

# 噻吩甲酰基吡唑啉酮缩 $\beta$ -丙氨酸配合物 的合成、表征及极谱行为\*

李锦州\*\*, 杨 昱, 张晓蕊, 俞志刚

(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 在非水溶剂中,  $\beta$ -丙氨酸与 1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 反应合成新型酰基吡唑啉酮席夫碱化合物 1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 缩  $\beta$ -丙氨酸(HL). 通过回流席夫碱和金属硝酸盐合成了  $\text{UO}_2(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{II})$  金属配合物. 在乙酸-乙酸钠( $\text{pH}=4.6$ )缓冲溶液、饱和甘汞电极体系中, 测量电位  $-1.24 \text{ V}$  处, 测得铜配合物的极谱波. 元素分析及摩尔电导值表明, 新配合物的组成为  $[\text{UO}_2\text{L}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CoL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{FeL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 运用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、热谱和磁矩对配合物进行了表征. 结果表明, 配合物的中心离子(除  $\text{UO}_2^{2+}$  以外)均为 6 配位. 铜配合物的  $\text{Cu}^{2+}$  还原产生峰电流, 其电极反应转移 1 个电子.

**关键词:** 噻吩甲酰基吡唑啉酮,  $\beta$ -丙氨酸, 配合物, 极谱

中图分类号: O614.33, O626.21 文献标识码: A

## Synthesis, Characterization and Polarographic Behaviour of Complexes of Thenoylpyrazolone- $\beta$ -alanine\*

Li Jinzhou\*\*, Yang Yu, Zhang Xiaorui, Yu Zhigang

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

**Abstract** A new acylpyrazolone Schiff base and its metal complexes were synthesized. The electrochemical behaviour of complexes was studied. In non-aqueous solvent, the new Schiff base 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone- $\beta$ -alanine (HL) was synthesized by the reaction of  $\beta$ -alanine with 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone and its complexes  $\text{UO}_2(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  and  $\text{Fe}(\text{II})$  were obtained from refluxing a solution of Schiff base and metal nitrate. The polarographic wave of  $\text{Cu}(\text{II})$  complex was determined at  $-1.24 \text{ V}$  (vs. SCE) in the medium of HAc-NaAc ( $\text{pH}=4.6$ ). On the basis of elemental analysis and molar conductance, the general formula of the complexes,  $[\text{UO}_2\text{L}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CoL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{FeL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , were given. They were characterized by IR, UV-visible,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, thermal analyses and magnetic moments. The results show that the metal ions except  $\text{UO}_2^{2+}$  exhibit six coordination in the complexes. The peak current is produced by the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  in the copper complex, and the number of electron transfer is 1 at electrode reaction.

**Keywords** Thenoylpyrazolone,  $\beta$ -alanine, Complex, Polarography

\* Project supported by the key scientific research foundation of Chinese education ministry, the nature science foundation of Heilongjiang province (B01-06) and the backbone teacher innovation program foundation of university in Heilongjiang province.

\*\* Corresponding author, E-mail: lijinzhou20@163.com Received 14 July 2003; in final form 16 December 2003.

## 1 引言

酰基吡唑啉酮缩有机胺是新型席夫碱试剂,对金属离子具有较好的萃取性能,并表现出一定的抗菌、抗病毒生物活性<sup>[1]</sup>. 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. 我们曾研究该类试剂的金属配合物<sup>[2,3]</sup>,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. 但有关缩氨基酸席夫碱配合物的研究较少,引入氨基酸会进一步拓宽酰基吡唑啉酮类配合物的研究领域. 本工作合成了未见报道的 1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 缩  $\beta$ -丙氨酸及其 4 种过渡金属配合物. 研究了配合物的配位结构,一般性质和电化学行为.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 按文献<sup>[1]</sup>合成. 熔点 148~149°C.  $\beta$ -丙氨酸为生化试剂,上海试剂三厂生产;金属硝酸盐及其他试剂均为分析纯.

Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪.  $\text{UO}_2^{2+}$  含量用分光光度法测定,其余金属离子含量用 EDTA 容量法测定. Bruker Equinox 55 型傅里叶红外光谱仪 (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 DMSO 为溶剂, TMS 为内标). MF-2 型磁天平 (以  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  和 Pascal's 常数作为顺反磁校正). DDS-12 型电导率仪. X-4 型显微熔点测定仪. 辰华 CHI-650A 电化学分析仪. ZRY-1P 型差热-热重分

析仪,空气气氛,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为参比物, 20°C/min 升温.

### 2.2 1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 缩 $\beta$ -丙氨酸的合成

称取 0.3562 g  $\beta$ -丙氨酸和 1.137 g 1-苯基-3-甲基-4-(2-噻吩甲酰基)吡唑啉酮-5 (HPMTP) 分别溶于 20 mL 热异丙醇中,回流  $\beta$ -丙氨酸溶液 5 min,加入 HPMTP 溶液,继续搅拌回流 16 h. 冷却后析出沉淀,过滤,异丙醇洗涤,产品在异丙醇-氯仿中重结晶,60°C 减压干燥得黄褐色晶体 0.981 g,产率为 69%. 熔点 186~187°C. 元素分析  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  测定值(计算值)%: C 60.64(60.82), H 4.78(4.83), N 11.75(11.82).

### 2.3 配合物的合成

将 0.7109 g (2.0 mmol) HL 溶于 15 mL 异丙醇中,1.0 mmol 金属硝酸盐溶于 10 mL 异丙醇中. 加热回流配体,缓慢滴加金属离子溶液 ( $\text{Co}^{2+}$  在  $\text{N}_2$  保护下反应)后,继续回流 5 h,得有色溶液,冷却至室温,放置有沉淀析出,过滤,用少量异丙醇洗涤沉淀数次,减压干燥得有色粉状固体. 产率为 48%~57%.

## 3 结果与讨论

### 3.1 配合物的组成及一般性质

表 1 元素分析结果表明,所合成的配合物组成符合  $[\text{UO}_2\text{L}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{CuL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{CoL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{FeL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的化学式. 在 20°C、1 mmol/L DMF 溶液中,测得配合物的摩尔电导值(见表 1)在 15.1~28.4  $\text{Scm}^2/\text{mol}$ ,均属非离子体系<sup>[4]</sup>. 配合物在空气中稳定,易溶于氯仿、DMF、DMSO,微溶于苯、乙腈、丙酮、乙醇等,难溶于水、乙醚、石油醚.

表 1 配合物的元素分析数据和摩尔电导

Table 1 Element analysis data and molar conductance of the complexes

Complex	Colour	Elemental analysis, found(calc.)%				$\Delta_M/(\text{Scm}^2/\text{mol})$
		C	H	N	M	
$[\text{UO}_2\text{L}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Orange	43.14(43.37)	3.41(3.44)	8.32(8.43)	24.03(23.87)	20.6
$[\text{CuL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pale green	54.49(54.70)	4.51(4.60)	10.47(10.63)	7.86(8.04)	15.1
$[\text{CoL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Drab	53.62(53.78)	4.53(4.52)	10.56(10.46)	7.15(7.33)	17.3
$[\text{FeL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Brown	53.76(53.99)	4.46(4.54)	10.32(10.50)	6.73(6.97)	28.4

### 3.2 红外光谱

由表 2 可见,配体与配合物的红外光谱特征伸

缩振动频率存在明显差别. 原配体在  $3095\text{ cm}^{-1}$  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  $\nu_{\text{O-H}\cdots\text{N}}$ , 该峰在配合物中红移大约  $30\text{ cm}^{-1}$ , 可以认为配体的烯醇式羟基以未去质子形式与金属离子配位<sup>[5]</sup>. 游离配体的  $\nu_{\text{C=N}}$  从  $1626\text{ cm}^{-1}$  移至配合物的  $1613\sim 1608\text{ cm}^{-1}$  附近, 说明亚胺中氮原子已参与配位<sup>[6]</sup>. 配体中氨基酸羧基的  $\nu_{\text{C=O}}$  带 ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) 形成配合物后均消失, 表明亦已转变为羧酸根同中心离子成键. 配合物在  $1599\sim 1594$  和  $1386\sim 1378\text{ cm}^{-1}$  可分别观察到  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  和  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$

