

· 快递论文 ·

新型含 2-喹诺酮基的氧杂蒽二酮衍生物的合成

王 璇¹, 张珍明^{1,2}, 王润南², 张丹丹², 李树安²

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 淮海工学院 化工学院, 江苏 连云港 222005)

摘要: 以醋酸为催化剂, DMF 为溶剂, 取代-2-氯喹啉-3-甲醛和 5,5-二甲基-1,3-环己二酮于 80 °C ~ 100 °C 反应 2.5 h ~ 4.0 h, 合成了 5 个新型的含 2-喹诺酮基的氧杂蒽二酮衍生物, 收率 78% ~ 90%, 其结构经 ¹H NMR, IR, HR-ESI-MS 和元素分析表征。3,3,6,6-四甲基-9-[3-[7-甲基喹啉基-2(1H)酮]]-2,4,5,7,9,10-六氢氧杂蒽-1,8(2H,5H)二酮(**3b**)经 X-射线单晶衍射表征。**3b**(CCDC: 971 833)属单斜晶系, 空间群 C12/C1, 晶胞参数 $a = 1.411\ 90(16)\ \text{nm}$, $b = 2.231\ 4(2)\ \text{nm}$, $c = 1.618\ 28(18)\ \text{nm}$, $\beta = 106.904^\circ$, $V = 4.878\ 1(9)\ \text{nm}^3$, $D_c = 1.175\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 1$, $R_1 = 0.044\ 4$, $wR_2 = 0.074\ 6$ 。

关键词: 氧杂蒽二酮; 5,5-二甲基-1,3-环己二酮; 2-氯喹啉-3-甲醛; 合成; 晶体结构

中图分类号: O625.15; O626.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2015.12.1135

Synthesis of Novel Xanthene-dione Derivatives Containing 2-Quinolone Moiety

WANG Xuan¹, ZHANG Zhen-ming^{1,2},
WANG Run-nan², ZHANG Dan-dan², LI Shu-an²

(1. School of Chemical Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. School of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

Abstract: Five novel xanthene-dione derivatives containing 2-quinolone moiety were synthesized in yields of 78% ~ 90% by reaction of substituted 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde with 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione, using acetic acid as catalyst and DMF as solvent at 80 °C ~ 100 °C for 2.5 h ~ 4.0 h. The structures were characterized by ¹H NMR, IR, HR-ESI-MS and elemental analysis. X-ray single crystal diffractometer of 3,3,6,6-tetramethyl-9-[3-[7-methylquinolyl-2(1H)-one]]-2,4,5,7,9,10-hexahydro-xanthene-1,8(2H,5H)-dione(**3b**) tests indicated that **3b**(CCDC: 971 833) belongs to monoclinic crystal system, space group C12/C1 with $a = 1.411\ 90(16)\ \text{nm}$, $b = 2.231\ 4(2)\ \text{nm}$, $c = 1.618\ 28(18)\ \text{nm}$, $\beta = 106.904^\circ$, $Z = 1$, $D_c = 1.175\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $V = 4.878\ 1(9)\ \text{nm}^3$, $R_1 = 0.044\ 4$, $wR_2 = 0.074\ 6$.

Keywords: xanthene-dione; 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione; 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde; synthesis; crystal structure

收稿日期: 2015-07-24

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项项目(201305007); 江苏省高校产业化推进项目(JHB2011-60); 江苏省六大人才高峰资助项目(2009 年, 2013 年); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省海洋资源开发研究院项目(JSIMR 201203); 连云港市科技项目工业攻关(CG1302)

