

一种甲苯磺酸盐核磁共振谱峰归属与晶体制备

庞子博, 孟大磊, 武 聪, 徐永宽, 程红娟, 洪 颖, 杨丹丹

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘 要: 通过两步有机反应制备出 4-N,N-二甲氨基-4'-N'-甲基-氮杂茛的对甲苯磺酸盐(DAST)粉体, 并利用重结晶法进行提纯。通过 DAST 的二维核磁共振(2D NMR)中同核相关谱(correlated spectroscopy, COSY)、异核单量子相干谱(heteronuclear single-quantum coherence, HSQC)和异核多键相关谱(heteronuclear multiple-bond correlation, HMBC)进行表征, 实现了 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱峰的完全归属, 确证了 DAST 分子结构。使用经提纯后的 DAST 粉体配制其甲醇溶液, 通过溶液降温法自发成核过程生长出尺寸为(1~3)mm×(1~3)mm×(0.3~0.6)mm 的 DAST 晶体。

关键词: 对甲苯磺酸盐; 有机非线性光学晶体; 核磁共振; 谱峰归属; 晶体生长

中图分类号: O782+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)04-0545-05

网络出版时间: 2016-03-18 04:07:24 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160318.1607.012.html

Assigning Peaks in NMR Spectra and Preparation Crystals of a Sort of Tosylates

PANG Zibo, MENG Dalei, WU Cong, XU Yongkuan, CHENG Hongjuan, HONG Ying, YANG Dandan
(China Electronics Technology Group Corporation No. 46 Research Institute, Tianjin 300220, China)

Abstract: 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST) powder was firstly synthesized *via* two-step organic reaction and then purified *via* recrystallization. The DAST powder was characterized by 2D nuclear magnetic resonance (2D NMR) with the correlated spectroscopy (COSY), heteronuclear single-quantum coherence (HSQC) and heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC). The full assignments of peaks in the ^1H and ^{13}C NMR spectra were achieved and the molecular structure of DAST was verified. The purified DAST powder was used to prepare its solution in methanol, and DAST crystals with the size of (1~3)mm×(1~3)mm×(0.3~0.6)mm were grown in a spontaneous nucleation process by a solution temperature-reduction method.

Keywords: tosylate; organic nonlinear optical crystal; nuclear magnetic resonance; assignment of peaks; crystal growth; solution temperature-reduction method

1989 年 Marder 等^[1]首次报道了具有二阶非线性光学特性的 4-N,N-二甲氨基-4'-N'-甲基-氮杂茛的对甲苯磺酸盐(4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate, DAST)晶体。其分子结构如图 1 所示。

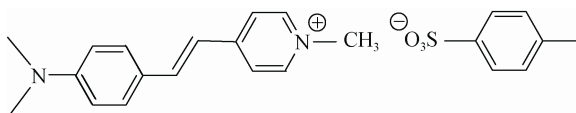


图 1 DAST 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of DAST

DAST 晶体属于有机盐类晶体, 具有卓越的二阶非线性光学性能和电光效应特性。DAST 晶体在 1 318 nm 处的二阶非线性系数 $d_{11} = 1 010 \text{ pm/V}$, 在 720 nm 处的电光系数 $r_{11} = 92 \text{ pm/V}$, 在 1 313 nm 处的电光系数 $r_{11} = 53 \text{ pm/V}$, 可实现 0.1~40 THz 范围内的太赫兹辐射^[2-4]。DAST 晶体是太赫兹辐射研究领域重要的辐射源之一, 并可用于太赫兹辐射检测器中。

随着技术的发展与研究的深入, 太赫兹波段辐射相关研究逐渐成为雷达和通讯领域的研究热点。

收稿日期: 2015-09-28。 修订日期: 2015-11-16。
第一作者: 庞子博(1984-), 男, 工程师。

Received date: 2015-09-28. Revised date: 2015-11-16.
First author: PANG Zibo(1984-), male, Engineer.
E-mail: hakky@126.com

许多国家的科研人员对 DAST 晶体的制备与相关应用进行了较多的研究工作^[5-7]。瑞士 Rainbow Photonics 公司已开发出基于 DAST 等非线性光学有机晶体的太赫兹辐射源和检测器部件和太赫兹图像系统、太赫兹一体化系统等设备, 并已成功实现商业化。我国对 DAST 晶体的研究起步较晚, 目前国内的研究工作多处于实验室研究阶段。

