

· 研究论文 ·

新型含双酚衍生物三枝氟硼二吡咯染料的合成及其光物理性能

丁丽萍, 祁 欣*, 王南翔, 甄 文

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

摘要: 以三聚氯氰为原料合成含醛基的二酚氧基取代中间体(**1**); **1** 分别与酚衍生物(**2a** ~ **2e**)经取代反应制得三酚氧基中间体(**3a** ~ **3e**); **3a** ~ **3e** 经缩合、氧化和配位等反应合成了 5 个新型的含双酚衍生物三枝氟硼二吡咯(BODIPY)荧光染料(**4a** ~ **4e**), 其结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HR-MS(ESI) 表征。**4a** ~ **4e** 的最大吸收波长和发射波长分别位于 499 nm 和 508 nm, 荧光量子产率为 0.41 ~ 0.55, 显示出 BODIPY 荧光核典型的光物理性能。

关键词: 三聚氯氰; 氟硼二吡咯; 三酚氧基取代; 三枝; 合成; 荧光染料

中图分类号: O626.13; O626.29 文献标志码: A DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2017.07.16324

Synthesis and Photophysical Properties of Novel Tripod BODIPY Dyes Bearing Bis-Phenolic Derivatives

DING Li-ping, QI Xin*, WANG Nan-xiang, ZHEN Wen

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: A bis-phenoxy substituted intermediate(**1**) bearing an aldehyde group was synthesized from cyanuric chloride. A series of tris-phenoxy substituted intermediates(**3a** ~ **3e**) were synthesized by nucleophilic substitution of **1** with phenolic nucleophiles(**2a** ~ **2e**). Five new tripod boron dipyrromethene (BODIPY) dyes(**4a** ~ **4e**) bearing bis-phenolic derivatives were synthesized by condensation, oxidation, and coordination reaction from **3a** ~ **3e**. The structures were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and HR-MS(ESI). The maximum absorption wavelength and emission wavelength of **4a** ~ **4e** located around 499 nm and 508 nm, respectively. And the fluorescent quantum yields were between 0.41 ~ 0.55. That indicated the typical photophysical properties of the BODIPY fluorophore.

Keywords: cyanuric chloride; boron dipyrromethene; tris-phenoxy substitution; tripod; synthesis; fluorescent dye

氟硼二吡咯(BODIPY)具有高消光系数、高荧光量子产率以及对光和化学反应的高稳定性, 是近 30 年中发展起来的一种非常重要的荧光材料^[1-2], 被广泛应用于荧光标记^[3]、化学传感

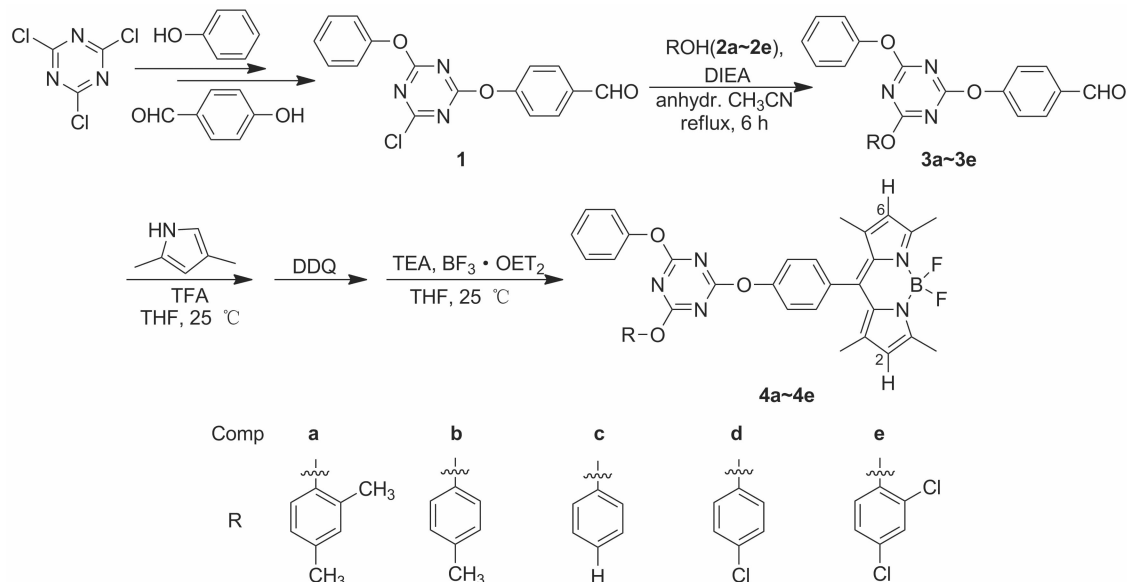
器^[4]、太阳能转换^[5]及光动力治疗剂^[6]等诸多领域。目前已有大量有关该类荧光材料结构的研究, 以提高荧光量子产率、实现红/近红外发射、增大斯托克斯位移及增强光稳定性等^[7-8]。其中,

