

· 快递论文 ·

1-(2-苯并噻唑基)-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-3-芳基-2-吡唑啉 衍生物的合成及其荧光性能

冯书晓, 汪小伟, 王俊岭*, 谷广娜, 马军营

(河南科技大学 化工与制药学院, 河南 洛阳 471023)

摘要: 以 2-苯基-1,2,3-三唑基-4-甲醛为原料, 与苯乙酮或取代苯乙酮发生羟醛缩合生成相应的查尔酮; 再与 2-胍基苯并噻唑反应, 合成了 5 个含 1,2,3-三唑基-苯并噻唑基的新型吡唑啉衍生物, 其结构经 ^1H NMR、IR 和元素分析表征。荧光性能研究结果表明: 该类化合物具有良好的荧光性, 其最大发射波长在 427 ~ 444 nm, 荧光强度大小与衍生物中不同的取代基有关。

关键词: 2-苯基-1,2,3-三唑基-4-甲醛; 羟醛缩合反应; 吡唑啉; 苯并噻唑; 1,2,3-三唑; 合成; 荧光性能

中图分类号: TQ612.6; O614.9

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.18157

Syntheses and Fluorescent Properties of 1-(2-Benzothiazoyl)- 3-aryl-5-(2-phenyl-1,2,3-triazolyl)-2-pyrazoline Derivatives

FENG Shu-xiao, WANG Xiao-wei, WANG Jun-ling*, GU Guang-na, MA Jun-ying
(College of Chemical Engineering & Pharmaceutical, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The chalcone intermediates were synthesized *via* an aldol condensation reaction from 2-phenyl-1,2,3-triazolyl-4-formaldehyde with acetophenone, and then reacted with 2-hydrazinobenzothiazole to afford five novel pyrazoline derivatives containing 1,2,3-triazole moiety. The structures were characterized by ^1H NMR, IR and elemental analysis. The title compounds showed good fluorescence properties with the maximum emission wavelength between 427 and 444 nm, which were affected by the substitution group type. A red shift occurs in the electron withdrawing groups (such as Br, Cl), while a blue shift in the electron-donating groups (such as CH_3 , OCH_3).

Keywords: 2-phenyl-1,2,3-triazolyl-4-formaldehyde; aldol condensation reaction; pyrazoline; benzothiazole; 1,2,3-triazole; synthesis; fluorescence property

吡唑啉类化合物是一类重要的杂环类化合物, 具有抗菌^[1-2]、消炎^[3]、水解内源性蛋白^[4]、抑制 EGFR 激酶^[5]和抗癌活性^[6-7]等广泛的生物活性。三芳基吡唑啉类化合物具有较高的荧光量子产率和较好的空穴传输特性^[8]、良好的荧光

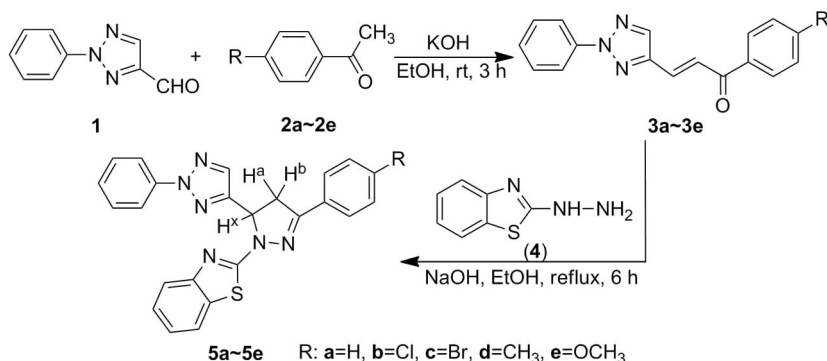
性、热稳定性及耐洗涤等性能^[9], 可用作光致发光和电致发光材料及有机非线性光学材料及光折变材料^[10-13]。在纺织行业, 该类化合物被用作荧光增白剂。近年来, 作为激光染料和荧光探针, 在高科技领域的应用也得到了长足发展^[14-16]。

收稿日期: 2018-06-06; 修订日期: 2019-08-02

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(182300410353); 河南科技大学博士科研启动基金资助项目(4008/13480055); 河南科技大学实验技术开发基金资助项目(SY1718030); 河南科技大学青年科学基金资助项目(2015QN002)

