

- Yokoyama, T. Nakabama, A. Otoma, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3174.
- [142] (a)B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666. (b)K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3572.
- [143] (a)K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980. (b)K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285.
- [144] (a)M.S. Paley, J.M. Harris, et al. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3774. (b)Y.Q. Shen, X.F. Fu, L. Qiu, J.F. Zhai, *Opt. Eng.* **1992**, *31*, 1976.
- [145] D. Morichere, V. Dentan, F. Kajzar, P. Robin, Y. Levy, M. Dumont, *Optics Commun.* **1989**, *74*, 69.
- [146] M. Lee, H.E. Hatz, C. Erban, D.M. Gill, P. Gopalan, J.D. Heber, D.J. McGee, *Science*, **2002**, *298*, 1401.
- [147] 翟剑峰, 博士学位论文, 中国科学院理化技术研究所, 北京 **2004**。
- [148] L.R. Dalton, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 3.
- [149] S. Ando, et al, *Polymer for microelectronics* **1994**, 304.
- [150] (a)T. Suhara, H. Nishihara, *IEEE J. Quant. Elect.* **1990**, *26*, 1265. (b) L.R. Dalton, in: D.L. Wise, T.M. Cooper, J.D. Gresser, D.J. Trantolo, G.E. Wnek (Eds.), *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, World Scientific, Singapore, **1998**, 609. (c)S.M. Garner, S.S. Lee, V. Chuyanov, A. Chen, A. Yacoubian, W.H. Steier, L.R. Dalton, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **1999**, *35*, 1146.
- [151] 赵策洲, 半导体导波光学器件理论及技术, 国防工业出版社, **1998**, 261.
- [152] D. Chen, H. R. Fetterman, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang, Y. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3335.
- [153] S.S. Lee, S.M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W.H. Steier, F. Wang, L.R. Dalton, A.H. Udupa, H.R. Fetterman, *IEEE J. Quantum Electronics* **2000**, *36*, 527.
- [154] 蒋毅, 博士学位论文, 上海交通大学理学院物理系, 上海, **2001**。
- [155] Y. Jiang, Z.Q. Cao, G. Chen, X.M. Dou, Y.L. Chen, *Opt. Laser Technol.* **2001**, *33*, 417.
- [156] Y. Jiang, Z.Q. Cao, Q.S. Shen, X.M. Dou, Y.L. Chen, Y. Ozaki, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 205.
- [157] J.X Lu, J. Yin, X.X. Deng, Q.S Shen, Z.Q. Cao, *Opt. Mater.* **2004**, *25*, 17.

第二章 新型偶氮功能团分子的设计与合成

2.1 引言

推拉型偶极功能团(D- π -A 结构)是研究最为广泛的二阶 NLO 活性有机分子^[1-6]。著名的发色团 DR-1 和 DNAS 就是典型的 D- π -A 结构。合成具有高 NLO 活性和高稳定性的发色团分子仍是当前电光材料研究的重点之一。

目前,提高分子 $\mu\beta$ 值的方法主要是通过提高电子给体的给电子能力和电子受体的吸电子能力、增加共轭链的长度以及改变共轭桥的性能来实现的^[1,5,7]。对于 π 电子桥而言,理论和实践都证明用五元杂环代替苯环能够有效提高分子的 β 值^[8-13]。这是因为这些五元杂环(如噻吩、吡咯、呋喃等)具有比苯环低的离域能而有利于整个分子体系的电荷转移(CT)^[14]。但离域能太低,则导致材料的热稳定性降低。噻吩环由于具有适中的离域能,在有效提高光学活性的同时仍具有可接受的热稳定性,因此引起人们极大的兴趣。大量含噻吩环的 NLO 发色团分子被合成并得到广泛研究^[2-5,15-22],例如众所周知的 FTC 等。

此外,我们注意到,这些被报道的发色团分子大多数是噻吩乙烯体系,而含有噻吩环的偶氮发色团鲜见报道。偶氮桥不仅在平面共轭性方面优于 C=C 双键^[23],而且其光化学稳定性,特别是耐单重态氧的能力也往往会超过烯类尤其是多烯类化合物^[24,25]。最近, I. Ledoux 等人成功合成了一系列含有噻吩环的偶氮发色团分子,这些发色团大都具有较高的 $\beta\mu$ 值和热稳定性^[26]。然而,他们并没有将性能优异的电子受体 TCF(即 2-二氰基甲叉-3-氰基-4,5,5-三甲基-2,5-二氢呋喃)^[4,27-28]或 DNT(3,5-二硝基-2-甲基噻吩)^[29-30]应用于这类 NLO 发色团分子中。TCF 受体含有五元杂环结构和三个强吸电子基氰基(CN),而 DNT 受体则含有噻吩环和两个强吸电子基硝基(NO₂)。因此,在偶氮噻吩发色团中引入这两个受体将有利于提高发色团分子的 β 值。

2.2 发色团分子的设计

基于上述考虑,我们设计、合成了 6 个 NLO 发色团分子,其结构式如图 2-1

所示。除了 NLO-4 外^[29], 其它 5 种均是本文首次合成的新型发色团。

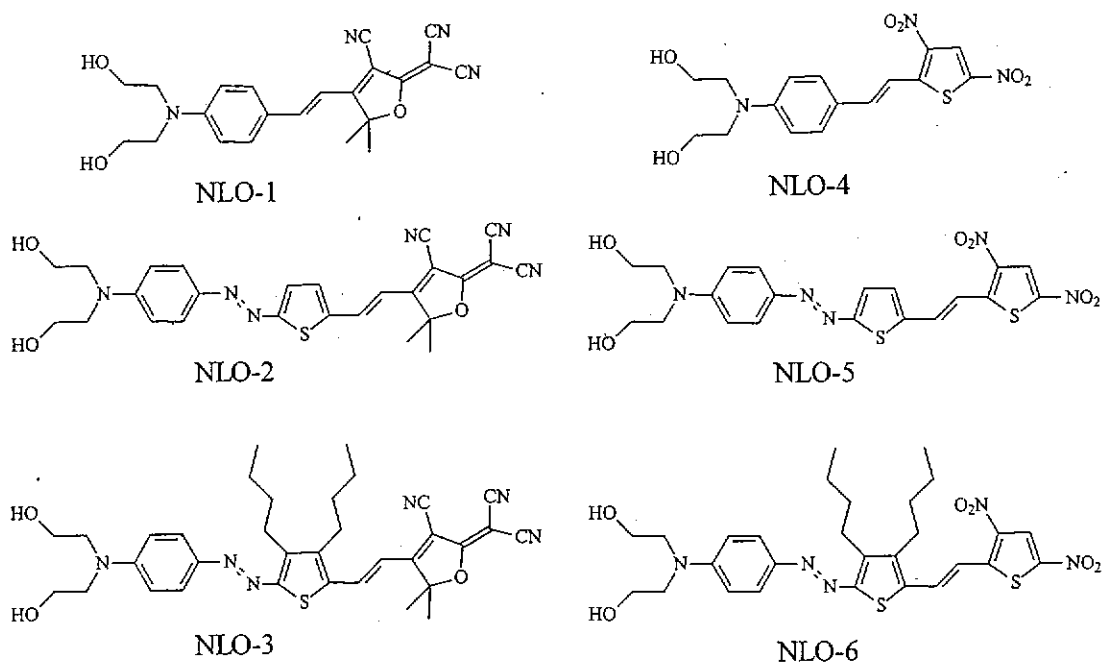


图 2-1 设计合成的发色团分子的结构式

此外, 在发色团分子设计过程中, 还考虑到其它几个方面的因素:

- (1) 发色团分子中均含有两个活性 OH 基, 为下一步聚合成高分子提供方便。
- (2) 设计 NLO-1 和 NLO-4 是为了和其它发色团进行比较。
- (3) 将受体 TCF 和 DNT 分别引入到偶氮噻吩发色团中, 合成了与 NLO-1 至 NLO-3 分别对应的发色团 NLO-4 至 NLO-6。结构类似, 只是受体不同。
- (4) 与 NLO-2 或 NLO-4 相比, NLO-3 和 NLO-6 在 π 电子桥噻吩环上引入了两个丁基作为位阻基团, 目的在于降低发色团分子间的静电相互作用和改善材料的溶解度 (在溶剂和聚合物基质中的溶解度), 以提高材料的宏观电光活性和降低光散射引起的光学损耗^[2-5,31]。
- (5) NLO-3 与著名的发色团分子 $(\text{OH})_2\text{FTC}$ ^[32,33] 具有非常类似的结构, 区别仅在于前者为偶氮双键体系, 而后者为碳碳双键体系。二者相互比较, 可看出各自的优缺点。

2.3 结果与讨论

2.3.1 发色团的合成与表征

电子受体 TCF^[34-36]和 DNT^[29]根据文献报道的方法合成。图 2-2 给出了它们的合成路线。

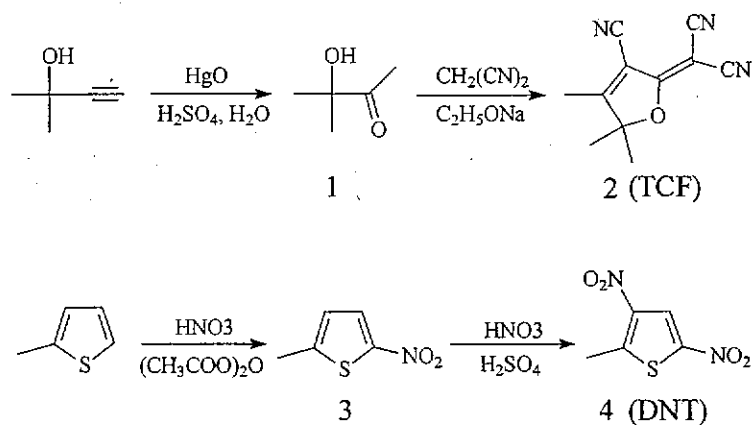


图 2-2 电子受体 TCF 和 DNT 的合成

发色团分子 NLO-4 根据本实验室以前报道的方法合成^[29], 其它发色团的合成路线如图 2-3、2-4 和 2-5 所示。其中, NLO-1 的合成比较简单, 一步反应即可得到目标产物 (见图 2-3)。

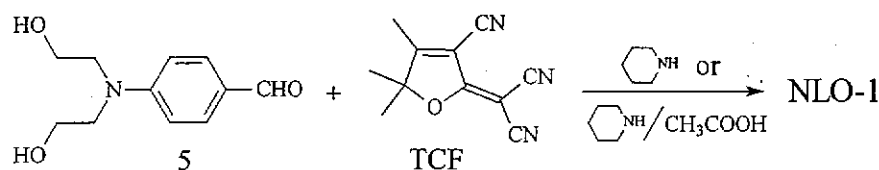


图 2-3 发色团 NLO-1 的合成

NLO-2、NLO-3、NLO-5、NLO-6 四个发色团的合成经历了 7-8 个反应步骤。中间都经历了偶氮苯基噻吩甲醛衍生物 (12, 17) 这一重要中间体。而这一中间体是通过 2-氨基-5-甲酰基噻吩 11 或其衍生物 16 经重氮化后与 N,N-二(2-羟乙基)苯胺偶合得到的。必须指出的是, 2-氨基-5-甲酰基噻吩 11, 尤其是引入丁基的衍生物 16 是整个合成路线的关键化合物。化合物 11 根据文献的方法经 6 步反应可以得到^[37-39]。但其稳定性较差, 在旋蒸浓缩和干燥过程中就有变质的趋势。此

外, 在由硝基化合物 9 还原制备氨基化合物 11 的过程中, 用到了两个剧毒和致癌的试剂六甲基磷酰三胺(HMPA)和六甲基二硅硫烷(HMDST)。特别是 HMDST 还非常昂贵, 必须自己合成。因此, 我们尝试用其它还原方法, 如用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作还原剂, 在乙醇中进行反应, 一步就得到了产物 11。尽管产率由原先的 40% 降为现在的 25%, 但该过程避免了 HMPA 和 HMDST 的使用。所以全面衡量, 这种改进在实际操作时其优势是显而易见的。

