



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109705024 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201910104746.X

(22)申请日 2019.02.01

(71)申请人 广西民族大学

地址 530006 广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路188号

(72)发明人 胡飞龙 王梦凡 米艳 杨树枫
高渝康 黄钦 尹显洪

(74)专利代理机构 桂林市持衡专利商标事务所
有限公司 45107

代理人 唐智芳

(51)Int.Cl.

C07D 213/06(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

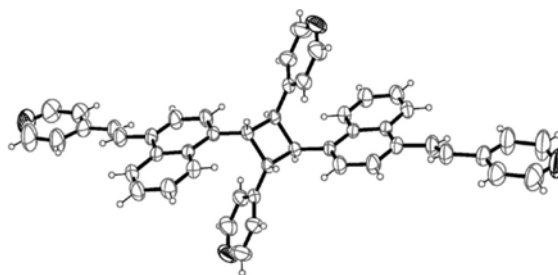
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

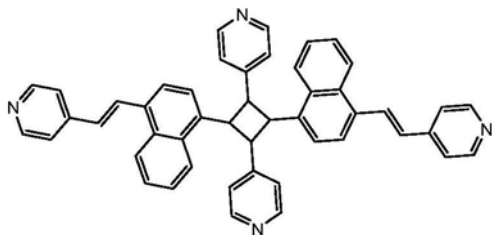
1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷及其制备方法。所述1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的制备方法,包括以下步骤:1)取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘、八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸溶于溶剂中,调节所得溶液的pH≤6,所得混合液置于容器中,密封后在加热条件下反应,得到中间体1;2)将中间体1用波长为250~350nm的紫外光照射,得到中间体2;3)将中间体2浸泡于pH≤4的酸性溶液中,过滤,收集滤液,调节其pH至碱性,有固体析出,收集固体,即得。本发明方法工艺简单易操作,产率高;目标产物以及各中间体的化学性质稳定。



1. 下述式 (I) 所示结构的1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘) 环丁烷:



(I)。

2. 权利要求1所述1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘) 环丁烷的制备方法,包括以下步骤:

1) 取1,4-二((2-吡啶基) 乙烯基) 萘、八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸溶于溶剂中,调节所得溶液的 $\text{pH} \leq 6$,所得混合液置于容器中,密封后在加热条件下反应,冷却,有固体产物析出,得到中间体1;所述的溶剂为水,或者是水与选自甲醇、乙醇和N,N-二甲基甲酰胺中的一种或两种以上的组合;

2) 将中间体1用波长为250~350nm的紫外光照射,得到中间体2;

3) 将中间体2浸泡于 $\text{pH} \leq 4$ 的酸性溶液中,过滤,收集滤液,调节其 pH 至碱性,有固体析出,收集固体,即得到所述的1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘) 环丁烷。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,调节所得溶液的 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,反应在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 的条件下进行。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,反应的时间 $\geq 24\text{h}$ 。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,反应在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 的条件下进行。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤2) 中,照射的时间 $\geq 1\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,将中间体2浸泡于 $\text{pH} \leq 4$ 的酸性溶液中的时间 $\geq 10\text{min}$ 。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,所述的酸性溶液为选自硝酸溶液、盐酸溶液硫酸溶液和磷酸溶液中的一种或两种以上的组合。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,调节滤液的 $\text{pH} \geq 8$ 。

1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有多个吡啶基团的有机配体,具体涉及1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷及其制备方法。

背景技术

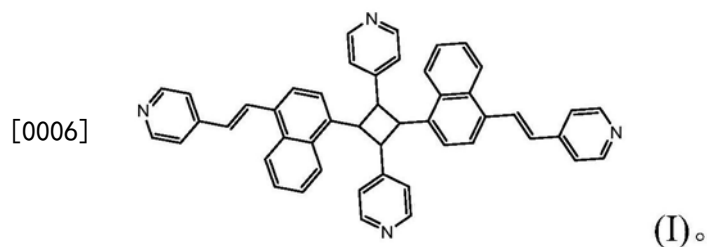
[0002] 烯炔的光二聚反应是指在紫外光照条件下,两个烯炔的C=C的键发生[2+2]周环加成的反应。根据Schmidt's criteria的研究,烯炔的固态[2+2]环加成反应只有在C=C平行且距离小于4.2 Å时才能反生(G.M.J.Schmidt,Pure Appl.Chem.1971,27,647-678.)。目前,利用烯炔的光二聚反应合成环丁烷成为了研究热点,如何高效可控的实现光二聚反应已成为一项具有挑战性的工作。

