(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107964257 B
(45)授权公告日 2021.07.09

(21)申请号 201610915159.5

(22)申请日 2016.10.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107964257 A

(43)申请公布日 2018.04.27

(73)专利权人 香港理工大学深圳研究院
地址 518000 广东省深圳市南山区高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室

(72)发明人 黄文健 邓杰仁 励晋谦

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所 44237
代理人 黄志云

(51)Int.Cl.
C09B 57/00(2006.01)
C07F 7/10(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
B01J 31/02(2006.01)
C07D 295/192(2006.01)

(56)对比文件
WO 0035924 A1,2000.06.22
Leonhard Birkofer等.“C-Silyl-Derivate von Chinolizinen”.《Chem.Ber.》.1983,第116卷2564-2573.
DAI Weixiang等.“Synthesis of Indeno-Fused Derivatives of Quinolizinium Salts, Imidazo[1,2-α]pyridine,Pyrido[1,2-α]indole,and 4H-Quinolizin-4-one via Benzannulated Enyne-Allenes”.《J.Org.Chem.》.2005,第70卷6647-6652.

审查员 原悦

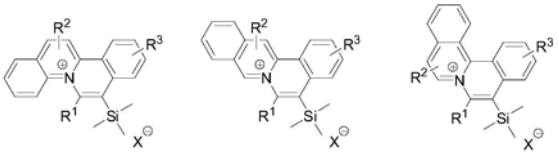
权利要求书4页 说明书15页

(54)发明名称

喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物及其制备方法和应用

(57)摘要

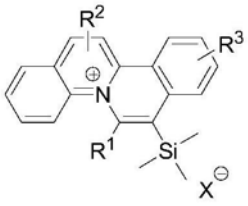
本发明提供了一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物,包括喹啉鎓离子骨架结构、通过碳硅单键与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基,所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的结构通式如下述结构I、II、III所示,



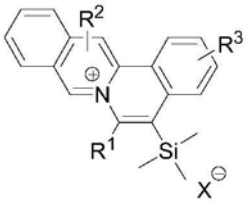
I II III 。

CN 107964257 B

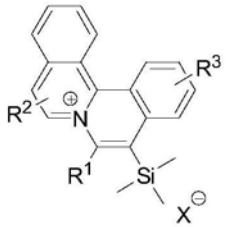
1.一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，其特征在于，包括喹啉鎓离子骨架结构、通过碳硅单键与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的结构通式如下述结构I、II、III所示，



I



II



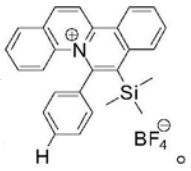
III ，

其中，R^1选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基独立为C1～C10的烃基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基、吡啶基、咪唑基或吲哚基；

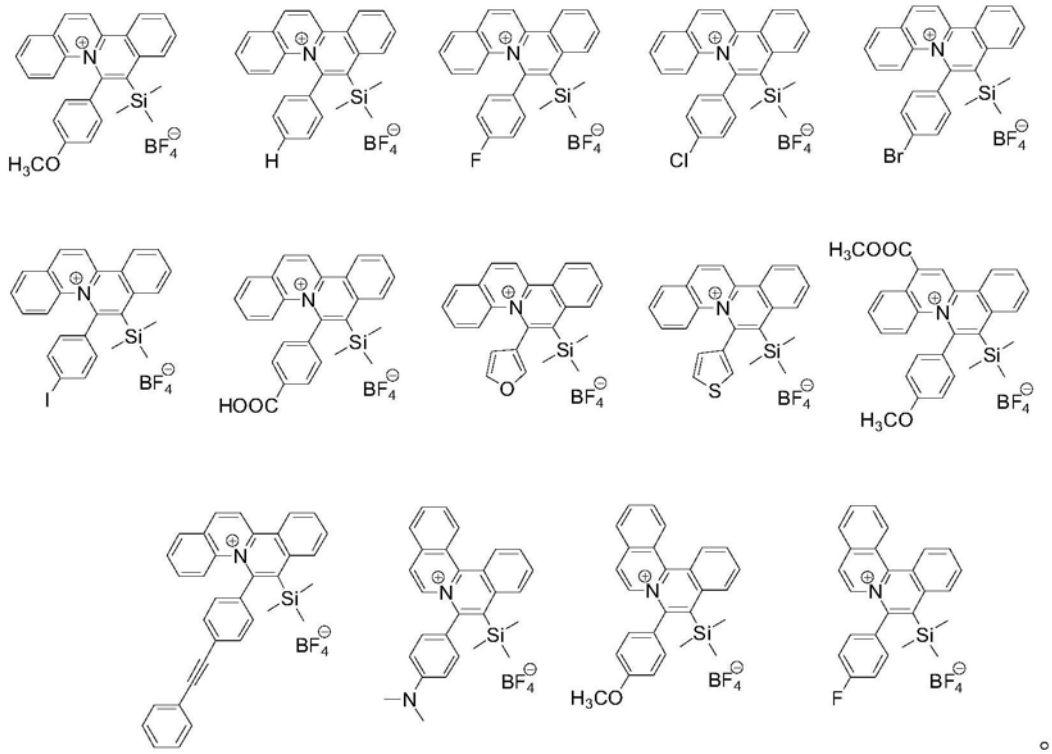
R^2选自H、卤素、C1～C10的烃基、取代苯基、杂芳基、酯基或酰胺基，所述取代苯基的取代基为C1～C10的烃基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～5，所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

R^3选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基为C1～C10的烃基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～4；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

X为喹啉鎓盐的抗衡离子，选自氯离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根或三氟甲磺酸根，

或所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物为  。

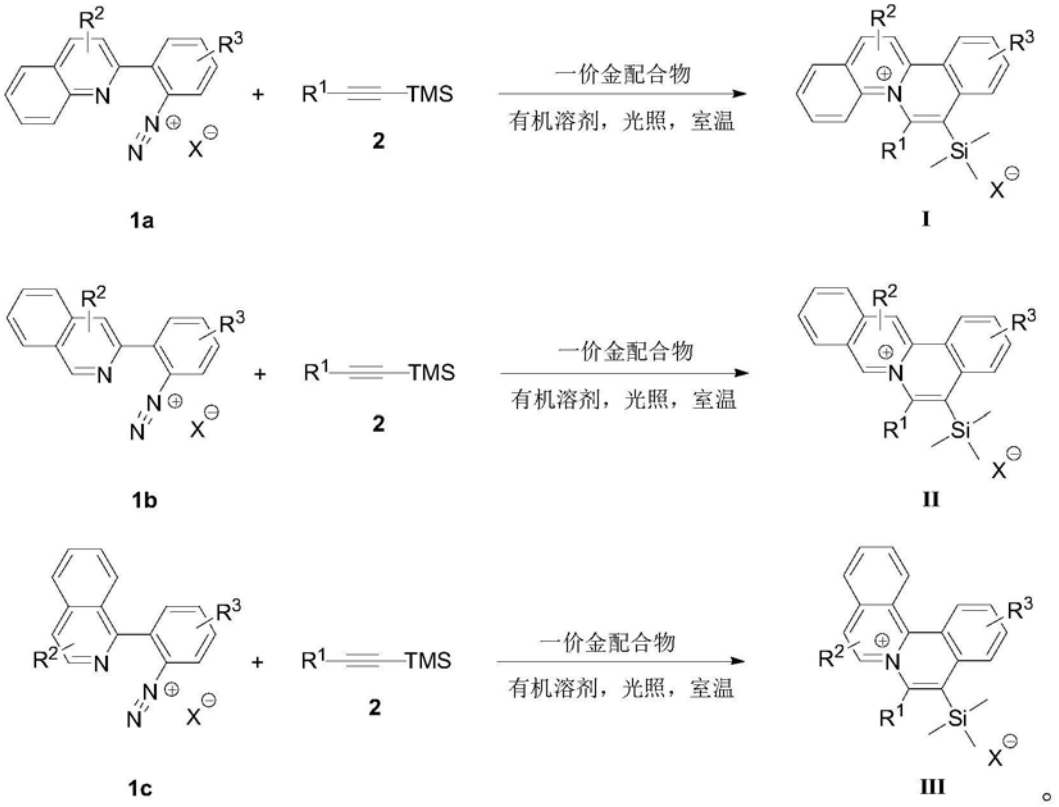
2.一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，其特征在于，包括下述结构的化合物，