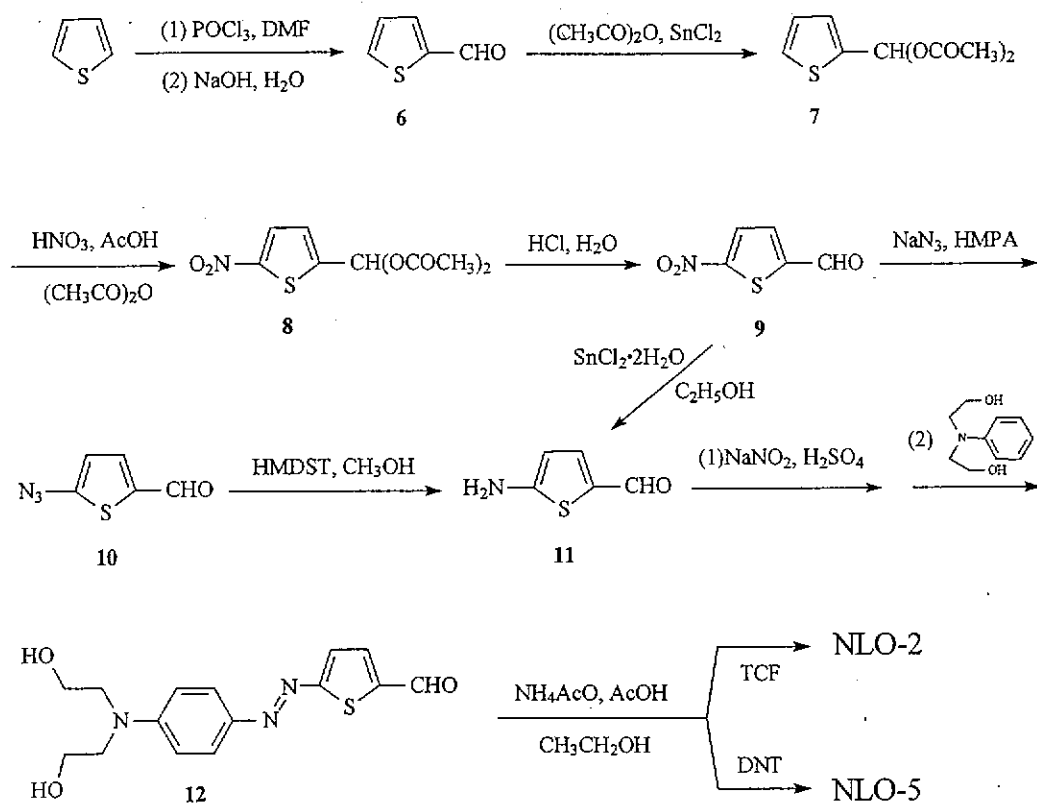


图 2-4 发色团 NLO-2 和 NLO-5 的合成

上述方法改进的成功, 为合成 2-氨基-3,4-二丁基-5-噻吩甲醛 16 提供了参考。用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作还原剂顺利得到了该氨基产物。实际上, 我们仍然尝试了文献的方法, 但未能得到目标产物。这可能是由于烷基的电子效应和位阻效应引起的。同时我们还发现, 氨基化合物 16 的稳定性更差, 用常规的分离方法如柱色谱、薄层色谱等未能得到纯品。因此, 其合成之后须尽快使用, 并可不经纯化即进行下一步的重氮化偶合反应, 成功获得了目标产物 17。

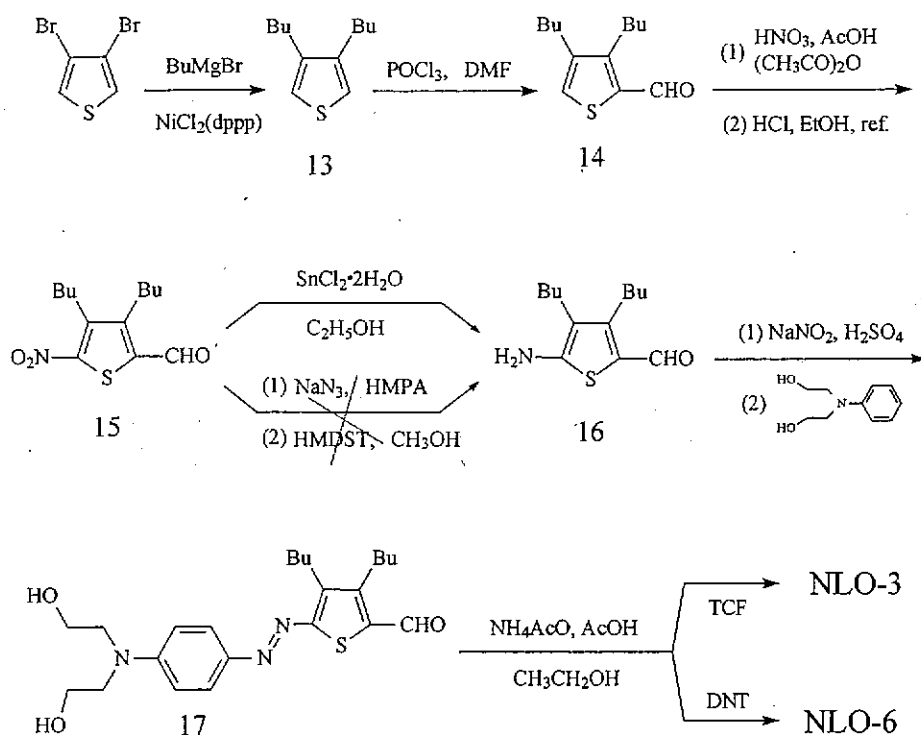


图 2-5 发色团 NLO-3 和 NLO-6 的合成

此外,我们还发现,2-噻吩甲醛 6 很容易与乙酸酐反应生成化合物 7。这不仅保护了醛基,更重要的是保护后取代基的定位效应发生了改变而使硝基进入到预定的噻吩环上的 5 位。对于带有丁基的化合物 14,由于位阻较大相应的保护反应就不那么容易了。实际上,这种保护在这里也不是必须的,因为烷基占据了噻吩环上的 3、4 位,硝化时硝基必然进入到 5 位。考虑到这一点,实验中我们直接对醛基化合物 14 进行硝化。经盐酸/乙醇处理后,水蒸气蒸馏,从乙醇/石油醚中重结晶即可得到纯品化合物 15。

最后,中间体偶氮苯基噻吩甲醛衍生物 12 和 17 分别与电子受体 TCF 或 DNT 通过 Knoevenagel 缩合反应可得到最终目标产物即发色团 NLO-2、NLO-3、NLO-5 和 NLO-6。值得指出的是,催化剂对 Knoevenagel 反应有一定的影响。对于这类反应可选用的催化剂很多,最常见的是哌啶和三乙胺,另外还有哌啶/乙酸、乙酸铵/乙酸、氢氧化钠或氢氧化钾等,溶剂一般为乙醇(无水或绝对)和氯仿等。我们用市售无水乙醇作溶剂,尝试了哌啶、哌啶/乙酸、乙酸铵/乙酸三种催化剂。结果表明,在哌啶或哌啶/乙酸催化下均可得到高产率的 NLO-1。而 NLO-2、

NLO-3、NLO-5 和 NLO-6 用哌啶做催化剂并不能得到；哌啶/乙酸催化下产率很低；在乙酸铵/乙酸作催化剂时反应速度最快，产率最高。

我们采用 IR、UV-vis、MS、 $^1\text{H-NMR}$ 等手段对所合成的化合物进行了表征，确证了其结构。其中，所有发色团分子的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键上两个质子峰的偶合常数均在 15.5~15.9 之间，说明 $\text{C}=\text{C}$ 双键上两个大取代基均以反式结构存在，这与能量最低原则是一致的。

2.3.2 发色团分子的形状和作用

正如第一章所提到的，发色团分子尤其是高 $\beta\mu$ 值的分子间会由于强的静电相互作用而导致发色团分子的聚集。其后果不仅是发色团在溶剂和聚合物基质中的溶解度降低，而且更严重的是极化效率降低和光学损耗增大^[2-5,31]。理论和实践已经表明，近似椭球体的分子的短轴与长轴之比越接近于 1，即越接近于球形，则这种不利的结果就越低^[2-4]。有效的方法是在二维 D- π -A 分子中电子桥中部引入位阻基团。我们在发色团的噻吩环上引入丁基正是基于这种考虑。实验也证明了这种策略非常有效（见 2.3.3 发色团的溶解性）。

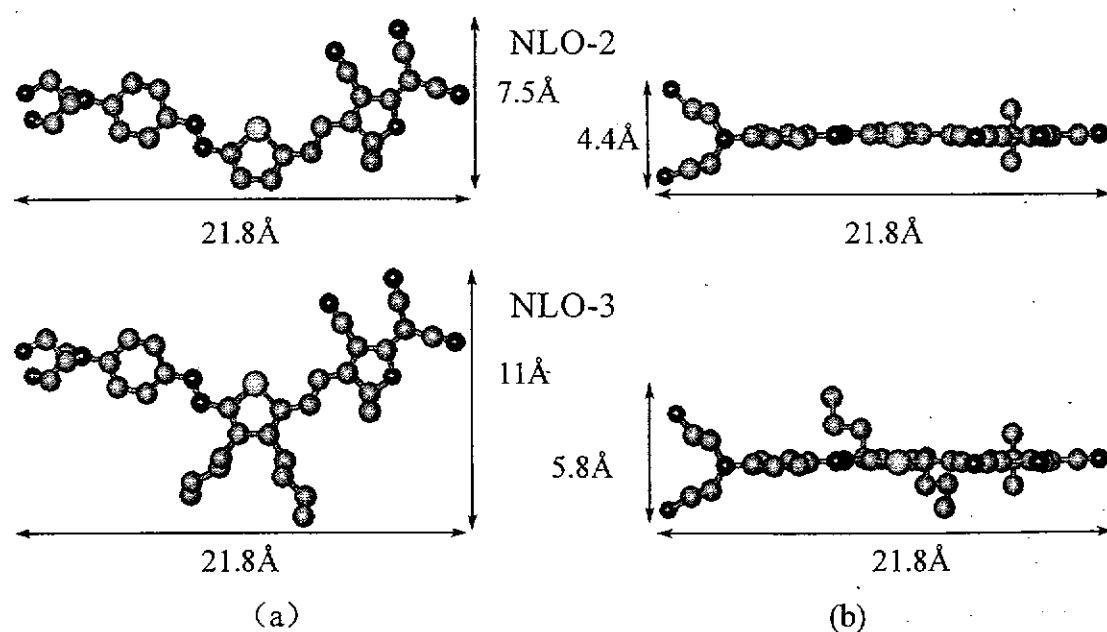


图 2-6 发色团 NLO-2 和 NLO-3 的三维分子模型

(a)分子共轭平面的长短轴； (b)垂直于分子共轭平面的长短轴

从优化的三维分子模型上可清楚的看出分子形状的变化 (图 2-6)。对于 NLO-2、和 NLO-3 分子, 短轴和长轴比值变化 (表 2-1 中) 有力地说明了从 NLO-2 到 NLO-3 分子形状越来越接近于球形。

表 2-1 近似椭球体分子的短轴与长轴之比

发色团		NLO-2	NLO-3
短轴和长轴的比值	a	0.34	0.50
	b	0.20	0.27

2.3.3 发色团的溶解性

在本文所合成的 5 种新型发色团分子中, 带有丁基链的 NLO-3 和 NLO-6 在普通有机溶剂如氯仿、丙酮、二氧六环、THF、DMF 等中具有很好的溶解度, 而不含烷基链的 NLO-2 和 NLO-4 的溶解度较差, 甚至在氯仿中几乎不溶; NLO-1 的溶解度适中。这与上面讨论的理论是一致的。此外, 以 TCF 为受体的发色团比相应的以 DNT 为受体的发色团的溶解度要好一些。

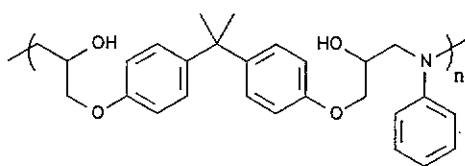


图 2-7 BP-AN 的结构

发色团在聚合物中的溶解度更为重要, 这与材料的可加工性直接相关, 在某种程度上决定了发色团能否应用于实际的电光器件。本文选用了 PMMA、APC (APC 结构见第一章) 和自制的 BP-AN (结构见图 2-7) 作主体聚合物, 把各种发色团掺杂进去, 考察发色团和聚合物的相容性。其结果与在溶剂中的情况大体一致。对于发色团分子 NLO-2 和 NLO-5, 我们曾试图通过化学改性在供体一边引入大位阻基团 $t\text{-Bu}(\text{Me})_2\text{Si-}$ 来提高其在高分子中的溶解度 (如图 2-8 所示), 但效果并不理想, 远远比不上烷基链连接在共轭桥中间噻吩环上时的情况。

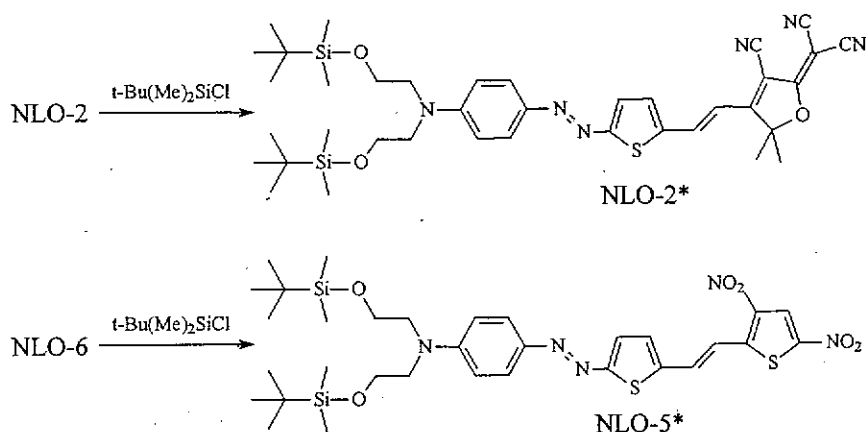


图 2-8 发色团的化学改性

2.3.4 发色团的热稳定性

热稳定性是衡量电光发色团性能优劣的重要指标之一。本文采用热失重分析 (TGA) 方法研究了发色团 NLO-1 和 NLO-2、NLO-3 的热稳定性。发色团的分解温度 (T_d) 列在表 2-2 中。和 NLO-1 相比, 相当于在其分子中插入偶氮噻吩桥从而延长了共轭链长度的 NLO-2 的 T_d 没有降低, 反而有升高的趋势; 当把丁基引入到噻吩环上后, NLO-3 的 T_d 比 NLO-2 降低了 10°C 。和 $(\text{OH})_2\text{FTC}$ 相比, 本文合成的发色团分子的 T_d 稍低。但是, 和 I. Ledoux 等人报道的结构相似而受体不同的发色团^[27]相比, 本文合成的分子的 T_d 要高 $10\text{-}35^\circ\text{C}$ 。

