

芳香查尔酮衍生物的合成、理论计算及三阶非线性光学性质

石玉芳 孙金鱼 王桂林 刘成琪 赵明根*

(忻州师范学院化学系, 山西省材料与计算化学重点实验室 山西 忻州 034000)

摘 要 合成了2种新的具有潜在应用价值的非线性光学(NLO)有机材料芳香查尔酮衍生物1-(呋喃-2-基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酮(**1**)和1-(噻吩-2-基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酮(**2**),并对其进行了NMR、IR和HR-MS结构表征。采用4f相位相干成像技术测定了化合物**1**和**2**的三阶NLO性质并确定了相关参数:脉冲宽度4 nm,激光波长440 nm,化合物**1**:非线性吸收系数 $\beta = 5.5 \times 10^{-10}$ m/W,非线性折射系数 $n_2 = -2.1 \times 10^{-17}$ m²/W,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1.58 \times 10^{-11}$ esu;化合物**2**: $\beta = -2.4 \times 10^{-10}$ m/W, $n_2 = 0.3 \times 10^{-17}$ m²/W, $\chi^{(3)} = 0.50 \times 10^{-11}$ esu;并测定了紫外光谱和DSC曲线。采用密度泛函方法计算了化合物**1**和**2**的轨道能量和极化率,结果表明电子转移能在分子内部进行,说明比较易于极化,展示了良好的非线性光学性质。

关键词 查尔酮衍生物;合成;4f相位相干成像技术;三阶非线性光学性质

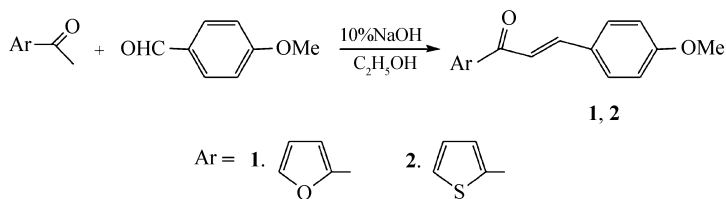
中图分类号:O625.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)10-1182-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.10.160016

随着非线性光学的迅速发展,有机非线性光学(NLO)材料的研究已成为光通信、数据存储、动态全息、谐波发生器和光学开关等领域的热门课题之一,并且激发了该类有机分子的设计和合成^[1-6]。使用有机分子作为NLO材料的优点是可以通过分子带有不同的供体和受体而优化设计所需的NLO性能。在分子水平,如果化合物具有可极化的电子如 π -电子,分布在一个更大的区域,则期望化合物在分子超极化率方面有更大的值;终端带有给体-受体取代基而使 π 共轭体系扩展并显示了大的 β 值^[7-8]。查尔酮是一类交叉共轭NLO发色体,表现出良好的倍频(SHG)效率和透明度且很容易结晶^[9-10]。Prabhu等^[11]报道了一种新的具有潜在应用的非线性光学有机材料1-(5-氯噻吩-2-基)-3-(2,3-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮,是一个 π 共轭有机非线性光学查尔酮衍生物;在波长为532 nm时,采用Z-扫描技术纳秒激光脉冲测定了该化合物的实部和虚部的 $\chi^{(3)}$ 、非线性吸收系数和非线性折射率;结果显示,非线性折射率为 10^{-11} m²/W量级,三阶非线性极化率为 10^{-13} esu量级;在532 nm该化合物显示出良好的光限幅,并且发现最好的光限幅行为是基于它的强电子给予体作用。Rahulan等^[12]报道了3-(4-(二甲胺基)苯基)-1-(4-(4-羟甲基-1H-1,2,3-三唑-1-基)苯基)-2-丙烯-1-酮的合成,研究了该化合物的三阶非线性光学性质,发现在氯仿中的非线性吸收行为随激光强度的不同呈现出明显的差异;一个有趣的现象是随着激光强度的增加,该化合物的非线性吸收从饱和吸收(SA)转换成反饱和吸收(RSA);研究表明,该化合物作为光学器件具有潜在的应用价值。



