

·研究简报·

## 偶氮无定形分子材料的合成与表征<sup>\*</sup>

和亚宁<sup>\*\*</sup> 郭妙才 王晓工

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

关键词 偶氮, 无定形分子材料, 表面起伏光栅

小的有机分子在室温以上能形成稳定的无定形玻璃态称为无定形分子材料(amorphous molecular materials)<sup>[1]</sup>. 无定形分子材料有着有机小分子的结构, 却具备聚合物的特殊性能, 如具有玻璃态, 可旋涂成膜等, 因此这一类特殊材料引起了人们极大的研究兴趣<sup>[1~4]</sup>. 与晶态、液晶态等相态相比, 无定形态有着其特殊的优势, 如良好的加工性、透明均一等. 过去, 有机小分子往往由于其易于结晶, 常被共混到聚合物基体当中而进一步应用. 但最近的研究表明, 只要通过正确的分子设计, 就可以使有机小分子具有较高的玻璃化转变温度, 从而在室温以上处于玻璃态<sup>[1]</sup>.

偶氮材料在光电子通讯和信息存储等领域具有很大的潜在应用价值, 可应用于快速响应光开关、电光调制器和各种光存储装置<sup>[5~7]</sup>. 偶氮小分子合成简单, 但其易于结晶很难单独旋涂成膜, 因此往往被添加到聚合物基体当中从而用作各种功能材料, 但随着有机小分子含量的增加很容易产生相分离. 因此近年来关注的热点是通过共价键使得偶氮生色团与聚合物基体相连的偶氮聚合物材料. 偶氮聚合物的最重要功能之一是偶氮基团的光致顺反异构效应, 偶氮基团的顺反异构可以导致聚合物表面和内部结构发生显著变化. 1995年, Natansohn 等和 Tripathy 等分别同时报道了在干涉的偏振激光照射下, 偶氮聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移, 在聚合物表面形成表面起伏光栅(surface relief gratings)<sup>[8,9]</sup>. 近年来, 人们逐渐注意到聚合物化学结构在表面起伏光栅形成中起着重要作用<sup>[10~13]</sup>. 但由于聚合物的多分散性等特征, 很难精确地控制其结构.

最近, Shirota 研究报道了含有偶氮生色团的

无定形分子材料, 研究了其光致表面起伏光栅等光响应性能<sup>[1,14,15]</sup>. 研究结果表明此类材料与相应的聚合物材料相比, 具有更快的光响应性能. Ishow 等合成了一系列具有不同极性端基的偶氮无定形分子材料, 研究了其非线性光学性能及表面起伏光栅性能<sup>[16,17]</sup>. 但已报道的此类含有偶氮生色团的无定形分子材料种类还非常有限, 且多为含联苯环、萘环等大的刚性基团, 合成路线复杂, 且得到的产物易于结晶. 因此有必要发展一种简单的偶氮无定形分子材料的制备方法, 从而进一步研究其光响应性能.

本文报道了一种制备无定形分子材料的新方法, 反应路线简单, 同时制备的材料具有很好的成膜性及热稳定性. 并在此基础上, 研究了其光致表面起伏光栅行为.

### 1 偶氮无定形分子材料的合成

合成路线如图1所示, 1,3,5-苯三甲酰氯与 *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺进行酯化反应得到先驱小分子 G1, 然后经进一步的重氮偶合反应制备偶氮无定形分子材料.

G1, 1,3,5-苯三甲酰氯 1.328 g (5 mmol) 溶于无水 *N,N*-二甲甲酰胺(DMF) 15 mL, 将 *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺 4.95 g (30 mmol) 和三乙胺 2.8 mL (20 mmol) 溶解于无水 DMF (60 mL), 将此溶液置于 150 mL 的圆底烧瓶中. 在冰水浴搅拌的条件下, 将 1,3,5-苯三甲酰氯的 DMF 溶液缓慢滴加到此圆底烧瓶中. 滴加完毕后, 于室温下搅拌反应 6 h. 过滤后, 将滤液用 500 mL 去离子水沉淀. 过滤, 滤饼用大量水洗涤后干燥. 产物用无水乙醇重结晶, 置于 70℃ 真空烘箱中干燥 24 h, 得到浅黄绿色晶体. 产率 80%. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2976 (s, C—

