

一种异双希夫碱及其 Cu(II) 配合物的合成、表征与荧光性质

张栋梅, 范玉华*, 毕彩丰, 艾小康, 何雪涛, 孙峰

中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003

摘要 邻苯二胺与 5-氯-2-羟基二苯酮、水杨醛作用合成了一种异双四齿希夫碱配体 $C_{26}H_{19}N_2O_2$ (H_2L)。在正丁醇和甲醇体系中醋酸铜与该配体反应合成了一种固体配合物 CuL 。通过质谱分析、元素分析、IR、UV、TG-DTG 及摩尔电导分析等手段对合成的配体及配合物进行了表征, 初步研究了它们的荧光性质, 发现希夫碱试剂在 385 nm 处有一强荧光发射峰。在 pH 9.62 时, 铜(II)离子与试剂形成的配合物可使其荧光猝灭。

关键词 异双希夫碱; 配合物; 合成; 表征; 荧光光谱

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0335-04

引言

金属希夫碱配合物由于其在生物、催化、材料及分析化学领域的应用而越来越引起人们广泛的兴趣。近年来, 过渡金属离子的对称希夫碱配合物的研究已取得了相当的进展^[1-3], 而不对称异双希夫碱配合物报道相对较少。本文通过邻苯二胺与 5-氯-2-羟基二苯酮、水杨醛作用合成了一种固体不对称希夫碱配体, $Cu(II)$ 与该配体反应合成了一种固体配合物(CuL), 并对合成的配体和配合物进行了表征。希夫碱用于金属离子的荧光或光度测定已有较多报道^[4-6], 但异双希夫碱作为荧光试剂在分析化学中的应用未见报道。考虑到异双希夫碱有较大的共轭体系, 有可能成为具有高灵敏度的荧光试剂用于金属离子的测定。本文初步研究了其荧光性质, 它与铜离子(II)形成的配合物可使希夫碱的荧光强度大大减弱。所合成的异双希夫碱有望作为一种新的荧光猝灭法检测铜离子的试剂。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪; AVATAR 360 FTIR 型红外光谱仪, KBr 压片; TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计; 岛津 RF-5000 型荧光光度计; XT6 显微熔点测定仪; FinniganMAT-212 型质谱仪; Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析仪。

苯甲酰氯, 4-氯苯酚, 邻苯二胺, 哌啶, 原甲酸三乙酯, 醋酸铜均为分析纯试剂; 水杨醛为化学纯试剂(使用前减压蒸馏)。

铜标准溶液: 准确称取基准硫酸铜 0.2497 g 溶于水中, 加几滴硫酸酸化, 用水稀释至 100 mL, 再稀释成 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工作液。

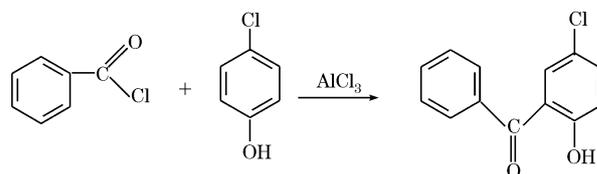
异双希夫碱的乙醇溶液: 称取 0.4310 g 希夫碱溶于少许乙醇中, 用乙醇定容至 100 mL, 摇匀。再用无水乙醇稀释成 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工作液。

$\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH 9.62); 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 配体的合成

1.2.1 5-氯-2-羟基二苯酮的合成

称取 0.15 mol 无水 AlCl_3 , 0.10 mol 苯甲酰氯于三口瓶中, 搅拌加热到 50°C 后, 将 0.10 mol 的 4-氯苯酚滴加到上述混合物中, 180°C 条件下反应 4 h, 反应混合物为粘稠红褐色物质。冷却, 加入稀盐酸搅拌, 放置 24 h。抽滤, 用水洗涤 3 次, 得到浅黄色固体。用无水乙醇重结晶 2 次, 得到 5-氯-2-羟基二苯酮的黄色针状晶体。产率 43.2%, mp $93.6 \sim 94.2^\circ\text{C}$ 。化学反应式见 Scheme 1,



Scheme 1 Chemical reaction formula(a)

