

# 新型偶氮苯的质谱特征与非线性光学性质<sup>\*</sup>

颜星中<sup>1)</sup> 何 宜<sup>2)</sup> 杨佩青<sup>1)</sup> 姚钟平<sup>3)</sup> 蔡志岗<sup>1)</sup>

(1) 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室,  
2) 高分子研究所, 3) 测试中心, 广州 510275)

**摘 要** 合成了偶氮苯染料-4硝基-4'-二(N, N'-羟乙基)氨基偶氮苯及其 3 个衍生物. 染料分子的质谱行为与分子内电荷转移态有关, 存在优势的 M+ 1 碎片峰. 染料分子的二阶非线性光学系数与其偶极矩的复合量用溶剂化变色法测得为  $\geq 29 \times 10^{30} \text{D} \cdot \text{esu}^{-1}$ .

**关键词** 偶氮苯染料, 分子内电荷转移态, 非线性光学效应, 热氢转移

**分类号** O 621.3

偶氮苯染料不仅是一类被广泛应用的印染染料, 而且可以设计合成具有推-拉电子结构的非线性光学活性分子. Singer 等曾把分散红 (DR) 1 掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯中获得了较高二阶非线性光学系数的极化聚合物体系<sup>[1]</sup>, 此后对这类染料所构成的极化聚合物体系进行了不少研究<sup>[2]</sup>. 本工作设计合成了带有反应性基团的偶氮苯类染料 (R-HANB) - 4硝基-4'-二(N, N'-羟乙基)氨基偶氮苯及其 3 个衍生物, 研究了 R-HANB 在不同溶剂中的光谱行为和它们的非线性光学性质以及它们的质谱特征.

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

苯胺及其衍生物均为化学纯试剂, 经减压蒸馏或重结晶纯化.

### 1.2 R-HANB 的合成

合成路线:

中间体 R-HAN 的合成: 取代苯胺 0.25 mol, 氯乙醇 1.25 mol, 水 250 mL 和  $\text{CaCO}_3$

\* 广东省自然科学基金和广东省博士后基金资助项目, 在梁兆熙教授指导下完成

收稿日期: 1996-01-03 颜星中, 男, 29 岁, 博士后

0.35 mol 在强烈搅拌下加热回流 10 h. 趁热过滤除去白垩, 滤液用 NaCl 饱和, 冷却后用乙醚萃取, 萃取液经蒸馏除乙醚, 再减压蒸馏除氯乙醇和反应生成的乙二醇等副产物, 得浅黄色粘稠液体. R-HAN 中 R 不同, 粘稠液体的进一步处理也不同.

R= H, 粘稠液体用沸水萃取可溶部分, 萃取液浓缩, 在  $-5^{\circ}\text{C}$  下冷冻过夜, 析出片状白色晶体, 过滤, 晶体经 1:1 乙醇-水混合溶剂重结晶得二羟乙基苯胺, 产率约为 45%.

其它 R-HAN, 粘稠液体直接减压蒸馏, 在 1.33 kPa 压力下得其产物馏分:

	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -HAN	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub> -HAN	<i>m</i> -Cl-HAN
馏分 ( $^{\circ}\text{C}$ )	185~ 190	189~ 191	225~ 230

这些产物的产率稍低. R-HAN 在常温下的性状和结构表征数据见表 1.

R-HAN B 的合成: 将 0.05 mol 对硝基苯胺溶于 30 mL 18% 的盐酸中, 在  $0\sim 3^{\circ}\text{C}$  将溶有 0.05 mol NaNO<sub>2</sub> 的 5 mL 水溶液滴入对硝基苯胺的盐酸溶液中进行重氮化, 得盐酸重氮盐溶液.

在  $0\sim 3^{\circ}\text{C}$  将上述重氮盐溶液滴入溶有 0.05 mol 的二羟乙基取代苯胺的 25 mL 的浓盐酸溶液中进行偶联. 混合体系反应 1 h 后, 用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中和, 体系析出红色沉淀, 将沉淀过滤分离, 并用水洗至中性, 干燥后用乙醇重结晶 3 次得红色到紫红色粉末或纤毛状晶体.

### 1.3 测试方法

元素分析用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪, <sup>1</sup>H NMR 用 JEOL FX 90 Q 测定. 紫外-可见吸收光谱用 Shimadzu UV-240 分光光度计测定. 分子量测定用 VG ZAB-HS 色质联用仪 (英国), 快速原子轰击 (FAB) 方式.

