

磺胺基在非线性光学材料设计中的应用

王 英, 赵 波, 梁小蕊, 谢唯佳

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以量子化学半经验 PM 3 法对含磺胺基的一类有机化合物分子进行了几何构型优化, 计算了分子的二阶非线性光学系数和电子转移, 讨论了磺胺基在非线性光学材料设计中的特点和作用以及不同的取代基及取代位置对分子二阶非线性光学系数的影响.

[关键词] 磺胺基, 二阶非线性光学性质, PM 3 法

[中图分类号] O 623 61 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007) 03-0054-04

Theoretical Study on the Important Roles of Sulfanilamide Group in Designing the Nonlinear Optical Materials

Wang Ying Zhao Bq Liang Xiaorui Xie Weijia

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

Abstract A series of sulfanilamide group substituted derivatives were optimized on the basis of the semi-empirical quantum chemistry PM 3 method. The first molecular hyperpolarizabilities β were calculated using Gamess program package. The important roles of the sulfanilamide group in designing effective nonlinear optical materials as well as the effects of the different substituents and substituted positions were discussed. This series of compounds are worth studying further.

Key words sulfanilamide group, second-order nonlinear optical property, PM 3 method

0 引言

有机非线性光学 (NLO) 材料因其潜在的良好光电应用前景, 倍受材料科学技术领域的重视, 有关的分子设计研究在国际上也有大量的报道^[1-4], 是研究热门之一. 对于一种性质优良的二阶非线性光学材料不仅要求具有大的分子二阶非线性光学系数 β , 而且要求材料形成非中心对称的晶体结构, 这是研制二阶 NLO 晶体材料的必要条件. 另一方面, 有机化合物在形成晶体时, 大约 90% 以上以中心对称的形式结晶, 在不足 10% 的非中心对称的晶体中, 可用于二阶非线性光学晶体材料的就很少, 所以材料研制的成功率很低, 这就使得二阶 NLO 材料的分子设计十分重要. 针对各种不同的材料类型, 人们发展了一些二阶 NLO 材料的设计方法, 如: 引入手性原子^[5]、氢键^[6]、偶极矩消失^[7]等等. 因为影响晶体结构的因素十分复杂, 所以至今尚没有全面而有效的材料设计方法. 研究表明, 呈现电子惰性的基团在分子设计中往往具有重要的作用, 这种基团用于设计非中心对称的晶体结构往往十分有效, 因而对材料呈现出很强的宏观非线性效应是至关重要的^[8-9], 是解决二阶非线性光学材料领域化合物易于以中心对称的形式结晶而没有宏观二阶 NLO 响应这一难题的有效方法. 因此, 设计和发现具有电子惰性的化学基团对于成功地设计和研制二阶 NLO 材料具有重要的应用价值和现实意义.

我们通过计算研究发现, 磺胺基具有明显的电子惰性, 是二阶 NLO 材料分子设计的优良选择基团. 本文利用半经验 PM 3 方法计算研究了磺胺基的电子性质以及几种不同的磺胺基取代化合物分子的二阶非

收稿日期: 2006-09-28 修回日期: 2006-11-20

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (05KJB430058)、江苏省科技厅自然科学基金 (BK2005118) 资助项目.

作者简介: 王 英 (1972-), 女, 讲师, 主要从事材料化学的教学与研究. E-mail: yingwang721110@163.com

通讯联系人: 赵 波 (1969-), 副教授, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: zhaobo@njnu.edu.cn

线性光学性质, 旨在为磺胺基在 NLO 分子设计中的作用和寻找性能优良的二阶非线性光学材料提供理论依据和参考.

1 计算方法

采用量子化学半经验 PM3 方法用 Gaussian03 软件包^[10]优化了 4-基胺-3-苯氧基-2-磺胺基苯甲酸及其衍生物分子的几何构型, 进行频率分析, 判断优化构型为真实结构, 利用 GAMESS 软件包^[11]计算了目标分子的二阶非线性光学系数 β 值.

