

2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成及其 荧光性质

刘巧茹^{1,2}, 韦传书¹, 李伟利^{1,2}, 曹可生^{1,2}

(1. 平顶山学院 化学与环境工程学院, 河南 平顶山 467036;

2. 平顶山学院 应用化学重点实验室, 河南 平顶山 467036)

摘 要:以水杨醛、邻香兰素为原料, 分别与2-氨基-4-甲基苯并噻唑发生缩合反应合成了相应的席夫碱, 使用红外光谱仪、核磁共振仪、元素分析仪对其结构进行了表征. 通过分子荧光光谱仪检测两种席夫碱, 得到荧光发射光谱数据. 对其与 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等10种金属离子作用时的荧光性质进行了研究. 荧光测试结果表明, 金属离子的加入对2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光发射波长影响不大, 但使席夫碱的荧光强度发生了不同程度的改变.

关键词:席夫碱; 2-氨基-4-甲基苯并噻唑; 合成; 荧光性质

中图分类号: O626.25

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2021)05-0034-04

0 引言

席夫碱类化合物因其分子结构所含亚氨基(—C=N—)中的氮原子存在孤对电子, 可以与金属离子作用形成配位化合物, 被广泛应用在配位化学领域, 多年来一直受到化学研究者的关注^[1]. 席夫碱不仅在配位化学、生物化学、分析化学、催化材料和光学等方面具有重要应用^[2-3], 在塑料、染料工业、磁性材料和液晶技术中也具有重要地位^[4-6]. 部分席夫碱具有抗癌、消炎、杀菌、抗氧化性等生物活性, 使其合成与应用在医药领域也备受重视^[7-8].

近年来, 荧光分子探针在环境监测、重金属离子分析、生物分析及药物检测方面的应用引起了较广泛的关注^[9-10]. 席夫碱分子中的碳氮双键在激发状态时易发生异构化而产生荧光, 当其与金属离子络合会使异构化受阻从而使荧光强度发生改变. 研究表明, 水杨醛席夫碱也具有光致变色、热致变色的特点^[11]. 因此, 研究新的席夫碱化合物的合成及荧光性质, 将为新的荧光分子探针研究提供理论基础. 本课题组对席夫碱的合成及其荧光性质已有涉猎^[12], 笔者在前期工作的基础上, 以含有噻唑环

的2-氨基-4-甲基苯并噻唑为原料合成了两种杂环席夫碱, 并对其荧光性质进行了分析, 旨在为其在光致、热致变色性能, 荧光分子探针等方面的进一步研究提供借鉴.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: TENSOR 37 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 摄谱范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$); TU-1810PC 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); AVANCE III 400 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Vario macro cube CHN-SO 元素分析仪(德国元素分析系统公司); F-7000 分子荧光光谱仪(日本日立高新技术公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司).

试剂: 2-氨基-4-甲基苯并噻唑; 水杨醛; 邻香兰素; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; AgNO_3 ; 甲醇; 乙腈等. 所用试剂均为分析纯. 超纯水为学院制水机自制.

收稿日期: 2021-06-23

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(17A150044)

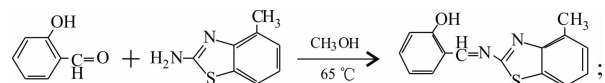
作者简介: 刘巧茹(1970—), 女, 河南省洛阳市人, 理学硕士, 平顶山学院化学与环境工程学院教授, 主要从事有机合成及其应用研究.

1.2 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成

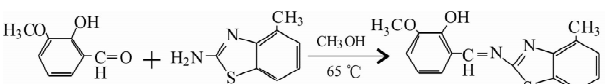
1.2.1 实验原理

醛和氨基化合物发生亲核加成-消除反应生成席夫碱. 其化学反应方程式如下:

1) 水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成:



2) 邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成:



1.2.2 实验过程

1) 水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成:

