

203122

公告本

申請日期	81.7.31
案 號	81106058
類 別	G02B/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	新穎肼化合物，其製備方法及非線性光學有機材料
	英 文	NOVEL HYDRAZINE COMPOUND, PROCESS FOR THE PREPARATION OF THE SAME, AND NONLINEAR OPTICAL ORGANIC MATERIAL
二、發明人	姓 名	(1)小池恒明 (2)浜 秀雄 (3)山中 徹
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所	(1) (2) (3) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦字拓二號580番32 三井石油化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・三井石油化學工業股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓 名	竹林省吾

五、發明說明 (8)

發明之範圍

本發明係關於一種新穎之胼化合物，製備此新穎胼化合物之方法，使用於光學信息通訊或光學信息處理等領域之非線性光學有機材料，以及包括該非線性光學有機材料之非線性光學元件如光波長轉換元件或光電元件。

發明背景

在光學信息通訊、光學信息處理等領域，中非線性光學有機材料最近已漸受注意。非線性雷射材料係指能夠顯示非線性光學效果如將雷射光轉換為具有不同波長的光，及在外加電壓下其改變折射率之材料。尤其是，能夠將雷射光轉換為波長是雷射波長之 $1/2$ (次諧波振盪) 之次級非線性光學有機材料，更是遠較無機材料倍受注意，因為非線性光學有機材料已有報導 (ACS 論集 233 系列，1983)。例如 KTiOPO_4 (即 KTP) 係典型之無機材料，但是發展具有比 KTP 更高之非線性光學性質之非線性光學有機材料更令人期待。

次級非線性光學有機材料包含那些含有芳香環、授與取代基、接受取代基，且芳香環的 π 電子被分子中之授與取代基及接受取代基所極化之結構。臆測此類材料將會大大地增強非線性光學反應 (response)，因為非線性光學性質係產生在 π 電子的範圍上。

然而，以結構分析可預期對 - 磷基苯胺會具有高的非線性光學響應，因為當將其處理成單晶的形式時，相鄰的兩個分子可以彼此轉換，但是當實際使用此單晶，使其成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

為非線性光學元件如光波長轉換元件及電光元件之一部分時，造成非線性光學性質的喪失。即當相鄰分子成中心對稱時，非線性光學有機材料會傾向於喪失非線性光學性質。因此，所採用之經合成而得之有機化合物係那些鄰近分子不具有對稱性取代基或能夠授與光學性之取代基。例如，如上合成之2-甲基4-硝基苯胺已確定具有高非線性光學性質。

非線性光學有機材料，當其分子內之極化率變得較高時，其會傾向於具有較高之非線性光學性質，但是當分子內之極化率變得太高時，將發生電荷轉移，因此造成材料喪失透明性。再者，次諧波振盪之波長與非線性光學有機材料之最大吸收波長 λ_{max} 會彼此重合，因此無法有效率地取得次諧波振盪。

為了得到非線性光學有機材料，假定一種化合物，在其線性分子的兩端各為有高接受能力之硝基及具有高授與性質之胺基，如氏。但是這些化合物有鄰近分子易於成中心對稱的問題，以致透明性不夠高。

為了解決那些問題，已嘗試了各種方法，如限制分子中共軛系統之 π 電子長度，及在芳香環中併入雜原子等，但是尚未發現此問題之任一確實解決方法。

此外，尚有另一問題，即任一單晶形式之非線性光學有機材料，其大小適合使用於非線性光學元件者，無法以習知的方法得到。即幾乎所有習知之非線性光學有機材料，其大小均為極小之針狀晶體或小於 1mm^3 之單晶，而具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

1mm³，尤其是超過5mm³單晶之非線性光學有機材料，幾乎不能以習知方法得之。

發明之目的

本發明係徵諸上述之原委而製作，所以本發明之目的係提供一種使用於上述之非線性光學材料之新穎胼化合物，製備此新穎胼化合物之方法，以及一種鄰分子幾乎不成中心對稱而能顯示高透明性和優異之線性光學性質之新穎非線性光學有機材料，特別是當材料為單晶時，單晶大於1mm³之非線性光學有機材料。本發明之另一目的為提供一種包括此新穎之非線性光學有機材料之非線性光學元件，如波長轉換元件或電光元件，及用於光學調製裝置之非線性光學元件。

發明概述

本發明之新穎胼化合物為下式 (I) 表示之胼化合物：



其中 A 為接受取代基； Φ_1 為芳香環或雜環； R_1 至 R_3 各別為氫原子或選自由烷基、芳基、芳烷基及烷氧基所組成之群者； R_4 為氫原子或選自由烷基、烯基及苯基所組成之群者；當 R_4 為烷基或烯基時，烷基或烯基可具有羥基及 / 或鹵原子，及在烷基或烯基之相鄰的兩個碳原子之間可存在二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

價雜原子或含有雜原子之二價基；B為直接之化學鍵或氧原子；及i和j各為1或更大之整數。

由上式(I)表示之胍化合物製備方法包括下式(III)表示之胍化合物與下式(IV)表示之酸鹵化物反應之步驟：



其中A, Φ_1 , R_1 至 R_3 , i及j均與上述之定義相同；



其中 R_4 及B之定義與上面相同，而X為鹵原子。

本發明之非線性光學有機材料包括上式(I)表示之胍化合物。

本發明之非線性光學元件為包括上述之非線性光學有機材料之元件。

圖示之簡單說明

圖1為本發明之光學調製裝置之略圖。

圖2為本發明之另一光學調製裝置之略圖。

圖3為本發明之又另一光學調製裝置之略圖。

圖4為本發明之新穎胍化合物，4-硝苯基-乙基卡胍之 1H 核磁共振光譜圖。

圖5為本發明之新穎胍化合物，4'-硝苯基-乙基卡胍之紅外線吸收光譜圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

圖 6 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-n-丙基卡胼之¹H核磁共振光譜圖。

圖 7 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-n-丙基卡胼之紅外線吸收光譜圖。

圖 8 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-三級-丁基卡胼之¹H核磁共振光譜圖。

圖 9 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-三級-丁基卡胼之紅外線吸收光譜圖。

圖 10 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸甲酯之¹H核磁共振光譜圖。

圖 11 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸甲酯之紅外線吸收光譜圖。

圖 12 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸乙酯之¹H核磁共振光譜圖。

圖 13 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸乙酯之紅外線光譜圖。

圖 14 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸 n-丙酯之¹H核磁共振光譜圖。

圖 15 為本發明之新穎胼化合物，3-(對-硝苯基)胼甲酸 n-丙酯之紅外線吸收光譜圖。

圖 16 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-甲氧乙醯基卡胼之¹H核磁共振光譜圖。

圖 17 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-甲氧乙醯基卡胼之紅外線吸收光譜圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

圖 18 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-3-甲基硫丙基卡胼之¹H核磁共振光譜圖。

圖 19 為本發明之新穎胼化合物，4'-硝苯基-3-甲基硫丙基卡胼之紅外線吸收光譜圖。

數字符號之說明

10, 20: 次諧波振盪裝置

30: 光學調製裝置

11, 21, 31: 雷射光源

12, 14, 22, 32: 聚光透鏡

13: 非線性光學元件

15: 紅外線截頻濾光器

23: 芯材料

24: 塗層材料

33: 波導路徑

34: 基片

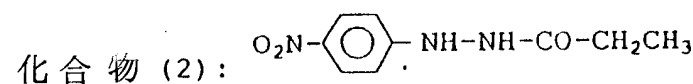
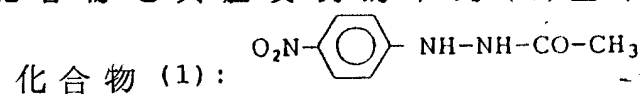
35: 電極

發明之詳細說明

以下詳述本發明之新穎胼化合物，製備此新穎胼化合物之方法及本發明之非線性光學有機材料。

本發明之新穎胼化合物係由上述之式 (I) 來表示。

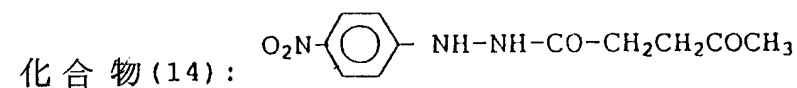
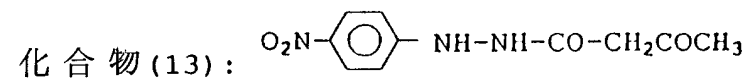
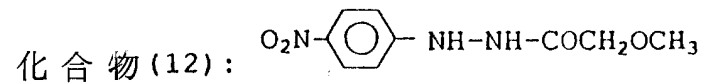
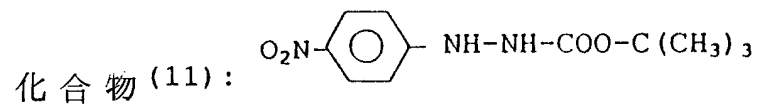
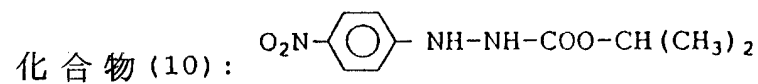
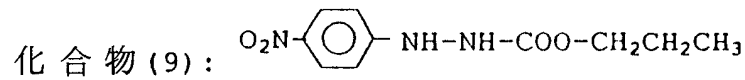
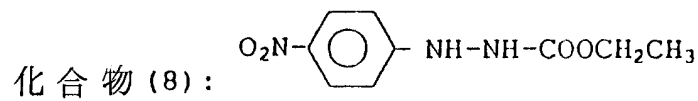
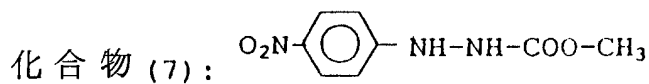
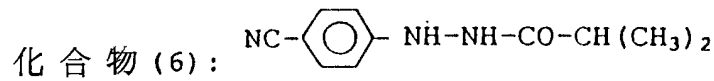
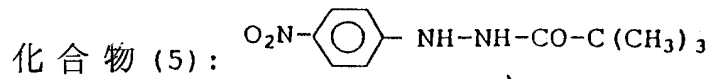
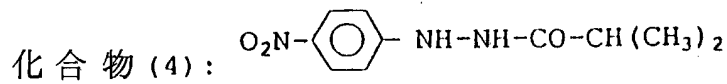
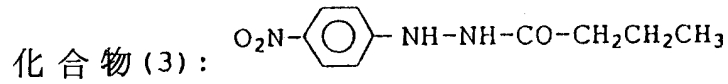
胼化合物之具體實例為下列 (1) 至 (26) 之化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