带, 根据其差值接近  $220\text{ cm}^{-1}$  判断羧基以单齿形式配位<sup>[7]</sup>. 自由配体吡唑啉酮环的  $\nu_{\text{C=C}}$  从  $1493\text{ cm}^{-1}$  移至  $1519\sim 1507\text{ cm}^{-1}$ , 螯合环的 C—O 伸缩振动从  $1365\text{ cm}^{-1}$  移至  $1342\sim 1338\text{ cm}^{-1}$ . 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力常数, 致使振动频率变化. 此外, 配合物图谱于  $494$  和  $421\text{ cm}^{-1}$  附近测得新峰, 可归属为  $\nu_{\text{M-N}}$  和  $\nu_{\text{M-O}}$  的吸收<sup>[8,9]</sup>.

表 2 配体和配合物的红外光谱特征吸收频率 ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )Table 2 Selected IR spectral data of ligand and its complexes ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )

Compound	$\nu_{\text{O-H}\cdots\text{N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
HL	3095	1626	1587	1493	1408	1365			1720
$[\text{UO}_2\text{L}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	3074	1613	1599	1507	1383	1342	496	419	—
$[\text{CuL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3063	1609	1597	1510	1386	1339	504	426	—
$[\text{CoL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3058	1610	1594	1514	1381	1340	482	417	—
$[\text{FeL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3067	1608	1596	1519	1378	1338	493	422	—

### 3.3 电子光谱和磁矩

配体和配合物的电子光谱(表 3)表明, 配体在紫外区的  $205$ 、 $259$ 、 $317\text{ nm}$  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. 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有关. Co(II) 配合物在  $657$ 、 $529\text{ nm}$  出现弱吸收峰, 可指认为  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 、 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  的电子跃迁,  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  吸收峰可能被掩盖<sup>[9]</sup>. 这些峰的出现表明该配合物为八面体结构.

表 3 配体及配合物的紫外光谱、磁矩和 TG-DTA 数据

Table 3 UV spectra, magnetic moments and thermal analyses data of ligand and its complexes

Compound	$\lambda_1/\text{nm}$	$\lambda_2/\text{nm}$	$\lambda_3/\text{nm}$	$X_m \times 10^3$	$\mu_{\text{eff}}/\text{B. M.}$	TG-DTA/ $^{\circ}\text{C}$	
HL	205, 4.53	259, 3.58	317, 3.20			186(mp)	210(exo.)
$[\text{UO}_2\text{L}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	207, 4.37	248, 3.86	325, 3.41			79(endo.)	268(exo.)
$[\text{CuL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	206, 4.40	262, 3.79	321, 2.94	1.45	1.86	91(endo.)	285(exo.)
$[\text{CoL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	208, 4.26	256, 3.45	315, 3.28	6.38	3.90	82(endo.)	247(exo.)
$[\text{FeL}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	207, 4.32	249, 3.63	319, 2.93	9.71	4.81	76(endo.)	214(exo.)

$X_m$ : Molar magnetic susceptibility (emu/mol).

配合物的有效磁矩按公式  $\mu_{\text{eff}} = 2.828(X_m T)^{1/2}$  计算 ( $T=298\text{ K}$ ). 测得铜、钴和铁配合物的  $\mu_{\text{eff}}$  分别为  $1.86$ 、 $3.90$ 、 $4.81\text{ B. M.}$ , 说明 Co(II) 和 Fe(II) 是高自旋  $d^7$  和  $d^6$  构型, 这些配合物的中心离子可能为  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化<sup>[9]</sup>, 这与电子光谱的结果相一致.