表 2-2 发色团的分解温度

发色团分子	NLO-1	NLO-2	NLO-3	$(\text{OH})_2\text{FTC}$
$T_d (^\circ\text{C})$	230	244	235	258*

* 参看文献 [35]

2.3.5 发色团的线性和非线性光学性质

发色团在氯仿溶剂中的最大吸收波长 (λ_{max}) 列于表 2-3 中。所有发色团分子在紫外-可见光谱区都有很强的吸收, 和分散红 1 (DR-1) 相比均有较大的红移。含有偶氮噻吩共轭桥的发色团红移高达 $127\text{-}201\text{ nm}$ 。与 $(\text{OH})_2\text{FTC}$ 相比, 与之结构最为接近的 NLO-3 的 λ_{max} 也有 11 nm 的红移。我们发现, 发色团中供体

一边硅烷基的引入或共轭桥中部噻吩环上烷基的引入也会导致 $\lambda_{\max}$ 发生红移。此外,从表中还可看出基于 TCF 受体的发色团比相应的基于 DNT 受体的发色团均有较大的红移。早期的研究表明,对于 D- π -A 体系, $\lambda_{\max}$ 的红移一般有利于产生较大的 NLO 响应^[42]。这就意味着,这些新型发色团有可能具有较大的二阶非线性光学活性。

表 2-3 发色团的 UV-vis 光谱性质 (in CHCl₃)

发色团	NLO-1	NLO-2	NLO-2*	NLO-3	(HO) ₂ FTC
$\lambda_{\max}$ (nm)	563	646	680	668	657 ^a
发色团	NLO-4	NLO-5	NLO-5*	NLO-6	DR-1
$\lambda_{\max}$ (nm)	549 ^b	606	630	630	479 ^c

^a 见文献[35], ^b 见文献[40], ^c 见文献[41]

发色团分子的一阶超极化率 β 采用超瑞利散射法 (HRS) 在 800nm 波长下测量^[43]。 $\beta(0)$ 值可根据双能级模型从测得的 β 值估算^[44,45], 如下式所示:

$$\mu\beta(0) = \mu\beta(\lambda) \times \left(1 - \left(\frac{2 \times \lambda_{\max}}{\lambda}\right)^2\right) \left(1 - \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda}\right)^2\right) \quad (2-1)$$

表 2-4 发色团的 NLO 性质

发色团	NLO-1	NLO-2	DR-1	FTC
$\beta(0) \times 10^{30}$ esu	241	800	47 ^a	635 ^b
$\beta \times 10^{30}$ esu	439	1525	/	/

^a 见文献[46], ^b 见文献[47]

表2-4中给出了已经测得的两个分子NLO-1和NLO-2的 β 值和 $\beta(0)$ 值。表中数据表明, NLO-1和NLO-2具有比DR-1大得多的 $\beta(0)$ 值。特别是NLO-2的 $\beta(0)$ 值几乎是DR-1的15倍, 比NLO-1的三倍还要大, 甚至超过了FTC。这主要应归因于强电子受体TCF和偶氮噻吩共轭桥的引入以及发色团分子共轭链长度的扩展。根据结构-性质关系和有关理论可以预测, 发色团NLO-3的 β 和 $\beta(0)$ 值应该接近NLO-2; 而NLO-5和NLO-6的 β 和 $\beta(0)$ 值可能比NLO-2稍低。具体测量工作正在进行中。

2.4 实验部分

2.4.1 试剂和原料

丙二腈(CP,中国医药公司北京采购站),金属钠(阿托兹精细化工有限公司),咪唑(AR,北京化工厂),黄色氧化汞(AR,北京化工厂),2-甲基-3-丁炔-2-醇(P.G.,J.T.Baker试剂公司),硫磺(A.R.,北京双环化学试剂厂),萘(A.R.,北京化工厂),三甲基氯硅烷(C.P.,中国医药集团上海化学试剂公司),特丁基二甲基氯硅烷(工业纯,北京化学试剂商店),十六烷(A.R.,北京化工厂),六甲基磷酰三胺(HMPA,Aldrich化学公司),噻吩(A.R.,北京市兴津化工厂),3,4-二溴噻吩(浙江温州建成化工有限公司),正溴丁烷(C.P.,北京化工厂),(dppp)NiCl₂(Acros化学公司),2-甲基噻吩(Acros化学公司),己烷(A.R.,北京化工厂),二氯甲烷(A.R.,北京化工厂),二苯甲酮(C.P.,北京化工厂),甲苯(AR,天津试剂一厂),哌啶(AR,北京化工厂),N,N-二羟乙基苯胺(Aldrich化学公司),亚硝酸钠(A.R.,北京化工厂),吡咯烷(Acros公司),氢氧化钠(A.R.,北京化工厂),乙醚(A.R.,北京化工厂),无水乙醇(A.R.,北京化工厂),乙酸酐(A.R.,北京化工厂),碳酸钾(A.R.,北京化工厂),甲醇(A.R.,北京化工厂),叠氮化钠(Aldrich化学公司),镁带(A.R.,天津市化学试剂一厂),氢化钙(AR,天津试剂一厂),无水硫酸镁(A.R.,天津市大港一中化工厂),二水合氯化亚锡(A.R.,北京双环化学试剂厂),三溴化磷(A.R.,北京化工厂),三氯氧磷(A.R.,天津市化学试剂一厂),石油醚(60~90℃,A.R.,北京金星化工厂),乙酸乙酯(A.R.,北京化工厂),N,N-二甲基甲酰胺(A.R.,北京化工厂),四氢呋喃(A.R.,北京化工厂),氯仿(A.R.,北京化工厂),冰乙酸(A.R.,北京化工厂),丙酸(A.R.,北京化工厂),发烟硝酸(A.R.,北京顺义李遂化工厂),浓硫酸(A.R.,北京化工厂),浓盐酸(A.R.,),无水氯化钙(A.R.,天津市化学试剂三厂),氯化钠(A.R.,北京化工厂),醋酸钠(A.R.,中国医药集团上海化学试剂公司),醋酸铵(A.R.,天津市天大化工实验厂),无水碳酸钠(A.R.,北京化工厂),氢氧化钾(A.R.,北京化工厂),碳酸氢钠(A.R.,北京化工厂)。

4-N,N-二乙酰氧乙基氨基苯甲醛^[48]根据文献的方法合成。

原料的处理

三氯氧磷：用前隔潮条件下常压蒸馏。

N,N-二甲基甲酰胺：无水硫酸镁干燥后，减压蒸馏。

三甲基氯硅烷：氢化钙存在下隔潮蒸馏。

丙二腈：减压蒸馏。硫磺：用二硫化碳重结晶。

3,4-二溴噻吩：无水氯化钙干燥后减压蒸馏。

正溴丁烷：无水氯化钙干燥后常压蒸馏。

特丁基二甲基氯硅烷：隔潮条件下常压蒸馏。

钠：在无水甲苯中加热回流，待其全部熔化后，剧烈搅拌，同时冷却，形成大量钠粒。

镁带：将镁带剪碎，在稀盐酸中搅拌 5min，倒掉液体，反复水洗，再用丙酮洗涤三次，抽滤，真空干燥。

试剂的处理

哌啶：经氢氧化钾干燥后蒸馏。

十六烷：无水氯化钙干燥后减压蒸馏。

无水四氢呋喃：隔潮条件下，加入适量四氢锂铝回流 4~5 h 后重蒸。

绝对乙醇：100mL 无水乙醇（99.5%）中加入 2g 金属钠，待钠溶解后，再隔潮回流 0.5h，加入 4g（约 3.6mL）邻苯二甲酸二乙酯，继续回流 0.5h 后，隔潮蒸馏，收集馏分。

绝对甲醇：向 30ml 99.5%甲醇中加入 2-3g 镁屑和几颗碘粒，隔潮加热回流直至碘粒消失。待镁溶完后，再向中加入 200ml 甲醇，继续回流 3h，隔潮蒸馏，收集 65°C/760mm 馏分即可。

绝对乙醚：在无水乙醚中加入适量切碎的金属钠，隔潮回流两天。加入少量二苯甲酮，继续回流，直到溶液变为深蓝色。隔潮蒸馏收集馏分即可。

2.4.2 仪器和设备

Bio-Rad FTS165 型红外光谱仪; UV-2001 型紫外光谱仪; Trio-2000 型质谱仪; 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF); Varian Gemini 300 ^1H -NMR 谱仪; BRUKER AVANCE DPX 400 ^1H -NMR 谱仪; Heraeus CHN-RAPID 型元素分析仪; Perkin-Elmer 7 Series 热重分析仪 (TGA)。

2.4.3 分子一阶超极化率 (β) 的测量

发色团分子 β 值采用超瑞利散射法 (HRS, Hyper-Rayleigh Light scattering) 在 800nm 这一基本波长下测量。 $\beta(0)$ 值可根据双能级模型 (式 2-1) 进行估算。使用钛蓝宝石激光器作为光源 (Spectra Physics, Model Tsunami, 100 fs, 80 MHz)。 $\beta=338\times 10^{-30}\text{esu}$ 的结晶紫, $\beta=54\times 10^{-30}\text{esu}$ 的分散红 1 (DR-1) 和 $\beta=32.2\times 10^{-30}\text{esu}$ 的对硝基苯胺 (PNA) 用做外部参考。测量前, 样品溶解在 DMSO 中, 经 $0.2\mu\text{m}$ 过滤器过滤。通过调整浓度, 使样品在基本波长和二次谐波波长处的吸收低于 0.1。标准定域场校正因子, $[(n_D^2+2)/3]^3$, 被用做不同溶剂中的参考。其中, n 是溶剂在 Na D 线时的折射率。

2.4.4 化合物的合成

(1) 3-羟基-3-甲基-2-丁酮 1 的合成^[34]

18mL 浓硫酸与 100mL 水慢慢混合, 然后加入 13g 黄色氧化汞。向此热的溶液 (70°C 左右) 中滴加 84g (1.0 mol) 2-甲基-3-丁炔-2-醇, 约 1.5h 滴完。混合物在 70°C 搅拌反应 0.5 h, 冷却至室温, 抽滤, 滤液用乙醚萃取 ($3\times 30\text{mL}$)。有机层依次用水、碳酸氢钠溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液旋蒸浓缩后, 蒸馏, 收集 140°C 馏分 (与文献值一致), 得浅黄色液体 45.6g, 产率 32.2%。

(2) 2-二氰基甲叉-3-氰基-4,5,5-三甲基-2,5-二氢呋喃 (TCF) 受体 2 的合成^[35-36]

1.5g (0.065mol) 金属钠溶于 190mL 绝对乙醇中, 加入 6.7mL (0.064mol) 3-羟基-3-甲基-2-丁酮 1 和 8.6g (0.13mol) 丙二腈。室温搅拌 20h, 旋去乙醇, 残留物加水约 50mL, 用 6M 盐酸调 PH 值到 4-5, 析出大量棕褐色油状物。用水充分洗涤后, 乙醇重结晶两次, 干燥, 得灰黄色固体 4.5g, 产率 35%。

m.p.197-198°C(文献值 198°C)。

(3) 2-甲基-5-硝基噻吩 3 的合成^[29]

控温-5 到-10°C, 将 12g 发烟硝酸与 24g 乙酸酐的混合物缓缓滴入到剧烈搅拌的 15g (0.15mol) 2-甲基噻吩与 30g 乙酸酐的混合物中。滴毕, 将反应混合物倾入 200g 冰水中, 加入碳酸钠中和, 乙醚萃取, 萃取液经无水硫酸镁干燥后, 过滤, 滤液旋蒸, 除去乙醚, 减压蒸馏, 收集 104°C/15mm 馏分(与文献值一致), 得 7g 产物, 产率 32%。IR(cm^{-1}): 1561, 1357 (NO_2)。

(4) 3,5-二硝基-2-甲基噻吩 (DNT) 受体 4 的合成^[29]

在 5-10°C 下, 将 2g (14mmol) 2-甲基-5-硝基噻吩 3 缓缓加到 8g 发烟硝酸与 8g 浓硫酸的混合物中。加毕, 继续搅拌反应 30min, 然后倾入 30g 冰水中, 产生大量沉淀。过滤, 收集固体, 水洗至中性, 得黄色粗品, 用乙醇重结晶两次, 得产品 1.7g (65%)。mp: 98-99°C (文献值 99-100°C)。IR (cm^{-1}): 3110 (噻吩环 C-H), 1556, 1329 (NO_2)。

(5) 4-N,N-二羟乙基氨基苯甲醛 5 的合成^[48]

