



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91108503.3

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08K 5/3435

[43] 公开日 1992年3月11日

[22] 申请日 91.8.28

[30] 优先权

[32] 90.8.28 [33] US [31] 577,044

[32] 91.5.8 [33] US [31] 697,124

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·贝克包尔 D·S·唐纳德  
W·谭 小F·C·楚姆斯泰格

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 王景朝 齐曾度

C07D211/94 C08L 33/12 G02F 1/37

说明书页数: 39 附图页数:

[54] 发明名称 非线性光学材料

[57] 摘要

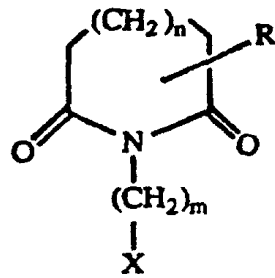
本发明公开了新的有机玻璃组合物, 这些组合物进行极化, 以获得非线性光学特性。也公开可用于制作所述极化组合物的新型化合物; 公开了使用由所述组合物形成的非线性光学元件来转换电磁辐射的方法和设备; 也公开了用于制备新化合物的某些中间产物。

<21>

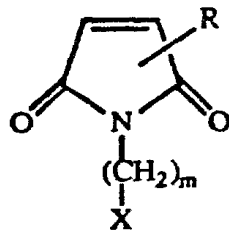
# 权 利 要 求 书

---

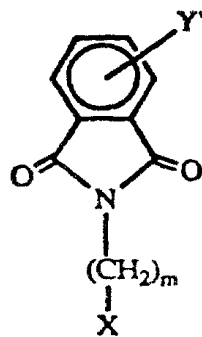
1. 一种基本上由一种具有下列化学式之一的化合物或所述化合物的混合物组成的极化有机玻璃组合物,



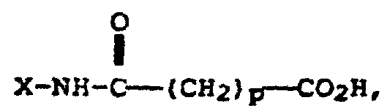
化学式



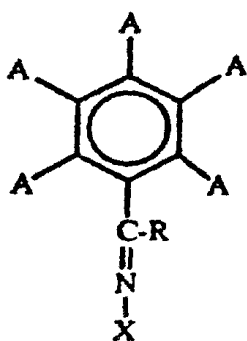
化学式



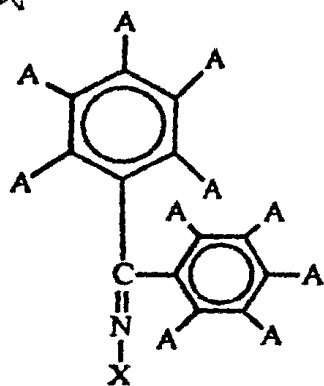
化学式



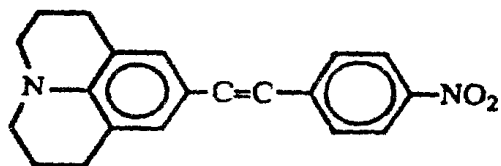
化学式



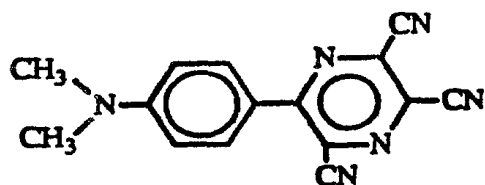
化学式



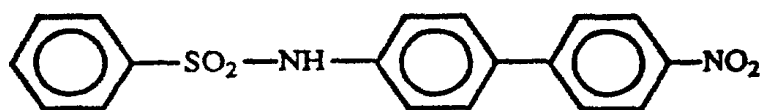
化学式



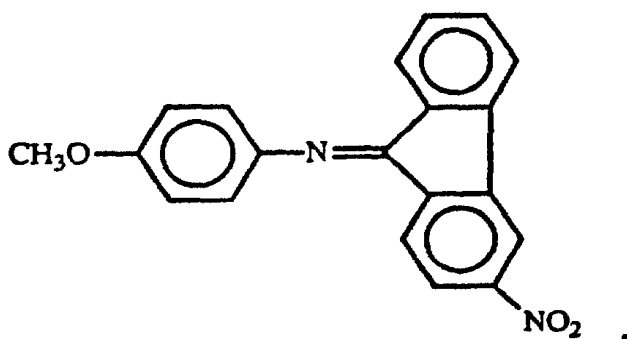
化学式



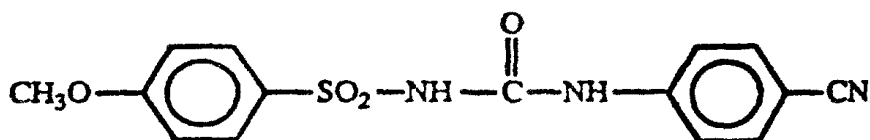
化学式



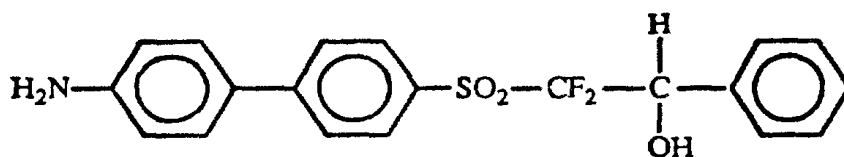
化学式



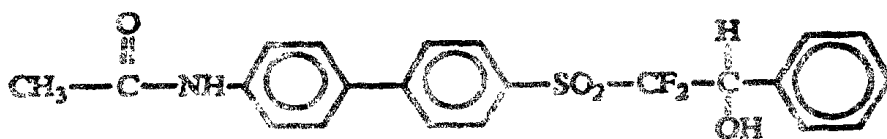
化学式



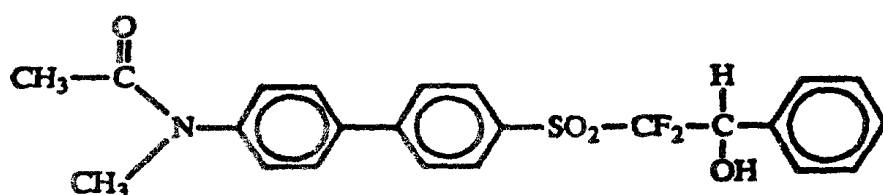
化学式



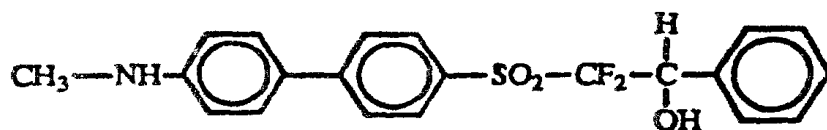
化学式



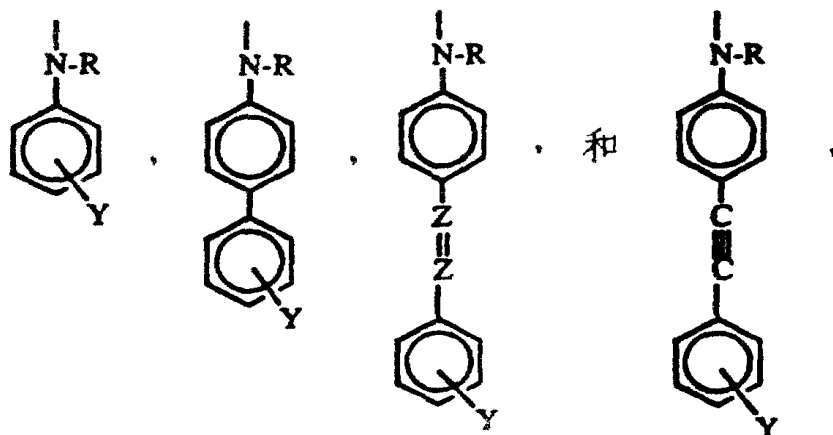
化学式



化学式

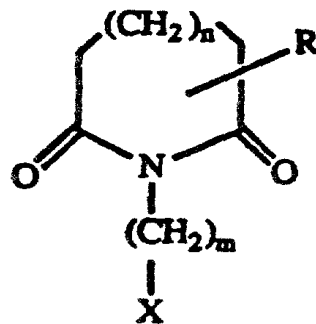


式中  $n$  是  $0 \sim 2$  的一个整数,  $m$  是  $0 \sim 1$  的一个整数,  $P$  是  $1 \sim 20$  的一个整数, 每个  $A$  独立地选自由  $H$ ,  $CH$ ,  $NH_2$ ,  $OCOR$  和  $OCH_2CH_2OH$  组成的一组基团,  $X$  选自由下列基团组成的一组基团,



Z选自CH和N，Y选自由H，CN，NO<sub>2</sub>，C(CN)=C(CN)<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>R''，SO<sub>2</sub>C(A')<sub>2</sub>和COC(A')<sub>2</sub>组成的一组基团，每个A'独立地选自由H，F，Cl，Br，I，含有1-20个碳原子的烷基，含有1-20个碳原子的氟代烷基，含有6-12个碳原子的芳基，SR''和OR''组成的一组基团，R''选自由含有1-20个碳原子的烷基组成的一组基团，R选自由H，含有1-20个碳原子的烷基和含有6-12个碳原子的芳基组成的一组基团，Y'选自由R和OR组成的一组基团。

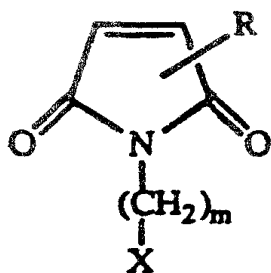
2. 按照权利要求1的极化组合物，该组合物基本由具有如下化学式的化合物组成



3. 按照权利要求2的呈薄膜形状的极化组合物。

4. 按照权利要求3的基本上由化合物N-对硝基苯氨基戊二酰亚胺组成的极化组合物。

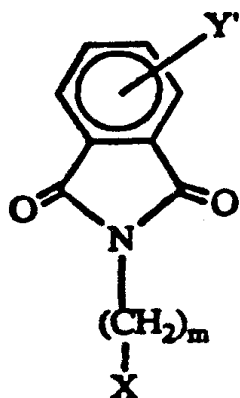
5. 按照权利要求1的基本上由具有如下化学式的化合物组成的极化组合物



6. 按照权利要求 5 的呈薄膜形状的极化组合物。

7. 按照权利要求 6 的极化组合物，其中 R 是 H，X 是  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ，式中 Y 是  $\text{NO}_2$  或  $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{A}'$ ，其中 A' 是氟代烷基。

8. 按照权利要求 1 的极化组合物，该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成

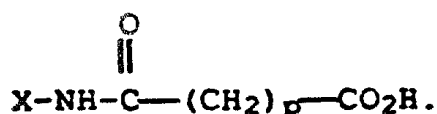


9. 按照权利要求 8 的呈薄膜形状的极化组合物。

10. 按照权利要求 9 的极化组合物，其中，R 是 H，X 是  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ，式中 Y 是  $\text{NO}_2$  或  $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{A}'$ ，其中

A' 是氟代烷基。

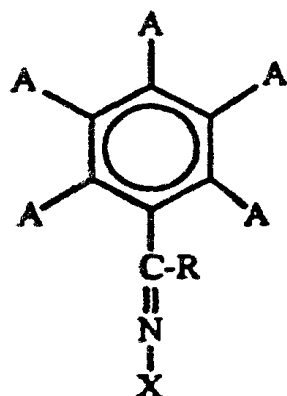
1 1. 按照权利要求 1 的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



1 2. 按照权利要求 1 1 的呈薄膜形状的极化组合物。

1 3. 按照权利要求 1 2 的极化组合物, 其中, P 是 3, X 是对硝基苯基氨基。

1 4. 按照权利要求 1 的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



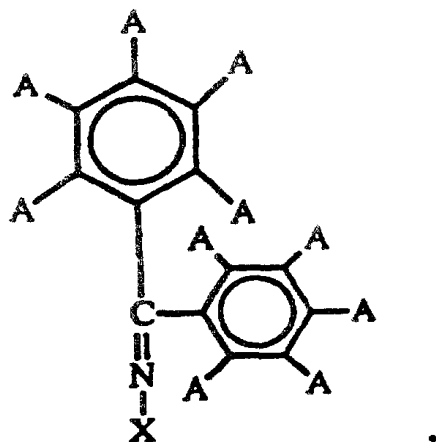
1 5. 按照权利要求 1 4 的呈薄膜形状的极化组合物。

1 6. 按照权利要求 1 5 的基本上由 3, 5 - 二羟基苯乙酮的对硝基苯胺组成的极化组合物。

1 7. 按照权利要求 1 的极化组合物, 该组合物基本上由具有如



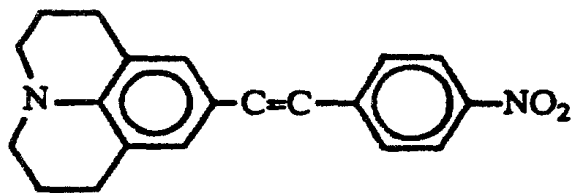
下化学式的化合物组成



18. 按照权利要求17的呈薄膜形状的极化组合物。

19. 按照权利要求18的极化组合物，其中，所述化合物的化学式为  $XNC(C_6H_4A)_2$ ，式中每个环上的A是OH或 $NH_2$ ，X是  $NH_2C_6H_4CH=CHC_6H_4Y$ ，式中Y是 $NO_2$ 或 $SO_2CF_2A'$ ，式中A'是氟代烷基。