收稿日期: 2016-12-23; 修订日期: 2017-05-24

基金项目: 南京航空航天大学科研启动基金资助项目; 江苏高校优势学科建设工程项目

作者简介: 丁丽萍(1991 -), 女, 汉族, 江苏泰州人, 硕士研究生, 主要从事有机功能材料的合成研究。E-mail: dingliping91@163.com

通信联系人: 祁欣, 教授, E-mail: qixin@nuaa.edu.cn



Scheme 1

对于荧光团^[9-11]和8-位芳环^[12-13]的后期修饰是两种常用的拓展结构多样性和改变BODIPY性能的途径。

对于8-位芳环的化学修饰,由于荧光核平面与芳环平面近于相互垂直,在芳环上引入官能团几乎不会对BODIPY光物理性能产生影响,因此,该途径被更多地用于引入某些化学官能团以实现特定的性能和应用,如基于光诱导电子转移(PET)类的荧光传感器^[14-16]。按照这种合成方案,文献报导了一种由1,3,5-三噁嗪环桥联的三枝BODIPY结构^[17-19],分别联接BODIPY的8-位芳基和两个亲核基团,其合成路线基于三聚氯氰在不同温度下的顺次亲核取代反应。该方法操作简便、通用,既可引入了不同的官能团又无需化学修饰BODIPY荧光核母体结构。

在本课题组前期报道的单酚三枝BODIPY工作基础上^[20],为进一步拓展结构的多样性和合成条件,本文以三聚氯氰为原料合成二酚氧基取代中间体(1),进而与5个酚衍生物经取代反应制得系列三取代中间体3a~3e,再经缩合、氧化和配位等反应合成了5个新型的含双酚衍生物的三枝氟硼二吡咯染料(4a~4e, Scheme 1),其结构经¹H NMR, ¹³C NMR和HR-MS(ESI)表征。并研究了化合物的光物理性质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WRS-1A型数字熔点仪(温度未校正);UV-1800型紫外-可见分光光度计;Bruker AVANCE (III) 400MHz型核磁共振仪(CDCl₃为溶剂,TMS为内标);IR Affinity-1型红外光谱仪(KBr压片);Bruker Daltonics micrOTOF-Q II型质谱仪;Cary Eclipse型荧光分光光度计。

1 参考文献^[20]方法合成;三聚氯氰(99%),Aldrich;其余所用试剂均为分析纯,其中无水四氢呋喃、苯和甲苯采用钠和二苯甲酮经回流处理,乙腈和液体有机叔胺用分子筛干燥。

以荧光素的0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液($\Phi_f = 0.85$)为标准计算荧光量子产率^[20]。

1.2 合成

(1) 3a~3e的合成(以3a为例)

氮气保护下,在反应瓶中加入1 328 mg(1.0 mmol)、乙腈20 mL、2,4-二甲基苯酚(2a)184 mg(1.5 mmol)和N,N-二异丙基乙胺(DIEA)0.33 mL(2.0 mmol),搅拌下回流反应6 h。冷却至室温,减压浓缩,加入二氯甲烷30 mL,依次用1 mol·L⁻¹盐酸(10 mL)、水(10 mL)、5%碳酸钠溶液(2×10 mL)及水(10 mL)洗涤,无水硫酸钠干燥,减压浓缩后,经硅胶柱层析[洗脱剂:V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:10]纯化得白色固体3a 238 mg。

分别用2b~2e代替2a,用类似的方法合成3b~3e。

3a: 产率57.4%, m. p. 126.4~127.7 °C;

