

文章编号:1004-4213(2010)05-0823-6

蒽二酮类化合物的合成及结构-非线性光学性能关系的研究*

蔡志彬¹,周茂²,高建荣¹

(1 浙江工业大学 精细化工研究所, 杭州 310014)

(2 杭州赛利药物研究所, 杭州 310052)

摘要:设计合成了 6 个新的蒽二酮类化合物,用紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、¹H 核磁共振和元素分析表征了结构.采用飞秒激光,运用简并四波混频法,研究了化合物在非共振状态下的三阶非线性光学性能.它们的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $2.62\sim 3.55\times 10^{-13}$ esu,非线性折射率 n_2 为 $4.82\sim 6.52\times 10^{-12}$ esu,分子二阶超极化率 γ 为 $2.57\sim 3.25\times 10^{-31}$ esu,响应时间 τ 为 91~116 fs.探索了化合物的分子结构对三阶非线性光学性能的影响.增长共轭链,形成供吸供构型,增大取代基的供电子能力,提高共轭体系的共平面程度等因素有利于获得较大的三阶非线性光学性能.

关键词:非线性光学;简并四波混频;蒽二酮类化合物;合成

中图分类号:O437

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103905.0823

0 引言

非线性光学(Nonlinear Optics, NLO)材料是指一类受外部光场、电场和应变场的作用,频率、相位、振幅等发生变化,从而引起折射率、光吸收、光散射等变化的材料.利用它们所做成的各种光学器件可广泛应用于光通信、光计算、光信息处理、光存储、光全息术、激光加工、激光医疗、激光印刷、激光影视、激光仪器、激光制导、激光测距和激光武器等领域.因此在以光子学为中心的 21 世纪,对作为光子技术重要物质基础的 NLO 材料的研究已成为一大热点^[1-6].与二阶 NLO 材料相比,目前人们对三阶 NLO 理论的了解还很有限,难以有效地指导其分子设计,因此研究的重点是通过大量的结构-性能探索,进一步深化对三阶 NLO 机理的认识,以便总结出有效的分子设计原则.

蒽二酮分子具有强吸电子能力的共轭结构,且光、热稳定性良好,杨世光等^[7]已通过计算证明其具有一定的三阶 NLO 性能.本文选择它为母核,在 1,5-位对称地引入偶氮基和带不同取代基的苯环,设计合成了 6 个新的蒽二酮类化合物(a~f),用紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、¹H 核磁共振和元素分析表征了结构.并采用飞秒激光,运用简并四

波混频(Degenerate Four-Wave Mixing, DFWM)法,研究了此类化合物的三阶 NLO 性能,分析了分子结构与三阶 NLO 性能之间的关系,希望对指导三阶 NLO 材料的分子设计具有现实意义.

1 实验

1.1 仪器与试剂

X-4 型数字显示显微熔点仪(温度计未校正);Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);Shimadzu UV-2550 型紫外可见分光光度计;Varian-400 型核磁共振仪(TMS 内标, DMSO-d₆ 作溶剂);Thermo Finnigan Flash EA 1112 型元素分析仪.

除 1,5-二氨基蒽醌为工业品,邻甲基苯酚、间甲基苯酚、邻氯苯酚、对氯苯酚为化学纯试剂外,其余都是分析纯试剂.

1.2 合成

搅拌下把 1.91 g(8 mmol)1,5-二氨基蒽醌加入到 20 mL 浓硫酸中.控温在 0~5 °C,加入 1.45 g(21 mmol)亚硝酸钠在 18 mL 浓硫酸中的溶液,反应 3 h 后注入到冰水中,过滤得 1,5-蒽醌双重氮硫酸盐.然后控温在 5~10 °C,把 16 mmol 酚类偶联组分在 20 mL 2%氢氧化钠中的溶液滴加到上述制得的重氮盐水溶液中,滴毕,反应 3 h,析出固体,过滤,干燥,重结晶,得目标蒽二酮类化合物 a~f.