Scheme 1 Synthesis route of the aromatic chalcone derivatives

本文报道 2 种芳香查尔酮衍生物(Scheme 1)的合成,以及通过红外光谱、核磁共振谱和高分辨质谱对其进行了结构表征。该化合物的 NLO 性质采用 4f 相位相干成像技术方法测量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WRS-1B 型数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司),温度未校正;FT-IR-8400 型红外光谱仪(日本岛津公司);Bruker Advanced III 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司);APEX-QE 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(9.4 T)(美国 Bruker Daltonics 公司),离子源为大气压光致电离源(APPI);DCS 200 F3 型示差扫描量热仪(德国 Netzsch 公司);Nd:YAG(NT 342B)可调谐激光器(立陶宛 EKSPLA 公司,波长 440 nm,脉冲宽度 4 ns)。实验使用的 CCD 的型号是 Adimec-4020m/D,有 1040 × 1376 个像素,单个像素的大小为 7.5 μm × 7.5 μm,每个像素具有 1024 灰度级。所用试剂均为市售分析纯。

1.2 合成通法

在装有球形冷凝管的 100 mL 三口瓶中,依次加入 1.5 g(1.34 mL,11 mmol) 对甲氧基苯甲醛、1.2 g(1.1 mL,11 mmol) 2-乙酰基呋喃(或 2-乙酰基噻吩 11 mmol)、3 mL 10% 的氢氧化钠溶液和 50 mL 无水乙醇,磁力搅拌下室温反应 5 h(TLC 跟踪反应进程,V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:2)。反应结束后,减压抽滤;用无水乙醇洗涤滤饼 3 次,粗产品用乙酸乙酯重结晶,真空干燥 10 h 以上。

1-(呋喃-2-基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酮(**1**):淡黄色针状晶体 2.1 g,产率 83%,mp 79.5 ~ 80.1 °C。¹H NMR(600 MHz,DMSO-d₆),δ:8.06(s,1H,furan-H),7.83(d,J=8.4 Hz,2H,aromatic-H),7.79(d,J=2.4 Hz,1H,furan-H),7.73(d,J=15.6 Hz,1H,olefin-H),7.59(d,J=15.6 Hz,1H,olefin-H),7.03(d,J=7.8 Hz,2H,aromatic-H),6.79(s,1H,furan-H),3.83(s,3H,CH₃);¹³C NMR(150 MHz,DMSO-d₆),δ:177.16,161.86,153.55,148.58,143.21,131.18,127.54,119.91,119.49,114.91,113.13,55.87;IR(KBr),σ_{max}/cm⁻¹:1655(C=O),1599,1574,1559,1512,1466(aromatic ring),820;HRMS(ESI)计算值C₁₄H₁₁O₃[M-H]⁺:227.0702,实测值:227.0704。

1-(噻吩-2-基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酮(**2**):黄色固体粉末 2.28 g,产率 85%,mp 82.5 ~ 83.0 °C。¹H NMR(300 MHz,DMSO-d₆),δ:8.31(d,J=2.4 Hz,1H,thiophene-H),8.05(d,J=4.8 Hz,1H,thiophene-H),7.87(d,J=8.4 Hz,2H,aromatic-H),7.77(d,J=15.6 Hz,1H,olefin-H),7.72(d,J=15.6 Hz,1H,olefin-H),7.32~7.31(td,1H,J=3.6 Hz,3.6 Hz,1H,thiophene-H),7.04(d,J=8.4 Hz,2H,aromatic-H),3.83(s,3H,CH₃);¹³C NMR(150 MHz,DMSO-d₆),δ:182.02,161.89,146.26,143.59,135.64,133.72,131.31,129.32,127.62,119.85,114.90,55.87;IR(KBr),σ_{max}/cm⁻¹:1647(C=O);1591,1512(Aromatic ring);820;HRMS(ESI)计算值:C₁₄H₁₁O₂S[M-H]⁺:243.0474,实测值:243.0475。

