

一类双羟基西夫碱化合物的合成及表征

万有志 张小强 范慧
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 文中以 1,6-己二醇或其它类二醇、对硝基酚、对醛基苯乙醇为主要原料, 采用 Williamson 醚合成法和其它方法合成了一类新型西夫碱化合物, 其通式为 $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$), 重点研究了 $n=6$ 时的西夫碱, 并通过熔点测定、 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 等方法, 对该西夫碱的结构进行了表征。

关键词: 西夫碱; Williamson 法; 合成

中图分类号: O625.632

西夫碱类化合物在药物学、催化、分析化学、腐蚀及光致变色等领域有重要作用。在医药学领域, 西夫碱具有抑菌、杀菌、抗肿瘤、抗病毒的生物活性^[1]; 在催化化学领域, 西夫碱类钴和镍的配合物已经得到了广泛应用^[2]; 在分析化学领域, 西夫碱作为良好的配体可以对金属离子进行鉴定及定性和定量分析^[3]; 在腐蚀领域, 某些芳香族的西夫碱经常作为铜或其它金属的缓蚀剂^[4-5]; 在光致变色领域, 含有某些特性基团的西夫碱也具有独特的作用^[6]。近期有关文献报道某些含有羟基, 尤其是某些芳香族的羟基西夫碱, 能够有效抑制癌细胞的生长, 在抗肿瘤方面有特殊的功效, 从而在医药学领域具有广泛的应用前景^[1]。本文合成了一系列具有特殊结构, 即含有双羟基的西夫碱化合物, 通式为 $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$

($n=2\sim 6$), 并重点研究了 $n=6$ 的情形, 通过熔点测定、 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 等方法, 对化合物的结构进行了表征。

1 实验部分

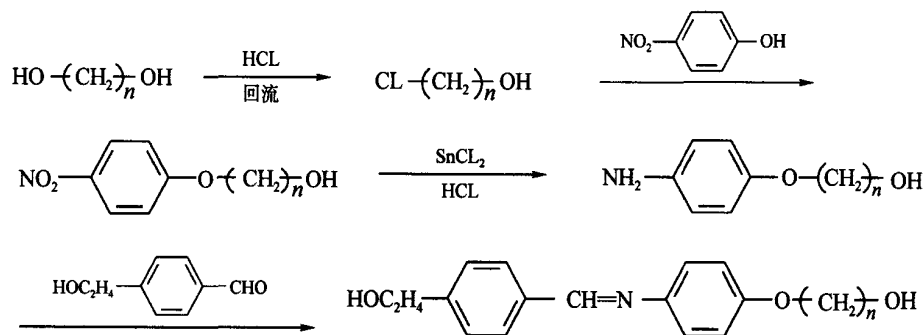
1.1 试剂与仪器

1,6-己二醇和其它类二醇, 分析纯, 北京化学试剂公司; 对硝基酚, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 韦斯化学试剂公司。

XT3A 型熔点测定仪; Nicolet-60SXB 型傅立叶变换红外光谱仪; Bruker AV600 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振仪 (CDCl_3 ; 600 MHz)。

1.2 合成

合成路线如下



1.2.1 6-氯己醇的合成 将 17.7 g (0.15 mol) 1,6-己二醇, 150 mL 甲苯置入一带滴液漏斗、电磁搅拌

和冷凝器的三口烧瓶中, 量取 20 mL (0.20 mol) 浓盐酸置于滴液漏斗中, 开启冷凝、搅拌和加热, 待反应液沸腾后将浓盐酸缓缓滴入, 滴加完后回流 5 h, 后冷却至室温, 并分别用蒸馏水、10% 的碳酸钠溶液和蒸馏水依次洗涤, 常压蒸出甲苯, 5.33 kPa 压力下减压蒸馏, 收集 127~129 的馏分, 得到 15.6 g 无色

收稿日期: 2004-09-23

第一作者: 男, 1963 年生, 教授, 博士

E-mail: yzhwan@mail.buct.edu.cn

黏稠液体, 收率 76%。

1.2.2 对硝基苯基-(6-羟基)己基醚的合成 将 7.0 g (0.05 mol) 对硝基酚, 50 mL 环己酮和 28 g (0.20 mol) 无水碳酸钾放入一带滴液漏斗、机械搅拌和冷凝器的三口烧瓶中, 称取 6.0 g (0.05 mol) 6-氯己醇置于滴液漏斗中, 开启冷凝、搅拌和加热至沸后将 6-氯己醇缓缓滴入, 回流 6 h 并冷却至室温, 减压下除去环己酮, 残留物用 50 mL 甲苯溶解, 水洗 3 次, 除去甲苯并用无水甲醇重结晶 3 次, 得到 8.8 g 淡黄色固体, 收率 74%。

