

含偶氮苯的吡啶类光折变化合物的 合成与光谱研究^①

刘建静^② 么敬霞 吴延昭 郭娟 武首香^a

(天津科技大学理学院 天津市河西区大沽南路 1038 号 300222)

^a(天津现代职业技术学院 天津市河西区大沽南路 1501 号 300222)

摘 要 通过重氮化偶联反应制备了一种既含偶氮基团又含吡啶基团的光折变材料, 并通过红外、紫外和拉曼光谱对其进行了结构鉴定和分析。

关键词 光折变材料; 偶氮化合物; 红外光谱; 紫外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)03-4339-04

1 引言

自 1991 年首次出现光折变聚合物的报道以来, 对光折变聚合物材料的研究已引起人们越来越浓厚的兴趣^[1-4]。到目前为止, 已经有许多具有光折变效应的聚合物材料被报道和研究。大量的研究表明, 许多高分子聚合物光折变材料不仅呈现出极高的光折变效应, 而且具有价格低廉、易加工等优点, 已在光信息处理、高密度光存储、光学相位共轭等高科技领域呈现出非常良好的应用前景^[5,6]。

在各种类型的光折变聚合物材料中, 由于掺杂型光折变聚合物材料得到的衍射效率较高, 所以备受瞩目。其中, 既含偶氮基团, 又含吡啶基团的双功能生色团可以减少掺杂组分, 提高材料的稳定性, 目前已成为国内外非线性光学研究领域的热门话题。

本文通过重氮化偶联反应制备了一种新型的同时含偶氮基团和吡啶基团的双功能生色团材料, 并通过红外、紫外和拉曼光谱对其进行了结构鉴定和分析。为今后深入探讨以该合成产物为生色团的掺杂型聚合物体体系的光折变机理打下了基础。

2 实验部分

2.1 试剂及原料

所有原料与试剂均为市售化学试剂。吡啶, 亚硝酸钠, 浓盐酸, 二氯甲烷, 氢氧化钾, 95% 乙醇, 十二烷基苯磺酸钠, 4-氯丁醇, 二甲基甲酰胺, 甲基丙烯酸, 对硝基苯胺, 以上试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

2.2 实验仪器

WGH-30A 型双光束红外分光光度计(天津市金贝尔科技有限公司); UV-6100 型双光束紫外分光光度计(广州市深华生物技术有限公司); Almega XR 型拉曼光谱测试仪(杭州尔力科学仪器

① 天津科技大学科学研究基金资助项目(20090219)

② 联系人, 手机: (0) 13820685315; E-mail: liujianjing@tust.edu.cn; 地址: 天津市河西区小海地曲江路龙天园 5-7-701, 300222

