

# 一类新型水杨醛席夫碱镍配合物的合成与表征

汪冰, 李启发, 苏晓, 陆兰青, 雷维, 李艳\*

湖北科技学院核技术与化学生物学院, 湖北 咸宁

收稿日期: 2023年4月14日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月26日

## 摘要

以乙醇作为溶剂, 用2-甲氧基苯基乙胺分别与2-羟基苯甲醛和2-羟基-4-甲氧基苯甲醛在回流下充分反应, 制得两种水杨醛类席夫碱配体, 然后由该席夫碱配体分别与四水合乙酸镍反应制得对应的镍配合物。用紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振氢谱法和碳谱法对席夫碱配体及相应的金属配合物的结构进行分析和表征; 结果表明合成的两种席夫碱及其配合物的结构与理论结构相符合。

## 关键词

2-甲氧基苯基乙胺, 金属配合物, 席夫碱

## Synthesis and Characterization of a New Type of Salicylaldehyde Schiff Base Nickel Complex

Bing Wang, Qifa Li, Xiao Su, Lanqing Lu, Wei Lei, Yan Li\*

School of Nuclear Technology & Chemistry and Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei

Received: Apr. 14<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 19<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 26<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Two ortho-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde are used as raw ma-

\*通讯作者。

文章引用: 汪冰, 李启发, 苏晓, 陆兰青, 雷维, 李艳. 一类新型水杨醛席夫碱镍配合物的合成与表征[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(4): 323-329. DOI: 10.12677/hjct.2023.134037

terials, methanol is used as a solvent, and they are reacted with 2-methoxyphenylethylamine at an appropriate temperature through condensation. Two Schiff base ligands of salicylaldehyde are obtained, and then the corresponding two nickel complexes are prepared by respectively reacting the obtained two Schiff base ligands with nickel acetate tetrahydrate. The structures of Schiff base ligands and corresponding metal complexes were analyzed and characterized by ultraviolet spectroscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy, and carbon spectroscopy; The results show that the structures of the two synthesized Schiff bases and their complexes correspond with the theoretical structure.

## Keywords

2-Methoxyphenylethylamine, Metal Complex, Schiff Base

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

经过多年的研究发现,一些水杨醛类席夫碱及配合物不仅具有良好的杀菌、止痛、抗炎及抗病毒等作用外[1] [2] [3] [4], 还具有一些抗癌活性[5] [6] [7] [8]; 在分析化学方面,许多席夫碱已经被用于各种金属离子的分析检测和金属鉴定; 特别是在金属腐蚀领域,某些含有 C=N 双键和含-OH 的芳香族化合物容易与金属形成稳定的金属络合物,从而有效防止对金属腐蚀。正因为水杨醛类席夫碱化合物及其配合物在化学、生物医药、分析、金属腐蚀、催化等领域一直备受广泛关注[9] [10], 为了找到具有更好生物活性的水杨醛类席夫碱化合物,本文以 2-羟基苯甲醛, 2-羟基-4-甲氧基苯甲醛两种物质为原料,乙醇作为溶剂,在一定的温度下,与 2-甲氧基苯基乙胺反应,通过缩合反应制得两种席夫碱配体。然后,席夫碱配体与四水合乙酸镍反应制得金属配合物,并将继续研究这两种配合物的生物活性,以便找到更好的抗肿瘤靶向药物。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

主要实验药品: 邻羟基苯甲醛、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛、2-甲氧基苯基乙胺、四水合乙酸镍、无水乙醇(分析纯); 二甲亚砜(DMSO)(化学纯)。

主要仪器: 电子分析天平: AUY-120 北京泰克仪器有限公司; 数字显示显微熔点测定仪: X-4 北京泰克仪器有限公司; 紫外可见分光光度计: UV-2300 北京普析通用仪器有限公司; 傅立叶型红外光谱仪: FTIR-650 天津港东; 核磁共振波谱仪: AV600MHz 德国 Bruker 公司; 热重分析仪: TG 209 F3 德国 NETZSCH 公司。

