

新型有机非线性光学材料二苯基 戊二烯酮衍生物的初步研究

陈文建¹ 袁诗海¹ 袁爱华² 赵波³ 曹阳³

¹ 扬州大学师范学院化学化工系 扬州 225005;

² 华东船舶工程学院基础部 镇江 212003; ³ 苏州大学化学化工学院 苏州 215006

提要 制备了 18 种二苯基戊二烯酮衍生物的粉末晶体样品,对紫外可见光谱和光声光谱的测定表明,它们的最大紫外吸收波长 λ_{\max} 在 320~ 380 nm 之间,截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 的范围为 450~ 510 nm,在蓝光波段有良好的透光性,粉末晶体的倍频系数 SHG 为 6~ 19 ($I^{2\omega}/I^{2\omega}$ urea),比二苯甲酮和查尔酮的衍生物的倍频性能更好,表明其在低功率激光方面的良好应用前景。

关键词 二苯基戊二烯酮衍生物,非线性光学,粉末倍频系数

由于有机非线性光学材料有较大的倍频系数、响应快、抗光伤能力强、加工性能良好,因而受到人们的广泛重视。理论研究表明,分子的二阶非线性极化率可表示为

$$\beta = \frac{e^3}{4h^2} \frac{\mu_{1g}^2 E_1^2 \Delta\mu}{(E_1^2 - \omega^2)(E_1^2 - 4\omega^2)}$$

其中 μ_{1g} 为分子的跃迁矩, E_1 为第一激发态能级, $\Delta\mu$ 为基态与激发态的偶极矩之差。要提高 β 值可在分子中引入增强电荷转移效应的强吸电子基团和强供电子基团以及增加共轭链的长度。但是,常用的强吸电子基团- NO_2 的引入会使晶体的颜色变深,吸收波长红移,大大降低了材料的使用性能。因此,在分子中引入温和的电子授受体,减小物质的截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$,同时提高分子的二阶非线性极化率,是目前有机非线性光学材料研究的一个重要方面。

本文研究了二苯基戊二烯酮衍生物分子和粉末晶体的非线性光学性质。从结构上分析二苯基戊二烯酮衍生物分子具有理想的平面结构,以羰基作为吸电子基团,在两端的苯环上引入电子授受体增强分子内的电荷转移。根据共轭链长度对分子二阶非线性极化率影响的理论分析^[1]表明,这类分子具有最合理的共轭链长。可预计二苯基戊二烯酮衍生物是一类性能优越的新型有机非线性光学材料。研究结果表明这类物质的分子具有较小的最大紫外吸收波长 λ_{\max} 和截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$,在蓝光波段有良好的透光性,粉末晶体的倍频系数 SHG 为尿素的 6~ 19 倍。

1 实验与结果

1) 采用文献[2]方法合成 18 种二苯基戊二烯酮衍生物,经分离提纯得到其粉末晶体样

品,并测定了常见的物理性质(表 1)。这些样品的熔点比较高,在 100~ 200℃之间,含硝基的样品颜色呈黄色偏深,其它样品都是浅黄色。

表 1 18 种粉末样品的颜色和熔点

Table 1 The color and melting point of powders of eighteen samples

R₁- Ph- CH= CH- CH= CH- CO- Ph- R₂

| No. | R ₁ | R ₂ | Color | Melting point/℃ |
|-----|---------------------|--------------------|--------------|-----------------|
| 1 | p- CH ₃ | p- Br | straw yellow | 148~ 150 |
| 2 | p- Cl | p- Br | yellow | 177~ 178 |
| 3 | p- OCH ₃ | p- Br | yellow | 150~ 151 |
| 4 | p- OCH ₃ | p- H | yellow | 115~ 116 |
| 5 | p- CH ₃ | p- Ph | yellow | 198~ 199 |
| 6 | p- Cl | p- Ph | yellow | 192~ 193 |
| 7 | p- NO ₂ | p- Ph | yellow | 200~ 201 |
| 8 | o- NO ₂ | p- Ph | straw yellow | 164~ 165 |
| 9 | p- Cl | p- Br | yellow | 184~ 185 |
| 10 | p- OCH ₃ | m- NO ₂ | orange | 152~ 153 |
| 11 | p- H | p- Br | yellow | 131~ 132 |
| 12 | p- NO ₂ | p- Br | yellow | 181~ 182 |
| 13 | p- OCH ₃ | p- Ph | yellow | 159~ 160 |
| 14 | p- H | p- Ph | yellow | 155~ 156 |
| 15 | o- NO ₂ | p- Ph | yellow | 128~ 129 |
| 16 | p- Cl | p- H | yellow | 109~ 110 |
| 17 | p- CH ₃ | p- H | yellow | 113~ 114 |
| 18 | p- H | p- H | yellow | 97~ 98 |

