

2-苯基-1,3-苯并唑衍生物分子的非线性光学性质^{*}

孙振范¹, 韩长日¹, 李玉光²

(1 海南师范学院化学系, 海南 海口 571158)

(2 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 2-苯基-1,3-苯并唑分子为母体, 设计了一系列取代衍生物, 研究了不同取代基, 不同取代位置对分子电子结构及分子的非线性光学性质的影响。研究结果表明取代位置对分子的一阶极化率影响不太, 对分子的二阶、三阶极化率影响较大, 目标分子的二阶极化率与分子的 $(\mu_e - \mu_g) \Delta E^2$ 有较好的相关性。在母体分子的 7、8 位连接 $-\text{NO}_2$, 13 位连接 $-\text{NH}_2$ 得到的分子其分子的二阶极化率最大, 而在 7、8 位连接 $-\text{NH}_2$, 13 位连接 $-\text{NO}_2$ 得到的分子具有最大的三阶极化率。

关键词: 2-苯基-1,3-苯并唑衍生物; AM1; 有限场; 非线性光学

中图分类号: O641.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 04-0065-05

非线性光学功能材料在激光领域有广泛的应用前景, 是当前非常活跃的研究领域。有机非线性光学材料与无机非线性光学材料相比, 具有光学响应快和易于对分子结构进行设计等优点, 特别是具有 D- π -A 结构的有机物分子由于具有较好的非线性光学性质引起了人们广泛的兴趣^[1-10]。封继康等^[6-10]利用半经验量子化学方法, 对许多具 D- π -A 结构的有机化合物分子的非线性光学性质进行了状态求和法计算, Kurtz 等^[2], Matsuzawa 等^[3]利用有限场/PM3 方法对取代苯、取代苯乙烯和取代二苯乙烯等系列分子的非线性光学性质进行了计算, 得到了与实验结果较为一致的结论。孙振范等^[4-5]利用有限场/AM1 方法, 在微型电子计算机上对具 D- π -A 结构的有机分子的非线性光学性质计算表明, 计算结果与实验结果的一致性比有限场/PM3 方法更好。文献 [5] 工作表明当分子中的苯环不处于同一平面时, 其分子的非线性光学极化率变小。

本研究以具有较稳定平面结构的 2-苯基-1,3-苯并唑分子为母体, 设计了一系列取代衍生物, 研究了不同取代基, 不同取代位置对分子电子结构及分子的非线性光学性质的影响, 得到了一系列有实际应用意义的结果。

1 计算方法

在外场 E 的作用下, 介质分子的极化度可表示为

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \cdots \quad (1)$$

式中, α_{ij} 是分子的一阶极化率张量分量, β_{ijk} 是分子的二阶极化率张量分量, γ_{ijkl} 是分子的三阶极化率张量分量。分子的偶极矩、一阶和二阶、三阶极化率与分子中的电荷分布及在外场作用下分子的电荷转移有关^[1,8,11], 利用基于量子化学计算的状态求和公式可计算分子的各阶极化率, 并且已取得了许多有意义的结果^[6-10]。在微机平台上, 受计算机运算速度和计算容量的限制, 状态求和公式难于计算较大的分子, 而有限场方法则不失为一个可行的选择^[2-3,13]。本文研究工作使用 CS Chem 3D Ultra 7.0 上的 Mopac 程序包提供的有场 AM1 方法对目标分子进行计算。

分别对目标分子的电子结构信息和分子的各阶极化率进行了计算, 计算出的分子极化率结果为各阶极化率的张量分量, 利用下面公式可求出分子沿偶极方向上的极化率^[3]

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_{ii}}{3} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{3}{5} \frac{\sum \beta_i \mu_i}{\|\mu\|} \quad (3)$$

其中, $\beta_i = \sum_j \beta_{ijj}$

$$\gamma = \frac{4}{6} \frac{\sum \gamma_{iii}}{5} \quad (4)$$

* 收稿日期: 2005-10-09

基金项目: 海南省有机化学重点学科资助项目

作者简介: 孙振范 (1961 年生), 男, 教授; Email: sun@hainnu.edu.cn

2 计算结果

利用 ChemSketch 5.0 程序构造目标分子模型，图 1 为目标分子的结构简图。在 7、8 和 13 位连接不同的推电子基团和吸电子基团，就构成本研究的各种目标分子，表 1 给出了各分子对应的基团。

