

4-[4-(2-吡啶基)苯乙烯基]-*N,N*-二正丁基苯胺的合成、晶体结构及光学性质

潘月礼* 王欣 赵祖志 韦文美
(安徽医科大学基础医学院化学教研室 合肥 230032)

摘 要 合成了具有 D- π -A 型结构的含吡啶基的新型有机化合物 4-[4-(2-吡啶基)苯乙烯基]-*N,N*-二正丁基苯胺,其结构经元素分析、UV 和 X 射线衍射进行了表征。利用单光子液体荧光光谱、单光子荧光量子产率、固体荧光光谱和荧光寿命探讨了它的光学性质。该分子晶体属于三斜晶系, P-1 空间群, 晶胞参数为: $a = 1.150\ 41(3)\ \text{nm}$, $b = 1.457\ 46(4)\ \text{nm}$, $c = 1.515\ 98(4)\ \text{nm}$, $Z = 4$, $V = 2.330\ 68(11)\ \text{nm}^3$, $R_1 = 0.096\ 2$, $wR_2 = 0.263\ 0$ 。通过研究发现,目标化合物平面性好,分子为 D- π -A 型结构,分子间有 C—H $\cdots\pi$ 相互作用,使得它具有良好的光学性质。

关键词 吡啶, D- π -A 结构, 光学性质, 平面性

中图分类号: O622

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)02-0155-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00133

具有给体-桥-受体(简称 D- π -A)推拉体系作为非线性光学活性生色团被广泛研究,是由于这种构型的化合物具有较大的 π 电子离域体系,在光诱导下可以产生分子内电荷转移(ICT)激发态,可作为非线性光学和光电转换等材料^[1-3]。苯乙烯基吡啶类化合物具有平面性好,转移电子容易,离域性较高,有利于增加非线性吸收截面和提高光学活性^[4]。研究此类具有非线性效应的 D- π -A 构型生色团,通过设计修饰官能团、平衡离子或配位结构等优化其特性,必将有助于探讨分子结构与其非线性光学性能之间的关系。

本研究设计并合成了含吡啶基的新型 D- π -A 结构的有机分子 4-[4-(2-吡啶基)苯乙烯基]-*N,N*-二正丁基苯胺,UV、单光子荧光光谱、荧光量子效率及固体荧光光谱的研究结果表明,该化合物有望成为具有一定应用价值的发光材料。并且吡啶上的氮可以与多种金属离子配位,配位模式灵活多样^[5-7],有望在生物工程及功能材料等领域拥有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外-可见吸收光谱是在 TU-1800spc 型光谱仪((北京普析通公司))上测得。溶液单光子荧光光谱在 Hitachi F4500 型荧光光谱仪(日本,日立)上测得。固体荧光光谱和瞬态荧光衰减曲线在配有 450W Xe 灯的 Edinburgh FLS920 型荧光光谱仪(英国 Edinburg 公司)上进行。元素分析采用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)测定;晶体结构采用 Bruker SMART Apex CCD 单晶 X 射线衍射仪(德国布鲁克)测定。

