

对羟基苯乙烯苯并咪唑盐的合成及荧光性质

张小刚, 王兰英, 雷 蕾, 董发昕, 张祖训

(西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘要:合成了一种新的苯并咪唑衍生物:1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐,通过元素分析、紫外可见光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱对其结构进行了表征。测定了题头化合物在水溶液中的荧光光谱,讨论了在室温下pH值对其荧光性质的影响,发现题头化合物在pH=7.00时,荧光强度最大。

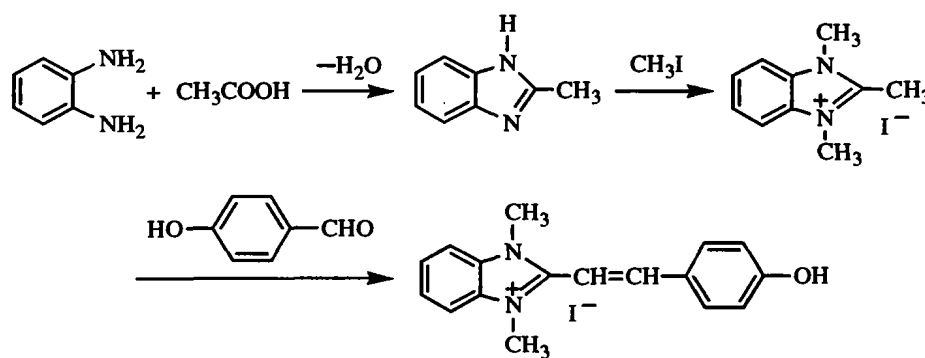
关键词:苯并咪唑衍生物;合成;荧光性质

中图分类号:O657 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2003)05-0545-03

早在20世纪60年代,苯并咪唑及其甲基、苯基衍生物就用于生物制药,显示出很好的商业价值^[1]。随着人们对其性质的深入了解,发现苯并咪唑衍生物在有机溶剂及水溶液中能发射出较强的荧光,因此人们利用其荧光量子产率较高的特性,将其应用于鉴别和分析有机化合物、药物^[2],以及用于生物大分子的荧光标记^[3]。近年来,我们对苯并咪唑衍生物

的合成及其应用进行了研究^[4]。为了拓宽苯并咪唑衍生物在鉴别、分析有机化合物及生物大分子荧光标记中的应用,本文合成了一种新的苯并咪唑衍生物:1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐,测定了其在水溶液中的荧光光谱,讨论了在室温下pH值对其荧光性质的影响。

其合成路线如下。



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-4型数字显示显微熔点仪,温度计未经校正(北京第三光学仪器厂);PE-2400型CHN元素分析仪(美国);General TU-1201紫外可见分光光度计(北京通用仪器设备公司);Brucker EQUIOX-55红外分光光度计(KBr压片)(德国);Varian IN-

OVA-400核磁共振仪(美国);HP5989B质谱仪(美国);STA 449C型综合热分析仪(德国);F-4500型荧光分光光度计(日立公司)。

邻苯二胺、冰醋酸、乙醇、哌啶(重蒸,硫酸镁干燥)、对羟基苯甲醛、苯(无水氯化钙干燥)、碘甲烷(自制),除碘甲烷外均为分析纯。

1.2 合成步骤

1.2.1 2-甲基苯并咪唑的制备 在圆底烧瓶中加入0.1 mol (10.8 g)邻苯二胺,0.11 mol (6.2 mL)

收稿日期:2002-04-27

基金项目:陕西省教育厅科研专项基金资助项目(02JK060)

作者简介:张小刚(1975-),男,陕西韩城人,西北大学硕士生,从事有机合成研究。

冰醋酸,加热回流 2 h,冷却后缓慢滴加 10% KOH 溶液,调至微碱性,抽滤得粗品,用热水重结晶,活性炭脱色,得白色针状晶体 8.4 g,收率为 64%, m. p. 175~176°C (文献值 176~177°C)^[5]。

1.2.2 1,2,3-三甲基苯并咪唑碘盐的制备 在圆底烧瓶中加入 0.08 mol (1.8 g) 金属钠, 32 mL 无水乙醇,待钠反应完后加入 0.08 mol (10.4 g) 2-甲基苯并咪唑、100 mL 苯及 0.24 mol 碘甲烷,加热回流 18 h,蒸去溶剂,固体用 80% 乙醇溶液重结晶,得白色针状晶体 18.4 g,收率为 80%, m. p. 258~260°C (文献值 258~259°C)^[6]。

