



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110016061 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201910284682.6

C07C 249/02 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.10

审查员 解肖鹏

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110016061 A

(43) 申请公布日 2019.07.16

(73) 专利权人 上海应用技术大学

地址 201418 上海市奉贤区海泉路100号

(72) 发明人 姚子健 樊晓楠 高永红 邓维

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 吴文滨

(51) Int. Cl.

C07F 17/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 251/24 (2006.01)

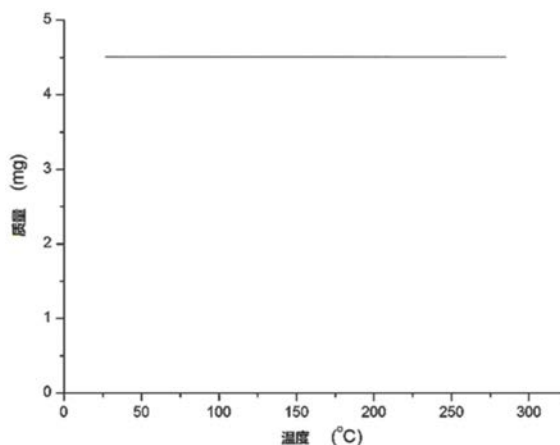
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

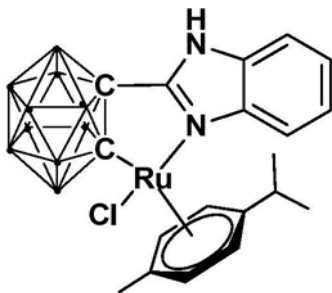
含碳硼烷基苯并咪唑结构的钕配合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及含碳硼烷基苯并咪唑结构的钕配合物及其制备方法与应用,钕配合物的制备方法包括以下步骤:1)将n-BuLi溶液加入至碳硼烷基苯并咪唑溶液中,之后在室温下反应30-60min;2)加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应6-8h;3)加入[(p-cymene)RuCl₂]₂,并在室温下反应3-5h,经后处理即得到钕配合物;钕配合物用于催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物。与现有技术相比,本发明以双核钕化合物[(p-cymene)RuCl₂]₂为原料,将其与n-BuLi、邻位碳硼烷基苯并咪唑反应,得到含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的二价半夹心钕配合物,该钕配合物具有稳定的物理化学性质以及热稳定性,在300℃高温下钕配合物依然稳定,且合成工艺简单绿色,在催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物的反应中表现出优异的活性。



1. 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物,其特征在于,该钌配合物的结构式如下所示:



其中,“•”为硼氢键。

2. 如权利要求1所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

- 1) 将n-BuLi溶液加入至碳硼烷溶液中,之后在室温下反应30-60min;
- 2) 加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应6-8h;
- 3) 加入[(p-cymene) RuCl₂]₂,并在室温下反应3-5h,经后处理即得到所述的钌配合物。

3. 根据权利要求2所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述的n-BuLi溶液为n-BuLi的正己烷溶液,所述的碳硼烷溶液为邻位碳硼烷的四氢呋喃溶液。

4. 根据权利要求2所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,步骤1)具体为:

- 1-1) 在-80℃至-75℃下,将n-BuLi溶液滴加至碳硼烷溶液中,之后继续搅拌25-35min;
- 1-2) 升温至室温,并继续反应30-60min。

5. 根据权利要求2所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述的后处理过程为:反应结束后静置过滤,减压抽干溶剂后得到粗产物,之后将粗产物进行柱层析分离。

6. 根据权利要求5所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,所述的柱层析分离过程中,洗脱剂为石油醚与四氢呋喃的混合溶剂,并且所述的石油醚与四氢呋喃的体积比为5-10:1。

7. 根据权利要求2所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,其特征在于,所述的n-BuLi、碳硼烷、溴代苯并咪唑及[(p-cymene) RuCl₂]₂的摩尔比为2.2-3.0:1:1:0.5。

