含呋喃共轭桥有机非线性光学生色团的合成及性能研究

唐翔 唐先忠* 游英才 任立轲 王洋 严立京

(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 通过两次羟醛缩合反应合成了一种含呋喃共轭桥的有机非线性光学生色团分子 2-二氰亚甲基-3-氰基-4-[2-(4-二乙氨基-苯乙烯基-呋喃基-5)-乙烯基]-5,5-二甲基-2,5-二氢呋喃(EFFC), 用 IR 谱、¹H NMR 谱以及元素分析表征确认了其结构。热失重分析表明, 材料的热分解温度 T_d 为 250 °C。用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-31G 基组下对这种生色团分子进行了结构优化, 并在相同基组下对分子的静态二阶极化率进行了计算, 分子的 $\beta_0 = 6.5 \times 10^{-28}$ esu。将分子以 18% 的质量比与聚砜进行主-客体掺杂, 用溶胶凝胶法制备成膜后进行极化, 用二次谐波法对掺杂极化聚合物薄膜的电光系数进行测量, 其 r_{33} 值最高达到 80 pm/V。

关键词 非线性光学; 羟醛缩合; 生色团; 密度泛函理论; 极化; 二次谐波法

Synthesis and Properties of Novel Organic Nonlinear Optical Chromophores Containing Furan Conjugating Bridges

Tang, Xiang Tang, Xianzhong* You, Yingcai Ren, Like Wang, Yang Yan, Lijing

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

Abstract A novel nonlinear optical (NLO) chromophore 2-[(4-diethylamino-styrenyl)-furyl-5]-vinyl-3-cyano-5,5-dimethyl-5H-furan-2-ylidene]malononitrile (EFFC) containing furan conjugating bridge was designed with tricyanofuran as electron acceptors and dialkylamine as donors. The molecular has been synthesized via two steps of aldol condensation reactions. In the first step, 5-methylfurfural (1 equiv.) and drops of acetic acid in THF was added dropwise to a solution of 2-dicyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran (TCF) (1 equiv.) and pyridine. After the addition, the mixture was stirred for 24 h at room temperature. The reaction mixture was filtrated and the insoluble residue was washed several times with ethanol. Secondly, the intermediate (1 equiv.), 4-(diethylamino)benzaldehyde (1 equiv.) and ten drops of piperidine were dissolved in MeCN. The solvent was removed after heated to reflux for 24 h. The product EFFC was purified by a silica gel chromatograph column and characterized by FT-IR, ¹H NMR and elemental analysis. The thermal decomposition temperature (T_d) as high as 250 °C was determined by TGA testing. Furyl conjugating bridges lowered the T_d compared with the non-furyl corresponding structure DCDHF-2-V. Density functional theory (DFT) B3LYP/6-31G method was used to optimize the structures and calculate the static hyperpolarizability (β_0). The β_0 value of EFFC was calculated as large as 6.5×10^{-28} esu. It was larger than the corresponding chromophores with dimethylamine donors. The chromophore was mixed into polysulfone (PSU) with the weight ratio of 18%. The mixture was dissolved in cyclohexanone and the films were spun onto ITO/glass substrates. The chromophores in the polymer matrix were aligned into a noncentrosymmetrical orientation by corona poling technique. The poling was performed in a wire-to-plane geometry under *in-situ* conditions. The discharging wire to plane distance was 1 cm. 12 kV of corona voltage was applied and kept for 15 min at 100 °C. The film was cooled down to the room temperature at applied electric field maintaining a constant current. The second-order nonlinear coefficient r_{33} value reached to 80 pm/V at 1064 nm was measured by second harmonic generation method.

Keywords nonlinear optics; aldol condensation; chromophores; density functional theory; polarization; second harmonic generation

1 引言

有机非线性光学材料作为集成光学器件的重要材料, 因其相对无机材料具有更好的分子可设计性, 分子柔性以及更大的非线性光学性能, 相关研究已成为当今

高新技术研究的一大热点^[1~3]。目前对有机二阶非线性光学材料结构设计的研究主要集中在如何得到电荷转移能力更强的 D(给体)— π (共轭桥)—A(受体)结构这一问题上。在给体和受体方面, 推(拉)电子能力越强, 则

* E-mail: txzhong@uestc.edu.cn; Tel.: 0086-028-83201171

Received March 17, 2012; published May 7, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60771044).