精密称取 0.6106 g (5 mmol) 水杨醛和 0.8112 g (5 mmol) 2-氨基-4-甲基苯并噻唑, 置于 100 mL 烧瓶中, 加入 30 mL 甲醇, 磁力搅拌下, 设置温度 65 °C, 加热回流反应 4 h, 得黄色溶液. 冷却后将反应混合物过滤、洗涤、干燥, 得黄色粉末状固体 1.023 g, 产率 76.3%. 熔点 (m. p.): 111.0 ~ 112.1 °C. IR (KBr 压片) ν/cm^{-1} : 3448.13, 3067.45, 2936.82, 1646.40, 1589.19, 1539.31, 1503.47, 1471.21, 1457.28, 1365.46, 1310.45, 1275.86, 1070.18, 871.35, 746.73. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.905 ~ 9.907 (m, 1H), 7.521 ~ 7.577 (m, 1H), 7.431 ~ 7.451 (m, 1H), 7.298 (s, 1H), 7.122 ~ 7.141 (m, 1H), 6.990 ~ 7.064 (m, 3H), 5.571 (s, 1H), 1.838 (s, 3H). 元素分析 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$ 实验值 (计算值)/%: C, 67.13 (67.14); H, 4.52 (4.51); N, 10.43 (10.44); O, 5.75 (5.76); S, 11.93 (11.95).

2) 邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成:

精密称取 0.7608 g (5 mmol) 水杨醛和 0.8112 g (5 mmol) 2-氨基-4-甲基苯并噻唑, 置于 100 mL 烧瓶中, 加入 30 mL 甲醇使其溶解, 在 65 °C 磁力搅拌条件下回流反应 4 h, 得橙色溶液. 冷却后经过滤、洗涤、干燥, 得橙色粉末状固体 1.143 g, 产率 76.6%. 熔点 (m. p.): 150.6 ~ 151.1 °C. IR (KBr 压片) ν/cm^{-1} : 3431.12, 3083.44, 3060.24,

2995.60, 2933.91, 1626.45, 1596.08, 1571.65, 1463.90, 1398.61, 1364.82, 1257.72, 1177.47, 1156.94, 1075.38, 947.75, 766.07, 729.96. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 12.528 (s, 1H), 9.300 (s, 1H), 7.671 (s, 1H), 7.275 ~ 7.292 (m, 2H), 7.161 ~ 7.181 (m, 1H), 7.066 ~ 7.069 (m, 1H), 6.953 (s, 1H), 3.955 (s, 3H), 2.749 (s, 3H). 元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 实验值 (计算值)/%: C, 64.40 (64.41); H, 4.71 (4.73); N, 10.38 (9.39); O, 10.71 (10.72); S, 10.74 (10.75).

1.3 席夫碱的荧光性质测定

精密称取一定质量的席夫碱, 采用逐级稀释法配制浓度为 1×10^{-5} mol/L 的乙腈溶液, 并用超纯水为溶剂, 分别配制浓度为 1×10^{-5} mol/L 的各种金属离子 (如 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+) 溶液.

首先通过紫外-可见光谱仪, 在 200 ~ 800 nm 波长范围进行扫描, 用乙腈为参比, 测得席夫碱的最大吸收波长. 然后采用荧光光谱仪, 移取一定量的席夫碱乙腈溶液于比色皿中, 在一定的激发波长下, 测定其荧光发射光谱. 再用移液枪加入金属离子储备液, 震荡使其混合均匀后, 分别测定席夫碱与不同金属作用后的荧光发射光谱.

2 结果与讨论

2.1 水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光性质分析

以乙腈做参比溶液, 通过双光束紫外-可见分光光度计检测, 得到水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的最大吸收波长为 219.5 nm. 以 219.5 nm 为激发波长, 测定席夫碱的荧光发射光谱, 再通过设定测得的最大荧光发射波长为发射波长反测激发光谱, 得到最佳激发波长为 287 nm. 选择 287 nm 作为水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的激发波长, 对此席夫碱 (L) 及其与不同金属作用后的荧光性质进行检测, 结果如图 1 所示.