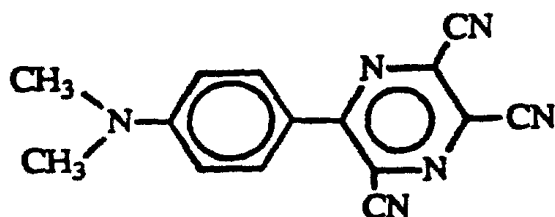
20. 按照权利要求1的极化组合物，该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



21. 按照权利要求20的呈薄膜形状的极化组合物。

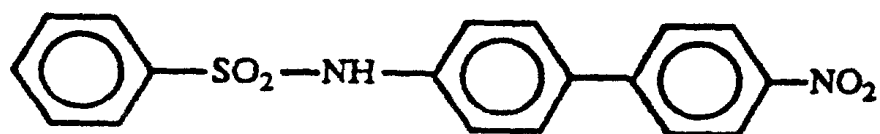
22. 按照权利要求1的极化组合物，该组合物基本上由具有如

下化学式的化合物组成



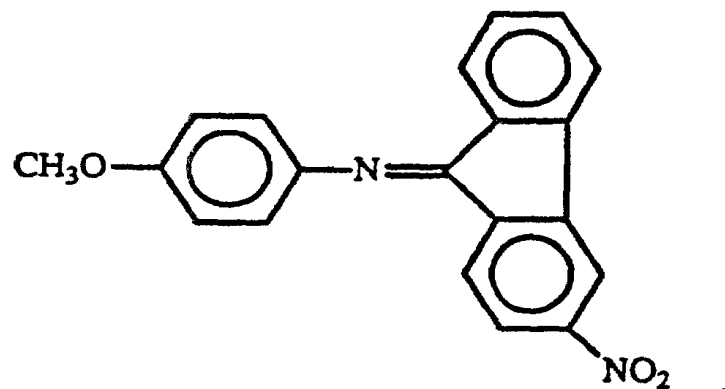
2 3. 按照权利要求 2 2 的呈薄膜形状的极化组合物。

2 4. 按照权利要求 1 的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



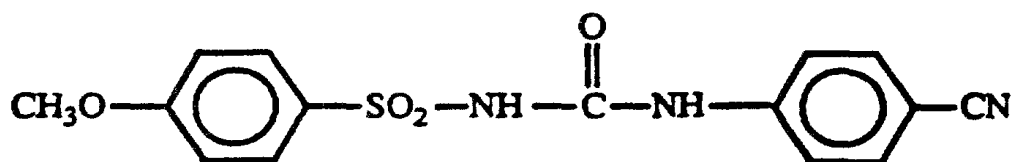
2 5. 按照权利要求 2 4 的呈薄膜形状的极化组合物。

2 6. 按照权利要求 1 的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



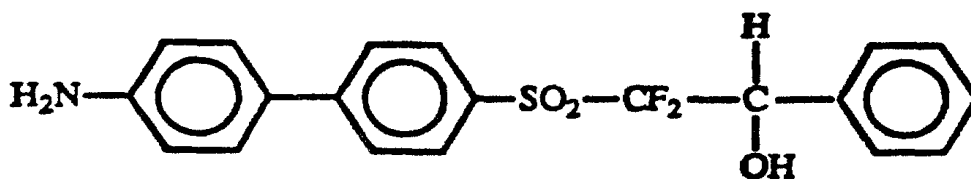
27. 按照权利要求26的呈薄膜形状的极化组合物。

28. 按照权利要求1的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



29. 按照权利要求28的呈薄膜形状的极化组合物。

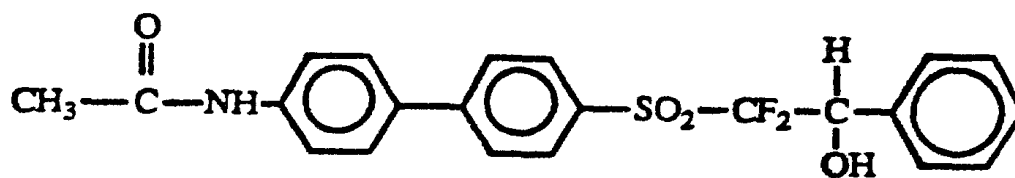
30. 按照权利要求1的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



31. 按照权利要求30的呈薄膜形状的极化组合物。

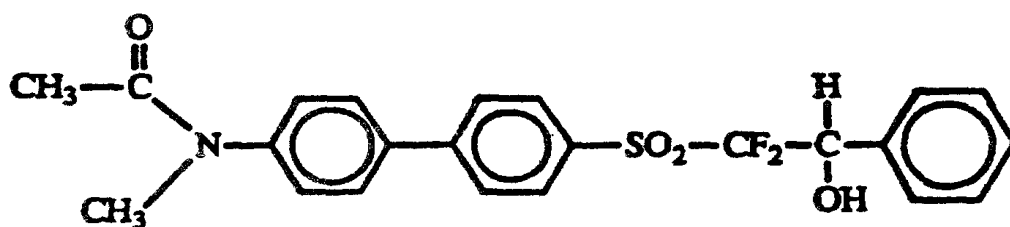
32. 按照权利要求1的玻璃化温度高于约30℃的极化组合物。

33. 按照权利要求1的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成



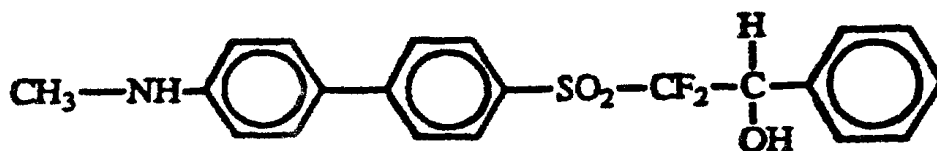
34. 按照权利要求33的呈薄膜形状的极化组合物。

35. 按照权利要求1的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成。



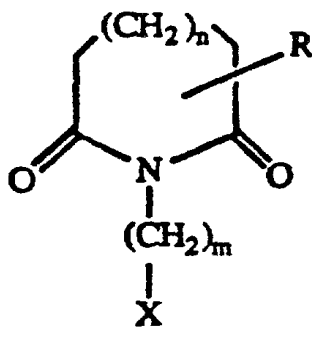
36. 按照权利要求35的呈薄膜形状的极化组合物。

37. 按照权利要求1的极化组合物, 该组合物基本上由具有如下化学式的化合物组成。



38. 按照权利要求37的呈薄膜形状的极化组合物。

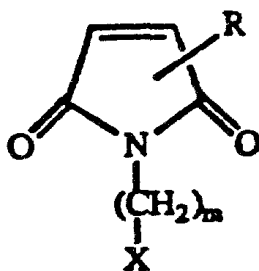
39. 具有如下化学式的化合物,



式中  $n$ ,  $m$ ,  $X$  和  $R$  的定义与权利要求 1 相同; 其条件是, 当  $n$  是 0,  $m$  是 1, 每个  $R$  都是  $H$ , 且  $X$  是  $NRC_6H_4Y$  时, 则  $Y$  不是对位  $CN$ 。

40. 按照权利要求 39 的化合物, 选自下列一组化合物:  $N$ -对硝基苯氨基戊二酰亚胺,  $N$ -(对七氟丙基磺酰苯基氨基)戊二酰亚胺,  $N$ -(对十七氟辛基磺酰苯基氨基)戊二酰亚胺,  $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基戊二酰亚胺,  $N$ -4'-硝基联苯基氨基戊二酰亚胺,  $N$ -(对羧甲基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺和  $N$ -4-(对一硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基甲基琥珀酰亚胺。

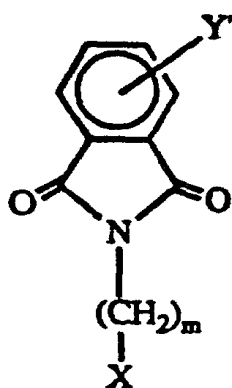
41. 具有如下化学式的化合物,



式中  $m$ ,  $X$  和  $R$  的定义与权利要求 1 相同; 其条件是, 当  $m$  是 0,  $R$  是对氯苯基时, 则  $X$  不是 2, 4-二硝基苯基氨基。

42. 按照权利要求 41 的化合物, 选自下列一组化合物:  $N$ -对硝基苯氨基马来酰亚胺,  $N$ -(对十七氟辛基磺酰苯基氨基)马来酰亚胺,  $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基马来酰亚胺,  $N$ -4'-硝基联苯基氨基马来酰亚胺,  $N$ -(对硝基苯基)氨基甲基马来酰亚胺和  $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基马来酰亚胺。

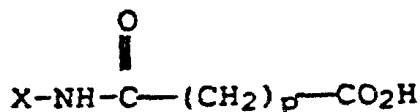
43. 具有如下化学式的化合物,



式中  $m$ ， $X$  和  $Y'$  的定义与权利要求 1 相同，其条件是，当  $m$  是 0， $Y'$  是 H 时，则  $X$  不是 2, 4-二硝基苯氨基，而当  $m$  是 1， $Y'$  是 H 时，则  $X$  不是苯氨基。

4 4. 按照权利要求 4 3 的化合物选自下列一组化合物：N-对硝基苯氨基邻苯二甲酰亚胺，N-(对七氟丙基磺酰苯氨基)邻苯二甲酰亚胺，N-4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯氨基马来酰亚胺，N-4'-硝基联苯氨基邻苯二甲酰亚胺和 N-(对硝基苯基)氨基甲基邻苯二甲酰亚胺。

4 5. 具有如下化学式的化合物，

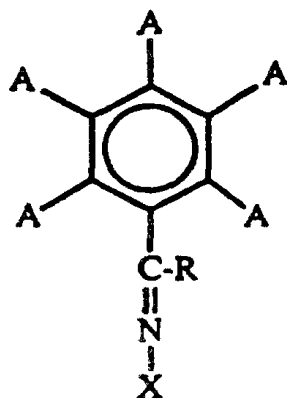


式中  $P$  的定义与权利要求 1 相同。

4 6. 按照权利要求 4 5 的化合物，选自下列一组化合物：N-对硝基苯氨基戊酰胺酸，N-(对七氟丙基磺酰苯氨基)戊酰胺酸，

N-4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯氨基戊酰胺酸, N-4'-硝基联苯氨基戊酰胺酸, N-对硝基苯氨基琥珀酰胺酸和N-(对七氟丙基磺酰苯氨基)琥珀酰胺酸。

47. 具有如下化学式的化合物,

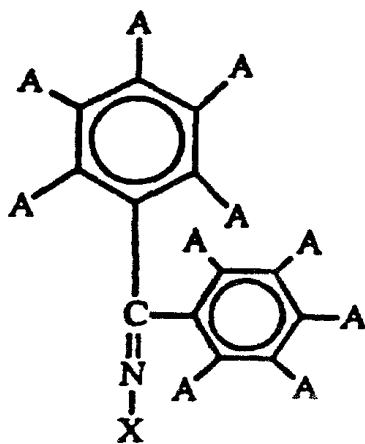


式中 A, X 和 R 的定义与权利要求 1 相同; 其条件是, 当 A 在 2, 4 和 6 位上是 H, 在 3 和 5 位上是 OH, 且 R 是正丁基, 乙基, 甲基, 正己基,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  时, 则 X 不是 2, 4-二硝基苯氨基; 当 A 在 2, 4 和 6 位上是 H, 在 3 和 5 位上是 OH, 且 R 是甲基时, 则 X 不是对硝基苯氨基; 当 A 在 2 和 6 位上是 H, 在 3, 4 和 5 位上是 OH, 且 R 是 H 或甲基时, 则 X 不是对硝基苯氨基; 当 A 在 2, 3, 5 和 6 位上是 H, 在 4 位上是 OH, 且 R 是甲基或乙基时, 则 X 不是 2, 4-二硝基苯氨基; 当 A 或者在 3, 5 和 6 位上是 H, 在 2 和 4 位上是 OH, 或者在 2, 5 和 6 位上是 H, 在 3 和 4 位上是 OH, 且 R 是 H 时, 则 X 不是 2, 4-二硝基苯氨基; 当 A 或者在 3, 4, 5 和 6 位上是 H, 在 2 位上是 OH, 或者在 2,