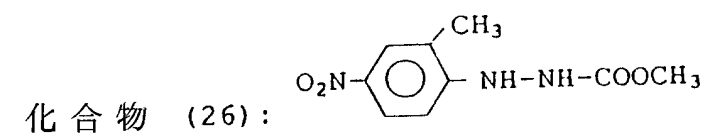
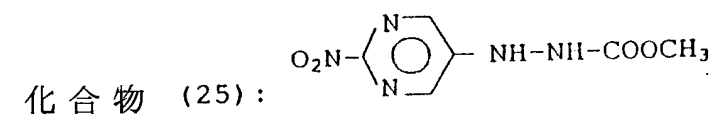
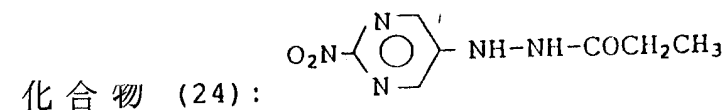
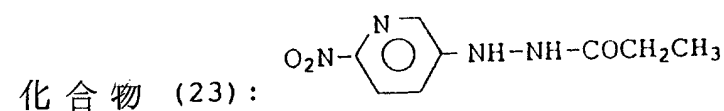
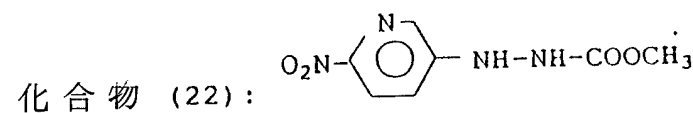
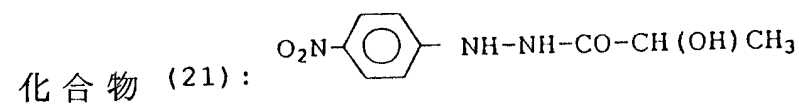
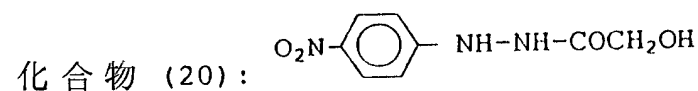
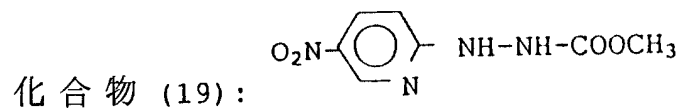
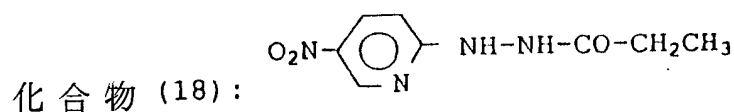
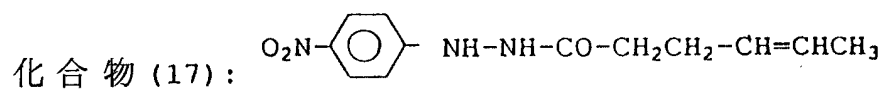
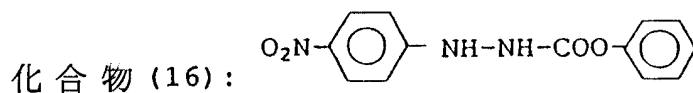
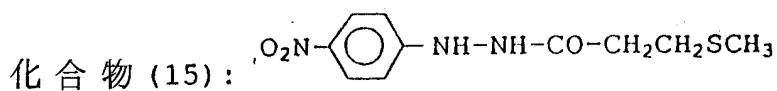
五、發明說明 (9)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

製備上式 (I) 表示新穎胼化合物，係藉上式 (II) 之胼化合物與上式 (IV) 表示之酸鹵化物（較佳為氯化鹽）行縮合反應而製得，此反應較好在鹼存在下進行。

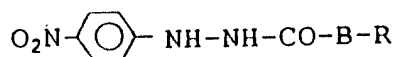
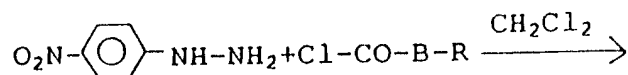
使用於反應之鹼的例子包含吡啶、三甲胺及三乙胺。其中又以吡啶或三甲胺為特佳。這些鹼可合併使用。

製造式 (I) 表示之上述之胼化合物說明如下：使用下式 (V) 之胼化合物及下式 (VI) 表示之氯化鹽為起始材料：



其中 B 為一直接化學鍵或氧原子，及 R 為碳數 1-4 之烷基。

此例中，式 (I) 表示之胼化合物係藉下列方程式之反應而合成。



從反應方程式可以清楚地發現，在胼化合物與氯化鹽之縮合反應中產生了 HCl，為了促使反應繼續進行，須要中和 HCl。為了中和 HCl，鹼之一般用量係每 1 莫耳之胼衍生物或氯化鹽之 1.0 至 5 莫耳，較佳 2 至 5 莫耳。

反應通常在液相中進行。本反應所選用之溶劑為能夠溶解作為起始材料之胼衍生物及氯化鹽，而對胼衍生物、氯化鹽及所得之卡胼衍生物為化學惰性者。溶劑之實例包含各種溶劑如芳香烴溶劑、脂肪飽和烴溶劑、脂肪飽和鹵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

化烴溶劑、脂肪未飽和烴溶劑及醚溶劑。特佳為二氯甲烷及 THF。這些溶劑可以單獨或由兩種或者更多種之混合物使用之。

上述之反應通常在 -20 至 100°C ，較佳係在 0 至 100°C 之溫度下進行。再者，此反應能在減壓至 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力下進行，但較佳為在 0 至 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ ，更佳則為 0 至 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。反應時間係適當地依反應溫度、反應壓力等而定，並無特別之限制，但反應時間通常為 5 至 100 小時，較佳為 1 至 10 小時。

反應一般在隋性氣體中進行，如氫氣或氮氣。

本發明之式 (I) 表示之胼化合物亦能由胼化合物和羧酸行脫水反應而得到。在此脫水反應中，所使用之脫水劑如 DCC (N, N'-二環己基碳二亞胺)。

本發明之非線性光學有機材料包括上式 (I) 表示之胼化合物。藉將接受取代基 A 鍵聯至 Φ_1 ，以極化 Φ_1 ，而加速極化式 (I) 表示之整個化合物。

較佳之接受取代基 A 為其哈密特值 (Hammett value) σ 滿足 $0 < \sigma < 0.8$ 之條件者。這些取代基包含硝基、氨基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟甲基磺基、胺甲磺基、亞硝基、氫氧基、氫磺基、異氰酸基、甲磺基、烷氧磺基 (例如，甲氧磺基及乙氧磺基)、鹵化烷氧磺基、乙磺基、丙磺基、鹵化磺基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基及鹵原子。其中又以硝基或氨基為較佳。

一個或數個接受取代基 A 鍵聯至 Φ_1 ，而當數個接受取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

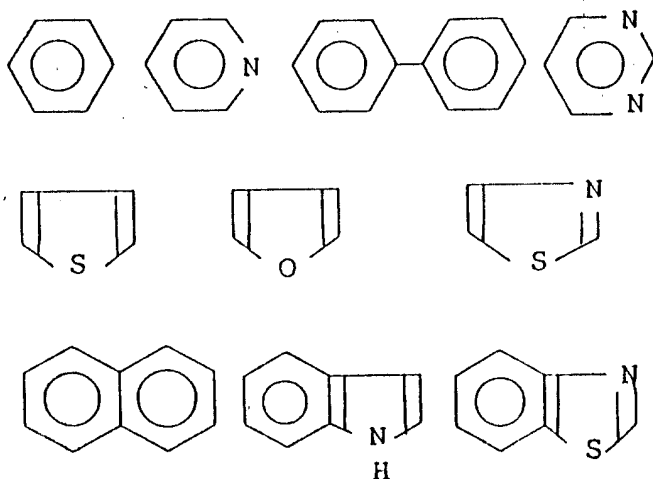
裝
訂
線

五、發明說明 (13)

代基 A 鍵聯至 Φ_1 時，他們可彼此相同或不同。

接受取代基 A 以該方式鍵聯至 Φ_1 ，將會加速 Φ_1 之極化。例如，當 Φ_1 為苯環時，接受取代基 A 較好以 -NR₂NR₃CO- 基之對位鍵聯至 Φ_1 。另一方面，當有數個接受取代基 A 要鍵聯至 Φ_1 時，較好以 -NR₂NR₃CO- 基之對位及間位鍵聯之。

Φ_1 在上式 (I) 中為芳香環或雜環。芳香環當中較佳為苯環。雜環當中，較佳為 5 員或 6 員雜環，又以 5 員雜環為特佳。這些芳香環或雜環係形成電子共振之範圍，且由於這些環而有效地顯示非線性光學效應。作為 Φ_1 之芳香環或雜環之具體實例如下。



上式 (I) 中之 R₁ 至 R₃ 各別為氫原子或選自由烷基、芳基、芳烷基及烷氧基所組成之群者。其中，較佳之 R₁ 為氫原子或烷基，特別是甲基或乙基，較佳 R₂ 及 R₃ 各為氫原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫 A)

裝
訂
線

五、發明說明 (14)

。R₁可鍵聯至芳香環或雜環之不只碳原子上，亦可鍵聯至雜環之雜原子如N原子之上。

上述之烷基可為直鏈或支鏈形式，具有之碳數為1-6，較佳之碳數為1-3。該烷基包含直鏈烷基如甲基、乙基、n-丙基及n-丁基；二級烷基如異丙基、二級丁基及二級戊基；及三級烷基如三級丁基及三級戊基。

上述之芳基可有取代基。該芳基之具體實例包含苯基、萘基、甲苯基及二甲苯基。

上述之芳烷基之具體實例包含苄基、苯乙基、 α -甲基苄基及二甲苯甲基。

上述之烷氧基可為直鏈或支鏈形式，碳數為1-6，較佳之碳數則為1-3。該烷氧基之具體實例包含直鏈烷氧基如甲氧基、乙氧基、n-丙氧基及n-丁氧基；二級烷氧基如異丙氧基、二級丁氧基及二級戊氧基；以及三級烷氧基如三級丁氧基及三級戊氧基。

在上述之化合物中，R₁較好配置在鄰近分子不會成中心對稱之位置上。例如，當 Φ_1 為苯環時，R₁較好以與-NR₂NR₃CO-基成鄰位之位置鍵聯至 Φ_1 上。此例中，兩個R₁可各別以與-NR₂NR₃CO-基成鄰位之位置鍵聯至 Φ_1 上。當有數個R₁鍵聯至 Φ_1 時，他們可彼此相同或不同。

R₂及/或R₃較好為光學活性基。若R₂及/或R₃為光學活性基，分子之對稱性就破壞了。因此，當單晶形成時，鄰近分子幾乎不成中心對稱，而能有效地保持非線性。此處所指之光學活性基為具有非對稱性之碳原子者，例如，取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫A頁)

五、發明說明 (15)

代基上有三種不同的基(甲基、乙基及氫原子)鍵聯至同一個碳上。

上式(I)中之 R_4 為氫原子或選自由烷基、烯基及苯基所組成之群者。每個烷基及烯基可為直鏈或支鏈形式，及可具有羥基及/或鹵原子。此外，烷基或烯基中，兩個相鄰碳原子之間可存在二價雜原子(例如，O, S及Se)或含有二價雜原子或者雜原子(例如，N, B, Si及Ge)之二價基。

二價基之例子如下所列。

-CO- 基，

-NH- 基，

-N(CH₃)- 基，

-BH- 基，

-B(CH₃)- 基，

-SiH₂- 基，

-Si(CH₃)₂- 基，

CH₃

|

-SiCH₂- 基，

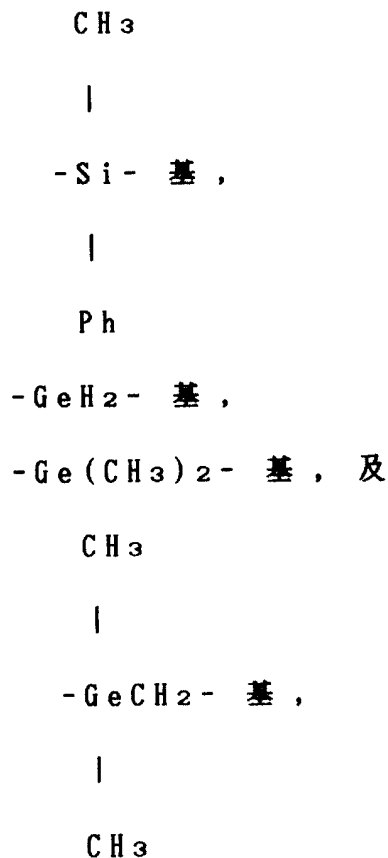
|

CH₃

-Si(OCH₃)₂- 基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

五、發明說明 (16)