### 3.4 热分析

对配体及配合物进行了热重-差热分析(TG-

DTA). 配体在  $186^{\circ}\text{C}$  附近出现尖锐的熔融峰,  $200^{\circ}\text{C}$  以后开始放热分解. 配合物在  $76\sim 91^{\circ}\text{C}$  发生吸热分解并失重, 失重率计算均相当于失去水分子, 伴随弱的吸热效应, 认为配合物中所含水分子可能都是非配位水. 升温至  $214\sim 285^{\circ}\text{C}$ , 经过几次放热分解后体系恒重, 得到相应的金属氧化物产物. 热分解结果见表 3.

### 3.5 核磁共振谱

配体及铀配合物的  $^1\text{H}$  NMR 数据列于表 4. 配体中未观察到活泼羧基质子信号, 说明此质子在溶液中发生解离. 烯醇质子化学位移为 10.92, 形成配合物后该信号移向低场, 由于此羟基氧原子同荷正电的金属离子作用, 电子云密度降低, 产生去屏蔽效应. 不同亚甲基化学位移的差别与氮原子诱导作用有关, β-亚甲基靠近氮原子, 受到较强吸电子作用

影响, 其质子信号相对在低场. 形成配合物后该质子与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  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中 (见表 4), 羧基 C、烯醇羟基 C 和亚胺基 C 的  $\delta$  值在配合物中比在配体中分别向低场移动大约 4.8、5.8、5.1, 其它 C 核未发生明显变化, 表明配合物是通过羧基 O、烯醇 O 及亚胺 N 原子与金属离子成键, 使上述 C 核的电子密度降低, 化学位移移向低场<sup>[10]</sup>.

表 4 配体及配合物的  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 特征化学位移数据

Table 4 Selected  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts ( $\delta$ ) of free ligand and its complex

Compound	$^1\text{H}$ NMR				$^{13}\text{C}$ NMR					
	Ar-OH	Ar-H	β-CH <sub>2</sub>	α-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	COO <sup>-</sup>	C-OH	C=N	β-CH <sub>2</sub>
HL	10.92	8.27~6.83	3.65	2.46	1.94		177.3	167.9	156.5	52.6
[UO <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] $\cdot$ H <sub>2</sub> O	11.27	8.12~6.75	3.63	2.34	1.82	3.31	182.1	173.7	161.6	51.9

综上所述, 配合物可能的配位形式如图 1 所示.

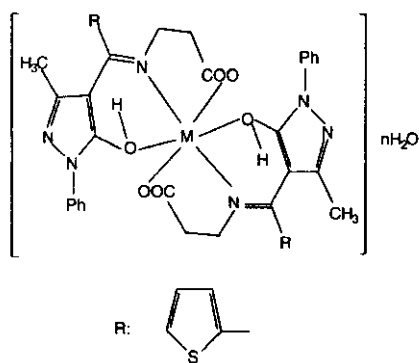


图 1 配合物的配位结构图

Fig. 1 The coordination structure of complexes

### 3.6 极谱

在水溶液中对铜配合物进行了测定. 饱和甘汞电极为参比电极, 自制大面积汞电极为工作电极, 铂电极为辅助电极.

准确移取适量铜配合物乙醇溶液于电解池, 加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 用二次去离子水稀释至  $10^{-5}$  mol/L (15.00 mL, pH = 4.6). 通高纯氮 3 min, 调节温度 25℃, 在 0.20 ~ -2.00 V 进行差分脉冲极谱扫描. 游离  $\text{Cu}^{2+}$ 、配体各有一还原波, 峰电位分别为 -0.20 和 -1.60 V. 配合物在图 2 中产生 2 个还原波, 峰电位为 -1.24 V ( $P_1$ )、-1.64 V ( $P_2$ ).  $P_1$  的峰电流随配合物浓度增加而增大, 峰位置基本不变 (见图 3), 说明此处吸附波为配合物的特征极谱波. 其半峰宽  $W_{1/2} = 98$  mV. 根据公