[0003] 含有多个吡啶基团的有机配体,具有配位能力强、配位点多、配位方式丰富等特点,其性能远远优于单吡啶基团的有机配体。除此之外,吡啶基团还具有较好的荧光和紫外等特性,而多齿吡啶配体可与金属离子形成配位聚合物,其具有合成简单、结构多样、稳定性高等特点,还具有良好的吸附和磁性等性质,所以可以通过配位键使得C=C双键平行排列,并通过控制它们的距离使其发生[2+2]环加成光反应。因此合成新的、应用广泛的多齿吡啶配体以及利用多齿吡啶配体组装簇合物和配位聚合物引起了大家的广泛关注。Papaefstathiou GS,Kipp AJ,MacGillivray LR研究小组公开了一种利用多个吡啶基团的有机配体来合成产物1,2,3,4-四(4-吡啶基)环丁烷的方法(Papaefstathiou G S,Kipp A J,Macgillivray L R.Chemical Communications,2001,23(23):2462-2463.),但其不足在于并未通过后处理将纯净的产物分离出来且所用溶剂为具有一定毒性的甲醇。目前尚未见有1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的相关文献报道。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种结构新颖的1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷及其制备方法。

[0005] 本发明涉及下述式(I)所示结构的1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷:



[0007] 本发明所述1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的晶体学数据如下表1所示,部分键长键角数据如下表2所示。

[0008] 表1. 1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的晶体学数据:

	Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆ N ₄
	Formula weight	668.81
	Crystal system	Triclinic
	Space group	<i>P</i> -1
	<i>a</i> /Å	8.7130(4)
	<i>b</i> /Å	10.1689(4)
	<i>c</i> /Å	21.2977(12)
	α /°	100.509(4)
	β /°	94.924(4)
	γ /°	105.698(4)
[0009]	<i>V</i> /Å ³	1767.85(15)
	<i>D</i> _c /g cm ⁻³	1.256
	<i>Z</i>	2
	μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	0.569
	Total reflections	17515
	Unique reflections	6299
	No. observations	4890
	No. parameters	469
	<i>F</i> (000)	704.0
	<i>R</i> ₁ ^a	0.0503
	<i>wR</i> ₂ ^b	0.1396
	GOF ^c	1.040

[0010] ^a $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^b $wR_2 = \{ \sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2 \}^{1/2}$. ^cGOF = $\{ \sum w ((F_0^2 - F_c^2)^2) / (n-p) \}^{1/2}$, where n=number of reflections and p=total number of parameters refined.

[0011] 表2. 晶体1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的键长(Å)和键角(°):

	C(1)-N(2)	1.330(3)	C(25)-N(4)	1.326(3)
	C(1)-C(2)	1.379(3)	C(25)-C(26)	1.377(3)
	C(2)-C(3)	1.390(2)	C(26)-C(27)	1.387(2)
	C(3)-C(4)	1.390(2)	C(27)-C(28)	1.388(2)
	C(3)-C(6)	1.497(2)	C(27)-C(30)	1.499(2)
[0012]	C(4)-C(5)	1.382(3)	C(28)-C(29)	1.385(3)
	C(5)-N(2)	1.328(3)	C(29)-N(4)	1.334(3)
	C(6)-C(7)	1.561(2)	C(30)-C(31)#2	1.557(2)
	C(6)-C(7)#1	1.572(2)	C(30)-C(31)	1.583(2)
	C(7)-C(8)	1.507(2)	C(31)-C(32)	1.508(2)
	C(7)-C(6)#1	1.572(2)	C(31)-C(30)#2	1.557(2)
	C(8)-C(9)	1.367(2)	C(32)-C(33)	1.364(2)

[0013]