上式 (I) 中之 B 為直接化學鍵或氧原子。當 $-\text{BR}_4$ 為烷基時，此烷基較好為乙基或 n-丙基。當 $-\text{BR}_4$ 為烷氧基時，此烷氧基較好為甲氧基。

使用式 (I) 表示之胍化合物作為非線性光學有機材料時，胍化合物較好具有至少一個重氫。

本發明之非線性光學有機材料係由上式 (I) 表示之化合物組成，而且以晶體形式去製造非線性光學元件。通常係使用單一之式 (I) 化合物來製造本發明之非線性光學有機材料，但是亦可使用數種式 (I) 表示之化合物來製造之。

由式 (I) 表示之化合物之晶體可為此化合物與具有和此化合物類似之結晶結構之其他成分所成之共晶，或其亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

可為複晶，但較好是為單晶。

再者，本發明之非線性光學有機材料係為上式 (I) 表示之化合物與透明之聚合物黏合劑所組成之複合材料。

上述之單晶能藉將式 (I) 化合物溶解於適當之溶劑中如二甲基甲醯胺或乙醇，然後將溶劑蒸發，或降低所得溶液之溫度以使含於溶液中之化合物結晶。另外，亦能藉加熱熔融式 (I) 化合物，再將此熔融化合物冷卻以結晶之，或藉真空沉積、分子束晶體定向生長法等來氣相生長式 (I) 化合物，以得到單晶。

以上述方法能得到本發明所使用之非線性光學有機材料之不小於 1mm^3 之直角平行六面體之大單晶，尤其是使用式 (I) 表示化合物中之甲基-3-(對-硝基苯基)卡肼(前述之化合物 (7)) 時，能容易地得到不小於 5mm^3 之大單晶。

將本發明之非線性光學有機材料之大單晶經切削程序及加工程序以製備本發明之非線性光學元件。

由如上得到之薄膜單晶去形成本發明之非線光學元件時，所須之薄膜單晶之厚度不小於 $1\mu\text{m}$ 。

藉由包括將式 (I) 表示之至少一種化合物分散於聚合物基質中，再對所得之分散液施以電壓，並以不低於玻璃轉移溫度之溫度加熱此分散液，以定向含於分散液中之上述化合物，及在保持方位下冷卻並固化此分散液，以得到上式 (I) 表示之一種或數種化合物與透明聚合物組成之複合材料。

可以將上面得到之式 (I) 表示之至少一種化合物與透

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

203132

五、發明說明 (18)

明聚合物組成之複合材料，藉加工以得到本發明之非線性光學元件之所須形狀。

將上述之本發明之非線性光學元件製成本發明之光學調製裝置，並使用於次諧波振盪裝置及光學開關等。

圖1表示本發明之次諧波振盪裝置之一實例。圖1中，次諧波振盪裝置10包含雷射光源11，聚光透鏡12，非線性光學元件13，聚光透鏡14及紅外線截頻濾波器15。

在次諧波振盪裝置10中，雷射光從雷射光源11發出，經聚光透鏡12會聚在非線性光學元件。當雷射光射入非線性光學元件13時，非線性光學元件會產生波長為 $1/2$ 雷射波長之光，且此光含有雷射光之基波及發自非線性光學元件13之次諧波。該光藉聚光透鏡14會聚成幾近平行光。將此幾近平行光通過紅外線截頻濾波器15，藉此選擇性地輸出次諧波之光。

圖2表示之次諧波振盪裝置20包含雷射光源21，聚光透鏡22，本發明之非線性光學有機元件製成之芯材料23，及具有與芯材料23不同折射率之透明基片，如玻璃製成之塗層材料24。芯材料23以塗層材料24覆蓋之。

次諧波振盪裝置20中，由雷射光源21發出之雷射光，經聚光透鏡22，射入芯材料23之一端。由芯材料23之一端進入之雷射光在芯材料23內透射。在雷射光於芯材料23內透射期間，產生次諧波振盪，且由芯材料23之另一端輸出具有輸入雷射波長之 $1/2$ 波長之光。

圖3表示之光學調製裝置30包含雷射光源31，聚光透

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

五、發明說明 (19)

鏡 32 及形成在基片 34 上之由本發明之非線性光學有機元件製成之波導路徑 33。波導路徑 33 在基片 34 上分成彼此具相同光學路徑長度之二路徑，而此二路徑又再度會合。在分枝路徑之一之兩邊設置一對連結至外部電源之電極 35 (未示出)。

光學調製裝置 30 中，由雷射光源 31 發出之雷射光，經聚光透鏡 32，射入波導路徑 33 之一端，再沿著上述之分枝路徑分枝出去。接著，分枝路徑上之雷射光會合，再由波導路徑 33 之另一端輸出。當施電壓於一對電極 35 時，改變了形成夾在此對電極 35 間之分枝路徑之非線性光學有機材料之折射率，因此調製了通過分枝路徑之雷射光的相位。結果，能改變輸出光之相位與強度，而此輸出光係通過兩個分枝路徑之雷射光的合成光。此光學調製裝置能應用於光學開關等。

發明效果

如前述，本發明之非線性光學有機材料係由前式 (I) 化合物組成。光學材料中，形成共振範圍的是 Φ_1 環，而由 A 及 R₁ 至 R₄ 控制分子的極化及分子結構以達良好之平衡。又，鄰近分子非呈中心對稱，所以此非線性有機光學材料顯示極佳之非線性光學效果。

因此，本發明之非線性光學有機材料能有利地應用於非線性光學元件如光波長轉換元件，及利用次級非線性光學效果之電光元件。

實施例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

五、發明說明 (20)

將以下列實施例更進一步描述本發明，但這些實施例絕不限制本發明。

實施例 1

於 300 ml 之三頸瓶中，加入 50 ml 之二氯甲烷及 1.54 公克之對-硝苯基胂。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入 5 cc 之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之 1.5 cc 丙醯氯慢慢地滴入所得之混合物中，立刻產生黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌 12 小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之丙醯氯水解，再將 NaHCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。使用丙酮再度沉澱所得之反應產物，以得到 1.30 公克之純化產物。

依 DSC 方法測得上面得到之純化產物的熔點為 209 至 210 °C。

又，將純化產物溶於 DMSO (二甲亞砜) 中。用所得之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖 4 表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

1.09 (t, 3H, 8 Hz, $-\text{CH}_3$)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫 A)

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

2.24 (q, 2H, 7Hz, -CH₂-)

6.75 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.07 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

9.02 (s, 1H, -NH-)

9.93 (s, 1H, -NH-)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖5。

由上面所得之結果，確認純化產物為4'-硝苯基-乙基卡肼(前述之化合物(2))。

接著，用粉末方法測量前述化合物(2)粉末之SHG強度。此測量中，使用YAG雷射。此粉末之SHG強度為以同上述方法測得之尿素粉末之SHG強度之24倍。

又，將前述化合物(2)溶於二甲基甲醯胺(DMF)中，並在室溫下放置約10天。結果得到 $8 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ 之單晶。此單晶之大小相當於以類似方法成長2-甲基-硝基苯胺(MNA)得到之單晶大小的約5倍。

又，當化合物(2)之單晶以YAG雷射(連續波，波長： 1.064 nm ，輸出功率： 175 mw)照射時，只能在特定入射角得到相當於相位匹配之SH光(532 nm)之尖銳波峰。結果所得之強度為使用KTP晶體(樣品長度： 5 mm)時所得強度之3倍。

五、發明說明 (22)

實施例 2

於 300 ml 之三頸瓶中，加入 70 ml 之二氯甲烷及 0.8 公克之對-硝苯基肼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入 3 cc 之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之 0.8 cc n-氯丁烷慢慢地滴入所得之混合物中，立刻產生黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌 12 小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之 n-氯丁烷水解，再將 NaHCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。將所得之反應產物以丙酮 / 二氯甲烷 (1/4 體積比) 當展開液藉管柱層析展開，接著將由管柱層析得到之主成分以丙酮再沉澱之，以得到 1.35 公克之純化產物。

依 DSC 方法測得上面得到之純化產物的熔點為 177 至 178 °C。

又，測量此純化產物之質譜。結果，純化產物之 m/z 為 223 (100)。

又，將純化產物溶於 DMSO (二甲亞砜) 中。用所得之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖 6 表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (23)

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

- 0.90 (t, 3H, 8Hz, $-\text{CH}_3$)
- 1.57 (q, 2H, 7Hz, $-\text{CH}_2-$)
- 2.18 (t, 2H, 8Hz, $-\text{CH}_3$)
- 6.75 (d, 2H, 9Hz, 環質子)
- 8.07 (d, 2H, 9Hz, 環質子)
- 9.06 (s, 1H, $-\text{NH}-$)
- 9.93 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖 7。

由上面所得之結果，確認純化產物為 4'-硝苯基-n-丙基卡肼(前述之化合物(3))。

以同實施例 1 描述之方法測量化合物(3)粉末之 SHG 強度。結果，此粉末之 SHG 強度為以同上述方法測得之尿素粉末之 SHG 強度的 12.1 倍。

然後，又以同實施例 1 描述之方法製備前述化合物(3)之單晶。所得單晶之大小為 $10 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$ 。再者，將上面得到之化合物(3)之單晶做 X-光結構分析。結果，空間群係屬於正交晶系 ($P2_12_12_1$)，及晶格常數如下。

$$a = 12.43 \text{ 埃}$$

$$b = 19.46 \text{ 埃}$$

$$c = 4.67 \text{ 埃}$$

並且，以同實施例 1 描述之方法測量所得單晶之 SH 光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (24)

之強度。結果，所得之強度為使用KTP晶體(樣品長度：
5mm)時所得強度之3.5倍。

實施例3

於300ml之三頸瓶中，加入50ml之二氯甲烷及0.77公
克之對-硝苯基胼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下
加入2.5cc之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲
烷之0.9cc三甲基乙醯氯慢慢地滴入所得之混合物中，立
刻產生黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌12小時，再用薄層色層分
析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之三甲基乙
醯氯水解，再將NaHCO₃水溶液加入反應液中，以使反應液
分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反
應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷
取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油
層混合，並在真空下乾燥之。將所得之反應產物以丙酮/
二氯甲烷(1/4體積比)當展開液藉管柱層析展開。接著將
由管柱層析得到之主成分以丙酮再沉澱之，以得到0.426
公克之純化產物。

依DSC方法測得上面得到之純化產物的熔點為166至
167℃。

又，將純化產物溶於DMSO(二甲亞砜)中。用所得之溶
液，測量純化產物之¹H核磁共振光譜。得到圖8表示之¹H
核磁共振光譜圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (25)

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

1.21 (s, 9H, $-(\text{CH}_3)_3$)

6.71 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.08 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.96 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

9.79 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖9。

由上面所得之結果，確認純化產物為4'-硝苯基-t-丁基卡肼(前述之化合物(5))。

以同實施例1描述之方法測量化合物(5)粉末之SHG強度。結果，此粉末之SHG強度為以同上述方法測得之尿素粉末之SHG強度的1.0倍。

然後，又以同實施例1描述之方法製備前述化合物(5)之單晶。所得單晶之大小為 $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ 。並且，以同實施例1描述之方法測量所得單晶之SH光之強度。結果，所得之強度為使用KTP晶體(樣品長度：5mm)時所得強度之0.5倍。

