



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102321109 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 18

(21) 申请号 201110199771. 4

C07C 45/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 18

C09K 11/06 (2006. 01)

C09B 57/00 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街
5625 号

(72) 发明人 景遐斌 李文亮 谢志刚

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C07F 5/02 (2006. 01)

B01J 31/22 (2006. 01)

C07C 251/24 (2006. 01)

C07C 249/02 (2006. 01)

C07C 49/78 (2006. 01)

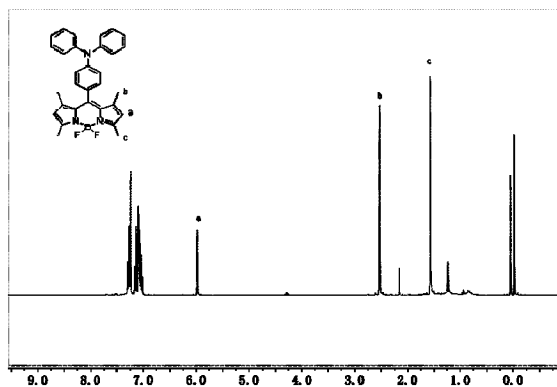
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

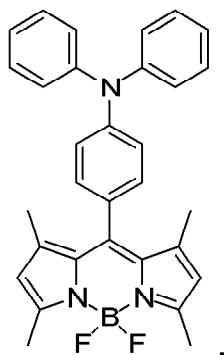
1, 3, 5, 7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡咯甲川 - 二
氟化硼络合物及其制备方法

(57) 摘要

1, 3, 5, 7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡咯甲川 - 二
氟化硼络合物及其制备方法属于有机合成技术
领域。现有光催化剂种类偏少、转化率低;现有
BODIPY 染料红外荧光效率低,斯托克斯位移小。
本发明提供一种 1, 3, 5, 7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡
咯甲川 - 二氟化硼络合物,其制备方法是将 4- 甲
酰基三苯胺和 2, 4- 二甲基吡咯溶于有机溶剂中,
以三氟乙酸或者丙酸为催化剂,形成反应体系;
按照与 4- 甲酰基三苯胺等摩尔配比取氧化剂 2,
3- 二氯 -5, 6- 二氰基 -1, 4- 对苯醌并溶于二氯甲
烷中,再一并加入到反应体系中;向反应体系
中加入三乙胺、三异丙基胺、N, N- 二异丙基乙
胺之一,冰浴下加入三氟化硼乙醚,生成最终产
物。

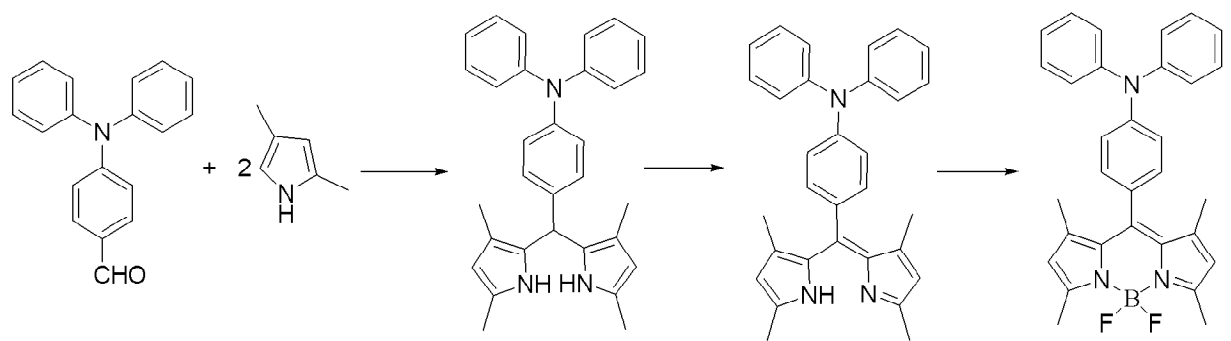


1. 一种 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物,属于一种吡咯甲川-二氟化硼衍生物,其特征在于,其化学结构式为:



其 1,3,5,7 四个位点分别有四个甲基,其中间位点连有具有空穴传输能力的三芳胺基团。

2. 一种 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物制备方法,其特征在于,其反应式为:



第一步:将 4-甲酰基三苯胺和 2,4-二甲基吡咯溶于二氯甲烷或者氯仿中,以三氟乙酸或者丙酸为催化剂,形成反应体系,室温避光搅拌,生成第一种中间体;

第二步:按照与 4-甲酰基三苯胺等摩尔配比取氧化剂 2,3-二氯-5,6-二氧基-1,4-对苯醌并溶于二氯甲烷中,再一并加入到有第一种中间体生成的反应体系中,室温搅拌 10 ~ 30min,生成第二种中间体;