2 结果与讨论

2.1 紫外吸收光谱

配制化合物 **1** 和 **2** 的浓度为 1.0 × 10⁻⁵ mol/L 的二氯甲烷溶液,测试紫外吸收光谱(如图 1 所示)。由图 1 可知化合物 **1** 和 **2** 的最大吸收波长并计算出相应的吸光系数(如表 1 所示)。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的紫外光谱性质
Table 1 Ultra-violet spectra properties of compounds **1** and **2**

Compounds	λ _{max} /nm	ξ/(L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
1	350.0	2.29 × 10 ⁴
2	349.5	2.46 × 10 ⁴

缩合反应新建 C=C 键,将芳香杂环与苯环桥联在一起,与原料化合物相比,形成了较大的 π 电子共轭体系,使之在紫外光区域有较强的吸收带,与芳香环系相比发生了较大的红移;化合物 **1** 与 **2** 的差

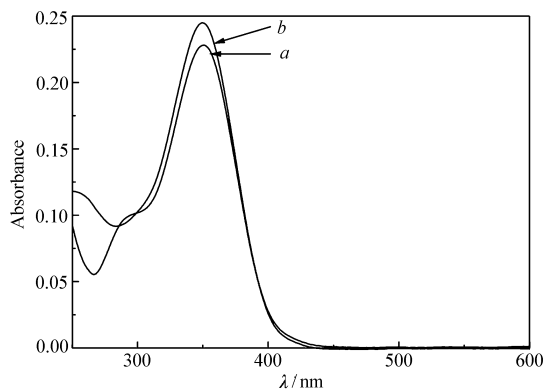


图 1 化合物 1(a) 和 2(b) 的紫外吸收光谱
Fig. 1 UV absorption spectra of compounds 1(a) and 2(b)

别只是芳杂环中杂原子不同,二者的最大吸收波长非常相近。

2.3 热稳定性

化合物 1 和 2 的热特性通过差示扫描量热法来分析。测试温度范围为 25 ~ 300 ℃,升温速率为 10 ℃/min,DSC 曲线如图 2 所示。

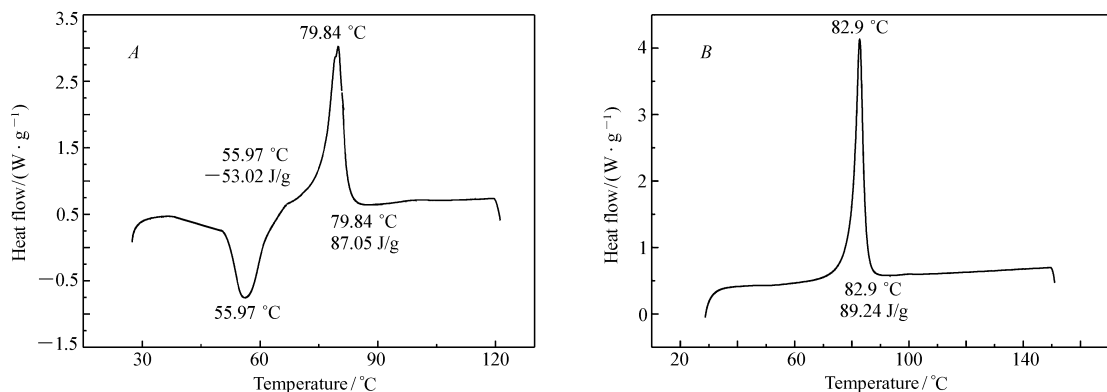


图 2 化合物 1(A) 和 2(B) 的 DSC 曲线图
Fig. 2 DSC curves of compounds 1(A) and 2(B)