作者简介: 王璇(1991-), 男, 汉族, 安徽砀山人, 硕士研究生, 主要从事药物中间体的合成研究。E-mail: wangx_518@163.com

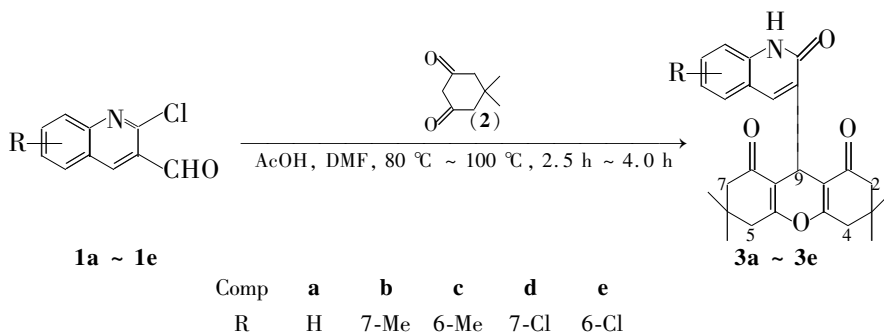
通信联系人: 李树安, 教授, E-mail: li_shuan@126.com

氧杂蒽含有吡喃环结构,是许多天然药物的重要结构单元,同时也是合成其他杂环化合物的重要中间体,具有广泛的生物活性及药理活性,如抗癌^[1]、抗过敏^[2]、抗菌^[3]、抗高血压^[4],治疗过敏性支气管炎^[5]、糖尿病^[6]和疟疾流行疾病^[7],同时还在染料^[8]、荧光材料^[9]和激光材料^[10]等方面也有很好的应用。

合成氧杂蒽衍生物的方法通常由芳香醛衍生物^[11-12]、吡啶醛衍生物、呋喃醛衍生物和5,5-二甲基-1,3-环己二酮(**2**)在相转移催化剂^[13]、固体酸^[14]、离子液体^[15]、微波^[16]、超声波^[17-18]等催化下合成。本文以醋酸为催化剂,DMF为溶剂,取代-2-氯喹啉-3-甲醛(**1a~1e**)和**2**于80℃~100

℃反应2.5 h~4.0 h,合成了5个新型的含2-喹诺酮基的氧杂蒽二酮衍生物——3,3,6,6-四甲基-9-[3-[喹啉基-2(1*H*)酮]}-2,4,5,7,9,10-六氢化氧杂蒽-1,8(2*H*,5*H*)二酮衍生物(**3a~3e**, Scheme 1),收率78%~90%,其结构经¹H NMR, IR, HR-ESI-MS和元素分析表征。并对**3,3,6,6-四甲基-9-[3-[7-甲基喹啉基-2(1*H*)酮]}-2,4,5,7,9,10-六氢化氧杂蒽-1,8(2*H*,5*H*)二酮(**3b**)进行了X-射线单晶衍射分析。**

该方法具有合成条件温和,后处理方便,产率较高等优点。**3a~3e**结构中同时含有具有生物活性的喹诺酮和氧杂蒽结构,期望能有较好的应用前景,其抗菌等生物活性正在研究之中。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SGWX-4型熔点仪(温度未校正);Brucker ARX 400 MHz型核磁共振仪(CDCl₃为溶剂,TMS为内标);Brucker TENSOR 37型傅里叶红外光谱仪(KBr压片);Agilent Technologies 6230 TOF型质谱仪(Dual AJSESI检测器,EI离子源);PE 2400-II型元素分析仪;Brucker SMART 1000型单晶衍射仪。

1a~1e参考文献^[19]方法合成;其余所用试剂均为化学纯或分析纯。

1.2 **3a~3e**的合成通法^[20-22]

在单口烧瓶中加入**1** 1 mmol,**2** 2 mmol,DMF 10 mL和两滴醋酸,搅拌下于80℃~100℃反应2.5~4.0 h。倒入50 mL冰水中,静置析晶。过滤,滤饼真空干燥后用无水乙醇重结晶得淡黄色固体**3a~3e**。

