

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D487/22

C07F 3/06 C07F 3/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99124705.1

[43] 公开日 2001年7月18日

[11] 公开号 CN 1303854A

[22] 申请日 1999.11.24 [21] 申请号 99124705.1

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街140号

[72] 发明人 曹昌盛 史延慧 王杏乔

王立军 李铁津

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 李恩庆

权利要求书4页 说明书7页 附图页数0页

[54] 发明名称 中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物及合成

[57] 摘要

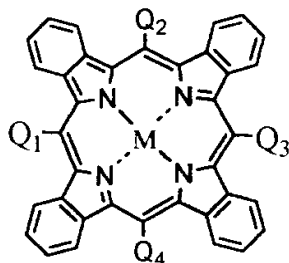
本发明属于有机化学领域,是一种中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属(锌、镉)配位化合物及合成。本发明提供了两种合成方法。一是先合环后接链法。二是先接链后合环法。两种方法可制得对烷氧基苯基四苯并卟啉金属配位化合物共十三类,本发明的化合物在开拓新型半导体、超导体、氧载体、抗癌药物、超灵敏的分析试剂、光敏剂和催化剂等方面有光明前景。由于多个卟啉环之间可以平行排列,若在其中位上连上适当长度的柔性碳链,可能形成具有液晶性化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物及合成，其特征在于金属配位化合物的结构为：



其中M为 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} ， Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 为四个中位(meso位)表示不同数目的烷氧基苯基或氢，可由下式表示：

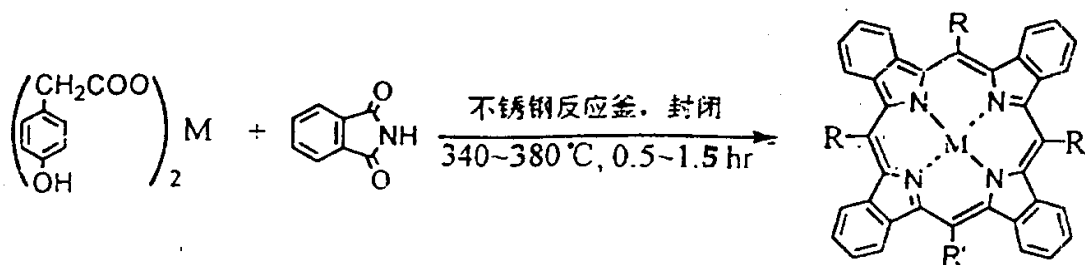
1. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$
2. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = Q_4 = HOC_6H_4^-$
3. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_4 = HOC_6H_4^-$
4. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_3 = Q_4 = HOC_6H_4^-$
5. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = Q_3 = Q_4 = HOC_6H_4^-$
6. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_4 = H$
7. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_3 = HOC_6H_4^-$, $Q_4 = H$
8. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = HOC_6H_4^-$, $Q_4 = H$
9. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = Q_3 = HOC_6H_4^-$, $Q_4 = H$
10. $Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_1 = Q_3 = HOC_6H_4^-$, $Q_4 = H$
11. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = Q_4 = H$
12. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_3 = Q_4 = H$
13. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4^-$, $Q_2 = Q_3 = Q_4 = H$

其中 $n=1, 2, \dots$ 正整数，X为氯，溴，碘。

2、根据权利要求1所述的中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物及合成，其特征是合成采取先合环后接链法，依次包括如下步骤：