2 结果与讨论

我们以 4-基胺-3-苯氧基-2-磺胺基苯甲酸为分子母体 (见图 1a), 计算研究了其 2、3、4 三个位置上分别取代 NH_2 、 OCH_3 、 OH 等 6 种基团构成的 18 种不同类型衍生物的 β 值, 结果见表 1. 4-基胺-3-苯氧基-2-磺胺基苯甲酸衍生物是具有很高熔点的一类有机化合物, 如: 4-丁基胺-3-苯氧基-2-磺胺基苯甲酸 (见图 1b) 的熔点为 $230\sim 231^\circ\text{C}$, 苄氟噻嗪 (见图 1c) 的熔点为 225°C , 4-[(2,4-二氨基苯)偶氮]苯磺胺 (见图 1d) 的熔点为 249.5°C . 高的热稳定性是有机二阶非线性光学材料得以实际应用的重要性质之一, 所以这类化合物具备设计出性能优良的 NLO 材料的基本分子结构要求, 这也是我们选择这类化合物为分子母体作为研究对象的原因.

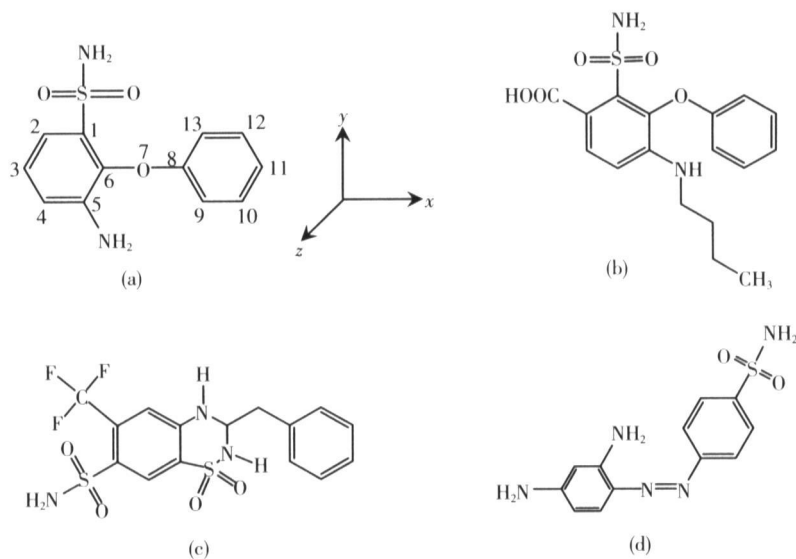


图 1 (a)分子母体;(b) 4-丁基胺-3-苯氧基-2-磺胺基苯甲酸;(c) 苄氟噻嗪;(d) 4-[(2,4-二氨基苯)偶氮]苯磺胺

Fig.1 (a)3-amino-2-phenoxybenzenesulfonamide,(b)4-(butylamino)-3-phenoxy-2-sulfamoylbenzoic acid,
(c)thiazine,(d)4-[(2,4-diamino phenyl)diazene]benzenesulfonamide

计算结果表明, 取代基团和取代位置的不同对衍生物分子的二阶非线性光学系数值的影响是有一定规律的. 当取代基团为供电基团氨基、甲氧基和羟基时, 衍生物的 β_{vec} 值随取代位置的变化有相似的规律, 即 2 号位取代的 β_{vec} 值比较大; 而当取代基为吸电基团硝基和羧基时衍生物的 β_{vec} 值在 3 号位最大 (原子编号和坐标系见图 1a). 我们以氨基取代为例来分析供电基团取代的规律, 当氨基取代 2 位时, 和 5 位的氨基在 y 轴的分量上有一个相互抵消的过程, 所以 y 轴的分量明显小于 x 和 z 轴的分量; 而 4 位取代氨基时, 和 5 位上的氨基在 y 轴上的分量是相互叠加的, 所以 4 位取代的 y 分量特别大, 这时 x 轴上的分量是相互抵消的, 因此很小. 3 位取代时氨基和苯氧基处于对位, 导致了强烈的对位电荷转移抵消, 而且 3 位上的氨基对 y 分量几乎无贡献, 因而 3 位上的 β_{yyy} 分量很小, β_{vec} 值最小.

