

# 5-甲氧基水杨醛缩3-羟基-2-萘甲酰肼席夫碱的合成及其荧光性质研究

潘自红<sup>1,2</sup>, 刘巧茹<sup>1,2</sup>, 胡飞宇<sup>1</sup>, 曹可生<sup>1,2</sup>

(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5-甲氧基水杨醛缩3-羟基-2-萘甲酰肼席夫碱,通过IR、<sup>1</sup>H NMR和元素分析对其结构进行了表征. 并对其与不同金属离子如Ag<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>等作用前后的荧光性质进行了研究. 实验结果表明,不同的金属离子能使该席夫碱荧光强度发生不同程度的改变. Ag<sup>+</sup>使席夫碱的荧光强度略有增强,其他金属离子则使席夫碱的荧光强度发生不同程度的减弱, Pb<sup>2+</sup>与席夫碱作用后荧光强度降低最大,甚至发生荧光猝灭现象.

**关键词:**席夫碱; 5-甲氧基水杨醛; 3-羟基-2-萘甲酰肼; 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(2023)05-0034-04

## 0 引言

某些物质从外界吸收并储存能量后,其内部的电子被激发到高能态(即激发态),当其从激发态回到基态时,多余的能量可以电磁辐射的形式释放出去从而产生荧光<sup>[1]</sup>. 荧光分子的化学结构和电子能级结构是决定荧光颜色和强度的关键因素<sup>[2]</sup>. 席夫碱分子中的C=N双键在激发状态能发生异构化而产生荧光,其亚氨基氮原子上含有孤对电子,当与金属离子配位后往往会使其异构化过程受阻,从而使荧光活性发生变化<sup>[3-4]</sup>. 水杨醛席夫碱类化合物具有光致变色、热致变色的特点<sup>[5]</sup>,将其荧光活性应用于环境分析、药理分析、重金属离子监测等方面已有文献报道<sup>[6-8]</sup>. 探究新型席夫碱化合物的合成及其荧光活性,在新型荧光材料的开发和应用方面具有一定的意义.

课题组在前期席夫碱化合物研究<sup>[9-10]</sup>的基础上,通过5-甲氧基水杨醛和3-羟基-2-萘甲酰肼反应合成了一种新的席夫碱,并对其与不同金属离子作用前后的荧光性质的变化情况进行了分析,旨在为光致、热致变色发光材料、荧光分子探针的合成及其应用研究奠定理论基础.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: TENSOR 37型傅里叶变换红外光谱仪(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: 5-甲氧基水杨醛; 3-羟基-2-萘甲酰肼; Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; AgNO<sub>3</sub>; La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O; Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O; 乙醇; 二甲亚砜(DMSO); 超纯水等. 所用试剂均为分析纯. 超纯水、自来水经学院制水机处理获得.

### 1.2 标题席夫碱的合成

#### 1.2.1 实验原理

利用羰基和含有氨基的化合物发生加成-消除反应生成席夫碱. 反应方程式如下:

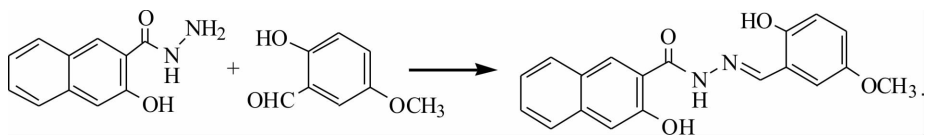


收稿日期: 2023-05-30

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(17A150044)

作者简介: 潘自红(1980—), 女, 河南省信阳市人, 理学硕士, 平顶山学院化学与环境工程学院副教授, 主要从事分析化学研究.

通信作者: 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 实验过程

精密称取 0.304 2 g (2 mmol) 5-甲氧基水杨醛、0.404 4 g (2 mmol) 3-羟基-2-萘甲酰肼置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 无水乙醇使其溶解,在恒温磁力搅拌中,78 ℃ 条件下加热回流反应 2.5 h,得黄色溶液.待自然冷却至室温,静置过夜后产生淡黄色沉淀,过滤,用少量乙醇洗涤 2~3 次,干燥后得淡黄色粉末状固体 0.468 g,产率 69.6%.熔点(m. p.):289.5 ℃ ~290.5 ℃.

### 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 节所述方法合成的标题席夫碱化合物,采用逐级稀释的方法,以 DMSO 为溶剂配制浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的溶液.以超纯水为溶剂,分别配制含  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 金属离子 ( $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ag^{+}$ ) 的盐溶液,避光低温保存.

