

2-氨基吡啶席夫碱的合成及其荧光性质研究

赵娱敏, 刘巧茹*, 曹可生

平顶山学院化学与环境工程学院, 河南 平顶山

收稿日期: 2021年9月15日; 录用日期: 2021年11月8日; 发布日期: 2021年11月16日

摘要

合成了水杨醛缩2-氨基吡啶、邻香草醛缩2-氨基吡啶两种席夫碱, 对其在不同金属离子如 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等作用下的荧光性质进行了研究。结果表明, 不同的金属离子使两种席夫碱的荧光强度发生不同程度的改变, 其中 Ce^{3+} 使水杨醛缩2-氨基吡啶的荧光强度显著增强, 而 Cu^{2+} 使其荧光几乎淬灭。

关键词

席夫碱, 2-氨基吡啶, 合成, 荧光性质

Synthesis and Fluorescence Property of 2-Aminopyridine Schiff Base

Yumin Zhao, Qiaoru Liu*, Kesheng Cao

College of Chemistry and Environmental Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan Henan

Received: Sep. 15th, 2021; accepted: Nov. 8th, 2021; published: Nov. 16th, 2021

Abstract

Two Schiff bases, salicylic 2-aminopyridine and o-vanillin 2-aminopyridine were synthesized and their fluorescent property were investigated in the presence of different metal ions such as Ag^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} . Fluorescence test results showed that different metal ions changed the fluorescence intensity of the two Schiff bases in different degrees. Cerium ion enhanced the fluorescence intensity of salicylic-2-aminopyridine significantly, while copper ion almost quenched its fluorescence.

*通讯作者。

Keywords

Schiff Base, 2-Aminopyridine, Synthesis, Fluorescence Property

Copyright © 2021 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

随着科学技术的进步,人们对荧光材料及荧光分析技术的应用研究日益广泛。荧光材料已渗透到人类社会生产和生活的各个方面,除用作染料外,还在有机颜料、光学增白剂、光氧化剂、分子开关、分子传感器、药物示踪、纺织纤维、照相术、防护材料、伪装及防伪材料等领域也有广阔的应用前景[1] [2] [3] [4]。荧光分析技术在重金属离子分析、生物分析及药物检测、环境监测方面的应用也是科学界研究的热点[5] [6] [7]。在众多的有机光致变色化合物中,二芳基乙烯类、苯并二甲基二氢吡、俘精酸酐、螺吡喃、偶氮苯、螺噁嗪等[8]类型的化合物已被广泛研究。水杨醛席夫碱分子因具有质子转移互变异构的特点,近年来对水杨醛席夫碱类化合物在光致变色、热致变色方面的探索不时见诸报端[9]。课题组对席夫碱的合成及其荧光性质已有初步研究[10] [11]。本文合成了水杨醛缩 2-氨基吡啶、邻香草醛缩 2-氨基吡啶两种席夫碱,并对其荧光性质进行了检测,旨在为其在光致变色材料、荧光分子探针等方面的进一步研究及应用提供理论基础。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

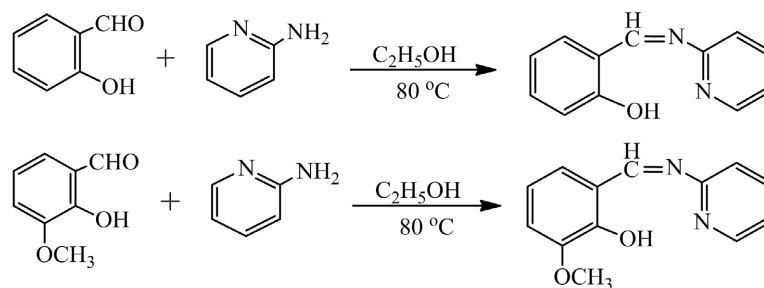
仪器: TENSOR 37 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); AVANCE III 400 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Vario macro cube CHNSO 元素分析仪(德国元素分析系统公司); F-7000 分子荧光光谱仪(日本日立高新技术公司); 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司)。

试剂: 2-氨基吡啶; 水杨醛; 邻香草醛; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; AgNO_3 ; 无水乙醇; 乙腈等。所用试剂均为分析纯。超纯水为学院制水机自制。