当取代基为吸电基团硝基和羧基时, 反映出的规律与供电基团是不同的. 这两种衍生物的 3 位取代 β_{vec} 值最大, 是因为吸电基团和供电基团在对位, 较强的电子“推—拉”效应有利于分子内电荷转移, 而增强分子的二阶非线性光学系数.

为了研究磺胺基在母体分子被取代基取代后的电荷转移情况以及取代基取代后对整个分子的电荷转

移影响,我们计算了化合物 a h 及 d e(结构见图 2)的基态和第一激发态的电荷分布情况, 计算结果列于表 2

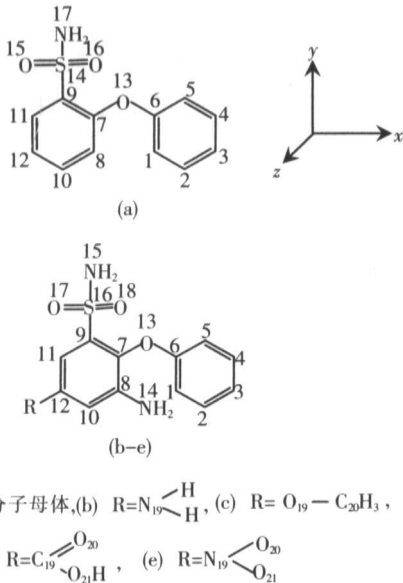


图 2 计算电荷分布用分子结构

Fig.2 The molecular structures for the calculated charge distribution

表 1 不同基团取代不同位置时衍生物的 β 值
Table 1 β values of the molecules with different substituents and different substituted positions

		different substituted positions			10 ⁻³⁰ esu
取代基	β 值	2	3	4	
NH ₂	β_{xxx}	- 4. 224	- 5. 362	1. 029	
	β_{yyy}	- 2. 606	0. 464	5. 655	
	β_{zz}	4. 220	2. 296	- 3. 106	
	β_{vec}	6. 515	5. 852	6. 533	
	β_{xxx}	0. 684	1. 998	- 0. 657	
OCH ₃	β_{yyy}	6. 665	1. 128	- 1. 132	
	β_{zz}	- 2. 705	3. 437	- 4. 650	
	β_{vec}	7. 226	4. 132	4. 831	
	β_{xxx}	1. 670	- 2. 219	- 2. 134	
	β_{yyy}	- 5. 098	0. 256	- 0. 053	
OH	β_{zz}	0. 111	- 1. 776	- 1. 723	
	β_{vec}	5. 366	2. 854	2. 743	
	β_{xxx}	- 1. 154	- 1. 036	0. 421	
	β_{yyy}	1. 789	- 1. 989	0. 904	
	β_{zz}	- 4. 624	6. 180	4. 515	
CH ₃	β_{vec}	5. 091	6. 575	4. 624	
	β_{xxx}	- 0. 649	- 8. 968	2. 082	
	β_{yyy}	1. 402	4. 609	0. 012	
	β_{zz}	- 4. 144	- 4. 102	- 4. 240	
	β_{vec}	4. 422	10. 885	4. 723	
NO ₂	β_{xxx}	- 0. 799	- 6. 916	5. 832	
	β_{yyy}	0. 904	- 4. 121	1. 685	
	β_{zz}	- 3. 658	- 4. 337	- 4. 323	
	β_{vec}	3. 852	9. 145	7. 453	