實施例4

於300ml之三頸瓶中，加入100ml之二氯甲烷及0.77公克之對-硝苯基肼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入2.5cc之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之0.8cc氯甲酸甲酯慢慢地滴入所得之混合物中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (26)

當反應進行時，可看到黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌12小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之氯甲酸甲酯水解，再將 NaCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。使用丙酮二氯甲烷再度沉澱所得之反應產物，以得到0.36公克之純化產物。

依DSC方法測得上面得到之純化產物的熔點為180至181 $^{\circ}\text{C}$ ，及由質譜分析得 $m/z=211(100)$ 。

又，將純化產物溶於DMSO(二甲亞砜)中。用所得之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖10表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

3.61 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

6.84 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.08 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

9.00 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

9.45 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖11。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫A頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (27)

由上面所得之結果，確認純化產物為甲基-3-(對-硝苯基)卡肼(前述之化合物(7))。

以同實施例1描述之方法測量化合物(7)粉末之SHG強度。結果，此粉末之SHG強度為以同上述方法測得之尿素粉末之SHG強度的19.5倍。

然後，又以同實施例1描述之方法製備前述化合物(7)之單晶。所得單晶之大小為 $30 \times 12 \times 6 \text{ mm}^3$ 。再者，將上面得到之化合物(7)之單晶做X-光結構分析。結果，空間群係屬於正交晶系(P2₁2₁2₁)，及晶格常數如下。

$$a = 11.48 \text{ 埃}$$

$$b = 18.51 \text{ 埃}$$

$$c = 4.70 \text{ 埃}$$

並且，以同實施例1描述之方法測量所得單晶之SH光之強度。結果，所得之強度為使用KTP晶體(樣品長度：5mm)時所得強度之4倍。

實施例5

於300ml之三頸瓶中，加入100ml之二氯甲烷及0.77公克之對-硝苯基肼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入2.5cc之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之1.00cc氯甲酸乙酯慢慢地滴入所得之混合物中，當反應進行時，可看到黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌12小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之氯甲酸乙酯水解，再將NaHCO₃水溶液加入反應液中，以使反應液分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫A)

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。使用丙酮二氯甲烷再度沉澱所得之反應產物，以得到0.56公克之純化產物。

依DSC方法測得上面得到之純化產物的熔點為200至201°C，及由質譜分析得 $m/z=225(100)$ 。

又，將純化產物溶於DMSO(二甲亞砜)中。用所得之溶液，測量純化產物之¹H核磁共振光譜。得到圖12表示之¹H核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

¹H核磁共振 (δ p.p.m.)。

1.20 (s, 3H, -CH₃)

4.09 (s, 2H, -OCH₂-)

6.72 (d, 2H, 9H_z, 環質子)

8.08 (d, 2H, 9H_z, 環質子)

8.98 (s, 1H, -NH-)

9.39 (s, 1H, -NH-)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖13。

由上面所得之結果，確認純化產物為乙基-3-(對-硝基)卡肼(前述之化合物(8))。

以同實施例1描述之方法測量化合物(8)粉末之SHG強

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

裝
訂
線

203122

五、發明說明 (29)

度。結果，此粉末之 SHG 強度為以同上述方法測得之尿素粉末之 SHG 強度的 1.0 倍。

然後，又以同實施例 1 描述之方法製備前述化合物 (8) 之單晶。所得單晶之大小為 $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ 。並且，以同實施例 1 描述之方法測量所得單晶之 SH 光強度。結果，所得之強度為使用 KTP 晶體 (樣品長度：5 mm) 時所得強度之 0.5 倍。

實施例 6

於 200 ml 之二頸瓶中，加入 50 ml 之二氯甲烷及 0.7 公克之對-硝苯基胼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入 2.5 cc 之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之 0.8 cc 氯甲酸 n-丙酯慢慢地滴入所得之混合物中，當反應進行時，可看到黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌 12 小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之氯甲酸丙酯水解，再將 NaCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。使用丙酮二氯甲烷再度沉澱所得之反應產物，以得到 0.35 公克之純化產物。

依 DSC 方法測得上面得到之純化產物的熔點為 125 至 126 °C。又，將純化產物溶於 DMSO (二甲亞砜) 中。用所得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖14表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

0.98 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

1.59 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)

4.0 (t, 2H, 7Hz, $-\text{OCH}_2-$)

6.72 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.08 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.98 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

9.39 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖15。

由上面所得之結果，確認純化產物為n-丙基-3-(對-硝苯基)卡胛(前述之化合物(9))。

以同實施例1描述之方法測量化合物(9)粉末之SHG強度。結果，此粉末之SHG強度為以同上述方法測得之尿素粉末之SHG強度的2.6倍。

然後，又以同實施例1描述之方法製備前述化合物(9)之單晶。所得單晶之大小為 $6 \times 4 \times 2.5 \text{mm}^3$ 。並且，以同實施例1描述之方法測量所得單晶之SH光之強度。結果，所得之強度為使用KTP晶體(樣品長度：5mm)時所得強度之0.8倍。

實施例7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (31)

於 300 ml 之三頸瓶中，加入 50 ml 之二氯甲烷及 4.62 公克之對-硝苯基胼。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入 5 cc 之三乙胺，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之 4.5 cc 甲氧基乙醯氯慢慢地滴入所得之混合物中，立刻產生黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌 12 小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之甲氧基乙醯氯水解，再將 NaCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。將所得之反應產物以丙酮再沉澱之，以得到 5.735 公克之純化產物 (4'-硝苯基-甲氧乙醯基-卡胼)。

依 DSC 方法測得上面得到之純化產物的熔點為 149 至 150 °C。

又，將純化產物溶於 DMSO (二甲亞砜) 中。用所得之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖 16 表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

4.02 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)

4.13 (s, 3H, $-\text{OCH}_3-$)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (32)

6.75 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.07 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

9.03 (s, 1H, -NH-)

10.14 (s, 1H, -NH-)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖 17。

由上面所得之結果，確認純化產物為 4'-硝苯基-甲氧乙醯基卡胛(前述之化合物(12))。

實施例 8

於 300 ml 之三頸瓶中，加入 50 ml 之二氯甲烷及 1.53 公克之對-硝苯基胛。再於瓶內之混合物中，在室溫攪拌下加入 3cc 之吡啶，然後透過滴液漏斗將事先溶於二氯甲烷之 1.39 公克之 3-甲硫基氯丙烷慢慢地滴入所得之混合物中，立刻產生黃色沉澱物。

此反應液繼續在室溫下攪拌 12 小時，再用薄層色層分析確定反應是否完全。之後，將反應液中過量之 3-甲硫基氯丙烷水解，再將 NaHCO_3 水溶液加入反應液中，以使反應液分成水層及含有大量反應產物之油層。

在所得之水層中加入二氯甲烷，將殘留在水層中之反應產物萃取至二氯甲烷中，再將含有反應產物之二氯甲烷取出。然後此含有反應產物之二氯甲烷再與上面得到之油層混合，並在真空下乾燥之。將所得產物以二氯甲烷/己烷之混合溶液再沉澱之，以得到 1.91 公克之純化產物(4'-硝苯基-3-甲硫基丙基卡胛)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

依 DSC 方法測得上面得到之純化產物的熔點為 126 至 127 °C。

又，將純化產物溶於 DMSO (二甲亞砜) 中。用所得之溶液，測量純化產物之 ^1H 核磁共振光譜。得到圖 18 表示之 ^1H 核磁共振光譜圖。

分析此圖之波峰所得之結果如下。

^1H 核磁共振 (δ p.p.m.)。

2.10 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

2.51 (t, 2H, 11Hz, $-\text{CH}_2-$)

2.73 (t, 2H, 13Hz, $-\text{CH}_2-$)

6.79 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

8.04 (d, 2H, 9Hz, 環質子)

9.07 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

10.03 (s, 1H, $-\text{NH}-$)

又測量此純化產物之紅外線吸收光譜。所得之紅外線光譜圖示於圖 19。

由上面所得之結果，確認純化產物為 4'-硝苯基-3-甲硫基丙基卡肼 (前述之化合物 (15))。

四、中文發明摘要(發明之名稱：新穎肼化合物，其製備方法及非線性)

光學有機材料

本發明揭示一種以式(I)表示之新穎肼化合物。



本發明亦揭示製備此新穎肼化合物之方法(包括特定之肼化合物與特定之酸鹵化物之反應)，包括上式(I)表示之肼化合物之非線性光學有機材料，以及包括該非線性光學有機材料之非線性光學有機元件。該非線性光學有機材料顯示優異之非線性光學效果，且能有利地應用於非線性光學有機元件如光波長轉換元件及電光元件。

英文發明摘要(發明之名稱：NOVEL HYDRAZINE COMPOUND, PROCESS FOR THE PREPARATION OF THE SAME, AND NONLINEAR OPTICAL ORGANIC MATERIAL)

A novel hydrazine compound represented by the formula (I) is disclosed.



Also disclosed are a process for preparing the novel hydrazine compound comprising reacting a specific hydrazine compound and a specific acid halide, a nonlinear optical organic material comprising the hydrazine compound represented by the above formula (I), and a nonlinear

日本

1991.8.6

106871/1001

附註：本案已向

國(地區)申請專利，申請日期：

案號：

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

optical organic element comprising the nonlinear optical organic material. The nonlinear optical organic material shows excellent nonlinear optical effect, and the material is favorably applied to nonlinear optical organic elements such as an optical wavelength conversion element and an electrooptical element.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

