

研究论文

吡啶盐染料 DEHSPI 的合成、结构 与光物理性质

曹笃霞¹, 王玉洪¹, 陈红余², 李国忠¹, 张国辉¹

(¹ 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022; ² 泰山医学院化学与化学工程学院, 山东 泰安 271000)

摘要: 合成了一种新型吡啶盐染料 4-[4-(*N,N*-二乙氨基)-2-羟基-苯乙烯基]-*N*-甲基吡啶碘盐 (DEHSPI)。用 X 射线衍射方法测定了其晶体结构, DEHSPI 单晶属于单斜晶系, C2/c 空间群。晶胞参数: $a=3.5970$ (4) nm, $b=1.16270$ (15) nm, $c=2.2081$ (3) nm, $\beta=114.341$ (7)°, $V=8.4139$ (18) nm³, $Z=8$, $F(000)=3632$, $\mu=1.536$ mm⁻¹, $D_c=1.417$ g·cm⁻³, $R=0.0501$ 。DEHSPI 与没有羟基取代化合物的晶体结构分析比较发现, 分子中 2-羟基基团的存在提高了分子阳离子骨架的平面性。研究了它在不同溶剂和聚合物浸泡的溶胶-凝胶复合玻璃基质中的光物理性质, 发现在复合玻璃基质中的荧光强度相对于溶液中大大增强, 即使掺杂浓度较高时也没有因生成分子的聚集体而发生明显的荧光猝灭, 材料的稳定性提高。

关键词: 吡啶盐; 晶体结构; 复合玻璃; 光物理性质

中图分类号: O 621.22; O 626.32

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2115-05

Synthesis, structure and photophysical properties of pyridinium dye DEHSPI

CAO Duxia¹, WANG Yuhong¹, CHEN Hongyu², LI Guozhong¹, ZHANG Guohui¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China;

² Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan Medical University, Tai'an 271000, Shandong, China)

Abstract: A new organic pyridinium dye named as 4-[4-(*N,N*-diethylamino)-2-hydroxy-styryl]-*N*-methylpyridinium iodide (DEHSPI) has been synthesized. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction. DEHSPI belongs to monoclinic system, C2/c space group, $a=3.5970$ (4) nm, $b=1.16270$ (15) nm, $c=2.2081$ (3) nm, $\beta=114.341$ (7)°, $V=8.4139$ (18) nm³, $Z=8$, $F(000)=3632$, $\mu=1.536$ mm⁻¹, $D_c=1.417$ g·cm⁻³, $R=0.0501$. The structure analyses of DEHSPI and the dye without 2-hydroxyl group revealed that the planarity of cation backbone in DEHSPI was strongly increased by the 2-hydroxyl group. The photophysical properties of the dye in different solvents and a polymer-impregnated sol-gel composite glass were also investigated. The fluorescence intensity in the composite glass with higher concentration increased greatly as compared with that in solution and there was no fluorescence quenching based on the aggregation of molecules in high concentration. The dye had higher stability in the composite glass.

Key words: pyridinium; crystal structure; composite glass; photophysical properties

2006-08-22 收到初稿, 2007-02-23 收到修改稿。

联系人及第一作者: 曹笃霞 (1977-), 女, 副教授。

基金项目: 山东省优秀中青年科学家奖励基金项目 (2006BS04016); 济南大学基金项目 (XKY0701)。

Received date: 2006-08-22.

Corresponding author: CAO Duxia, associate professor.

E-mail: duxiacao@ujn.edu.cn

Foundation item: supported by the Shandong Encouraging Fund for Excellent Scientists (2006BS04016) and the Fund of University of Jinan (XKY0701).

