

新型含有磺基吲哚发色团侧基的聚硅氧烷的合成与非线性光学性能研究

李 振^a 黄 成^a 花建丽^a 黄 兵^a
秦金贵^{*, a} 杨 洲^b 叶 成^{b*}

(^a 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(^b 中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘要 采用后功能化的方法合成了两种含有磺基吲哚二阶非线性光学发色团侧基的聚硅氧烷分子,通过核磁、红外、紫外-可见、示差扫描量热分析等手段对所得的聚合物进行了表征.此合成方法简便易行,易于产物的分离提纯,为二阶非线性光学材料的合成提供了一种新方法.通过二次谐波产生(SHG)方法测得该聚合物的二阶非线性光学系数 d_{33} 值分别为 21 和 17 pm/V.

关键词 后功能化,合成,吲哚,磺基,二阶非线性

Novel Polysiloxanes Containing Sulfonyl Chromophores as Side Chains

LI, Zhen^a HUANG, Cheng^a HUA, Jian-Li^a HUANG, Bing^a
QIN, Jin Gui^{*, a} YANG, Zhou^b YE, Cheng^b

(^a Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(^b Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A new synthetic strategy was developed to prepare polysiloxanes with indole-based chromophore side chains, in which sulfonyl groups act as the acceptor groups. Molecular structural characterization for the polymers was presented by ¹H NMR, IR and UV-vis spectra and differential scanning calorimetry (DSC). This synthetic method is simple, and the purification is easy. The poled film of **2** and **3** reveals a resonant d_{33} value of 21 and 17 pm/V respectively by second harmonic generation (SHG) measurements.

Keywords post functionalization, synthesis, indole, sulfonyl group, second-order optical nonlinearity

非线性光学(NLO)材料是激光技术的重要物质基础之一,是高新技术研究的一个重要组成部分.近四十年来,非线性光学已经逐步发展成一门独立的光学分支,非线性光学材料则在激光的倍频、混频、参量放大与振荡、集成光学、光学通讯等各个方面有着重要作用,它们可以用来控制光束的相位、偏振态或频率,还可用来存储和恢复信息或使光束偏转,使之在光纤信道之间传输光信息.常见的非线性光学材料主要有无机晶体材料、半导体材料、有机晶体材料、金属有机晶体材料、有机高分子材料等.其中,二阶非线性光学高分子材料由于其良好的溶解加工性能、结构可调性和高的非线性光学性能等优点,吸引了众多科学家的研究兴趣和热情.而结构明确、性能稳定的键合型高分子材料更是备受瞩目.

虽然这方面的研究已有不短的历史,但二阶非线性光学材料的实际应用要求材料必须具有很好的稳定性(包括化学稳定性和光学稳定性)、高的非线性光学性能以及良好的光学透明性,因此设计、合成键合型的满足实际需要的二阶非线性光学高分子材料仍然具有较大的挑战性^[1-3].

最近, Park 等^[4]采用吲哚基团代替结构类似的咪唑基团^[5,6]作为发色团的电荷给体,制备了连有吲哚发色团的高分子,其二阶非线性光学系数 d_{33} 值可以达到 49 pm/V,在一定程度上可以克服咪唑基团由于体积庞大造成极化时发色团不容易在电场取向,导致非线性电光系数较小的弊端.可是 Park 等所采取的合成路线比较长,小分子的分离不太容易,因此,我们希望探索一条新的简便易行的合成路线,来合

* E-mail: jgqin@whu.edu.cn

Received July 7, 2003; revised September 19, 2003; accepted October 28, 2003.

国家重大基础研究发展(973)计划、教育部重点科技项目、湖北省自然科学基金(No. 2003ABAO74)和湖北省教育厅重点(No. 2003X107)资助项目.