*浙江省自然科学基金(Y4080370)资助

Tel:0571-88320428

Email:caizb-h@tom.com

收稿日期:2009-09-29

修回日期:2009-12-09

1.3 三阶 NLO 性能测量

采用 DFWM 法研究了蒽二酮类化合物 a~f 的三阶 NLO 性能. DFWM 法可测量电子非线性和动态非线性. 它的最大特点是不仅能给出材料的非线性参量 $\chi^{(3)}$ 和 n_2 , 同时还能给出材料的响应时间 τ , 且它的信号是相位匹配产生的, 故具有很高的灵敏度.

DFWM 实验装置如图 1. 用 Ti:Sapphire 飞秒激光器作为光源, 波长为 800 nm, 脉宽为 80 fs, 重复频率为 1 kHz, 单脉冲能量约为 0.05 mJ. 用分束片将入射光分成近似等能量的两束光 k_1 、 k_2 , 为了使它们到达样品的时间不同, 其中一束光 k_2 用步进电动机移动棱镜来实现延迟, 然后该光束 k_2 与另一束光 k_1 聚焦到样品上, 入射光 k_1 和 k_2 之间的夹角 $< 5^\circ$. k_1 和 k_2 在样品中相干形成强度的强弱相间分布, 也就是强度光栅, 因样品的非线性产生相位共轭光信号 k_3 和 k_4 , k_3 方向由 k_1 衍射, k_4 方向由 k_2 衍射. 该相位共轭光 k_3 或 k_4 经过光阑, 由光电二极管接收, 信号输入 Lock-in 锁相放大器和计算机进行

数据采集与处理. 当光束 k_2 脉冲相对于光束 k_1 脉冲超前或者落后时, 可得到样品的时间响应 τ . 实验中, k_1 和 k_2 进入样品之前未通过透镜聚焦, 因此光强较低, 不会发生有机样品的分解和光降解.

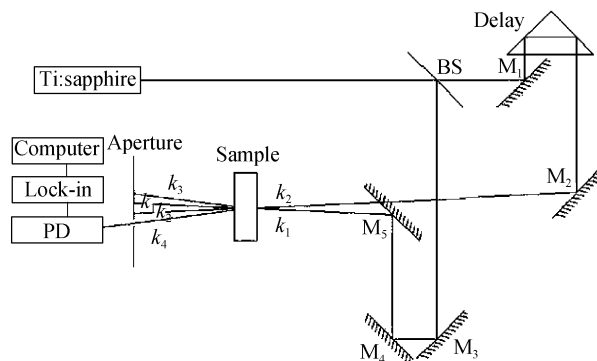


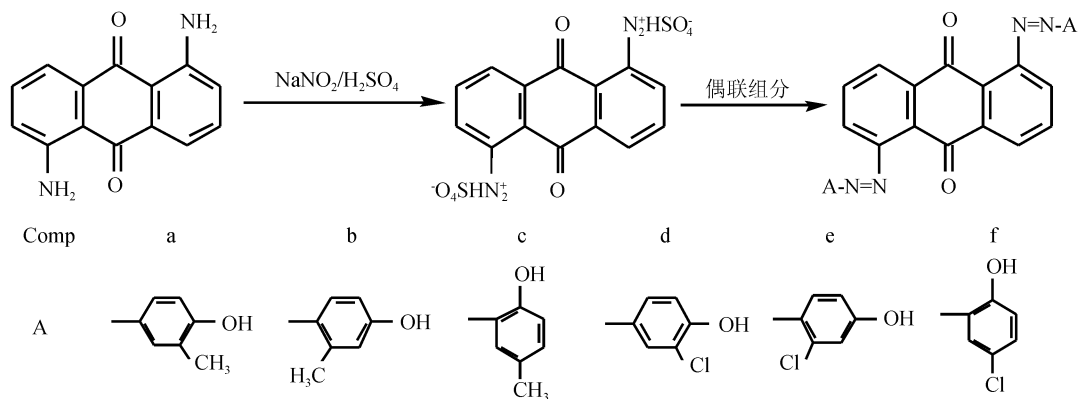
图 1 DFWM 实验装置

Fig. 1 Experimental setup of DFWM

2 结果与讨论

2.1 合成路线

蒽二酮类化合物 a~f 是以 1,5-二氨基蒽醌为原料, 经重氮化、偶合反应合成. 具体合成路线为:



2.2 结构表征

新的蒽二酮类化合物 a~f 用紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、 ^1H 核磁共振和元素分析

表征了结构. 它们的物理性质、收率、紫外可见吸收光谱及元素分析数据见表 1, 它们的傅里叶变换红外光谱及 ^1H 核磁共振数据见表 2.

