

三氟乙酸和三氟化硼乙醚在硫杂卟啉合成中的应用

朱岩, 朱义州, 张经明, 郑健禹

(南开大学元素有机化学研究所, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要 利用三氟乙酸和三氟化硼乙醚在醇羟基与吡咯反应中的催化活性差异, 使非对称取代噻吩双醇中的羟基选择性地与吡咯反应, 得到单吡咯或双吡咯中间体. 这些中间体经进一步的环化反应, 得到一系列 21,23-二硫杂卟啉衍生物, 并通过核磁共振氢谱、质谱、紫外-可见光谱和荧光光谱对其结构进行了表征.

关键词 硫杂卟啉; 三氟乙酸; 三氟化硼乙醚; 催化

中图分类号 O621

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1760-05

卟啉化合物广泛存在于生物体内, 是光合作用和细胞呼吸链反应中心的重要组成部分, 并已在催化、新材料、生物医学及配位化学等领域中得到应用^[1~3]. 将卟啉大环中心的一个或多个氮原子用其它杂原子或碳原子取代, 可得到核修饰卟啉^[4,5]. 杂原子的引入直接改变了卟啉共轭环的电子结构, 从而使得核修饰卟啉化合物在光动力学治疗、催化、非线性光学和稳定金属非常见的氧化态等方面表现出优异性质, 并越来越多地受到科学家们的关注^[6~9]. 本文利用三氟乙酸和三氟化硼乙醚在醇羟基与吡咯反应中的催化活性差异, 使非对称取代噻吩双醇中的羟基选择性地与吡咯反应, 得到单吡咯或双吡咯中间体 **16** ~ **23**, 并经进一步环化反应, 得到一系列含有单个或两个取代苯基的双硫杂卟啉化合物 **1** ~ **6**、三苯基二硫杂卟啉(**7**)和 5,15-二苯基二硫杂卟啉(**8**) (Scheme 1). 这是制备不同取代硫杂卟啉衍生物的一种实用、有效的合成方法, 并对其它核修饰卟啉衍生物的合成具有重要的参考价值.



Scheme 1 Structures of dithiaporphyrins 1—8

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker AC 300 (300 MHz) 和 Varian 400 MHz 核磁共振仪; Cary Eclipse 型荧光光谱仪; Varian Cary 300 Conc 紫外-可见光谱仪; Thermo Finnigan LCQ Advantage 质谱仪; IonSpec 7.0T 高分辨质谱仪; Bruker-FTIR-Equinox 55 型傅里叶红外光谱仪.

吡咯、苯甲醛和二氯甲烷使用前均经蒸馏处理, 其它试剂均为分析纯.