4, 5 和 6 位上是 H, 在 3 位上是 OH, 或者在 2, 3, 5 和 6 位上是 H, 在 4 位上是 OH, 且 R 是 H 时, 则 X 既不是对硝基苯氨基, 也不是 2, 4-二硝基苯氨基; 当 A 在 3, 4, 5 和 6 位上是 H, 在 2 位上是 NH<sub>2</sub>, 且 R 是 H 时, 则 X 不是对硝基苯氨基; 以及当 A 在 5 和 6 位上是 H, 在 3 位上是 OH, 在 2 位上是 Cl, 在 4 位上或是 H 或是 Cl, 且 R 是 H 时, 则 X 不是对硝基苯氨基。

48. 按照权利要求 47 的化合物, 选自下列一组化合物: 3, 5-二羟基苯乙酮的对七氟丙基磺酰苯胺和 3, 4-二羟基苯乙酮的对十七氟辛基磺酰苯胺。

49. 具有如下化学式的化合物,

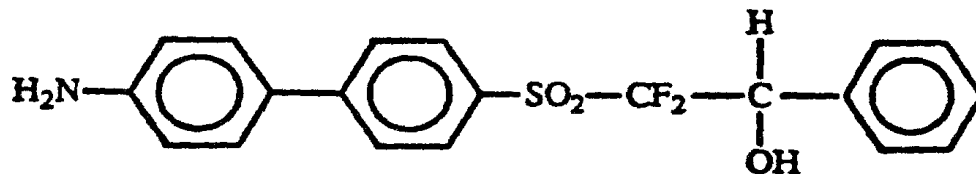


式中 A 和 X 的定义与权利要求 1 相同, 其条件是至少一个 A 不是 H。

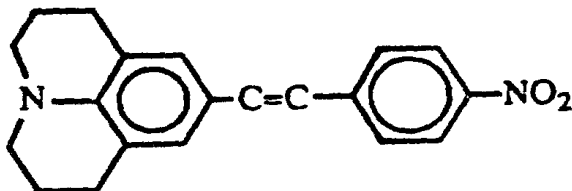
50. 按照权利要求 49 的化合物, 选自下列一组化合物: 4, 4'-二羟基二苯酮的对硝基苯胺, 2, 4-二羟基二苯酮的对硝基苯胺, 4, 4'-二羟基二苯酮的对七氟丙基磺酰苯胺和 2, 4-二羟基二苯酮的对七氟丙基磺酰苯胺。



5 1. 具有如下化学式的化合物:



5 2. 具有如下化学式的化合物:



5 3. 使用非线性光学元件转换电磁辐射的方法,其特征是,使用权利要求 1 的极化有机玻璃组合物作为该非线性光学元件。

5 4. 权利要求 5 3 的方法,其中该极化有机玻璃组合物的玻璃化温度高于约 3 0 °C。

5 5. 使用非线性光学元件转换电磁辐射的设备,其特征在于使用权利要求 1 的极化有机玻璃组合物作为该非线性光学元件。

5 6. 权利要求 5 5 的设备,其中极化有机玻璃组合物玻璃化温度高于约 3 0 °C。

5 7. 化学式为  $RfSO_2C_6H_4NHNH_2$  的化合物,式中 Rf 是含有 1 - 2 0 个碳原子的支链或直链的全氟烷基。

5 8. 按照权利要求 5 7 的化合物,选自由七氟丙基磺酰苯肼和

十七氟辛基磺酰苯肼组成的一组化合物。

### 非线性光学材料

本发明涉及非线性光学材料及其应用，更具体地说，涉及非线性有机玻璃材料及其用于使电磁辐射转换。

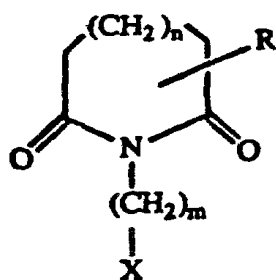
二次谐振 ( SHG ) 包括把具有某一初始波长的光波转变成其波长为该初始波长一半的光波。常见二次谐振是通过把一束输入波耦合到一种能实现波长转变的非线性光学材料上得到的。已有人报道各种类型的非线性光学材料适用于二次谐振。这些材料中有结晶状固体 ( 例如见美国专利 No. 4, 909, 964 )，液晶 ( 例如见 G. R. Meredith 等人, " Characterization of Liquid Crystalline Polymers for Electro-Optic Applications " A. C. S. Symp. Ser. , 1983 , 233 ( Nonlinear Opt. Prop. Org. Polym. Mater. ) , 109 - 33 )，和聚合物玻璃 ( 例如见 K. D. Singer 等人, " Second Harmonic Generation in Poled Polymer Films " , Appl. Phys. Lett. 49 ( 5 ) 1986 )。

一般来说，用于非线性光学用途如二次谐振的玻璃状材料，是通过极化，即在电场作用下使该材料从其玻璃化温度 (  $T_g$  ) 以上的温度冷却到其  $T_g$  以下的温度的过程制备的。极化使得在  $T_g$  以上的温度在电场作用下在该玻璃状材料内部能进行极性取向。这种取向是通过冷却到  $T_g$  以下的温度锁定的。在不存在电场的情况下重新加热该材料至其  $T_g$  以上的温度，一般导致取向的迅速丧失，对于诸如二次

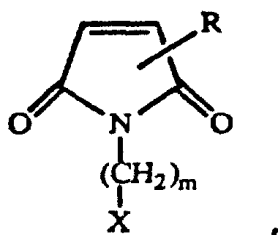
谐振这样一些用途来说所需的整体非线性性能也相应迅速丧失。玻璃状聚合物的极化会受到聚合物主链和/或该聚合物中所包含的间隔基团限制。

最近，在M.Eich等人的论文“Second Harmonic Generation in Poled Organic Monomeric Glasses”，J.Opt.Soc.Am.B.6 (8) pp.1590-1597, 1989中，已报道某些非聚合物有机玻璃适用于二次谐振。据报道，同带有连接的或添加的非线性片段的聚合物的情况相比，人们可以得到更高的非线性活性基团密度，因而在非聚合有机玻璃中有可能获得更高的光学非线性，因为其中不含有聚合物主链和间隔基团。然而，所使用的化合物，即(S)-2-N- $\alpha$ -(甲基苄基氨基)-5-硝基吡啶和2-N-(环辛基氨基)-5-硝基吡啶，有相当低的T<sub>g</sub>（即分别约0°C和-10°C）。由于这些T<sub>g</sub>对大多数实际应用来说太低，可认为这些材料的实用性是有限的。

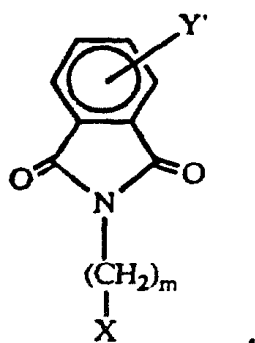
本发明提供玻璃化温度在约30°C以上的非线性有机玻璃组合物。本发明包括基本上由具有下列化学式之一的化合物组成的极化组合物：



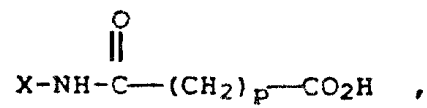
化学式



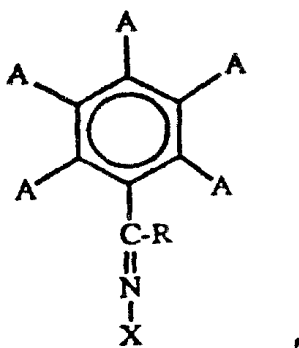
化学式



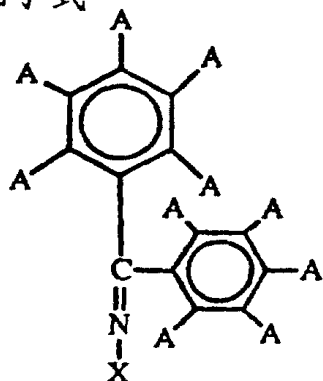
化学式



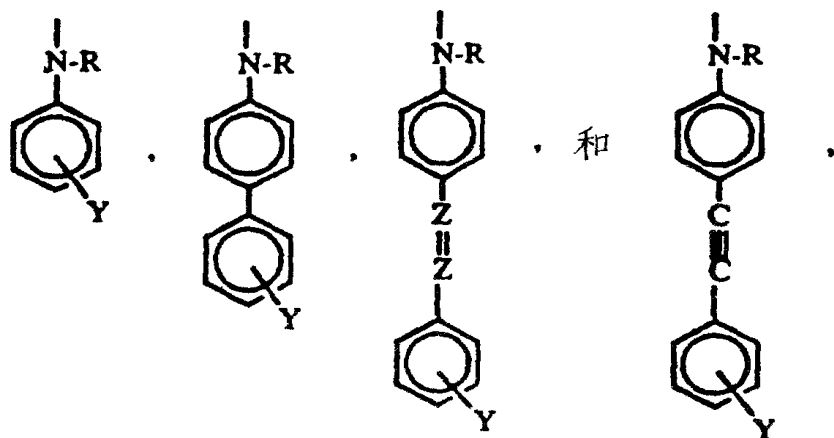
化学式



化学式



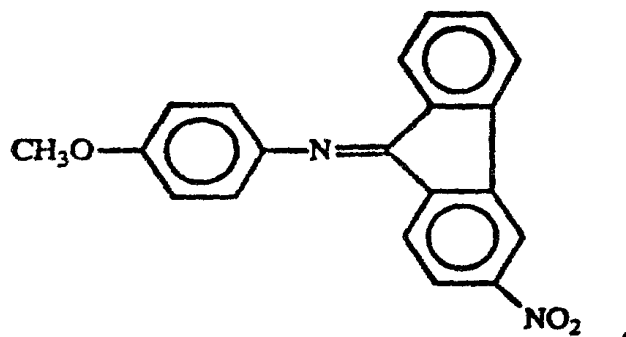
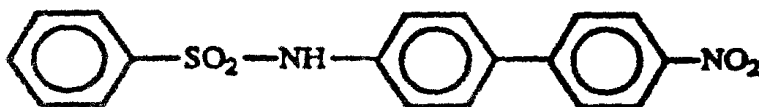
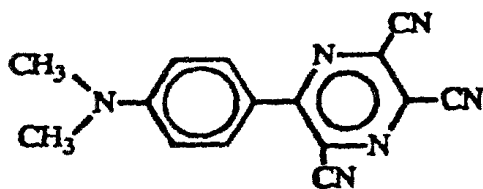
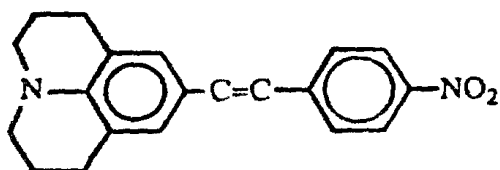
式中  $n$  是  $0 \sim 2$  的一个整数,  $m$  是  $0 \sim 1$  的一个整数,  $p$  是  $1 \sim 20$  的一个整数, 每个  $A$  独立地选自由  $H$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $OCOR$  和  $OCH_2CH_2OH$  组成的一组基团,  $X$  选自由下列基团组成的一组基团:

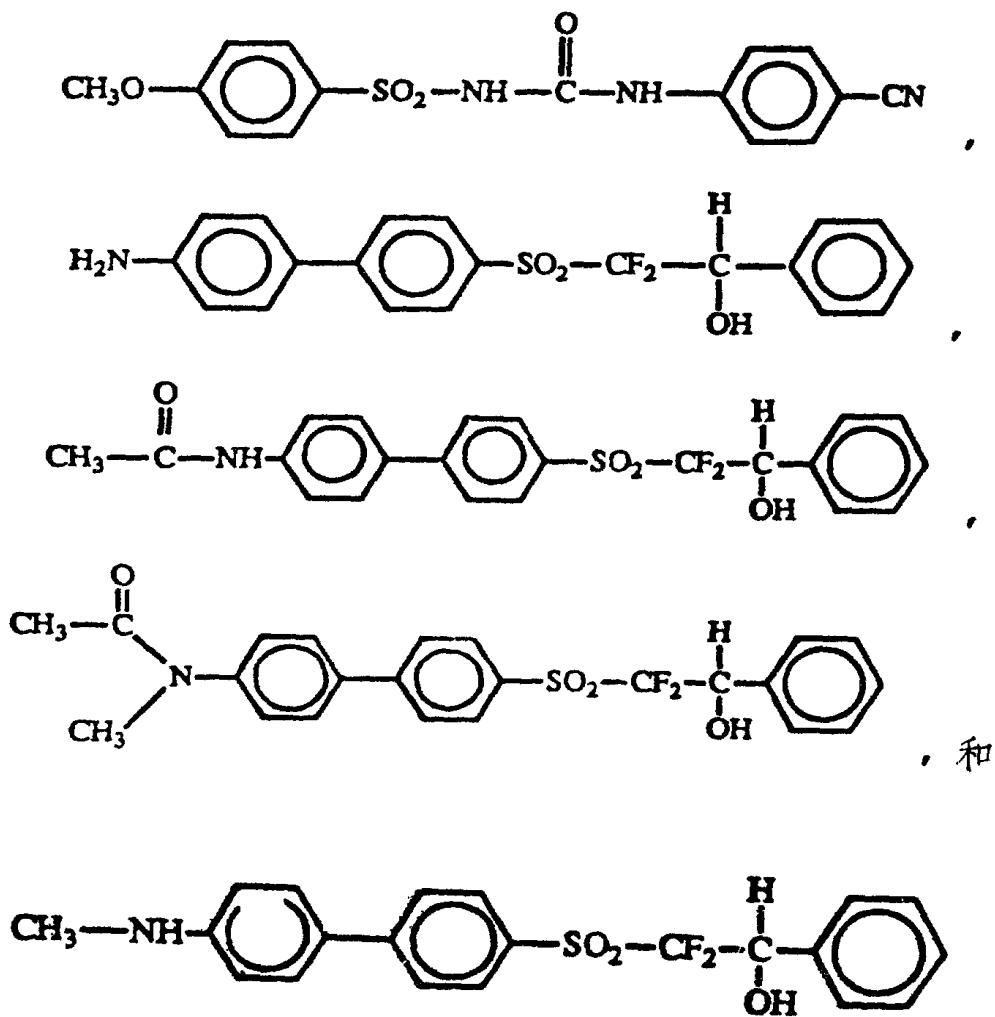


$Z$  选自由  $CH$  和  $N$  组成的一组基团,  $Y$  选自由  $H$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $C(CN)=C(CN)_2$ ,  $CO_2R''$ ,  $SO_2C(A')$ , 和  $CC(CA')$  组成的一组基团, 每个  $A'$  独立地选自由  $H$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ , 含

