微波促进合成茚单酰亚胺类化合物

王雅楠[†] 王冲[†] 祁禹鸣 李国凯 李小六* 王克让*(河北大学化学与环境科学学院 药物化学与分子诊断教育部重点实验室
河北省化学生物学重点实验室 河北保定 071002)

摘要 以 3,4,9,10-茚四甲酸酐为原料,经微波促进反应探讨了反应底物用量、反应时间和反应温度等条件对反应收率的影响,合成了系列茚单酰亚胺类化合物,其中 2,6-二异丙基苯胺修饰的茚单酰亚胺类化合物 *N*-2',6'-二异丙基苯胺基-3,4-茚单酰亚胺(**PMI-1**) 在 30 min 的反应时间内,分离收率可达 64.1%。

关键词 茚单酰亚胺;微波促进合成;茚四甲酸酐;有机胺

Microwave-Assisted Synthesis of Perylene Monoimide Derivatives

Wang, Ya'nan[†] Wang, Chong[†] Qi, Yuming Li, Guokai Li, Xiaoliu* Wang, Kerang*

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis of Ministry of Education, Key Laboratory of Chemical Biology of Hebei Province, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002)

Abstract A fast and efficient method for the synthesis of aromatic amine modified perylene monoimide derivatives based on microwave-assisted reaction was developed. It is found that the amount of 2,6-diisopropylaniline showed very important influences on the synthetic yield. *N*-2',6'-Diisopropylanilino-3,4-perylene monoimide (**PMI-1**) was obtained with the isolated yield of 64.1% under the optimized condition of 7 equiv. of 2,6-diisopropylaniline at 170 °C and 80 W for 30 min.

Keywords perylene monoimide; microwave-assisted synthesis; perylene tetracarboxylic dianhydride; organic amine

茚单酰亚胺化合物因其具有良好的光学性质和光热稳定性^[1],在单分子荧光^[2]、电子和能量转移体系^[3]、纳米材料^[4]、太阳能电池^[5]和荧光探针^[6]等方面具有广泛应用。另外茚单酰亚胺类化合物也是合成 rylene 类化合物^[7],如 terrylene 和 quaterylene 等的重要中间体。这些 rylene 类化合物具有强的近红外吸收特征,良好的光热稳定性,应用于光伏技术领域^[8]。

目前,茚单酰亚胺类化合物的合成方法包括一步法和多步法。代表性的一步法是由 Langhals 等^[9]发展的高温高压下反应釜中的反应,在 190 °C 时反应 23 h,最高收率可达 50.5%。该方法被广泛用于 2,6-二异丙基苯胺基和 2,5-二叔丁基苯胺基修饰的茚单酰亚胺类化合物的合成,收率在 20%和 51%之间^[10]。另外,Langhals 等^[11]又发展了以 3,4,9,10-茚四甲酸酐为原料,咪唑为溶剂,在 170 °C 于反应釜中与三乙烯二胺(DABCO)反应 3.5 h,

得到茚单酰亚胺(76%)和茚二甲酸酐(24%)的混合物。由于产物溶解度差,难以分离纯化^[11]。多步法合成茚单酰亚胺类化合物是由 Müllen 等^[12]发展的,以 3,4,9,10-茚四甲酸酐为原料,与正十二胺反应生成茚酰亚胺类分子,进而在反应釜中于 230 °C 反应 18 h,得到茚单酰亚胺化合物。另一种方法是先将 3,4,9,10-茚四甲酸酐转化为钾盐,再在 KOH 条件下于反应釜中 220 °C 反应 5 h,得到茚单酰亚胺化合物^[13]。肖义等^[14]以 3,4,9,10-茚四甲酸酐为原料,经酯化、脱羧、水解和缩合等过程,制备了系列茚单酰亚胺类化合物。

分析上述研究结果可知,一步法合成茚单酰亚胺类化合物更具有优势,但存在反应反应收率差别大,反应时间长,反应温度高等缺点。众所周知,微波促进的反应具有快速、高效等特点^[15]。并且微波促进反应已用于合成茚酰亚胺^[16]和萘酰亚胺类^[17]化合物,以及茚单酰

* Corresponding authors. E-mail: kerangwang@hbu.edu.cn; lixl@hbu.edu.cn

Received August 9, 2020; revised September 27, 2020; published online October 13, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21572044, 21778013), and the Foundation of the Department of Science and Technology of Hebei Province (No. 19241303D).