引 言

吡啶盐染料是一类非常重要的功能材料,在频率上转换激射^[1-2]、光限幅^[3]和分子电子学^[4]等领域得到了广泛的应用。众所周知,有机染料的分子结构特点决定其性质,从分子工程学的角度,分子的 π 共轭体系、分子平面性以及取代基团性质等方面的结构特征对调谐分子的非线性光学性质有重要作用^[5]。一般认为分子优良的平面性对分子的非线性光学性质是有利的。基于此考虑,作者合成了一种新型的吡啶盐染料 4-[4-(*N,N*-二乙胺基)-2-羟基-苯乙烯基]-*N*-甲基吡啶盐 (DEHSPI)。本文介绍了该有机染料的合成、晶体结构特点及其在不同溶剂中的光物理性质。

由于有机染料在溶液状态下存在着光学、热学、化学稳定性和重复性差、工作温度低、毒性大和寿命短等缺点,大大限制了其使用范围,因此在实际应用时需要选择合适的载体。人们在寻找光学质量优秀的固体染料载体方面付出了很大努力,研究的基质包括透光性良好的聚合物材料^[6]、多孔玻璃^[7]、溶胶-凝胶玻璃^[8]等。具有优良光学性能的无机 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃可以为各种发光活性物质提供好的发光环境,且制备温度较低。各种有机染料有望被掺入无机凝胶玻璃基质中,以获得高效、高强的有机-无机复合材料。它综合了无机玻璃和有机分子的优点,是一类具有发展潜力的光学材料^[9-10]。所以本文同时还以纯 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) /SiO₂ 溶胶-凝胶复合玻璃为基质制备了有机-无机复合材料,并研究了其光物理性质。在本文染料化合物设计时,一方面是基于 2-位羟基基团的引入可能会提高分子骨架的平面性,同时又由于溶胶-凝胶玻璃的微孔表面有许多 SiOH 基团,分子中羟基与 SiOH 之间会产生分子间氢键,增加了有机染料分子与溶胶-凝胶基质的相互作用力,避免了相分离。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-*N,N*-二乙胺基-2-羟基-苯甲醛,比利时 Acros 公司,分析纯。4-甲基吡啶、碘甲烷、正硅酸乙酯均,上海化学试剂公司,分析纯。溶剂均重蒸后使用,核磁共振谱由 MercuryPlus-400 核磁共振光谱仪测定。元素分析数据用 PE 2400 元素分析

仪测得。孔隙率由美国 Quantachrome Pore Master-60 型全自动孔隙度分析仪测定。

1.2 有机染料 (DEHSPI) 的合成

4-甲基-*N*-甲基吡啶碘盐 (S-1) 由 4-甲基吡啶和等当量的碘甲烷反应得到^[11],而 S-1 与 2-羟基-4-*N,N*-二乙胺基苯甲醛反应得到染料化合物 DEHSPI,合成路线如图 1 所示。150 ml 烧瓶中加入 1g (0.0052 mol) 2-羟基-4-*N,N*-二乙胺基苯甲醛,1.2 g (0.0052 mol) S-1,30 ml 无水乙醇和 3 滴哌啶,加热回流 10 h,停止反应,反应液浓缩后用氯仿:石油醚为 5:1 (体积比) 的淋洗液在硅胶柱上进行分离提纯,得到深红色微晶,产率 68%。用乙腈重结晶得到可用于结构测定的深红色片状晶体。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 3.33 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 3.35 (s, 3H), 6.17 (s, 1H), 6.29 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.91 ~ 7.95 (m, 3H), 8.53 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H)。C₁₈H₂₃IN₂O (410.30); calcd. C 52.69, H 5.65, N 6.83; found C 52.61, H 5.69, N 6.87。

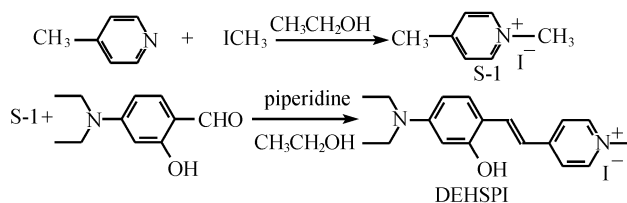


图 1 DEHSPI 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of DEHSPI

1.3 复合材料的制备

1.3.1 以 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃为基质的复合材料的制备 将 23 ml (0.1 mol) 正硅酸乙酯 (TEOS) 与 23 ml (0.4 mol) 乙醇的先驱液预分解 1 h, 然后加入 7 ml (0.4 mol) 水与 0.4 ml (0.006 mol) 浓硝酸彻底水解 0.5 h, 再加入 0.3 ml (0.008 mol) 氢氟酸, 放入 40℃ 的烘箱中两星期。从烘箱中取出样品放入马弗炉内以 50℃·h⁻¹ 的速率从室温升至 500℃, 以便彻底除去乙醇、水分等残留物质, 制得 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃。将 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃浸入 DEHSPI 的乙腈溶液, 充分浸泡, 取出, 晾干, 将有机染料掺入玻璃微孔的表面, 制得以 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃为基质的复合材料。孔隙度分析仪测得溶胶-凝胶玻璃的孔隙率为 70.4%, 假设

