



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106905332 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710091279.2

(22)申请日 2017.02.21

(71)申请人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星
区建干路12号

(72)发明人 孔翔飞 戴胜平 宫宏康 王沈峰
王桂霞

(51)Int.Cl.

C07D 487/22(2006.01)

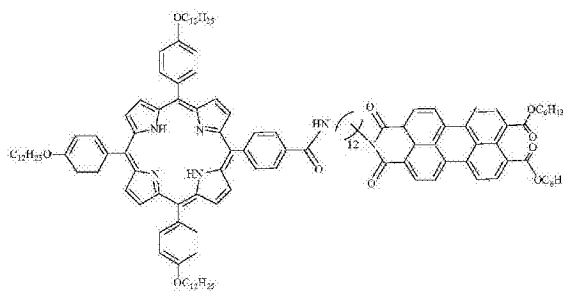
权利要求书2页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺
桥连茚二己酯二元化合物的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茚二己酯二元化合物的合成方法。(一)将茚四甲酸二酐先水解后单边缩合得到茚单酐二己酯;(二)通过一锅法合成卟啉酯后与1,12-二氨基十二烷合成带氨基基支链的卟啉化合物;(三)将上述两部分得到的中间体在咪唑中发生酰胺反应合成得到目标化合物。本发明设计并合成了以烷氧基卟啉为电子给体(Donor),柔性烷氧基链为桥体(Bridge),茚单酐亚胺二酯单元为电子受体(Acceptor)的有D-B-A型结构的二元化合物,这类化合物作为材料可以应用在液晶材料、有机太阳能电池等领域。



1. 一种十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的合成方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 对十二烷氧基苯甲醛即化合物1的合成:

将2.44克对羟基苯甲醛、6.73克溴代十二烷和5.52克无水碳酸钾,溶于20毫升经CaH₂干燥的N,N-二甲基甲酰胺溶剂;氮气保护下,加热至80℃搅拌12小时;冷却至室温,将反应液倒入100毫升水中,用20毫升二氯甲烷萃取,用无水硫酸钠进行干燥有机层,经旋转蒸发仪除去溶剂后,用200-300目硅胶柱层析提纯,淋洗液是二氯甲烷:石油醚体积比为1:5-1:2,得到5.75克淡黄色液体即化合物1,产率98%;bp >300℃, IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 1610, 1380, 1260, 841; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9.87 (s, H), 7.68 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 3.99 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 1.83-1.76 (m, J = 6.9 Hz, 4 H), 0.96-1.31 (m, J = 5.4 Hz, 10 H);

(2) 5-对苯甲酸甲酯基-10, 15, 20-三对十二烷氧基苯基卟啉即化合物2的合成:

将5.88克化合物1、1.20克对酰基苯甲酸甲酯和1.85克间硝基苯甲酸,溶于32毫升二甲苯溶液,通过恒压滴液漏斗滴加32毫升含有1.91克吡咯的二甲苯溶液10分钟,加热140℃搅拌3.5小时;反应结束,冷却至室温,将180毫升的无水甲醇倒入反应液中,静置后抽滤,得到紫色物质,用200-300目硅胶柱层析提纯,淋洗液是二氯甲烷/石油醚体积比为1:2-1:1,用二氯甲烷/无水甲醇=1:1重结晶,得到2.3克紫色固体即化合物2,产率32.7%;Mp 125.1-126.2℃, IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 1720, 1350, 1240, 803; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm 8.90 (d, J = 6.0 Hz, 6H), 8.76 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.16-8.05 (m, 6H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 4.15 (d, J = 5.6 Hz, 6H), 4.11 (s, 3H), 1.93 (m, 3H), 1.77-1.54 (m, 12H), 1.51-1.35 (m, 12H), 1.06 (m 9H), 1.00 (t, J = 6.8 Hz, 9H), -2.74 (s, 2H);

(3) 5-对苯甲酰胺(12-氨基-十二基)-10, 15, 20-三对十二烷氧基苯基卟啉即化合物3的合成:

将0.6克化合物2和3克1,12-二氨基十二烷,在氮气保护下,加热至100℃搅拌24小时;反应结束后,冷却至室温,用水/二氯甲烷体积比=1:2萃取,无水硫酸钠干燥有机层,减压蒸馏除去溶剂;用200-300目硅胶柱层析提纯,淋洗液是二氯甲烷/甲醇体积比为10:1-5:1,得到紫红色固体0.6克,产率为88.2%;

(4) 茱萸四甲酸四己酯即化合物4的合成:

将3.5克茱萸四羧酸二酐溶于400毫升质量浓度为2.5%的氢氧化钾水溶液中,加热在70℃搅拌1.5小时,冷却至室温后抽滤,将滤液的pH调至9-10;将14.72克1-溴己烷,3.94克甲基三辛基氯化铵加到滤液中,加热至100℃搅拌6小时;冷却至室温后,加入50毫升二氯甲烷萃取,用无水硫酸钠干燥有机层,减压蒸馏除去溶剂;粗产物用二氯甲烷/无水乙醇体积比=1:1重结晶抽滤,减压过滤得到黄色粉末6.51克,产率95%;IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 3430, 2930 (C-H), 2850 (C-H), 1730 (C=O), 1630, 1460, 1400, 1270 (C-O), 1170, 1000, 747. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.09 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.98-7.93 (m, 4 H), 4.35 (t, J = 7.0 Hz, 8 H), 1.86-1.80 (m, 8 H), 1.50-1.37 (m, 24 H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 12 H);

(5) 茱萸单酐二甲酸二己酯即化合物5的合成:

将6.51克化合物4完全溶解于3.6毫升甲苯和18.0毫升正庚烷溶液中,再加入1.54克对甲苯磺酸,加热至95℃搅拌5小时,冰水冷却后抽滤,滤饼用二氯甲烷/无水甲醇体积比=1:1重结晶,重复两次,得到红色固体3.88克,产率为79%;IR (KBr) ν_{\max} (cm^{-1}): 3430, 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1730 (C=O), 1630, 1290 (C-O), 1150, 1010, 857, 805, 737. MS (ESI): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{H}^+$ 579.23; found 580.20;

(6) 十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连花二己酯即化合物6的合成:

将0.60克化合物3、0.21克化合物5和6.00克咪唑,在氮气保护下,加热至140℃搅拌5小时;反应结束后,冷却至室温,加入20毫升热水搅拌10分钟后抽滤,得到暗红色的粗产物,用200-300目硅胶柱层析提纯,淋洗液是二氯甲烷/乙酸乙酯体积比为15:1-5:1,得到红色固体0.25克,产率为40%;IR (KBr) ν_{\max} (cm^{-1}): 2921.5 (C-H), 2852.9, 1710 (C=O), 1641, 1469, 1358, 1294, 1166 (C-O), 1067, 963, 801. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ /ppm 8.97-8.84 (m, 3H), 8.78 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.42-8.29 (m, 2H), 8.23 (m, 1H), 8.19-8.10 (m, 4H), 8.06 (m, 2H), 7.30 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 6.53 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 4.36 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.27 (m, 3H), 4.19-4.11 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), -2.87 (s, 1H). MS (ESI): calcd for $\text{C}_{129}\text{H}_{160}\text{N}_6\text{O}_{10} \text{Na}^+$ 1954.2; found 1977.3. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{129}\text{H}_{160}\text{N}_6\text{O}_{10}$: C, 79.26; H, 8.25; N, 4.30, found: C, 79.03, H, 8.26, N, 4.34;

所述化学试剂和溶剂均为分析纯。

十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的合成方法。

背景技术

[0002] 卟啉类分子是一种具有大 π 共轭体系的化合物,有着类似盘状液晶分子的盘状中心。同时卟啉盘状液晶由于其芳香核中 π - π 轨道间的相互作用,能够在一维方向上自组装堆积成柱状相,从而使电荷载流子沿着主体方向的迁移率要远远高于沿柱间方向的迁移。此外,高度对称的盘状液晶还有着较大的折射指数,较宽的相变行为和较高的焓变等特征使得卟啉液晶的研究有着重要的意义。

[0003] 茱萸酰亚胺类盘状液晶材料是一类具有特殊稠环结构的化合物,具有良好的光、热稳定性和抗氧化性,同时拥有较宽的光谱吸收范围,以及高荧光量子产率等优良的光学性质。由于茱萸核呈缺电子体系性质,具有较高的电子亲和能,这使得茱萸酰亚胺类衍生物成为一种典型的n型有机半导体材料,因此在有机光伏领域得到了广泛研究。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的合成方法。

