

• 研究简报 •

一种新型八极分子的合成、表征及性能研究

祁小云^{a,c} 胡泉源^{*,a,c} 王世敏^{a,b} 杨 飞^b 喻 平^c

(^a 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 武汉 430062)

(^b 湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

(^c 湖北大学化学化工学院 武汉 430062)

摘要 设计合成了一种以均三嗪为核, 苯乙烯基、氮碳双键共轭键为桥, 羟乙氧基为供电子基团的八极分子, 用 IR、EA、¹H MNR、UV-Vis 和 DSC-TG 等对其结构和性能进行了表征, 采用粉末倍频法对其二阶非线性光学性能进行了测试. 实验表明: 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中该八极分子的最大吸收波长为 411.5 nm, 热分解温度为 397 °C, 倍频效应强度为磷酸二氢钾(KDP)晶体的 1.7 倍, 具有较好的热稳定性和透明性, 可用于制备性能优异的非线性光学材料.

关键词 二阶非线性; 八极分子; 三甲基均三嗪

Synthesis, Characterization and Properties of a New Octupolar Molecule

Qi, Xiaoyun^{a,c} Hu, Quanyuan^{*,a,c} Wang, Shimin^{a,b} Yang, Fei^b Yu, Ping^c

(^a Key Laboratory of Green Preparation and Application for Materials Ministry of Education, Wuhan 430062)

(^b Faculty of Materials Science and Engineering of Hubei University, Wuhan 430062)

(^c College of Chemistry and Chemical Engineering of Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract An octupolar molecule with triazine as core, styryl conjugate and nitrogen-carbon double bond as bridge and hydroxy ethoxy as the donor group was designed and synthesized. The structures and properties of the organic molecules were characterized by IR, elemental analysis, ¹H MNR, UV-Vis and DSC-TG. The second order nonlinear optical properties was determined by Kurtz-Perry powder method. The results show that the compound second-harmonic generation (SHG) equals to 1.7 times of potassium dihydrogen orthophosphate (KDP). The maximum absorption wavelength of the compound was 411.5 nm. The compound was thermally stable with the decomposition temperature of 397 °C. Consequently it could be considered to be a better choice for the preparation of nonlinear optical (NLO) materials.

Keywords second-order nonlinear; octupolar molecules; trimethyl-s-triazine

与目前使用的无机材料相比, 有机非线性光学(NLO)材料有着显著的优势: NLO 系数大、光损伤阈值高、响应速度快、易于分子设计以及与半导体工艺相兼容等优点, 可广泛应用于光调制器、光偏振器及光分束

器等集成光学器件^[1~4]. 二阶非线性光学材料的发展使其在这些领域的应用前景得到了越来越广泛的关注^[5]. 20 世纪 90 年代早期, Zyss 等^[6]在研究具有 *D*_{3h} 分子对称性的平面型三硝基三氨基苯(TATB)的结构及其二阶非

* E-mail: chqyhu@126.com

Received June 22, 2011; revised November 7, 2011; accepted November 24, 2011.

Project supported by the Special Prophase Program for Key Basic Research of the Ministry of Science and Technology of China (973 Program: 2010CB234606), the Major Program of Education Commission of Hubei Province (Grant No. Z20101001), and the Key Program of Natural Science of Hubei Province of China (Grant No. 2009CDA027).

973 计划前期研究专项(No. 2010CB234606)、湖北省教育厅重大科技项目(No. Z20101001)和湖北自然科学基金重点项目(No. 2009CDA027)的资助.

线性效应的过程中引入了非偶极非中心对称的八极(octupolar)分子的概念,指出八极分子的晶体中没有偶极-偶极作用所导致的中心对称化趋势,因而易于结晶成非中心对称的晶体,出现宏观二阶非线性效应的几率较大^[7].八极分子无偶极矩,其聚集体克服了分子间因偶极-偶极相互作用导致的消极作用,有更大的可能形成非中心对称的晶格结构,是改进分子结构的理想途径之一^[8].20世纪90年代以来,八极小分子的二阶非线性性能的报道结果非常鼓舞人心^[9].因此具有三重对称轴的八极分子二阶非线性的研究被认为是一个极其重要的方向.