3.一种如权利要求1或2所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，包括以下步骤：

分别提供式1a、1b、1c所示的具有喹啉结构的重氮盐1a、1b、1c，式2所示的三甲基硅基炔衍生物和一价金配合物；

将所述1a、1b、1c分别溶于有机溶剂中，加入所述三甲基硅基炔衍生物2，以所述一价金配合物作为催化剂，在可见光照射和室温条件下进行催化环加成反应，生成结构通式为下述结构I、II、III所示的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，反应式分别如下所示，



4.如权利要求3所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，其特征在于，所述具有喹啉结构的重氮盐1a或1b或1c、所述三甲基硅基炔衍生物2、所述一价金配合物的摩尔比例为(1.15-1.25):(0.95-1.05):(0.09-0.11)。

5.如权利要求4所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，其特征在于，所述具有喹啉结构的重氮盐1a或1b或1c、所述三甲基硅基炔衍生物2、所述一价金配合物的摩尔比例为1.2:1:0.1。

6.如权利要求4所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为乙腈，或所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、甲苯、二氧六环，二氯甲烷、氯仿中的至少一种与乙腈的混合溶剂。

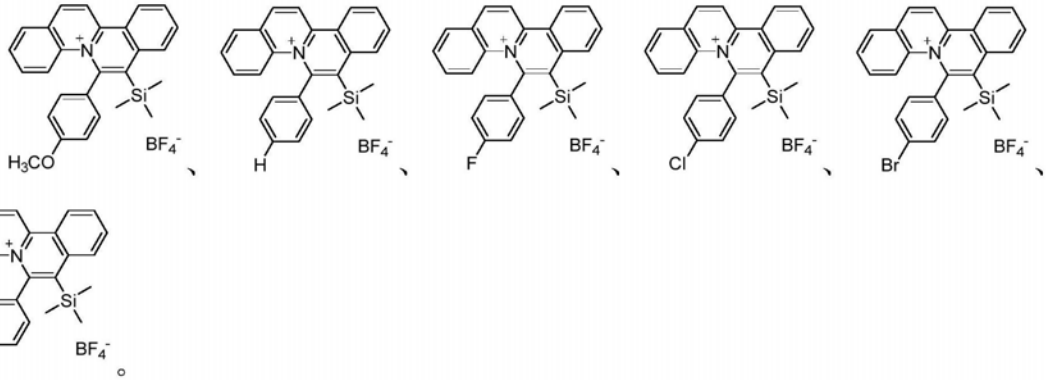
7.如权利要求4所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，其特征在于，所述可见光照射以LED蓝色、绿色、白色或白炽灯作为光源；

当采用LED光源时，所述LED光源的功率≥3W；

当采用白炽灯光源，所述白炽灯光源的功率≥30W。

8.如权利要求4所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，其特征在于，所述一价金配合物为Ph_3PAuCl。

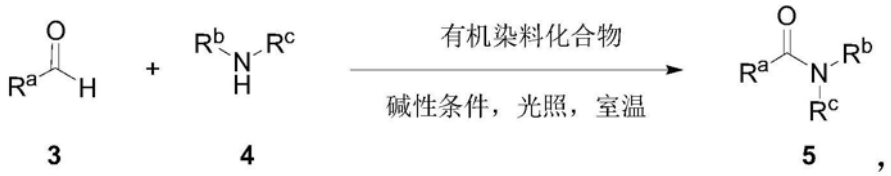
9.一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，其特征在于，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂，用于光致氧化还原催化醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应；其中，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的结构如下所示，



10.如权利要求9所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，其特征在于，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂催化氧化醛与亚胺合成酰胺键的有机反应，包括以下步骤：

分别提供式3所示醛类化合物、式4所示亚胺化合物和权利要求9所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，

将所述醛类化合物3、亚胺化合物4溶于有机溶剂中，加入所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为催化剂，在可见光照射、碱性条件下，室温进行化学反应，生成式5所示酰胺化合物，反应式如下所示，



3 4 5 ，

其中，式3、5中，R^a选自被硝基取代的苯基；

R^b、R^c分别选自环烃基、取代苯基、杂芳基、C1～C10的烃基；所述取代苯基的取代基为烷氧基或C1～C10的烃基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基。

11.如权利要求10所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，其特征在于，所述醛类化合物3、亚胺化合物4和喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的摩尔比例为1:2:0.05；和/或

所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、甲苯、二氧六环，二氯甲烷、氯仿中的至少一种；和/或

所述碱性条件为无机碱，所述无机碱包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、甲醇钠、叔丁醇钾中的至少一种。

12.如权利要求10所述的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，其特征在于，所述可见光照射以LED蓝色、绿色、白色或白炽灯作为光源；

当采用LED光源时，所述LED光源的功率≥3W；

当采用白炽灯光源，所述白炽灯光源的功率≥30W。

喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机染料技术领域，尤其涉及一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 由于具有灵敏度高、性质可调节以及实用性较强的特点，有机分子的发光(荧光或磷光)现象已被广泛应用于合成化学、材料科学、化学生物学以及生物医学科学等领域，成为学术研究、技术开发及产品制造中不可或缺的手段或工具。因此，设计和合成新型有机染料并研究其光学性质与应用前景已成为近年来科学研究的一个热门领域。在此领域中，目前大多数研究集中于对既有发光基团(例如荧光素、氟硼荧、香豆素及青色素等)衍生物的设计及改造，相对而言，对新发光骨架的研究则较少。在2008至2015年，Park课题组通过组合化学的手段与计算化学的辅助设计和合成了一系列以中氮茚(indolizine)骨架为基础的有机发光燃料(Soul-Fluor)。通过改变其官能团的电子性质，能有效控制其发光波长与量子产率。该新型有机染料已被成功应用于制备多种荧光探针，用于活细胞造影成像。2016年，You课题组利用钯催化氧化交叉偶联的方法合成了一系列可用于线粒体造影成像的新型染料，命名为Indazo-Fluor。上述两类化合物均能透过改变其官能团或结构在可见光波长范围内实现发光颜色的可调节性(从蓝色到红色)，具有较大的应用潜力。

[0003] 可见光作用下的光致氧化还原催化(visible light-mediated photoredox catalysis)有机合成是近年来发展迅速的热门领域。有机分子(尤其是碳氢键和碳碳键)很难在能量较低的可见光下被活化进行有机反应。其中一个有效的解决方法是利用一些过度金属配合物(transition-metal complexes)或有机染料(organic dyes)在可见光下拥有较高的氧化或还原电势的性质，作为光催化剂(photocatalyst)，通过单电子转移(single electron transfer，简称SET)，活化有机分子，催化有机反应。在光催化剂的选择中，金属配合物的使用占据了绝大部分。相对而言，有机染料作为光催化剂成功应用于有机光致氧化还原催化这一领域的案例较少。这与现行有机光催化剂与金属配合物光催化剂在种类上相比较少存在着一定关系。目前较为通用的有机光催化剂主要包括亚甲基蓝(Methylene blue)、孟加拉玫瑰红(Rose Bengal)和伊红-Y(Eosin Y)等，存在着选择范围较少，光化学性质相对不清晰，难以通过调节结构以调节氧化或还原电势等缺陷。因此，若能发展一类光学性质及氧化还原电势可供调节的有机染料，将对有机光致氧化还原催化有机合成领域具有重大意义。

[0004] 喹啉鎓离子(quinolizinium)是一类可用于临床实践治疗的杂环化合物，对平滑肌细胞收缩性疾病的治疗具有重要作用。同时，Ihmels和Viola课题组发现喹啉鎓盐衍生物还能被用作带正电荷的有机染料，能有效与脱氧核糖核酸(DNA)相结合并产生光学性质的改变。通过引入含硼酸的基团，Ihmels和Viola课题组成功将喹啉鎓盐衍生物应用于过氧化氢荧光探针的制备。虽然科学界对喹啉鎓盐的发光性质有了一定研究，可是，目前仍未有实现通过简易方法合成发光性质可供调节的以喹啉鎓盐为骨架的有机染料的案例。因此，发