^1H NMR δ : 9.98(s, 1H, CHO), 7.87(d, J =8.4 Hz, 2H), 7.35(t, J =7.6 Hz, 2H), 7.30(d, J =8.4 Hz, 2H), 7.22(t, J =7.6 Hz, 1H), 7.12(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.02(s, 1H), 6.99(d, J =8.4 Hz, 1H), 6.91(d, J =8.0 Hz, 1H), 2.30(s, 3H), 2.13(s, 3H); ^{13}C NMR δ : 190.8, 173.8, 173.0, 156.0, 151.5, 148.0, 136.0, 135.6, 134.0, 131.2, 127.6, 126.2, 122.2, 121.4, 121.0, 20.8, 16.2; IR ν : 2 918(CH_3), 2 852(CH_3), 1 678($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS m/z : Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 414.1, found 414.1。

3b: 白色固体 243 mg, 产率 60.8%, m. p. 121.3 ~ 123.4 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ : 9.99(s, 1H, CHO), 7.88(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.24(m, 1H), 7.36(t, J =7.6 Hz, 4H), 7.31(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.14(t, J =9.2 Hz, 4H), 7.01(d, J =8.0 Hz, 2H), 2.34(s, 3H); ^{13}C NMR δ : 190.7, 173.9, 173.0, 156.0, 151.1, 149.2, 136.1, 133.9, 129.7, 126.3, 122.3, 121.3, 120.9, 21.1; IR ν : 3 052(ArH), 2 923(CH_3), 2 840(CH_3), 1 700($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; HR-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 400.129 7, found 400.129 0。

3c: 白色固体 265 mg, 产率 68.7%, m. p. 164.1 ~ 165.9 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ : 9.99(s, 1H, CHO), 7.88(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.36(t, J =7.2 Hz, 4H), 7.31(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.23(t, J =7.6 Hz, 2H), 7.12(d, J =8.0 Hz, 4H); ^{13}C NMR δ : 190.8, 173.4, 173.0, 156.0, 151.5, 134.2, 129.5, 126.2, 122.3, 121.3; IR ν : 3 053(ArH), 2 927(CH_3), 2 838(CH_3), 1 701($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS m/z : Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 386.1, found 386.1。

3d: 白色固体 302 mg, 产率 72.0%, m. p. 148.6 ~ 149.4 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ : 10.0(s, 1H, CHO), 7.90(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.37(t, J =8.0 Hz, 2H), 7.32(d, J =3.6 Hz, 2H), 7.30(d, J =2.8 Hz, 2H), 7.25(m, 1H), 7.10(m, 4H); ^{13}C NMR δ : 190.7, 173.8, 173.6, 173.1, 155.9, 151.4, 149.9, 134.3, 131.2, 129.6, 126.3, 122.8, 122.3, 121.3; IR ν : 3 014(ArH), 2 918(CH_3), 2 852(CH_3), 1 708($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; HR-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4$

$\text{Cl}\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 420.075 5, found 420.075 1。

3e: 白色固体 342 mg, 产率 75.3%, m. p. 120.8 ~ 122.0 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ : 10.0(s, 1H, CHO), 7.89(dd, J =2.0, 8.0 Hz, 2H), 7.42(d, J =2.0 Hz, 1H), 7.36(m, 2H), 7.30(m, 2H), 7.23(m, 2H), 7.10(m, 3H); ^{13}C NMR δ : 190.7, 173.8, 173.2, 155.9, 151.4, 146.4, 142.8, 134.3, 131.2, 130.2, 129.5, 128.1, 126.3, 124.1, 122.2, 121.2; IR ν : 3 056(ArH), 1 711($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS m/z : Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 454.0, found 454.0。

(2) 染料 **4a** ~ **4e** 的合成(以 **4a** 为例)

