



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114308125 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 202111542410.5 *C07D 307/16* (2006.01)
(22) 申请日 2021.12.13 *C07D 317/30* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C07C 253/30* (2006.01)
申请公布号 CN 114308125 A *C07C 255/40* (2006.01)
C07D 307/10 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.04.12 审查员 师蕙
(73) 专利权人 大连理工大学
地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工
路2号
(72) 发明人 赵亮 杜增刚 冀冠峰 段春迎
(74) 专利代理机构 大连星海专利事务所有限公
司 21208
专利代理师 王树本 徐雪莲
(51) Int. Cl.
B01J 31/22 (2006.01)
C07F 3/08 (2006.01)

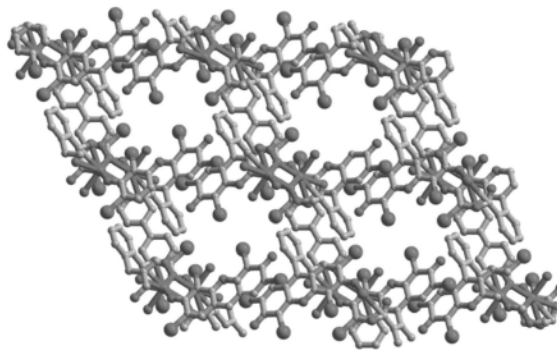
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

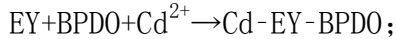
一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明属于光催化材料技术领域,一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法及其应用,其中制备方法,是以曙红Y配体EY、4,4-联吡啶-N,N-二氧化合物配体BPDO,以金属镉盐中的Cd²⁺作为金属节点,通过溶剂热法制得具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架。本发明制备的具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架原料价格低廉、易合成,能够在温和的条件下实现醚类化合物和芳香醛类化合物C-H键的功能化,产率高达90%以上。Cd-EY-BPDO作为一种非均相催化剂,易于批量制备,催化效果优异并且具有良好的可回收性,有望以一种绿色和可持续的方式实现惰性C-H键的功能化。

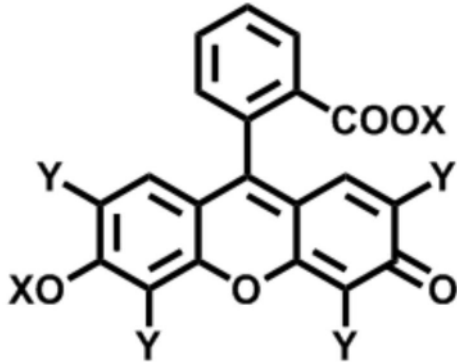


1. 一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法,其特征在于:是以曙红Y配体EY、4,4-联吡啶-N,N-二氧化合物配体BPDO,以金属镉盐中的 Cd^{2+} 作为金属节点,通过溶剂热法制得具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架,其合成路线如下:



所述金属镉盐选自四水合硝酸镉、二水合乙酸镉或氯化镉水合物中的一种;

所述曙红Y配体EY具有如下(A)分子结构式,



(A)

式中:X为钠,Y为溴原子;

所述4,4-联吡啶-N,N-二氧化合物配体BPDO具有如下(B)分子结构式,



(B)

式中:X为氧原子;

所述Cd-EY-BPDO的制备方法,包括以下步骤:

步骤1、将4,4-联吡啶和质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液,按1:1~3的质量比加入到150~300mL冰醋酸中,反应温度为80~100℃,搅拌4~8小时,之后向混合物中补加质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液,4,4-联吡啶与补加质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液的质量比为1:0.9~1.5,继续搅拌12~14小时,反应结束后,反应液冷却至25~35℃,再将混合物减压蒸馏除去溶剂;然后向混合物中加入50~100mL温度为80~90℃的水,将所得水溶液加入到500~2000mL丙酮中重结晶,之后抽滤,并用100~200mL丙酮洗涤滤饼,真空干燥得到黄色固体,即配体BPDO;

步骤2、将购买的配体EY、步骤1制得的配体BPDO与金属镉盐按1:0.9~1.1:1~1.4摩尔

比加入到2~3mL N,N-二甲基乙酰胺和2~3mL乙腈的混合溶液中,之后超声震荡10~20分钟,置于高压反应釜中,经过2~4小时升温至100~140℃,保温70~85小时,之后经过30~40小时降至20~30℃,得到红色块状晶体,过滤收集滤饼,使用3~5mL二氯甲烷洗涤滤饼,干燥,得到目标化合物Cd-EY-BPDO。