2.2. 席夫碱的合成

2.2.1. 实验原理

醛或酮和伯胺通过亲核加成-消除反应生成席夫碱化合物。其化学反应方程式如下:



2.2.2. 实验过程

1) 水杨醛缩 2-氨基吡啶希夫碱(L₁)的合成

精密称取 0.6106 g (5 mmol) 水杨醛和 0.4706 g (5 mmol) 2-氨基吡啶, 置于 100 mL 烧瓶中, 加入 30 mL 无水乙醇, 磁力搅拌下使其溶解, 设置温度为 80℃, 加热回流反应 2 h, 得到黄色澄清溶液。冷却至室温后, 将烧瓶中的反应混合液经过滤后转移于小烧杯中, 用滤纸封口、静置, 使溶剂缓慢挥发, 几天后收集得到针状的亮黄色晶体 0.728 g, 产率 73.5%。熔点(m.p.): 66.6℃。IR (KBr 压片) ν/cm^{-1} : 3425, 3052, 3005, 1609, 1554, 1496, 1464, 1458, 1377, 1257, 1145, 914, 756。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 13.467 (s, 1H), 9.449 (s, 1H), 8.552~8.514 (m, 1H), 7.806~7.762 (m, 1H), 7.502~7.497 (m, 1H), 7.432~7.393 (m, 1H), 7.343~7.323 (m, 1H), 7.246~7.215 (m, 1H), 7.045~7.025 (m, 1H), 6.980~6.943 (m, 1H)。元素分析 C₁₂H₁₀N₂O: 实验值(计算值)/%: C, 72.66 (72.71); H, 5.09 (5.08); N, 14.10 (14.13); O, 8.09 (8.07)。

2) 邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱(L₂)的合成

精密称取 0.7700 g (5 mmol) 邻香草醛和 0.4706 g (5 mmol) 2-氨基吡啶, 置于 100 mL 烧瓶中, 加入 30 mL 无水乙醇使其溶解, 在 80℃ 磁力搅拌条件下回流反应 2 h, 得橙黄色溶液。冷却后经过滤后静置于室温条件下, 使溶剂缓慢挥发, 几天后析出橙色针状晶体 0.878 g, 产率 76.9%。熔点(m.p.): 96.0℃。IR (KBr 压片) ν/cm^{-1} : 3433, 3013, 2852, 1687, 1655, 1609, 1587, 1561, 1463, 1434, 1359, 1335, 1261, 1201, 970, 793。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 13.949 (s, 1H), 9.447 (s, 1H), 8.516 (s, 1H), 7.785~7.780 (m, 1H), 7.330~7.310 (m, 1H), 7. ppm (s, 1H), 7.136~7.116 (m, 1H), 7.024~7.004 (m, 1H), 6.891 (s, 1H), 3.942 (s, 3H)。元素分析 C₁₃H₁₂N₂O₂: 实验值(计算值)/%: C, 68.38 (68.41); H, 5.26 (5.30); N, 12.21 (12.27); O, 14.01 (14.04)。

2.3. 席夫碱的荧光性质测定

2.3.1. 溶液的配制

精密称取一定质量按 2.2.2 所述步骤合成的两种席夫碱, 分别用乙腈做溶剂, 采用逐级稀释的方法配制成浓度为 1×10^{-5} mol/L 的席夫碱配体溶液。用超纯水为溶剂, 分别配制浓度为 1×10^{-5} mol/L 的十种金属离子(La³⁺、Ce³⁺、Sr²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺)的水溶液。

2.3.2. 荧光光谱检测

分别移取上述方法配置的一定体积的席夫碱溶液, 置于石英比色皿中, 在 220~450 nm 范围内, 采用设置不同的激发波长的方法测定发射光谱, 通过获取最佳荧光发射光谱得出其最佳激发波长。然后以此激发波长数据设定为激发波长, 测定该席夫碱在不同金属离子作用下的荧光发射光谱。用移液枪逐次定量加入某金属离子溶液, 分别测定该席夫碱在加入不同金属离子后的荧光发射光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 水杨醛缩 2-氨基吡啶与不同金属离子作用前后的荧光性质