有1~20个碳原子的烷基，含有1~20个碳原子的氟代烷基，含有6~12个碳原子的芳基，SR'' 和OR'' 组成的一组基团。R'' 选自由含有1~20个碳原子的烷基组成的一组基团，R选自由氢、含有1~20个碳原子的烷基和含有6~12个碳原子的芳基组成的一组基团，而Y' 选自由R和OR 组成的一组基团。

本发明还包括基本上由从下列一组中选择的化合物组成的极化组合物：





按照本发明，也提供基本上由所述化合物的混合物组成的极化组合物。

本发明也提供可用于制作所述极化组合物的新化合物；和使用一种非线性光学元件使电磁辐射转换的方法，其特征是使用这样一种极化组合物作为该非线性光学元件。

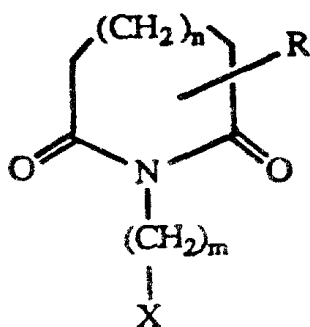
本发明提供非线性有机玻璃组合物，这些组合物是从能形成玻璃



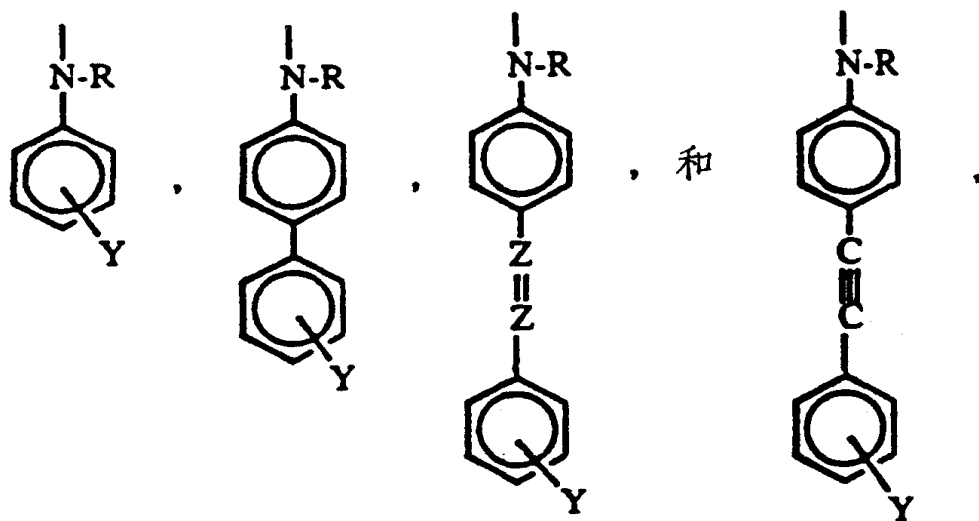
的材料配制而成的，并能加以极化而呈现具有有益的暂时稳定性的非线性光学特性（例如二次谐振）。据认为这类较好的材料具有高于约  $30^{\circ}\text{C}$  的玻璃化温度，和显著的超极化率（例如，由电场感应二次谐波（EFISH）量度的超极化率  $\beta$  高于约  $5 \times 10^{-30}$  静电单位（esu），且  $\mu\beta$  高于约  $25 \times 10^{-48}$  静电单位，式中  $\mu$  是偶极矩）。

这些材料有足以防止在极化条件或使用条件下过度结晶的稳定性的玻璃状态。虽然本发明的有机组合物基本上呈玻璃形式，但可以允许有少量的结晶度而不会失去理想的非线性光学特性。一般来说，玻璃组合物中显著结晶度的存在会引起功能降低。例如，结晶度会引起入射辐射的散射作用增加，这会显著减少任何一种利用这些玻璃组合物的光学器件的效率。此外，因玻璃组合物中结晶度的数量，位置和类型而异，二次谐振会大大减少。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化学式的化合物组成的极化组合物，



式中  $n$  是  $0 - 2$  的一个整数， $m$  是  $0 - 1$  的一个整数， $X$  是选自由下列基团组成的一组基团，



Z选自CH和N, Y选自H, CN, NO<sub>2</sub>, C(CN)=C(CN)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R'', SO<sub>2</sub>C(A'), 和COC(A')<sub>3</sub>, 每个A'独立地选自H, F, Cl, Br, I, 含有1-20个碳原子的烷基, 含有1-20个碳原子的氟代烷基, 含有6-12个碳原子的芳基, SR''和OR'', R''选自含有1-20个碳原子的烷基, 而R选自H, 含有1-20个碳原子的烷基, 和含有6-12个碳原子的芳基。

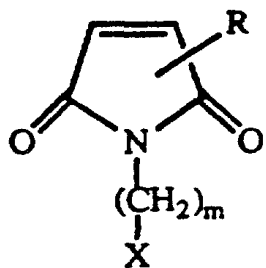
按照 Indian Journal of Chem. 23B 第439-440页 (1984) 所述, 可通过环酞与胍反应容易地制备此化学式中m为0的化合物; 按照 S.B.Kadin, Monomethylation of Aromatic Amines via Sodium Borohydride Mediated Carbon-Nitrogen Bond Cleavage, J. Org. Chem. 38(7), 1348-1350 (1973) 中所述, 利用环酞亚胺, 甲醛和胺的反应可容易地制备此化学式中m为1的化合物。

例如，可以使对硝基苯肼和戊二酐反应，生成N-对硝基苯氨基戊二酰亚胺；可以使4-氨基苯甲酸甲酯，甲醛和琥珀酰亚胺反应，生成N-(对-羧甲基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺。

较好是n或者为0，或者为1。较好的R是H，较好的X是 $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ；而且较好的Y基团包括 $\text{NO}_2$ 和 $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{A}'$ ，式中A'是氟代烷基。较好的该通式化合物包括其中n是1，R是H，m是0，X是 $\text{NRC}_6\text{H}_4\text{Y}$ 且Y是对硝基，对- $\text{SO}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 或对- $\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 的化合物；其中n是1，R是H，m是0，X是 $\text{NRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Y}$ 且Y是4'- $\text{NO}_2$ 的化合物（即，4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯氨基戊二酰亚胺）；其中n是1，R是H，m是1，X是 $\text{NRC}_6\text{H}_4\text{Y}$ 且Y是对-CN或对- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的化合物；和其中n是0，R是H，m是1，X是 $\text{NRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4$ ，且Y是4'- $\text{NO}_2$ 的化合物。

本发明的新化合物包括这种化学式的化合物，其条件是，当n是0，m是1，每个R是H，X是 $\text{NRC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ，则Y不是对-CN。本发明新化合物的实例包括N-对硝基苯氨基戊二酰亚胺，N-(对-七氟丙基磺酰苯基氨基)戊二酰亚胺，N-(对十七氟辛基磺酰苯基氨基)戊二酰亚胺，N-4-(对-硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基-戊二酰亚胺，N-4'-硝基联苯基氨基戊二酰亚胺，N-(对-羧甲基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺和N-4-(对-硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基甲基琥珀酰亚胺。

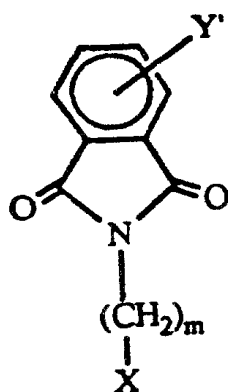
本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化学式的化合物组成的极化组合物，



其中  $m$ ， $X$  和  $R$  如上所定义。具有该化学式的化合物可以很容易地按照 *Indian Journal of Chem.* 23B 第 439 - 440 页 (1984) 所述由环酞与肼反应来制备；该化学式中  $m$  为 1 的化合物可以很容易地按照 S. B. Kadin (同前文) *J. Org. Chem.* , 38, 1348 (1973) 所述由环酞亚胺，甲醛和胺的反应来制备。例如，对硝基苯肼可与马来酸反应生成  $N$ -对硝基苯氨基马来酰亚胺；而苯胺可与甲醛和马来酰亚胺反应，生成  $N$ -苯基氨基甲基马来酰亚胺。较好的  $R$  是  $H$ ；较好的  $X$  是  $NHC_6H_4CH=CHC_6H_4Y$ ；而较好的  $Y$  基团包括  $NO_2$  和  $SO_2CF_2A'$ ，式中  $A'$  是氟代烷基。

本发明的新化合物包括具有此化学式的化合物，条件是当  $R$  是对氯苯基，且  $m$  是 0 时，则  $X$  不是 2, 4-二硝基苯基氨基。本发明新化合物的实例包括  $N$ -对硝基苯氨基马来酰亚胺， $N$ -(对十七氟辛基磺酰苯基氨基)马来酰亚胺， $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基马来酰亚胺， $N$ -4'-硝基联苯基氨基马来酰亚胺， $N$ -(对硝基苯基)氨基甲基马来酰亚胺，和  $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基马来酰亚胺。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化学式的化合物组成的极化组合物，

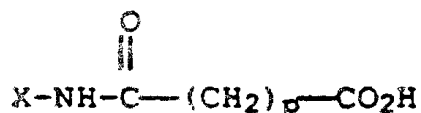


式中  $m$  和  $X$  的定义同上，且  $Y'$  选自  $R$  和  $OR$ ，式中  $R$  的定义同上。此化学式中  $m$  为 0 的化合物按照 *Indian Journal of Chem.* 23B 第 439—440 页 (1984) 所述，通过环酞与胍反应容易地制得；此化学式中  $m$  为 1 的化合物可按照 S.B.Kadin (同前文) *J. Org. Chem.* 38, 1348 (1973) 中所述由环酞亚胺，甲醛和胺的反应容易地制得。例如，苯胍可与邻苯二甲酰亚胺反应，生成苯氨基邻苯二甲酰亚胺；而苯胺可与甲醛和邻苯二甲酰亚胺反应，生成  $N$ -苯基氨基甲基邻苯二甲酰亚胺。较好的  $R$  是  $H$ ，较好的  $X$  是  $NHC_6H_4CH=CHC_6H_4Y$ ，而较好的  $Y$  基团包括  $NO_2$  和  $SO_2CF_2A'$ ，式中  $A'$  是氟代烷基。

本发明的新化合物包括此化学式的化合物，先决条件是，当  $Y'$  是  $H$  且  $m$  是 0 时，则  $X$  不是 2,4-二硝基苯基氨基，而当  $Y'$  是  $H$ ， $m$  是 1 时，则  $X$  不是苯基氨基。本发明新化合物的实例包括  $N$ -对硝基苯氨基邻苯二甲酰亚胺， $N$ -(对七氟丙基磺酰苯基氨基)邻苯二甲酰亚胺， $N$ -4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基马来酰亚胺，

