

N-甲氧甲基苯胺衍生物非线性光学性质^①

张革新¹, 刘松琴¹, 朴银实¹, 曹 阳²

(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036 ;2. 苏州大学化学化工学院, 江苏苏州 215006)

摘要 :系统地研究了 N-甲氧甲基苯胺衍生物的非线性光学性质,有选择地合成了 10 个 N-甲氧甲基苯胺衍生物,测定了它们的熔点和非线性光学性质,发现其中 3 个有倍频效应,并分析了它们的结构特征.根据实验数据,证明了 N-甲氧甲基苯胺衍生物对硝基苯胺是一个很有前途的非线性光学材料.

关键词 :N-甲氧甲基苯胺衍生物 ;合成 ;非线性光学性质

中图分类号 :O612 **文献标识码** :A

Nonlinear Optical Properties of N-methoxy-methyl-aniline Derivatives

ZHANG Ge-xin¹, LIU Song-qin¹, PIAO Yin-shi¹, CAO Yang²

(1. School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036 ;2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract :In this paper, the nonlinear optical properties of a series of N-methoxy-methyl-aniline derivatives were studied. Ten different N-methoxy-methyl-aniline derivatives were selected and synthesized. Their melting point and second-order nonlinear optical polarizabilities were measured. It was found that N-methoxy-methyl-p-nitro-aniline is a perspective nonlinear optical material.

Key words :N-methoxy-methyl-aniline derivatives ; compound ; nonlinear optical properties

近年来,信息产业的飞速发展激发了对具有非线性光学性质的新兴光电材料的研究兴趣.与无机材料相比,有机倍频材料具有非线性光学系数高、光学响应快、损伤阈值高以及可以进行分子设计等优点,是当前材料科学研究的前沿课题之一^[1~3].

从分子角度看,一种有机物的二阶非线性光学特性取决于 3 个因素:分子的不对称中心,共轭体系及分子内存在的给电子体和受电子体.有机非线性光学材料所具有的共轭体系是产生非线性光学

性质的必要条件.在有机共轭体系中,分子成平面化,其电子离域性较强,光波照射后,电子便会在一定方向上发生移动,产生超极化效应而表现出较大的非线性光学效应^[3],然而较大的有机共轭体系在有效地提高非线性光学效应的同时,也会引起波段红移,使材料的透光性减小而影响其应用价值,为解决吸引边红移和非线性光学系数之间的矛盾,人们开始研究共轭体系较小的化合物,并取得了较好的效果^[4].

① 收稿日期:1999-07-14;修订日期:1999-11-24

作者简介:张革新(1965 年 1 月生),男,江苏盐城人,理学硕士,讲师
万方数据

苯分子中存在共轭体系,具有对称中心,用不同的取代基取代一个或多个氢,使苯的 π 电子云产生畸变,失去对称中心,则有可能产生较好的非线性光学性质.基于这一想法,作者曾用量化程序对 N-甲氧甲基苯胺衍生物的非线性光学效应进行计算,发现效果较好^[5].在本研究中,合成了可能存在倍频效应的一系列 N-甲氧甲基苯胺衍生物,并确定了它们的熔点和二次谐波的强弱,为实际应用做了一定的准备.

1 材料与方法

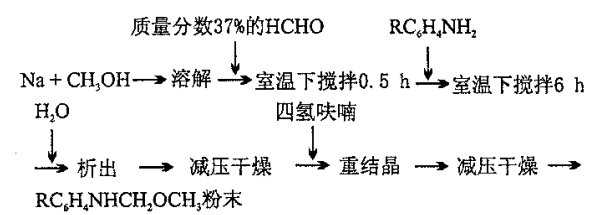
1.1 试剂

钠、甲醇、四氢呋喃和苯胺衍生物,均为化学纯或分析纯.

1.2 测定

二次谐波(SHG)测试的可靠性及原理见文献[6].测试工作是在苏州大学化学化工学院物理化学教研室的粉末样品倍频测试装置上完成的,以波长为 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 的激光脉冲作光源,熔点的测定采用毛细管法.

1.3 合成路线



2 结果与分析

合成 10 个 N-甲氧甲基苯胺衍生物,并测定了它们的熔点和粉末倍频效应,这些衍生物的熔点和颜色与文献[7]中对应的物质相同,结果见表 1.