表 1 化合物 a~f 的物理性质及收率及紫外可见光谱及元素分析数据

Table 1 The physical properties and yields and UV-vis spectra and elemental analysis data of the compounds a~f

Comp	m. p. / (°C)	Color	Crystal form	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Analysis(found)/(%)			Yield/(%)
					C	H	N	
a	>300	dark purple	powder	418	70.58 (70.27)	4.23 (4.50)	11.76 (11.82)	36.7
b	>300	dark red	powder	352	70.58 (70.20)	4.23 (4.28)	11.76 (11.38)	26.2
c	>300	dark red	powder	343	70.58 (70.52)	4.23 (4.16)	11.76 (11.38)	18.4
d	>300	purplish red	flake	337	60.36 (60.13)	2.73 (2.72)	10.83 (10.47)	31.4
e	>300	dark red	powder	343	60.36 (60.31)	2.73 (2.86)	10.83 (10.47)	26.6
f	>300	dark red	powder	314	60.36 (60.25)	2.73 (2.72)	10.83 (10.44)	21.7

表2 化合物 a~f 的傅里叶变换红外及¹H 核磁共振数据
Table 2 FT-IR and ¹H NMR data of the compounds a~f

Comp	IR	¹ H NMR
a	3 442, 3 060, 2 880, 1 666, 1 584, 1 502, 1 265	10.40(s, 2H), 8.19(d, 2H), 7.96(t, 2H), 7.76(s, 2H), 7.73(d, 2H), 7.47(d, 2H), 7.03(d, 2H), 2.26(s, 6H)
b	3 432, 3 139, 2 900, 1 665, 1 583, 1 507, 1 270	10.27(s, 2H), 8.20(d, 2H), 7.97(t, 2H), 7.70(d, 2H), 7.52(d, 2H), 6.83(s, 2H), 6.81(d, 2H), 2.64(s, 6H)
c	3 442, 3 060, 2 910, 1 665, 1 582, 1 501, 1 283	12.48(s, 2H), 8.39(d, 2H), 8.12(t, 2H), 8.07(d, 2H), 7.78(s, 2H), 7.36(d, 2H), 7.04(d, 2H), 2.37(s, 6H)
d	3 440, 3 010, 1 663, 1 581, 1 501, 1 273, 702	11.27(s, 2H), 8.24(d, 2H), 7.98(t, 2H), 7.97(s, 2H), 7.89(d, 2H), 7.51(d, 2H), 7.24(d, 2H)
e	3 444, 3 020, 1 661, 1 579, 1504, 1275, 701	10.87(s, 2H), 8.23(d, 2H), 8.00(t, 2H), 7.80(d, 2H), 7.50(d, 2H), 7.11(s, 2H), 6.98(d, 2H)
f	3 453, 3 035, 1 666, 1 578, 1 485, 1 284, 703	11.99(s, 2H), 8.39(d, 2H), 8.08(t, 2H), 7.98(d, 2H), 7.94(s, 2H), 7.57(d, 2H), 7.19(d, 2H)

从表1可知,6个葱二酮类化合物 a~f 的晶形良好,在元素分析中,C、H、N 测量值与计算值的差值在 ± 0.4% 范围内。

通过傅里叶变换红外光谱,确证了化合物 a~f 的特征官能团.在 3 432~3 453 cm⁻¹ 处为 O-H 的伸缩振动吸收峰;在 1 661~1 666 cm⁻¹、1 578~1 584 cm⁻¹ 和 1 265~1 284 cm⁻¹ 处的伸缩振动吸收峰分别代表 C=O、N=N 和 =C-N 的存在;在 701~703 cm⁻¹ 处为 C-Cl 的伸缩振动吸收峰。

在¹H 核磁共振测试中,化合物 a~f 都以氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)作溶剂.在 δ_H 10.27~12.48 ppm 处出现的单峰为苯环上的羟基氢.葱二酮环上的氢则表现为三组峰,δ_H 8.19~8.39 ppm 处的双峰为 2-位和 6-位的氢,由于 C=O 和 N=N 的吸电子性,出现在低场;δ_H 7.96~8.12 ppm 处的三峰为 3-位和 7-位的氢;δ_H 7.36~7.57 ppm 处的双峰为 4-位和 8-位的氢.苯环上的氢也表现为三组峰,分别为两组偶合常量相同的双峰和一组单峰.若苯环上有甲基取代基,在 δ_H 2.26~2.64 ppm 处会出现甲基氢单峰。