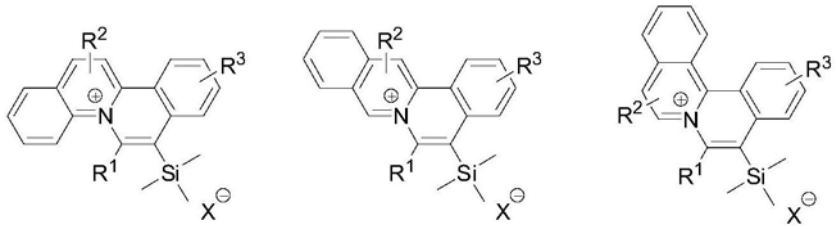
展一类发光波长可供调节，量子产率较高，结构可供修饰，可应用于多领域的以喹啉鎓盐为骨架的有机染料对于喹啉鎓盐衍生物的性质探究和有机小分子发光现象的探究具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物及其制备方法，旨在解决现有技术目前没有用于有机化学催化剂喹啉鎓离子骨架结构的的有机染料化合物的问题；以及，现有的有机染料化合物的制备方法，操作较为繁碎、且化合物难以实现发光性质可调的问题。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的应用。

[0007] 本发明是这样实现的，一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，包括喹啉鎓离子骨架结构、通过碳硅单键与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的结构通式如下述结构I、II、III所示，

[0008] 

I II III ，

[0009] 其中，R^1选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基独立为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基、吡啶基、咪唑基或吲哚基；

[0010] R^2选自H、卤素、C1～C10的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基、苄基、酯基或酰胺基，所述取代苯基的取代基为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～6，所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

[0011] R^3选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～4；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

[0012] X为喹啉鎓盐的抗衡离子，选自氯离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根或三氟甲磺酸根。

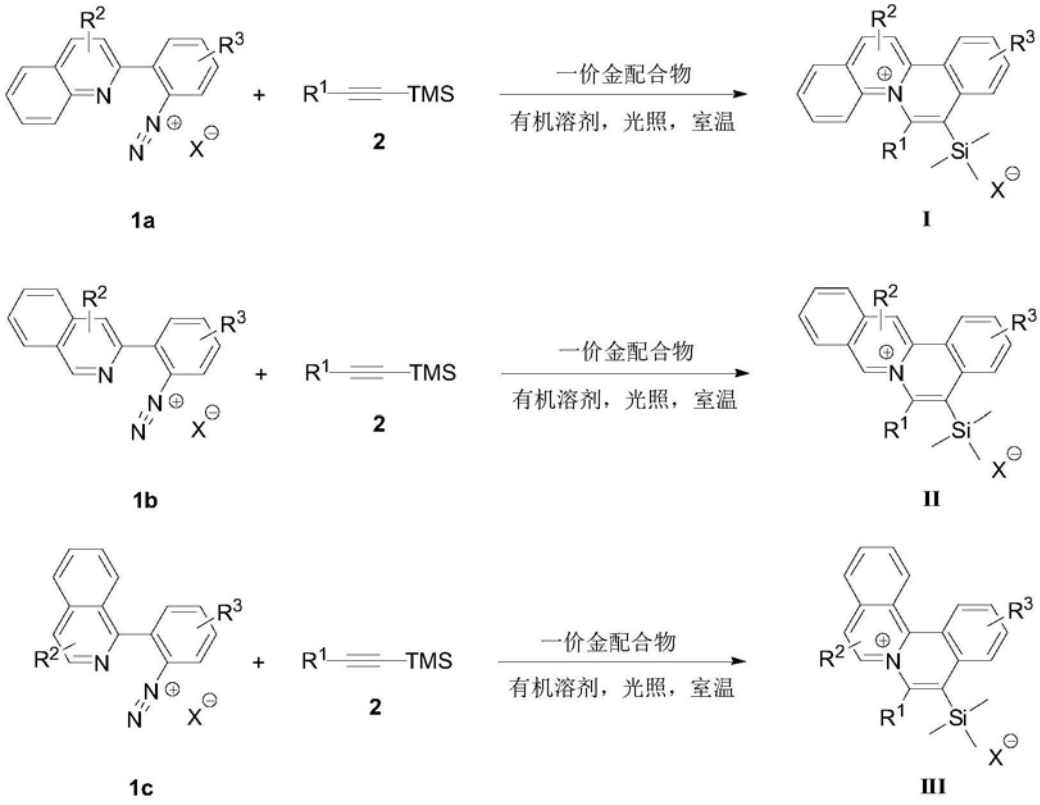
[0013] 以及，一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，包括以下步骤：

[0014] 分别提供式1a、1b、1c所示的具有喹啉结构的重氮盐1a、1b、1c，式2所示的三甲基硅基炔衍生物和一价金配合物；

[0015] 将所述1a、1b、1c分别溶于有机溶剂中，加入所述三甲基硅基炔衍生物2，以所述一

价金配合物作为催化剂，在可见光照射和室温条件下进行催化环加成反应，生成结构通式为下述结构I、II、III所示的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，反应式分别如下所示，

[0016]



[0017] 以及，一种上述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂，用于光致氧化还原催化醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应。

[0018] 本发明提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，含有与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基，是含喹啉鎓离子结构的新骨架。其中，所述三甲基硅基提高了喹啉鎓离子的疏水性，平衡了喹啉鎓离子原有的亲水性，使得有机染料既易溶于有机相中(如二氯甲烷、乙腈或甲醇等)，又可溶于水或缓冲溶液中，从而为其作为醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应的催化剂提供了条件。所述碳碳键包括R^1、R^3和部分R^2取代基，本发明可以通过改变取代基R^1、R^2、R^3来调节发光性质(发光波长)，实现从蓝色到红色荧光的覆盖。具体的，当R^1的给电子能力增强时，能实现染料发光波长发生红移；而当R^2或R^3的给电子能力增强时，能实现染料发光波长发生蓝移。因此，通过选择适当的R^1、R^2、R^3作为取代基，能选择性的得到发光波长处于蓝色到红色荧光波段(450-700nm)的有机染料。另外，本发明提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，可以通过改变取代基R^1、R^2、R^3来调节斯托克斯位移，从而改善电学性质。所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物可作为催化剂，用于光致氧化还原催化醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应。此外，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，还可以用于生物造影成像，制备分子荧光探针与材料科学领域。

[0019] 本发明提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，利用可见光与金双催化环加成的方法，合成喹啉鎓骨架新结构，方法简单易控。其中，所述三甲基硅基作为炔烃中的取代基，在可见光与金催化下，实现了极高的立体选择性，使得反应产物纯度高，

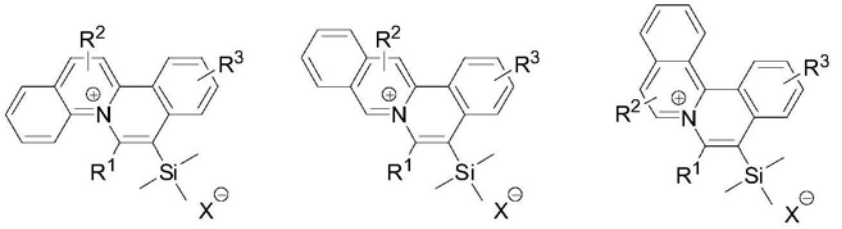
除目标产物外无异构体生成。同时，该方法通过光与金催化的方式与组合化学的手段，能快速合成具有不同发光波长与量子产量、具有不同结构的有机染料，且通过简单改变官能团，就能选择性改变喹啉鎓盐的发光性质，突破了以前对喹啉鎓盐发光的构效关系不明确、难以选择新设计和和成喹啉鎓盐染料的难题。通过调节分子中的官能团，产品可组合成“有机染料库”或“光催化剂库”，应用于多个领域。

[0020] 本发明提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的应用，利用新型喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂，催化氧化醛与亚胺形成酰胺的在有机合成反应。这是使用可见光作为能源，利用有机光催化剂，催化有机合成是有机化学中的崭新领域，本发明是首次将喹啉鎓盐类有机染料应用于此领域，具有开拓性的作用。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0022] 本发明实施例提供了一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，包括喹啉鎓离子骨架结构、通过碳硅单键与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的结构通式如下述结构I、II、III所示，

