

咪唑-偶氮二元化合物的 合成及其二阶非线性光学研究*

黄雄飞, 颜星中, 邵伟艳, 姚骏骅, 钟世舟
(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘要: 合成了一类咪唑-偶氮二元化合物, 其分子的吸收光谱中, 咪唑环与偶氮部分的吸收叠加形成一特征双峰. 调节分子内烷基碳数可有效地控制化合物的熔点. 用溶剂化变色法测得这类化合物的二阶极化率与其基态永久偶极矩的复合量约为 $200 \times 10^{-30} \text{ esu} \cdot \text{D}$.

关键词: 咪唑; 偶氮苯; 非线性光学系数; 合成

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0066-04

近10年来, 有机光折变材料因其广泛的潜在应用前景和优良的性能已成为光学材料的研究热点, 并取得了很大进展^[1]. 但同时也面临着一些困难: ① 掺杂材料会有相分离; ② 全功能聚合物合成难. 已有研究者尝试用双功能、多功能分子^[2]或异构化混合染料^[3]等方法来解决这些问题, 也有能成膜的低分子有机光折变材料的报导^[4]. 低分子材料能更有效地实现取向增强效应, 响应时间也很短. 本工作利用偶氮设计成二阶非线性基团, 咪唑与少量的 C_{60} 为光电导成分, 并通过改变分子中烷基碳数对分子的熔点和增塑性进行优化, 合成了一类多功能光折变咪唑-偶氮二元小分子化合物. 本文以 4'-烷氧基-4-烷氧羰基偶氮苯为例, 对这类化合物的合成以及不同取代基对其熔点、分子的二阶极化率与其基态永久偶极矩的复合量 ($\beta_{\text{CT}} \mu_{\text{g}}$) 的影响进行了讨论.

1 实验

1.1 测试与试剂

元素分析用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定, 质谱用英国 VG ZAB-HS 质谱仪, 快原子轰击 (FAB) 方式测定, 吸收光谱用日本岛津 UV-2501PC 紫外可见分光光度计测定, $^1\text{H-NMR}$ 谱用美国 Varian INOVA-500 核磁共振波谱仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 熔点用国产 TX-4 型显微熔点仪测定 (温度计未校正).

咪唑为 Fluck 试剂, 其它为国产分析纯试剂, 乙醇-THF-甲苯和 DMF 经除水及重蒸处理.

1.2 化合物的合成

合成路线见图 1.

1.2.1 4'-羟基-4-乙氧羰基偶氮苯 (2) 的合成 合成参照文献 [5] 进行. θ_{mp} : $165 \sim 166.5^\circ \text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 1.30 ~ 1.45 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 4.30 ~ 4.50 (2H, q, CH_2), 5.60 ~ 6.30 (1H, b, $-\text{OH}$), 6.85 ~ 7.05 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 7.80 ~ 8.00 (4H, m, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 8.10 ~ 8.25 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$); MS (m/z): 271 ($M+1^+$); 元素分析 ($w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 66.38 (66.65); H 5.31 (5.22); N 10.20 (10.36).

1.2.2 N-6-溴代己基咪唑 (1a) 的合成 将 3 g 咪唑、20 mL 1, 6-二溴己烷、3 mg 溴代十六烷基三甲胺 (CTAB)、50 mL THF 及 7 mL 16 mol/L NaOH 水溶液加入到 100 mL 烧瓶中, 回流搅拌 48 h, 除去 THF, 加入 50 mL 水, 用 30 mL CH_2Cl_2 萃取, 油层干燥后蒸去 CH_2Cl_2 , 再减压蒸去剩余的 1, 6-二溴己烷, 剩余物用石油醚洗几次, 得浅黄色固体 5.4 g, 产率: 92%; θ_{mp} : $68 \sim 69^\circ \text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 1.32 ~ 1.52 (4H, m, CH_2), 1.77 ~ 1.86 (2H, m, CH_2), 1.86 ~ 1.96 (2H, m, CH_2), 3.30 ~ 3.42 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4.28 ~ 4.40 (2H, t, NCH_2), 7.20 ~ 7.26 (2H, t, $=\text{CH}_{\text{cz}}$), 7.37 ~ 7.43 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{cz}}$), 7.43 ~ 7.52 (2H, t, $=\text{CH}_{\text{cz}}$), 8.07 ~ 8.16 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{cz}}$).