<sup>\*</sup> 2006-11-28 收稿, 2007-01-12 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20504017)和清华大学基础研究基金(基金号 JCqn2005032)资助项目;

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: heyanning@mail. tsinghua. edu. cn

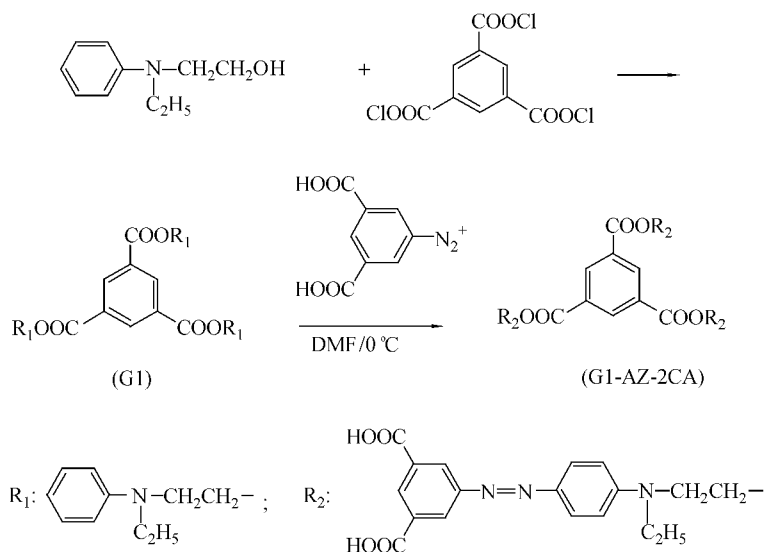


Fig. 1 Synthetic route of the azo amorphous molecular material

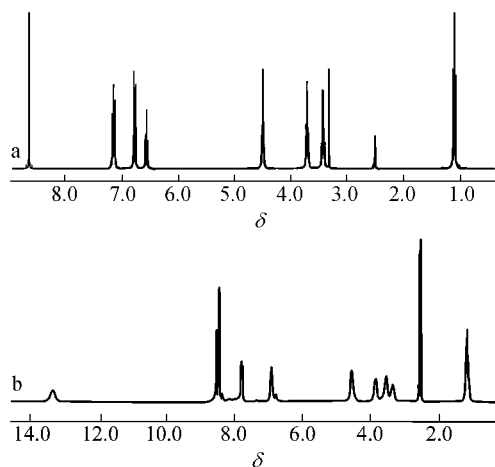
H), 1722 (s, C=O), 1601 1504 (s, Benz. Ring), 1356 (s, C—N),  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.10 (t, 9H), 3.43 (m, 6H), 3.70 (t, 6H), 4.49 (t, 6H), 6.56 (t, 3H), 6.75 (t, 6H), 7.14 (m, 6H), 8.64 (s, 3H). mp = 99 °C.

G1-AZ-2CA, G1 0.651 g (1 mmol) 溶于 50 mL DMF 溶液中. 将 0.414 g (6 mmol)  $\text{NaNO}_2$  溶于 2 mL 水中, 5-氨基间苯二甲酸 0.905 g (5 mmol), 溶于 10 mL 冰醋酸和 1 mL 浓硫酸的混合溶液中, 然后滴入上述  $\text{NaNO}_2$  水溶液, 同时搅拌, 得到 5-氨基间苯二甲酸的重氮盐溶液. 将重氮盐滴入上述烧瓶中, 搅拌反应 12 h, 将反应液倒入大量水中沉淀, 静置, 抽滤, 将滤饼烘干, 用 THF 溶解, 石油醚沉淀, 抽滤, 滤饼 60 °C 烘干得产品, 产率 90%.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ), 1.14 (t, 9H), 3.52 (m, 6H), 3.81 (t, 6H), 4.52 (t, 6H), 6.88 (t, 6H), 7.76 (t, 6H), 8.47 (m, 12H). UV-Vis (DMF) 425 nm.