国家自然科学基金(Nos. 21572044, 21778013)和河北省科技厅(No. 19241303D)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

亚胺化合物和茚单酰亚胺化合物^[18-19], 但收率较低。

本文系统探讨了醋酸锌、水、咪唑和 2,6-二异丙基苯胺用量, 反应温度, 以及反应时间等对 2,6-二异丙基苯胺基茚单酰亚胺化合物 **PMI-1** 收率的影响。并将优化的反应条件用于其他有机胺类修饰的茚单酰亚胺类化合物的合成, 为茚单酰亚胺类分子的合成发展了新的方法。

图式 1 茚单酰亚胺化合物 **PMI-1** 的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of perylene monoimide derivatives **PMI-1**

1 结果与讨论

1.1 2,6-二异丙基苯胺基茚单酰亚胺化合物 **PMI-1** 的合成研究

首先, 研究了反应时间和反应温度对 **PMI-1** 产物收率的影响。在 35 mL 微波管中, 加入 3,4,9,10-茚四甲酸酐 (1.00 g, 2.55 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.40 g, 7.65 mmol), H_2O (3.0 mL), 咪唑 (10.20 g), 2,6-二异丙基苯胺 (0.48 mL, 2.55 mmol), 80 W 的功率下改变反应时间和反应温度, 结果如表 1 所示。

表 1 不同时间和温度对合成 **PMI-1** 的影响

Table 1 Effect of different time and temperature on the synthesis of compound **PMI-1**

Entry	Time/min	Temp./°C	Yield ^a /%
1	20	170	15.2
2	30	170	18.0
3	40	170	15.7
4	50	170	21.9
5	60	170	24.5
6	30	160	16.3
7	30	170	18.0
8	30	180	14.7

^a Isolated yield. $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/V(\text{petroleum ether})=2/1$.

如表 1 中 Entries 1~5 所示, 反应时间从 20 min 到 30 min, **PMI-1** 的收率从 15.2% 增加到 18.0%, 延长反应时间到 40 min 时, 收率有所降低, 继续延长反应时间到

50 和 60 min, 收率分别增加到 21.9% 和 24.5%。与 30 min 时的收率相比, 收率增加不明显。考虑到微波促进反应的特点和微波使用的效率, 最终选择 30 min 为较好的反应时间。当反应时间为 30 min 时, 温度从 160 °C 升高到 170 °C 时, **PMI-1** 收率增加, 继续升温到 180 °C 时, 收率有所降低, 所以选择 170 °C 为较好的反应温度。

随后在 35 mL 微波管中加入 3,4,9,10-茚四甲酸酐 (1.00 g, 2.55 mmol), 2,6-二异丙基苯胺 (0.48 mL, 2.55 mmol), 当功率为 80 W 和反应温度为 170 °C 时, 研究了 H_2O 、咪唑和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量对 **PMI-1** 收率的影响, 结果如表 2 Entries 1~9 所示。当 H_2O 的体积为 3 mL, 咪唑为 10.2 g, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 3 equiv. 时, **PMI-1** 的收率相对较高, 介于 15%~18% 之间, 但仍然较低。

表 2 H_2O 、咪唑和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量对合成 **PMI-1** 的影响

Table 2 Effect of the amount of H_2O , imidazole and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on the synthesis of compound **PMI-1**

Entry	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$m(\text{imidazole})/\text{g}$	$m(\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/\text{g (equiv.)}$	Yield ^a /%
1	2	10.2	1.40 (3)	17.6
2	3	10.2	1.40 (3)	18.0
3	4	10.2	1.40 (3)	17.1
4	3	5.1	1.40 (3)	16.5
5	3	10.2	1.40 (3)	18.0
6	3	10.2	0.467 (1)	15.5
7	3	10.2	0.935 (2)	16.9
8	3	10.2	1.40 (3)	18.0
9	3	10.2	1.868 (4)	15.3

^a Isolated yield. $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/V(\text{petroleum ether})=2/1$.