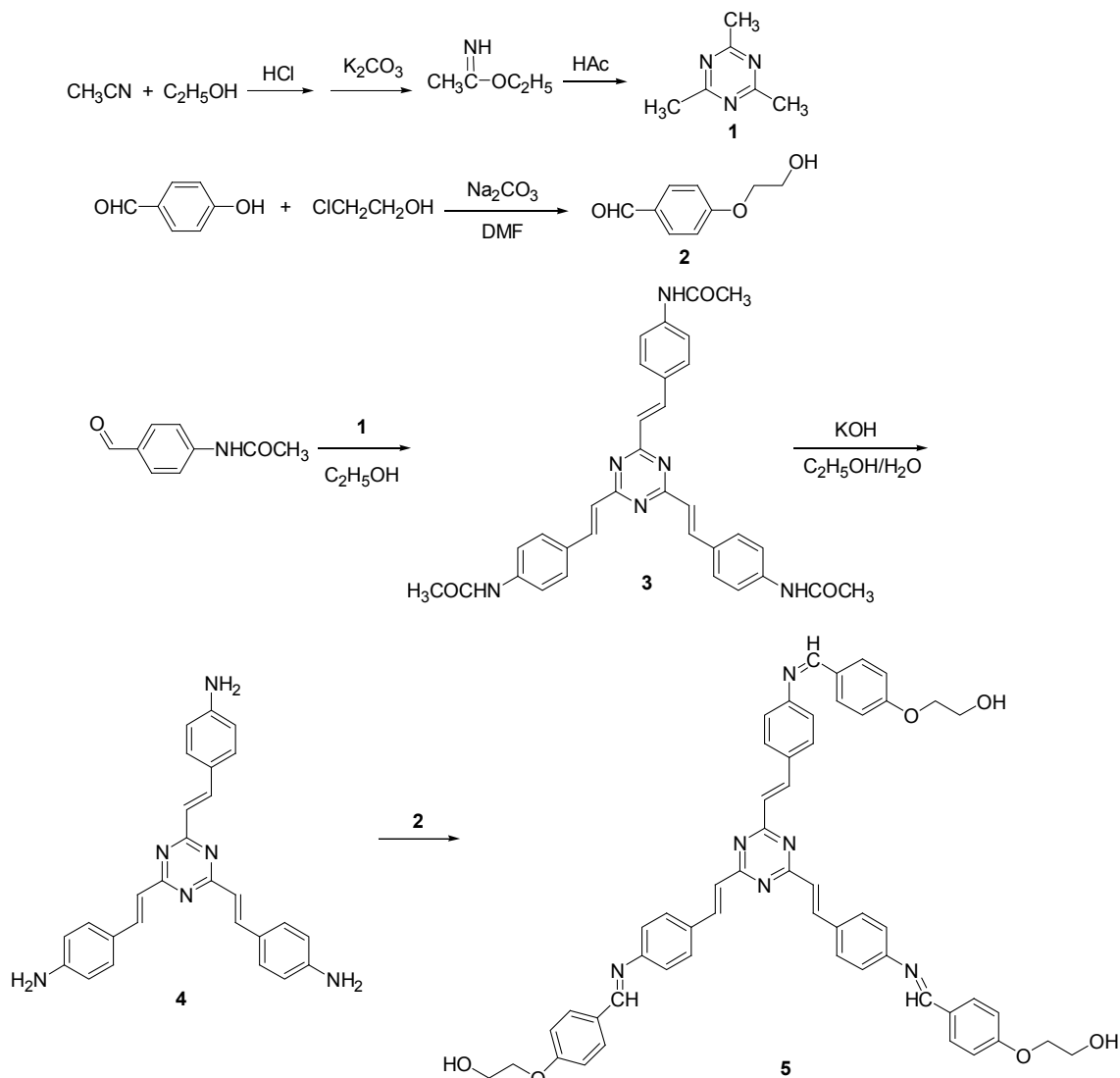
本文设计并合成了以吸电子能力较强的均三嗪为核,具有D- π -A结构的含活性基团的非线性八极分子(Scheme 1),期望制备得到具有高非线性光学活性、较高热稳定性和透明性的二阶非线性分子.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