将 15g (0.11mol) 碳酸钾溶于 50mL 水中的溶液加入到 15g (0.051mol) 4-N,N-二乙酰氧乙基氨基苯甲醛和 250mL 甲醇组成的混合物中, 室温搅拌反应 6h, 过滤。滤液旋转蒸发至干, 用 50mL 乙醇回流溶解两次, 冷却后将乙醇溶液过滤除去不溶物, 旋转蒸发除去乙醇, 真空干燥, 得到理论产量的黄色粘稠物质。IR (cm^{-1}): 3385 (OH), 2750, 1661(CHO), 1598(苯环 C=C)。

(6) 发色团 NLO-1 的合成

将 2.0g (10mmol) 化合物 5 和 1.27g (6.4mmol) TCF 溶于 25mL 无水乙醇中, 滴如入 4 滴哌啶或哌啶/乙酸 (V/V=1/3) 溶液。混合物加热回流 3.5h, 冷却至室温, 过滤, 收集固体, 用冷乙醇充分洗涤, 干燥, 得蓝黑色固体 1.4g, 产率 67.5%。IR (KBr, cm^{-1}): 3425 (OH), 2975-2848 (CH), 2228 (CN)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 563nm/ CHCl_3 , 591/DMF。MS (m/z): 390 (M^+), 372 (M^+-18);

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta/\text{DMF-d}_7$, ppm): 7.0-8.1 (d, 2H), 6.9-7.9 (m, 4H), 5.02 (m, 2H), 3.75 (s, 8H), 1.85 (s, 6H)。

(7) 2-噻吩甲醛 6 的合成^[37]

在装有冷凝管和 CaCl_2 干燥管的三口瓶中, 加入 46g (49mL, 0.64mol) DMF 和 42g (40mL, 0.5mol) 噻吩, 冰盐浴 0°C 以下, 慢慢滴加 96g (58mL, 0.62mol) POCl_3 。滴毕, 温度小心升至 85°C 左右, 保持 2h, 冷至室温, 倾入 500g 碎冰中。饱和 NaAcO 溶液中和后, 分出油层, 水层用乙醚萃取三次。合并有机相, 用稀 NaHCO_3 溶液洗涤, 无水 MgSO_4 干燥。旋蒸除去乙醚后, 减蒸收集 $66-67^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$ 馏分 (与文献值一致), 得浅黄色油状物 40.7g (71%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3091 (噻吩环 C-H), 1661 (CHO)。

(8) 2-噻吩甲醛二醋酸酯 7 的合成^[38]

127g 乙酐和 2g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合, 冰浴 10°C 以下, 45min 内将 112g 2-噻吩甲醛滴入其中。移去冰浴, 温度迅速升至 24°C 。立即倾入大量冰水中, 用 NaHCO_3 中和, 生成大量沉淀。过滤, 沉淀依次用 NaHCO_3 溶液和蒸馏水洗涤, $30-40^\circ\text{C}$ 真空干燥 8h。将之溶于甲苯中, 过滤, 滤液旋干, 40°C 真空干燥 6h, 得产物 167.5g (78%)。可于甲苯/己烷中重结晶进行纯化。IR (KBr, cm^{-1}): 3098 (噻吩环 C-H), 1768 (COOC)。

(9) 5-硝基-2-噻吩甲醛二醋酸酯 8 的合成^[38]

制备两种溶液 A 和 B: (A) 107g (0.5mol) 2-噻吩甲醛二乙酸酯溶于 200ml (2.12mol) 乙酐中。(B) 30ml (0.64mol) 发烟硝酸溶于 250ml 冰乙酸中。

将 1/2B 放入装有搅拌器, 温度计和滴液漏斗的三颈瓶中 (1L)。冰浴冷至 $5-10^\circ\text{C}$ 后, 将 1/2A 于 30 分钟内逐滴滴入。滴加时温度控制在 $10-15^\circ\text{C}$ 。滴毕, 再将剩下的 1/2B 溶液加入瓶中, 同样于 30 分钟内将另 1/2A 逐滴加入。移去冰浴, 琥珀色的反应混合物再于室温 (30°C) 搅拌反应 90min。然后倾入细碎的冰中 (1L), 析出黄色结晶。抽滤, 用冷水洗涤沉淀, 在抽滤漏斗中压干。粗品溶于甲苯中, 过滤, 水洗至中性。蒸馏, 收集 $155-165^\circ\text{C}/1.5\text{mmHg}$ 馏分, 得黄色

固体 92.9g(72%)。可进一步纯化：于乙醇中重结晶三次，甲苯/己烷中重结晶一次，得灰黄色片状固体，m.p. 73-75°C。IR (KBr, cm^{-1}): 3117(噻吩环 C-H), 1777 (COOC), 1512, 1349 (NO_2)。

(10) 5-硝基-2-噻吩甲醛 9 的合成^[38]

将 10g 重蒸粗品 5-硝基-2-噻吩醛二乙酸酯 8 放于 1L 的烧瓶中，加入 500mL 1N HCl，进行水蒸气蒸馏。馏出液冷却后，析出针状黄色固体，过滤，收集固体。滤液倒回蒸馏瓶中，继续蒸馏，重复上述操作。最后，共得 5-硝基-2-噻吩甲醛 4.6 g (76%)。纯化：从含水乙醇中重结晶两次，水中重结晶一次得浅黄色固体。m.p. 75-76°C。IR (KBr, cm^{-1}): 3105 (噻吩环 C-H), 1673 (CHO), 1536, 1347 (NO_2)。

(11) 5-叠氮-2-噻吩甲醛 10 的合成^[39]

0.35g (2.2mmol) 5-硝基-2-噻吩甲醛 9 和 0.595g (9.1mmol) 的叠氮化钠于 5mL HMPA 中在 0°C 搅拌反应 2h。倾入冰水中，用乙醚萃取三次。蒸去乙醚得粗品，用己烷/乙醚(7/3)过柱(SiO_2)，得浅黄色固体 0.2g，产率 59%。m.p. 63-65°C。IR (KBr, cm^{-1}): 3091(噻吩环 C-H), 2121(N_3), 1656(CHO)。

(12) 5-氨基-2-噻吩甲醛 11 的合成^[39]

方法一：将 0.153g (1mmol) 5-叠氮-2-噻吩甲醛 10 溶于 10mL 无水甲醇中，加入 0.357g (2mmol) 六甲基二硅硫烷 (HMDST)，室温搅拌反应半小时 (TCL 显示原料消失)。旋蒸浓缩，用 CH_2Cl_2 (约 50mL) 稀释后，饱和 NaHCO_3 溶液洗涤，无水 MgSO_4 干燥，蒸去溶剂，得粗品。用己烷/乙醚 (7/3) 过柱 (SiO_2)，得纯品 0.072g，产率 57%，m.p. 103-105°C。IR (KBr, cm^{-1}): 3390, 3310 (NH_2), 3172 (噻吩环 C-H), 1620 (CHO)。

方法二：用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 直接还原 5-硝基-2-噻吩甲醛：在氮气保护下，将 25g (111.5mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分批加到剧烈搅拌的 3.5g (22.3mmol) 5-硝基-2-噻吩甲醛溶于 80mL 乙醇的溶液中。室温搅拌反应 0.5h 后，旋蒸浓缩，加入适量碎冰，用浓 NaOH 水溶液调为强碱性。用二氯甲烷萃取三次 (3*20mL)，有机相用

无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸至干, 得粗品。纯化方法同方法一。

(13) 2-(4-N,N-二羟乙基氨基偶氮苯基)-5-噻吩甲醛 **12** 的合成

将 0.725g(10.5mmol)NaNO₂ 分批加到 8mL 浓 H₂SO₄ (<10℃) 中, 慢慢加热至 65℃左右。待 NaNO₂ 全溶后, 冷至 5℃以下, 用 5mL 丙酸/乙酸 (V/V:1/4) 稀释。混合物冷至 0℃, 分批加入 1.27g (10mmol) 的 5-氨基-2-噻吩甲醛 **11**, 然后 0℃搅拌 1h, 得重氮盐溶液 (黄褐色粘稠溶液)。

2.0g(11.0mmol)N, N-二羟乙基苯胺溶于 2mL 浓 H₂SO₄(37.6mmol)与 100mL 水的溶液中。冰浴 0℃左右滴加上述重氮盐溶液。滴毕, 0-5℃搅拌 0.5 小时。用 NaAcO 溶液调 pH=5-6, 继续搅拌 0.5 小时。过滤, 收集固体, 用水洗涤直至中性, 干燥, 得红褐色固体。用石油醚/乙酸乙酯 (1/5) 过柱 (SiO₂), 得 2.5g 红色固体, 产率 78%。IR (KBr, cm⁻¹): 3369(OH), 3103(噻吩环 C-H), 2963-2857 (CH), 1665(CHO), 1600(C=C)。Uv-vis ($\lambda_{\max}$, nm): 506/CHCl₃。

(14) 发色团 NLO-2 的合成

将 0.1g (0.31mmol) 化合物 **12** 与 0.1g (0.50mmol) TCF 受体溶于 5mL 无水乙醇中。加入催化量的 NH₄AcO 和几滴醋酸, 加热回流 1.5 h, 冷至室温。抽滤, 并用乙醇洗涤沉淀直至滤液呈蓝绿色。干燥得黑色固体 0.11g, 产率 71%。IR (KBr, cm⁻¹): 3423(OH), 3090 (噻吩环 C-H), 2870-2958(CH), 2229(CN), 1596(C=C)。Uv-vis ($\lambda_{\max}$, nm): 418, 645.5/CHCl₃。MS (MALDI-TOF, m/z): 500 (M⁺), 522 (M⁺+Na-H), 538 (M⁺+K-H)。¹H-NMR: (in DMSO-d₆): 8.23 (d, J_{H-H}=15.9, 1H), 7.97(d, J_{H-H}=4.3, 1H), 7.86(d, J_{H-H}=9.3, 2H), 7.81(d, J_{H-H}=4.2, 1H), 7.06 (d, J_{H-H}=9.4, 2H), 6.98 (d, J_{H-H}=15.9, 1H), 3.54 (m, 8H), 1.93 (s, 6H)。¹³C-NMR (in DMSO-d₆): 177.2, 174.6, 166.3, 153.0, 142.8, 141.0, 139.3, 138.2, 129.1, 126.7, 114.4, 113.3, 112.8, 112.5, 111.5, 99.3, 98.5, 58.7, 53.9, 40.6, 40.4, 40.2, 40.0, 39.8, 39.6, 39.4, 25.8。

(15) 发色团 NLO-2* 的合成

0.2g (0.4mmol) 发色团 NLO-2 和 0.2g(1.33mmol)特丁基二甲基氯硅烷溶于

5mL N,N-DMF 中, 然后加入 0.2g (2.94mmol) 咪唑。30℃搅拌反应 16 小时后, 倾入 40mL 水中, 抽滤, 沉淀用水洗涤三次, 干燥, 得黑色固体。IR (KBr, cm^{-1}): 3091(噻吩环 C-H), 2955-2856 (CH), 2228(CN), 1596(C=C), 1255(CH_3), 1102(Si-O-Si)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 425, 680/ CHCl_3 。

(16) 发色团 NLO-5 的合成

将 0.1g (0.31mmol) 化合物 12 与 0.1g (0.53mmol) DNT 受体溶于 10mL 乙醇中。加入催化量的 NH_4AcO 和几滴醋酸, 加热回流 24h, 冷至室温。旋蒸浓缩, 加入 10mL 石油醚, 析出大量固体, 抽滤, 并用冷乙醇洗涤沉淀直至滤液呈蓝绿色。干燥得黑色固体 0.1g(66%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3423(OH), 3090(噻吩环 C-H), 2870-2958 (CH), 1539,1323(NO_2)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 423, 606/ CHCl_3 。

(17) 发色团 NLO-5* 的合成

0.1g (0.2mmol) 发色团 NLO-5 和 0.1g (0.67mmol) 特丁基二甲基氯硅烷溶于 5mL 干燥的 N,N-DMF 中, 然后加入 0.1g (1.5mmol) 咪唑。30℃搅拌反应 16 小时后, 倾入 40mL 水中, 抽滤, 沉淀用水洗涤三次, 干燥, 得黑色固体。IR (KBr, cm^{-1}): 3120(噻吩环 C-H), 2955-2856 (CH), 1598(C=C), 1539,1323(NO_2), 1104(Si-O-Si)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 429, 630/ CHCl_3 。MS (MALDI-TOF, m/z): 717 (M^+), 739 ($\text{M}^+ + \text{Na-H}$)。

(18) 3,4-二丁基噻吩 13 的合成^[50]

在 1000mL 的三颈瓶上分别装置搅拌器, 冷凝管 (上装 CaCl_2 干燥管), 恒压滴液漏斗和 N_2 导入管。快速通 N_2 15-20min 后, 向瓶中加入 25g(1.03mol)新活化的镁带, 快速 N_2 流下加强热 10min。冷至室温后, 从冷凝管上方加入 110mL 绝对乙醚。在滴液漏斗中加入 100mL(127g, 0.93mol)正溴丁烷和 110mL 绝对乙醚的混合液。先往瓶中滴加 10-15mL 混合液, 数分钟内反应开始, 溶液呈微沸状态。反应开始时较激烈, 待缓和后, 自冷凝管上端加入 180mL 绝对乙醚并滴入其余的正溴丁烷/乙醚混合液, 控制滴加速度, 使瓶内溶液呈微沸状态。加完后, 小火回流 0.5h 得 BuMgBr 格氏试剂。

