

含多氰基的有机非线性光学材料合成研究进展*

唐翔,唐先忠,赵波,闫裔超

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室,成都 610054)

摘要 含多氰基的有机非线性光学材料是近年来有机非线性光学材料研究的热点。这类材料的合成研究呈现出共轭链由短到长,分子由简单到复杂,由一维到多维的趋势。随着研究技术的成熟,其在器件应用方面的改性也受到重视,目前,很多有机非线性光学材料都已被制作成器件而得到应用。综述了这类材料的合成研究情况,探讨了具有高电光活性和低光损耗的非线性光学材料的合成技术,展望了今后有机非线性光学材料分子设计合成可能的发展方向。

关键词 有机非线性光学材料 合成 多氰基 共轭链

Research Progress in Synthesis of Organic Nonlinear Optical Materials Containing Cyanoes-group

TANG Xiang, TANG Xianzhong, ZHAO Bo, YAN Yichao

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract The research on organic nonlinear optical (NLO) materials containing cyanoes-group is attracting more and more attention. Studies on the synthesis of these NLO materials show the evolution of conjugated chains longer, molecule structure more complex and multi-dimensional. As the techniques maturing, molecule modifications about device application are concerned and these applications have fabricated to devices in industry fields. In this paper, researches on the synthesis of these materials are reviewed. Technologies of synthesizing high electro-optical activity and low optical loss NLO materials are discussed. The future development of molecule design of NLO materials is also commented.

Key words organic nonlinear optical materials, synthesis, cyanoes-group, conjugated chains

0 前言

自从 20 世纪 80 年代人们发现有机材料的非线性光学现象以来,有机非线性光学材料的研究就开始迅速发展起来。相比于无机材料,有机材料以较高的非线性、分子可设计和易裁剪性等而拥有其独特的优势。目前,很多有机非线性光学材料都已被制作成器件而投入生产应用^[1]。早期的有机非线性光学材料大多使用有机晶体,但其热稳定性很差,而极化聚合物则可以在上百度的高温下工作。极化聚合物制作成器件后表现出宏观的电光系数 γ_{33} 。提高电光系数最根本的方法是提高生色团本身的分子超极化率 β 值,但生色团分子的热性能、光性能以及由分子间作用力导致的可溶性和在聚合时产生的聚集等问题也会对电光系数产生很大影响^[2]。

众所周知,生色团分子的结构基于 D(电子给体)- π -A(电子受体)的电荷转移非中心对称结构。电荷转移越强,偶极矩越大,则 β 值越高。含多氰基电子受体的有机非线性光学材料由于其较强的电荷转移、超高的电光活性、良好的热

和光稳定性而成为近年来的研究热点。本文综述了含多氰基有机非线性光学材料的研究进展及其在器件方面的应用情况。

1 含多氰基吸电子基团有机非线性光学材料的合成

早期的生色团分子合成较为简单,典型的如 DR-19^[3],但这类材料在要求生色团分子具有较高一阶超极化率 β 时难以实用。多氰基基团是指有与共轭碳链相接的 2 个或 2 个以上氰基的基团。在这类基团中,电子可在整个 π 键上移动而具有高度共平面的共轭结构,分子中各个氰基吸电子方向大体一致,使得离氰基最远的甲基氢活性增加,有利于材料合成^[4]。

1.1 含多氰基烯基有机非线性光学材料的合成

非线性生色团分子的合成研究呈现出共轭链由短到长,分子由简单到复杂,由一维到多维的趋势,随着共轭链的增长,分子结构更复杂,材料的非线性光学系数也越高。早期合成的生色分子多为短共轭链的简单分子。Carl 等曾专门

* 国家自然科学基金(60771044)资助

唐翔:男,1984 年生,硕士生,从事有机功能材料的合成研究 Tel:028-83201171 E-mail:taxing76@sohu.com

将含硝基、氰基和二氰乙烯基的7种化合物进行过对比,结果显示,当共轭链较短时,氰基与硝基差别不大,一阶超极化率主要由共轭链长度决定;而当 π 链较长时含二氰乙烯基的分子的一阶超极化率就远高于含硝基的分子^[5]。

Hunzike等^[6]合成了一种以环状多烯为共轭结构的分子(如图1(a)所示),与以往的链状多烯相比,环状多烯不但保持了其共轭性,而且还使生色团的热稳定性大大提高。他们发现,这种有机晶体在800~1400nm波长范围内的损耗非常小($\alpha < 1\text{cm}^{-1}$),用二次谐波法(SHG)得到这种材料的电光系数 γ_{33} 值(632.8nm处)达120pm/V。