[0023] 

I II III ，

[0024] 其中，R^1选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基独立为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基、吡啶基、咪唑基或吲哚基；

[0025] R^2选自H、卤素、C1～C10的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基、苄基、酯基或酰胺基，所述取代苯基的取代基为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～6，所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

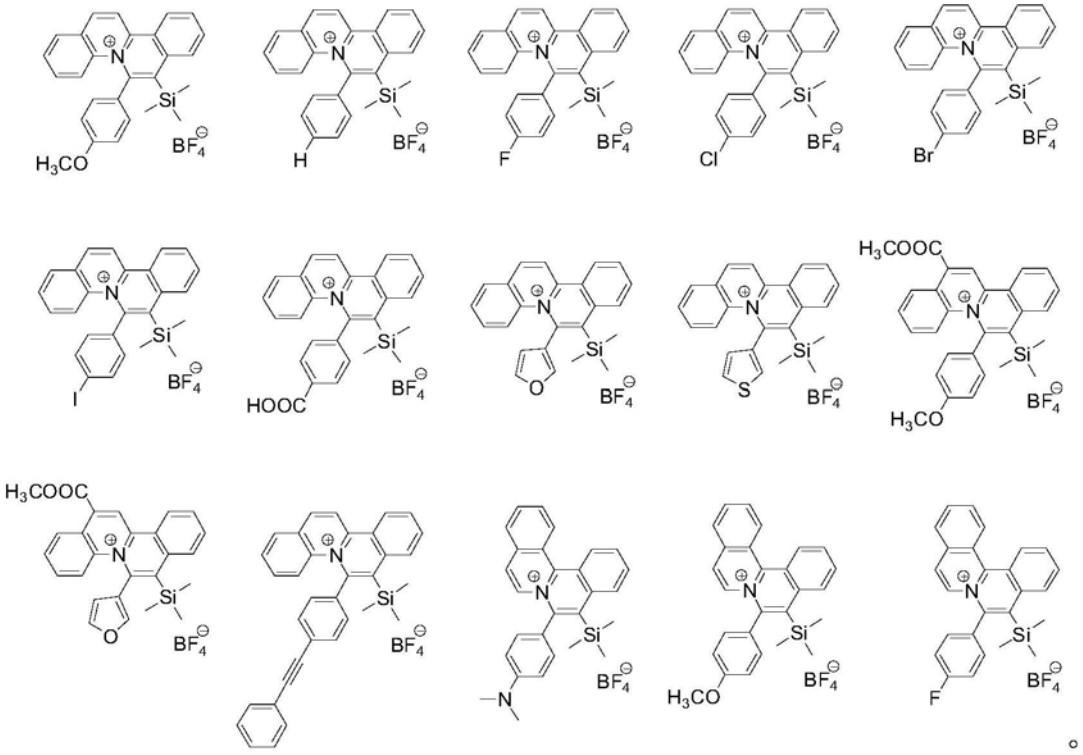
[0026] R^3选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～4；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基；

[0027] X为喹啉鎓盐的抗衡离子，选自氯离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根或三氟甲磺酸根。

[0028] 本发明实施例可以通过选择取代基R^1、R^2、R^3来调节发光性质(发光波长)，实现从

蓝色到红色荧光的覆盖。同时，可以通过改变取代基R^1、R^2、R^3来调节斯托克斯位移，从而改善电学性质。

[0029] 优选的，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，包括下述结构的化合物及其衍生物，

[0030] 

[0031] 本发明实施例提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，含有与所述喹啉鎓离子骨架结构键合的三甲基硅基、以及通过碳碳键与所述喹啉鎓离子骨架结构相连的取代基，是含喹啉鎓离子结构的新骨架。其中，所述三甲基硅基提高了喹啉鎓离子的疏水性，平衡了喹啉鎓离子原有的亲水性，使得有机染料既易溶于有机相中(如二氯甲烷、乙腈或甲醇等)，又可溶于水或缓冲溶液中，从而为其作为醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应的催化剂提供了条件。所述碳碳键包括R1、R3和部分R2取代基，本发明可以通过改变取代基R^1、R^2、R^3来调节发光性质(发光波长)，实现从蓝色到红色荧光的覆盖。具体的，当R^1的给电子能力增强时，能实现染料发光波长发生红移；而当R^2或R^3的给电子能力增强时，能实现染料发光波长发生蓝移。因此，通过选择适当的R^1、R^2、R^3作为取代基，能选择性的得到发光波长处于蓝色到红色荧光波段(450-700nm)的有机染料。另外，本发明提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，可以通过改变取代基R^1、R^2、R^3来调节斯托克斯位移，从而改善电学性质。所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物可作为催化剂，用于光致氧化还原催化醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应。此外，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，还可以用于生物造影成像，制备分子荧光探针与材料科学领域。

[0032] 本发明实施例所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，可以通过下述方法制备获得。

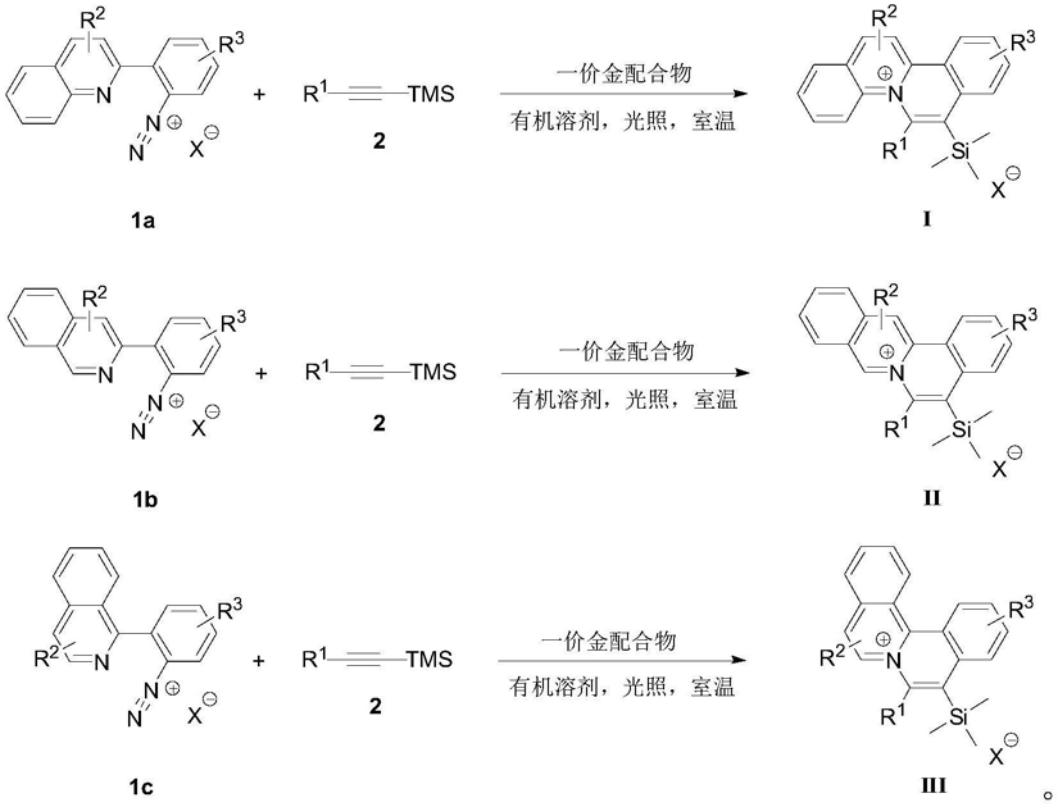
[0033] 以及，本发明实施例提供了一种喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，包括以下步骤：

[0034] S01.分别提供式1a、1b、1c所示的具有喹啉结构的重氮盐1a、1b、1c，式2所示的三

甲基硅基炔衍生物和一价金配合物；

[0035] S02.将所述1a、1b、1c分别溶于有机溶剂中，加入所述三甲基硅基炔衍生物2，以所述一价金配合物作为催化剂，在可见光照射和室温条件下进行催化环加成反应，生成结构通式为下述结构I、II、III所示的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，反应式分别如下所示，

[0036]