2.3 紫外可见吸收光谱

化合物 a~f 在二甲基甲酰胺(DMF)中的紫外可见吸收光谱见图2.从图2和表1可知:化合物

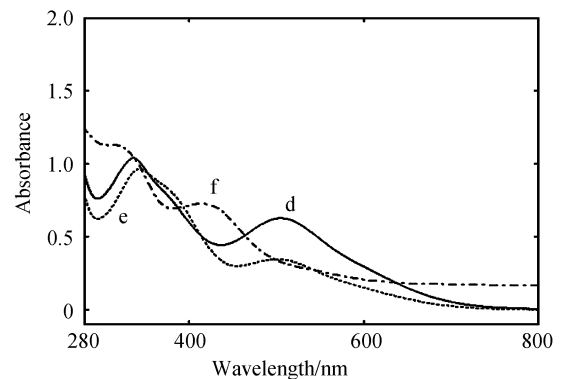
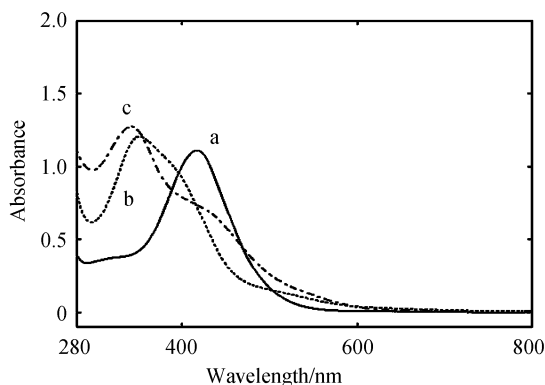


图2 化合物 a~f 在 DMF 溶液中的紫外可见吸收光谱
Fig.2 UV-visible absorption spectrum of the compounds a~f in DMF

a~f 的最大吸收波长为 314~418 nm,在激光波长 800 nm 处透明无吸收,因此它们的三阶 NLO 性能不会由于电子共振而增强。

2.4 三阶 NLO 性能

化合物 a~f 溶于 DMF 中,配成稀溶液进行三阶 NLO 性能测试.它们的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 是通过相对测量法得到的,即在相同的条件下,用 $\chi^{(3)}$ 已知的 CS₂ 介质作参考,通过比较样品和参照品信号的相对大小,求出样品的 $\chi^{(3)}$. $\chi^{(3)}$ 的计算公式为^[8]

$$\chi_s^{(3)} = \left(\frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \frac{L_r}{L_s} \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2 \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_r^{(3)} \quad (1)$$

式中,下标 s 和 r 分别表示待测样品与参照样品 CS₂ 所对应的物理量. n 为线性折射率, L 为比色皿的厚度, α 为线性吸收系数, I_s 和 I_r 分别是待测样品与参照样品的共轭信号光强度.参照样品 CS₂ 的 $\chi^{(3)}$ 为 6.7×10^{-14} esu, n 为 1.632^[9]. 实验中温度恒定在 22 °C,比色皿的厚度为 1 mm.

由三阶光学非线性系数引起的非线性折射率 n_2 为^[10]

$$n_2 \text{ (esu)} = 12\pi\chi^{(3)} / n^2 \quad (2)$$

样品溶质分子的二阶超极化率 γ 可由下式得到^[11]

$$\gamma = \chi^{(3)} / N f^4 \quad (3)$$

式中 N 为溶质的分子密度 ($/\text{cm}^3$), $N = 6.02 \times 10^{23} c$, c 为样品溶液的摩尔浓度. f^4 为局域场修正因子, $f^4 = [(n^2 + 2)/3]^4$.

图 3 是化合物 a~f 的 DFWM 相位共轭信号光强度随延迟时间的变化曲线. 图中的点由实验测量而得, 实线是脉冲的自相关函数与单指数衰减函数 $\exp(t/-T_2)$ 的时间卷积进行拟合得到的结果, 拟合曲线中的半峰全宽即为样品的响应时间 τ .