在烧杯中加入**3b**,乙醇和水,加热使其溶解;冷却至室温,用保鲜膜封口,并扎若干小孔,静置

数天析晶。过滤,滤饼干燥得黄色晶体**3b**。

3a: 产率88%;¹H NMR δ: 8.05(s, 1H, NH), 7.73~7.71(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.53~7.49(t, *J* = 8.0 Hz, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.28~7.26(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.21~7.17(t, *J* = 8.0 Hz, 8.0 Hz, 1H, ArH), 4.85(s, 1H, 9-H), 2.53~2.42(dd, *J* = 17.6 Hz, 17.6 Hz, 4H, 2,7-H), 2.26~2.15(dd, *J* = 16.0 Hz, 16.0 Hz, 4H, 4,5-H), 1.09(s, 6H, 3,6-CH₃), 0.98(s, 6H, 3,6-CH₃); IR ν: 3 432(NH), 2 919(CH₃), 1 666(C=O), 1 569(Ph) cm⁻¹; HR-ESI-MS *m/z*: Calcd for C₂₆H₂₇NO₄ {[M+H]⁺} 418.201 8, found 418.202 0; Anal. calcd for C₂₆H₂₇NO₄: C 74.80, H 6.52, N 3.35; found C 74.87, H 6.47, N 3.45。

3b: 产率90%;¹H NMR δ: 8.10(s, 1H, NH), 7.56~7.54(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.26(s, 1H, ArH), 7.12(s, 1H, ArH), 7.04~7.02(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 4.80(s, 1H, 9-H), 2.48~2.46(d, *J* = 7.2 Hz, 7H, 2,7-H, 7'-CH₃), 2.25~2.13(dd, *J* = 16.4 Hz, 16.4 Hz, 4H, 4,5-

H), 1.06 (s, 6H, 3,6-CH₃), 0.92 (s, 6H, 3,6-CH₃); IR ν : 3 312 (NH), 2 956, 2 938 (CH₃), 1 666 (C=O), 1 566 (Ph), 1 222 (C-O) cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z : Calcd for C₂₇H₂₉NO₄ { [M + H]⁺ } 432.217 5, found 432.221 3; Anal. calcd for C₂₇H₂₉NO₄: C 75.15, H 6.77, N 3.25; found C 75.25, H 6.65, N 3.18。

3c: 产率 85%; ¹H NMR δ : 8.11 (s, 1H, NH), 7.70 ~ 7.68 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.42 (s, 1H, ArH), 7.42 ~ 7.40 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 4.81 (s, 1H, 9-H), 2.44 ~ 2.32 (dd, J = 16.0 Hz, 16.0 Hz, 4H, 2,7-H), 2.29 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.14 ~ 2.02 (dd, J = 16.0 Hz, 16.0 Hz, 4H, 4,5-H), 1.01 (s, 6H, 3,6-CH₃), 0.97 (s, 6H, 3,6-CH₃); IR ν : 3 427 (NH), 2 960, 2 939 (CH₃), 1 663 (C=O), 1 599 (Ph), 1 223 (C-O) cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z : Calcd for C₂₇H₂₉NO₄ { [M + H]⁺ } 432.217 5, found 432.221 3; Anal. calcd for C₂₇H₂₉NO₄: C 75.15, H 6.77, N 3.25; found C 75.23, H 6.63, N 3.29。

3d: 产率 78%; ¹H NMR δ : 8.25 (s, 1H, NH), 7.73 ~ 7.71 (d, J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.53 ~ 7.49 (t, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.28 ~ 7.26 (d, J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 4.85 (s, 1H, 9-H), 2.53 ~ 2.42 (dd, J = 17.6 Hz, 17.6 Hz, 4H, 2,7-H), 2.26 ~ 2.15 (dd, J = 16.0 Hz, 16.0 Hz, 4H, 4,5-H), 1.09 (s, 6H, 3,6-CH₃), 0.98 (s, 6H, 3,6-CH₃); IR ν : 3 426 (NH), 2 955, 2 924 (CH₃), 1 660 (C=O), 1 563 (Ph), 1 216 (C-O) cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z : Calcd for C₂₆H₂₆NO₄Cl { [M + H]⁺ } 452.162 9, found 452.164 6; Anal. calcd for C₂₆H₂₆NO₄Cl: C 69.10, H 5.80, N 3.10; found C 69.07, H 5.91, N 3.17。