8. 如权利要求1所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的应用,其特征在于,所述的钌配合物用于催化伯胺自氧化偶联制备亚胺类化合物。

9. 根据权利要求8所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的应用,其特征在于,所述的伯胺为含芳环的伯胺化合物。

10. 根据权利要求8所述的含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的应用,其特征在于,所述的自氧化偶联过程中,采用空气作为氧化剂。

含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于合成化学技术领域,涉及一种含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的半夹心钌配合物及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 由于亚胺类化合物能参与到一系列的有机反应中如加成反应、环氧化反应和缩合反应等,其已被广泛应用于医药、农药、功能材料、有机中间体和缓解腐蚀等领域。亚胺类化合物可作为中间体,用来制备胺类和醛酮类等不同的重要化合物。因此,亚胺类化合物的合成一直是化学领域研究的重点之一。近年来,为了满足绿色合成的要求,研究人员已经开发出了多种合成亚胺类化合物的方法,相较于其他方法,利用催化剂催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物是关注度较高的一种,因为该方法只需要胺类化合物一种原料参与,原子经济性高,对环境无污染。因此,设计开发基于此反应的高效催化剂一直是人们关注的研究领域。

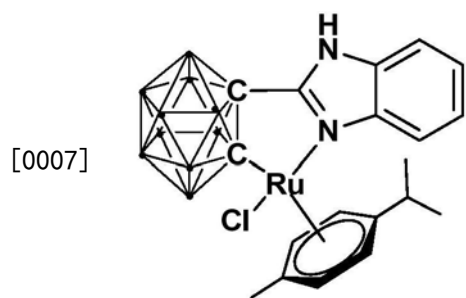
[0003] 公开号为CN108620130A的中国发明专利公开了一种含邻位碳硼烷 $o-C_2B_{10}H_{10}$ 结构的三价铈配合物,可用于催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物。虽然该三价铈配合物对伯胺的催化产率较高,但由于铈配合物价格昂贵,并且合成过程中使用了毒性较大的硒化合物,对环境有较大影响。本发明中所使用的钌原料价格较低,并且该钌配合物在催化伯胺氧化偶联反应时所需的温度比使用铈配合物更低(铈配合物催化反应的温度为80-120℃,而本专利中钌配合物催化反应的温度为60-100℃),反应条件更加温和。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的半夹心钌配合物及其制备方法与应用。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物,该钌配合物的结构式如下所示:



[0008] 其中,“•”为硼氢键。

[0009] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0010] 1) 将 $n-BuLi$ 溶液加入至碳硼烷溶液中,之后在室温下反应30-60min;

[0011] 2) 加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应6-8h;

[0012] 3) 加入 $[(p-cymene)RuCl_2]_2$,并在室温下反应3-5h,经后处理即得到所述的钌配合

物。

[0013] 进一步地,步骤1)中,所述的n-BuLi溶液为n-BuLi(正丁基锂)的正己烷溶液,所述的碳硼烷溶液为邻位碳硼烷(o-C₂B₁₀H₁₂)的四氢呋喃溶液。

[0014] 进一步地,步骤1)具体为:

[0015] 1-1)在-80℃至-75℃下,将n-BuLi溶液滴加至碳硼烷溶液中,之后继续搅拌25-35min;

[0016] 1-2)升温至室温,并继续反应30-60min。

[0017] 进一步地,步骤3)中,所述的后处理过程为:反应结束后静置过滤,减压抽干溶剂后得到粗产物,之后将粗产物进行柱层析分离。

[0018] 进一步地,所述的柱层析分离过程中,洗脱剂为石油醚与四氢呋喃的混合溶剂,并且所述的石油醚与四氢呋喃的体积比为5-10:1。

[0019] 进一步地,所述的n-BuLi、碳硼烷、溴代苯并咪唑及双核化合物[(p-cymene)RuCl₂]₂的摩尔比为(2.2-3.0):1:1:0.5。

[0020] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的应用,所述的钌配合物用于催化伯胺自氧化偶联制备亚胺类化合物。