### 2.2. 合成路线

席夫碱配体及席夫碱镍配合物的合成路线如下图所示(见图 1)。

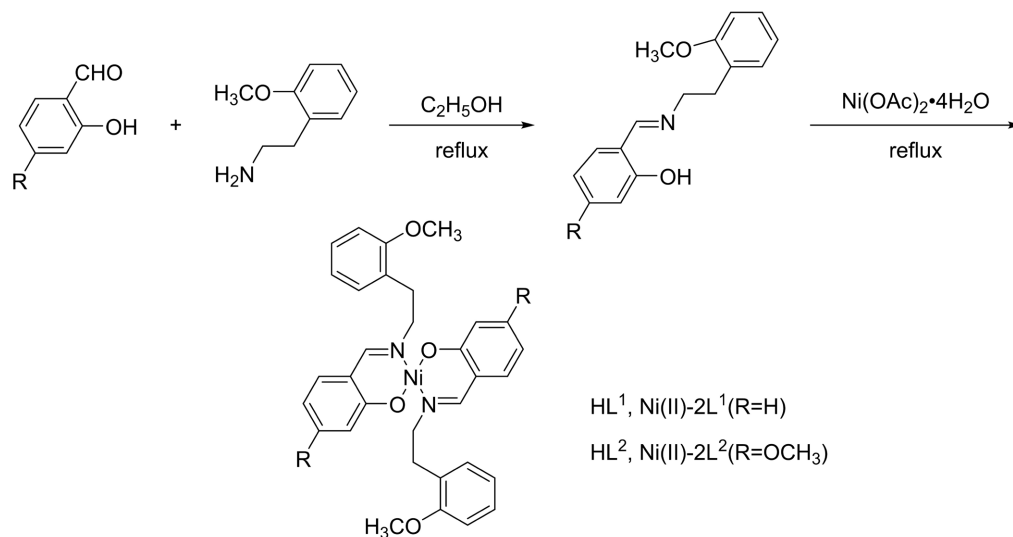


Figure 1. Synthesis route of the target compound

图 1. 目标化合物的合成路线

## 2.3. 实验步骤

### 2.3.1. 席夫碱配体( $\text{HL}^1$ )的合成

将 2-甲氧基苯基乙胺(1 mmol)和 2-羟基苯甲醛(1 mmol)溶解在无水乙醇(16 mL)中, 在 45~50℃ 的热水浴中搅拌使溶液迅速混合均匀, 回流 3 h, 反应完全后冷却到室温。然后抽滤, 洗涤, 干燥得到黄色固体  $\text{HL}^1$ 。产率 50%, 熔点 64℃。

### 2.3.2. 席夫碱镍配合物( $\text{Ni(II)2L}^1$ )的合成

将乙酸镍(0.5 mmol)溶解在 20 mL 的乙醇溶液中, 加入  $\text{HL}^1$  配体, 回流 4 小时; 然后冷却, 抽滤得到绿色固体  $\text{Ni(II)2L}^1$ , 产率 30%, 熔点 163℃。

### 2.3.3. 席夫碱配体( $\text{HL}^2$ )的合成

将 2-甲氧基苯基乙胺(1 mmol)和 2-羟基-4-甲氧基苯甲醛(1 mmol)混合溶解在无水乙醇(16 mL)中, 在 45~50℃ 的热水浴中搅拌使溶液混合均匀, 回流 3 h, 充分反应后停止加热, 冷却, 抽滤、干燥得到黄色固体  $\text{HL}^2$ 。产率 60%, 熔点 78℃。

### 2.3.4. 席夫碱镍配合物( $\text{Ni(II)2L}^2$ )的合成

将乙酸镍(0.5 mmol)溶解在 20 mL 乙醇溶液中, 加入  $\text{HL}^2$  配体, 立即观察到绿色沉淀, 然后将其混合物回流 4 小时。冷却至室温, 抽滤收集得到绿色固体  $\text{Ni(II)2L}^2$ 。产率 40%, 熔点 199℃。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 席夫碱及其配合物的红外图谱解析

席夫碱及其配合物的红外光谱图如下图所示(见图 2 和图 3)。

从图 2 和图 3 的红外光谱分析中对比得出如下结论。

从图 3 中可以看出配合物在波数为  $1610 \text{ cm}^{-1}$  的光谱中存在一个强带, 是由于特征基团  $\text{C}=\text{N}$  键拉伸振动引起的, 对比图 2 配体的红外图谱, 可以看出金属配合物的  $\text{C}=\text{N}$  的伸缩振动峰比一般的  $\text{C}=\text{N}$  的红外吸收( $1640\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ )偏低一些, 向低波方向移动, 这说明席夫碱配体中  $\text{C}=\text{N}$  键与金属离子发生了