图 2 给出了化合物 1 和 2 的热学性质(详见表 2)。

表 2 化合物 1 和 2 的热学性质

Table 2 Thermal properties of compounds 1 and 2

Compounds	Melting temperature/℃	Melting enthalpy/(J·g ⁻¹)	Crystallization temperature/℃	Crystallization enthalpy/(J·g ⁻¹)
1	79.84	87.05	55.97	53.02
2	82.90	89.24	—	—

由表 2 可知,化合物 1 的熔点 79.84 ℃,熔融焓 87.05 J/g;结晶温度 55.97 ℃,结晶焓 53.02 J/g;化合物 2 的熔点 82.90 ℃,熔融焓 89.24 J/g;呋喃环的极性比噻吩环的大,静电作用较大,有利于结晶;因而化合物 1 有结晶现象;二者均表现出较好的热稳定性,期望可用于非线性光学材料。

2.4 理论计算

采用手工搭建方法在 B3LYP/6-311 + G(d)^[13-14] 理论水平上对化合物 1 和 2 的几何结构、电子结构、振动频率、自然轨道(NBO)等进行计算,图 3 给出了化合物 1 和 2 分子 NBO、最高占据分子轨道(HOMO)、最低空分子轨道(LUMO)的结构图,所有计算均采用 Gaussian09 程序^[15]。

