

# Synthesis and Crystal Structure of Photochromic Ligand Based on Pyridinium Triazine

Xiaohan Li<sup>1</sup>, Xiaoju Li<sup>1</sup>, Lixuan Cai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter CAS, Fuzhou Fujian

Email: lxcai@fjirsm.ac.cn

Received: Dec. 8<sup>th</sup>, 2018; accepted: Dec. 22<sup>nd</sup>, 2018; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

We reported a pyridinium triazine ligand **1** synthesized from 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPT) with 4-(bromomethyl)benzoic acid. The structure of the ligand was then determined by NMR, IR spectra as well as X-ray crystallographic analysis. Colorless single crystals, suitable for X-ray crystallography, were obtained by solvent evaporation method. The compound crystallizes in orthorhombic space group *Fdd2*. The photochemistry of the compound was also investigated, which showed that the compound displayed good photochromic behaviors upon irradiation. From the ESR study, a single resonance at  $g = 2.0039$  was observed after irradiation, which was ascribed to the formation of pyridinium radicals.

## Keywords

Pyridinium Triazine, Crystal Structure, Photochromism

# 光致变色吡啶三嗪鎓盐配体的合成和晶体结构

李筱涵<sup>1</sup>, 李小菊<sup>1</sup>, 蔡丽璇<sup>2</sup>

<sup>1</sup>福建师范大学, 化学与材料学院, 福建 福州

<sup>2</sup>中国科学院海西研究院, 福建物质结构研究所, 福建 福州

Email: lxcai@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2018年12月8日; 录用日期: 2018年12月22日; 发布日期: 2018年12月29日

## 摘要

本文通过1,3,5-三(4-吡啶)-2,4,6-三嗪(TPT)三齿三角配体与对溴甲基苯甲酸的亲核取代设计合成了一例三取代吡啶鎓盐分子, 并对其进行了核磁、红外光谱和单晶X-射线衍射分析等结构表征。采用溶液挥发法得到的单晶结构分析表明, 该配体属于正交晶系, 空间群为Fdd2。该化合物具有良好的光致变色性能, 通过光照前后的电子自旋共振光谱测试, 发现光照后的样品出现强的吡啶鎓盐特征自由基顺磁信号( $g = 2.0039$ )。

## 关键词

吡啶鎓盐, 晶体结构, 光致变色

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

联吡啶/吡啶鎓盐类化合物由于具有独特的电子结构和优异的氧化还原活性, 在许多领域如光开关、光致变色显示材料、电子转移催化剂、电子中继体、分子机器、生物成像等存在着潜在的应用前景[1] [2] [3] [4]。由于此类化合物易于修饰合成和结构可修饰性强, 使其越来越受到人们的广泛研究[5]。为了更好地理解吡啶鎓盐中心骨架的结构和性质关系, 我们构筑了一例三取代吡啶鎓盐三嗪配体分子, 对其进行核磁、红外光谱表征, 并利用溶液挥发法得到其晶体结构。通过光致变色研究和顺磁共振测试, 结果阐明了该化合物的晶体结构和光致变色性质之间的关系。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

2,4,6-三(4-吡啶)-1,3,5-三嗪(TPT)根据文献方法合成[6], 对溴甲基苯甲酸、无水乙腈、重水购于百灵威科技有限公司

### 2.2. 测试仪器

基本玻璃仪器

德国 IKA-控制性集热式恒温加热磁力搅拌器

德国 IKA-基本型旋转蒸发仪

郑州 SH2-D 型循环水式真空泵

Bruker D8 Venture 单晶衍射仪

ABB Bomem MB102 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片)

氙光灯

BrukerAdvance III 型 400M 核磁共振波谱仪

Impack II UHR-TOF 型超高分辨飞行时间质谱仪

### 2.3. 吡啶三嗪鎓盐配体的合成

将对溴甲基苯甲酸(82 mg, 0.38 mmol)与TPT (414 mg, 1.33 mmol)溶于无水乙腈(120 mL)无水无氧的环境中, 冷凝水回流 48 h, 反应温度 90 度, 配体的合成路线见图 1。反应结束后抽滤得到黄色的粗产物。将黄色的产物放入烧杯中加入 250 mL 蒸馏水, 加热搅拌至 60 度, 待固体完全溶解, 趁热过滤, 滤液旋蒸, 可得纯的目标配体 **1**, 产率为 61%。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  9.23 (d,  $J = 13.5, 7.0$  Hz, 12H), 8.00 (d,  $J = 8.2$  Hz, 6H), 7.56 (d,  $J = 8.0$  Hz, 6H), 6.00 (s, 7H), 如图 2 所示。 $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  169.36, 167.28, 149.48, 147.28, 139.36, 132.01, 130.58, 129.41, 128.04, 63.52.ESI-TOF-MS:  $m/z$  Calcd for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_6]^+ + 715.2300$  found 715.2291.