2. 根据权利要求1所述方法制备的曙红Y基金属有机框架在活化惰性C-H键中的应用。

一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法及其应用,属于光催化材料技术领域。

背景技术

[0002] C-H键功能化被誉为有机化学中的“圣杯”反应,利用活化惰性的C-H键构建C-C键、C-O键和C-N键具有官能团耐受性好、成本低廉和原子经济性高等特点,因此在大宗化学品的制备和药物活性分子的官能化中具有重要意义。醚类和羰基类结构广泛存在于天然产物、药物和药物中间体中。四氢呋喃型木脂素类化合物作为一种含有四氢呋喃结构单元的天然抗癌药物,由于其具有较高的生物活性和较低的毒性,因此在抗肿瘤药物的研发中受到人们的广泛关注。扑热息痛作为一种含有羰基类结构的药物,作用机理主要是通过抑制环氧化酶,选择性的抑制下丘脑体温调节中枢前列腺素的合成,导致外周血管扩张、出汗而达到解热的作用。当前,过渡金属催化已成为活化惰性的C-H键最重要的方式之一。但是利用过渡金属活化惰性的C-H键通常需要比较苛刻的反应条件,例如加入化学计量的氧化剂(过氧化物、高价碘等)和高温,从而导致副产物的产生并降低原子经济性。其次,反应过程中氧化剂的大量加入可能导致过渡金属中心还原消除具有选择性的问题。最后,氧化剂衍生的副产物可能导致产物分离困难。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术中存在的不足,本发明目的是提供一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法及其应用。使用该方法制备得到的曙红Y基金属有机框架通过将EY作为有机配体引入金属有机框架中,在形成一种新型的非均相催化剂的同时,保留了EY自身具有活化惰性C-H键的功能。解决了过渡金属催化过程中低原子利用率和过渡金属中心还原消除具有选择性等问题。利用过滤、离心等简单的方式即可实现产物和催化剂的分离,此外此催化体系不需要额外加入氧化剂,因此这有望成为一种更加绿色的方式实现惰性C-H键的活化。

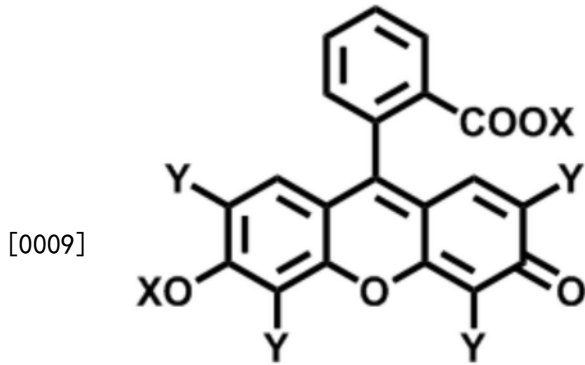
[0004] 为了实现上述发明目的,解决现有技术中所存在的问题,本发明采取的技术方案是:

[0005] 一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备方法,是以曙红Y配体EY、4,4'-联吡啶-N,N'-二氧化物配体BPDO,以金属镉盐中的 Cd^{2+} 作为金属节点,通过溶剂热法制得具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架,其合成路线如下:

[0006] $EY+BPDO+Cd^{2+} \rightarrow Cd-EY-BPDO$;

[0007] 所述金属镉盐选自四水合硝酸镉、二水合乙酸镉或氯化镉水合物中的一种;

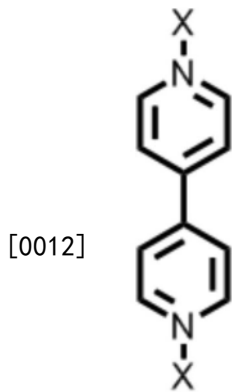
[0008] 所述曙红Y配体EY具有如下(A)分子结构式,



(A)

[0010] 式中:X为钠,Y为溴原子;

[0011] 所述4,4-联吡啶-N,N-二氧化合物配体BPDO具有如下(B)分子结构式,



(B)

[0013] 式中:X为氧原子;