收稿日期: 2005-12-06, 修订日期: 2006-03-26

基金项目: 青岛市科技计划项目(03-3-nsh-28)资助

作者简介: 张栋梅, 女, 1978 年生, 中国海洋大学化学化工学院硕士研究生

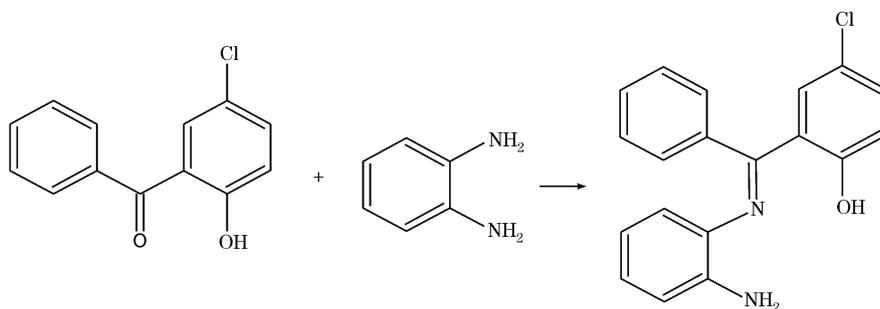
* 通讯联系人

e-mail: fyh1959@163.com

1.2.2 单希夫碱(HR)的合成

向 0.17 mol 邻苯二胺中加入 150 mL 无水乙醇, 再加入 0.018 mol 哌啶和 0.17 mol 原甲酸三乙酯, 加热回流至混合物完全溶解。称取 0.17 mol 5-氯-2-羟基二苯酮, 分批加入到

上述混合液中, 继续搅拌回流 4 h, 有沉淀生成, 趁热过滤, 用无水乙醇洗涤 4~5 次, 得橘红色固体单希夫碱。产率 65.6%, mp 193.2~193.8 °C。化学反应方程式见 Scheme 2

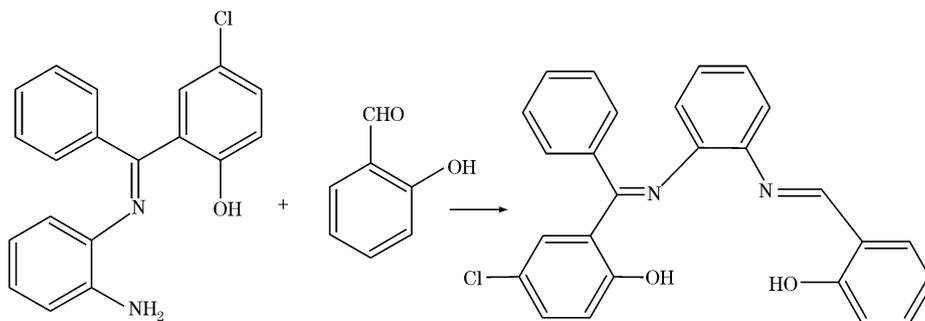


Scheme 2 Chemical reaction formula (b)

1.2.2 异双希夫碱(H₂L)的合成

加热搅拌下, 向含 12.4 mmol 上述单希夫碱的甲醇溶液中加入适量哌啶, 然后滴加含 12.4 mmol 水杨醛的甲醇溶

液, 继续回流搅拌 4 h, 有橘黄色沉淀生成。趁热过滤, 用甲醇重结晶, 得到异双希夫碱配体。产率 80%, mp 198~199 °C。化学反应方程式见 Scheme 3



Scheme 3 Chemical reaction formula (c)

1.3 配合物的合成

向含 4.0 mmol 异双希夫碱配体的正丁醇溶液中 (60 mL), 缓慢加入含 4.0 mmol 醋酸铜的甲醇溶液, 将反应混合物回流 5 h, 有黄色沉淀生成, 趁热抽滤, 用热甲醇洗涤 4~5 次, 得到固体配合物, 室温干燥保存。

1.4 荧光光谱实验

吸取一定量的铜标准溶液于 10 mL 比色管中, 加入 1 mL pH 9.62 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液, 2 mL 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的异双希夫碱溶液以及 2 mL 乙醇, 用水稀释至刻度线, 在 (50±1) °C 水浴中加热 15 min。流水冷却 5 min。用 1 cm 荧光池在 λ_{ex}/λ_{em} 为 245/385 nm 处测定相对荧光强度, 同时作试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 希夫碱的质谱分析

单希夫碱及异双希夫碱的质谱图见图 1。由图 1 看出, HR 的分子离子峰在 322 处, 其分子量为 322, 表明 5-氯-2-羟基二苯酮与邻苯二胺反应得到单缩合产物。H₂L 的分子离子峰在 426 处, 其分子量是 426, 表明 HR 与水杨醛的缩合产物为不对称异双希夫碱。349 处离子峰为异双希夫碱发生