[0005] 本发明合成路线分为以下三个部分:第一部分将3,4,9,10-茱萸四甲酸二酐通过茱萸四己酯过渡再通过单边缩合得到茱萸单酐二己酯;第二部分是通过一锅法合成卟啉酯然后与1,12-二氨基十二烷为主要原料合成一个带氨基基支链的卟啉化合物;第三部分是将上述两部分得到的中间体通过酰胺反应合成十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物。

[0006] 本发明设计并合成了以烷氧基卟啉为电子给体(Donor),柔性烷氧基链为桥体(Bridge),茱萸单酰亚胺二酯单元为电子受体(Acceptor)的有D-B-A型结构的二元化合物,这类化合物作为材料可以应用在有机光伏材料、液晶材料、有机太阳能电池、有机发光二极管等领域。

附图说明

[0007] 图1为十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的结构式;

图2为合成十二烷氧基苯基卟啉苯甲酰胺十二烷亚胺桥连茱萸二己酯二元化合物的路线图。

[0008] 图中标记为:1-化合物1,2-化合物2,3-化合物3,4-化合物4,5-化合物5,6-化合物6。

具体实施方式

[0009] 实施例：

实施例中所使用的化学试剂和溶剂均为分析纯。

[0010] (1) 对十二烷氧基苯甲醛(化合物1)的合成：

将2.44克对羟基苯甲醛、6.73克溴代十二烷和5.52克无水碳酸钾，溶于20毫升经CaH₂干燥的N,N-二甲基甲酰胺溶剂。氮气保护下，加热至80℃搅拌12小时。冷却至室温，将反应液倒入100毫升水中，用20毫升二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠进行干燥有机层，经旋转蒸发仪除去溶剂后，用200-300目硅胶柱层析提纯(淋洗液是二氯甲烷：石油醚体积比为1:5-1:2)，得到淡黄色液体即化合物1(5.75克，产率98%)。bp >300℃，IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 1610, 1380, 1260, 841; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9.87 (s, H), 7.68 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.99 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.83-1.76 (m, J = 6.9 Hz, 4H), 0.96-1.31 (m, J = 5.4 Hz, 10H)。

[0011] (2) 5-对苯甲酸甲酯基-10, 15, 20-三对十二烷氧基苯基卟啉(化合物2)的合成：

将5.88克化合物1、1.20克对酰基苯甲酸甲酯和1.85克间硝基苯甲酸，溶于32毫升二甲苯溶液，通过恒压滴液漏斗滴加32毫升含有1.91克吡咯的二甲苯溶液10分钟，加热140℃搅拌3.5小时。反应结束，冷却至室温，将180毫升的无水甲醇倒入反应液中，静置后抽滤，得到紫色物质，用200-300目硅胶柱层析提纯(淋洗液是二氯甲烷/石油醚体积比为1:2-1:1)，用二氯甲烷/无水甲醇=1:1重结晶，得到紫色固体即化合物2(2.3克，产率32.7%)。Mp 125.1-126.2℃，IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 1720, 1350, 1240, 803; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm 8.90 (d, J = 6.0 Hz, 6H), 8.76 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.16-8.05 (m, 6H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 4.15 (d, J = 5.6 Hz, 6H), 4.11 (s, 3H), 1.93 (m, 3H), 1.77-1.54 (m, 12H), 1.51-1.35 (m, 12H), 1.06 (m 9H), 1.00 (t, J = 6.8 Hz, 9H), -2.74 (s, 2H)。

[0012] (3) 5-对苯甲酰胺(12-氨基-十二基)-10, 15, 20-三对十二烷氧基苯基卟啉(化合物3)的合成：

将0.6克化合物2和3克1,12-二氨基十二烷，在氮气保护下，加热至100℃搅拌24小时。反应结束后，冷却至室温，用水/二氯甲烷体积比=1:2萃取，无水硫酸钠干燥有机层，减压蒸馏除去溶剂。用200-300目硅胶柱层析提纯(淋洗液是二氯甲烷/甲醇体积比为10:1-5:1)，得到紫红色固体0.6克，产率为88.2%。