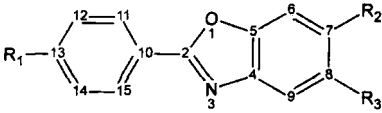


图 1 目标分子的结构
Fig. 1 Structure of title molecule

在进行分子的电子结构和非线性光学性质计算之前，利用半经验的 AM1 能量梯度方法对目标分子进行三维结构优化，三维优化结果表明，所有目标分子中的三个环基本上处于同一平面上，图 2 为分子 18 的三维优化结构图。

利用 CS Chem 3D Ultra 7.0 上的 Mopac 程序包提供的有限场 AM1 方法，对所有目标分子的电子结构和非线性光学性质进行了计算。外场强度为零时目标分子的非线性光学性质计算结果见表 2

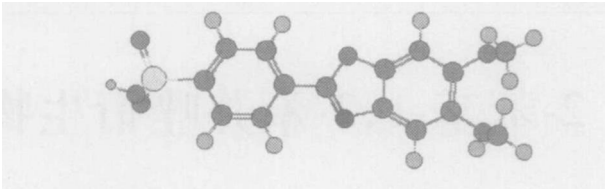


图 2 分子 18 的三维结构图
Fig. 2 3D structure of molecule 18

图 3 示出目标分子的 β 与 γ 的相关性，图 4 示出目标分子的二阶极化率与分子的 $(\mu_e - \mu_g) \Delta E^2$ 的相关性。

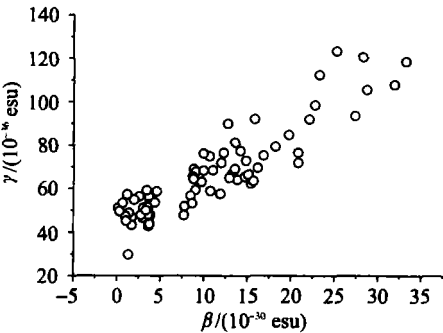


图 3 目标分子的 β 与 γ 的相关性
Fig. 3 Correlation of β with γ

表 1 目标分子的结构
Tab. 1 Structure of title molecules

No	R ₁	R ₂	R ₃	No	R ₁	R ₂	R ₃	No	R ₁	R ₂	R ₃
0	H	H	H	25	-CH ₃	Cl	H	49	-NH ₂	Cl	H
1	-OCH ₃	Cl	H	26	-CH ₃	H	Cl	50	-NH ₂	H	Cl
2	-OCH ₃	H	Cl	27	Cl	-CH ₃	H	51	Cl	-NH ₂	H
3	Cl	-OCH ₃	H	28	Cl	H	-CH ₃	52	Cl	H	-NH ₂
4	Cl	H	-OCH ₃	29	-CH ₃	Cl	Cl	53	-NH ₂	Cl	Cl
5	-OCH ₃	Cl	Cl	30	Cl	-CH ₃	-CH ₃	54	Cl	-NH ₂	-NH ₂
6	Cl	-OCH ₃	-OCH ₃	31	-CH ₃	Br	H	55	-NH ₂	Br	H
7	-OCH ₃	Br	H	32	-CH ₃	H	Br	56	-NH ₂	H	Br
8	-OCH ₃	H	Br	33	Br	-CH ₃	H	57	Br	-NH ₂	H
9	Br	-OCH ₃	H	34	Br	H	-CH ₃	58	Br	H	-NH ₂
10	Br	H	-OCH ₃	35	-CH ₃	Br	Br	59	-NH ₂	Br	Br
11	-OCH ₃	Br	Br	36	Br	-CH ₃	-CH ₃	60	Br	-NH ₂	-NH ₂
12	Br	-OCH ₃	-OCH ₃	37	-CH ₃	-SO ₃ H	H	61	-NH ₂	-SO ₃ H	H
13	-OCH ₃	-SO ₃ H	H	38	-CH ₃	H	-SO ₃ H	62	-NH ₂	H	-SO ₃ H
14	-OCH ₃	H	-SO ₃ H	39	-SO ₃ H	-CH ₃	H	63	-SO ₃ H	-NH ₂	H
15	-SO ₃ H	-OCH ₃	H	40	-SO ₃ H	H	-CH ₃	64	-SO ₃ H	H	-NH ₂
16	-SO ₃ H	H	-OCH ₃	41	-CH ₃	-SO ₃ H	-SO ₃ H	65	-NH ₂	-SO ₃ H	-SO ₃ H
17	-OCH ₃	-SO ₃ H	-SO ₃ H	42	-SO ₃ H	-CH ₃	-CH ₃	66	-SO ₃ H	-NH ₂	-NH ₂
18	-SO ₃ H	-OCH ₃	-OCH ₃	43	-CH ₃	-NO ₂	H	67	-NH ₂	-NO ₂	H
19	-OCH ₃	-NO ₂	H	44	-CH ₃	H	-NO ₂	68	-NH ₂	H	-NO ₂
20	-OCH ₃	H	-NO ₂	45	-NO ₂	-CH ₃	H	69	-NO ₂	-NH ₂	H
21	-NO ₂	-OCH ₃	H	46	-NO ₂	H	-CH ₃	70	-NO ₂	H	-NH ₂
22	-NO ₂	H	-OCH ₃	47	-CH ₃	-NO ₂	-NO ₂	71	-NH ₂	-NO ₂	-NO ₂
23	-OCH ₃	-NO ₂	-NO ₂	48	-NO ₂	-CH ₃	-CH ₃	72	-NO ₂	-NH ₂	-NH ₂
24	-NO ₂	-OCH ₃	-OCH ₃								