第三步:向有第二种中间体生成的反应体系中加入三乙胺、三异丙基胺、N,N-二异丙基乙胺之一种,室温搅拌 5 ~ 10min,冰浴下加入二氟化硼乙醚,搅拌 3 ~ 8h,同时升温至室温,生成最终产物 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,制备过程在氮气保护下进行。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,对反应体系的后处理过程为:依次进行水洗、干燥,减压下蒸干溶剂,按正己烷:乙酸乙酯=10:1(体积比)配制洗脱剂并加入,以硅胶为固定相进行柱层析分离,减压下蒸干洗脱剂得亮红色针状晶体产物,该晶体就是本发明之方法最终产物。

1, 3, 5, 7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡咯甲川 - 二氟化硼络合物 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 1,3,5,7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡咯甲川 - 二氟化硼络合物及其制备方法,所述物质是一种吡咯甲川 - 二氟化硼衍生物,属于有机合成技术领域。

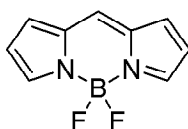
背景技术

[0002] 光催化剂是在光子的激发下具有催化作用的一类化学物质的统称,也称为“光触媒”。最早的光催化反应是由 Fujishima A 等人于 1972 年完成的,采用 TiO_2 单晶电极作为光催化剂实现光分解水。除了 TiO_2 外,荧光素、尼罗红、曙红、三联吡啶钌等荧光染料也都被用作光催化剂,参见 M. Neumann, S. Fuldner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 951-954.。光催化剂除了用于光催化分解水制取氢气外,还被用于光催化还原 CO_2 制备有机物、光降解有机污染物等。然而,与范围广泛、种类繁多的各种化学反应相比,光催化剂的种类偏少,尚不能满足需要。另外,在光催化反应中,反应物的转化率还有待提高。

[0003] 1968 年, Treibs 和 Kreuzer 首次合成了烷基取代的吡咯甲川 - 二氟化硼络合物类荧光染料。20 世纪 80 年代末, Lugtenburg 和 Koek 等人设计合成了几种功能性的吡咯甲川 - 二氟化硼络合物,标志着荧光染料的应用价值被认可,如荧光染料作为生物标记的应用。

[0004] 吡咯甲川 - 二氟化硼 (BODIPY) 的结构为:

[0005]



[0006] 在该结构中,两个吡咯环由一个甲川桥键和一个硼原子连接,形成刚性共轭平面结构。吡咯甲川 - 二氟化硼络合物类荧光染料(以下简称 BODIPY 染料)具有明显的荧光效果,其荧光量子产率高,在生理条件下能稳定存在。并且,如果对他们的结构进行修饰则能够明显改善其荧光性能。因此, BODIPY 染料被广泛用作生物标记、离子探针以及光动力学疗法中的光敏剂。不过, BODIPY 染料也存在其不足,例如, BODIPY 染料的发射波长通常小于 650nm,不利于在活体成像中的应用,而且 BODIPY 染料的斯托克斯位移通常小于 30nm,不利于检测或者观察,还导致荧光染料的自吸收增高。另外,在现有技术中, BODIPY 染料尚未用作光催化剂。

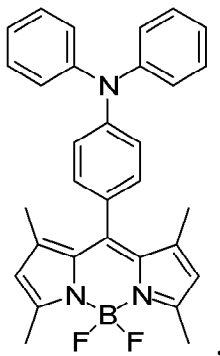
发明内容

[0007] 为了提高 BODIPY 染料近红外波段荧光效率,拓宽斯托克斯位移,以及实现一物多用,我们发明了一种 1,3,5,7- 四甲基 -8- 三苯胺基吡咯甲川 - 二氟化硼络合物及其制备方法。所制备的产物既能够作为荧光染料,也能够作为光催化剂。作为荧光染料,其红外波

段荧光效率得到提高,斯托克斯位移明显拓宽。作为光催化剂,能够将某些有机化学反应的摩尔转化率大幅提高。

[0008] 本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物是一种吡咯甲川-二氟化硼衍生物,其特征在于,其化学结构式为:

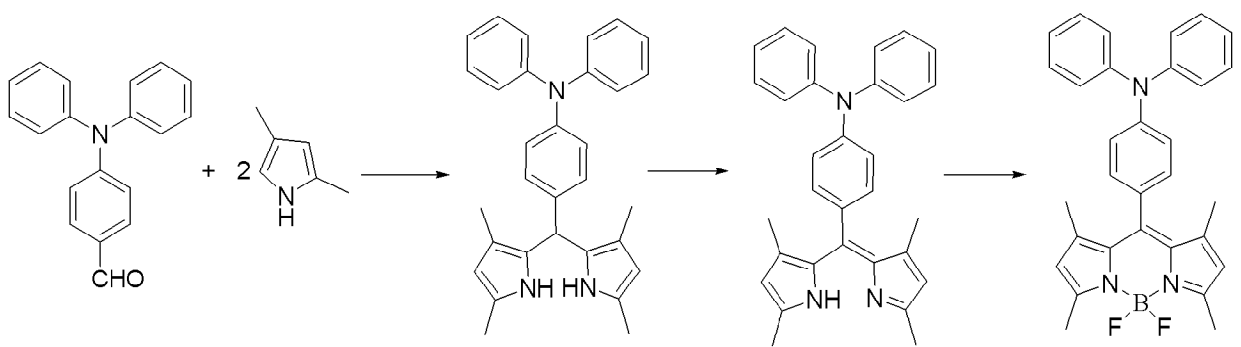
[0009]



[0010] 其 1,3,5,7 四个位点分别有四个甲基,其中间位点连有具有空穴传输能力的三苯胺基团。

[0011] 本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物制备方法其特征在于,其反应式为:

[0012]



[0013] 第一步:将 4-甲酰基三苯胺和 2,4-二甲基吡咯溶于二氯甲烷或者氯仿中,以三氟乙酸或者丙酸为催化剂,形成反应体系,室温避光搅拌,生成第一种中间体;

[0014] 第二步:按照与 4-甲酰基三苯胺等摩尔配比取氧化剂 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-对苯醌并溶于二氯甲烷中,再一并加入到有第一种中间体生成的反应体系中,室温搅拌 10 ~ 30min,生成第二种中间体;

[0015] 第三步:向有第二种中间体生成的反应体系中加入三乙胺、三异丙基胺、N,N-二异丙基乙胺之一,室温搅拌 5 ~ 10min,冰浴下加入三氟化硼乙醚,搅拌 3 ~ 8h,同时升温至室温,生成最终产物 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物。

[0016] 本发明之技术效果在于,关于 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物,其为红色针状固体,溶于氯仿、乙酸乙酯等溶剂,在乙腈、甲醇、乙醇等溶剂中溶解性较差。从该最终产物的质谱图可知,它的分子离子峰质荷比是 491,与它的分子式完全相符,其中最强峰的质荷比为 472,是分子丢失一个氟原子的产物,见图 1 所示。进一步说,本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物的计算分子量为 491.23,质谱图给出的分子量为 491.3,两者相吻合;472.3 峰对应的结果是在测量过程中受电离源

作用掉了一个氟原子所致。结合其核磁共振氢谱可知该最终产物是 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物,见图 2 所示。

[0017] 该最终产物的吸收光谱和荧光光谱的测试过程及结果如下:

[0018] (1) 在室温条件下将该最终产物溶解于氯仿中,配成 1.0×10^{-5} mol/L 溶液。

[0019] (2) 使用标准荧光光度计进行测量,在 300 ~ 800nm 波长范围内扫描其吸收光谱,其吸收峰波长约为 502nm,见图 3 中的实线吸收谱线所示。固定 502nm 为激发波长,扫描其荧光光谱,其发射峰波长为 603nm,见图 3 中的虚线发射谱线所示。

[0020] (3) 其中吸收谱线较窄,半高宽只有 19nm,发射谱线较宽,半高宽达 116nm;荧光发射伸展到近红外区,与现有技术相比,在大于 650nm 的波段依然有较强的发射,这有利于作为荧光染料应用于活体成像。

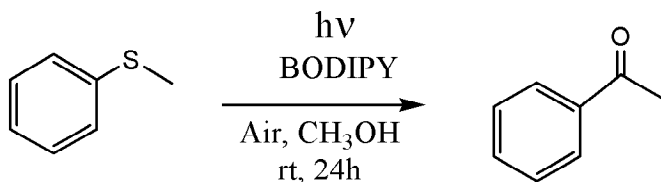
[0021] (4) 最终产物的斯托克斯位移较大,为 101nm,能够明显减轻荧光染料自吸收,有利于荧光染料的广泛应用。

[0022] 本发明之最终产物 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物能够用作光催化剂,并且具有很好的光催化作用,除了其结构特征即 1,3,5,7 四个位点分别有四个甲基、其中间位点连有具有空穴传输能力的三芳胺基团能够说明这一点之外,以下两个光催化反应也能说明这一点。

[0023] 第一个光催化反应是将本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂用于甲基苯基硫醚的光催化氧化反应,具体内容如下:

[0024] 反应瓶为干燥的圆底烧瓶,加入甲基苯基硫醚 62 μ L (0.5mmol)、1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物 8.4mg (2.5 μ mol),摩尔比例为 0.005equiv,还加入甲醇 0.5mL。将反应瓶置于空气中,在距离反应瓶 5cm 处放置一台 24W 的日光灯,照射反应瓶,同时在室温下搅拌 24h。之后测定反应瓶中的反应混合物的核磁共振氢谱,见图 4 所示,a 为反应前甲基特征峰, $\delta = 2.5$ ppm ;b 为反应后甲基特征峰, $\delta = 2.7$ ppm。利用反应前、后甲基特征峰的积分值,即甲基苯基硫醚和甲基苯基亚砷中的甲基的积分面积计算反应的摩尔转化率,得数约为 99%。反应式如下(式中 BODIPY 代表 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物):

[0025]



[0026] 下表中第 2 ~ 5 个方案是将本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂用于甲基苯基硫醚的光催化氧化反应的另外四个实例。

[0027]

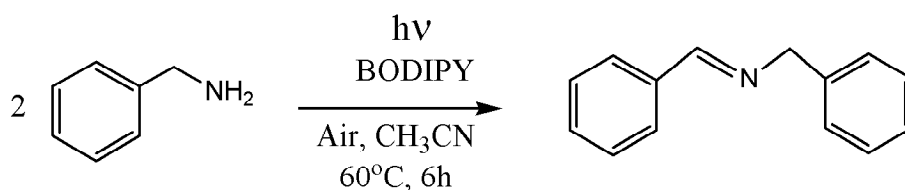
项目	序号	1	2	3	4	5
	条件					
甲基苯基硫醚用量 ($\mu\text{L}/\text{mmol}$)		62/0.5	62/0.5	62/0.5	62/0.5	62/0.5
光催化剂用量 ($\text{mg}/\mu\text{mol}$)		8.4/2.5	16.8/5.0	4.2/1.25	8.4/2.5	8.4/2.5
摩尔比例 (催化剂/底物)		0.005	0.01	0.0025	0.005	0.005
溶剂甲醇用量 (mL)		0.5	1	0.7	0.7	0.5
光照反应时间 (h)		24	24	24	12	18
反应转化率 (%)		99	99	87	72	91

[0028] 将本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂用于光催化氧化两分子苯甲胺的分子间偶联反应的过程及检测：

[0029] 第二个光催化反应是将本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂用于光催化氧化两分子苯甲胺的分子间偶联反应，具体内容如下：

[0030] 反应瓶为干燥的圆底烧瓶，加入苯甲胺 $46 \mu\text{L}$ (0.42mmol)、1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物 7.1mg ($2.1 \mu\text{mol}$)，摩尔比例为 0.005equiv ，还加入乙腈 4mL 。反应瓶置于空气中，在距离反应瓶约 10cm 处放置一台 500W 的氙灯，照射反应瓶，在 60°C 温度下搅拌 6h 。蒸去溶剂乙腈，测定剩余物的核磁共振氢谱，见图 5、图 6 所示，根据反应物苯甲胺的特征峰（氨基旁亚甲基峰 a， $\delta = 3.8 \text{ppm}$ ）和产物二苯甲亚胺的特征峰（亚氨基旁亚甲基峰 b， $\delta = 4.8 \text{ppm}$ ）的积分面积计算反应的摩尔转化率，得数约为 99% 。反应式如下：

[0031]



[0032] 式中 BODIPY 代表 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物。

[0033] 下表中第 2~5 个方案是将本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物 作为光催化剂用于光催化氧化两分子苯甲胺的分子间偶联反应另外四个实例。

[0034]

项目	序号	1	2	3	4	5
	条件					
苯甲胺用量 ($\mu\text{L}/\text{mmol}$)		46/0.42	46/0.42	46/0.42	46/0.42	46/0.42
光催化剂用量 ($\text{mg}/\mu\text{mol}$)		7.1/2.1	14.2 /4.2	3.55/1.05	7.1/2.1	7.1/2.1
摩尔比例 (催化剂/底物)		0.005	0.01	0.00025	0.005	0.005
溶剂乙腈用量 (mL)		4	6	4	4	6
光照反应时间 (h)		6	6	6	3	5
反应转化率 (%)		99	99	93	77	95

附图说明

[0035] 图 1 是本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物的质谱图。

[0036] 图 2 是本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物的核磁共振氢谱图,溶剂为 CDCl_3 ,该图兼作为摘要附图。

[0037] 图 3 是本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物在氯仿中的紫外可见吸收光谱图和荧光光谱图。

[0038] 图 4 是采用本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂,促使甲基苯基硫醚氧化成甲基苯基亚砷的反应混合物核磁共振氢谱图。

[0039] 图 5 是苯甲胺核磁共振氢谱图。

[0040] 图 6 是采用本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物作为光催化剂,光催化氧化苯甲胺发生偶联反应之产物二苯甲亚胺的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0041] 下面具体说明本发明之制备方法。

