

文章编号: 1000-4556(2007)03-0281-08

含全氟烷基香豆素衍生物的 简易合成及结构表征

施志坚^{1,2*}, 梁 超¹, 曹卫国^{1,2}, 刘卫霞¹

(1. 上海大学 化学系, 上海 200444;

2. 中国科学院 上海有机化学研究所, 有机氟化学重点实验室, 上海 200032)

摘 要: 以含全氟烷基香豆素为原料合成了一系列含全氟烷基香豆素亚胺类化合物, 通过对该类化合物的 IR、MS、¹H NMR、¹³C NMR 的分析, 归属了各 NMR 谱线, 对相关化合物进行了结构确证, 同时对该类化合物的光物理行为进行了初步研究.

关键词: 波谱分析; 含全氟烷基香豆素; 香豆素衍生物

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

引言

含全氟烷基香豆素及其衍生物因其独特的理化性能和生物活性备受人们关注, 同时他们具有优异的光学特性, 是很好的非线性光学材料^[1-4]; 而亚胺类化合物可能具有生理活性及非线性光学性能^[5,6]. 本文受此启发, 设计合成了含全氟烷基及亚胺类官能团的双官能基杂环化合物, 希望通过分子内加合效应, 表现出更好的生物活性和光学活性. 本实验利用 IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR 等谱学手段对所得产物进行了结构表征, 同时对该类化合物的光物理行为进行了初步研究. 经检索, 该类化合物的合成及研究未见公开报道.

1 实验部分

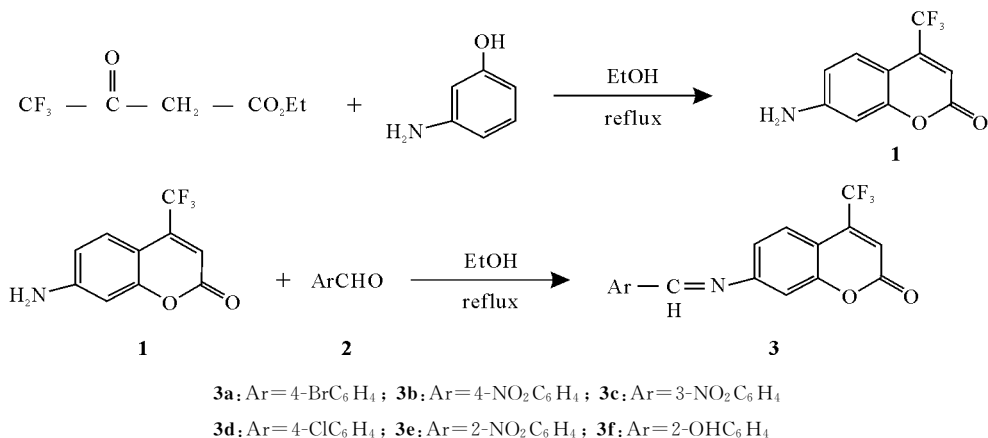
1.1 含全氟烷基香豆素的合成参见文献[7]

收稿日期: 2006-10-27; 收修改稿日期: 2006-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20472047).

作者简介: 施志坚(1949-), 男, 上海人, 教授, 分析化学专业. 电话: 021-66132404, E-mail: shzhjian@shu.edu.cn.

1.2 含全氟烷基香豆素亚胺类衍生物的合成见 Scheme 1



Scheme 1

含全氟烷基香豆素亚胺类衍生物的合成反应结果见表 1

表 1 含全氟烷基香豆素亚胺类衍生物的制备

Table 1 Preparation of the compounds **3a~3f**

产物 Comp	溶剂 solvent	反应温度及时间 reaction time and temperature	产物性状 state	熔点 m. p.(°C)	产率 yiled
3a	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux24h	淡绿色絮状物 green floccule	167.0~168.1	65%
3b	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux6h	黄色针晶 yellow needle	197.2~197.9	80%
3c	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux12h	黄色絮状物 white floccule	164.8~165.5	75%
3d	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux20h	黄色针晶 yellow needle	221.4~221.9	70%
3e	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux36h	棕色絮状物 Brown flocculate	137.0~138.2	45%
3f	无水乙醇 Ethanol	回流 reflux8h	红色针晶 Red needle crystal	191.1~191.4	85%

