

研究简报

一种 Λ 型吡啶碘盐的合成和晶体结构张 颖^{*,1} 吴杰颖² 于文涛³ 田玉鹏^{*,2,4} 蒋民华³⁽¹⁾ 阜阳师范学院化学系, 阜阳 236032)⁽²⁾ 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)⁽³⁾ 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)⁽⁴⁾ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)关键词: Λ 型吡啶碘盐 合成 晶体结构

分类号: O614.81+3 O641.1

近年来光纤通讯、激光二极管、光信号处理及光计算等领域的快速发展极大地推动了非线性光学研究^[1~3]。新型非线性光学材料的设计及合成是该领域人们关注的热点之一^[1,4,5]。在过去几年,对具有 D- π -A 线型结构的分子非线性光学活性进行了深入研究,这类材料的宏观二阶非线性最大可达到分子超极化率张量 β 加和值的 38%^[2]。为提高 β 的利用率,人们提出 Λ 型分子概念,在这种分子中,2 个独立的 SHG(second-harmonic generation) 活性的分子通过 σ 键或配位键相连接^[6],贡献于 σ 的分子内电荷转移近乎二维特性。本文报道了一种新的 Λ 型吡啶碘盐的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪;红外光谱使用 Nicolet Nexus-870 型红外光谱仪;紫外光谱在 UV-265 紫外光谱仪上测定;热重分析使用 Perkin Elmer TGS-2 热重分析仪,升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在氮气氛中进行。二碘甲烷和甲基吡啶使用前经减压蒸馏提纯,其余试剂均为分析纯。

1.2 合成

将 60mL 无水乙醇、2.7g(10mmol) 二碘甲烷和 1.96g(20mmol) 甲基吡啶放入 100mL 圆底烧瓶中,

加热、搅拌、回流 4h,缓慢冷却,析出浅棕色晶体,过滤,用少量乙醇洗涤,真空干燥,得产品 2.9g,元素分析: C, 33.23%; H, 3.96%; N, 5.74%。按分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OI}_2$ 理论计算值: C, 33.05%; H, 3.84%; N, 5.93%。红外光谱(KBr 片, cm^{-1}) 数据: 1637(s), 1476(s)。紫外光谱(DMF 作溶剂, $\log \epsilon$): 265nm(3.88), 360nm(2.98, 肩峰)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸大小近似为 $0.18\text{mm} \times 0.41\text{mm} \times 0.52\text{mm}$ 的浅棕色单晶,用 Bruker P4 四圆衍射仪收集数据。晶体数据收集、结构修正的相关信息列于表 1。全部衍射数据经 LP 因子校正,未做吸收校正,晶体结构用直接法(SHELXTL)解出,氢原子的位置是通过理论加氢得到的,非氢原子的坐标和热参数经全矩阵最小二乘法精修 [$I > 2\sigma(I)$]。

CCDC: 180871。

2 结果与讨论

2.1 光谱学表征与热重分析

将标题化合物的红外光谱与原料 4-甲基吡啶的红外光谱比较发现,吡啶环伸缩振动明显移向高场,由原来的 $1606\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1416\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 移向 $1637\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1475\text{cm}^{-1}(\text{s})$,这可能是由于在此吡啶盐中,吡啶氮上正电荷的吸电子作用所致。在

收稿日期:2002-06-10。收修改稿日期:2002-08-16。

国家自然科学基金资助项目(No. 20071001)和国家重大基础研究发展规划资助课题(No. G1998061402)。

* 通讯联系人。E-mail: yptian@mars.ahu.edu.cn

第一作者:张 颖,女,46 岁,副教授;研究方向:配位化学。

表 1 标题化合物的晶体结构收集和修正数据

Table 1 Crystal Data and Structure Refinement for the Title Compound

empirical formula	$C_{13}H_{18}N_2OI_2$
formula weight	472.09
temperature	293K
wavelength	0.71073Å
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
unit cell dimensions	$a = 18.812(4)\text{Å}$ $b = 8.782(1)\text{Å}$, $\beta = 93.71(1)^\circ$ $c = 10.317(1)\text{Å}$
volume	$1700.7(4)\text{Å}^3$
Z	4
density (calculated)	$1.844\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
$F(000)$	896
μ	3.69mm^{-1}
crystal size	$0.18 \times 0.41 \times 0.52\text{mm}^3$
theta range for data collection	2.17 to 27.5
index ranges	$-24 \leq h \leq 24$, $-11 \leq k \leq 1$, $-1 \leq l \leq 13$
reflections collected	2467
independent reflections	1885
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
goodness-of-fit on F^2	1.09
final R indices [$I > 2.0\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0515$, $wR_2 = 0.1294$
largest diff. peak and hole	1.743 and $-1.299\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$