## 2 偶氮无定形分子材料的表征

先驱分子 G1 与偶氮化合物 G1-AZ-2CA 的核磁谱图见图 2 所示, 对于 G1 分子,  $\delta = 7.14$ , 6.75, 6.56, 分别对应于苯胺残基的间位, 邻位以及对位 H 的核磁共振吸收峰. 当经过重氮偶合反应后, 对应苯胺残基对位氢 ( $\delta = 6.56$ ) 的吸收峰完全消失, 而相应苯胺残基的间位氢 ( $\delta = 7.14$ ) 和邻位氢 ( $\delta = 6.75$ ) 的吸收峰都相应移到低场. 在更低场出现新引入两组偶氮苯上的氢的共振吸收峰. G1-AZ-2CA 的产率很高 (90%), 说明重氮偶合的反应效率非常高, 当重氮盐稍微过量后, 先驱小分

子 G1 的 3 个苯胺残基基本全部反应生成了偶氮生色团.

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of G1 (a) and G1-AZ-2CA (b)

G1-AZ-2CA 在 220 °C 以上开始发生分解. 由于分子末端中含大量羧基, 分子间(或内)氢键很强, 在分解温度前由 DSC 分析并不能得到其玻璃化转变温度. 图 3 为 G1-AZ-2CA 在 DMF 溶液中的紫外-可见光吸收光谱图, 最大吸收波长为 425 nm. 本文合成的这种偶氮生色团属于含推拉电子基团的假芪型偶氮,  $\pi-\pi^*$  电子跃迁能量低于  $n-\pi^*$  电子跃迁能量, 光照射下其反式构型转变为顺式构型, 但在室温下又非常迅速地恢复到反式构型, 因此其紫外-可见光谱观察不到明显的光色效应.

## 3 光致表面起伏光栅

将 0.1 g G1-AZ-2CA 溶于 1 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)中, 将此溶液用 0.45  $\mu\text{m}$  过滤器过

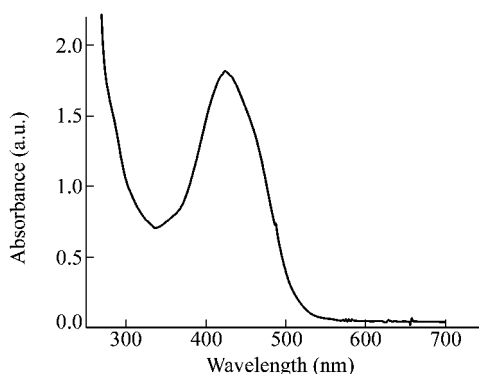


Fig. 3 UV-vis spectra of the azo compound G1-AZ-2CA in DMF solution

滤.载波片用清水冲洗,然后用热丙酮浸泡,反复冲洗后干燥.将上述溶液在载波片上旋涂成膜,真空 70℃ 干燥 48 h,得到表面光洁的薄膜.用两束干涉的 P 偏振激光进行光加工,光源采用 488 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光,激光能量密度约  $120 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .用 633 nm 的 He-Ne 激光实时检测光栅的一级衍射效率(一级衍射强度与入射光强的比得到一级衍射效率).光栅加工的光路参考文献[10].用原子力显微镜(AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.)来检测膜表面的起伏形貌.

经干涉激光辐照后形成的表面起伏光栅的衍射效率可达 23%.图 4(a)为用 AFM 观察到的聚合物薄膜表面形成的起伏光栅的三维立体图.其起伏深度约为 390 nm,周期约为 900 nm.上述形成的光栅可以擦除和重写.除正弦波光栅外,此聚

合物也可以在同一点写多重光栅.图 4(b)为两次互相垂直加工后的表面微结构的 AFM 三维图.