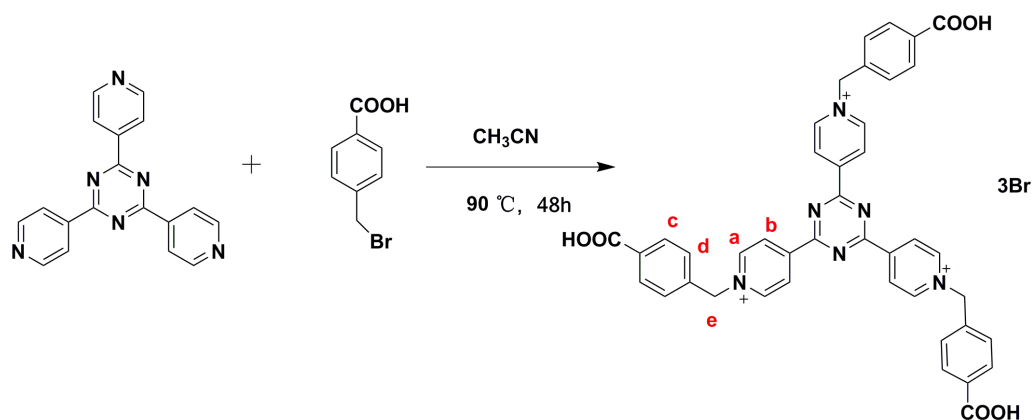


Figure 1. Reaction route of ligand 1

图 1. 配体的合成路线

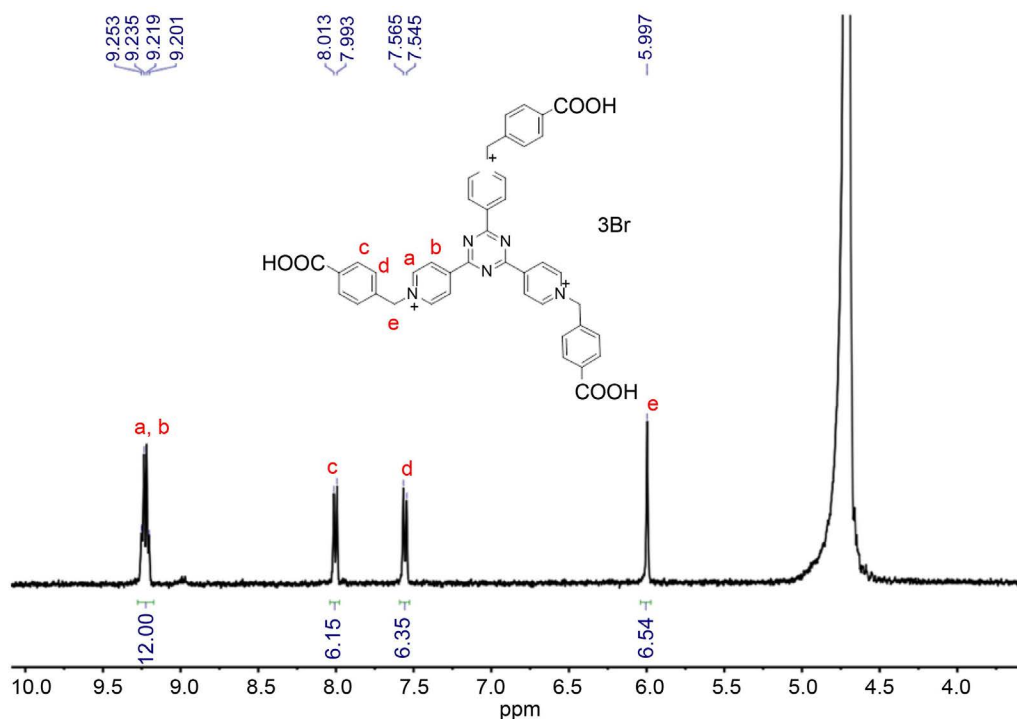


Figure 2.  $^1\text{H NMR}$  of ligand 1

图 2. 配体 1 的核磁共振图

## 2.4. 配体 1 晶体结构的测定

通过 AB 胶将尺寸为  $0.40 \times 0.15 \times 0.10$  mm 的单晶粘在玻璃丝末端, 在 Bruker D8 VentureX-射线衍射仪用 MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) 辐射为光源, 在 100 K 温度下, 收集单晶衍射数据。原始数据用 APEX 3 还原和校正, 用 SHELX 软件包对结构进行解析, 配体 1 的晶体学数据和结构精修见表 1。对全部非氢原子坐标以及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。所有的非氢原子都进行各向异性精修。除羧酸氢原子以外, 配体上的氢原子通过理论加氢所得。化合物中晶格水上的氢原子不能用 Fourier 图确定, 通过用 SQUEEZE 程序去掉了所有的溶剂水分子。

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for ligand 1

**表 1.** 配体 1 的晶体学数据和结构精修

晶体学参数	晶体学和结构精修数据
Empirical formula	C <sub>84</sub> H <sub>60</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>37</sub>
Formula weight	1989.26
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fdd2
Unit cell dimensions	a = 31.3454(14) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 76.184(3) Å $\beta = 90^\circ$ . c = 8.5608(3) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	20443.3(14) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.293 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.878 mm <sup>-1</sup>
F(000)	8112
