

# Study on Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Schiff Base from 4-Aminoantipyrine

Qiaoru Liu, Yaxin Zhao, Qinlong Peng, Lingwei Xue, Ganqing Zhao

College of Chemistry and Environmental Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan Henan  
Email: liuqiaoru70@163.com

Received: Feb. 25<sup>th</sup>, 2017; accepted: Mar. 5<sup>th</sup>, 2017; published: Mar. 8<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

The title compound Schiff base was synthesized from salicylaldehyde and 4-aminoantipyrine. Its structure was characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, Elemental Analyzer and X-ray single-crystal diffraction. Fluorescent property about the title compound complexed with five kinds of metal ions was investigated. The results show that the compound crystallizes in the monoclinic space group P2(1)/n with cell parameters:  $a = 0.7603$  nm,  $b = 0.7508$  nm,  $c = 2.7246$  nm,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 95.43^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ .  $V = 1.548$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.314$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.088$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 648$ ,  $\rho_{\max} = 218$  e·nm<sup>-3</sup>,  $\rho_{\min} = -155$  e·nm<sup>-3</sup>. The complexes exhibited strong fluorescence absorption at 676 nm ( $\lambda_{\max}$ ). Fluorescence enhancement effect produced by Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> is remarkable.

## Keywords

Schiff Base, 4-Aminoantipyrine, Crystal Structure, Fluorescence Property

# 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

刘巧茹, 赵亚新, 彭勤龙, 薛灵伟, 赵干卿

平顶山学院化学与环境工程学院, 河南 平顶山  
Email: liuqiaoru70@163.com

收稿日期: 2017年2月25日; 录用日期: 2017年3月5日; 发布日期: 2017年3月8日

## 摘要

合成了水杨醛缩4-氨基安替比林希夫碱,通过红外光谱仪、核磁共振仪、元素分析仪、单晶X-衍射仪对产物的结构进行了表征,并对其与五种金属离子作用时的荧光性质进行了检测。结果表明:该希夫碱晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2(1)/n$ ,晶胞参数 $a = 0.7603 \text{ nm}$ ,  $b = 0.7508 \text{ nm}$ ,  $c = 2.7246 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 95.43^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ 。  $V = 1.548 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.314 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0.088 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 648$ ,  $\rho_{\max} = 218 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ,  $\rho_{\min} = -155 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。该希夫碱与金属作用后,在 $676 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\max}$ )具有较强的荧光吸收,其中 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}$ 所产生的荧光增强效应显著。

## 关键词

希夫碱, 4-氨基安替比林, 晶体结构, 荧光性质

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

希夫碱(Schiff base)是指由羰基和氨基化合物经缩合反应形成的含亚氨基( $-\text{C}=\text{N}-$ )的一类有机化合物,其 $-\text{C}=\text{N}-$ 键杂化轨道上的N原子具有孤对电子,可以与大部分金属元素形成配合物,从而在分子设计及应用上独具特色,多年来受到化学及生物界研究者的广泛关注[1][2]。相关研究主要集中在希夫碱及其金属配合物的合成及其生物活性方面,尤其是在抗菌、抗肿瘤、抗氧化等领域取得了很大进展[3][4]。希夫碱分子中的 $-\text{C}=\text{N}-$ 键在激发态下很容易发生结构异化,一般会表现出很弱的荧光,当它与各种金属离子发生络合反应形成金属配合物时,往往会阻碍这种异构化,从而使荧光强度发生变化[5],利用这一性质可以将希夫碱用于金属离子的识别[6][7][8]。4-氨基安替比林类试剂被广泛应用于药物合成及光谱分析,但将其衍生物用于荧光分子识别方面的报道还比较少[9][10]。本文以水杨醛和4-氨基安替比林为原料合成了相应的希夫碱,考察了该希夫碱受体对五种常见金属离子的荧光性质。

## 2. 实验

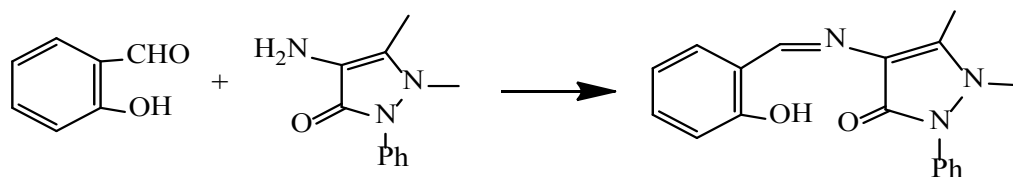
### 2.1. 仪器与试剂

仪器: TENSOR 37 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 摄谱范围  $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ); 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); AVANCEIII 400 核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司); Vario macro cube CHNSO 元素分析仪(德国元素分析系统公司); BrukerSMART APEX-II CCD 面探衍射仪(德国 Bruker 公司); F-7000 分子荧光光谱仪(日本日立高新技术公司)。