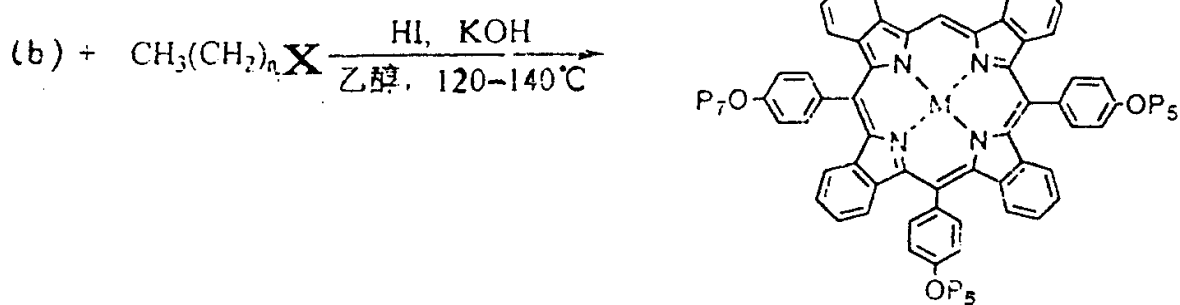
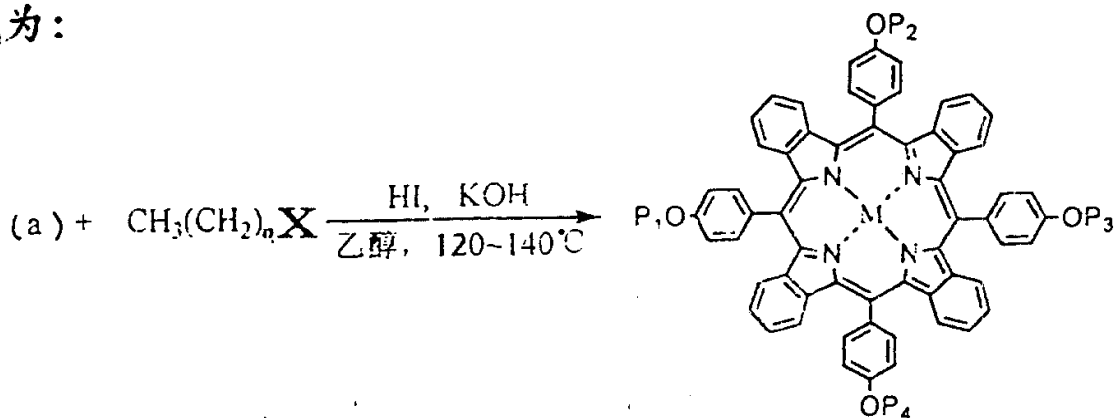
(一)以对羟基苯乙酸锌或对羟基苯乙酸镉和邻苯二甲酰亚胺为反应原料，在封闭的不锈钢反应釜中制得对羟基苯基四苯并卟啉两种产物，四对羟基苯基四苯并卟啉(a)和三对羟基苯基四苯并卟啉(b)

b) , 温度在340~380℃, 反应时间为0.5~1.5小时, 反应式为:



式中M为锌(Zn^{2+})或镉(Cd^{2+}), 当 $\text{R}=\text{R}'=\text{HOC}_6\text{H}_4-$ 为四对羟基苯基四苯并卟啉(a), 当 $\text{R}=\text{HOC}_6\text{H}_4-$, $\text{R}'=\text{H}$ 为三对羟基苯基四苯并卟啉(b);

(二)以上述卟啉(a)或卟啉(b)和卤代烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{X}$)为原料, 乙醇为溶剂, 加少量的KOH以中和生成的氢卤酸, 少量的HI作催化剂, 反应温度在120~140℃, 得到c-g, h-l 共十类卟啉化合物, 反应式为:



式中X为氯、溴、碘, M为锌(Zn^{2+})或镉(Cd^{2+}), $n=1, 2, \dots$ 正整数, (1) 式中

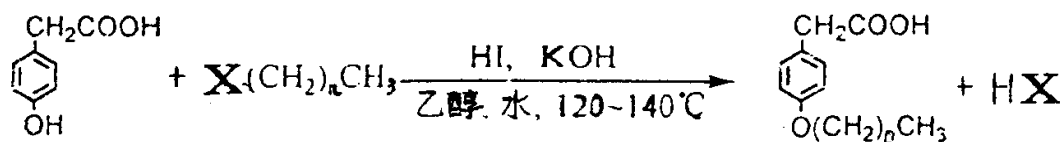
- c. $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$
d. $P_1 = P_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_2 = P_4 = \text{H}$
e. $P_1 = P_2 = P_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_4 = \text{H}$
f. $P_1 = P_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_3 = P_4 = \text{H}$
g. $P_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_2 = P_3 = P_4 = \text{H}$