成连有吡啶发色团侧基的高分子.而在另一方面,为了改善材料的光学透明性,我们采用砷基作为发色团功能基中的受体基团.与硝基相比,砷基的拉电子能力比硝基稍弱[取代基极性参数 $\rho(\text{SO}_2\text{R}) = +0.72$, $\rho(\text{NO}_2) = +0.79$],但以砷基为受体的生色团的透明性更好^[7],可望在兼有相当二阶非线性光学性能的同时获取更好的透明性.另外,砷基作为电子受体一个最大的优势在于砷基上烷基基团是可以调节的,可连接不同长度的烷基碳链来改善其溶解性,甚至赋予材料液晶性能,也可以在需要时方便地接上带有活性官能团(如双键或羟基)的取代基.最近,我们探索了一种新型的高分子后功能化方法,可以方便地合成含有以砷基为受体的发色团功能基的高分子,并成功应用于首例连有以砷基为受体的吡啶二阶非线性光学发色团侧基的聚硅氧烷的合成.此方法简便易行,反应条件温和,产物易于分离提纯,重现性很好,值得推荐使用.本文将详细报道这种连有砷基吡啶发色团侧基的聚硅氧烷的合成及其二阶非线性光学性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

化合物的核磁在 Varian Mercury 300 核磁共振波谱仪上进行;聚硅氧烷分子的红外光谱由 NICOLET-170SX 和 Perkin Elmer instruments Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪得到;高分子的紫外-可见测试在 Shimadzu-1206 型紫外-可见光谱仪上完成.高分子电光膜的膜厚由 Tencor 500 表面膜厚测试仪测定;示差扫描量热分析是在 Rigaku Thermoflex DSC8131 和 Perkin Elmer 7 series Thermal Analyzer 仪器上操作,其条件是静态空气气氛下,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

N-甲基吡咯烷酮(NMP)和甲苯均由通常方法干燥后使用.二氯二聚环戊二烯合铂催化剂参考文献[8]制得.乙砷基苯胺参考文献[9]制得.

1.2 连有吡啶发色团侧基的聚硅氧烷的合成

1.2.1 对乙砷基苯胺重氮氟硼酸盐的合成

将对乙砷基苯胺(2.79 g, 0.015 mol)溶解在 9.90 g 40% 的氟硼酸中(约 0.045 mol),冰浴冷至 $0\sim 5^\circ\text{C}$,搅拌下缓慢滴加溶于 4 mL 水的亚硝酸钠(1.04 g, 0.015 mol)溶液,控制反应温度在 5°C 以下.反应 0.5 h 后迅速抽滤,滤饼用冷无水乙醇和无水乙醚反复洗涤数次,抽干后得浅黄色粉末 4.05 g,产率 95%,置于冰箱冷藏备用.

1.2.2 *N*-烯丙基吡啶的合成

此化合物的合成方法与文献报道的方法不同^[10],具体操作如下所述.在一放有搅拌磁子的 100 mL 圆底烧瓶中加入氢氧化钾(12 g, 21.4 mmol)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(50 mL),室温搅拌 20 min 后,加入吡啶(5.0 g, 42.6 mmol).继续搅拌 1 h 后,在搅拌条件下由恒压漏斗慢慢滴入 3-氯丙烯(6 mL, 75 mmol)在 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中的溶液,滴完后,将反应混和物在 50°C 下反应 24 h,然后倒入 1 L 水中,出现白色浑浊,用三氯甲烷萃取,合并三氯甲烷层,用无水硫酸

钠干燥数日,过滤,减压抽去滤液中的三氯甲烷,然后减压蒸馏,得到浅黄色粘稠液体 5.8 g ($116\sim 118^\circ\text{C}/40\text{ Pa}$),产率为 86%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.65 (d, 1H, ArH), 7.08~7.36 (m, 4H, ArH), 6.54 (d, 1H, ArH), 5.91~6.04 (m, 1H, $\text{CCH}=\text{C}$), 5.05~5.22 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4.70 (t, 2H, CH_2).

1.2.3 聚甲基(1-吡啶)丙基硅氧烷(1)的合成

在装有搅拌磁子的 Schlenk 管中,加入含砷硅油(0.192 g, 3.2 mmol)、*N*-烯丙基吡啶(1.25 g, 7.9 mmol)、少许二氯二聚环戊二烯合铂催化剂、无水甲苯(5 mL),在氩气保护条件下于 60°C 搅拌反应 48 h,冷却至室温,减压蒸去大量溶剂.再加入适量甲醇,放入冰箱冷冻 2 h 后,倒出上层清液,将沉淀溶于少量三氯甲烷,再用甲醇重沉淀,如此数次,得浅绿色粘稠固体(0.61 g, 88%), 40°C 真空干燥.