对羟基苯甲醛(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司),对乙酰氨基苯甲醛(化学纯,武汉市南冲医药化学有限公司)使用前用水重结晶,2-氯乙醇(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司),其余试剂均为分析纯,使用前做相应的纯化处理;2,4,6-三甲基-1,3,5-均三嗪 $\mathbf{1}$ ^[10]、对羟乙氧基苯甲醛 $\mathbf{2}$ ^[11]分别由文献描述的步骤合成.

红外光谱测试使用 Nicolet 205 红外光谱仪完成(KBr 压片); ^1H NMR 由 600 MHz 美国瓦里安核磁共振谱仪测定;紫外可见光谱由 Shimadzu240 型紫外-可见分光光度计测定;热重分析(TG)由 PerkinElmer DSC-2C 型差示扫描量热仪测定;C, H, N 元素分析使用 Carloerba-1106 型元素分析仪测定.



图式 1 八极分子 **5** 合成路线
Scheme 1 Synthetic route of octupolar molecule **5**

1.2 合成与表征

1.2.1 3 的合成

将对乙酰氨基苯甲醛(2.64 g, 16.2 mmol), 2,4,6-三甲基均三嗪(0.57 g, 4.5 mmol), 氢氧化钾(0.34 g, 6 mmol)和 30 mL 绝对乙醇加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 搅拌下回流 24 h. 冷却至室温, 静置过夜, 有黄色固体析出, 抽滤, 乙醇洗涤, 得浅黄色粉末状产物 1.81 g, 产率 72.1%. $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) δ : 7.96 (d, $J=24$ Hz, 6H, ArH), 7.62 (d, $J=12$ Hz, 6H, ArH), 6.97 (d, $J=24$ Hz, 6H, CH=CH), 10.0 (s, 3H, NHCO), 2.24 (s, 9H, CH₃); IR (KBr) ν : 3308 (N—H), 2940 (CH₃), 1688 (C=N), 1607 (C=C), 1543, 1520, 1460 (C_6H_4) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_3$: C 70.97, H 5.39, N 15.54; found C 70.85, H 5.39, N 15.66.

1.2.2 4 的合成

在 100 mL 烧瓶中, 加入 2,4,6-三(对乙酰氨基苯乙炔)均三嗪(2.00 g, 3.58 mmol)、氢氧化钠(21.90 g, 0.215 mol), 回流搅拌 5 h. 冷却至室温, 有深红色固体析出, 抽滤, 将所得粗产品溶于 2 mol/L HCl 溶液, 滤去不溶物, 在冰浴条件下边搅拌边分批加氢氧化钠固体, 调至 pH=7~8, 析出固体, 抽滤, 真空干燥得 1.28 g 黄色固体, 产率为 82.6%. $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) δ : 8.01 (d, $J=18$ Hz, 6H, ArH), 7.44 (d, $J=6$ Hz, 6H, ArH), 6.57 (d, $J=6$ Hz, 6H, CH=CH), 5.71 (s, 6H, NH₂); IR (KBr) ν : 3362 (N—H), 3010 (PhH), 1629 (C=N), 1600 (C=C), 1557, 1525, 1498 (C_6H_4) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_6$: C 75.00, H 5.56, N 19.44; found C 74.88, H 5.53, N 19.49.