C(8)-C(13)	1.432(2)	C(32)-C(37)	1.433(2)
C(9)-C(10)	1.400(2)	C(33)-C(34)	1.404(2)
C(10)-C(11)	1.372(3)	C(34)-C(35)	1.374(3)
C(11)-C(12)	1.436(2)	C(35)-C(36)	1.432(2)
C(11)-C(18)	1.475(2)	C(35)-C(42)	1.469(2)
C(12)-C(17)	1.418(3)	C(36)-C(41)	1.420(2)
C(12)-C(13)	1.426(2)	C(36)-C(37)	1.427(2)
C(13)-C(14)	1.414(2)	C(37)-C(38)	1.417(2)
C(14)-C(15)	1.364(3)	C(38)-C(39)	1.365(2)
C(15)-C(16)	1.400(3)	C(39)-C(40)	1.397(3)
C(16)-C(17)	1.356(3)	C(40)-C(41)	1.352(3)
C(18)-C(19)	1.306(3)	C(42)-C(43)	1.312(3)
C(19)-C(20)	1.468(2)	C(43)-C(44)	1.465(2)
C(20)-C(24)	1.380(3)	C(44)-C(48)	1.370(3)
C(20)-C(21)	1.386(3)	C(44)-C(45)	1.377(3)
C(21)-C(22)	1.374(3)	C(45)-C(46)	1.381(3)
C(22)-N(1)	1.323(3)	C(46)-N(3)	1.304(4)
C(23)-N(1)	1.326(3)	C(47)-N(3)	1.322(4)
C(23)-C(24)	1.375(3)	C(47)-C(48)	1.378(3)
N(2)-C(1)-C(2)	124.1(2)	C(26)-C(27)-C(30)	120.53(15)
C(1)-C(2)-C(3)	119.89(18)	C(28)-C(27)-C(30)	123.10(14)
C(2)-C(3)-C(4)	116.22(16)	C(29)-C(28)-C(27)	119.24(18)
C(2)-C(3)-C(6)	123.70(15)	N(4)-C(29)-C(28)	124.4(2)
C(4)-C(3)-C(6)	119.86(15)	C(27)-C(30)-C(31)#2	116.40(13)
C(5)-C(4)-C(3)	119.4(2)	C(27)-C(30)-C(31)	119.92(12)
N(2)-C(5)-C(4)	124.6(2)	C(31)#2-C(30)-C(31)	89.82(11)
C(3)-C(6)-C(7)	113.80(13)	C(32)-C(31)-C(30)#2	119.01(12)
C(3)-C(6)-C(7)#1	122.19(12)	C(32)-C(31)-C(30)	119.78(12)
C(7)-C(6)-C(7)#1	89.23(11)	C(30)#2-C(31)-C(30)	90.18(11)
C(8)-C(7)-C(6)	119.47(12)	C(33)-C(32)-C(37)	118.23(14)
C(8)-C(7)-C(6)#1	122.74(13)	C(33)-C(32)-C(31)	122.20(14)
C(6)-C(7)-C(6)#1	90.77(11)	C(37)-C(32)-C(31)	119.57(13)
C(9)-C(8)-C(13)	118.36(14)	C(32)-C(33)-C(34)	121.99(16)
C(9)-C(8)-C(7)	122.45(14)	C(35)-C(34)-C(33)	121.85(16)
C(13)-C(8)-C(7)	119.06(13)	C(34)-C(35)-C(36)	118.19(14)
C(8)-C(9)-C(10)	121.80(15)	C(34)-C(35)-C(42)	120.93(16)
C(11)-C(10)-C(9)	122.17(15)	C(36)-C(35)-C(42)	120.80(16)
C(10)-C(11)-C(12)	118.08(15)	C(41)-C(36)-C(37)	117.89(15)
C(10)-C(11)-C(18)	120.23(16)	C(41)-C(36)-C(35)	122.47(14)
C(12)-C(11)-C(18)	121.69(16)	C(37)-C(36)-C(35)	119.63(14)
C(17)-C(12)-C(13)	117.67(16)	C(38)-C(37)-C(36)	118.51(14)
C(17)-C(12)-C(11)	122.79(16)	C(38)-C(37)-C(32)	121.44(14)
C(13)-C(12)-C(11)	119.54(15)	C(36)-C(37)-C(32)	120.04(14)
C(14)-C(13)-C(12)	118.80(15)	C(39)-C(38)-C(37)	121.38(15)
C(14)-C(13)-C(8)	121.18(14)	C(38)-C(39)-C(40)	119.83(17)
C(12)-C(13)-C(8)	120.01(14)	C(41)-C(40)-C(39)	120.76(17)
C(15)-C(14)-C(13)	121.45(17)	C(40)-C(41)-C(36)	121.59(16)
C(14)-C(15)-C(16)	119.73(19)	C(43)-C(42)-C(35)	127.34(19)

[0014]	C(17)-C(16)-C(15)	120.57(19)	C(42)-C(43)-C(44)	125.7(2)
	C(16)-C(17)-C(12)	121.77(18)	C(48)-C(44)-C(45)	115.78(19)
	C(19)-C(18)-C(11)	126.03(18)	C(48)-C(44)-C(43)	123.35(19)
	C(18)-C(19)-C(20)	127.90(19)	C(45)-C(44)-C(43)	120.9(2)
	C(24)-C(20)-C(21)	116.00(17)	C(44)-C(45)-C(46)	119.2(2)
	C(24)-C(20)-C(19)	123.69(17)	N(3)-C(46)-C(45)	125.6(2)
	C(21)-C(20)-C(19)	120.32(18)	N(3)-C(47)-C(48)	124.4(3)
	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(2)	C(44)-C(48)-C(47)	120.1(2)
	N(1)-C(22)-C(21)	124.5(2)	C(22)-N(1)-C(23)	115.19(18)
	N(1)-C(23)-C(24)	124.8(2)	C(5)-N(2)-C(1)	115.77(18)
	C(23)-C(24)-C(20)	119.6(2)	C(46)-N(3)-C(47)	114.7(2)
	N(4)-C(25)-C(26)	124.3(2)	C(25)-N(4)-C(29)	115.66(18)
	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(2)	C(26)-C(27)-C(28)	116.37(16)