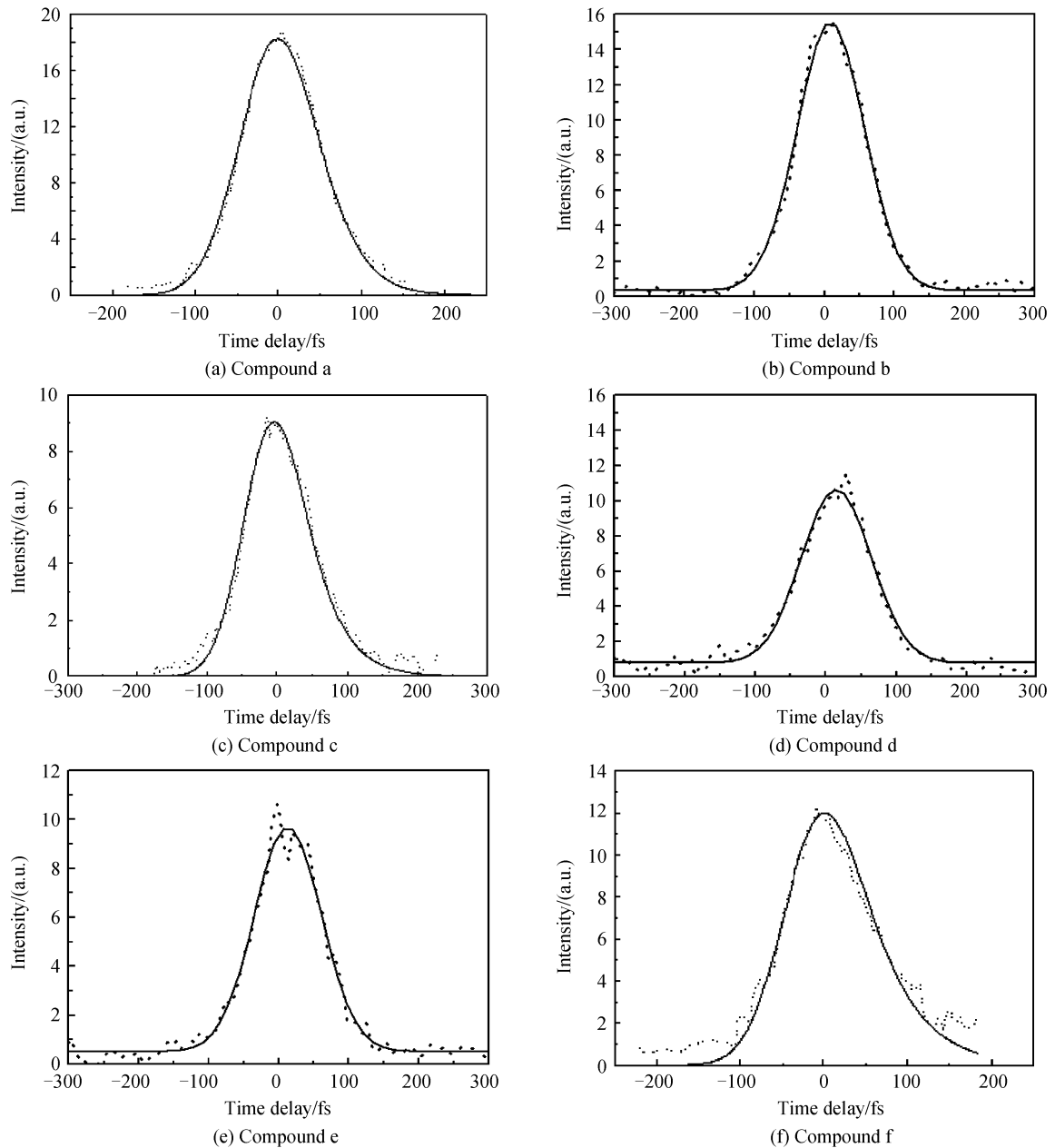


图 3 化合物 a~f 的简并四波混频相位共轭信号光强度随延迟时间的变化曲线

Fig. 3 Intensity of DFWM phase conjugate signal versus delay time for the compounds a~f

表 3 列出了化合物 a~f 的 DFWM 实验测定、计算和拟合的三阶 NLO 参量.