作者简介: 刘建静(1976—), 女, 石家庄市栾城县人, 讲师, 硕士, 主要从事新型材料的物性及应用研究工作。

收稿日期: 2010-08-23; 接受日期: 2010-10-13

有限公司)。

2.3 偶氮化合物的合成路线

见图 1。

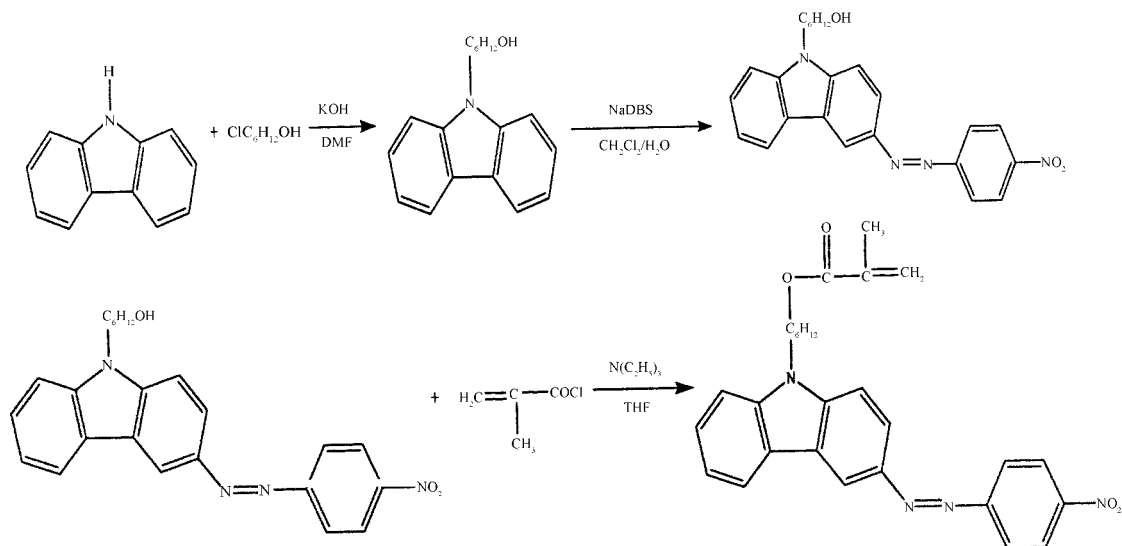


图 1 (4-硝基苯基)-[3-[N-(6-(甲基丙烯酰氧)己基]咔唑基]]二亚胺的合成路线

2.4 偶氮化合物的合成步骤

N-(6-羟己基)咔唑: 首先将氢氧化钾与二甲基甲酰胺(DMF)搅拌,再加入咔唑和 6-氯己醇,产生的混合物在室温下搅拌 10h。最后加入水过滤出白色固体,用乙醇重结晶得棉样固体。

(4-硝基苯基)-[3-[N-(6-羟己基)咔唑基]]二亚胺: 对硝基苯胺溶于盐酸中,再置于冰浴降至 4℃ 以下,滴加亚硝酸钠。然后加入十二烷基苯磺酸钠,滴加二氯甲烷,最后蒸出二氯甲烷,过滤得红色固体,水洗,干燥,得暗红色固体。

(4-硝基苯基)-[3-[N-(6-(甲基丙烯酰氧)己基]咔唑基]]二亚胺: (4-硝基苯基)-[3-[N-(6-羟己基)咔唑基]]二亚胺和三乙胺溶于四氢呋喃,加入甲基丙烯酰氯(实验室制备)。旋蒸去除溶剂后,再用乙醇/氯仿混合物重结晶,得红色固体。

3 结果与讨论

红外光谱采用 WGH-30A 型双光束红外分光光度计,样品为偶氮染料和 KBr 的混合压片;紫外光谱采用双光束紫外分光光度计,样品为偶氮染料的氯仿溶液;拉曼光谱测试仪器采用的是 Almega XR 拉曼光谱仪,直接对样品粉末进行测试。

3.1 红外光谱

由图 2 可知: 3418cm^{-1} 对应的强而宽的吸收带,归属于羟基的伸缩振动; 1608 、 1563 、 1494 、 1452cm^{-1} 处的吸收峰存在,说