试剂: 水杨醛; 4-氨基安替比林; 硝酸钾; 硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); 硝酸银; 硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); 硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); 乙腈。所用试剂均为分析纯。

### 2.2. 标题化合物的合成

水杨醛缩 4-氨基安替比林希夫碱由水杨醛和 4-氨基安替比林经缩合反应合成。其反应方程式如下:



操作过程：精密称取 1.2212 g (10 mmol)水杨醛，用 15 mL 无水乙醇溶解后，逐滴加入到含有 2.0324 g (10 mmol) 4-氨基安替比林的乙醇溶液中，控温在 65℃回流反应 2 h，有黄色沉淀生成，待自然冷却至室温后，将反应混合物过滤，并用无水乙醇洗涤、干燥，得橙黄色粉末状固体 0.303 g，产率 85%。将滤液置于室温下自然挥发，几天后产生黄色块状单晶。熔点(m.p.): 197℃~199℃。

### 2.3. 晶体结构的测定

选取用室温挥发溶剂法所得大小为  $0.30 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$  的单晶，用胶粘结在玻璃纤维顶端，置于 Bruker SMART APEX II CCD 面探衍射仪上，以  $\omega/2\theta$  扫描方式，在 293(2)K 下，用石墨单色化的 MoK $\alpha$  射线( $\lambda = 0.07107 \text{ nm}$ )进行晶胞参数的测定和衍射数据的收集。在  $3.34^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$  范围收集衍射点数为 4999 ( $R_{\text{int}} = 0.021$ )，其中 2704 个独立衍射点，2190 [ $I > 2\sigma(I)$ ]个衍射点用于结构测定和修正。衍射数据经还原和 SADABS [11]吸收校正后，利用 SHELXS-97 程序包判断空间群，并采用直接法解出，全部氢原子由差值傅立叶合成得到[12]。全部非氢原子的坐标和各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正收敛，最终偏离因子  $R = 0.0588$ ， $w_R = 0.1474$ ，权重公式  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0472P)^2 + 1.3101P]$ ， $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。结构分析表明：晶体属单斜晶系，分子式  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ ，P2(1)/n 空间群，晶胞参数  $a = 0.7603 \text{ nm}$ ， $b = 0.7508 \text{ nm}$ ， $c = 2.7246 \text{ nm}$ ， $\alpha = 90.00^\circ$ ， $\beta = 95.43^\circ$ ， $\gamma = 90.00^\circ$ 。 $V = 1.548 \text{ nm}^3$ ， $Z = 4$ ， $D_c = 1.314 \text{ g/cm}^3$ ， $\mu = 0.088 \text{ mm}^{-1}$ ， $F(000) = 648$ ， $\rho_{\text{max}} = 218 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ， $\rho_{\text{min}} = -155 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

### 2.4. 荧光性质测定

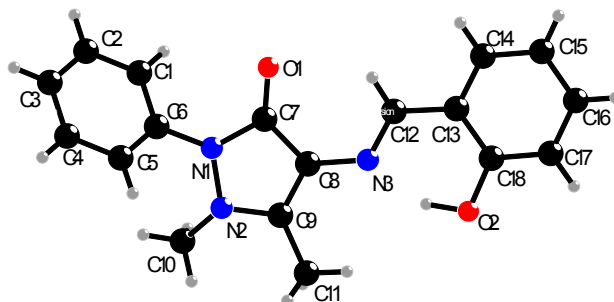
准确称取一定质量的水杨醛缩 4-氨基安替比林希夫碱，用乙腈溶解配制成浓度为 0.00001 mol/L 的乙腈溶液，并分别配制浓度为 0.01 mol/L 的金属离子( $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )溶液。首先通过紫外-可见光谱仪在 200~800 nm 波长范围内进行扫描，测出其最大吸收波长。然后移取 2 mL 水杨醛缩 4-氨基安替比林希夫碱储备液到比色皿中，用移液枪精密加入常见的金属离子 30  $\mu\text{L}$ ，混合均匀后，在选定的激发波长下，分别测定其荧光发射光谱。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 标题化合物的晶体结构

