

1-(4-溴苯基)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮 的二阶非线性光学性质研究

吴迪, 赵波, 周志华

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

[摘要] 合成了二阶非线性光学材料 1-(4-溴苯基)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮(BPDDO), 通过测试发现 BPDDO 具有良好的 SHG 响应和较好的透光性, 优化了分子的二阶非线性光学系数/透光性之比. 通过从头算的方法研究了分子的 β 值, 得知分子母体 1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1 酮中较大的共轭链导致了较大的分子的 β 值, 而羰基切断了共轭链, 可以有效的优化材料的透光性.

[关键词] 1-(4-溴苯基)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮, 二阶非线性光学材料, 超极化率, 透光性

[中图分类号] O623.61, **[文献标识码]** A, **[文章编号]** 1001-4616(2004)02-0055-03

0 引言

非线性光学(NLO)材料大大拓展了激光的波长范围,使激光技术的应用更为广泛,尤其是在新一代的计算机数据传输和数据存储等方面,NLO 材料的重要性日益彰显,对非线性光学材料的研究也日益深入^[1-5]. 有机二阶 NLO 材料因其具有非线性光学系数高、可以进行分子裁剪等无机材料不可比拟的优点,成为目前寻找高效能的具有实际应用价值的 NLO 材料的突破口^[6-9]. 为了探索能够投入实际应用的 NLO 材料,人们在提高分子的二阶超极化率,增大材料透光性等方面都取得了一定的突破^[10-13]. 具有大的微观分子二阶超极化率是材料具有宏观二阶非线性响应的前提条件,而有机分子大的共轭体系可以带来大的分子二阶超极化率,但是这常常是以牺牲材料透光性为代价的. 例如,在两个对位取代的苯环中间加入若干乙烯基,3-甲基-4-甲氧基-4'-硝基二苯乙烯是目前发现的粉末二阶谐波产生最大的化合物^[14],但是由于颜色较深,阻碍了这一材料的进一步应用.

用羰基阻断分子的大共轭链,打断分子内大范围的电荷转移,对提高分子的“二阶非线性光学系数/透光性”之比有很好的帮助. 例如在查耳酮系列的研究中,4-溴查耳酮(BPC)就是成功的一例^[15]. 理论研究表明电荷转移主要发生在查耳酮分子中 $R_2 \rightarrow C=O$ 的部分,倘若增大这部分共轭链长,在这个部分中间再插入一个乙烯基,将进一步提高分子的二阶超极化率,同时能够兼顾分子的透光性等性质^[16]. 基于这种思想,我们合成了 1-(4-溴苯基)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮(BPDDO),测试结果表明材料具有良好的二阶非线性光学响应和透光性.

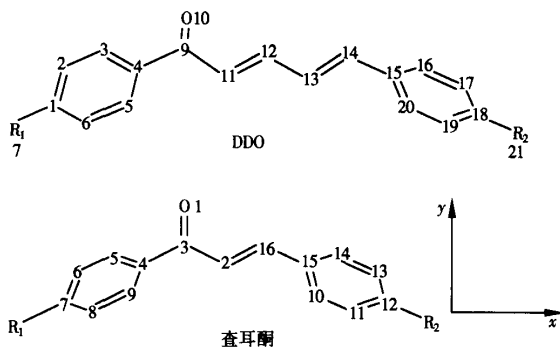


图 1 1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1-酮(DDO)和查耳酮的分子结构和 xyz 坐标系

1 实验部分

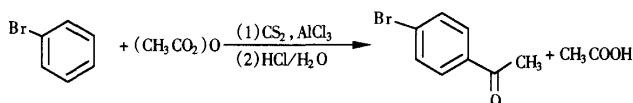
原料对溴苯酮的合成反应方程如下^[17]:

收稿日期: 2004-01-07.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(2002HXXTSJ125).