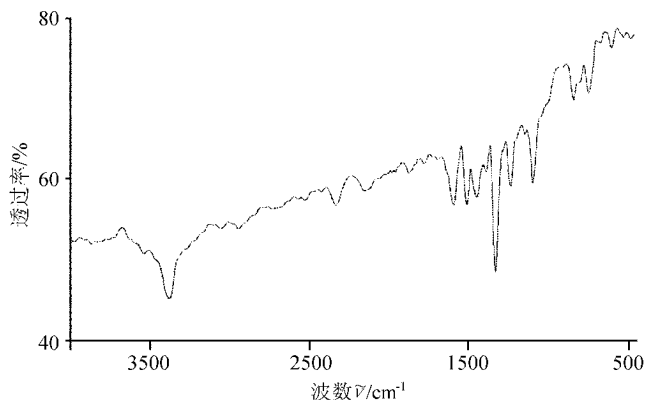


图 2 (4-硝基苯基)-[3-[N-(6-(甲基丙烯酰氧)己基]咔唑基]]二亚胺的红外光谱图

明此物质中有苯环; 1239cm^{-1} 处为 C—O 、 C—N 伸缩吸收峰; 723cm^{-1} 处的强吸收峰表明了咪唑中苯环的邻二取代的特征; 1518 、 1341cm^{-1} 处存在吸收峰, 说明此物质含有芳香的 $-\text{NO}_2$ 生色团。并且由图可见, 在 3382cm^{-1} 处出现吸收峰, 说明在化合物中存在 N—H 键, 可以确定在偶氮化合物中与偶氮基团偶联的不是胺基, 而是苯环。各种偶氮化合物中的偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 中, $-\text{N}=\text{N}-$ 双键特征伸缩振动频率在 $1630—1575\text{cm}^{-1}$ 区域。谱图在 1604cm^{-1} 处出现吸收峰, 似乎可以确定存在偶氮基团, 但是苯环骨架波数也恰好在这一区域, 所以由红外光谱不能确认偶氮基团的存在, 应结合紫外可见光谱图来进一步确定。

3.2 紫外光谱

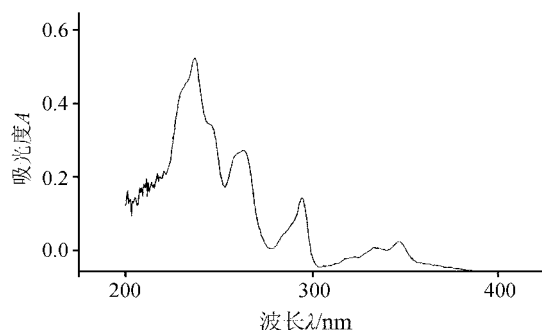


图 3 N -(6-羟己基) 咪唑的紫外光谱图

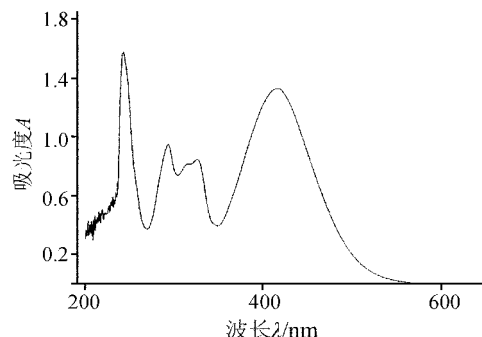


图 4 (4-硝基苯基)-[3-[N -(6-(甲基丙烯酰氨基)己基]咪唑基]]二亚胺的紫外光谱图

由图 3、图 4 可见, $200—350\text{nm}$ 处的多峰为咪唑基的吸收峰, 417nm 处的吸收峰为最大波长吸收峰。已知偶氮化合物的特征吸收谱带(K 吸收带)为 315nm , 偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 的特征吸收谱带为 355nm , 所以在 414nm 处的吸收峰, 表明化合物中有偶氮基团的存在, 且发生了明显的红移。之所以发生红移是由于在偶氮基两端连有硝基苯等基团使得共轭体增大而产生的。比较图 3 和图 4 可知我们合成的物质在偶氮化后在 417nm 处出现了一个新的吸收峰, 而在偶氮化前并没有这一吸收峰, 说明在新合成的物质中发生了偶氮化。

3.3 拉曼光谱

为了进一步确认在我们合成的化合物中是否存在 $-\text{N}=\text{N}-$ 键, 对偶氮化合物进行拉曼光谱分析。实验中, 为了减少荧光效应对拉曼信号的影响, 我们采用 514nm 激光为激发光源, 得到了产物的拉曼光谱信号。

从图 5 中可以明显看到代表反式偶氮苯 $-\text{N}=\text{N}-$ 伸缩振动的特征峰 1402.6 、 1432.1cm^{-1} , 说明该化合物中确实存在 $-\text{N}=\text{N}-$ 键; 另

外图中的 1013 、 1140 、 1292cm^{-1} 特征峰说明材料中存在邻双取代苯环; 1337.5cm^{-1} 的存在说明材料中含有硝基苯中硝基; 1199.4cm^{-1} 说明材料中存在对位二取代苯环振动; 1230 、 1450cm^{-1} 代表烯基