2) 紫外-可见吸收光谱的测定 使用 UV-240 型紫外-可见分光光度计,乙醇作为溶剂,18 种样品的最大吸收波长 λ_{\max} 值列于表 2,均在 320~ 380 nm 之间。

3) 截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 的测定 用 EDT-Research OSA 400MK 型光声光谱仪测定的粉末晶体的 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 值列于表 2,1~ 7 号样品的光声光谱图见图 1,8~ 12 号样品的光声光谱图见图 2,13~ 18 号样品的光声光谱图见图 3。从 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 的值可以看出,粉末晶体的截止吸收波长都比较短,大多数在 500 nm 以下,在 532 nm 的蓝光波段有良好的透光性能。

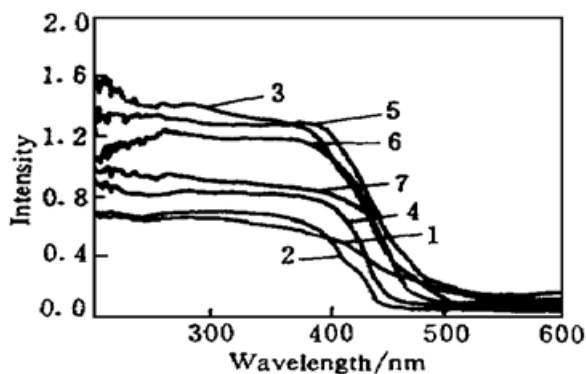


图 1 1~ 7 号样品的光声光谱图

Fig. 1 The photoacoustic spectra of powder samples 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7

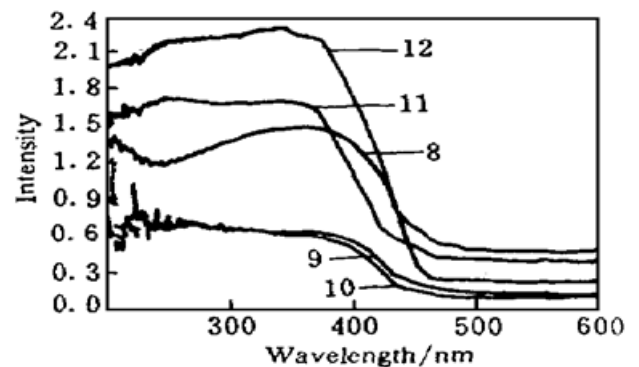


图 2 8~ 12 号样品的光声光谱图

Fig. 2 The photoacoustic spectra of powder samples 8, 9, 10, 11 and 12

表 2 18 种样品的 SHG, 最大吸收波长 λ_{\max} 和截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ Table 2 The values of SHG, λ_{\max} and $\lambda_{\text{cut-off}}$ of eighteen samples

| No. | R ₁ | R ₂ | λ_{\max} /nm | $\lambda_{\text{cut-off}}$ /nm | SHG ($I^{2\omega}/I^{2\omega}$ urea) |
|-----|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | p- CH ₃ | p- Br | 357 | 510 | 12.4 |
| 2 | p- Cl | p- Br | 347 | 450 | 13.0 |
| 3 | p- OCH ₃ | p- Br | 375 | 510 | 10.0 |
| 4 | p- OCH ₃ | p- H | 371 | 450 | 8.4 |
| 5 | p- CH ₃ | p- Ph | 358 | 470 | 15.0 |
| 6 | p- Cl | p- Ph | 350 | 500 | 16.0 |
| 7 | p- NO ₂ | p- Ph | 357 | 510 | weak |
| 8 | o- NO ₂ | p- Ph | 323 | 475 | weak |
| 9 | p- Cl | p- Br | 349 | 500 | weak |
| 10 | p- OCH ₃ | m- NO ₂ | 380 | 510 | weak |
| 11 | p- H | p- Br | 345 | 490 | 7.4 |
| 12 | p- NO ₂ | p- Br | 353 | 490 | weak |
| 13 | p- OCH ₃ | p- Ph | 374 | 480 | 19.0 |
| 14 | p- H | p- Ph | 348 | 470 | 11.5 |
| 15 | o- NO ₂ | p- Ph | 334 | 460 | weak |
| 16 | p- Cl | p- H | 343 | 460 | 8.5 |
| 17 | p- CH ₃ | p- H | 352 | 470 | 9.0 |
| 18 | p- H | p- H | 341 | 475 | 6.0 |

