

2-乙氧基苯甲醛缩4-氨基安替比林席夫碱的合成及其荧光性质研究

刘巧茹^{1,2}, 李甜甜¹, 师广岭^{1,2}, 曹可生^{1,2}, 李伟利^{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:通过加成-消除反应合成了2-乙氧基苯甲醛缩4-氨基安替比林席夫碱,通过IR、¹H-NMR和元素分析对其结构进行了表征.并对其与Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、La³⁺、Ce³⁺、Sr²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ru³⁺、Ag⁺等金属离子作用前后的荧光性质进行了研究.实验结果表明,金属离子的加入对2-乙氧基苯甲醛缩4-氨基安替比林席夫碱的荧光发射波长影响不大,但荧光强度发生了不同程度的改变.其中Cu²⁺与席夫碱络合后的荧光强度增强显著.

关键词:席夫碱;2-乙氧基苯甲醛;4-氨基安替比林;合成;荧光性质

中图分类号:O625.43

文献标识码:A

文章编号:1673-1670(2022)05-0024-04

0 引言

席夫碱能与金属离子作用形成不同类型的配合物,起初主要应用于配位化学、分析化学、生物、医药研究领域^[1-3].席夫碱金属配合物具有催化效率高、选择性强、稳定性好、利用率高的特点^[4],近年来也被应用于化工行业作为新型催化剂,如在烯烃的催化氧化、聚合反应、环丙烷化与环氧化等方面受到了广泛关注^[5].此外,席夫碱分子中的C=N双键在激发态时能发生异构化而产生荧光,当其与金属离子配位后会使其异构化受阻而使荧光活性发生变化.研究发现,水杨醛席夫碱化合物具有光致变色、热致变色的特性^[6],将席夫碱作为荧光分子探针应用于环境监测、生物分析、重金属离子分析及药物检测等方面已有相关文献报道^[7-8].因此,探索新的席夫碱类化合物的制备及其荧光性质,将为新型荧光材料的开发和应用提供理论基础.

课题组在前期席夫碱化合物研究^[9-10]的基础上,通过2-乙氧基苯甲醛和4-氨基安替比林反应合成了一种新的席夫碱化合物,并对其在不同金属离子作用下的荧光性质进行了分析,旨在为其在合成光致、热致变色发光材料、荧光分子探针等方面

的进一步研究奠定理论基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: TENSOR 37型傅立叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司); AVANCE III HD型核磁共振波谱仪(400 MHz, 瑞士Bruker公司); Vario Macro Cube型元素分析仪(德国Elementar公司); UV-2550型紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu公司); F-7000分子荧光光谱仪(日本Hitachi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-乙氧基苯甲醛; 4-氨基安替比林; Zn(NO₃)₂·6H₂O; La(NO₃)₃·6H₂O; CoCl₂·6H₂O; Ce(NO₃)₃·6H₂O; SrCl₂·6H₂O; Ni(NO₃)₂·6H₂O; Pb(NO₃)₂·6H₂O; CdCl₂·2.5H₂O; Cu(NO₃)₂·3H₂O; RuCl₃·3H₂O; AgNO₃; 甲醇; 乙醇; 乙腈; 超纯水等. 所用试剂均为分析纯. 超纯水为学院制水机自制.

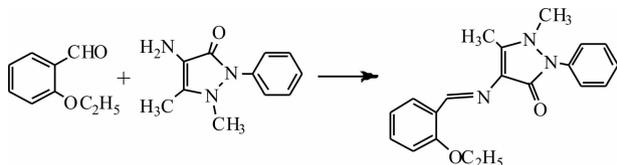
1.2 标题席夫碱的合成

1.2.1 实验原理

利用羰基和氨基衍生物发生亲核加成-消除反



应生成席夫碱.其化学反应方程式如下:



1.2.2 实验过程

用1 mL 移液枪精密移取350 μL (2.5 mmol) 2-乙氧基苯甲醛置于100 mL 圆底烧瓶中,加入0.5081 g (2.5 mmol) 4-氨基安替比林,加入30 mL 无水乙醇振荡使其溶解,设置温度78 $^{\circ}\text{C}$,在磁力搅拌下加热回流反应3 h,得黄色溶液.待自然冷却至室温后将反应混合物转移至小烧杯中,用滤纸封口,静置.3天后产生淡黄色沉淀,将沉淀过滤,用少量乙醇洗涤2~3次,真空干燥,得淡黄色粉末状固体0.5601 g,产率66.8%.熔点(m. p.): 167.1 $^{\circ}\text{C}$ ~ 168.1 $^{\circ}\text{C}$.