由图 1 可知, 金属离子的加入对水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光发射波长影响不大, 但使席夫碱的荧光强度发生了不同程度的改变. 测得加入不同金属离子后的最大荧光强度由大到小的顺序为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ni}^{2+} >$

$L > Zn^{2+} > La^{3+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Cd^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Ni^{2+} 能够使水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光有不同程度的增强,而其他金属离子使水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光产生不同程度的减弱,其中 Cd^{2+} 使水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光强度增强达最大, Pb^{2+} 使水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光强度减弱程度最大. 加入 Ce^{3+} 与加入 Ni^{2+} 后的荧光曲线变化趋势相似.

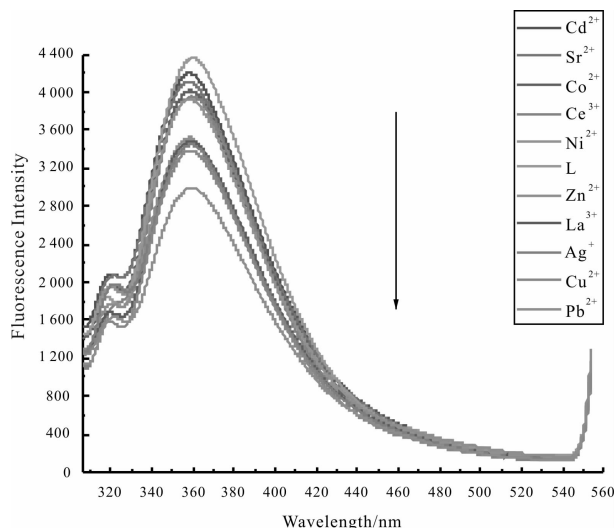


图1 水杨醛缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑与不同金属离子作用后的荧光光谱

2.2 邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光性质分析

以乙腈做参比溶液,通过双光束紫外-可见分光光度计检测,得到邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的最大吸收波长为 225.0 nm. 选择 225.0 nm 为激发波长,测定席夫碱的荧光发射光谱,再通过设定测得的最大荧光发射波长为发射波长反测激发光谱,得到最佳激发波长为 293 nm. 选择 293 nm 作为邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的激发波长,对此席夫碱及其与不同金属作用后的荧光性质进行检测,结果如图 2 所示.

由图 2 可知,金属离子的加入对邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光发射波长影响不大,但使席夫碱的荧光强度发生了不同程度的改变. 测得加入不同金属离子后的最大荧光强度由大到小的顺序为: $Pb^{2+} > Ce^{3+} > L > Sr^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > La^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Ag^+$. Pb^{2+} 和 Ce^{3+} 能够使邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席

夫碱的荧光有不同程度的增强,而其他金属离子使邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光产生不同程度的减弱. 其中, Pb^{2+} 使邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光强度增强程度最大, Ag^+ 使邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光强度减弱程度最大. 加入 Co^{2+} 与加入 Zn^{2+} 后的荧光曲线变化趋势相似.

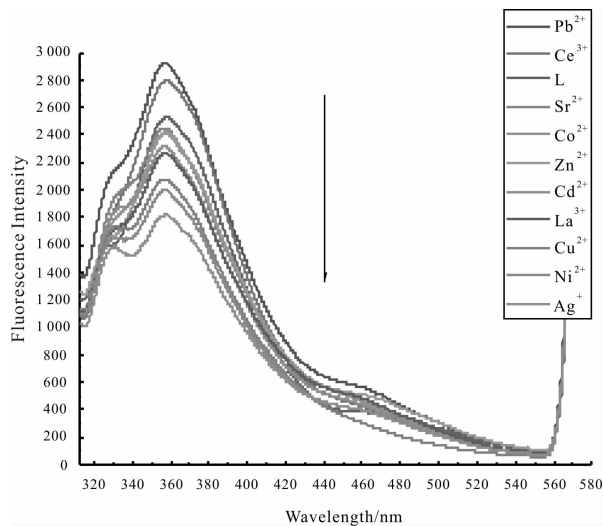


图2 邻香兰素缩 2-氨基-4-甲基苯并噻唑与不同金属离子作用时的荧光光谱

3 结论

由水杨醛、邻香兰素分别和 2-氨基-4-甲基苯并噻唑反应,合成了两种含有噻唑环的席夫碱化合物,通过红外光谱仪、元素分析仪、核磁共振仪对产物的结构进行了表征. 荧光测试结果表明,金属离子的加入对 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的荧光发射波长影响不大,但使席夫碱的荧光强度发生了不同程度的改变. 利用这个特点可以推测,两种席夫碱及其配合物可作为潜在的荧光材料,并有望应用于金属离子的分析检测.