(2) 式中

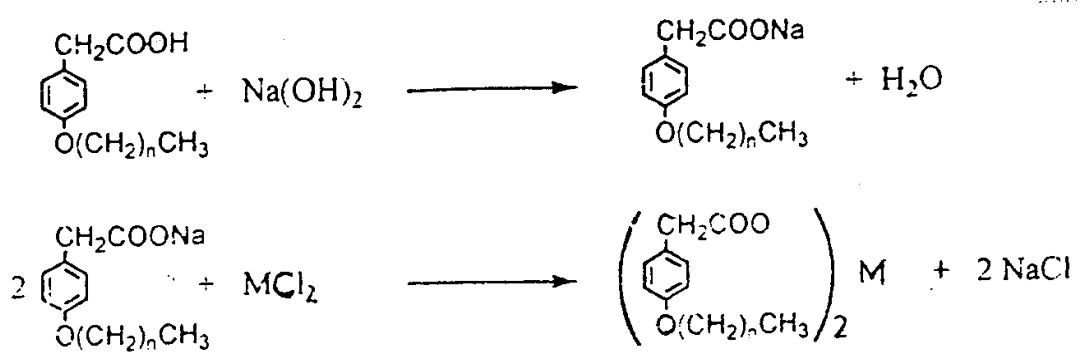
- h. $P_5 = P_6 = P_7 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$
i. $P_5 = P_6 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_7 = \text{H}$
j. $P_5 = P_7 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_6 = \text{H}$
k. $P_5 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_6 = P_7 = \text{H}$
l. $P_6 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$, $P_5 = P_7 = \text{H}$

3. 根据权利要求1所述的中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物及合成,其特征是合成采取先接链后合环法,依次包括如下步骤:

(一)以对羟基苯乙酸和卤代烷 ($\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$) 为原料,制取对烷氧基苯乙酸,乙醇含少量水为溶剂, KI 作催化剂,少量 KOH 用来中和生成的 HX, 反应温度 $120^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$, 反应式为:

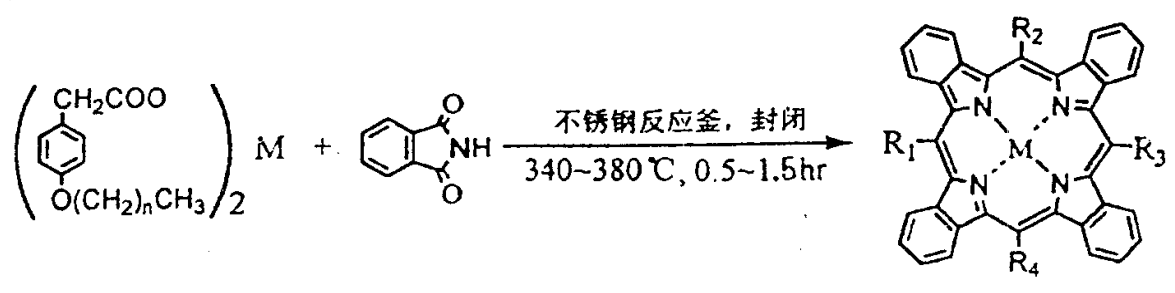


式中 $n=1, 2, \dots$ 正整数, X 为氯、溴、碘, 将得到的对烷氧基乙酸溶于 NaOH 溶液中, 再在此溶液中加入 MCl_2 , 沉淀出对烷氧基苯乙酸锌或镉, 反应式为:



式中M为锌 (Zn^{2+}) 或镉 (Cd^{2+}) ;

(二)以对烷氧基苯乙酸锌或镉和邻苯二甲酰亚胺为原料, 在封闭的不锈钢反应釜中进行反应, 温度在 $340^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$, 反应时间 $0.5 \sim 1.5$ 小时, 反应式为:



式中 R_1, R_2, R_3, R_4 表示如下:

- m. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$
- n. $R_1 = R_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_2 = R_4 = \text{H}$
- o. $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_4 = \text{H}$
- p. $R_1 = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
- q. $R_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