在装有回流冷凝管（上装 CaCl_2 干燥管），恒压滴液漏斗，温度计和 N_2 导入管的四颈瓶中，加入 0.65g 催化剂（ $(\text{dppp})\text{NiCl}_2$ ），将上述格氏试剂/乙醚溶液转入瓶内，在 N_2 气氛下，加热回流 5min。移走加热套，将 31mL (66g, 0.2273mol) 3,4-二溴噻吩慢慢滴入其中，滴速以维持体系微沸回流为宜（约 50-52℃）。滴毕，室温条件下继续搅拌 1.5-1h，混合物温度开始下降，降至 35-40℃时，油浴小心加热至 55-60℃，保持 15-20h。快速搅拌下慢慢倾入到 500g 碎冰中，用浓盐酸酸化至大部分固体溶解后，抽滤以除掉不溶性杂质。于分液漏斗中分去有机层（上层），水层用乙醚萃取（3*150mL）。合并有机相，用饱和 NaCl 溶液洗涤，无水 MgSO_4 干燥。滤去固体，滤液首先旋蒸去乙醚溶剂，再减压蒸馏，收集 92-94℃/1mm 馏分（与文献一致），得 34g 浅黄色油状液体即 3,4-二丁基噻吩 13（60%）。IR (KBr, cm^{-1}): 3105 (噻吩环 C-H), 2870-2958 (CH)。

(19) 3,4-二丁基-2-噻吩甲醛 14 的合成^[37]

向装有冷凝管（上装 CaCl_2 干燥管）和恒压滴液漏斗的三口瓶中，加入 46g 干燥重蒸的 DMF (0.64mol) 和 98g (0.5mol) 3,4-二丁基噻吩。冰盐浴 0℃以下，慢慢滴加 96g (0.62mol) 重蒸的 POCl_3 。滴毕，室温条件下搅拌 15-30min 后，小心升温至 85-90℃，保持 3h。冷至室温，搅拌下倾入大量碎冰中。用饱和 NaOH 溶液小心中和至 pH=5-6，再用饱和 NaHCO_3 溶液中和至 pH=7-8。分出油层，水层用乙醚萃取三次。合并有机相，用饱和 NaCl 溶液洗涤三次，无水 MgSO_4 干燥。过滤，滤液旋蒸去乙醚后，减压蒸馏，收集 125-127℃/1mmHg 的馏分（与文献一致），得 90g 浅黄色油状物 3,4-二丁基-2-噻吩甲醛 14 (80%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3091(噻吩环 C-H), 2958-2870 (CH), 2724,1661(CHO),

(20) 3,4-二丁基-5-硝基-2-噻吩甲醛 15 的合成

将 65mL 冰乙酸放入三颈瓶中，冰浴下慢慢滴入 7.5mL 发烟硝酸。滴毕，温度控制于 10-15℃，将 24.5g (0.11mol) 3,4-二丁基-2-噻吩甲醛溶于 65mL 乙酐中的混合物滴入其中。滴毕，室温（30℃）条件下搅拌反应 2h。倾入细冰中，产生大量油状物，用乙醚萃取三次，合并有机相，用 NaHCO_3 饱和溶液洗涤至中性，再用 NaCl 饱和溶液洗涤三次。无水 MgSO_4 干燥，过滤，旋蒸去乙醚，向中

加入 350mL 乙醇和加入 40mL 浓 HCl, 加热回流 10h, 溶液变为橙红色。旋去大部分乙醇, 倾入冰水中, 乙醚萃取; 有机相依次用饱和 NaCl 溶液、饱和 NaHCO₃ 溶液和饱和 NaCl 溶液洗涤后, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 滤液旋蒸除去乙醚后, 得橙红色粘稠液体。将之水蒸气蒸馏, 馏出液于冰箱中冷却, 过滤, 收集固体。固体从乙醇/石油醚 (V/V:1/2) 中重结晶, 得 12.5g 浅黄色晶体即 3,4-二丁基-5-硝基-2-噻吩甲醛 15, 产率 42.5%。M.p. 33-34°C。IR (KBr, cm⁻¹): 2960-2858 (CH), 1675(CHO), 1517,1333(NO₂)。¹H-NMR (氯仿-d₁): 10.26(s, 1H), 3.08(m, 4H), 1.72(m, 4H), 1.60(m, 4H), 1.12 (m, 6H)。 ¹³C-NMR (氯仿-d₁): 182.8, 150.8, 145.7, 139.3, 77.3, 77.0, 76.7, 34.2, 31.6, 27.0, 26.8, 23.0, 22.6,13.7。

(21) 3,4-二丁基-5-氨基-2-噻吩甲醛 16 的合成

将 1g (3.72mmol) 3,4-二丁基-5-硝基-2-噻吩甲醛溶于 20ml 无水乙醇中, 室温下分批加入 4g (17.73mmol) SnCl₂·2H₂O。加毕, 30°C 搅拌 2-3 小时。反应混合物由黄色逐渐变为橙黄色直至深褐色。旋蒸浓缩后, 倾入大量冰水中。用 40%NaOH 水溶液调到强碱性, 过滤, 滤液用乙醚萃取 (3×20ml)。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋蒸去溶剂, 得棕褐色粘稠物。产物不须分离纯化即可进行下步反应。

(22) 2-(4-N,N-二羟乙基氨基偶氮苯基)-3,4-二丁基-5-噻吩甲醛 17 的合成

按照化合物 12 的合成方法由化合物 16 制备出 3,4-二丁基-5-氨基-2-噻吩甲醛的重氮盐溶液, 然后控温 0°C 左右将之滴入 N,N-二羟乙基苯胺溶于 DMF 的溶液中。滴毕, 0°C 左右搅拌 0.5h 后, 用 NaAcO 调 pH=5-6, 继续搅拌 0.5 小时。剧烈搅拌下, 倾入大量冰水中, 并用 NaHCO₃ 调 pH=7-8。乙醚萃取三次, 有机相用饱和食盐水洗涤, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 滤液旋蒸至干, 得红褐色粘稠固体。用石油醚/乙酸乙酯 (1/5) 过柱 (SiO₂), 得粘稠红色固体。从 3,4-二丁基-5-硝基-2-噻吩甲醛 15 到 2-(4-N,N-二羟乙基氨基偶氮苯基)-3,4-二丁基-5-噻吩甲醛 17, 总产率在 15-20%。IR (KBr, cm⁻¹): 3420(OH), 2859-2956(CH₂,CH₃), 1650(CHO), 1596 (苯环)。Uv-vis (λ_{max}, nm): 507/CHCl₃, 537/DMF。

(23) 发色团 NLO-3

将 0.1g (0.23mmol) 化合物 17 与 0.1g (0.50mmol) TCF 受体溶于 5mL 乙醇中。加入催化量的 NH_4AcO 和几滴醋酸, 加热回流 2h 后, 再补加少许催化剂和 TCF, 继续回流 1h。反应过程中, 体系颜色由红到紫, 再到蓝, 最后变为深绿色。反应完毕, 冷至室温, 加入 10mL 石油醚, 析出大量固体。抽滤, 固体用乙醇/石油醚 (V/V=1/3) 洗涤两次。充分干燥后, 用石油醚/乙酸乙酯 (1/5) 过柱 (SiO_2), 得绿色固体 0.09g, 产率 64%。IR (KBr, cm^{-1}): 3448(OH), 2960-2871 (CH), 2227 (CN), 1597 (苯环 C=C)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 428, 668/ CHCl_3 ; 426, 652/二氧六环。MS (MALDI-TOF, m/z): 613 (M^+), 635 ($\text{M}^+ + \text{Na-H}$), 651 ($\text{M}^+ + \text{K-H}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (氯仿- d_1): 8.41(d, $J_{\text{H-H}}=15.6$, 1H), 8.08(d, $J_{\text{H-H}}=5.9$, 2H), 7.3(2H), 6.77(d, $J_{\text{H-H}}=15.5$, 1H), 4.14(s, 4H), 3.95(s, 4H), 3.15(t, $J_{\text{H-H}}=14.5$, 4H), 2.93(t, $J_{\text{H-H}}=14.6$, 4H), 1.87(s, 6H), 1.81(m, 4H), 1.73(m, 4H), 1.62(m, 8H), 1.13(m, 6H)。

(24) 发色团 NLO-6 的合成

将 0.1g (0.23mmol) 化合物 17 与 0.1g (0.53mmol) DNT 受体溶于 5mL 乙醇中。加入催化量的 NH_4AcO 和几滴醋酸, 加热回流 5h, 补加少许催化剂和 DNT 受体, 继续回流 3h。反应完毕, 冷至室温, 加入 30mL 水, 析出大量固体。抽滤, 固体先用水洗涤, 再用乙醇/石油醚 (V/V:1/3) 洗涤两次, 干燥。用石油醚/乙酸乙酯 (1/5) 过柱 (SiO_2), 得绿色固体 0.07g, 产率 51%。IR (KBr, cm^{-1}): 3391(OH), 3122(噻吩环 C-H), 2956-2869(CH), 1598(苯环 C=C), 1541, 1321(NO_2)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 431, 630/ CHCl_3 ; 434, 635/THF。 $^1\text{H-NMR}$ (丙酮- d_6): 8.37(s, 1H), 7.96(d, $J_{\text{H-H}}=15.6$, 1H), 7.85(d, $J_{\text{H-H}}=15.6$, 1H), 7.73(d, $J_{\text{H-H}}=9.2$, 2H), 6.90(d, $J_{\text{H-H}}=9.3$, 2H), 3.80(t, $J_{\text{H-H}}=11.5$, 4H), 3.70(t, $J_{\text{H-H}}=11.5$, 4H), 3.00(t, $J_{\text{H-H}}=15.5$, 2H), 2.88(t, $J_{\text{H-H}}=15.6$, 2H), 1.65(m, 2H), 1.59(m, 2H), 1.46(m, 4H), 0.96(m, 6H)。

(25) 发色团 NLO-4 的合成^[29]

将 2.2 g (7.5 mmol) 4-N,N-二乙酰氧乙基氨基苯甲醛溶于 40 ml 无水四氢呋喃 (THF) 中, 然后加入 0.94g (5mmol) DNT 受体和几滴重蒸的吡咯烷。混合

物加热回流反应 24 h 后, 旋蒸至干, 残余物用甲醇重结晶, 得 1.3 g 亮黑色固体, 产率 56%。m.p.169~170℃ (和文献一致)。IR (KBr, cm^{-1}): 1738(COO), 1538, 1382 (NO_2)。

将 4 g (28 mmol) 碳酸钾溶于 100 ml 水中, 然后加入到 1 g (2.15 mmol) 上述产物溶于 40 ml THF 的溶液中。加完, 于 40℃ 搅拌反应 30 h, 然后旋蒸去四氢呋喃, 残余物用氯仿多次萃取。合并萃取液, 用水多次洗涤, 干燥, 蒸去氯仿, 粗产品过柱提纯 (乙酸乙酯/石油醚) 得 0.36 g 产物, 产率 22%。m.p.218℃ (与文献一致)。IR (KBr, cm^{-1}): 3400~3100 (OH), 1737(COO), 1537, 1382 (NO_2)。Uv-vis (λ_{max} , nm): 530nm/甲醇; 549/ CHCl_3 。

(26) 六甲基二硅硫烷 (HMDST) 的合成^[49]

在氮气氛围下, 将 2.32g (0.101mol) 切碎的金属钠加到 45mL 无水 THF 中。然后, 搅拌下加入 0.6g (0.0047mol) 重蒸萘。1min 内体系变为深绿色, 马上加入 1.6g (0.05mmol) 升华硫, 体系即刻变为黄色。混合物加热回流 8h, 期间, 体系颜色依次变化: 黄、橙、棕、亮黄、绿、灰白, 并有大量白色固体析出。此时, 体系用冰浴冷至 0℃, 向中慢慢滴加 15mL (0.12mol) 三甲基氯硅烷。滴毕, 在 0℃ 搅拌反应 1.5h, 再于室温搅拌反应 4.5h。反应完毕, 加入 7mL 十六烷。常压蒸馏, 收集 162-166℃ 馏分 (与文献一致), 得带有类似硫化氢气味的无色液体, 约 10g, 产率 50%。