[0014] 所述Cd-EY-BPDO的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 步骤1、将4,4-联吡啶和质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液,按1:1~3的质量比加入到150~300mL冰醋酸中,反应温度为80~100℃,搅拌4~8小时,之后向混合物中补加质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液,4,4-联吡啶与补加质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液的质量比为1:0.9~1.5,继续搅拌12~14小时,反应结束后,反应液冷却至25~35℃,再将混合物减压蒸馏除去溶剂;然后向混合物中加入50~100mL温度为80~90℃的水,将所得水溶液加入到500~2000mL丙酮中重结晶,之后抽滤,并用100~200mL丙酮洗涤滤饼,真空干燥得到黄色固体,即配体BPDO;

[0016] 步骤2、将购买的配体EY、步骤1制得的配体BPDO与金属镉盐按1:0.9~1.1:1~1.4摩尔比加入到2~3mL N,N-二甲基乙酰胺和2~3mL乙腈的混合溶液中,之后超声震荡10~20分钟,置于高压反应釜中,经过2~4小时升温至100~140℃,保温70~85小时,之后经过30~40小时降至20~30℃,得到红色块状晶体,过滤收集滤饼,使用3~5mL二氯甲烷洗涤滤饼,干燥,得到目标化合物Cd-EY-BPDO。

[0017] 所述方法制备的曙红Y基金属有机框架在活化惰性C-H键中的应用。

[0018] 本发明有益效果是:一种具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架的制备

方法及其应用,其中制备方法,是以曙红Y配体EY、4,4-联吡啶-N,N-二氧化合物配体BPDO,以金属镉盐中的 Cd^{2+} 作为金属节点,通过溶剂热法合成具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架,其合成路线如下: $\text{EY}+\text{BPDO}+\text{Cd}^{2+}\rightarrow\text{Cd-EY-BPDO}$;所述金属镉盐选自四水合硝酸镉、二水合乙酸镉或氯化镉水合物的一种;与已有技术相比,本发明制备的具有活化惰性C-H键功能的曙红Y基金属有机框架原料价格低廉、易合成,能够在温和的条件下实现醚类化合物和芳香醛类化合物C-H键的功能化,产率高达90%以上。 Cd-EY-BPDO 作为一种非均相催化剂,易于批量制备合成,催化效果优异并且具有良好的可回收性,因此 Cd-EY-BPDO 有望以一种绿色和可持续的方式实现惰性C-H键的功能化。

附图说明

[0019] 图1是实施例1目标化合物 Cd-EY-BPDO 的晶体结构图。

[0020] 图2是实施例1目标化合物 Cd-EY-BPDO 的PXRD图。

[0021] 图3是实施例6目标化合物 Cd-EY-BPDO 催化循环产率柱状图。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0023] 实施例1

[0024] 将4,4-联吡啶(24.96g,0.16mol)和质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液(49.92g)加入到200mL冰醋酸中,反应温度为85℃,搅拌6小时,之后向混合物中补加质量分数为30%的 H_2O_2 水溶液(24.96g),继续搅拌14小时,反应结束后,反应液冷却至30℃,再将混合物减压蒸馏除去溶剂;然后向混合物中加入75mL温度为85℃的水,将所得水溶液加入到1500mL丙酮中重结晶,之后抽滤,并用150mL丙酮洗涤滤饼,真空干燥得到黄色固体19.55g,产率65%,即配体BPDO; $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, D_2O ,ppm): δ 8.28(d,J=6.9Hz,4H), δ 7.83(d,J=6.9Hz,4H)。

[0025] 称取 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10.18mg,0.033mmol)、购买的配体EY(19.37mg,0.028mmol)和制得的配体BPDO(5.26mg,0.028mmol)加入到2.5mL N,N-二甲基乙酰胺和2.5mL乙腈的混合溶液中,之后超声震荡12分钟,置于高压反应釜中,经过4小时升温至120℃,保温72小时,之后经过35小时降至30℃得到红色块状晶体,过滤收集滤饼,使用4mL二氯甲烷洗涤滤饼,干燥,得到目标化合物 Cd-EY-BPDO 11.86mg,产率45%,晶体结构图,如图1所示,PXRD图,如图2所示。