[0015] 本发明还提供上述1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 1) 取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘、八水合硫酸镉($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)和5-硝基间苯二甲酸溶于溶剂中,调节所得溶液的 $\text{pH} \leq 6$,所得混合液置于容器中,密封后在加热条件下反应,冷却,有固体产物析出,得到中间体1;所述的溶剂为水,或者是水与选自甲醇、乙醇和N,N-二甲基甲酰胺中的一种或两种以上的组合;

[0017] 2) 将中间体1用波长为250~350nm的紫外光照射,得到中间体2;

[0018] 3) 将中间体2浸泡于 $\text{pH} \leq 4$ 的酸性溶液中,过滤,收集滤液,调节其 pH 至碱性,有固体析出,收集固体,即得到所述的1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷。

[0019] 上述制备方法的步骤1)中,1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘、八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸的摩尔比为化学计量比,在实际操作过程中,八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸的用量可稍微过量,当1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘、八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸的摩尔比为1:1:1时,反应的产率更高。所述溶剂的用量可根据需要进行确定,具体以0.1mmol的1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘为基准计算,所有参加反应的原料所用溶剂的用量通常为1~5mL;优选溶剂为水。在将1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘、八水合硫酸镉和5-硝基间苯二甲酸溶于溶剂中后,可以采用现有常规酸性物质(如硝酸、盐酸、硫酸或磷酸等)来调节所得溶液的 pH 值,优选是调节所得溶液的 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 。优选反应在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 的条件下进行,反应的时间可控制为 $\geq 24\text{h}$;更优选反应在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 的条件下进行,此时反应的时间优选控制在48~50h。该步骤中的反应为溶剂热法,其中所述的容器通常为一端封闭的厚壁硬质玻璃管,所述的密封通常是熔封,优选是抽真空后熔封。该步骤所得的中间体1是以晶体形式析出。该步骤中涉及的原料1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘可参考现有文献(W.-X.Li et al. *Crystal Growth&Design*17,3948-3959 (2017).)进行合成,也可自行合成制备。

[0020] 上述制备方法的步骤2)中,当中间体1上出现裂纹或裂痕时,表明环加成反应已发生,即已有中间体2形成。由于中间体1为晶体,颗粒较大,比表面较小,从缩短照射时间及降低能耗等角度考虑,优选是将中间体1研磨成粉末后再进行照射。更优选是研磨至200-300目后再进行照射,根据申请人的经验,在此条件下照射的时间通常控制在 $\geq 1\text{h}$,优选为2~6h。在照射时,光源距粉末的距离通常是 $\leq 50\text{mm}$,更优选为 $\leq 20\text{mm}$ 。

[0021] 上述制备方法的步骤3)中,所述的酸性溶液为选自硝酸溶液、盐酸溶液硫酸溶液和磷酸溶液中的一种或两种以上的组合;将中间体2浸泡于 $\text{pH} \leq 4$ 的酸性溶液中的时间为直

到达到破坏配位键、同时使未反应的5-硝基间苯二甲酸析出所需的时间,本申请人的经验表明,时间控制在10-30min较为合适。该步骤中,可采用现有常规碱性物质(如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等)来调节所得滤液的pH值,优选是调节滤液的 $\text{pH} \geq 8$;更优选是以碱性物质的水溶液来调节滤液的pH值。

[0022] 与现有技术相比,本发明的特点在于:

[0023] 1、本发明所述的目标产物以及制备方法中涉及的中间体的化学性质均十分稳定,无需苛刻的保存条件,可在常规条件下长期保存。

[0024] 2、本发明所述方法工艺简单易操作,产率高。可实现以水为溶剂合成目标产物。

[0025] 3、对目标产物进行的荧光测试表明,目标产物具有优良的荧光性能。此配体还可广泛应用于制备荧光材料。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1中制得的中间体1的晶体结构图;

[0027] 图2为本发明实施例1制得的最终产物的晶体结构图;

[0028] 图3为本发明实施例1制得的最终产物的荧光发射光谱。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的详述,以更好地理解本发明的内容,但本发明并不限于以下实施例。

[0030] 实施例1

[0031] 1) 取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘33.4mg (0.1mmol)、 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 76.9mg (0.1mmol)和5-硝基间苯二甲酸21.1mg (0.1mmol)加入到一端封闭的硬质玻璃管中,向玻璃管中加入4mL水,用硝酸(浓度为65%)调节体系的 $\text{pH} = 2$,将玻璃管的另一头熔封,再将玻璃管置于 100°C 条件下恒温反应48h,反应完成后,降至室温(降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{h}$),取出,可见玻璃管的内壁上有亮黄色的晶体析出,该晶体即为中间体1(91.9mg,产率70%)。

[0032] 对中间体1的表征如下:

[0033] IR: $\nu(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 3071 (w), 1603 (s), 1548 (m), 1455 (m), 1379 (s), 1194 (w), 960 (m), 877 (m), 835 (m), 786 (m), 757 (m), 729 (m), 623 (m), 517 (w) .

