

• 研究论文 •

具有分子内电子转移特征的氨基蒽醌类有机化合物的合成 及光物理性质研究

韩建国^{a,b} 申凯华^{*a} 赵德丰^a 王光宇^a 邵玉昌^b

(^a大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

(^b大连化工研究设计院 大连 116023)

摘要 合成了一系列1,5-二烷基氨基蒽醌类和含有可光致聚合 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$ 基团且具有分子内电子转移特征的烷基氨基蒽醌类有机光功能化合物. 通过 ^1H NMR, IR和MS对合成的化合物进行了结构鉴定. 通过光引发测试等实验证明, 含有可光致聚合 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$ 的基团、具有分子内电子转移特征的烷基氨基蒽醌/邻氯六芳基双咪唑(HABI)体系, 在500 nm左右的可见光照射下, 且具有较快的光漂白速度和较高的光引发效率, 可以与 Ar^+ 激光器匹配作为高效可见光敏聚合的光引发-吸收剂使用.

关键词 分子内电子转移; 氨基蒽醌; 光漂白; 光聚合; 实时红外

Synthesis and Study on Photophysical Properties of 1,5-Di-(*N,N'*-dialkylamino)-anthraquinone Derivatives with Intramolecular Electron Transfer Character

HAN, Jian-Guo^{a,b} SHEN, Kai-Hua^{*a} ZHAO, De-Feng^a

WANG, Guang-Yu^a SHAO, Yu-Chang^b

(^a State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(^b Dalian Institute of Research and Design of Chemical Industry, Dalian 116023)

Abstract Some 1,5-di-(*N,N'*-dialkylamino)-anthraquinones and their derivatives containing functional acryloyl groups were synthesized and characterized by ^1H NMR, IR and MS. The photo-initiating systems composed of 1,5-di-*N,N'*-dialkylamino-anthraquinone derivatives or 1,5-di-(*N,N'*-dialkylamino)-anthraquinone containing acryloyl groups with HABI exhibited faster photobleaching rate and higher initiating efficiency under 500 nm visible light, thus can be used as photo-absorbing and photoinitiating materials which are suitable for Ar^+ .

Keywords charge transfer system; aminoanthraquinone; photo-bleach; photopolymerization; FTIR

非线性光学材料(NLO)是一类可以改变入射波长的材料. 二阶或三阶非线性材料, 在光频电场内可产生受迫振动, 辐射出光场二倍或三倍频率的电磁波, 产生二次谐波(SHG)或三次谐波(THG). 有机非线性光学材料, 特别是三阶材料, 具有很高的三阶非线性光学极化率,

其光学非线性高、响应时间快、结构易设计和光学损伤阈值高等优点而备受瞩目.

随着信息技术的飞速发展, 新一代三维数据存储技术的研究受到了大家广泛关注. 大容量全息三维数据存储技术主要由存储介质、光学记录系统和光学检测系统

* E-mail: shen_kh@yahoo.com.cn

Received April 9, 2008; revised May 22, 2008; accepted July 18, 2008.

教育部留学回国人员启动基金[教外司留(2004, 527号)]资助项目.

组成, 其中存储材料的研究是大容量全息三维数据存储技术的关键内容之一^[1~3].

光功能全息数据记录用的高分子材料是目前存储材料研究的热点, 多采用双光子染料和叔胺化合物作为光吸收和引发剂^[4~6], 此类材料结构上虽然可以与激光光源频率匹配, 但双光子吸收后产生的电子迁移, 理论与实际应用中很难做到与光功能单体的可聚合的功能基团吸收波长一致, 对激光场的能量吸收和利用率较低, 也造成材料在应用中存在激光照射时间长、形成的光栅稳定性差等问题. 为了改进上述不足, 出现了很多关于光吸收剂和胺类引发剂的研究报道. 如设计和合成含可聚合功能基团的光吸收剂分子^[7~9], 以及含光引发基团的光吸收剂分子等^[10,11]. 与常规染料和叔胺光吸收和引发剂相比, 上述新型光吸收-引发剂具有低毒性、较高的引发性能等优点.