[0026] 实施例2

[0027] 称取 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8.8mg,0.033mmol)、购买的配体EY(19.37mg,0.028mmol)和实施例1制得的配体BPDO(5.26mg,0.028mmol)加入到2mL N,N-二甲基乙酰胺和3mL乙腈的混合溶液中,之后超声震荡10分钟,置于高压反应釜中,经过3小时升温至110℃,保温80小时,之后经过30小时降至28℃得到红色块状晶体,过滤收集滤饼,使用3mL二氯甲烷洗涤滤饼,干燥,得到目标化合物 Cd-EY-BPDO 9.22mg,产率35%。

[0028] 实施例3

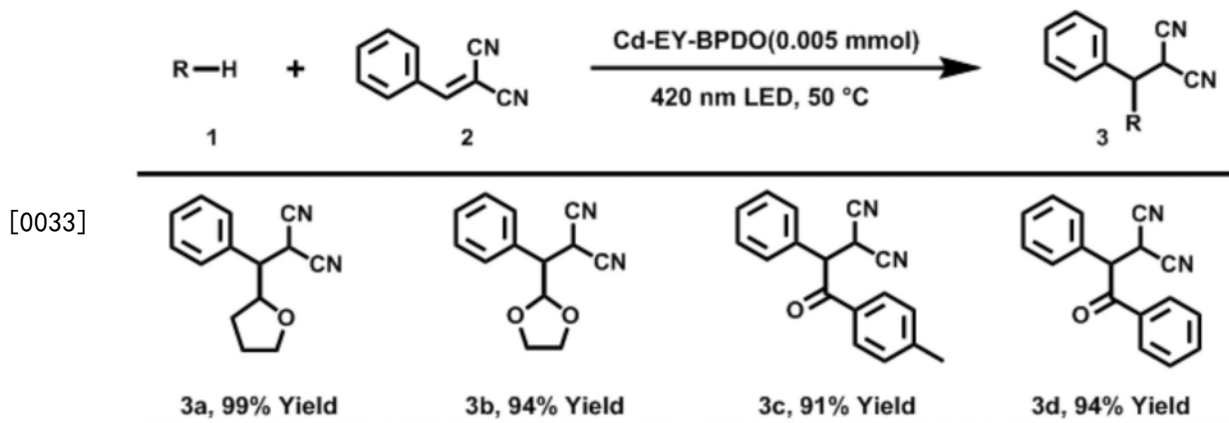
[0029] 称取 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (7.54mg,0.033mmol)、购买的配体EY(19.37mg,0.028mmol)和实施例1制得的配体BPDO(5.26mg,0.028mmol)加入到3mL N,N-二甲基乙酰胺和2mL乙腈的混合溶液中,之后超声震荡18分钟,置于高压反应釜中,经过2小时升温至130℃,保温82小

时,之后经过36小时降至30℃得到红色块状晶体,过滤收集滤饼,使用5mL二氯甲烷洗涤滤饼,干燥,得到目标化合物Cd-EY-BPDO 10.54mg,产率40%。

[0030] 实施例4

[0031] 将苯亚甲基丙二腈(30.8mg,0.2mmol)、醚类或芳香醛类化合物(5.0mL)和制得的目标化合物Cd-EY-BPDO(4.7mg,0.005mmol)加入到光反应管中,反应温度为50℃,氩气氛围下搅拌,在420nm LED灯照射下反应12小时。反应结束后,过滤除去Cd-EY-BPDO,通过减压蒸馏除去溶剂得到反应混合物。向其中加入33.6mg的1,3,5-三甲氧基苯为内标计算产率,该反应体系可对醚类或芳香醛类化合物进行拓展,结果如表1所示。