1.2.3 八极分子 5 的合成

将 4 (1.00 g, 2.31 mmol)溶于 15 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 再加入对羟乙氧基苯甲醛 2 (1.15 g, 6.94 mmol), 80 °C 反应 8 h. 反应完毕后冷却至室温, 将反应液缓慢倾入 50 mL 水中, 得乳状溶液, 在乳状液中加少量氯化铵固体, 析出土黄色固体, 乙醇重结晶, 抽滤, 真空干燥得橙黄色固体 1.47 g, 产率 66.2%. $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) δ : 7.99 (d, $J=6$ Hz, 6H, ArH), 7.80 (d, $J=6$ Hz, 12H, ArH), 7.13 (d, $J=6.0$ Hz, 6H, ArH), 7.02 (d, $J=6$ Hz, 6H, CH=CH), 8.57 (d, $J=6$ Hz, 3H, N=CH), 4.33 (t, $J=6$ Hz, 6H, OCH₂), 3.65 (t, $J=12$ Hz, 6H, CH₂OH), 2.22 (s, 3H, OH); IR (KBr) ν : 3362 (NH), 3010 (PhH), 1629 (C=N), 1600 (C=C), 1557, 1525, 1498 (C_6H_4) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6$: C 73.97, H 5.50, N 9.59; found C 73.89, H 5.52, N 9.63.

1.3 二阶非线性系数测试

采用粉末倍频效应法测试了八极分子的粉末倍频效应, 使用 YAG 激光器, 入射光波长 1064 nm, 倍频光

波长 532 nm, 采用双光束技术以排除由荧光而导致的实验误差, 以 KDP 为参照物.

2 结果与讨论

2.1 合成

含氨基的八极分子 4 的合成过程, 本实验室采用了几种方案:

(1) 直接以对甲基苯甲醛为原料通过多硫化钠的氧化-还原得到对氨基苯甲醛^[12], 将对氨基苯甲醛与均三嗪缩合, 得不到预期产物, 究其原因可能是反应过程中对氨基苯甲醛分子间进行了缩合反应所致.

(2) 以对硝基苯甲醛为原料与均三嗪缩合成含硝基的八极分子, 欲用 Fe/HCl 或水合肼体系进行硝基还原为氨基, 但由于含硝基的八极分子溶解性太差, 除了在乙醇中微溶外, 不溶于其他常用溶液, 无法提纯, 此法有待进一步研究.

(3) 本文先合成乙酰氨基的八极分子后再进行水解, 方法简单, 易于操作, 提纯采用化学方法, 将氨基的八极分子与盐酸生成盐, 溶于水, 滤去不溶物, 加碱中和, 得纯度较高的目标产物.

2.2 UV-Vis 吸收光谱

八极分子 5 在 DMF 溶剂中的溶解性较好, 由图 1 可以看出: 八极分子 5 在 DMF 中的最大吸收波长为 411.5 nm, 具有良好的透明性.

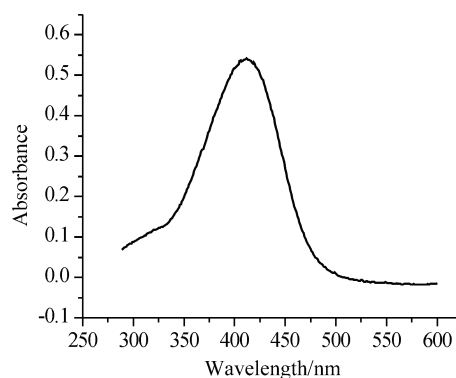


图 1 八极分子 5 的紫外-可见光谱

Figure 1 UV-visible spectrum of octupolar molecule 5

2.3 热稳定性

生色分子的热稳定性是影响二阶非线性光学材料稳定性的主要因素^[13], 合成热稳定性高的生色分子显得越来越重要. 采用 PerkinElmer DSC-2C 型同步热分析仪, 以 10 °C/min 的升温速率, 对八极分子进行热性能测试. 从图 2 所示的热失重分析(TGA)曲线分析结果可知, 八极分子 397 °C 以下失重不超过 5%, 具有较好的

热稳定性.