所用试剂均为分析纯,使用前按标准方法提纯或干燥处理。

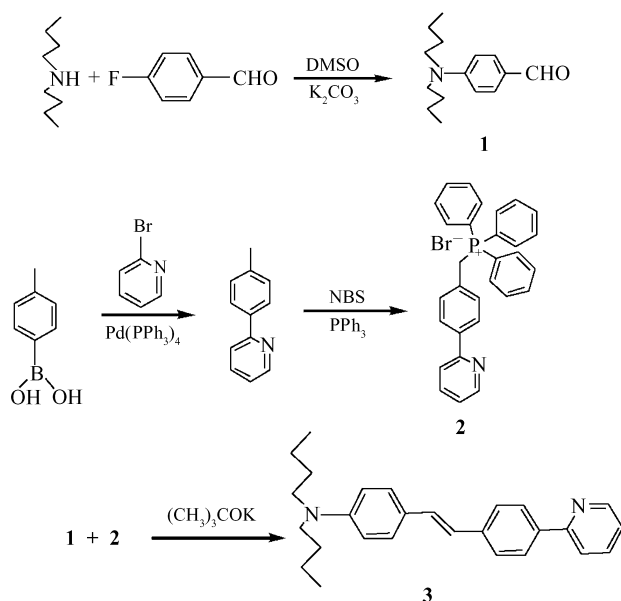
1.2 合成方法

1.2.1 目标化合物 4-[4-(2-吡啶基)苯乙烯基]-*N,N*-二正丁基苯胺(**3**)的合成路线 合成路线如 Scheme 1 所示。

2011-03-10 收稿, 2011-05-06 修回

安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目(KJ2010A190, KJ2011Z169), 安徽省高等学校省级优秀青年人才基金项目(2009SQRZ045)

通讯联系人: 潘月礼, 讲师; Tel: 0551-5161138; E-mail: panyueli2004@163.com; 研究方向: 光电功能材料



Scheme 1 Synthetic route toward 4-[(*trans*-(2-pyridyl))styryl]-*N,N*-dibutylbenzenamine

1.2.2 4-*N,N*-二正丁基胺苯甲醛(**1**)的合成 参照文献[8]方法,在 500 mL 圆底烧瓶中,加入 25 g (0.2 mol) 对氟苯甲醛,90 g (0.7 mol) *N,N*-二正丁胺,DMSO (250 mL),无水 K_2CO_3 (0.3 mol),Aliquat-336 (0.5 mL),95 °C 下搅拌回流 120 h。先用水泵减压蒸馏出低沸点物质(温度从 95 °C 逐渐升至 160 °C,尽可能抽尽),反应产物冷却至室温,倒入 800 mL 冰水混合物中搅拌 60 min 后,加二氯甲烷 (300 mL) 萃取,得红色油状不纯物。加入浓盐酸 (200 mL) 和 600 mL 水搅拌 30 min,用乙醚 (200 mL) 萃取、分液,保留水相。再用 Na_2CO_3 中和水相至碱性,最后用二氯甲烷萃取,得浅黄色油状物。

1.2.3 2-(4-甲基苯基)吡啶的合成 在 250 mL 的三颈烧瓶中加入四氢呋喃 (150 mL) 作溶剂,甲基苯硼酸 4.08 g (0.03 mol),2-溴吡啶 8.73 mL (0.09 mol) 和 K_2CO_3 水溶液 ($m(K_2CO_3) = 11.2$ g, $V(H_2O) = 40$ mL)。通入 Ar 气 1 h 后,加 $Pd(PPh_3)_4$ (0.03 g) 后加热至 75 °C 回流 24 h,反应结束后多次加水洗涤分液,蒸干有机层(蒸之前干燥 24 h),再经过硅胶柱分离,石油醚作展开剂,得到浅黄色液体,产率 81%。 $C_{12}H_{11}N$ 元素分析(计算值)/%:C 85.10(85.17),H 6.54(6.55),N 8.36(8.28)。

1.2.4 4-(2-吡啶基)-苄基三苯基溴磷盐(**2**)的合成 在 250 mL 的烧瓶中加入 2-(4-甲基苯基)吡啶 5.07 g (0.03 mol),过氧化苯甲酰 0.072 7 g (0.3 mmol) 和苯 (30 mL),搅拌加热至 60 ~ 70 °C 后,再加 *N*-溴代丁二酰基胺 NBS 5.97 g (0.03 mol),搅拌回流 3 h。反应结束后冷却反应体系,抽滤,滤液用蒸馏水洗 3 次,干燥后过滤,滤液直接加入过量的三苯基磷 10.48 g (0.04 mol)。再加热回流 8 h 后冷却,即得灰白色固体,产率为 36%。 $C_{30}H_{25}BrNP$ 元素分析(计算值)/%:C 70.50(70.60),H 4.90(4.94),N 2.76(2.74)。