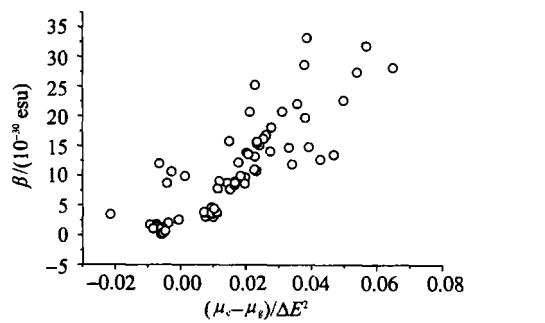


图 4 分子的二阶极化率与分子的 $(\mu_e - \mu_g) / \Delta E^2$ 的相关性

Fig. 4 Correlation of molecular second polarizabilities with $(\mu_e - \mu_g) / \Delta E^2$

表 2 部分目标分子的非线性光学性质计算结果
Tab. 2 NLO properties of some title molecules

No	$\alpha / (10^{-23} \text{ esu})$	$\beta / (10^{-30} \text{ esu})$	$\gamma / (10^{-36} \text{ esu})$
1	2.40309	3.0359	51.13844
2	2.39035	3.72759	47.07429
3	2.43462	2.58253	56.46694
4	2.4092	1.73074	46.80623
5	2.54484	3.69189	56.31372
6	2.63909	1.99322	54.92138
7	2.45473	3.72677	52.75381
8	2.44015	3.83091	47.98273
9	2.48763	3.42103	59.27829
10	2.46146	1.38682	48.83199
13	2.75681	10.74529	58.84407
14	2.73541	7.78718	51.81833
15	2.80386	14.15338	77.30505
16	2.76918	9.02724	59.31592
19	2.67149	19.75571	84.66018
20	2.62369	13.84749	64.10383
49	2.3838	15.08614	66.49588
50	2.37116	15.43303	62.26474
51	2.35409	8.79517	64.34045
52	2.3163	2.76517	47.9044
53	2.53213	16.81146	75.18473
54	2.5149	12.23335	76.40911
61	2.76916	27.39874	93.434
62	2.72756	20.81301	71.84468
63	2.73892	22.73805	98.40098
64	2.68434	12.92781	64.98741
65	3.22583	31.90289	107.83666
66	2.90827	28.29336	120.51065
67	2.63823	28.70477	105.49141
68	2.57837	20.80173	76.50585
69	2.5903	23.25361	112.36975
70	2.5053	11.96993	71.7857
71	2.94759	33.20867	118.37907
72	2.72752	25.3001	123.14698