3e: 产率 80%; ¹H NMR δ : 8.08 (s, 1H, NH), 7.55 ~ 7.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.26 (s, 1H, ArH), 7.03 ~ 7.01 (d, J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 4.79 (s, 1H, 9-H), 2.51 ~ 2.46 (dd, J = 10.8 Hz, 10.8 Hz, 4H, 2,7-H), 2.25 ~ 2.13 (dd, J = 16.0 Hz, 16.0 Hz, 4H, 4,5-H), 1.06 (s, 6H, 3,6-CH₃), 0.91 (s, 6H, 3,6-CH₃); IR ν : 3 425 (NH), 2 960, 2 939 (CH₃), 1 663 (C=O), 1 599 (Ph), 1 221 (C-O) cm⁻¹; HR-ESI-MS m/z : Calcd for C₂₆H₂₆NO₄Cl { [M + H]⁺ } 452.162 9, found

452.163 3; Anal. calcd for C₂₆H₂₆NO₄Cl: C 69.10, H 5.80, N 3.10; found C 69.17, H 5.91, N 3.01。

1.3 晶体结构测定

将 **3b** (0.12 mm × 0.15 mm × 0.20 mm) 置衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo K α 射线 (λ = 0.710 73 Å), 于 296 (2) K 下以 $\omega/2\theta$ 的方式在 $1.09^\circ \leq \theta \leq 25.25^\circ$ 内收集 12 755 个强反射数据, 其中独立衍射点 4 520 个 [R_{int} = 0.027 7]。收集的数据经 APEX2 软件还原和晶胞参数修正, 用 SADAB 作吸收校正, 采用 SHELXL-97 程序完成结构分析和计算^[23], 所得数据经 Lp 因子和经验吸收校正。

2 结果与讨论

2.1 表征

由于 **3a** ~ **3e** 的熔点都大于 300 °C, 且熔点仪并未校正, 所以本文并未列出其熔点。以 **3b** 为例进行分析。 ¹H NMR 分析表明: δ 0.92 和 δ 1.06 处出现了两个单峰, 归属氧杂蒽环上的 4 个甲基上的 H, 由于空间位阻的原因导致碳原子上连接的两个甲基的化学位移不相同; δ 2.1 ~ 2.4 间有多重峰出现, 为 4 个亚甲基上的 H; δ 4.79 左右处出现的单峰, 归属氧杂蒽环 9-位上的 H; δ 7.0 ~ 8.1 间出现的化学位移为喹诺酮环上氢的化学位移。IR 分析表明: 3 312 cm⁻¹ 处有较强的 N-H 对称伸缩振动吸收峰, 1 666 cm⁻¹ 处有强的羰基的伸缩振动吸收峰。MS 分析表明: m/z = 432.22, 因为采用阳离子的轰击模式, 所以物质的分子量比分子离子峰少 1, 为 431.21, 与 **3b** 构式的分子量相吻合。

2.2 晶体结构

3b (CCDC: 971 833) 的晶体学数据见表 1, 部分键长和键角数据见表 2, 晶体结构见图 1。从图 1 可见, 在 **3b** 的晶体结构有 4 个平面 { 平面 1 [C (11), C (12), C (15), C (16)], 平面 2 [C (17), C (18), C (21), C (22)], 平面 3 [C (11), C (16), C (17), C (22)] 和平面 4 (喹诺酮环) }。平面 3 与平面 1 和平面 2 之间的二面角为 7.4° 和 6.5°; 平面 3 与喹诺酮环之间的二面角为 92.5°。从键长 [C (21) - O (2) (0.122 2 nm), C (12) - O (3) (0.121 7 nm) 和 C (6) - O (4) (0.124 64 nm)] 可以看出, C (21) - O (2), C (12) - O (3) 和 C (6) - O (4) 均为双