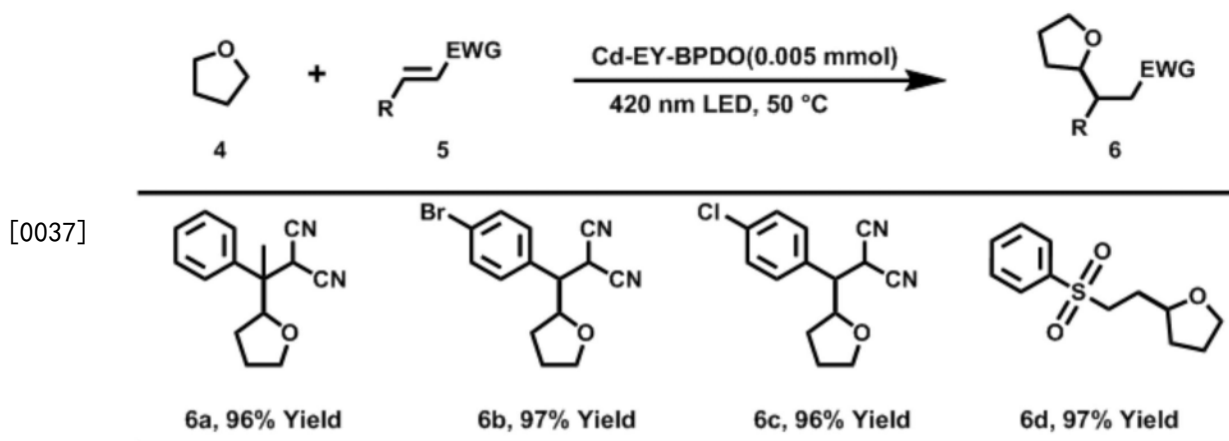
[0032] 表1



[0034] 实施例5

[0035] 将四氢呋喃(5.0mL)、烯炔类化合物(0.2mmol)和制得的目标化合物Cd-EY-BPDO(4.7mg,0.005mmol)加入到光反应管中,反应温度为50℃,氩气氛围下搅拌,在420nm LED灯照射下反应12小时。反应结束后,过滤除去Cd-EY-BPDO,通过减压蒸馏除去溶剂得到反应混合物。向其中加入33.6mg的1,3,5-三甲氧基苯为内标计算产率,该反应体系可对多种含缺电子的烯炔类化合物进行拓展,结果如表2所示。

[0036] 表2



[0038] 实施例6

[0039] 将四氢呋喃(5.0mL)、苯亚甲基丙二腈(30.8mg,0.2mmol)和制得的目标化合物Cd-EY-BPDO(4.7mg,0.005mmol)加入到光反应管中,反应温度为50℃,氩气氛围下搅拌,在420nm LED灯照射下反应12小时。将反应后的反应液离心除去上层清液,加入100mL二氯甲

烷洗涤Cd-EY-BPDO附着的底物、产物分子,将Cd-EY-BPDO置于真空干燥箱中120℃真空干燥4小时除去Cd-EY-BPDO中的溶剂分子。将干燥后的Cd-EY-BPDO重新投入上述反应体系中,如此重复五次,循环6次的反应产率均为99%,目标化合物Cd-EY-BPDO催化循环产率柱状图,如图3所示。