项目受国家自然科学基金(No. 60771044)资助。

相应的电荷转移程度就越大,分子的非线性光学系数也越大.对于掺杂型的非线性生色团分子来说,以二烷基氨基作为给体以及 2,2,3-三甲基-4-氰基-5(二氰基亚甲基)-2,5-二氢呋喃(TCF)作为受体的生色团所表现出的良好性能均已被证实^[4,5].在研究共轭桥结构时,人们发现,当共轭桥的长度不长时,苯乙烯桥表现出了较好的性能,但当共轭桥的长度不断增加,苯环却因离域能较高而导致整个生色团中电荷转移不完全;多烯基桥则会使生色团热稳定性急剧下降.因此,要通过增长共轭桥而提高分子非线性光学性能,如何找到最为合适的桥结构也就成为了目前研究者们最为关注的问题.20世纪90年代,人们陆续找到能够保持较好热稳定性的环状多烯^[6,7]和离域能低于苯环的噻吩^[8~10]作为共轭桥,解决了上述问题.其中,噻吩共轭桥因设计合成较为容易,时至今日,仍有不少研究者通过噻吩桥合成得到具有超高电光活性的生色团分子^[11~13].然而, Bong 等^[14]却提出,既然呋喃的离域能比噻吩的离域能还小,那么理论上来说,以呋喃作为共轭桥的生色团分子其二阶极化率自然应该比噻吩作为共轭桥的分子更大,他们合成了一系列含呋喃的分子与噻吩桥分子进行对比,实验结果证实了他们的猜想.龚伟等^[15]也合成了一系列含有呋喃和噻吩的生色团分子,在其他部分结构均相同的情况下,呋喃桥仍表现出优于噻吩的性能.尽管如此,以二烷基氨基作为给体、TCF 作为受体的呋喃桥二阶非线性光学分子的合成却未见报道,基于此,本文合成了这种新型的生色团分子 EFFC.对含杂环生色团的合成方法进行了改进.用红外光谱、核磁氢谱和元素分析测试方法确证了分子的结构.将这种分子与之前已有报导的 4 种相似结构的分子在热稳定性、微观分子超极化率和宏观电光系数等方面进行对比(5 种分子结构如图 1 所示),研究了这一类分子中不同给体和共轭桥对其非线性光学性能的影响.

图 1 本文研究所涉及的五种生色团分子结构

Figure 1 Structures of the 5 chromophores investigated in this study

2 结果与讨论

2.1 合成问题讨论

EFFC 分子合成路线如图 2 所示.

图 2 目标化合物 EFFC 的合成路线图

Figure 2 Synthetic route of target compound EFFC

5-甲基呋喃甲醛在碱性条件下易发生自身羟醛缩合而聚合,因此应当先将 TCF 溶于吡啶中,让其充分电离出质子,然后再滴入 5-甲基呋喃甲醛,以使 TCF 中失去一个质子的碳负离子更快地进攻 5-甲基呋喃甲醛中的羰基碳,减少 5-甲基呋喃甲醛的自聚合.中间体 1 的合成较为容易进行,产率较高.但当中间体 1 与对二乙氨基苯甲醛反应时,所得产物中比例较大的并非生色团 EFFC 而是给体与受体与 EFFC 相同但不含呋喃结构的 DCDHF-2-V 分子(结构如图 1 所示).这可能是由于中间体 1 中含有强吸电子的氰基以及氰亚甲基,因此体系中含有微量的水在路易斯碱的催化下使得呋喃与 TCF 相连的双键部分受亲核试剂的进攻而发生逆羟醛缩合反应生成原料 TCF,进而生成副产物 DCDHF-2-V.

目前,研究者在合成含杂环(噻吩、呋喃、吡咯)共轭桥的生色团分子时,几乎都是使用 Wittig 反应引入杂环后再通过 Vilsmeier 反应进行甲酰化的方法^[13~15].但这种方法合成路线太长,对反应环境要求很高,操作较为困难.因此,我们提出采用两步羟醛缩合反应直接得到含杂环生色团分子的方法.这种方法大大简化了合成难度,但目前产率并不高,通过在反应过程中不断排除体系中的水分等方法控制逆羟醛缩合反应的发生或可解决这一问题.