参考文献:

- [1] 王澈,侯鹏,李崧,等. 席夫碱及其金属配合物的合成及生物活性研究进展[J]. 化学通报,2009,72(4):334-340.
- [2] 吴琼,唐亚芳,资巧丽. 两个 salen 型卤代希夫碱 Ni(II) 配合物的合成、晶体结构及 Hirshfeld 表面分析(英文)[J]. 无机化学学报,2019,35(8):1477-1484.

- [3] SAKTHIVEL A, JEYASUBRAMANIAN K, THANGAGIRI B, et al. Recent advances in schiff base metal complexes derived from 4-aminoantipyrine derivatives and their potential applications[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1222:128885.
- [4] LU C W, WANG C P, WANG J F, et al. Integration of hydrogen bonding interaction and Schiff-base chemistry toward self-healing, anti-freezing, and conductive elastomer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425:130652.
- [5] 程进, 刘长春. 希夫碱催化剂催化本体开环聚合制备聚己内酯[J]. *塑料工业*, 2017, 45(7):11-13.
- [6] 张海希, 周向东. 双核希夫碱金属锰仿酶配合物的合成及其应用[J]. *印染助剂*, 2016, 33(11):18-22.
- [7] TSANTIS S T, TZIMOPOULOS D I, HOLYNSKA M, et al. Oligonuclear Actinoid Complexes with Schiff Bases as Ligands-Older Achievements and Recent Progress[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(2):555.
- [8] HU G Q, WU X K, WANG G Q, et al. Synthesis and antimor and antibacterial evaluation of fluoroquinolone derivatives (III): Mono- and bis- Schiff-bases [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(5):515-517.
- [9] BU J, DUAN H D, WANG X J. Fluorescence sensors for Cu^{2+} based on conjugated indole Schiff base [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, 40(8):3119-3126.
- [10] YU C W, ZHANG J, LI J H, et al. Fluorescent probe for copper(II) ion based on a rhodamine spirolactame derivative, and its application to fluorescent imaging in living cells [J]. *Microchimica Acta*, 2011, 174(3):247-255.
- [11] 赵永, 刘峥, 李海莹, 等. 4 种水杨醛类席夫碱的绿色合成、表征及其光致、热致变色性能研究[J]. *化学试剂*, 2016, 38(7):608-612.
- [12] 刘巧茹, 元静静, 程国平, 等. 双 3,5-二叔丁基水杨醛缩邻苯二甲希夫碱的合成及其荧光性质[J]. *平顶山学院学报*, 2020, 35(5):29-33.

(责任编辑:王彦江)

Synthesis and Fluorescence Properties of 2-amino-4-methylbenzothiazole Schiff Base

LIU Qiaoru^{1,2}, WEI Chuanshu¹, LI Weili^{1,2}, CAO Kesheng^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467036, China; 2. Key Laboratory of Applied Chemistry, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467036, China)

Abstract: Two heterocyclic Schiff bases were synthesized by the condensation reaction of salicylaldehyde and *o*-vanillin with 2-amino-4-methylbenzothiazole, respectively. The structure was characterized by Fourier infrared spectrometer, nuclear magnetic resonance spectrometer and elemental analyzer. The fluorescence emission spectra of two Schiff bases were detected by molecular fluorescence spectrometer. Fluorescent property about the title compound complexed with different metal ions such as Ag^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} was investigated. Fluorescence test results showed that the addition of metal ions had little effect on the fluorescence emission wavelength of 2-amino-4-methylbenzothiazole Schiff base, but the fluorescence intensity of Schiff base changed in different degree.

Key words: Schiff base; 2-amino-4-methylbenzothiazole; synthesis; fluorescence property