详细分析文献中反应条件^[9-10,19], 我们发现有机胺的用量一般为 1 equiv. 或低于 1 equiv., 而高于 1 equiv. 的有机胺的反应还未研究。因此, 我们设想是不是有机胺的用量直接影响茚单酰亚胺类化合物的收率。在 35 mL 微波管中, 加入 3,4,9,10-茚四甲酸酐 (1.00 g, 2.55 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.40 g, 7.65 mmol), H_2O (3.0 mL) 和咪唑 (10.20 g) 条件下, 改变 2,6-二异丙基苯胺的用量, 80 W 的功率和 170 °C 下反应 30 min, **PMI-1** 的收率如 Table 3 所示。

如表 3 (Entry 1~10) 所示, 2,6-二异丙基苯胺的用量从 0.5 equiv. 变化到 7 equiv. 时, **PMI-1** 的收率从 13.0% 显著增加到 64.1%。继续增加 2,6-二异丙基苯胺的用量到 8 和 10 equiv. 时, **PMI-1** 反应收率降低。因此, 2,6-二异丙基苯胺的用量为 7 equiv. 时, **PMI-1** 的收率可达到 64.1%, 高于已有文献中报道的收率。增加 2,6-二异丙基苯胺的用量, 可以增加 2,6-二异丙基苯胺与 3,4,9,10-茚四甲酸酐反应的几率, 继续增加 2,6-二异丙基苯胺的用量时, 茚单酰亚胺类产物的收率增加, 降低了茚单酰亚胺类化合物的收率。因此, 制备茚单酰亚胺类化合物 **PMI-1** 的最

佳反应条件下为: 在 35 mL 微波管中, 加入 3,4,9,10-萘四甲酸酐(1.00 g, 2.55 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.40 g, 7.65 mmol), H_2O (3.0 mL), 咪唑(10.20 g), 2,6-二异丙基苯胺(3.36 mL, 17.85 mmol), 80 W 的功率和 170 °C 反应温度时反应 30 min, **PMI-1** 的收率可达 64.1%。另外, 我们研究了路易斯酸对反应收率的影响。当将醋酸锌改变为硫酸锌时, **PMI-1** 的收率可达 60.0%, 而当换成三氯化铁和三氯化铝时, 该反应不反应。研究结果说明锌盐有利于 **PMI-1** 反应的进行, 这与文献报道的锌离子可与萘酐的酸酐部分络合增强其反应活性一致^[20]。

表 3 2,6-二异丙基苯胺的用量对 **PMI-1** 收率的影响

Table 3 Equivalent effects of 2,6-diisopropylaniline of synthesis of compound **PMI-1**

Entry	2,6-diisopropylaniline (mL/equiv.)	Yield ^a /%
1	0.24/0.5	13.0
2	0.48/1	18.0
3	0.72/1.5	25.7
4	0.96/2	34.6
5	1.20/2.5	35.3
6	1.44/3	36.0
7	1.92/4	37.9
8	2.4/5	41.2
9	2.88/6	46.4
10	3.36/7	64.1
11	3.84/8	56.3
12	4.8/10	53.1

^a Isolated yield. $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/V(\text{petroleum ether})=2/1$.

我们进一步用筛选的优化反应条件用于其他有机胺类修饰萘单酰亚胺类化合物的合成, 如 Scheme 2 所示。分别探讨了 4-叔丁基苯胺、2-叔丁基苯胺、4-异丙基苯胺、2-异丙基苯胺、2-乙基己胺、正十二胺、正十四胺、正十八胺和 3,5-二(三氟甲基)苯胺等与 3,4,9,10-萘四甲酸酐反应制备系列萘单酰亚胺类化合物 **PMI-2** ~ **PMI-10**。