作者简介: 冯书晓(1981-), 男, 汉族, 河南南阳人, 博士, 主要从事精细有机化学品的合成研究。

通信联系人: 王俊岭, 副教授, E-mail: wjl425666@126.com



Scheme 1

本文以 2-苯基-1,2,3-三唑基-4-甲醛(**1**)为起始原料,与取代苯乙酮(**2a~2e**)发生羟醛缩合反应,生成相应的查尔酮类似物(**3a~3e**);再与 2-胍基苯并噻唑(**4**)反应合成了 5 个新的 1-(2-苯并噻唑基)-3-芳基-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-2-吡唑啉衍生物(**5a~5e**, Scheme 1),其结构经 ^1H NMR、IR 和元素分析表征。并测定了化合物的荧光光谱。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X-4 型数字显微熔点仪;Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计;Avance 400 II MHz 型核磁共振仪(DMSO- d_6 为溶剂,TMS 为内标);Nicolet FTIR-870SX 型红外光谱仪(KBr 压片);F-4600 型荧光光谱仪;Vario EL III 型元素分析仪。

1^[17]和 **4**^[18]按文献方法合成;其余所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

(1) **3a~3e** 的合成通法

将 **1** 1.5 mmol 溶于无水乙醇 10 mL 中,加入 **2a~2e** 1.5 mmol,搅拌下滴加 KOH 0.07 g 的水(1 mL)溶液,滴毕(15 min,产生大量黄色固体),于室温反应 3 h。静置过夜,抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤,干燥得黄色固体 **3a~3e**。

3a: 收率 81%, m. p. 131 ~ 133 °C (130 ~ 132 °C^[19]); IR ν : 3118, 3061, 1660, 1604 cm^{-1} 。

3b: 收率 90%, m. p. 174 ~ 175 °C (175 ~ 176 °C^[19]); IR ν : 3079, 1665, 1610, 1602, 1585, 1472, 1263, 715 cm^{-1} 。

3c: 收率 91%, m. p. 167 ~ 169 °C (171 ~ 172 °C^[19]); IR ν : 3092, 1664, 1611, 1600, 1559,

1468, 1268, 687 cm^{-1} 。

3d: 收率 84%, m. p. 159 ~ 160 °C; IR ν : 3105, 2903, 1662, 1617, 1600, 1512, 1460, 1260 cm^{-1} 。

3e: 收率 86%, m. p. 173 ~ 175 °C (174 ~ 175 °C^[19]); IR ν : 3100, 1665, 1608, 1455, 1262, 908 cm^{-1} 。

(2) **5a~5e** 的合成通法

在 100 mL 圆底烧瓶中,依次加入无水乙醇和 10% NaOH 水溶液各 7 mL 和 **4** 1.2 mmol,搅拌使其均匀,加入 **3a~3e** 1 mmol,于 80 °C 回流反应 6 h。冷却、静置、抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤,用无水乙醇重结晶得 **5a~5e**。

1-(2-苯并噻唑基)-3-苯基-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-2-吡唑啉(**5a**): 砖红色粉末,收率 64.6%, m. p. 181 ~ 183 °C; ^1H NMR δ : 8.20 ~ 7.13 (m, 15H, ArH), 6.08 ~ 6.06 (dd, J = 6.02 Hz, 11.9 Hz, 1H, H^x), 4.16 ~ 4.08 (dd, J = 12.0 Hz, 17.8 Hz, 1H, H^a), 3.81 ~ 3.75 (dd, J = 6.06 Hz, 17.78 Hz, 1H, H^b); IR ν : 3088, 1599, 1565, 1536, 1444, 1229, 1072, 971, 951 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$: C 68.24, H 4.26, N 19.90, found C 68.26, H 4.24, N 19.79。

1-(2-苯并噻唑基)-3-对氯苯基-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-2-吡唑啉(**5b**): 粉红色粉末,收率 73.2%, m. p. 201 ~ 203 °C; ^1H NMR δ : 8.20 ~ 7.14 (m, 14H, ArH), 6.10 ~ 6.06 (dd, J = 6.0 Hz, 12.0 Hz, 1H, H^x), 4.14 ~ 4.06 (dd, J = 12.0 Hz, 18.0 Hz, 1H, H^a), 3.80 ~ 3.74 (dd, J = 6.4 Hz, 18.0 Hz, 1H, H^b); IR ν : 3045, 1598, 1563, 1535, 1444, 1246, 1092, 969, 932 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{S}\text{Cl}$: C 63.16, H