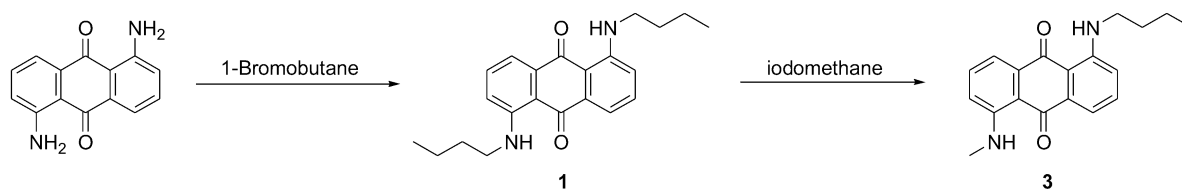
我们设计了一类以叔胺为桥基, 含有蒽醌基团和可聚合丙烯酸酯基团的新型有机光功能化合物, 利用其具有分子内电子转移结构的特征, 且在光频电场中, 光引发产生分子内电子转移, 光诱导形成可聚合的自由基, 拟作为光功能全息数据记录用的高分子材料中光的吸

收和引发剂. 本实验合成含可光致聚合丙烯酸酯基团的 *N*-烷基氨基蒽醌化合物, 作为对照, 设计合成了一系列 *N*-烷基、*N,N*-双烷基及不对称 *N*-烷基氨基蒽醌. 希望合成含可光致聚合单体的 *N*-烷基氨基蒽醌类有机光功能化合物(Schemes 1, 2), 在光激发和诱导下, 通过蒽醌环-烷氨基-丙烯酸酯分子内的能量传递在较短的时间内完成光功能高分子材料光致聚合过程.

1 实验部分

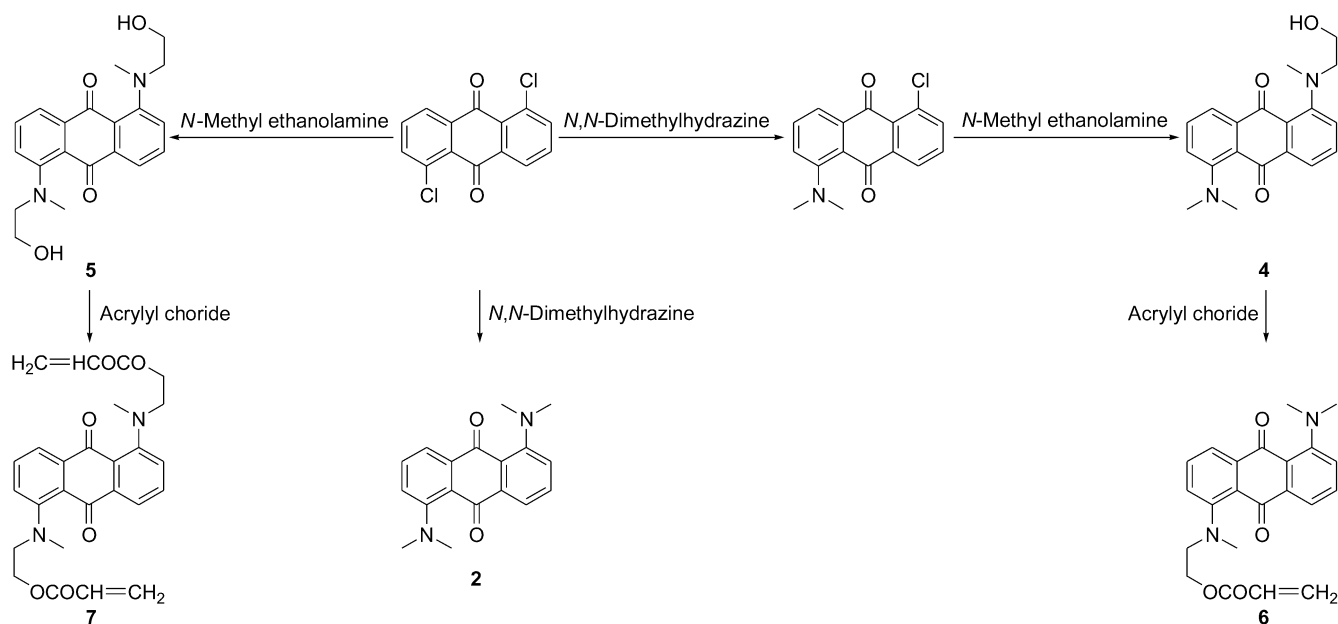
1.1 试剂与仪器

HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国 HEWLETT PACKARD 公司), Jasco V-530UV/Vis 紫外光谱(日本 JASSCO 公司), FTID-430 红外光谱仪(日本 JASCO 公司), Varian INOVSA 400 NMR 谱仪(美国 Varian INOVSA 公司), HP1050 高效液相色谱仪(美国 HEWLETT PACKARD 公司)测定含量, 色谱柱: Spherisorb C18 (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm), 紫外检测, 实时红外光谱仪(Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA).