2.2 分子二阶极化率的计算

用量子化学方法密度泛函理论(DFT)对分子微观二阶极化率进行研究^[16].使用 GAUSSIAN03 软件,先在 B3LYP/3-21G 基组下对分子结构进行初步优化,然后再在 B3LYP/6-31G 基组下对分子结构进行优化.最后在 DFT-B3LYP/6-31G 基组下计算所合成生色团分子的静态二阶极化率(β).为便于比较,将 DCDHF-2-V 分子在相同水平下进行优化并计算.将计算结果列于表 1 中.

从计算结果可以看到,两种分子的二阶极化率 β 在 10 个方向上的分量中, β_{xxx} 最大并且远远大于其他方向上的分量,可见这两种分子均为一维非线性光学材料,为了便于比较,使用这 10 个 β 值的模 β_{vec} 来表示两种分子超极化率的大小. β_{vec} 通过式(1)计算得到.

表1 两种生色团的二阶极化率(β)计算结果Table 1 The second order polarizability (β) of the chromophores

Chromophore/ a.u.	β_{xxx}	β_{xyy}	β_{yyx}	β_{yyy}	β_{xyz}	β_{yzy}	β_{zxx}	β_{zyx}	β_{zzz}
DCDHF-2-V	-18284.839	1151.35356	756.5660457	115.8826088	33.6003434	-12.9379073	66.142407	-1.0273865	-8.9664438
EFFC	-74469.8651	-3387.85863	-1821.82143	19.7148221	69.0289483	28.2315746	71.14026	11.063036	-7.5102432

$$\beta_{\text{vec}} = \|\beta\| = \left(\sum_i \beta_i^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中: $\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jji})$, $i, j \in (x, y, z)$

将表1中的数据代入到式(1)中, 计算得到

DCDHF-2-V 的 $\beta_{\text{vec}} = 1.8 \times 10^4 \text{ a.u.} = 1.55 \times 10^{-28} \text{ esu}$
 $= 5.7 \times 10^{-49} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$,

EFFC 的 $\beta_{\text{vec}} = 7.5 \times 10^4 \text{ a.u.} = 6.5 \times 10^{-28} \text{ esu}$
 $= 2.4 \times 10^{-48} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$.

由计算结果可以看到, EFFC 分子的超极化率相较于 DCDHF-2-V 提高了四倍多. 由此可见, 在该结构生色团的共轭桥部分引入呋喃杂环可以有效地增加材料的非线性光学性能. 另一方面, 将 EFFC 和 DCDHF-2-V 分子的超极化率与我们之前合成的具有二甲氨基给体的 MFC 和 MFC 分子进行比较发现(具体数据见表2), 含二乙氨基给体的两种分子的二阶非线性光学系数明显更大. 这可能是由于三氨基受体的吸电子能力非常强, 而二甲氨基的给电子能力并不能够满足整个分子中的电荷转移, 因此在给体部分给电子能力的稍微加强也能够使得分子的超极化率有明显的增加, 因此, 在以后的研究中, 可以使用给电子能力更强的基团如二丁氨基、二乙氨基等作为给体, 以获得更大的二阶非线性光学系数.

2.3 分子的热稳定性

热重分析仪(TGA)为美国 TA 公司 Q50 型, 在氮气气氛中, 流速为 50 mL/min, 升温速率 20 °C/min. TGA 曲线如图3所示. 实验测得 EFFC 分子的热分解温度 T_d (以热失重 5%计)为 250 °C.

将含杂环共轭桥的三种分子与不含杂环的 MFC 和 DCDHF-2-V 分子的热稳定性进行对比(具体数据见表2), 发现共轭桥中杂环基团的引入使得材料的热稳定性略有降低, 这可能是由于在这一类分子中靠近 TCF 的杂环比起 MFC 和 DCDHF-2-V 中的苯环来说, 电子分布更不均匀, 在强拉电子受体的作用下更容易开环而发生分解^[17]. 但对于进一步的器件加工和器件使用的温度来说, 这种材料的热稳定性已经完全足够了.

2.4 极化聚合物薄膜的制备及宏观非线性光学性能研究

采用主-客体掺杂的方式制备极化聚合物薄膜. 选用聚砜作为主体, 将 EFFC 作为客体按照 18% 的质量比进行混合, 溶于环己酮中加热至 70 °C 搅拌, 均匀后再

图3 EFFC 的 TGA 曲线

Figure 3 TGA thermogram of EFFC

表2 各生色团的热稳定性和非线性光学性能

Table 2 The thermal stability and nonlinear optical properties of the chromophores investigated in this study

Chromophore	$T_d/^\circ\text{C}$	$\beta_0/(10^{-28} \text{ esu})$	r_{33} at 1064 nm/(pm·V ⁻¹)
MFC	311 ^a	1.4 ^a	—
DCDHF-2-V	270 ^b	1.55	15.2 ^b
MFFC	272 ^a	5.9 ^a	70 ^c
EFFC	250	6.5	80
B1	220 ^d	—	43 (1310 nm) ^d

^a Data from literature [19]; ^b Data from literature [18]; ^c Data from literature [20]; ^d Data from literature [5].

