

3559
关信安
林孔煌

860925
南开大学现代化学所
中科院上海应用物理所

改文
860926
860926

苯衍生物分子晶体的倍频效应规律的探讨

李宋贤 李俊篔 吴文士 周念祖 吴柏昌

(福州大学化学系)

(中国科学院福建物质结构研究所)

提要: 本文从理论上计算了18种苯衍生物分子的偶极矩,同时预测了它们的晶体倍频性能的高低。合成了这些分子晶体,并测定了它们的倍频性能和分子偶极矩。结果表明,理论预测倍频性能的高低与实验测量值是吻合的,从而为作者提出的适用于同分异构有机晶体的“倍频效应——偶极矩”规律提供了又一论证;同时筛选出4种可能成为良好倍频材料的苯衍生物,其中3-MNA和3-BNA的倍频效应分别为ADP的7倍和2倍。

Investigation of regularity of frequency doubling effect in benzene derivative molecular crystals

Li Songxian, Li Junqian, Wu Wenshi, Zhou Nianzhu
(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

Wu Bochang
(Fujian Institute of Matter Structures, Fuzhou)

Abstract: The dipole moments of eighteen benzene derivative molecules were calculated theoretically, and the frequency doubling properties of their crystals were predicted. These molecular crystals have been synthesized and their frequency doubling effects and molecular dipole moments have also been measured. The theoretically predicted frequency doubling properties were in fair agreement with the measured values. This provides us new evidence that there is a correlation between the frequency doubling effects and the molecular dipole moments which was put forward by the authors some time ago. Four benzene derivatives that may become promising frequency doubling materials have been selected. Among them the intensities of second harmonic efficiency of 3-MNA and 3-NBA is 7 and 2 respectively, with that of ADP taken as unity.

一、前 言

有机共轭分子中因 π 电子容易在较大范围内流动,极化率大,有可能成为倍频性能良

好的非线性光学晶体材料。但是,在同样的共轭分子母体上,由于某些基团取代位置的不同,其倍频性能却有显著的差异。为了研究这一特异现象的规律,作者曾对若干吡啶

收稿日期:1986年9月25日。

衍生物的倍频性能与分子偶极矩之间的关系进行过初步探讨^[1]。发现分子偶极矩与这些分子晶体的倍频性能有对应关系,因而提出了采用分子偶极矩预测同分异构体倍频效应的方法。

为了进一步验证有机共轭分子晶体倍频性能的这一规律,本文首先从理论上计算了18种苯衍生物分子的偶极矩,并预测其晶体倍频性能的高低;然后对这些分子晶体进行合成,同时测定了它们的倍频效应和分子偶极矩。结果表明,理论预测倍频效应的高低与实验测量值相吻合,从而为作者提出的有关规律^[2]提供了又一证据。同时筛选出4种

可能成为良好倍频材料的苯衍生物。

二、分子偶极矩的计算和倍频性能的预测

按照文献[1]的方法,采用电荷自洽的EHMO程序,本文计算了6种三取代基和12种二取代基苯衍生物分子的静电荷和偶极矩。这18种苯衍生物分属9对同分异构体:2-和3-氯-4-硝基苯胺(2-CNA和3-CNA)、2-和3-溴-4-硝基苯胺(2-BNA和3-BNA)、2-和3-甲基-4-硝基苯胺(2-MNA和3-MNA)、2-和3-硝基苯胺(2-NA和3-NA)、

表1 2-MNA分子的静电荷和偶极矩

原子编号	原子坐标			静电荷	μ_x	μ_y	μ_z
	x	y	z				
H ₁	-1.237	-2.143	0	0.0225	-0.0278	-0.0482	0
H ₂	1.237	-2.143	0	0.0225	0.0278	-0.0482	0
H ₃	1.237	2.143	0	0.0259	0.0320	0.0555	0
H ₄	-3.155	0.710	0	0.2100	-0.6626	-0.1491	0
H ₅	-3.155	0.710	0	0.2121	-0.6692	0.1506	0
H ₆	-0.850	3.423	-0.534	-0.0478	0.0406	-0.1633	0.0255
H ₇	-2.410	2.517	-0.534	0.0027	-0.0065	0.0063	-0.0014
H ₈	-1.410	2.594	1.018	0.0603	-0.0850	0.1564	0.0614
C ₉	-1.390	0	0	0.2061	-0.2865	0	0
C ₁₀	1.390	0	0	-0.1835	0.2551	0	0
C ₁₁	-0.695	-1.204	0	-0.0334	0.0232	0.0402	0
C ₁₂	0.695	-1.204	0	-0.0088	0.0061	-0.0090	0
C ₁₃	-0.695	1.204	0	0.0628	-0.0436	0.0756	0
C ₁₄	0.695	1.204	0	-0.0051	-0.0035	-0.0061	0
C ₁₅	-1.390	2.408	0	-0.0020	0.0028	-0.0048	0
N ₁₆	-2.745	0	0	-0.2934	0.8054	0	0
N ₁₇	2.815	0	0	0.7252	2.0414	0	0
O ₁₈	3.430	-1.065	0	-0.6817	-2.3382	0.7260	0
O ₁₉	3.430	1.065	0	-0.6812	-2.3365	-0.7255	0