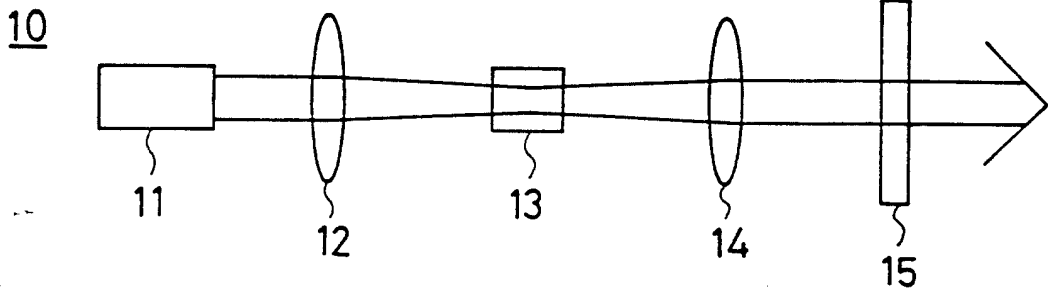
附註：本案已向

國(地區)申請專利，申請日期：

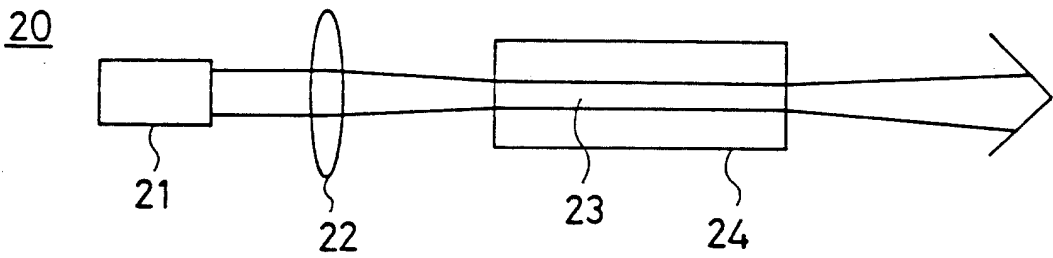
案號：

公告本

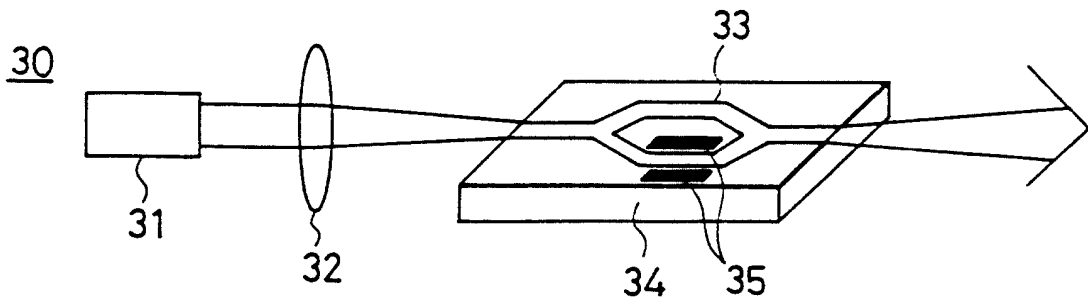
第 1 圖



第 2 圖



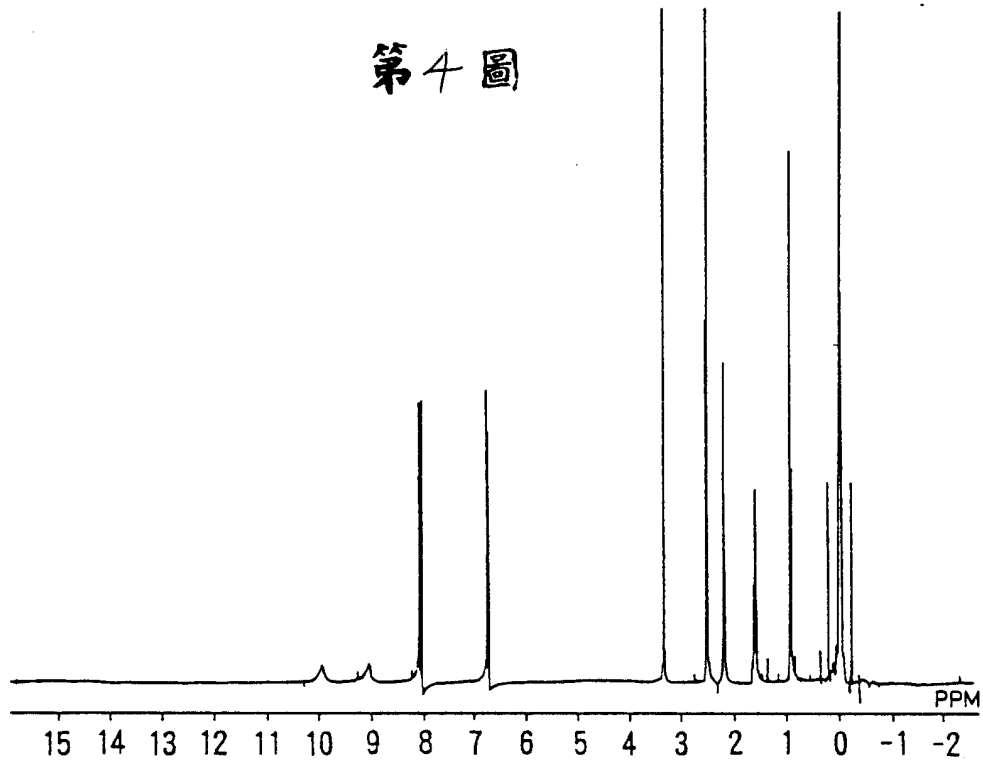
第 3 圖



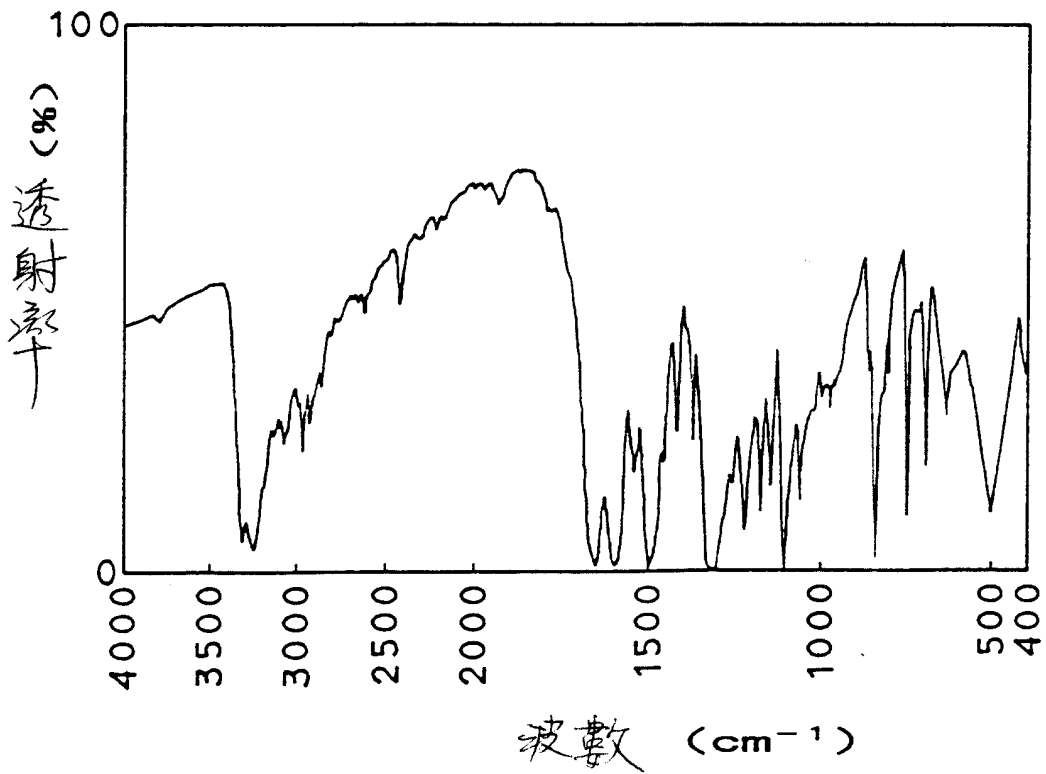
203122

公告本

第4圖



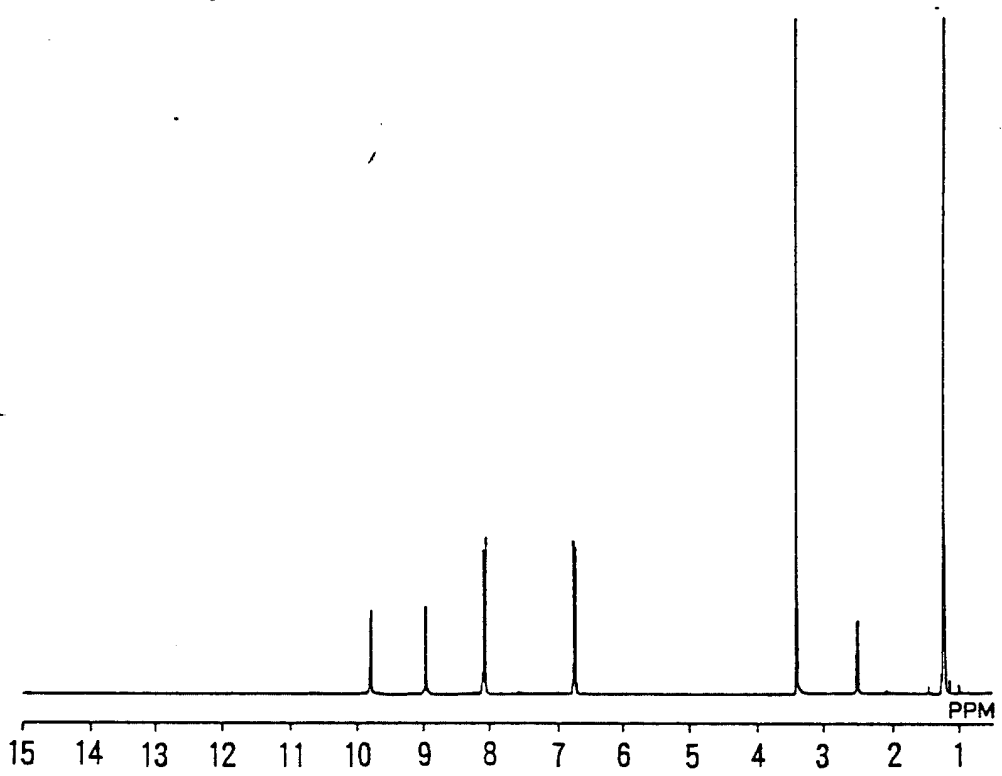
第5圖



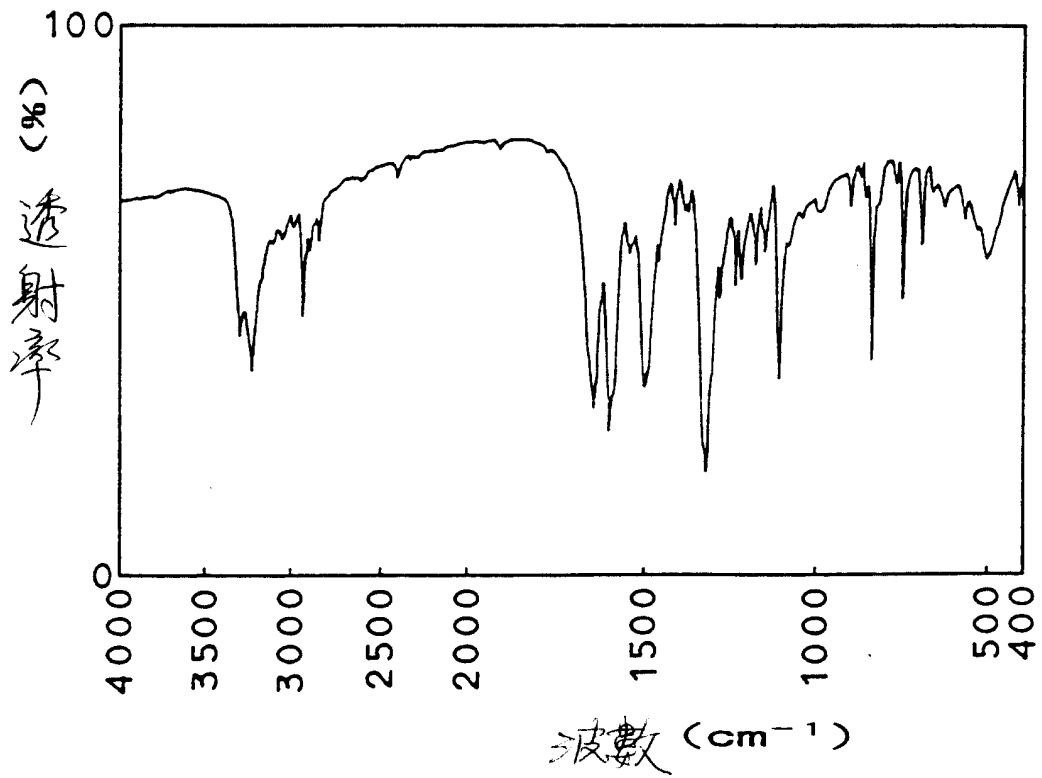
203122

公告本

第6圖



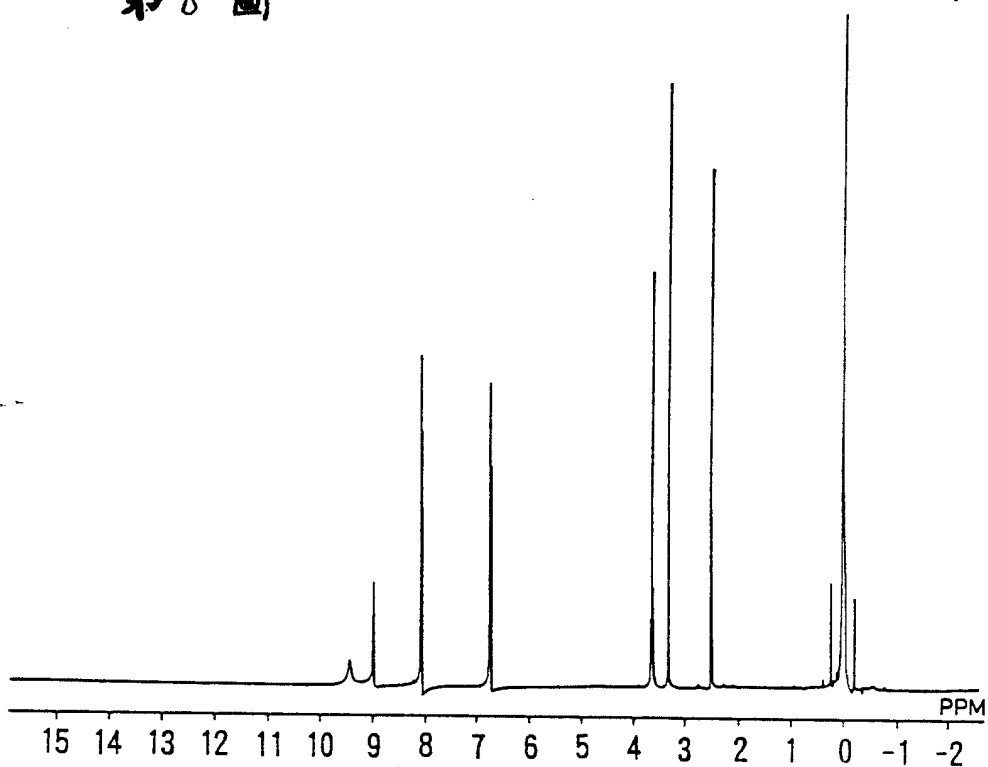
第7圖



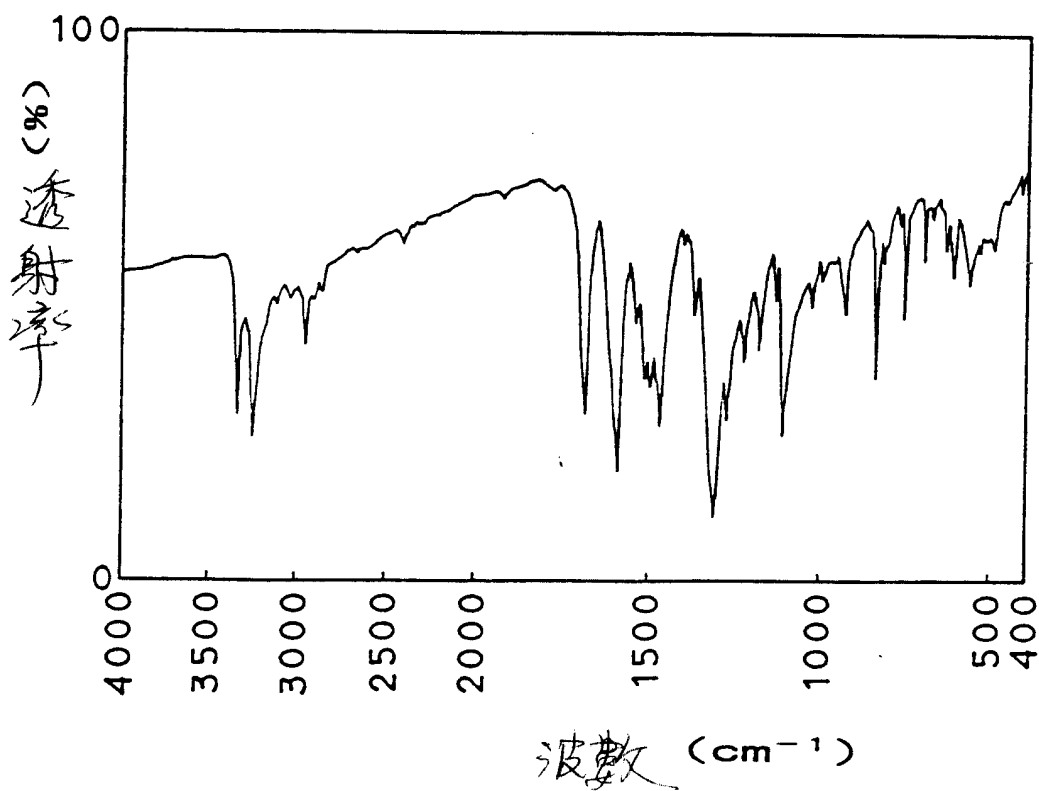