于常温下搅拌 12 h 形成溶胶. 以微孔滤膜(0.22 μm)过滤, 在 ITO 玻璃上旋涂成膜, 真空干燥 15 h. 在氮气保护下将制备好的薄膜样品置于加热台上, 距离针尖 1 cm, 在 100 °C 下进行电晕极化, 极化电压 12 kV, 极化时间 15 min. 极化完成后立即进行非线性光学性能的测量.

使用二次谐波法(SHG)对电光系数 r_{33} 值进行测量^[18]. 使用 Nd:YAG 激光器放射出波长为 1064 nm 的光源, 以 45 度角入射到极化膜上, 用光电倍增管探测输出的具有半波长的倍频光, 输出二次谐波信号后输入计算机. 使用 r_{33} 值为 0.867 pm/V 的石英单晶作为参比. 测得该薄膜的 r_{33} 值最高达 80 pm/V.

极化聚合物的 r_{33} 值大小受到薄膜制备过程中各种因素的影响, 但最终决定其本质的仍是分子本身超极化率的大小. 在制备工艺、测试条件均相同的情况下, DCDHF-2-V 掺杂的极化聚合物 r_{33} 值约为 EFFC 极化膜

的1/5, 而MFFC极化膜的 r_{33} 值略小于EFFC极化膜, 这与我们前面的计算结果在趋势上也是一致的(具体数据见表2)。

目前已有报导的掺杂型生色团分子的 r_{33} 值一般在30 pm/V左右^[11,21], 九州大学的Piao等对含噻吩桥的生色团进行了系统的研究^[5], 其中化合物B1(结构见图1)与EFFC相比, 除了共轭桥中噻喃与噻吩的区别外, 给体部分甚至选择了推电子能力更强的二丁氨基, 但在1310 nm处的 r_{33} 值仅43 pm/V。当加入辅助给体苄基及辅助受体三氟甲基修饰后, 其1310 nm处的 r_{33} 值可达100 pm/V。因此也可考虑将相应的修饰基团加入含噻喃共轭桥的分子中, 以期获得非线性性能更好的生色团分子。

3 结论

合成了一种新型含噻喃共轭桥的有机非线性光学生色团分子, 用IR谱、¹H NMR谱以及元素分析表征确认了其结构。经TGA测试, 这种材料的热分解温度 T_d 达250 °C, 稳定性良好, 用密度泛函理论B3LYP方法在6-31G基组下对分子的静态二阶极化率进行计算, 其 β_{vec} 值为 6.5×10^{-28} esu。用二次谐波法测得, 该材料在制成极化膜后电光系数 r_{33} 值高达80 pm/V。结果表明, 通过在D- π -A结构的共轭桥部分加入杂环分子以及增强给体的给电子能力均可提高分子的二阶非线性光学性能, 使得这种含有噻喃共轭桥的有机非线性光学材料具有极好的应用前景。

4 实验部分

4.1 2-二氰亚甲基-3-氰基-4-[2-(2-甲基-噻喃基-5)-乙炔基]-5,5-二甲基-2,5-二氢噻喃(1)的合成

取2 g (10 mmol) TCF溶于20 mL吡啶中室温搅拌2 h。另取1.1 g (10 mmol) 5-甲基糠醛溶于10 mL四氢噻喃中, 并加入几滴冰乙酸, 在搅拌下将此溶液滴入上述TCF的吡啶溶液中, 室温搅拌24 h, 过滤, 滤饼用乙醇洗涤数次。真空干燥后得到红色晶体2.5 g, 产率83%。¹H NMR (CDCl₃, TMS作内标) δ : 1.74 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 6.29 (d, $J=3$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J=2.7$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J=15.9$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3124, 2229, 1612, 1566, 1489, 1396, 1377, 1336, 1288, 1207, 1170, 1107, 1026 cm⁻¹。