$$\Sigma\mu_x = -3.225, \Sigma\mu_y = 0.0566, \Sigma\mu_z = 0.0855, \mu_{2-MNA} = [(\Sigma\mu_x)^2 + (\Sigma\mu_y)^2 + (\Sigma\mu_z)^2]^{1/2} = 3.227 \times 4.8 = 15.49 (D)$$

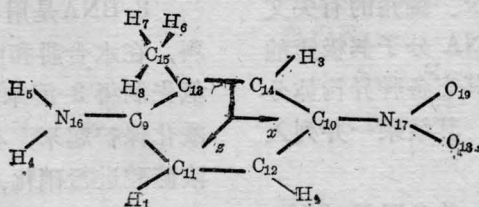


图1 2-MNA分子的构型及原子编号

表 2 3-MNA 分子的静电荷和偶极矩

原子编号	原子坐标			静电荷	μ_x	μ_y	μ_z
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>				
H ₁	-1.237	-2.143	0	0.0217	-0.0268	-0.0465	0
H ₂	1.237	-2.143	0	0.0303	0.0375	-0.0649	0
H ₃	-1.237	2.143	0	0.0184	-0.0228	0.0394	0
H ₄	-3.155	-0.710	0	0.2102	-0.6630	-0.1490	0
H ₅	-3.155	0.710	0	0.2103	-0.6630	0.1490	0
H ₆	0.850	3.423	0.534	-0.0516	-0.0439	-0.1770	-0.0276
H ₇	2.410	2.517	0.534	0.0179	0.0431	0.0451	0.0096
H ₈	1.410	2.594	-1.018	0.0657	0.0926	0.1700	-0.0669
C ₉	-1.390	0	0	0.2030	-0.2820	0	0
C ₁₀	1.390	0	0	0.1873	0.2600	0	0
C ₁₁	-0.695	-1.204	0	-0.0381	0.0265	0.0459	0
C ₁₂	0.695	-1.204	0	0.0118	0.0080	-0.0142	0
C ₁₃	-0.695	1.204	0	-0.0567	0.0394	-0.0683	0
C ₁₄	0.695	1.204	0	0.1034	0.0719	0.1245	0
C ₁₅	1.390	2.408	0	-0.0080	-0.0111	-0.0193	0
N ₁₆	-2.745	0	0	-0.3019	0.8287	0	0
N ₁₇	2.815	0	0	0.7055	1.9860	0	0
O ₁₈	3.430	-1.065	0	-0.6656	-2.2830	0.7089	0
O ₁₉	3.430	1.065	0	-0.6717	2.3039	0.7154	0

$$\Sigma\mu_x=1.702, \Sigma\mu_y=1.459, \Sigma\mu_z=-0.0849, \mu_{3-MNA}=[(\Sigma\mu_x)^2+(\Sigma\mu_y)^2+(\Sigma\mu_z)^2]^{1/2}=2.243 \times 4.8=10.77$$

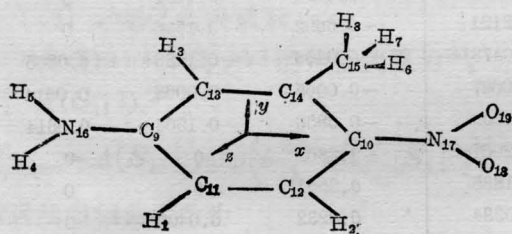


图 2 3-MNA 分子的构型及原子编号

2-和 3-硝基苯酚 (2-NP 和 3-NP)、2-和 3-氯苯甲酸 (2-CB 和 3-CB)、2-和 3-氯硝基苯 (2-CN 和 3-CN)、2-和 3-溴硝基苯 (2-BN 和 3-BN)、邻-和间-二硝基苯 (2-NN 和 3-NN)。计算的分子构型主要取自文献值 (见表 3)。对几个结构尚未测定的分子, 则采用相近构型或某些基团的键长、键角的有关文献值。对 2-MNA 和 3-MNA 分子偶极矩的计算, 如表 1 和表 2 所示; 其它各种异构体分子的偶极矩可作类似计算, 其结果一并列入表 3 第 4 列。