在溶剂挥发过程中有机染料没有挥发和分解，复合材料最终染料浓度约为乙腈溶液浓度的 70%^[12]。

1.3.2 以 PMMA/SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃为基质的复合材料的制备 将按上述方法制得的复合材料浸泡入甲基丙烯酸甲酯 (MMA)，同时加入 0.5% (与 MMA 质量比) 过氧化苯甲酰引发 MMA 在玻璃的微孔中发生原位聚合，置入 40℃ 的烘箱内 3 d 彻底聚合后取出，用氯仿清洗玻璃表面数次。

1.4 晶体结构测定

取 0.50 mm × 0.40 mm × 0.04 mm 的 DEHSPI 深红色单晶，在 Bruker P4 四圆衍射仪上用 MoK_α 射线进行结构测定。在 1.86° ≤ θ ≤ 26.00°，-44 ≤ h ≤ 1，-1 ≤ k ≤ 14，-25 ≤ l ≤ 27 范围内共收集衍射点 9210 个，其中独立衍射点 7946 个，3200 个 I > 2σ(I) 的可观察点用于直接法结构解析，全矩阵最小二乘法对 481 个参数进行修正，对于非氢原子采用各向异性热参数，对于氢原子采用各向同性热参数。分子式为 2 (C₁₈H₂₃IN₂O) · C₂H₃N · 2 (H₂O)，M_r = 897.65，DEHSPI 单晶属于单斜晶系，C2/c 空间群。晶胞参数 a = 3.5970 (4)，b = 1.16270 (15)，c = 2.2081 (3) nm，β = 114.341 (7)°，V = 8.4139 (18) nm³，T = 293 (2) K，Z = 8，F(000) = 3632，μ = 1.536 mm⁻¹，D_c = 1.417 mg · m⁻³，偏差因子 R = 0.0501，R_w = 0.0928，电子密度的残余峰值和谷值分别为 0.554 e · Å⁻³ 和 -0.504 e · Å⁻³ (1 Å = 0.1 nm)。

1.5 光物理性质测试

线性吸收光谱在 Shimadzu UV2550 光谱仪上测定，测试溶液样品使用的样品池是通光长度为 1.0 cm 的两面通光的石英池。荧光光谱用 Edinburgh 公司的 FLS920 荧光光谱仪测定。光源为 450 W 的氙灯，测试温度为室温，荧光收集方式为侧面收集，探测器为半导体制冷的光电倍增管。测试溶液样品使用的样品池为 1.0 cm × 1.0 cm 四面通光的石英比色皿。所有溶剂均按照试剂手册上标准的处理方法进行处理^[13]。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构特点

图 2 是染料 DEHSPI 的分子结构图，在一个不对称单位中有两个分子，分别定义为分子 1 和分子 2，有两个水分子和一个乙腈分子共结晶在晶体中。最小二乘平面计算表明，阳离子的分子骨架具

有优良的平面性，分子 1 中平面 P1 (苯环：C9~C14) 与平面 P2 (吡啶环：C2~C6, N1) 之间的二面角为 4.1 (3)°，分子 2 中平面 P3 (苯环：C27~C32) 与平面 P4 (吡啶环：C20~C24, N3) 之间的二面角为 1.6 (3)°。分别以两个分子阳离子骨架中的非氢原子做最小二乘平面计算发现偏离最小二乘平面最大的是 N2 和 N4，距离分别是 0.00829 nm 和 0.00552 nm。分子骨架优良的平面性有利于分子共轭，这是非线性光学效应的一个必要条件^[5]。一个不对称单位中的两个分子的平面几乎成垂直排列，两个苯环和两个吡啶环之间的二面角分别为 88.5 (3)° 和 84.3 (3)°。值得注意的是分子 2 中的双键 C25=C26 存在结构无序，这一无序模式属于热运动引起的 C25 和 C26 在平衡位置附近振动而产生的取向无序。两组无序原子几乎有相同的占有率，C25 和 C26 的空间占有率为 54%。