3 结果讨论

半经验 AM1 能量梯度法进行三维构型优化后, 所有目标分子中的环结构基本上处于一个平面上, 从计算得到的二面角看, 所有环上原子组成的二面角基本上接近 $\pm 180 (0)^\circ$ 。可以认为分子形成了一个涉及三个环结构的大 π 键。可以预见, 分别在分子两端连接较强的推电子和吸电子基团后, 分子应该呈现出较好的二阶非线性光学性质。

从计算得到的分子一阶极化率 α 结果看, 一阶极化率只与母体上连接的取代基的类型和数目有关, 与取代基连接的位置关系不大, 如分子 1、分子 2、分子 3 和分子 4 的极化率基本上是一样大的。其它分子如分子 7-分子 10、分子 13-分子 16 ..., 分子 61-分子 64、分子 67-分子 70 每一组分子均连有相同的取代基, 其极化率基本一样, 这与文献 [3] 的结论一致。

分子的二阶极化率 β 不但与取代基有关, 而且与取代基的取代位置有很大的关系, 总体上看, 分子两端连接较强的推电子和拉电子基团时, 得到的分子的二阶极化率较大, 如分子 61-分子 66 推电子基团为 $-\text{NH}_2$, 吸电子基团为 $-\text{SO}_3\text{H}$, 分子 67-分子 72 推电子基团为 $-\text{NH}_2$, 吸电子基团为 $-\text{NO}_2$ 。除了个别分子 (分子 64 和分子 70) 外, 均具有大于 $20 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 的二阶极化率, 是对硝基苯胺分子二阶极化率计算值 ($6.3 \times 10^{-30} \text{ esu}^{[3]}$) 的 3 倍以上。

不同取代位置对分子极化系数的影响取决于取代基与分子母体的共轭作用的强弱, 从共振论的观点看, 13 位上连接的 R_1 和 7 位上连接的 R_2 形成单、双键交替出现的共轭结构, 而 13 位上连接的 R_1 与 8 位上连接的 R_3 不会形成单、双键交替出现的共轭结构。当推电子作用不太强的 $-\text{OCH}_3$ 连在 13 位, Cl 原子连在 7 位上得到的分子 1 的 β , γ 小于 Cl 原子连在 8 位上得到的分子 2 的 β 和 γ , 7 位上的 Cl 原子除了具有吸电子的作用外, 其 p 轨道上的电子对与母体中的大 π 键形成共轭结构, 仍具有推电子的作用, 从而削弱了分子内电荷的分离, 而 8 位上连接的 Cl 原子由于没有与母体形成共轭结构, Cl 原子主要起吸电子作用。而当 13 位上连接推电子能力较强的 $-\text{NH}_2$ 基团时, Cl 分别连在 7、8 位得到的分子 49、50 的 β 和 γ 值基本一致。对于吸电子基团 $-\text{NO}_2$ 来说, 其效果与 Cl 原子相反, 当 13 位连接推电子基团, 在 7 位连接 $-\text{NO}_2$ 时, 由于 $-\text{NO}_2$ 中的 N 原子是缺电子的, 其 p 轨道与母体形成共轭结构后, 电子云由苯环流向

N 原子, 使分子内电荷进一步分离, 分子具有较高的 β 和 γ 而 8 位上连接 $-\text{NO}_2$ 时, 由于没有形成共轭结构, 分子内电荷的分离较弱, 分子的 β 和 γ 小一些, 如分子 19 的 β (19.76) 和 γ (84.66) 大于分子 20 的 β (13.85) 和 γ (64.10), 分子 67 的 β (28.70) 和 γ (105.5) 大于分子 68 的 β (20.8) 和 γ (76.51)^[5]。