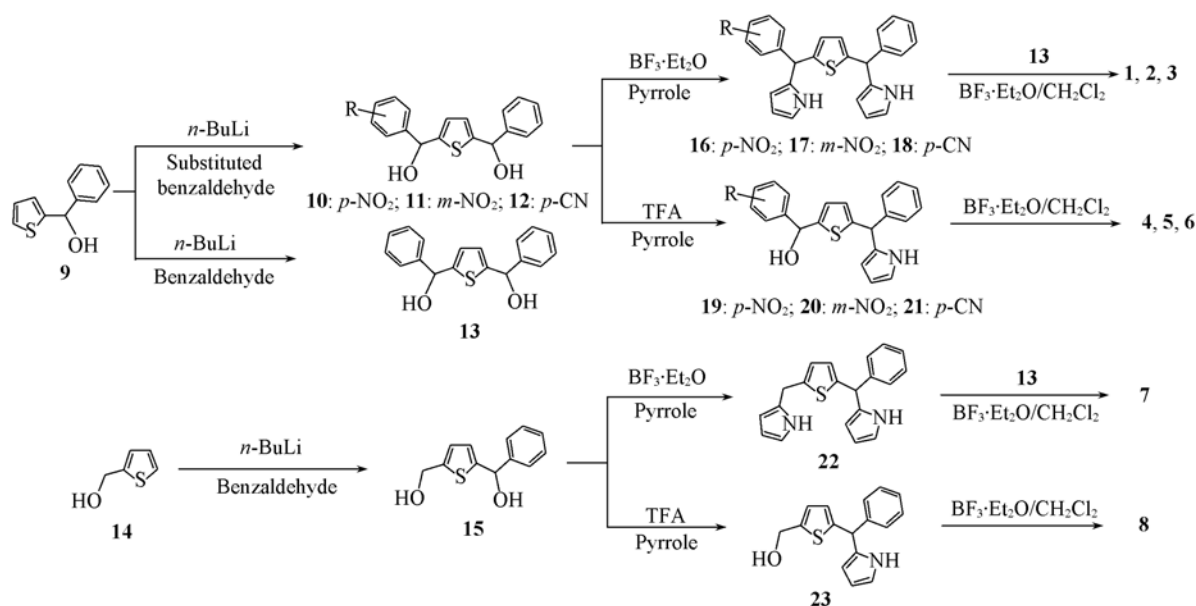
1.2 实验过程

合成路线如 Scheme 2 所示.

收稿日期: 2008-02-21.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB932900)、国家自然科学基金(批准号: 20572048, 20421202)、天津市科技计划项目基金(批准号: 07QPTJC29700)和南开大学亚洲研究中心项目基金(批准号: AS0528)资助.

联系人简介: 郑健禹, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事金属有机和超分子化学研究. E-mail: jyzheng@nankai.edu.cn



Scheme 2 Synthetic routes of dithiaporphyrins 1—8

1.2.1 化合物 9~15 的合成 按照文献[10]方法制备并通过核磁共振氢谱和质谱鉴定.

1.2.2 双吡咯中间体 16~18 和 22 的合成 以化合物 16 为例, 在 100 mL 反应瓶中加入 0.475 g 双醇原料 10(1.22 mmol) 和 2.04 g 新蒸吡咯(30.5 mmol), 用氮气置换 5 次; 加入 0.370 g 质量分数为 47% 的三氟化硼乙醚溶液(1.22 mmol), 于室温搅拌 30 min 后, 用 50 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠水溶液终止反应. 反应液用 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 用饱和食盐水洗涤, 无水碳酸钾干燥, 真空蒸除溶剂. 残余物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:8$]得到浅黄色粘稠状液体 0.371 g, 产率为 69%. ESI-MS, m/z : 440.05 ($M+H$)⁺.

用同样方法制得化合物 17[产率 71%, ESI-MS, m/z 440.01 ($M+H$)⁺], 化合物 18[产率 65%, ESI-MS, m/z 420.11 ($M+H$)⁺] 和化合物 22[产率 88%, ESI-MS, m/z 319.17 ($M+H$)⁺].

1.2.3 单吡咯中间体 19~21 和 23 的合成 以化合物 19 为例, 在 100 mL 反应瓶中加入 0.523 g 双醇原料 10(1.53 mmol) 和 2.57 g 新蒸吡咯(38.3 mmol), 用氮气置换 5 次; 加入 0.175 g 三氟乙酸(1.53 mmol), 于室温搅拌 60 min 后, 加入 50 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠水溶液终止反应. 反应液用 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相, 用饱和食盐水洗涤, 无水碳酸钾干燥, 真空蒸除溶剂. 残余物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:4$]得到 0.430 g 浅黄色粘稠状液体, 产率 72%, ESI-MS, m/z : 391.35 ($M+H$)⁺.

用同样方法制得化合物 20[产率 61%, ESI-MS, m/z : 391.20 ($M+H$)⁺], 化合物 21[产率 67%, ESI-MS, m/z : 371.29 ($M+H$)⁺] 和化合物 23[产率 71%, ESI-MS, m/z : 270.29 ($M+H$)⁺].