1.3 波谱分析实验

核磁共振实验在 DRX 500MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)上进行, ϕ 5 mm 样品管, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, 测试温度为 25 °C, 观察频率: 氢谱 500.130 MHz, 谱宽 10 330.578 Hz; 碳谱 125.757 MHz, 谱宽 30 030.029 Hz. 红外光谱实验在 Avatar 370 红外光谱仪(美国 Periking Elmer 公司)上进行; 质谱在 5975 MSD(美国 Agilent 公司)质谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 产物结构的确认(以化合物 **3a** 为例分析)

产物 **3a** 的 ¹H NMR, ¹³C NMR 谱图见图 1, 数据见表 2 和表 3. 在 ¹H NMR 中共有 7 组质子峰, 峰面积之比从低场到高场为 1:2:1:2:1:1:1. 低场部分 δ 为 7.99 和

7.79 是一组以 AA'BB' 系统相互耦合的质子, 由于芳香环上两对化学位移等价的氢 δ 值相近, 其谱图类似于 AB 体系的谱图. 积分面积比为 2 : 2, 推测应该是 4'-溴苯甲亚氨基苯环上的 H12、H16; H13、H15. δ 为 7.84 两组四重峰、7.40 两组两重峰、7.36 一组两重峰, 分别为香豆素结构上的 H5, H6, H8^[8]; δ 为 8.75 一组单峰为亚胺碳原子上的 H10, δ 6.91 四重峰是烯氢 H3. 在 ^{13}C NMR 中显示有 15 组碳信号, 其中 δ 在 116.3, 141.1 和 122.9, 各为一组四重峰, 这是三氟甲基上的氟原子对碳的裂分所引起的, 根据耦合裂分常数可以判断为 C3、C4、C9, 其耦合裂分常数分别为: $^3J_{\text{CF}}=6.3$ Hz, $^2J_{\text{CF}}=32.5$ Hz, $^1J_{\text{CF}}=272.5$ Hz. δ 为 131.8 和 133.1 是两组较为对称且信号强度十分明显的单峰, 应该是 4'-溴苯甲亚氨基苯环上的 C12、C16 和 C13、C15. 在 δ 为 127.2, 119.8, 109.9 处是三组信号较强的单峰, 推测为香豆素苯环结构上连有氢的 C5、C6、C8, 因为 H 与 C 的偶极-偶极相互作用导致 5、6、8 位碳有效地弛豫而使其信号强于不与氢相连的碳. 根据苯环 δ 值的近似计算规则, 可对 C5、C6、C8, 进行归属: δ 为 127.2、119.8、109.9 分别对应 C5、C6、C8. 剩余的季碳原子, 由于信号较小且化学环境差异较大, 也可通过苯环 δ 值的近似计算规则进行归属: δ 为 112.1, 156.4, 157.0, 136.0, 126.8 分别对应 C4a, C8a, C7, C11 和 C14. δ 159.3 应为 C2, δ 163.3 为 C10, 两者可由 DEPT 谱给予明确区分.