氮气保护下在反应瓶中加入 **3a** 207 mg(0.5 mmol)、四氢呋喃 10 mL、2,4-二甲基吡咯 98 mg(1.01 mmol), 搅拌下加入三氟乙酸 0.15 mL, 于室温反应 2 h。滴加含有 2,3-二氯-5,6-二氧-1,4-苯醌(DDQ) 114 mg(0.50 mmol) 的四氢呋喃溶液 10 mL, 滴毕(10 min), 反应 1 h。经氧化铝(15 ~ 20 g)柱层析[洗脱剂: $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{甲醇}) = 40 : 1$]纯化得棕红色洗脱液, 减压蒸干, 真空干燥 2 h, 氮气保护下加入四氢呋喃 10 mL, 搅拌下加入三乙胺 1.2 mL, 滴加三氟化硼乙醚溶液 1.5 mL, 于室温反应 8 h。加水(30 mL)淬灭反应, 减压蒸出有机溶剂, 残留物用二氯甲烷(30 mL)萃取, 萃取液依次用饱和氯化钠溶液(2×30 mL)和水(30 mL)洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩后, 经薄层层析[展开剂: $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 5$]纯化得橙红色固体 **4a** 96.4 mg。

分别用 **3b** ~ **3e** 代替 **3a**, 用类似的方法合成 **4b** ~ **4e**。

4a: 产率 30.5%, m. p. 257.2 ~ 258.6 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ : 7.38 ~ 7.34(m, 2H), 7.25 ~ 7.17(m, 5H), 7.16(s, 1H), 7.14(s, 1H), 5.98(s, 2H, 2,6-H), 2.56(s, 6H, 3,5-H), 2.29(s, 3H), 2.16(s, 3H), 1.28(s, 6H, 1,7-H); ^{13}C NMR δ : 173.9, 173.0, 155.7, 151.6, 148.1, 143.1, 140.5, 135.9, 132.4, 131.9, 131.4, 129.5, 129.0, 127.6, 126.1, 122.2, 121.1, 118.9, 29.7, 20.8, 16.2, 14.5; IR ν : 2 962(CH_3), 2 922(CH_3), 1 548($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; MS m/z : Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3\text{BF}_2$ $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$ 632.3, found 632.3。

4b: 橙红色固体 99.1 mg, 产率 32.1%,

m. p. 203.1 ~ 204.9 °C; ¹H NMR δ: 7.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.26 ~ 7.20 (m, 5H), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.98 (s, 2H, 2,6-H), 2.55 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 1.29 (s, 6H); ¹³C NMR δ: 173.9, 173.0, 155.8, 151.8, 151.6, 149.4, 142.9, 140.4, 135.9, 130.0, 129.2, 125.9, 122.3, 121.6, 121.0, 20.8, 14.5; IR ν: 2 953 (CH₃), 2 920 (CH₃), 1 566 (C = C) cm⁻¹; HR-MS *m/z*: Calcd for C₃₅H₃₀N₅O₃BF₂ { [M + H]⁺ } 618.248 8, found 618.248 4.

4c: 红色黏稠液体 86.1 mg, 产率 28.5%; ¹H NMR δ: 7.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.26 ~ 7.20 (m, 6H), 7.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 5.98 (s, 2H, 2,6-H), 2.55 (s, 6H), 1.30 (s, 6H); ¹³C NMR δ: 173.8, 173.0, 155.8, 151.9, 151.5, 143.1, 140.4, 132.6, 131.4, 129.5, 129.0, 126.2, 122.3, 121.3, 14.6; IR ν: 3 057, 2 961 (CH₃), 2 920 (CH₃), 1 593 (C = C) cm⁻¹; MS *m/z*: Calcd for C₃₄H₂₈N₅O₃BF₂ { [M + H]⁺ } 604.2, found 604.2.

4d: 红色黏稠液体 93.7 mg, 产率 29.4%; ¹H NMR δ: 7.39 ~ 7.30 (m, 4H), 7.27 ~ 7.21 (m, 5H), 7.16 ~ 7.13 (m, 2H), 7.10 (dd, *J* = 2.0 Hz, 8.4 Hz, 2H), 5.98 (s, 2H, 2,6-H), 2.55 (s, 6H), 1.30 (s, 6H); ¹³C NMR δ: 173.8, 173.6, 173.1, 155.8, 151.6, 149.9, 143.0, 140.4, 132.7, 131.4, 129.6, 126.3, 122.8, 122.2, 121.3, 14.5; IR ν: 3 055 (ArH), 2 968 (CH₃), 2 918 (CH₃), 1 591 (C = C) cm⁻¹; HR-MS *m/z*: Calcd for C₂₈H₂₂N₅O₂BF₂Cl₂ [M⁺] 637.186 4, found 637.185 6.