[0021] 进一步地,所述的伯胺为含芳环的伯胺化合物。

[0022] 进一步地,所述的自氧化偶联过程中,采用空气作为氧化剂。

[0023] 钌配合物的应用方法具体为:按钌配合物与伯胺投料摩尔比1:200-1000,向伯胺中加入含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的半夹心钌配合物的甲苯溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度为60-100℃,反应时间为60-240min,反应结束后浓缩反应液经硅胶柱层析分离,即得到亚胺类化合物。

[0024] 本发明采用简单绿色的制备方法,得到一种含邻位碳硼烷o-C₂B₁₀H₁₀结构的二价钌配合物,该二价钌配合物能高效催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物,可催化底物种类较多,普适性好,对于不同电子效应和空间位阻效应的底物均具有较高的催化活性,催化效率高,且直接利用空气为氧化剂,成本较低且产物易于分离,不会产生大量废渣。此外,催化剂本身稳定性高,对空气和水均不敏感。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下特点:

[0026] 1)以双核钌化合物[(p-cymene)RuCl₂]₂为原料,将其与n-BuLi、邻位碳硼烷基苯并咪唑反应,得到含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的二价半夹心钌配合物,该钌配合物具有稳定的物理化学性质以及热稳定性,在300℃高温下钌配合物依然稳定;

[0027] 2)钌配合物的合成工艺简单绿色,且钌配合物能够在氧化剂空气的作用下,在温和(60-100℃)条件下催化伯胺自氧化偶联合成亚胺类化合物,具有较高的催化活性及收率(84-96%)。

附图说明

[0028] 图1为实施例1中制备得到的钌配合物的热重曲线图。

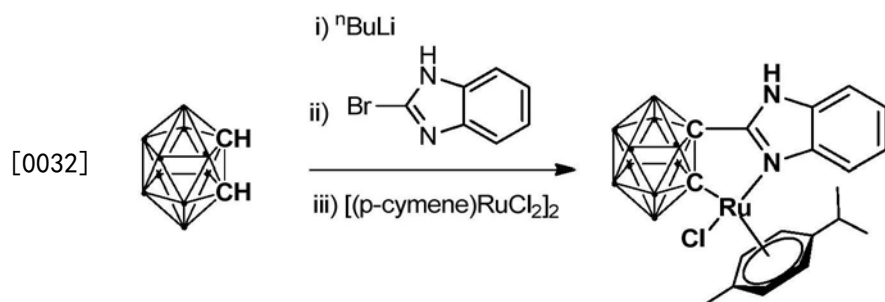
具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案

为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0030] 实施例1:

[0031] 含邻位碳硼烷基苯并咪唑结构的半夹心钌配合物的合成:



[0033] 其中,“•”代表硼氢键B-H。

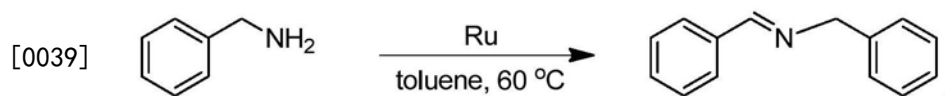
[0034] -78℃下,将n-BuLi (1.6M)的正己烷溶液(1.00mL,1.6mmol)缓慢滴加到含邻位碳硼烷o-C₂B₁₀H₁₀(92.0mg,0.64mmol)的四氢呋喃溶液中,在该温度下搅拌30分钟,缓慢升至室温后继续反应1小时后加入溴代苯并咪唑(126.7mg,0.64mmol),继续在室温下反应6小时。然后将双核钌化合物[(p-cymene)RuCl₂]₂(256.0mg,0.32mmol)加入反应体系另外再反应3小时。反应结束后,静置过滤,减压抽干溶剂,得到的粗产物进行柱层析分离(石油醚/四氢呋喃=6:1)得到橙红色的目标产物钌(II)配合物Ru(254.4mg,产率75%)。