表 3 化合物 a~f 的三阶非线性光学参量

Table 3 The third-order nonlinear optical parameters of the compounds a~f

Sample	$c / (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	n	$\chi^{(3)} / (\times 10^{-13} \text{ esu})$	$n_2 / (\times 10^{-12} \text{ esu})$	$\gamma / (\times 10^{-31} \text{ esu})$	response time τ / fs
a	5.46	1.432 0	3.55	6.52	3.25	101
b	5.50	1.432 4	3.53	6.48	3.20	114
c	4.90	1.432 3	2.63	4.84	2.68	91
d	5.00	1.433 0	2.81	5.16	2.80	116
e	5.00	1.432 8	2.70	4.97	2.70	113
f	5.10	1.432 0	2.62	4.82	2.57	98

光也是一种电磁场,在光波的电磁场作用下,组成介质的分子、原子或离子的运动状态和电荷分布都要发生一定形式的变化,从而形成电偶极子,产生电偶极矩,也就是说介质被光波诱导发生了极化,因此有机分子非共振区的三阶 NLO 响应来源于离域 π 电子的快速极化。化合物 a~f 是以葱二酮分子为母核,在 1,5-位引入偶氮基和苯环而形成的中心对称结构,从而体系的 π 共轭链得以增长,电子离域度显著增强。因此跟较短共轭链的原料 1,5-二氨基葱醌($\gamma=1.91 \times 10^{-31}$ esu)^[12] 相比,它们的分子二阶超极化率($\gamma=2.57 \sim 3.25 \times 10^{-31}$ esu)得到了较大提高。

母核葱二酮分子中的两个羰基氧具有强吸电子功能,因此两侧苯环上的供电子性羟基、甲基可通过 π 共轭链有效地把电子推向它,从而形成了 D-A-D 这样的供吸供构型,大大增强了分子内电荷转移程度,减小了电子由基态到激发态的跃迁能,增大了电子跃迁偶极距,因此它们的 γ 较高,为 10^{-31} esu 数量级。

在葱二酮环上羰基氧的吸电子能力不变情况下,苯环上取代基的供电子能力越强, γ 越大。甲基具有供电子的诱导效应和共轭效应,氯则具有吸电子的诱导效应和供电子的共轭效应(-I>+C),因此苯环上甲基取代的化合物的 γ 大于相应氯取代的化合物,即 $a>d, b>e, c>f$ 。

比较化合物 a、b、c,以及化合物 d、e、f,它们间的区别仅在于甲基或氯引入到了苯环羟基的邻位、间位或对位,其 γ 的变化趋势为 $a>b>c, d>e>f$ 。

这主要是由于取代基处于不同的位置,使得苯环的扭曲角度不同,从而共轭体系的共平面程度也相应地改变。若共轭体系不在一个平面上,就会导致 π 电子云的交盖程度减小,因此不能有效地实现分子内电荷转移, γ 也将随之减小。此处,共轭体系的共平面程度为邻位取代优于间位取代优于对位取代。

非共振光场的诱导极化主要由电子效应、分子重新取向、电致伸缩效应和热效应四种过程产生,每个过程都有一个特定的时间尺度。化合物 a~f 的 τ 为 91~116 fs,如此飞秒量级的超快响应时间确证了材料的 NLO 响应主要来自于离域电子的贡献。

3 结论

1) 合成了 6 个新的葱二酮类化合物 a~f,用紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、¹H 核磁共振和元素分析表征了结构。

2) 采用飞秒激光,运用 DFWM 法,研究了化合

物 a~f 在非共振状态下的三阶 NLO 性能。它们的 $\chi^{(3)}$ 为 $2.62 \sim 3.55 \times 10^{-13}$ esu, n_2 为 $4.82 \sim 6.52 \times 10^{-12}$ esu, γ 为 $2.57 \sim 3.25 \times 10^{-31}$ esu, τ 为 91~116 fs。

3) 分析了化合物 a~f 的分子结构对三阶 NLO 性能的影响。增长共轭链,形成供吸供构型,增大取代基的供电子能力,提高共轭体系的共平面程度,从而增大分子中电子离域度,有利于获得较大的三阶 NLO 性能。