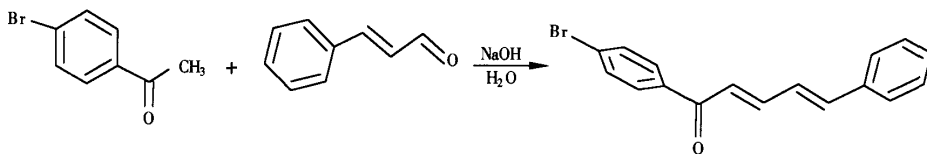
作者简介: 吴迪,女,1979-,南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,主要从事材料化学的学习和研究, E-mail: lorice@126.com

通讯联系人: 赵波,1969-,南京师范大学化学与环境科学学院副教授,主要从事材料化学的研究, E-mail: zhaobo@njnu.edu.cn



合成方法:在 250 mL 三颈烧瓶中,加入 49 g 溴代苯和 10 mL 二硫化碳(用无水氯化钙干燥,新蒸).将烧瓶置于水浴中,装配滴液漏斗和球形冷凝管(上口与吸收溴化氢的装置相连).搅拌,加入 96 g 无水氯化铝粉末,加热至二硫化碳开始回流后,撤除水浴.从滴液漏斗加入 25 mL 醋酐(136 ~ 139℃/2 kPa 馏分),加完后加热回流 1 h.改为蒸馏装置,蒸除二硫化碳,趁热将褐色粘稠物倒入含有盐酸的碎冰中,烧瓶用含有盐酸的冰水混合物涮洗,总体积 62.5 mL,再用苯提取后依次用水、10% 氢氧化钠溶液和水洗涤,洗涤液必须近乎无色.用无水氯化钙干燥苯溶液,蒸除溶剂,减压蒸馏剩余物,收集 128 ~ 131℃/2 kPa 的馏分,即成品对溴苯乙酮 43 g,产率约 70%.

BPDDO 的合成反应方程式如下:



合成方法^[18]:在 50 mL 单颈烧瓶中加入等摩尔比的肉桂醛和对溴苯乙酮,20 mL 95% 乙醇,滴加 10 滴 10% 的氢氧化钠水溶液,常温下剧烈搅拌 2 h,出现大量沉淀,减压过滤,滤饼用 95% 乙醇重结晶 3 次,得浅黄色粉末.烘干,测得熔点 135 ~ 136℃.

2 结果与讨论

BPDDO 的性质测试如下:用基频光波长 1 064 nm 的激光照射 BPDDO 的粉末样品可以观察到明显的蓝绿倍频光,用 KDP 作为参比,测得其 SHG 响应比 KDP 强.固体样品的截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 用 HITACHI U-3400 光谱仪测得固体紫外反射光谱如图 2 所示, $\lambda_{\text{cut-off}}$ 为 455 nm.

为了研究标题化合物分子 BPDDO 的二阶超极化率 β ,并研究它和相同取代基的查耳酮分子 4'-溴查耳酮(BPC)之间的联系,我们用从头算的量子化学方法对这两个分子进行了构型优化和 β 的计算,计算方法如下:利用 GAMESS 程序包^[19]对分子的几何构型进行优化,并计算了分子的二阶非线性光学系数.分子构型优化在 6-31G 基组水平上用限制的 Hartree-Fock (RHF)从头算方法实现.计算分子的二阶非线性光学系数 β 基于 TDHF 方法,结果列于表 1. β 各矢量(xyz)方向如图 1 所示.

发生在供电基团和吸电基团之间的分子内电荷转移是分子具有二阶非线性光学系数的重要原因,BPDDO 和 BPC 分子都由溴取代基向羰基供电荷.计算表明, β_{xxz} 和 β_{yyy} 要比 β_{zzz} 大的多,说明分子的电荷转移主要在 xy 平面进行.共轭体系的增大有利于提高分子的 β 值.对于提高分子的 β 而言,1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1 酮(DDO)是个很好的分子母体.BPDDO 和 BPC 的分子取代基相同,只是分子母体前者比后者多了一个乙烯基, β_{vec} 增大了两倍多.BPDDO 分子空间位阻比 BPC 小,平面性更好,电荷转移更加容易进行,因此也就容易获得更大的 β 值.

对于分子的透光性而言,BPDDO 共轭链同样也是很好的选择.紫外反射光谱显示,材料的截止波长为 455 nm,相比于其他 NLO 材料,甚至比共轭链长更短的 MNA(2-甲基-4-硝基苯胺, $\lambda_{\text{cut-off}} = 480 \text{ nm}$)等,都具有更好的透光性.这样良好的透光性,是由于引入分子母体的羰基打断了大范围的电荷转移所导致的.