1.2.5 4-[4-(2-吡啶基)苯乙烯基]-*N,N*-二正丁基苯胺(**3**)的合成 称取 1.021 g (2 mmol) 化合物 **2**,叔丁醇钾 1.347 g (12 mmol) 于研钵中,研磨呈黄色,再缓慢滴加化合物 **1** 0.932 g (4 mmol) 均匀研磨,固体颜色呈深黄色。点板分析,反应完全,将固体用二氯甲烷溶解,直接用硅胶吸附,用柱色谱分离, $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚}) = 1:20$ 作洗脱剂,得到黄绿色晶体,产率为 61%。将产物溶于正己烷中,静置 6 d 以后得到黄绿色长方形的单晶,产率为 41%。 $C_{27}H_{32}N_2$ 元素分析(计算值)/%:C 78.80(78.87),H 11.30(11.27),N 9.90(9.86)。

2 结果与讨论

2.1 目标产物 **3** 的晶体结构测试

选取尺寸大小为 0.37 mm × 0.33 mm × 0.14 mm 的目标产物 **3** 的单晶作 X 射线衍射测试,以石墨

为单色器,采用 $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 靶,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$ 和 $1.93^\circ \leq \theta \leq 27.46^\circ$ 范围内收集衍射点。共收集独立衍射点 20 753 个,其中 10 285 个是 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点, $F(000) = 832$,全矩阵最小二乘法对 493 个原子坐标系参数进行修正。吸收校正采用 multi-scans,吸收系数为 0.063 mm^{-1} ,消光系数为 $0.003\,4(11)$ 。基于 SHELXL-97 程序进行了结构解析,用全矩阵最小二乘法进行优化,对非氢原子采用各向异性位移参数,对氢原子采用各向同性位移参数^[9]。测试结果表明,该分子晶体的单胞参数为: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2$, $M = 384.55$, 三斜晶系, P-1 空间群, $a = 1.150\,41(3)\text{ nm}$, $b = 1.457\,46(4)\text{ nm}$, $c = 1.515\,98(4)\text{ nm}$, $\alpha = 93.209(2)^\circ$, $\beta = 92.388(2)^\circ$, $\gamma = 112.989\,0(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2.330\,68(11)\text{ nm}^3$, $T = 293(2)\text{ K}$, $D_c = 1.096\text{ g/cm}^3$, $R_1 = 0.096\,2$, $wR_2 = 0.263\,0$ 符合 $I > 2\sigma(I)$ 。配合物主要键长和键角数据见表 1。

表 1 化合物 3 的部分键长(nm)和键角(°)数据
Table 1 Selected bond distances(nm) and angles(°) for compound 3

Bond distances/nm		Bond angles/(°)	
C(28)—C(32)	0.136 9(6)	C(32)—C(28)—C(29)	118.6(5)
C(30)—N(3)	0.133 0(5)	N(3)—C(30)—C(29)	125.2(5)
C(31)—N(3)	0.134 2(5)	C(32)—C(31)—C(33)	121.2(5)
C(31)—C(33)	0.144 6(5)	C(33)—C(34)—C(35)	123.0(4)
C(33)—C(34)	0.137 7(5)	C(40)—C(39)—C(36)	129.1(4)
C(36)—C(39)	0.146 6(5)	N(3)—C(31)—C(33)	117.5(4)
C(39)—C(40)	0.133 5(5)	C(42)—C(43)—C(44)	122.2(4)
C(40)—C(41)	0.144 4(5)	N(4)—C(44)—C(45)	122.5(4)
C(47)—N(4)	0.152 1(5)	N(4)—C(51)—C(52)	109.0(4)