[0013] (4) 茈四甲酸四己酯(化合物4)的合成：

将3.5克茈四羧酸二酐溶于400毫升质量浓度为2.5%的氢氧化钾水溶液中，加热在70℃搅拌1.5小时，冷却至室温后抽滤，将滤液的pH调至9-10。将14.72克1-溴己烷，3.94克甲基三辛基氯化铵加到滤液中，加热至100℃搅拌6小时。冷却至室温后，加入50毫升二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠干燥有机层，减压蒸馏除去溶剂。粗产物用二氯甲烷/无水乙醇体积比=1:1重结晶抽滤，减压过滤得到黄色粉末(6.51克，产率95%)。IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 3430, 2930 (C-H), 2850 (C-H), 1730 (C=O), 1630, 1460, 1400, 1270 (C-O), 1170, 1000, 747. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.09 (d,

$J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H), 7.98–7.93 (m, 4 H), 4.35 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 8 H), 1.86–1.80 (m, 8 H), 1.50–1.37 (m, 24 H), 0.93 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 12 H)。

[0014] (5) 茛单酞二甲酸二己酯(化合物5)的合成:

将6.51克化合物4完全溶解于3.6毫升甲苯和18.0毫升正庚烷溶液中,再加入1.54克对甲苯磺酸,加热至95℃搅拌5小时,冰水冷却后抽滤,滤饼用二氯甲烷/无水甲醇体积比=1:1重结晶,重复两次,得到红色固体(3.88克,产率为79%)。IR (KBr) $\nu_{\max} (\text{cm}^{-1})$: 3430, 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1730 (C=O), 1630, 1290 (C-O), 1150, 1010, 857, 805, 737. MS (ESI): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{H}^+$ 579.23; found 580.20。

[0015] (6) 十二烷基氧基苯基吡啶苯甲酰胺十二烷基胺桥连茛二己酯(化合物6)的合成:

将0.60克化合物3、0.21克化合物5和6.00克咪唑,在氮气保护下,加热至140℃搅拌5小时。反应结束后,冷却至室温,加入20毫升热水搅拌10分钟后抽滤,得到暗红色的粗产物,用200–300目硅胶柱层析提纯(淋洗液是二氯甲烷/乙酸乙酯体积比为15:1–5:1),得到红色固体(0.25克,产率为40%)。IR (KBr) $\nu_{\max} (\text{cm}^{-1})$: 2921.5 (C-H), 2852.9, 1710 (C=O), 1641, 1469, 1358, 1294, 1166 (C-O), 1067, 963, 801. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ/ppm 8.97–8.84 (m, 3H), 8.78 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.42–8.29 (m, 2H), 8.23 (m, 1H), 8.19–8.10 (m, 4H), 8.06 (m, 2H), 7.30 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 2H), 6.53 (t, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 1H), 4.36 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.27 (m, 3H), 4.19–4.11 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), –2.87 (s, 1H). MS (ESI): calcd for $\text{C}_{129}\text{H}_{160}\text{N}_6\text{O}_{10} \text{Na}^+$ 1954.2; found 1977.3. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{129}\text{H}_{160}\text{N}_6\text{O}_{10}$: C, 79.26; H, 8.25; N, 4.30, found: C, 79.03, H, 8.26, N, 4.34。