大的分子二阶非线性光学系数是 NLO 材料具有良好的二阶非线性光学响应的必要条件,但是如果分子以中心对称的形式结晶,微观的二阶非线性光学系数将被抵消,而在宏观上没有 NLO 性质.标题化合物

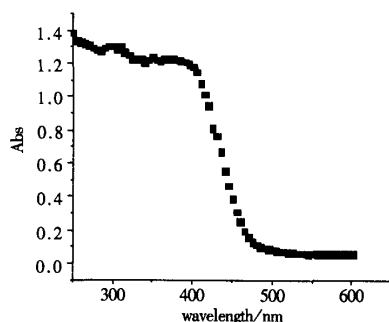


图 2 BPDDO 的固体紫外吸收光谱

表 1 HF/6-31G 计算结果(10^{-30} esu)

molecule	β_{xxz}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{vec}
BPDDO	39.47	-26.08	0.88	47.32
BPC	-8.90	-12.12	-0.44	15.04

粉末 SHG 较大,说明 BPDDO 分子以非中心对称的方式结晶. 培养单晶和结构测试的工作正在进行之中.

3 结论

合成了二阶非线性光学材料 1-(4-溴苯基)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮,通过测试发现 BPDDO 具有良好的 SHG 响应和较好的透光性,优化了分子的二阶非线性光学系数/透光性之比. 通过从头算的方法研究了分子的 β 值,得知其分子母体 1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1 酮不仅可以保证较大的分子的 β 值,而且可以有有效的优化材料的透光性. 其两端不同的取代基团将导致分子以不同的晶型结合,如标题化合物一端取代溴,则容易形成非中心对称的晶体,具有较大的 SHG 响应. 由于该分子微观的 β 值相当大,而宏观响应却仅高于 KDP,说明该分子结晶的角度并不太理想,进一步确定材料的晶体结构将有助于分析材料的宏观非线性光学性质,单晶的培养和结构测试正在进行. 改变两端的取代基团,可能会发现更好的 NLO 材料,将 DDO 分子母体的优势充分的发挥出来.

【参考文献】

- [1] Brédas J L. Molecule Geometry and Nonlinear Optics[J]. Science, 1994,263:487—488.
- [2] Arder S R, Cheng L T, Tiemann B G, *et al.* Large First Hyperpolarizabilities in push-Pull Polyenes by tuning of the Bond Length Alternation and Aromaticity[J]. Science, 1994,263:511—514.
- [3] Seth R Marder, Joseph W Perry. Nonlinear Optical Polymers: Discovery to Market in 10 years? [J]. Science, 1994,263:1706—1707.
- [4] Zhu Weihua, Wu Guoshi. An Ab Initio Study on the First- and Third-Order Polarizabilities of the Octupolar Heteroaromatic-Substituted Triazines[J]. J Phys Chem A, 2002,106: 7216—7221.
- [5] Jensen L, Sylvester-Hvid K O, Mikkelsen K V. A Dipole Interaction Model for the Molecular Second Hyperpolarizability[J]. J Phys Chem A, 2003,107:2270—2276.
- [6] Prasad P N, Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers[M]. New York: Wiley, 1991.
- [7] Dalton L R. Rational Design of Organic Electro-optic Materials[J]. J Phys-Condens Mat, 2003,15: R897—R934.
- [8] Yang M L, Champagne B. Large Off-Diagonal Contribution to the Second-order Optical Nonlinearities of Lambda-shaped Molecules [J]. J Phys Chem, 2003,A107: 3942—3951.
- [9] Yanagi K, Kobayashi T, Hashimoto H. Origin of Transition Dipole-moment Polarizability and Hyperpolarizability in Hydrazones[J]. Phys Rev, 2003,B67: Art No. 115122.
- [10] Breitung E M, Shu C F, McMahon R J. Thiazole and Thiohene Analogues of Donor-Acceptor Stilbenes: Molecular Hyperpolarizabilities and Structure-Property Relationships[J]. J Am Chem Soc, 2000,122:1154—1160.
- [11] Liakatas I, Wong M S, Gramlich V, *et al.* Novel, Highly Nonlinear Optical Molecular Crystals Based on Multidonor-Substituted 4-Nitrophenylhydrazones[J]. Adv Mater, 1998,10:777—782.
- [12] Qin A J, Bai F L, Ye C. Design of Novel X-type Second-Order Nonlinear Optical Chromophores with Low Ground State Dipole Moments and Large First Hyperpolarizabilities[J]. J Mol Struct, 2003,631: 79—85.
- [13] 花建丽,李俊,罗敬东.兼具大的二阶非线性与良好透明性的有机生色团的分子设计进展[J]. 有机化学, 2003,23: 44—53.
- [14] Tam W, Guerin B, Calabrese J C. 3-Methyl-4-Methoxy-4'-Nitrostilbene (MMONS): Crystal Structure of a Highly Efficient Material for Second-Harmonic Generation[J]. Chem Phys Lett, 1989,154:93—95.
- [15] 赵波,仇立干,费正皓.4-溴查耳酮的二阶非线性光学性质研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2000,23: 67—70.
- [16] 赵波,张道,曹阳.几种查耳酮的二阶非线性光学性质解析[J]. 物理化学学报, 2000, 16: 422—425.
- [17] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1991.521.
- [18] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1991.846.
- [19] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A. GAMESS Program[J]. J Comput Chem, 1993,14: 1347—1363.