2.2 目标产物 3 的晶体结构分析

图 1 和图 2 分别为目标产物 3 的分子结构图和晶胞堆积图。从图 1 可以看到,1 个晶胞中包括 2 个分子,显然这 2 个分子的构型存在着细微的差别。同样,首先用最小二乘法计算这 2 个不同的分子各自的二苯乙烯骨架中的 2 个苯环之间的二面角后发现, N(1) 所在的分子的 2 个苯环之间二面角为 6.88° ,而 N(3) 所在的分子的 2 个苯环之间二面角为 12.74° 。这 2 个不同的分子的二苯乙烯骨架共平面性是不同的,前者共平面性比较好,后者相对较差。而它们对应的吡啶环与相邻的苯环的二面角分别为 13.62° 和 3.62° ,这 2 个角度对于单键相连的吡啶环与苯环而言,数值很小,因此每个分子的吡啶环均可以认为和各自的二苯乙烯骨架形成了超共轭结构。

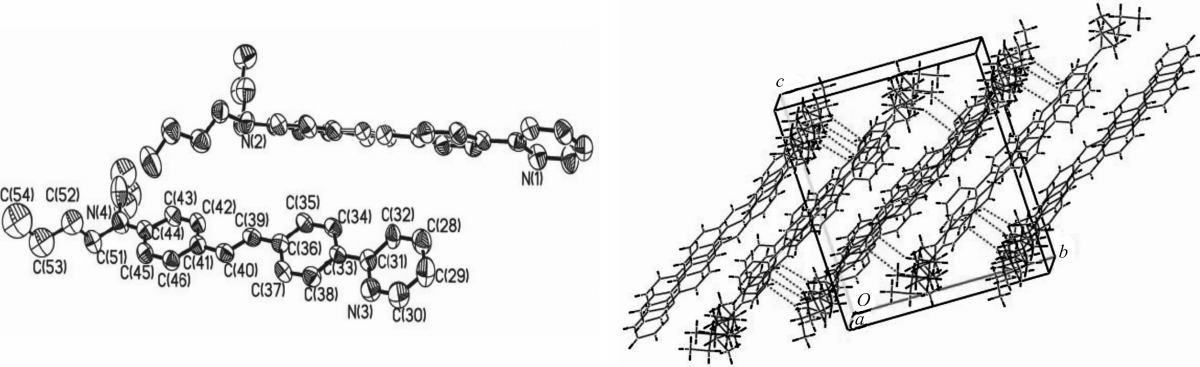


图 1 目标产物 3 的分子结构

图 2 目标产物 3 的晶胞堆积图

Fig.1 Molecular structure of compound 3

Fig.2 Packing of the molecule

如图 2 所示,每个分子和周围相邻的其它分子之间存在 3 个 $\text{C—H}\cdots\pi$ 相互作用,作用距离也很短,分别为 $0.279\,6$ 、 $0.281\,9$ 和 $0.270\,8\text{ nm}$,但是它们均存在于一个分子的骨架与另一个分子的烷基链之间,因为在骨架之间没有其它任何相互作用,预测这一结构特征对分子在凝聚态下的性质将发生一定的影响。

2.3 目标产物 3 的紫外吸收光谱

图 3 为目标产物 3 在 3 种溶剂中的紫外光谱, 相应的数据见表 2。图 3 中 286 nm 处的吸收峰带归属为芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 380 nm 处的吸收峰带归属为共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。一般, 随着溶剂极性的增大, 最大吸收波长会出现红移^[10], 但目标产物 3 在乙醇中出现蓝移, 这可能是目标产物 3 和乙醇形成分子间氢键所致^[11]。