图式 1 1,5-二氨基蒽醌为原料合成的不同单烷基氨基取代物

Scheme 1 *N*-Dialkylaminoanthracene synthesized from 1,5-diaminoanthracene



图式 2 1,5-二氯蒽醌为原料合成的不同烷基氨基蒽醌

Scheme 2 Different alkyaminoanthraquinones synthesized from 1,5-dichloroanthracene

1,5-二氨基蒽醌、1,5-二氯蒽醌(ciba)、邻氯六芳基双咪唑(简称 HABI)、*N*-乙烯咪唑(NVC)、液态单体 2-苯氧基乙基丙烯酸酯(POEA)(东京化成工业株式会社), 其余试剂均为分析纯。

以上设计合成的 *N*-烷基氨基蒽醌衍生物, 在常见溶剂中均有较好的溶解度, 并可与六芳基双咪唑体系^[12]组成高效的可见光光敏体系。

1.2 实验过程

1.2.1 1,5-二正丁氨基蒽醌(1)的合成

参照文献[13]方法, 合成 1,5-二正丁氨基蒽醌, 粗品经层析柱分离[硅胶: 300~400 目, 展开剂: *V*(甲苯): *V*(乙酸乙酯)=10:1], 经浓缩结晶, 得针状红棕色晶体 1.62 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 71.1%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 9.72 (s, 2H, NH), 7.48 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.26 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 6.94 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 3.29 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.70~1.77 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48~1.56 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.99 (t, $J=7.2$ Hz, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃); IR (KBr) ν : 3264, 2926, 1624, 1256, 1025 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 350 (M⁺, 100), 306 (56).

1.2.2 1-*N*-正丁氨基-5-*N*-甲胺氨基蒽醌(2)的合成

高压釜中加入 1,5-二正丁氨基蒽醌 3.5 g (0.01 mol), 碘甲烷 1.7 g (0.012 mol), 碳酸钾粉末 2.0 g 和 20 g DMF, 密闭升温到 140 °C, 反应 36 h. 冷却至室温, 将反应产物倒入水中, 析出沉淀过滤, 滤饼用 30 mL 冷水打浆, 过滤干燥, 得红棕色粗品. 层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: *V*(甲苯): *V*(乙酸乙酯)=10:1], 得红棕色针状产品 1.9 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 62.2%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 9.72 (s, 2H, NH), 9.62 (s, 2H, NH), 7.52 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.27 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 6.91 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 3.29 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.00 (s, 3H, CH₃), 1.70~1.77 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.47~1.56 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.99 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃); IR (KBr) ν : 3306, 2927, 1602, 1261, 1078 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 308 (M⁺, 100), 264 (53).

1.2.3 *N,N*-二甲胂的合成

参考文献[14]方法, 以二甲胂为原料两步法合成了 *N,N*-二甲胂. 经常压蒸馏得到无色液体, 质量分数>96%, 总收率 47%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.02 (s, 6H, CH₃), 2.47 (s, 2H, NH₂); IR (KBr) ν : 3163, 2977, 2787, 1595, 845 cm⁻¹.

1.2.4 1,5-二-*N,N'*-(二甲氨基)蒽醌(3)的合成

参考文献[15]制备出 1,5-二-*N,N'*-(二甲氨基)蒽醌粗

品, 经层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: *V*(甲苯): *V*(乙酸乙酯)=10:1], 得到红棕色针状产品 3.36 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 67.2%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.72 (d, $J=7.2$ Hz, ArH^{4,8}), 7.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 2.98 [s, 12H, N(CH₃)₂]; IR (KBr) ν : 3433, 1954, 1636, 1546, 1249 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 294 (M⁺, 100), 266 (43), 238 (46).

1.2.5 1-*N,N*-二甲氨基-5-*N,N'*-2-羟乙基甲基氨基蒽醌(4)的合成

将 11 g (0.0385 mol) 1-二甲氨基-5-氯蒽醌, 3.7 g (0.05 mol) *N*-甲基乙醇胺和 50 mL 吡啶加入到反应瓶中, 回流 12 h, 冷却至室温, 倾入 100 mL 水中形成红棕色沉淀, 过滤干燥, 得到红棕色粗品. 层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: *V*(正己烷): *V*(乙酸乙酯)=1:5], 得红棕色针状晶体 6.8 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 54.5%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.29 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.54 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 7.24 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 3.80 (t, $J=4.8$ Hz, 4H, NCH₂CH₂OH), 3.62 (t, $J=4.8$ Hz, 4H, NCH₂CH₂OH), 2.88 (s, 3H, NHCH₃), 3.01 [s, 6H, N(CH₃)₂]; IR (KBr) ν : 3454, 2955, 1635, 1585, 1049 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 324 (M⁺, 100), 310 (11), 282 (10).