通过计算分析,获得了化合物 1 和 2 的分子轨道能量和共轭电子体系的极化率(表 3)。

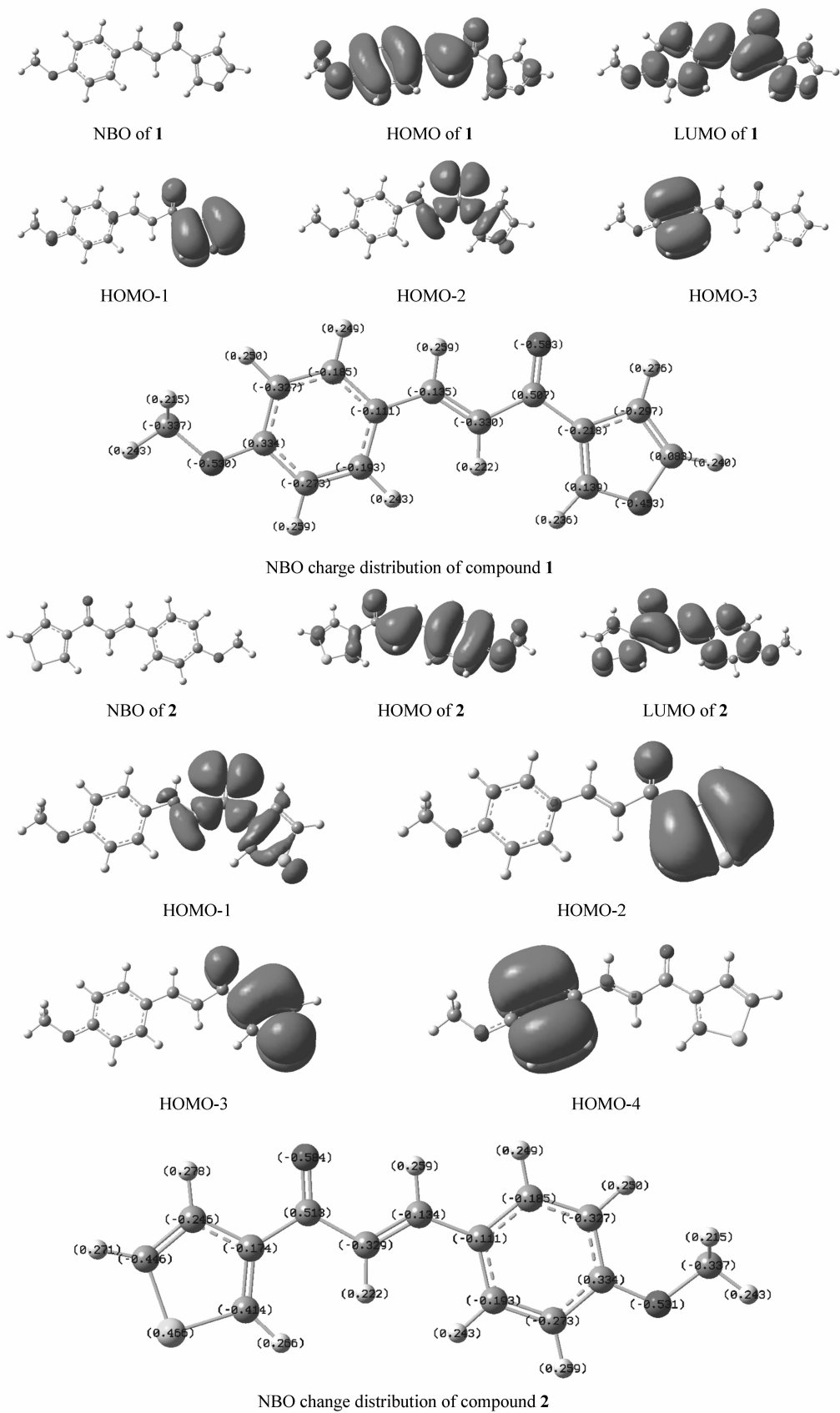


表 3 化合物 1 和 2 的分子轨道能量和极化率

Table 3 The molecular orbital energy and polarization of compounds 1 and 2

Compounds	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{a. u.}$	$\alpha(\text{Polar})/\text{a. u.}$
1	-0.225 11	-0.081 18	0.143 93	222.701 667
2	-0.224 79	-0.082 06	0.142 73	203.615 133

由表 3 可知,化合物 1 和 2 分子的 LUMO 与 HOMO 能级差均较大且二者能隙较为接近,说明分子在基态时稳定性较大。图 3 的 LUMO-HOMO 的能量差解释了最终的电荷转移相互作用发生在分子内部,电子在跃迁过程中的电子云分布变化较大,电荷分离特别明显,极化程度大;化合物 1 的 HOMO-1、HOMO-2 和 HOMO-3 轨道电子云分布,化合物 2 的 HOMO-1、HOMO-2、HOMO-3 和 HOMO-4 轨道电子云分布都能很好地说明在分子内部电荷分离较大,反映出化合物 1 和 2 良好的 NLO 性质,而且 LUMO 与 HOMO 之间的能隙比文献值大^[16]。其较大的 D- π -A 型共轭电子体系意味着容易被极化;极化率数据表明,终端取代基甲氧基有强的推电子共轭效应使之极化率较大。

2.5 三阶非线性光学性质

采用 4f 相位相干成像技术^[17]测试化合物 1 和 2 的三阶非线性光学性质。实验 Nd:YAG (NT 342B) 可调谐激光器作为光源,激光波长 440 nm,脉冲宽度为 4 ns。输出的激光光束在时间和空间上均近似为高斯分布,实验重复频率为 10 Hz。实验获得了两张图像和非线性实验图像剖面图及理论模拟剖面图(图 4)。

