

## \* 专题评述 \*

## 高活性极化聚合物生色团的分子设计\*

王 鹏 朱培旺 吴 伟 叶 成

(中国科学院化学研究所有机固体开放实验室, 北京 100080)

**摘要** 利用分子工程原理并充分考虑分子非线性与透明性、热稳定性之间的优化而设计了一系列高非线性光学活性极化聚合物生色团。一些生色团  $\mu\beta_0$  的 AM1/FF 计算值已达  $10^{-45}$  esu 量级, 部分生色团的合成及实验结果证实了该设计的合理性。生色团的  $T_d$  最高已达  $377^\circ\text{C}$ , 生成的加成型给体嵌入聚酰亚胺极化聚合物的  $T_g$  最高已达  $324^\circ\text{C}$ 。

**关键词** 极化聚合物 生色团分子设计 AM1/FF 二阶非线性光学

随着光通讯、光电子学和光信息处理等实用领域的飞速发展, 高非线性光学活性材料在这些领域中的应用前景得到越来越广泛的重视。进入 80 年代以来, 有机(特别是聚合物)材料由于其高非线性光学系数、超快响应时间、高光损伤阈值、优异的可加工性和可集成性以及价格便宜等优点而成为研究的热点, 并已进入了材料、性能、器件三者联合攻关的新阶段<sup>[1]</sup>。

由于所对应的非线性光学特性和应用方向的多样性, 有机非线性光学及材料的研究所涵盖的范围极为广泛。就目前而言, 对二阶材料特别是极化聚合物及其在器件中应用的研究较为广泛深入, 其动力源于对采用波导形式的电光调制和倍频的实际应用需要及其实现的可能性。从有机非线性光学的特点及器件对材料的要求来看, 聚合物在前者应用中的优势更突出。这一点已由近几年研制的聚合物原型器件所表现出的优于无机晶体的性能及其性能的不断改善得到了证实。因此 90 年代以来许多科学家多次预言极化聚合物电光调制器有望最先实现实用化而在几年内进入市场<sup>[2]</sup>。美国的《化学与工程新闻》杂志封面也以“电光聚合物正在商业化的门槛上”为题并配载长文予以介绍<sup>[3]</sup>。为了达到实用化的目标, 包括高非线性光学活性生色团的设计与合成、极化聚合物的设计与合成以及对一系列参数如生色团的非线性、化学、热稳定性及透明性; 极化聚合物的热、时间稳定性等材料性能以及器件效率还必须进一步综合优化。其中作为生色团设计与合成的努力目标集中于: (1) 具有更大的非线性光学特性 ( $\mu\beta \geq 10^{-44}$  esu), (2) 具有高热稳定性 ( $T_d \geq 350^\circ\text{C}$ ), (3) 在工作波段有良好的透明性, (4) 高反应活性易于形成给体嵌入型极化聚合物, (5) 降低生色团分子间的静电相互作用以获得更有效的极化。从目前研究的进展来看, 其中的任一单项指标均可容易达到, 但如何在同一材料中达到上述所有性能却仍然是一个极富挑战性的课题。

本文综合报道了我们实验室近来在极化聚合物生色团设计上的一些工作。包括利用特殊

1999-03-26 收稿, 1999-05-26 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 59790050, 29704009)和国家“八六三”计划资助项目

的共轭桥结构来达到分子透明性的提高、引入双官能化及芳杂环以提高生色团的热稳定性及反应活性、利用共轭桥的特殊性质采用不同连接方式得到低偶极大  $\beta$  值生色团、综合运用分子工程原理设计出高  $\beta$  值生色团以及全新的包含双重对位电荷转移的 X 型生色团等。这些生色团的非线性特性均采用 AM1/FF 方法进行了理论计算。其中部分生色团的合成和非线性特性的测量工作已经完成,部分合成正在进行中。