如表 4 所示, 有机胺为芳香胺时, 增加有机胺的用量, 可提高萘单酰亚胺类化合物的收率。1 equiv. 的 4-叔丁基苯胺、2-叔丁基苯胺和 2-异丙基苯胺时, 萘单酰亚胺化合物 **PMI-2**、**PMI-3** 和 **PMI-5** 的收率分别为 10.8%、35.3%和 17.0%; 当其用量增加到 7 equiv. 时, **PMI-2**、**PMI-3** 和 **PMI-5** 的收率分别增加到 23.4%、46.9%和 32.0%。然而, 当 1 equiv. 的 4-异丙基苯胺为底物时, 萘单酰亚胺化合物 **PMI-4** 的收率为 34.0%; 增加 4-异丙基苯胺的用量到 7 equiv. 时, 收率反而降低到 11.0%。这可能与 4-异丙基苯胺的空间位阻效应较小有关, 导致其与脂肪胺类的结果类似。1 equiv. 的脂肪胺衍生物 3-乙基己胺、正十二胺、正十四胺和正十八胺时, 萘单酰亚胺化合物 **PMI-6**、**PMI-7**、**PMI-8** 和 **PMI-9** 的收率分别为 26.0%、12.0%、12.5%和 8.0%, 而增加脂肪胺的用量

图式 2 化合物 **PMI-2** ~ **PMI-10** 的合成
Scheme 2 Synthesis of compounds **PMI-2** ~ **PMI-10**

到 7 equiv. 时, **PMI-6**、**PMI-7**、**PMI-8** 和 **PMI-9** 的收率显著降低, 分别转化为萘酰亚胺类化合物 **PBI-6An**、**PBI-12An**、**PBI-14An** 和 **PBI-18An**(图 1)。研究结果说明, 氨基的活性直接影响着萘单酰亚胺类化合物的收率, 当胺的活性低和空间位阻效应大时, 增加胺的用量有利于萘单酰亚胺类化合物收率的提高, 而活性高的脂肪胺正好相反, 增加胺的用量导致全部生成萘酰亚胺类化合物(图 1)。另外, 我们又探索了具有吸电子基的芳香胺与萘酐反应制备萘单酰亚胺衍生物的反应, 发现只有 3,5-二(三氟甲基)苯胺能与萘酐反应。当 3,5-二(三氟甲基)苯胺的用量为 1 equiv. 时没有产物, 增加到 7 equiv. 时萘单酰亚胺衍生物 **PMI-10** 的产率仅有 2.0%, 而其他吸电子基的苯胺衍生物(2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺和 4-三氟甲基苯胺)都不反应。研究结果说明苯胺上连有吸电子基时严重降低其反应活性, 不利于苯胺与萘酐的反应。

2 结论

发展了一种微波促进的快速、高效合成萘单酰亚胺类化合物的合成方法, 其中 2,6-二异丙基苯胺的用量显著影响萘单酰亚胺化合物 **PMI-1** 的收率, 当 2,6-二异丙基苯胺的用量为 7 equiv. 时, **PMI-1** 的收率可达 64.1%。进而, 我们研究了微波促进的其他有机胺类修饰萘单酰

图1 PBI-6An、PBI-12An、PBI-14An 和 PBI-18An 的结构
Figure 1 Structures of PBI-6An, PBI-12An, PBI-14An and PBI-18An

亚胺类化合物的合成,发现增加芳香胺类化合物的用量有助于茚单酰亚胺类化合物的收率,而增加脂肪胺类化合物的用量时,基本得不到茚单酰亚胺类化合物,其全部转化为茚酰亚胺类化合物。另外,吸电子基导致芳香胺反应活性严重降低。该研究结果为茚单酰亚胺类化合物的应用奠定了基础。

表4 不同芳香胺和脂肪胺修饰茚单酰亚胺类化合物合成的收率

Table 4 Yields of a series of perylene monoimide derivatives with aromatic amines and fatty amines conjugates

Content	Yield ^a / % with 1 equiv. amine	Yield ^a / % with 7 equiv. amine
PMI-2	10.8	23.4
PMI-3	35.3	46.9
PMI-4	34.2	11.0
PMI-5	17.0	32.0
PMI-6	26.6	0
PMI-7	12.0	0.96
PMI-8	12.5	0
PMI-9	8.1	0
PMI-10	0	2.0

^a Yield of isolated product.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Bruker AVANCE 600 MHz (TMS 为内标)测定;高分辨率质谱用 DFT-MALDI MS (Varian)测定。微波合成仪为美国 CEM 公司的 Discover 型微波合成仪。