2.5 本章小结

- 1) 建立了一条合成含偶氮噻吩共轭桥的高电光活性发色团分子的新路线。新路线避免了剧毒且昂贵的试剂六甲基二硅硫烷 (HMDST) 和六甲基磷酰三胺 (HMPA) 的使用, 具有安全可靠和操作方便等优点。
- 2) 合成了 6 种 NLO 功能团分子, 其中 5 种未见文献报道。它们具有下列特征:
(1) 构建了包括 $-N=N-$ 双键和 $-CH=CH-$ 双键在内的复合 π 电子共轭桥的新型推拉型共轭体系。(2) 共轭桥中引进了噻吩环, 由于噻吩环电子离域化能适中, 在有效提高材料的光学活性的同时仍保持一定的热稳定性。(3) 引入了防止分子间静电相互作用 (偶极相互作用) 的位阻基团如丁基, 有效防止了分子间的静电相互作用, 显著提高了材料在溶剂或聚合物基质中的溶解度和可加工性能。(4) 首次将性能优秀的两种新型强吸电子基团 TCF 和 DNT 引入到偶氮噻吩类发色团中。
- 3) 合成的新型双环共轭体系 NLO-1, 与文献报道的双苯环共轭体系 (如 DR-1) 相比, 具有高的电光活性; 合成的新型三环共轭体系则比双环共轭体系有更高的电光活性, 特别是 NLO-2 具有高达 $800 \times 10^{-30} \text{esu}$ 的 $\beta(0)$ 值和 244°C 的分解温度。其 $\beta(0)$ 值高于目前国际上公认的优秀发色团 FTC ($635 \times 10^{-30} \text{esu}$)。

参考文献

- [1] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York, John Wiley & Sons, 1991.
- [2] L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A.T. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1905.
- [3] L.R. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 8.
- [4] L.R. Dalton, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 158, 1.
- [5] S. Liu, M.A. Haller, H. Ma, L.R. Dalton, S.-H. Jang, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 603.
- [6] L.C. Francisco, M.R. Mariano, V. Dolores, B. Enric, J. Lluís, *Tetrahedron* **2004**, 60, 285.
- [7] M.Q. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, L.D. Reed, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4669.
- [8] S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry and J. Skindhoy, *Science* **1994**, 263, 511.
- [9] M. Ahlheim, M. Barzoukas, P.V. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z.-Y. Hu, S.R. Marder, J.W. Perry, C. Runser, M. Staehelin, B. Zysset, *Science* **1996**, 271, 335.
- [10] V.P. Rao, A.K.-Y. Jen, K.Y. Wong, K.J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1993**, 1118.
- [11] A. K.-Y. Jen, V.P. Rao, K.Y. Wong, K.J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1993**, 90.
- [12] F. Effenberger, F. Wuerthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2082.
- [13] F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckman, P. Kramer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.* **1997**, 219, 317.
- [14] P.R. Varanasi, A.K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12443.
- [15] G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, M. Samson, *Tetra. Lett.* **1990**, 31, 4743.
- [16] F. Effenberger, F. Wuerthner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 742.
- [17] V.P. Rao, Y.M. Cai, A.K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1689.
- [18] A.K.-Y. Jen, V.P. Rao, K.J. Drost, K.Y. Wong, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2057.
- [19] M.G. Hutchins, I. Ferguson, D.J. McGeein, J.O. Morley, J. Ziss, I.J. Ledoux, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 171.
- [20] P.V. Bedworth, Y.M. Cai, A.K.-Y. Jen, S.R., Marder, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2242.
- [21] K. Eckert, A. Schroder, H. Hartmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1327.
- [22] M.Q. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4662.

- [23] S. Liu, *Ph.D. Thesis*, University of Washington, USA, **2003**.
- [24] 麻洪, 博士学位论文, 南开大学, 天津, **1998**.
- [25] 张涛, 邱玲, 郝聚民, 沈玉全, 中国功能材料及其应用学术会议, **2004** (In press).
- [26] I. Ledoux, J. Zyss, E. Barni, C. Barolo, N. Diulgheroff, P. Quagliotto, G. Viscardi, *Synth. Met.* **2000**, *115*, 213.
- [27] C. Zhang, L.R. Dalton, M.-C. Oh, H. Zhang, W.H. Steier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3043.
- [28] M.E. van der Boom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3363.
- [29] J.H. Wang, Y.Q. Shen, Z.W. Shi, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 2139.
- [30] 赵榆霞, 李兆, 王江洪, 刘世雄, 邱玲, 翟剑峰, 周家云, 沈玉全, 化学学报, **2000**, *58*, 486.
- [31] H. Ma, S. Liu, J.D. Luo, S. Suresh, L. Liu, S.H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L.R. Dalton, A.K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 565.
- [32] F. Wang, A.S. Ren, M. He, A.W. Harper, L.R. Dalton, H. Zhang, S.M. Garner, A. Chen, W.H. Steier, *ACS Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1065.
- [33] C. Zhang, C.G. Wang, L.R. Dalton, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 253.
- [34] M.S. Newman, V. Lee, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 381.
- [35] U.S. Patent, 6067186.
- [36] G. Melikian, F.P. Rouessac, C. Alexander, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045.
- [37] E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 989.
- [38] Tracy M. Patrick, J. R., William S. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1356.
- [39] A. Capperucci, A. Degl'Innocenti, M. Funicello, G. Mauriello, P. Scafato, P. Spagnolo, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2254.
- [40] 赵榆霞, 中国科学院理化技术研究所博士学位论文, 北京, **2001**.
- [41] R. D. Miller, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, W. Volksen, *Nonlinear Optics* **1996**, *15*, 343.
- [42] L. Qiu, Y.Q. Shen, J.M. Hao, J.F. Zhai, F.H. Zu, T. Zhang, Y.X. Zhao, K. CLays, A. Persoons, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2335.
- [43] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233.
- [44] J. L. Ouder, D.S.J. Chemia, *Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
- [45] J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446.
- [46] K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, H.M. Gordon, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, 1339.
- [47] B.H. Robinson, L. R. Dalton, A. W. Harper, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 35.
- [48] 翟剑峰, 博士学位论文, 中国科学院理化技术研究所, 北京, **2004**.
- [49] J. G. So, P. Boudjouk, *Synth.* **1988**, 306.
- [50] C.W. Spangler, M.Q. He, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, **1995**, *1*, 715.

第三章 基于环氧的电光聚合物材料的设计、合成和性能研究

第一节 引言

正如前面所说,作为 NLO 材料,聚合物具有许多优点,如高的非线性光学活性、快的响应时间、低的介电常数、小的开关能量、良好的可加工性以及灵活的材料结构修饰性等^[1-8]。这无疑会为它们在光子器件(如频率转换器、高速电光调制器及开关等)中的应用提供巨大的潜力^[5,6]。

近年来,热交联聚氨酯材料以其合成简单、与高 $\beta\mu$ 值发色团兼容性好以及比掺杂体系和侧链体系的热稳定性和取向稳定性高而受到国内外科学家的重视^[7-11]。制备这种材料的传统方法(如图 3-1a)是首先将双羟基发色团与双异氰酸酯基单体(如甲苯-2,4-二异氰酸酯,TDI)反应制备所谓的“预聚物 (prepolymer)”,然后加入交联剂(如三乙醇胺,TEA)进行预交联,涂膜,电场极化同时完全交联而获得热交联电光聚氨酯薄膜^[2,9,11]。这种制备方法的缺点是活性单体 TDI 在聚合物制备第一步就进入体系,且得到的预聚物含大量的活性-NCO 基而不便于保存和批量生成;并且加入 TEA 进行预交联这一步不易控制,制备的薄膜往往会产生橘皮、不均匀等缺陷。

在以前的研究中,我们采用了一种新方法合成交联型聚氨酯材料(如图 3-1b)。在这种制备方法中,我们首先通过苯胺与环氧树脂(环氧 618, DGEBA)开环聚合制备出主链含大量羟基的无色线性聚合物;然后通过后功能化的方法将发色团分子引入到聚合物中得到侧链型 NLO 聚合物;最后,将交联剂 TDI 加到聚合物溶液中涂膜,电场极化同时完全热交联^[12]。

在这个合成路线中,发色团是通过后功能化方法引入到聚合物中的。这种通过后功能化反应制备 NLO 聚合物的方法,不仅使发色团的引入和共轭链的增长在一步反应中同时完成,而且还使得剧烈的聚合条件对发色团尤其是对发色团中电子受体的破坏得以避免;同时,也绕开了发色团分子繁琐的合成与纯化过程;特别是交联剂 TDI 仅仅是在涂膜前才加入到聚合物体系中,大大改善了材料的

防潮性能, 因此无论是含羟基的前体聚合物还是 NLO 聚合物都很稳定, 易于制备、纯化和储存。

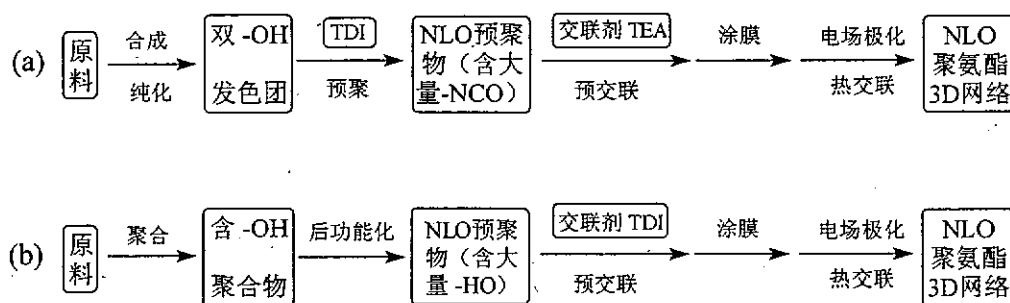


图 3-1 NLO 聚氨酯的合成路线的比较

在本章的研究中, 这种聚合物合成策略被进一步发展和深入研究以制备新型电光聚合物材料。我们首先用环氧树脂 DGEBA 和苯胺类衍生物为单体合成出三种前体聚合物, 然后通过后功能化反应制备出三类共 5 种基于环氧的 NLO 聚合物 P1、P2、P3、P4 和 P5a-c, 其化学结构如图 3-2 所示。它们与交联剂 TDI 反应即可制备出交联型聚氨酯材料。下面我们将分别阐述这些聚合物材料的制备、表征及其性能研究。

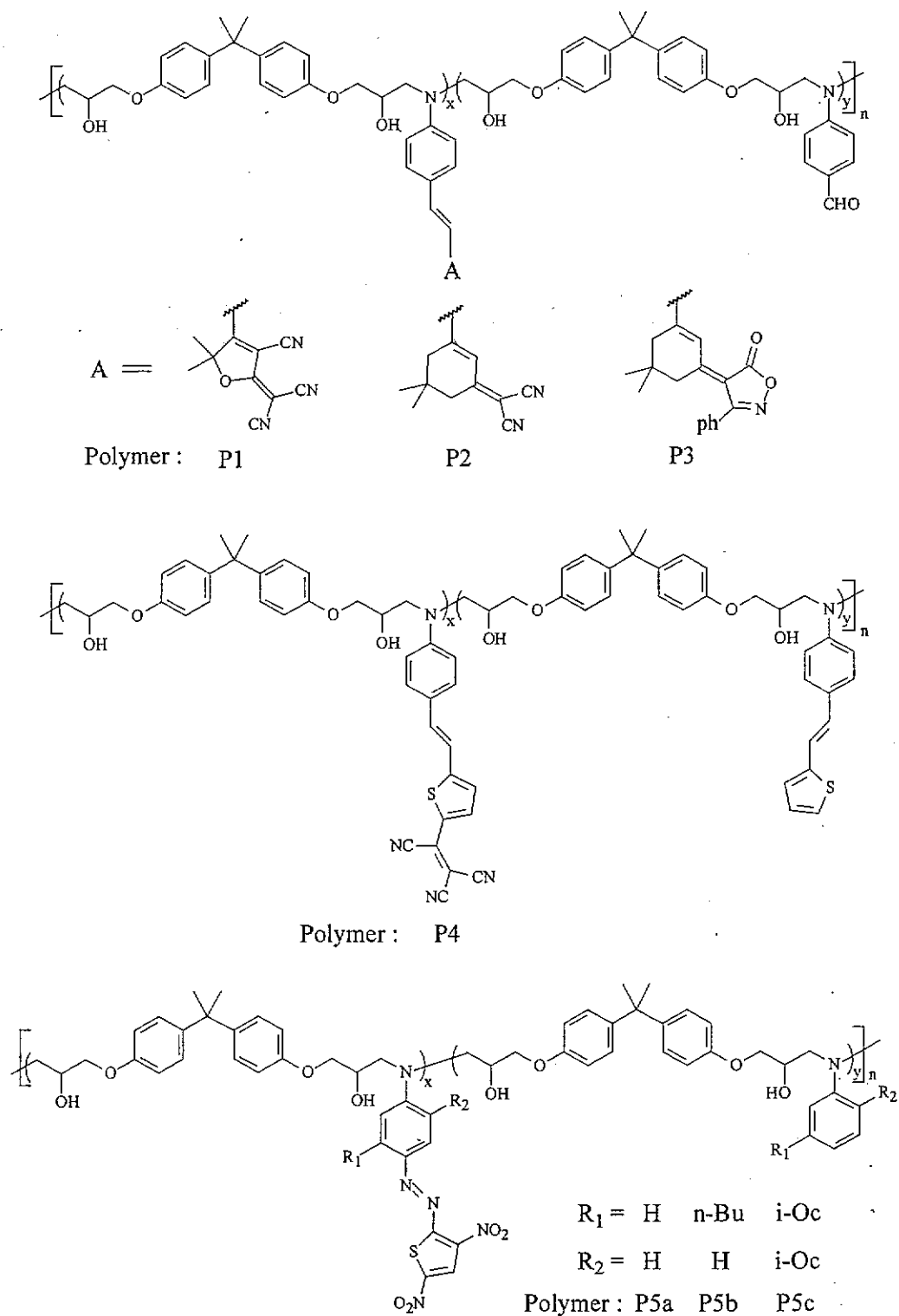


图 3-2 设计合成的 NLO 聚合物的化学结构式

第二节 聚合物 P1、P2 和 P3 及其交联聚氨酯的合成和性能

3.2.1 聚合物的合成

3.2.1.1 单体和受体的合成

NLO 聚合物 P1, P2 和 P3 是由相同的前体聚合物经后功能化反应得到的,而这种前体聚合物则是由对氨基苯甲醛 1 与环氧化合物二甘油醚双酚 A (DGEBA) 经加聚反应而来。由于对氨基苯甲醛在空气中不稳定,尤其在酸性氛围和光照下很容易发生自聚和异构化反应,因此,用于聚合单体的对氨基苯甲醛必须是新合成的。其合成路线如图 3-3 所示,用多硫化钠作还原剂,由对硝基甲苯一步反应即可得到目标产物^[13]。