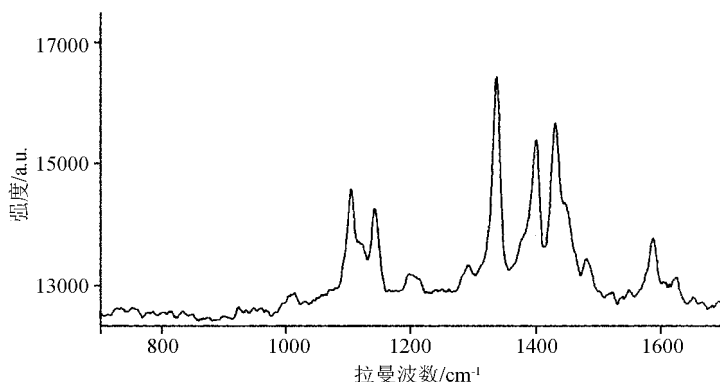


图 5 (4-硝基苯基)-[3-[N -(6-(甲基丙烯酰氨基)己基]咪唑基]]二亚胺的拉曼光谱图

的特征峰; 1484, 922 cm^{-1} 为杂五环振动的特征峰, 但是强度较弱。

4 结论

本文用重氮偶合方法制备了偶氮化合物(4-硝基苯基)-[3-[N-[6-(甲基丙烯酰氯)己基]吡唑基]]二亚胺。通过红外光谱、紫外光谱及拉曼光谱对化合物进行了表征, 基本确定了合成材料的结构特征。光谱分析的结果确认了材料中含偶氮和吡唑两种基团, 可以将其作为同时具有电荷传输分子和非线性生色团功能的双功能团化合物进行掺杂得到掺杂型光折变聚合物体系, 对此类材料的光折变性能的研究将在以后的工作中继续进行。

参考文献

- [1] Kang J W, Kim M J, Kim J P *et al.* Polymeric Wavelength Filters Fabricated Using Holographic Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(22): 2823—2825.
- [2] José A Q, Pedro G B. Determination of the Glass Transition Temperature of Photorefractive Polymer Composites from Photoconductivity Measurements[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 041101-1—041101-3.
- [3] Victoria E C, David J M. Chromophore Orientation Dynamics, Phase Stability, and Photorefractive Effects in Branched Azobenzene Chromophores[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(3): 957—961.
- [4] Takashi F, Takafumi S, Tsuyoshi M *et al.* Surface Waves in Photorefractive Polymer Films[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(16): 14150—14155.
- [5] Salvador M, Prauzner J, Koeber S *et al.* Depth-Resolved Holographic Optical Coherence Imaging Using a High Sensitivity Photorefractive Polymer Device[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(23): 231114-1—231114-3.
- [6] Salvador M, Prauzner J, Meerholz M *et al.* Three-Dimensional Holographic Imaging of Living Tissue Using a Highly Sensitive Photorefractive Polymer Device[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(14): 11834—11849.

Synthesis and Spectroscopic Analysis of Carbazole Containing Azobenzene Photorefractive Compounds

LIU Jian-Jing YAO Jing-Xia WU Yan-Zhao GUO Juan WU Shou-Xiang^a

(College of Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, P. R. China)

^a(Tianjin Modern Vocational Technology College, Tianjin 300222, P. R. China)

Abstract A photorefractive polymer material including azo group and carbazole group was made by diazotization-coupling. The compounds were analyzed and characterized by infrared spectrum, ultraviolet spectrum and Raman spectrum.

Key words Photorefractive Polymer Materials; Azo Compound; Infrared Spectrum; Ultraviolet Spectrum; Raman Spectrum

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每6本(不同卷、期)为1个单元, 约重2.0—2.5kg, 收费(可用邮票支付)20元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市延庆石河营东街10号楼201室 光谱实验室编辑部 何霜, 邮政编码: 102100, 电话: (010)52513126。