N-4'-硝基联苯基氨基邻苯二甲酰亚胺和N-(对硝基苯基)氨基甲基邻苯二甲酰亚胺。

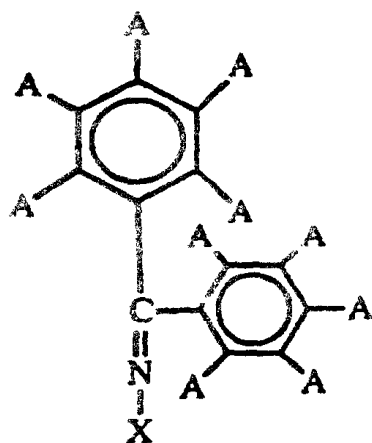
本发明的有机玻璃组合物包括基本上由化学式为



的化合物组成的极化组合物，式中X定义同上，p是1-20的一个整数。此化学式的化合物可按照Indian Journal of Chem. 23B 第439-440页所述由肼和环酐的反应容易地制得。例如，可使对硝基苯肼和戊二酐反应，生成N-对硝基戊酰胺酸（即，p是3，X是对硝基苯基氨基）。

本发明的新化合物包括本化学式的化合物，条件是，当p是1时，则X不是二苯基氨基；当p是2时，则X既不是对硝基苯基氨基，也不是2,4-二硝基苯基氨基；而当p是2或3时，则X不是苯基氨基。本发明新化合物的实例包括N-对硝基苯基氨基戊酰胺酸，N-对七氟丙基磺酰苯基氨基戊酰胺酸，N-4-(对硝基苯基亚乙烯基)苯基氨基戊酰胺酸，N-4'-联苯基氨基戊酰胺酸和N-对七氟丙基磺酰苯基氨基琥珀酰胺酸。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化学式的化合物组成的极化组合物，



式中每个 A 独立地选自 H , OH , NH<sub>2</sub> , OCOR 和 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH , X 和 R 的定义同上。

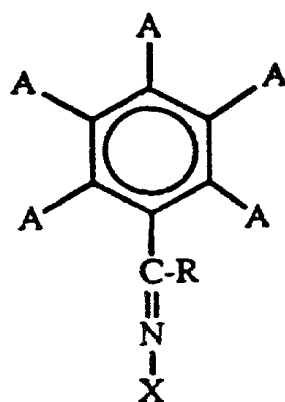
较好的 X 是 NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y ; 而较好的 Y 基团包括 NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>A' , 式中 A' 是氟代烷基。此化学式较好的化合物包括化学式为 XNC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>A)<sub>2</sub> 的化合物, 式中每个环上的 A 是 OH 或 NH<sub>2</sub> 。

使用由酮和肼制备脲的一般方法, 可容易制备此化学式的化合物, 例如见 R.L. Shriner 等人, "The Systematic Identification of Organic Compounds" John Wiley Inc. NY , 第 4 版, ( 1956 ) 第 131 页。例如, 对硝基苯肼可与二羟基苄基苯酮反应。

本发明的新化合物包括此化学式的化合物, 条件是, 至少一个 A 不是 H。本发明新化合物的实例包括 4, 4' - 二羟基二苯酮的对硝基苯脲, 2, 4 - 二羟基二苯酮的对硝基苯脲, 4, 4' - 二羟基二苯酮的对七氟丙基磺酰苯脲和 2, 4 - 二羟基二苯酮的对七氟丙基磺

## 酰苯胺。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化学式的化合物组成的极化组合物，



式中 A，X 和 R 定义同上。较好的是至少两个 A 基团选自 OH 和 NH<sub>2</sub>，其余的 A 基团是 H。较好的 R 是 H，较好的 X 是 NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y，且较好的 Y 基团包括 NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>A'，式中 A' 是氟代烷基。此化学式较好的化合物包括符合下列条件的化合物，即间位的每个 A 是 OH，其余每个 A 都是 H，R 是 H，X 是 NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y，且 Y 是对位 NO<sub>2</sub>。

使用由肼或者和酮或者和醛制备脲的一般方法，可以容易地制备此化学式的化合物，详见 R. L. Shriner 等人的文章（见上文）。例如对硝基苯肼可与 3，5-二羟基苯乙酮反应。

本发明的新化合物包括此化学式的化合物，条件是，当 A 在 2，4，6 位上是 H 而在 3 和 5 位上是 OH，且 R 是正丁基，乙基，甲基，正己基，-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 时，则 X 不

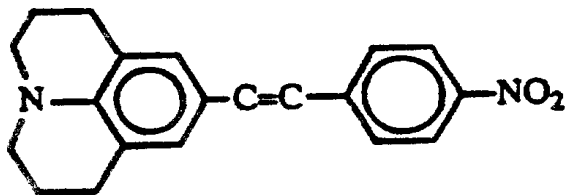


是2, 4-二硝基苯基氨基; 当A在2, 4和6位上是H, 而在3位和5位上是OH, 且R是甲基时, 则X不是对硝基苯基氨基; 当A在2位和6位上是H, 而在3, 4和5位上是OH, 且R是H或甲基时, 则X不是对硝基苯基氨基; 当A在2, 3, 5和6位上是H, 在4位上是OH, 且R是甲基或乙基时, 则X不是2, 4-二硝基苯基氨基; 当A或者在3, 5和6位上是H, 而在2位和4位上是OH, 或者在2, 5和6位上是H, 而在3位和4位上是OH, 且R是H时, 则X不是2, 4-二硝基苯基氨基; 当A或者在3, 4, 5和6位上是H, 而在2位上是OH, 或者在2, 4, 5和6位上是H, 而在3位上是OH, 或者在2, 3, 5, 6位上是H, 而在4位上是OH, 且R是H时, 则X既不是对硝基苯基氨基, 也不是2, 4-二硝基苯基氨基; 当A在3, 4, 5和6位上是H, 而在2位上是NH<sub>2</sub>, 且R是H时, 则X不是对硝基苯基氨基; 当A在5和6位上是H, 在3位上是OH, 在2位上是Cl, 在4位上或是H或是Cl, 且R是H时, 则X不是对硝基苯基氨基。本发明新化合物的实例包括3, 5-二羟基苯乙酮的对七氟丙基磺酰苯胺和3, 4-二羟基苯乙酮的对十七氟辛基磺酰苯胺。

如上所述, 借助于使胺, 甲醛和环酰亚胺反应, 能制备某些供有机玻璃组合物使用的化合物(其中m是1)。这种情况在下面的实施例V, VI和VII中作了说明。借助于胍与环酰, 醛和酮反应, 通常可以制备如上所述供有机玻璃组合物使用的其他化合物(除m为1的情况者外)。下面实施例I, II, III, IV, X, XII和XIII说明了这种情况。可用来作为这后一组合物实施方案合成的中间体的某

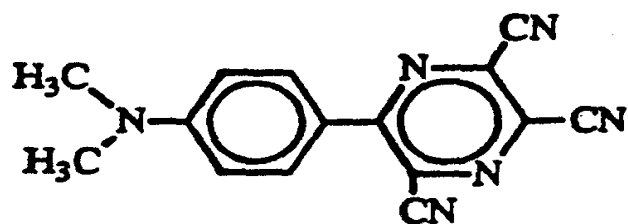
些肼类本身被认为是新的。按照本发明提供的新中间体包括化学式为  $RfSO_2C_6H_4NHNH_2$  的中间体，式中  $Rf$  是含有 1—20 个碳原子的支链或直链全氟烷基。这些新的肼类中间体尤其可用于制备这样一些化合物，其中  $X$  是  $NRC_6H_4Y$ ， $R$  是  $H$ ， $Y$  是  $SO_2C(A')$ ，每个  $A'$  选自  $F$  和全氟烷基；而且是在  $60\sim 120^\circ C$  之间的温度下，在极性溶剂中使对全氟烷基磺酰氟代苯与硫酸肼反应制备的。具体的新中间体是实施例 II 和 XII 所示的七氟丙基磺酰苯肼和实施例 III 和 XIII 所示的十七氟辛基磺酰苯肼。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



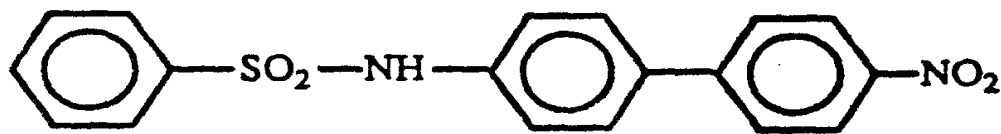
这种化合物可以使用美国专利 2,878,291 中公开的制备茛的一般方法制备。这是用于形成本发明的极化组合物的一种新的和较好的化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



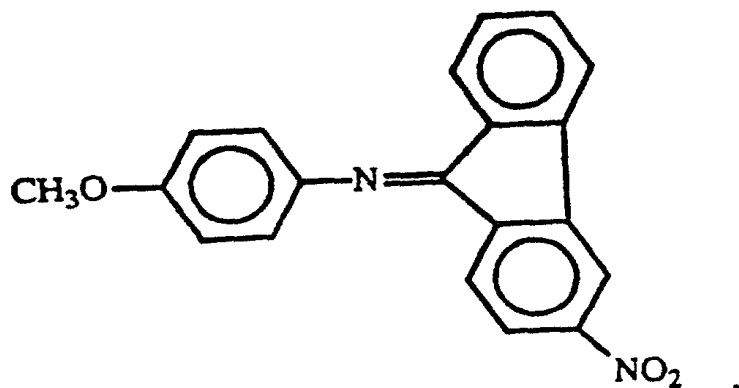
此化合物可以按照美国专利 No. 3, 963, 715 所公开的方法制备。这是用于形成本发明的极化组合物的一种较好的化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



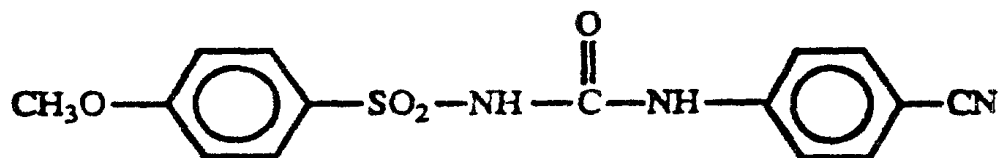
本化合物可借助 4-硝基-4'-氨基联苯与苯磺酰氯的反应制备。详见 Morgan 等人, J. Chem. Soc., 91, p. 1507 (1907)。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



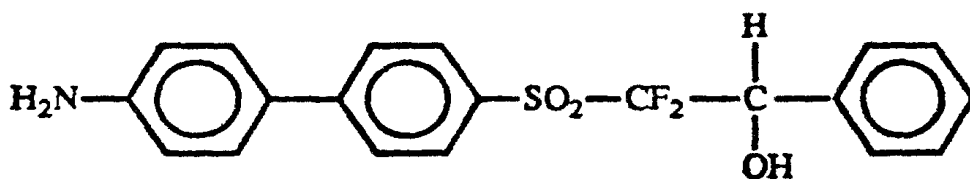
使对茴香胺与 3-硝基-9-芴酮反应可以制备该化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



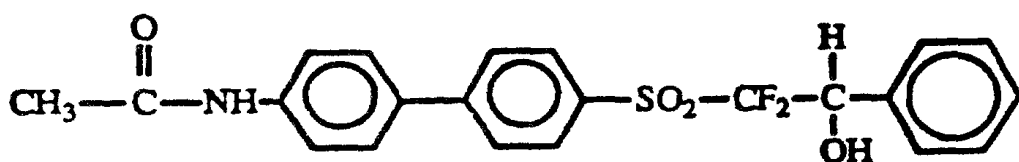
使对氰苯胺与对甲氧基苯磺酰异氰酸酯反应，可以制备该化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



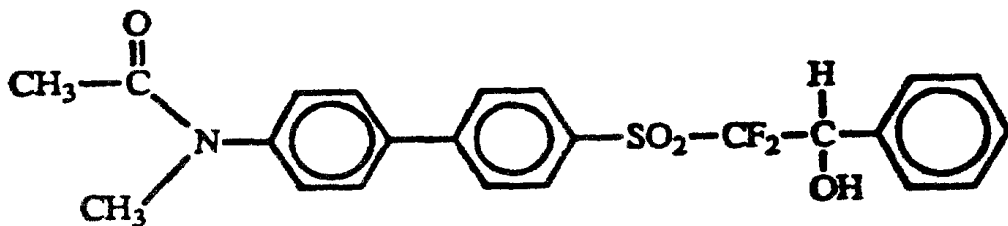
按照本文实施例 XI，使用对三甲基三苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Ph)(OH)  
(H) 和对(CH<sub>3</sub>C(O))<sub>2</sub>N- 苯基-Br 可以制备该化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物。



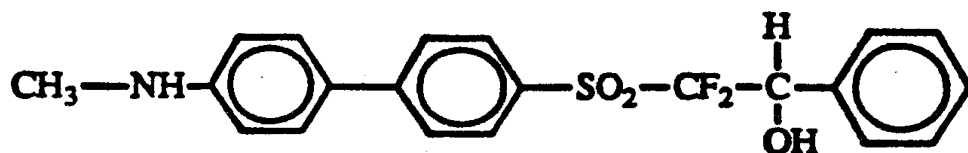
使(CH<sub>3</sub>C(O))<sub>2</sub>N- 联苯-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Ph)(OH)(H) 与HCl 在室温下反应，可以制备该化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物，