[0034] ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K, TMS) : $\delta = 8.76$ (s, 2H), 8.62 (d, 4H, Py-H), 8.55 (dd, 2H), 8.43 (d, 2H, CH=CH), 8.04 (s, 2H), 7.80 (d, 4H, Py-H), 7.69 (dd, 2H), 7.42 (d, 2H, CH=CH) ;

[0035] 元素分析:理论值(%) :C, 86.20;H, 5.43;N, 8.38;

[0036] 实测值(%) :C, 86.25;H, 5.36;N, 8.34。

[0037] 同时将所得晶体用安捷伦公司SuperNova单晶衍射仪进行测定以确定其单晶结构,所得晶体学数据见下述表3所示,部分键长键角数据如下述表4所示,所得晶体的晶体结构图如图1所示。

[0038] 表3. 中间体1的晶体学数据:

	Empirical formula	C_{32.22}H_{21.22}N₃O₇Cd
	Formula weight	674.73
	Crystal system	Triclinic
	Space group	<i>P</i> -1
	<i>a</i> /Å	10.329(2)
	<i>b</i> /Å	10.344(2)
	<i>c</i> /Å	16.076(3)
	α /°	90.022(7)
	β /°	99.512(7)
	γ /°	102.681(6)
[0039]	<i>V</i> /Å ³	1651.5(5)
	<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.357
	<i>Z</i>	2
	μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	0.708
	Total reflections	19255
	Unique reflections	5769
	No. observations	4958
	No. parameters	434
	<i>F</i> (000)	679.0
	<i>R</i> ₁ ^a	0.0499
	<i>wR</i> ₂ ^b	0.1536
	GOF ^c	1.129

[0040] $^aR_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. $^bWR_2 = \{ \sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2 \}^{1/2}$. $^cGOF = \{ \sum w ((F_0^2 - F_c^2)^2) / (n-p) \}^{1/2}$, where *n*=number of reflections and *p*=total number of parameters refined.

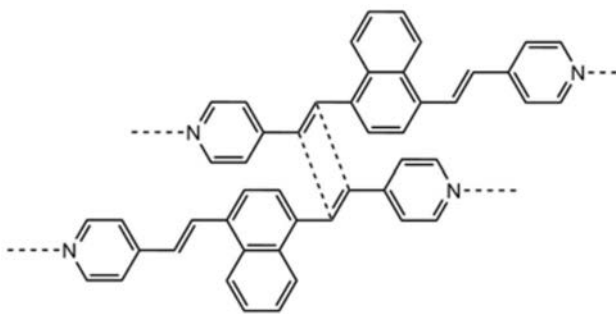
[0041] 表4. 中间体1的键长(Å)和键角(°):

[0042]

N (1) -Cd (2) #1	2.039 (14)	O (3) -Cd (2) #2	1.972 (11)
N (2) -Cd (2)	2.071 (14)	Cd (2) -O (3) #3	1.972 (11)
O (1) -Cd (2)	1.932 (10)	Cd (2) -N (1) #4	2.019 (14)
C (22) -N (1) -Cd (2) #1	119.4 (18)	O (1) -Cd (2) -O (3) #3	115.4 (5)
C (23) -N (1) -Cd (2) #1	126.7 (17)	O (1) -Cd (2) -N (1) #4	109.2 (7)
C (5) -N (2) -Cd (2)	119.6 (14)	O (3) #3 -Cd (2) -N (1) #4	109.1 (6)
C (1) -N (2) -Cd (2)	117.8 (12)	O (1) -Cd (2) -N (2)	115.7 (6)
C (25) -O (1) -Cd (2)	115.1 (11)	O (3) #3 -Cd (2) -N (2)	99.7 (5)
C (33) -O (3) -Cd (2) #2	111.8 (11)	N (1) #4 -Cd (2) -N (2)	107.2 (7)

[0043] 因此, 确定中间体1的结构如下:

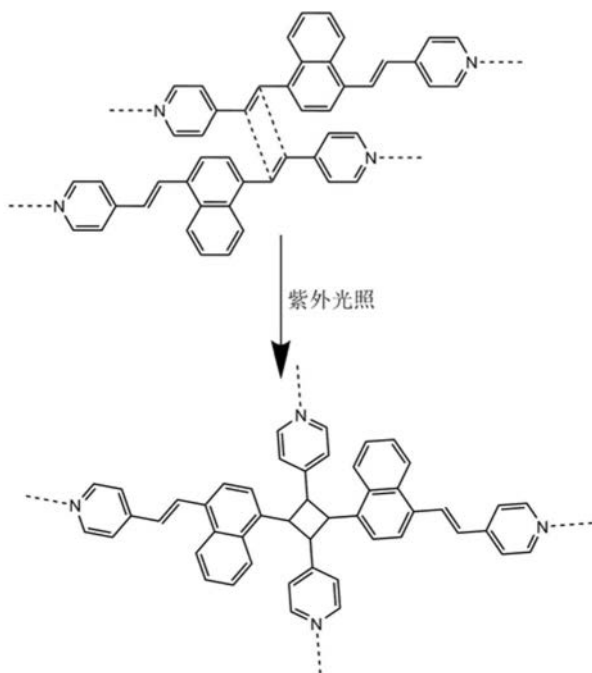
[0044]



[0045] 2) 将上述所得亮黄色晶体取出并置于常温下的空气中,数小时后用光学显微镜观察可知该晶体的外观并未发生变化,用乙醇清洗,然后将其置于玻璃片上置于波长为250~350nm的大功率紫外光下照射6h后,通过显微镜可明显观察到其单晶表面出现了裂痕。由此可见,在大功率紫外光的照射下,中间体1可能发生了[2+2]光化学反应。

[0046] 另取上述所得亮黄色晶体,研碎至200目,再将此研碎的粉末置于发射波长为300nm的紫外灯下照射2h(照射过程中可观察到粉末颜色变深),得到中间体2,反应过程如下所示:

[0047]



[0048] 对中间体2的表征如下:

[0049] IR: ν (KBr) / cm^{-1} 3031 (w), 1721 (s), 1616 (s), 1566 (s), 1422 (m), 1374 (s), 1349 (s), 1224 (m), 974 (m), 862 (w), 784 (m), 730 (s), 621 (w), 596 (w), 523 (m)

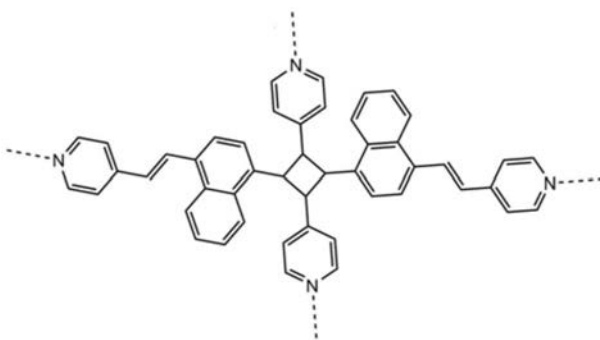
[0050] ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K, TMS): δ = 8.76 (s, 2H), 8.58 (d, 4H, Py-H), 8.36 (dd, 2H), 8.03 (d, 2H, CH=CH), 8.30 (d, 2H, CH=CH), 8.15 (d, 4H, Py-H), 7.88 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.73 (d, 4H, Py-H), 7.55 (dd, 4H), 7.36 (d, 4H, Py-H), 7.26 (d, 2H, CH=CH), 5.27 (s, 4H, CH-CH);

[0051] 元素分析:理论值(%):C, 86.20;H, 5.43;N, 8.38

[0052] 实测值(%):C, 86.24;H, 5.36;N, 8.40。

[0053] 确定中间体2的结构如下:

[0054]



[0055] 对比中间体2和中间体1的核磁共振图谱发现,中间体2的 $\delta=8.62\text{ppm}$ 的峰完全消失,部分迁移至 $\delta=8.59\text{ppm}$ 的峰,另外还出现了 $\delta=5.27\text{ppm}$ 的峰,即代表烯烃碳原子上H原子的信号峰消失,而代表环丁烷碳原子的H原子信号峰出现,说明中间体1在大功率紫外光照射后,确实发生了[2+2]环加成光化学反应。

[0056] 3) 将中间体2中置于 $\text{pH}=1$ 的硝酸溶液中浸泡10min,有沉淀析出,过滤,收集滤液,用氢氧化钠水溶液(浓度为20wt%)调节其 $\text{pH}=8$,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,干燥后即得到黄色固体产物(21.7mg,产率65%)。

[0057] 对所得黄色固体产物的表征如下:

[0058] IR: ν (KBr) / cm^{-1} 3031 (s), 1627 (s), 1596 (s), 1410 (m), 1330 (w), 1219 (w), 1123 (w), 1000 (m), 967 (m), 876 (w), 827 (s), 762 (s), 620 (m), 534 (w), 515 (m)