3. 73, N 18. 42, found C 63. 15, H 3. 76, N 18. 39。

1-(2-苯并噻唑基)-3-对溴苯基-5-(2-苯基-1, 2,3-三唑基)-2-吡唑啉 (**5c**): 粉色粉末, 收率 80. 7%, m. p. 234 ~ 236 °C; ¹H NMR δ: 8. 20 ~ 7. 12 (m, 14H, ArH), 6. 11 ~ 6. 06 (dd, *J* = 6. 0 Hz, 12. 0 Hz, 1H, H^x), 4. 14 ~ 4. 06 (dd, *J* = 12. 0 Hz, 18. 0 Hz, 1H, H^a), 3. 80 ~ 3. 74 (dd, *J* = 6. 0 Hz, 17. 6 Hz, 1H, H^b); IR ν: 3062, 1596, 1561, 1537, 1442, 1247, 1050, 962 cm⁻¹; Anal. calcd for C₂₄H₁₇N₆SBr: C 57. 49, H 3. 39, N 16. 77, found C 57. 38, H 3. 46, N 16. 72。

1-(2-苯并噻唑基)-3-对甲基苯基-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-2-吡唑啉 (**5d**): 白色固体, 收率 86. 0%, m. p. 203 ~ 204 °C; ¹H NMR δ: 8. 20 ~ 7. 13 (m, 15H, ArH), 6. 07 ~ 6. 03 (dd, *J* = 6. 1 Hz, 11. 91 Hz, 1H, H^x), 4. 13 ~ 4. 06 (dd, *J* = 11. 94 Hz, 17. 74 Hz, 1H, H^a), 3. 79 ~ 3. 73 (dd, *J* = 6. 2 Hz, 17. 8 Hz, 1H, H^b), 2. 37 (s, 3H, CH₃); IR ν: 3074, 1600, 1565, 1541, 1440, 1240, 1072, 967, 906 cm⁻¹; Anal. calcd for C₂₅H₂₀N₆S: C 68. 81, H 4. 59, N 19. 27, found C 68. 78, H 4. 56, N 19. 19。

1-(2-苯并噻唑基)-3-对甲氧基苯基-5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-2-吡唑啉 (**5e**): 白色固体, 收率 85. 7%, m. p. 173 ~ 175 °C; ¹H NMR δ: 8. 18 ~ 7. 06 (m, 14H, ArH), 6. 05 ~ 6. 00 (dd, *J* = 6. 0 Hz, 12. 0 Hz, 1H, H^x), 4. 12 ~ 4. 04 (dd, *J* = 12. 0 Hz, 17. 6 Hz, 1H, H^a), 3. 78 ~ 3. 72 (dd, *J* = 6. 0 Hz, 17. 6 Hz, 1H, H^b), 3. 83 (s, 3H, CH₃); IR ν: 2999, 1607, 1566, 1445, 1262, 1073, 969, 908 cm⁻¹; Anal. calcd for C₂₅H₂₀N₆OS: C 66. 37, H 4. 42, N 18. 58, found C 66. 48, H 4. 46, N 18. 49。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

由 IR 谱图 (图略) 可知, **5a** ~ **5e** 在 3088 ~ 3045 cm⁻¹ 出现 Ar—H 伸缩振动吸收峰; 1533 cm⁻¹ 处的特征吸收峰属于苯环骨架震动; 1440 cm⁻¹ 强峰为噻唑环的振动吸收带, Ar—S 在 1090 cm⁻¹ 附近具有特征吸收峰; 1246 cm⁻¹ 附近的强吸收峰为 N—C 的伸缩振动峰。 **5a** ~ **5e** 在 3350 ~ 3300 cm⁻¹ 未观测到 NH₂ 的 N—H 振动峰, 同时也

未见不饱和酮在 1695 ~ 1670 cm⁻¹ 所特有的 C = O 与苯共轭的振动峰, 证明吡唑啉环已经生成。

5a ~ **5e** 的 ¹H NMR 分析表明: 在 δ 8. 20 ~ 7. 13 的多重峰为苯环、苯并噻唑及三唑环上的芳氢质子峰, 由于苯环较多, 吸收峰部分重叠。吡唑啉环上的 CH—CH₂ 共有 3 个氢质子: δ 6. 1 附近吸收峰为 H^x, δ 4. 1 处出现 H^a 的四重峰, δ 3. 8 附近吸收峰归属 H^b, 呈现 ABX 系统典型的十二重峰的特征。通过计算化合物的偶合常数可知, *J*_{ab} 均在 17. 0 Hz 左右, 而 *J*_{bx} 在 6. 0 Hz 左右, *J*_{ax} 则接近 12. 0 Hz。