键。C(6) – O(4)键长为 0.124 64 nm,在 C – O 键范围内,而不是 C – Cl (0.176 nm) 键。从 C(3) – C(4)(0.142 7 nm)和 C(5) – C(6)(0.146 0 nm)的键长可以看出,C(3) – C(4)和 C(5) – C(6)均为单键。C(4) – C(5)(0.134 7 nm)的键长在 C = C键范围内;C(3) – C(7)(0.140 4 nm)的键长介于 C – C 和 C = C 的键长间,可以看出其并不是单纯的碳碳单键或者双键,即为苯环中的碳碳键。C(6) – N(1)和 C(7) – N(1)的键长由于受到羰基和苯环的作用比一般的 C – N 单键键长要短,证明 **3b** 中含有喹诺酮结构单元,而不是喹啉结构单元。这与 **3b** 的元素分析中 C 含量(75.25%), H 含量(6.65%) 和 N 含量(3.18%) 相吻合。如果是 C – Cl键,按 C₂₇ H₂₈ NO₃Cl 理论计算 C 含量是 72.07%, H 的含量为 6.27%, N 的含量为 3.11%, 与实际测量值相差太大。

表 1 1 的晶体学数据*	
Table 1	Crystal data and refinement details of 1
Comp	3b
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₉ NO ₄
Formula weight	431.51
Crystal system	Monoclinic
Space group	C12/C1
Dc/g · cm ⁻³	1.175
a/nm	1.411 90(16)
b/nm	2.231 4(2)
c/nm	1.618 28(18)
β/(°)	106.904(2)
V/nm ³	4.878 1(9)
Z	1
θ range/(°)	1.76 ~ 25.50
μ/mm ⁻¹	0.078
F(000)	1 840
Goodness of fit	1.019
Obsd. Reflns[I > 2σ(I)]	292 5
Parameters refined	294
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.044 4, 0.123 8
R ₁ , wR ₂ (all reflections)	0.074 6, 0.141 1