Lee等^[7]报道了一种以二氰乙烯基为受体,以羟基为给体的新型生色团分子,并将其与聚氨脂的主链复合,合成出一种Y型的非线性光学材料。在这种生色团分子中,2个羟基使得其可以与聚合链结合形成化学键,而非如以往那样只是掺杂到聚合物中,这就可以使生色团在聚合物中的取向一致性更高,光学稳定性更好。

除了提高材料本身的非线性系数外,制成器件后的光学性能也十分重要,因此人们考虑利用氟原子的透光性,加入含氟原子的基团来降低器件的光学损耗。Wu等^[8]用五氟芳基取代了TCV中的一个氰基(如图1(b)所示),使之在保持较高电光活性的同时也降低了器件的光学损耗。

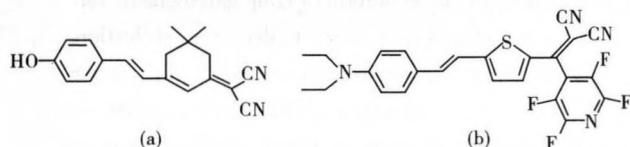


图1 含多氰基烯基吸电子基团的生色团分子

Fig. 1 Chromophores containing cyanoes and alkenyl electron withdrawing group

Galvan-Gonzalez等^[9]合成二氰乙烯基、TCV和四氰丁二烯基受体,并对其进行了对比研究,结果发现在3种受体中,含TCV的生色团具有最好的光学稳定性。

Qianqian Li等^[10]使用杂环吡咯作为共轭桥,合成了一种含二氰乙烯基的非线性光学材料。这类材料也显示出了较好的非线性性能及热性能。

除了在生色团分子内部进行改性外,改变生色团分子的立体结构也会增大其电光活性。Chaozhi Zhang^[11]等以环状多烯为桥的二氰乙烯基生色团分子为基础,合成了一种立体环状结构的生色团分子(如图2所示),将原先结构的 β_0 值提高了3倍以上。

1.2 含三氰基咪喃结构有机非线性光学材料的合成

三氰基咪喃(Tricyanofuran,简称TCF)是一种吸电子性极强的电子受体。含TCF有机非线性光学材料的合成研究也呈现出由简单到复杂的趋势。好在对这类材料的合成研究已很成熟,人们不再单纯追求分子 β_0 值的提高,同时也开始关注在制备器件方面的改性。

Dalton等^[2]最早合成出一种含TCF的非线性生色团分子FTC(如图3所示)。这种分子的 $\mu\beta_0$ 值高达 17600×10^{-48} esu,比以往报道的材料高了数百倍。

FTC分子的高非线性光学系数与TCF的强吸电子性密不可分,而TCF中 R_1 与 R_2 分别在分子两侧,减少了由于电子不均而产生的分子间作用力,也可以使分子的透光性大大增强。研究表明,在给体和共轭链相同的条件下,具有这种结构受体的生色团分子的 β 值比含多氰基烯基材料的大得多^[12]。

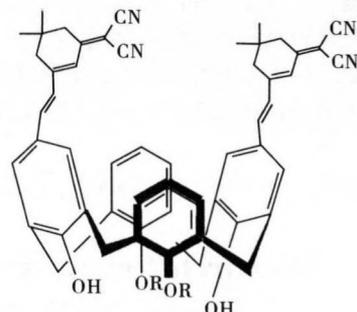


图2 立体环状结构的生色团分子

Fig. 2 Chromophores with stereo ring structure

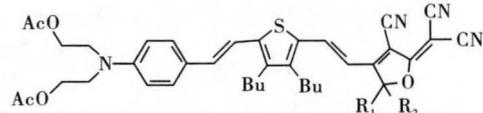


图3 FTC的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of FTC

合成FTC后,Dalton等^[13]又合成了以环多烯为共轭桥的CLD分子。这种结构中环多烯可使生色团的热稳定性大大提高,而给体部分使用了体积较大的叔丁基二甲基硅(TBDMS),增加了分子的溶解性,以防止其聚集。CLD生色团的 $\mu\beta_0$ 值为 14065×10^{-48} esu。

