



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106749411 B

(45)授权公告日 2019.01.08

(21)申请号 201611121474.7

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2016.12.08

B01J 31/24(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106749411 A

(56)对比文件

CN 1649886 A, 2005.08.03, 说明书.

WO 2009137932 A1, 2009.11.19, 说明书.

(43)申请公布日 2017.05.31

陈南雨等. 2,9-二芳乙炔基-1,10-菲咯啉衍生物的合成研究.《浙江化工》.2016,第47卷(第10期),36-39.

(73)专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路18号

金海明等. 新型1,10-菲咯啉衍生物的设计与合成.《有机化学》.2015,第35卷第1792-1796页.

(72)发明人 罗书平 俞哲健 陈浩 夏良敏

王明明 吴庆安

审查员 罗囡囡

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务有限公司

司 33201

代理人 黄美娟 王兵

(51)Int.Cl.

C07F 9/6561(2006.01)

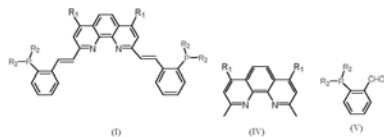
权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

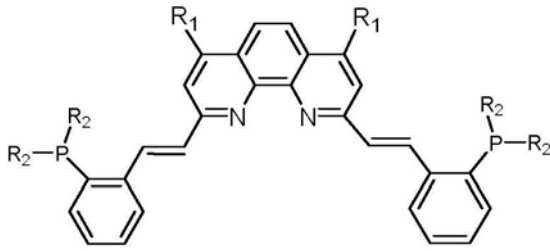
一种邻菲咯啉四齿配体及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种式(I)所示的邻菲咯啉四齿配体,其制备方法为:惰性气体保护下,将式(IV)所示的化合物和式(V)所示的化合物溶于有机溶剂中,加入碱性物质,在-20~100℃下反应3~72h,之后反应液经后处理得到目标产物;该邻菲咯啉四齿配体可应用于制备作为有机发光材料、光敏剂或催化剂的金属配合物。



1. 一种式 (I) 所示的邻菲咯啉四齿配体:

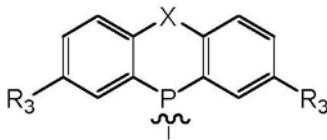


(I)

式 (I) 中,

R₁为苯基、C1~C12烷基取代苯基或萘;

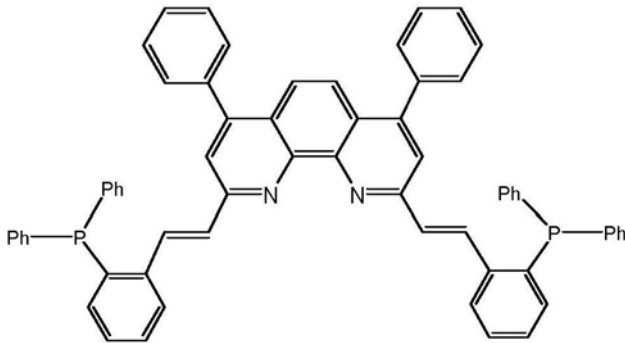
R₂为C2~C6烷基、苯基或3,5-二(C1~C6烷基)苯基,或者两个R₂及与之相连的P原子组合成式 (II) 所示结构,式 (II) 中,R₃为C1~C6烷基,X为氧或硫;



(II)

2. 如权利要求1所述的邻菲咯啉四齿配体,其特征在于,式 (I) 中,R₂为苯基,或者两个R₂及与之相连的P原子组合成式 (II) 所示结构,并且式 (II) 中R₃为甲基,X为氧。

3. 如权利要求1所述的邻菲咯啉四齿配体,其特征在于,所述的邻菲咯啉四齿配体为式 (III) 所示的化合物:



(III)

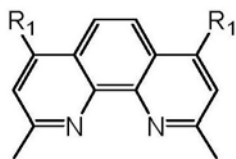
4. 一种如权利要求1所述的邻菲咯啉四齿配体的制备方法,其特征在于,所述的制备方法为:

惰性气体保护下,将式 (IV) 所示的化合物和式 (V) 所示的化合物溶于有机溶剂中,加入碱性物质,在-20~100℃下反应3~72h,之后反应液经后处理得到目标产物;