由偶极矩的计算结果, 并参照无对称心的情况, 可以预测 2-BNA 及 2-CNA^[1]、2-

MNA 等三取代苯衍生物以及 3-NA、3-NN、3-CN、3-BN 等二取代苯衍生物可能具有较好的倍频性能。实际上, 上述三种三取代苯衍生物具有优良的倍频性能已有报道^[2,3], 但并未指出其原因。

三、晶体的合成

为了研究上述的 18 种苯衍生物的性能, 本文探索合成了 3-BNA、3-CNA、3-BN 和 2-BN, 而 2-CNA、2-BNA、3-MNA、2-MNA、3-CN 和 3-NP 是在改进文献方法^[4~6]的情况下合成的。

3-BNA 是用作者合成的 3-溴硝基苯为原料, 在水合肼和阮来镍为催化剂的情况下通氢先制得 3-溴苯胺; 然后用乙酸酐将氨基乙酰化保护起来, 在 0 至 5°C 时加入硝酸钾和浓硫酸进行硝化, 再经水解后得到 3-BNA。

2-BNA 和 2-CNA 是由 4-硝基苯胺在 0 至 -5°C 时分别通入氯气和滴加液溴制

得。但溴化前需将氨基保持起来，溴化后再水解成产物。

3-MNA 和 2-MNA 分别由 3-甲基苯胺和 2-甲基苯胺在 15°C 左右用发烟硝酸进行硝化，但后者也会进行 6 位硝化，故需从事冗繁的分离提纯。

3-BN 由 3-硝基苯胺在 1°C 左右用氢溴酸和亚硝酸钠进行重氮化，然后在 25~30°C 时用新鲜的溴化铜将重氮盐分解，并加热至 100°C 除去氮而得到所需的产物。

它们的熔点的实测值和文献值分列于表 3。同时测定了它们的红外光谱。这些都证明所合成的化合物与设想的一致。

四、晶体性能的测定

1. 倍频效应的测定

本文采用双信道结晶粉末倍频性能测定装置进行倍频效应的测定^[1]，其结果列于表 3。

2. 分子偶极矩的测定

分子偶极矩 μ 系用溶液法进行测定的。实验所采用的计算如下：

$$\mu = 0.00128 [(P_2^\infty - R_2^\infty)]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中

$$P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3\alpha\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{d_1} + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} \quad (2)$$

$$R_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} R_2 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 d_1} \quad (3)$$

式中 P_2^∞ 为总摩尔极化度；

R_2^∞ 为电子部分摩尔极化度；

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 x_2}, \quad \beta = \frac{d - d_1}{d_1 x_2}, \quad \gamma = \frac{n - n_1}{n_1 x_2};$$

α 、 β 、 γ 分别为与直线 $\varepsilon \sim x_2$ 、 $d \sim x_2$ 、 $n \sim x_2$ 斜率有关的常数；

ε 、 d 、 n 分别为溶液的介电常数、密度和折射率；

ε_1 、 d_1 、 n_1 分别为溶剂的介电常数、密度和折射率； M_1 为溶剂的分子量；

M_2 和 x_2 分别为溶质的分子量和摩尔分数。

先将各种衍生物配制成以苯为溶剂的各种浓度的溶液，分别用阿贝折射仪、特制的比重瓶和 CC-6 型小电容测定仪来测出它们的折射率 n 、密度 d 和电容 C （并根据 $\varepsilon = \frac{C}{C_0}$ 的关系式算出介电常数 ε ）。然后分别作 $n \sim x_2$ 、 $d \sim x_2$ 和 $\varepsilon \sim x_2$ 图，由斜率求出 γ 、 β 和 α 。同时要分别测定溶剂的 n_1 、 d_1 和 ε_1 。最后将有关的数据代入 (2)、(3) 和 (1) 式，即可求得分子偶极矩。3-BNA 和 2-MNA 因未找到合适的非极性溶剂，以致未能测定。