Crystal size	0.4 × 0.15 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.593° to 22.177°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 33, -80 ≤ k ≤ 73, -7 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	17, 417
Independent reflections	5958 [R(int) = 0.0249]
Completeness to theta = 22.177°	99.7%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	5958/7/599
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	2.041
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1038, wR2 = 0.2688
R indices (all data)	R1 = 0.1172, wR2 = 0.2781
Absolute structure parameter	0.088(9)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.825 and -0.457 e·Å <sup>-3</sup>

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 配合物的红外光谱的分析

通过分析配体 1 的红外谱图(图 3), 在 2800~3600  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现的宽的并且振动很强的吸收峰, 这归结为结构水分子的 O-H 伸缩振动以及  $\text{CH}_2$  的  $\nu_{\text{CH}}$  伸缩振动, 化合物在 1685  $\text{cm}^{-1}$  左右的强吸收峰归属于羧酸配体上羰基的伸缩振动  $\nu_{\text{C=O}}$ 。在 1636 $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰归结为吡啶鎓盐的 C=N 以及 C=C 的特征振动。1525  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为苯环的骨架振动峰 IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3426(s), 3056(w), 1685(s), 1636(s), 1525(w), 1421(w), 1372(s), 1281(w), 1169(w), 1113(w), 954(w), 759(w), 515(w)。