按 2.3 所述方法, 测得水杨醛缩 2-氨基吡啶希夫碱(L₁)的最佳激发波长分别为 400 nm。选择 400 nm 作为激发波长, 对席夫碱配体 L₁ 与不同金属作用后的荧光性质进行检测, 测得荧光发射光谱结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 多数金属离子的加入对席夫碱 L₁ 的荧光发射波长影响不大, 但使其荧光强度发生了不同程度的改变。发射波长及最大荧光发射强度数据如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 席夫碱 L₁ 及其与金属离子作用后的荧光发射波长在 464~526 nm 之间, 最大荧光发射强度顺序为: Ce³⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > La³⁺ > L₁ > Pb²⁺ > Ag⁺ > Ni²⁺ > Sr²⁺ > Co²⁺ > Cu²⁺。其中 Ce³⁺ 的加入

使席夫碱 L_1 的荧光强度增强最为显著, 荧光强度增加了 3916 a.u., 而 Cu^{2+} 则使其荧光几淬灭。由此可以预测, 合成水杨醛缩 2-氨基吡啶席夫碱与金属铈离子的配合物, 有望实现新的荧光材料, 也可作为荧光分子探针应用于对 Ce^{3+} 识别。

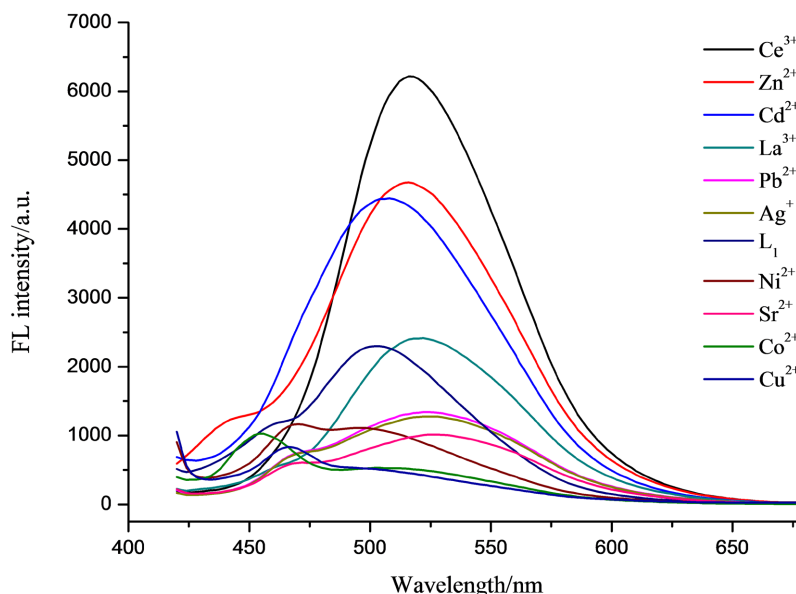


Figure 1. Fluorescence spectra of salicylic 2-aminopyridine (L_1) interacting with different metal ions

图 1. 水杨醛缩 2-氨基吡啶(L_1)与不同金属离子作用后的荧光光谱图

Table 1. Fluorescence data for salicylic 2-aminopyridine (L_1) with different metal ions

表 1. 水杨醛缩 2-氨基吡啶(L_1)与不同金属离子后的荧光数据

加入金属离子	发射波长/nm	荧光强度/a.u.
Ce^{3+}	516	6217
Zn^{2+}	518	4662
Cd^{2+}	508	4445
La^{3+}	522	2424
Pb^{2+}	524	1339
Ag^+	524	1279
Ni^{2+}	468	1158
Sr^{2+}	526	1013
Co^{2+}	458	1006
Cu^{2+}	464	819
L_1 (未加 M^{n+})	502	2301

3.2. 席夫碱 L_1 与 Ce^{3+} 作用时的荧光光谱

为了更深入研究席夫碱 L_1 的在 Ce^{3+} 作用下的荧光性质变化情况, 对其在不同浓度 C_0 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 的 Ce^{3+} 作用下的荧光性质进行检测, 结果如图 2 所示。其中 C_0 为未加 Ce^{3+} 时, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 表示 Ce^{3+} 浓度依次增大。