* w = 1/[σ²(F_o²) + (0.100 0P)² + 1.019 3P], 其中
P = (F_o² + 2F_c²)/3

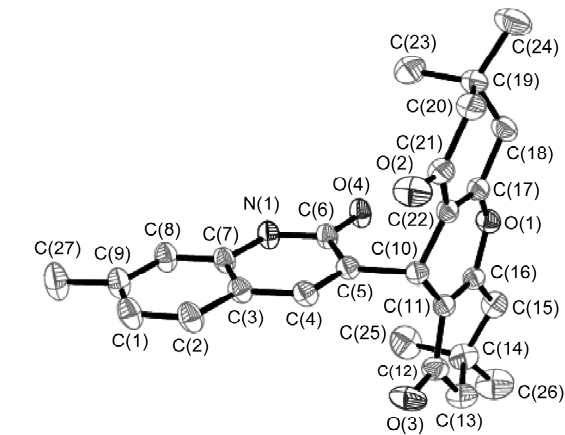


图 1 1 的晶体结构
Figure 1 The crystal structure of 1

表 2 1 的选择性键长和键角			
Table 2	Selected bond distances and bond angles of 1		
Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)
C(5) – C(10)	1.516(2)	C(6) – C(5) – C(10)	117.76(12)
C(6) – O(4)	1.246 4(17)	O(4) – C(6) – N(1)	120.39(14)
C(6) – N(1)	1.353 9(19)	O(4) – C(6) – C(5)	123.15(14)
C(7) – N(1)	1.378 5(18)	N(1) – C(6) – C(5)	116.46(13)
C(9) – C(27)	1.517(2)	N(1) – C(7) – C(8)	120.73(14)
C(12) – O(3)	1.217(2)	N(1) – C(7) – C(3)	118.18(14)
C(16) – O(1)	1.378(2)	O(3) – C(12) – C(11)	120.73(17)
C(17) – O(1)	1.377(2)	O(3) – C(12) – C(13)	122.05(17)
C(21) – O(2)	1.222(2)	C(11) – C(16) – O(1)	122.79(15)
		O(1) – C(16) – C(15)	111.38(14)
		C(22) – C(17) – O(1)	123.13(15)
		O(1) – C(17) – C(18)	111.36(14)
		O(2) – C(21) – C(22)	120.52(16)
		O(2) – C(21) – C(20)	121.60(17)
		C(6) – N(1) – C(7)	125.71(13)
		C(17) – O(1) – C(16)	117.73(12)

2.3 反应机理

1 和 **2** 在醋酸的催化下并没有得到预期的 **3**, **3,6,6**-四甲基-9-[3-(2-氯喹啉基)]-2,4,5,7,9,10-六氢化氧杂蒽-1,8-(2*H*,5*H*) 二酮及其衍生物, 而是得到了 **3,3,6,6**-四甲基-9-[3-[喹啉基-2(1*H*) 酮]-2,4,5,7,9,10-六氢化氧杂蒽-1,8-(2*H*,5*H*) 二酮及其衍生物。可能反应机理是在醋酸的

条件下,氢离子优先和喹啉环中的 N 结合,使其季铵化,另外 3-位上连接吸电子基团的醛基,因此 2-位 C-Cl(本身电负性大的 Cl 的-I 效应)上的碳原子电子云密度进一步降低,有利于亲核试剂 H₂O 对 2-位碳原子的进攻,发生水解反应,形成 C-OH 后,异构化成 2-喹啉酮。

