

对二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲双酰肼的 合成、表征及与 Zn^{2+} 的荧光反应^①

梁卓文 郭家仁 孟建新^②

(暨南大学化学系 广州市 510632)

摘 要 合成了对二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲, 通过元素分析、红外光谱、紫外可见吸收光谱等对配体进行了表征, 并对其荧光性质及 Zn^{2+} 离子对其荧光性质的影响进行了研究。

关键词 对二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲, 合成, 荧光。

中图分类号: O 627; O 657. 33

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)03-0551-03

1 引言

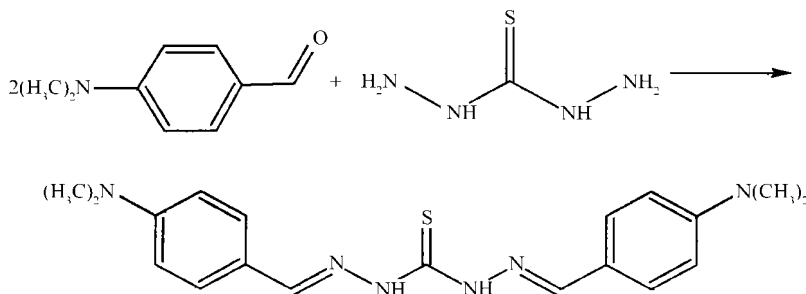
酰肼类化合物由于具有强的配位能力, 多样的配位形式, 特殊的生物功能光学性质, 因而在药物、非线性光学、分析测试、催化化学方面有广泛的应用。相比普通酰肼化合物, 硫代酰肼类化合物常常具有更好的生物活性, 近几年来得到化学和药学界科研人员的广泛研究^[1-4]。但二硫代双酰肼配合物的报道尚较少^[5-8]。本文合成了一种新型的硫代双酰肼配体二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲(MABTC), 并对其结构和 Zn^{2+} 结合前后的荧光性质进行了表征, 以期对进一步的应用研究提供帮助。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

样品的 C、H、N 元素分析使用 Vario EL 元素分析仪(德国 Elementar 公司)进行, 红外光谱使用 EQU NOX55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测定。使用 TU 1901 型紫外可见分光光度计(北京普析通用公司)测量样品的吸收光谱, 使用 970CRT 型荧光分光光度计(上海三科仪器公司)测量样品的荧光。样品熔点测定使用 X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器公司)测定。二氨基硫脲根据文献[8]的方法合成, 其他试剂均为分析纯试剂。

2.2 二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲的合成



① 广东省科技计划项目(No. 2003c20411)资助项目

② 联系人, 电话: (020)85220223; Email: tmjx@jnu.edu.cn

作者简介: 梁卓文(1980—), 男, 广东省佛山市人, 理学硕士, 从事水质分析方面的研究。

收稿日期: 2005-11-23; 接受日期: 2006-01-23

将 4.0g 对二甲氨基苯甲醛加热溶解于 25mL 无水乙醇, 回流下加入 1.0g 用乙醇重结晶过的二氨基硫脲, 继续回流 10h 后, 将所得橙色沉淀过滤得粗产品。用无水乙醇重结晶后得到黄色粉末状产物, 产率 80%, 熔点 233.8—234.2℃。

3 结果与讨论

3.1 MABTC 的合成及基本性质

为避免单酰脲的生成, 使产物不纯, 在反应过程中使用了过量的对二甲氨基苯甲醛。所得产物必须存放在暗处, 长期光照样品会逐渐变为灰黄色。元素分析结果(实验值/计算值)如下: $C_{19}H_{24}N_6S$, C: 62.27(61.93), H: 6.05(6.56), N: 22.93(22.81)。实验值和理论值吻合。

3.2 红外光谱

用 KBr 压片法, 测定了产物的红外光谱(图 1)。在 1608, 1576 cm^{-1} 处出现酰脲的吸收带, 在 1918 及 816 cm^{-1} 处出现 1, 4 二取代苯基的特征吸收带, 在 1230—1062 cm^{-1} 处出现 C=S 双键的特征吸收带。表明已得到目标产物。

3.3 紫外可见吸收光谱

MABTC 乙醇溶液的紫外吸收光谱如图 2 所示。在紫外可见吸收光谱中, 在 300—400nm 的区域出现强的吸收带, 归属于苯环和 C=N 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带。最大吸收波长位于 365nm, 与具有类似的水杨醛双缩二氨基硫脲^[8]相比, 吸收带发生了显著的红移, 吸收强度也有较大的提高。表明在对氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲中, π 键的共轭程度更高。这对提高体系的发光强度是有利的。

3.4 荧光性质研究

3.4.1 样品荧光及受 pH 的影响

MABTC 固体和溶液都有较强的荧光, 其乙醇溶液的荧光激发和发射光谱如图 3 所示。最大激发和发射峰分别位于 421nm 和 449nm。溶液荧光的强度随 pH 值的变化很大。溶液 pH 小于 5, 荧光强度随 pH 的降低很快下降, 但 pH 大于 6, 荧光强度随 pH 基本不变化。溶液荧光最大激发和发射峰的位置基本不随着 pH 的变化而变化。表明荧光强度随 pH 的变化是由酰脲化合物的酮式和烯醇式的互变引起。碱性条件下, 样品以烯醇式存在, 表明烯醇式大 π 键的共轭程度更高, 可以发出较强的荧光, 而酸性条件下以酮式存在, 荧光很弱。