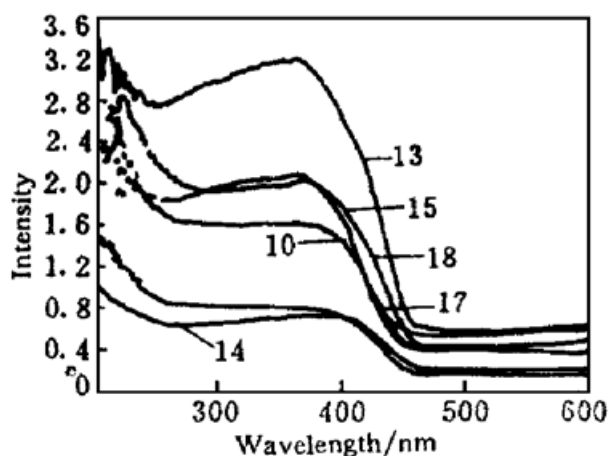


图 3 13~18 样品的光声光谱图

Fig. 3 The photoacoustic spectra of powder samples 13, 14, 15, 16, 17 and 18

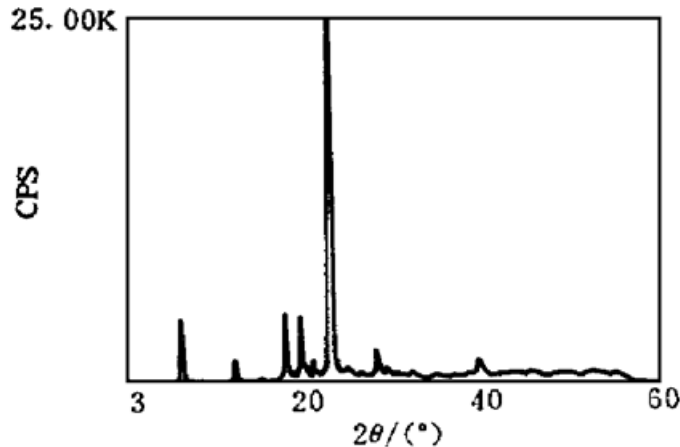


图 4 2 号样品的粉末 X 射线衍射图

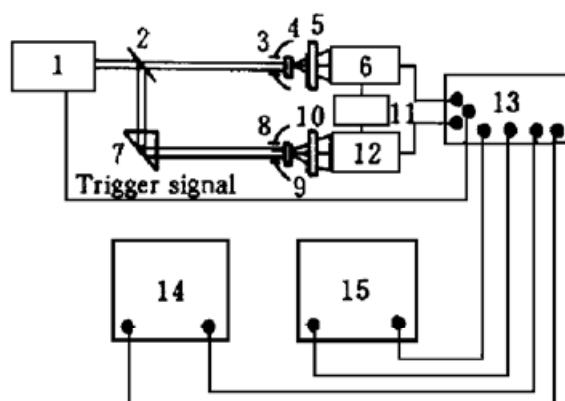
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of sample 2

图 5 测定粉末二次谐波的实验原理图

1: Q 开关 Nd·YAG 激光器; 2: 分束器; 3, 8: 抛物面反射镜; 4, 9: 样品; 5, 10: 滤波器; 6, 12: 光电倍增管; 7: 导光棱镜; 11: 高压电源; 13: 积分器; 14: 光谱仪; 15: 记录仪

Fig. 5 Apparatus used for the study of second-harmonic generation in powders

1: Q-switched Nd·YAG laser; 2: beam splitter; 3, 8: parabolic reflection mirrors; 4, 9: samples; 5, 10: filters; 6, 12: photomultipliers; 7: beam guiding prism; 11: HV power supply; 13: integrator; 14: oscillograph; 15: recorder



