

# 二茂铁衍生物的二阶非线性光学性质研究\*

钱 鹰 刘举正

(东南大学化学系, 南京 210018)

吴建耀 李富铭

(三束材料改性国家重点联合实验室复旦大学分部, 复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘 要** 合成了一种具有较大二阶非线性效应的给-受体型金属有机分子(反式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基)乙烯], 该分子在不同极性溶剂中变色效应十分显著, 用电场诱导二次谐波方法测定其二阶非线性极化率为  $32.1 \times 10^{-30}$  esu, 非线性光学活性明显优于结构类似的苯衍生物。

**关键词** 二茂铁衍生物, 非线性光学, 电场诱导二次谐波。

## 1 引 言

自从 Davydov 提出了分子工程的观点以来, 具有给体-受体电子基团的芳香族化合物受到人们的普遍重视与研究<sup>[1]</sup>。例如给体-受体型单取代苯衍生物、对位双取代苯衍生物、4, 4'-双取代苯乙烯衍生物随着共轭链的增长,  $\pi$  电子共轭体系的扩展, 其二阶非线性光学效应逐渐增强<sup>[2]</sup>。

根据双能级模型(two-level model), 在多取代  $\pi$  电子共轭结构中, 给体、受体取代基之间存在一种电荷转移共振相互作用(charge-transfer resonance interaction)。分子的电性质受基态和低能量电荷转移激发态控制, 所以分子的极化强度由基态和电荷转移共振态共同决定。当分子的取代基诱导产生低能量的电荷转移共振态时, 分子的二阶非线性极化率较大<sup>[3]</sup>。

以往对非线性光学材料的研究主要集中在无机和有机材料上, 而金属有机非线性光学材料兼有无机和有机材料的优点。本文报道了一种金属



Fig. 1 Donor-acceptor substituted benzenes

有机非线性光学材料(反式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基)乙烯](化合物 1), 以二茂铁基作为电子给体, 硝基为电子受体, 通过碳碳双键这一有效的电子通道, 苯环与茂环共同形成离域  $\pi$  电子共轭体系。

## 2 合成方法

1992 年 Bunting 和 Green 等报道了在四氢呋喃溶剂中先将二茂铁衍生物制成叶立德, 再

\* 国家教委博士点基金和江苏省科委基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 7 月 13 日; 收到修改稿日期: 1997 年 2 月 5 日

与芳香醛反应, 该法需要绝对无水溶剂和强碱丁基锂, 反应条件较苛刻<sup>[4]</sup>。

Calabrese 曾经报道了另一种合成方法,  $(\text{EtO})_2\text{OPCH}_2-(p)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$  和甲酰基二茂铁在乙醇中反应, 加入新制备的乙醇钠作催化剂, 反应时间为 12 小时<sup>[5]</sup>。

本文采用相转移 Wittig 反应, 室温下在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  体系中反应 4 小时, 该法大大缩短了反应时间, 简化了实验操作, 且不需要强碱和绝对无水条件。先由三苯基磷与苄氯试剂生成叶立德, 再与甲酰基二茂铁进一步反应生成产物, 如图 2 所示, 并用柱层析方法提纯, 在乙醇中重结晶。表 1 为该化合物的红外光谱数据。

Table 1. The infrared spectrum of compound 1

$\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	nitro	benzene ring	$\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{C}$	$\delta \text{CH}$	R-Fe-R	R
3082	1632	1505	1589	1461	999	478	1105
2920		1338			821		