## 1 分子非线性与透明性的优化

一般而言,高  $\beta$  值生色团的强分子内电荷转移作用使其在倍频应用的激光工作波段(一般为 800 ~ 940 nm 及其倍频波长)存在较强的吸收,而在光通讯用的光电调制波段(一般为 1.3 ~ 1.5  $\mu\text{m}$ ) 也存在一定的吸收,其所带来非线性共振增强和光传播损耗往往难以满足器件实用的要求。所以在提高生色团  $\beta$  值的同时优化非线性与透光波段的关系是一个至为重要的课题,对于倍频应用而言更是第一位的挑战。文献报道的主要方法有引入杂原子、改变分子中的推拉基团及寻找在工作波段具有“透明窗口”的生色团等<sup>[4]</sup>。我们设计并合成了 3 种含氮杂环的生色团分子<sup>[5]</sup>,如图 1 所示。由于氮杂环的引入导致给体基团的氮原子上孤对电子离域化使分子内电荷转移程度下降,吸收波长明显蓝移,而同时因孤对电子参与  $\pi$  共轭所形成的 A- $\pi$ -D- $\pi'$  体系共轭长度的延长补偿了电荷转移程度减弱造成的  $\beta$  值下降,结果使化合物仍具有较大的分子超极化率。表 1 比较了这 3 个分子与文献研究较多的对硝基苯胺(p-NA)<sup>[6]</sup>和分散红 1(DR1)<sup>[7]</sup>生色团的结果。可以看出生色团 2 显示了很好的非线性与透明性的优化,尽管

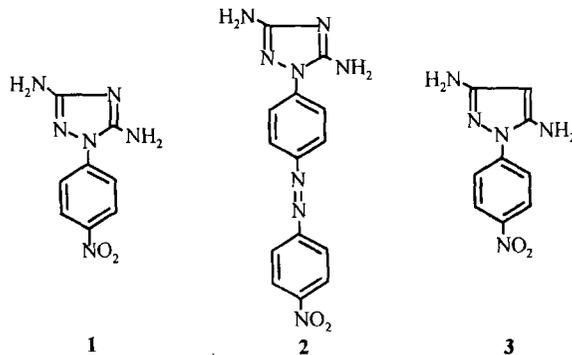


图 1 设计合成的 3 种含氮杂环的生色团分子

表 1 3 种氮杂生色团的性质与 p-NA 和 DR1 的对比<sup>a)</sup>

	$\mu\beta_0$ (AM1/FF)	$\mu\beta_0$ (溶剂化变色法)	$\lambda_{\text{max}}$ (CHCl <sub>3</sub> 中)/nm	熔点/°C	$T_g$ /°C <sup>b)</sup>
1	34.4	43.2	369	> 300	268
2	171	312	407	286 ~ 287	242
3	78.0	36.3	385	> 300	267
p-NA	40.2	55.6 <sup>[6]</sup>	348 <sup>[6]</sup>	165	
DR1	239	455 <sup>[7]</sup>	480 <sup>[7c)</sup>	160 ~ 162	

a)  $\mu\beta_0$  的单位为  $10^{-48}$  esu

b) 加成型给体嵌入聚酰亚胺的  $T_g$

c) 在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中

其  $\mu\beta_0$  值略低于 DR1,但其最大吸收波长比 DR1 蓝移了 70 nm. 同时由于氮杂环的引入大大提高了分子的热稳定性,而双官能团(2个氨基)的设计使生成的加成型聚酰亚胺极化聚合物具有高玻璃化转变温度  $T_g$ .