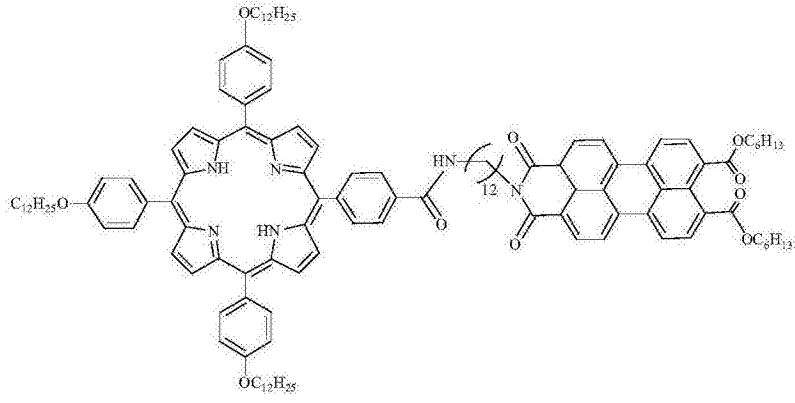


图1

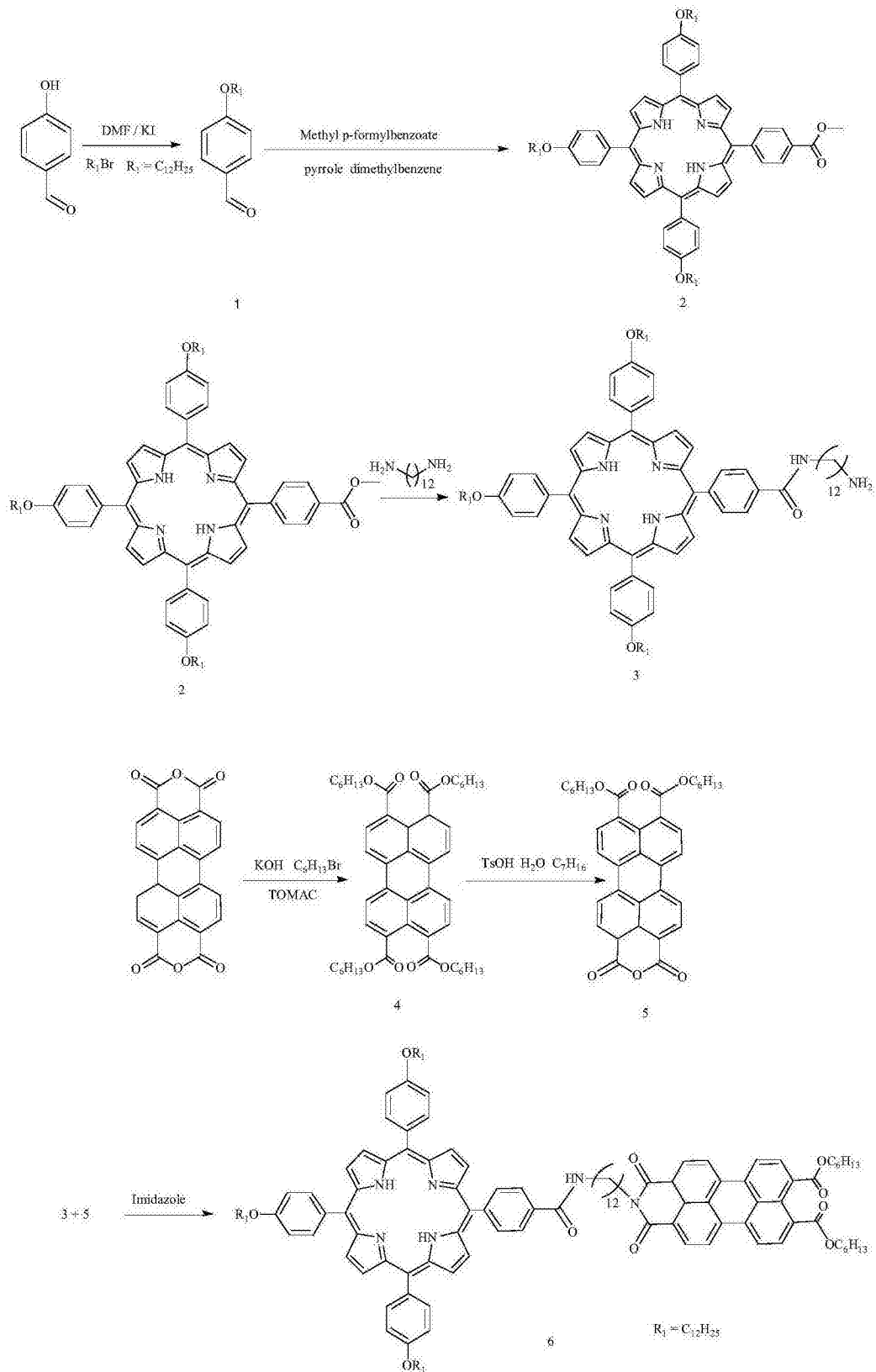


图2