1.2.3 N-2-氯乙基咪唑 (1b) 的合成 将 3 g 咪唑、30 mL 二氯乙烷、5 mg 氯代苄基三乙胺 (TEBA)、10 mL 16 mol/L NaOH 水溶液加入到 100

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (99413055)

收稿日期: 2000-11-27; 作者简介: 黄雄飞 (1976-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 钟世舟.

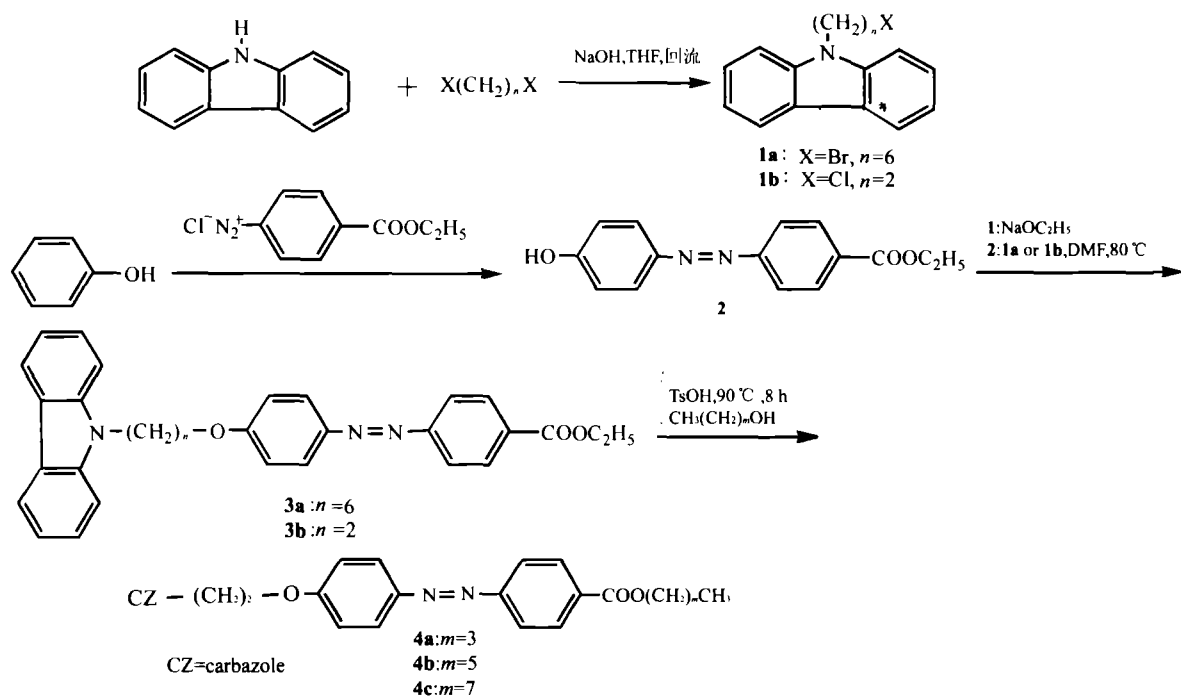


图1 化合物的合成

Fig.1 The synthesis of compounds

mL 烧瓶中, 回流反应 12 h, 水蒸汽蒸馏除去 CH_2Cl_2 , 剩余固体用甲醇重结晶, 得浅黄色针状晶体 3.0 g, 产率: 73%; θ_{mp} : $131 \sim 131.5^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 3.82 ~ 3.90 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.60 ~ 4.68 (2H, t, NCH_2), 7.22 ~ 7.29 (2H, m, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.40 ~ 7.43 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.43 ~ 7.52 (2H, t, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 8.07 ~ 8.13 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$).