使对(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>-C(O))N- 苯基-Br 与对三甲基锡苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Ph)(OH)(H)反应，可制备该化合物。

本发明的有机玻璃组合物包括基本上由如下化合物组成的极化组合物，



使  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3(\text{O}))\text{N}-$  联苯  $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})(\text{H})$  与  $\text{HCl}$  反应，可以制备此化合物。

这些化合物的混合物可以用来生产本发明的极化有机玻璃组合物。

本发明的有机玻璃组合物是按如下方法形成的：对一种基本上由所需化合物组成的组合物在它处于低粘度状态（即高于其  $T_g$ ）时施加一个电场，在这种情况下，分子偶极会对电场做出响应而取向，然后在保持该电场的同时，使粘度增加（如通过使该组合物冷却到其  $T_g$  以下）到使这些分子的旋转自由度很小的程度。

这种电场使用常规方法提供。

极化电场通常以两种方法之一来产生：电晕极化或电极极化。详见（例如）K. D. Singer 等人的文章“电晕极化聚合物薄膜中的电光学相调制和光学二次谐振”，*Appl. Phys. Lett.* 53(19)，1800 - 1802 (1988)。在电极极化中，电场是在两个间距很近的电极之间产生的。因所需样品构型而异，这些电极或者可以处在一张薄膜的平面上，在此情况下，电场基本上平行于该样品的表面；或者可以处在样品上下的两个平面上，在这种情况下，电场垂直于样品的表面。后一构型的优点是能在大面积上产生高电场，其缺点是因频率加倍，要求电极透明和样品对输入射束倾斜。这后一个要求是必要的，

以便使基频射束电场的分量能与极化方向平行。

电场极化有一些缺点，特别是在薄膜质量和特征尚未加以优化的情况下对大量新材料进行调查时更是如此。由于涉及到高电场，在电极上会发生电化学反应，从而改变材料特性。微观缺陷也会导致在比无缺陷薄膜所能承受的小许多倍的电位发生电击穿。这样的击穿一般会使样品报废，因为电极上所含的全部电荷将流过样品的一个很少的区域，不仅引起样品的热损害，而且也引起电极的热损害。

避免这些问题出现的一种方法就是使用电晕极化。按照这种技术，使用电晕放电使电荷沉积在已涂布于导电基体上的薄膜样品上来产生电场。此项技术消除了高压电极，而且由于没有会使电荷送往缺陷处的导电电极，也消除了与存在导电点缺陷相联系的灾难性损害。但是，此项技术却有需要透明电极和斜置样品的局限性。此外，由于电晕放电是一种限流电源，因此微弱的样品导电性会引起所能产生的最大电场强度下降。

为了不使本发明局限于特定的操作理论，在本发明的某些实施方案中，组合物是从包括下列两种成分的分子配制而成的，一种成分被认为具有能使玻璃稳定并使  $T_g$  以上的粘度增加的主导作用，另一种成分被认为具有能对光学非线性提供主要贡献的主导作用。的确在某些场合下，每类化合物都可以独立地根据稳定基团形成玻璃特性的测量结果和非线性光学活性基团的超极化性的测量结果来评定；然后这些化合物可以结合起来，生成可用于形成极化组合物的分子。但是，在某些实施方案中，认为这些功能是融合在单个分子中的，从而不能清晰地描绘出分子各部分的贡献。

极化薄膜形式的有机玻璃组合物可认为是特别有用的，这是由于

它们的非线性光学活性分子浓度高，它们能形成大面积薄膜，以及它们的定向稳定性高。较好的薄膜厚度可根据用途改变。典型的薄膜厚度在0.5—100 微米的范围内。

极化组合物也可以其他形式提供（例如，使用单晶技术中已知的传统工艺可以使固体玻璃块形成电光学调制器或变频器），而且其他形式的有机玻璃组合物也属于本发明的范围。

本发明的极化有机玻璃组合物较好作成一定的形状，以便发挥用于变换电磁辐射的非线性光学元件的作用（例如，通过改变辐射线的频率和/或极化作用）；而且按照本发明，它提供了一种使用非线性光学元件来变换电磁辐射的方法，其特征在于，使用本发明所提供的极化有机玻璃组合物作为该非线性光学元件。一般来说，极化有机玻璃的非线性光学元件是通过将其装配在光学器件中用于变换电磁辐射的；因而按照本发明，它提供了一种使用非线性光学元件来变换电磁辐射的设备，其特征在于，使用本发明提供的极化有机玻璃组合物作为该非线性光学元件。具有玻璃化温度高于30°C的极化有机玻璃组合物是特别有利的。

如同美国专利4,909,964中所公开的，一种传统类型的非线性光学设备包括能使至少一束入射电磁辐射导入一个具有非线性光学特性的光学元件中的装置，从而从所述元件出射的电磁辐射至少含有一种不同于任何入射束频率的频率，所述不同的频率是一束入射电磁辐射频率的偶数倍。按照本发明，这种光学元件是由本发明的一种极化有机玻璃组合物（例如薄膜）形成的。

较好的是，不同频率的出射辐射是加倍的（二次的）（二次谐振）。较好的是，电磁辐射是来自于若干常用激光器之一的辐射，例如，



Nd-YAG , Raman -位移的 Nd-YAG , Nd-YLF 或 Nd -玻璃, 半导体二极管, Er -玻璃, Ti -蓝宝石, 染料, Ar 或 Kr 离子, 或者是通过非线性过程移向其他频率的辐射。例如, 由 Nd-YAG 激光器发出的波长为 1.06 微米的偏振光沿光路入射到该光学元件上。透镜将该光线聚焦在该光学元件上。该光学元件的出射光被类似的透镜所准直, 并通过一个适配的滤波器除去波长 1.06 微米的光, 而使波长 0.53 微米的光通过。

对于熟悉本门技术的人员进一步显而易见的是, 由本发明的极化有机玻璃组合物形成的光学元件可用于其他利用其非线性特性的设备, 例如利用电光学效应的设备中。

如美国专利 4, 909, 964 中所公开的, 一类传统的电光学调制器包含能把一束相干光导入一个光学元件的装置, 和能将一个电场在某一方向上施加于所述元件以改变所述光束的透射特性的装置。按照本发明, 该光学元件是由本发明的极化有机玻璃组合物(例如薄膜)形成的。

例如, 在一个包含光学元件的电光学调制器中, 一对电极连接到该元件的上下表面, 由传统的电压源将一个调制电场施加到该元件上。该光学元件放在两极化器之间。一个光束(例如 Nd-YAG 激光器产生的光束)被一个极化器极化, 聚焦在该光学元件上并通过它传播, 受到该电场调制。把调制过的光束通过分析仪偏振器引出。通过该光学元件的线性偏振光受到所施加的调制电压的作用而极化成椭圆形。分析仪偏振器再次使极化作用变成线性。调制电压的应用改变了该光学元件的双折射, 因而改变了施加于该光束上的椭圆度。然后, 该分析仪偏振器能让该光束通过的部分的大小, 取决于射到其不闭塞极化

方向上的椭圆偏振光的多少。

从下列非限制性实施例，本发明的实施将变得更加显而易见。

在随后的实验性实施例中，使用了几种不同步骤来形成极化单体玻璃膜。

### 薄膜形成步骤 1

#### (溶剂浇铸)

在室温下制备单体玻璃形成组合物的浓溶液。在每种情况下，都选择溶液浓度，使之能提供厚度一般约为 1 微米的薄膜。利用转速约 1000 转/分的传统旋转涂布装置将此种溶液涂布在涂有铟锡氧化物的玻璃片的导电面上。然后在室温下干燥 24 小时，使溶剂从所形成的薄膜上蒸发掉。为使薄膜中形成晶体的可能性最小，把薄膜加热到高于其熔点的温度，然后把玻璃片移到冷金属块上使薄膜骤冷。

### 薄膜形成步骤 2

#### (熔体骤冷)

在本步骤中，一片涂有铟锡氧化物的玻璃片和一片用 1 密耳 Teflon<sup>®</sup> 聚四氟乙烯薄膜保护的未涂布玻璃片被一片有一直径为 1 厘米孔的 3 密耳 Teflon<sup>®</sup> 聚四氟乙烯隔片隔开。把粉状单体玻璃形成组合物放入在该隔片中形成的孔中。整个组件加热到稍高于该单体玻璃形成组合物熔点的温度，同时把两片玻璃压在一起，以便在该 3 密耳厚孔中含有熔化的玻璃。然后迅速冷却该组件。除去顶片玻璃和保护性薄膜。

### 极化步骤 1

单体玻璃中非线性分子的极化或定向是使用一种有一个隔热样品保持器的设备来完成的，该样品保持器保持样品与 Q-换向 Nd-YAG

激光器的射束成  $45^\circ$  的角度。由导线和屏蔽层组成的电晕组件以电晕导线在样品上方约 1 厘米处这样一种方式配置。电晕屏蔽层中和样品保持器中均有小孔，且互相对准，以便使输入激光束能通过样品和设备，并使样品产生的二次谐波光能从设备中穿出来。二次谐波用于监测极化期间分子取向的程度。

实际上，在样品（即，涂有铟锡氧化物的玻璃上的未定向玻璃薄膜）放入样品保持器中后，玻璃上的铟锡氧化物导电涂层是接地的。然后给电晕电极加 +7000 伏电压，在电极和样品之间的区域中产生正电晕。正离子被带到样品表面，使样品两侧的电场增大，直至达到其允许电压为止。在一般样品中，合成的内电场约是  $10^6$  伏/厘米。在电场仍然存在的情况下，使温度增加到薄膜的玻璃化温度  $T_g$ 。当样品接近  $T_g$  时，二次谐波信号增强。把样品保持在  $T_g$ ，直到二次谐波信号不再增强为止，此时在电场存在下将样品冷却到室温。

#### 电场感应二次谐振测量步骤

电场感应二次谐振（EFISH）是按照 L.T.Cheng 等人的论文中所述的方法步骤测定的，该文题为“苯、萘和其他芳烃衍生物的非线性光学特性和分子结构关系的非谐振 EFISH 和 THG 研究”，载于 SPIE Nonlinear Optical Properties of Organic Materials Vol. II, 1147 (1989)，该文列为本文参考文献。

#### 玻璃转变测量步骤

玻璃转变和其它热转变是用差示扫描量热法测定的，所依据的方法详见 E.A.Turi 编著“Thermal Characterization of Polymeric Materials”，Academic Press, 1982，

N. Y. 和 W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", 第二版, John Wiley and Sons, 1982, New York. 在以  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  或更快的速度已从熔点以上冷却下来, 盛放在小铝盘的样品加热(一般为  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ) 期间, 玻璃化温度 ( $T_g$ ) 记录为热流(热容)逐级变化的中点。在样品于  $T_g$  以上某个温度结晶的情况下, 这个放热的一级转变峰值温度记录为  $T_c$ 。 $T_g$  和  $T_c$  之间的温度宽度确定了该化合物在  $T_g$  以上结晶可能性很小的有效工作范围。在结晶样品进一步加热时, 观察到熔融是一个吸热的一级过程, 熔融的峰值温度记录为  $T_m$ 。

#### 实施例 I

##### N-对硝基苯氨基戊二酰亚胺

3克对硝基苯肼和2克戊二酐在20毫升四氢呋喃(THF)中, 在室温下搅拌15分钟。红外光谱分析表明大部分转化为酰胺酸。向反应混合物中加入2克乙酸酐, 1毫升三乙胺, 然后加热到接近于回流的温度。加入50毫克乙酸钴(II), 引起放热反应。几分钟后的红外分析表明大部分转化为酰亚胺。混合物在氮气保护下蒸发, 然后用乙醇调成浆状物。移出可溶于乙醇的部分(主要产物), 浓缩得到3.4克棕色固体。该固体用苯洗涤两次, 取出0.2克, 然后用甲醇结晶, 得到黄色针状物, 熔点为  $197-198^{\circ}\text{C}$ 。其结构用元素分析, 红外光谱和核磁共振加以证实。当熔体以  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的速度冷却时, 差示扫描量热法(DSC)分析表明没有结晶。当再加热时, 在  $65^{\circ}\text{C}$  检测到  $T_g$ , 在  $120^{\circ}\text{C}$  检测到  $T_c$ , 在  $204^{\circ}\text{C}$  检测到  $T_m$ 。从四氢呋喃浇铸的薄膜是玻璃状的(非晶体),  $T_g$  为  $65^{\circ}\text{C}$ , 红外分析表明含有羰基和N-H基形成的氢键。在加热到  $120^{\circ}\text{C}$  时, 出

