

两种新型吡啶盐的合成,表征及双光子性质研究

周虹屏¹ 郝扶影² 张居舟¹ 赵祖志¹

李东梅¹ 吴杰颖¹ 田玉鹏^{*,1,3} Hoong-Kun Fun⁴

(¹ 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

(² 阜阳师范学院化学系, 阜阳 236032)

(³ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(⁴ X-ray Crystallography Unit, School of Physics, Universiti Sains Malaysia, 11800USM, Penang, Malaysia)

本文报道了两种新的吡啶盐的合成,用元素分析、红外光谱、单晶 X-射线衍射进行了表征。研究了它们的紫外光谱、荧光光谱和光限幅特性,发现它们的 DMF 溶液对 1064 nm 皮秒脉冲激光表现出明显的光限幅特性。

关键词: 吡啶盐 X-射线衍射 荧光 光限幅
分类号: O611.4 O743.5

近年来, 大的双光子吸收截面的材料由于其光数据存储、石板印刷术、激光器件、光动力学治疗、光限幅、三维微加工、上转换激射等方面潜在的应用前景^[1-5], 引起了众多化学工作者的兴趣。

有机吡啶盐及其衍生物是一类具有非线性光学活性大, 组装形式多样, 分子设计灵活的功能分子材料, 功能主要表现在光电方面, 如: 频率上转换、电光调制、光折变、强双光子吸收、电导和荧光探针^[6]等, 同时有机吡啶盐阳离子作为带正电的基团, 是一种很强的吸电子基团, 有利于分子超极化率 β 值的提高; 且吡啶盐阳离子具有很好的平面性, 电子容易转移, 离域性好, 有利于三阶非线性光学效应的提高, 从而增大双光子吸收截面^[7]。本文报道了两种新型吡啶盐的合成、非线性光学性质和光限幅特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯, 使用前按标准方法提纯。红外光谱 Nicolet FT-IR-170SX 测定(KBr 压片); 元素分析用 Perkin-Elmer 240 型自动元素分析仪; 紫外光谱在 UV-265 型分光光度仪上测定; 单光子荧光光谱在 Perkin-Elmer LS55 型荧光仪测定; 双光子荧

光光谱和激射测试系统: 皮秒 Nd:YAG 脉冲激光器, 输出波长 1064 nm, 透镜若干, 条纹相机 Hamamatsu model 5680, 2ps resolution, 样品池厚 1.0 cm, 使用焦距为 15.0 cm 的透镜聚焦; 在 SMART CCD(Seimens) 衍射仪测定化合物的晶体结构。

1.2 合成

1.2.1 合成路线见图 1。

1.2.2 合成步骤

1.2.2.1 反式 4-[4'-(N,N-二乙基胺)苯乙烯基]-N-甲基吡啶对甲基苯磺酸盐(A)的合成

50 mL 圆底烧瓶中, 加入 1.77 g (10 mmol) 4-N, N-二乙氨基苯甲醛^[8], 2.35 g (10 mmol) 4-甲基-N-甲基吡啶碘盐^[9], 20 mL 绝对乙醇, 0.15 mL 吡啶作催化剂, 80 °C 下搅拌回流 10 h, 得红色溶液; 另取 25 mL 的小烧杯, 加入 2.79 g (10 mmol) 对甲苯磺酸银, 用 15 mL 乙醇将其溶解, 然后将此溶液加入前述的红色溶液中, 搅拌、加热至 80 °C 回流 4 h, 冷却, 过滤除去生成的 AgI, 得红色澄清的溶液, 加热蒸去部分乙醇, 静置得红色块状晶体反式 4-[4'-(N,N-二乙基胺)苯乙烯基]-N-甲基吡啶对甲基苯磺酸盐, 乙醇重结晶得红色针状晶体 4.1 g, 产率 90%。用二氯甲烷溶解, 苯扩散得红色长方形单晶。分子式为