1.2.3 1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐的合成 在圆底烧瓶中加入 2.9 g (0.01 mol) 1,2,3-三甲基苯并咪唑碘盐、1.2 g (0.01 mol) 对羟基苯甲醛、3 mL 哌啶,加热回流 1 h,冷却,析出固体,得粗品。粗品用乙醇和水的混合溶液重结晶,得黄色针状晶体 2.3 g,产率 85.6%,熔点 314~315°C。

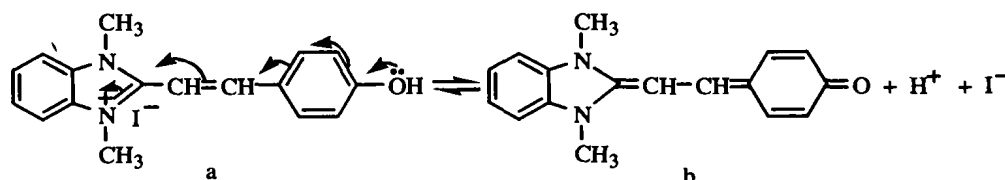
1.2.4 荧光性质的测定 取 1.96×10^{-4} mol/L 上述化合物的甲醇溶液 2.5 mL,分别用 pH 为 4~10 的缓冲溶液稀释至 25 mL (放置平衡)。在室温下测定其荧光光谱。

用 EX-EM- λ (三维荧光光谱) 确定每一 pH 值下的最佳激发波长,发现最佳激发波长均为 275.0 nm。利用上述确定的最佳激发波长,测定每一 pH 值下的化合物的荧光光谱,发现荧光光谱峰形相似,没有出现新的荧光峰,只有强度的改变。用每一 pH 值下的最大荧光强度对 pH 做图,结果见图 1。

2 结果与讨论

2.1 1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐的结构表征

¹H NMR 谱分析 (DMSO-*d*₆): 4.12 (s, 6H, NCH₃), 6.92 (d, J=8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, J



当 pH=7 时,溶液中存在 a 与 b 的平衡。当 pH 值增大时,平衡正向移动,b 的含量增加,由于 b 的共轭体系较 a 小,所以荧光量子产量降低,荧光强度

= 17.6 Hz, 1H, CH=CH), 7.67~7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, J=16.4 Hz, 1H, CH=CH), 7.81 (d, J=9.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.01~8.04 (m, 2H, Ar-H), 10.24 (s, 1H, OH)。IR 谱分析: 3 201 (w, ν_{OH}); 1 597 (s, $\nu_{\text{C=C}}$); 1 522, 1 473 (m, $\nu_{\text{C=C}}$); 1 264 (s, $\nu_{\text{C-O-H}}$); 1 164 (s, δ_{OH}); 980 (m, δ_{CH}); 820 (vs, δ_{CH}); 761 (vs, δ_{CH})。MS 谱分析: 249 (M-HI-CH₃, 100), 250 (30), 234 (13), 142 (21), 127 (11), 77 (8)。UV 谱分析: $\lambda_{\text{max}}=352.0$ nm (甲醇), $\epsilon=2.00 \times 10^4$ L/mol·cm。元素分析 (理论值): C 52.18 (52.07), H 4.40 (4.34), N 7.11 (7.14)。

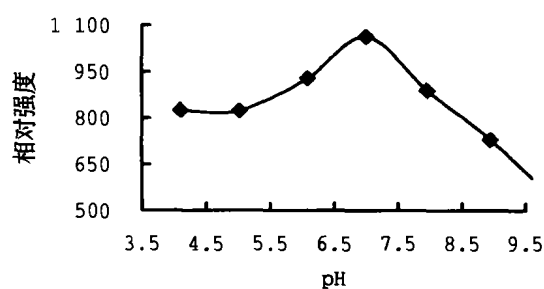


图 1 化合物的相对荧光强度与 pH 的关系

Fig. 1 Relationship of fluorescence relative intensity of compound and pH

2.2 1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐的合成特征

对羟基苯甲醛与 1,2,3-三甲基苯并咪唑碘盐反应形成的产物很容易析出,且易分离纯化。这是由于对羟基苯甲醛与 1,2,3-三甲基苯并咪唑碘盐反应生成的产物具有较大的共轭体系,且共轭体系愈大,产物愈稳定。