2.2 荧光性质

测试了 **5a** ~ **5e** 在氯仿溶液中的紫外可见吸收光谱 (浓度 5 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹) 和荧光光谱 (浓度 10⁻⁵ mol · L⁻¹), 其最大吸收波长 (λ_{max}) 和最大发射波长 (λ_{em}) 分别见图 1、图 2 及表 1 所示。

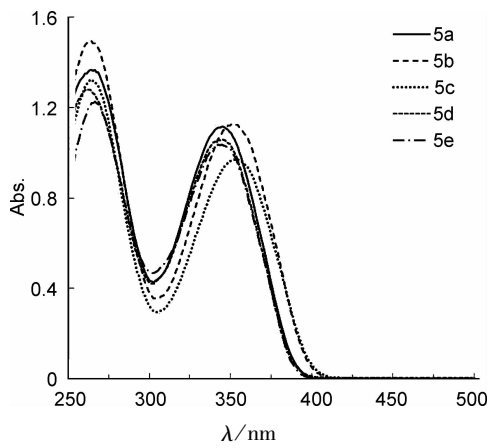


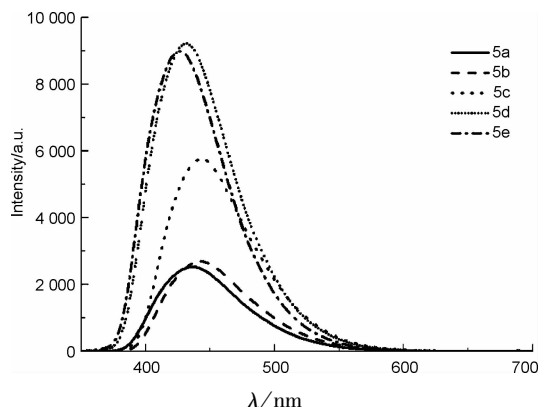
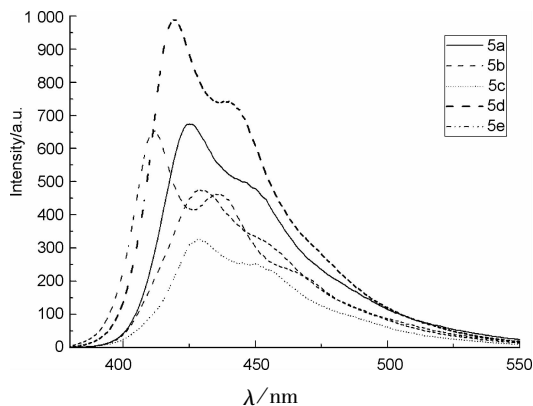
图 1 **5a** ~ **5e** 的 UV-Vis 谱图
Figure 1 UV-Vis absorption spectra of **5a** ~ **5e**

从图 1 可以看出, **5a** ~ **5e** 的 UV-Vis 谱图均呈现两个明显的最大吸收峰, 260 nm 处吸收峰为苯并噻唑环的 π → π* 电子跃迁产生; 350 nm 附近吸收峰为吡唑啉结构单元上的 π → π* 跃迁吸收, 同时该跃迁过程中还伴有电荷转移。当吡唑啉 3 位苯环上 R 取代基为 Cl 和 Br 时, 化合物的最大吸收位置较苯基取代的衍生物 **5a** 分别红移了 6 nm 和 10 nm, 而 R 为 CH₃、OCH₃ 时, 化合物的最大吸收位峰位置和 **5a** 基本相同。

从图 2 可见, 当激发波长为 350 nm, 化合物的最大发射波长位于 427 ~ 444 nm, 取代基 R 为 Cl 和 Br 时, 化合物的最大发射波长较苯基取代的衍生物 **5a** 分别红移了 7 nm 和 5 nm。而 R 为

表 1 化合物 **5a** ~ **5e** 在氯仿中的光谱数据Table 1 Spectral data of compound **5a** ~ **5e** in chloroform