收稿日期: 2004-07-28。收修改稿日期: 2004-08-27。

国家自然科学基金(No.50272001, No.50335050)安徽省教育厅自然科学基金(No.2004KJ020, No.2003KJ218)资助项目。

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

第一作者: 周虹屏, 女, 32 岁, 博士研究生; 研究方向: 配位化学。

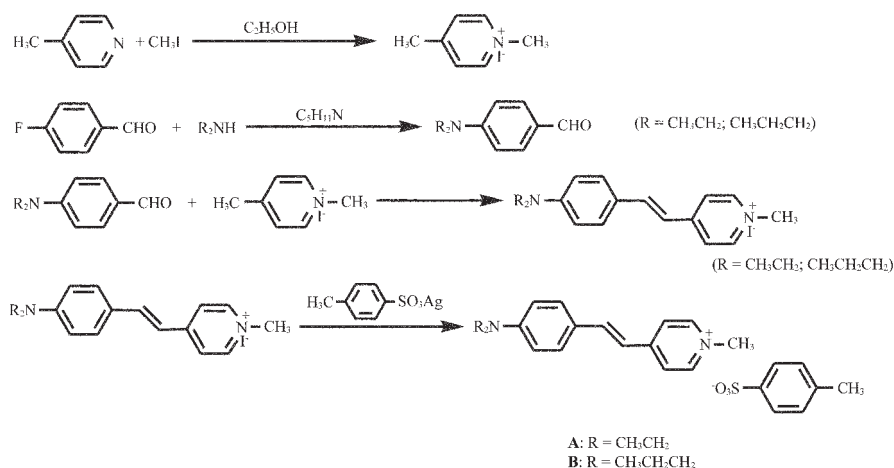


图 1 化合物的合成路线

Fig.1 Schematic routes for the synthesis

C₂₅H₃₂N₂O₄S, 元素分析数据 (理论值, %): C: 68.46 (66.40), H: 6.90 (7.38), N: 6.39 (6.43); IR (ν , cm⁻¹) 2 933m, 2 867m, 1 642m, 1 581s, 1 521s, 1 368m, 1 030 s, 970 ms.

1.2.2.2 4-[4'-(N,N-二丙基胺)苯乙烯基]-N-甲基吡啶对甲基苯磺酸盐(B)的合成

50 mL 圆底烧瓶中, 加入 2.05 g (10 mmol) 4-N, N-二丙氨基苯甲醛^[8], 2.35 g (10 mmol) 4-甲基-N-甲基吡啶碘盐^[9], 20 mL 绝对乙醇, 0.15 mL 吡啶作催化剂, 80 °C 下搅拌回流 10 h, 得红色溶液; 另取 25 mL 的小烧杯, 加入 2.79 g (10 mmol) 对甲苯磺酸银, 并用 15 mL 乙醇将其溶解, 然后将此溶液加入前述的红色溶液中, 搅拌、加热至 80 °C 回流 4 h, 冷却, 过滤除去生成的 AgI, 得红色澄清的溶液, 加热蒸去部分乙醇, 静置得红色块状晶体, 乙醇重结晶得红色针状晶体 4.6 g, 产率 95%。其产物的乙醇溶液缓慢挥发两周得红色单晶。分子式为 C₂₇H₃₆N₂O₄S, 元素分析数据 (理论值, %): C: 69.49 (65.18), H: 7.34 (7.43), N: 6.01 (5.91); IR (ν , cm⁻¹) 2 920m, 2 869m, 1 638m, 1 580 s, 1 511s, 1 360m, 1 030s, 972ms。

1.3 晶体结构的测定

在 SMART CCD (Seimens) 衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射强度数据。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 98) 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: A, 241002; B, 241001。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