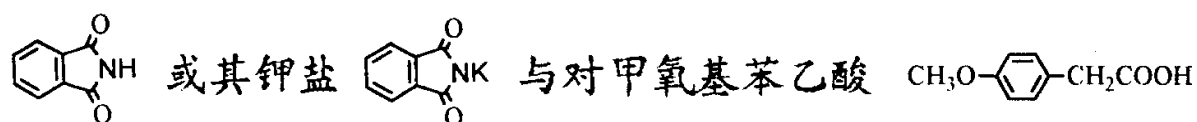
说明书

中位带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物及合成

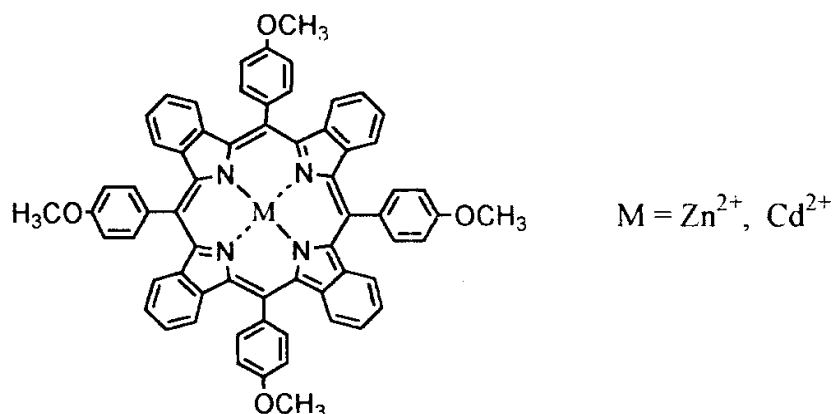
本发明属于有机化学领域，涉及卟啉金属配位化合物及合成。

卟啉化合物在开拓新型半导体、超导体、氧载体、抗癌药物、超灵敏的分析试剂、光敏剂和催化剂等方面都有着光明的前景。由于多个卟啉环之间可以平行排列，若在其中位(meso-位)上连上适当长度的柔性碳链，可能形成卟啉液晶性化合物。鉴于此，人们一直在研究卟啉金属配合物，并形成了卟啉化学学科。

前苏联V. N. Kopranenkov等人于1981年报道了以邻苯二甲酰亚胺



为原料，在醋酸锌或醋酸镉存在下，合成了最简单的中位带有甲氧基苯基的四苯并卟啉锌或镉的化合物。反应条件为 N_2 保护下，在烧瓶中于 $340\sim 380^\circ C$ 下反应数小时。产物结构式如下：



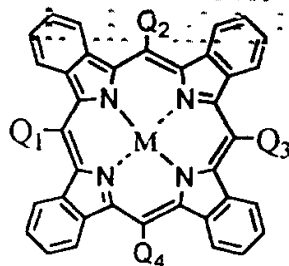
产率为17%。产物的分离提纯如下：将上述在烧瓶中得到的固体研磨成粉末状，再分别用热水、石油醚和氯仿来提取，其中氯仿溶液中含有苯并卟啉。将氯仿溶液浓缩，之后在三氧化二铝色谱柱上层析，以1:1的氯仿和石油醚的混合液作为淋洗液，得到纯的产品(Zh. Obshch. Kim. 1981, 51(11), 2513-17(Russ))。

但关于带别的烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配合物还未见报道。

本发明的目的是提供一种中位(meso位)带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属(锌、镉)配位化合物及其合成。

本发明是中位(meso位)带有烷氧基苯基的四苯并卟啉金属配位化合物，金属是锌或镉。中位上带有不同数目的烷氧基苯基或氢，形成一系列四苯并卟啉金属配位化合物，本发明共有十三种四苯并卟啉金属配位化合物。

本发明的化合物结构式为：



其中 $M = Zn^{2+}$, Cd^{2+} 。M为锌时是中位(meso位)带有烷氧基苯基的四苯并卟啉锌配位化合物，M为镉时，是中位(meso位)带有烷氧基苯基的四苯并卟啉镉配位化合物。Q₁、Q₂、Q₃、Q₄表示本发明化合物的四个中位，四个中位可以选择不同数目的烷氧基苯基或氢，本发明共有十三种选择，表示十三类化合物，Q₁、Q₂、Q₃、Q₄十三种选择如下式表示：

1. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$ (c, m)
2. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = Q_4 = HOC_6H_4-$ (d)
3. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_4 = HOC_6H_4-$ (e)
4. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_3 = Q_4 = HOC_6H_4-$ (f)
5. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = Q_3 = Q_4 = HOC_6H_4-$ (g)
6. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_4 = H$ (h, o)
7. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_3 = HOC_6H_4-$, $Q_4 = H$ (i)
8. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = HOC_6H_4-$, $Q_4 = H$ (j)
9. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = Q_3 = HOC_6H_4-$, $Q_4 = H$ (k)
10. $Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_1 = Q_3 = HOC_6H_4-$, $Q_4 = H$ (l)
11. $Q_1 = Q_3 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = Q_4 = H$ (n)
12. $Q_1 = Q_2 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_3 = Q_4 = H$ (p)
13. $Q_1 = CH_3(CH_2)_nOC_6H_4-$, $Q_2 = Q_3 = Q_4 = H$ (q)