配位；在图 3 中出现在  $580\sim 660\text{ cm}^{-1}$  附近的谱带可归因于 Ni-O 拉伸振动，说明酚羟基 O 参与了配位；在  $400\sim 480\text{ cm}^{-1}$  处较弱的吸收频率归因为 Ni-N 的拉伸振动，进一步说明了配体中 C = N 中的 N 原子参与了配位。

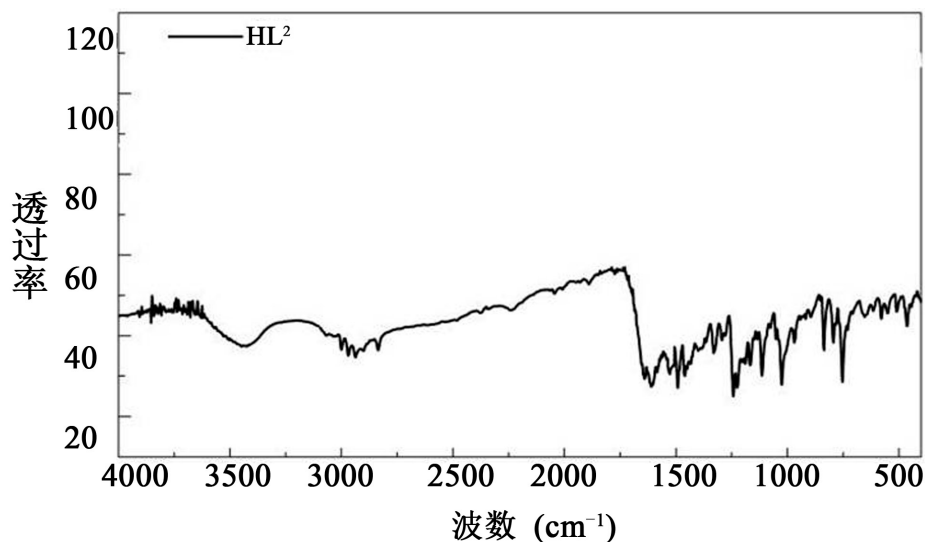


Figure 2. The FT-IR of the Schiff base ligands

图 2. 席夫碱配体的红外光谱图

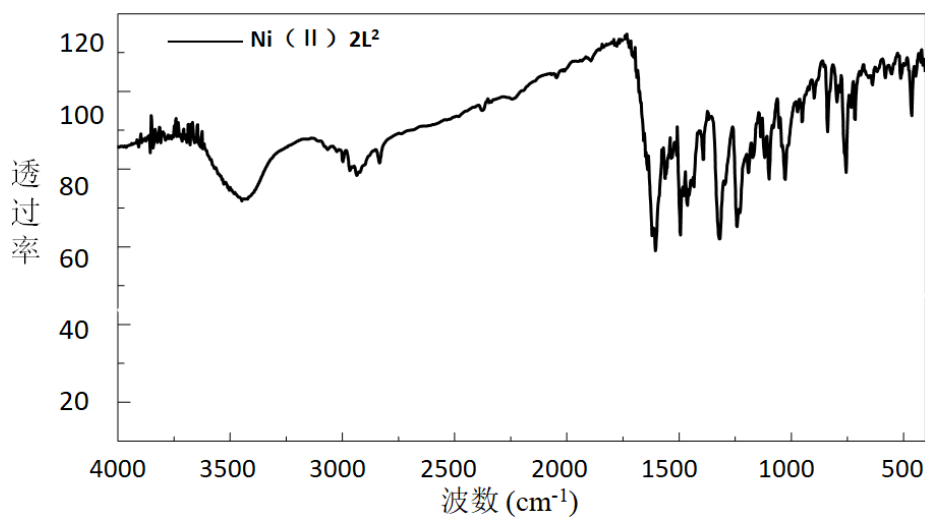


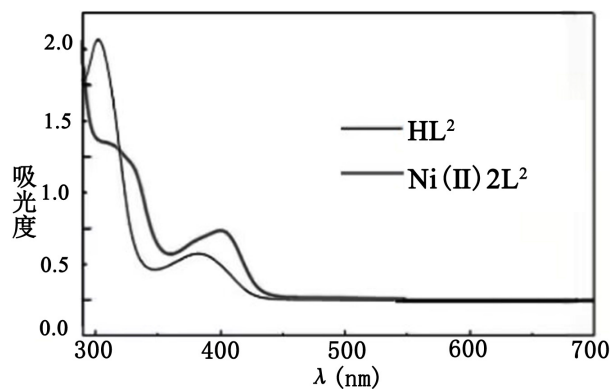
Figure 3. The FT-IR of the Schiff base complexes