化合物 A、B 的晶体学数据见表 1, 主要键长、键角数据见表 2、表 3, 化合物的分子结构见图 2。

化合物 A 的单晶属于三斜晶系、 $P\bar{1}$ 空间群。晶胞参数: $a = 0.809\ 9(1)\ \text{nm}$, $b = 0.981\ 9(1)\ \text{nm}$, $c = 1.578\ 2(1)\ \text{nm}$; $\alpha = 94.385(2)^\circ$, $\beta = 100.196(1)^\circ$, $\gamma = 99.775(2)^\circ$, 对该阳离子中苯环和吡啶环进行最小二乘法计算表明, 苯乙烯-吡啶骨架的平面性相当好, 二面角只有 6.9° , 对于 N1, N2, C1~C14 平面, 平面方程 $-3.503X - 1.272Y + 15.111Z = 0.432\ 5$, 最大原子偏差 C4 是 $0.012\ 59\ \text{nm}$, 平均偏差是 $0.005\ 85\ \text{nm}$, 由此可见, 这 16 个原子几乎在一个平面上。另外, 苯乙烯胺上的 N2 原子连接的 2 个乙基偏离骨架平面较大。对甲基苯磺酸根阴离子中 C19, C20, C21, C22, C23 和 C24 经计算在同一平面, 它与苯乙烯-吡啶骨架平面夹角为 95.1° , 说明两平面几乎垂直, 不利于电子密度的转移, 因此荧光效率并不高。化合物 B 与化合物 A 的分子式相似, 但它属于单斜晶系、 $P2_1/c$ 空间群。晶胞参数: $a = 0.983\ 6(2)\ \text{nm}$, $b = 0.810\ 8(3)\ \text{nm}$, $c = 3.301\ 6(7)\ \text{nm}$; $\beta = 94.101(6)^\circ$, 对该阳离子中苯环和吡啶环进行最小二乘法计算表明, 苯乙烯-吡啶骨架的平面性相当好, 二面角只有 2.7° , 计算 N1, N2, C1~C14 的平面方程为 $1.503X - 3.491Y + 28.933Z = 13.501\ 3$, 平均偏差为 $0.002\ 6\ \text{nm}$, 原子最大偏差 C1 为 $0.005\ 54\ \text{nm}$, 说明这 16 个原子在同一平面上; 同

表 1 化合物 A、B 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of the Compounds A and B

compound	A	B
empirical formula	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₄ S	C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₄ S
formula	456.59	484.64
crystal system	triclinic	monoclinic
space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
temperature / K	293(2)	293(2)
λ / nm	0.071 073	0.071 073
a / nm	0.809 9(1)	0.983 6(2)
b / nm	0.981 9(1)	0.810 8(3)
c / nm	1.578 2(1)	3.301 6(7)
α / (°)	94.385(2)	
β / (°)	100.196(1)	94.101(6)
γ / (°)	99.775(2)	
V / nm ³	1.209 9(1)	2.626 2(12)
Z	1	2
reflections	8 563/5 639	6 315/4 623
collected/unique	[$R(\text{int})=0.078$ 9]	[$R(\text{int})=0.054$ 7]
final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.089$ 8 $wR_2=0.202$ 0	$R_1=0.087$ 6 $wR_2=0.200$ 6
goodness-of-fit on F^2	0.843	1.024