3455cm^{-1} 附近呈现 $\nu_{\text{O-H}}$ 的宽带, 表明此化合物中有结晶水^[7]。在电子光谱中, 出现两个吸收带, 分别位

于 265nm 和 360nm 处, 265nm 处的强吸收带可指派为吡啶环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在 360nm 左右的宽的弱吸收带(在甲基吡啶的电子光谱中无此吸收带)可指派为碘负离子和吡啶盐阳离子之间的荷移跃迁。该化合物的热重分析结果表明, 它在 154℃ 有一吸热峰, 同时伴随失重过程发生, 失重为 3.7%, 此时的失重可认为是失去一个分子的结晶水(失去一个分子结晶水的理论值为 3.8%); 在 270℃ 时, 该化合物开始分解。

2.2 结构描述

标题化合物的 ORTEP 图示于图 1, 所有非氢原子的分数坐标和热温度因子列于表 2, 选择的键长和键角列于表 3 中。从图 1 可以看出, 两个 4-甲基吡啶中的氮原子通过次甲基相连, 连同 C(5) 上的氢原子, 形成一个畸变四面体。N(1)-C(5)-N(1A) 的键角为 111° , 略去氢原子, 此分子可看成为 Λ 型分子。除 C(1)-C(2) 键长外, 其余键长均在正常范围之内, C(1)-C(2) 的键长要比类似含更大共轭体系吡啶盐中^[8], 相同位置的 C-C 键要短, 这是由于吡啶盐中氮原子的正电荷对 4 位上吸电子的作用所致; 与次甲基 (C(5)H₂) 相连的两个 4-甲基吡啶均具有较好的平面性(平面 1: C(1)、C(2)、C(3)、C(4)、C(6)、C(7)、N(1); 平面 2: C(1A)、C(2A)、C(3A)、C(4A)、C(6A)、C(7A)、N(1A), 它们的最大偏差为 0.011Å ,

表 2 标题化合物中的非氢原子的分数坐标和热参数

Table 2 Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å^2) of the Non-Hydrogen Atoms for the Title Compound

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
I(1)	0.1202(1)	0.1709(1)	0.1433(1)	0.053(1)	O(1)	0	0.4545(8)	0.2500	0.077(2)
C(1)	0.2289(4)	0.5460(9)	0.0431(10)	0.082(3)	C(2)	0.1677(3)	0.6279(7)	0.0986(6)	0.050(1)
C(3)	0.1053(4)	0.6469(9)	0.0271(7)	0.066(2)	C(4)	0.500(3)	0.7262(11)	0.0809(8)	0.069(2)
C(5)	0	0.8759(11)	0.2500	0.085(4)	C(6)	0.1176(3)	0.7610(8)	0.2715(7)	0.059(2)
C(7)	0.1732(4)	0.6848(8)	0.2224(8)	0.060(2)	N(1)	0.0571(2)	0.7804(5)	0.2005(5)	0.049(1)

$U(\text{eq}) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U Tensor

表 3 标题化合物中的部分键长和键角

Table 3 Selected Bond Lengths (Å) and Angles ($^\circ$) for the Title Compound

bond lengths					
C(1)-C(2)	1.503(8)	C(5)-N(1)	1.480(7)	C(2)-C(3)	1.356(10)
C(5)-N(1)#1	1.480(7)	C(2)-C(7)	1.370(10)	C(6)-N(1)	1.324(8)
C(3)-C(4)	1.396(11)	C(6)-C(7)	1.366(9)	C(4)-N(1)	1.321(10)
bond angles					
C(3)-C(2)-C(7)	118.3(6)	N(1)-C(4)-C(3)	121.2(6)	C(3)-C(2)-C(1)	120.7(7)
N(1)-C(5)-N(1)#1	111.0(7)	C(7)-C(2)-C(1)	121.1(7)	N(1)-C(6)-C(7)	120.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(7)	C(6)-C(7)-C(2)	120.7(7)	C(4)-N(1)-C(6)	120.2(5)
C(4)-N(1)-C(5)	119.6(5)	C(6)-N(1)-C(5)	119.9(5)		