。

[0037] 上述步骤S01中，式1a、1b、1c所示的具有喹啉结构的重氮盐1a、1b、1c，式2所示的三甲基硅基炔衍生物可以通过现有技术文献制备获得。所述一价金配合物即金(I)配合物可购买获得。

[0038] 优选的，为了获得高产率、高纯度的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，所述具有喹啉结构的重氮盐1a或1b或1c、所述三甲基硅基炔衍生物2、所述一价金配合物的摩尔比例为(1.15-1.25):(0.95-1.05):(0.09-0.11)。更优选为，所述具有喹啉结构的重氮盐1a或1b或1c、所述三甲基硅基炔衍生物2、所述一价金配合物的摩尔比例为1.2:1:0.1。

[0039] 优选的，所述一价金配合物为Ph_3PAuCl。采用含三苯基膦或其衍生物作为配体的一价金配合物即金(I)配合物作为催化剂，能大幅提高该反应的产率。

[0040] 上述步骤S02中，优选的，所述有机溶剂为乙腈，或所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、甲苯、二氧六环，二氯甲烷、氯仿中的至少一种与乙腈的混合溶剂。该优选的有机溶剂，既能高效地溶解各反应物，而且作为安全的反应介质，不会与反应原料及反应产物发生化学反应。

[0041] 本发明实施例所述室温条件是指常规的室内温度条件，包括10-30℃的温度，优选为25℃。

[0042] 本发明实施例所述环加成反应需在可见光照射(光照)条件下才能反应实现，优选的，所述可见光照射以LED蓝色(后续反应式中以blue表示)、绿色、白色或白炽灯作为光源。

具体的，当采用LED光源时，所述LED光源的功率≥3W；当采用白炽灯光源，所述白炽灯光源的功率≥30W。只有当光源功率满足上述条件，才能催化开启环加成反应机制，进而得到下述结构I、II、III所示的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物。

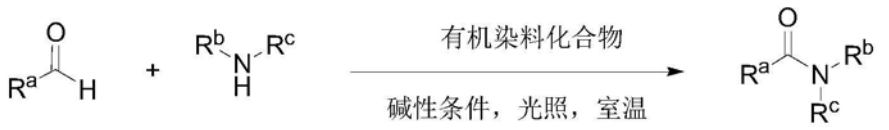
[0043] 本发明实施例提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的制备方法，利用可见光与金双催化环加成的方法，合成喹啉鎓骨架新结构，方法简单易控。其中，所述三甲基硅基作为炔烃中的取代基，在可见光与金催化下，实现了极高的立体选择性，使得反应产物纯度高，除目标产物外无异构体生成。同时，该方法通过光与金催化的方式与组合化学的手段，能快速合成具有不同发光波长与量子产量、具有不同结构的有机染料，且通过简单改变官能团，就能选择性改变喹啉鎓盐的发光性质，突破了以前对喹啉鎓盐发光的构效关系不明确、难以选择新设计和和成喹啉鎓盐染料的难题。通过调节分子中的官能团，产品可组合成“有机染料库”或“光催化剂库”，应用于多个领域。

[0044] 以及，本发明实施例提供了一种上述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的用途，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂，用于光致氧化还原催化醛基与亚胺形成酰胺键的有机合成反应。

[0045] 具体的，所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂催化氧化醛与亚胺合成酰胺键的有机反应，包括以下步骤：

[0046] Q01.分别提供式3所示醛类化合物、式4所示亚胺化合物和上述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物，

[0047] Q02.将所述醛类化合物3、亚胺化合物4溶于有机溶剂中，加入所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为催化剂，在可见光照射、碱性条件下，室温进行化学反应，生成式5所示酰胺化合物，反应式如下所示，

[0048] 

3 4 5 ，

[0049] 其中，式3、5中，R^a选自苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或取代杂芳基；所述取代苯基或所述取代杂芳基的取代基为C1～C10的烃基、苄基、卤素、醛基、羧基、酯基、氰基、硝基、羟基、氨基、酰胺基、烷氧基、烷氨基或三氟甲基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基、吡啶基、咪唑基或吲哚基；

[0050] R^b、R^c分别选自C1～C10的烃基、环烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基；所述取代苯基的取代基为C1～C10的烃基、烷氧基，取代基数量为1～5；所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基。

[0051] 具体的，上述步骤Q01中，式3所示醛类化合物、式4所示亚胺化合物可以通过现有技术文献制备获得，当然，可以自行购买获得。所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物通过上述方法制备获得。

[0052] 优选的，为了获得高产率、高纯度的产物，所述醛类化合物3、亚胺化合物4和喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的摩尔比例为1:2:0.05。

[0053] 上述步骤Q02中，优选的，所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、甲苯、二氧六环，二氯甲烷、氯仿中的至少一种。该优选的有机溶剂，既能高效地溶解各

反应物，而且作为安全的反应介质，不会与反应原料及反应产物发生化学反应。

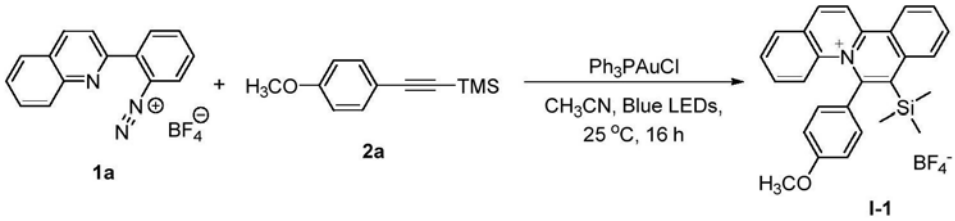
[0054] 本发明实施例所述室温条件是指常规的室内温度条件，包括10-30℃的温度，优选为25℃。

[0055] 本发明实施例利用所述醛类化合物3、亚胺化合物4制备酰胺化合物，需要同时在碱性条件和可见光照射(光照)条件下才能反应实现。优选的，所述碱性条件为无机碱，所述无机碱包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、甲醇钠、叔丁醇钾中的至少一种。优选的，所述可见光照射以LED蓝色、绿色、白色或白炽灯作为光源。具体的，当采用LED光源时，所述LED光源的功率≥3W；当采用白炽灯光源，所述白炽灯光源的功率≥30W。只有当光源功率满足上述条件，才能有利于所述喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物充分发挥催化作用，得到式5所示酰胺化合物。

[0056] 本发明实施例提供的喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物的应用，利用新型喹啉鎓离子骨架结构有机染料化合物作为光催化剂，催化氧化醛与亚胺形成酰胺的在有机合成反应，具有较高的产率。这是使用可见光作为能源，利用有机光催化剂，催化有机合成是有机化学中的崭新领域，本发明是首次将喹啉鎓盐类有机染料应用于此领域，具有开拓性的作用。

[0057] 下面结合具体实施例进行说明。

[0058] 实施例1：有机染料I-1的合成

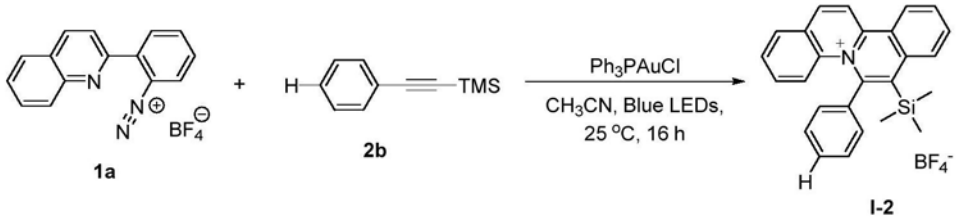
[0059] 

[0060] 将具有喹啉结构的重氮盐1a(0.6mmol)，(4-甲氧基苯乙炔基)三甲基硅烷2a(0.5mmol)，Ph_3PAuCl(0.05mmol)以及乙腈(5mL)混合于20mL玻璃试管中并使用橡胶塞密封。以冷冻解冻泵循环法除去试管中的空气并冲入氮气。待试管内混合物回复至室温后，将试管置于蓝色LED光源照射下反应16小时。反应完成后，将溶剂除去，经色谱分离后可得到橙色固体状产物，产率为69％。

[0061] ^1H NMR(400MHz,MeOD)δ9.12(d,J＝9.0Hz,1H),9.02(d,J＝8.5Hz,1H),8.92(d,J＝8.9Hz,1H),8.43(d,J＝8.2Hz,1H),8.24(d,J＝7.2Hz,1H),8.17(t,J＝7.6Hz,1H),8.04(t,J＝7.6Hz,1H),7.72(m,2H),7.48-7.32(m,3H),7.06(d,J＝8.7Hz,2H),3.90(s,3H),0.14(s,9H).