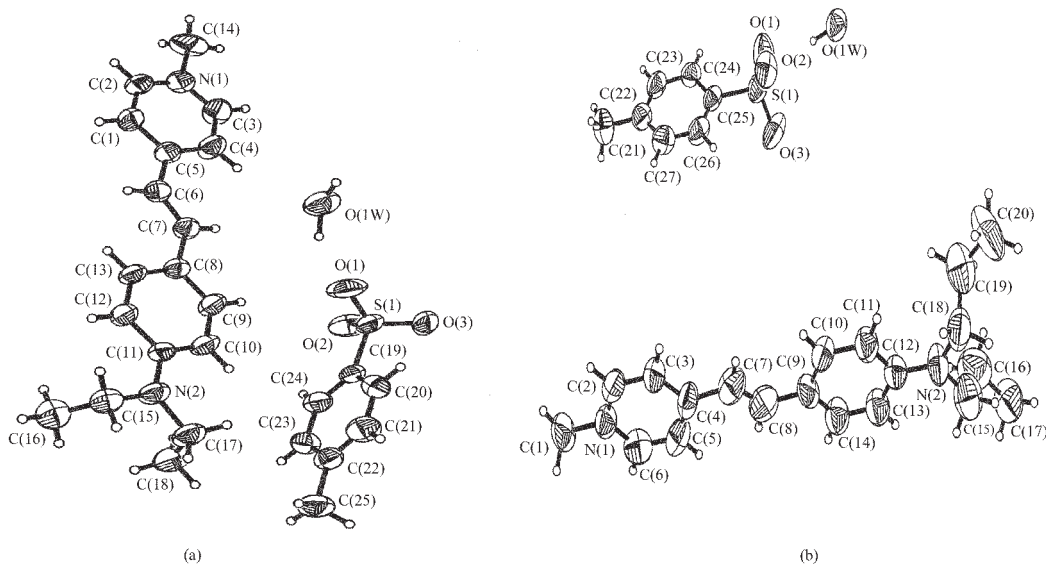


图 2 化合物 A、B 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the compounds A (a) and B (b)

时 C21~C27, S1 平面的平均偏差为 0.000 73 nm, 说明它们也在同一平面, 但此二平面的夹角为 84.8°, 这意味着阴离子平面与阳离子骨架平面几乎垂直。

2.2 线性吸收光谱

2.2.1 紫外光谱

化合物 A、B 在有机溶剂中均有极好的溶解性,

我们分别用苯甲醇(1.71D)、DMF(3.82D)、乙腈(3.92D)为溶剂, 得到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下 A、B 的紫外光谱, 见表 4。

从上表可见, 化合物 A、B 的结构相似, 均含有 4-苯乙烯基吡啶骨架, 它们的吸收峰基本类同, 均在 480 nm 左右, 且随溶剂极性的增大, 线性吸收峰有

表 2 化合物 A、B 的主要键长

Table 2 Selected Bond Lengths of the Compounds A and B (nm)

A		B	
N(1)-C(2)	0.131 9(6)	C(1)-N(1)	0.148 1(7)
N(1)-C(14)	0.149 5(6)	C(4)-C(7)	0.151 8(8)
N(2)-C(11)	0.137 8(5)	C(7)-C(8)	0.125 3(7)
N(2)-C(15)	0.146 2(6)	C(8)-C(9)	0.147 9(8)
C(5)-C(6)	0.146 0(6)	C(12)-N(2)	0.135 9(6)
C(6)-C(7)	0.134 1(6)	C(15)-C(16)	0.139 7(9)
C(7)-C(8)	0.144 4(6)	C(15)-N(2)	0.151 9(8)
C(15)-C(16)	0.149 9(7)	C(16)-C(17)	0.160 4(10)
		C(19)-C(20)	0.155 9(10)

表 3 化合物 A、B 的主要键角

Table 3 Selected Bond Angles of the Compounds A and B (°)

A		B	
C(2)-N(1)-C(14)	121.1(4)	C(3)-C(4)-C(7)	117.8(6)
C(3)-N(1)-C(14)	118.3(5)	C(5)-C(4)-C(7)	126.2(5)
C(11)-N(2)-C(15)	122.4(4)	C(8)-C(7)-C(4)	122.9(6)
C(11)-N(2)-C(17)	120.5(4)	C(7)-C(8)-C(9)	127.8(7)
C(15)-N(2)-C(17)	116.7(4)	C(14)-C(9)-C(8)	118.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	124.2(4)	N(2)-C(12)-C(13)	122.2(5)
C(7)-C(6)-C(5)	125.8(5)	C(16)-C(15)-N(2)	112.2(7)
C(6)-C(7)-C(8)	126.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	108.9(7)
C(13)-C(8)-C(7)	123.5(4)	C(12)-N(2)-C(15)	122.5(5)
N(2)-C(11)-C(12)	120.4(4)	C(23)-C(22)-C(27)	116.9(5)
N(2)-C(15)-C(16)	114.4(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(5)
C(24)-C(19)-C(20)	119.1(5)		