## 2 结果和讨论

### 2.1 R-HAN B 的合成与质谱特征

二 (N, N' 羟乙基) 苯胺的合成, 催化剂的选择对产率有直接的影响一般用碳酸盐, 产率为 30%~ 50%. 重氮化和偶合反应, 温度控制在  $0\sim 3^{\circ}\text{C}$ , 产率较高. 苯胺环上取代基位阻越大, 偶合反应产率越低. 元素分析、质谱和 <sup>1</sup>H NMR (表 1, 2) 表明目标产物已经获得.

表 1 R-HAN 的结构和性状

Tab. 1 Data of the structures and characters of R-HAN

R	w <sub>C</sub> /% <sup>1)</sup>	w <sub>H</sub> /% <sup>1)</sup>	w <sub>N</sub> /% <sup>1)</sup>	$\delta$ (CDCl <sub>3</sub> ) /ppm	性状
H	65.90 (66.29)	8.48 8.28	7.48 7.73	7.0~ 7.4 (m, 2H)	片状白色晶体
				4.0~ 4.6 (s, 2H)	
				3.2~ 3.6 (t, 4H)	
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	66.61 (67.69)	8.68 8.72	6.97 7.18	6.7~ 7.2 (s, 4H)	粘稠液体
				3.3~ 3.7 (t, 4H)	
				2.3 (s, 3H)	
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	62.25 (62.56)	8.31 8.06	6.40 6.64	6.4~ 7.1 (m, 4H)	粘稠液体
				3.6~ 3.7 (s, 3H)	
				2.8~ 3.2 (t, 4H)	
<i>m</i> -Cl	55.66 (55.68)	6.61 6.50	6.44 6.50	6.1~ 7.0 (m, 4H)	白蜡状
				4.0 (s, 2H)	
				3.4~ 3.7 (t, 4H)	

1) 括号内数字为计算值

表 2 R-HANB 的结构表征  
Tab. 2 Characterization of R-HANB

R	w <sub>C</sub> % <sup>1)</sup>	w <sub>H</sub> % <sup>1)</sup>	w <sub>N</sub> % <sup>1)</sup>	W(d <sup>6</sup> -DMSO) /ppm				质谱 (FAB)			
								M-1	M(M <sub>w</sub> )	M+1	M+2
H	57.57 (58.18)	5.47 (5.45)	16.33 (16.97)	8.2~ 6.7~	8.4(d,2H) 6.9(d,2H)	7.6~ 3.1~	8.0(d,4H) 3.9(s,0H)	0.62	1(330)	1.66	0.41
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	59.05 (59.30)	5.72 (5.81)	16.31 (16.28)	8.0~ 7.0~ 2.0~	8.4(d,2H) 7.3(t,1H) 2.3(d,3H)	7.3~ 2.7~	8.0(t,4H) 4.3(m,10H)	0.43	1(344)	2.49	0.62
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	55.72 (56.67)	5.39 (5.56)	15.25 (15.56)	8.0~ 6.7~ 3.3~	8.4(d,2H) 7.0(d,1H) 3.7(s,8H)	7.0~ 3.7~	8.0(m,4H) 4.0(s,3H)	0.29	1(360)	1.97	0.48
<i>m</i> -Cl	52.50 (52.67)	4.65 (4.66)	15.37 (15.36)	8.0~ 6.5~ 3.0~	8.5(d,2H) 7.0(d,2H) 4.0(m,8H)	7.3~ 4.7~	8.0(t,3H) 5.0(s,2H)	0.25	1(364)	1.85	0.80
DR-1								0.16	1(314)	1.28	0.38
DR-13								0.27	1(348)	1.27	0.57

1)括号内数字为计算值

从其质谱峰的相对强度 (表 2) 看, 均发现优势的 M+ 1 峰. 对比带单羟基的 DR1 和 DR13, R-HANB 的 M+ 1 的优势更明显. 同时 R-HANB 的 M+ 2 峰的优势尤较 DR1 和 DR13 明显. 考虑元素丰度对峰值影响, 含氮染料的 M+ 2 峰强度比其它高. 造成 M+ 1 峰较强优势的原因可能是与其分子内电荷转移结构相关的热氢转移. R-HANB 在气态和溶剂中可以认为存在共振态的动态平衡:

图 1 R-HANB 的共振态

Fig. 1 Resonance states for R-HANB

由于电荷在分子中有一定的集居分布, b, c 在 高能环境中易获取质子形成 M+ 1 离子.

易发生热氢转移的质子应是活性质子如羟基质子, 显然, 分子中羟基越多, 热氢转移越明显.