以 CD₃OD 为溶剂, 通过分析 DAST 的二维同核位移相关谱(COSY)、异核单量子相干谱(HSQC)和异核多键相关谱(HMBC), 实现了 ¹H 和 ¹³C 的核磁共振(NMR)谱峰的完全归属, 确证了 DAST 的分子结构。再利用 DAST 源粉配制溶液, 并利用溶液降温法通过自发成核过程制备出 DAST 晶体。

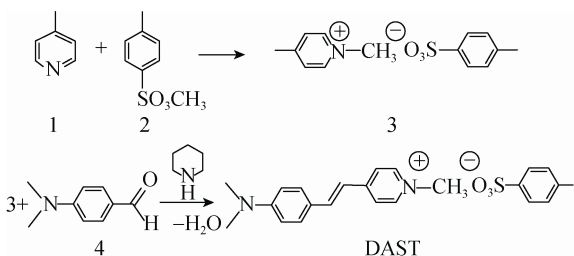
1 实验

1.1 试剂

所用试剂为 4-甲基吡啶(纯度为 98%)、对甲苯磺酸甲酯(纯度>98%)和分析纯的对二甲氨基苯甲醛(以上试剂来自阿拉丁试剂公司); 甲醇、哌啶(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 氘代甲醇 CD₃OD(北京崇熙科技孵化器有限公司)。所有试剂均未经进一步提纯, 直接使用。

1.2 样品制备

1.2.1 DAST 粉体制备 DAST 源粉的合成参考文献[8]所描述的方法(如图 2 所示)。首先利用 4-甲基吡啶(1)与对甲苯磺酸甲酯(2)在甲醇中反应获得 4-甲基-N-甲基吡啶对甲苯磺酸盐(3), 再以甲醇为溶剂在哌啶催化下与对二甲氨基苯甲醛(4)反应, 获得紫红色粉末, 即 DAST 粗产品, 产率为 90%, 纯度为 90%。以甲醇为溶剂对 DAST 粗产品进行 2~4 次重结晶, 用重结晶后的 DAST 源粉进行 ¹H NMR、¹³C NMR、COSY、HSQC 和 HMBC 表征。



1—4-picoline; 2—P-methyl tosylate; 3—4-methyl-N-methyl pyridinium p-tosylate; 4—4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST).

图 2 DAST 的合成路线
Fig. 2 Synthesis route of DAST

1.2.2 DAST 晶体制备 以甲醇为溶剂, 利用纯化后的 DAST 源粉配制溶液。利用溶液降温法, 控制降温速率为 0.3~0.9 °C/d, 通过自发成核过程制备 DAST 晶体, 生长的 DAST 晶体尺寸为(1~3) mm×(1~3) mm×(0.3~0.6) mm, 如图 3 所示。收集析出的 DAST 晶体, 用甲醇洗涤 3 次后真空干燥, 置于晶片盒中保存。对 DAST 晶体、DAST 粉体分别进行 XRD 表征。

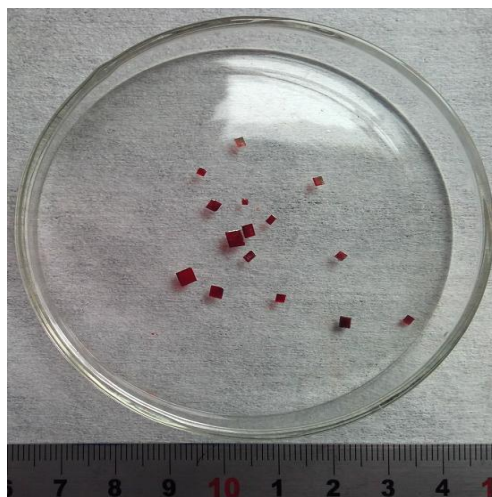


图 3 DAST 晶体实物照片
Fig. 3 Practical photo of DAST crystals

1.3 样品表征

采用 Bruker AVANCE III HD 400 型核磁共振波谱仪测试 DAST 源粉的核磁共振氢谱(¹H NMR)、碳谱(¹³C NMR)、二维同核位移相关谱(COSY)、异核单量子相干谱(HSQC)和异核多键相关谱(HMBC)数据, 测试样品为自制 DAST 粉体, 将 DAST 粉体溶于 CD₃OD, 以四甲基硅(TMS)为内标。