4) SHG 值的测定 采用组装 SHG 测试仪^[3], 以 Nd·YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) 脉冲激光作光源, 实验原理见图 5, 粉末颗粒的直径在 0.076~0.154 nm 之间, 18 种粉末晶体的 SHG 值列于表 2。

5) 2 号样品粉末晶体 X 射线衍射 用日本理学 D/max-2C 型 X 射线衍射仪测定(见图 4)。分析结果表明该样品属正交晶系, 晶胞参数: $a = 2.0673 \text{ nm}$, $b = 1.4802 \text{ nm}$, $c = 5.855 \text{ nm}$, $v = 1.7916 \text{ nm}^3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.000^\circ$, 空间群为 $P2_12_12_1$, 点群为 222, 这是产生倍频效应比较理想的点群之一。

2 讨 论

2.1 与二苯甲酮及查尔酮比较

从二苯甲酮的结构(见图 6(a)) 看, 由于两个苯环距离太近, $-H_1$ 和 $-H_2$ 之间的空间位阻很大, 使得两个苯环平面发生扭曲, 共轭体系遭到破坏, 阻碍了电荷在分子内的移动, 因此二苯甲酮衍生物的倍频效应不强。查尔酮比二苯甲酮增加了一个共轭双键(见图 6(b)), 两个苯环距离拉开, 基本趋于平面结构, 有利于电荷在分子内的转移, 因此查尔酮衍生物比二苯甲酮衍生物的倍频效应有很大提高^[4]。二苯基戊二烯酮比查尔酮又增加了一个共轭双键(见图 6(c)), 进一步加大了两个苯环之间的距离, 整个分子更趋于理想的平面结构, 由于共轭链的增长促进了分子内的电荷转移, 根据共轭链长度与分子二阶非线性极化率关系的理论研究^[11], 二苯基戊二烯酮具有理想的共轭链长, 因此, 二苯基戊二烯酮的衍生物与二苯甲酮衍生物和查尔酮衍生物相比, 不仅保持了最大紫外吸收波长 λ_{max} 和截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 短的优点, 而且具有更大的倍频系数 SHG。

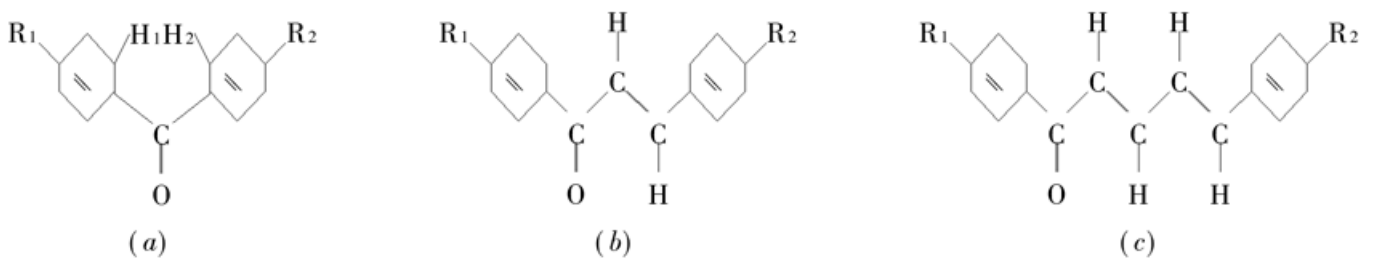


图 6 二苯甲酮(a), 查尔酮(b) 和二苯基戊二烯酮(c) 的结构式

Fig. 6 Formulas of benzophenone (a), chalcone (b) and cinnamylidene-acetophenone (c)