2.4 目标产物 3 的单光子荧光光谱

图 4 为目标产物在 3 种不同溶剂中单光子荧光发射光谱。单光子荧光是辐射跃迁的一种, 是线性光学研究的重要组成部分。从分子结构的角度看一个化合物能否产生荧光主要受荧光基团、共轭效应等几种因素的影响^[10]。D- π -A 结构的吡啶化合物具有较大共轭体系和强的推电子基团, 根据现有的理论分析可知具有很好的荧光效应, 图 4 印证了这一结论。从图 4 可以看出, 产物 3 的最佳发射波长随着溶剂的极性增大出现红移, 即峰的位置受溶剂极性影响很大。可能的原因是产物 3 在光的激发下会发生电荷的再分布, 电荷发生 $\pi-\pi$ 跃迁^[12]。在极性较大的溶剂中分子间发生缔和作用, 降低产物分子电子跃迁的能级差从而使发射波长红移^[13]。

表 2 目标产物 3 的吸收、发射数据

Table 2 UV spectral and single-photon excited fluorescent data of compound 3

Solvent	λ/nm (Absorption)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (Emission)
C ₆ H ₆	288, 383	454
Ethanol	285, 381	496
DMF	287, 387	511

2.5 目标产物 3 的单光子荧光量子产率

在测试中, 选香豆素的乙醇溶液作为目标产物 3 的参比, 其荧光量子产率为 $\Phi = 0.56$, 激发峰为 380 nm, 发射峰为 450 nm 左右。在测试中, 样品和参比的浓度均为 1×10^{-6} mol/L, 这样可以最大限度地避免高浓度溶液中的自吸收效应。C₆H₆、CH₂Cl₂ 和 EtOH 的极性指数分别为 2.7、3.1 和 5.2, 计算出其中的 Φ 分别为 0.14、0.14 和 0.16。一般认为, 有分析应用价值的荧光化合物, 其荧光量子产率的数值在 0.1~1 之间, 目标化合物 3 在 3 种溶剂中荧光量子产率均大于 0.1, 所以均有一定的分析应用价值, 其变化规律也基本上与一般物质的荧光发射与溶剂极性的影响一致^[14]。

2.6 目标产物 3 的固体荧光及荧光寿命

对比图 4 中 a、b、c 和 d 4 条曲线可以看出, 固体荧光发射峰相对液体荧光发射峰发生红移, 最大红移约 52 nm, 可能是在固态时分子间距离非常小, 分子间的 C—H $\cdots\pi$ 相互作用增强, 使能量在分子间转移而损失, 使得荧光发射波长向长波方向移动; 而在溶液中, 目标产物 3 以单分子形式存在, 分子间相互作用减弱, 使外转移能量损失减小, 有利于荧光发射^[15]。

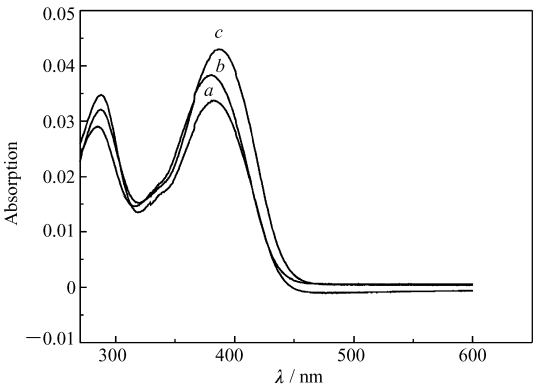


图 3 目标产物 3 的紫外光谱

Fig. 3 UV spectra of compound 3 in different solvents
a. C₆H₆; b. ethanol; c. DMF

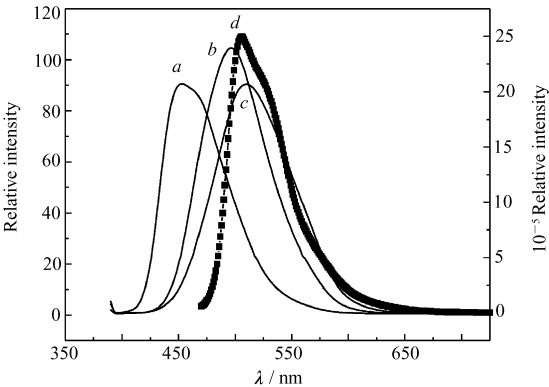


图 4 目标产物 3 的单光子荧光及固体荧光发射谱图

Fig. 4 Single-photon excited fluorescent spectra in different solvents and solid state fluorescent spectra of compound 3

a. C₆H₆; b. ethanol; c. DMF; d. fluorescent spectra in solid state, right ordinate