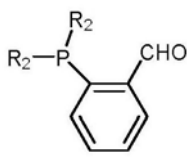
所述式 (IV) 所示的化合物与式 (V) 所示的化合物、碱性物质的投料物质的量之比为1:1~20:1~100;

所述的碱性物质为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸铯、碳酸钾、碳酸钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、磷酸钾中的一种或者两种以上任意比例的混合物;

所述的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙醚、C1~C6的醇、DMF、DMAc、C4~C8的烷烃中的一种或者两种以上任意比例的混合溶剂；



(IV)



(V)

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂的体积用量以式(IV)所示的化合物的质量计为1~1000mL/g。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述反应液的后处理方法为:反应结束后,室温下,在反应液中加入水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂重结晶,得到目标产物;所述的结晶溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或乙酸乙酯。

7. 如权利要求1所述的邻菲咯啉四齿配体在制备作为有机发光材料、光敏剂或催化剂的金属配合物中的应用。

8. 如权利要求1所述的邻菲咯啉四齿配体在制备作为光敏剂的金屬銅配合物中的应用,所述金属铜配合物的制备方法为:

惰性气体保护下,将式(I)所示的邻菲咯啉四齿配体与一价铜盐溶于有机溶剂中,在-20~100℃下反应3~72h,之后反应液经减压脱溶,用结晶溶剂重结晶得到金属铜配合物;

所述的邻菲咯啉四齿配体与一价铜盐的物质的量之比为1:0.5~5;

所述有机溶剂的体积用量以邻菲咯啉四齿配体的质量计为0.5~500mL/g;

所述的一价铜盐为:四氟硼酸亚铜、六氟磷酸亚铜、氯化亚铜、溴化亚铜或碘化亚铜;

所述的有机溶剂为:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、二氯甲烷或氯仿;

所述的结晶溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或乙酸乙酯。

一种邻菲咯啉四齿配体及其制备方法与应用

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种邻菲咯啉四齿配体及其制备方法,以及在制备作为有机发光材料、光敏剂或催化剂的金属配合物中的应用。

(二) 背景技术

[0002] 1,10-邻菲咯啉是一种常用的双齿氮配体,能与大多数金属形成稳定的配合物,在金属催化、光电材料、生物探针和抗癌药物等等领域中有广泛应用。现已有大量的1,10-邻菲咯啉衍生物被合成出来,用于调控金属配合物的物理化学性能和催化性能。

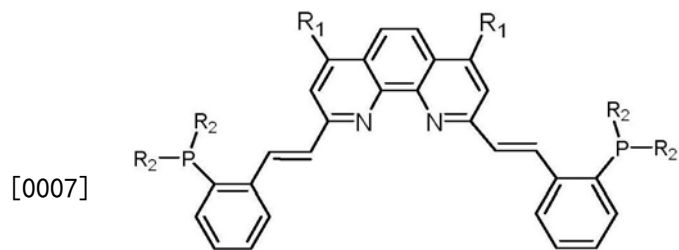
[0003] 通过在1,10-邻菲咯啉的2,9位和4,7位拼接各种芳香取代基,可增强配合物荧光强度,使其具有良好的发光性能和光学活性,已大量应用于OLED、光电转换等器件中。日本Ishitani课题组报道了菲咯啉衍生的PNNP型配体,与铜形成的配合物可光催化二氧化碳还原生成一氧化碳,但这样的碳碳单键链接的四齿配体刚性较差,有可能会影响其光能利用效率。

(三) 发明内容

[0004] 本发明目的是提供一种新型的邻菲咯啉衍生物,同时提供其制备方法,以及作为PNNP型四齿配体在制备作为有机发光材料、光敏剂或催化剂的金属配合物中的应用。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种邻菲咯啉四齿配体,其分子结构为如下式(I)所示的轴对称结构:

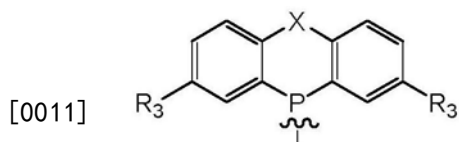


(I)