1.2.6 1,5-*N,N'*-二(2-羟乙基甲基氨基)蒽醌(5)的合成

三口瓶中加入 13.8 g (0.05 mol) 1,5-二氯蒽醌, 11.2 g (0.15 mol) *N*-甲基乙醇胺和 50 mL 吡啶, 回流 12 h, 冷却, 倒入 100 mL 水中, 析出红棕色沉淀, 过滤干燥, 经层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: *V*(正己烷): *V*(乙酸乙酯)=1:5], 得到红棕色针状晶体 11.0 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 62.3%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.78 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.55 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 3.79 (t, $J=4.4$ Hz, 8H, NCH₂CH₂OH), 3.62 (t, $J=4.8$ Hz, 4H, NCH₂CH₂OH), 2.87 (s, 6H, NHCH₃); IR (KBr) ν : 3448, 1886, 1586, 1240, 959 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 354 (M⁺, 100), 340 (10), 312 (10).

1.2.7 含单丙烯酸酯单体的 *N*-烷基氨基蒽醌(6)的合成

三口瓶中加入 5 g (0.016 mol) 1-*N,N*-二甲氨基-5-*N,N'*-2-羟乙基甲基氨基蒽醌, 1 g 三乙胺, 少量噻吩酮和 15 g 乙醚. 0~5 °C 下, 缓慢滴入 2.2 g (0.025 mol) 丙烯酰氯, 0~5 °C 反应 5 h. 过滤, 浓缩和干燥, 得红色固体. 经层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: *V*(正己烷): *V*(乙酸乙酯)=1:5], 得到红色固体产物 5.3 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 91.2%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.60 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.04 (t, $J=7.6$

Hz, 4H, ArH^{3,7}), 6.95 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 6.07 (dd, $J=17.2$ Hz, 2H, COCHCH₂), 5.54 (dd, $J=10.4$ Hz, 2H, COCHCH₂), 5.29 (dd, $J=5.95$ Hz, 2H, COCHCH₂), 4.27 (t, $J=5.6$ Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 3.423 (t, $J=5.6$ Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 2.80 (s, 3H, NHCH₃), 2.76 [s, 6H, N(CH₃)₂]; IR (KBr) ν : 2952, 1724, 1584, 1249, 932 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 378 (M⁺, 100), 351 (10).

1.2.8 含双丙烯酸酯单体的 *N*-烷基氨基蒽醌(7)的合成

重复 1.2.7 节过程, 5 g (0.015 mol) 1,5-*N,N'*-二(2-羟乙基甲基)氨基蒽醌和 4.4 g (0.05 mol) 丙烯酰氯, 0~5 °C 反应 5 h. 层析柱分离[硅胶: 300~400 目; 展开剂: V(正己烷): V(乙酸乙酯)=1: 5], 得到红色固体产物 5.5 g, 质量分数(HPLC)>99.9%, 收率 85.1%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH^{4,8}), 7.44 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH^{3,7}), 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH^{2,6}), 6.20 (dd, $J=17.2$ Hz, 2H, COCHCH₂), 5.94 (dd, $J=10.4$ Hz, 2H, COCHCH₂), 5.65 (dd, $J=5.95$ Hz, 2H, COCHCH₂), 4.38 (t, $J=5.6$ Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 3.54 (t, $J=5.6$ Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 2.92 (s, 6H, NCH₃); IR (KBr) ν : 2952, 1724, 1650, 1159, 983 cm⁻¹; MS (70 eV) m/z (%): 462 (M⁺, 100), 435 (8).

1.3 光敏性质测试

1.3.1 光漂白实验

用 500 W 的碘钨灯距离 15 cm 垂直照射 HABI 与 NLO 溶液体系, 用 1 cm 厚的玻璃板滤掉紫外区 300 nm 以下的光, 用 Jasco V-530/Vis 光谱仪测量溶液的吸收光谱随光照时间的变化曲线.

1.3.2 双键转化率的测定

由于 HABI 引发剂比较稳定, 具有持久的保存性能, POEA, NVC 是具有较高折射率的单体, 本文选用它们组成的聚合体系^[16-19]对所合成的非线性光学材料的光敏性能进行了评价.

将等物质的量之比的 HABI 和单体 POEA, NVC 以及染料溶于氯仿-甲醇(V: V=9: 1)溶液中, 取 0.5 g 混合溶液置于盐片上, 用匀胶机甩涂成膜. 将涂膜盐片放置于烘箱中避光烘干. 用 500 W 碘钨灯照射, 然后用实时红外光谱仪监测 1540 cm⁻¹ 处双键随时间的变化, 计算出相对的双键转化率.