表 4 化合物 A、B(1×10⁻⁵ mol·L⁻¹)的紫外光谱Table 4 UV Data of the Compounds A and B (1×10⁻⁵ mol·L⁻¹)

	acetonitrile	DMF	benzyl alcohol
A	479 nm	482.3 nm	511.6 nm
B	479 nm	484.6 nm	512.4 nm

蓝移的趋势。从紫外光谱可以推测化合物 A、B 的双光子吸收可能在 800~1 200 nm, 故在测定非线性吸收时, 采用 1 064 nm 的激光作光源。

2.2.2 单光子荧光光谱

同样, 由于化合物的结构极其相似, 它们的单光子荧光光谱(图 3)差别不大。其在二氯甲烷、三氯甲烷、苯甲醇三种极性适中的溶剂中荧光强度最强, 这与文献报道一致^[15], 在其它极性较小或较大的溶剂中荧光强度都较弱, 且有随着溶剂极性的增大有红

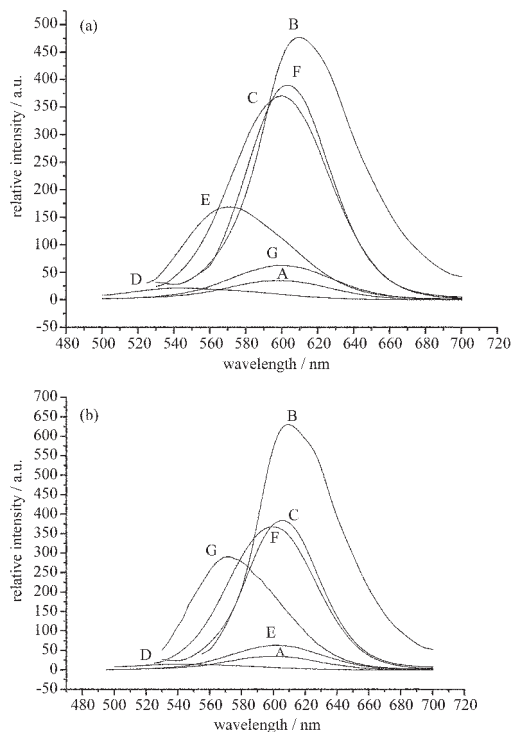
图 3 化合物 A、B(1×10⁻⁵ mol·L⁻¹)的单光子荧光光谱图

Fig.3 Single-photon fluorescence spectra of compounds

A (a) and B (b) solution in different solvents at a concentration of 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹

(A: acetone, B: dichloromethane, C: chloroform,

D: benzene, E: DMF, F: benzyl alcohol, G: water)

移的趋势。为了进一步了解溶剂对化合物 A、B 发光性质的影响, 我们测定了化合物 A、B 在不同溶剂中的 Stokes 位移。Stokes 位移是吸收和发射之间的能量不同引起的, 大的 Stokes 位移是激发态相对基态来讲电荷分布不同的一种属性^[12]。把测出的 Stokes 位移作为取向极化率的函数, Lippert 方程式就近似地反映了这种关系, Lippert 方程式表达如下:

$$\Delta\nu \cong (\nu_a - \nu_e) = (\nu_a - \nu_e)_v + 2(\mu^* - \mu)^2 \Delta f / hca^3$$