1.2.3 对胺基苯基-(6-羟基)己基醚的合成 将 18 g (0.08 mol) 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 17 mL 浓盐酸放入一带滴液漏斗、电磁搅拌和冷凝器的三口烧瓶中, 将 6.0 g (0.025 mol) 对硝基苯基-(6-羟基)己基醚溶于 80 mL 无水乙醇中并置入滴液漏斗中, 开启冷凝、搅拌和加热, 沸腾后将硝基苯基-(6-羟基)己基醚的乙醇溶液缓缓滴入, 回流 6 h 后除去乙醇, 将残留物溶于 10% 的氢氧化钠中并立即放入冰水浴中, 用乙醚提取上层产物, 水洗三次并除去乙醚, 残留物用无水乙醇重结晶 3 次, 得到 3.2 g 白色片状固体, 收率 62%。

1.2.4 西夫碱的合成 将 4.5 g (0.030 mol) 对醛基苯乙醇, 50 mL 无水乙醇置于一带滴液漏斗、电磁搅拌和冷凝器的三口烧瓶中, 称取 5.3 g (0.025 mol) 对胺基苯基-(6-羟基)己基醚并溶于无水乙醇中后置入滴液管中, 开启冷凝、搅拌和加热, 至沸腾后将对胺基苯基-(6-羟基)己基醚的乙醇溶液缓缓滴入, 回流 2 h, 将反应液冷却至室温, 析出固体用无水乙醇重结晶 3 次, 得到淡黄色固体, 收率 86%。

分别以乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇为原料, 用同样方法合成 $n = 2 \sim 5$ 时对应的西夫碱。

2 西夫碱结构表征

2.1 熔点测定

合成西夫碱的熔点如表 1 所示, 从表 1 中可以看出随着相对分子质量的增大其熔点逐渐升高。

表 1 合成西夫碱的熔点

Table 1 Melting point of synthesized Schiff bases

化合物	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
熔点/	69	76	82	86	91

2.2 红外光谱分析

合成的西夫碱 ($n = 6$) 的 IR 谱图如图 1 所示。

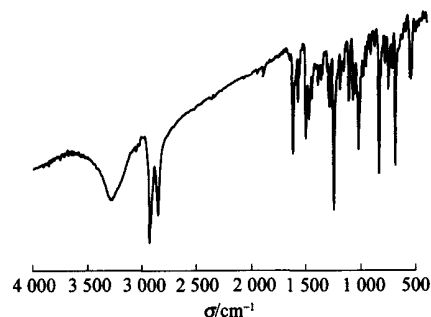


图 1 合成西夫碱的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of synthesized Schiff base

为 3280 cm^{-1} 处的宽峰是该西夫碱中羟基的伸缩振动, 而 $2940 \sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ 处的谱带是 CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动, 为 2850 cm^{-1} 处的峰是化合物中 $\text{O}-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 而 1630 cm^{-1} 处的峰是含芳香基的西夫碱基团中 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, 1240 cm^{-1} 处的尖峰则属于西夫碱化合物中的醚键。

2.3 核磁分析

图 2 为产物西夫碱 ($n = 6$) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

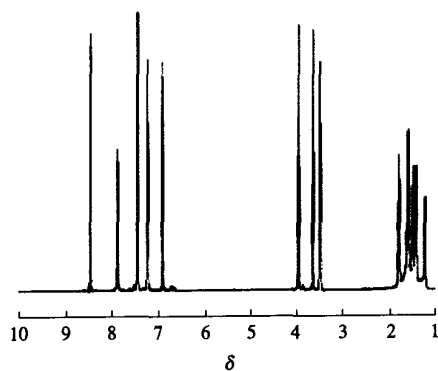
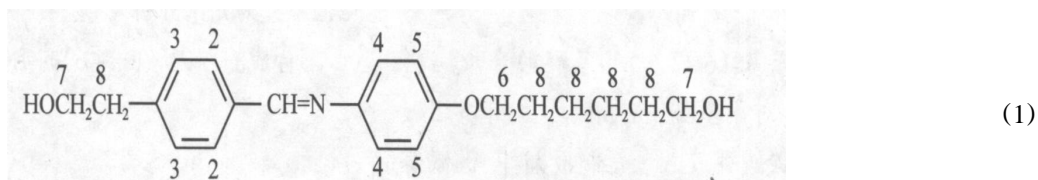