2 结果与讨论

2.1 蒽醌类有机非线性光学材料的合成

本实验分别使用 1,5-二氨基蒽醌和 1,5-二氯蒽醌为原料, 合成了不同取代基的蒽醌类衍生物.

2.1.1 1,5-二氨基蒽醌为原料合成不同取代基的 *N*-烷基氨基蒽醌

考虑到氨基蒽醌结构的特性, 由于环上羰基的吸电子效应, 使得蒽醌结构中的氨基酸性增强^[20], 同时羰基氧原子和氨基氢原子的氢键作用以及 1 位氨基蒽醌的位阻效应^[21], 使得氨基蒽醌的 *N*-烷基化反应较之普通脂肪胺困难. 故单烷基氨基蒽醌的合成中, 本文采用相转移催化合成法, 在较缓和的条件下合成 1,5-二正丁氨基蒽醌. 并在此基础上, 改用质子化溶剂体系 K₂CO₃-DMSO, 使用较强的烷化剂 CH₃I, 通过反应条件的控制, 尝试了合成不对称取代氨基蒽醌化合物. 使用 1,5-二正丁氨基蒽醌和 CH₃I, 在 K₂CO₃-DMSO 体系中 150 °C 下进行反应, 可以成功地得到不对称取代的 1-*N*-甲基-5-*N'*-正丁氨基蒽醌.

2.1.2 1,5-二氯蒽醌为原料合成不同取代基的 *N*-烷基氨基蒽醌

合成不同结构的 *N,N'*-双取代基氨基蒽醌化合物和含可光致聚合基团的 *N*-烷基氨基蒽醌化合物是本文的主要工作内容. 由于氨基蒽醌结构羰基的吸电子效应, 无论是氨基蒽醌结构或单烷基氨基蒽醌化合物, 一步法直接 *N*-烷基化制备双烷基氨基蒽醌十分困难. 实验中我们尝试了多种不同类型的烷化剂, 均得不到目标产物. 参照文献[14], 实验中以 1,5-二氯蒽醌为原料, 吡啶作溶剂, 使用 *N,N*-二甲胂等为亲核试剂, 尝试合成了一系列新的目标化合物.

在较为缓和的条件下, 1,5-二氯蒽醌与 *N,N*-二甲胂反应, 可以直接得到 1,5-*N,N'*-二(二甲氨基)蒽醌. 与 *N*-甲基乙醇胺反应, 也可合成出另一目标产物 1,5-*N,N'*-二(2-羟乙基甲基)氨基蒽醌. 1-*N,N'*-二甲氨基-5-*N,N'*-2-羟乙基甲基氨基蒽醌的合成, 可以采用相似的实验线路, 采用 1-*N,N'*-二甲氨基-5-*N'*-氯蒽醌为原料, 与亲核试剂 *N*-甲基乙醇胺反应而得到.

含可光致聚合基团丙烯酸酯的 *N*-烷基氨基蒽醌的合成, 是以 1-*N,N'*-二甲氨基-5-*N,N'*-2-羟乙基甲基氨基蒽醌或 1,5-*N,N'*-二(2-羟乙基甲基)氨基蒽醌为原料, 与丙烯酰氯反应而得到. 产物含一个或两个丙烯酸酯基团, 光的吸收基团(蒽醌结构), 光的引发基团(仲胺或叔胺基团), 可光致聚合基团(丙烯酸酯)存在于单个分子结构中, 使得光的吸收、引发和光致聚合在单分子内完成成为了可能.

2.2 产物结构表征

在氨基蒽醌分子结构中, 我们通过直接或间接的方法, 合成了同时含光吸收和引发基团的 *N*-烷基氨基蒽醌化合物, 进一步与丙烯酰氯缩合, 得到了同时具有光的吸收, 光引发, 可光致聚合基团的目标化合物 6 和 7.

同时测试了目标产物的 ^1H NMR, IR 和 UV 光谱. 图 1 分别为 1,5-二氨基蒽醌, 化合物 2 和 7 的 ^1H NMR 谱图.