(下转第 60 页)

和一种具有潜在应用价值的阴极催化剂。

[参考文献]

- [1] 贾鸿飞, 谢阳, 王宇新. 生物燃料电池[J]. 电池, 2004, 30(2): 86—89.
- [2] 李旭光, 高颖, 冯玉英, 等. 负载微过氧化物酶-11 电极对 O_2 和 H_2O_2 还原的电催化性能[J]. 应用化学, 2002, 19(3): 285—289.
- [3] 曲晓刚, 乔专虹, 陆天虹, 等. 细胞色素 c 的电化学行为研究[J]. 分析化学, 1994, 22(12): 1267—1272.
- [4] Frieder W, Scheller, Ulla Wollenberger, *et al.* Vadim Fridman Bioelectrocatalysis by redox enzymes at modified electrodes[J]. *Reviews in Molecular Biotechnology*, 2002, (82): 411—424.
- [5] 陈小乐, 胡乃非, 曾泳淮. 细胞色素 c 在 EastmanAQ 聚离子薄膜电极上的直接电化学[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002, 38(4): 515—520.
- [6] Abass A K Hart, J P Cowell D. Development of an amperometric sulfite biosensor based on sulfite oxidase with cytochrome c, as electron acceptor, and a screen-printed transducer[J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2000, 62(2): 148—153.
- [7] 钱军民, 李旭祥. 固定化技术在生物传感器中的应用[J]. 传感器技术, 2001, 20(7): 6—10.

Electrocatalytic Activity of Electrode Modified with Cytochrome c Adsorbed on Active Carbon for H_2O_2 Reduction

Song Jie¹, Sun Dongmei¹, Cai Chengxin¹, Xing Wei¹, Lu Tianhong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, China)

Abstract: The cytochrome c-active carbon (Cytc-C) catalyst was prepared using the balance adsorption method to deposit Cytc on C. The cyclic voltammetric results indicated that the Cytc-C catalyst obtained shows the good electrocatalytic activity for the reduction of H_2O_2 . It provides a kind of immobilization method of biomacromolecules and a preparation method of catalysts for O_2 and H_2O_2 .

Key words: cytochrome c, H_2O_2 , biofuel cell

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 57 页)

Research on a Nonlinear Optical Material 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

Wu Di, Zhao Bo, Zhou Zhihua

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

Abstract: 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one (BPDDO) is synthesized and its second order nonlinear optical (NLO) properties are studied both experimentally by measuring its powder SHG and UV-vis reflect spectrum, and theoretically by computing its first hyperpolarizability. The experiment result shows that BPDDO has a fairly good SHG and transparency, which is in accordance with the theoretical study that it is the relatively big conjugated system that contributes to the large β value and it is the carbonyl that breaks the large range of charge delocation and thus improves the transparency.

Key words: 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one, nonlinear optical material, hyperpolarizability, transparency

[责任编辑: 孙德泉]