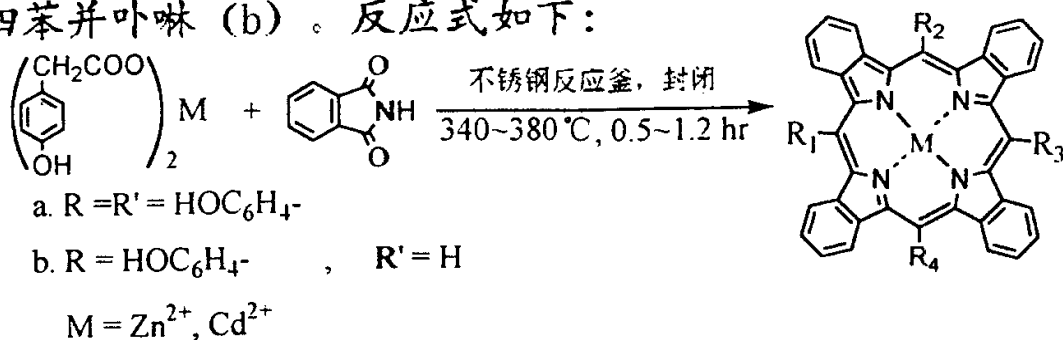
其中 $n=1, 2, \dots$ 正整数。

对上述十三种类中位对烷氧基苯基四苯并卟啉金属配位化合物的合成，本发明采取了两种方法：(一)先合环后接链法，(二)先接链后合环法。下面详述本发明两种方法的具体过程。

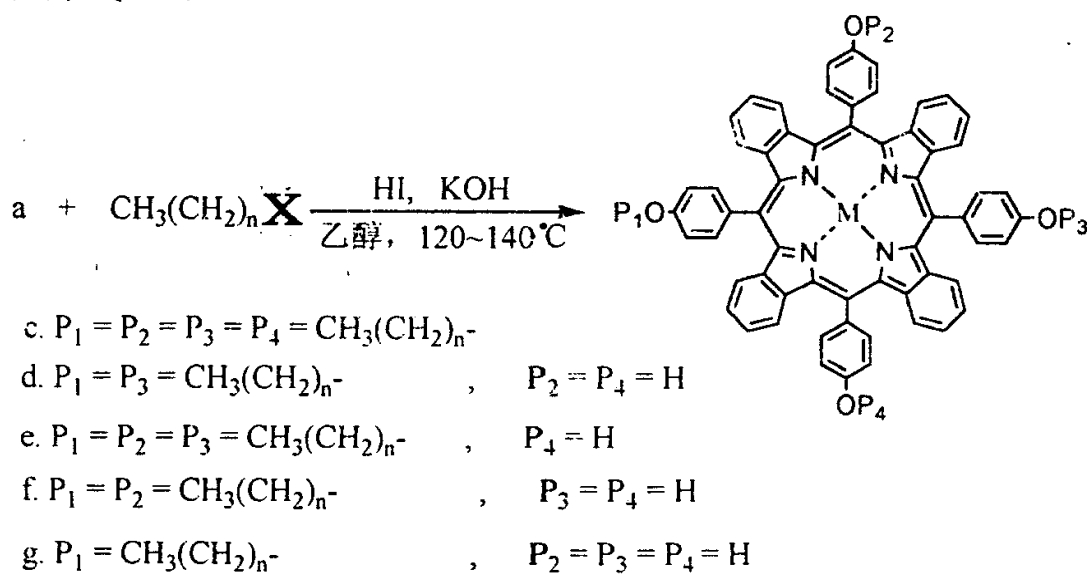
(一)先合环后接链法，即先制得对羟基苯基四苯并卟啉，然后使该卟啉与卤代烷反应来制取产物。

第一步，以对羟基苯乙酸锌或对羟基苯乙酸镉和邻苯二甲酰亚

胺为反应原料，在封闭的不锈钢的反应釜中于340~380℃反应0.5~1.5小时，然后用热乙醇溶解反应混合物，热过滤，并用热乙醇洗残余的固体2-3次，在溶液中加入适当的蒸馏水，即可重新析出卟啉，蒸发浓缩，用SiO₂柱柱层析产品，以1,2-二氯乙烷为展开剂，可得到两条主要的绿色带，分别为四对羟基苯基四苯并卟啉 (a) 和三对羟基苯基四苯并卟啉 (b)。反应式如下：