参考文献

- [1] FRANCO D' A, MARTA L, MARIA C G, *et al.* Optical properties of a quinoid molecule[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **377**(1-2):243-248.
- [2] WANG Fang-fang, ZHANG Kun, ZHU Bao-hua, *et al.* Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1):132-137.
王芳芳,张琨,朱宝华,等.取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1):132-137.
- [3] GEETHAKRISHNAN T, PALANISAMY P K. Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of a triphenylmethane dye using 633 nm He-Ne laser[J]. *Optics Communications*, 2007, **270**(2):424-428.
- [4] POWELL C E, MORRALL J P, WARD S A, *et al.* Dispersion of the third-order nonlinear optical properties of an organometallic dendrimer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(39):12234-12235.
- [5] WANG X Q, SUN X B, WANG S F, *et al.* Study on the third-order nonlinear optical properties of bis(tetrabutylammonium) bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) cadmium[J]. *Optics Communications*, 2005, **256**(4):256-260.
- [6] ZHAO Yong-gui, SONG Ying-lin, YANG Jun-yi. Optical nonlinearity of toluene studied with variable pulsewidth[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(7):1732-1734.
赵永贵,宋瑛林,杨俊义.不同激光脉冲宽度下甲苯的光学非线性特性的研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(7):1732-1734.
- [7] YANG Shi-guang, YANG Ming-li. Third-order nonlinear optical susceptibilities of anthraquinone derivatives[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2000, **19**(4):301-305.
杨世光,杨明理.葱醌衍生物的三阶非线性光学极化率[J]. *结构化学*, 2000, **19**(4):301-305.
- [8] YANG L, DORSSINVILLE R, WANG Q Z, *et al.* Third-order optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1989, **6**(4):753-756.
- [9] ORCZYK M E, SAMOC M, SWIATKIEWICZ J, *et al.* Dynamics of third-order nonlinearity of canthaxanthin carotenoid by the optically heterodyned phase-tuned femosecond optical gate[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**:2524-2533.
- [10] JENEKHE S A, LO S K, FLOM S R. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative[J]. *Applied Physics Letters*, 1989, **54**(25):2524-2526.
- [11] ZHAO M T, SINGH B P, PRASAD P N. A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**:5535-5541.
- [12] GAO Jian-rong, CHEN Xing, CHENG Lu-bai, *et al.* Study on

the third-order nonlinear optical properties of symmetric alkylamino anthraquinone [J]. *Acta Optica Sinic*, 1998, **18** (5):533-536.

高建荣,陈兴,程侣柏,等. 对称型二烷基氨基蒽醌的三阶非线性光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(5):533-536.

Synthesis and Relation Between Structure and Optical Nonlinearities of Anthracenedione Compounds

CAI Zhi-bin¹, ZHOU Mao², GAO Jian-rong¹

(1 *Institute of Fine Chemical Industry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China*)

(2 *Hangzhou Sharply Pharmaceutical Institute Co, Ltd., Hangzhou 310052, China*)

Abstract: Six new anthracenedione compounds are synthesized and characterized by UV-vis, IR, ¹H NMR and elemental analysis. By using femtosecond laser, the off-resonant third-order optical nonlinearities of the compounds are measured with degenerate four-wave mixing technique. The third-order nonlinear optical susceptibilities $\chi^{(3)}$ are $2.62 \sim 3.55 \times 10^{-13}$. The nonlinear refractive indexes n_2 are $4.82 \sim 6.52 \times 10^{-12}$ esu. The second-order hyperpolarizabilities γ of the molecules are $2.57 \sim 3.25 \times 10^{-31}$ esu. The response times τ are 91~116 fs. The influence of the molecular structure on the third-order optical nonlinearity is studied. The factors such as long conjugate chain, formation of donor-acceptor-donor structure, strong electron-donating abilities of substituents, and good coplanarity lead to the high third-order optical nonlinearity.

Key words: Nonlinear optics; Degenerate four-wave mixing; Anthracenedione compounds; Synthesis

CAI Zhi-bin was born in 1972. She received her Ph. D. degree from College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology in 2007. Now she is an associate professor, and her research interests focus on organic optoelectrical materials and fine chemicals.