1.3 标题席夫碱的荧光性质测定

1.3.1 溶液的配制

精密称取按1.2.2步骤合成的标题席夫碱,以乙腈为溶剂,采用逐级稀释的方法配制成浓度为 1×10^{-5} mol/L的席夫碱溶液.以超纯水为溶剂,采用逐级稀释的方法分别配制浓度为 1×10^{-5} mol/L的金属离子(如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ag^{+})盐溶液.

1.3.2 激发波长的确定

首先用乙腈为参比,通过紫外-可见分光光度计,在200 nm ~ 800 nm 波长范围内扫描,获得标题席夫碱化合物的最大吸收波长为346 nm.然后移取一定量1.3.1步骤配制的席夫碱溶液于石英比色皿中,设置激发波长为346 nm,通过分子荧光光谱仪检测席夫碱的荧光发射光谱.再根据荧光发射光谱中的最佳发射波长反侧激发光谱的方法寻找标题席夫碱的最佳激发波长为358 nm.

1.3.3 荧光性质检测

选择荧光检测方法,设置358 nm为激发波长和合适的狭缝宽度,对按1.3.1步骤配制的席夫碱配体(L)溶液及其与不同金属离子(如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ag^{+} 等)作用后的荧光发射光谱进行检测.根据荧光发射光谱图分析席夫碱的荧光强度在与金属离子作用前后的变化情况.

2 实验结果分析与讨论

2.1 红外光谱

主要 IR 数据 ν/cm^{-1} : 3 068, 3 034, 2 979, 2 923, 2 866, 1 705, 1 659, 1 591, 1 490, 1 453, 1 414, 1 368, 1 292, 1 239, 1 138, 1 108, 1 035, 919, 825, 757, 697, 637, 589, 549.

数据分析:在3 068 cm^{-1} 、3 034 cm^{-1} 处的吸收峰,对应席夫碱分子中两个苯环上C—H键的伸缩振动 $\nu_{\text{Ph-H}}$;在2 979 ~ 2 866 cm^{-1} 之间吸收峰,对应饱和碳原子如甲基(— CH_3)、乙基(— CH_2CH_3)上C—H键的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C-H}}$;在1 705 cm^{-1} 处吸收峰,应该是羰基(C=O)的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=O}}$;在1 659 cm^{-1} 处的吸收峰,是亚氨基(CH=N)的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=N}}$;在1 591 ~ 1 414 cm^{-1} 之间的多重峰,说明是苯环上的—C=C—的骨架振动 $\nu_{\text{C=C}}$;在1 292 ~ 1 035 cm^{-1} 之间的吸收峰,估计是C—O、C—N、C—C键的伸缩振动吸收峰;在757 cm^{-1} 附近吸收峰,是苯环上C—H键的弯曲振动峰.

2.2 核磁共振谱

$^1\text{H-NMR}$ 数据 $\delta/10^{-6}$ (溶剂为 CDCl_3): 8.15 (s,1H), 7.41 ~ 7.49 (m,5H), 7.33 ~ 7.35 (m,2H), 7.29 ~ 7.31 (m,1H), 6.89 ~ 6.98 (m,1H), 3.13 (s,3H), 2.51 (s,3H), 1.45 (t,3H).

谱图分析:8.15 $\times 10^{-6}$ (s,1H)对应的是标题席夫碱中亚氨基(—CH=N—)碳原子所连的氢;7.49 $\times 10^{-6}$ ~ 6.89 $\times 10^{-6}$ (m,9H)是两个苯环所连的氢;4.07 $\times 10^{-6}$ ~ 4.12 $\times 10^{-6}$ (q,2H)对应的是乙基中的亚甲基上的氢;3.13 $\times 10^{-6}$ (s,3H)对应的是五员杂环上氮原子所连甲基上的氢;1.45 $\times 10^{-6}$ (t,3H)应该是五员杂环上双键碳原子所连甲基上的氢;2.51 $\times 10^{-6}$ (s,3H)对应的是该席夫碱乙氧基中甲基上的氢原子.

2.3 元素分析

元素分析 $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ 实验值(计算值)/%: C, 71.53 (71.62); H, 6.32 (6.31); N, 12.46 (12.53); O, 9.55 (9.54).

2.4 标题化合物的荧光激发和发射光谱

图1为2-乙氧基苯甲醛缩4-氨基安替比林席夫碱在乙腈溶液体系中的荧光激发光谱和荧光发射光谱.