#### 1.3.2 激发波长的确定

首先,用 DMSO 为参比,通过紫外-可见分光光度计,获取标题席夫碱的最大吸收波长为 325 nm.然后,移取一定体积的 1.3.1 节配制的席夫碱溶液于石英比色皿中,设置激发波长为 325 nm,通过分子荧光光谱仪检测席夫碱的荧光发射光谱.最后,依据所得荧光发射光谱中的最佳发射波长反测激发光谱,寻找标题席夫碱的最佳激发波长.

#### 1.3.3 荧光性质检测

首先,选择荧光检测方法,设置 325 nm 为激发波长和合适的狭缝宽度,检测上述席夫碱配体(L)溶液及其与不同金属离子(如  $Ag^{+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  等)作用后的荧光发射光谱.

然后,根据荧光发射光谱图分析席夫碱的荧光强度与金属离子作用前后的变化情况,找出有显著变化的特征离子,并对其进行进一步的荧光检测.取席夫碱溶液 120  $\mu$ L,分别加入 20  $\mu$ L、30  $\mu$ L、40  $\mu$ L、50  $\mu$ L、60  $\mu$ L、80  $\mu$ L、120  $\mu$ L、150  $\mu$ L 浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的特征金属离子溶液,检测该席夫碱随着特征离子含量变化的荧光发射光谱,根据实验结果推测席夫碱与金属完全络合时的摩尔比.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

主要 IR 数据 ( $\sigma/cm^{-1}$ ): 3 438, 3 356, 3 161, 3 055, 3 018, 2 931, 1 745, 1 651, 1 627, 1 607, 1 562, 1 514, 1 471, 1 365, 1 253, 1 232, 973, 727, 622.

数据分析:在 3 438  $cm^{-1}$ 、3 356  $cm^{-1}$  处的吸收峰为席夫碱上 O—H、N—H 键引起的伸缩振动峰;在 3 161  $cm^{-1}$ 、3 055  $cm^{-1}$ 、3 018  $cm^{-1}$  处是席夫碱芳环和亚氨基上的不饱和 C—H 键的伸缩振动吸收;在 2 931  $cm^{-1}$  处的吸收峰是甲氧基饱和 C—H 键的伸缩振动吸收;1 745  $cm^{-1}$  处的吸收峰是羰基 C=O 双键的伸缩振动吸收峰;1 651  $cm^{-1}$  处的吸收峰是亚氨基 C=N 双键的伸缩振动峰;1 627 ~ 1 471  $cm^{-1}$  是芳烃上 C=C 骨架的伸缩振动吸收峰;在 1 253  $cm^{-1}$  处的吸收峰为 C—N 键的伸缩振动峰.973 ~ 622  $cm^{-1}$  为苯环上=C—H 的面外弯曲振动峰.

### 2.2 核磁共振谱

$^1H$  NMR 数据 ( $\delta/10^{-6}$ , 氘代溶剂为 DMSO): 10.90(s, 1H), 10.25 (s, 1H), 8.70(s, 1H), 8.46 (s, 1H), 7.50 ~ 7.91 (m, 3H), 7.18 ~ 7.37 (m, 3H), 6.89 ~ 7.05 (m, 3H), 3.837(s, 3H).

数据分析:10.90(s, 1H) 对应的是标题席夫碱中亚氨基(—CH=N—)碳原子所连的氢;10.25 (s, 1H) 是酰胺基氮原子所连的氢;8.70 (s, 1H)、8.46 (s, 1H) 分别为席夫碱分子中两个芳环上的羟基氢原子;7.50 ~ 7.91 (m, 3H)、7.18 ~ 7.37 (m, 3H)、6.89 ~ 7.05 (m, 3H) 对应的是该席夫碱分子中 3 个芳环上的氢原子;3.837  $\times 10^{-6}$  (s, 3H) 是席夫碱甲基中的氢原子.

### 2.3 元素分析

元素分析  $C_{19}H_{16}N_2O_4$  实验值(计算值)/%: C, 67.82(67.85); H, 4.76(4.79); N, 8.31(8.33); O, 18.99(19.03).

### 2.4 标题化合物的荧光激发波长的选择

图 1 为标题席夫碱在 DMSO 溶液体系中的荧光激发光谱和发射光谱.