3.2 化合物的制备

将茚酐(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 2,6-二异丙基苯胺(3.6 mL, 17.85 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 °C 反应 30 min, 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷

溶解样品, 抽滤, 除去不溶物, 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL×3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚(*V/V*=2/1)为洗脱剂]得红色固体 *N*-2',6'-二异丙基苯胺基-3,4-茚单酰亚胺(PMI-1), 产率 64.1%. m.p. 182.4~184.0 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.18 (d, *J*=6.6 Hz, 12H, CH₃), 2.75~2.80 (m, 2H, CH), 7.35 (d, *J*=7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (t, *J*=7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, *J*=7.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.41 (m, 4H, Ar-H), 8.63 (d, *J*=7.8 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 23.00 (CH₃), 28.17 (CH), 119.11, 119.99, 122.74, 122.98, 125.98, 126.92, 128.15, 128.40, 129.49, 129.87, 130.11, 130.90, 133.25, 136.42, 144.73, 162.96. HRMS calcd for C₃₄H₂₈NO₂ 482.2120, found 482.2112.

将茚酐(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 对叔丁基苯胺(2.66 g, 17.85 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 °C 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物。滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL×3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚(*V/V*=2/1)为洗脱剂]得红色固体 *N*-4'-叔丁基苯胺基-3,4-茚单酰亚胺(PMI-2), 产率 23.4%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.33 (s, 9H, CH₃), 7.23 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.47 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.76 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 8.09 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 8.15 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 8.35 (d, *J*=7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 30.40, 33.76, 119.00, 119.88, 122.57, 125.39, 125.56, 125.92, 126.65, 126.96, 127.94, 128.86, 129.82, 130.48, 131.71, 133.14, 136.08, 150.28, 163.02.

将茚酐(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 邻叔丁基苯胺(2.66 g, 17.85 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 °C 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物, 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL×3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥。蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚(*V/V*=2/1)为洗脱剂]得红色固体 *N*-2'-叔丁基苯胺基-3,4-茚单酰亚胺(PMI-3), 产率 46.9%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.32 (s, 9H, CH₃), 7.09 (d, *J*=6.6 Hz, 1H), 7.35 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.44 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.64 (t, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.92 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 8.45 (t, *J*=9.0

Hz, 4H), 8.64 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 31.73, 35.98, 120.29, 121.25, 123.88, 127.11, 127.32, 128.03, 128.98, 129.17, 129.25, 130.39, 131.01, 131.07, 131.96, 133.61, 134.35, 137.63, 147.16, 164.94.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 对异丙基苯胺(2.46 mL, 2.55 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物, 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL $\times$ 3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离(二氯甲烷为洗脱剂)得红色固体 *N*-4'-异丙基苯胺基-3,4-茛菪单酰亚胺(PMI-4), 产率 34.2%. m.p. >250 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.39 (dd, $J=1.2, 9.0$ Hz, 6H, CH_3), 3.03~3.11 (m, 1H, CH), 7.33 (2H), 7.48 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.72 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.49 (t, $J=8.8$ Hz, 4H), 8.58 (dd, $J=1.2, 6.8$ Hz, 2H). PMI-4 溶解度较差, 达不到 ^{13}C NMR 测试浓度.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 2-异丙基苯胺(0.47 g, 17.85 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物. 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL $\times$ 3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次. 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离(二氯甲烷为洗脱剂)得红色固体 *N*-2'-异丙基苯胺基-3,4-茛菪单酰亚胺(PMI-5), 产率 32.0%. m.p. >250 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.22 (d, $J=6.8$ Hz, 6H, CH_3), 2.80~2.87 (m, 1H, CH), 7.22 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.52 (m, 2H), 7.61 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.37 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 8.58 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 23.75, 28.64, 29.74, 120.22, 121.01, 123.88, 126.67, 128.60, 131.03, 146.32, 164.14.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 2-乙基己胺(0.41 mL, 2.55 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物. 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL $\times$ 3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚($V/V=2/1$)为洗脱剂]得红色固体 *N*-2'-乙基己胺基-3,4-茛菪单酰亚胺(PMI-6), 产率 26.6%. m.p. >250 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.90 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.96 (t, $J=7.8$ Hz, CH_3 , 3H), 1.33~1.43 (8H),