采用 Rigaku D/max RC 型 X 射线衍射仪分析 DAST 粉体和晶体的相组成, Cu 靶 K_α 射线, 扫描范围为 10°~35°, 扫描步长为 0.02°。

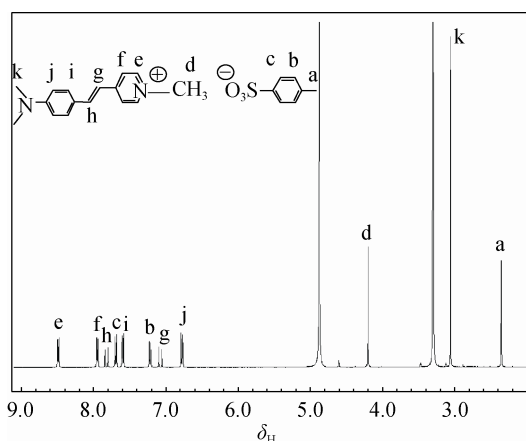
2 结果与讨论

2.1 DAST 核磁共振谱峰的归属

核磁共振(NMR)由原子核自旋运动引起。自旋量子数为 *I* 的核在外磁场中可以有 2*I*+1 个取向。处于外磁场中的自旋核接受一定频率的电磁波辐射, 当辐射的能量恰好等于自旋核两种不同取向的能量差时, 处于低能态的自旋核吸收电磁辐射能, 跃迁至高能态, 即发生核磁共振现象。根据所测试的原子核种类不同, 可以有 ¹H、¹³C、¹⁵N、¹⁹F、³¹P 等多种核磁共振谱。其中, 被研究的最多的是 ¹H 核磁

共振(^1H NMR)和 ^{13}C 核磁共振(^{13}C NMR) [9-10]。DAST 在 CD_3OD 中的 ^1H NMR 谱图如图 4 所示, ^{13}C NMR 谱图如图 5 所示。

由于在分子结构中自旋核所处的化学环境不同, 其核外电子云密度也不同, 在一维核磁共振谱中会看到分立的、不同的谱峰(如图 4 和图 5 所示, 标注谱峰的字母与图中标注 DAST 分子结构中氢原子或碳原子的位点一一对应)。由图 4 可以看到, DAST 分子结构中有 3 个芳环, 其产生的 6 种化学环境下的氢原子(H-b、H-c、H-e、H-f、H-i、H-j)的化学位移 δ_{H} 相近, 且峰面积积分比相同, 难以归属。由图 5 可以看到, 化学位移 δ_{C} 110~160 处谱线多且分布密集, 更加难以区分。这就需要借助二维核磁共振谱辅助以确定 DAST 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱峰的归属 [9-10]。



The letters on spectral peak corresponds to the atoms sites marked in the molecular structure of DAST, the same below.

图 4 DAST 的 ^1H NMR 谱

Fig. 4 ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum of DAST

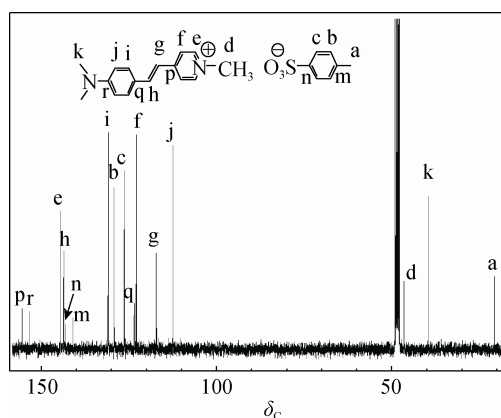


图 5 DAST 的 ^{13}C NMR 谱

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of DAST

其中, ^1H - ^1H 二维同核位移相关谱(COSY)主要

反映分子结构中氢原子的 3J 耦合关系 [9-10]。在 DAST 分子结构中, 主要用于判别哪两个谱峰对应的氢原子是处在同一个芳环上。DAST 在 CD_3OD 中的 COSY 谱如图 6 所示。