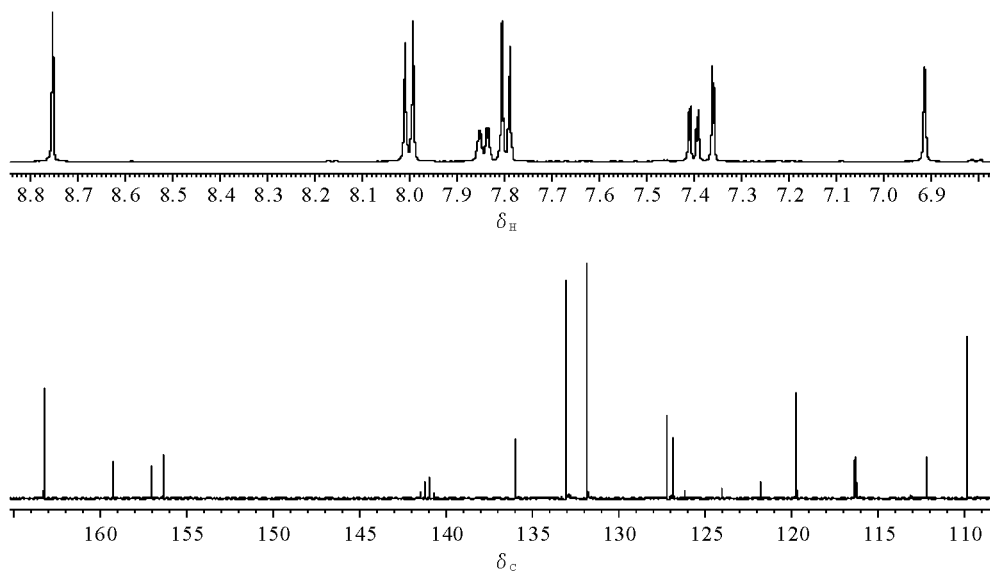
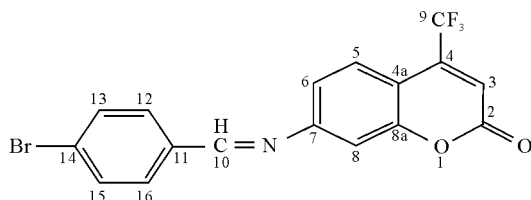


图 1 3a 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱图

Fig. 1 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of the compound 3a

根据以上分析可推断产物 3a 的结构为:



同理,可推测化合物 **3b**~**3f** 的结构.

2.2 产物 **3a**~**3f** 的 NMR 数据及归属

根据各产物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱图,对产物 **3a**~**3f** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 分别进行了归属,同时测定了其 J 值,结果见表 2 和表 3.

表 2 产物 **3a**~**3f** 的 ^1H NMR 数据归属

Table 2 ^1H NMR data of compounds **3a**~**3f**

No. (H)	3a		3b		3c	
	δ_{H}	J/Hz	δ_{H}	J/Hz	δ_{H}	J/Hz
3	6.91 q	$^4J_{\text{H3-F}}=2.1$ Hz	6.78 q	$^4J_{\text{H3-F}}=2.1$ Hz	6.96 q	$^4J_{\text{H3-F}}=2.2$ Hz
5	7.84 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=2.0$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=8.5$ Hz	7.78 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=1.5$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=7.5$ Hz	7.89 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=2.0$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=8.5$ Hz
6	7.40 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz	7.27 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz	7.48 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz
8	7.36 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz	7.23 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz	7.46 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz
10	8.75 s		8.57 s		8.98 s	
12	7.99 d	$^3J_{\text{H12-H13}}=8.5$ Hz	8.12 d	$^3J_{\text{H12-H13}}=8.5$ Hz	8.90 t	$^4J=2.0$ Hz
13	7.79 d	$^3J_{\text{H13-H12}}=8.5$ Hz	8.36 d	$^3J_{\text{H13-H12}}=8.5$ Hz		
14					8.51 dd	$^4J=2.0$ Hz $^3J=8.0$ Hz
15	7.79 d	$^3J_{\text{H15-H16}}=8.5$ Hz	8.36 d	$^3J_{\text{H15-H16}}=8.5$ Hz	7.94 t	$^3J=8.0$ Hz
16	7.99 d	$^3J_{\text{H16-H15}}=8.5$ Hz	8.12 d	$^3J_{\text{H16-H15}}=8.5$ Hz	8.49 dd	$^4J=2.0$ Hz $^3J=8.0$ Hz