ν_a 和 ν_e 分别表示吸收和发射的波数, $(\Delta\nu)_v = (\nu_a - \nu_e)_v$ 是分子在蒸气状态下的 Stokes 位移, Δf 是取向极化率, 被定义为 $\Delta f = f(\epsilon) - f(n)$ ^[12], 而 $f(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$; $f(n) = (n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$; ϵ 是低频相对介质常数, n 是可见光区的光学折射率, μ 和 μ^* 分别是基态和激发态的偶极距, h 代表普朗克常数, c 是光速, a 是探针分子的特征尺寸。从图 4 很容易看出 Stokes 位移的偏移, 在 Lippert Plot 上有线性关系(溶剂从非极性变化到极性)的趋势但并不明显。这说明在基态和激发态时, 在极性上并没有占优势的中间体形式存在, 它

们有可能是下面两种存在形式:

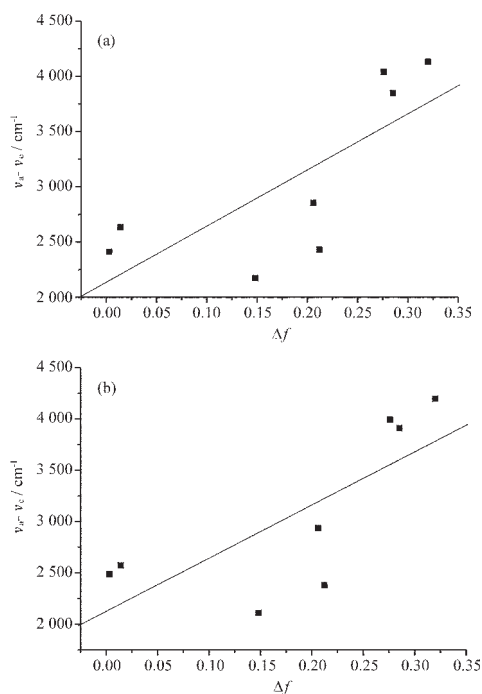


图 4 化合物 A、B 的 Lippert Plot

Fig.4 Lippert Plot of compounds A (a) and B (b)

(■: Stokes shift; —: linear fitting)

2.3 非线性吸收光谱

由于烷基氨的给电子基的改变对双光子荧光影响不大,它们的双光子荧光光谱也相差不大,图 5 为化合物 A、B 分别在二氯甲烷、三氯甲烷、DMF、苯甲醇中,溶液浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双光子荧光光谱。从图中可见在不同溶剂中的双光子荧光的中心波长不同,随着溶剂极性的增大有红移的趋势,这是因为吡啶盐化合物在基态时具有较大的极性,在激发态时极性进一步增大,极性大的溶剂对激发态的稳定作用比对基态大。

2.4 光限幅性质

化合物 A、B 均有明显的光限幅性质,图 6 为化合物 A、B 的光限幅曲线、限幅曲线的拟合及阈值测算。图中每个点为 10 次脉冲的平均, $k=0.8913$ 和

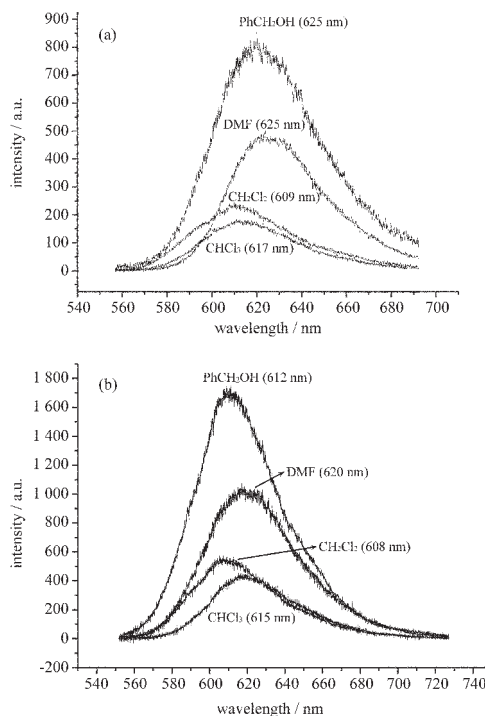


图 5 化合物 A、B ($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的双光子荧光光谱图

Fig.5 Two-photon fluorescence spectra of compounds

A (a) and B (b) solution in different solvents at a concentration of $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$k=0.6127$ 代表化合物 A、B 在 1064 nm 的线性透过率。从图 6 可以看出,在泵浦光强较低(小于 1 mJ),透射光和入射光成线性关系;当能量升高时(大于 2 mJ),透过率明显下降,这说明化合物 A、B 对入射光有明显的限幅作用,在已知限幅曲线的情况下,可以拟合出化合物的双光子吸收截面。当一束入射光通过一非线性介质,其强度变化可以表示为:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha_0 I(z) - \beta I^2(z) \quad (1)$$