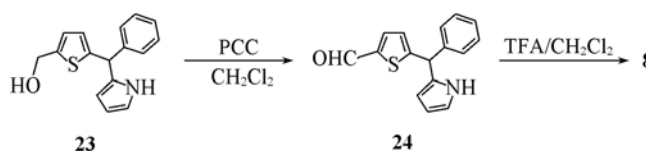
1.2.4 单取代苯基二硫杂卟啉 1~3 和三苯基二硫杂卟啉 7 的合成 以化合物 1 为例, 在 250 mL 反应瓶中, 加入 116 mg 双吡咯原料 16 (0.26 mmol)、85 mg 双醇中间体 13 (0.26 mmol) 和 50 mL 干燥的二氯甲烷, 于搅拌下鼓入氮气, 20 min 后加入 59 mg 三氟乙酸(0.52 mmol). 反应 1 h 后, 加入 118 mg DDQ(二氯二氧基苯醌, 0.52 mmol), 继续搅拌 2 h 后, 加入 1 mL 三乙胺终止反应. 真空蒸除溶剂, 残余物经硅胶柱层析(二氯甲烷)分离, 用二氯甲烷/甲醇重结晶, 得 25 mg 化合物 1, 产率为 14%, ESI-MS, m/z : 694.21 ($M+H$)⁺; HR-MS, ($M+H$)⁺ 计算值为 694.1617, 实测值为 694.1613; IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3074, 3023, 2951, 1588, 1508, 1340, 794, 750, 691.

用同样方法制得化合物 2[产率 14%, ESI-MS, m/z : 693.69 ($M+H$)⁺; HR-MS, ($M+H$)⁺ 计算值为 694.1617, 实测值为 694.1616; IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3060, 2958, 1595, 1522, 1347, 794, 699], 化合物 3[产率 41%, ESI-MS, m/z : 693.69 ($M+H$)⁺; HR-MS, ($M+H$)⁺ 计算值为 694.1617, 实测值为 694.1616. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3053, 2222, 1602, 801, 750, 699] 和化合物 7[产率 23%, ESI-MS,

m/z : 573.42 ($M + H$)⁺; HR-MS, ($M + H$)⁺ 计算值为 573.1454, 实测值为 573.1451. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053, 2936, 1632, 1442, 786, 750, 699].

1.2.5 双取代苯基二硫杂卟啉 **4**~**6** 和二苯基二硫杂卟啉 **8** 的合成 以化合物 **4** 为例, 在 500 mL 反应瓶中, 加入 430 mg 原料 **19** (1.10 mmol) 和 100 mL 干燥的二氯甲烷, 于搅拌下鼓入氮气, 20 min 后加入 250 mg 三氟乙酸 (2.20 mmol). 反应 1 h 后, 加入 500 mg DDQ (2.20 mmol), 继续搅拌 2 h 后, 加入 1 mL 三乙胺终止反应. 真空蒸除溶剂, 残余物经硅胶柱层析 (二氯甲烷) 分离, 用二氯甲烷/甲醇重结晶, 得 60 mg 化合物 **4**, 产率为 15%, ESI-MS, m/z : 739.42 ($M + H$)⁺; HR-MS, ($M + H$)⁺ 计算值为 739.1468, 实测值为 739.1473. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3068, 2945, 1593, 1511, 1343, 798, 753, 691.

用同样方法制得化合物 **5** [产率 15%, ESI-MS, m/z : 739.06 ($M + H$)⁺; HR-MS, ($M + H$)⁺ 计算值为 739.1468, 实测值为 739.1465. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3082, 2929, 1602, 1530, 1340, 794, 699]、化合物 **6** [产率 15%, ESI-MS, m/z : 699.24 ($M + H$)⁺; HR-MS, ($M + H$)⁺ 计算值为 699.1672, 实测值为 699.1663. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3074, 2914, 2222, 1602, 808, 750, 699] 和化合物 **8** [产率 2%, 当采用 Scheme 3 中的改进方法时, 产率为 13%, ESI-MS, m/z : 497.28 ($M + H$)⁺; HR-MS, ($M + H$)⁺ 计算值为 497.1141, 实测值为 497.1137. IR (KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3043, 2938, 1628, 1442, 795, 750, 699].



Scheme 3 Improvement of synthesis of compound **8**

1.2.6 化合物 **24** 的合成 在 250 mL 反应瓶中加入 660 mg PCC (3.1 mmol) 和 50 mL 干燥的二氯甲烷, 搅拌 20 min 后, 快速加入溶有 405 mg (1.5 mmol) 原料 **23** 的 20 mL 干燥的二氯甲烷溶液, 继续搅拌 25 min 后, 将反应液直接倾倒入硅胶柱中, 用二氯甲烷淋洗得 169 mg 化合物 **24**, 产率 62%, ESI-MS, m/z : 268.33 ($M + H$)⁺.