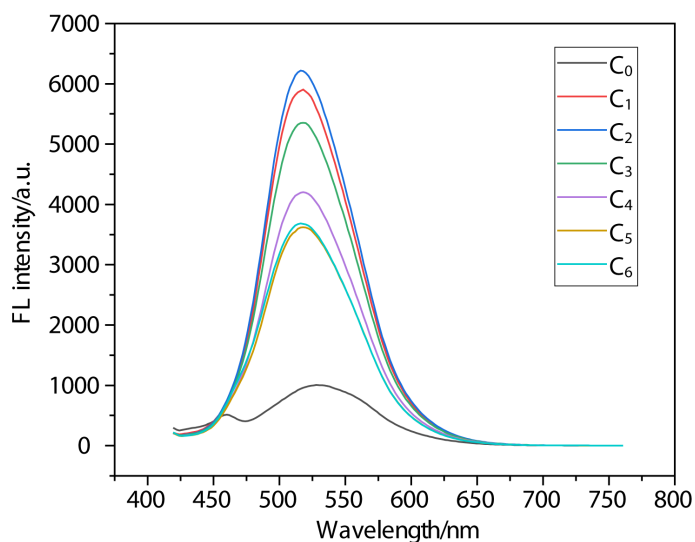


Figure 2. Fluorescence spectra of Schiff base L_1 at different concentrations of Cerium ion

图 2. 席夫碱 L_1 在不同浓度 Ce^{3+} 作用下的荧光光谱图

由图 2 可以看出, 在未加 Ce^{3+} 溶液时, 席夫碱 L_1 的荧光强度较低; 随着加入 Ce^{3+} 浓度的逐渐增加, 席夫碱 L_1 的最大荧光强度呈现先增强后减弱的趋势。可见, 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 席夫碱 L_1 与金属离子络合反应进行程度逐渐增大, 当达到完全反应时, 其荧光强度达最大值, 继续增大 Ce^{3+} 浓度, 由于所形成配合物的浓度相对减小致使荧光强度反而减小。

3.3. 邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱与不同金属离子作用后的荧光性质

按 2.3 所述方法, 测得邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱(L_2)的最佳激发波长分别为 420 nm。选择 420 nm 作为激发波长, 对席夫碱配体 L_2 与不同金属作用后的荧光性质进行检测, 测得荧光发射光谱结果如图 3 所示。

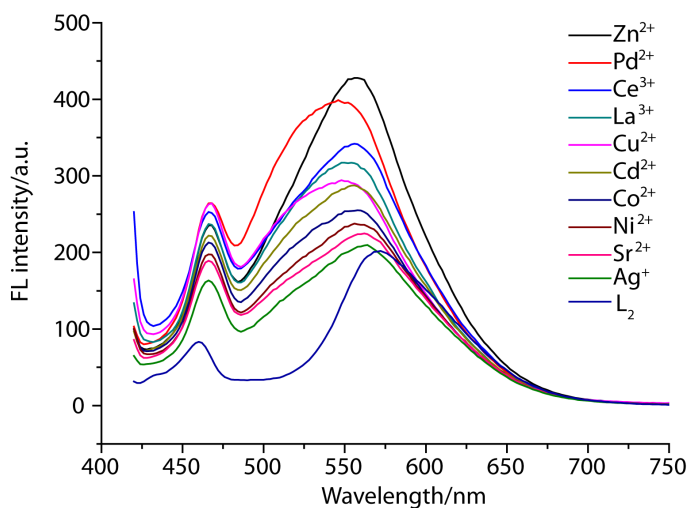


Figure 3. Fluorescence spectra of o-vanillin2-aminopyridine (L_2) interacting with different metal ions

图 3. 邻香草醛缩 2-氨基吡啶(L_2)与不同金属离子作用后的荧光光谱图

由图 3 可知,多数金属离子的加入对邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱(L₂)的荧光发射波长影响甚微,但使其荧光强度发生了不同程度的改变。荧光强度发生改变,可能是由水杨醛类席夫碱与金属离子络合后,其质子转移所产生的异构化受阻引起的。发射波长及最大荧光发射强度数据如表 2 所示。

Table 2. Fluorescence data for o-vanillin 2-aminopyridine (L₂) with different metal ions