1.2.4 4'-咪唑乙氧基-4-乙氧羰基偶氮苯 (3a)

将 0.087 g 金属钠溶于 2 mL 乙醇的乙醇钠溶液, 滴入化合物 2 的 DMF 溶液 (0.215 g/mL) 中, 搅拌 0.5 h, 再滴入化合物 1a 的 DMF 溶液 (0.18 g/mL), 于 80°C 反应 24 h. 反应液倒入 50 mL 水中, 有红黄色沉淀出现, 抽滤, 干燥后乙醇重结晶, 得黄色絮状结晶 1.0 g, 产率: 51%; θ_{mp} : $119 \sim 120^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 1.38 ~ 1.46 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.46 ~ 1.60 (4H, m, CH_2), 1.73 ~ 1.84 (2H, m, CH_2), 1.88 ~ 2.00 (2H, m, CH_2), 3.96 ~ 4.04 (2H, t, $-\text{OCH}_2^-$), 4.30 ~ 4.37 (2H, t, NCH_2), 4.37 ~ 4.46 (2H, q, $-\text{CO}_2\text{CH}_2$), 6.90 ~ 7.00 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 7.18 ~ 7.26 (2H, m, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.36 ~ 7.43 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.43 ~ 7.52 (2H, m, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.85 ~ 7.98 (4H, m, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 8.07 ~ 8.14 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 8.14 ~ 8.23 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$); MS (m/z): 520 ($M+1^+$); 元素分

析 ($w/\%$, 括号里的数据为计算值): C 76.08 (76.27); H 6.50 (6.40); N 7.95 (8.09).

1.2.5 4'-咪唑乙氧基-4-乙氧羰基偶氮苯 (3b)

的合成 合成方法同 (3a), 产率: 57%; θ_{mp} : $192.5 \sim 194^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 1.35 ~ 1.46 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 4.35 ~ 4.46 (2H, q, $-\text{CO}_2\text{CH}_2$), 4.46 ~ 4.52 (2H, t, $-\text{OCH}_2^-$), 4.73 ~ 4.85 (2H, t, NCH_2), 6.80 ~ 7.00 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 7.20 ~ 7.32 (2H, m, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.42 ~ 7.59 (4H, m, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 7.80 ~ 7.98 (4H, m, $=\text{CH}_{\text{bz}}$), 8.05 ~ 8.13 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{CZ}}$), 8.14 ~ 8.23 (2H, d, $=\text{CH}_{\text{bz}}$); MS (m/z): 464 ($M+1^+$); 元素分析 ($w/\%$, 括号里的数据为计算值): C 74.93 (75.15); H 5.46 (5.44); N 8.90 (9.06).

1.2.6 4'-咪唑乙氧基-4-丁氧羰基偶氮苯 (4a)

的合成 置 0.5 g 化合物 3b、10 mL 正丁醇和 10 mL 甲苯于 50 mL 锥形瓶中, 边搅边加入 15 mg 对甲苯磺酸, 油浴回流 6 h, 分水器分出含乙醇的共沸物, 再回流 3 h, 除去溶剂, 剩余物甲苯-石油醚重结晶 3 次, 得絮状结晶 0.27 g, 产率: 51%; θ_{mp} : $150.5 \sim 152^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$: 0.95 ~ 1.06 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.40 ~ 1.58 (2H, m, CH_2), 1.70 ~ 1.88 (2H, m, CH_2), 4.30 ~ 4.40 (2H, t, $-\text{CO}_2\text{CH}_2$), 4.40 ~ 4.50 (2H, t, $-\text{OCH}_2^-$), 4.70