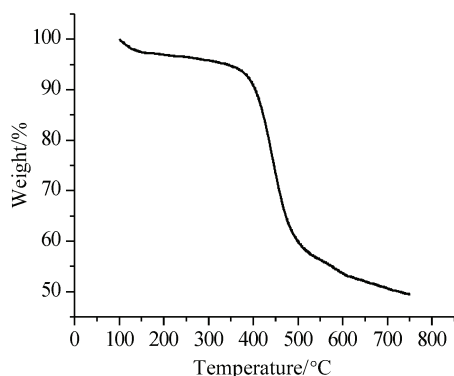


图2 八极分子5的热重分析(TG)曲线
Figure 2 The TG curves of octupolar molecule 5

2.4 非线性光学性能

用粉末倍频效应法测得八极分子倍频效应强度为KDP晶体的1.7倍.

3 结论与展望

本文设计并合成了以吸电子能力较强的均三嗪为核, 具有D- π -A结构的新型八极分子. 首先用三甲基均三嗪与对乙酰氨基苯甲醛进行缩合反应得到含乙酰氨基的八极分子; 再将酰氨基水解为氨基继而与对羟乙氧基苯甲醛进行缩合得到含活泼羟基的目标八极分子, 总收率27.9%, 在DMF中该八极分子的最大吸收波长为411.5 nm, 热分解温度为397 °C, 此八极分子倍频效应强度为KDP晶体的1.7倍, 在热稳定性、非线性和透明性等方面的综合性能都比较好.

从小分子角度看, 具有三重对称轴的八极分子二阶非线性的研究一直是一个极其重要的新方向. 分子量较大的八极分子不易形成质量良好的分子晶体, 从实际应用来看, 将其制备成高分子材料应该具有更大的应用价值, 这种材料设计思想国内外尚未见报道. 本文合成的具有羟基的八极分子因其具有活性基团羟基, 容易与二

酰氯(己二酰氯、辛二酰氯、癸二酰氯、月桂二酰氯)、甲苯二异氰酸酯(TDI)以及一些硅烷偶联剂等聚合成高分子材料, 以期制得很有前途的二阶非线性光学候选材料.

致谢 本文二阶非线性性能测试得到武汉大学李振教授实验室的帮助, 特此感谢.

References

- 1 Liu, G.-X.; Xi, H.-X.; Wei, L.-F.; Zheng, S.-T.; Li, Z. *Journal of Optoelectronics•Laser* **2004**, *15*, 459 (in Chinese). (刘关心, 奚红霞, 韦利飞, 郑顺涛, 李忠, 光电子•激光, **2004**, *15*, 459.)
- 2 Li, Z.-A.; Wu, W.-B.; Ye, C.; Qin, J.-G.; Li, Z. *Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14943.
- 3 Kim, E. H.; Moon, I. K.; Kim, H. K. *Polymer* **1999**, *40*, 6157.
- 4 Prasad, P.; Lliams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**, p. 1.
- 5 Donald, M. B.; Robert, D. M.; Cecilia, A. W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.
- 6 Zyss, J.; Ledoux, I. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77.
- 7 Pak, J. J.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8182.
- 8 Dhenaut, C.; Ledoux, I. D. *Nature* **1995**, *374*, 339.
- 9 Meier, H.; Karpouk, E.; Holst, H. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2609.
- 10 Cui, Y.-Z.; Fang, Q.; Xue, G. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 307 (in Chinese). (崔月芝, 方奇, 薛刚, 化学学报, **2003**, *61*, 307.)
- 11 Loim, N. M.; Kelbyscheva, E. S. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2080.
- 12 Ma, H.-F. *J. Yancheng Institute of Technology* **1997**, *10*, 36 (in Chinese). (马鸿飞, 盐城工学院学报, **1997**, *10*, 36.)
- 13 Ye, C.; Zhu, P.-W.; Wang, P. *Physics* **2000**, *29*, 148 (in Chinese). (叶成, 朱培旺, 王鹏, 物理, **2000**, *29*, 148.)

(A1106222 Cheng, B.)