203122

公告本

第8圖

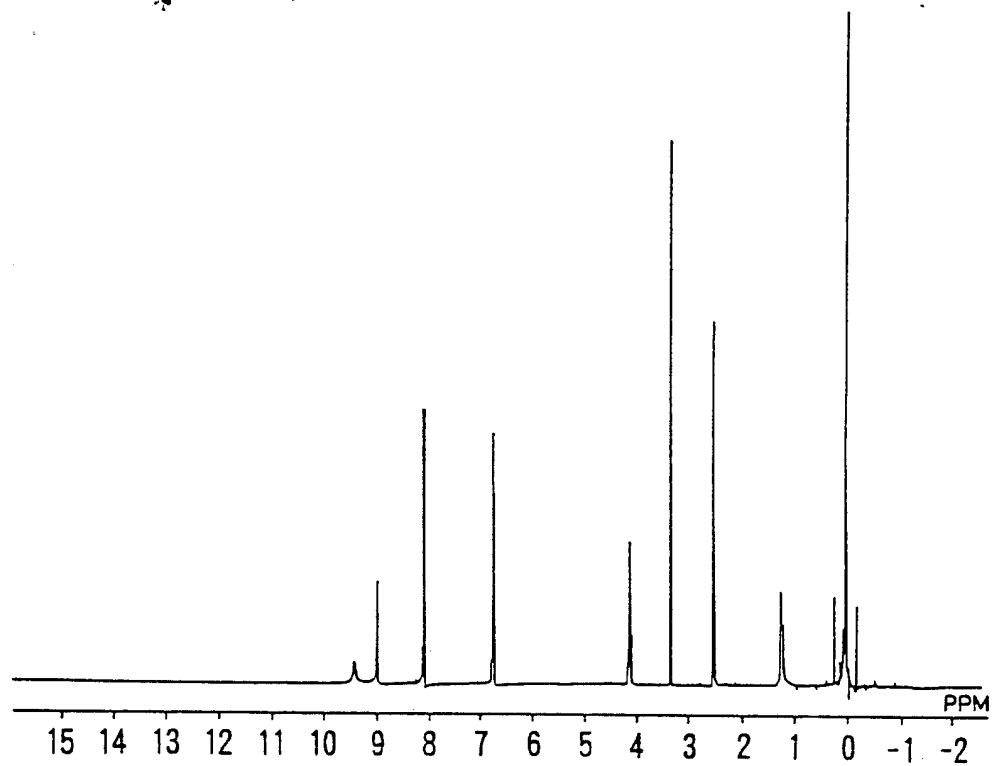


第9圖

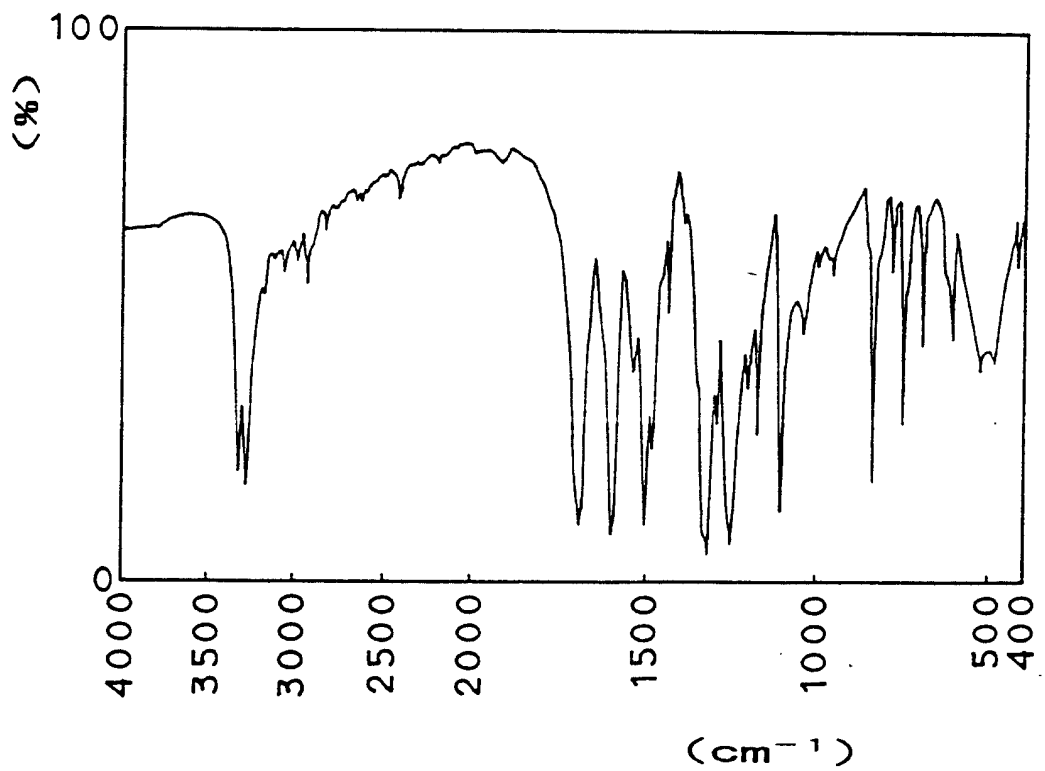


203123

第 10 圖

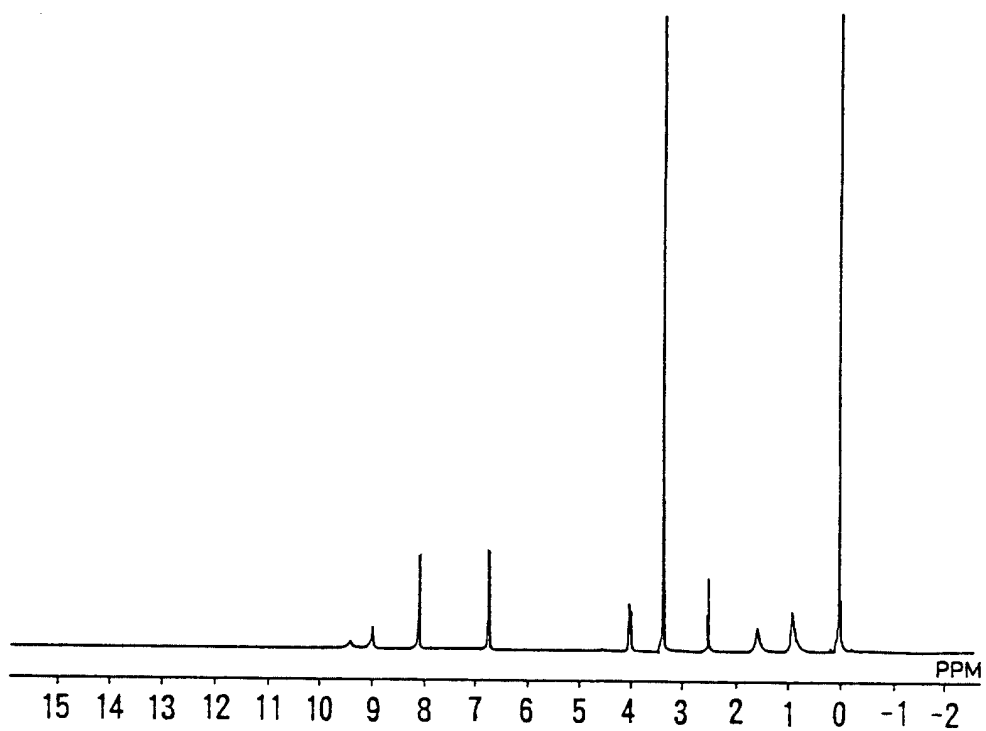


第 11 圖

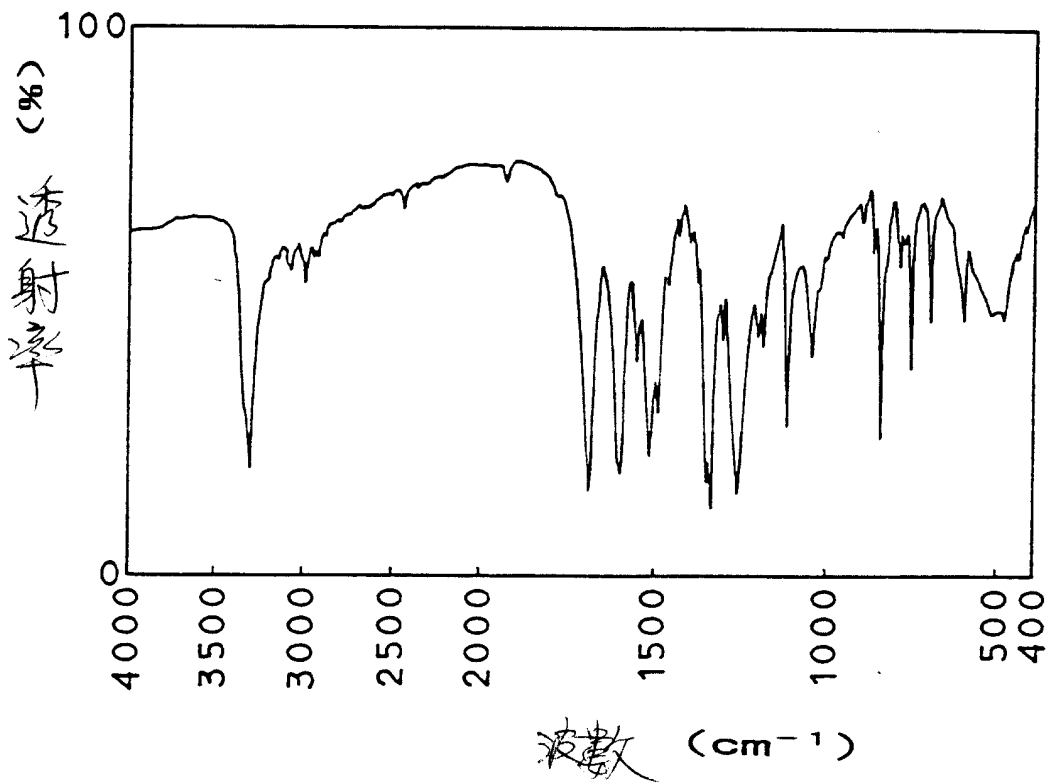


203124

第12圖

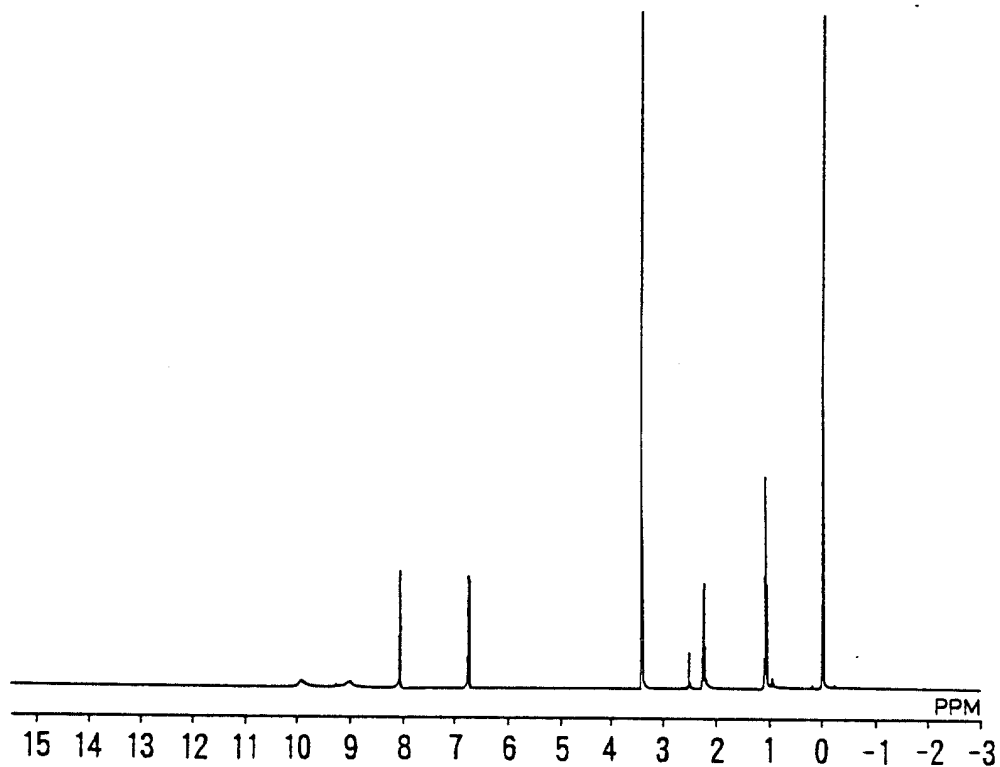


第13圖

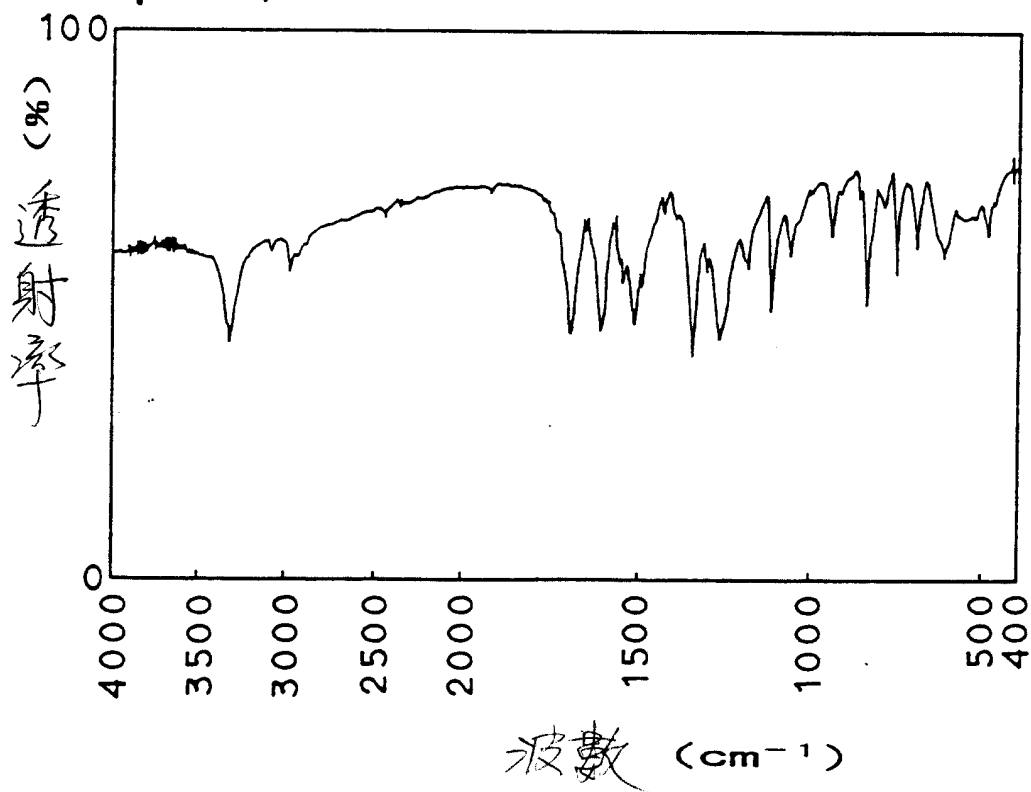


203125

第14圖

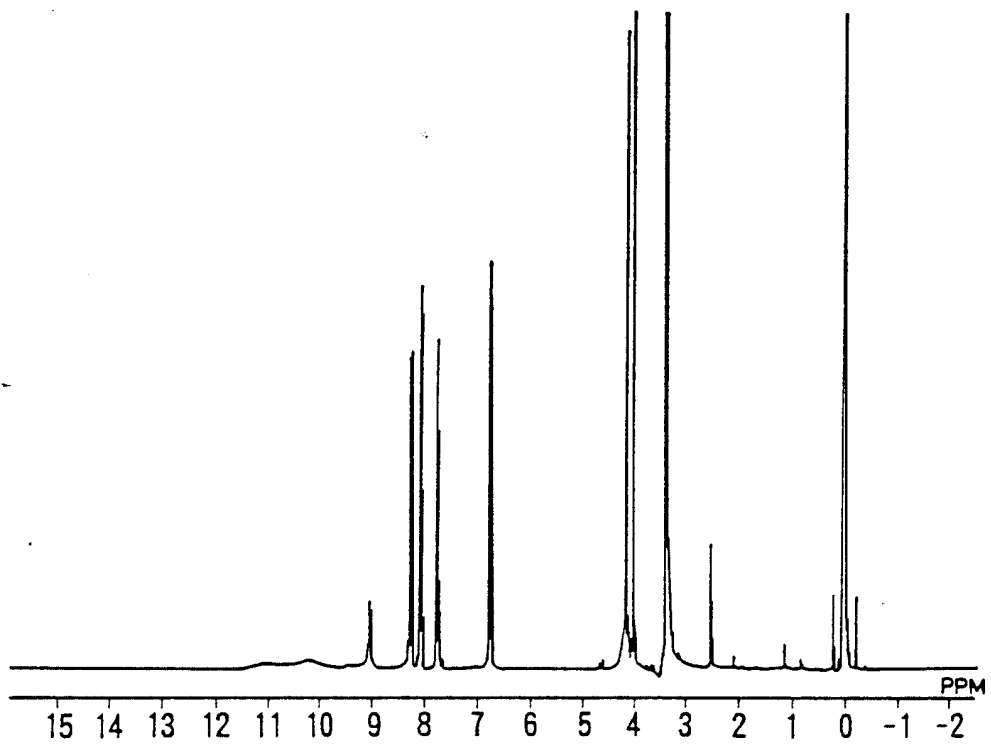


第15圖

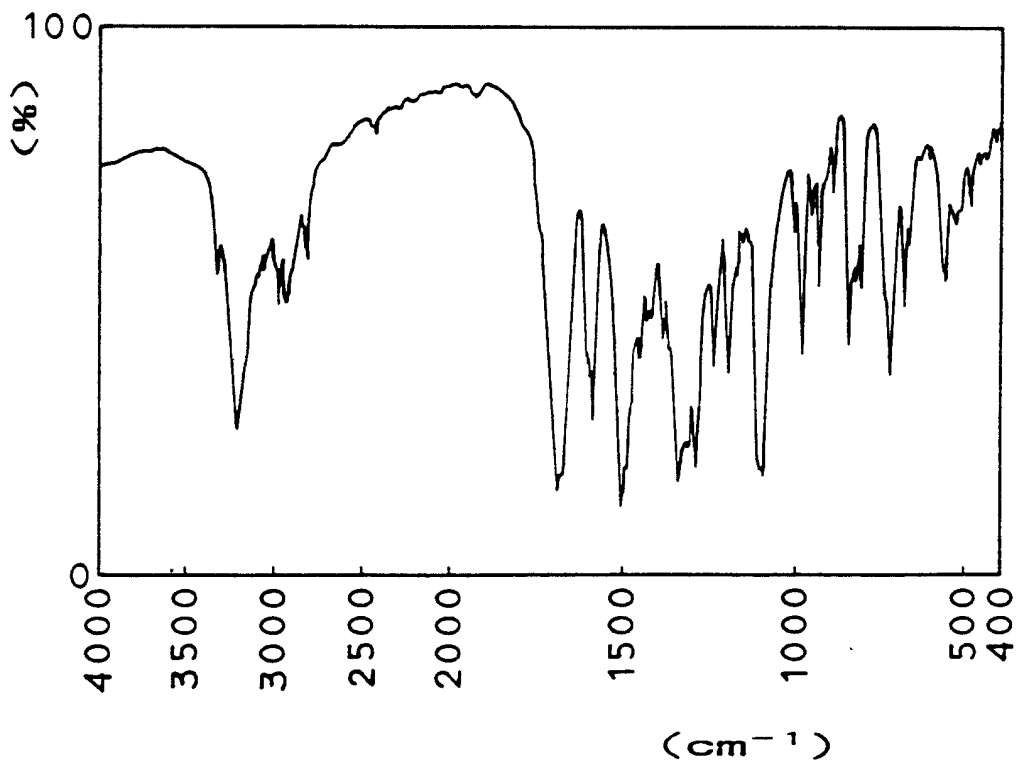


203126

第16圖