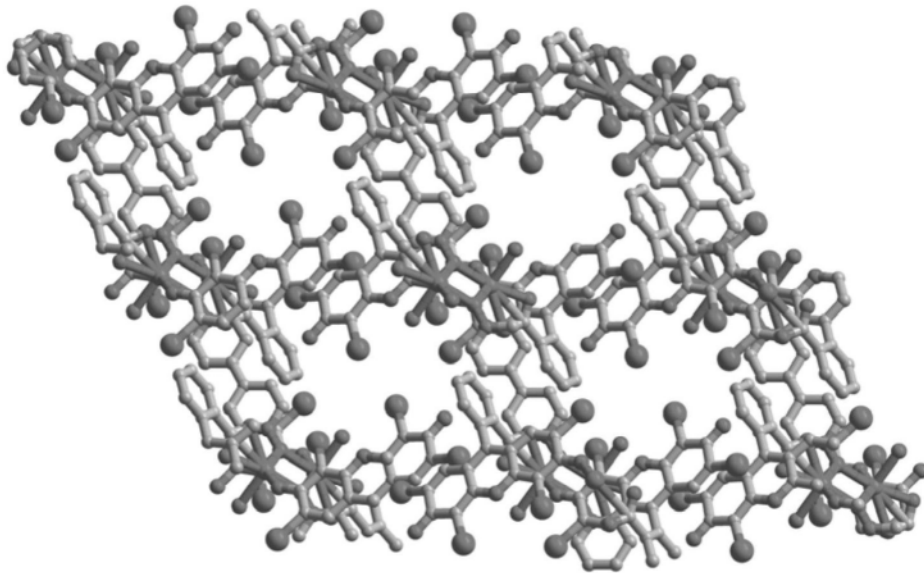


图1

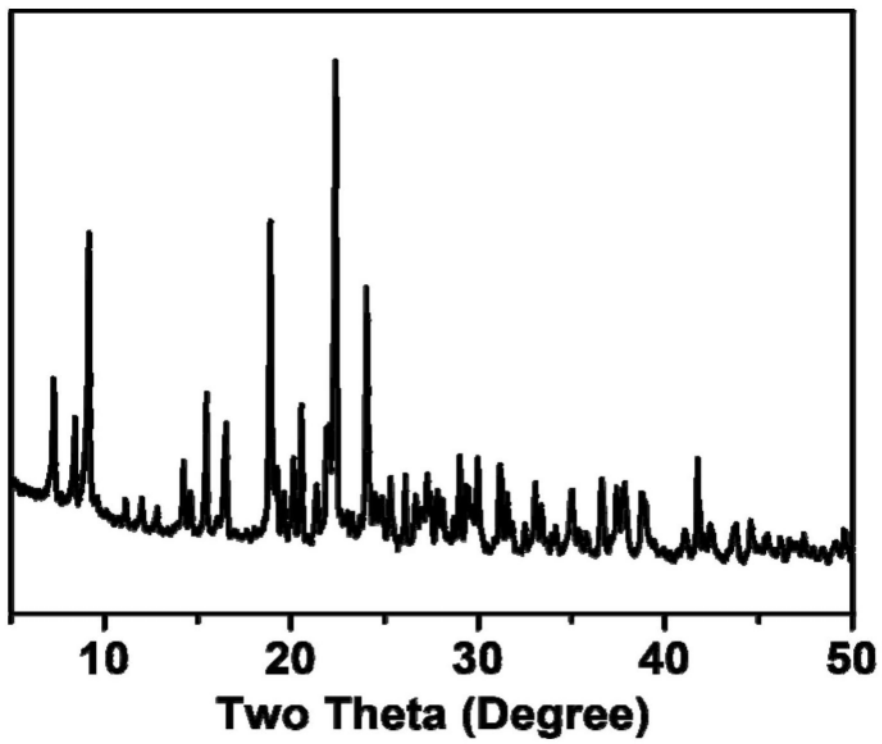


图2

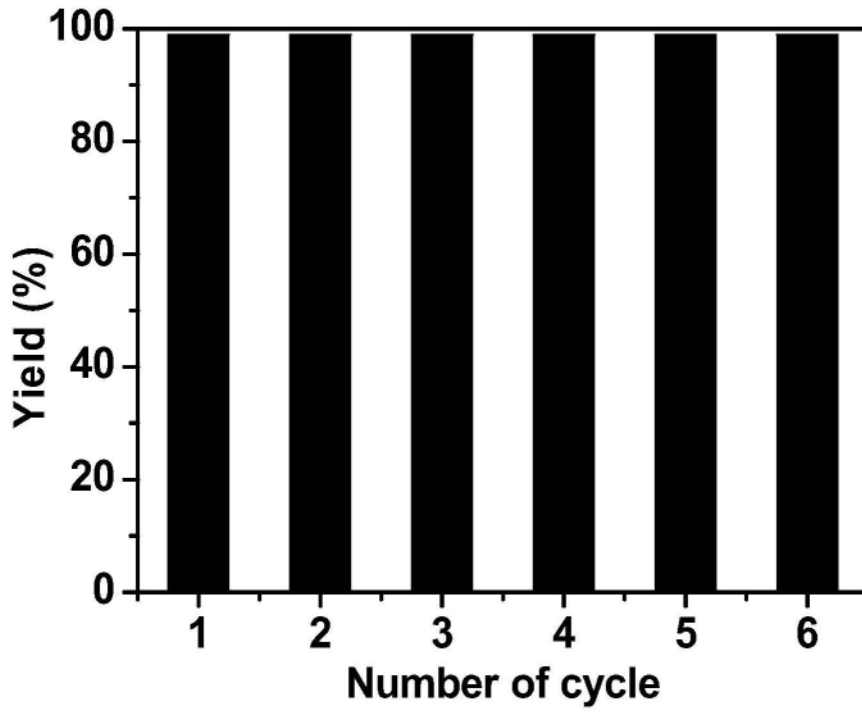


图3