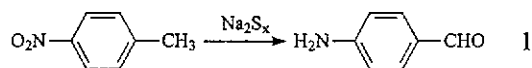


图 3-3 单体对氨基苯甲醛 1 的合成

受体 A1 即 TCF 的合成见第二章,受体 A2 和 A3 可分别根据文献的方法合成^[14-15],路线如图 3-4 所示。

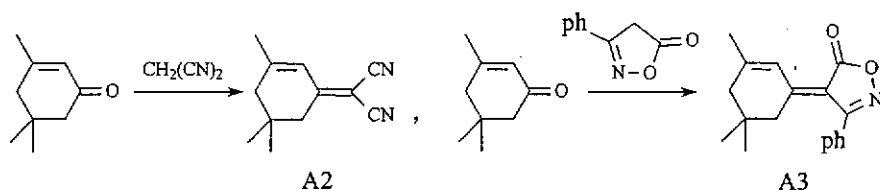


图 3-4 受体 A2 和 A3 的合成

3.2.1.2 NLO 聚合物 P1, P2 和 P3 的合成

NLO 聚合物 P1、P2 和 P3 的合成都经历了两步反应,如图 3-5 所示。前体聚合物 BP-ABA 的合成通过环氧树脂 DGEBA (即环氧 618, 又简称为 BP) 和对氨基苯甲醛 1 (简称 ABA) 经“环氧-氨”高温 (130-140℃) 均相加聚反应实现。反应在聚合物主链上生成了活性基团羟基 (-OH), 可用于后面的交联反应。BP-ABA 中的醛基分别与相应的电子受体 A1、A2 和 A3 通过 Knoevenagel 缩合

反应即可得到 NLO 聚合物 P1, P2 和 P3。需要指出的是, 不同的反应条件和反应物比例, 可以得到不同 NLO 发色团挂接率的聚合物, 如表 3-1 所示。例如, 对 NLO 聚合物 P1 的研究表明, 当受体过量时, 延长反应时间, 提高反应温度, 有利于挂接率的提高。

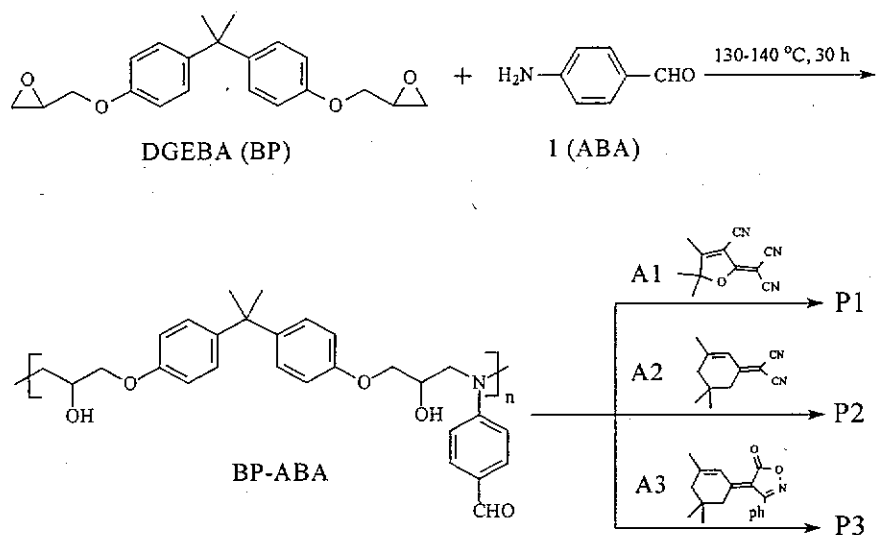


图 3-5 NLO 聚合物 P1、P2 和 P3 的合成

表 3-1 NLO 聚合物中发色团的挂接率^a

聚合物	P1			P2	P3
摩尔挂接率(%)	24.6 ^b	31.3 ^c	44.4 ^d	18.2	96.6
重量百分比(%)	17.7	21.9	30.3	13.0	60.8

^a 测定方法: UV-vis 光谱。 P1 的制备条件: ^b rt., 48h; ^c rt., 72h; ^d 60 °C, 48h.

在 P1、P2 和 P3 的合成过程中, 我们发现, 同样是 Knoevenagel 缩合反应, 受体不同, 溶剂不同, 则最佳催化剂的种类也不同, 详细情况列在表 3-2 中。特别要指出的是, 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, P1 在不加任何催化剂的条件下, 甚至室温时即可由 BP-ABA 和受体 TCF 反应得到, 而加入催化剂反而不能得到产物; P2 和 P3 的合成则必须要求催化剂的存在。这可能与反应体系中各组分 (包括溶剂) 本身的性质及其所处的环境有关。

表 3-2 各种催化剂在不同溶剂中对不同类型的
Knoevenagel 缩合反应的催化能力

制备的聚合物		P1	P2		P3	
反应溶剂		NMP	NMP	THF	NMP	环己酮
催 化 剂	无	✓	×	×	×	×
	哌啶	×	☑	☑	☑	✓
	哌啶/醋酸	×	☑	✓	×	×
	醋酸胺/醋酸	×	✓	☑	✓	×

✓ 反应最佳; ☑ 可反应; × 不反应

3.2.1.3 交联聚氨酯 3D 网络的形成

为了提高极化后发色团的取向稳定性,须对 NLO 聚合物进行交联,如图 3-6 所示。NLO 聚合物与交联剂甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 在极化时可发生热交联反应,从而形成交联型聚氨酯 3D 网络,降低聚合物中的自由体积,提高聚合物的硬度/刚性,可有效防止取向发色团分子的弛豫^[7,8,16]。

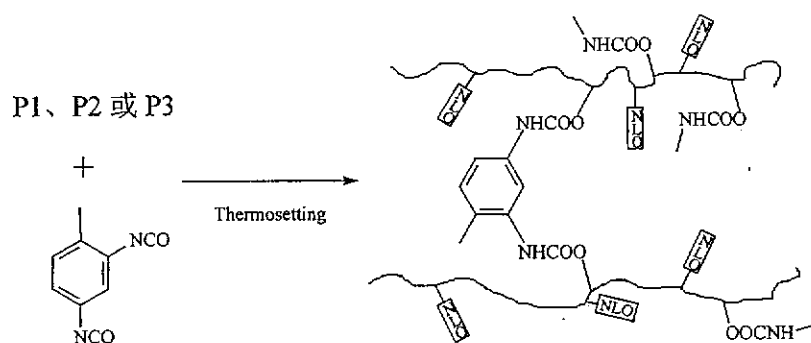


图 3-6 交联聚氨酯 3D 网络的形成

3.2.2 聚合物的表征及物理和化学性质

3.2.2.1 红外吸收光谱

在前体聚合物 BP-ABA 的红外光谱中,位于 915 和 3085cm^{-1} 的环氧基典型的吸收峰几乎完全消失,最大吸收位于 3400cm^{-1} 附近的-OH 的宽的吸收峰出现。

在 2732(弱) 和 1662(中强) cm^{-1} 左右的吸收峰来自于苯环上醛基的伸缩振动。与前体聚合物相比, NLO 聚合物由于发色团的引入 IR 吸收波谱均有明显变化。P1 和 P2 分别在 2226 和 2217 cm^{-1} 附近的尖的吸收峰来自于侧链发色团中-CN 的伸缩振动; 而 P3 在 1708 cm^{-1} 的吸收峰对应于受体内酯 C=O 的伸缩振动。同时, P1 和 P2 的 IR 光谱中仍有醛基特征吸收峰, 这说明后功能化反应不完全, 仍有一部分醛基没有和受体发生反应。而 P3 的 IR 光谱中几乎观察不到醛基吸收峰, 这是由于其发色团挂接率很高(摩尔挂接率高达 96.6%, 见表 3-1)的缘故。

当把交联剂加入到 NLO 聚合物中后, IR 光谱在 2275 cm^{-1} 左右出现了异氰酸酯基的尖而强的反对称伸缩吸收峰。加热使之充分交联后, 此峰几乎消失, 而在 1732 cm^{-1} 左右出现了新峰, 它相应于-NCO 与-OH 反应生成的-NHCOO-基团中 C=O 的伸缩振动。

3.2.2.2 紫外-可见吸收光谱

NLO 聚合物在可见光谱区都有强的吸收带, 其最大吸收波长 λ_{max} 列在表 3-3 中。它们的 λ_{max} 与相应的发色团的一致。从表 3-3 还可以看出, 随着受体吸电子能力的增强, NLO 聚合物的 λ_{max} 明显红移: 从 P2 到 P3 再到 P1, 聚合物薄膜的 λ_{max} 由 512nm 移至 542nm 直至 587nm。

表 3-3 NLO 聚合物的紫外-可见吸收光谱 (λ_{max})

聚合物		P1	P2	P3
λ_{max} (nm)	In DMF	586	512	546
	Film	587	512	542

3.2.2.3 发色团的挂接率

如果极化效率相同, 材料的宏观电光活性与发色团的挂接率(发色团含量)成线性关系^[17]。因此, NLO 聚合物中发色团的挂接率是一个重要的数据。目前, 常用的测定聚合物中发色团挂接率的方法有 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析法, Uv-vis 光谱测量法和元素分析法等。其中, UV-vis 光谱法操作方便, 计算简单, 我们这里即采用这一方法。

假设聚合物中的生色团与其相应的单体具有相同的摩尔吸收系数,通过测定一定浓度的单体和聚合物材料的 UV-vis 吸收光谱,应用朗伯-比尔定律就可以估算出聚合物中发色团的挂接率,结果列在表 3-1 中。

3.2.2.4. 溶解性和成膜性

NLO 聚合物的溶解度与其可加工性直接相关。聚合物 BP-ABA 虽然是线性结构,但只部分溶于 NMP 中而不溶于其它各种有机溶剂中。这可能是由于聚合物中大量醛基和羟基之间形成了强的氢键的缘故。当引入发色团后, NLO 聚合物 P1、P2 和 P3 的溶解度大大提高,易溶于 DMF、DMSO、DMAc、NMP、THF 和环己酮等溶剂中。这可能主要和发色团引入后聚合物中的醛基减少有关,并且发色团的引入延长了侧链长度,一定程度上防止了高分子主链间的相互作用^[18]。当 NLO 聚合物与 TDI 在加热或极化过程中发生热交联后,由于形成了交联聚氨酯 3D 网络,故不溶于大多数有机溶剂中。

P1、P2 和 P3 均具有很好的成膜性。所制备的薄膜平整光滑,厚度均匀,没有橘皮、针孔、弹坑等缺陷。加入交联剂后,没有观察到明显的成膜性的变化。

3.2.2.5 热稳定性和光化学稳定性

材料具有良好的热稳定性和光化学稳定性是器件实用化的要求。对于 NLO 聚合物而言,热稳定性和光化学稳定性基本上指的就是所含 NLO 发色团的稳定性。由于这里所制备的 NLO 聚合物在 UV-vis 光谱中都有特征吸收峰,因此可采用将聚合物薄膜在不同温度下烘烤一定时间(如 10min)或在紫外光下照射一定时间后测定其 $\lambda_{\max}$ 处吸光度的变化的方法来比较聚合物之间相对的热稳定性和光化学稳定性的高低。图 3-8 给出了聚合物 P1、P2 和 P3 的 $\lambda_{\max}$ 处吸光度随加热温度(a)或光照时间(b)的变化曲线(图中的数据已归一化)。从图中可以看出, P2 的热、光稳定性最好, P3 最差, P1 居中。

尽管上面的测定方法经济方便,但只能大致获得不同样品之间的相对性。为获得准确的数据,还需要其它方法。如热失重分析(TGA)可以直接获得样品的分解温度(T_d)。图 3-9a 是 P1/TDI 交联聚氨酯的 TGA 曲线。该曲线显示,材料