4e: 红色黏稠液体 107 mg, 产率 31.9%; ¹H NMR δ: 7.43 (s, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.26 ~ 7.21 (m, 6H), 7.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 5.99 (s, 2H, 2,6-H), 2.56 (s, 6H), 1.30 (s, 6H); ¹³C NMR δ: 173.9, 173.1, 155.8, 151.8, 151.5, 146.5, 143.0, 140.3, 130.2, 129.5, 129.1, 128.2, 127.9, 126.3, 124.1, 122.1, 121.3, 14.6; IR ν: 3 065 (ArH), 2 961 (CH₃), 2 918 (CH₃), 1 554 (C = C) cm⁻¹; MS *m/z*: Calcd for C₃₄H₂₆N₅O₃BF₂Cl₂ { [M + H]⁺ } 672.2, found 672.2.

2 结果与讨论

2.1 合成

目标产物三枝氟硼二吡咯染料 **4a** ~ **4e** 的合成路线见 Scheme 1, 其中三酚氧基取代 1,3,5-三噁嗪中间体 **3** 的合成是关键步骤。在 **3** 的合成中,4-羟基苯甲醛的选用引入了后续缩合反应所必要的醛基,苯酚作为一种亲核试剂,另外五个含不同取代基的苯酚衍生物 **2a** ~ **2e** 作为亲核进攻的底物。由于 **3** 的合成成为三个不同苯酚类亲核试剂的顺次反应,各种可能的亲核反应活性差别不大,首先需要探索各种可能的双酚取代反应产物的分离和提纯。实验结果表明:在本文所选用的苯酚衍生物中,采用文献报道的将 4-羟基苯甲醛作为第二个亲核试剂的合成方案^[20],该方案最为适合,因为含有双醛基的副产物比较容易利用柱层析去除。为了简洁起见,合成过程中始终选用苯酚作为第一个引入的亲核试剂。

在 **3** 的合成中,与文献报道的苯胺衍生物双取代产物^[17]不同,由于酚氧基相对较弱的给电子效应,原料双取代产物 **1** 中的氯原子具有更强的反应活性,但是在相同的反应条件下(碳酸钠的 H₂O/THF 溶液,回流)下,初步实验中 **2a** 和 **2e** 均未得到相应的目标产物 **3a** 和 **3e**,尽管 TLC 显示原料已消失。显然,苯酚衍生物 **2** 相对较弱的亲核性不足以与碱性水溶液中的水解过程相竞争。

为避免水解的影响,先以 **2d** 为亲核试剂,选用固体 *N,N*-二甲氨基吡啶 (DMAP) 为傅酸剂以便于溶剂和反应温度的改变,考察了无水溶剂、有机碱作为傅酸剂对合成 **3d** 的影响,结果见表 1。

表 1 溶剂和反应温度对合成 **3d** 的影响

Table 1 Effect of solvents and temperature on synthesis of **3d**

No.	溶剂	反应温度/℃	产率/%
1	THF	回流	痕量
2	CH ₃ CN	回流	52.0
3	benzene	回流	34.3
4	toluene	110.6	30.2
5	toluene	95	32.4
6	toluene	82	31.9

由表 1 可以看出,在常规加料比 *n*(**1**):*n*(**2d**):*n*(DMAP) = 1:1.5:2、反应 10 h 条件下,结果表明乙腈为溶剂时,**3d** 产率最高,为 52.0%,

是制备 **3d** 最合适的溶剂。THF 沸点低,反应温度受到限制。苯和甲苯同样收率不高,尽管后者可以提供较高的反应温度。因此,乙腈除了较高的沸点外,溶剂的极性也应是一个影响因素。而在乙腈中回流反应时间超过 6 h,产率不再提高。