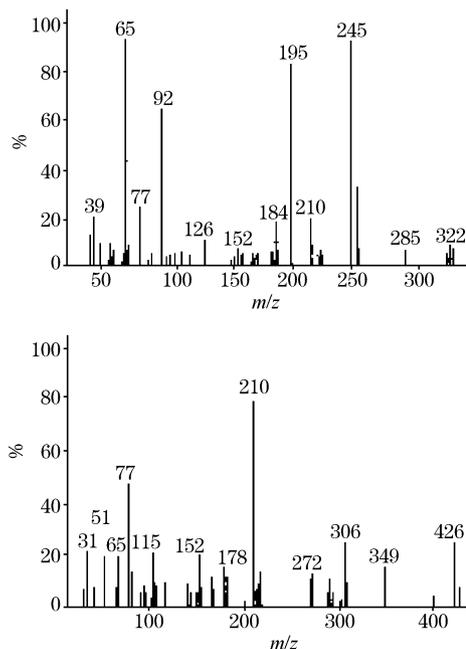


Fig. 1 Mass spectrum of mono-Schiff base and unsymmetrical Schiff base

α -裂解去掉一个苯环自由基后的碎片峰。306 处离子峰为异双希夫碱发生 C—N 断裂, 失掉和水杨醛生成的希夫碱后的碎片峰。77 处峰为 $C_6H_5^+$ 离子峰, 65 处峰为 $C_5H_4^+$ 离子峰, 51 处峰为 $C_4H_3^+$ 离子峰, 这 3 个峰都是含苯环物质中常见的碎片峰。

2.2 元素分析及配合物的摩尔电导率

配体及配合物中 C, H 和 N 含量由元素分析仪测定, 铜(II)离子含量用重量法测定。配体的元素分析结果与按化学式 $C_{26}H_{19}N_2O_2Cl$ 的计算值相符。W_{mea}/%; C, 73.27; H, 4.27; N, 6.40; W_{cal}/%; C, 73.15; H, 4.49; N, 6.56。配合物的元素分析结果与按化学式 CuL 的计算值相符。W_{mea}/%; C, 63.88; H, 3.48; N, 5.74; Cu, 13.29; W_{cal}/%; C, 63.94; H, 3.51; N 5.74; Cu 13.01。以二甲亚砜为溶剂(浓度约为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 25°C 测得配合物的摩尔电导率值 $9.84 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明该配合物为非电解质^[7]。

2.3 红外光谱和紫外光谱分析

红外光谱分析结果表明, 配体及配合物在 $3\ 300 \sim 3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ 区域内没有出现吸收峰, 说明邻苯二胺伯胺上的氢与羰基缩合失水形成希夫碱结构。所以不存在 ν_{N-H} 伸缩振动峰。配合物在 $1\ 602.7 \text{ cm}^{-1}$ 处的较强的吸收峰, 归属于 $C=N$ 伸缩振动 $\nu_{C=N}$, 与自由配体的振动频率 $1\ 630.4 \text{ cm}^{-1}$ 比较, 红移约 28 cm^{-1} , 表明配体 $C=N$ 上的 N 原子与 $Cu(II)$ 离子发生了配位作用。配体在 $3\ 116.9 \text{ cm}^{-1}$ 处存在酚羟基伸缩振动峰, 而在配合物中此峰消失, 表明配合物中不含水分子, 而且形成配合物后酚羟基上的氢已脱去。异双希夫碱的 $C-O$ 伸缩振动带 ν_{C-O} 在 $1\ 209.1 \text{ cm}^{-1}$ 处, 形成配合物后此峰移动至 $1\ 180.6 \text{ cm}^{-1}$, 且在 420.25 cm^{-1} 出现了 $Cu-O$ 伸缩振动峰^[8], 说明配体酚羟基上的氧原子与金属离子发生了配位作用。

紫外光谱在 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中测定, 以无水乙醇为参比, 测定波长为 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 。异双希夫碱在 235, 325 和 384 nm 出现 3 个吸收带, 为该化合物中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收所致。配合物在紫外区出现 2 个吸收峰(262, 344 nm)。与配体比较, 配合物紫外吸收峰的位置和摩尔吸光系数均发生了变化, 说明形成了配合物。

2.4 热分析

在升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 测定了配合物的 TG-DTG 曲线。实验表明, 铜配合物的热分解一步完成, 即配合物在 $265 \sim 343^\circ\text{C}$ 一步失去配体。最后分解产物为 CuO , 所得残重(83.38%)与计算值(83.71%)相符。

2.5 荧光光谱

按实验方法测定希夫碱试剂空白及配合物的激发光谱(图 2)和发射光谱(图 3)。从荧光光谱图可以看出, 希夫碱试剂是较强的荧光性物质, 它有 2 个激发峰, 波长分别为 245