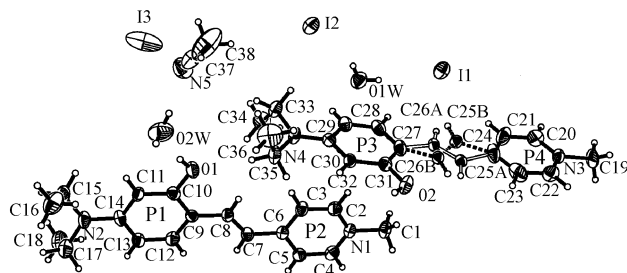


图 2 DEHSPI 的分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of DEHSPI

Wang 等^[14]报道了一种在 2-取代位置上没有羟基的类似有机染料 (DEASPI)，并且发现该染料有强烈的双光子吸收和强双光子上转换激光。与 DEHSPI 相比，DEASPI 的阳离子主体平面较差，其苯基与吡啶基的两面角为 8.8 (4)°。两个化合物的结构数据表明：DEHSPI 中 2-羟基基团的存在大大提高了分子阳离子骨架的平面性。

2.2 光物理性质

2.2.1 DEHSPI 在不同溶剂中的光物理性质 图 3 是 DEHSPI 在不同溶剂中的线性吸收光谱，由图 3 可以看出，DEHSPI 的吸收光谱受溶剂的影响较大，说明分子基态具有较大的极性。该有机染料在正己烷中的吸收很小，这可能是由于有机染料在正己烷中的溶解性较差造成的。染料分子具有强极性，而正己烷是弱极性溶剂，因而染料并没有以分子状态溶解在正己烷中，而是多个分子形成聚集体，因此也就测不到吸收信号^[15]。

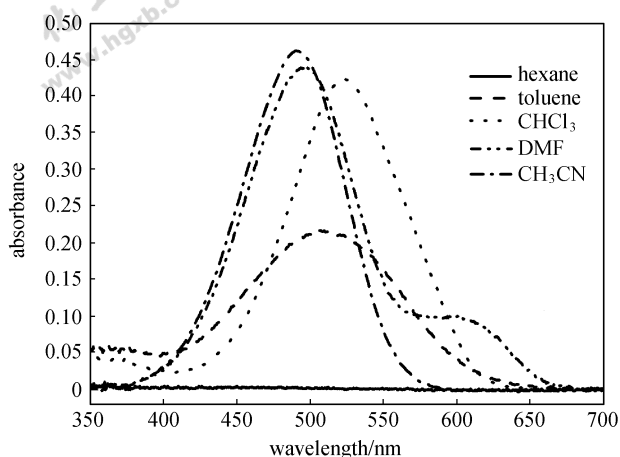


图 3 DEHSPI 在不同溶剂中线性吸收光谱

Fig. 3 Linear absorption spectra of DEHSPI in various solvents ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

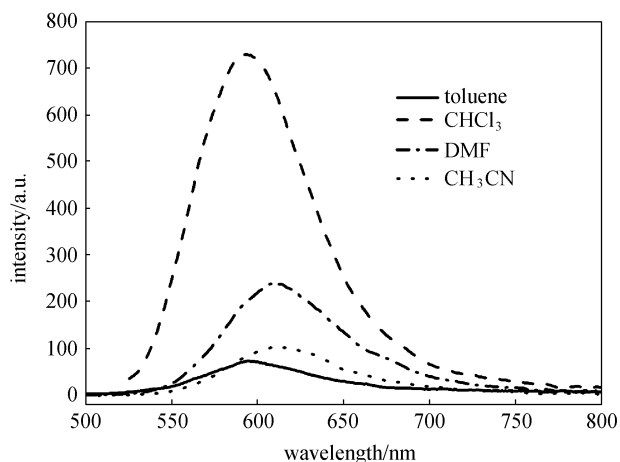


图 4 DEHSPI 在不同溶剂中的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of DEHSPI in various solvents ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