2.2 取代基的影响

有机分子中的电子授受基团是决定其非线性光学性质的重要因素, 二苯基戊二烯酮以羰基为吸电子基团, 由于苯环具有电子排斥与吸引双重作用, 在 $-R_1$ 和 $-R_2$ 的位置未引入取代基时, 其粉末倍频系数是尿素的 6 倍, 单独在 $-R_1$ 位置引入弱吸电子基团 $-Cl$ (16 号样品)、斥电子基团 $-CH_3$ (17 号样品), 倍频系数均有提高, 分别是尿素的 8.5 和 9 倍; 单独在 $-R_2$ 位置引入弱吸电子基团 $-Br$ (11 号样品)、弱吸电子与斥电子双重作用的 $-Ph$ (14 号样品), 倍频系数也同时增大, 分别是尿素的 7.4 和 11.5 倍; 同时在 $-R_1$, $-R_2$ 位置引入电子授受基团后, 其粉末倍频系数均有较大的提高, 达到尿素的 10~19 倍; 特别是引入 $-Ph$ 基(5, 6, 13, 14 号样品), 由于其具有电子排斥与吸引双重作用, 并且增大了共轭体系, 加强了分子内的电荷转移, 因此, 含 $-Ph$ 基的样品粉末倍频系数分别为尿素的 15, 16, 19, 11.5 倍。但是, 我们发现引入吸电子基团 $-NO_2$ 时(7, 8, 9, 10, 12, 15 号样品), 其倍频信号很弱, 几乎检测不到, 可能是强吸电

子基团的引入在分子中产生了两个吸电子中心, 阻碍了电荷转移而引起的结果。

2.3 与二苯乙烯衍生物的比较

二苯乙烯衍生物的非线性光学性质是比较受人们重视的, 由于其理想的平面结构易产生分子内电荷转移, 因而具有大的分子二阶非线性极化率, 晶体的 SHG 效应都很强, 但光吸收截止波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 一般都比较长, 在 500~ 600 nm 之间^[5], 蓝光波段(532 nm) 的透光性能较差, 在小功率激光倍频材料的应用上受到很大限制。二苯基戊二烯酮的衍生物不仅具有与二苯乙烯衍生物同样强的倍频效应, 而且截止波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 很短, 大多数在 500 nm 以下, 对蓝光有良好的透光性能, 展现了其作为低功率激光倍频材料方面的优良品质。

总之, 在有机非线性光学材料的研究领域所涉及的各类有机分子中, 二苯基戊二烯酮的衍生物是一类倍频性能优越, 具有潜在的应用前景的新型有机非线性光学材料。

参 考 文 献

- 1 David R. Kanis, Mark A. Ratner, Tobin J. Marks. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Quantum Chemical Aspects. Chem. Rev.*, 1994, **94**: 195~ 242
- 2 Zhong Qi, Liu Changqing, Shao Jianguo. Synthesis of 2, 4-conjugated unsaturated ketones, esters and nitriles. *Org. Chem.* (有机化学), 1991, **11**: 58~ 63 (in Chinese)
- 3 Cao Yang, Wang Zhiming, Zhong Xuejun *et al.*. Application of powder test to study of new organic materials for frequency doubling. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1992, **A19**(8): 627~ 633 (in Chinese)
- 4 Denis Fichou, Toshiyuki Watanabe, Takeshi Takeda *et al.*. Influence of the ring-substitution on the second harmonic generation of chalcone derivatives. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(3): L429~ L430
- 5 Y. Wang, W. Tam, S. H. Stevenson *et al.*. New organic non-linear optical materials of stilbene and diphenylacetylene derivatives. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **148**(2, 3): 136~ 141

Preliminary Study of New Organic Nonlinear Optical Materials of Cinnamylidene-acetophenone Derivatives

Chen Wenjian¹ Yuan Shihai¹ Yuan Aihua² Zhao Bo³ Cao Yang³

¹Chemistry Department, Teacher's College, Yangzhou University, Yangzhou 225002

²Department of Basic Courses, East China Ship Building Institute, Zhenjiang 212003

³Chemistry Department, Suzhou University, Suzhou 215006

Abstract It reports a series of new optical organic molecules of cinnamylidene-acetophenone derivatives. We have synthesized eighteen compounds, and measured their powder second harmonic generation (SHG data $6 \sim 19 I^{2\omega}/I^{2\omega}$ urea), $\lambda_{\text{cut-off}}$ (450 ~ 510 nm) and λ_{max} (320~ 380 nm). This series of molecules are found to have larger nonlinearity and shorter cut-off wavelength than the chalcon derivatives. The experimental results indicate a promising application in low power lasers.

Key words cinnamylidene-acetophenone derivatives, nonlinear optics, powder second harmonic generation