和 273 nm, 发射波长为 385 nm。铜(II)的加入并没有出现新的荧光特征峰, 而是使希夫碱试剂的荧光强度显著降低, 这是由于配合物的生成破坏了希夫碱试剂的大 π 共轭体系导致其荧光强度降低。由于天然酶的活性中心在结构上呈现不对称性, 因此这种异双席夫碱有可能应用于生物体系中检测微量的铜离子。

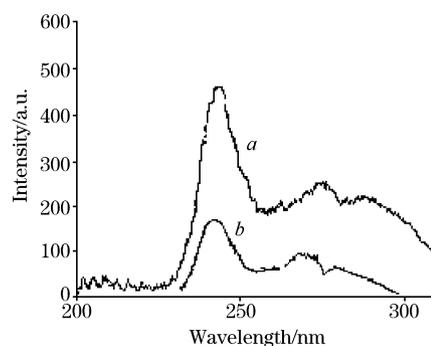


Fig. 2 Excitation spectra of the reagent (a) and its complex (b)

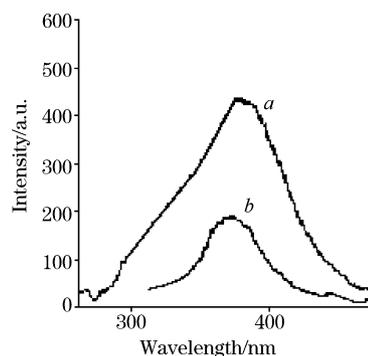


Fig. 3 Emission spectra of reagent (a) and its complex (b)

3 结论

邻苯二胺与 5-氯-2-羟基二苯酮、水杨醛作用可得到一种固体不对称异双希夫碱 $C_{26}H_{19}N_2O_2(H_2L)$ 。该希夫碱与铜(II)能形成 1:1 的配合物。配合物可能的结构如图 4。希夫碱试剂在 385 nm 处有一强荧光发射峰, 铜(II)配合物的形成可使希夫碱试剂的荧光猝灭。

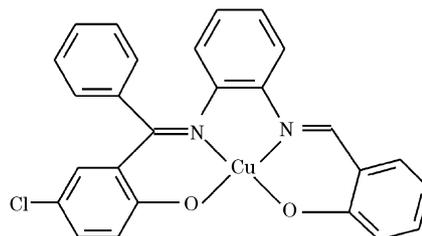


Fig. 4 Possible structures of complex

参 考 文 献

- [1] KONG Fan-rong, YANG Yong-li, ZHU Hui-ju(孔繁荣, 杨永丽, 朱惠菊). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(3): 336.
- [2] JI Sheng-fu, LI Shu-ben, ZHANG Ru-zhou, et al(季生福, 李树本, 张如洲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(3): 299.
- [3] Caifeng B, Yuhua F, Guoxin S, et al. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 2001, 31(2): 219.
- [4] LIU Jian-ning, ZHANG Bing, CHU Bo-wan, et al(刘建宁, 张 兵, 杵博万, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(5): 654.
- [5] JIANG Chong-qiu, LIU Guang-jun, TANG Bo, et al(江崇球, 刘广军, 唐 波, 等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 1998, 14(1): 37.
- [6] SHEN Han-xi, TANG Yuan-ping(沈含熙, 汤圆平). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1995, 23(8): 894.
- [7] Geary W J. Coordination Chemistry Reviews, 1997, 157: 81.
- [8] Kazuo Nakamoto Author(中本一雄著). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Translated by HUANG De-ru, WANG Qing-ren(黄德如, 汪庆仁译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1988. 10.

Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of An Unsymmetrical Schiff Base and Its Copper Complex

ZHANG Dong-mei, FAN Yu-hua*, BI Cai-feng, AI Xiao-kang, HE Xue-tao, SUN Feng
College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China

Abstract An unsymmetrical tetradentate Schiff base ligand (H_2L) was synthesized using 5-chloro-2-hydroxybenzophenone, *o*-phenylenediamine and salicylaldehyde. A solid complex of this ligand CuL was prepared and characterized by elemental analyses, IR spectra, UV spectra, TG-DTG and molar conductance. Possible structure of this complex was proposed. The fluorescence property of the ligand and complex was also studied. The result indicates that the Schiff base reagent exhibits a maximum of fluorescence emission spectrum at 385 nm. At pH 9.62, the copper complex of this reagent can cause fluorescence quenching of the reagent.

Keywords Unsymmetrical Schiff base; $Cu(II)$ complex; Synthesis; Characterization; Fluorescence spectroscopy

(Received Dec. 6, 2005; accepted Mar. 26, 2006)

* Corresponding author