图5为目标产物**3**在固态下的瞬态荧光寿命。目标产物**3**在凝聚态下瞬态荧光寿命是在爱丁堡FLS920荧光谱仪上采用脉冲法获得的,所用的光源是脉冲宽度为1 ns,脉冲频率为40 kHz的氢灯;探测器采用的是时间相关的单光子计数。数据分析采用的是爱丁堡公司的F900的数据分析程序包。荧光衰减曲线采用单指数拟合得到寿命值,拟合的准确度用 χ^2 表示(理论上, χ^2 越接近1,拟合的准确度越高),仪器采用的时间是爱丁堡公司提供的闪射油作参比来扣除。从图5可知,目标产物**3**的荧光寿命比较长,为 4.87τ (ns),有望成为有应用前景的光子材料。且 χ^2 的值为1.021,比较接近1,可见拟合准确度比较高。

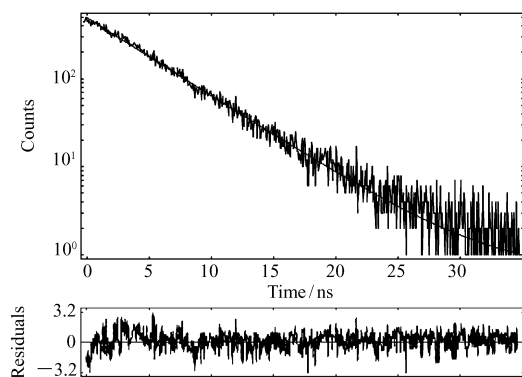


图5 目标产物**3**在固态下的瞬态荧光寿命
Fig.5 Fluorescent lifetime of compound **3** in solid state

3 结 论

与文献^[16]所报道的化合物相比,目标产物**3**扩大了体系的共轭性,增强了 π 电子的流动性,使其发光性能得到提高,不仅本身可以作为良好的发光材料,也为后期获得性能更加优良的功能性配合物奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] Audebert P, Kamada K, Matsunaga K, *et al.* The Third-order NLO Properties of D- π -A Molecules with Changing a Primary Amino Group into Pyrrole[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, **367**: 62-71.
- [2] Alyar H, Kantarci Z, Bahat M, *et al.* Investigation of Torsional Barriers and Nonlinear Optical (NLO) Properties of Phenyltriazines[J]. *J Mol Struct*, 2007, **834**: 516-520.
- [3] Ren Y, Fang Q, Yu W T, *et al.* Synthesis Structure and Two-photon Pumped Up-conversion Lasing of Two New Salts[J]. *J Mater Chem*, 2000, **10**: 2025-2030.
- [4] Brousmiche D W, Serin J M, Frechet J M J, *et al.* Fluorescence Resonance Energy Transfer in a Novel Two-Photon Absorbing System[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(6): 1448-1449.
- [5] Halper S R, Malachowski M R, Delaney H M, *et al.* Heteroleptic Copper Dipyrromethene Complexes: Synthesis, Structure, and Coordination Polymers[J]. *Inorg Chem*, 2004, **43**: 1242-1249.
- [6] Zhao X, Jiang X K, Shi M, *et al.* Self-Assembly of Novel [3]- and [2] Rotaxanes with Two Different Ring Components: Donor-Acceptor and Hydrogen Bonding Interactions and Molecular-Shuttling Behavior[J]. *J Org Chem*, 2001, **66**(21): 7035-7043.
- [7] Arantxa Hergueta-Bravo, M. Emilia Jiménez-Hernández, Francisco Montero, *et al.* Singlet Oxygen-Mediated DNA Photocleavage with Ru(II) Polypyridyl Complexes[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(15): 4010-4017.
- [8] Jin F, Li J F, Zhou H P, *et al.* Synthesis, Crystal Structures, and Optical Properties of a Novel Imidazole Derivative and Its Zn(II) Complex[J]. *J Mol Struct*, 2007, **829**: 202-207.
- [9] Sheldrick G M. SHELXL-97; Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
- [10] NING Yongcheng. Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2000 (in Chinese).
宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2000.
- [11] ZHOU Hongping, SONG Wenli, ZHU Chenhao, *et al.* Synthesis, Characterization and Optical Properties of a Novel Carbazole Carboxylate Derivative[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(6): 657-661 (in Chinese).
周虹屏, 宋文利, 朱晨皓, 等. 新型咔唑羧酸类衍生物的合成、表征及光学性质[J]. *应用化学*, 2009, **26**(6): 657-661.
- [12] Elena Labisbal, Kristin D Haslow, Antonio Sousa-Pedrares, *et al.* Copper(II) and Nickel(II) Complexes of 5-Methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-Substituted Thiosemicarbazones[J]. *Polyhedron*, 2003, **22**: 2831-2837.
- [13] SONG Wenli, ZHOU Wen, WANG Peng, *et al.* Synthesis of Pyrazole Derivatives with D- π -A Style and Its Optical Property [J]. *Chinese J Synth Chem*, 2008, **16**(3): 286-288 (in Chinese).
宋文利, 周雯, 王鹏, 等. D- π -A 型吡唑衍生物的固相合成及其光学性质[J]. *合成化学*, 2008, **16**(3): 286-288.