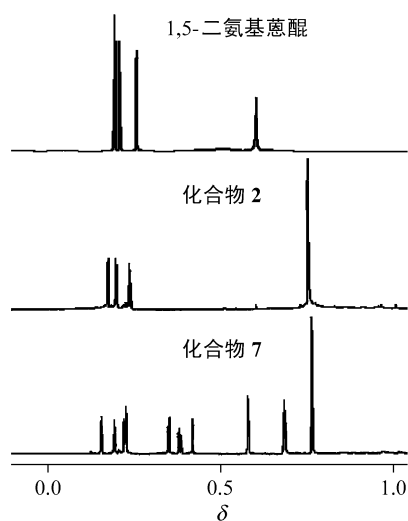


图 1 1,5-二氨基蒽醌、化合物 2 和 7 的 ^1H NMR 谱图

Figure 1 The ^1H NMR spectra of 1,5-diaminoanthracene, compounds 2 and 7

从图中可以看出, 1,5-二氨基蒽醌结构中的伯氨基, 经甲基取代为叔胺后(化合物 2), 在 δ 2.99 位置处出现了新的甲基峰, 同时由于叔胺的影响, 使得 1,5-二氨基蒽醌的蒽醌环上的氢化学位移从 δ 7.23 移至 δ 7.45. 当 1,5-二氨基蒽醌结构中的伯氨基, 经 *N*-烷基化为 *N,N'*-甲基丙烯酸乙酯(化合物 7), 除 *N*-甲基氢出现在 δ 2.99 处外, 出现了 *N*-丙烯酸酯基团氢的化学位移峰, 分别为 δ 5.66, 5.94 和 6.20, 证明合成的化合物 7 结构正确.

在此基础上, 我们还测试了化合物 1~7 的紫外-可见吸收光谱, 数据列于表 1. 由表 1 可以看出, 1,5-二氨基蒽醌结构中的氨基单烷基化时(如化合物 1 和 2), 由于仲胺较之伯胺在吸-供电体系中供电性增加, 使得化合物最大吸收波长有所增加. 当氨基蒽醌结构中的氨基上双烷基化, 形成叔胺, 虽然其供电性进一步加强, 有利于吸-供电体系, 但氮上孤对电子所占的 *p* 轨道与蒽醌环的共轭性进一步降低, 削弱了整个分子的共轭体

表 1 化合物 1~7 的紫外-可见吸收光谱数据

Table 1 The UV-visible absorption spectrum of the compounds 1~7

Compd.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
1,5-二氨基蒽醌	480.0	9.09E+3
1	526.5	9.56E+3
2	523.5	1.16E+4
3	499.5	7.86E+3
4	508.5	6.30E+3
5	515.0	5.82E+3
6	498.5	8.35E+3
7	495.0	5.54E+3

系, 其紫外最大吸收波长虽有所增加, 但相应的幅度有所减小, 如化合物 3~7.

2.3 产物光敏性质讨论

2.3.1 *N*-烷基氨基蒽醌化合物与 HABI 的初级光反应

HABI 在 255~275 nm 的紫外光区有强烈的吸收, 在 300~700 nm 以上的区间吸收微弱, 因此该化合物的分解要求紫外光的照射, 如果没有合适的光敏剂它不可能在可见光的照射下产生自由基而引发单体聚合. 本实验选用了所合成的 *N*-烷基氨基蒽醌作为光敏剂, 采用 *N*-烷基氨基蒽醌/HABI 体系的光漂白实验测试合成化合物的光敏性能. 在相同的条件下, 分别进行了化合物 1~7 光漂白试验, 结果显示化合物 1~5 的测试数据比较接近, 最大吸收峰随光照时间的延长下降表现相对缓慢; 而化合物 6 和 7 的最大吸收峰随着光照时间的延长下降比较明显, 特别是化合物 7, 由于结构中存在双可光致聚合的丙烯酸酯基团, 其最大吸收随光照时间的延长, 下降速度表现最快. 图 2 为化合物 1 和 7 的光漂白实验结果.

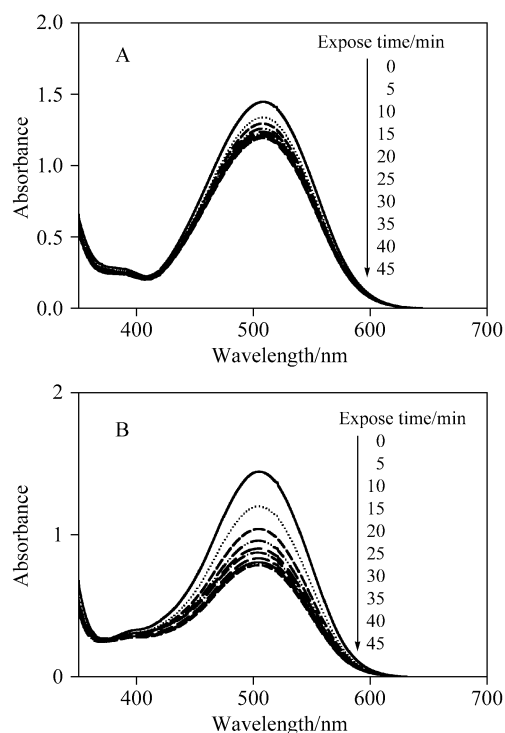


图 2 化合物 1/HABI (A)和化合物 7/HABI (B)体系吸收光谱随光照时间变化

Figure 2 Changes of absorption spectra of compound (1)/HABI, compound (7)/HABI system with irradiation time

$$C_1 \text{ or } C_7 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, C_{\text{HABI}} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