随后进一步研究了乙腈溶剂中几种常用有机碱对 **3d** 产率的影响,结果见表 2。

表 2 有机碱对 **3d** 产率的影响

Table 2 Effect of organic bases on yield of **3d**

碱	<i>N,N</i> -二异丙基乙胺	三乙胺	吡啶
产率/%	72.0	68.2	58.4

由表 2 可以看出,*N,N*-二异丙基乙基胺(DIEA)、三乙胺和吡啶为溶剂时,收率分别为 72.0%, 68.2% 和 58.4. %。说明 *N,N*-二异丙基乙基胺的效果最好,而吡啶相对效果最差,这可能与几种有机碱的亲核性有关,*N,N*-二异丙基乙基胺较大的空间位阻使其自身参与亲核进攻的可能性最低。进一步加大缚酸剂的用量以及延长反应时间(>6 h),均不能有效提高产物的产率。因此,合成三枝中间体 **3d** 的优化反应条件为:无水乙腈为溶剂,加料比 $n(\mathbf{1}) : n(\mathbf{2d}) : n(\text{DIEA}) = 1 : 1.5 : 2$,回流反应 6 h。

在该条件下,合成了系列三枝中间体 **3**,实验结果见表 3。

表 3 三枝中间体 **3** 和染料 **4** 的产率

Table 3 Yields of tripod intermediates **3** and **4**

No.	2 上的取代基	3 产率/% [*]	4 产率/% ^a
a	2,4-二甲基	57.4	30.5
b	4-甲基	60.8	32.1
c	4-氢	68.7	30.7
d	4-氯	72.0	29.4
e	2,4-二氯	75.3	31.9

^{*} 以二枝中间体 **1** 计; ^a 以三枝中间体 **3** 计。

由表 3 可以看出,酚 **2a** ~ **2e** 的结构对反应产率有一定影响,从 2,4-二甲基苯酚到 2,4-二氯苯酚,相应的 **3a** ~ **3e** 产率逐步提高。显然,随着芳环上取代基团吸电子能力的提高,酚羟基的酸性逐步增加,在碱性条件下,酚氧基团的亲核活性逐步增强。

参照文献报道的染料合成过程^[17,20],室温下

三氟乙酸催化 **3a** ~ **3e** 与 2,4-二甲基吡咯缩合、DDQ 氧化、三氟化硼配位、色谱分离,分别得到五种新型含双酚衍生物三枝氟硼二吡咯染料 **4a** ~ **4e**,产率较好。

2.2 表征

三枝中间体 **3b** 的 ¹H NMR 分析显示了 δ 9.9 处的醛基氢吸收峰, δ 2.34 处显示有甲基的单峰,¹³C NMR(δ 190.7)和 IR(1 700 cm⁻¹ 处的强烈吸收带)分析同时也证明了醛基的存在。HR-MS 分析表明分子离子峰位于 400.129 0 { [M + H]⁺ },证明其结构正确。

对于染料 **4b**, ¹H NMR 分析显示 δ 5.98 处有 BODIPY 环上的 2-位和 6-位两个质子的吸收单峰。HR-MS 谱中 618.248 4 { [M + H]⁺ } 确证染料结构。而染料 **4d** 的 HR-MS 谱中强度为 3 : 1 的 637.185 6 峰 [M⁺] 和 639.186 8 峰 { [M + 2]⁺ },确证了结构中一个氯原子的存在。

2.3 光物理性能

对 **4d** 进行了光谱分析,图 1 为 **4d** 在不同溶剂中的吸收曲线和在乙腈中的荧光光谱。由图 1 可见,这种新型染料具有氟硼二吡咯荧光核典型的光物理性能,最大吸收和最大发射波长分别位于 499 nm 和 508 nm 附近。

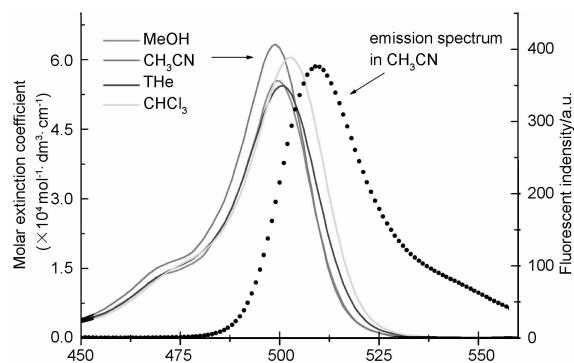


图 1 **4d** 在不同溶剂中的吸收曲线和在乙腈中的荧光光谱(激发波长 499 nm)

Figure 1 The normalized absorption spectra in different solvents and fluorescence spectrum in CH₃CN (excitation at 499 nm) of **4d**