~4.85 (2H, t, NCH₂), 6.85~7.02 (=CH_{bz}), 7.20~7.30 (2H, m, =CH_{cz}), 7.42~7.59 (4H, m, =CH_{cz}), 7.80~8.00 (4H, m, =CH_{bz}), 8.05~8.14 (2H, d, =CH_{cz}), 8.14~8.24 (2H, d, =CH_{bz}); MS (*m/z*): 492 (*M*+1⁺); 元素分析 (*w/%*, 括号里的数据为计算值): C 75.58 (75.74); H 6.02 (5.95); N 8.37 (8.55).

1.2.7 4'-吡啶乙氧基-4-己氧羰基偶氮苯 (4b) 的合成 合成方法同 (4a), 产率: 60.7%; θ_{mp} : 138~140 °C; ¹H NMR: 0.87~0.98 (3H, t, -CH₃), 1.10~1.50 (6H, m, CH₂), 1.71~1.85 (2H, m, CH₂), 4.28~4.39 (2H, t, -CO₂CH₂), 4.43~4.50 (2H, t, -OCH₂), 4.73~4.83 (2H, t, NCH₂), 6.80~7.00 (2H, d, =CH_{cz}), 7.20~7.32 (2H, m, =CH_{cz}), 7.42~7.60 (4H, m, =CH_{cz}), 7.80~7.95 (4H, m, =CH_{bz}), 8.05~8.13 (2H, d, =CH_{cz}), 8.14~8.23 (2H, d, =CH_{bz}); MS (*m/z*): 520 (*M*+1⁺); 元素分析 (*w/%*, 括号里的数据为计算值): C 76.10 (76.27); H 6.52 (6.40); N 7.91 (8.09).

1.2.8 4'-吡啶乙氧基-4-辛氧羰基偶氮苯 (4c) 的合成 合成方法同 (4b), 产率: 57%; θ_{mp} : 132~133.5 °C; ¹H NMR: 0.84~0.95 (3H, t, -CH₃), 1.15~1.50 (10H, m, CH₂), 1.74~1.85 (2H, m, CH₂), 4.30~4.38 (2H, t, -CO₂CH₂), 4.42~4.50 (2H, t, -OCH₂), 4.74~4.83 (2H, t, NCH₂), 6.88~7.00 (2H, d, =CH_{bz}), 7.23~7.32 (2H, m, =CH_{cz}), 7.45~7.59 (4H, m, =CH_{cz}), 7.84~7.95 (4H, m, =CH_{bz}), 8.05~8.13 (2H, d, =CH_{cz}), 8.14~8.23 (2H, d, =CH_{bz}); MS (*m/z*): 548 (*M*+1⁺); 元素分析 (*w/%*, 括号里的数据为计算值): C 76.51 (76.76); H 6.93 (6.91); N 7.45 (7.67).

2 结果与讨论

2.1 取代基对熔点的影响

相转移催化剂的选择对吡啶的 N-烷基化反应的产率有较大影响, 本研究分别采用 CTAB 和 TEBA 对不同烷基化试剂都取得了较高产率. 元素分析 质谱¹H NMR 检测结果确定了预期目标产物. 表 1 列出 5 种吡啶-偶氮二元化合物的熔点与其 4 位及 4' 位取代基的烷基碳数的关系. 结果表明, 无论是在 4' 位烷氧链上还是在 4 位烷氧

基上增加碳链的长度, 都能有效地降低化合物的 θ_{mp} 值, 其中 4' 位烷氧链上碳数的增加效果更显著.