1.2.4 聚硅氧烷高分子 2 和 3 的合成

称取 160 mg 聚硅氧烷高分子 1,放入 30 mL 试管中,加入 1.2 mL NMP,室温搅拌至高分子完全溶解,冰浴,待溶液温度降至 0°C 后,加入 63 mg 新制的对乙砷基苯基重氮氟硼酸盐,冰浴条件下反应 8 h.然后加入适量无水 K_2CO_3 ,保持冰浴条件,继续搅拌 1 h,过滤,用四氢呋喃清洗反应试管,收集滤液,减压抽去四氢呋喃,加入适量甲醇,可以得到红色的沉淀,过滤,收集红色固体,用甲醇洗涤数次,然后溶于四氢呋喃,用甲醇重沉淀,反复数次,真空干燥,即得橙色产品 110 mg.

聚硅氧烷 3 的合成步骤与聚硅氧烷 2 的方法类似,只是聚硅氧烷 1 和对乙砷基苯基重氮氟硼酸盐的量分别为 250 mg 和 66 mL,最后得到橙色产品 180 mg.

1.3 电光膜的制备及二阶非线性光学系数测量

样品的制膜采用旋涂法在匀胶机上完成.

取少许聚硅氧烷样品按 4% (重量比) 的浓度溶于适当的四氢呋喃中,室温条件下搅拌过夜.经医用注射器过滤器(syringe filter)过滤后,用旋涂法(spin-coating)将聚合物溶液涂布于镀有 ITO 导电层的玻璃片上,控制旋转速度约 $1800\sim 2000\text{ r/min}$,时间为 40 s,然后在 35°C 下真空干燥 48 h,得到透明且均匀的薄膜.测得聚硅氧烷 2 和 3 的膜厚分别为 0.60 和 $0.51\text{ }\mu\text{m}$.

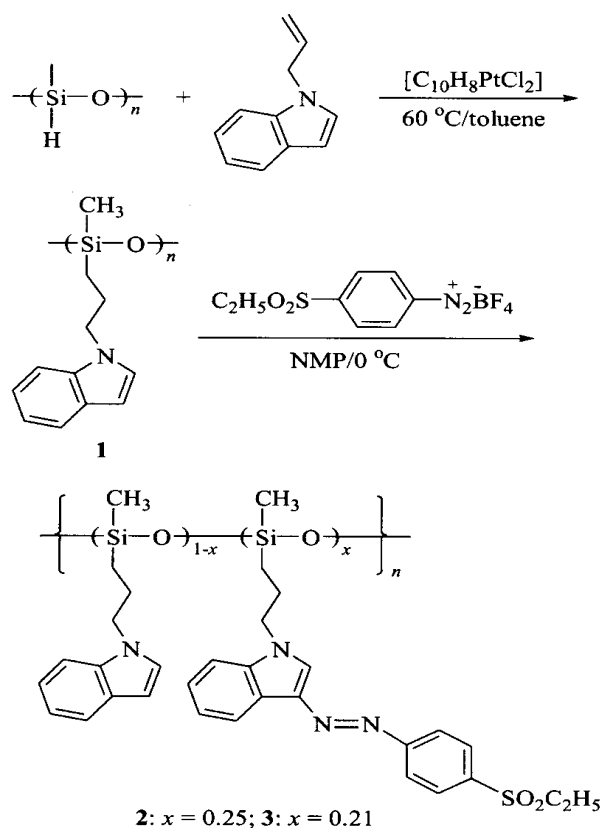
高分子的二阶非线性光学系数(d_{33})通过二次谐波产生(SHG)来测算.该测试系统为中国科学院分子科学中心有机固体开放实验室叶成研究员的研究小组所研制,测试工作也由该组实施,具体仪器装置和测试方法可见文献[11].