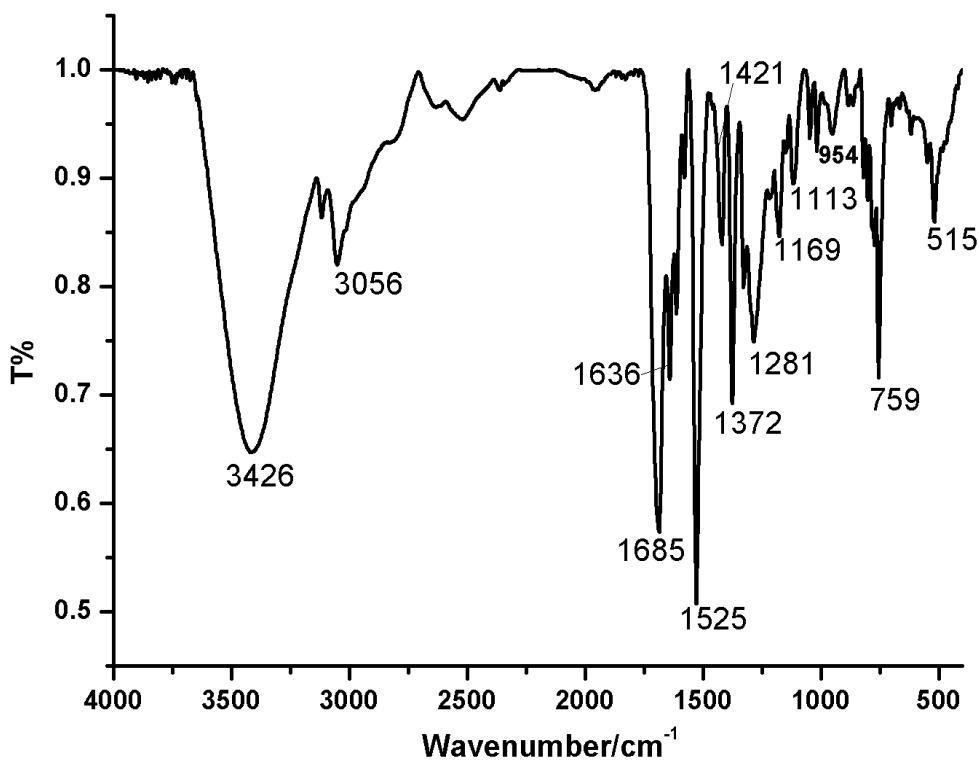


Figure 3. IR spectrum of ligand 1

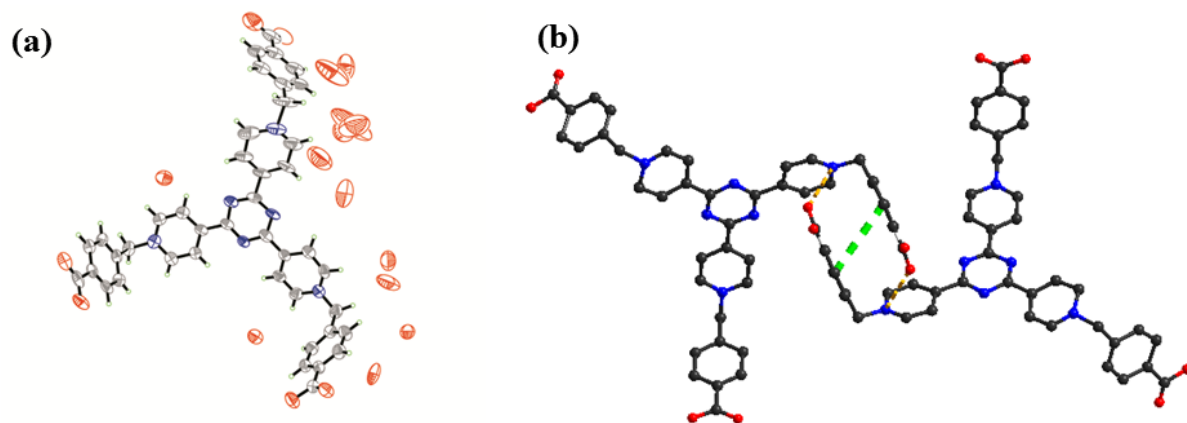
图 3. 配体的红外谱图

#### 3.2. 配体 1 的晶体结构

通过 X 射线单晶结构分析(如图 4 所示), 可以得到配体 1 结晶于正交晶系, 空间群为  $Fdd2$  (43)。其不对称单元含有一个配体, 一个溴离子以及若干个晶格水。晶体堆积图中可以看到配体间的苯环之间存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 分子间存在羧基团之间的氢键作用。通过研究其结构特征, 我们发现在该晶体的空间排布上羧基氧原子几乎垂直于鎓盐氮原子(O2-N1-C13 键角为 103.79°), 羧酸氧原子和吡啶鎓盐氮离子之间的最近距离为 3.61 Å。在光致变色性质方面, 该化合物在不需要额外的给电子体, 富电子的羧基基团与缺电子的吡啶鎓单元之间可发生光诱导电子转移反应, 使晶体表现出光致变色性能。

