

文章编号: 1007-2985(2010) 03-0082-04

# 4,4'-二乙炔基偶氮苯的合成及其光学性能\*

彭晓春, 伍建华, 张林, 颜文斌, 尹红, 陈上

(吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

**摘要:**以苯胺为原料通过偶联反应合成了 4,4'-二乙炔基偶氮苯, 并通过<sup>1</sup>H NMR 对各步合成产物结构进行了分析。<sup>1</sup>H NMR 结果表明: 4,4'-二乙炔基偶氮苯合成产率达到 85%。产物的紫外光谱显示: 在波长 243 nm 处出现苯环 π-π\* 吸收; 350 nm 处显示了偶氮苯发色团的反式特征吸收峰; 420 nm 左右出现偶氮苯顺式特征吸收峰。不同照射时间下的紫外光谱图表明, 4,4'-二乙炔基偶氮苯氯仿溶液在 365 nm 紫外光照射下会发生顺-反异构现象。

**关键词:** 4,4'-二乙炔基偶氮苯; 合成; 光学性能

**中图分类号:** O625.5

**文献标志码:** A

芳香族偶氮化合物在光照射下会发生可逆的顺-反异构化和分子取向重排。这主要是由于偶氮苯基团是一种具有光学活性的官能团, 它可以在光束 λ(360 nm) 和 λ(470 nm) 以及热的作用下进行 trans-cis 和 cis-trans 异构化转变<sup>[1]</sup>。当激光为线性偏振光时, 由于偶氮发色团光致异构化而诱导了分子重新取向, 新的取向垂直于激光的偏振方向, 诱导取向能够维持, 从而导致宏观的光致变色产生。利用这种性质可开发出新型的全光光开关器件<sup>[2]</sup>。因此分子结构中含有偶氮苯发色团的化合物在光信息存储、非线性光学、液晶材料、光电器件、纳米和生物分子材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>。

将偶氮苯基团引入到液晶聚合物中可以更好地发挥其功能性特点, 而将偶氮苯基团引入树状聚合物的研究中近些年来已有报道<sup>[6-7]</sup>。含偶氮苯基团的树状高聚物既有高分子的优异性能, 又有望改善高分子光致变色材料的不足。由于偶氮苯官能团在紫外光的照射下可以发生光致异构化, 从而引起聚合物微观乃至宏观形貌及其性能的变化, 所以将偶氮苯官能团引入树状聚合物, 利用偶氮基团可逆光致变色的特点, 可以实现不同时间刻度的光学双稳态。因而偶氮类分子最适合于做可擦重写型光存储介质。以偶氮苯基团为“核”, 合成核-壳结构的树状聚合物可望作为光致发光材料, 所以具有一定的研究价值<sup>[8-10]</sup>。

4,4'-二乙炔基偶氮苯因其特殊的结构, 在合成不对称共轭树状聚合物中能起到“核”的作用。笔者以苯胺为原料通过偶联反应成功合成了 4,4'-二乙炔基偶氮苯, 采用核磁共振谱<sup>1</sup>H NMR 对产物结构进行了表征, 并通过紫外光谱研究了其光学性能。

## 1 实验材料与合成

### 1.1 试剂与仪器

**试剂:** Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (分析纯, 上海西格玛奥德里奇贸易有限公司); 三乙胺(分析纯, 上海实验试剂有限公司); 苯胺(分析纯, 天津市化学试剂研究所); 三甲基硅乙炔(分析纯, 上海西格玛奥德里奇贸易有限公司); 硅胶(200-300 目, 青岛海洋硅胶干燥剂厂)。其他试剂均为分析纯。

**仪器:** RE-52 型真空旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); NMR 仪器(德国 Bruker 公司生产的 DRX-400 兆超导核磁共振谱仪, 溶剂为 CDCl<sub>3</sub>); UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。

\* 收稿日期: 2010-06-15

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ2067)

作者简介: 彭晓春(1964-), 女, 湖南省永顺县人, 博士, 吉首大学化学化工学院教授, 硕士生导师, 主要研究方向为高分子合成与改性。

## 1.2 合成路线

偶氮苯的合成方法虽然已有报道<sup>[11-12]</sup>,但存在实验条件不易达到、实验过程产生 Hg、对环境造成污染等问题.笔者在查阅大量资料的前提下,对合成条件进行优化和改进,提出了以下合成路线:

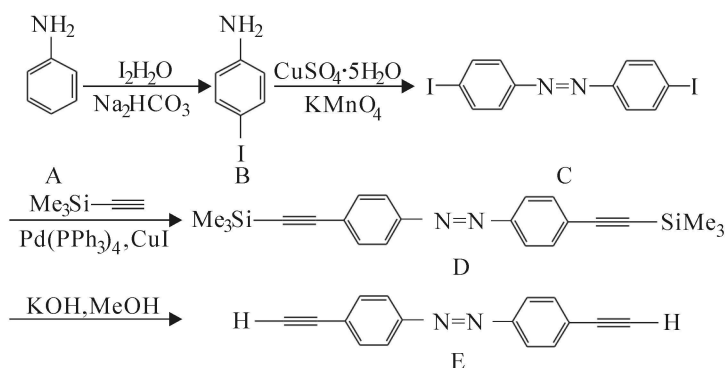


图1 4,4'-二乙炔基偶氮苯的合成

Fig. 1 Synthesis of 4,4'-Diethynylazobenzene

## 2 实验过程与结果

### 2.1 对碘苯胺(B)的合成

于250 mL单口瓶中加入30 mL H<sub>2</sub>O, 1.68 g NaHCO<sub>3</sub> (20 mmol)和0.92 g 苯胺(0.009 mol),在剧烈搅拌下分批加入研磨好的1.5 g 碘(0.006 mol).加完后,室温下搅拌2 h,过滤,无水乙醇重结晶得无色晶体1.5 g,产率70%. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)分析 δ值为:6.47(m, 2H, A<sub>F</sub>H); 7.29(m, 2H, A<sub>F</sub>H); 3.65(s, 2H).

### 2.2 4,4'-二碘偶氮苯(C)的合成

将3 g 对碘苯胺溶解于80 mL 无水二氯甲烷,加入到干燥三口烧瓶中,通N<sub>2</sub>排氧除湿,然后将充分研磨好的KMnO<sub>4</sub>(5.1 g, 3.13 mmol)和CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(5.1 g, 20.26 mmol)加入烧瓶中,室温下搅拌3 d. TLC发现反应完成,将反应所得物通过硅藻土过滤.滤渣用二氯甲烷洗涤,与滤液合并,水洗,无水硫酸镁干燥过夜.旋蒸除溶剂,得棕黑色固体.粗产品湿法过柱(石油醚:乙酸乙酯=6:1)得橘黄色固体1.81 g,产率61%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)分析 δ值为:7.8(d, 4H, Ar); 7.64(d, 4H, Ar).

### 2.3 4,4'-二(三甲基甲硅烷基乙炔基)偶氮苯(D)的合成

在N<sub>2</sub>保护下,于100 mL干燥三口烧瓶中依次加入分子筛干燥好的三乙胺(150 mL), 4,4'-二碘偶氮苯(4.7 g, 10.83 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.57 g, 0.82 mmol), CuI(0.18 g, 0.94 mmol), 三甲基硅乙炔(2.8 g, 27 mmol).混合物于45 °C下搅拌,7 h后TLC发现反应完成.过滤除去催化剂,旋蒸除去三乙胺得黑色固体.将此固体用稀盐酸酸化以除去多余的三乙胺,乙醚萃取,有机层水洗,饱和食盐水洗至中性,无水硫酸镁干燥过夜,旋蒸除溶剂,得棕黑色固体.粗产品湿法过柱(石油醚:二氯甲烷=2:1)得红棕色固体2.64 g,产率64%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)分析 δ值为:a 0.28(s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); b 7.60(d, 4H, A<sub>F</sub>H); c 7.86(d, 4H, A<sub>F</sub>H).如图2所示.

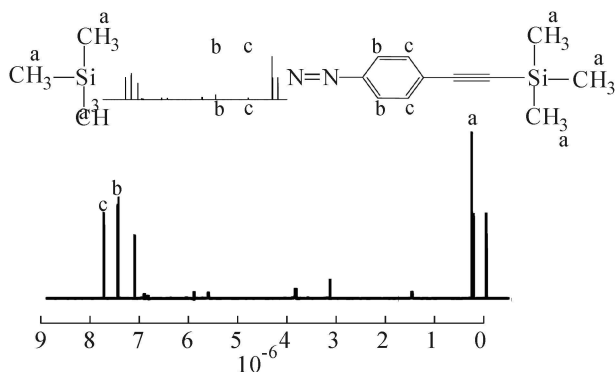


图2 4,4'-二(三甲基甲硅烷基乙炔基)偶氮苯的<sup>1</sup>H NMR

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR Spectra of 4,4'-Di(trimethyl Silyl Acetylene) Azobenzene