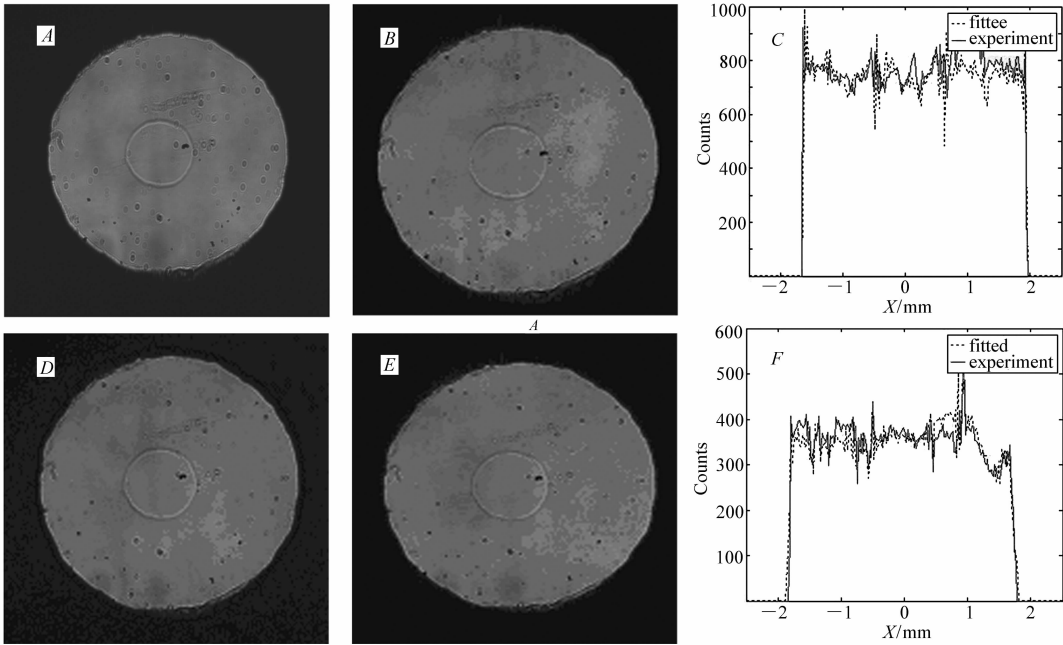


图 4 化合物 1 和 2 的实验图像与剖视图

Fig. 4 The experimental images of two compounds

A. the linear image of compound 1 obtained by experiment; B. the nonlinear image of compound 1 obtained by experiment. the central area is PO area; C. the profile of transient spectrum in (B) and the simulated results. Solid lines are the profiles of images, and dots are the theoretical fitting results; D. the linear image of compound 2 obtained by experiment; E. the nonlinear image of compound 2 obtained by experiment. The central area is PO area; F. the profile of transient spectrum in (E) and the simulated results. Solid lines are the profiles of images, and dots are the theoretical fitting results

由图 4 可知,图 4A、4D 图像的中心区域与外部区域辐照度均匀一致,而涂有样品材料膜的图 4B 图像中,中心的 PO 区域比外部区域有较低的辐照度,显示出下凹图像,非线性折射为负折射;图 4E 图像中,中心的 PO 区域比外部区域有较高的辐照度,显示出上凸图像,非线性折射为正折射;图 4C、4F 剖面

图显示,样品材料非线性折射瞬态谱的理论模拟与实验图像剖面图吻合度良好,所测结果正确有效。通过数值拟合获得了样品材料 **1** 和 **2** 的三阶非线性光学参数(表 4)。

表 4 化合物 **1** 和 **2** 的三阶非线性光学参数
Table 4 The third order nonlinear optical parameters of compounds **1** and **2**

Compounds	Pulse width/nm	λ/nm	Absorption coefficient	Refraction coefficient	Polarization(10^{-11} esu)		
			$10^{10}\beta/(\text{m}\cdot\text{W}^{-1})$	$10^{-17}n_2/(\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1})$	$\chi_{\text{R}}^{(3)}$	$\chi_{\text{I}}^{(3)}$	$\chi^{(3)}$
1	4	440	5.5	-2.1	1.16	1.07	1.58
2	4	440	-2.4	0.3	0.17	0.47	0.50