对 5 种新型染料进行了光物理性能分析(表 4),均显示氟硼二吡咯荧光核典型的光物理性能,最大吸收和最大发射波长分别在 499 nm 和 508 nm 附近,摩尔消光系数在 60 000 mol · L⁻¹ 左

右,荧光量子产率为 0.41 ~ 0.55,斯托克斯位移值均较小(316 ~ 355 cm⁻¹)。

表 4 染料的光物理数据(乙腈溶剂,25 °C)

Table 4 Photophysical data of dyes in CH₃CN at 25 °C

染料	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\varepsilon/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Stokes shift /cm ⁻¹	$\Phi_{\text{f}}^{\text{a}}$
4a	499	507	61 520	316	0.51
4b	499	508	60 870	355	0.55
4c	499	507	59 500	316	0.50
4d	499	508	63 020	355	0.42
4e	499	508	61 350	355	0.41

^a以 0.1 mol · L⁻¹ 荧光素的 NaOH 水溶液为标准 ($F_{\text{f}} = 0.85$)^[20]。

3 结论

设计并合成了 5 个新型的含双酚衍生物的三枝氟硼二吡咯染料,探索了苯酚类亲核试剂的反应顺序、溶剂、反应温度和有机碱种类等影响因素,在优化的第三步反应条件下,三酚氧基取代的 1,3,5-三噁嗪中间体最高产率可达 75.3%。研究发现酚亲核试剂上侧链的取代基对反应产率有一定影响,从 2,4-二甲基苯酚到 2,4-二氯苯酚,随着吸电子能力的提高,相应的取代反应产率从 57.4% 提高至 75.3%。所得染料具有典型的氟硼二吡咯荧光核的光物理性能。该研究工作有助于进一步拓展该结构的多样性。

参考文献

[1] Ulrich G, Zissel R, Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: Versatility unsurpassed [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, **47**(7): 1184 – 1201.

[2] Loudet A, Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties [J]. Chemical reviews, 2007, **107**(11): 4891 – 4932.

[3] Jia X, Yu X, Yang X, *et al.* A highly selective copper fluorescent indicator based on aminoquinoline substituted BODIPY [J]. Dyes and Pigments, 2013, **98** (2): 195 – 200.

[4] Isik M, Ozdemir T, Turan I S, *et al.* Chromogenic and fluorogenic sensing of biological thiols in aqueous solutions using BODIPY-based reagents [J]. Organic letters, 2012, **15**(1): 216 – 219.

[5] Wu W, Guo H, Wu W, *et al.* Organic triplet sensi-

zer library derived from a single chromophore (BODIPY) with long-lived triplet excited state for triplet-triplet annihilation based upconversion [J]. J Org Chem, 2011, **76**(17): 7056 – 7064.

[6] Lim S H, Thivierge C, Nowak-Sliwinska P, *et al.* In vitro and in vivo photocytotoxicity of boron dipyrromethene derivatives for photodynamic therapy [J]. Journal of medicinal chemistry, 2010, **53** (7): 2865 – 2874.

[7] Ni Y, Lee S, Son M, *et al.* A diradical approach towards BODIPY-based dyes with intense near-infrared absorption around $\lambda = 1\ 100\ \text{nm}$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, **55**(8): 2815 – 2819.

[8] Boens N, Verbelen B, Dehaen W. Post functionalization of the BODIPY core: Synthesis and spectroscopy [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2015, **30**: 6577 – 6595.

[9] Jiang X D, Zhang H, Zhang Y, *et al.* Development of non-symmetric thiophene-fused BODIPYs [J]. Tetrahedron, 2012, **68**(47): 9795 – 9801.

[10] Okujima T, Tomimori Y, Nakamura J, *et al.* Synthesis of π -expanded BODIPYs and their fluorescent properties in the visible-near-infrared region [J]. Tetrahedron, 2010, **66**(34): 6895 – 6900.

[11] Rihn S, Retaillieu P, Bugsaliewicz N, *et al.* Versatile synthetic methods for the engineering of thiophene-substituted bodipy dyes [J]. Tetrahedron Letters, 2009, **50**(50): 7008 – 7013.

[12] Lee H Y, Bae D R, Park J C, *et al.* A selective fluoroionophore based on BODIPY-functionalized magnetic silica nanoparticles: Removal of Pb²⁺ from human blood [J]. Angewandte Chemie, 2009, **121**(7): 1265 – 1269.