由图 2A 可见, 化合物 1/HABI 体系的吸收光谱随光照时间的增加, 最大吸收峰下降不多, 而化合物 7/HABI 体系的最大吸收峰, 随光照时间的增加迅速下降(图 2B), 说明含可光致聚合丙烯酸酯基团的 *N*-烷基氨基蒽醌化合

物, 在光的激发下, 通过蒽醌环-烷氨基-丙烯酸酯分子内的能量传递, 比不含有丙烯酸酯 *N*-烷基氨基蒽醌化合物具有更快的电子转移速度, 更易于发生光诱导反应。

2.3.2 *N* 烷基氨基蒽醌化合物对光诱导聚合性能

液态单体 2-苯氧基乙基丙烯酸酯(POEA)的双键 C—H 振动峰在 1640 cm^{-1} 处, 若单体发生聚合, 其振动峰强度将减弱, 测量并计算 1640 cm^{-1} 处振动峰强度减弱状况可以作为评价光聚合速度的一种方法^[22]。图 3 为 *N* 烷基氨基蒽醌化合物 **1**/HABI 和化合物 **7**/HABI 体系在碘钨灯光源的照射下引发 POEA/*N*-乙烯吡啶(NVC)共聚体系的相对双键转化率曲线。由图可以看出, 没加 *N* 烷基氨基蒽醌化合物的 HABI 体系在可见光照射下聚合速度非常慢; 而加入 *N* 烷基氨基蒽醌化合物后, 聚合速度大幅度提高, 说明 *N* 烷基氨基蒽醌化合物在可见光下, 有较好的光吸收和引发性能, 可激发产生自由基并引发聚合, 而含可光致聚合丙烯酸酯基团的化合物 **7**/HABI 体系比普通的 *N* 烷基氨基蒽醌化合物 **1**/HABI 体系具有更高的光诱导效率。

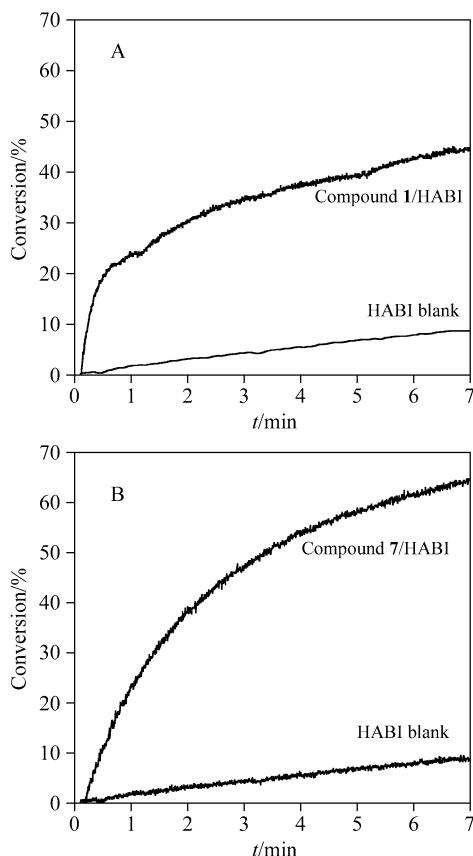


图 3 化合物 **1**/HABI, 化合物 **7**/HABI 体系以及单独 HABI 体系对 POEA/NVC 共聚体系的相对双键转化率曲线

Figure 3 Plots of POEA/NVC double bond relative conversion vs. the irradiation time for compound **1**/HABI, compound **7**/HABI, and only HABI initialing systems

上述结果表明, 通过氨基桥基连接可光致聚合基团 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$ 和蒽醌母体结构, 在光照条件下, 蒽醌环-烷氨基-丙烯酸酯分子内的能量传递, 有利于光致聚合过程, 有较高的引发效率, 可以作为功能高分子材料中的光吸收和引发剂来使用。