2 结果与讨论

2.1 聚硅氧烷分子 2 和 3 的合成

聚硅氧烷分子 2 和 3 是通过后功能化的方法合成的,此功能化合成方法的路线较短,反应条件温和,产物纯化容易(Scheme 1).通过此方法可以合成更多的以砷基为受体的二阶非线性光学高分子,进一步的研究仍在进行之中.在合

成中,对乙磺基苯胺重氮氟硼酸盐被成功地制备出来,并首次应用到了二阶非线性光学材料的制备.并且,还可以在后偶联反应过程中通过控制对乙磺基苯胺重氮氟硼酸盐的加入量来控制高分子体系中吲哚基团二阶非线性光学发色团的浓度.在高分子的后功能化反应过程中,为了减少副反应的发生,重氮化偶联反应必须在低温下进行.由于在这种亲电取代反应中都伴随着生成一个质子,而且所生成的质子有可能与胺形成质子化铵,因此有必要加入无水碳酸钾除去体系中游离的与胺结合的质子,这一点在我们以前的报道中也有说明^[12,13].



Scheme 1

2.2 高分子的表征

在聚硅氧烷 1~3 的红外光谱图中,各特征峰分别对应各特征基团,2930 和 2875 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吲哚基团上芳香环的 C—H 振动,1000~1100 cm^{-1} 的强吸收是典型的 Si—O—Si 伸展振动吸收,1260, 801 cm^{-1} 出现 Si—CH₃ 弯曲振动吸收.与聚硅氧烷 1 的谱图相比,在聚硅氧烷 2 和 3 的谱图可以看出,一个新的以 1128 cm^{-1} 为中心的强吸收峰出现了,这个强吸收峰明显是磺基的伸缩振动吸收谱带,这证明通过后功能化反应,不对称的磺基苯基基团成功地以侧链的形式通过后功能化反应连到了高分子上.并且在三个高分子的谱图上都没有位于 2155 cm^{-1} 处的吸收峰,表明在这两个高分子中没有残存的硅氢键.

图 1 是聚硅氧烷 1 的核磁谱图,图 2 是聚硅氧烷 2 的核

磁谱图(聚硅氧烷 3 的核磁谱图与聚硅氧烷 2 的谱图类似),图上同时标记了各个氢原子的特征峰的归属,其特征峰的积分高度之间的比例与高分子中各氢原子的数目之比相一致.在聚硅氧烷 1 发生后偶联反应后,吲哚环上的氢原子的化学位移基本不变,引入的对磺基苯基上的氢原子的信号峰出现在 7.9 和 8.5 附近,磺基上所连的乙基基团的信号峰出现在 1.2 和 3.0 附近,通过比较吲哚基团在 6.20~6.40 处氢原子特征峰与偶氮吲哚基团中对磺基苯基基团上磺基邻位的两个氢原子在 8.40~8.56 处的特征峰的积分,可以计算出聚硅氧烷 2 上所连的两种吲哚基团之间的比例约为 3:1,表明聚硅氧烷 1 中 25% 的吲哚环被重氮盐进攻发生了后偶联反应,生成了具有推拉电子结构的吲哚多功能二阶非线性光学发色团,可以确定高分子的结构简式如图 2 所示,聚硅氧烷 3 的结构简式通过同样的方法确定.在图 1 和图 2 中没有出现位于 4.6 处的 Si—H 特征峰,又一次证明在聚硅氧烷 1 和 2 中没有残存的硅氢键.