## 2 分子的非线性与热稳定性的优化

在生色团的设计与合成研究中人们给予很大关注的是目前使用的生色团绝大部分热分解温度( $T_d$ )不高,在维持器件长寿命所必需的高极化温度和器件加工温度下这些生色团有可能因发生分解、升华或者被氧化而失活,因此生色团的耐温性和抗氧化性是必须克服的又一关键. 现在主要采用化学修饰来改进其热和化学稳定性,主要包括用芳氨基替代烷氨基,引入咪唑环、萘苯并咪唑类等热稳定性强的基团,以及将共轭多烯链通过成环而完全埋入到平面刚性稠环体系中的所谓构型锁定多烯途径等<sup>[8]</sup>. 我们采用芳氨基替代烷氨基以及在分子中引入热稳定性较好的咪唑环等方法设计并合成了一系列二胺生色团 4,5,6,7. 实验表明,这些生色团在具有较大非线性光学活性的同时有很好的热稳定性,而且这些分子的吸收波长大多比 DR1 蓝移,分子非线性、热稳定性与透明性之间得到较好的优化(见表 2). 由它们所制备的给体嵌入型聚酰亚胺聚合物均具有极高的  $T_g$ , 最高可达 324℃. 实验表明其极化聚合物膜的取向稳定性已完全可以满足实用化的要求.

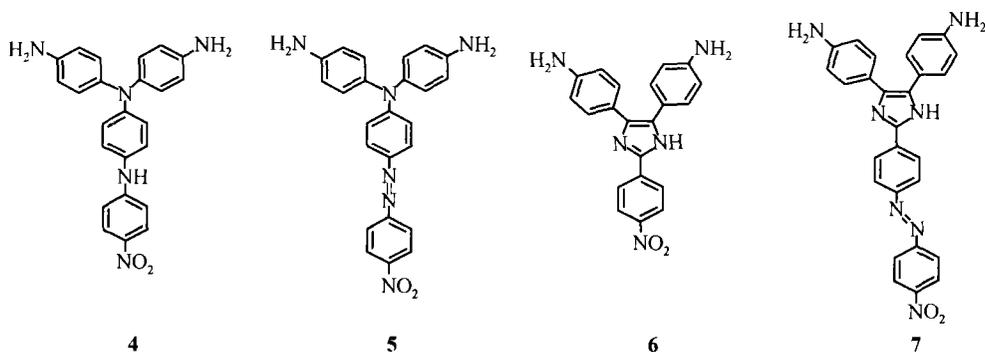


图 2 合成的二胺生色团

表 2 设计的一些二胺类生色团分子的非线性与热性能比较<sup>a)</sup>

生色团	$\mu\beta_0$ ( AM1/FF)	$\lambda_{\max}$ ( CHCl <sub>3</sub> 中)/nm	熔点/℃	$T_g$ /℃
4	226	425	> 300	324
5	743	519	243 ~ 244	290
6	132.1	405	228 ~ 230 (300)	303
7	342.1	461	> 300 (344)	287

a) 括号内为  $T_d$

## 3 低偶极矩大 $\beta$ 体系与降低分子间静电相互作用

高  $\beta$  生色团通常有较大的偶极矩,这一方面虽然有助于生色团在电场中更好的取向而提

高极化效率,但另一方面也增大了生色团分子间的静电相互作用.这不仅限制了生色团在极化膜中的含量和降低了膜的取向有序度,最终导致极化膜有效光电系数的降低,而且这种相互作用所形成的微畴结构还造成光传播损耗的增大<sup>[9]</sup>.文献中主要采用在生色团上引入额外的“阻尼”基团的方法来降低生色团分子间的相互作用<sup>[9]</sup>,但这往往带来分子量的提高而降低生色团的品质因数( $FOM = \mu\beta/\text{分子量}$ ).我们在对萘类生色团的研究中发现,萘分子低的离域能使其成为比苯、芪等更有效的共轭桥键系统,而且其七元环富电子而五元环缺电子,根据近来提出的辅助基团理论,在七元环一侧接上给体而在另一侧接上受体可以加大其电荷分离程度,从而达到较大的非线性光学特性,如生色团 **8**,  $\mu = 10.3$  Debye,  $\beta_0 = 176.5 \times 10^{-30}$  esu; 同时计算表明,采用完全相反的联接方式(生色团 **9**)将会得到较小的基态偶极矩 5.3 Debye 和更大的  $\beta_0$  值  $181.7 \times 10^{-30}$  esu. 这是由萘分子在基态和第 1 激发态有方向相反的偶极矩造成的,由简单的加和模型就可以看出 **9** 有较大的基态与第 1 激发态偶极矩的差,根据双能级模型就可以有较大的  $\beta$  值. 同时,较小的基态偶极矩有助于在极化时降低生色团之间的静电作用,从而取得更有效的极化并降低极化膜的光传播损耗.

