

N-烃基邻菲罗啉盐和 N-烃基吡啶盐的二阶谐波^{*}

宋化灿¹, 韦春梅¹, 陈义文¹, 蔡志刚², 许遵乐¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

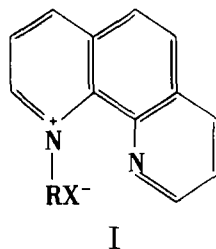
2. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 测定了 11 个粉末状态的 N-烃基邻菲罗啉盐 (I) 和 20 个粉末状态的 N-烃基吡啶盐 (II) 的二阶谐波值 (SHG), 结果表明整个趋势是系列 I 的 SHG 值高于系列 II, 在 II 中没有发现阴离子种类对其 SHG 值的影响规律.

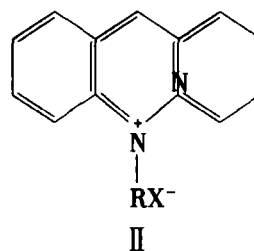
关键词: N-烃基邻菲罗啉盐; N-烃基吡啶盐; 二阶谐波

中图分类号: O437; O625.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0124-03

众所周知, 有机材料的二阶非线性光学 (NOL) 系数高、对光响应时间短、介电常数小、容易设计和加工, 人们已做了很多尝试来制备新型有机非线性光学材料^[1,2]. 我们曾报道过 10-烃基吡啶酮衍生物的二阶谐波值 (SHG)^[3,4]. 在 N-烃基邻菲罗啉盐分子中 (I) 或在 N-烃基吡啶盐 (II) 分子中存在一定程度的分子内的电荷转移, 并且二者和 10-烃基吡啶酮系列有相似的结构.



编号	R	X ⁻
1	CH ₃	I ⁻
2	C ₂ H ₅	Br ⁻
3	n-C ₄ H ₉	I ⁻
4	CH ₂ =CHCH ₂	Br ⁻
5	CH ₂ C ₆ H ₅	Br ⁻
6	CH ₂ I	I ⁻
7	(CH ₂) ₃ Br	Br ⁻
8	p-NO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄	Br ⁻
9	p-NO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄	Cl ⁻
10	p-NO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄	I ⁻
11	p-NO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄	SCN ⁻



编号	R	X ⁻
12	CH ₃	I ⁻
13	C ₂ H ₅	NO ₂ ⁻
14	n-C ₃ H ₇	NO ₂ ⁻
15	n-C ₅ H ₁₁	NO ₂ ⁻
16	n-C ₅ H ₁₁	Cl ⁻
17	n-C ₅ H ₁₁	Br ⁻
18	n-C ₅ H ₁₁	I ⁻
19	n-C ₅ H ₁₁	SCN ⁻
20	C ₆ H ₅	NO ₂ ⁻
21	C ₆ H ₅	I ⁻
22	CH ₂ C ₆ H ₅	NO ₂ ⁻
23	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl ⁻
24	CH ₂ C ₆ H ₅	Br ⁻
25	CH ₂ C ₆ H ₅	I ⁻
26	CH ₂ C ₆ H ₅	SCN ⁻
27	2-cyclohexyl	NO ₂ ⁻
28	CH ₂ =CHCH ₂	Br ⁻
29	n-C ₄ H ₉	I ⁻
30	p-NO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄	I ⁻
31	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	Br ⁻

研究发现化合物 I 和 II 对光和热稳定, 它们之中的某些最大吸波长在 370 ~ 405 nm (在乙醇中) 范围内. 因此希望它们有 NLO 性质, 并有

* 基金项目: 广州市科委资助项目 (98-J-013-01)

收稿日期: 2000-12-04; 作者简介: 宋化灿 (1959-), 男, 副教授.

可能适用于半导体激光向蓝紫激光倍频 (750 ~ 810 nm) 而应用于化学研究领域. 但目前为止有关它们的二阶 NLO 性质了解很少, 本文报道有关它们的 SHG 值的初步实验结果.

1 实验部分

N-烃基邻菲罗啉盐系列和 N-烃基吡啶盐系列的合成见文献 [5].

应用有机化合物粉末进行 SHG 值测定得到 SHG 值^[4,6]列于表 1.

用 Shimadzu UV-240 光谱仪测定得 UV-光谱, 样品在乙醇中的浓度约 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

2 结果与讨论

根据有机材料的二阶非线性光学 (NLO) 活性与结构的关系理论, 因为在系列 I 或系列 II 分子中存在一定程度的分子内的电荷转移, 这 2 种化合物应该有 NLO 活性, 所得到的结果证实了

这一结论. 总起来讲, 从表 1 可发现, 系列 I 比系列 II 表现出较高的 SHG 值, 甚至比 10-烃基吡啶酮类还高. 这是由于在 I 分子中存在 2 个氮原子, 1 个是携带 1 个单位正电荷的四级氮原子, 1 个是有 1 对孤电子的三级氮原子. 因此, 就分子内的电荷转移程度讲, 系列 I 大于系列 II 和 10-烃基吡啶酮类. 在系列 I 中, 化合物 8 ~ 11 的 SHG 值比其他化合物的 SHG 值大. 其原因建议为, 在苊基环对位上有一强吸电子基团 NO_2 , 苊基连接在四级季氮原子上, 就四级氮原子上的电子云密度, 化合物 8 ~ 11 比其他的大. 由于 4-硝基苊基的吸电子能力大于其他烃基, 如甲基、苊基、烯丙基等, 因此, 在含 4-硝基苊基盐的分子中所发生的分子内的电荷转移程度要比含其他烃基的盐的分子内发生的电荷转移程度大.