表 2 几种磺胺基取代的化合物的基态和第一激发态的电荷分布

Table 2 The charge distributions of the ground and the first excited state of several sulfanilide substituted molecules										
编号	a		b		c		d		e	
	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态
1	- 0. 175 7	- 0. 183 7	- 0. 173 9	- 0. 179 4	- 0. 216 6	- 0. 191 8	- 0. 208 9	- 0. 241 7	- 0. 209 0	- 0. 206 9
2	- 0. 206 8	- 0. 202 2	- 0. 202 2	- 0. 201 0	- 0. 197 0	- 0. 201 1	- 0. 199 6	- 0. 202 6	- 0. 199 3	- 0. 198 7
3	- 0. 197 9	- 0. 197 1	- 0. 204 3	- 0. 204 5	- 0. 205 3	- 0. 202 3	- 0. 202 9	- 0. 199 3	- 0. 200 3	- 0. 202 7
4	- 0. 202 1	- 0. 198 9	- 0. 197 8	- 0. 197 4	- 0. 195 6	- 0. 199 3	- 0. 206 9	- 0. 202 2	- 0. 205 6	- 0. 203 4
5	- 0. 190 6	- 0. 196 4	- 0. 208 1	- 0. 208 0	- 0. 198 0	- 0. 202 7	- 0. 161 7	- 0. 183 0	- 0. 163 8	- 0. 177 4
6	0. 319 8	0. 309 2	0. 300 3	0. 308 8	0. 295 5	0. 322 6	0. 302 7	0. 316 8	0. 297 6	0. 317 5
7	0. 403 1	0. 345 8	0. 374 5	0. 373 5	0. 342 1	0. 385 9	0. 412 5	0. 325 0	0. 430 8	0. 410 8
8	- 0. 191 4	- 0. 203 1	0. 258 3	0. 264 7	0. 265 6	0. 277 5	0. 235 2	0. 300 5	0. 237 8	0. 346 6
9	- 0. 480 1	- 0. 472 2	- 0. 455 7	- 0. 452 0	- 0. 476 3	- 0. 496 5	- 0. 479 4	- 0. 465 3	- 0. 481 4	- 0. 452 1
10	- 0. 184 8	- 0. 160 7	- 0. 202 3	- 0. 226 1	- 0. 198 3	- 0. 246 4	- 0. 126 9	- 0. 132 2	- 0. 134 3	- 0. 160 2
11	- 0. 148 0	- 0. 114 1	- 0. 186 6	- 0. 199 7	- 0. 204 7	- 0. 213 5	- 0. 124 9	- 0. 055 8	- 0. 117 4	- 0. 107 9
12	- 0. 197 6	- 0. 215 4	0. 250 6	0. 342 1	0. 399 8	0. 419 2	- 0. 093 4	- 0. 150 1	0. 247 5	0. 251 0
13	- 0. 799 6	- 0. 703 2	- 0. 791 2	- 0. 797 5	- 0. 785 3	- 0. 809 9	- 0. 786 8	- 0. 693 5	- 0. 782 7	- 0. 792 4
14	1. 837 0	1. 811 1	- 0. 840 2	- 0. 840 3	- 0. 849 8	- 0. 871 4	- 0. 841 3	- 0. 899 1	- 0. 838 4	- 0. 963 6
15	- 0. 731 4	- 0. 735 9	- 1. 011 2	- 1. 008 2	- 1. 030 4	- 1. 014 7	- 1. 030 2	- 1. 013 2	- 1. 031 2	- 1. 025 9
16	- 0. 721 9	- 0. 714 5	1. 834 2	1. 825 5	1. 863 8	1. 860 9	1. 842 8	1. 807 3	1. 849 7	1. 837 8
17	- 1. 013 0	- 1. 031 6	- 0. 746 2	- 0. 750 3	- 0. 696 7	- 0. 715 1	- 0. 739 3	- 0. 737 1	- 0. 735 1	- 0. 734 1
18			- 0. 737 0	- 0. 728 9	- 0. 744 4	- 0. 734 3	- 0. 714 4	- 0. 747 7	- 0. 709 4	- 0. 715 5
19			- 0. 840 6	- 0. 932 2	- 0. 749 5	- 0. 745 7	0. 709 6	0. 750 1	0. 234 8	0. 219 0
20					- 0. 150 3	- 0. 147 4	- 0. 540 7	- 0. 566 7	- 0. 397 3	- 0. 402 2
21							- 0. 723 2	- 0. 744 4	0. 382 1	0. 385 3

由表 2 中的电荷分布数据我们可以看出, 从基态到第一激发态, h c 两种化合物上的氨基和甲氧基上的电荷增大, 以化合物 c 为例其电荷转移路线是: C₉ - C₁₁ - C₁₂ - O₁₉, C₁₁ - C₉ - C₇ - O₁₃, 显然两条路线方向相反, 这样两个方向上的电荷转移部分抵消, 导致取代供电子基团后衍生物的 β 值减小; 从 d e 两种化