#### 3.3. 配合物的光致变色性质研究

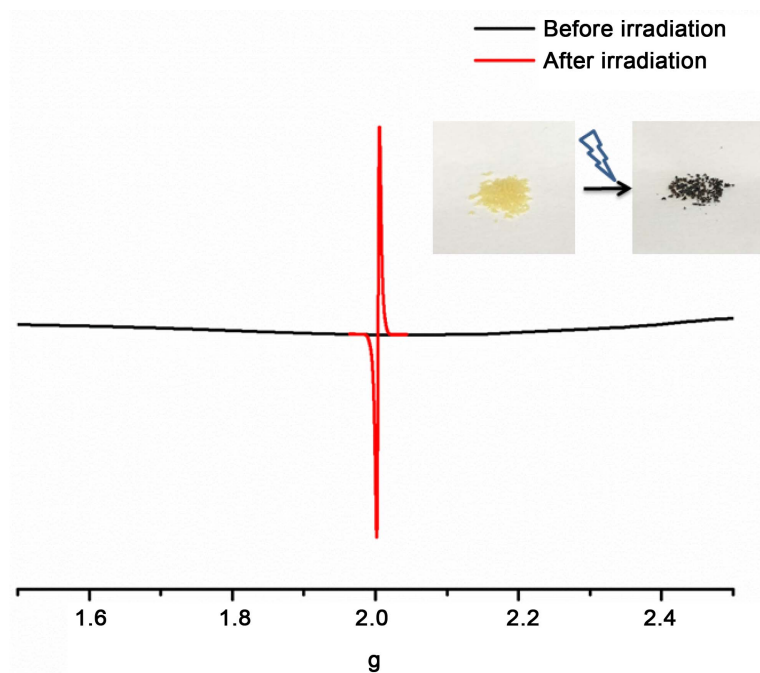
对于联吡啶鎓盐化合物来说, 影响其光致变色的因素通常有三个因素, 即客体分子的离子势, 给受体之间的位置取向以及距离, 吡啶鎓的共面性等等[7]。配体 1 光照前后伴随着明显的颜色变化, 由浅黄



**Figure 4.** X-ray crystal structure of ligand **1**. Green dash lines represent  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions and orange dash lines represent interactions between oxygen atoms from carboxylic group and nitrogen atoms from pyridinium

**图 4.** 配体 **1** 的晶体结构图。绿色的虚线表示的是  $\pi$ - $\pi$  堆积，橙色的虚线表示的是羧酸氧原子和吡啶鎓盐氮的相互作用

色转变为深蓝色。从 ESR 图谱谱图(如图 5 所示)可以看到，配体 **1** 光照后在  $g = 2.0039$  处出现很强的信号峰，这一结果与吡啶鎓盐类衍生物受光照诱导电荷转移产生自由基产生的信号峰相一致。表明光致变色源于吡啶鎓盐配体自由基的产生，进一步印证光致变色行为与晶体结构堆积中受体吡啶鎓盐氮原子和电子给体羧酸氧原子的位置取向和距离是息息相关的。



**Figure 5.** ESR spectrum of ligand **1** before and after light irradiation

**图 5.** 配体的顺磁共振谱图

## 基金项目

2017 年福建师范大学国家级大学生创新创业训练计划(201710394015)项目资助，2017 年福建省自然科学基金(基金号 2017J05037)，项目名称：吡啶鎓盐功能化的水溶性“纳米容器”超分子自组装。

## 参考文献

- [1] Bird, C.L. (1981) Electrochemistry of the Vilogens. *Chemical Society Review*, **10**, 49-82. <https://doi.org/10.1039/cs9811000049>
- [2] 姚清侠. 基于氧化还原活性联吡啶鎓盐构筑多功能孔材料[D]: [博士学位论文]. 中国科学院福建物质结构研究所, 2009.
- [3] Sowmiah, S., Esperança, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N. and Afonso, C.A.M. (2018) Pyridinium Salts: From Synthesis to Reactivity and Applications. *Organic Chemistry Frontiers*, **5**, 453-493. <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>
- [4] Crano, J.C. and Guglielmetti, R. (1999) Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Plenum Press, New York, Vol. 2.
- [5] Sun, J.K., Li, W., Chen, C., Ren, C.X., Pan, D.M. and Zhang, J. (2013) Photoinduced Bending of a Large Single Crystal of a 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene-Based Pyridinium Salt Powered by a [2+2] Cycloaddition. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 6653-6657. <https://doi.org/10.1002/anie.201301207>
- [6] Anderson, H.L., Anderson, S. and Sanders, J.K.M. (1995) Ligand Binding by Butadiyne-Linked Porphyrin Dimers, Trimers and Tetramers. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1**, 2231-2245. <https://doi.org/10.1039/p19950002231>
- [7] Yoshikawa, H. and Nishikiori, S.-I. (2000) Photoinduced Color Change of Methylviologen in Polycyano-Polycadmate Host Clathrates. *Chemistry Letters*, 142-143. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.142>

---

**Hans 汉斯**

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [jocr@hanspub.org](mailto:jocr@hanspub.org)