由表 4 可知:1)化合物 **1** 表现出自散焦性质($n_2 < 0$),化合物 **2** 表现出自聚焦性质($n_2 > 0$);从化学上来讲,有机物分子的共轭体系越大,则折射率越大。氧元素的电负性比硫元素的大,吸电子能力比硫元素强,在形成共轭体系时氧原子孤电子对的给出能力比硫原子的弱,也就是说氧参与共轭的能力比硫弱;化合物 **1** 的折射率比化合物 **2** 的小,以至于出现化合物 **1** 表现出自散焦性质而化合物 **2** 表现出自聚焦性质;2)化合物 **1** 为反饱和吸收($\beta > 0$),化合物 **2** 为饱和吸收($\beta < 0$);3)化合物 **1** 和 **2** 均有大的折射率,并且化合物 **1** 的折射率较化合物 **2** 的大;4)吸收系数(β)与极化率 $[\chi^{(3)}]$ 具有一致性,即吸收系数大的对应的极化率也大。从构效关系考察,氧原子 2p 轨道能量比硫原子 3p 轨道能量更接近于碳原子 2p 轨道能量,有着更强的共轭效应,更有利于 π 电子极化;这在非线形吸收中也得到了印证,即化合物 **1** 的 β 值和 $\chi^{(3)}$ 值较大;与文献^[18]相比, $\chi^{(3)}$ 增大两个量级。理论计算结果支持了这一结论,即化合物 **1** 的极化率比化合物 **2** 的大。

3 结 论

合成两种新的 NLO 有机材料化合物 **1** 和 **2**,该类材料属于芳香环系大 π 电子共轭体系结构,非线性折射源于分子的大 π 电子共轭结构,化合物在 440 nm 具有良好的光限制。理论计算和 NLO 性质测定表明,两个分子均有较大的极化率,电荷转移相互作用可在分子内进行;由于氧原子比硫原子有较大的共轭效应,化合物的比化合物 **2** 的极化率大。综合各种性质表现,化合物 **1** 和 **2** 作为 NLO 材料预期具有良好应用前景。

致谢 本工作中核磁共振图谱由山西大学分析测试中心测得,高分辨质谱由中国石化科学研究院测得,非线性光学性质测定由苏州大学-微纳非线性光学研发中心测得,作者在此一并致谢。

参 考 文 献

[1] Venkatram N, Akundi M A, Narayana Rao D. Nonlinear Absorption, Scattering and Optical Limiting Studies of CdS Nanoparticles[J]. *Opt Express*, 2005, **13**(3):867-872.

[2] Thangaraj M, Vinitha G, Sabari Girisun T C, et al. Third Order Nonlinear Optical Properties and Optical Limiting Behavior of Alkali Metal Complexes of P-nitrophenol[J]. *Opt Laser Technol*, 2015, **73**(5):130-134.

[3] Prabhu A N, Jayarama A, Subrahmanya B K, et al. Growth, Characterization and Structural Investigation of a Novel Nonlinear Optical Crystal[J]. *J Mol Struct*, 2013, **1031**(1):79-84.

[4] Bugaychuki S, Klimusheva G, Garbovskiy Y, et al. Nonlinear Optical Properties of Composites Based on Conductive Metal-Alkanoate Liquid Crystals[J]. *Opto-Electron Rev*, 2006, **14**(4):275-279.

[5] Champagne B, Plaquet A, Pozzo J L, et al. Nonlinear Optical Molecular Switches as Selective Cation Sensors[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(5):8101-8103.

[6] Qin Z B, Wen Y Q, Shang Y. L, et al. Study of an Organic Nonlinear Optical Material for Nanoscale Data Soragen by Scanning Tunneling Microscope[J]. *Appl Phys A*, 2007, **87**(1):277-280.

[7] Oudar J L, Chemla D S. Hyperpolarizabilities of the Nitroanilines and Their Relations to the Excited State Dipole Moment [J]. *J Chem Phys*, 1977, **66**(6):2664-2668.

[8] Oudar J L. Optical Nonlinearities of Conjugated Molecules. Stilbene Derivatives and Highly Polar Aromatic Compounds [J]. *J Chem Phys*, 1977, **67**(2):446-457.

[9] Harrison W T A, Yathirajan H S, Anilkumar H G, et al. 1-(4-Fluoro phen yl)-3-(4-methoxy phen yl)prop-2-en-1-one[J]. *Acta Crystallogr E*, 2006, **62**(8):o3251-o3253.