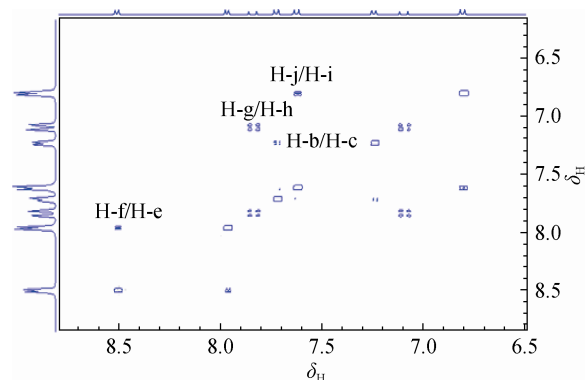


图 6 DAST 在 CD_3OD 中的 COSY 谱(经局部放大)

Fig. 6 Correlated spectroscopy (COSY) of DAST in CD_3OD (local amplified)

^1H - ^{13}C 异核单量子相干谱(HSQC)主要反映分子结构中氢原子与碳原子的 1J 耦合关系(键接关系) [9-10]。在 DAST 分子结构中, 主要用于判别与某个谱峰所对应的的氢原子(或碳原子)相互键接的碳原子(或氢原子)的对应谱峰。DAST 在 CD_3OD 中的 HSQC 谱如图 7 所示。

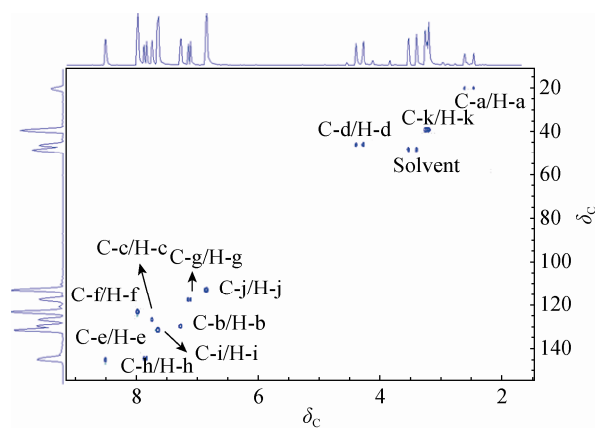


图 7 DAST 在 CD_3OD 中的 HSQC 谱

Fig. 7 Heteronuclear single-quantum coherence (HSQC) spectrum of DAST in CD_3OD

^1H - ^{13}C 异核多键相关谱(HMBC)主要反映分子结构中氢原子与碳原子的 2J 、 3J 耦合关系(邻接关系) [9-10]。在 DAST 分子结构中, 主要用于判别与某个谱峰所对应的的氢原子(或碳原子)周围邻近的碳原子(或氢原子)的对应谱峰。DAST 在 CD_3OD 中的 HMBC 谱图如图 8 所示。

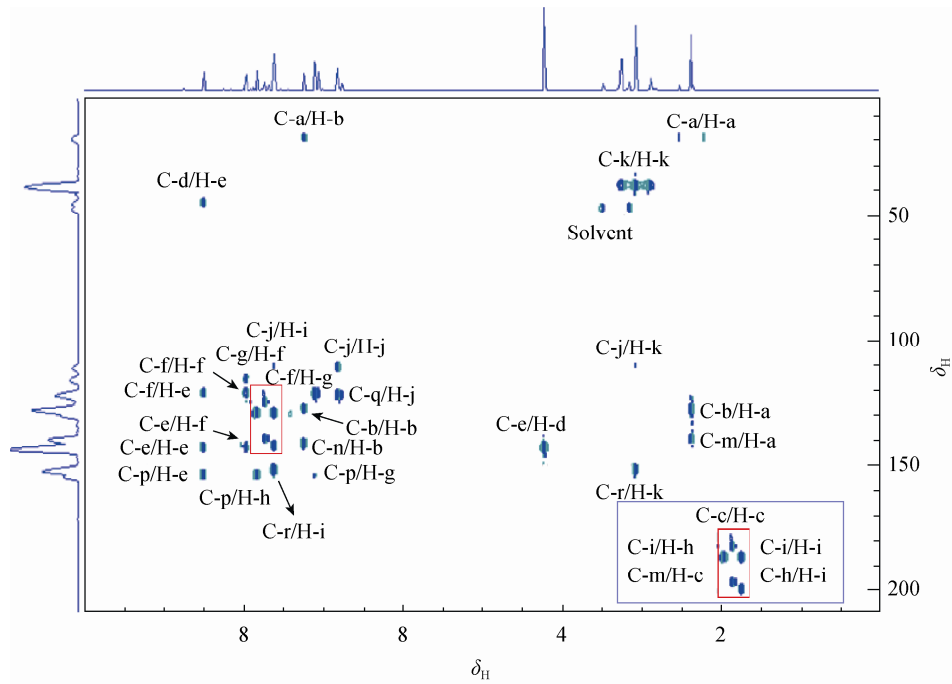


图 8 DAST 在 CD₃OD 中的 HMBC 谱图(插图方框中的相关峰)