[0059] ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K, TMS) (CD_3Cl) $\delta=8.61$ (d, 4H, Py-H), 8.25 (d, 4H, Py-H), 8.16 (dd, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.01 (d, 2H, CH=CH), 7.66 (d, 2H), 7.56 (dd, 6H), 7.44 (d, 4H, Py-H), 7.08 (d, 4H,), 7.03 (d, 2H, CH=CH), 5.29 (s, 2H, CH-CH), 4.89 (s, 2H, CH-CH);

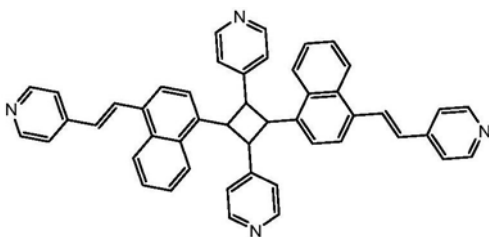
[0060] 元素分析:理论值(%):C, 86.20;H, 5.43;N, 8.38;

[0061] 实测值(%):C, 86.36;H, 5.38;N, 8.46。

[0062] 同时将所得黄色固体产物溶于由三氯甲烷和水按1:1的体积比组成的混合溶液中培养结晶,将所得晶体用安捷伦公司SuperNova单晶衍射仪进行测定以确定其单晶结构,所得晶体学数据见前述表1,部分键长键角数据见前述表2,所得晶体的化学结构如图2所示。

[0063] 因此,可确定本实施例所得黄色固体产物即为本发明目标产物1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷,其结构式如下式(I)所示:

[0064]



(I)。

[0065] 对本实施例所得黄色固体产物进行荧光测试,其荧光发射光谱谱图如图3所示。本实施例所得黄色固体产物在经350nm的光激发后,可在444nm和463nm两处有较强的发射峰。

[0066] 实施例2

[0067] 1) 取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘33.4mg (0.1mmol)、 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 76.9mg (0.1mmol)和5-硝基间苯二甲酸21.1mg (0.1mmol)加入到一端封闭的硬质玻璃管中,向玻璃管中加入2mL水,用硝酸(浓度为69%)调节体系的 $\text{pH}=4$,将玻璃管的另一头熔封,再将玻璃

管置于80℃条件下恒温反应50h,反应完成后,降至室温(降温速率为10℃/h),取出,可见玻璃管的内壁上有亮黄色的晶体析出,该晶体即为中间体1(98.55mg,产率为75%);

[0068] 2) 取所得中间体1的单晶,研碎至200-300目,再将此研碎的粉末置于发射波长为250nm的紫外灯下照射4h(照射过程中可观察到粉末颜色变深),得到中间体2;

[0069] 3) 将中间体2中置于pH=2的硝酸溶液中浸泡20min,有沉淀析出,过滤,收集滤液,用氢氧化钾水溶液(浓度为10wt%)调节其pH=9,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,干燥后即得到黄色固体产物(16.7mg,产率为50%)。

[0070] 对本实施例所得黄色固体产物进行红外、核磁共振氢谱、元素分析及单晶结构分析等表征,确定所得产物为目标产物1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷。

[0071] 实施例3

[0072] 1) 取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘33.4mg(0.1mmol)、3CdSO₄·8H₂O 76.9mg(0.1mmol)和5-硝基间苯二甲酸21.1mg(0.1mmol)加入到一端封闭的硬质玻璃管中,向玻璃管中加入5mL水,用盐酸(浓度为36%)调节体系的pH=1,将玻璃管的另一头熔封,再将玻璃管置于120℃条件下恒温反应36h,反应完成后,降至室温(降温速率为8℃/h),取出,可见玻璃管的内壁上有亮黄色的晶体析出,该晶体即为中间体1(105.12mg,产率为80%);

[0073] 2) 取所得中间体1的单晶,研碎至200目,再将此研碎的粉末置于发射波长为350nm的紫外灯下照射3h(照射过程中可观察到粉末颜色变深),得到中间体2;

[0074] 3) 将中间体2中置于pH=4的硫酸溶液中浸泡20min,有沉淀析出,过滤,收集滤液,用氢氧化钾水溶液(浓度为10wt%)调节其pH=10,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,干燥后即得到黄色固体产物(18.37mg,产率为55%)。

[0075] 对本实施例所得黄色固体产物进行红外、核磁共振氢谱、元素分析及单晶结构分析等表征,确定所得产物为目标产物1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷。

[0076] 实施例4

[0077] 1) 取1,4-二((2-吡啶基)乙烯基)萘33.4mg(0.1mmol)、3CdSO₄·8H₂O 115.35mg(0.15mmol)和5-硝基间苯二甲酸21.1mg(0.1mmol)加入到一端封闭的硬质玻璃管中,向玻璃管中加入3mL水,用浓磷酸调节体系的pH=6,将玻璃管的另一头熔封,再将玻璃管置于110℃条件下恒温反应24h,反应完成后,降至室温(降温速率为8℃/h),取出,可见玻璃管的内壁上有亮黄色的晶体析出,该晶体即为中间体1(78.84mg,产率为60%);