现了结晶，而且氢键消失。根据夹持该化合物薄膜的两块玻璃板的滑动阻抗，观察到在  $T_g$  以上的高粘度。在二噁烷中用电场感应二次谐振 (EFISH) 法测定的  $\mu\beta$  是  $26 \times 10^{-48}$  静电单位 (esu)。薄膜是借助旋转涂布，使用薄膜形成步骤 1，在导电玻璃上制备的，并使用极化步骤 1 极化。所得到的材料能使感应分子排序的大部分保持 6 个月以上。二次谐振 (SHG) 测量确定的感应  $d_{33}$  是  $4 \times 10^{-12}$  米/伏。

## 实施例 II

### N-对七氟丙基磺酰苯基氨基戊二酰亚胺

1 克对七氟丙基磺酰氟苯，1.34 克硫酸肼和 0.95 克碳酸钾的 10 毫升二甲亚砜溶液在  $110^\circ\text{C}$  加热 3 小时，此后将其冷却，过滤，加到 200 毫升水中。不溶性产物用过滤法取出，在  $90^\circ\text{C}$  真空干燥。获得 0.738 克白色固体，其熔点为  $137.4^\circ - 140^\circ\text{C}$  (热载物台显微镜)，核磁共振值与对七氟丙基磺酰苯肼相吻合。

0.4 克上述产物，0.15 克戊二酐的混合物在 5 毫升四氢化呋喃中回流 15 分钟，以生成酰胺酸。然后加入 0.15 克乙酸酐，0.07 毫升三乙胺和 10 毫克乙酸钴 (II)，混合物回流 20 分钟。在氮气气氛下蒸发溶剂，产物用乙醚为洗脱剂在氧化铝上进行闪式层析纯化。主要级份是白色固体， $T_g$  为  $45^\circ\text{C}$ ，未显示出从熔体结晶的趋势。其结构被红外光谱和核磁共振所证实。薄膜是使用薄膜形成步骤 1 通过旋转涂布在导电玻璃上制备的，使用极化步骤 1 极化。在极化期间，刚开始施加电场时出现很大的二次谐振信号，该信号随时间推移逐渐减弱至接近于零。极化后，发现该样品出现结晶，这很可能说明信号减弱的原因。最初二次谐振信号的存在表明该玻璃态的分

子取向。

### 实施例 III

#### N-对十七氟辛基磺酰苯基氨基戊二酰亚胺

4.7 克十七氟辛基磺酰氟苯, 3.29 克硫酸肼和 3.5 克碳酸钾的 60 毫升二甲亚砜溶液在 100 °C 加热 4 小时, 然后冷却, 加到 600 毫升水中。过滤收集不溶性产物, 在 90 °C 真空干燥。该产品 (4.4 克) 用乙醇重结晶, 得到 2.9 克物质, 其熔点为 145 °C, 核磁共振值与对十七氟辛基磺酰苯肼相吻合。

重复实施例 I 的反应, 只是使用对十七氟辛基磺酰苯肼而不是对硝基苯肼。当从熔体骤冷时, 该产物很容易形成玻璃, 其  $T_g$  为 54 °C,  $T_c$  为 130 °C 和  $T_m$  为 171 °C。在高于 171 °C 的温度下加热两玻璃片之间的产物样品, 并使之冷却到室温, 形成了透明薄膜。

### 实施例 N

#### 3, 5-二羟基苯乙酮的对硝基苯胺

0.25 克 3, 5-二羟基苯乙酮, 0.25 克对硝基苯胺和 5 滴乙酸的混合物在 10 毫升乙醇中回流 1 小时, 然后在室温下搅拌 16 小时。当混合物倒入水中时, 析出橙色固体, 该固体用乙醇/水重结晶, 得到 0.36 克橙色晶体, 其熔点为 235 °C - 240 °C。其结构被核磁共振, 红外光谱和元素分析所证实。当熔体冷却时, 该材料形成玻璃,  $T_g$  为 123 °C, 表明没有从熔体结晶的趋势。玻璃状薄膜是从四氢呋喃和吡啶浇铸而成的。测定  $\beta$  值 (EFISH) 大于  $5 \times 10^{-30}$  静电单位。薄膜是使用薄膜形成步骤 1, 通过旋转涂布法从四氢呋喃溶液制备的并使用极化步骤 1 极化。在极化期间, 刚开始施加电场时,

出现一个很大的二次谐振信号，它随时间推移逐渐减弱到接近于零。最初二次谐振信号的存在表明玻璃态的分子取向。结晶被观察到，而且可能已引起该信号随时间衰减。

#### 实施例 V

##### N-(对氰基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺

N-(对氰基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺是利用 S.B.Kadin 所述的方法制备的，该方法详见“经由硼氢化钠催化碳—氮键断裂的芳香胺—甲基化”，*J.Org.Chem.* 38(7)，1348—1350 (1973)，而且表明在由熔体迅速冷却时容易形成玻璃，其  $T_g$  为  $43^\circ\text{C}$ ， $T_c$  为  $99^\circ\text{C}$  和  $T_m$  为  $194^\circ\text{C}$ 。用于极化的样品是使用薄膜形成步骤 2 制备的，并使用极化步骤 1 极化。在该样品大部分自发结晶之前约两周的时间内，样品能保持其初始取向的至少三分之一。

#### 实施例 VI

##### N-(对羧甲基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺

N-(对羧甲基苯基)氨基甲基琥珀酰亚胺是用 S.B.Kadin 所述的方法制备的，详见 *J.Org.Chem.* 38(7)，同上文。15.11 克 4-氨基苯甲酸甲酯，11.9 克琥珀酰亚胺和 9.1 毫升 37% 甲醛水溶液在 120 毫升乙醇中回流反应 2 小时。由混合物过滤所得的 18.7 克白色固体的  $T_m$  为  $200^\circ\text{C} - 203^\circ\text{C}$ ，核磁共振值与所需要产物相吻合。在由熔体迅速冷却时，形成  $T_g$   $39^\circ\text{C}$ ， $T_c$   $92^\circ\text{C}$  和  $T_m$   $203^\circ\text{C}$  的玻璃。样品是使用薄膜形成步骤 2 制备的，并使用极化步骤 1 极化。获得了短期稳定性，但是三天后观察到信号全部消失，这很可能是结晶成中心对称结构的结果。

## 实施例Ⅶ

### N-(4'-硝基-4-苄基)氨基甲基琥珀酰亚胺

N-(4'-硝基-4-苄基)氨基甲基琥珀酰亚胺是深红色固体，它是用 S. B. Kadin (J. Org. Chem. 38(7), 同上文) 所述的方法制备的，使用了 0.32 克 4'-硝基-4-氨基苄，0.15 克琥珀酰亚胺和 0.15 毫升 37% 甲醛。当从熔体冷却时，产物容易形成  $T_g$  为  $71^\circ\text{C}$ ， $T_c$  为  $131^\circ\text{C}$  和  $T_m$  为  $210^\circ\text{C}$  和  $235^\circ\text{C}$  的玻璃。玻璃薄膜是用 1, 1, 2, 2-四氯乙烷浇铸而成的。使用薄膜形成步骤 2 制备样品，使用极化步骤 1 极化。在极化期间观察到二次谐振信号。达到了短期稳定性。可是，在没有极化场的第一小时内，二次谐振信号衰减了  $2/3$  多。几天后进行的测量表明有结晶和高得多的二次谐振信号，很可能是结晶成无中心结构的结果。

## 实施例Ⅷ

### (对硝基苯基亚乙烯基)久洛尼定

制备(对硝基苯基亚乙烯基)久洛尼定的方法是，在  $50^\circ\text{C}$  时，向 9.06 克 4-硝基苯乙酸和 3.82 克吡啶中加入 9.37 克的久洛尼定甲醛 (julolidine carboxaldehyde)，然后在  $125^\circ\text{C}$  加热 115 分钟。用异丙醇重结晶的产物  $T_m$  为  $164^\circ\text{C}$ — $165^\circ\text{C}$ ，其结构被核磁共振所证实。该材料的  $\mu\beta$  大于  $800 \times 10^{-48}$  静电单位 (EFISH)，当从熔体冷却时，容易形成  $T_g$  为  $33^\circ\text{C}$ ， $T_c$  为  $78^\circ\text{C}$ ， $T_m$  为  $154^\circ\text{C}$  和  $172^\circ\text{C}$  的玻璃。使用薄膜形成步骤 2 制备样品，使用极化步骤 1 极化。在开始施加电场时，出现一个大信号，然后此信号随着时间而逐渐减弱至接近于零。初始二次谐振信号的存在表明玻璃态的分子取向。在极化完成后，注意到有某些结晶作用的



证据。

### 实施例 K

2-(4-二甲基氨基苯基)-3,5,6-三氟基吡嗪

使用美国专利 3,963,715 所述的方法来制备 2-(4-二甲基氨基苯基)-3,5,6-三氟基吡嗪。该产物迅速由熔体冷却时容易形成  $T_g$  60°C,  $T_c$  75°C-135°C 和  $T_m$  205°C 的玻璃。在两玻璃片之间在 205°C 以上加热,然后冷却到室温,形成了透明薄膜。使用薄膜形成步骤 I 通过二甲基甲酰胺(DMF) 旋转涂布制备了用于极化的薄膜,所不同的是,在这种情况下,在旋转涂布期间基质加热到 70°C。使用极化步骤 I 使薄膜极化。极化期间感应的二次谐振信号在解除电场后迅速衰减,很可能是由于存在着未蒸发掉的溶剂。

### 实施例 X

对硝基苯氨基谷氨酸

实施例 I 的中间体酰胺/酸用乙醇重结晶,得到  $T_m$  为 142°C 的结晶固体,当从熔体冷却时和当从四氢呋喃溶液浇铸时,它都能形成稳定的  $T_g$  为 31°C 的玻璃薄膜。

### 实施例 XI

S-2-(1-羟基-2,2-二氟乙基苯)-4-磺酰-4'-氨基联苯

使用美国专利 4,837,327 号的一般步骤制备对-Br-苯基-S-CF<sub>2</sub>H。使用二甲基乙酰胺(DMAC)作为共溶剂,而不是使用对二噁烷。将 5.00 克 NaOH 溶解于 6 毫升水中,所得溶液加到 Fischer Porter 瓶中含有 5.11 克(0.027 摩尔)对溴苯硫

酚的6毫升DMAC中。该瓶加热到70℃，并用CF<sub>2</sub>HCl 加压到50磅/英寸<sup>2</sup>。该瓶定期用CF<sub>2</sub>HCl 加压到50磅/英寸<sup>2</sup>并在70℃保持三小时。冷却到室温后，加入50毫升水和100毫升乙醚。混合物用另外的2×100毫升乙醚萃取。萃取液用水洗涤，用MgSO<sub>4</sub>干燥。通过旋转蒸发除去一部分乙醚，残留物在10毫升汞柱下蒸馏。在103℃收集3.83克(0.016毫摩尔，59%)无色液体。<sup>1</sup>H核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.56(m, 2H), 7.5(m, 2H) 6.8(t, J=56.6 Hz, 1H)。<sup>19</sup>F核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F11): -91.5(d, J=56.6 Hz, 2F)。

对溴苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H的制备方法是，将溶于125毫升CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的15.81克(55%, 0.052摩尔)3-氯过苯甲酸(MCPBA)滴加到溶在25毫升CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的4.82克(0.0202摩尔)溴苯-SCF<sub>2</sub>H中。混合物在室温下搅拌过夜，然后回流3.5小时。过滤混合物，固体用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>洗涤。有机层加到饱和NaHCO<sub>3</sub>(100毫升)中。有机层用100毫升水洗涤，然后用MgSO<sub>4</sub>干燥。除去溶剂，残留物在硅胶上用CHCl<sub>3</sub>洗脱进行层析分离，这样得到的是4.788克(0.0177摩尔，87%)所需要的白色固状产品。<sup>1</sup>H核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.8(s, 4H), 6.2(t, J=53.3 Hz, 1H)。<sup>19</sup>F核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -122.0(d, J=53.3 Hz)。

按照美国专利4,837,327的一般步骤，将0.363克(3.42毫摩尔)苯甲醛加入到溶在3毫升CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和3毫升50%NaOH水溶液中的0.300克(1.11毫摩尔)的对溴苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H中，加一滴Aliquat 336<sup>®</sup>作为相转移催化剂。

混合物搅拌约4小时。向该混合物中加入50毫升1N HCl，此酸化混合物用30毫升CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取两次。有机层用MgSO<sub>4</sub>干燥，除去溶剂，残留物进行硅胶层析分离，最初用50% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/己烷洗脱。产物用乙酸乙酯洗脱，给出0.271克呈黄色油状的粗产品。粗产品用己烷洗涤，以诱导结晶，得到白色固体(0.202克，0.53毫摩尔，48%)。<sup>1</sup>H核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)：7.8 (m, 4H)，7.4 (m, 5H)，5.6 (d of t, 1H)，3.1 (d, 1H) (即溴苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Ph)(H)-(OH))。