参考文献

- [1] Tchamo D N, Silvere N, Etienne T. Xanthenes as therapeutic agents: Chemistry and pharmacology [J]. *Advances in Phytomedicine*, 2006, **2**: 273 - 298.
- [2] Chand N, Diamantis W, Sofia R D. Modulation of in vitro anaphylaxis of guinea-pig isolated tracheal segments by azelastine, inhibitors of arachidonic acid metabolism and selected antiallergic drugs [J]. *British Journal of Pharmacology*, 1986, **87**(2): 443 - 448.
- [3] Jenekhe S A, Lu L, Alam M M. New conjugated polymers with donor-acceptor architectures: Synthesis and photophysics of carbazole-quinoline and phenothiazine-quinoline copolymers and oligomers exhibiting large intramolecular charge transfer [J]. *Macromolecules*, 2001, **34**(21): 7315 - 7324.
- [4] Greenblatt M S, Bennett W P, Hollstein M, *et al.* Mutations in the p53 tumor suppressor gene: Clues to cancer etiology and molecular pathogenesis [J]. *Cancer Research*, 1994, **54**(18): 4855 - 4878.
- [5] Limsuwan S, Trip E N, Kouwen T R H M, *et al.* Rhodomyrton: A new candidate as natural antibacterial drug from *Rhodomyrton tomentosa* [J]. *Phytomedicine*, 2009, **16**(6): 645 - 651.
- [6] Itoh T, Ohguchi K, Iinuma M, *et al.* Inhibitory effect of xanthenes isolated from the pericarp of *Garcinia mangostana* L. on rat basophilic leukemia RBL-2H3 cell degranulation [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2008, **16**(8): 4500 - 4508.
- [7] Niederman M S. Principles of appropriate antibiotic use [J]. *Int J Antimicrob Agents* 26 Suppl, 2005, **3**: S170 - S175.
- [8] Alizadeh N, Babaei M, Aghamohammadi M, *et al.* Electrosynthesis of dixanthylene photochromic dye, characterization and ab initio calculations [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, **76**(3): 596 - 603.
- [9] Musiol R, Jampilek J, Buchta V, *et al.* Antifungal properties of new series of quinoline derivatives [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2006, **14**(10): 3592 - 3598.
- [10] Ahmad M, King T A, Ko D K, *et al.* Performance and photostability of xanthene and pyrromethene laser dyes in sol-gel phases [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, **35**(13): 1473.
- [11] Nagarajan K, Shenoy S J. Chemistry of dimedone: Structures of aldehyde-dimedone adducts [J]. *Indian Journal of Chemistry*, 1992, **31B**: 73 - 87.
- [12] Shi D Q, Mu L L, Lu Z S, *et al.* Synthesis and crystal structure of 3, 3, 6, 6-tetramethyl-9-orthochlorophenyl-1, 8-dioxo-3, 4, 5, 6, 7, 9-hexahydroxanthene [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 1997, (6): 484 - 487.
- [13] 史达清, 庄启亚, 陈景, 等. 水溶剂中芳醛与 5, 5-二甲基-1, 3-环己二酮的反应 [J]. *有机化学*, 2003, **23**(7): 694 - 696.
- [14] Jin T S, Zhang J S, Wang A Q, *et al.* Solid-state condensation reactions between aldehydes and 5, 5-dimethyl-1, 3-cyclohexanedione by grinding at room temperature [J]. *Synthetic Communications*, 2005, **35**(17): 2339 - 2345.
- [15] Cao S T, Fang D, Gong K, *et al.* Reaction of aromatic aldehydes with 5, 5-dimethyl-1, 3-cyclohexanedione in water catalyzed by functionalized ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, **26**(9): 1123 - 1125.
- [16] 唐然肖, 何红岩, 杨旭哲, 等. 微波辐射下酸性离子液体促进氧杂蒽二酮类衍生物的合成 [J]. *化学试剂*, 2007, **29**(3): 173 - 174.
- [17] Jin T S, Zhang J S, Wang A Q, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene derivatives catalyzed by *p*-dodecylbenzenesulfonic acid in aqueous media [J]. *Ultrason. Sonochem*, 2006, **13**: 220 - 224.
- [18] Venkatesan K, Pujari S S, Lahoti R J, *et al.* An efficient synthesis of 1, 8-dioxo-octahydro-xanthene derivatives promoted by a room temperature ionic liquid at ambient conditions under ultrasound irradiation [J]. *Ultrason Sonochem*, 2008, **15**: 548 - 553.
- [19] Meth-Cohn O, Taylor D L. The reverse vilsmeier approach to the synthesis of quinolines, quinolinium salts and quinolones [J]. *Tetrahedron*, 1995, **51**(47): 12869 - 12882.
- [20] 冯友健, 章晓镜, 缪春宝, 等. 对苯二甲醛或间苯二甲醛与 5, 5-二甲基-1, 3-环己二酮的反应: 含有双 4(*H*)-吡喃, 1, 4-二氢吡喃结构单元的杂环化合物的合成 [J]. *有机化学*, 2004, **24**(8): 950 - 952.

2.3 表面光电性能

图4为1的SPS谱图。由图4可见,300 nm~600 nm存在较强的宽光伏响应带,说明1具有一定的光电转换性能。经Origin 7.0处理后可得4个不同强度的光伏响应带:344 nm和388 nm处谱带分别归属于由O→Co和N→Co的LMCT所致带-带(或亚带隙)跃迁响应带;452 nm和558 nm处谱带分别归属于Co(II)(d^7)的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁(${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$)和(${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)的响应带。