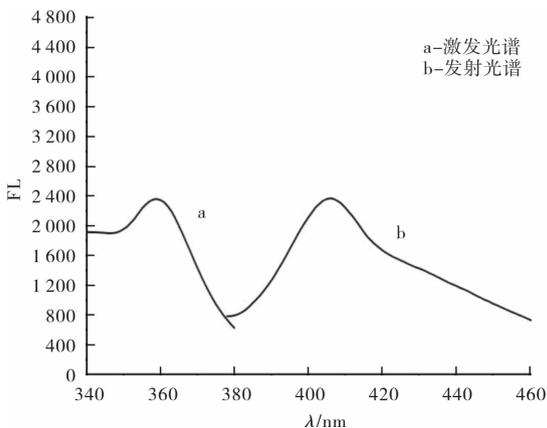


图1 标题席夫碱的荧光激发光谱和荧光发射光谱

由激发光谱曲线(a)可见,在358 nm附近存在一个激发带,荧光激发峰与相应的紫外吸收峰相比红移12 nm,这与紫外吸收光谱最大吸收波长相近,应归属于共轭体系中C=N的 $\pi-\pi^*$ 激发带.从发射光谱曲线(b)可见,当以358 nm作激发波长时,对荧光发射贡献最大,说明该波长具有良好的激发本领.故选择358 nm作为最佳激发波长.

2.5 与不同金属离子作用后的荧光发射光谱

选择波长358 nm作为席夫碱的激发波长,狭缝宽度为5 nm,测得该席夫碱与各种金属离子溶液作用前后的荧光发射光谱如图2所示.不同金属离子对标题席夫碱的荧光强度的影响数据如表1所示.

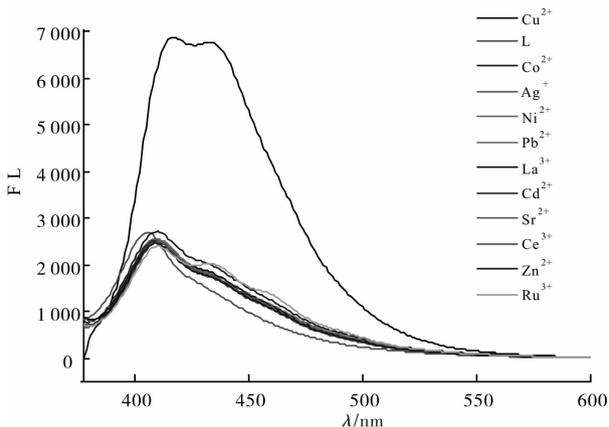


图2 标题席夫碱在不同金属离子作用下的荧光发射光谱

由图2和表1数据可知,11种金属离子对席夫碱的荧光强度存在着不同程度的影响,表明金属离子和席夫碱形成配合物之后的荧光活性发生了不同程度的改变;加入不同金属离子后的最大荧光强度(即峰值)顺序为: $Cu^{2+} > L > Co^{2+} > Ag^+ > Ni^{2+} > Pb^{2+} > La^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Ce^{3+} > Zn^{2+} > Ru^{3+}$;最大荧光强度处的发射波长变化不大,变化

最大的 Cu^{2+} 荧光发射波长红移了9.5 nm,最大荧光强度增强最为显著.

表1 加入不同金属离子前后席夫碱的最大发射波长和荧光强度

加入的金属离子	发射波长/nm	荧光强度
未加时	408.5	3 497
Co^{2+}	410.8	2 663
Ag^+	409.0	2 574
Ni^{2+}	410.4	2 542
Pb^{2+}	410.2	2 536
La^{3+}	410.6	2 516
Cd^{2+}	409.2	2 515
Sr^{2+}	409.8	2 512
Ce^{3+}	410.2	2 501
Zn^{2+}	409.4	2 469
Ru^{3+}	410.8	2 403
Cu^{2+}	417.0	6 858

2.6 Cu^{2+} 含量对席夫碱荧光强度的影响

采用逐滴加入法对 Cu^{2+} 的含量对荧光强度的影响进行了精测,用移液枪精密量取席夫碱溶液60 D于比色皿中逐滴加入 Cu^{2+} 溶液,在充分振荡之后,检测不同含量 Cu^{2+} 与席夫碱作用后的荧光发射光谱,结果如图3所示.