图 3. 席夫碱配合物的红外光谱图

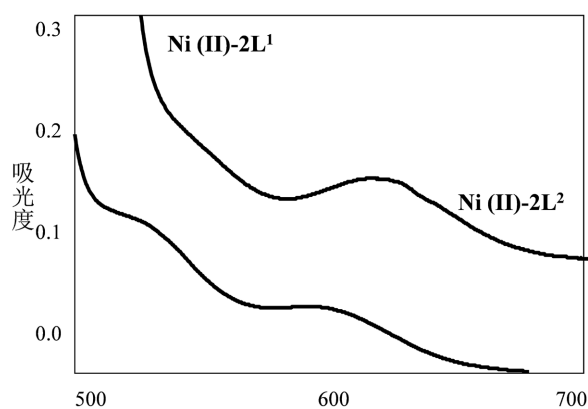
### 3.2. 席夫碱及其配合物的紫外光谱解析

席夫碱及其配合物的紫外光谱图如下图所示(见图 4 和图 5)。

室温下使用紫外可见分光光度计测得席夫碱及其配合物的紫外光谱图。如图 4~5 所示，配体  $\text{HL}^2$  的 UV-vis 光谱在  $302\text{ nm}$  和  $387\text{ nm}$  处显示两个强带，这些带可以指定为  $\pi - \pi^*$  跃迁和 C = N 基团的  $n - \pi^*$  跃迁。配合物  $\text{Ni(II)-2L}^1$  在约  $616\text{ nm}$  和配合物  $\text{Ni(II)-2L}^2$  在  $600\text{ nm}$  处观察到弱的吸收带，是由于 d - d 跃迁引起的。



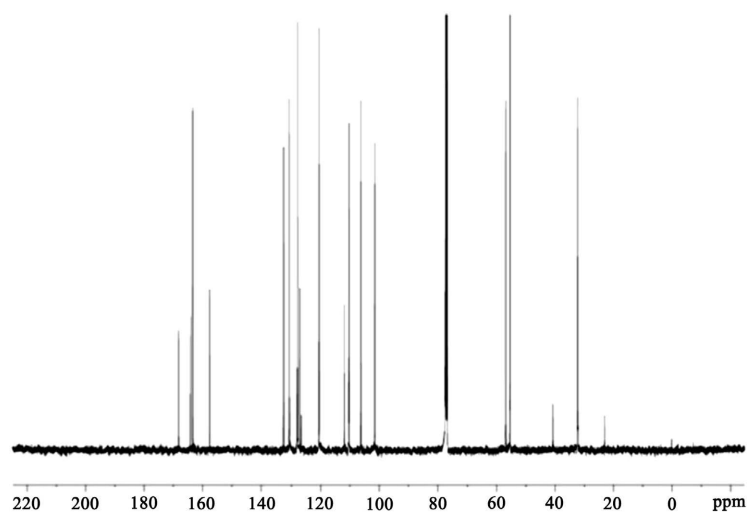
**Figure 4.** The UV spectrograms of the ligand  $HL^1$  and the complexes  $Ni(II)2L^2$   
**图 4.** 配体  $HL^2$  及配合物  $Ni(II)2L^2$  的紫外光谱图



**Figure 5.** The UV spectrograms of the complexes  $Ni(II)2L$  and  $Ni(II)2L^2$   
**图 5.** 配合物  $Ni(II)2L^1$  和  $Ni(II)2L^2$  的紫外光谱图