在早期的研究中,TCF分子的 R_1 与 R_2 均为甲基。Twieg等合成了一系列以TCF为受体的生色团分子,TCF的 R_1 和 R_2 被取代为更大的基团,从而使生色团的光学性能得到改善^[14]。Mingqian He等^[4]合成了一系列以 R_1 为甲基、 R_2 各不相同的TCF分子,研究了其性质变化规律。随后,他们从中挑选出合适的分子为受体,合成了以多烯和噻吩为共轭桥的一系列生色团分子。笔者认为,该分子中双键的加长和大基团TBDMS的引入均会使分子的一阶超极化率增大^[15]。

Karin Schmidt等^[16]则将TCF中的氧原子替换为X原子或原子团($X = \text{SiH}_2, \text{CH}_2, \text{C} = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{C} = \text{O}, \text{S}, \text{C} = \text{CHNO}_2, \text{SO}, \text{SO}_2$),并设计了2种类型的D- π -A模型进行理论研究。结果表明,分子的超极化率随X基团吸电子性的增强而增大^[2]。

Dalton等^[2]发现,由于分子偶极矩过大,生色团往往会产生巨大的分子间作用力从而在主体聚合物内聚集并结晶,这对分子本身的非线性光学系数影响不大,但在制成器件时会大大增加光损耗。因此他们对TCF分子进行了改性,将TCF中的 R_1 变为 $-\text{CF}_3$ 取代基,合成了一种新型生色团分子,掺杂到聚噻啉中后(掺杂量为25%(质量分数)),所得器件的 γ_{33} (在1300nm处)达到116pm/V,而且其稳定性极好,

能在 85℃ 保持 500h 以上^[17]。这种由 $-\text{CF}_3$ 修饰的生色团分子的高光热稳定性引起了他们的注意,他们开始研究用这种 CF_3 -TCF 合成的分子,并将之与硅复合,形成一种有机硅复合材料。由这一类材料做成的器件,其电光活性大,光透过性强,光控制性好,甚至可以在纳米级别控制光^[18,19]。之后,他们又以这种改性的受体合成了一系列以双噻吩桥 FTTC (如图 4(a)所示)和以噻吩与异佛尔酮结合(如图 4(b)所示)作为共轭桥的分子结构。他们把后一种生色团以 25% 的质量分数掺杂到 APC 中,所制得的器件的 γ_{33} (在 1310nm 处)达到了 130pm/V^[20]。

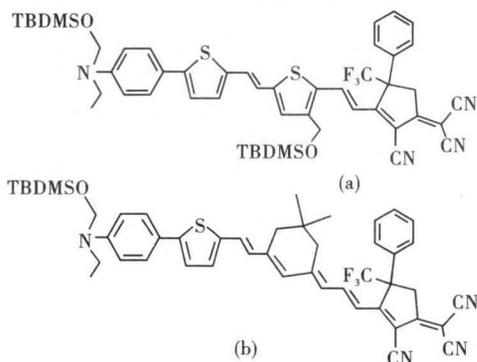


图 4 新型非线性光学材料的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of novel misalignment optical material

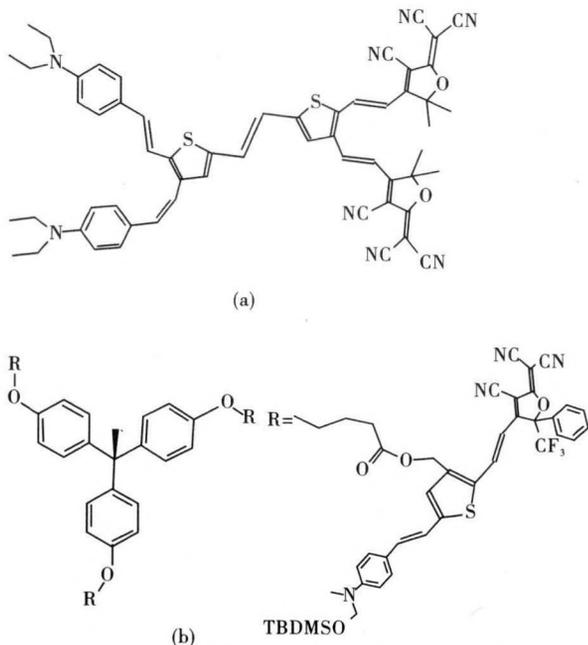


图 5 多维立体结构的生色团分子

Fig. 5 Chromophores with multidimension stereo structure

另一种增大分子非线性光学系数的方法是将一维结构扩展为多维。Philip 等在理论上对 FTTC 和 FTTC 的结构进行了几何变换,证明图 5(a)的分子结构与 FTTC 的给体、受体和共轭桥结构都一样,但 β_{HRS} 与 β_{ZZZ} 值却接近 FTTC 的 3 倍。这说明生色团分子的一阶超极化率可以通过将分子变为面型或三维立体结构来提高^[21]。他们利用这种多维结构