- [14] Weis K, Rombach M, Vahrenkamp H. Attachment of Sugar Phosphates and Nucleotide Derivatives to Pyrazolylborate-Zinc Units[J]. *Inorg Chem*, 1998, **37**(10): 2470-2475.
- [15] Wang Y, Ding B, Cheng P, *et al.* Tuned Triazolate-silver(I) Luminescent Complexes from Zero- to Three-dimensionality Based on Bi- to Tetrapotic Bridged Ligands[J]. *Inorg Chem*, 2007, **46**(6): 2002.
- [16] XU Yan, LI Wujie, WU Jieying, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence of Zinc(II) Complexes with a D- π -A Pyridine Ligand[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2010, **26**(6): 997-1002 (in Chinese).
徐艳, 李伟杰, 吴杰颖, 等. D- π -A 型吡啶锌配合物的合成、晶体结构及光性质[J]. 无机化学学报, 2010, **26**(6): 997-1002.

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of 4-[(*trans*-(2-Pyridyl)) styryl] -*N,N*-dibutylbenzenamine

PAN Yueli ^{*}, WANG Xin, ZHAO Zuzhi, WEI Wenmei

(*Department of Chemistry, College of Basic Medicine, Anhui Medical University, Hefei 230032, China*)

Abstract A new compound 4-[(*trans*-(2-pyridyl)) styryl] -*N,N*-dibutylbenzenamine has been synthesized and characterized by elemental analysis, UV, and X-ray single-crystal diffraction studies. The compound crystallizes in the triclinic system with space group P-1, $a = 1.15041(3)$ nm, $b = 1.45746(4)$ nm, $c = 1.51598(4)$ nm, $Z = 4$, $V = 2.33068(11)$ nm³, $R_1 = 0.0962$, $wR_2 = 0.2630$. The result showed that the molecule with donor, π -conjugated bridge and acceptor(D- π -A) structure has good planarity, which results in effective electronic delocalization and increased intramolecular charge transfer. The molecules are linked by intermolecular C—H $\cdots\pi$. It is believed that π electrons play a significant role for their packing, which attributed it with higher Stock shifts in photoluminescence properties.

Keywords pyridine, D- π -A, optical properties, planarity