### 3.3. 席夫碱及其配合物的核磁共振图谱解析

席夫碱及其配合物的核磁共振光谱图如下图所示(见图 6 和图 7)。



**Figure 6.** Carbon spectrogram of the Schiff base ligand  $HL^2$   
**图 6.** 席夫碱配体  $HL^2$  的碳谱图

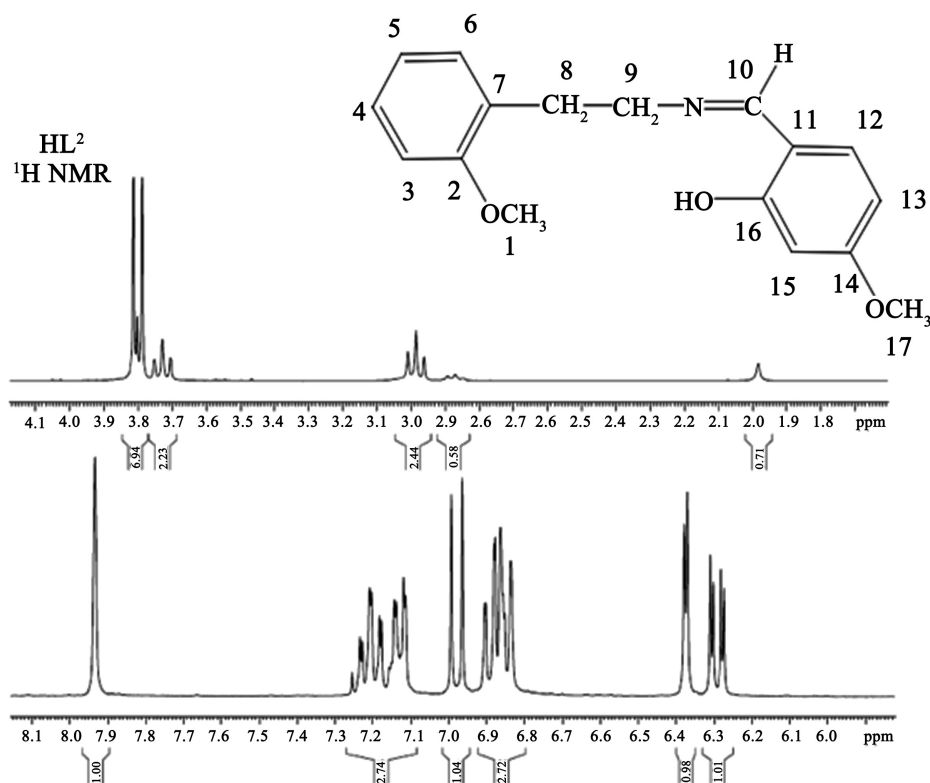


Figure 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrogram of the Schiff base ligand  $\text{HL}^2$   
 图 7. 席夫碱配体  $\text{HL}^2$  的核磁共振氢谱图

席夫碱配体  $\text{HL}^2$  的碳谱图如图 6 所示:

- (1) 席夫碱配体在 168.29 ppm 处显示出亚氨基 10 号碳的碳峰;
- (2) 1 号和 17 号甲氧基上的碳峰分别在 55.31 ppm 和 55.40 ppm 处;
- (3) 8 号和 9 号碳的碳峰分别在 32.26 ppm 和 56.81 ppm 处;
- (4) 苯环上的碳峰出现在 100~140 ppm 处。

希夫碱配体  $\text{HL}^2$  的核磁共振氢谱图如图 7 所示:

- (1) 在 7.9 ppm 处显示出清晰的单峰信号, 是由于  $(-\text{HC}(10) = \text{N}-)$  引起的;
- (2) 亚甲基( $\text{Ph}-\text{CH}_2(8)-$ )在 3.7 ppm 处发生共振;
- (3) 亚甲基( $\text{N}-\text{CH}_2(9)$ )在 3 ppm 处有明显的吸收信号;
- (4) 在 6.8~7.3 ppm 处, 峰面积为 7, 是苯环上的氢引起的;
- (5) 在 3.8 ppm 处的吸收信号是由两个甲氧基上的氢引起的。

席夫碱及其配合物的核磁共振图谱解析如表 1。

Table 1.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data of the Schiff base ligands and complexes