此外，查阅了各种衍生物有关晶体结构的文献资料，将相应的空间群亦列入表 3。

五、结 论

现将各衍生物的性能和晶体对称性列于表 3 中。

1. 本文对 18 种同分异构苯衍生物分子偶极矩的计算和晶体倍频性能的测量表明，没有对称心的异构体晶体，其倍频效应的大小与分子偶极矩计算值大小的变化规律是一致的。这些结果进一步支持了文献 [1] 提出的无心晶体的“倍频效应-偶极矩”规律。依据这一规律和实验验证，本文筛选出 4 种苯衍生物可期望成为优良的倍频材料，它们是：3-MNA、3-BNA、3-NN 和 3-BN。其中 3-MNA 和 3-BNA 的倍频效应分别为 ADP 的 7 倍和 2 倍，迄今尚未见文献报道。

2. 本文亦验证了有对称心的晶体无倍频效应的规律。有机化合物中约有 50% 无对称心，为提高晶体的无心率，根据本文的经验，引进手性基团、结晶水以及具有孤对电子

表3 各衍生物的性能和空间群

衍生物	倍频性能 $I_{2\omega}/I_{\omega}^{D.P.}$	偶极矩 (D)		空间群	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	
		实验值	计算值		实测值	文献值
2-CNA	32	5.93	3.90	C_{2v}^0	107±1	108 ^[7]
3-CNA	假讯号	3.18	2.53		156±2	156
2-BNA	27	5.60	29.1	C_{2v}^0	104±1	104 ^[8]
3-BNA	2.0	—	13.0		172±3	173
2-MNA	大于50	—	15.5	C_8^4	128±3	131
3-MNA	7.1	5.62	10.8		136±1	137 ^[4]
3-CB	0.2	2.14	3.70	C_{2h}^{0**}	158±1	158 ^[9]
2-CB	0.7	2.36	6.73	C_{2h}^{5**}	142±1	142 ^[9]
3-NA	11	5.22	18.3	C_{2v}^8	72±1	71.5 ^[9]
2-NA	无讯号	4.55	17.2		C_{2h}^5	114±1
3-NP	无讯号	4.24	11.0	C_{2h}^2	95±1	95~96 ^[6]
2-NP	无讯号	3.16	9.41	C_{2h}^6	45±1	45~46 ^[9]
3-CN	0.3	3.49	10.3	C_{2v}^0	45±1	44~45 ^[6]
2-CN	无讯号	4.61	13.3		*	34±1
3-BN	1.0	3.31	12.2	C_{2v}^0	56±1	56 ^[6]
2-BN	无讯号	4.37	12.7		*	42±1
间-NN	12	3.53	13.5	C_{2v}^3	90±1	90 ^[9]
邻-NN	无讯号	6.43	19.1	C_{2h}^5	118±1	118.5 ^[9]

* 查不到相应的晶体结构,推测有对称心。

** 据文献报道 3-CB 和 2-CB 为有心结构,但实测的倍频性能不为零,对它们是否有心对称尚待继续探讨。

的原子,原则上均可提高无心率。从本文结果还可以看出,二取代苯衍生物的无心率比三取代苯衍生物小得多,这显然跟后者分子对称性较低和具有手性基团有关,亦是目前所见到的关于苯衍生物倍频晶体的报道中以三取代物居多的原因。

3. 在表3中后5对的10种晶体中都含有一NO₂基团,但在邻位或间位上分别为—NH₂、—OH、—Cl、—Br、—NO₂所取代。对于分别含有受主基团(如—NO₂)和施主基团(如—NH₂、—OH)的两对分子,间位取代的实测和计算的分子偶极矩均比邻位取代的大;对于均为受主基团的三对分子,则邻位的比间位的大。这与有机化学的一般规律是吻合的。

参 考 文 献

- [1] 李宋贤等;《中国激光》,1985, 12, No. 12, 713.
- [2] B. F. Levine *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, No. 4, 2523.
- [3] G. F. Lipscomb *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, No. 3, 1509.
- [4] Aoi Ono.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, 51, No. 10, 3033.
- [5] N. Rabjohn.; *Organic Syntheses*, 1963, IV, 114.
- [6] G. Blatt.; *Organic syntheses*, 1955, I, 162, 404, 123.
- [7] H. E. Faith *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 543.
- [8] T. L. Fletcher, Hsi-lung Pan.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 78, 4812.
- [9] CRC Handbook of Chem. Phys.; 1983, 63rd., Part C.