从 200℃ 开始失重, 达 230℃ (T_d) 失重不到 5%。这和相应发色团的 T_d 几乎一致。

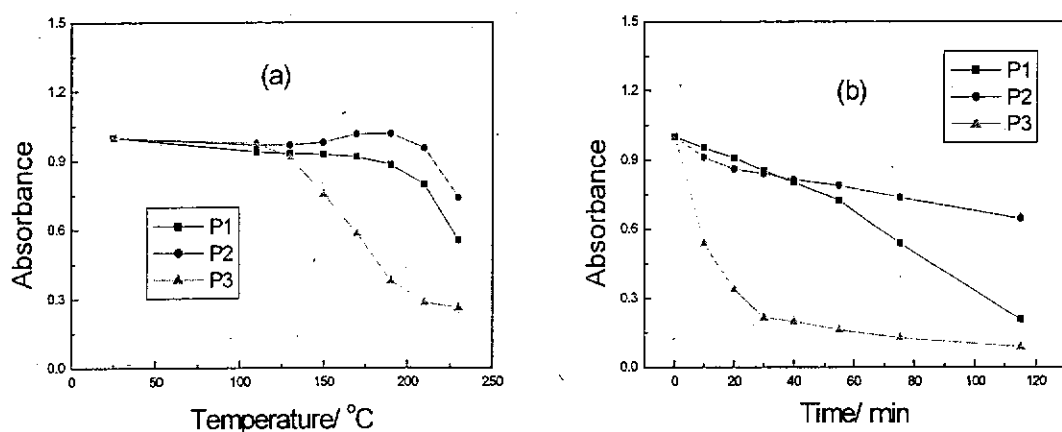


图 3-8 聚合物 P1、P2 和 P3 的热稳定性(a)和光化学稳定性(b)

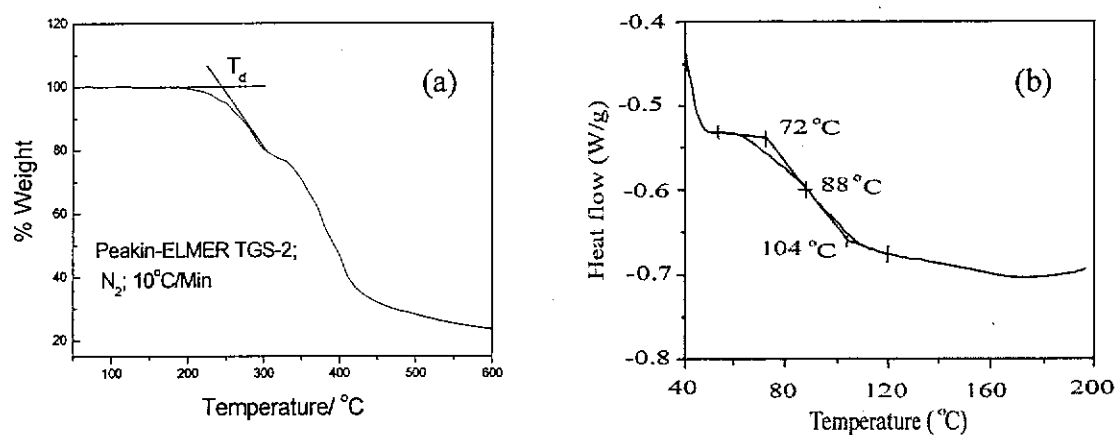


图 3-9 P1/TDI 交联聚氨酯材料的 TGA 曲线(a)和 P1 的 DSC 曲线(b)

上述研究表明, 虽然 P2 的热、光稳定性最好, 但是发色团的挂接率较低 (见表 3-1); 而 P3 的热、光稳定性又较差; 对于 P1, 它不仅具有可接受的热、光稳定性和适中的发色团挂接率, 而且所含发色团的分子非线性光学活性也是三者中最高的。这样, 我们就筛选出了综合物理和化学性能比较优秀的材料 P1 进行详细的研究。

3.2.2.6 玻璃化转变温度

对于 NLO 聚合物而言, 玻璃化转变温度 (T_g) 是一个很重要的参数。它的

意义不仅在于它和材料的取向稳定性息息相关,而且体现在对极化条件的选择—极化温度往往选在 T_g 附近^[2]。图 3-9b 是 NLO 聚合物 P1 的 DSC 曲线。从图中可以看出, P1 的 T_g 大约在 88°C 左右。P1 的 T_g 较低,可能是由于它所含的刚性发色团共轭链较短的缘故^[18]。

3.2.3 极化条件的确定和优化

NLO 聚合物 P1 薄膜的极化条件由聚合物的 T_g 和优化的交联温度 T_c 来决定。 T_g 可由 DSC 测定,而后者可用 IR 光谱决定。我们可以选用交联剂中的-NCO 在 2273cm^{-1} 处高分辨的尖而强的吸收峰来检测反应进程,从而确定 T_c 。先将含有 TDI 的 P1 溶液旋涂在 KBr 基片上制成薄膜,于 40°C 真空干燥过夜。然后,在烘箱中于不断上升的各温度下加热 10min,并记录每次加热后的 IR 谱图,如图 3-10 所示。聚合物薄膜在 100°C 加热 10min 后, -NCO 基在 2273cm^{-1} 处的吸收峰明显降低;同时在 1723cm^{-1} 出现一个新峰,这相应于交联反应产生的-NHCOO-中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。随着加热温度的升高, -NCO 的吸收峰继续下降,而 -NCOO-中 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰逐渐变强;直到在 150°C 加热 10min 后,前者几乎消失,后者达到最大值,同时-OH 在 3400cm^{-1} 左右的吸收峰也有一定程度下降。这说明交联反应已经完成, 150°C 即是 T_c 。其它吸收峰(带)的形状和强度,如-CN 在 2225cm^{-1} 的特征吸收峰基本保持不变。这表明在 150°C 进行极化不会造成对聚合物材料的破坏。

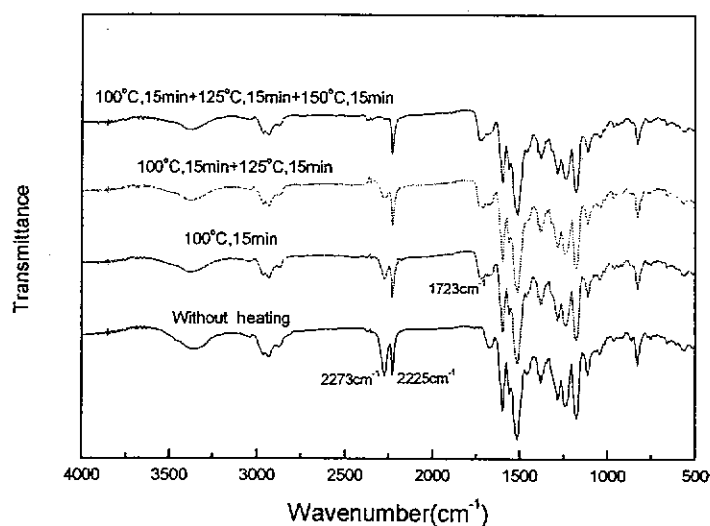


图 3-10 不同交联度的 P1/TDI 聚合物的 IR 光谱

T_c (150°C) 高于 T_g (88°C) 而远低于聚氨酯的 T_d (230°C), 这是非常合适的: 既有利于交联反应进行完全, 又不会破坏聚合物材料。此外, 随着交联度的增大, 聚合物的 T_g 会逐渐上升直至没有明显的 T_g [2]。这就意味着电场极化应该在高于 88°C 且温度逐步升高的条件下进行。于是, 我们设计了一个分步极化的过程 (见实验部分)。

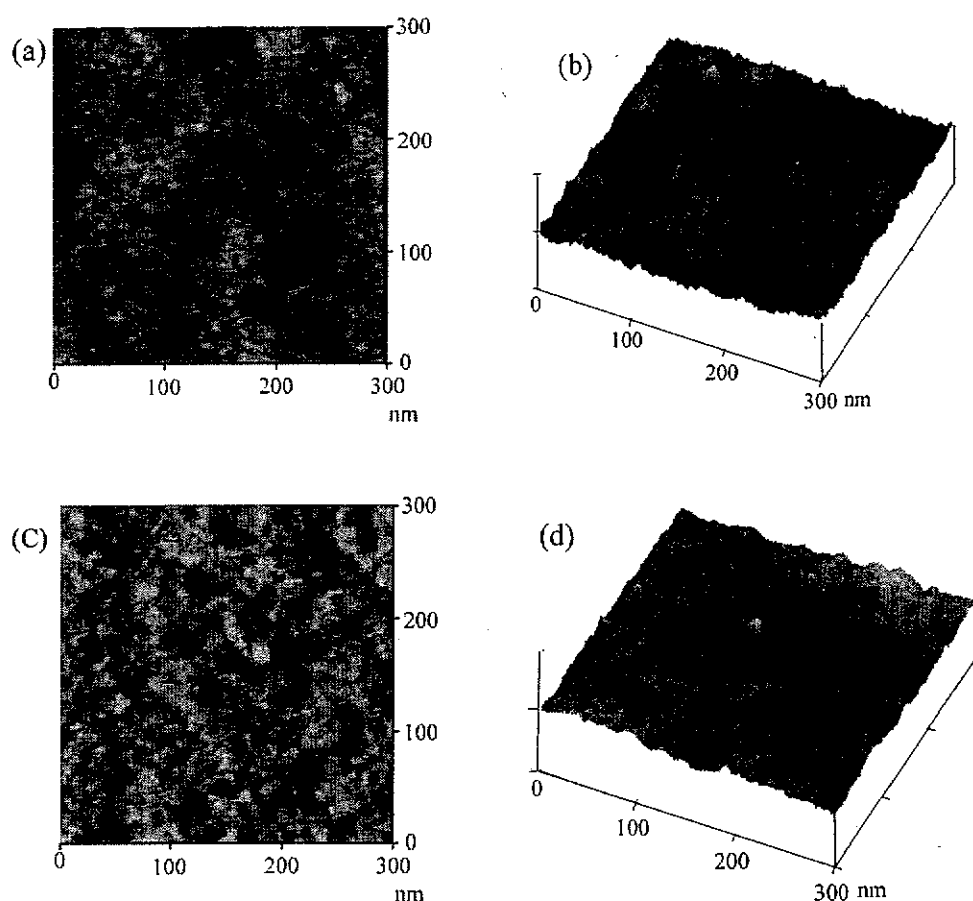


图 3-11 P1/TDI 薄膜极化前后的 AFM 图像

3.2.4 极化对膜质的影响

为了进一步考察材料的成膜性及电场极化对薄膜质量的影响, 这里使用原子力显微镜 (AFM) 对极化前后薄膜表面的微观形貌进行了研究。为使结果具有普遍意义, 在每个薄膜表面的不同位置进行 5 次测量。图 3-11 是 P1/TDI 薄膜极化前后典型的高分辨 AFM 图像。其中, (a) 是极化前的图像, (b) 是相应的三维图

像。从图中可以看出,膜表面均匀平整,干净光洁。从 AFM 获得的膜表面粗糙度的平方根 (ρ_{RMS}) 为 $0.52 \pm 0.10 \text{ nm}$ 。这个数值在纳米级范围内,证明膜表面非常光滑平整,也从一个侧面说明 NLO 聚合物 P1 具有很好的成膜性,可以获得光学质量的薄膜。极化后,薄膜表面的结构发生了变化,产生了一些突起和凹陷(见图 3-11c 和 3-11d)。尽管如此, ρ_{RMS} 也只有 $1.38 \pm 0.12 \text{ nm}$ 。这表明在所选定的极化条件下,高温和高压电场对薄膜表面没有造成明显的破坏和扭曲,极化聚合物薄膜仍具有良好的光滑度和透明性。

3.2.5 聚合物的电光特性

3.2.5.1 取向序参数和极化效率

热交联聚氨酯薄膜极化前后 Uv-vis 光谱的变化(图 3-12)可以用来描述发色团的取向程度^[19-20]。

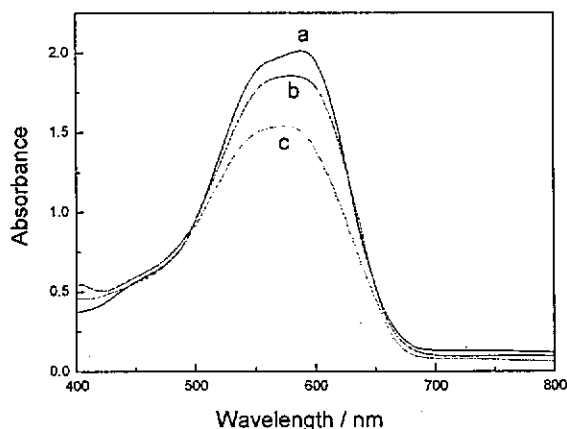


图 3-12 P1/TDI 薄膜(a)及其极化后(c)和未极化但热交联后(b)的 Uv-vis 光谱

为了比较,两个几乎完全一样的(P1/TDI)薄膜被制备,以保证它们有相同的 Uv-vis 光谱图(曲线 a)。一个通过电场极化获得发色团非中心对称取向(曲线 c),另一个在极化装置中于相同条件下只加热而不极化使交联充分(曲线 b)。那么, b 和 c 这两个膜中的发色团就具有相同的化学环境。交联后,供体一边的羟基(-OH)变成氨基甲酸酯基(-NHCOO-),使供体的推电子能力略有降低,因此 λ_{max} 发生了蓝移,从 a 的 587nm 移至 b 的 581nm。同时,吸光度也有所下降;将此膜再在 150℃继续加热 30min,未观察到吸光度的再次下降。这说明吸