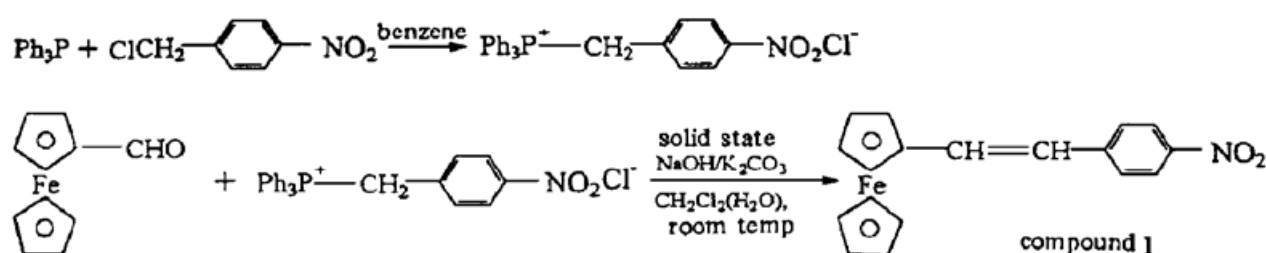


Fig. 2 Synthesis of compound 1

### 3 分子二阶光学非线性

二茂铁是过渡金属与茂环生成的具有典型意义的  $\pi$ -络合物, 具有“夹心面包”式的夹心结构, 属  $D_{5d}$  群。二茂铁符合过渡金属成键的十八电子规则, 表现出高度的稳定性和芳香性, 而且前线轨道中的电子由  $d$  电子反馈, 过渡金属的  $d$  电子轨道参与并扩大了茂环的  $\pi$  电子体系。铁原子还具有多种氧化态, 和茂环结合后整个二茂铁基团成为很好的给电子基团, 它的给体作用相当于甲氧苯基。在常见的电子受体中, 硝基的吸电子性能非常强烈, 能有效地诱导体系的非对称极化并有效地扩展苯环共轭体系, 因此所合成分子具有较大的二阶非线性。

#### 3.1 溶剂变色效应

用推广的休克尔分子轨道法(EHMO) 计算(反式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基) 乙烯]得到前线轨道能级图<sup>[5]</sup>如图 3 所示。最高占据轨道(HOMO) 几乎全部由  $d_{z^2}$  贡献, 比最高占据

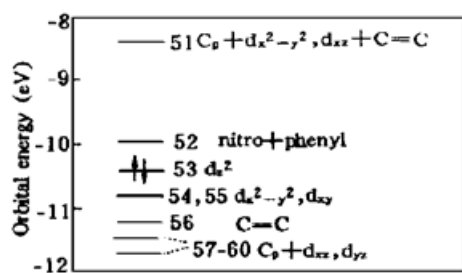


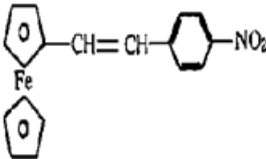

Fig. 3 Energy level diagram for the frontier molecular orbitals of compound # 1 from extended Hückel molecular orbital calculations

轨道能量略低的占据轨道 54 和 55 由  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  贡献。低于  $d$  轨道能级的 56~60 轨道能量差较小, 具有  $\pi$  配体特性, 同时在一定程度上有金属性质。这些轨道间存在两种能量较低的跃迁, 即金属中心到配体的电荷转移跃迁和  $\pi-\pi^*$  跃迁, 它们都属于电荷转移跃迁。能量最低的金属中心到配体的电荷转移跃迁是从金属中心(53~55)到配体(51)的跃迁。

$\pi-\pi^*$  跃迁能量比较高, 是从配体的  $\pi$  成键轨道(56~60)到  $\pi$  反键轨道(52)的跃迁, 具有某些金属特性。表 2 列出了该二茂铁衍生物在多种不同极性溶剂中的电荷转移跃迁最大吸收波长。从图中可看出该化合物溶剂变色效应非常明

显, 最大位移达 21 nm。分子结构对金属中心到配体的电荷转移跃迁和  $\pi - \pi^*$  跃迁产生影响, 从而最终影响分子的非线性极化率。这两种电荷转移跃迁对分子的光学非线性都有贡献, 同时金属中心对分子的非线性极化也起重要作用。

Table 2.  $\lambda_{CT}(\text{max})$  of compound 1 in several solvents

structural formula	ether	dioxane	ethanol	methylene dichloride	tetrahydrofuran	acetone	benzene	toluene
	328.5	331	334	336.5	346	345	346	346.5
	473	478.5	493	498.5	493.5	488	495	494

### 3.2 分子二阶非线性极化率

非线性极化率  $\beta$  值是一项最基本的表征分子二阶非线性活性的性能指标, 而电场诱导二次谐波(EFISH)法是测定  $\beta$  值的最常用方法, 它采用了 Maker 干涉条纹技术, 所谓 Maker 条纹是二次谐波信号强度随相干长度而变的一种图象。通过实验分别测定样品和石英参比的二次谐波信号强度, 由两者的比值求出体系宏观二阶非线性系数相对值, 再根据微观量与宏观测试值之间的关系计算出样品分子的二阶非线性极化率  $\beta$  值<sup>[6, 7]</sup>。将原始数据进行曲线拟合, 得到拟合的 Maker 条纹如图 4 所示, 拟合时考虑了二次谐波由于吸收而有所衰减的因素。下表 3 为电场诱导二次谐波实验结果。