其中: α_0 是介质在入射光强下的线性吸收系数, β 为非线性系数。此微分方程的解可简化为:

$$I(L) = \ln(I_0 + \beta L) / \beta L \quad (2)$$

其中 I_0 为入射光强, L 为样品池厚度, $I(L)$ 为出射光强。波长 1064 nm ; 焦距 $f=15 \text{ cm}$; 锁模激光器脉冲宽度为 40 ps ; 样品池厚度为 1.0 cm ; 光束直径为 9.0 mm (开放大级)。

$$I(L) = \frac{I_0 e^{-\alpha_0 L}}{1 + (1 - e^{-\alpha_0 L}) \frac{\beta}{\alpha_0} I_0} \quad (3)$$

$I_0 = E_0(\text{输入能量}) / (t(\text{脉宽}) \times S(\text{光斑面积}))$ 代入数据可以

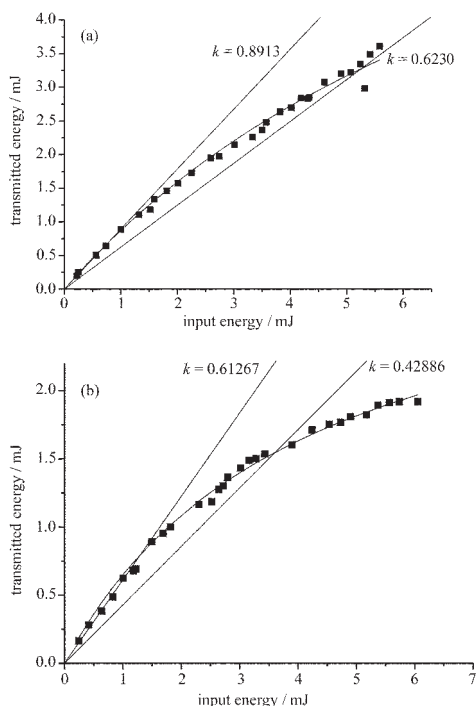


图 6 化合物 A、B/DMF($5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液的输入-透过曲线

Fig.6 Transmitted energy vs the input energy of compounds **A** (a) and **B** (b) solution in DMF at a concentration of $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

得到 $I_0 = 3.1 \times 10^8 |E_0| (\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。同样 $I(L)$ 也要乘以相同的系数。

测试所得的数据用 Origin 软件按 (2) 式作非线性拟合求出 β (参见拟合图 6)。然后根据下式可求出分子的双光子吸收截面^[14]:

$$\sigma = h\nu\beta / (N_A d_0 \times 10^{-3}) \quad (4)$$

其中 h 是普朗克常数, ν 是入射光频率, N_A 是阿佛加德罗常数, d_0 是样品浓度。限幅阈值、损伤阈值是非线性光学材料两项重要特征参数, 能直接反映出材料对强光的光限制和对人眼及光学器件的防护能力。一般认为, 入射光与介质作用时, 透射达到线性透过 70% 所对应的入射光强度数值为损伤阈值。拟合结果为双光子吸收系数 $\beta_A = 1.0286 \times 10^{-10} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{J}^{-1}$ 、 $\beta_B = 2.72 \times 10^{-10} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{J}^{-1}$; 利用公式计算得到双光子吸收截面 $\sigma_A = 3.19 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ 、 $\sigma_B = 8.442 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$; 与普通双光子吸收物质相比, 如诺丹明 6 G, 双光子吸收截面增大了两个数量级以上^[13]。由图 6 可推算得到化合物 **A** 的限幅阈值为 $0.0694 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 损伤阈值为 $0.0657 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 化合物 **B** 的限幅阈值为 $0.0706 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 损伤阈值为 0.0446