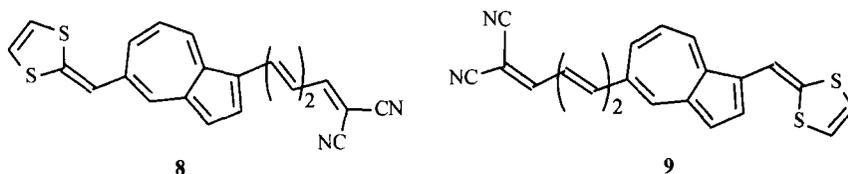
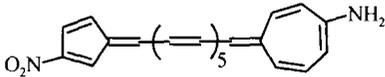
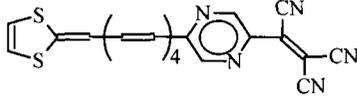
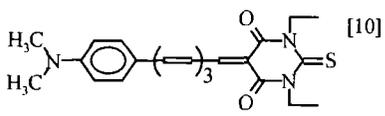
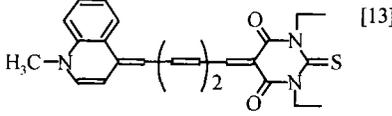


图 3 生色团 **8**, **9** 的结构

#### 4 高 $\beta$ 值生色团的设计

自从有机非线性光学生色团的研究开始以来,追求尽量高的  $\beta$  值的尝试就没有中断过.早期主要集中于提高给体、受体的强度和延长共轭长度等手段,其共轭桥键主要是苯基、芪基和偶氮苯基等芳香结构.进入 90 年代以来 Marder 等人<sup>[10]</sup>指出分子  $\beta$  值的大小取决于其是否具有合适的基态极化程度,并且分子的 BLA/BOA 参数(分子中单、双键键长/键级交替值)可以作为优化其二阶非线性光学响应的相关参数.对于基态为芳香性的生色团,其转变为醌式的电荷转移态时所造成的共振能损失是使  $\mu\beta$  值局限于  $10^{-45}$  esu 数量级的重要原因.在此理论的指导下,一系列具有半醌半芳结构<sup>[10]</sup>以及采用共振能小的芳杂环取代苯环的生色团<sup>[11]</sup>被合成并进行了广泛的研究,证明了这一理论的正确性.近年来 Ratner 等人<sup>[12]</sup>提出了利用富电子和缺电子的芳杂环分别作为“辅助给体”与“辅助受体”与给体、受体基团相连,从而提高分子的有效给、受体强度以提高  $\beta$  值.我们在大量计算的基础上,通过对给体-受体强度、共轭长度的延长、共轭桥键的选择、辅助基团的引入以及基团连接方式等的综合优化,设计了一系列高  $\beta$  值的生色团,其  $\mu\beta_0$  计算值已达到或超过文献报道的最大值(见表 3).如生色团 **11** 中通过将三氰乙烯基与空间位阻小的吡嗪环相连提高了分子的平面性,由吡嗪环与二硫富瓦烯基形成半醌半芳的结构并适当延长分子共轭长度达到最佳结果<sup>[13]</sup>.而对生色团 **10** 及其同系物的研究表明,基态为非芳的而电荷转移态为芳香性的生色团有更大的  $\beta_0$  值,将现有的键长交替理论又推进了一步,其是否具有普适性正在进一步研究中.