[0042] 第一步:将 546mg(2.0mmol)4-甲酰基三苯胺和 419mg(4.4mmol)2,4-二甲基吡咯溶于 100mL 干燥过的二氯甲烷中,再加入 20 μL 三氟乙酸作为催化剂,形成反应体系,室温避光搅拌过夜,生成第一种中间体;

[0043] 第二步:按照与 4-甲酰基三苯胺等摩尔配比取 454mg(2.0mmol) 氧化剂 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-对苯醌并溶于 10mL 二氯甲烷中,再一并加入到有第一种中间体生成的反应体系中,室温搅拌 30min,生成第二种中间体;

[0044] 第三步:向有第二种中间体生成的反应体系中加入 3mL 三乙胺,室温搅拌 10min,冰浴下缓慢加入 3mL 三氟化硼乙醚,搅拌 3h,同时升温至室温,生成最终产物 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物。

[0045] 上述制备过程在氮气保护下进行。

[0046] 之后对反应体系做后处理。依次进行水洗、干燥，减压下蒸干溶剂，按正己烷：乙酸乙酯=10：1（体积比）配制洗脱剂并加入，以硅胶为固定相进行柱层析分离，减压下蒸干洗脱剂得亮红色针状晶体产物 206mg，该晶体就是本发明之 1,3,5,7-四甲基-8-三苯胺基吡咯甲川-二氟化硼络合物。

[0047] 下表中序号 2~6 所对应的方案为本发明之制备方法另外五个具体方案。

[0048]

步骤	项目	序号					
		1	2	3	4	5	6
第一步	4-甲酰基三苯胺用量 (mg/mmol)	546/2.0	546/2.0	546/2.0	546/2.0	546/2.0	546/2.0
	2,4-二甲基吡咯用量 (mg/mmol)	419/4.4	419/4.0	438/4.6	381/4.0	400/4.2	457/5.0
	溶剂及其用量 (mL)	二氯甲烷 100	二氯甲烷 100	氯仿 100	二氯甲烷 100	二氯甲烷 200	二氯甲烷 100
	催化剂及其用量	三氟乙酸 20 μ L	丙酸 1 mL	三氟乙酸 20 μ L	丙酸 1 mL	三氟乙酸 20 μ L	三氟乙酸 20 μ L
第二步	2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-对苯醌 (mg/mmol)	454/2.0	454/2.0	454/2.0	454/2.0	454/2.0	454/2.0
	溶剂及其用量 (mL)	二氯甲烷 10	二氯甲烷 10	氯仿 10	二氯甲烷 10	二氯甲烷 10	二氯甲烷 10
	搅拌时间 (min)	30	20	30	10	15	30
第三步	碱及其用量 (mL)	三乙胺 3	三异丙基胺 3	N,N-二异丙基乙胺 3	N,N-二异丙基乙胺 4	三乙胺 5	三乙胺 3
	搅拌时间 (min)	10	7	5	8	5	10
	三氟化硼乙醚加入温度及加入量 ($^{\circ}$ C/mL)	0/3	0/3	0/4	0/3	0/5	rt/3
制备结果	产物质量 (mg)	206	174	199	187	211	182
	产率 (%)	21	18	20	18	22	19