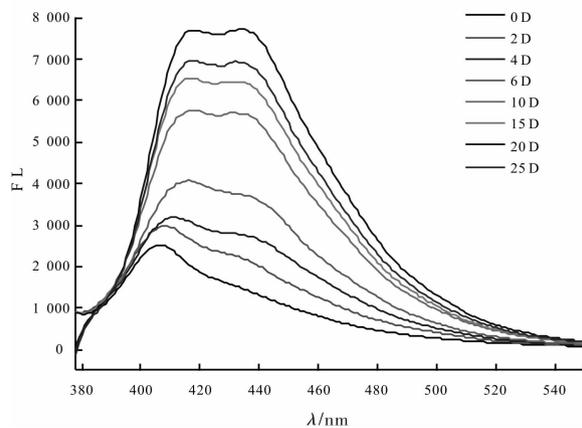


图3 Cu^{2+} 含量对席夫碱荧光强度的影响

由图3可以看出,随着加入 Cu^{2+} 含量的增加,席夫碱的荧光强度逐渐增强,加入20 D Cu^{2+} 溶液时荧光强度最大,然后开始出现下降趋势.由此可以推测,当 Cu^{2+} 与席夫碱的含量比为1:3时,完全络合形成络合物,该络合物具有较强的荧光活性.

3 结论

由2-乙氧基苯甲醛和4-氨基安替比林反应,



合成了一种新的席夫碱化合物,通过红外光谱仪、元素分析仪、核磁共振仪对其结构进行了表征. 荧光测试结果表明,不同金属离子对2-乙氧基苯甲醛缩4-氨基安替比林席夫碱的荧光发射波长影响不大,但能使其荧光强度发生不同程度的改变. 其中 Cu^{2+} 与席夫碱作用形成配合物后的荧光强度增强尤为显著. 可以预测,2-乙氧基苯甲醛和4-氨基安替比林席夫碱铜配合物可作为潜在的荧光材料,2-乙氧基苯甲醛和4-氨基安替比林席夫碱也有望作为荧光分子探针应用于环境中 Cu^{2+} 的检测及定量分析.

参考文献:

- [1] 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(2):555-603.
- [2] HU G Q, WU X K, WANG G Q, et al. Synthesis and antitumor and antibacterial evaluation of fluoro-quinolone derivatives (III): mono- and bis-Schiff-bases [J]. Chinese Chemical Letters, 2012(5):515-517.
- [3] THIERRYHIERRY Y F, MONISOLA I I, FREDDY M M, et al. Synthesis, characterization and biological applications

- of novel Schiff bases of 2-(trifluoromethoxy) aniline[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2018(5):307-323.
- [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] JIA C Y, LIANG S Y, LIU L, et al. Study on property of salicylaldehyde schiff base metal complexes for catalytic oxidation of model sulfides[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2021(1):58-66.
- [6] 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(7):608-612,630.
- [7] 李媛媛,侯不唯,李恺. 基于水杨醛席夫碱结构的锌离子选择性荧光探针[J]. 化学研究, 2017(2):177-184.
- [8] 李志健,李俊炜,张微,等. 基于席夫碱的检测 Cd^{2+} 的荧光探针的合成及性能[J]. 陕西科技大学学报, 2019(1):66-70,88.
- [9] 刘巧茹,王岗辉,彭勤龙,等. 香草醛缩4-氨基安替比林希夫碱的合成、晶体结构及其荧光性质[J]. 平顶山学院学报, 2017(5):35-39.
- [10] 刘巧茹,赵亚新,彭勤龙,等. 4-氨基安替比林希夫碱的合成、晶体结构及其荧光性质研究[J]. 有机化学研究, 2017(1):1-7.

(责任编辑:王彦江)

Synthesis and Fluorescence Properties of 2-ethoxy Benzaldehyde 4-amino Antipyrin Schiff Base

LIU Qiaoru^{1,2}, LI Tiantian¹, SHI Guangling^{1,2}, CAO Kesheng^{1,2}, LI Weili^{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: 2-ethoxy benzaldehyde 4-amino antipyrin Schiff base has been synthesized by addition-elimination reaction. Its structure was characterized by IR, ¹H-NMR and elemental analyzer. The fluorescence property was studied before and after interacting with different metal ions such as Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ru^{3+} , Ag^{+} , etc. The test result showed that the addition of metal ion had little effect on the emission wavelength of Schiff base ligand, but the fluorescence intensity changed in different degree. The fluorescence intensity of Cu^{2+} complexed with Schiff base was increased significantly.

Key words: Schiff base; 2-ethoxybenzaldehyde; 4-aminoantipyrine; synthesis; fluorescence property