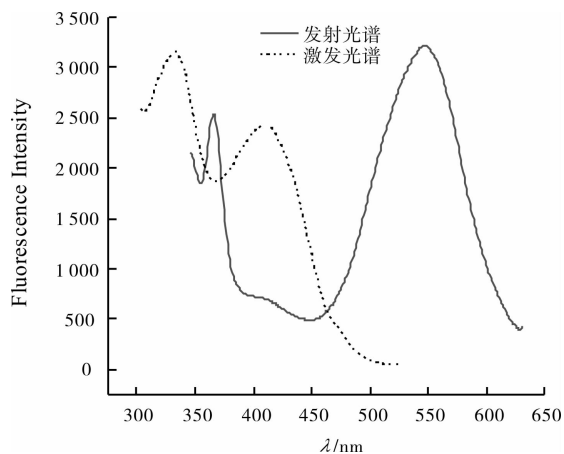


图1 标题席夫碱的荧光激发光谱和荧光发射光谱

由激发光谱曲线可见,在 325 nm 附近存在一个激发带,荧光激发峰与相应的紫外吸收光谱的最大吸收波长一致,这应该是由于共轭体系中 C=N 的  $\pi-\pi^*$  激发所引起的.从发射光谱检测结果来看,当用 325 nm 作激发波长时,荧光发射峰的强度最大,说明该波长具有良好的激发本领,故选择 325 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

设置 325 nm 为激发波长,狭缝宽度为 5 nm,测得该席夫碱与各种金属离子作用前后的荧光发射光谱,如图 2 所示.

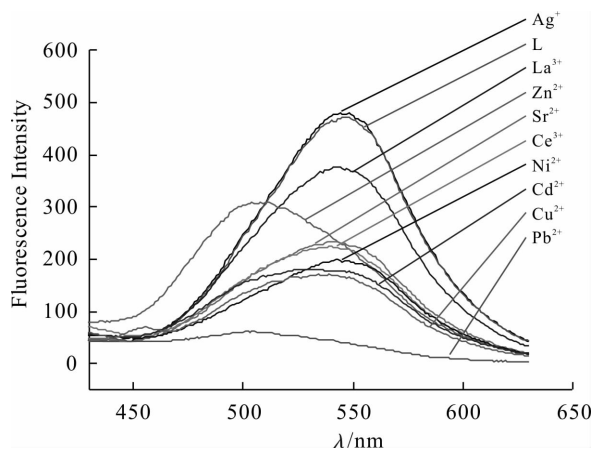


图2 标题席夫碱在不同金属离子作用下的荧光发射光谱

由图 2 可知,金属离子和席夫碱作用形成的络合物能使席夫碱的荧光强度发生改变,与不同金属离子作用后的最大荧光强度顺序为:  $\text{Ag}^+ > \text{配体} > \text{La}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ .当席夫碱溶液中加入  $\text{Ag}^+$  后,荧光强度略有增加,其他金属离子则使席夫碱的荧光强度发生不同程度的减弱,其中  $\text{Pb}^{2+}$  使席夫碱的荧光强度降低最显著,甚至出现了荧光猝灭现象.

由图 2 可以看出,除了  $\text{Zn}^{2+}$  外,其他金属离子与席夫碱作用后测得发射光谱中最大荧光强度处的发射波长几乎不变,变化幅度在 10 nm 内.而  $\text{Zn}^{2+}$  与席夫碱作用后的荧光发射波长减少了 40 nm,出现了较明显的蓝移,估计是其在与席夫碱配体结合时的配位模式不同所致<sup>[11]</sup>.

## 2.6 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 含量对席夫碱荧光强度的影响

为了更好地研究变化较大的特征金属离子与席夫碱反应的具体情况,按 1.3.3 节所述方法,分别精确测量了  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的加入量对席夫碱荧光强度的影响.用移液枪精密量取席夫碱溶液 120  $\mu\text{L}$  于比色皿中,定量加入不同体积的金属离子溶液,充分反应后,检测不同含量的金属离子与席夫碱作用后的荧光强度,其最大荧光发射强度结果如图 3 所示.

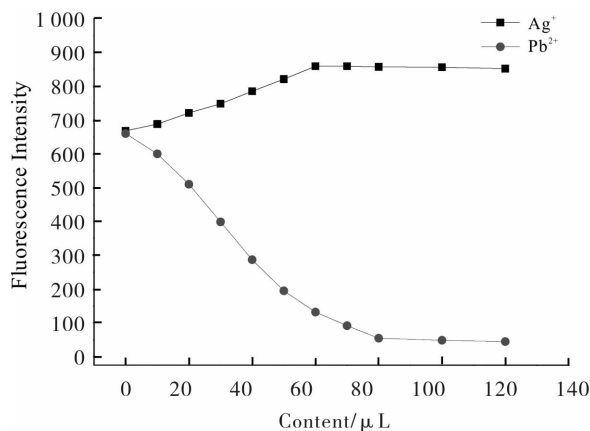


图3  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  含量对席夫碱荧光强度的影响

由图 3 可以看出,随着加入  $\text{Ag}^+$  体积的增加,席夫碱的荧光强度逐渐增加,加入 60  $\mu\text{L}$   $\text{Ag}^+$  溶液时荧光强度增加到最大值,然后趋于稳定.可以推测,当  $\text{Ag}^+$  与席夫碱的含量比为 1:2 时,完全络合形成络合物,该络合物的荧光活性大于席夫碱的荧光活性.