表 3 一些高  $\beta$  值的生色团的计算结果与文献报道值的比较

生色团	$\mu/\text{Debye}$	$\beta_0 \times 10^{-30}/\text{esu}$	$\mu\beta_0 \times 10^{-48}/\text{esu}$
<b>8</b>	10.3	176.5	1 818
<b>9</b>	5.3	181.7	963
<b>16</b>	19.0	205.7	3 908
	12.79	321.9	4 117
<b>10</b>			
	7.4	205.7	1 522
<b>11</b>			
	7.3	117.5	857.8
	10.3	206.8	2 130

## 5 新型生色团设计——双(多)重电荷转移分子

尽管对于具有一维电荷转移的给体-共轭桥-受体型非线性光学生色团的设计与研究取得了巨大的成功,但仅将目光局限于一种类型的分子显然是不可取的. 近年来,一些全新构型分子设计思想,如八极分子、双(多)重电荷转移分子、有机离子化合物和金属有机化合物等的提出大大推动了这一领域的丰富与发展,其中最具有吸引力的是前两种类型的生色团<sup>[14]</sup>. 我们设计了一类有双重对位电荷转移的 X 型生色团<sup>1)</sup>,如图 4 所示(II 类). 大量的计算表明,与传统的 I 类单电荷转移生色团及 Miyata 等人<sup>[15]</sup>报道的 III 类生色团(有双重对位与双重邻位电荷转移)相比,II 类生色团都具有最大的  $\mu\beta_0$  值. 这是由其  $\beta$  张量具有几乎相等的对角分量与非对角分量这一特性所造成的. 我们合成了 1,2-二氨基-4,5-二硝基苯(生色团 12)和 1,3-二氨基-4,6-二硝基苯(生色团 13),并用溶剂化变色法测定了它们的  $\beta$  值,证实了上述结果. 而且这两种生色团的熔点都很高,具有较好的热稳定性. 通过适当延长共轭长度及引入咪唑基等尝试(14~16),得到的生色团的  $\mu\beta_0$  值与热稳定性可以大大提高. 其中已合成出的 15 分子的分解温度高达 377℃,最大吸收波长仅为 384 nm,  $\mu\beta_0$  计算值达  $555 \times 10^{-48}$  esu,非常好地实现了非线性、透明性和热稳定性三者的优化. 生色团 16 的  $\mu\beta_0$  计算值也已远远大于文献报道的

1) Wang P, Zhu P W, Wu W, et al. Design of novel chromophores with multiple substitutions. Phys Chem Chem Phys (待发表)

最大值,其合成工作正在进行中.