2.3 pH 值对化合物荧光强度的影响

从图 1 可以看出:在 pH 为 7.00 时,1,3-二甲基-2-对羟基苯乙烯基苯并咪唑碘盐的荧光强度比较大。这主要是由于化合物在水溶液中存在下列平衡^[7]:

减小。当 pH 减小时,平衡反向移动,a 的含量增加,但随 pH 减小 a 的共轭体系逐渐被破坏,荧光强度逐渐降低。

参考文献:

- [1] PRESTON P N. Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds[M]. New York: J Wiley, 1981.
- [2] KRISHNAMURTHY M. Room-temperature fluorescence spectroscopy of some benzimidazole derivatives[J]. Chemia Analytyczna, 1990, 35(4-5): 453-457.
- [3] UMETSKAYA V N, ROSLOV A A, ROSANOV Y M, *et al.* Investigation of fluorescence characteristics of DNA complexes with bis-benzimidazole dyes[J]. Mol Biol (Moscow), 1989, 23(2): 377-387.
- [4] 胡志彪. 取代乙烯基苯并咪唑碘盐化合物的合成及其应用[D]. 西安: 西北大学化学系, 2001.
- [5] POOL W O, HARWOOD H L, RALSTON A W. 2-Alkylbenzimidazoles as derivatives for the identification of aliphatic acids[J]. J Am Chem Soc, 1937, 59: 178-179.
- [6] ZAKHAVOVA N A, PORAI-KOSHITS B A, EFROS L S. Acylation of 2-hydroxymethyl benzimidazole and the products of its methylation[J]. Zhur Obshchi Khim, 1953, 23: 1 225-1 230.
- [7] PATRICIA C T, CLINE L L J. Effects of excited-state prototropic equilibria on the fluorescence energies of benzimidazole and thiabendazole homologues[J]. J Phys Chem, 1986, 86(26): 5 227-5 230.

(编辑 张银玲)

Syntheses and fluorescence characterization of *p*-hydroxy styryl benzimidazolium

ZHANG Xiao-gang, WANG Lan-ying, LEI Lei,
DONG Fa-xin, ZHANG Zu-xun

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: 1,3-Dimethyl-2-(*p*-hydroxy styryl) benzimidazolium iodide was synthesized. It was identified by elemental analysis, IR, UV, MS and ¹H NMR. Its fluorescence spectrum was determined in aqueous solution and the effect of different pH on fluorescence characterization of title compound was studied at room temperature. Results showed that the fluorescence intensity of title compound was the strongest at pH=7.

Key words: benzimidazole derivatives; syntheses; fluorescence characterization

· 学术动态 ·

我校招收高校教师在职攻读硕士学位研究生

全国高等学校教师在职攻读硕士学位培养单位申报工作已于日前结束,我校获准成为高等学校教师在职攻读硕士学位培养单位,从2003年起可在政治经济学等10个专业招收在职攻读硕士学位研究生。

高等学校教师在职攻读硕士学位是在职人员攻读硕士学位的一种,其招生对象是大学本科毕业,从事教学工作满2年以上,具有较好教学水平的高等院校基础课、公共课(含“两课”、体育教育、艺术教育、国防教育)教师以及高职、高专、新升格院校教师。

报考人员要通过政治理论、外语(英语、日语、俄语)、专业课、专业基础课的考试,其中外国语为全国联考,统一命题、统一考试。政治理论由各招生单位单独组织,时间自行安排。专业课、专业基础课由各招生单位自行命题,考试时间与全国联考时间相同。专业课、专业基础课一张试卷,满分150分,考试时间3小时;试题以覆盖一级学科的基础理论和基本知识为主。

我校从2003年起,可在政治经济学、理论物理、光学、无机化学、分析化学、构造地质学、植物学、科学技术史、计算机软件与理论、矿产普查与勘探10个专业招收高等学校教师在职攻读硕士学位研究生,招收名额为355人。

我校已于1997年获得了工商管理(MBA)专业学位授予权,至此,我校的在职人员攻读硕士学位类别达到了2个(全国共3个类别)。

(薛 鲍)