[0078] 2) 取所得中间体1的单晶,研碎至200目,再将此研碎的粉末置于发射波长为320nm的紫外灯下照射6h(照射过程中可观察到粉末颜色变深),得到中间体2;

[0079] 3) 将中间体2中置于pH=4的盐酸溶液中浸泡30min,有沉淀析出,过滤,收集滤液,用饱和碳酸氢钠水溶液调节其pH=8,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,干燥后即得到黄色固体产物(14.7mg,产率为44%)。

[0080] 对本实施例所得黄色固体产物进行红外、核磁共振氢谱、元素分析及单晶结构分析等表征,确定所得产物为目标产物1,3-二吡啶基-2,4-二(4-吡啶乙烯基萘)环丁烷。

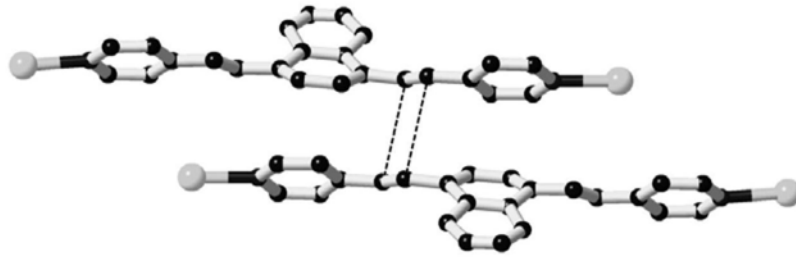


图1

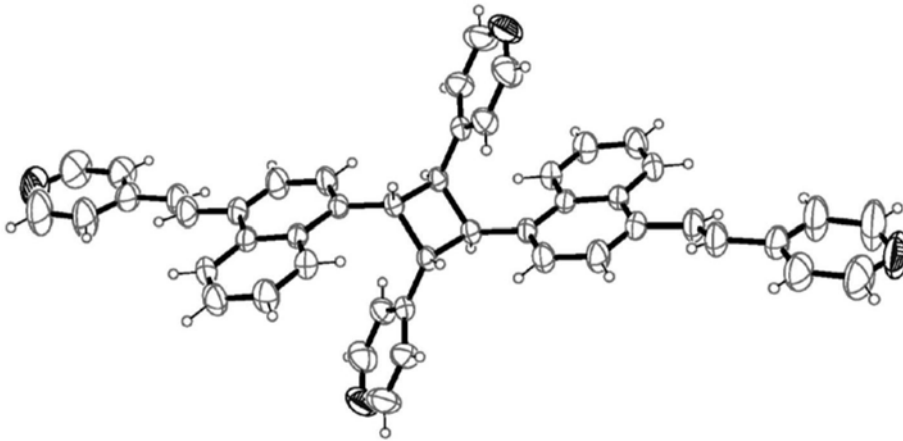


图2

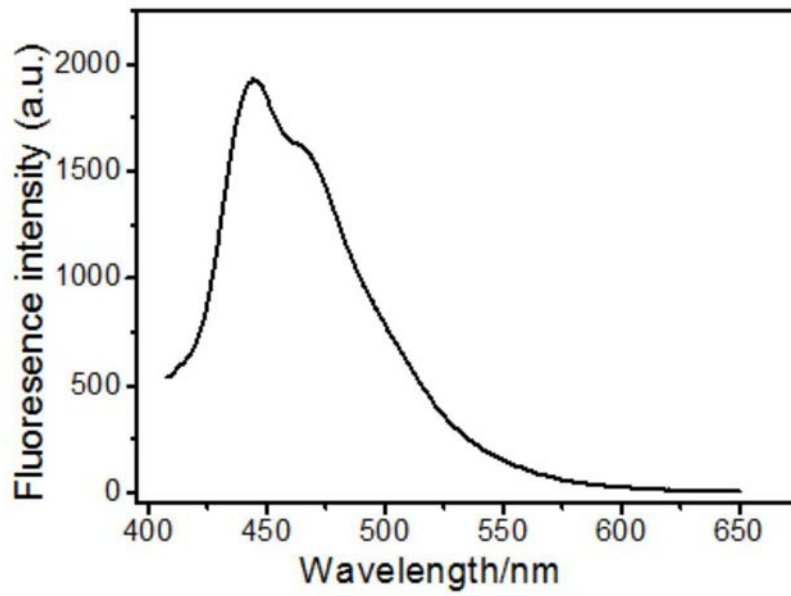


图3