[0035] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 25℃): δ=8.10 (brs, 1H), 7.88 (d, J=7.2Hz, 1H), 7.75 (t, J=7.2Hz, 1H), 7.58 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.40 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.77 (d, J=7.5Hz, 2H), 6.59 (d, J=7.0Hz, 2H), 2.88-2.75 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.36 (d, J=7.2Hz, 6H)。元素分析理论值 C₁₉B₁₀H₂₉ClRuN₂: C 43.05, H 5.51, N 5.28; 实验值: C 42.97, H 5.56, N 5.33。

[0036] 将钌配合物在甲苯溶液中加热回流三小时,反应冷却抽干溶剂,得到的固体进行核磁表征,各核磁信号无变化。此外,称取4.5mg钌配合物进行热重实验,结果显示其在300℃高温下化合物依然稳定(热重曲线如图1所示)。

[0037] 实施例2:

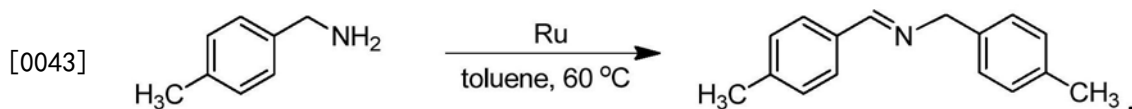
[0038] 钌(II)配合物催化伯胺自氧化偶联反应:



[0040] 采用实施例1制备的钌配合物作为催化剂,催化伯胺自氧化偶联反应:向苄胺(1mmol,107mg)中加入含有邻位碳硼烷o-C₂B₁₀H₁₀结构的二价钌配合物(0.001mmol,1.3mg)的甲苯(toluene)溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度60℃,反应时间为180分钟,结束后浓缩反应液直接经硅胶柱层析分离,干燥至质量不变,得到对应的亚胺类化合物C₁₄H₁₃N(产率87%),¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ=8.32 (s, 1H), 7.72-7.69 (m, 2H), 7.35-7.33 (d, J=1.8Hz, 3H), 7.27-7.26 (d, J=4.4Hz, 4H), 7.20-7.17 (m, 1H), 4.75 (s, 2H), 元素分析: C 86.12、H 6.71、N 7.17(理论); C 86.06、H 6.68、N 7.12(实际)。

[0041] 实施例3:

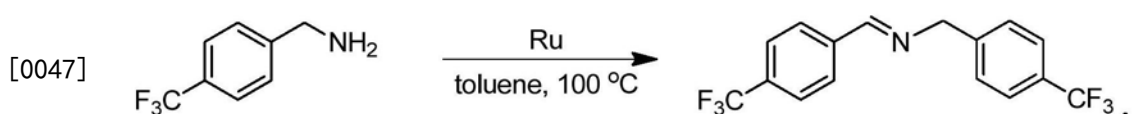
[0042] 钌(II)配合物催化伯胺自氧化偶联反应:



[0044] 采用实施例1制备的钌配合物作为催化剂,催化伯胺自氧化偶联反应:向4-甲基苄胺中(1mmol,137mg)加入含邻位碳硼烷 $o-C_2B_{10}H_{10}$ 结构的二价钌配合物(0.001mmol,1.3mg)的甲苯溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度 $80^{\circ}C$,反应时间为60分钟,结束后浓缩反应液直接经硅胶柱层析分离,干燥至质量不变,得到对应的亚胺类化合物 $C_{16}H_{17}N$ (产率96%), 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): $\delta=8.38$ (s,1H),7.70-7.64(d, $J=6.8$ Hz,2H),7.39-7.36(d, $J=4.0$ Hz,2H),7.30-7.18(m,4H),4.75(s,2H),2.41(s,3H),2.35(s,3H),元素分析:C 86.05、H 7.67、N 6.27(理论);C 86.14、H 7.65、N 6.32(实际)。

[0045] 实施例4:

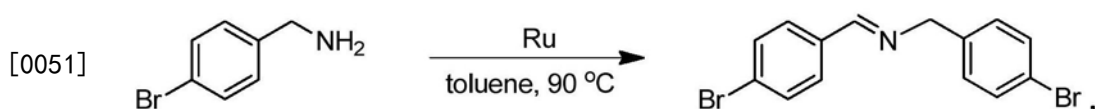
[0046] 钌(II)配合物催化伯胺自氧化偶联反应:



[0048] 采用实施例1制备的钌配合物作为催化剂,催化伯胺自氧化偶联反应:向4-三氟甲基苄胺(1mmol,152mg)中加入含邻位碳硼烷 $o-C_2B_{10}H_{10}$ 结构的二价钌配合物(0.003mmol,3.9mg)的甲苯溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度 $100^{\circ}C$,反应时间为200分钟,结束后浓缩反应液直接经硅胶柱层析分离,干燥至质量不变,得到对应的亚胺类化合物 $C_{16}H_{11}F_6N$ (产率88%), 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): $\delta=8.36$ (s,1H),7.78-7.69(d, $J=7.2$ Hz,2H),7.45-7.41(d, $J=7.0$ Hz,2H),7.36-7.19(m,4H),4.78(s,2H),元素分析:C 58.01、H 3.35、N 4.23(理论);C 58.07、H 3.31、N 4.30(实际)。

[0049] 实施例5:

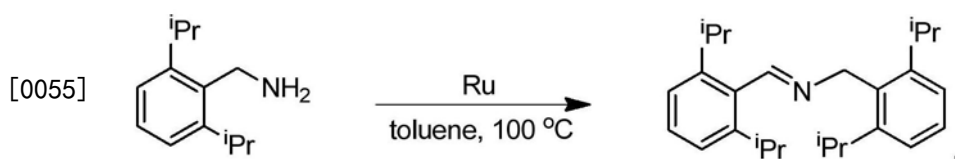
[0050] 钌(II)配合物催化伯胺自氧化偶联反应:



[0052] 采用实施例1制备的钌配合物作为催化剂,催化伯胺自氧化偶联反应:向4-溴苄胺(1mmol,141mg)中加入含邻位碳硼烷 $o-C_2B_{10}H_{10}$ 结构的二价钌配合物(0.001mmol,1.3mg)的甲苯溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度 $90^{\circ}C$,反应时间为160分钟,结束后浓缩反应液直接经硅胶柱层析分离,干燥至质量不变,得到对应的亚胺类化合物 $C_{14}H_{11}Br_2N$ (产率90%), 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): $\delta=8.30$ (s,1H),7.71-7.66(d, $J=7.5$ Hz,2H),7.48-7.42(d, $J=8.0$ Hz,2H),7.30-7.18(m,4H),4.72(s,2H),元素分析:C 47.63、H 3.14、N 3.97(理论);C 47.70、H 3.21、N 3.85(实际)。

[0053] 实施例6:

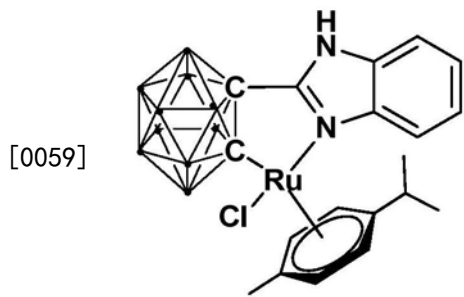
[0054] 钌(II)配合物催化伯胺自氧化偶联反应:



[0056] 采用实施例1制备的钌配合物作为催化剂,催化伯胺自氧化偶联反应:向2,6-二异丙基苯胺(1mmol,191mg)中加入含邻位碳硼烷 σ - $C_2B_{10}H_{10}$ 结构的二价钌配合物(0.005mmol,2.6mg)的甲苯溶液,并通入空气作为氧化剂进行反应,反应温度 $100^{\circ}C$,反应时间为240分钟,结束后浓缩反应液直接经硅胶柱层析分离,干燥至质量不变,得到对应的亚胺类化合物 $C_{26}H_{37}N$ (产率84%), 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): $\delta=8.28$ (s,1H),7.70-7.65(m,2H),7.56-7.41(m,4H),4.78(s,2H),3.59-3.53(m,4H),1.37-1.25(m,24H),元素分析:C 85.89、H 10.26、N 3.85(理论);C 85.80、H 10.22、N 3.77(实际)。