2 结果与讨论

2.1 硫卟啉 **1**~**8** 和中间体 **16**~**24** 的核磁共振波谱分析

化合物的核磁共振氢谱数据列于表 1. 双吡咯中间体 **16**~**18** 在 δ 8.0 附近表现出 2 个宽峰, 这是 2 个吡咯 NH 的特征峰. 化合物 **22** 中的 2 个 NH 重叠在一起而显示为一个宽峰. 单吡咯中间体 **19**~**21** 和 **23** 同时存在着 δ 8.0 和 2.5 附近的 2 个宽峰, 它们分别是吡咯 NH 和 OH 的特征峰. 卟啉化合物 **1**~**8** 的 β -H 在 δ 8.0~10 之间, 其中属于噻吩环的 β -H 出现在更低场, 而属于吡咯环的 β -H 会出现在更高场. 化合物 **7** 在 δ 10.79 处出现单峰, 这是卟啉 *meso*-H 的特征峰. 同样, 化合物 **8** 在 δ 10.79 处的单峰证明了存在两个等同的 *meso*-H.

Table 1 ¹H NMR data of compounds **1**~**8** and **16**~**24**

Compd.	¹ H NMR (CDCl ₃), δ
1	9.73—9.74 (m, 3H, β -H), 9.56—9.58 (d, 1H, β -H), 8.67—8.74 (m, 5H, β -H and NO ₂ PhH), 8.58—8.59 (d, 1H, NO ₂ PhH), 8.40—8.42 (d, 2H, NO ₂ PhH), 8.24—8.25 (m, 6H, PhH), 7.82—7.84 (m, 9H, PhH)
2	9.71—9.73 (d, 3H, β -H), 9.55—9.57 (d, 1H, β -H), 8.70—8.73 (t, 3H, β -H), 8.57—8.59 (d, 1H, β -H), 8.35—8.37 (d, 2H, CNPhH), 8.23—8.24 (m, 6H, PhH), 8.10—8.13 (d, 2H, CNPhH), 7.81—7.89 (m, 9H, PhH)
3	9.72—9.74 (m, 3H, β -H), 9.56—9.57 (d, 1H, β -H), 9.12 (s, 1H, β -H), 8.73—8.74 (d, 1H, β -H), 8.68—8.70 (m, 3H, NO ₂ PhH), 8.57—8.59 (m, 2H, β -H), 8.24—8.25 (m, 6H, PhH), 7.99—8.03 (t, 1H, NO ₂ PhH), 7.82—7.84 (m, 9H, PhH)
4	9.74—9.75 (d, 2H, β -H), 9.58—9.59 (d, 2H, β -H), 8.69—8.73 (m, 6H, β -H, NO ₂ PhH), 8.59—8.60 (d, 2H, β -H), 8.41—8.43 (d, 4H, NO ₂ PhH), 8.23—8.25 (m, 4H, PhH), 7.82—7.84 (m, 6H, PhH)
5	9.75—9.76 (d, 2H, β -H), 9.58—9.60 (d, 2H, β -H), 9.11 (s, 2H, β -H), 8.69—8.75 (m, 4H, β -H, NO ₂ PhH), 8.57—8.60 (m, 4H, NO ₂ PhH), 8.24—8.25 (m, 4H, PhH), 8.01—8.05 (t, 2H, NO ₂ PhH), 7.83—7.94 (m, 6H, PhH)
6	9.74—9.75 (d, 2H, β -H), 9.58—9.59 (d, 2H, β -H), 8.72—8.74 (d, 2H, β -H), 8.59—8.60 (d, 2H, β -H), 8.36—8.38 (d, 4H, CNPhH), 8.23—8.25 (m, 4H, PhH), 8.13—7.15 (d, 2H, CNPhH), 7.83—7.84 (m, 6H, PhH)
7	10.79 (s, 1H, <i>meso</i> -H), 10.04 (d, 1H, β -H), 9.83 (d, 1H, β -H), 9.73 (dd, 2H, β -H), 9.10 (d, 1H, β -H), 8.81 (d, 1H, β -H), 8.70—8.73 (m, 2H, β -H), 8.23—8.29 (m, 6H, PhH), 7.80—7.87 (m, 9H, PhH)
8	10.79 (s, 2H, <i>meso</i> -H), 10.01—10.02 (d, 2H, β -H), 9.81—9.82 (d, 2H, β -H), 9.06—9.08 (d, 2H, β -H), 8.76—8.78 (d,