随着加入  $\text{Pb}^{2+}$  体积的增加,席夫碱的荧光强度逐渐降低,当加入 80  $\mu\text{L}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液时荧光强度降低最大,然后趋于稳定.由此可以推测,当  $\text{Pb}^{2+}$  与席夫碱的含量比为 2:3 时,完全络合形成络合物,该络合物的荧光活性显著降低,出现了荧光猝灭现象.

## 3 结论

5-甲氧基水杨醛和 3-羟基-2-萘甲酰肼反应,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,不同金属离子能使席夫碱的荧光强度发生不同程度的改变. 其中  $\text{Ag}^+$  与席夫碱作用形成配合物后的荧光强度增强,其他金属离子均使席夫碱的荧光强度减小, $\text{Pb}^{2+}$  使席夫碱的荧光强度降低最为显著,甚至出现了荧光猝灭现象. 由此可以预测,5-甲氧基水杨醛缩3-羟基-2-萘甲酰肼席夫碱与  $\text{Ag}^+$  形成的配合物可作为潜在的荧光材料,该席夫碱亦有望作为荧光分子探针应用于  $\text{Pb}^{2+}$  的监测及定量分析.

### 参考文献:

- [1] BU J, DUAN H D, WANG X J. Fluorescence sensors for  $\text{Cu}^{2+}$  based on conjugated indole Schiff base [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40: 3119 - 3126.
- [2] WEN X Y, FAN Z F. Linear Schiff-base fluorescence probe with aggregation-induced emission characteristics for  $\text{Al}^{3+}$  detection and its application in live cell imaging[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 945: 75 - 84.
- [3] CHEN M H, CAO F Y, HUANG S Z, et al. The Schiff base probe with *J*-aggregation induced emission for selective detection of  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. Journal of Fluorescence, 2022, 32: 1457 - 1469.
- [4] MA Y Q, SUN X J, LI M Q, et al. A quinoline-based Schiff base for significant fluorescent “turn-on” and absorbance-ratiometric detection of  $\text{Al}^{3+}$  [J]. Chemical Papers, 2019, 73: 1469 - 1479.
- [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, 23: 58 - 66.
- [6] SUNIL K, PRASANNA-KUMARA T P, ARUN-KUMAR B, et al. Synthesis, characterization and antioxidant activity of Schiff base compounds obtained using green chemistry techniques[J]. Pharm Chem J, 2021, 55: 214.
- [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  $\text{Cd}^{2+}$  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, 韦传书, 李伟利, 等. 2-氨基-4-甲基苯并噻唑席夫碱的合成及其荧光性质[J]. 平顶山学院学报, 2021(5): 34 - 37.
- [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.
- [11] 邵哲. 双光子锌离子探针配位模式研究及理论设计[D]. 济南: 山东师范大学, 2022.

(责任编辑:王彦江)

## Synthesis and Fluorescence Properties of 5-methoxysalicylaldehyde 3-hydroxy-2-naphthylhydrazine Schiff Base

PAN Zihong<sup>1,2</sup>, LIU Qiaoru<sup>1,2</sup>, HU Feiyu<sup>1</sup>, CAO Kesheng<sup>1,2</sup>

(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:** 5-methoxysalicylaldehyde 3-hydroxy-2-naphthylhydrazine Schiff base was synthesized by addition and elimination reaction. Its structure was characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR and an elemental analyzer. The fluorescence property was studied before and after interacting with different metal ions such as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , etc. The test result showed that the fluorescence intensity of the Schiff base could be changed by different metal ions. Silver ion enhanced the fluorescence intensity of Schiff base, while other metal ions weakened it to varying degrees. The fluorescence quenching phenomenon occurred after the lead ion acted with the Schiff base.

**Key words:** Schiff base; 5-methoxysalicylaldehyde; 3-hydroxy-2-naphthylhydrazine; synthesis; fluorescence property