$\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此可知化合物 **A**、**B** 分子的刚性平面型结构和较大的共轭体系使其光限幅效应明显, 具有良好的三阶非线性光学性质, 可望用于近红外脉冲激光的限幅器^[11]。

3 结 论

本文合成了两种新的吡啶盐, 通过单晶 X-射线衍射测定了它们的结构; 它们的双光子吸收截面分别为 $3.19 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ 和 $8.442 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$; 且标题化合物对 1064 nm 的 ps 激光有明显的限幅效应, 有望用于近红外脉冲激光的限幅器件。

参 考 文 献

- [1] Albota M. et al. *Science*, **1998**, **281**, 1653.
- [2] Yoo. J., Yang. S. K., Jeong M. Y. et al. *Org. Lett.*, **2003**, **5**, 645.
- [3] Brousmiche. D. W., Serin. J. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**, 1448.
- [4] Pascal G. Lacroix. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 3495.
- [5] He G. S., Signorini. R., Prasad. P. N. *Appl. Opt.*, **1998**, **37**, 5720.
- [6] MENG Fun-Qing (孟凡青), XU Dong (许 东) *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2000**, **4**, 344.
- [7] Derkowska B., Mulatier J. C., Fuks I., Sahraoui B., Phu X. N., Andraud C. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2001**, **18**, 610.
- [8] Brasselet S., Cherioux F., Audebert P., Zyss J. *Chem. Mater.*, **1999**, **7**, 1915.
- [9] REN Yan, FANG Qi, YU Wen-Tiao, LEI Hong, TIAN Yu-Peng et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**, 2025.
- [10] ZHOU Guang-Yang (周广勇), REN Yan (任 燕) et al. *Zhongguo Jiguang (Chinese Journal of Lasers)*, **2001**, **10**, 901.
- [11] REN Yan, YU Xiao-Qiang, ZHANG Dong-Ju et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**, 3431.
- [12] Onsager L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, **58**, 1488.
- [13] ZHOU Guang-Yang (周广勇), WANG Dong (王 东), WANG Xiao-Mei (王筱梅) et al. *Guangxue Jishu (Chinese Journal of Optical Technique)*, **2002**, **4**, 372.
- [14] ZHOU Guang-Yang, WANG Dong, WANG Xiao-Mei et al. *Optical Communications*, **2001**, **191**, 345.
- [15] Meyers F., Marder S. R., Pierce B. M., Bredas J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **23**, 0703.

Synthesis, Characterization and Two-Photon Absorption Properties of Two Novel Pyridinium Salts

ZHOU Hong-Ping¹ HAO Fu-Ying² ZHANG Ju-Zhou¹ ZHAO Zu-Zhi¹

LI Dong-Mei¹ WU Jie-Ying¹ TIAN Yu-Peng^{*,1,3} Hoong-Kun Fun⁴

(¹Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(²Department of Chemistry, Fuyang Normal School, Fuyang 236032)

(³State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(⁴X-ray Crystallography Unit, School of Physics, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia)

Two novel pyridinium salts, [(*N,N*-diethylamino)styryl]-*N*-methyl pyridinium *p*-toluene sulfonate, [(*N,N*-dipropylamino)styryl]-*N*-methyl pyridinium *p*-toluene sulfonate were synthesized and characterized by IR spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction analysis. The UV spectroscopy, single and two-photon induced fluorescence for the two compounds were studied. The optical-limiting properties of the compounds were also studied. CCDC: **A**, 241002; **B**, 241001.

Keyword: pyridinium salt X-ray diffraction fluorescence optical-limiting