1.93~1.97 (m, 1H, CH), 4.04~4.13 (m, 2H, CH_2), 7.48 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J=7.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 10.69, 14.22, 23.22, 24.11, 28.78, 30.84, 38.08, 44.04, 119.47, 120.27, 122.99, 125.79, 126.50, 127.10, 128.45, 128.94, 130.43, 130.70, 133.77, 136.10, 163.93.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 十二胺(0.47 g, 2.55 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物, 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL $\times$ 3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离, 二氯甲烷/石油醚($V/V=1/1$)为洗脱剂, 得红色固体 *N*-十二胺基-3,4-茛菪单酰亚胺(PMI-7), 产率 12.0%. m.p. 175.3~176.3 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.26~1.32 (14H), 1.37~1.42 (m, 2H), 1.43~1.47 (m, 2H), 1.71~1.76 (m, 2H), 4.09 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.12 (d, $J=7.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.12, 22.70, 27.28, 28.16, 29.38, 29.45, 29.66, 31.94, 40.43, 119.63, 120.47, 123.15, 126.02, 126.67, 127.29, 128.65, 129.10, 130.55, 130.79, 133.92, 136.35, 163.56.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 十四胺(0.54 g, 2.55 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物, 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL $\times$ 3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚($V/V=1/1$)为洗脱剂]得红色固体 *N*-十四胺基-3,4-茛菪单酰亚胺(PMI-8), 产率 12.5%. m.p. 183.1~184.6 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (t, $J=6.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.25~1.30 (18H), 1.37~1.41 (m, 2H), 1.43~1.47 (m, 2H), 1.72~1.77 (m, 2H), 4.12 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.10, 22.68, 27.26, 28.16, 29.35, 29.44, 29.66, 29.70, 31.92, 40.45, 119.79, 120.65, 123.30, 126.26, 126.78, 127.50, 128.84, 129.31, 130.63, 130.98, 134.06, 136.58, 163.67.

将茛菪(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 正十八胺(0.69 g, 2.55 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol),

水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 °C反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物. 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL×3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离[二氯甲烷/石油醚(*V/V*=2/1)为洗脱剂]得红色固体 *N*-十八胺基-3,4-茱萸单酰亚胺(PMI-9), 产率 8.1%. m.p. 173.4~174.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (t, *J*=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.24~1.29 (26H), 1.37~1.40 (m, 2H), 1.44~1.47 (m, 2H), 1.72~1.77 (m, 2H), 4.13 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.48 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.77 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 8.04 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 8.14 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 8.30 (d, *J*=7.8 Hz, 2H). PMI-9 溶解度较差, 达不到 ¹³C NMR 测试浓度.