	5a	5b	5c	5d	5e
$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	266, 344	263, 350	264, 354	263, 344	266, 344
$\varepsilon/\times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$	0.273, 0.223	0.299, 0.216	0.264, 0.184	0.256, 0.212	0.245, 0.207
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	437	444	442	432	427
Stokes' shift/nm	87	94	92	82	77

图 2 **5a** ~ **5e** 的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)Figure 2 Fluorescence emission spectra of **5a** ~ **5e** ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)图 3 **5a** ~ **5e** 的固体荧光发射光谱图Figure 3 Solid state fluorescence emission spectra of **5a** ~ **5e**

CH_3 和 OCH_3 时,最大发射波长较 **5a** 分别蓝移 5 nm 和 10 nm。这是因为吡唑啉的 1,3-位是分子内共轭的电荷转移体系,是发光的主要部分^[19],吡唑啉 3-位苯环上 R 取代基对目标化合物的荧光强度有较大影响。**5a** ~ **5e** 均具有较强的荧光性,R 为 CH_3 和 OCH_3 时,化合物的荧光强度最强;R 为 H 和 Cl 时,化合物的荧光强度相对较弱。

此外,对目标化合物的固态荧光发射性能进行了研究,在 344 nm 激发测试 **5a** ~ **5e** 的固态荧

光发射,结果见图 3。可看出 **5a** ~ **5e** 固体最大发射波长分别为 425、412、428、419 及 429 nm。**5d** 的荧光强度明显强于 **5a**、**5b** 和 **5e**,**5c** 的荧光强度相对较弱。

3 结论

在吡唑啉环的 1-位引入苯并噻唑基,3-位引入苯基,5-位引入三唑基,合成了五种吡唑啉衍生物。测定了化合物的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。研究表明:目标产物均具有良好的荧光性能。在氯仿中,均可吸收 350 nm 左右的紫外光,荧光最大发射波长在 427 ~ 444 nm,产物均具有较大的 Stokes 位移,是一类很有发展前景的蓝紫色荧光化合物。吡唑啉 3-位苯环上取代基对目标化合物的荧光强度有较大影响,当取代基为 CH_3 时,荧光强度最高。

参考文献

- [1] 邹敏,卢俊瑞,辛春伟,等. 1-(2-羟基苯甲酰基)-3-甲基-4-取代苯胺基-吡唑啉酮及其中间体的合成、表征及抑菌活性[J]. 有机化学,2010,**30**(8):1201-1206.
- [2] 赵军龙,苟小锋,刘栋,等. 含二茂铁基吡唑啉的合成及抗真菌活性[J]. 精细化工,2014,**31**(4):534-538.
- [3] 王振宇,胡德禹,宋宝安,等. 1,5-二取代吡唑啉-1,4-戊二烯-3-酮类化合物的合成及生物活性研[J]. 有机化学,2009,**29**(9):1412-1418.
- [4] RAGHAV N, GARG S. *N*-formylpyrazolines and *N*-benzoylpyrazolines as novel inhibitors of mammalian cathepsin B and cathepsin H[J]. Bioorg Chem,2014,**57**:43-50.
- [5] SHEN Y M, LV P C, CHEN W. Synthesis and anti-proliferative activity of indolizine derivatives incorporating a cyclopropylcarbonyl group against Hep-G2 cancer cell line[J]. Eur J Med Chem,2010,**45**(7):3184-3190.