Fig. 8 Heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC) spectra of DAST in CD₃OD (Inset is correlation peak in the box)

其中，图 6~图 8 分别绘出了二维谱各自横、纵坐标处的一维谱线，以便于相关峰与谱峰的对应。图中的相关峰均采用“纵坐标方向原子核/横坐标方向原子核”的格式标出。图 8 中氢谱方向化学位移 δ_H 为 7~8、碳谱方向化学位移 δ_C 为 115~145 方框处由于相关峰密集、不易进行标注，故复制并移动至原图右下角处进行标注。

具体的归属过程如下：

1) 根据化学位移、峰面积积分比关系和谱峰裂分情况，可以从 ¹H NMR 谱图中判断出 H-a、H-d、H-k 三种甲基氢的谱峰；根据化学位移和 HSQC 谱可以从 ¹³C NMR 谱中判断出 C-a、C-d、C-k 这 3 种甲基碳的谱峰。

2) 根据化学环境及 ChemDraw 软件预测，可以将 ¹H NMR 谱图中最高化学位移(低场)二重峰归属给 H-e，最低化学位移(高场)二重峰归属给 H-j。由已归属出的 H-e 和 H-j 谱峰，根据 COSY 图中 H-f/H-e、H-j/H-i 相关峰归属出 H-f 和 H-i。借助 HSQC 谱中的相关峰可以归属出 C-e、C-f、C-i 和 C-j。

3) 剩下的 4 组二重峰可再依靠峰面积积分比关系区分出芳环上的 H-b 和 H-c 以及烯键上的 H-g 和 H-h。由于 H-c 更靠近吸电子的 -SO₃⁻ 基团，将较高化学位移(低场)的峰归属给 H-c，将较低化学位移

(高场)的峰归属给 H-b。借助 HSQC 谱中的相关峰可以归属出 C-b 和 C-c。

4) 借助 HMBC 谱中相关信号 C-i/H-h 和 C-f/H-g，可分别归属出 ¹H NMR 谱中的 H-h 和 H-g，并借助 HSQC 谱可以确定出 C-g 和 C-h。

5) ChemDraw 软件预测 C-q 的化学位移为 δ 122，与其他四组待归属季碳的化学位移差别较大，可将 δ 122 附近的待定谱峰归属给 C-q。

6) 借助 HMBC 谱中相关峰 C-m/H-c 确定出 C-m；借助 HMBC 谱中相关峰 C-n/H-b 确定出 C-n；借助 HMBC 谱中相关峰 C-r/H-i 确定出 C-r；借助 HMBC 谱中相关峰 C-p/H-e 确定出 C-p。此时，已实现 ¹H 和 ¹³C NMR 谱图中所有谱峰的归属。

2.2 DAST 晶体的 XRD 分析

DAST 晶体、DAST 源粉的 XRD 表征结果和按照文献[11]中数据计算出的理论值如图 9 所示。DAST 粉体的 XRD 出峰位置与理论值很好地相符(如图 9 和表 1 所示)，峰强度关系有所不同，这与粉末中各晶粒取向和位置有关。在对 DAST 晶体(001)面的 XRD 测试结果中，(004)面出峰明显，并兼有(006)面的出峰，证实了所制备的晶体即为 DAST 晶体。对 DAST 晶体的其他表征与应用性研究工作正在进行中。

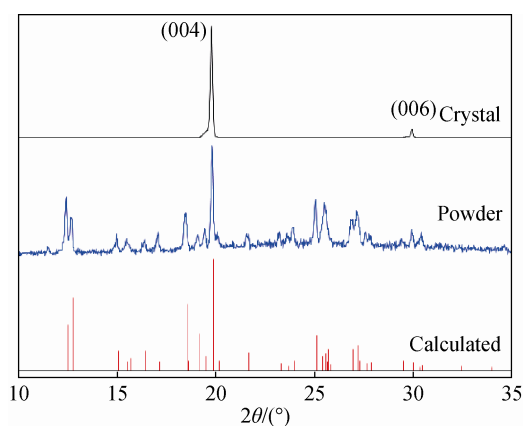


图 9 DAST 晶体、DAST 粉体和理论计算^[11]的 XRD 谱
Fig. 9 XRD patterns of DAST crystal, DAST powder and theoretical calculation^[11]