## 2.2 R-HANB 的吸收光谱

(1) 溶剂对 R-HANB 光吸收的影响. 不同取代基的 R-HANB 在不同溶剂中的吸收光谱都有 2 个吸收带 (表 3), 通常把它们归属于 R-HANB 分子的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁. Rau 把偶氮化合物按它们的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的相对能量顺序分为 3 类: 偶氮苯类、氨基偶氮苯类和假茛 (Pseudo-stilbene) 类<sup>[3]</sup>. 从 R-HANB 的吸收光谱看出, R-HANB 属于假茛类. 也就是说, R-HANB 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁与  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁重叠, 在反式异构体的吸收谱中产生了一个具有强烈的溶剂依赖性宽大的无结构吸收带  $\lambda_{\max}$   $\lambda_2$  为  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的本征吸收带.

R-HANB 在不同溶剂中,  $\lambda_{\max}$  和  $\lambda_2$  均随溶剂的极性增大而红移, 因此可以认为  $\lambda_{\max}$  和  $\lambda_2$  均为分子内电荷转移态 (CT). 二氧六环 (DOX) 的偶极矩 ( $D$ ) 比  $\text{CHCl}_3$  低得多, 但 R-HANB 在 DOX 中,  $\lambda_{\max}$  和  $\lambda_2$  也同样有较大的红移, 是由于 DOX 的氧原子的 p 轨道上带有孤电子对, 对 R-HANB 电子结构有静电作用之故. 溶剂极性对 CT 吸收带的较大影响正是溶剂化变色法测定  $U_{\text{CT}}$  的基础.

(2) 不同取代基对 R-HANB 光吸收的影响. 取代基的种类和位置对 R-HANB 光的吸收有很大的影响 (表 3). 邻位上引入甲基由于体积效应会影响 R-HANB 分子的共轭,  $\lambda_{\max}$  蓝移, 而引入甲氧基, 由于氧上的孤对电子可以参与分子内的共轭,  $\lambda_{\max}$  红移. 间位上引入拉电子的氯原子, 影响 R-HANB 的共轭作用,  $\lambda_{\max}$  蓝移,  $X_{\max}$  的大小与取代基参与分子的共轭和位阻相关.  $o\text{-CH}_3$  和  $o\text{-OCH}_3$  在邻位, 位阻都比较大, 因而  $X_{\max}$  下降, 而  $o\text{-OCH}_3$  的氧原子的孤对电子有可能参与分子内的共轭, 因而  $X_{\max}$  值  $o\text{-OCH}_3$  比  $o\text{-CH}_3$  稍高. 取代基对  $\lambda$  和  $X$  的影响也可从取代基的位阻效应和给电效应来解释.

表 3 R-HANB 在不同溶剂中的 UV-Vis 吸收<sup>1)</sup>

Tab. 3 UV-Vis absorbance of R-HANB in different solvents

R	DMF				$\text{CHCl}_3$				DOX			
	$\lambda_{\max}$	$X_{\max}$	$\lambda_2$	$X_2$	$\lambda_{\max}$	$X_{\max}$	$\lambda_2$	$X_2$	$\lambda_{\max}$	$X_{\max}$	$\lambda_2$	$X_2$
H	503	2.74	290	1.06	469	2.69	252	3.40	469	2.50	285	1.06
$o\text{-CH}_3$	459	1.95	298	1.30	409	1.28	258	3.59	429	1.00	298	1.18
$o\text{-OCH}_3$	507	2.31	293	1.48	462	2.24	250	3.22	476	2.43	288	1.32
$m\text{-Cl}$	495	3.69	298	1.14	455	3.47	262	2.83	462	3.53	293	1.26

1) 单位:  $\lambda / \text{nm}$ ;  $X \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

## 2.3 R-HANB 的 $U_{\text{CT}_g}$

染料分子二阶非线性光学系数 ( $U_{\text{CT}}$ ) 与其基态永久偶极矩 ( $\mu_g$ ) 的复量由 Paley 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得到<sup>[4,5]</sup>:

$$U_{\text{CT}_g} = 4.61 \times 10^{-29} F(\lambda) \Delta \nu_{1/2} \Delta \nu \cdot a^3 \Delta \left( \frac{2(D-1)}{2D+1} \right)$$

式中,  $F(\lambda) = \lambda^3 \lambda_0^4 / [(\lambda^2 - \lambda_0^2)(\lambda^2 - \lambda_2^2)]$ ,  $X \Delta \nu_{1/2}$ ,  $\Delta \nu$ ,  $a$ ,  $D$ ,  $\lambda$  和  $\lambda_0$  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、分子长度、溶剂介电常数、激发态吸收波长和基频光波长  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ 。设分子为棒状按圆柱体计算求得分子体积, 圆柱体半径由苯环和取代基键长来确定。圆柱体长度取键长之和。键长数据均取自文献 [6], 公式计算取 ECGS 单位制。

表 4 R-HNB 的  $U_{CT_g}$  复合量及其相关计算参数<sup>1)</sup>

Tab. 4 Composite values of the nonlinear optical second-order polarizabilities and ground state permanent dipole moments of R-HANB