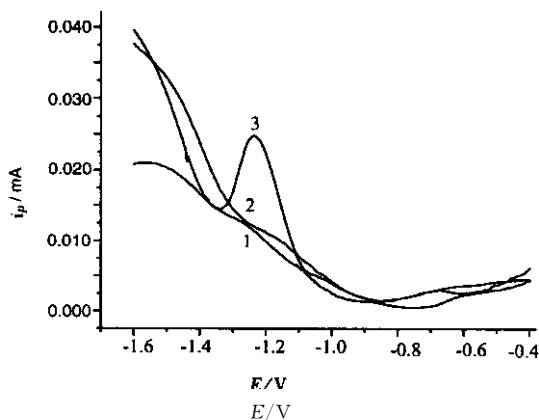


图 2  $\text{Cu}^{2+}$ 、配体及 Cu 配合物的差分脉冲极谱图

Fig. 2 DPV of  $\text{Cu}^{2+}$ , ligand and Cu complex

1.  $\text{Cu}^{2+}$ , 2. HL, 3.  $[\text{CuL}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

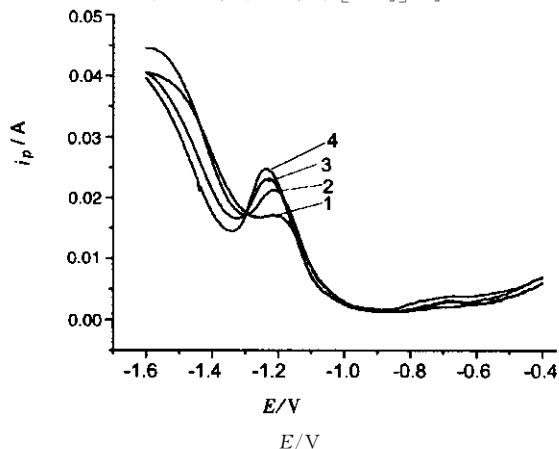


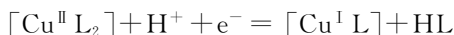
图 3 不同浓度 Cu 配合物的差分脉冲极谱图

Fig. 3 DPV of Cu complex in different concentrations

1. 3  $\mu\text{mol/L}$ , 2. 6  $\mu\text{mol/L}$ , 3. 10  $\mu\text{mol/L}$ , 4. 16  $\mu\text{mol/L}$ .

式<sup>[11-13]</sup>  $W_{1/2} = 1.52 \times 2.303RT/nF = 90.4/n$ , 则电极反应的电子转移数  $n = 90.4/98 = 0.92 \approx 1$ .

据此, 初步推测电极过程为:



### 参 考 文 献

- [1] Li Jinzhou, Li Gang, Yu Wenjin. *J. Rare. Earths*, 2000, **18**: 233
- [2] Li Jinzhou (李锦州), Yu Wenjin (于文锦), Jiang Li (蒋礼). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2001, **17**: 888
- [3] Li Jinzhou (李锦州), An Yumei (安郁美), Yu Wenjin (于文锦). *Spectrosc. Spectr. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2002, **22**: 938
- [4] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**: 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**: 988
- [7] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [8] Biradar N S, Locker A I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**: 1915
- [9] Figgis B N, Lewis J. *J. Pro. Inorg. Chem.*, 1964, **6**: 192
- [10] Khoo L E, Smith F E. *Polyhedron.*, 1982, **1**: 213
- [11] Gao Xiaoxia (高小霞). *Introduction to Electroanalysis Chemistry* (电分析化学导论), Beijing (北京): Scientific Press (科学出版社), 1986. 8
- [12] Chen Youcun (陈友存), Liu Guangxiang (刘光祥), Ren Xiaoming (任小明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 153
- [13] Sun Hongliang (孙洪良), Gong Yuqiou (龚钰秋). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 54