一种合成 β -甲酰氟硼吡咯新方法

叶家海* 叶文芳 肖承涛 陈雨 王光普 张文超

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘要 氟硼吡咯和氮杂氟硼吡咯分别与草酰氯在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中进行 Vilsmeier-Haack 反应, 生成相应的 β -甲酰氟硼吡咯和 β -甲酰氮杂氟硼吡咯。该反应分别在室温和 50 °C 搅拌条件下顺利实现, 并对氟硼吡咯和氮杂氟硼吡咯两种底物都具有较高产率。此外, 该反应具有原料易得、低污染的优点。

关键词 氟硼吡咯; 氮杂氟硼吡咯; β -甲酰化; Vilsmeier-Haack 反应

A New Approach to the Synthesis of β -Formyl-boron-dipyrromethenesYe, Jiahai* Ye, Wenfang Xiao, Chengtao Chen, Yu Wang, Guangpu
Zhang, Wenchao

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract A series of β -formyl-boron-dipyrromethenes (BODIPYs) **2** and β -formyl-aza-BODIPYs **4** were synthesized from tetramethyl-BODIPYs **1** and tetraaryl-aza-BODIPYs **3** respectively via the Vilsmeier-Haack reaction using $(\text{COCl})_2$ and DMF as the precursors efficiently. The Vilsmeier-Haack reaction was carried out smoothly under room temperature or 50 °C for BODIPYs or aza-BODIPYs respectively to give the β -formyl products in good yield. The advantage of this new method is the using of commercially available chemical and the less pollution.

Keywords BODIPY; aza-BODIPY; β -formylation; Vilsmeier-Haack reaction

氟硼吡咯(简称 BODIPY), 是一类具有非常优异的光化学物理性能的有机小分子荧光染料。此类化合物由于具有较高的摩尔消光系数、很高的荧光量子产率、高光物理稳定性和对周围环境的低敏感性等特性, 因而被广泛用作激光染料^[1]、化学传感器^[2,3]、荧光开关^[4]、荧光标记^[5]、光动力疗法敏化剂^[6]、能量转移体系^[7]、太阳能电池敏化剂^[8]等。近年来, 在氟硼吡咯母核上的官能化, 尤其是不同位置连接上共轭结构使其具有独特物理化学性能, 越来越受到重视^[9]。其中, 氟硼吡咯的 β -甲酰化是其中有价值的共轭官能化手段之一。到目前为止, β -甲酰氟硼吡咯的有效合成方法是 Jiao 等^[10]利用 Vilsmeier-Haack 反应实现的。该反应中所用 Vilsmeier-Haack 试剂是由 POCl_3 和 DMF 在反应溶液中生成并直接与 BODIPY 进行下一步反应。由于 POCl_3 是剧毒化学药品, 且属于国家管控的危险品, 此外, 反应废液中也含有磷成分, 所以这些缺点在一定程度上影响了该方法的应用。

基于我们在氟硼吡咯母核官能化研究方面的兴趣^[11], 在本文中, 我们报道一种氟硼吡咯 β -甲酰化的有效新方法。该方法利用草酰氯取代 POCl_3 与 DMF 在反应溶液中生成 Vilsmeier-Haack 试剂, 再与 BODIPY 进行反应, 最后水解得到单取代 β -甲酰氟硼吡咯。

1 结果与讨论

1.1 氟硼吡咯和氮杂氟硼吡咯的 β -甲酰化

Vilsmeier-Haack 试剂除了可以来自 POCl_3 -DMF 体系, 还可以通过磺酰氯或草酰氯和 DMF 在反应溶液中生成。利用 POCl_3 或磺酰氯都有一个缺点, 就是反应残液中分别具有磷或硫污染, 所以我们选择草酰氯-DMF 体系作为 Vilsmeier-Haack 试剂前体应用于氟硼吡咯的 β -甲酰化。我们选择 8-苯基氟硼吡咯(**1a**)作为底物用于反应条件优化。首先, 在冰水浴下将草酰氯和 DMF 溶解在溶剂中制得 Vilsmeier-Haack 试剂, 再将该试剂缓慢滴入反应底物 **1a** 的溶液中并使其在一定温度下搅拌

* E-mail: yjhnjunjust@sina.com

Received April 20, 2012; revised May 9, 2012; published online May 11, 2012.