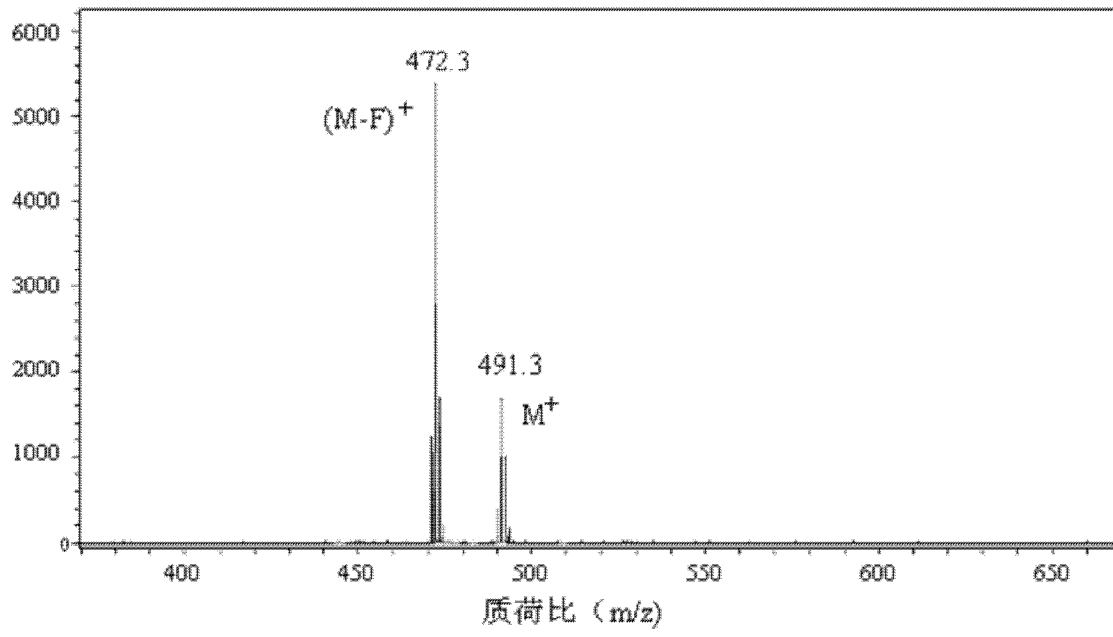


图 1

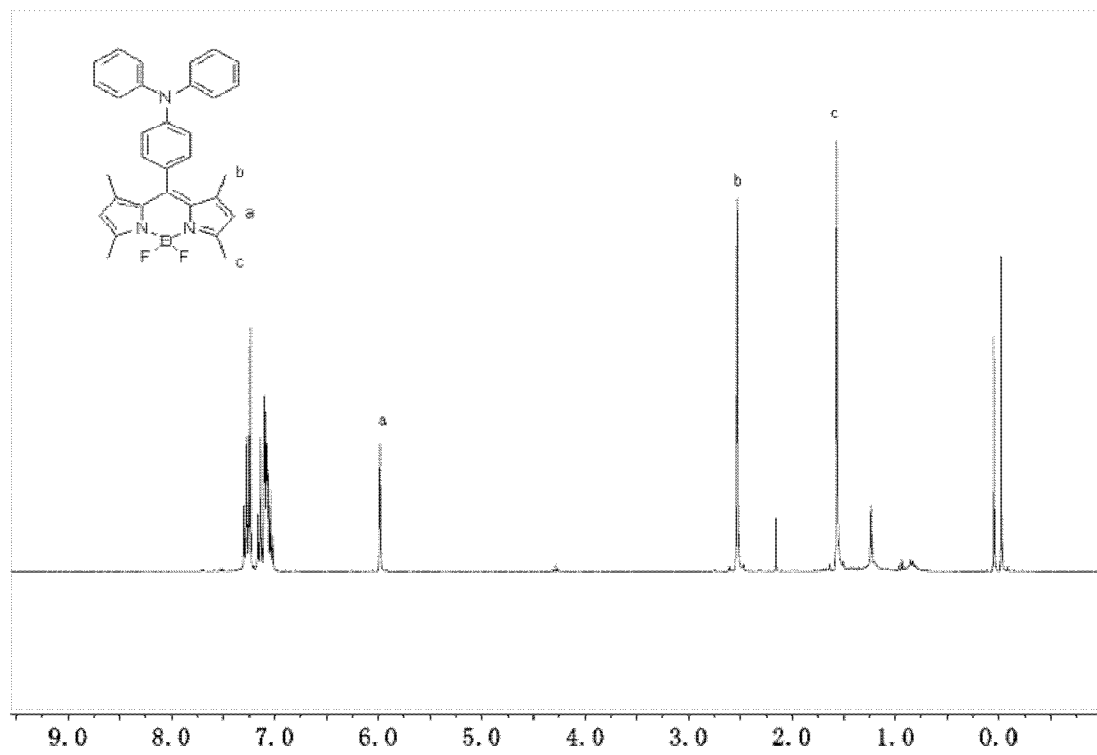


图 2