标题化合物分子的结构透视图和晶胞堆积图如图 1、图 2 所示。主要键长和键角数据如表 1 所示。

结果表明，分子中 C(12)-N(3)间的距离为 0.1289(3) nm，与文献报道 C=N 键长相似[13]；苯环 C(1)~C(6) 上的 6 个原子共面构成最小二乘面(A)，苯环 C(12)~C(18)及 N(3)、O(2)8 个原子共面，构成的最小二乘面(B)，C(7) C(8) C(9) N(1) N(2) N(3)和 O(1) 7 个原子共面，构成的最小二乘面(C)。面 A(C1C2C3C4C5C6) 与面 B 所成的二面角为 48.05°，面 A 与面 C 所成的二面角为 45.38°，面(C)C7C8C9N1N2O1N3 与面(B) [C12C13C14C15C16C17C18]所成的二面角为 4.29°，因此面 C 与面 B 基本共面，存在较大的离域作用。标题化合物分子内存在氢键 O2-H2...N3 和非经典氢键 C12-H12...O1，氢键参数见表 2。分子间通过  $\pi$ - $\pi$  作用堆积形成空间结构，两个相邻的苯环平面互相平行，两平面之间的距离为 0.3436 nm。

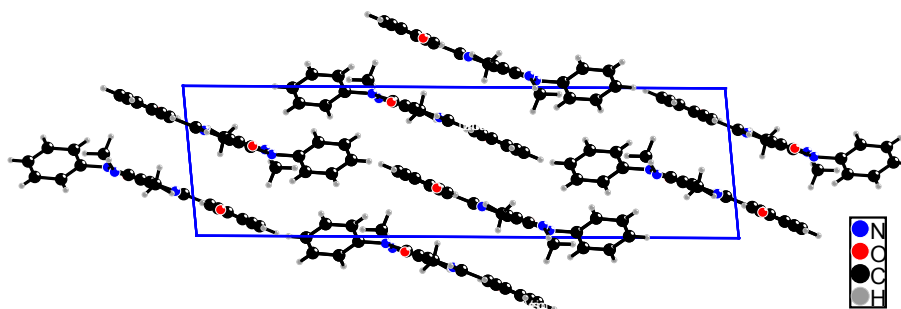


**Figure 1.** The molecular structure of the title compound  
**图 1.** 标题化合物的分子结构图

**Table 1.** Selected bond lengths (nm) and angles ( $^{\circ}$ ) for the title compound

**表 1.** 标题化合物的主要键长(nm)和键角( $^{\circ}$ )

Bonds or angles	nm or ( $^{\circ}$ )	angles	( $^{\circ}$ )	angle	( $^{\circ}$ )
N3-C12	0.1289(3)	C12-N3-C8	122.3(2)	N1-C7-C8	104.3(2)
N3-C8	0.1391(3)	C8-C9-N2	110.5(2)	O2-C18-C17	119.0(3)
O1-C7	0.1231(3)	C8-C9-C11	128.2(2)	O2-C18-C13	121.4(2)
C9-N2	0.1366(3)	N2-C9-C11	121.3(2)	C17-C18-C13	119.5(3)
N1-C7	0.1400(3)	C7-N1-N2	109.71(19)	C15-C14-C13	122.0(3)
N1-N2	0.1408(3)	C7-N1-C6	125.2(2)	C15-C14-H14A	119.0
N1-C6	0.1416(3)	N2-N1-C6	120.40(19)	C13-C14-H14A	119.0
N2-C10	0.1469(3)	C9-N2-N1	106.49(18)	C3-C4-C5	120.2(3)
O2-C18	0.1356(4)	C9-N2-C10	122.0(2)	C5-C4-H4A	119.9
O2-H2	0.099(3)	N1-N2-C10	117.1(2)	C16-C17-C18	120.9(3)
C12-C13	0.1454(3)	N3-C12-C13	121.2(2)	C16-C17-H17A	119.6
C12-H12	0.09300	N3-C12-H12A	119.4	C18-C17-H17A	119.6
C13-C14	0.1389(4)	C13-C12-H12A	119.4	C9-C11-H11A	109.5
C13-C18	0.1404(4)	C14-C13-C18	118.2(2)	C9-C11-H11B	109.5
C18-C17	0.1385(4)	C14-C13-C12	119.7(2)	C9-C11-H11C	109.5
C14-C15	1.374 (4)	C18-C13-C12	122. (2)	C14-C15-C16	119.2(3)
C15-C16	0.1382(4)	C18-O2-H2	104 (2)	C14-C15-H15A	120.4
C17-C16	0.1376(5)	C5-C6-C1	120.2(2)	C16-C15-H15A	120.4
C9-C8	0.1359(3)	C5-C6-N1	121.2(2)	C2-C1-C6	119.5(3)
C9-C11	0.1483(4)	C1-C6-N1	118.7(2)	C4-C3-C2	119.9(3)
C5-C4	0.1382(4)	C9-C8-N3	122.2(2)	C4-C3-H3A	120.0
C4-C3	0.1376(4)	C9-C8-C7	108.5(2)	C2-C3-H3A	120.0
C6-C5	0.1382(3)	N3-C8-C7	129.3(2)	C17-C16-C15	120.2(3)
C6-C1	0.1385(3)	C6-C1-H1A	120.3	C17-C16-H16A	119.9
C8-C7	0.1443(3)	C6-C5-C4	119.7(3)	C15-C16-H16A	119.9
C1-C2	0.1379(4)	C6-C5-H5A	120.1	N2-C10-H10A	109.5
O1-C7-N1	123.6(2)	C4-C5-H5A	120.1	N2-C10-H10B	109.5
O1-C7-C8	132.0(2)	C3-C2-C1	120.5(3)	C2-C1-H1A	120.3
N2-C10-H10C	109.5	C3-C2-H2A	119.7	C1-C2-H2A	119.7