[0008] 式(I)中,

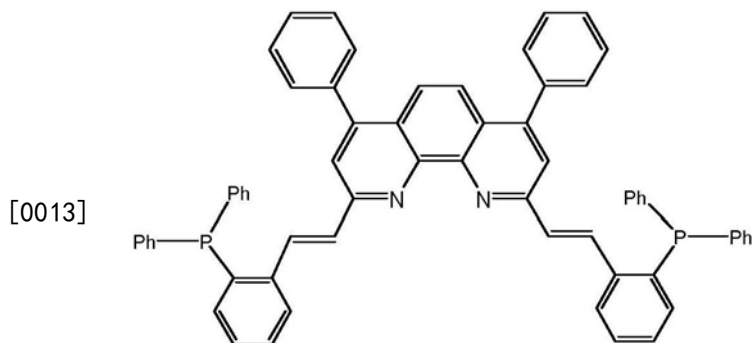
[0009] R_1 为苯基、C1~C12烷基取代苯基、萘、噻吩、呋喃或噻吩并[3,2-b]噻吩;优选 R_1 为苯基或噻吩;

[0010] R_2 为C2~C6烷基、苯基或3,5-二(C1~C6烷基)苯基,或者两个 R_2 及与之相连的P原子组合成式(II)所示结构,式(II)中, R_3 为C1~C6烷基,X为氧或硫;优选 R_2 为苯基,或者两个 R_2 及与之相连的P原子组合成式(II)所示结构,并且式(II)中 R_3 为甲基,X为氧;



(II)

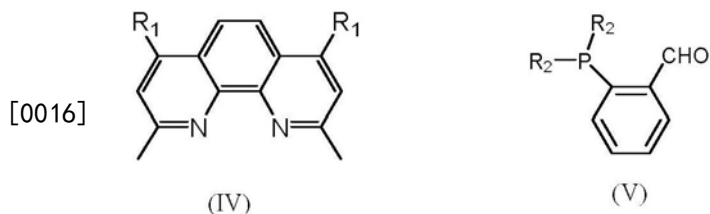
[0012] 最优的,本发明所述的邻菲咯啉四齿配体中, R_1 为苯基, R_2 为苯基,即式(III)所示的化合物:



(III)

[0014] 本发明还提供了一种所述式(I)所示的邻菲咯啉四齿配体的制备方法,所述的制备方法为:

[0015] 惰性气体保护下,将式(IV)所示的化合物和式(V)所示的化合物溶于有机溶剂中,加入碱性物质,在 $-20\sim 100^\circ\text{C}$ (优选 $60\sim 80^\circ\text{C}$)下反应 $3\sim 72\text{h}$ (优选 $24\sim 48\text{h}$),之后反应液经后处理得到目标产物;



(IV)

(V)

[0017] 本发明所述的制备方法中,

[0018] 所述式(IV)所示的化合物与式(V)所示的化合物、碱性物质的投料物质的量之比为 $1:1\sim 20:1\sim 100$,优选 $1:2\sim 5:10\sim 40$,特别优选 $1:3:10$;

[0019] 所述有机溶剂的体积用量以式(IV)所示的化合物的质量计为 $1\sim 1000\text{mL/g}$,优选 $10\sim 50\text{mL/g}$;

[0020] 所述的碱性物质为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸铯、碳酸钾、碳酸钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、磷酸钾中的一种或者两种以上任意比例的混合物;

[0021] 所述的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙醚、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的醇、DMF、DMAc、 $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 的烷烃中的一种或者两种以上任意比例的混合溶剂;

[0022] 所述反应液的后处理方法通常为:反应结束后,室温下,在反应液中加入水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂重结晶,得到目标产物;

[0023] 所述的结晶溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或乙酸乙酯。

[0024] 本发明中所述的室温为 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0025] 本发明所述的邻菲咯啉四齿配体可与金属形成配合物,所形成的金属配合物可作

为有机发光材料、光敏剂或催化剂应用,例如:可与金属铜形成铜配合物,作为光敏剂的应用,该金属铜配合物的制备方法为:

[0026] 惰性气体保护下,将式(I)所示的邻菲咯啉四齿配体与一价铜盐溶于有机溶剂中,在 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ (优选 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$)下反应 $3\sim 72\text{h}$ (优选 $12\sim 24\text{h}$),之后反应液经减压脱溶,用结晶溶剂重结晶得到金属铜配合物;

[0027] 所述的邻菲咯啉四齿配体与一价铜盐的物质的量之比为 $1:0.5\sim 5$,优选 $1:1\sim 1.5$;

[0028] 所述有机溶剂的体积用量以邻菲咯啉四齿配体的质量计为 $0.5\sim 500\text{mL/g}$,优选 $5\sim 50\text{mL/g}$;