的高非线性以及 CF_3 -TCF 型受体的新特性合成了一种具有星形结构的新型生色团分子(如图 5(b)所示),经分析其极化后所得器件的电光系数最高可达 150pm/V^[22]。

1.3 其它含多氟基有机非线性光学材料的合成

近来,研究者们又合成出一种基于吡咯啉环的受体 TCP (Tricyanopyrroline,如图 6 所示),它具有比 TCF 更强的吸电子能力。但是 TCP 的结构是一个共轭的平面,不像 TCF 那样有 2 个在平面之外的烷基,这就使得它极容易聚集,从而影响器件的光学性能。而且它的产率非常低。因此虽然用 TCP 合成的生色团分子的一阶超极化率很大,但极化聚合后器件的电光系数并不高,研究者们正试图通过改变其结构而使其性能提高^[23]。

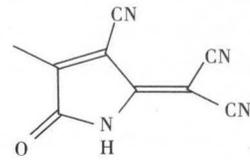


图 6 TCP 分子的结构

Fig. 6 Molecular structure of TCP

M. J. Cho 等^[24]用 TCP 受体合成了一种与上述星形含 TCF 分子相似的生色团,分子经极化后电光系数 γ_{33} (1300 nm)为 29~37pm/V。

2 结语

对含多氟吸电子基有机非线性生色团分子合成的研究至今不过 20 年,但因其超高的电光活性,受到的重视超过了以往的各种生色团分子。这一类生色团从开始单纯追求提高分子一阶超极化率发展到如今已能满足多项热学光学性能。研究重点主要集中于 3 个方向:(1)采用能隙更小的杂环分子取代苯环和多烯共轭桥结构,在分子中引入大基团以防止聚集;(2)采用各种具有光学性能的基团对生色团分子进行修饰;(3)采用二维或三维立体结构合成生色团分子。今后,这类生色团分子的合成可能主要会向 2 个方面发展,一方面是继续加入各种修饰基团使生色团满足不同光学的需求;另一方面则是开展新构型分子合成的研究,为有机非线性光学材料的广泛应用打下基础。

参考文献

- 1 Michael Cada, Montasir Qasymeh, Jaromir Pistora. Electrically and optically controlled crosspolarized wave conversion [J]. Opt Express, 2008, 16(5): 3083
- 2 Robinson B H, Dalton L R, Harper A W. The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials[J]. Chem Phys, 1999, 245: 35
- 3 Takami Ushiwata, et al. Synthesis and optical properties of azo dye attached novel second order NLO polymers with high thermal stability[J]. Proceed SPIE, 2001, 4279: 17
- 4 He Mingqian, Leslie Thomas M, Sinicropi John A. α -hydroxy ketone precursors leading to a novel class of electro-