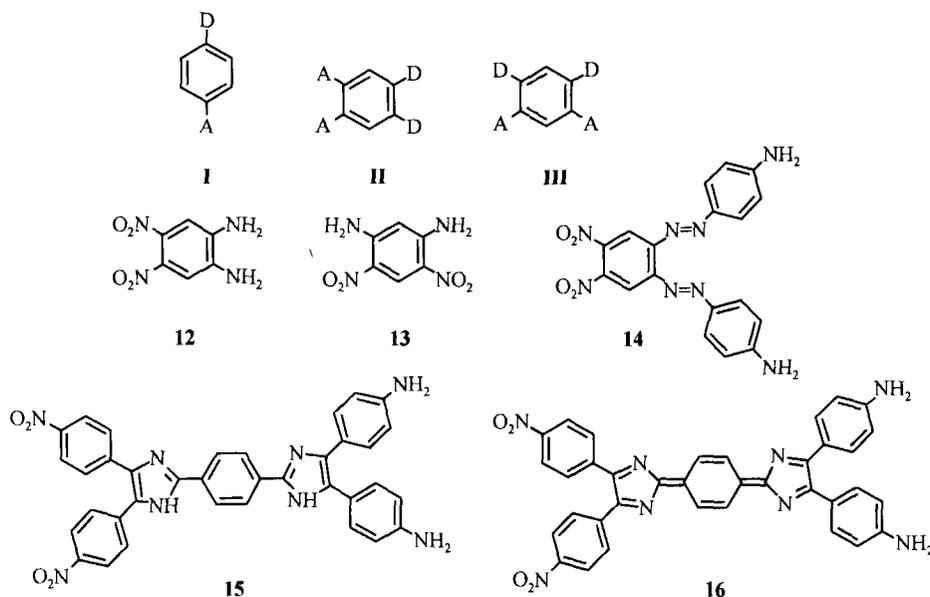


图 4 生色团 I, II, III 和 12~16 的结构

表 4 一些 X 型生色团的非线性光学性质

生色团	$\lambda_{\max}$ (1, 4-二氧六环)/nm	m. p./ $^{\circ}\text{C}$	$\mu\beta_0 \times 10^{-48}/\text{esu}$	
			溶剂化变色法	AM1/FF
12	346.5	217 ~ 220	62.6	49.8
13	386	> 300	22.5	27.4
14				331.2
15	384	> 300 ( $T_d = 377^{\circ}\text{C}$ )		554.8
16				3 908

## 6 结论

本文综合报道了利用改变分子共轭桥结构、引入双官能化及芳杂环以及综合运用分子工程原理设计出的高活性极化聚合物生色团以及全新的包含双重对位电荷转移的 X 型生色团的 AM1/FF 理论计算结果及部分实验结果. 研究表明通过这些设计能够达到生色团分子非线性、透明性与热稳定性之间的优化,得到耐高温(最大  $T_d$  达  $377^{\circ}\text{C}$ )、具有良好透明性(最大吸收波长比 DR1 蓝移)的高非线性光学活性生色团.

## 参 考 文 献

- 1 Prasad N P, Williams D J. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. New York: John Wiley & Sons, 1991. 132 ~ 174

- 2 Dalton L R, Harper A W, Wu B, et al. Polymeric electro-optic modulators: material synthesis and processing. *Adv Mater*, 1995, 7: 519 ~ 540
- 3 Dagani R. Devices based on electrooptic polymers begin to enter marketplace. *C&EN*, 1996, 74(10): 22 ~ 27
- 4 Zyss J, Ledoux I, Nicoud J F. In: Zyss J, ed. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*. Boston: Academic Press, Inc, 1994. 125 ~ 200
- 5 Wang C G, Wang P, Zhu P W, et al. Synthesis of diamino-substituted nitrogen heterocyclic NLO chromophores and their second order nonlinearities. *Progress in Natural Sci*, 1998, 8(4): 498 ~ 501
- 6 Stahelin M, Burland D M, Rice J E. Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline. *Chem Phys Lett*, 1992, 191(3, 4): 245 ~ 250
- 7 Dirk C W, Katz H E, Schilling M L. Use of thiazole rings to enhance molecular second-order nonlinear optical susceptibility. *Chem Mater*, 1990, 2: 700 ~ 705
- 8 叶 成. 非线性光学聚合物实用化的若干问题. 见: 21 世纪 100 个科学难题编写组编. 21 世纪 100 个科学难题. 长春: 吉林人民出版社, 1998. 262
- 9 Harper A W, Dalton L R, Garner S M, et al. Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of chromophore-chromophore electrostatic interactions. *J Opt Soc Am B*, 1998, 15: 329 ~ 337
- 10 Marder S R, Cheng L T, Tiemann B G, et al. Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. *Science*, 1994, 263: 511 ~ 514
- 11 Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. Large molecular hyperpolarizabilities in "push-pull" porphyrins. Molecular planarity and auxiliary donor-acceptor effects. *Chem Mater*, 1998, 10: 753 ~ 762
- 12 Wang P, Zhu P W, Wang C G, et al. Theoretical investigation and molecular design of pyrazine derivatives with large hyperpolarizabilities ( $\beta$ ). *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 1999, 459: 155 ~ 162
- 13 Ikeda H, Sakai T, Kawasaki K. Nonlinear optical properties of cyanine dyes. *Chem Phys Lett*, 1991, 179: 551 ~ 554
- 14 Wong M S, Bosshard C, Pan F, et al. Non-classical donor-acceptor chromophores for second order nonlinear optics. *Adv Mater*, 1996, 8: 677 ~ 680
- 15 Nalwa H S, Watanabe T, Miyata S. 2-D charge transfer molecules for second-order NLO: off diagonal orientation. *Adv Mater*, 1995, 7(8): 754 ~ 758