[0029] 所述的一价铜盐例如:四氟硼酸亚铜、六氟磷酸亚铜、氯化亚铜、溴化亚铜或碘化亚铜;

[0030] 所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、二氯甲烷或氯仿;

[0031] 所述的结晶溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或乙酸乙酯。

[0032] 所制得的金属铜配合物可作为光敏剂,与光催化剂例如 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 一起使用于光催化反应中。

[0033] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:提供了一种新型的邻菲咯啉四齿配体,该类含氮含磷的四齿配体可广泛与各种金属进行配位,因此可以作为配体等应用于化学催化、光电材料等领域。

(四) 具体实施方式:

[0034] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

[0035] 实施例1 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙烯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0036] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(0.180g,0.5mmol)、2-(二苯基膦基)苯甲醛(0.291g,1mmol)和碳酸铯(10mmol),加入除氧的苯(20mL),升至 80°C 反应24h,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂乙醇10mL重结晶,得到目标产物384mg,收率85%,ESI-MS(+):905; ^1H NMR(500MHz,CDC13) δ 8.19-8.23(m,2H),7.95-7.97(m,2H),7.72-7.76(m,8H),7.48-7.58(m,14H),7.30-7.35(m,18H),6.92-6.95(m,2H)。

[0037] 实施例2 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙烯基)-4,7-二(2-噻吩基)-1,10-菲咯啉的制备

[0038] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二(2-噻吩基)-1,10-菲咯啉(0.187g,0.5mmol)、2-(二苯基膦基)苯甲醛(0.291g,1mmol)和碳酸钾(50mmol),加入除氧的甲苯(20mL),升至 100°C 反应12h,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂甲醇1mL重结晶,得到目标产物335mg,收率73%,ESI-MS(+):917; ^1H NMR(500MHz,CDC13) δ 8.02-8.13(m,2H),7.89-7.94(m,2H),7.70-7.77(m,6H),7.42-7.55(m,12H),7.26-7.30(m,18H),6.83-6.88(m,2H)。

[0039] 实施例3 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙烯基)-4,7-二(3,5-二(正己)基苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0040] 惰性气体保护下,50mLSchlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二(3,5-二(正己基)苯基)-1,10-菲咯啉(0.350g,0.5mmol)、2-(二苯基膦基)苯甲醛(0.291g,1mmol)和磷酸钾(1mmol),加入除氧的四氢呋喃(20mL),室温反应48h,反应结束后,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂甲醇1mL重结晶,得到目标产物416mg,收率67%,ESI-MS(+):1241;¹H NMR(500MHz,CDC13) δ8.11-8.21(m,2H),7.90-7.95(m,2H),7.72-7.78(m,8H),7.39-7.52(m,14H),7.27-7.38(m,14H),6.97-7.02(m,2H),2.64(t,8H),1.53-1.70(m,8H),1.12-1.38(m,24H),0.79(t,12H)。

[0041] 实施例4 2,9-二(2-(二(3,5-二甲基苯基)膦基)苯乙烯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0042] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(0.180g,0.5mmol)、2-(二(3,5-二甲基苯基)膦基)苯甲醛(0.347g,1mmol)和乙醇钠(10mmol),加入除氧的丁醇(20mL),升至80℃反应24h,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂异丙醇50mL重结晶,得到目标产物392mg,收率77%,ESI-MS(+):1017(M+H⁺),1039(M+Na⁺);¹H NMR(500MHz,CDC13) δ8.13-8.24(m,2H),7.98-8.07(m,2H),7.66-7.72(m,8H),7.38-7.49(m,6H),7.19-7.26(m,18H),6.97-7.05(m,2H),2.41(s,24H)。

[0043] 实施例5 2,9-二(2-(2,8-二甲基氧膦杂蒽-10-膦基)苯乙烯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0044] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(0.180g,0.5mmol)、2-(2,8-二甲基氧膦杂蒽-10-膦基)苯甲醛(0.333g,1mmol)和叔丁基醇钾(20mmol),加入除氧的DMAc(20mL),升至100℃反应12h,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂异丙醇30mL重结晶,得到目标产物302mg,收率61%,ESI-MS(+):990(M+H⁺),1012(M+Na⁺);¹H NMR(500MHz,CDC13) δ7.89-8.01(m,2H),7.71-7.82(m,6H),7.34-7.72(m,12H),6.95-7.23(m,18H),2.37(s,12H)。