从氯仿到 DMF 再到乙腈, 随溶剂极性增加, DEHSPI 的荧光光谱红移, 荧光强度降低, 可以用扭曲的分子内电荷转移模型 (twisted intramolecular charge transfer, TICT)^[16-17] 解释。根据 TICT 模型, 分子吸收光子后从弱极性的基态跃迁到中等极性的荧光发射态, 随后进一步发生从给体到受体的分子内电荷转移并伴随着分子平面的扭曲, 形成极性更大的弱荧光发射态 (TICT 态)。溶剂对溶质分子偶极-偶极溶剂化作用使得溶质分子的能量降低, 分子极性越大, 受溶剂极性的影响越明显, 随着溶剂极性增加, 分子基态能级变化很小, 但激发态能级明显降低, 所以荧光发射峰发生红移。由于 TICT 态的极性较大, 在强极性溶剂中溶剂化作用显著, 能量降低的量比荧光发射态要多, 更容易

发生跃迁, 从而能量较多的以非辐射形式损失, 所以荧光强度降低。在甲苯中不遵循 TICT 模型可能是由于甲苯的极性较小, 有部分分子发生集聚, 所以荧光强度较弱。

本文比较了 DEHSPI 与没有羟基取代化合物 DEASPI 在乙腈中的光物理性质, 发现它们的吸收峰位和吸收强度比较接近, DEHSPI 相对于 DEASPI 吸收峰有 4 nm 的红移, 吸收峰分别是 490 nm 和 486 nm, 摩尔吸光系数分别是 $4.63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 和 $4.59 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。荧光峰有 16 nm 的蓝移, 荧光峰分别是 608 nm 和 624 nm, 而荧光强度有 20% 的降低, 这是由于羟基有荧光猝灭作用。

2.2.2 有机染料在 SiO_2 溶胶-凝胶玻璃中的光物理性质 考察了以 SiO_2 溶胶-凝胶玻璃和 PMMA/ SiO_2 溶胶-凝胶复合玻璃为基质的复合材料的荧光性质, 如图 5 所示, 荧光强度进行了归一化处理。染料在溶胶-凝胶玻璃和复合玻璃基质中的荧光峰位分别是 578 nm 和 584 nm。固体基质中的荧光强度相对于同浓度溶液中大大增强, 而且固体基质中荧光强度基本随掺杂浓度增加而增强, 而溶液 (溶剂为乙腈) 在低浓度时 (小于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 随浓度增加而增强; 在浓度较高时, 发生了非常强烈的荧光猝灭, 随浓度增加而大大降低。这是由于在溶液中发生了分子的凝聚, 在浓度达到 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前, 由于浓度较低, 凝聚现象不明显, 而超过这一浓度, 分子开始发生凝聚, 浓度越大凝聚现象越显著, 荧光猝灭越严重。而在固体基质中, 尤其是在 PMMA/溶胶-凝胶复合玻璃中, 由于有机分子被固体基质隔离, 分子之间发生凝聚概率降低。

掺杂在有机染料溶液放置一段时间以后, 发生变质, 颜色加深, 荧光减弱, 固体基质中的复合材料仍能保持原来的性质。这说明以固体基质为载体的复合材料的稳定性增加。所以复合玻璃是一种可容纳有机染料的较好的“主体”材料, 由此制备的复合材料可应用于一些先进光学领域。

3 结 论

本文合成了一种新型吡啶盐有机染料, 得到了它的单晶, 研究了其在不同溶剂和无机玻璃基质中的光物理性质。与没有羟基取代化合物的晶体结构比较表明, 由于取代基羟基基团的存在, 分子平面

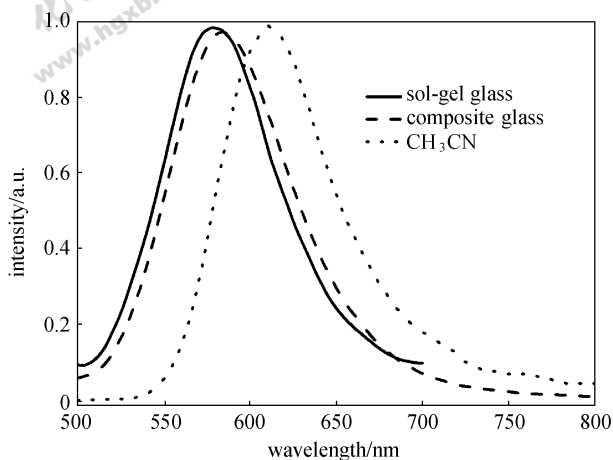


图 5 DEHSPI 在不同基质中的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of DEHSPI in different matrices