参 考 文 献

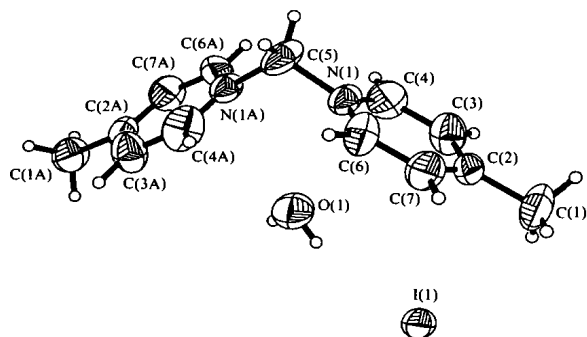


图 1 标题化合物的分子结构(椭球的比例为 50%)

Fig. 1 Molecule structure of the title compound with 50% thermal ellipsoids

平均偏差分别为 $0.066\text{\AA}$, 两平面的夹角为 60.6° 。从分子的堆积图可以看出, 呈 Λ 或 V 型分子沿 y 轴排列。

此吡啶盐中氮原子上的正电荷具有很强的吸电子能力, 对 4 位上的甲基具有很强的致活作用, 因此易与含供电子基的醛类化合物反应, 生成以吡啶盐为电子受体的 $(D-\pi)_2-A$ 型化合物。近期的研究还发现, 某些多极分子, 即使形成有对称中心的晶体, 也具有较弱的 SHG 活性^[9, 10]。对此类化合物研究, 为提高 β 的利用率, 寻找具有短截止波长 (cut-off) 和高非线性光学活性化合物拓宽了范围^[6, 9, 10]。

- [1] Satoshi Kawata, Yoshimasa Kawata *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 1777.
- [2] Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Persoon A. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**, 2175.
- [3] Thalladi V. R., Brasselet S., Weiss H. C., Zyss J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 2563.
- [4] Lacroix P. G., Malfant I. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 441.
- [5] Gangopadhyay P., Radhakrishnan T. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, 2451.
- [6] YE Cheng (叶成) Zyss J. *Theory and Experiments of Nonlinear Optics* (非线性光学的理论与实践), Beijing: Chemical Industry Press, **1996**, p49 ~ 93.
- [7] Nakamoto K., Translated by HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qing (汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, Fourth Edition* (无机和配合物的红外和拉曼光谱, 第四版), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p384 ~ 394.
- [8] Tian Y. P., Yu W. T., Fang Q., Jiang M. H. *Chinese J. Chem.*, **2001**, **19**, 371.
- [9] Ingrid G. V. M., Gao L., Wolff J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 12830.
- [10] Ingrid G. V. M., Gao L., Wolff J. J. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**, 7265.

Synthesis and Crystal Structure of a New Λ Type Pyridine Iodide

ZHANG Ying^{*·1} WU Jie-Ying² YU Wen-Tao³ TIAN Yu-Peng^{*·2,4} JIANG Min-Hua³

(¹ Department of Chemistry, Fuyang Normal School, Fuyang 236032)

(² Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(³ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

(⁴ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A new Λ type pyridine iodide was synthesized by reaction of 4-picoline and methyl diiodide. The structure was characterized by elemental analysis, IR, UV and TG. The crystal structure of the title compound was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic with space group $C2/c$, $a = 18.812(4)\text{\AA}$, $b = 8.7816(6)\text{\AA}$, $c = 10.3165(12)\text{\AA}$, $\beta = 93.71(1)^\circ$, $V = 1700.7(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$. In the molecule, two 4-picoline molecules are bonded by $-\text{CH}_2$ group to form Λ type pyridine salt. CCDC: 180871.

Keywords: Λ type pyridine iodide synthesis crystal structure