- [6] 张应鹏, 谭伟, 杨云裳, 等. *N*-乙酰基吡啶啉衍生物和二苯醚基 *N*-乙酰基双吡啶啉衍生物的合成及体外抗肿瘤活性[J]. 有机化学, 2015, **35**(9): 1985–1990.
- [7] 何冬梅, 刘亮, 郑嘉桦, 等. 具有吡啶啉结构甾体芳杂环化合物的合成及抗肿瘤活性[J]. 中国药物化学杂志, 2016, **26**(1): 61–64.
- [8] CHERPAK V, STAKHIRA P, KHOMYAK S. Properties of 2,6-di-*tert*-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrazol-3-yl)-phenol as hole-transport material for life extension of organic light emitting diodes[J]. Optical Materials, 2011, **33**(11): 1727–1731.
- [9] JI S J, SHI H B. Synthesis and fluorescent property of some novel benzothiazoyl pyrazoline derivatives containing aromatic heterocycle[J]. Dyes and Pigments, 2006, **70**(3): 246–250.
- [10] LIU T L, XIE J H, YANG Z H. Study on the addition-cyclization of α -triazolyl chalcone and phenyl hydrazine[J]. Org Chem, 2000, **20**(6): 900–905.
- [11] 马昌期, 张联齐, 李晓卉, 等. 5-位取代吡啶啉化合物的发光行为及其在电致发光领域中的应用[J]. 化学学报, 2002, **60**(5): 847–853.
- [12] 朱文清, 郑新友, 蒋雪茵, 等. 吡啶啉衍生物有机电致发光器件中激基复合物的发射[J]. 化学学报, 2005, **63**(13): 1182–1186.
- [13] 罗志刚, 刘正勇, 张广龙, 等. 三联噻吩-异噻唑、吡啶啉类化合物的合成与光活化性能研究[J]. 有机化学, 2014, **34**(2): 392–397.
- [14] FU H, LOO B H, XIAO D, *et al.* Multiple emissions from 13-diphenyl-5-pyrenyl-2-pyrazoline nanoparticles: Evolution from molecular to nanoscale to bulk materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, **41**(6): 962–965.
- [15] BIAN B, JI S J, SHI H B. Synthesis and fluorescent property of some novel bischromophore compounds containing pyrazoline and naphthalimide groups[J]. Dyes and Pigments, 2008, **76**(2): 348–352.
- [16] 罗杰伟, 赵波, 秦大斌. 新型吡啶啉衍生物的合成及其离子识别研究[J]. 化学试剂, 2015, **37**(3): 259–262, 266.
- [17] 刘方明, 曹玲华. 2-苯基接三唑衍生物的合成研究[J]. 新疆大学学报, 1993, **10**(1): 70–74.
- [18] 王进敏, 李东风, 王芳. 5-呋喃基-1-苯并噻唑基吡啶啉类荧光化合物的合成及光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(3): 629–632.
- [19] 黎芳, 解正峰, 刘方明. 5-(2-苯基-1,2,3-三唑基)-3-芳基吡啶啉衍生物的合成及其荧光性能[J]. 高等学校化学学报, 2006, **27**(6): 1058–1061.

(上接第 787 页)

- [10] OHKAWARA T, SUZUKI K, NAKANO K, *et al.* Facile estimation of catalytic activity and selectivities in copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide mediated by metal complexes with planar tetradentate ligand[J]. J Am Chem Soc, 2014, **136**: 10728–10735.
- [11] SCHOELDEL A, LI M, LI D, *et al.* Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units[J]. Chem Rev, 2016, **116**: 12466–12535.
- [12] 董润安, 邱勇, 宋心琦. 卟啉类化合物对生物分子的光敏化氧化[J]. 化学进展, 1998, **10**(1): 45–54.
- [13] SEOL M, CHOI S J, CHOI J M, *et al.* Hybrid porphyrin-silicon nanowire field-effect transistor by optoelectrical excitation[J]. ACS Nano, 2012, **6**(9): 7885–7892.
- [14] 徐海, 于道永, 阙国, 等. 紫外可见分光光度法研究金属卟啉与 Lewis 碱性溶剂的轴向配位作用[J]. 石油学报, 2002, **18**(6): 61–66.
- [15] 雷裕武, 郭灿城, 曾德璋. 取代四苯基的催化合成[J]. 化学试剂, 1994, **16**(12): 105–106.
- [16] 张莹. 系列甲基取代四苯基金属卟啉催化氧化环己烷合成 KA 油的性能研究[D]. 辽阳: 沈阳工业大学, 2013.
- [17] ADLER D A, LONGO F R, FINARELLI J D, *et al.* A simplified synthesis for *meso*-tetraphenyl porphyrin[J]. J Org Chem, 1967, **32**(2): 476–479.
- [18] 王彬彬, 单凝, 夏爱清, 等. 5,10,15,20-四-[4-(*N*-吡啶)丁烷氧苯基]卟啉及其过渡金属配合物的合成及光电性质研究[J]. 有机化学, 2013, **33**: 1810–1816.
- [19] 史婷婷, 姬东方, 于艳敏. 卟啉聚集行为的研究进展[J]. 材料导报, 2017, **3**(31): 46–52.
- [20] 陈珍珍. 功能基取代酞菁配合物的合成、光物理性质和单线态氧量子产率[D]. 福州: 福建师范大学, 2016.
- [21] 杨柯. 新型共轭体系卟啉化合物的合成及其生物活性的测试[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.