**Figure 2.** Packing diagram in a unit cell for the title compound (View along b axis)  
**图 2.** 标题化合物的晶胞堆积图(沿 b 轴方向观察)

**Table 2.** Hydrogen Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) in the title compound  
**表 2.** 标题化合物中的氢键参数

D-H...A	D-H/nm	H...A/nm	D...A/nm	D-H...A/(°)
O2-H2...N3	0.0993	0.1694	0.2607	152.29
C12-H12...O1	0.0930	0.2408	0.3071	128.18

### 3.2. 红外光谱数据

红外光谱数据( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3436, 3059, 2910, 1662, 1595, 1499, 1452, 1432, 1345, 1308, 1270, 1204, 1143, 966, 937, 854, 819, 762, 701, 627, 589, 544, 431。

### 3.3. 核磁数据分析

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  值(ppm): 13.37 (s, 1H, OH), 9.83 (s, 1H, N=CH), 7.52~7.48 (m, 2H, H-4, H-5), 7.41~7.28 (m, 5H, ArH), 6.98~6.89 (m, 2H, H-2, H-3), 3.19 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.43 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ )。

### 3.4. 元素分析

元素分析数据(Anal. calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ )%: C70.34, H5.58, N13.67; found C 70.48, H5.69, N13.56。

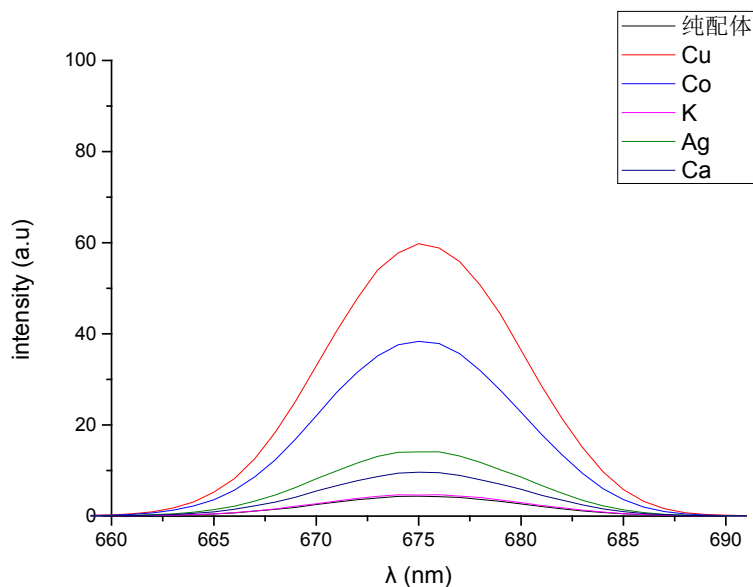
### 3.5. 荧光性质分析

通过紫外光谱检测, 得到水杨醛缩 4-氨基安替比林席夫碱的最大吸收波长为 350 nm。选择 350 nm 为激发波长, 分别测定希夫碱及其与不同金属离子作用时的荧光发射光谱, 结果如图 3 所示。