## 2.4 4,4'-二乙炔基偶氮苯(E)的合成

于 250 mL 单口烧瓶中依次加入 4,4'-二(三甲基甲硅烷基乙炔基)偶氮苯(2 g, 5.35 mmol), 无水乙醇(150 mL), 氢氧化钠(2 g, 50 mmol), 室温搅拌, 点板跟踪反应, 1 h 后反应完成. 反应液加入饱和食盐水, 正己烷萃取, 有机层无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 旋蒸除溶剂, 得深棕色固体, 粗产品湿法过柱(石油醚: 二氯甲烷= 2: 1)得红色固体 1.05 g, 产率 85%.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 分析  $\delta$  值为: a 3.24 (s, 2H, CH); b 7.56 (d, 4H, ArH); c 7.89 (d, 4H, ArH). 如图 3 所示. 化学位移  $3.24 \times 10^{-6}$  为乙炔基上的氢质子峰,  $(7.56 \sim 7.89) \times 10^{-6}$  的为苯环上的氢质子峰. 乙炔基和苯环之间的共轭影响了化学位移, 结果表明产物为目标产物.

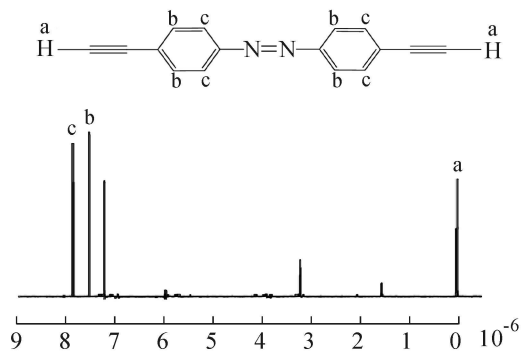


图 3 4,4'-二乙炔基偶氮苯的 $^1\text{H NMR}$

Fig. 3  $^1\text{H NMR}$  Spectra of 4,4'-Diethynylazobenzene

## 2.5 光学性能分析

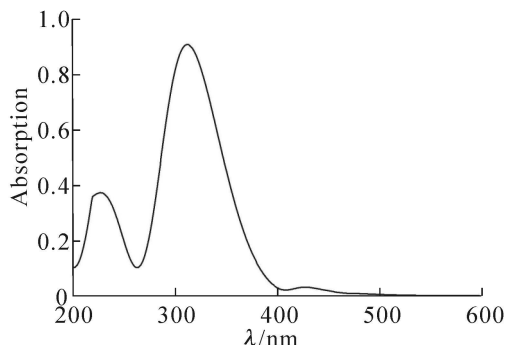


图 4 4,4'-二乙炔基偶氮苯在氯仿溶液中的紫外可见光谱图

Fig. 4 UV-vis Absorption Spectra of 4,4'-Diethynylazobenzene in Chloroform Solutions

图 5 为 4,4'-二乙炔基偶氮苯的氯仿溶液紫外光(365 nm)照射不同时间的紫外可见光谱图. 溶液在 365 nm 的紫外光照射下, 反式构型转变成顺式构型, 偶氮苯的平面共轭结构被破坏, 对应反式  $\pi-\pi^*$  电子跃迁的最大吸收峰位(350 nm)的强度逐渐减少, 对应顺式  $n-\pi^*$  电子跃迁的 420 nm 最大吸收峰略有增加. 这说明 4,4'-二乙炔基偶氮苯氯仿溶液在波长 365 nm 紫外光照下发生了顺-反异构转换过程.

2.5.1 紫外吸收光谱 称取一定量的 4,4'-二乙炔基偶氮苯, 用氯仿做溶剂配制成浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液. 在 1 cm 石英比色皿中加入已配制好的溶液, 用相同浓度的氯仿溶液作为参比, 调节紫外可见分光光度计在波长 100~700 nm 间进行紫外扫描, 测其吸光度值, 并绘制出紫外吸收光谱图(见图 4). 由图 4 可见: 波长 243 nm 处出现苯环  $\pi-\pi^*$  吸收; 350 nm 处显示了偶氮苯发色团的反式特征吸收峰; 420 nm 左右出现偶氮苯顺式特征吸收峰. 偶氮苯分子以 2 种形式存在, 即反式和顺式. 其中反式结构在黑暗中比较稳定, 它经光照变为顺式结构. 顺式结构也可在光或热的作用下回到反式.