R	DMF				CHCl <sub>3</sub>				
	$\lambda_2 /$ mm	$\chi_2 \times 10^{-4} /$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} /$ $\text{cm}^{-1}$	$F(\lambda) \times 10^{14}$	$\lambda_2 /$ mm	$\Delta\nu /$ $\text{cm}^{-1}$	$a^3 /$ $\text{nm}^3$	$U_{CT_g} \times 10^{30} /$ $\text{esu}^{-1} \cdot \text{D}$	
H	290	1.06	6143	3.75	252	5200	0.121	293	
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	298	1.30	5484	4.19	258	5203	0.298	881	
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	293	1.48	6131	3.91	250	5870	0.384	1522	
<i>m</i> -Cl	298	1.14	5296	4.19	262	4611	0.329	730	
DR-1	330	4.80	8902	6.46	315	1144	0.121	728(525 <sup>11)</sup> )	

1) 溶剂介电常数 D DMF 36.7 Debye, CHCl<sub>3</sub> 4.81 Debye

$U_{CT_g}$  是表征染料非线性光学性能的重要参数。对于 R-HANB 我们选择了代表其分子内电荷转移特征的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的本征吸收带为计算依据。R-HANB 的  $U_{CT_g}$  值见表 4。含各种取代基的 R-HANB,  $U_{CT_g}$  均具有较高值, 表明这类染料是一类具有较高非线性光学系数的染料, 其中 *o*-CH<sub>3</sub>-HANB 和 *m*-Cl-HANB 的  $U_{CT_g}$  与典型的非线性光学染料分散红 (DR-1) 相近, *o*-OCH<sub>3</sub>-HANB 的  $U_{CT_g}$  最高。同时, 从不同取代基的 R-HANB 的  $U_{CT_g}$  3 值知道, 在 R-HANB 分子中引入推-拉型取代基不仅有利于形成非中心对称结构, 而且可望得到具有较大宏观二阶非线性光学系数的染料。

## 参 考 文 献

- 1 Snger K D, Sohn J G, Lalsma S G. Second harmonic generation in poled polymer films. Appl Phys Lett, 1986, 49: 248
- 2 Hampsh H L, Yang J, Turkelson J M. Orientation and second harmonic generation in doped polystyrene and poly (methyl methacrylate) films. Macromolecules, 1988, 21: 256
- 3 Rau H. Photochemistry and photophysics; Rabek J F. Ed, Vol. II, CRC Press Boca Raton, FL, Vol. II, Chapter 4, 1990
- 4 Paley M S, Harris J M, Looser H, et al. A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules. J Org Chem, 1989, 54: 3774
- 5 Suppan P. Electronic Transitions: Experimental observations and applications to structural problems of excited molecules. J Chem Soc (A), 1968: 3125
- 6 CRC. Handbook of Chem and Phys Data, 58th

## Synthesis, Characteristics of Mass Spectra and Nonlinear Optical Properties of Novel Azo Dyes

Yan Xingzhong\* He Yi Yang Peiqing Yao Zhongping Cai Zhigang

**Abstract** 4-nitro-4'-(N, N'dihydroxyethyl) amino-azobenzene and its three derivatives (R-HAN B) have been synthesized. In their "push-pull" electron system, the electron transition between ground state and the intramolecular charge transfer state was observed by UV-Vis spectra in polar solvents. Dealing with solvatochromic method, the composite values of the second-order optical polarizabilities ( $\chi_{CT}^{(2)}$ ) and the ground state permanent dipole moments ( $\mu_g$ ) were obtained. The  $M+1$  peaks of FAB Mass spectra for R-HAN B seem to be related with the processes of thermal hydrogen transfer in their intra-molecular charge transfer structures.

**Keywords** nitroazobezene, intramolecular charge transfer state, nonlinear optics, Thermal hydrogen transfer

· 简 讯 ·

### 本刊被引频次位于高校学报前列

据中国科学引文数据库 1996年 5月公布的“被引频次最高的中国科技期刊 500名排行榜”(1994年度统计数据),中山大学学报(自然科学版)入选其中并位于 110名,在高校学报中位于第 6名.其中被引频次最高的高校学报前 10名为:

- |                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| 1 厦门大学学报 (38名)   | 6 中山大学学报 (110名)       |
| 2 北京医科大学学报 (49名) | 7 南京农业大学学报 (117名)     |
| 3 华中理工大学学报 (88名) | 8 第二军医大学学报 (129名)     |
| 4 华东理工大学学报 (98名) | 地球科学——中国地质大学学报 (129名) |
| 5 北京大学学报 (99名)   | 10 武汉大学学报 (139名)      |

(张 文)

\* State Key Lab of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275