No. (H)	3d		3e		3f	
	δ_{H}	J/Hz	δ_{H}	J/Hz	δ_{H}	J/Hz
3	6.87 q	$^4J_{\text{H3-F}}=2.0$ Hz	6.90 q	$^4J_{\text{H3-F}}=2.0$ Hz	6.97 q	$^4J_{\text{H3-F}}=1.9$ Hz
5	7.80 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=2.0$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=8.5$ Hz	7.85 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=1.5$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=8.5$ Hz	7.75 dq	$^5J_{\text{F-H5}}=2.0$ Hz $^3J_{\text{H5-H6}}=8.5$ Hz
6	7.38 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz	7.38 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz	7.46 dd	$^3J_{\text{H6-H5}}=8.5$ Hz $^4J_{\text{H6-H8}}=2.0$ Hz
8	7.32 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz	7.33 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz	7.44 d	$^4J_{\text{H8-H6}}=2.0$ Hz
10	8.72 s		9.05 s		9.02 s	
12	8.41 d	$^3J_{\text{H12-H13}}=9.1$ Hz			12.44(OH) s	
13	7.61 d	$^3J_{\text{H13-H12}}=9.1$ Hz	7.95 m		7.01 m	
14			8.04m		7.68 m	
15	7.61 d	$^3J_{\text{H15-H16}}=9.1$ Hz	8.30 m		7.08 m	
16	8.41 d	$^3J_{\text{H16-H15}}=9.1$ Hz	7.99 m		7.66 m	

表 3 产物 3a~3f 的 ^{13}C NMR 数据归属Table 3 ^{13}C NMR data of compounds 3a~3f

No. (C)	δ_{C}					
	3a	J/Hz	3b	J/Hz	3c	J/Hz
2	159.3 s		160.4 s		159.2 s	
3	116.3 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.3 \text{ Hz}$	115.2 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.3 \text{ Hz}$	116.6 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.3 \text{ Hz}$
4	141.1 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$	141.5 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$	140.9 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$
4a	112.1 s		112.0 s		112.5 s	
5	127.2 s		130.7 s		124.3 s	
6	119.8 s		124.3 s		119.8 s	
7	157.0 s		159.0 s		156.4 s	
8	109.9 s		109.3 s		110.0 s	
8a	156.4 s		155.4 s		156.4 s	
9	122.9 q	$^1J_{\text{C-F}}=272.5 \text{ Hz}$	121.8 q	$^1J_{\text{C-F}}=275.0 \text{ Hz}$	122.9 q	$^1J_{\text{C-F}}=272.5 \text{ Hz}$
10	163.3 s		190.5 s		162.5 s	
11	136.0 s		140.7 s		138.4 s	
12	131.8 s		130.2 s		127.2 s	
13	133.1 s		124.5 s		149.8 s	
14	126.8 s		150.0 s		131.4 s	
15	133.1 s		124.5 s		126.9 s	
16	131.8 s		130.2 s		135.8 s	

No. (C)	δ_{C}					
	3d	J/Hz	3e	J/Hz	3f	J/Hz
2	159.9 s		159.2 s		159.9 s	
3	116.7 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.3 \text{ Hz}$	116.7 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.3 \text{ Hz}$	116.6 q	$^3J_{\text{C-F}}=6.2 \text{ Hz}$
4	139.0 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$	141.0 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$	139.5 q	$^2J_{\text{C-F}}=32.5 \text{ Hz}$
4a	113.5 s		112.6 s		111.8 s	
5	127.2 s		125.5 s		119.8 s	
6	120.1 s		119.5 s		117.2 s	
7	157.5 s		156.6 s		155.3 s	
8	110.2 s		110.1 s		109.9 s	
8a	156.8 s		156.3 s		153.1 s	
9	122.2 q	$^1J_{\text{C-F}}=272.5 \text{ Hz}$	122.9 q	$^1J_{\text{C-F}}=273.8 \text{ Hz}$	123.2 q	$^1J_{\text{C-F}}=273.8 \text{ Hz}$
10	163.4 s		160.6 s		166.1 s	
11	135.9 s		130.5 s		126.2 s	
12	132.2 s		150.9 s		160.8 s	
13	130.6 s		127.0 s		119.8 s	
14	136.1 s		133.4 s		134.8 s	
15	130.6 s		134.7 s		119.9 s	
16	132.2 s		130.7 s		133.0 s	