结果表明, 在波长 676 nm 处有明显吸收峰, 其中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  能使水杨醛缩 4-氨基安替比林席夫碱的荧光强度产生不同程度的增强, 而加入  $\text{K}^+$  时荧光强度不变。这说明,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  均与希夫碱发生了络合, 配体与金属离子配位后提高了  $\pi$  电子的共扼程度, 使  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子移动加强而发生红移。而  $\text{K}^+$  不能与希夫碱形成配合物。从最大荧光强度来看, 加入不同金属离子时荧光活性由大到小依次为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。其中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  所产生的荧光效应增强显著, 利用这个特点, 该希夫碱可作为对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  进行识别的荧光分子探针, 这两种金属离子的配合物也可作为潜在的荧光材料。

## 4. 结论

经过缩合反应合成了水杨醛缩 4-氨基安替比林席夫碱, 采用红外光谱仪、元素分析仪、核磁共振谱、单晶 X-衍射仪对产物的结构进行了表征。晶体解析结果表明, 该化合物晶体属于单斜晶系, 空间群为  $\text{P2(1)/n}$ 。荧光光谱结果表明,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  对该希夫碱有较好荧光增强效应。



**Figure 3.** Fluorescence spectra of the title compound upon addition of various metal ions

**图 3.** 标题化合物加入不同金属离子的荧光光谱图

## 基金项目

河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B150058)、河南省重点学科(环境科学)(2012)。

## 参考文献 (References)

- [1] Zhang, X.L. (2016) Synthesis, Crystal Structures, and Antibacterial Activities of Schiff Base nickel(II) and Cadmium(II) Complexes with Tridentate Schiff Bases. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **42**, 436-441. <https://doi.org/10.1134/S107032841607006X>
- [2] Pardasani, R.T. and Pardasani, P. (2015) Magnetic Properties of Complex of Cobalt(II) with Tridentate Schiff Base Derived by the Condensation of Salicylaldehyde and Furfuraldehyde with o-Phenyldiamine. *Magnetic Properties of Paramagnetic Compounds*, **31B**, 714.
- [3] 王澈, 侯鹏, 李崧, 等. 席夫碱及其金属配合物的合成及生物活性[J]. 化学通报, 2009, 29(4): 334-339.
- [4] Fatemeh, M., Bita, S., Ahmad, S., *et al.* (2016) Synthesis, Spectral Characterization, X-Ray Crystal Structure, Electrochemical Studies, and DNA Interactions of a Schiff Base Pro-Ligand and Its Homobimetallic Complexes Containing the Cysteamine moiety. *Transition Metal Chemistry*, **41**, 475-484. <https://doi.org/10.1007/s11243-016-0043-6>
- [5] Bu, J., Duan, H.D. and Wang, X.J. (2014) Fluorescence Sensors for Cu<sup>2+</sup> Based on Conjugated Indole Schiff Base. *Research on Chemical Intermediates*, **40**, 3119-3126. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1157-5>
- [6] 庞海霞, 徐保明, 陈彦国, 等. 一种新型 Pb(II) 配位聚合物的合成、表征及性质研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(1): 242-247.
- [7] Yu, C.W., Zhang, J., Li, J.H., *et al.* (2011) Fluorescent Probe for Copper(II) Ion Based on a Rhodaminespirolactame Derivative, and Its Application to Fluorescent Imaging in Living Cells. *Microchimica Acta*, **174**, 247-255.
- [8] Saleem, M., Khang, C.H., Kim, M., *et al.* (2016) Chromo/Fluorogenic Detection of Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> by the Simple Schiff Base Sensor. *Journal of Fluorescence*, **26**, 11-22. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1723-x>
- [9] 庞海霞, 龚兴厚, 张正强, 等. 一种新型双核锰(II) 配合物的合成、表征及磁性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(7): 2012-2016.
- [10] Li, Y., Liu, Z., Zhu, W., *et al.* (2015) Two Different Emission-Wavelength Fluorescent Probes for Aluminum Ion based on Tunable Fluorophores in Aqueous Media. *Journal of Fluorescence*, **25**, 603-611. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1541-1>

- 
- [11] Sheldrick, G.M. (1997) SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector. University of Göttingen, Germany.
- [12] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXL97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.
- [13] 邱建超, 毕彩丰, 范玉华, 等. 苯甲醛缩 4-氨基安替比林希夫碱的合成、晶体结构和量子化学研究[J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(6): 985-991.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [jocr@hanspub.org](mailto:jocr@hanspub.org)