表 2. 邻香草醛 2-氨基吡啶(L₂)与不同金属离子后的荧光数据

加入金属离子	发射波长/nm	荧光强度/a.u.
Zn ²⁺	552	426
Pb ²⁺	560	400
Ce ³⁺	564	350
La ³⁺	558	320
Cu ²⁺	550	293
Cd ²⁺	555	270
Co ²⁺	552	257
Ni ²⁺	564	226
Sr ²⁺	562	225
Ag ⁺	560	207
L ₂ (未加 M ⁿ⁺)	564	200

由表 2 可以看出,席夫碱 L₂ 及其与金属离子作用后的荧光发射波长在 550~564 nm 之间,席夫碱 L₂ 及其与不同金属离子作用后的最大荧光发射强度顺序为: Zn²⁺ > Pb²⁺ > Ce³⁺ > La³⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Sr²⁺ > Ag⁺ > L₂。其中 Zn²⁺ 的加入使席夫碱 L₂ 的荧光强度增强最为显著,其次是 Pb²⁺。邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱与 Zn²⁺ 的配合物,有望可用于荧光材料的研究和开发。

4. 结论

通过加成-消除反应合成了水杨醛缩 2-氨基吡啶席夫碱、邻香草醛缩 2-氨基吡啶席夫碱,对其与 Ag⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、La³⁺、Co²⁺、Sr²⁺、Ce³⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 等十种金属离子作用时的荧光性质进行了研究。结果表明,多数金属离子的加入对席夫碱的荧光发射波长影响不大,但使其荧光强度发生了不同程度的改变。使其中 Ce³⁺ 对水杨醛缩 2-氨基吡啶席夫碱荧光增强效应最为显著。利用这个特点可以推测,该席夫碱与 Ce³⁺ 的配合物可作为潜在的荧光材料,并有望应用于 Ce³⁺ 的识别和定量分析。

参考文献

- [1] Yang, Z., Lu, X., Shi, J., *et al.* (2021) An AIE Triggered Fluorescence Probe with Three-Photon Absorption and Its Biological Applications. *Talanta*, **234**, Article ID: 122639. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122639>
- [2] Yu, C., Zhang, J., Li, J., *et al.* (2011) Fluorescent Probe for Copper(II) Ion Based on a Rhodamine Spirolactame Derivative, and Its Application to Fluorescent Imaging in Living Cells. *Microchimica Acta*, **174**, 247-255. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0623-2>
- [3] Chen, H., Guan, R., Cao, D., *et al.* (2014) Two Fluorescence Turn-On Schiff's Base Chemosensors for Cu²⁺ Ions. *Materials Letters*, **122**, 70-73. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.139>
- [4] 焦园园, 闫琦, 汤立军. 一种基于查尔酮衍生物的荧光探针检测巯基氨基酸的检测及细胞成像[J]. 化学通报, 2021, 84(9): 958-963+991.
- [5] 张迪, 王志梅, 廖力夫, 等. 类卟啉大环席夫碱识别铜离子的荧光光谱及其应用[J]. 分析实验室, 2020, 39(12): 1370-1374.
- [6] 毛惠会, 湛志华, 周国华, 等. 荧光碳量子点在药物分析中的应用研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(8):

1245-1256.

- [7] 王会镇, 薛松松, 周霞, 等. 一种高选择性萘甲酰肼铜离子探针合成及其在吸附中的应用[J]. 发光学报, 2021, 42(9): 1427-1435.
- [8] 李光华, 丁国华. 一种新的有机光致变色及热致变色化合物间氨基苯甲酸缩 3,5-二氯水杨醛希夫碱[J]. 发光学报, 2011, 32(11): 1115-1119.
- [9] 刘瑞姣, 曾竟, 王慧. 基于四苯乙烯基的水杨醛缩芳胺希夫碱化合物的合成及性能研究[J]. 发光学报, 2017, 38(7): 862-873.
- [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, 5(1): 1-7.
- [11] 刘巧茹, 元静静, 程国平, 等. 双 3,5-二叔丁基水杨醛缩邻苯二胺希夫碱的合成及其荧光性质研究[J]. 平顶山学院学报(自然科学版), 2020, 35(5): 29-33.