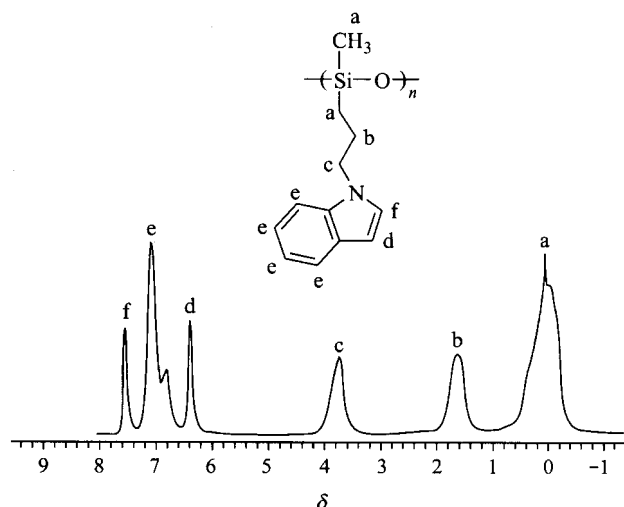


图 1 聚硅氧烷 1 的核磁谱图

Figure 1 ^1H NMR spectrum of polysiloxane 1

图 3 是聚硅氧烷 1~3 在四氢呋喃溶液中的紫外-可见吸收光谱图.聚硅氧烷 1~3 在紫外区域有位于 289 nm 处的吲哚基团特征吸收峰.同时,由于经过后偶联反应后,具有推拉电子结构的吲哚多功能性二阶非线性光学发色团基团的生成,在聚硅氧烷 2 和 3 的吸收谱图中出现了一个新的位于 393 nm 处的可见区域吸收峰.与以前合成的连有硝基受体发色团功能基的高分子相比,此最大吸收波长紫移了近 30 nm;与连有分散红-1 发色团侧基的高分子相比,此最大吸收波长紫移了 100 nm,表现出很好的光学透明性.并且,由于聚硅氧烷 2 中发色团的浓度比聚硅氧烷 3 中发色团浓度大,因此可以看出,在谱图中,聚硅氧烷 2 中位于 393 nm 处的吸收峰的吸光度大一些.聚硅氧烷 2 和 3 均可溶于各种普通有机溶剂,如氯仿,四氢呋喃,1,2-二氯乙烷,DMF, DMSO 等,表现出很好的溶解性.

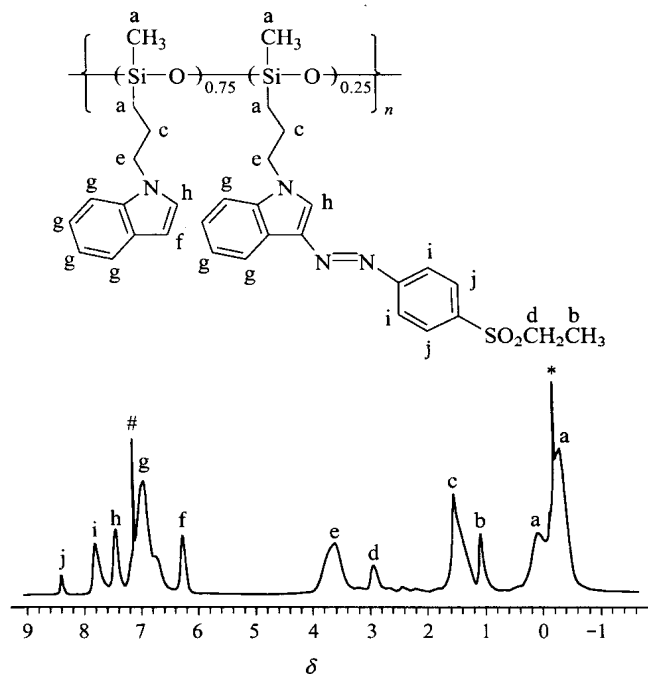


图2 聚硅氧烷2的核磁谱图(*TMS, # solvent)

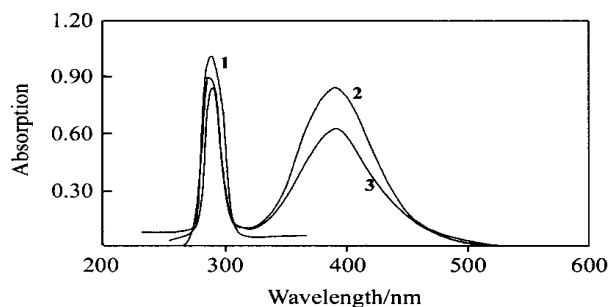
Figure 2 ^1H NMR spectrum of polysiloxane 2 (*TMS, # solvent)