[0057] 实施例7:

[0058] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的结构式如下所示:



[0060] 其中,“•”为硼氢键。

[0061] 该钌配合物的制备方法包括以下步骤:

[0062] 1) 在 $-80^{\circ}C$ 下,将n-BuLi的正己烷溶液加入至邻位碳硼烷的四氢呋喃溶液中,之后继续搅拌35min,升温至室温后再继续反应30min;

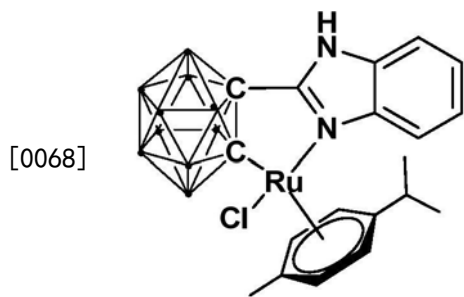
[0063] 2) 加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应8h;

[0064] 3) 加入 $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$,并在室温下反应3h,反应结束后静置过滤,减压抽干溶剂后得到粗产物,之后将粗产物进行柱层析分离,即得到钌配合物。柱层析分离过程中,洗脱剂为石油醚与四氢呋喃的混合溶剂,并且石油醚与四氢呋喃的体积比为10:1。n-BuLi、碳硼烷、溴代苯并咪唑及 $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ 的摩尔比为2.2:1:1:0.5。

[0065] 该钌配合物用于催化伯胺自氧化偶联制备亚胺类化合物。伯胺为含芳环的伯胺化合物。自氧化偶联过程中,采用空气作为氧化剂。

[0066] 实施例8:

[0067] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的结构式如下所示:



[0069] 其中,“•”为硼氢键。

[0070] 该钌配合物的制备方法包括以下步骤:

[0071] 1) 在 $-75^{\circ}C$ 下,将n-BuLi的正己烷溶液加入至邻位碳硼烷的四氢呋喃溶液中,之后继续搅拌25min,升温至室温后再继续反应60min;

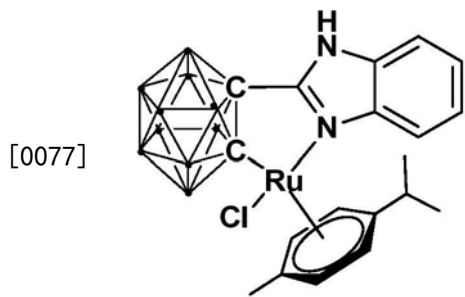
[0072] 2) 加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应6h;

[0073] 3) 加入[(p-cymene) RuCl₂]₂,并在室温下反应5h,反应结束后静置过滤,减压抽干溶剂后得到粗产物,之后将粗产物进行柱层析分离,即得到钌配合物。柱层析分离过程中,洗脱剂为石油醚与四氢呋喃的混合溶剂,并且石油醚与四氢呋喃的体积比为5:1。n-BuLi、碳硼烷、溴代苯并咪唑及[(p-cymene) RuCl₂]₂的摩尔比为3.0:1:1:0.5。

[0074] 该钌配合物用于催化伯胺自氧化偶联制备亚胺类化合物。伯胺为含芳环的伯胺化合物。自氧化偶联过程中,采用空气作为氧化剂。

[0075] 实施例9:

[0076] 含碳硼烷基苯并咪唑结构的钌配合物的结构式如下所示:



[0078] 其中,“•”为硼氢键。

[0079] 该钌配合物的制备方法包括以下步骤:

[0080] 1) 在-77℃下,将n-BuLi的正己烷溶液加入至邻位碳硼烷的四氢呋喃溶液中,之后继续搅拌30min,升温至室温后再继续反应45min;