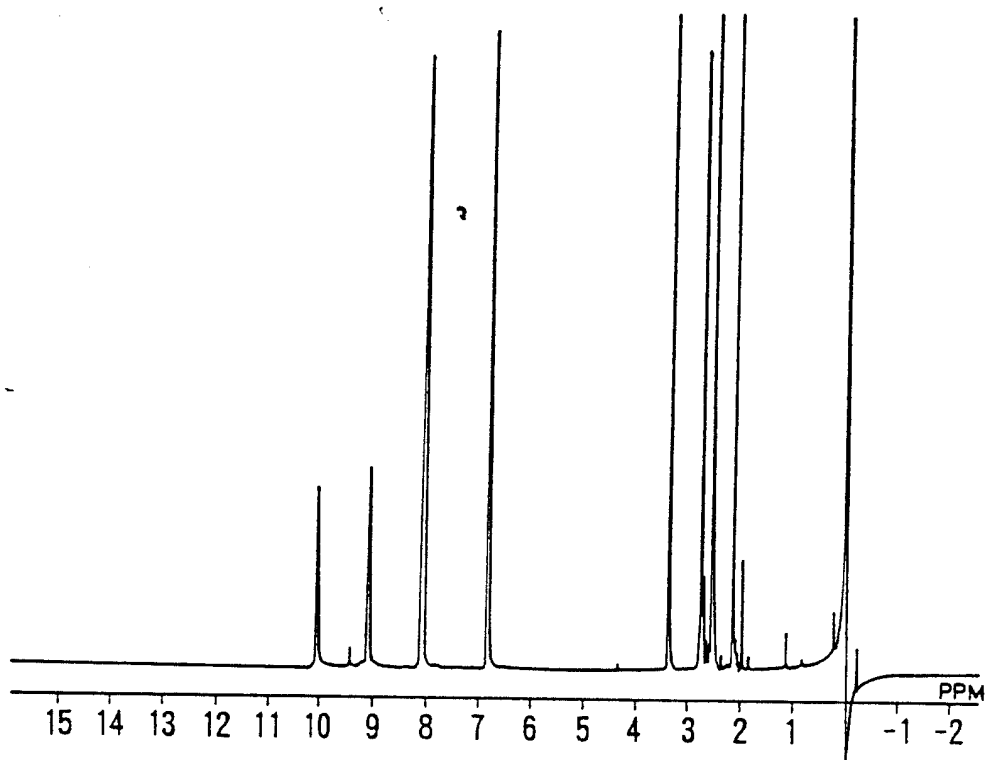


第17圖

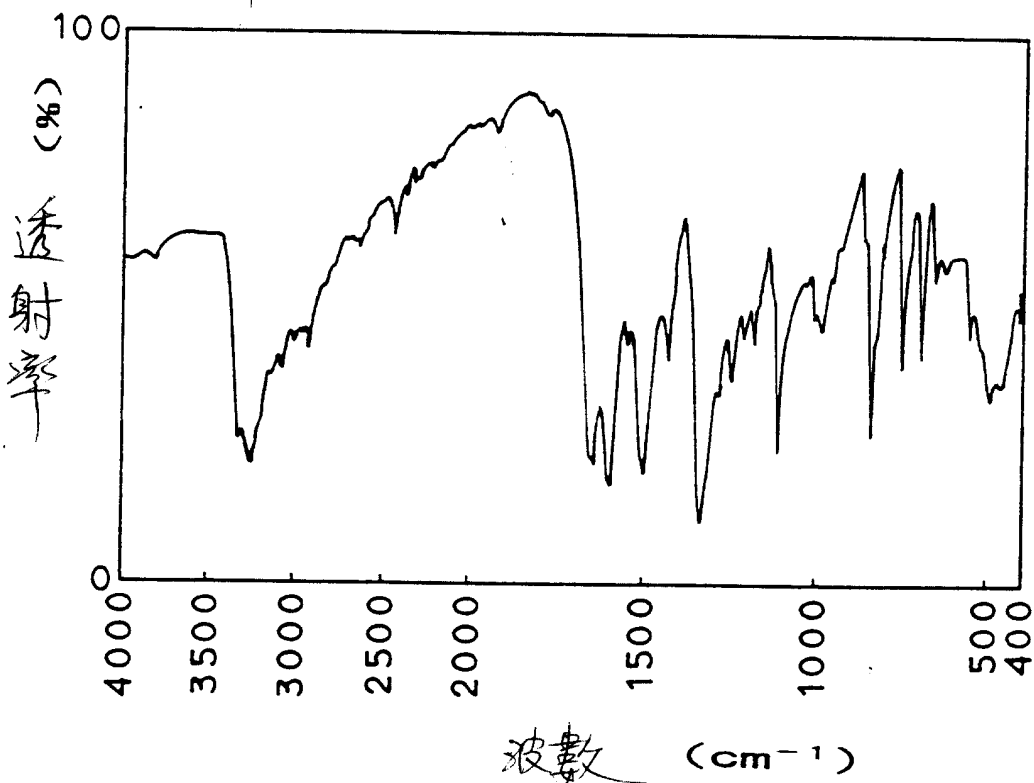


203127

第18圖



第19圖

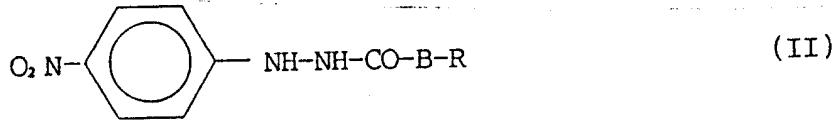


第 81106058 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

(81年 12月 3 1日)

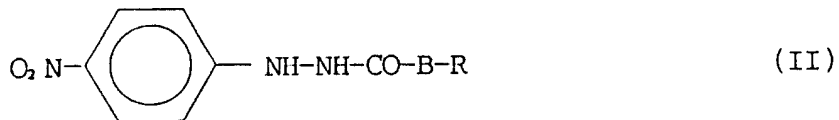
1. 一種 以 式 (II) 表示 之 肼 化合物 :



(式 中 B 為 直接 之 化學 鍵 或 氧 原子 ; 及 R 為 C₁-C₄ 烷基 , 且 在 該 烷基 之 相 鄰 兩 個 碳 原子 間 可 含 有 氧 原子 或 硫 原子)

2. 如 申請 專利 範圍 第 1 項 之 肼 化合物 , 其中 式 (II) 中 之 R 為 C
- ₁
- C
- ₄
- 烷基 。