[13] Ueno T, Urano Y, Kojima H, *et al.* Mechanism-based molecular design of highly selective fluorescence probes for nitrate stress [J]. J Am Chem Soc, 2006, **128**(33): 10640 – 10641.

[14] Lu H, Zhang S S, Liu H Z, *et al.* Experimentation and theoretic calculation of a BODIPY sensor based on photoinduced electron transfer for ions detection [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, **113** (51): 14081 – 14086.

[15] Dodani S C, He Q, Chang C J. A turn-on fluorescent sensor for detecting nickel in living cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, **131** (50): 18020 – 18021.

[16] Rurack K, Kollmannsberger M, Resch-Genger U, *et al.* A selective and sensitive fluoroionophore for

- HgII, AgI, and CuII with virtually decoupled fluorophore and receptor units[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, **122**(5):968–969.
- [17] Qi X, Kim S K, Han S J, *et al.* Study on the BODIPY-triazine-based tripod fluorescent systems: Various structures from similar procedure[J]. Supramolecular Chemistry, 2009, **21**(6):455–464.
- [18] Röhr H, Trieflinger C, Rurack K, *et al.* Proton- and redox-controlled switching of photo- and electrochemiluminescence in thiophenyl-substituted boron-dipyrromethene dyes[J]. Chemistry—A European Journal, 2006, **12**(3):689–700.
- [19] Lazarides T, Charalambidis G, Vuillamy A, *et al.* Promising fast energy transfer system *via* an easy synthesis: Bodipy-porphyrin dyads connected *via* a cyanuric chloride bridge, their synthesis, and electrochemical and photophysical investigations[J]. Inorganic chemistry, 2011, **50**(18):8926–8936.
- [20] Lu J, Qi X, Yue T, *et al.* Synthesis and photophysical properties of tripod BODIPY dyes bearing monophenolic derivatives[J]. Tetrahedron, 2015, **71**(8):1304–1310.



(上接第 565 页)

- [12] Liang D Q, Wang M, Bekturhun B. ChemInform abstract: One-pot synthesis of polyfunctionalized 4H-chromenes and dihydrocoumarins based on copper(II) bromide-catalyzed C—C coupling of benzylic alcohols with ketene dithioacetals[J]. Adv Synth Catal, 2010, **352**(10):1593–1599.
- [13] Dong Y, Wang M, Liu J. Cheminform abstract: Aerobic, Cu-catalyzed desulfative C—C bond-forming reaction of ketene dithioacetals/vinylous thioesters and arylboronic acids[J]. Chem Commun, 2011, **47**(26):7380–7382.
- [14] 于海丰, 廖沛球. 噻烯衍生物的水相合成[J]. 化学通报, 2013, **76**(5):435–439.
- [15] 于海丰, 廖沛球. 𤝧的无气味硫缩醛/酮化反应[J]. 高等学校化学学报, 2012, **33**(9):1969–1972.
- [16] 于海丰, 王东来, 赵辉, 等. 无气味代硫醇试剂的合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2011, **31**(11):1949–1960.
- [17] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, *et al.* Immobilization of dicationic Mn(III) salen in the interlayers of montmorillonite clay for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes[J]. Catalysis Letters, 2015, **61**(91):207–210.
- [18] Yu H F, Liao P Q. Iron chloride hexahydrate-catalyzed Friedel-Crafts alkylation of cyclic ketene dithioacetals with alcohols[J]. Chem Res Chin Univ, 2016, **32**(3):390–395.
- [19] Yin Y B, Wang M, Liu Q, *et al.* A C—C bond formation reaction at the α -carbon atom of α -oxo ketene dithioacetals *via* the Baylis-Hillman type reaction[J]. Tetrahedron Lett, 2005, **46**(25):4399–4402.
- [20] Zhang Q, Liu Y, Wang M, *et al.* Highly efficient C—C bond-forming reactions of an α -cyanoketene dithioacetal with aldehydes and ketones[J]. Synthesis, 2006, **2006**(18):3009–3014.
- [21] 李记太, 蔺志平. 蒙脱土 K10-ZnCl₂ 催化下研磨法合成二𫟇啉甲烷衍生物[J]. 有机化学, 2008, **28**(7):1238–1242.