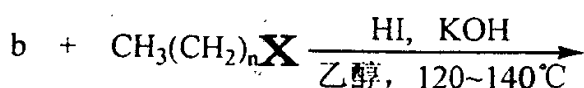


第二步，以得到的卟啉 (a) 或 (b) 与卤代烷 (CH₃(CH₂)_nX) 为原料，乙醇为溶剂，加少量的KOH以中和生成的Hx酸，使平衡右移，少量的HI作催化剂，反应温度控制在120~140℃，反应结束后，混合物经柱层析可得到c~g, h~l共十类卟啉化合物，反应式及产品的结构式如下：



n = 1, 2, ... 正整数

M = Zn²⁺, Cd²⁺



- h. P₅ = P₆ = P₇ = CH₃(CH₂)_n-
 i. P₅ = P₆ = CH₃(CH₂)_n- , P₇ = H
 j. P₅ = P₇ = CH₃(CH₂)_n- , P₆ = H
 k. P₅ = CH₃(CH₂)_n- , P₆ = P₇ = H
 l. P₆ = CH₃(CH₂)_n- , P₅ = P₇ = H

n = 1, 2, ... 正整数

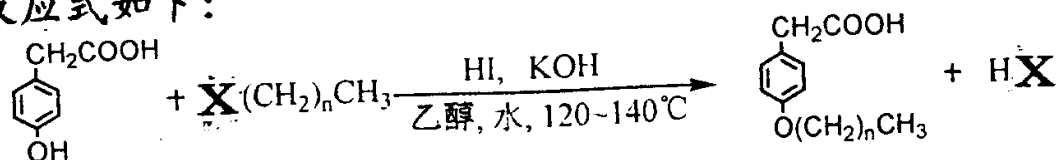
M = Zn²⁺, Cd²⁺

式中X为氯、溴、碘。

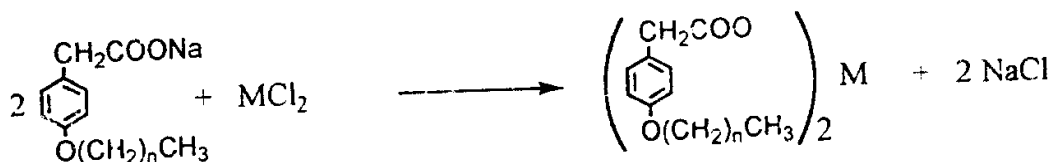
该方法能同时得到多种中位带烷氧基苯基的四苯并卟啉化合物。

(二)先接链后合环法，即先合成出对烷氧基苯乙酸锌或镉，然后再与邻苯二甲酰亚胺反应制取目的产物。

第一步，以对羟基苯乙酸和卤代烷 $(X(CH_2)_nCH_3)$ 为原料，X为氯、溴、碘，乙醇含少量水为溶剂，KI作催化剂，少量KOH用来中和反应中生成的HX，使反应向右进行，反应温度控制在 $120\sim 140^\circ\text{C}$ ，得到对烷氧基苯乙酸。将反应得到的对烷氧基苯乙酸溶于NaOH溶液中，再在此溶液中加入 $ZnCl_2$ 或 $CdCl_2$ 即可沉淀出对烷氧基苯乙酸锌或镉。反应式如下：



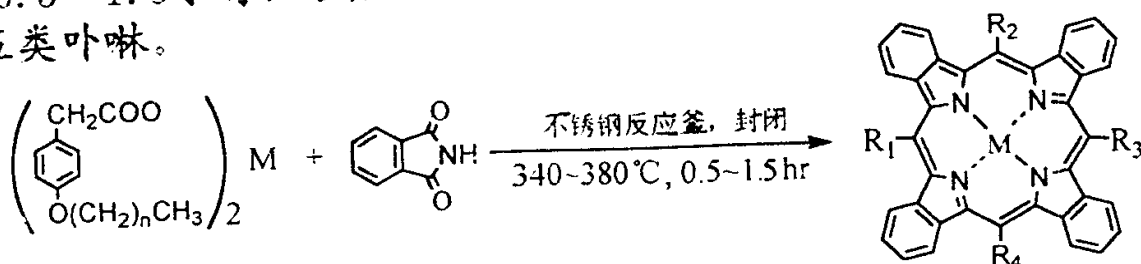
($n=1, 2, \dots$ 正整数)



($n=1, 2, \dots$ 正整数)

($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)