3. 一種 製 備 式 (II) 表示 之 肼 化合物 之 方法 :



(式 中 B 為 直接 之 化學 鍵 或 氧 原子 ; 及 R 為 C₁-C₄ 烷基 , 且 在 該 烷基 之 相 鄰 兩 個 碳 原子 間 可 含 有 氧 原子 或 硫 原子)

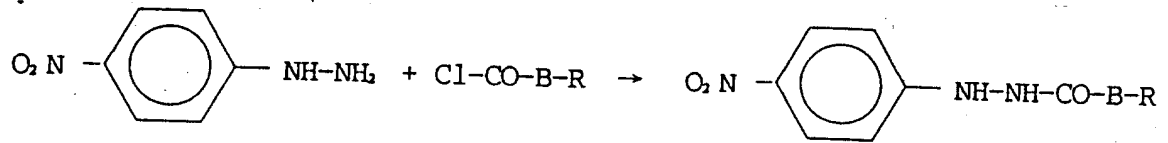
;

該 方法 包括 在 鹼 存在 下 , 將 式 (IV) 表示 之 酸 鹵 化物 加入 式 (III) 表示 之 肼 化合物 之 溶液 中 :

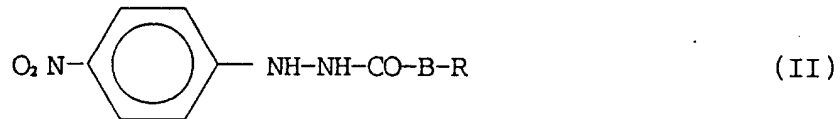


(式 中 B 及 R 之 定義 與 上述 相同)

以 產生 下列 方程式 之 等 莫 耳 反應 。



4. 一種非線性光學有機材料，該材料包括式(II)表示之肼化合物：



(式中B為直接之化學鍵或氧原子；及R為C₁-C₄烷基，且在該烷基之相鄰兩個碳原子間可含有氧原子或硫原子)

5. 一種非線性光學元件，包括如申請專利範圍第4項之非線性光學有機材料。