分子中的取代基互换位置也会对分子的二阶极化率 β 影响较大, 对分子的三阶极化率 γ 影响较小, 13 位上连接推电子基团得到的分子其二阶极化率大于相应的 13 位上连接吸电子基团得到的分子的二阶极化率, 如分子 1 的 β (3.04) 大于分子 3 的 β (2.58), 分子 67 的 β (28.70) 大于分子 69 的 β (23.25) 等, 这是由于母体分子结构所致, 在母体分子中, 五员环是一个富电子的结构, 左边的苯环是一个缺电子的结构, 所以当 13 位连接推电子基团, 7、8 位连接吸电子基团时, 会促使分子内电荷进一步分离, 分子具有较大的二阶极化率, 相反, 13 位连接吸电子基团, 而 7、8 位连接推电子基团时, 会削弱分子内电荷的分离作用, 分子的二阶极化率变小。

从图 3 结果可知分子的三阶极化率与二阶极化率间存在较强的相关性, 表明较大的 π 共轭体系也是获得分子较大三阶极化率的一个较重要的因素。

实际上, 分子的二阶极化率主要与分子中的荷分布及在外场作用下分子内电荷转移有关, 根据二能级模型, 在外场强为零时的二阶极化率可表示为^[12]

$$\beta_{\omega=0} = \frac{3e^2 \mu_{eg}^2 (\mu_e - \mu_g)}{2\hbar^2 \omega_{eg}^2} \quad (5)$$

式中, μ_{eg} 为分子的跃迁矩, 与分子的紫外可见吸收强度有关, $\mu_e - \mu_g$ 为分子的激发态和基态偶极矩差值, ω_{eg}^2 为分子的紫外可见吸收频率, 与分子的 $\Delta E = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$ 成正比。从式 (5) 可知, 分子在外场强度为零时的二阶极化率与分子的 $\mu_e - \mu_g$ 成正比, 与 ω_{eg}^2 即 ΔE^2 成反比, 我们的计算结果也说明了这一点, 二阶极化率与 $(\mu_e - \mu_g) / \Delta E^2$ 的相关关系见图 4 从图 4 可知, 目标分子的二阶极化率与分子的 $(\mu_e - \mu_g) / \Delta E^2$ 有较好的相关性。图 5 为分子 53 (7、8 位连 Cl , 13 位连 $-\text{NH}_2$) 和分子 71 (7、8 位连 $-\text{NO}_2$, 13 位连 $-\text{NH}_2$) 的分子前线轨道, 从前线轨道图可知, 分子 71 在光的作用下发生电子跃迁时, 引起的分子内电荷转移要比分子 53 强, 所以具有较大的分子二阶极化率。