性大大增加。有机染料的吸收与荧光性质都较明显的受溶剂效应影响。复合玻璃基质中由于分子凝聚概率大大降低, 荧光强度相对于溶液中大大增强, 稳定性提高。所以复合玻璃是一种容纳有机染料较好的“主体”材料, 由此制备的复合材料可应用于一些先进光学领域。

References

- [1] He G S, Yuan L X, Cui Y P, Li M, Prasad P N. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81** (6): 2529-2537
- [2] Ren Y, Fang Q, Yu W T, Lei H, Tian Y P, Jiang M H, Yang Q C, Mak T C W. Synthesis, structures and two-photon pumped up-conversion lasing properties of two new organic dyes. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 2025-2030
- [3] He G S, Bhawalkar J D, Zhao C F, Prasad P N. Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (17): 2433-2435
- [4] Huang Y Y, Cheng T R, Li F Y, Luo C P, Huang C H, Cai Z G, Zeng X R, Zhou J Y. Photophysical studies on the mono-and dichromophoric hemicyanine dyes (II): Solvent effects and dynamic fluorescence spectra study in chloroform and in LB films. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (39): 10031-10040
- [5] Albota M, Beljonne D, Brédas J L, et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*, 1998, **281**: 1653-1656
- [6] He G S, Zhao C F, Bhawalkar J D, Prasad P N. Two-photon pumped cavity lasing in novel dye doped bulk matrix rods. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (25): 3703-3705
- [7] Wolfgang S, Gafney H D. Quenching of Ru (bpy)₃²⁺ ionically bound to porous Vycor glass by O₂, N₂O, and SO₂. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**: 5395-5401
- [8] Gvishi R, He G S, Prasad P N, Narang U, Li M, Bright F V, Reinhardt B A, Bhatt J C, Dillard A G. Spectroscopic studies of new blue laser dyes in tetrahydrofuran solution and in composite glass. *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49** (6): 834-839
- [9] Gvishi R, Narang U, Ruland G, Kumar D N, Prasad P N. Novel, organically doped, sol-gel-derived materials for photonics: multiphasic nanostructured composite monoliths and optical fibers. *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, **11**: 107-127
- [10] Pérez-Bueno J J, Diaz-Flores L L, Pérez-Robles J F, Espinoza-Beltrán F J, Ramírez-Bon R, Vorobiev Y V, González-Hernández J. Organic-inorganic system of two-dimensional quantum wells prepared by the dye incorporation into sol-gel glass. *Microelectronic Eng.*, 2000, **51/52**: 667-675
- [11] Zhao C F, He G S, Bhawalkar J D, Park C K, Prasad P N. Newly synthesized dyes and their polymer/glass composites for one-and two-photon pumped solid-state cavity lasing. *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 1979-1983
- [12] Zhao C F, Gvishi R, Narang U, Ruland G, Prasad P N. Structures, spectra, and lasing properties of new (aminostyryl) pyridinium laser dyes. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (11): 4526-4532
- [13] Cheng Nenglin (程能林). Solvent Handbook (溶剂手册). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1995
- [14] Wang X M, Zhou Y F, Yu W T, Wang C, Fang Q, Jiang M H, Lei H, Wang H Z. Two-photon pumped lasing stilbene-type chromophores containing various terminal donor groups: relationship between lasing efficiency and intramolecular charge transfer. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 2698-2703
- [15] Tian Z Y, Chen Y, Yang W S, Yao J N, Zhu L Y, Shuai Z G. Low-dimensional aggregates from stilbazolium-like dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 4060-4063
- [16] Sarkar N, Das K, Nath D N, Bhattacharyya K. Twisted charge transfer process of Nile red in homogeneous solution and in faujasite zeolite. *Langmuir*, 1994, **10**: 326-329
- [17] Grabowski Z R, Dobkowski J. Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: energy and molecular structure. *Pure & Appl. Chem.*, 1983, **55**: 245-252