[0062] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ163.17,150.61,148.01,142.64,138.45,138.05,135.19,134.68,134.52,132.40,131.03,130.41,130.20,130.17,129.90,127.85,126.29,119.47,115.80,55.95,1.98.

[0063] 实施例2：有机染料I-2的合成

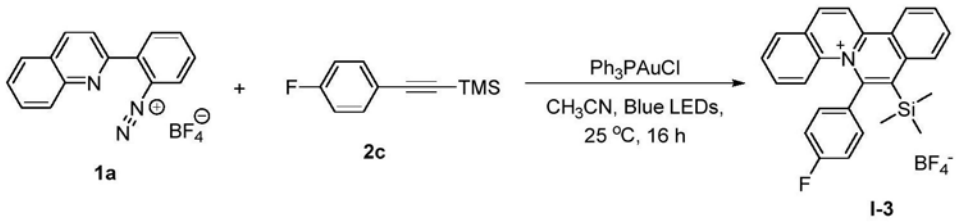
[0064] 

[0065] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率68%。

[0066] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.16(d,J=9.0Hz,1H),9.04(d,J=8.4Hz,1H),8.94(d,J=8.9Hz,1H),8.46(d,J=8.3Hz,1H),8.25(d,J=7.1Hz,1H),8.18(t,J=7.3Hz,1H),8.06(t,J=7.7Hz,1H),7.77-7.66(m,2H),7.66-7.58(m,1H),7.52(m,4H),7.39-7.26(m,1H),0.12(s,9H).

[0067] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.61,147.87,142.81,139.97,138.26,137.85,135.24,134.94,133.12,131.88,131.20,130.51,130.26,130.19,129.92,127.91,126.40,126.28,119.46,1.88.

[0068] 实施例3:有机染料I-3的合成

[0069] 

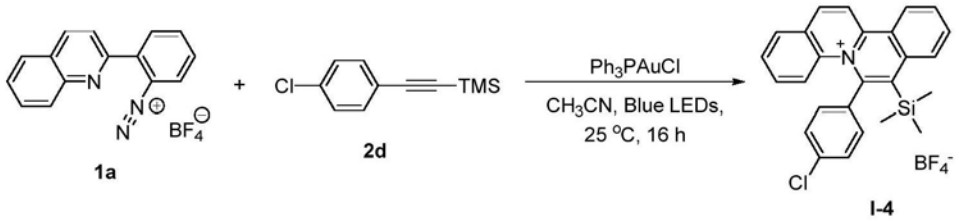
[0070] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率65%。

[0071] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.12(d,J=9.0Hz,1H),9.02(d,J=8.5Hz,1H),8.92(d,J=8.9Hz,1H),8.43(d,J=8.2Hz,1H),8.24(d,J=7.2Hz,1H),8.17(t,J=7.6Hz,1H),8.04(t,J=7.6Hz,1H),7.72(m,2H),7.48-7.32(m,3H),7.06(d,J=8.7Hz,2H),3.90(s,3H),0.14(s,9H).

[0072] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.76,146.82,142.90,138.20,137.76,136.37,135.49,135.40,135.32,135.16,131.29,130.65,130.28,130.02,127.93,126.42,126.32,119.50,117.66,117.44,1.92.

[0073] ^{19}F NMR(376MHz,MeOD)δ-110.24,-154.92.

[0074] 实施例4:有机染料I-4的合成

[0075] 

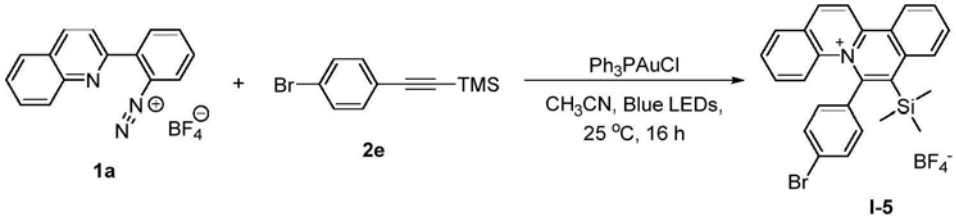
[0076] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率66%。

[0077] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.16(d,J=9.0Hz,1H),9.05(d,J=8.3Hz,1H),8.96(d,J=8.9Hz,1H),8.46(d,J=8.2Hz,1H),8.27(d,J=7.7Hz,1H),8.19(t,J=7.5Hz,1H),8.07(t,J=7.5Hz,1H),7.79-7.63(m,2H),7.55(m,4H),7.49-7.38(m,1H),0.15(s,10H).

[0078] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.76,146.60,142.97,138.57,138.15,138.12,137.66,

135.33,135.28,134.69,131.35,130.73,130.67,130.30,130.26,130.07,130.05,127.94,126.49,126.31,119.50,1.95.

[0079] 实施例5:有机染料I-5的合成

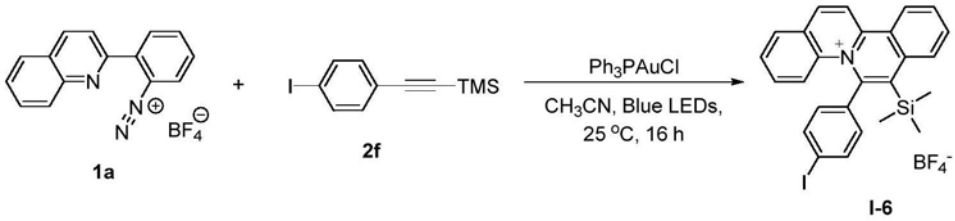
[0080] 

[0081] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率58%。

[0082] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.16(d,J=9.0Hz,1H),9.05(d,J=8.4Hz,1H),8.96(d,J=8.9Hz,1H),8.46(d,J=8.2Hz,1H),8.27(d,J=7.9Hz,1H),8.19(t,J=7.6Hz,1H),8.07(t,J=7.7Hz,1H),7.73(m,7.8Hz,4H),7.45(m,8.3Hz,3H),0.15(s,9H).

[0083] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.76,146.65,142.97,138.96,138.14,137.65,135.34,135.25,134.83,133.71,131.36,130.76,130.31,130.26,130.09,130.05,127.94,126.50,126.31,126.22,119.49,1.95.

[0084] 实施例6:有机染料I-6的合成

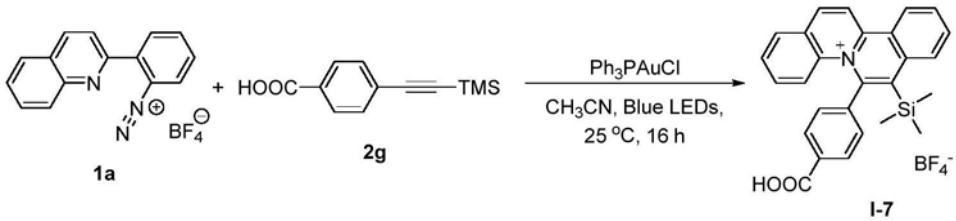
[0085] 

[0086] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率31%。

[0087] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.16(d,J=8.9Hz,1H),9.04(d,J=8.3Hz,1H),8.95(d,J=8.9Hz,1H),8.46(d,J=8.3Hz,1H),8.27(d,J=8.0Hz,1H),8.19(t,J=7.6Hz,1H),8.07(t,J=7.6Hz,1H),7.91(d,J=8.3Hz,2H),7.74(m,2H),7.44(t,J=8.0Hz,1H),7.31(d,J=8.3Hz,2H),0.15(s,9H).

[0088] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.73,146.84,142.95,139.81,139.39,138.16,137.65,135.33,135.21,134.69,131.35,130.77,130.30,130.25,130.10,130.03,127.93,126.50,126.29,119.47,97.84,1.95.