将茱萸酐(1.0 g, 2.55 mmol), 咪唑(10.2 g, 150 mmol), 3,5-二(三氟甲基)苯胺(4.09 g, 17.85 mmol), 醋酸锌(1.3 g, 7.1 mmol), 水(3.0 mL, 166 mmol)加入到微波管中, 170 °C反应 30 min. 冷至室温, 加入 500 mL 二氯甲烷溶解样品, 抽滤, 除去不溶物. 滤液用 1.0 mol/L 的盐酸溶液洗三次(100 mL×3), 再用水和饱和氯化钠溶液各洗一次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 蒸出溶剂, 柱层析分离, 二氯甲烷/石油醚(*V/V*=3/1)为洗脱剂, 得红色固体 *N*-3',5'-二(三氟甲基)苯胺基-3,4-茱萸单酰亚胺(PMI-10), 产率 2.0%. m.p. > 250 °C; ¹H NMR (600 MHz, CF₃COOD) δ: 7.54 (s, 2H), 7.87 (d, *J*=6.6 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 8.10 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 8.17 (s, 1H), 8.22 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 8.38 (d, *J*=7.2 Hz, 2H). PMI-10 溶解度较差, 达不到 ¹³C NMR 测试浓度.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 PMI-1~PMI-10 的 ¹H NMR、¹³C NMR 和 HRMS. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068.
- [2] Bell, T. D. M.; Stefan, A.; Lemaire, V.; Bernhardt, S.; Müllen, K.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Hofkens, J.; der Quwaer, M. V.; Schryver, F. C. D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 406.
- [3] (a) Sekita, M.; Jiménez, Á. J.; Marcos, M. L.; Caballero, E.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 19028.
(b) Bolag, A.; Sakai, N.; Matile, S. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 9006.
(c) Cheriya, R. T.; Joy, J.; Alex, A. P.; Shaji, A.; Hariharan, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12489.
- (d) Li, C.; Yan, H.; Zhang, G. F.; Gong, W. L.; Chen, T.; Hu, R.; Aldred, M. P.; Zhu, M. Q. *Chem.-Asian J.* **2014**, *9*, 104.
- [4] Lewandowska, U.; Zajackowski, W.; Pisula, W.; Ma, Y.; Li, C.; Müllen, K.; Wennemers, H. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 3804.
- [5] Warnan, J.; Willkomm, J.; Farré, Y.; Pellegri, Y.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Reisner, E. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2758.
- [6] Kaloyanova, S.; Zaganyarski, Y.; Ritz, S.; Hanulová, M.; Koynov, K.; Vonderheit, A.; Müllen, K.; Peneva, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2881.
- [7] Quante, H.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323.
- [8] (a) Hutchison, J. A.; Uji-I, H.; Deres, A.; Vosch, T.; Rocha, S.; Müller, S.; Bastian, A. A.; Enderlein, J.; Nourouzi, H.; Li, C.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Schryver, F. D.; Hofkens, J. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 131.
(b) Chen, L.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938.
(c) Schmaltz, B.; Weil, T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1067.
(d) Berberich, M.; Würthner, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2771.
(e) Chen, L.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938.
(f) Schmaltz, B.; Weil, T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1067.
(g) Berberich, M.; Würthner, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2771.
- [9] Feiler, L.; Langhals, H.; Polborn, K. *Liebigs Ann.* **1995**, 1229.
- [10] (a) Cheriya, R. T.; Joy, J.; Alex, A. P.; Shaji, A.; Hariharan, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12489.
(b) Li, C.; Yan, H.; Zhang, G. F.; Gong, W. L.; Chen, T.; Hu, R.; Aldred, M. P.; Zhu, M. Q. *Chem.-Asian J.* **2014**, *9*, 104.
(c) Wei, H.; Jiang, N.; Zhao, N.; Zhang, Y.; Gao, B. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 356.
- [11] Langhals, H.; von Unold, P.; Speckbacher, M. *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 467.
- [12] Geerts, Y.; Quante, H.; Platz, H.; Mahrt, R.; Hopmeier, M.; Böhm, A.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357.
- [13] (a) Tröster, H. *Dyes Pigm.* **1983**, *4*, 171.
(b) Tam-Chang, S. W.; Seo, W.; Iverson, I. K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2719.
(c) Huang, L.; Catalano, V. J.; Tam-Chang, S. W. *Chem. Commun.* **2007**, 2016.
- [14] Chen, L.; Zhang, K.; Zhu, L.; Xiao, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 12699.
- [15] (a) Yi, X.; Zhang, Z.; Huang, H. Baell, J. B.; Yu, Y.; Huang, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 544 (in Chinese).
(易享炎, 张志鹏, 黄和, Jonathan B. Baell, 于杨, 黄菲, 有机化学, **2019**, *39*, 544.)
(b) Yan, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Shi, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1450 (in Chinese).
(闫小惠, 李加荣, 张奇, 史大昕, 有机化学, **2017**, *37*, 1450.)
(c) Roberts, B. A.; Strauss, C. R. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 653.
- [16] Rigodanza, F.; Tenori, E.; Bonasera, A.; Syrgiannis, Z.; Prato, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5060.
- [17] Pengo, P.; Pantos, G. D.; Otto, S.; Sanders, J. K. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7063.
- [18] Tambara, K.; Ponnuswamy, N.; Hennrich, G.; Pantos, G. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3338.
- [19] Sekita, M.; Jiménez, Á. J.; Marcos, M. L.; Caballero, E.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 19028.
- [20] Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 436.

(Fan, Y.)