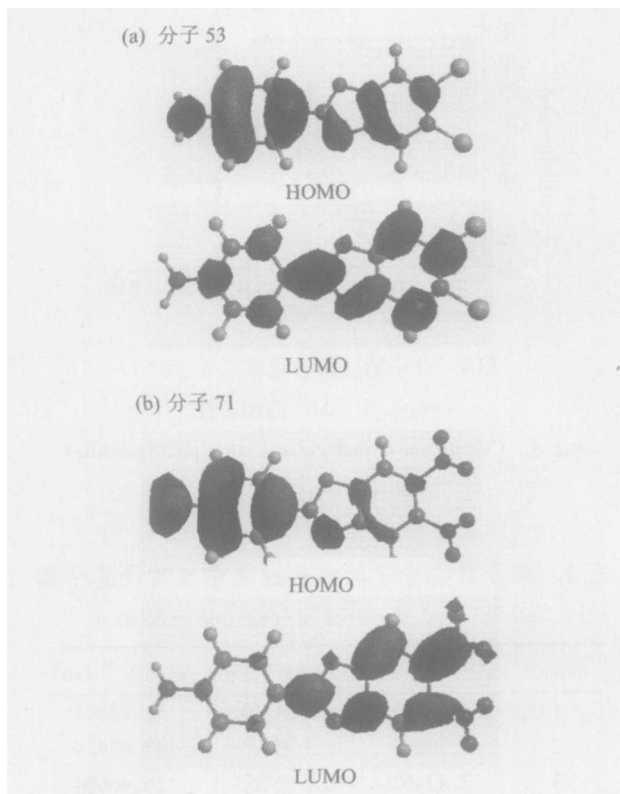


图 5 分子 53 和 71 的前线轨道

Fig. 5 Front orbitals of molecule 53 and molecule 71

4 结 语

以 2 苯基-1,3 苯并唑为母体, 分别在 7、8 和 13 位上连接不同的推、吸电子基团, 设计了一系列具有 D- π -A 结构的分子, 使用能量梯度法对分子进行三维构型优化, 对经优化后的分子进行半经验量子化学 AM1 计算和使用有限场方法进行非线性光学性质的计算, 研究了不同取代基, 取代基在不同的取代位置对分子的电子性质和分子的非线性光学性质的影响, 结果表明 7、8 位上连接 $-\text{NO}_2$, 13 位上连接 $-\text{NH}_2$ 的分子 71 具有最大的二阶极化系数 (是对硝基苯胺的 3 倍以上), 而 7、8 位上连接 $-\text{NH}_2$, 13 位上连接 $-\text{NO}_2$ 的分子 72 具有最大的三阶极化系数, 而且还具有较大的二阶极化系数。

参考文献:

- [1] CHEMLA D S, ZYSS J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals[M]. Orlando: Academic Press, 1987.
- [2] KURTZ H A, STEWARD J J R, DIETER K M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules[J]. J Computational Chemistry, 1990, 11(1): 82-87.

[3] NOBUYUKIM, D KON D A. Semiempirical calculations of hyperpolarizabilities for donor-acceptor molecules: comparison to experiment[J]. J Phys Chem, 1992, 96 (15): 6232-6241.

[4] 孙振范, 朱小蕾, 游效曾. *N*-亚苄基苯胺衍生物的非线性光学有限场 /AM1 计算[J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 497-502.

[5] 孙振范, 李玉光. *N*-(4-胺基亚苄基)对硝基苯胺及基同系物的非线性光学有限场 /AM1 研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2001, 40(3): 41-44.

[6] 封继康, 王海船, 肖长永, 等. 偶氮系列分子二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(4): 596-600.

[7] 高晓顺, 封继康, 肖长永, 等. *N*-取代吩噻衍生物分子结构和二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 化学学报, 1997, 55: 242-249.

[8] 张锁秦, 封继康, 任爱民, 等. 苯并五元杂环系列分子结构与非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(9): 1772-1775.

[9] LIU X J, FENG J K, REN A M, et al. Design of second order nonlinear optical molecules exhibiting improved nonlinearity transparency trade-off and Large nonlinearity[J]. Chinese J Chemistry, 2003, 21: 1015-1021.

[10] LIU X J, LENG W N, FENG J K, et al. Second order nonlinear optical properties of a series of benzothiazole derivatives[J]. Chinese J Chemistry, 2003, 21: 9-15.

[11] ZHAO C Y, ZHANG Y, FANG W H, et al. A theoretical study on the hyperpolarizabilities of dicyanovinyl and tricyanovinyl substituted benzenes, stilbenes, styrenes and azobenzenes[J]. J Molecular Structure Theoretical, 1996, 367: 73-82.

[12] KAWABE Y, KEDA H, SAKAI T, et al. Second order nonlinear optical properties of new organic conjugated molecules[J]. J Mater Chem, 1992, 2(10): 1025-1031.

[13] 孙泽民, 王兵, 田安民, 等. 有限场方法研究环丁烯-1,2-二酮衍生物的非线性光学性质[J]. 化学学报, 1997, 55: 9-12.

Theoretic Study on the Nonlinear Optical Properties of 2-Phenyl-1,3-benzoxazole Derivations

SUN Zhen-fan¹, HAN Chang-ri¹, LI Yu-guang²

(1. Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The paper presents the calculation results of nonlinear properties of 2-Phenyl-1,3-benzoxazole derivations by semiempirical finite field /AM1 method. According to the calculation results, substituted positions have little effects on the first-order polarizability α for molecules with the same substituted groups but affect the second-order polarizability β and third-order polarizability β strongly. The molecule with group $-NO_2$ in position 7 and 8, $-NH_2$ in position 13 possesses largest β . The molecule with group $-NH_2$ in position 7 and 8, $-NO_2$ in position 13 possesses largest γ and a larger β .

Key words 2-phenyl-1,3-benzoxazole derivations; AM1; finite field; nonlinear optics