[0089] 实施例7:有机染料I-7的合成

[0090] 

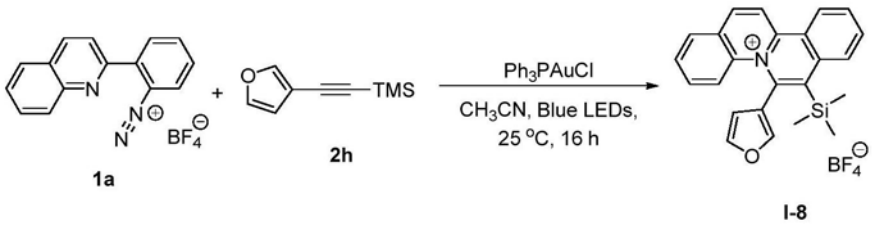
[0091] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率56%。

[0092] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.17(d,J=9.0Hz,1H),9.06(d,J=8.4Hz,1H),8.96(d,J=8.9Hz,1H),8.47(d,J=8.2Hz,1H),8.26(d,J=7.8Hz,1H),8.19(t,J=7.6Hz,1H),8.15-8.03(m,3H),7.76-7.67(m,2H),7.63(d,J=8.1Hz,2H),7.37(t,J=7.5Hz,1H),0.13(s,

9H).

[0093] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.69,147.00,142.99,138.14,137.68,135.32,133.11,131.41,130.79,130.36,130.21,130.09,130.01,127.94,126.47,126.31,119.46,1.96.

[0094] 实施例8:有机染料I-8的合成

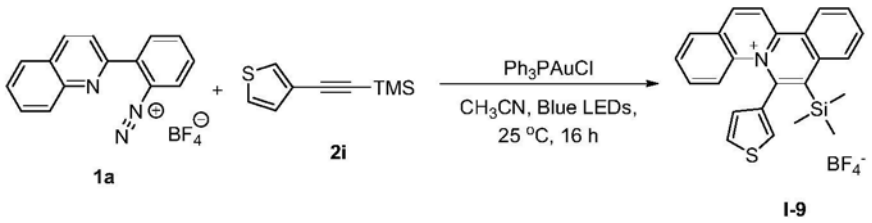
[0095] 

[0096] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率68%。

[0097] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.13(d,J=9.0Hz,1H),9.02(d,J=8.4Hz,1H),8.95(d,J=8.9Hz,1H),8.43(d,J=8.2Hz,1H),8.29(d,J=8.0Hz,1H),8.18(m,8.5Hz,1H),8.06(d,J=7.9Hz,1H),7.82(t,J=7.5Hz,1H),7.68(s,1H),7.60(d,J=8.5Hz,1H),6.24(s,1H),0.28(s,1H).

[0098] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.60,146.90,145.53,142.89,139.56,138.15,137.68,135.85,135.22,131.25,130.94,130.30,130.20,130.15,129.85,127.93,126.31,125.98,125.94,119.48,113.45,2.14.

[0099] 实施例9:有机染料I-9的合成

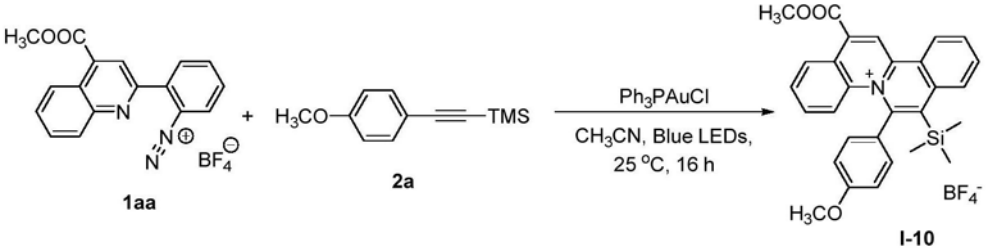
[0100] 

[0101] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率65%。

[0102] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.13(d,J=9.0Hz,1H),9.03(d,J=8.4Hz,1H),8.93(d,J=8.9Hz,1H),8.44(d,J=8.2Hz,1H),8.26(d,J=7.0Hz,1H),8.17(t,J=7.3Hz,1H),8.05(t,J=7.6Hz,1H),7.94(dd,J=2.8,1.0Hz,1H),7.85-7.69(m,2H),7.59(dd,J=5.0,3.0Hz,1H),7.53-7.36(m,1H),7.00(dd,J=4.9,0.8Hz,1H),0.20(d,J=3.1Hz,9H).

[0103] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.92,143.27,143.21,140.66,138.65,138.42,135.60,135.57,132.80,131.62,131.43,131.20,130.63,130.56,130.44,130.30,129.59,128.32,126.71,125.57,119.89,2.15.

[0104] 实施例10:有机染料I-10的合成

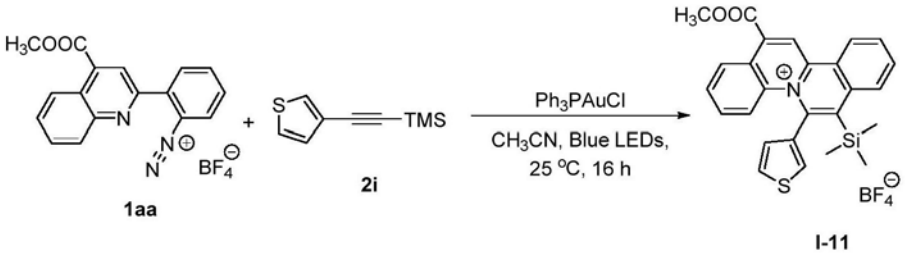
[0105] 

[0106] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,产率63%。

[0107] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ11.03(s,1H),10.65(d,J=8.3Hz,1H),10.36(d,J=8.1Hz,1H),10.05(d,J=8.3Hz,1H),9.78(t,J=7.6Hz,1H),9.66(t,J=7.5Hz,1H),9.37(d,J=9.0Hz,1H),9.29(t,J=7.7Hz,1H),9.01(d,J=8.3Hz,1H),8.94(t,J=7.8Hz,1H),8.62(d,J=8.8Hz,1H),5.77(s,1H),5.45(s,1H),1.71(s,1H).

[0108] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ165.33,163.22,148.65,139.19,138.37,137.17,135.80,134.58,132.15,131.48,130.30,130.24,130.01,127.80,127.53,126.82,126.41,121.84,115.81,55.95,54.09,1.93.

[0109] 实施例11:有机染料I-11的合成

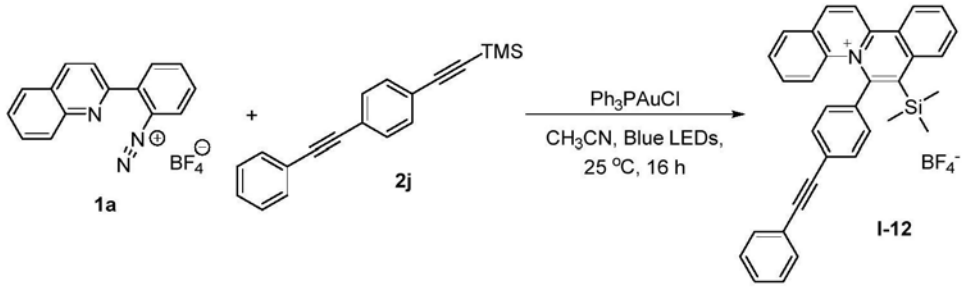
[0110] 

[0111] 具体操作参见实施例1,橙色固体,产率65%。

[0112] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.49(s,1H),9.10(d,J=8.4Hz,1H),8.83(d,J=8.1Hz,1H),8.50(d,J=8.3Hz,1H),8.24(t,J=7.5Hz,1H),8.12(t,J=7.7Hz,1H),7.95(d,J=1.8Hz,1H),7.90(d,J=8.9Hz,1H),7.78(t,J=7.6Hz,1H),7.60(m,1H),7.45(t,J=7.7Hz,1H),7.04(d,J=4.6Hz,1H),4.23(s,3H),0.21(s,9H).

[0113] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ165.33,149.57,143.51,139.94,138.97,138.32,137.56,135.80,132.63,131.65,130.99,130.46,130.36,130.29,129.22,127.87,127.50,126.88,126.44,125.70,121.79,54.10,1.66.