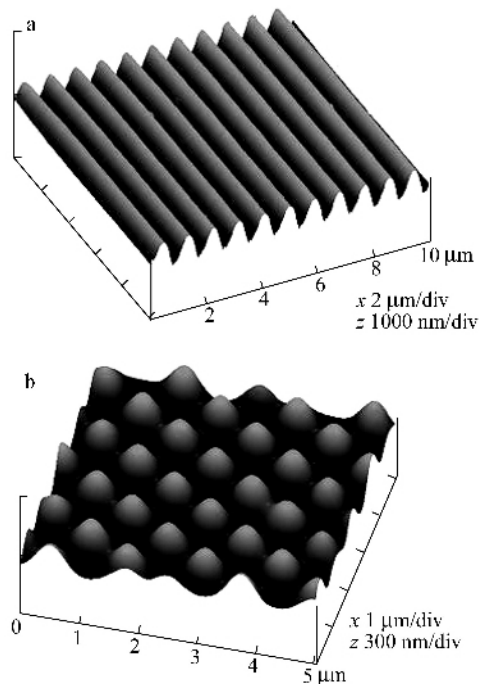


Fig. 4 Atomic force microscopy (AFM) images of the surface relief gratings formed on G1-AZ-2CA films  
a) 3-D view of the SRG ; b) Orthogonal gratings

上述实验表明,通过简单的重氮偶合反应合成了一种偶氮无定形分子材料.此偶氮分子具有良好的成膜性能.用 488 nm  $\text{Ar}^+$  激光对薄膜进行光加工,得到了规则的正弦表面起伏光栅,其光栅起伏深度和衍射效率都较高,表明此分子有很好的光响应性能.

## REFERENCES

- Shirota Y. J Mater Chem, 2005, 15: 75 ~ 93
- Shirota Y, Kinoshita M, Noda T, Okumoto K, Ohara T. J Am Chem Soc, 2000, 122(44): 11021 ~ 11022
- Kim M S, Maryuama H, Kawai T, Irie M. Chem Mater, 2003, 15: 4539 ~ 4543
- Shirota Y. J Mater Chem, 2000, 10(1): 1 ~ 25
- Xie S, Natansohn A, Rochon P. Chem Mater, 1993, 5: 403 ~ 411
- Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2402 ~ 2403
- Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Appl Phys Lett, 1995, 66: 136 ~ 138
- Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. Appl Phys Lett, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Polymer, 2002, 43: 7325 ~ 7333
- He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其库). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 549 ~ 552
- Barrett C, Natansohn A, Rochon P. J Phys Chem, 1996, 100: 8836 ~ 8842
- Fukuda T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J, Tripathy S K. Macromolecules, 2000, 33: 4220 ~ 4225
- Ando H, Takahashi T, Nakano H, Shirota Y. Chem Lett, 2003, 32: 710 ~ 711
- Ueda H, Tanino T, Ando H, Nakano H, Shirota Y. Chem Lett, 2004, 33: 1152 ~ 1153

16 Ishow E, Bellaïche C, Bouteiller L, Delaire J, Nakatani K. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15744 ~ 15745

17 Ishow E, Lebon B, He Y N, Wang X G, Bouteiller L, Galmiche L, Delaire J, Nakatani K. *Chem Mater*, 2006, 18: 1261 ~ 1267

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZOBENZENE AMORPHOUS MOLECULAR MATERIALS

HE Yaning, Guo Miaocai, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract** A new kind of amorphous molecular materials containing azobenzene chromophors has been synthesized. The precursor molecule was prepared by esterification between 1,3,5-benzenetricarbonyl chloride and *N*-ethyl-*N*-hydroxyethyl-aniline. The precursor molecule was then reacted with the diazonium salts of 5-aminoisophthalic acid to introduce donor-acceptor azobenzene chromophores at the peripheral groups. The azobenzene amorphous molecular material was characterized by the spectroscopic methods and thermal analysis. The azo compound synthesized can form stable amorphous glass. The amorphous molecular material was used to fabricate surface relief gratings (SRG) by exposing spin-coated thin films of the azo compound to an interference pattern of Ar<sup>+</sup> laser beams at modest intensity (120 mW/cm<sup>2</sup>). The surface modulation was about 390 nm and the first order of diffraction efficiency was up to 23%.

**Key words** Azobenzene, Amorphous molecular material, Surface relief gratings