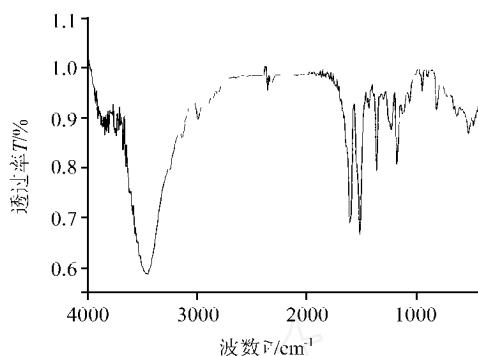


图 1 MABTC 的红外光谱

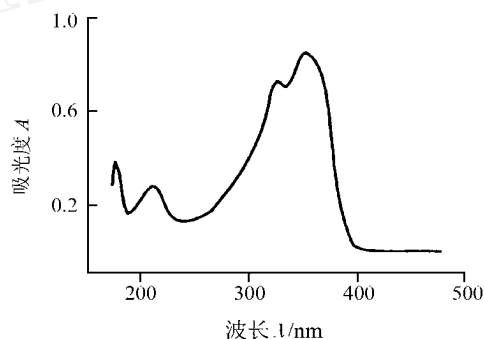


图 2 MABTC 的紫外可见吸收光谱

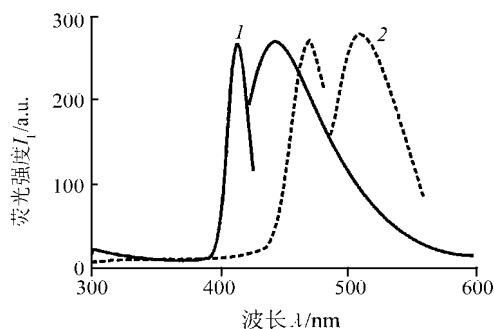


图 3 MABTC 及其 Zn^{2+} 配位体系的
荧光激发和发射光谱

1 — MABTC; 2 — $Zn-MABTC$

3.4.2 Zn^{2+} 对溶液荧光的敏化作用

为了考察对二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲用于荧光分析的可能性, 试验了 Zn^{2+} 离子对其荧光的影响。结果发现, 在 pH 为 4~7 的弱酸性溶液中, Zn^{2+} 的加入可使原发光很弱的二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲的荧光强度增强 50 倍以上(图 3)。最大激发和发射波长也分别移至 470nm 和 500nm。使用摩尔比法测定了 Zn^{2+} 离子与对二甲氨基苯甲醛双缩二氨基硫脲配位反应的配比为 1:2。

参考文献

- [1] 王建华, 杜军. 2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲及其金属配合物的合成与性质[J]. 无机化学学报, 1999, 15(5): 667—670.
- [2] 杨昌晖, 杨志斌. 新西佛碱 3,5-二溴水杨醛缩氨基硫脲的合成及其在荧光滴定中的应用[J]. 分析试验室, 1994, 13(4): 9—11.
- [3] 王秋芬, 郑更修, 刘长欣, 赵淑英. $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ 与二溴水杨醛缩氨基硫脲配合物的合成与表征[J]. 山东建材学院学报, 1998, 12(3): 265—267.
- [4] 刘建宁, 赵建设, 任友贤. 2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲与铜、锌、钴、镍离子配合物及其抑菌活性[J]. 延安大学学报, 1998, 17(2): 33—36.
- [5] 张安将, 张力学, 侯云龙等. 双缩二氨基硫脲类化合物的合成与结构[J]. 有机化学, 2003, 23(3): 281—285.
- [6] 黄泰山, 姚志扬. 呋喃醛双缩二氨基硫脲的合成和结构测定[J]. 结构化学, 1996, 15(3): 235—238.
- [7] 朱巧军, 戴荣斌, 李勤喜等. 1,5-二(2-羟基苯亚甲基)-二氨基硫脲与银配合物的合成、表征及抗癌活性研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(6): 911—916.
- [8] 李国强, 孟建新, 刘应亮, 满石清. 水杨醛双缩二氨基硫脲与 $Cd(II)$, $Co(II)$ 配合物的合成与表征[J]. 光谱实验室, 2005, 22(3): 660—662.

Synthesis, Characterization and Fluorescence of 1,5-Bis(4-Dimethylaminobenzylidene) Thiocarbohydrazide

LIANG Zhuo-Wen GUO Jia-Ren MENG Jian-Xin
(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

Abstract 1,5-bis(4-dimethylaminobenzylidene) thiocarbohydrazide was synthesized, and characterized by means of elemental analyses, IR, UV-Vis and fluorescence spectra. The effect of Zn^{2+} on the fluorescence was also studied.

Key words 1,5-Bis(4-Dimethylaminobenzylidene) Thiocarbohydrazide, Synthesis, Fluorescence

关于赠送作者样刊的通知

各有关作者:

从 2006 年第 1 期起, 本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本样刊, 用普通印刷品邮寄给作者联系人, 遗失不补。若作者另有需要, 请在发表之日起 2 个月之内汇款购买, 逾期不再办理。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095