>2</sub> en]	52	46	44	58	57
[Th(PM FP) <sub>2</sub> en(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	49	40	47	51	53

## 参考文献:

- [1] Okafor EC. Synthesis of Some New Tris Rare Earth Chelates of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 and Their UV, IR and NMR Spectral Studies [J]. J Inorg Nucl Chem, 1980, 42(8):1155.
- [2] 李锦州, 于文锦, 杜晓燕. 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[J]. 应用化学, 1997, 14(6):98.
- [3] 于文锦, 李锦州, 李刚. 咪喃甲酰基吡唑啉酮缩乙二胺配合物的合成, 表征和生物活性[J]. 无机化学学报, 1999, 15(5):657.
- [4] 李锦州, 安郁美, 于文锦, 等. 新席夫碱萃取剂 (HPM FP)<sub>2</sub>EN 的合成及其在反相纸色谱中应用的研究[J]. 化学试剂, 1996, 18(6):327.
- [5] Geary WJ. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds [J]. Coord Chem Rev, 1971, 7:81.
- [6] Faniran JA, Patel KS. Low-frequency Infrared Spectra of Crystalline Copper ( ) Acetate and Its Chloro Derivatives [J]. J Inorg Nucl Chem, 1974, 36:1547.
- [7] Ueno K, Martell AE. Infrared Study of Metal Chelates of Bisacetylaceton Ethylenediamine and Related Compounds [J]. J Phys Chem, 1955, 59:988.

- [8] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds[M]. 4th edn. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [9] Khoo L E, Smith F E. Tiroxygen Coordination in Dimethyltin Dichloride N-arylsalicylideneimine Complexes [J]. Polyhedron, 1982, 1 (2): 213.
- [10] 谢筱娟,陈传峰,谢庆兰,等. 含氮杂环三烷基锡衍生物的合成及其生物活性[J]. 应用化学, 1992, 9 (6): 52.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOACTIVITY OF U( ), Th( ) COMPLEXES WITH BIS-SCHIFF BASE FROM FUROYL PYRAZOLONE

LI Jin-zhou, LI Gang, YU Wen-jin

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

**Abstract:** Two novel complexes of uranyl nitrate and thorium nitrate with bis-Schiff base derived from N, N-bis[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-4-pyrazolinyl)-furylmethylidene] ethylenediimine ((HPMFP)<sub>2</sub>en) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and molar conductance. The general formula of complexes is confirmed to be [UO<sub>2</sub>(PMFP)<sub>2</sub>en] and [Th(PMFP)<sub>2</sub>en(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>. The antibacterial experiments indicate that they have high antibacterial activities against S. aureus, B. subtilis, E. coli, E. carotovora, C. flaccumfaciens.

**Key words:** uranyl nitrate; thorium nitrate; furoylpyrazolone; bis-Schiff base; complex

作者 读者 编辑

### 关于《核化学与放射化学》影响因子的报道

期刊论文被引用的数量反映了刊物在科技界的影响,也是评价期刊质量的最客观的重要指标之一。根据 1999 年中国科技信息研究所和万方数据(集团)公司出版的“中国科技期刊引证报告”,1998 年《核化学与放射化学》被引用 121 次,在 1286 种期刊中排行 430 名,影响因子为 0.264,排行 236 名,在核科学技术类中名列第一。这一成绩的取得应归功于广大作者、读者及审稿专家们对我刊的支持和关怀,也是编者辛勤耕耘的结果。

《核化学与放射化学》编辑部