1.00克(2.65毫摩尔)溴-苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Ph)(H)(OH)和50毫克Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>在约7毫升二噁烷中搅拌10分钟。向此混合物中加入溶在2毫升二噁烷中的1.737克(5.30毫摩尔)Me<sub>3</sub>SnSnMe<sub>3</sub>。混合物回流过夜。用旋转蒸发法除去溶剂，残留物在硅胶上用25%乙酸乙酯/己烷洗脱进行层析分离，给出1.207克(2.6毫摩尔，99%)所需要的白色固体产物。对

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>SSn 的元素分析计算值：C：44.28；H：4.37；实测值：C：44.44；H：4.63。<sup>1</sup>H核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)：8.9 (d, 2H)，8.8 (d, 2H)，7.5 (m, 2H)，7.5 (m, 2H)，5.5 (d of t, 1H)，3.3 (d, 1H)，0.4 (带Sn伴线的s, 9H)。<sup>19</sup>F核磁共振(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F11)：-104.45 (dd, J = 237.7, 2.9 Hz, 1F)，-119.21 (dd, J = 237.7, 20.9 Hz, 1F) (即，Me<sub>3</sub>Sn-苯基-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-C(Ph)(H)(OH))。

0.172克(0.67毫摩尔)(CH<sub>3</sub>C(O))<sub>2</sub>N-苯基-溴和25毫克Ph(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>在约2毫升二噁烷中搅拌10分钟。向此混

合物加入 0.309 克 (0.67 毫摩尔) 溶在 1 毫升二噁烷中的  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{苯基}-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})(\text{H})$ 。混合物回流过夜。除去溶剂, 残留物用 25% 乙酸乙酯/己烷进行层析分离, 给出 0.164 克 (0.35 毫摩尔, 25%) 所需要的无色液体状产物。对  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{F}_2\text{S}$  的元素分析计算值: C: 60.88; H: 4.47; 实测值: C: 60.03, 59.67; H: 4.66, 4.75。 $^1\text{H}$ 核磁共振 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.1 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.5 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.3 (d, 2H), 5.6 (d of t, 1H), 3.3 (d, 1H), 2.3 (s, 6H)。 $^{10}\text{F}$ 核磁共振 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , F11): -104.29 (dd,  $J=238$ , 3Hz, 1F), -118.72 (dd,  $J=238$ , 22Hz, 1F)。

将上述产生的 1.550 克 (3.27 毫摩尔)  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{H})(\text{OH})$  溶解在 10 毫升乙醇中, 加入 10 毫升浓盐酸。混合物回流过夜。混合物冷却到室温, 加入 40 毫升 2N NaOH, 80 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和 40 毫升水。水层用 80 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  再萃取两次。然后用 2N HCl 将水层中和到 pH 6-7 左右, 再用 80 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取一次。有机层用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 过滤, 除去溶剂, 得到 1.030 克 (2.65 毫摩尔, 81%) 的  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CF}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})(\text{H})$  或 S-2-(1-羟基-2, 2-二氟乙基苯)-4-磺酰-4'-氨基联苯。 $^1\text{H}$ 核磁共振 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.0 (m, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.45 (m, 3H), 6.8 (m, 2H), 5.6 (d of t,  $J=21.1$ , 3.6 Hz, 1H), 4.0 (s, 2H), 3.3 (d,  $J=4.1$  Hz, 1H)。 $^{10}\text{F}$ 核磁共振

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $-104.6$  (d,  $J = 237.7, 20.9$  Hz, 1F),  $-119.5$  (dd,  $J = 237.7, 20.9$  Hz, 1F)。对

$\text{C}_{20}\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NF}_2$  的元素分析计算值: C: 61.69; H: 4.40; 实测值: C: 61.52; H: 4.40。高分辨质谱对

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{F}_2\text{S}$  测量值: 389.0849 m/e; 计算值:

389.0897 m/e。该化合物在  $169^\circ\text{C}$  时熔融, 当从熔体迅速冷却时, 形成了玻璃 ( $T_g = 54^\circ\text{C}$ ), 当以  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度加热到  $T_g$  以上时, 直到  $110^\circ\text{C}$  仍是非晶态的。由该化合物的四氢呋喃溶液很容易浇铸成透明无色的玻璃状薄膜。

使用薄膜形成步骤 I, 通过从二甲基甲酰胺旋转涂布, 制备了用于极化的薄膜, 所不同的是, 在这种情况下, 基体在旋转涂布期间加热到  $70^\circ\text{C}$ 。使用极化步骤 I 使薄膜极化。极化期间感应的二次谐波 (SHG) 信号在撤去电场之后迅速衰减, 这很可能是由于存在未蒸发的溶剂的缘故。

### 实施例 XII

#### 3, 5-二羟基苯乙酮的对七氟丙基磺酰苯胺

将 0.5 克对七氟丙基磺酰苯胺, 1.24 克 3, 5-二羟基苯乙酮和 5 滴乙酸, 在 20 毫升的乙醇中于  $80^\circ\text{C}$  加热 5 小时, 然后冷却到室温, 再加到水中。从溶液中滤出不溶物, 洗涤, 干燥, 得到 0.6 克黄色固体。用乙醇重结晶, 给出  $T_m = 232^\circ\text{C}$  的晶体。在两块玻璃片之间加热到  $232^\circ\text{C}$  以上然后冷却到室温的样品, 形成透明的, 硬的玻璃状薄膜。  $T_g$  测定值为  $87^\circ\text{C}$ ,  $T_c$  测定值为  $139^\circ\text{C}$ 。

### 实施例 XIII

#### 3, 5-二羟基苯乙酮的对十七氟辛基磺酰苯胺

将 0.5 克对十七氟辛基磺酰苯肼，2.31 克 3, 5-二羟基苯乙酮和 5 滴乙酸在 20 毫升乙醇中于 80 °C 加热 4 小时，冷却到室温，然后加到 200 毫升水中。不溶产物自溶液中滤出，洗涤、干燥，得到 0.307 克黄色固体。该产物的  $T_g$  为 84 °C， $T_c$  为 199 °C， $T_m$  为 228 °C。样品在两玻璃片之间加热到 230 °C 以上，然后冷却到室温，形成了透明的玻璃状薄膜。

#### 实施例 XN

S-2-(1-羟基-2, 2-二氟乙基苯)-4-磺酰-4'-N-乙酰氨基联苯

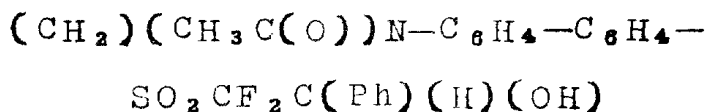
将 105 毫克 (0.22 毫摩尔)  $(CH_3C(O))_2N-C_6H_4-C_6H_4-SO_2CF_2C(Ph)(H)(OH)$  溶解在 1 毫升乙醇中，然后加入 1 毫升浓 HCl。混合物搅拌过夜。向白色浆状物中加入 2N NaOH，使 pH 达 14，然后加饱和  $NH_4OH$ ，调节 pH 到 9。混合物过滤，用水洗涤，给出 85 毫克 (0.22 毫摩尔，100%)

$(CH_3C(O))(H)N-C_6H_4-C_6H_4-SO_2CF_2C(Ph)(OH)(H)$  或 S-2-(1-羟基-2, 2-二氟乙基苯)-4-磺酰-4'-N-乙酰氨基联苯。 $^{19}F$  核磁共振 ( $CD_2Cl_2$ , F11) : -103.4

(dd,  $J = 237, 5Hz, 1F$ ), -116.1 (dd,  $J = 237, 21.5 Hz, 1F$ )。在一个单独的实验中，将溶在 30 毫升乙醇的 0.710 克 (1.50 毫摩尔) 的丁二酮浆状物加到 30 毫升浓盐酸中。将混合物搅拌过夜，然后过滤，用水洗涤。把这种固体加到 10-15 毫升水中，用 1N NaOH 调节 pH 至 7。滤出固体，用水洗涤，给出 0.526 克 (1.22 毫摩尔，81%)  $(CH_3C(O))(H)N-C_6H_4-C_6H_4-SO_2CF_2C(Ph)(OH)(H)$ 。 $^1H$  核磁共振 ( $DMSO-d_6$ ) :

10.2 (s, 1H), 8.0 (s, 4H), 7.8 (s, 4H), 7.45 (m, 2H), 7.38 (m, 3H), 6.9 (宽 d, 1H), 5.4 (d of m, 1H), 3.4 (s, 3H)。红外光谱(KBr): 1670  $\text{cm}^{-1}$ 。高分辨质谱(HRMS): 对  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{F}_2\text{S}$  的实测值: 431.1037 m/e; 计算值: 431.1003 m/e。此化合物在 261°C 熔融, 当熔体慢慢冷却时形成一种玻璃( $T_g = 75^\circ\text{C}$ ), 当以 20°C/分的速度在  $T_g$  以上加热时, 直到 150°C 之前仍旧是非晶体。从该化物在二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷, 四氢呋喃和四氢呋喃/二甲基甲酰胺混合物中的溶液, 容易浇铸得到透明的无色玻璃薄膜。

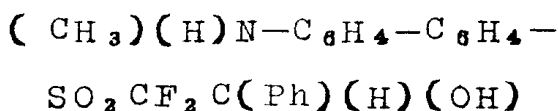
#### 实施例 XV



将 0.247 克 (1.08 毫摩尔)  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))\text{N}-$  苯基溴和 20 毫克  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  在 1 毫升二噁烷中搅拌 10 分钟。向此混合物中加入 0.500 克 (1.08 毫摩尔) 溶在 3 毫升二噁烷中的  $\text{Me}_3\text{Sn}-$  苯基- $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})(\text{H})$ 。混合物回流 5 天。除去溶剂, 残留物用 50% 乙酸乙酯/己烷进行层析分离, 给出 0.313 克 (0.70 毫摩尔, 65%) 所需要的白色固体产物。 $^1\text{H}$  核磁共振 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.1 (m, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.5 (m, 2H), 7.43 (m, 3H), 7.39 (m, 2H), 5.6 (d of t,  $J = 21, 3.4$  Hz, 1H), 3.42 (d,  $J = 4$  Hz, 1H), 3.3 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。 $^{19}\text{F}$  核磁共振 ( $\text{DMSO}-d_6$ , F11): 103.25

(dd,  $J = 237, 4.2 \text{ Hz}, 1F$ ),  $-115.99$  (dd,  $J = 237, 21.6 \text{ Hz}, 1F$ )。这种化合物制备时是部分玻璃状的, 其结晶成分熔点约  $200^\circ\text{C}$ 。当从熔体冷却时它形成一种玻璃 ( $T_g = 50^\circ\text{C}$ ), 当以  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度在  $T_g$  以上加热时, 在  $90^\circ\text{C}$  以前仍是非结晶的。从该化合物的四氢呋喃溶液浇铸, 容易制得透明无色的玻璃状薄膜。

### 实施例 XVI



向  $0.254$  克 ( $0.57$  毫摩尔) 上述制备的化合物中加入  $1$  毫升乙醇和  $1$  毫升浓盐酸, 混合物回流过夜。向冷却的混合物中加  $10$  毫升  $2N \text{ NaOH}$  和  $10$  毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。水层再用  $10$  毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取一次。水层 pH 用  $2N \text{ HCl}$  调节到  $7$ , 用  $10$  毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  再萃取一次。合并的有机层用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 除去溶剂, 给出  $0.178$  克 ( $0.43$  毫摩尔,  $75\%$ ) 所需产物。 $^1\text{H}$  核磁共振 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $8.0$  (m,  $2H$ ),  $7.8$  (m,  $2H$ ),  $7.58$  (m,  $2H$ ),  $7.5$  (m,  $2H$ ),  $7.4$  (m,  $3H$ ),  $6.7$  (m,  $2H$ ),  $5.6$  (d of t,  $J = 21, 3.4 \text{ Hz}, 1H$ ),  $4.1$  (s,  $1H$ ),  $3.39$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}, 1H$ ),  $2.88$  (s,  $3H$ )。这种化合物制备时是部分玻璃状的, 其结晶成分熔点为  $123^\circ\text{C}$ 。当它从熔体冷却时形成玻璃 ( $T_g = 42^\circ\text{C}$ ), 当以  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度在  $T_g$  以上加热时, 在  $150^\circ\text{C}$  以下它仍是非结晶的。

这些实例包括了本发明的具体实施方案。从对本文所公开的本发明的说明书或实施的思考, 对于熟悉本门技术的人员来说, 其它实施



方案将变得显而易见。要理解的是，在不偏离本发明新概念的精神和范围的情况下，可以实施一些改良和变异。要进一步理解的是，本发明并不局限于本文所列举的具体配方和实施例，并且它包括其在权利要求书范围内出现的这样一些改变形式。