[0114] 实施例12:有机染料I-12的合成

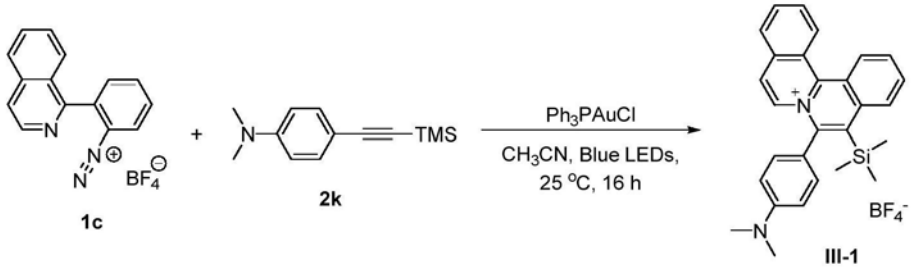
[0115] 

[0116] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率46%。

[0117] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.17(d,J=9.0Hz,1H),9.06(d,J=8.4Hz,1H),8.96(d,J=8.9Hz,1H),8.48(d,J=8.2Hz,1H),8.28(d,J=8.2Hz,1H),8.20(t,J=7.7Hz,1H),8.07(t,J=7.8Hz,1H),7.74(m,4.7Hz,2H),7.66(d,J=8.3Hz,2H),7.57(m,2.8Hz,4H),7.51-7.34(m,4H),0.17(s,9H).

[0118] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.42,142.65,139.31,137.47,135.03,133.25,133.01,132.98,132.23,131.04,130.46,130.05,129.95,129.82,129.74,129.62,129.20,128.38,127.65,126.93,126.20,123.37,119.21,92.64,88.34,1.74.

[0119] 实施例13:有机染料III-1的合成

[0120] 

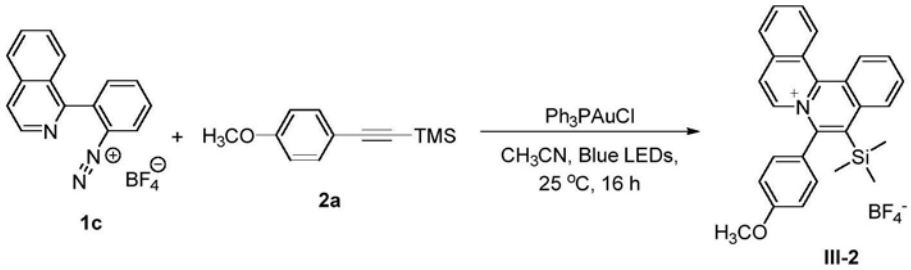
[0121] 具体操作参见实施例1,红色固体,产率34%。

[0122] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ10.67(d,J=8.5Hz,1H),10.58(d,J=8.4Hz,1H),10.11(m,7.9Hz,2H),9.86(d,J=7.8Hz,1H),9.82-9.52(m,5H),8.96(d,J=8.8Hz,2H),8.57(d,J=8.8Hz,2H),4.70(s,6H),1.80(s,9H).

[0123] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ153.45,149.75,147.01,139.34,135.87,135.56,134.26,134.14,134.01,133.10,132.85,131.31,130.22,128.96,128.91,127.99,125.70,125.50,121.81,120.94,112.92,39.78,1.27.

[0124] 实施例14:有机染料III-2的合成

[0125] 具体操作参见实施例1,黄色固体,产率50%。

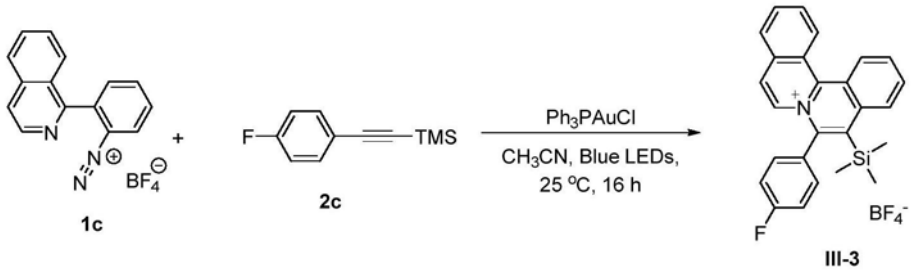
[0126] 

[0127] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ9.12(d,J=8.5Hz,1H),9.05(d,J=8.5Hz,1H),8.60(d,J=8.4Hz,1H),8.40(d,J=7.4Hz,1H),8.31(d,J=8.0Hz,1H),8.28-7.96(m,5H),7.56(d,J=8.6Hz,2H),7.28(d,J=8.6Hz,2H),3.98(s,3H),0.22(s,9H).

[0128] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ163.39,149.82,145.80,138.97,135.80,135.69,134.62,134.41,133.25,132.91,131.42,130.46,128.96,128.91,128.03,126.58,125.67,125.60,122.05,115.96,55.75,1.18.

[0129] 实施例15:有机染料III-3的合成

[0130] 具体操作参见实施例1,浅绿色固体,产率56%。

[0131] 

[0132] ^{1}H NMR(400MHz,MeOD)δ10.70(d,J=8.5Hz,1H),10.63(d,J=8.5Hz,1H),10.18(d,J=8.3Hz,1H),9.89(d,J=7.4Hz,2H),9.85-9.54(m,5H),9.27(m,2H),9.07(t,J=8.6Hz,2H),1.78(s,9H).

[0133] ^{13}C NMR(101MHz,MeOD)δ150.63,145.34,139.45,136.53,136.33,136.24,135.26,

134.08,133.67,132.23,131.69,131.37,129.72,129.65,128.78,126.38,122.97,118.61,118.39,1.83.

[0134] 实施例16有机染料I-1～12,III-1～3的光学性质。

[0135] 依上述实验操作合成的有机染料I-1～12,III-1～3均能在紫外光或蓝紫色可见光波段被激发,发射出从蓝色到红色荧光。具体光学参数,包括最大吸收波长、摩尔吸光系数、最大发射波长、斯托克斯位移及荧光量子产率表述如下表1所示。

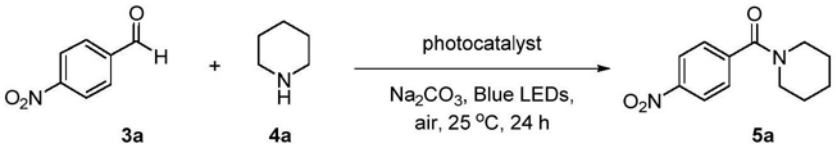
[0136] 表1

[0137]

有机染料	$\lambda_{吸收}$ (nm)	摩尔吸光系数 ($\times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{发射}$ (nm)	斯托克斯位移 (nm)	量子产率 Φ
I-1	430	1.14	569	139	0.17
I-2	423	1.45	491	68	0.44
I-3	423	1.39	495	72	0.49
I-4	424	1.62	494	70	0.37
I-5	422	0.95	493	71	0.16
I-6	424	1.00	493	69	0.03
I-7	423	-	478	55	0.34
I-8	423	1.45	506	83	0.18
I-9	424	1.68	508	84	0.16
I-10	446	0.79	640	194	0.01
I-11	446	1.05	557	111	0.08
I-12	427	1.05	555	128	0.07
III-1	397	1.74	493	97	0.02
III-2	405	1.23	506	99	0.30
III-3	399	1.32	450	51	0.59

[0138] 实施例17

[0139] 以喹啉鎓盐为骨架的新型有机染料作为催化剂催化氧化酰胺键合成反应的应用。

[0140] 

3a 4a 5a

[0141] 将对硝基苯甲醛3a(0.1mmol),哌啶4a(0.2mmol),Na_2CO_3(0.2mmol),有机光催化剂(0.005mmol)和乙腈(5mL)混合于20mL玻璃试管中。将试管置于LED蓝色光源照射下反应24小时。待反应结束后以1,3,5-三甲氧基苯作为内标,使用核磁产率计算反应产率。使用不同光催化剂得到的结果汇总如下表2所示。

[0142] 表2

[0143]

催化剂序号	光催化剂	**5a** 产率[%]
1	**I-1**	50
2	**I-2**	61
3	**I-3**	53
4	**I-5**	59
5	**I-6**	55

[0144] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。