[0081] 2) 加入溴代苯并咪唑,并在室温下反应7h;

[0082] 3) 加入[(p-cymene) RuCl₂]₂,并在室温下反应4h,反应结束后静置过滤,减压抽干溶剂后得到粗产物,之后将粗产物进行柱层析分离,即得到钌配合物。柱层析分离过程中,洗脱剂为石油醚与四氢呋喃的混合溶剂,并且石油醚与四氢呋喃的体积比为7:1。n-BuLi、碳硼烷、溴代苯并咪唑及[(p-cymene) RuCl₂]₂的摩尔比为2.6:1:1:0.5。

[0083] 该钌配合物用于催化伯胺自氧化偶联制备亚胺类化合物。伯胺为含芳环的伯胺化合物。自氧化偶联过程中,采用空气作为氧化剂。

[0084] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

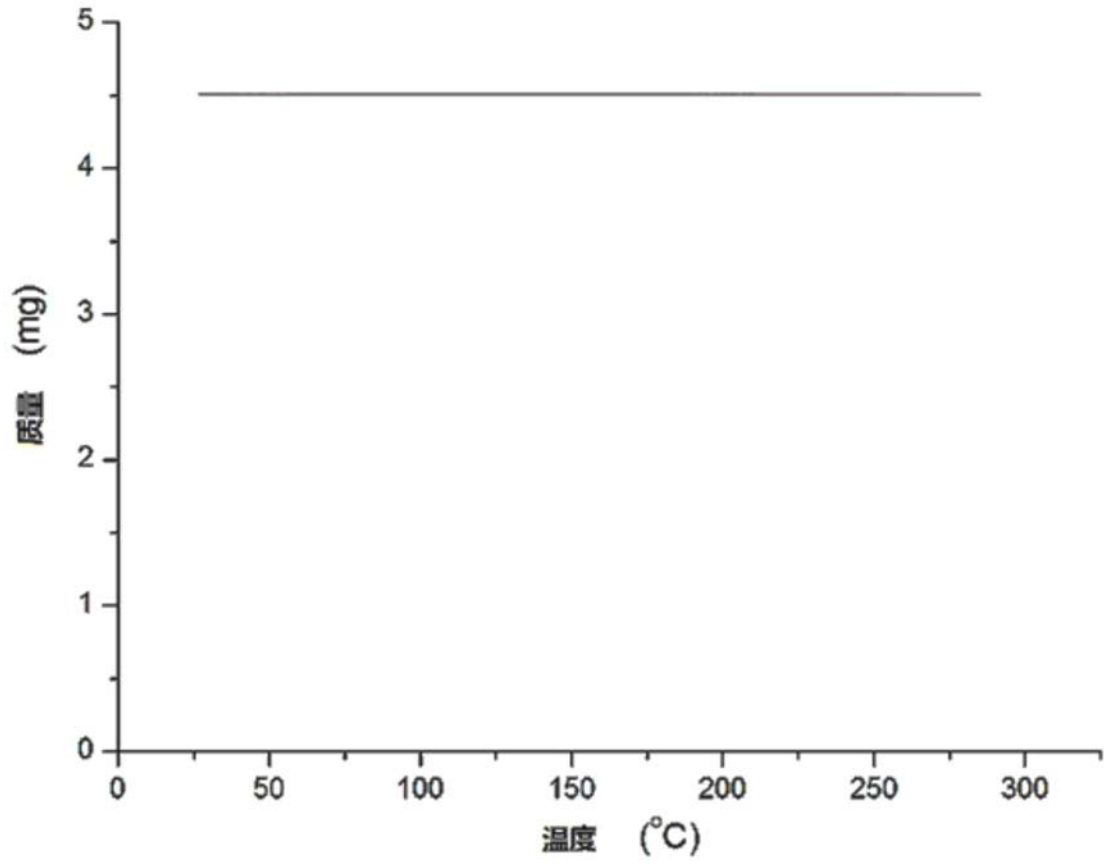


图1