表 1. 席夫碱配体及配合物的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱数据

$^1\text{H}$ NMR	N = CH	Ph- $\text{CH}_2(8)$	N- $\text{ch}_2(9)$	- $\text{och}_3(1)$	- $\text{och}_3(17)$	H(3-6,12-13-15)
Ni(II)-2L <sup>1</sup>	8.90 (s, 1H)	3.20 (t, 2H)	4.09 (t, 2H)	3.82 (s, 3H)	-	5.80-7.50 (m, 8H)
$\text{HL}^2$	7.94 (s, 1H)	3.73 (t, 2H)	2.99 (t, 2H)	3.79 (s, 3H)	3.82 (s, 3H)	7.27-6.80 (m, 7H)
Ni(II)-2L <sup>2</sup>	10.2 (s, 1H)	3.20 (t, 2H)	4.60 (t, 2H)	3.70 (s, 3H)	3.90 (s, 3H)	5.80-7.50 (m, 7H)

## Continued

$^{13}\text{C}$ nmr	N = C <sub>(10)</sub> H	n-CH <sub>2</sub> (9)	Ph-CH <sub>2</sub> (8)	-OCH <sub>3</sub> (1)	-OCH <sub>3</sub> (17)	C(2-7, 11-16)
Ni(II)-2L <sup>1</sup>	163.90	58.24	43.40	55.10	—	110-160
HL <sup>2</sup>	168.29	56.81	32.26	55.33	55.40	100-140
Ni(II)-2L <sup>2</sup>	164.09	58.78	35.05	55.16	55.44	100-140

## 4. 结论

以邻羟基苯甲醛、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛为原料, 乙醇为溶剂, 在适当的温度下分别与 2-甲氧基苯基乙胺反应, 制得两种席夫碱配体 HL<sup>1</sup>、HL<sup>2</sup>; 由席夫碱配体与乙酸镍反应所制得相应的金属配合物, 通过紫外光谱、红外光谱、氢谱、碳谱对席夫碱配体及配合物进行了表征, 结果表明合成的两种席夫碱及其配合物的结构与理论相符合。

## 课题题目

一类新型水杨醛 Schiff 碱及过渡金属配合物的合成与生物活性研究(湖北省大学生创新创业训练计划项目, 项目编号: S202110927041)。

## 参考文献

- [1] 刘兰, 吕春华, 吴杰斌, 等. 希夫碱及其配合物的研究进展[J]. 化工技术与开发. 2020, 49(10): 26-30.
- [2] 曹义, 陆云. 三种水杨醛类希夫碱的合成与性质研究[J]. 化学通报. 2017, 80(6): 539-543.
- [3] Al-Hussein, M.F.I. and Adam, M.S.S. (2020) Catalytic Evaluation of Copper (II) N-Salicylidene-Aminoacid Schiff Base in the Various Catalytic Processes. *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, 1-22. <https://doi.org/10.1002/aoc.5598>
- [4] Barbosa, H.F.G. and Cavalheiro, É.T.G. (2019) The Influence of Reaction Parameters on Complexation of Zn (II) Complexes with Biopolymeric Schiff Bases Prepared from Chitosan and Salicylaldehyde. *International Journal of Biological Macromolecules*, **121**, 1179-1185. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.113>
- [5] Marinescu, G., Madalan, A.M. and Andruh M. (2015) New Heterometallic Coordination Polymers Based on Zinc (II) Complexes with Schiff-Base Ligands and Dicyanometallates: Synthesis, Crystal Structures, and Luminescent Properties. *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 479-490. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.997721>
- [6] Pisal, D.S. and Yadav, G.D. (2020) Synthesis of Salicylaldehyde through Oxidation of O-Cresol: Evaluation of Activity and Selectivity of Different Metals Supported on OMS-2 Nanorods and Kinetics. *Molecular Catalysis*, **491**, Article ID: 110991. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110991>
- [7] 孔勇. 水杨醛席夫碱配体在聚合反应中的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(30): 12279-12289.
- [8] Martins, L.M.D.R.S. and Pombeiro, A.J.L. (2016) Back Cover: Water-Soluble C-Scorpionate Complexes-Catalytic and Biological Applications. *European of Inorganic Chemistry*, **15**, 2660-2660. <https://doi.org/10.1002/ejic.201670154>
- [9] Mighani, H. (2020) Schiff Base Polymers: Synthesis and Characterization. *Journal of Polymer Research*, **27**, Article No. 168. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02080-x>
- [10] 刘春姣. 黄酮类希夫碱配体识别 Al~(3+)、Zn~(2+)探针的设计合成和表征[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2013.