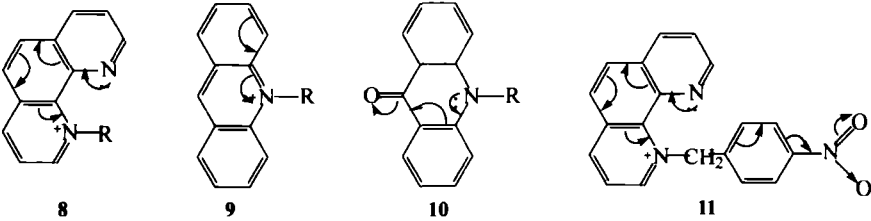


表 1 化合物的 λ_{max} , ϵ 和 N-烃基邻菲罗啉盐或 N-烃基吡啶盐的 SHG

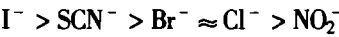
Tab.1 λ_{max} and ϵ of compounds and SHG of N-hydrocarbyl-o-phenanthroline salts or N-hydrocarbylacridinium salts

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	269.5	269.7	268.3	270.5	270.9	261.2	304.8	272.9	270.0	272.7
$\lg \epsilon$	4.233	4.691	4.695	4.741	4.705	4.978	4.150	4.824	4.766	4.756
SHG	0.008	0.102	0.821	1.601	0.700	1.009	0.012	1.655	1.855	2.036

化合物	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	272.8	357.9	418.2	416.8	418.8	416.8	418.0	357.8	356.8	423.2
$\lg \epsilon$	4.718	4.272	5.579	3.312	3.621	3.595	3.542	3.782	3.582	4.644
SHG	3.352	0.007	0.000	0.085	0.421	0.012	0.003	0.000	0.432	0.528

化合物	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	358.0	421.3	358.0	354.9	357.2	358.8	354.5	355.3	355.1	358.5	354.3
$\lg \epsilon$	3.610	4.217	2.161	4.446	4.262	3.997	4.453	4.207	4.338	4.433	4.353
SHG	0.009	0.012	0.420	0.000	0.127	0.331	0.011	0.228	0.077	0.607	0.029

至于化合物 11 与 8 ~ 10 的 SHG 值之差, 可认为有 2 个主要原因: ① 阴离子 NO_2^- 或 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- 有不同的向四级季氮原子给电子的能力, 根据 Maeda^[7]的实验结果, 给电子能力顺序为:



因此, 四级季氮原子上的电子云密度随阴离子的不同而变化, 这将导致了分子内的电荷转移程度和 SHG 值的不同; ②另一个原因是化合物的结晶形态不同. 由于它们是在粉末状态下测定的,

样品的晶型, 即分子堆积的形式肯定影响分子极化率. 这种影响随化合物的晶型变化. 这种晶型的差异导致了分子内的电荷转移程度不同. 其结果产生了化合物 9~7 与 6 之间的 SHG 值不同. 我们下一步对这二类化合物的探讨研究是改变和修饰它们的结构, 希望我们将来的工作有好的结果.

参考文献:

- [1] MARDER S R, PERRY J W. Nonlinear optical polymers: Discovery to market in 10 years? [J]. Science, 1994, 263:1706-1707.
- [2] AHLHEIM M, BARZOUKAS M, BEDWORTH P V, et al. Chromophores with strong heterocyclic acceptors: A poled polymer with a large electro-optic coefficient[J]. Science, 1996, 271: 335-337.
- [3] 宋化灿, 潘文龙, 英柏宁, 等. 10-羟基吡啶酮的非线性光学活性研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 78-79.
- [4] SONG H C, ZOU Y D. Study on the second-order nonlinear optical properties of 10-hydrocarbylacridones[J]. Chinese J Chemistry, 1999, 17:55-61.
- [5] 宋化灿. 吡啶类化合物电荷转移性质的研究[D]. 广州: 中山大学, 1996.
- [6] 颜星中, 祝亚非, 罗挺, 等. 吡啶酮衍生物粉末微晶的二次谐波测量[J]. 激光技术, 1998, 22:328-332.
- [7] MEADA K, KASHIWABARA T, TOKUYAMA M. Mechanism of the chemiluminescence of lucigenin II. The charge-transfer structure of lucigenin and reduction of 10, 10'-dimethyl-9, 9'-biacridinium dication by electron transfer from nucleophiles[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1977, 50: 473-481.

Second Harmonic Generation of N-hydrocarbyl - o - phenoanthrolinium Salts and N-hydrocarbylacridinium Salts

SONG Hua-can¹, WEI Chun-mei¹, CHEN Yi-wen¹, CAI Zhi-gang², XU Zun-le¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. State Key Lab of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The second harmonic generation (SHG) values of 11 N-hydrocarbyl-o-phenoanthrolinium salts (I) and 20 N-hydrocarbylacridinium salts (II) were determined in powder. The results show that on the whole the SHG values of I are higher than those of II, and it was not found in II that the kind of anions had a regular effect on the SHG value of salts.

Keywords: N-hydrocarbyl-o-phenoanthrolinium salts; N-hydrocarbylacridinium salts; SHG