[0045] 实施例6 2,9-二(2-(2,8-二(正丁基)硫膦杂蒽-10-膦基)苯乙烯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0046] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(0.180g,0.5mmol)、2-(2,8-二(正丁基)硫膦杂蒽-10-膦基)苯甲醛(0.433g,1mmol)和氢氧化钠(10mmol),加入除氧的乙醚(20mL),-20℃反应48h,升至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂乙醇10mL重结晶,得到目标产物386mg,收率65%,ESI-MS(+):1189(M+H⁺),1211(M+Na⁺);¹H NMR(500MHz,CDC13) δ7.97-8.11(m,2H),7.75-7.87(m,6H),7.32-7.69(m,16H),6.95-7.21(m,14H),2.64(t,8H),1.27-1.60(m,16H),0.85(t,12H)。

[0047] 对比例2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉的制备

[0048] 惰性气体保护下,50mL Schlenk反应管加入2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙烯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉(0.181g,0.2mmol)、LiAlH₄(0.038g,1mmol)和除氧的甲苯(20mL),升至80℃反应24h,冷却至室温,在反应液中加入50mL水,析出固体后过滤,滤出的固体用结晶溶剂异丙醇20mL重结晶,得到目标产物152mg,收率83%,ESI-MS(+):909;¹H NMR(500MHz,CDC13) δ8.01-8.217(m,2H),7.82-7.92(m,2H),7.65-7.71(m,8H),7.43-7.55

(m, 16H), 7.13-7.25 (m, 14H), 3.48 (t, J=6.7Hz, 4H), 2.83 (t, J=6.7Hz, 4H)。

[0049] 应用实施例1 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙炔基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉铜(I)络合物在太阳能光解水中的应用

[0050] 在无氧容器中,加入实施例1制得的2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙炔基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉(3.17mg, 3.5 μ mol)和Cu(I)(MeCN)₄PF₆(1.31mg, 3.5 μ mol), THF/Et₃N/H₂O(4:3:1, 体积比)混合溶剂10mL, 搅拌半小时后加入催化剂Fe₃(CO)₁₂(2.6mg, 5 μ mol), 150W氙灯照射30小时, 获得35mL氢气。

[0051] 应用实施例2 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉铜(I)络合物在太阳能光解水中的应用

[0052] 在无氧容器中,加入对比例制得的2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉(3.18mg, 3.5 μ mol)和Cu(I)(MeCN)₄PF₆(1.31mg, 3.5 μ mol), THF/Et₃N/H₂O(4:3:1, 体积比)混合溶剂10mL, 搅拌半小时后加入催化剂Fe₃(CO)₁₂(2.6mg, 5 μ mol), 150W氙灯照射30小时, 获得6mL氢气。

[0053] 应用实施例3 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙炔基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉铜(I)络合物在太阳能光还原二氧化碳的应用

[0054] 在无氧容器中,加入实施例1制得的2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙炔基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉(3.17mg, 3.5 μ mol)和Cu(I)(MeCN)₄PF₆(1.31mg, 3.5 μ mol), MeCN/TEOA(5:1, 体积比)混合溶剂10mL, 搅拌半小时后加入催化剂Fe₃(CO)₁₂(2.6mg, 5 μ mol), 加入1,3-二甲基-2-苯基-2,3-二氢-1-苯并咪唑(50mmol)二氧化碳鼓泡二十分钟, 150W氙灯照射20小时, 获得29mL气体(62%为一氧化碳, 38%为氢气)。

[0055] 应用实施例4 2,9-二(2-(二苯基膦基)苯乙基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉铜(I)络合物在太阳能光还原二氧化碳的应用

[0056] 在无氧容器中,加入对比例制得的2,9-二(2-(二苯基膦基)苯基)-4,7-二(苯基)-1,10-菲咯啉(3.17mg, 3.5 μ mol)和Cu(I)(MeCN)₄PF₆(1.31mg, 3.5 μ mol), MeCN/TEOA(5:1, 体积比)混合溶剂10mL, 搅拌半小时后加入催化剂Fe₃(CO)₁₂(2.6mg, 5 μ mol), 加入1,3-二甲基-2-苯基-2,3-二氢-1-苯并咪唑(50mmol)二氧化碳鼓泡二十分钟, 150W氙灯照射20小时, 获得4mL气体。