2.3 产物的 IR, MS 数据

根据以上的 NMR 分析,可基本确定产物的结构为香豆素的亚胺结构. 为了进一步确证其结构,还进行了 IR、MS 分析 结果见表 4. 表 4 所给数据与新合成的化合物的相关结构完全吻合.

表 4 化合物 3a~3f 的质谱和红外光谱数据

Table 4 Mass spectroscopy and infrared data of compounds 3a~3f

Compd.	MS m/z (%)	IR ν (cm ⁻¹)	Compd.	MS m/z (%)	IR ν (cm ⁻¹)
3a	395[M ⁺ ,100]	1742.30($\nu_{C=O}$)	3d	351[M ⁺ ,100]	1741.42($\nu_{C=O}$)
	367[(M-CO) ⁺ ,19]	1600.40(ν_{ring})		323[(M-CO) ⁺ ,21]	1602.64(ν_{ring})
	316[(M-Br) ⁺ ,4]	3113.81(ν_{Ar-H})		316[(M-Cl) ⁺ ,2]	3099.35(ν_{Ar-H})
	240[(M-BrC ₆ H ₄) ⁺ ,16]	1629.49($\nu_{C=N}$)		240[(M-ClC ₆ H ₄) ⁺ ,4]	1627.05($\nu_{C=N}$)
	213[(M-BrC ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,13]	1131.80(ν_{C-F})		213[(M-ClC ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,5]	1140.64(ν_{C-F})
	69 [CF ₃ ⁺ ,20]			69 [CF ₃ ⁺ ,9]	
3b	362[M ⁺ ,100]	1739.94($\nu_{C=O}$)	3e	362[M ⁺ ,6]	1738.16($\nu_{C=O}$)
	334[(M-CO) ⁺ ,22]	1602.07(ν_{ring})		316[(M-NO ₂) ⁺ ,1]	1603.19(ν_{ring})
	316[(M-NO ₂) ⁺ ,5]	3082.87(ν_{Ar-H})		240[(M-NO ₂ C ₆ H ₄) ⁺ ,7]	3097.96(ν_{Ar-H})
	240[(M-NO ₂ C ₆ H ₄) ⁺ ,8]	1634.24($\nu_{C=N}$)		213[(M-NO ₂ C ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,18]	1623.50($\nu_{C=N}$)
	213[(M-NO ₂ C ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,7]	1133.79(ν_{C-F})		69[CF ₃ ⁺ ,29]	1154.04(ν_{C-F})
	69[CF ₃ ⁺ ,3]				
3c	362[M ⁺ ,100]	1735.29($\nu_{C=O}$)	3f	333[M ⁺ ,100]	1733.39($\nu_{C=O}$)
	334[(M-CO) ⁺ ,22]	1599.49(ν_{ring})		305[(M-CO) ⁺ ,13]	1601.23(ν_{ring})
	316[(M-NO ₂) ⁺ ,6]	3086.64(ν_{Ar-H})		316[(M-OH) ⁺ ,3]	3101.12(ν_{Ar-H})
	240[(M-NO ₂ C ₆ H ₄) ⁺ ,11]	1630.15($\nu_{C=N}$)		240[(M-OHC ₆ H ₄) ⁺ ,6]	1621.23($\nu_{C=N}$)
	213[(M-NO ₂ C ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,9]	1141.52(ν_{C-F})		213[(M-OHC ₆ H ₄ CHN) ⁺ ,4]	1132.78(ν_{C-F})
	69[CF ₃ ⁺ ,6]			69[CF ₃ ⁺ ,14]	

2.4 合成产物的紫外光谱研究

我们对所得产物 3a~3f 进行了紫外吸收光谱测定,数据见表 5.