3 结论

本文通过分子结构设计, 合成了一系列 *N,N'*-单烷基、*N,N'*-双烷基、*N,N'*-不对称烷基可光致聚合基团的蒽醌类有机非线性化合物。分别探讨了以 1,5-二氨基蒽醌和 1,5-二氯蒽醌为原料的实验路线, 1,5-二氨基蒽醌可以直接进行单烷基, 使用 K_2CO_3 -DMSO 体系中进行烷基化, 可以合成不对称烷基氨基蒽醌。由于氨基蒽醌结构羰基的吸电子性, 一步法直接制备双烷基氨基蒽醌十分困难。以 1,5-二氯蒽醌为原料, 采用 *N,N*-二甲胍为亲核试剂, 以吡啶作溶剂, 在较温和的条件下, 可以以较高收率合成系列双烷基氨基蒽醌。

通过光物理实验, 说明所设计合成的新型氨基蒽醌类有机非线性光学材料均具有较好的光引发性, 而含有可光致聚合丙烯酸酯基团的化合物 **7**/HABI 体系比没有丙烯酸酯基团的化合物 **1**/HABI 体系具有更快的光漂白速度和更高效的敏化引发聚合效率。说明可光致聚合基团 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$ 与氨基蒽醌分子内连接, 从而实现在光辐射的情况下蒽醌环-烷氨基-丙烯酸酯分子内的能量传递, 提高了引发效率, 是一种新型的可见光光敏引发体系, 有望应用到全息存储领域。

References

- 1 Yao, H.-W.; Huang, M.-J.; Chen, Z.-Y.; Hou, L.-S.; Gan, F.-X. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 3.
- 2 Landc, D.; Heaouc, F. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1780.
- 3 Burr, G. W.; Mor, F. H. *Optics Commun.* **1995**, *117*, 49.
- 4 Curtis, K.; Psaltis, D. *Appl. Opt.* **1994**, *33*, 5396.
- 5 Ohe, H.; Tito, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2189.
- 6 Kim, J. H.; Shen, K.-H.; Dong, H. C. *Dyes Pigm.* **2003**, *58*(2), 105.
- 7 Ye, G.-D.; Zhou, H.; Yang, J.-W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 3417.
- 8 Jiang, X.-S.; Xu, H.-J.; Yin, J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *174*, 165.
- 9 Angiolini, L. D.; Caretti, S.; Rossetti, E. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5879.
- 10 Jauk, S. Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1687.
- 11 Ullrich, G.; Herzog, D. *J. Polym. Sci. Part, A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4948.
- 12 Williams, J. I. R.; Specht, D. P.; Farid, S. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 1022.

- 13 Kalkote, U. R.; Choudhary, A. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 1129.
- 14 Huang, Q.; Xie, R.-G. *The Manual of Organic Synthesis*, Sichuan University Press, Chengdu, **1988**, p. 453 (in Chinese).
(黄枢, 谢如刚, 有机合成试剂制备手册, 四川大学出版社, 成都, **1988**, p. 453.)
- 15 Paul, K.; Kenneth, L.; Avery, J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5927.
- 16 Monroe, B. M.; Smothers, W. K.; Keys, D. E.; Krebs, R. R.; Mickish, D. J. *J. Imaging Sci. Technol.* **1991**, *35*, 19.
- 17 Zhou, C.-M.; Wang, D.-Y.; Tao, S.-Q.; Cheng, S.-Z.; Shi, M.-Q.; Wu, F.-P. *In Proceedings of the International Society for Optical Engineering*, Vol. 4930, Eds.: Xu, D.-Y.; Seiya, O., Held in San Diego, California, **2002**, pp. 443~
- 452.
- 18 Guo, H.-C.; Jiang, H.-B.; Yang, H.; Gong, Q.-H.; Wang, T.; Shi, M.-Q.; Wu, F.-P. *Chin. Phys. Lett.* **2003**, *20*, 682.
- 19 Guo, H.-C.; Jiang, H.-B.; Luo, L.; Wang, X.; Gong, Q.-H.; Wu, F.-P.; Wang, T.; Shi, M.-Q. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 381.
- 20 Gao, J.-R. *Ph.D. Dissertation*, Dalian University of Technology, Dalian, **1998** (in Chinese).
(高建荣, 博士论文, 大连理工大学, 大连, **1998**.)
- 21 Arai, S.; Koto, S.; Hida, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1985**, *58*(5), 1458.
- 22 Shi, M.-Q. *Photographic Sci. Photochem.* **2002**, *20*, 370 (in Chinese).
(史明奇, 感光科学与光化学, **2002**, *20*, 370.)

(A0804091 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)