4.2 2-二氰亚甲基-3-氰基-4-[2-(4-二乙氨基-苯乙烯基-噻喃基-5)-乙炔基]-5,5-二甲基-2,5-二氢噻喃(EFFC)的合成

取1.46 g (5 mmol)的1和0.89 g (5 mmol)对二乙氨基苯甲醛溶于20 mL乙腈中, 加入几滴哌啶作为催化剂, 加热回流24 h, 蒸干溶剂, 以二氯甲烷为淋洗剂进行柱层析, 得到产物0.13 g, 产率6.2%。¹H NMR (CDCl₃, TMS作内标) δ : 1.22 (t, $J=6.9$ Hz, 6H), 1.76 (s, 6H), 3.43 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 6.55 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.66~6.77 (m, 5H), 7.04 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 7.33~7.45 (m, 3H); IR (KBr) ν : 1153, 1184, 1250, 1271, 1354, 1389, 1464, 1526, 1551, 1574, 2226, 2974 cm⁻¹; 元素分析实测值(理论值)分别为: $w(\text{C})=74.69\%$ (74.65%), $w(\text{H})=5.80\%$ (5.82%), $w(\text{N})=12.51\%$ (12.44%)。

References

- [1] Zhang, X.-L.; Li, M.; Shi, Z.-S. *Dyes Pigm.* **2012**, 92, 982.
- [2] Jang, S.-H.; Luo, J.-D.; Neil, M. T. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2982.
- [3] Xiao, L.-F.; Chen, C.; Wu, J.-Y.; Tian, Y.-P.; Jin, B.-K. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2543. (肖陆飞, 陈晨, 吴杰颖, 田玉鹏, 金葆康, 化学学报, **2010**, 69, 2543.)
- [4] Ji, Y.; Qian, Y.; Zhou, Z.-Q.; Cui, Y.-P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2499. (吉彦, 钱鹰, 周志强, 崔一平, 化学学报, **2011**, 69, 2499.)
- [5] Piao, X.-Q.; Zhang, X.-M.; Shinichiro, I. *Org. Electron.* **2011**, 12, 1093.
- [6] Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2210.
- [7] Zhang, C.; Dalton, L. R.; Oh, M.-C.; Zhang, H.; Steier, W. H. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3043.
- [8] Cheolsoo, J.; Mitsutoshi, J.; Masa-aki, K. *Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 471.
- [9] Dalton, L. R.; Robinson, B. H. *Proceedings of SPIE* **2000**, 4114, 67.
- [10] Robinson, B. H.; Dalton, L. R.; Harper, A. W. *Chem. Phys.* **1999**, 245, 35.
- [11] Guo, K.-P.; Hao, J.-M.; Zhang, T. *Dyes Pigm.* **2008**, 77, 657.
- [12] Myung, H. K.; Mai, H. H.; Dong, H. C.; Min, J. C. *Macromol. Res.* **2011**, 19, 403.
- [13] Liu, J.-L.; Hou, W.-J.; Feng, S.-W. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 439.
- [14] Bong, R. C.; Ki, N. S.; Seung, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3167.
- [15] Gong, W.; Li, Q.-Q.; Li, S.-Y. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1151.
- [16] Liu, H.-B.; Qiu, Y.-Q.; Sun, S.-L.; Liu, C.-G.; Sun, X.-N. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 2509. (刘海波, 仇永清, 孙世玲, 刘春光, 孙晓娜, 化学学报, **2010**, 68, 2509.)
- [17] He, M.-Q.; Thomas, M. L.; John, A. S. *S. Chem. Mater.* **2002**, 14, 4669.
- [18] Han, L.-K.; Jiang, Y.-D.; Li, W. *Mater. Lett.* **2008**, 62, 1495.
- [19] Tang, X.; Tang, X.-Z.; Zhao, B.; Wang, Y. *J. Funct. Mater.* **2010**, 41, 1340. (唐翔, 唐先忠, 赵波, 王洋, 功能材料, **2010**, 41, 1340.)
- [20] Tang, X.; Tang, X.-Z.; Wang, Y. *J. Optoelectronics Laser* **2010**, 21, 1196. (唐翔, 唐先忠, 王洋, 光电子·激光, **2010**, 21, 1196.)
- [21] Li, M.; Zhang, X.-L.; Shi, Z. S.; Wan, Y.; Zhao, L. S.; Jin, R. L.; Yu, Y. H.; Yi, M. B.; Cui, Z. C. *Opt. Mater.* **2012**, 34, 705.

(Zhao, X.)