Continued

Compl.	$^1\text{H NMR (CDCl}_3), \delta$
	2H, β -H), 8.21—8.24(d, 4H, PhH), 7.76—7.82(m, 6H, PhH)
16	8.17(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 8.15(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.97(br, 1H, NH), 7.88(br, 1H, NH), 7.41(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.38(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.22—7.34(m, 5H, PhH), 6.74(s, 1H, PyrroleH), 6.69(s, 1H, PyrroleH), 6.61—6.66(q, 2H, ThiopheneH), 6.13—6.17(m, 2H, PyrroleH), 5.93(s, 1H, PyrroleH), 5.86(s, 1H, PyrroleH), 5.66(s, 1H, CH), 5.57(s, 1H, CH)
17	8.10—8.13(m, 2H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.98(br, 1H, NH), 7.89(br, 1H, NH), 7.56—7.59(m, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.45—7.51(m, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.23—7.35(m, 5H, PhH), 6.74(s, 1H, PyrroleH), 6.70(s, 1H, PyrroleH), 6.62—6.66(q, 2H, ThiopheneH), 6.15—6.16(m, 2H, PyrroleH), 5.93(s, 1H, PyrroleH), 5.86(s, 1H, PyrroleH), 5.67(s, 1H, CH), 5.58(s, 1H, CH)
18	7.95(br, 1H, NH), 7.88(br, 1H, NH), 7.59—7.61(d, 2H, <i>p</i> -CNPhH), 7.23—7.35(m, 7H, PhH), 6.73(m, 1H, PyrroleH), 6.70(m, 1H, PyrroleH), 6.59—6.65(q, 2H, ThiopheneH), 6.14—6.16(m, 2H, PyrroleH), 5.92(m, 1H, PyrroleH), 5.85(m, 1H, PyrroleH), 5.61(s, 1H, CH), 5.57(s, 1H, CH)
19	8.21(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 8.18(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.89(br, 1H, NH), 7.61(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.58(s, 1H, <i>p</i> -NO ₂ PhH), 7.21—7.33(m, 5H, PhH), 6.75—6.76(d, 1H, ThiopheneH), 6.67—6.69(q, 1H, PyrroleH), 6.65—6.66(d, 1H, ThiopheneH), 6.12—6.15(q, 1H, PyrroleH), 6.05(s, 1H, PyrroleH), 5.91(s, 1H, PyrroleH), 5.57(s, 1H, CH), 2.55(br, 1H, OH)
20	8.30(s, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 8.13(m, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.89(br, 1H, NH), 7.76—7.79(d, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.50—7.55(m, 1H, <i>m</i> -NO ₂ PhH), 7.22—7.34(m, 5H, PhH), 6.76—6.77(d, 1H, ThiopheneH), 6.68—6.69(d, 1H, PyrroleH), 6.65—6.66(d, 1H, ThiopheneH), 6.13—6.15(q, 1H, PyrroleH), 6.06(s, 1H, PyrroleH), 5.92(s, 1H, PyrroleH), 5.58(s, 1H, CH), 2.53(br, 1H, OH)
21	7.88(br, 1H, NH), 7.64—7.66(d, 2H, <i>p</i> -CNPhH), 7.54—7.56(d, 2H, <i>p</i> -CNPhH), 7.22—7.34(m, 5H, PhH), 6.73—6.74(d, 1H, ThiopheneH), 6.70—6.71(d, 1H, PyrroleH), 6.64—6.65(d, 1H, ThiopheneH), 6.13—6.15(q, 1H, PyrroleH), 6.01—6.02(d, 1H, PyrroleH), 5.92(s, 1H, PyrroleH), 5.58(s, 1H, CH), 2.45—2.46(d, 1H, OH)
22	7.89(br, 2H, NH), 7.23—7.33(m, 5H, PhH), 6.61—6.69(m, 4H, PyrroleH and ThiopheneH), 6.11—6.16(m, 2H, PyrroleH), 6.01(s, 1H, PyrroleH), 5.93(s, 1H, PyrroleH), 5.56(s, 1H, CH), 4.07(s, 2H, CH ₂)
23	8.00(br, 1H, NH), 7.17—7.29(m, 5H, PhH), 6.73—6.74(d, 1H, ThiopheneH), 6.59—6.61(m, 2H, ThiopheneH, PyrroleH), 6.08—6.11(q, 1H, PyrroleH), 5.89(s, 1H, PyrroleH), 5.54(s, 1H, CH), 4.56(s, 2H, CH ₂), 2.35(s, 1H, OH)
24	9.82(s, 1H, CHO), 7.93(s, 1H, NH), 7.62—7.63(d, 1H, PyrroleH), 7.24—7.35(m, 5H, PhH), 6.94—6.95(m, 1H, PyrroleH), 6.72—6.74(m, 1H, PyrroleH), 6.16—6.18(q, 1H, ThiopheneH), 5.97—5.98(d, 1H, ThiopheneH), 5.69(s, 1H, CH)