第二步，以对烷氧基苯乙酸锌或镉和邻苯二甲酰亚胺为原料，在封闭的不锈钢反应釜中进行反应，温度控制在 $340\sim 380^\circ\text{C}$ ，时间为 $0.5\sim 1.5$ 小时。经后面描述的分选提纯可得到下列反应式中的m~g五类卟啉。



m. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$ (I 带)

n. $R_1 = R_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_2 = R_4 = \text{H}$ (II 带)

o. $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_4 = \text{H}$ (III 带)

p. $R_1 = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_3 = R_4 = \text{H}$ (IV 带)

q. $R_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4-$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$ (V 带)

$n=1, 2, \dots$ 正整数

$M = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$

产品的分离提纯过程:

用乙酸乙酯溶解反应产物, 抽滤, 水洗有机层三次, 再用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 旋转蒸发溶液, 用硅胶柱层析产品, 以1,2-二氯乙烷为展开剂, 得I、II、III、IV四条带; 之后再用1:1 (V:V) 的乙酸乙酯和1,2-二氯乙烷为展开剂又得到一个带, 为V带, 其中I、III带量大, 这样就得到了中位(meso-位)带有不同数目烷氧基苯基的苯并卟啉金属配合物。

这种方法虽然也得到meso-位取代数目不同的几种对烷氧基苯并卟啉, 但主要产物为r (I带) 和t (III带) 两种化合物, 因而产率相对较高, 有制备价值。

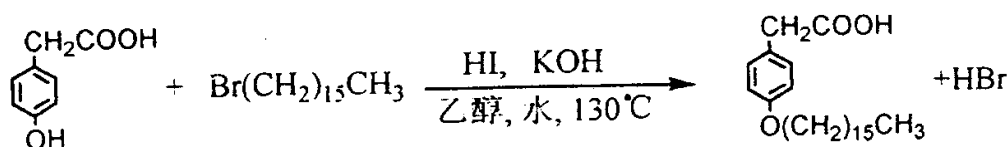
上述两种方法, 共得到卟啉化合物c~g, h~l, m~g共十五类。其中, c和m类相同, P_1 (或 P_6, P_7) + $-OC_6H_4-$ = R_1 (或 R_2, R_3); h和o类相同, P_5 (或 P_6, P_7) + $-OC_6H_4-$ = R_1 (或 R_2, R_3), 其余的均不一样。这样, 两种方法实际可制得卟啉类化合物十三类。

本发明的配位化合物为带柔性长链即烷氧基的共轭环状化合物, 分子间可以平行排列, 易形成具有液晶性质的聚集态。因此可作为液晶材料, 在液晶显示领域, 如笔记本电脑显示屏, 数字手表, 精密仪器的显示屏等方面有着潜在的应用。在信息存储如激光烧孔方面可能有新的突破。分子中共轭大 π 键的结构决定了这些化合物呈现出一定的有机半导体特性。若将分子中心的锌或镉换成铁(III), 则可与氧结合, 起到氧载体的作用。同样, 将分子中心的金属换成钴或镍, 那么这些钴或镍及铁的卟啉化合物可以用于如对甲基苯酚催化氧化成对羟基苯乙醛等反应的催化剂。本发明的合成采取两种方法, 先合环后接链和先接链后合环法, 尤其是先接链后合环更适于制备带四个或三个烷氧基链的苯并卟啉。

实施例:

下面以中位带十六烷氧基苯基苯并卟啉锌的合成为例来说明本发明的合成:

(1) 制备对烷氧基苯乙酸

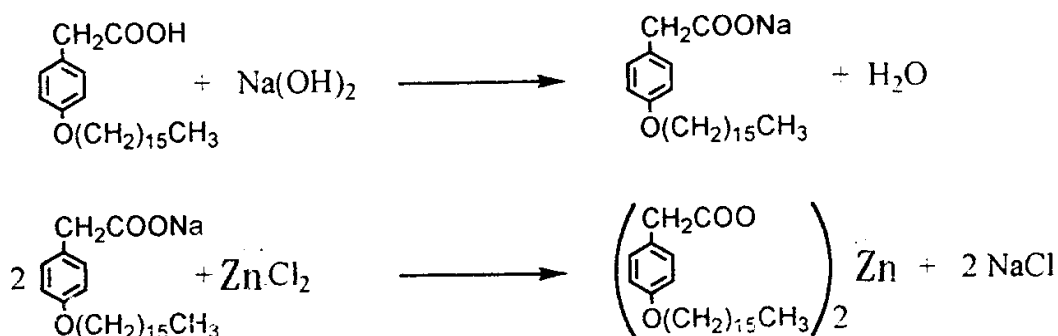


取对羟基苯乙酸0.5克, KI70mg, 乙醇8ml, 氢氧化钾0.5克 (溶于3ml水中) 于200ml梨形三颈瓶中, 用滴液漏斗加1.1ml溴代十六烷,

通N₂在130℃油浴上回流20小时。反应6小时左右补加2ml乙醇。反应完成后撤去油浴，冷却至室温。

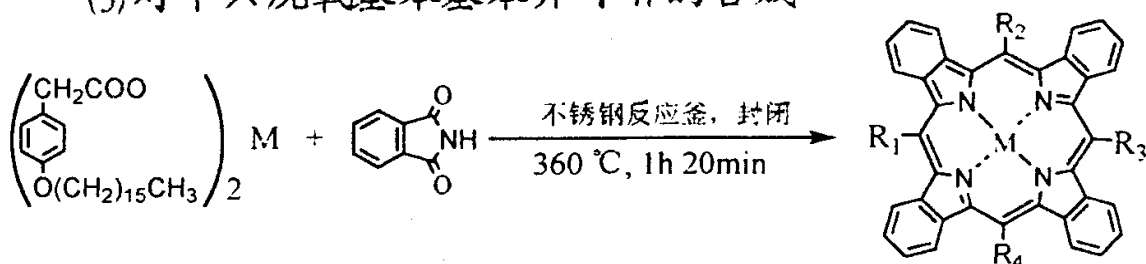
待上述反应溶液冷却后，将混合液倾入一内盛8ml水的烧杯中，另用20ml水冲洗反应器内壁，将洗液也转入上述烧杯中，此时烧杯中溶液出现白色浑浊，再加入5ml乙醇使溶液变澄清。用浓盐酸酸化，立即有大量白色沉淀析出，且沉淀凝结于水层上面非常容易分离，用布氏漏斗抽滤，将固体置于真空干燥箱中于60℃下干燥4小时，取出称重为1.036克，产率为83.8%。用乙醇重结晶得蜡状固体，测熔点为81~82℃，并通过MS, ¹HNMR, IR的表征。

(2) 对十六烷氧基苯乙酸锌的制备



取0.5克对十六烷氧基苯乙酸加入到溶有0.053克NaOH15ml的水溶液中，加热搅拌，使其完全溶解，调PH=8，再加入温度相同的含0.18克氯化锌的10ml水溶液（PH=3），溶液立即出现白色不溶于热水的沉淀，过滤，干燥，熔点为150~154℃。

(3) 对十六烷氧基苯基苯并卟啉的合成



- r. R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃(CH₂)₁₅OC₆H₄⁻ (I 带)
- s. R₁ = R₃ = CH₃(CH₂)₁₅OC₆H₄⁻, R₂ = R₄ = H (II 带)
- t. R₁ = R₂ = R₃ = CH₃(CH₂)₁₅OC₆H₄⁻, R₄ = H (III 带)
- w. R₁ = R₂ = CH₃(CH₂)₁₅OC₆H₄⁻, R₃ = R₄ = H (IV 带)
- v. R₁ = CH₃(CH₂)₁₅OC₆H₄⁻, R₂ = R₃ = R₄ = H (V 带)

) n = 1, 2, ... 正整数

M = Zn²⁺, Cd²⁺

称177mg对十六烷氧基苯乙酸锌，64mg邻苯二甲酰亚胺，在玛瑙研钵中仔细研磨后装入反应釜中，在真空干燥箱中干燥20小时，然后旋紧釜盖，放入马福炉中，升温至360℃保持1小时20分，之后取出冷却至室温，得到黑绿色粘稠状产物。

用50ml乙酸乙酯将产物溶解，过滤，水洗(3×20ml)，用MgSO₄干燥有机层，旋转蒸发浓缩溶液至十几毫升。用硅胶H湿法装柱，1,2-二氯乙烷作展开剂，对上述产物进行柱层析。得到四条带，I带，III带量大，II、IV带量很少，之后再用1:1(V:V)的乙酸乙酯和1,2-二氯乙烷为展开剂又得到一个带，为V带，之后再用薄层层析法将各带进一步提纯。各带均通过¹H NMR, MS, IR等方法的表征，总产率为35%。