图3 聚硅氧烷1~3的紫外-可见光谱图

Figure 3 UV-vis spectra of polysiloxanes 1~3

利用示差扫描量热分析的方法对聚硅氧烷2和3进行测试,没有测得明显的玻璃化转变温度。

2.3 聚硅氧烷高分子2和3的二阶非线性光学效应

高分子的二阶非线性光学系数(d_{33})通过二次谐波产生(SHG)来测算。

由于没有测得高分子的准确玻璃化转变温度,因此在测试过程中,测试温度是从室温开始,同步加温极化并测试,最佳极化温度为40℃附近,测得聚硅氧烷2和3薄膜的二阶非线性光学系数 d_{33} 分别为21和17 pm/V,表明连有砷基吡啶发色团侧基的高分子具有强的二阶非线性光学性能。并且聚硅氧烷2体现出比聚硅氧烷3更高的二阶非线性光学性能是与其较高的发色团浓度相对应的。同时,由于吡啶基团还具有电荷传输的功能^[4],因此砷基吡啶发色团是一种兼具二阶非线性光学性能和电荷传输功能的双功能性基团。在聚硅氧烷2和3中,砷基吡啶发色团可以赋予材料二阶非线性光学性能,这一点已经通过检测予以证实,同时所有的吡

啶基团(包括发生了后偶联反应形成的砷基吡啶发色团和没有反应的吡啶基团)都具有电荷传输性能,因此满足了在材料中产生光折变效应的两个基本条件^[1,2],极有可能赋予聚硅氧烷2和3光折变性能。

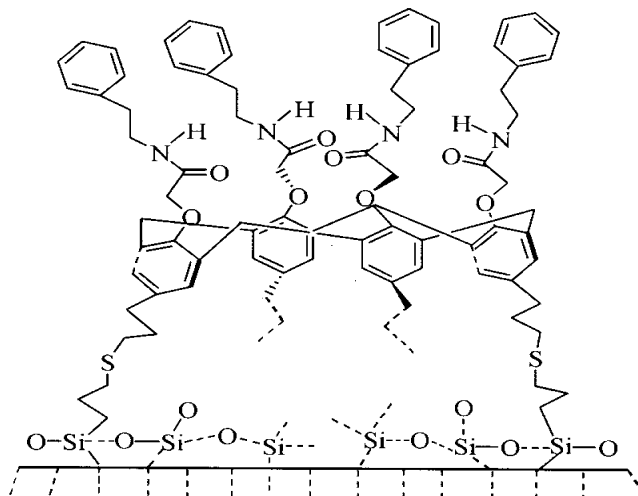
3 结论

通过后功能化(后偶联)的方法首次合成连有砷基吡啶发色团的聚硅氧烷高分子。先由直接法将吡啶基团连到高分子主链上,然后以所得的连有吡啶侧基的高分子为反应物,通过后偶联的方法成功地在高分子侧基上形成了二阶非线性光学发色团的推拉电子结构,得到了具有二阶非线性光学效应的高分子材料。这条合成路线的成功,简化了非线性光学材料的合成,为二阶非线性光学材料的合成提供了一个新思路。所合成的聚硅氧烷高分子具有很好的光学透明性和较好的二阶非线性光学性能。

References

- Moerner, W. E.; Jepsen, A. G.; Thompson, C. L. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 585.
- Moerner, W. E.; Silence, S. M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 127.
- Ye, C. In *Organic Solids*, Eds.: Zhu, D. B.; Wang, F. S., Shanghai Science & Technology Press, Shanghai, **1999**, p. 181. (叶成, 有机固体, 主编: 朱道本, 王佛松, 上海科学出版社, 上海, **1999**, p. 181.)
- Moon, H.; Hwang, J.; Kim, N.; Park, S. Y. *Macromolecules* **2000**, 33, 5116.
- (a) Zhang, Y.; Wada, T.; Wang, L.; Aoyama, T.; Sasabe, H. *Chem. Commun.* **1996**, 2325.
(b) Zhang, Y.; Wada, T.; Wang, L.; Sasaba, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1877.
- Ho, M. S.; Barrett, C.; Paterson, J.; Esteghamatian, M.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1996**, 29, 4613.
- Abraham, U.; Graig, S. W.; Werner, K.; Douglas, R. R.; David, J. W.; Laura, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7083.
- Doyle, J. R.; Jonassen, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 396.
- Courtin, A. *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1046.
- Harry, H. G.; Harlan, B. F. *US 2460745*, **1949** [*Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4302e].
- Zhu, P. W.; Wang, P.; Zhao, K. S.; Ye, C. *High Technol. Commun.* **1999**, 9, 35 (in Chinese). (朱培旺, 王鹏, 赵开盛, 叶成, 高技术通讯, **1999**, 9, 35.)
- Li, Z.; Qin, J.; Tang, H.; Liu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 2989.
- Li, Z.; Qin, J.; Li, S.; Ye, C.; Luo, J.; Cao, Y. *Macromolecules* **2002**, 35, 9232.