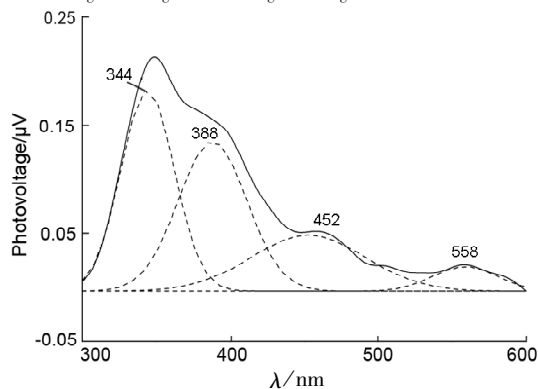


图4 1的SPS谱图

Figure 4 SPS patterns of 1

3 结论

采用溶剂蒸发法合成了一种新型一维链状钴配合物 $\{[Co(4,4'-bipy)_3(OH)_2]_n(1)\}$ 。1的中心离子Co(II)与4个氮原子和2个氧原子配位,形成畸变的八面体几何构型。未参与桥联的4,4'-bipy形成分子间氢键(O—H $\cdots$ N)和 $\pi \cdots \pi$ 堆积,进一步将一维链结构扩展为二维(4,4)-连接($4^4 \cdot 6^2$)拓扑的超分子网状结构。SPS测定结果表明:1在300 nm~600 nm内有正光伏响应,具有一定的光电转换性能。

参考文献

- [1] 吴晓红,李晨,刘曙. 链状4,4'-联吡啶桥联钴配位聚合物的晶体结构与量子化学计算[J]. 计算机与应用化学,2013,**30**(12):1493-1495.
- [2] 冯超,葛成敏,王寅光,等. 新型一维配位聚合物 $\{[Cu(4,4'-bipy)Cl]_n\}$ 的溶剂热合成及其晶体结构[J]. 合成化学,2010,**18**(4):476-479.
- [3] 夏金虹,刘峥,金黎霞,等. 4,4'-联吡啶钴(II)、铜(II)配合物的合成及其晶体结构[J]. 人工晶体学报,2008,**37**(2):441-445.
- [4] Luachan S, Pakawatchai C, Rujiwatra A. Hydrothermal crystal growth, structures and thermal properties of Co(II)-4,4'-bipyridine-based coordination polymeric materials[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2007,**17**(3):561-568.
- [5] Felloni M, Blake A J, Champness N R, *et al.* Supramolecular interactions in 4,4'-bipyridine cobalt(II) nitrate networks[J]. Journal of Supramolecular Chemistry, 2002,**2**:163-174.
- [6] 金晶,牛淑云,杨忠志,等. 配位聚合物 $\{[Co(\mu-4,4'-bpy)(4,4'-bpy)_2 \cdot (H_2O)_2] \cdot (4,4'-bipy) \cdot (H_2O)_4 \cdot (OH)_3 \cdot (Me)_4N\}_n$ 的晶体结构及性质[J]. 高等学校化学学报,2004,**25**(3):418-420.
- [7] Jin J, Niu S Y, Yang G D, *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization, magnetic and photoelectric properties of two cobalt(II) coordination polymers[J]. Z Anorg Allg Chem, 2006,**632**(9-10):2350-2354.
- [8] 王莹,白玄玄,关磊,等. 新型单核Zn(II)配合物 $[Zn(H_2O)_6 \cdot (pbsa)_2 \cdot 2H_2O]$ 的合成、晶体结构及其光学性质[J]. 合成化学,2014,**22**(5):592-595.
- [9] 吴小说,王亮,汪鹏飞. 基于苯甲酸衍生物和含氮配体的新型配合物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学,2015,**23**(6):471-475.

(上接第1139页)

- [21] 王甦惠,史达清,屠树江,等. 无外加催化剂条件下邻取代芳香醛与5,5-二甲基-1,3-环己二酮的反应研究[J]. 有机化学,1999,**19**:483-488.
- [22] Krishnakumar V, Mandal B K, Khan F R N, *et al.* Water mediated catalyst-free efficient domino synthesis of 9-(quinolin-2(1H)-one)-xanthene-1,8(5H,

- 9H)-diones using parallel synthesizer[J]. Tetrahedron Letters, 2014,**55**(27):3717-3720.
- [23] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the solution and refinement of crystal structures[K]. University of Göttingen, Germany, 1997.