表 5 产物 3a~3f 的紫外吸收光谱数据

Table 5 UV data of compounds 3a~3f in chloroform

Compd.	Band B	λ_1 (nm)	Band R	λ_2 (nm)	Compd.	Band B	λ_1 (nm)	Band R	λ_2 (nm)
1		240		346	3d		244		358
3a		274		352	3e		241		348
3b		263		364	3f		252		368
3c		251		350					

含 CF₃ 基香豆素类衍生物,由于其强烈的分子内电荷转移特征,使 3-4 位处的电荷密度有所下降,其 UV 的 λ_{max} 产生红移. 新合成的香豆素类衍生物 3a~3f 既在 4 位引入

了 CF_3 基, 又在 7 位引入芳香亚胺基, 使整个分子形成明显的电子供体-受体模式, 使化合物的紫外吸 B 带产生更明显的红移, 红移的程度反映了电子供体即芳香亚胺基供电子性能上的差异。

参考文献:

- [1] Issa Yavari, Rahim Hekmat-Shoar, Afsanch Zonouzi. A new and efficient route to 4-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt[J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 2 391-2 392.
- [2] Xu Song(徐嵩), Xu Shi-ping(徐世平), Li Lan-min(李兰敏). Synthesis of 4-, 6-or 7- substituted phenylimino-methylenecoumarins and their anticancer activities(4-, 6-或 7-位取代苯基亚胺次甲基香豆素的合成及其抗癌活性)[J]. *Acta Phar Sini(药学学报)*, 2000, 35: 113-116.
- [3] Wang Xue-mei(王雪梅), Cheng Zhu-sheng(程铸生). The study of 4-triflutomethylcoumarins laser dye(含氟香豆素型激光染料的研究)[J]. *Journal of East China Institute of Chemical Technology(华东化工学院学报)*, 1991, 17(5): 536-539.
- [4] Ji Xiao-shen(季小慎), Yan Jiu-feng(严久凤). The study on NMR of derivatives of coumarins (7-氧代-3-苯基香豆素的研究) [J]. *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 1997, 14(2): 185-188.
- [5] Qin nan(祁楠), Chen xing(陈兴). Condensation of aromatic amines with benzaldehydes and determination of SHG effect of the products(芳醛与芳胺的缩合反应及产物的倍频效应) [J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 1997, 14(1): 21-24.
- [6] Manraom R, Sethir K, Sharmar C. Antifungal activity of 2-hydroxy-1-naphthalaniline and its N-phenyl derivatives[J]. *J Indian Chem Soc*, 1996, 73: 695-698.
- [7] Tang Xiao-hua(唐晓华), Shi Zhi-jian(施志坚), Ni Hua-wen(倪华文). Synthesis and structure elucidation of perfluoromethylcoumarins (含全氟烷基香豆素的合成及结构表征)[J]. *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 2004, 21(4): 485-491.
- [8] Shi Zhi-jian(施志坚), Tang Xiao-hua(唐晓华), Ni Hua-wen(倪华文). Synthesis and characterization of two kinds of perfluoromethylcoumarins(两类含全氟烷基香豆素的合成和结构表征)[J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2005, 33(10): 1 452-1 454.

Synthesis and Structure Elucidation of Perfluoromethylcoumarin Derivatives

SHI Zhi-jian^{1,2*}, LIANG Chao¹, CAO Wei-guo^{1,2}, LIU Wei-xia¹

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Perfluoroalkyl-containing coumarin derivatives are well-known for their unique physical and chemical properties and wide applications. In this study, a series of coumarinyl-imine compounds were synthesized from perfluoromethylcoumarins. The reactant and the products were characterized by IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR and UV. The photo-physical behaviors of these compounds were also investigated.

Key words: spectra analysis, perfluoromethylcoumarins, coumarin derivative

* Corresponding author; Shi Zhi-jian, Tel:021-66132404, E-mail:shzhjian@shu.edu.cn.