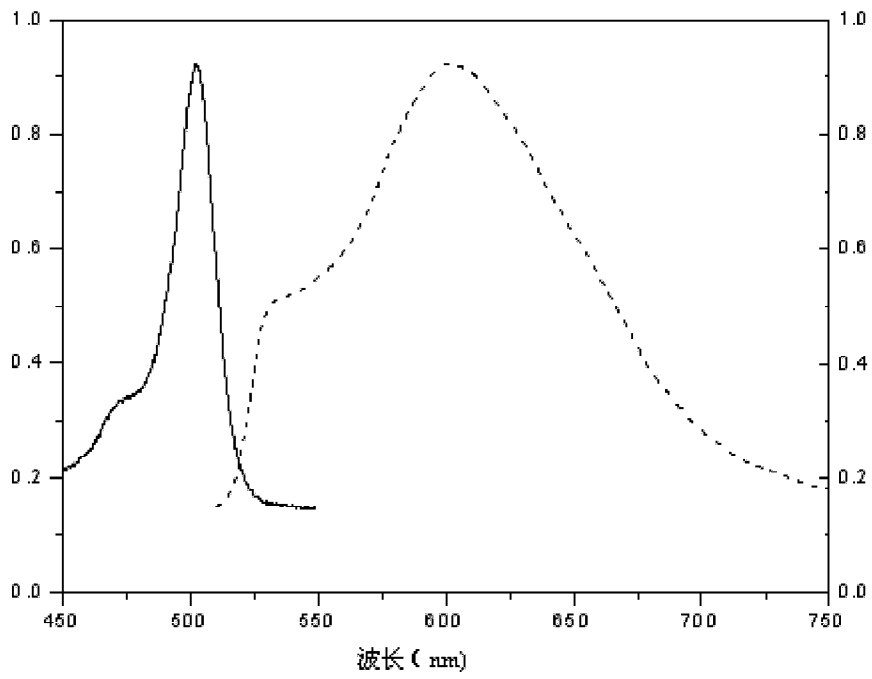


图 3

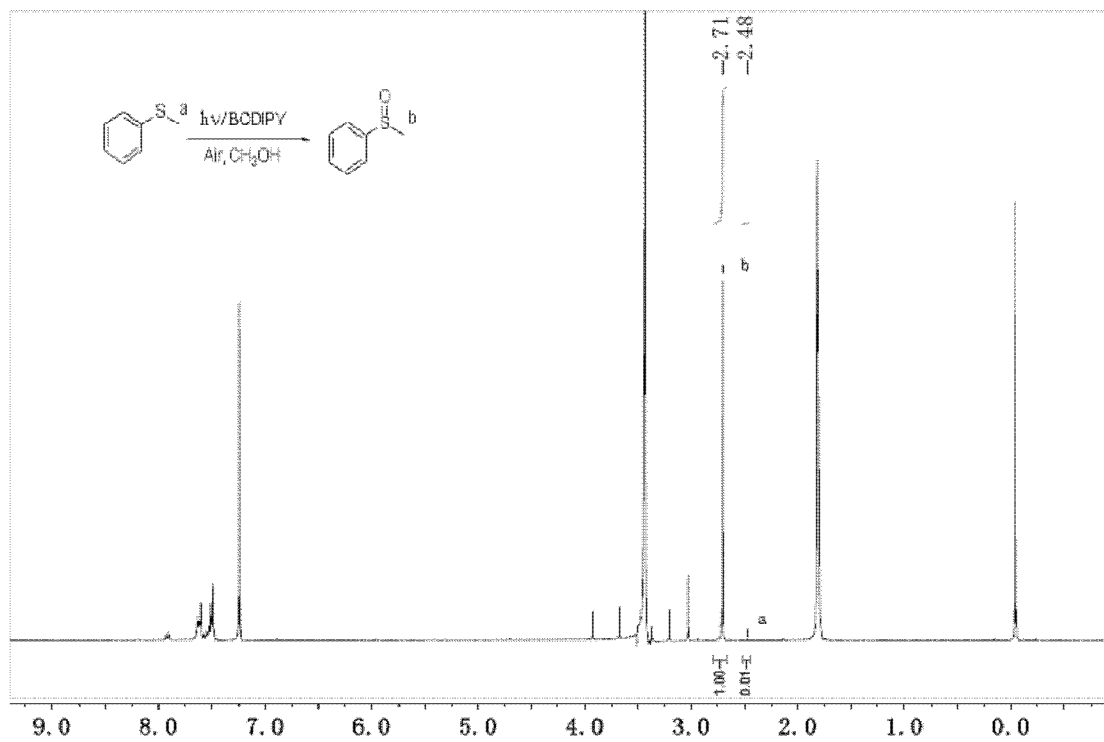


图 4