- [10] Harrison W T A, Ashalatha B V, Narayana B, *et al.* (2E)-1-(3-Bromo-2-thienyl)-3-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one[J]. *Acta Crystallogr E*, 2007, **63**(10): 04183.
- [11] Prabhu A N, Upadhyaya V, Jayarama A, *et al.* Synthesis, Growth and Characterization of π Conjugated Organic Nonlinear Optical Chalcone Derivative[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, **138**(1): 179-185.
- [12] Mani Rahulan K, Balamurugan S, Meena K S, *et al.* Synthesis and Nonlinear Optical Absorption of Novel Chalcone Derivative Compounds[J]. *Opt Laser Technol*, 2014, **56**(1): 142-145.
- [13] Beck A D. Density Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, **98**(7): 5648-5659.
- [14] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density[J]. *Phys Rev B*, 1988, **37**(2): 785-791.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [16] Alen S, Sajan D, Lynnette Joseph, *et al.* Synthesis, Growth, Vibrational Spectral Investigations and Structure-property Relationship of an Organic NLO Crystal: 3,4-Dimethoxy Chalcone[J]. *Chem Phys Lett*, 2015, **636**(7): 208-215.
- [17] LI Yunbo, ZHANG Xueru, SONG Yinglin, *et al.* Third-order Nonlinear Refractive Index Measurements Using a 4f Coherent Imaging System[J]. *Infrared Laser Eng*, 2006, **35**(Suppl 2): 231-235 (in Chinese).
李云波, 张学如, 宋瑛林, 等. 测量三阶非线性折射率的4f相干成像法[J]. 红外与激光工程, 2006, **35**(z2): 231-235
- [18] Ravindra H J, John kiran A, Chandrasekharan K, *et al.* Third Order Nonlinear Optical Properties and Optical Limiting in Donor/Acceptor Substituted 4-Methoxy Chalcone Derivatives[J]. *Appl Phys B*, 2007, **88**(6): 105-110.

Synthesis, Theoretical Investigation and Third-order Nonlinear Optical Properties of Novel Aromatic Chalcone Derivatives

SHI Yufang, SUN Jinyu, WANG Guilin, LIU Chengqi, ZHAO Minggen*
(Key Laboratory of Materials and Computational Chemistry, Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, Shanxi, China)

Abstract Two novel of nonlinear optical (NLO) organic material, chalcone derivatives (1-(furan-2-yl)-3-(4-methoxyphenyl) acrylketone (**1**) and 1-(thiophen-2-yl)-3-(4-methoxyphenyl) acrylketone (**2**)), were synthesized and characterized by NMR, IR and HR-MS. The third-order nonlinear optical properties were measured by the 4f phase-coherent imaging system and the resulting relevant parameters were given as following with 4 nm pulse width and 440 nm laser wavelength: for compound **1**: nonlinear absorption coefficient $\beta = 5.5 \times 10^{-10}$ m/W, nonlinear refractive coefficient $n_2 = -2.1 \times 10^{-17}$ m²/W, third-order nonlinear polarization $\chi^{(3)} = 1.58 \times 10^{-11}$ esu; for compound **2**: $\beta = -2.4 \times 10^{-10}$ m/W, $n_2 = 0.3 \times 10^{-17}$ m²/W, $\chi^{(3)} = 0.50 \times 10^{-11}$ esu. The corresponding UV absorption and DSC curves were also investigated. Moreover, their orbital energy and polarization calculated by density functional theory demonstrate that electron transfer can be easily conducted intramolecularly caused by the easy polarizability of the targeted products. These materials show good potential application as the NLO materials.

Keywords chalcone derivatives; synthesis; 4f phase-coherent imaging system; third-order nonlinear optical properties

Received 2016-01-11; Revised 2016-05-27; Accepted 2016-05-30

Supported by the Key Discipline of Xinzhou Teachers University Subject (No. XK201205)

Corresponding author: ZHAO Minggen, professor; Tel: 0350-3339205; Fax: 0350-3031845; E-mail: zhao_minggen@aliyun.com; Research interests: organic synthesis