2.2 硫杂卟啉的紫外-可见吸收和荧光发射光谱

硫杂卟啉化合物的紫外-可见吸收和荧光发射光谱数据列于表2。可以看出, 硫杂卟啉化合物表现出和普通卟啉类似的吸收谱特征。对于 *meso* 位全芳香取代的化合物 **1**~**6**, 其 Soret 带在 436 nm 左右, Q 带的 4 个峰分布于 500~700 nm 之间。苯环上取代基对硫杂卟啉分子的吸收峰位置影响很小, 但对其摩尔吸光系数有影响。而当 *meso* 位减少一个芳香取代基时, 分子吸收峰位置将整体蓝移 6~7 nm。

Table 2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra data of compounds **1**—**8**

(all in dichloromethane)

Compl.	Soret band, λ_{\max}/nm	Absorption Q-bands, λ_{\max}/nm [$10^3 \varepsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]				Fluorescence, λ_{\max}/nm	Φ_f
	[$10^3 \varepsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]	IV	III	II	I	($\lambda_{\text{ex}} = 435 \text{ nm}$)	
1	436(237.4)	515(26.9)	547(8.4)	635(2.4)	693(5.4)	709	0.012
2	436(255.3)	514(28.9)	547(6.9)	632(2.2)	694(4.7)	705	0.010
3	435(248.1)	514(26.6)	546(7.2)	632(2.0)	695(4.8)	706	0.011
4	438(198.4)	515(26.2)	550(9.1)	633(1.9)	696(4.3)	708	0.010
5	436(230.1)	513(26.6)	547(6.2)	632(1.9)	691(3.9)	709	0.011
6	436(363.4)	513(18.8)	547(5.5)	631(2.0)	693(3.8)	707	0.010
7	429(262.6)	507(32.2)	539(5.4)	625(2.5)	687(4.1)	696	0.008
8	423(213.4)	502(26.1)	531(6.0)	618(1.8)	681(1.9)	684	0.007

硫杂卟啉化合物的荧光发射光谱与普通卟啉有着明显区别。其发射峰位置明显红移到 700 nm 附近, 且仅出现一个宽的单峰, 与吸收谱的变化规律相似。苯环上取代基对荧光发射峰位置没有明显影响, 而当 *meso* 位取代基减少时, 发射峰将蓝移 9~21 nm。同时, 硫杂卟啉化合物荧光量子产率急剧下降至 0.01 左右, 这也导致这类化合物的荧光无法用肉眼观察到。