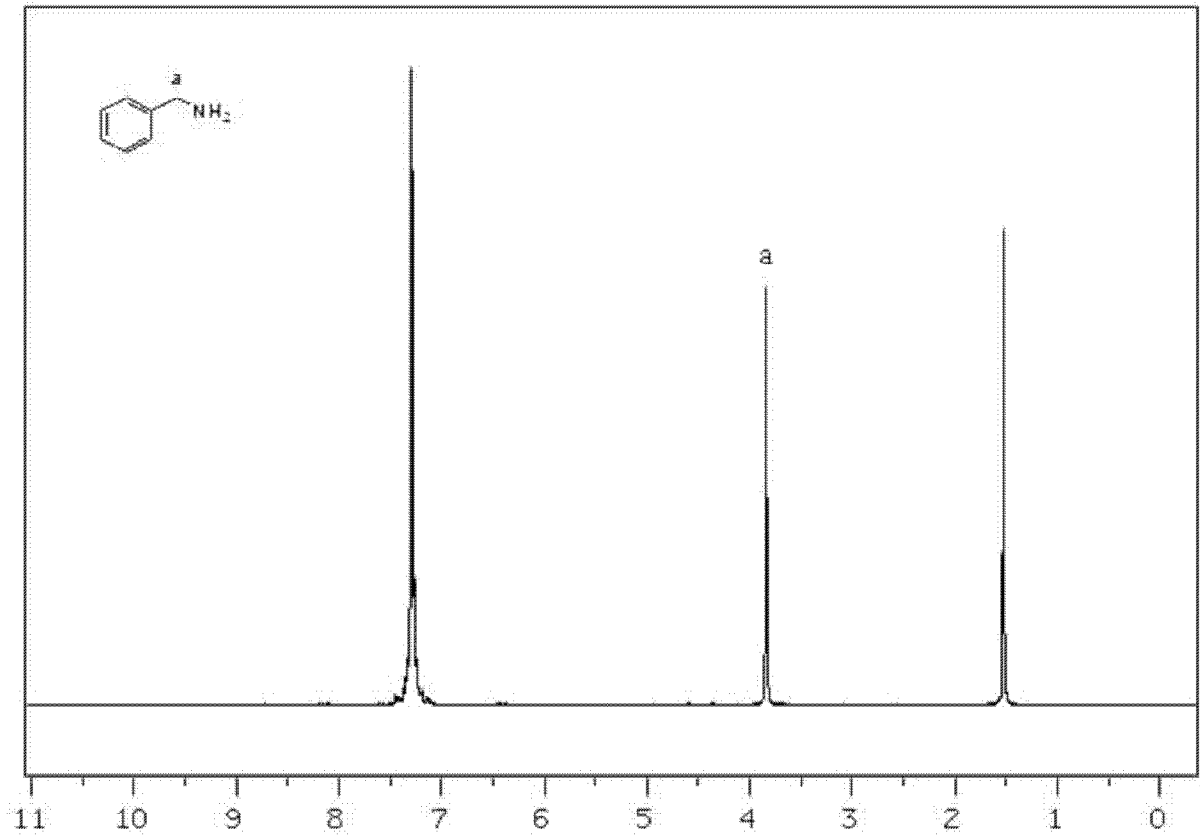


图 5

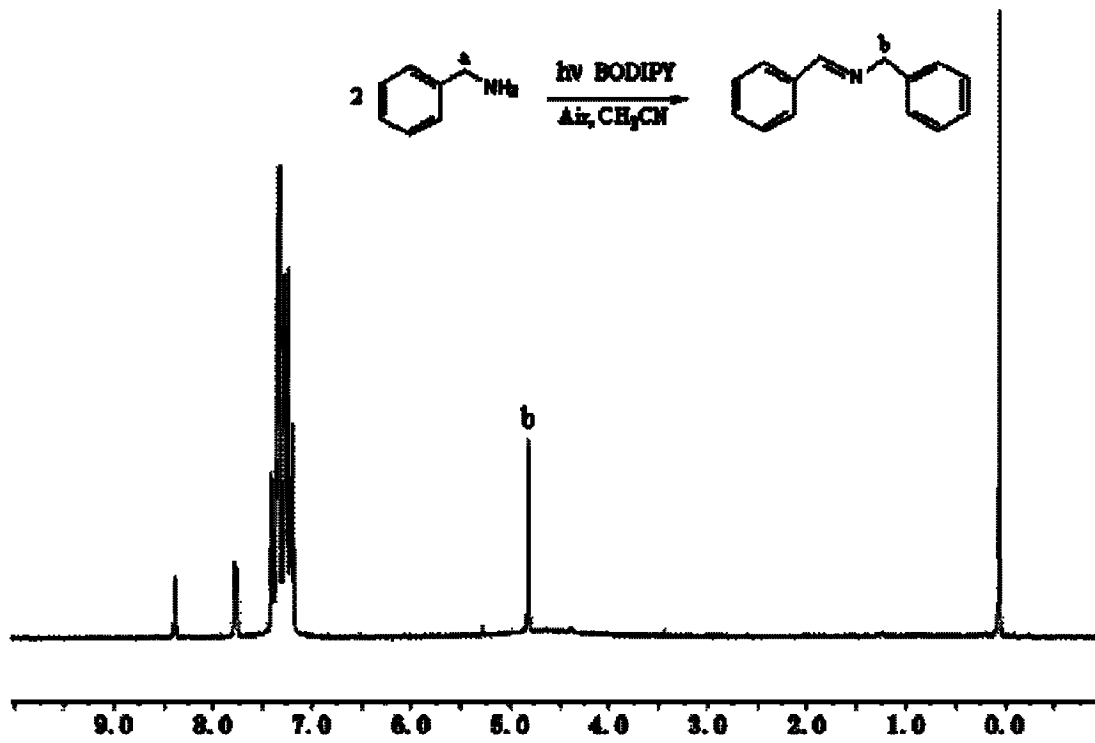


图 6