合物基态和第一激发态的电荷转移来看羧基和硝基都是强的吸电子基团, 其电荷转移路线是: $O_{19} - C_{12} - C_{10} - C_8 - C_7 - C_{13} - O_6$, 说明羧基和 O_{13} 构成电子给体 - π - 电子受体结构, 增大了电荷转移程度, 因此在 3 位取代这两种基团使 β 值显著增大。

从计算结果我们发现, 不论取代基是供电的还是吸电的, 磺胺基的几种原子的电荷转移没有太大变化, 而且每一个原子的电荷转移减小和增大的绝对值和非常小。如衍生物 b 中, S_{16} 电荷转移减小 0.023 1, O_{17} 电荷转移减小 0.004 1, O_{18} 电荷转移增大 0.008 1, N_{19} 电荷转移增大 0.003 1, 净电荷转移减小了 0.016 1, 由此我们可知磺胺基是一种非常惰性的取代基团, 它的存在不能有效的增大分子的二阶非线性光学系数。但是由于磺胺基易于形成分子间氢键, 加上磺胺基本身也是一个比较大的基团, 所以有利于增大衍生物的热稳定性, 并且从二阶非线性光学材料的晶体工程角度来说, 是一种优良的结构基团, 对于二阶 NLO 材料的设计将会有重要的理论和实际意义。

3 结论

本文通过理论计算磺胺基及其系列衍生物分子的二阶非线性光学性质得到以下结论: (1) 这类化合物具有较高的分子二阶非线性光学系数, 是一类值得深入研究的有机二阶 NLO 材料; (2) 当取代基团为氨基、甲氧基、羟基等供电基团和羧基、硝基等吸电基团时, 分子的二阶 NLO 系数有不同的变化规律, 当取代位置是 2 号位时, 供电基团的取代对分子 β_{vec} 值的增加是有利的, 当取代位置是 3 号位时, 吸电基团的取代对分子 β_{vec} 值的增加是有利的, 所以在 2 号位取代氨基和甲氧基以及在 3 号位取代羧基和硝基对材料的非线性光学性质最有利; (3) 磺胺基是一个电子惰性基团, 预期在设计具有非中心对称的晶体结构方面发挥重要作用, 这是研制出性质优良的二阶非线性光学晶体材料的重要基础。

[参考文献]

- [1] Zhu W H, Wu G S. An ab initio study on the first and third-order polarizabilities of the octupolar heteroatomic-substituted triazines[J]. J Phys Chem A, 2002, 106(31): 7216-7221.
- [2] Thierry V, Sven V E, Martti K, et al. Strong enhancement of nonlinear optical properties through supramolecular chirality[J]. Science, 1998, 282: 913-915.
- [3] 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] Zhao B, Wu Y, Zhou ZH, et al. The important roles of the bromo group in improving the properties of organic nonlinear optical materials[J]. J Mater Chem, 2000, 10: 1513-1517.
- [5] Oudar J L, Zyss J. Structural dependence of nonlinear optical properties of methyl(2, 4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals[J]. Phys Rev A, 1982, 26(4): 2016-2027.
- [6] Panunto T W, Lipkowska Z U, Johnson R, et al. Hydrogen-bond formation in nitroanilines: the first step in design acentric materials[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109: 7786-7797.
- [7] Zyss J, Chmela D S, Nicoud J F. Demonstration of efficient nonlinear optical crystal with vanishing molecular dipole moment 2nd-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide[J]. J Chem Phys, 1981, 74(9): 4800-4811.
- [8] 赵波, 周志华, 谭锡林. 几种芳香类 NLO 材料中非对位取代基团的作用[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(10): 1728-1731.
- [9] 赵波, 周志华. 3-甲基-4-硝基吡啶氧中甲基对二阶非线性光学性质的作用[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2003, 26(2): 52-55.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 Revision B.05 [CP]. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc, 2003.
- [11] Schmidt M W, Balridge K K, Boatz J A. General atomic and molecular electronic structure system [J]. J Comput Chem, 1993, 14(11): 1347-1363.

[责任编辑: 丁 蓉]