表 1 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$ 的非线性光学性质

Tab.1 Nonlinear optical properties of $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$

序号	取代基	颜色	熔点/℃	SHG
1	<i>p</i> -NO ₂	黄	141.5	强
2	<i>m</i> -NO ₂	橘黄	188.5	无
3	<i>o</i> -NO ₂	橘黄	68.5	无
4	<i>p</i> -COCH ₃	白	178.5	无
5	<i>p</i> -CH ₃	白	105.0	无
6	<i>m</i> -CH ₃	白	69.0	弱
7	<i>p</i> -OH	褐	190.0	无
8	<i>o</i> -OH	褐	140.0	无
9	<i>p</i> -Cl	白	128.0	无
10	<i>o</i> -OCH ₃	白	79.5	弱

万方数据

2.1 同一基团在不同位置时物质的倍频效应

在 1~3 号这 3 种物质结构中,苯环上强供电基团—NHCH₂OCH₃ 与强吸电基团—NO₂ 形成供电—供电结构.通常认为,苯环上的供—吸基团二元取代化合物存在着‘对位贡献最大,邻位次之,间位最小’的规律.从表 1 看,在 1~3 号 3 种物质中,只有 1 号有倍频效应,其他物质均无倍频效应,这说明我们的实验结果与上述规律近似吻合.

2.2 同一位置相近基团物质的倍频效应

1 号和 4 号物质都可以在对位形成供电—供电结构,但只有 1 号有倍频效应,而 4 号却无倍频效应.分子二阶极化率值的大小与取代基的电子给体—受体强度和共轭体系长度的平方成正比,即与分子内的电荷转移作用直接相关.—NO₂ 是强吸电子基团,—COCH₃ 则弱得多,因此 4 号倍频效应很弱,无法测出.这说明有机倍频材料虽有类似的结构,却不一定有类似的性质.

2.3 双供电中心物质的倍频效应

在 5~10 号物质中,6、10 号这两种物质有倍频效应,这说明存在双供电中心结构的化合物同样也可能有倍频效应.并且 6 号物质在间位,10 号物质在邻位,这为寻找有机倍频材料提供更为广阔的领域.

2.4 实验结果与理论计算差异分析

在合成的这些化合物中,只有 1、6、10 号物质有倍频效应,其他物质均无倍频效应,这与理论计算的结果有较大差异^[5].原因是同一物质在不同条件下密度不同,晶体结构也不同^[2].微观上有倍频效应的物质,在宏观上能否显示出来,与它的晶体结构有很大关系.倍频效应的理论应把宏观与微观结合起来.

2.5 实验结果的实用性

在有倍频效应的 3 个样品中,只有 1 号样品倍频效应强,而 6、10 号样品的倍频效应弱.另外,6、10 号样品的熔点较低,1 号样品的熔点较高.同时 1 号样品是黄色,颜色较浅,材料的透光性也较好,这些都为 1 号样品的实际应用创造了很好的条件.因此,1 号样品 N-甲氧甲基对硝基苯胺是一个很有前途的倍频材料.

3 结 论

通过上述分析,可得出如下结论:

1) 苯环上供—吸基团二元取代化合物确实存
(下转第 195 页)

(上接第 191 页)

在着“对位贡献最大,邻位次之,间位最小”的规律. 3)1 号样品 N-甲氧甲基对硝基苯胺是一个很有前途的倍频材料.

2)共轭体系双供电中心结构的化合物同样也可能存在倍频效应.

参考文献

[1]CHEMLA D S,ZYSS T. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals[M].Orlando :Academic Press ,1987.

[2]李悦青,邓立志,周晓海等.磺基水杨酸盐的晶体结构和倍频效应[J].物理化学学报,1998,14(9):778~783

[3]侯占佳,刘丽英,徐蕾等.芪类分子掺杂极化聚合膜的非线性光学性质[J].物理化学学报,1999,15(2):121~126

[4]张囡,陶绪堂,袁多荣等.高效非线性有机材料 MHBA 单晶的光学性能研究[J].科学通报,1992,37(15):1432~1434

[5]张革新,张景尧,刘松琴等.N-甲氧甲基苯胺类化合物非线性光学效应的量化计算[J].无锡轻工大学学报,1999,18(3):90~93

[6]曹阳,王志明,钟学军等.粉末测试技术在探索新型有机倍频材料中的应用[J].中国激光,1992,19(8):627~633

[7]HA HJ,NAM GS,PARK KP. Tilanium tetrachloride induced N-methyleneamin equivalents :a new route to aminoacetonitriles [J]. Synth Commun,1991,21(2):155~160

(责任编辑:李春丽)