表 1 XRD 表征结果与理论值数据对比表

Table 1 Data comparison of XRD characterization results and theoretical values

Sample No.	$2\theta_{\text{exp}}/(\circ)$	$2\theta_{\text{cal}}/(\circ)$	Crystal plane
1	12.38	12.46	($\bar{1}$ 11)
2	12.64	12.73	(111)
3	14.94	15.03	($\bar{1}$ 12)
4	15.44	15.47	(112)
5	16.36	16.42	(021)
6	17.02	17.12	(200)
7	18.44	18.55	(022)
8	19.06	19.15	(113)
9	19.78	19.86	(004)
10	21.62	21.65	(023)
11	23.20	23.28	(220)
12	23.58	23.67	($\bar{2}$ 21)
13	23.90	23.95	(221)
14	25.04	25.08	($\bar{2}$ 22)
15	25.52	25.54	($\bar{1}$ 31)
16	27.08	26.92	($\bar{1}$ 32)
17	27.12	27.18	(132)
18	29.94	29.99	(006)
19	30.40	30.33	($\bar{2}$ 24)
		30.45	($\bar{3}$ 13)

$2\theta_{\text{exp}}$ and $2\theta_{\text{cal}}$ represent measured value and calculated value, respectively.

3 结论

DAST 晶体具有卓越的二阶非线性光学性能和电光效应特性。通过两步有机反应制备出 DAST 源

粉并利用重结晶法进行了提纯。借助 DAST 的 COSY、HSQC 和 HMBC 谱实现了 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱峰的完全归属, 确证了分子结构。通过溶液降温法自发成核过程培养出尺寸为 (1~3) mm×(1~3) mm×(0.3~0.6) mm 的 DAST 晶体。对所获得 DAST 晶体(001)面的 XRD 测试结果中, (004)面出峰明显, 并兼有(006)面的出峰, 证实了所制备的晶体即为 DAST 晶体。为开展 DAST 晶体及相关材料应用研究提供了一定的理论支撑和物质保证。

参考文献:

- [1] MARDER S R, PERRY J W, SCHAEFER W P. Synthesis of organic salts with large second-order optical nonlinearities[J]. *Science*, 1989, 245(4918): 626–628.
- [2] KAINO T, CAI B, TAKAYAMA K. Fabrication of DAST channel optical waveguides[J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12(9): 599–603.
- [3] CHIANG H-C, IIMORI T, ONODERA T, et al. Gigantic electric dipole moment of organic microcrystals evaluated in dispersion liquid with polarized electroabsorption spectra[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8230–8235.
- [4] 李寅, 张建秀, 傅佩珍, 等. 有机非线性光学晶体 DAST 的生长、形貌及透过光谱[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(1): 7–11.
LI Yin, ZHANG Jianxiu, FU Peizhen, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2011, 40(1): 7–11.
- [5] RUIZ B, JAZBINSEK M, GUNTER P. Crystal growth of DAST [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(11): 4173–4184.
- [6] TAKAHASHI Y, ADACHI H, TANIUCHI T, et al. Organic nonlinear optical DAST crystals for electro-optic measurement and terahertz wave generation[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2006, 183: 247–252.
- [7] JAGANNATHAN K, KALAINATHAN S. Growth and characterization of 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) single crystals grown by nucleation reduction method[J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 1881–1187.
- [8] PAN F, WONG M S, BOSSHARD C, et al. Crystal growth and characterization of the organic salt 4-N,N-Dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST)[J]. *Adv Mater*, 1996, 8(7): 592–595.
- [9] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋 等. 基础有机化学(上册)[M]. 第 3 版, 北京: 高等教育出版社, 2005: 189–225.
- [10] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第 3 版, 北京: 科学出版社, 2002: 100–118.
- [11] MARDER S R, PERRY J W, YAKMYSHYN C P. Organic salts with large second-order optical nonlinearities[J]. *Chem Mater*, 1994, 6(8): 1137–1147.