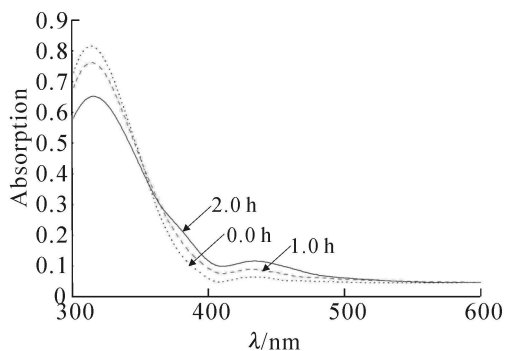


图 5 不同时间紫外光(365 nm)照射下 4,4'-二乙炔基偶氮苯的紫外可见光谱图

Fig. 5 UV-vis Absorption Spectra of 4,4'-Diethynylazobenzene in Different time of UV(365 nm) Irradiation

## 3 结论

(1) 以苯胺为原料, 通过偶联反应成功合成了 4,4'-二乙炔基偶氮苯, 产率达到 85%. 核磁共振谱  $^1\text{H NMR}$  对产物结构进行表征, 结果表明为目标产物.

(2) 通过对 4,4'-二乙炔基偶氮苯的紫外检测表明: 波长  $\lambda$  为 243 nm 时出现苯环  $\pi-\pi^*$  吸收; 350 nm 处显示了偶氮苯发色团的反式特征吸收峰; 420 nm 左右出现偶氮苯顺式特征吸收峰. 紫外光谱结果显示在不同紫外光(365 nm)照射时间下, 4,4'-二乙炔基偶氮苯氯仿溶液发生顺-反异构转换过程.

## 参考文献:

- [1] KUMAR G, NECKERS D. Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers [J]. Chem. Rev., 1989, 89: 1 915-1 925.
- [2] IKEDA T, NAKANO M, YU Y L. Azobenzene Liquid Crystal Polymer-Based Membrane and Cantilever Optical Systems [J]. Advanced Materials, 2003, 15(3): 204-205.
- [3] ZHAO X, HU X, YUE C Y, et al. Synthesis, Characterization and Dual Photochromic Properties of Azo-Substituted Polythiophene Derivatives [J]. Thin Solid Films, 2002, 417: 95-100.
- [4] LANZI M, PAGANIN L, COSTA BIZZARRI P. Synthesis and Polymerization of A New Thiophene Functionalized with Both NLO<sub>2</sub> Active Chromophore and an Alkyl Selfplasticizing Chain [J]. Eur. Polym. J., 2004, 40: 2 117-2 127.
- [5] NATNSOHN A, ROCHON P. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers [J]. Chem. Rev., 2002, 102: 4 139-4 175.
- [6] KANG J M, KIM M J, KIM J P, et al. Polymeric Wavelength Filters Fabricated Using Holographic Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Film [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 22: 2 823-2 825.
- [7] 唐新德, 张其震. 基于季戊四醇的二代硅碳烷液晶树状物——端基含 36 个 氮基偶氮苯基团 [J]. 功能材料, 2005, 36 (11): 1 664-1 667.
- [8] 张其震, 殷晓颖. 含硝基二代光致变色液晶树枝状大分子的光化学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 170-173.
- [9] 贺小华. 新型偶氮苯类树状液晶的合成及表征 [J]. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 570-574.
- [10] 张文泉, 施文芳. 全偶氮苯官能化树枝状聚合物的合成 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(5): 1 002-1 004.
- [11] FARHADI S, ZARINGHADAMA P, SAHAMIEHB R Z. Photo-Assisted Oxidation of Anilines and Other Primary Aromatic Amines to Azo Compounds Using Mercury(II) Oxide as A Photo-Oxidant [J]. Acta Chim. Slov., 2007, 54: 647-653.
- [12] NOURELDIN N A, BELLEGARDE J W. A Novel Method: The Synthesis of Ketones and Azobenzenes Using Supported Permanganate [J]. Synthesis, 1999(6): 939-942.

## Synthesis and Optical Properties of 4,4'-Diethynylazobenzene

PENG Xiao-chun, WU Jian-hua, YAN Wen-bin, ZHANG Lin, YIN Hong, CHEN Shang  
(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

**Abstract:** 4,4'-diethynylazobenzene was synthesized from coupling reaction of aniline, and every product was characterized by <sup>1</sup>H NMR. The <sup>1</sup>H NMR analysis showed that the aim product was synthesized successfully, and the total yield reached 85%. UV spectrum showed benzene ring  $\pi-\pi^*$  absorption at 243 nm wavelength, and at 350 nm and 420 nm showed the characteristic absorption peak of trans- and cis-azobenzene respectively. UV spectra showed that 4,4'-diethynylazobenzene chloroform solution at different times of UV(365 nm) irradiation occurred cis-trans isomerism.

**Key words:** 4,4'-diethynylazobenzene; synthesis; optical properties

(责任编辑 易必武)