2.3 三氟乙酸的选择性催化反应

三氟乙酸和三氟化硼乙醚是卟啉化合物及其吡咯中间体合成中最常用的两种催化剂, 它们分别属于质子酸和 Lewis 酸, 其催化活性有着较大差别. 实验中发现, 当噻吩双醇化合物 **10** ~ **12** 的两个芳基中一个带有硝基和氰基等致钝基团时, 该化合物中两个羟基的反应活性会有明显差别. 这种差别会在酸催化其与吡咯反应时体现出来: 当使用三氟乙酸为催化剂时, 噻吩双醇化合物 **10** ~ **12** 中苯基一侧的羟基会优先反应, 从而得到含单个吡咯的化合物 **19** ~ **21**, 该类化合物在二氯甲烷溶剂中发生自环化反应, 进而得到 5,15-位含有相同芳基取代的双硫杂卟啉 **4** ~ **6**, 而此前需要通过 7 步反应, 才能得到化合物 **6**^[9]; 当选用催化活性更强的三氟化硼乙醚为催化剂时, 化合物 **10** ~ **12** 中两个羟基的活性差别会被削弱, 进而得到含有两个吡咯的化合物 **16** ~ **18**, 该类化合物进一步与化合物 **13** 发生环合反应, 则得到只含有单个取代苯基的双硫杂卟啉 **1** ~ **3**.

研究过程中, 还尝试合成了具有对称双 *meso* 空位的二硫杂卟啉. 在此之前, 这类化合物的合成及分离一直是一个难题. 利用上述合成方法, 使用三氟乙酸作为催化剂, 可以由中间体 **15** 合成非对称的单吡咯中间体 **23**, 进一步经自环化反应, 以 2% 的收率得到 5,15-二苯基双硫杂卟啉 **8**. 如果将化合物 **23** 中活性较弱的羟基先氧化成醛基后, 则双硫杂卟啉 **8** 的收率将会由提高到 13%.

参 考 文 献

- [1] YANG Wei-Jun(阳卫军), GUO Can-Cheng(郭灿城), MAO Yan-Li(毛彦利), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(9): 1695—1698
- [2] SHENTU Bao-Qing(申屠宝卿), WENG Zhi-Xue(翁志学), PAN Zu-Ren(潘祖仁), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 162—165
- [3] KANG Jing-Wan(康敬万), WU Hai-Xia(吴海霞), LU Xiao-Quan(卢小泉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **6**(6): 997—1001
- [4] Ulman A., Manassen J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1975, **97**: 6540—6544
- [5] Gupta I., Ravikanth M. . Coord. Chem. Rev. [J], 2006, **250**: 468—518
- [6] Latos-Grazynski L., Lisowski J., Olmsted M. M., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 1989, **28**: 1183—1188
- [7] Pandian R. P., Chandrashekar T. K. . Inorg. Chem. [J], 1994, **33**: 3317—3324
- [8] Youngjae Y., Gibson S. L., Detty M. R. . Bioorg. Med. Chem. [J], 2005, **13**: 5968—5980
- [9] Zhu Y., Zhu Y. Z., Song H. B., *et al.*. Tetrahedron Lett. [J], 2007, **48**: 5687—5691
- [10] Punidha S., Agarwal N., Ravikanth M. . Eur. J. Org. Chem. [J], 2005: 2500—2517

Application of TFA and $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in the Synthesis of Dithiaporphyrins

ZHU Yan, ZHU Yi-Zhou, ZHANG Jing-Ming, ZHENG Jian-Yu*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Core-modified porphyrins, in which one or more internal nitrogen atoms are replaced with other heteroatoms or carbon, have shown some novel properties such as stabilizing unusual metal oxidation states, catalysis, and photodynamic therapy (PDT), and nonlinear optical properties. To systematically exploit the distinctive properties of core-modified porphyrins requires the ability to locate not only the heteroatom in the core of the porphyrin but also arrange substituents about the porphyrin perimeter. In this article, an effective process to synthesize dithiaporphyrin derivatives was achieved. The key intermediates with one or two pyrrole groups could be selectively synthesized by treating unsymmetrical thiophene with TFA or $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, respectively. The structures of these dithiaporphyrins were characterized by ^1H NMR spectra, ESI-MS, HR-MS, IR, UV-Vis spectra and fluorescence spectra.

Keywords Dithiaporphyrin; TFA; $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; Catalysis

(Ed.: H, J, Z)