- optic acceptors[J]. *Chem Mater*,2002,14:2393
- 5 Dirk Carl W, et al. Further efforts in optimizing nonlinear optical molecules[J]. *Proceed SPIE*,1992,1775:64
 - 6 Hunziker Christoph, Kwon Seong-Ji, Harry Figi. Configurationally locked, phenolic polyene organic crystal 2-{3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene}malononitrile: Linear and nonlinear optical properties[J]. *J Opt Soc Am B*,2008,25(10):1678
 - 7 Lee Ju-Yeon, Jung Won-Taek. Synthesis of novel γ -type polyurethanes with high thermal stability of dipole alignment and their electro-optic properties[J]. *J Nonlinear Opt Phys Mater*,2005,14(3):341
 - 8 Wu X, Wu J, Liu Y, et al. Highly efficient, thermally and chemically stable nonlinear optical chromophores based on the perfluoroaryldicyanovinyl electron acceptors[J]. *J Am Chem Soc*,1999,121(2):472
 - 9 Galvan-Gonzalez A, Stegeman G I. Photostability of electro-optic polymers possessing chromophores with efficient amino donors and cyano-containing acceptors[J]. *Opt Soc Am*,2001,18(12):1846
 - 10 Li Qianqian, Lu Changgui, Zhu Jing. Nonlinear optical chromophores with pyrrole moieties as the conjugated bridge: Enhanced NLO effects and interesting optical behavior [J]. *J Phys Chem B*,2008,112:4545
 - 11 Zhang Chaozhi, Bai Zhu, Lu Guoyuan. Synthesis and NLO properties of chromophores with calix[4] arene and ring-locked trienes[J]. *Chin Opt Lett*,2005,3:S306
 - 12 Budy Stephen M, Suresh S, Spraul Bryan K. High-temperature chromophores and perfluorocyclobutyl copolymers for electro-optic applications[J]. *J Phys Chem C*,2008,112:8099
 - 13 Zhang C, et al. Low π electro-optic modulators from CLD-1: Chromophore design and synthesis, material processing, and characterization[J]. *Chem Mater*,2001,13:3043
 - 14 He Meng, Robert J Twieg. Dicyanomethylenedihydrofuran photorefractive materials. Organic photorefractive and photosensitive materials for holographic applications[J]. *Proceed SPIE*,2002,4802:9
 - 15 He M, et al. Synthesis of chromophores with extremely high electro-optic activity. 1. Thiophene-bridge-based chromophores[J]. *Chem Mater*,2002,(10):1021
 - 16 Karin Schmidt, Stephen Barlow, Amalia Leclercq. Efficient acceptor groups for NLO chromophores: Competing inductive and resonance contributions in heterocyclic acceptors derived from 2-dicyanomethylidene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran[J]. *J Mater Chem*,2007,17:2944
 - 17 Luo Jingdong, Liu Sen, Haller Marnie. Recent progress in developing highly efficient nonlinear optical chromophores and side-chain dendronized polymers for electro-optics[J]. *Proceed SPIE*,2003,4991:520
 - 18 Pyayta Anna, Zhou Jun, Chena Antao. Electro-optic polymer microring resonators made by photobleaching[J]. *Proceed SPIE*,2007,6470:64700Y1
 - 19 Dalton Larry R, Sullivan Philip A, Olbricht Benjamin C. Organic electro-optic/silicon photonic materials and devices [J]. *Proceed SPIE*,2007,6638:66380I-1
 - 20 Akelaitis A J P, Olbricht B C, Sullivan P A. Synthesis and electro-optic properties of amino-phenyl-thienyl donor chromophores [J]. *Opt Mater*,2008,30:1504
 - 21 Sullivan Philip A, Bhattacharjee Sanchali, et al. Exploration of a series type multifunctionalized nonlinear optical chromophore concept[J]. *Proceed SPIE*,2004,5351:253
 - 22 Sullivan Philip A, et al. Theory-guided design and synthesis of multichromophore dendrimers: An analysis of the electro-optic effect[J]. *J Am Chem Soc*,2007,129:7523
 - 23 Jen Alex, Luoa Jingdong, Kima Tae-Dong. Exceptional electro-optic properties through molecular design and controlled self-assembly[J]. *Proceed SPIE*,2005,5935:5
 - 24 Cho Min-Ju, Lee Sang-Kyu, Choi Dong Hoon. Star-shaped, nonlinear optical molecular glass bearing 2-(3-cyano-4-{4-[ethyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-phenyl}-5-oxo-1-{4-[3-oxo-3-phenylpropenyl]-phenoxy]-butyl}-1,5-dihydro-pyrrol-2-ylidene)-malononitrile[J]. *Dyes and Pigments*,2007,(6):1

(责任编辑 曾文婷)

(上接第12页)

- 31 Sasuga T, Kudoha H, et al. High energy ion irradiation effects on polymer materials-changes in mechanical properties of PE, PSF and PES[J]. *Polymer*,1999,40(18):5095
- 32 瀨口忠男. 聚合物的基本辐射效应: 辐射向聚合物的能量转移[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*,2007,25(4):197
- 33 Hill D J T, et al. The elevated temperature radiation chemistry of some engineering thermoplastics containing aromatic

groups[J]. *Radiat Phys Chem*,1996,48(5):569

- 34 Stephan M, et al. Electron beam irradiation of molten poly-sulfone[J]. *Polym Degrad Stab*,2005,90(2):379
- 35 Takashika K, Oshima A, Kuramoto M, et al. Temperature effects on radiation induced phenomena in polystyrene having atactic and syndiotactic structures [J]. *Radiat Phys Chem*,1999,55(4):399

(责任编辑 曾文婷)