图 2 合成西夫碱的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthesized Schiff base

结合 (1) 式与图 2 可知, 为 8.47 处的峰应为 1 处的 H, 而 为 7.88 和 7.45 处的峰分别对应于上图 2 和 3 处的 H, 为 7.24 和 6.91 处的峰分别归属于 4 和 5 处的 H, 而 H_c 为 3.97 和 3.66 及 3.51 处的峰分别对应于 6 和 7 处的 H, 为 1~2 处的多重峰应属于上图中 8 处 H, 而此处积分面积偏大, 结合重水交换实验可知, 西夫碱中末端羟基的活泼氢对应的峰也在此处。



该系列西夫碱的 IR 和¹H-NMR 数据见表 2,3。

表 2 西夫碱的 IR 数据

Table 2 IR data of Schiff bases

n	/cm ⁻¹		
	Ar—O—R	C=N	OH
n=2	1238	1625	3282
n=3	1243	1628	3286
n=4	1232	1634	3276
n=5	1236	1635	3283
n=6	1240	1630	3280

表 3 西夫碱的¹H-NMR 数据

Table 3 ¹H-NMR data of Schiff bases

n	H6H8	H7	H5	H4	H3	H2	H1
	A/H	(4H,m)	(2H,s)	(2H,s)	(2H,s)	(2H,s)	(1H,s)
n=2	1.46~1.51(2)	3.61~3.93	6.89	7.22	7.46	7.88	8.46
n=3	1.38~1.53(4)	3.63~3.92	6.88	7.21	7.42	7.86	8.45
n=4	1.31~1.68(6)	3.68~4.01	6.92	7.26	7.47	7.90	8.46
n=5	1.27~1.73(8)	3.62~3.98	6.87	7.27	7.51	7.84	8.43
n=6	1.21~1.78(10)	3.66~3.97	6.91	7.24	7.45	7.88	8.47

参 考 文 献

[1] Desai S B, Desai P B, Desai K R. Synthesis of some

Schiff bases thiazolidinones and azetidinones from 2,6-diaminobenzol[1,2-d,4,5-d] bithiazole and their anti-cancer activities [J]. Heterocycl Commun, 2001, 7(1): 83-90

[2] ISse A A, Gennaro A, Vianello E. Electrochemical reduction of Schiff bases ligands H₂ salen and H₂ salophen [J]. Electrochemical Acta, 1997, 42(13-14): 2065-2071

[3] Bastos M B R, Moreira J C, Farias P A M. Adsorptive stripping voltammetric behavior of UO₂() complexed with the Schiff base N,N'-prime-ethylenebis(salicylideneimine) in aqueous 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazine ethanesulfonic acid medium [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 408:83-88

[4] Mah Chen S H, Niu L. Studies on electrochemical behavior of copper in aerated NaBr solutions with Schiff bases [J]. Journal of Electrochemical Society, 2001, 148(5): 208-216

[5] 陈德余,张义建,张平. 甲硫酸西夫碱铜、锌、钴配合物的合成及抗 O₂ 性能 [J]. 应用化学, 2000, 17(6): 607-610

[6] 赵建章,赵冰,徐蔚青,等. 西夫碱 N,N'-双水杨醛缩-1,6-己二胺的光致变色光谱的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 971-975

Synthesis and characterization of a series of dihydroxy-Schiff bases

WAN You-zhi ZHANG Xiao-qiang FAN Hui

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With 1,6-hexanediol and others, *p*-nitrophenol and etc. as the main materials, a series of new Schiff bases with a general formular of HO—C₂H₄—C₆H₄—CH=N—C₆H₄—OC_nH_{2n}OH (n=2~6) was synthesized by the Williamson method and others. The structure of the synthesized Schiff base (n=6) was characterized by the methods of melting point, ¹H-NMR and IR.

Key words: Schiff base; Williamson reaction; synthesis

(责任编辑 曾宪玉)