表 1 二元化合物的 θ_{mp} 与取代基的关系

Tab.1 The different substituting groups and the θ_{mp} value of the binary compounds

化合物	3a	3b	4a	4b	4c
4' 位烷氧基碳数	6	2	2	2	2
4 位烷氧基碳数	2	2	4	6	8
$\theta_{mp}/^{\circ}\text{C}$	119~120	192.5~194	150.5~152	138~140	132~133.5

2.2 二元化合物的吸收光谱及 $\beta_{CT}\mu_g$

2.2.1 吸收光谱 在二元化合物的紫外吸收光谱中, 吡啶环部分与偶氮部分的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁相互叠加, 在 300~450 nm 处形成一个特征双峰 (见表 2).

在不同溶剂中, λ_{max} 基本不变化 ($\Delta\lambda_{max} \leq 1$ nm), λ_2 则随溶剂的极性增大而产生明显的红移 ($\Delta\lambda_2 \geq 5$ nm). 根据 Rau 对偶氮化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分析和分类^[6], 并与化合物 2 比较, 可以认为 λ_{max} 处有吡啶环的吸收叠加, λ_2 则是偶氮反式异构体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的宽大的本征吸收, 它具有溶剂依赖性, 此现象也正是溶剂化变色法测定 β_{CT} 的基础. 偶氮苯上的羟基烷基化后, 4' 位烷氧基碳数为 2 的化合物, 由于吡啶基的诱导效应及位阻效应, 氧原子的共轭性变差, 其吸收会产生蓝移, 随着烷氧基的碳链的增长, 这两种效应减弱, 而烷链的给电子效应又使其吸收产生红移. 酯基端的改变则对吸收峰的影响甚微.

表 2 化合物在不同溶剂中的 UV-Vis 吸收¹⁾

Tab.2 The UV-Vis absorption of the binary compounds in different solvents

化合物	DMF				CHCl ₃			
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_2	ϵ_2	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_2	ϵ_2
2			368.5	3.79			356.5	3.85
3a	348.5	2.33	366.5	2.19	347.5	2.72	361.0	2.46
3b	343.5	2.28	361.5	2.22	343.5	2.76	354.5	2.53
4a	344.0	2.51	361.0	2.43	343.0	3.10	353.5	2.84
4b	343.5	2.34	362.0	2.32	343.5	2.94	355.0	2.67
4c	344.0	2.36	361.5	2.29	343.5	2.54	355.0	2.33

1) 单位: λ/nm , $\epsilon/10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

2.2.2 二元化合物的 $\beta_{CT}\mu_g$ 分子二阶极化率 (β_{CT}) 与其基态偶极矩 (μ_g) 的复合量依据 Palay 等从双能级模型提出的溶剂化变色法, 并在溶剂折射率相近时作近似处理而得到^[7,8]:

$$\beta_{CT}\mu_g = 4.612 \times 10^{-5} F(\lambda) \epsilon \Delta\nu_{1/2} \Delta\nu \alpha^3 / \Delta F(D)$$

式中, $F(\lambda) = \lambda^3 \lambda_v^4 / [(\lambda_v^2 - 4\lambda^2)(\lambda_v^2 - \lambda^2)]$, $F(D) = 2(D-1)/(2D+1)$, ϵ , $\Delta\nu_{1/2}$, $\Delta\nu$, α , D , λ , λ_v 分别是样品的摩尔吸收系数、半波宽度、在不同溶剂中最大吸收峰的位移、分子半径、溶剂介电常数、激发态吸收波长和基频光波长。分子半径 α 按 Immirzi 和 Perini 叠加法^[9] 计算。本文选择分子的本征吸收带为计算依据, λ_v 取 1 064 nm, 计算单位取 cgs 制, 结果列于表 3。

表 3 化合物的 $\beta_{CT}\mu_g$ 及相关计算参数¹⁾

Tab.3 The composite value of the nonlinear optical second-order polarizabilities and the ground state permanent dipole moments of the binary compounds