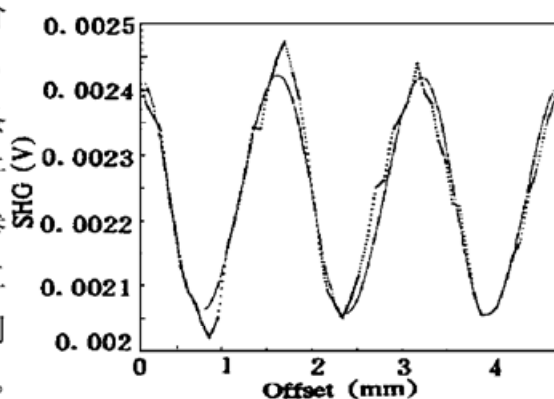
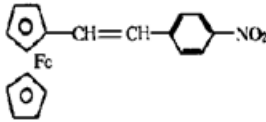


Fig. 4 Wedge fringe patterns for compound 1 in the solution of toluene


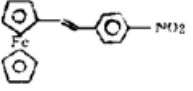
Table 3. Results of EFISH experiment

structural formula	solvent	coherence length ( $\mu\text{m}$ )	dipole moment ( $10^{-18}$ esu)	second-order nonlinear polarizability ( $10^{-30}$ esu)
	toluene	18.07	4.4	32.1

将金属有机分子二茂铁衍生物的  $\beta$  值与对位双取代苯衍生物和 4, 4'-对位双取代苯乙烯衍生物的  $\beta$  值比较可看出, 二茂铁衍生物的光学非线性活性明显优于苯衍生物(如表 4 所示), 主要原因在于二茂铁基团具有高度稳定性和芳香性, 其给电子性能优越, 并且金属中心对分子的非线性极化起重要作用。

**结 论** 用相转移催化技术合成了二茂铁衍生物(反式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基)乙烯], 其中二茂铁基相当于甲氧苯基给体, 强烈吸电子基团硝基为受体, 通过碳碳双键苯环与茂环形成大  $\pi$  共轭体系。研究不同极性溶剂中的紫外吸收光谱发现其溶剂变色效应十分明显, 吸收波长最大位移达 21 nm。用电场诱导二次谐波法测定该分子的二阶非线性极化率  $\beta$  值, 结果表明二茂铁衍生物的光学非线性活性优于苯衍生物。

Table 4. Second-order nonlinear polarizabilities of several molecules

structural formula	solvent	absorption maximum $\lambda_{\max}$ (nm)	dipole moment $\mu$ ( $10^{-18}$ esu)	second-order nonlinear polarizabilities $\beta$ ( $10^{-30}$ esu)
	dioxane	302	4.6	5.1
	dioxane	364	4.5	28
	dioxane	478.5	4.4	32.1

## 参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. London, Academic Press, 1987 : 227~ 291
- [2] H. Kuhu, J. Robillard, *Nonlinear Optical Materials*. London, CRC Press, 1992, 3~ 8
- [3] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York, John Wiley & Sons Press, 1991, 53~ 55
- [4] H. E. Bunting, M. L. H. Green, The synthesis of ferrocenyl compounds with second-order optical nonlinearities. *Polyhedron*, 1992, **11**(12) : 1489~ 1499
- [5] J. C. Calabrese, L. T. Cheng, Molecular second-order optical nonlinearities of metallocenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**(19) : 7227~ 7232
- [6] C. Bosshard, G. Knopfle, P. Pretre, Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(4) : 1594~ 1605
- [7] K. D. Singer, A. F. Garito, Measurements of molecular second-order optical susceptibilities using dc induced second-harmonic generation. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(7) : 3572~ 3579

## Second-Order Nonlinear Optical Property of Ferrocenyl Derivative

Qian Ying      Liu Juzheng

(Department of Chemistry, Southeast University, Nanjing 210018)

Wu Jianyao      Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Material by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan University Branch, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 13 July 1996; revised 5 February 1997)

**Abstract** A ferrocenyl derivative of 1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene was synthesized by phase-transfer Wittig reaction. The solvatochromic property of the molecule was studied using ultraviolet. The second-order molecular polarizability was determined by dc electric-field-induced second-harmonic generation (EFISH) experiments. The molecule's  $\beta$  is to be  $32.1 \times 10^{-30}$  esu.

**Key words** ferrocenyl derivative, nonlinear optics, electric-field-induced second-harmonic generation.