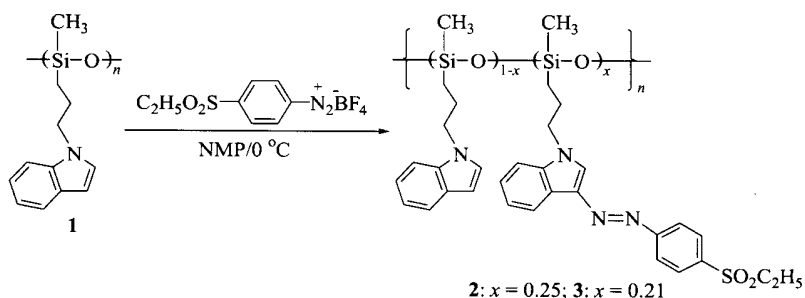
Preparation and Characterization of A New p-Allylcalix[4]arene-Bonded Silica Gel Stationary Phase for High Performance Liquid Chromatography



LI, Wei-Zhi; WANG, Xia; DOU, Jian-Min; MA, Chun-Lin; CHEN, Li-Ren; LI, Yong-Min
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 405

5,11,17,23-Tetraallyl-25,26,27,28-tetra-((phenylethaniminocarbonyl) methoxy) calix[4]arene-bonded stationary phase shows an excellent separation of positional isomers with mobile phase of methanol-water and represents a predominantly reversed-phase character.

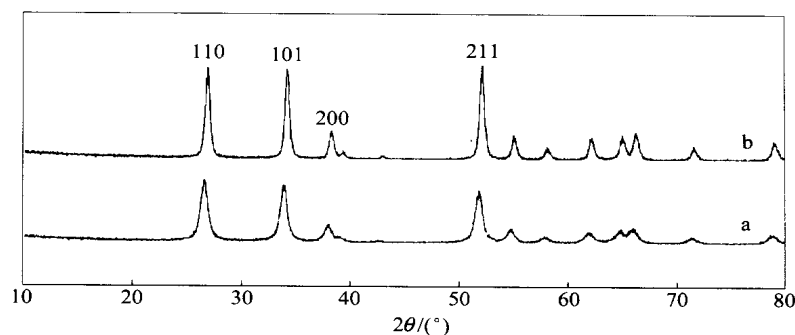
Novel Polysiloxanes Containing Sulfonyl Chromophores as Side Chains



LI, Zhen; HUANG, Cheng; HUA, Jian-Li; HUANG, Bing; QIN, Jia-Gui; YANG, Zhou; YE, Cheng
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 410

A new synthetic strategy was developed to prepare polysiloxanes with indole-based chromophore side chains, in which sulfonyl groups act as the acceptor groups. This synthetic method is very simple, and the purification is very easy. The resultant polysiloxanes exhibit relatively high second order nonlinear optical values.

Electrochemical Synthesis of Tin Complexes and Preparation of Nano-sized SnO₂



ZHOU, Xing-Fu; ZHAO, Jun-Feng; CHU, Dao-Bao
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 414

Tin complexes of $\text{Sn}(\text{OEt})_4$, $\text{Sn}(\text{OBu})_4$, $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$, $\text{Sn}(\text{OBu})_2(\text{acac})_2$ and $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2(\text{acac})_2$ were directly electrochemically synthesized by using tin metal as sacrificial anode in non-aqueous media. Nano-sized SnO_2 was prepared by direct hydrolysis of the electrolyte solution containing $\text{Sn}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ precursor.