化合物	DMF				CHCl ₃		$\Delta\nu$	α	$\beta_{CT}\mu_g$
	λ	ϵ_2	$\Delta\nu_{1/2}$	$F(\lambda)$	λ	$\Delta\nu$			
2	368.5	3.80	4502	10.93	356.5	913	0.468	335	
3a	366.5	2.19	4032	10.63	361.0	416	0.572	139	
3b	361.5	2.22	4290	9.92	354.5	546	0.542	156	
4a	361.0	2.43	4257	9.85	353.5	588	0.559	199	
4b	362.0	2.32	4323	9.99	355.0	545	0.575	197	
4c	361.5	2.29	4311	9.92	355.0	507	0.590	194	

1) 溶剂介电常数: DMF 为 36.7 D; CHCl₃ 为 4.81 D;

单位: λ/nm ; $\epsilon_2/(10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$; $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$;

$F(\lambda) \times 10^{14}$; α/nm ; $\beta_{CT}\mu_g/(10^{-30} \text{ esu} \cdot \text{D})$

$\beta_{CT}\mu_g$ 是表征非线性光学性能的重要参数。结果表明这类二元化合物有一定的非线性光学性能, 偶氮苯两端不同取代的烷基对 $\beta_{CT}\mu_g$ 的影响很小。相对于化合物 2, 羟基烷基化后, $\beta_{CT}\mu_g$ 值明显减小, 其原因是烷基化产生的浅色效应和分子内电荷转移变差。其次, 酯基的拉电子效应

不强, 亦是 $\beta_{CT}\mu_g$ 值不大的另一重要因素。综上所述, 本研究合成的一类有非线性光学性能的咔唑-偶氮二元化合物, 通过改变分子中碳链长短对其 θ_{mp} 值进行有效调制, 并用改变苯环上取代基的方法得到具有非中心对称结构和高 $\beta_{CT}\mu_g$ 值的化合物, 有望成为具有低玻璃化转化温度、取向增强效应强、性能优良的小分子 PR 材料。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, WADA T, SASABE H. Carbazole photorefractive materials[J]. J Mater Chem, 1998, 8(4): 809.
- [2] YU L P, CHAN W K, PENG Z H, et al. Multifunctional polymers exhibiting photorefractive effects[J]. Acc Chem Res, 1996, 29: 13.
- [3] HENDRICKX E, MALDONADO J L, VOLODIN B L, et al. Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability[J]. Macromolecules, 1998, 31: 734.
- [4] LUNDQIST P M, WORTMANN R, GELETNEKY C, et al. Organic glasses: A new class of photorefractive materials[J]. Science, 1996, 274: 1182.
- [5] 颜星中, 何宜, 杨佩青, 等. 新型偶氮苯的质谱特征与非线性光学性质[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(4): 7.
- [6] RAU H. Photochemistry and photophysics[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990. 352.
- [7] PALEY M S, HARRIS J M, LOOSER H, et al. A solvationchromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules[J]. J Org Chem, 1989, 54: 3774.
- [8] SUPPAN P. Electronic transitions: experimental observations and applications to structural problems of excited molecules[J]. J Chem Soc(A), 1968: 3125.
- [9] LYMAN W L, REEHL W F, ROSENBLATT D. 化学性质估算方法手册: 有机化合物的环境性质[M]. 许志宏译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 666.

Synthesis and Second-order Nonlinear Optical Properties of Carbazole-azo Binary Compounds

HUANG Xiong-fei, YAN Xiong-zhong, SHAO Wei-yan, YAO Jing-hua, ZHONG Shi-zhou

(Instrumentation Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: One type of carbazole-azo binary compounds was synthesized on the base of 4'-hydroxy-4-ethoxycarbonyl-azobenene. Their melting points were modulated by altering the length of the substituting groups. A special double absorption peaks was observed in their UV-Vis spectra. The composite values of the nonlinear optical second-order polarizabilities and the ground state permanent dipole moments of them were about $200 \times 10^{-30} \text{ esu} \cdot \text{D}$.

Keywords: carbazole; azobenene; nonlinear optical second-order polarizabilities; synthesis