亚甲基蒽苯乙烯吡啶盐的合成、结构及双光子吸收性质

张 骞[a] 刘昭第[a] 刘会军[a] 吴杰颖[a] 周虹屏[a] 杨家祥[a,b] 田玉鹏[a,b]*
([a]安徽大学化学化工学院功能无机材料化学安徽省重点实验室 合肥 230039;
[b]南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

摘 要 以氯化 4-甲基-*N*-9-亚甲基蒽吡啶盐为原料,合成了一种新型的苯乙烯吡啶盐,通过红外、核磁共振氢谱、碳谱、电喷雾质谱、单晶 X 射线衍射等测试技术对化合物的结构进行了表征。单晶 X 射线衍射结果表明,该化合物属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶胞参数 a = 1.255 7(1) nm, b = 1.539(1) nm, c = 2.220 2(8) nm, β = 101.099(1)°, V = 4.210 5(4) nm^3, Z = 4, D_c = 1.159 g/cm^3。用 1 064 nm 皮秒脉冲激光研究其三阶非线性光学特性,双光子吸收系数 β = 0.028 cm/GW,吸收截面为 $\sigma = 8.68 \times 10^{-48}$ cm^4·s·photon^{-1},表明目标化合物具有良好的三阶非线性光学性质。

关键词 苯乙烯吡啶盐, 晶体结构, 非线性光学性质, Z-扫描
中图分类号:O621.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2010)01-0058-05

上世纪 80 年代以来,随着现代超快激光脉冲的普遍推广和不断改进,越来越多基于双光子吸收的实用技术得到快速发展。具有大的双光子吸收截面的有机染料在光限幅、双光子荧光显微镜、激光上转换材料、光存储、三维微加工以及光动力学治疗[1~9]等高科技领域具有广阔的应用前景,因此设计、合成具有大的双光子吸收截面的新型化合物是该领域研究的热点之一。

在有机染料中,吡啶盐类染料一直因其良好的双光子吸收性质受到广泛关注[10]。近年来,人们对影响此类化合物光物理性质的结构因素和测试条件均进行了较为全面的考察,并从改变电子给体、取代基、共轭长度等角度对吡啶盐类化合物进行了较为深入的研究[11~13]。吡啶盐阳离子具有很好的平面性,电子转移容易,离域性好,这些结构特点均有利于增大双光子吸收截面,提高三阶非线性光学效应。本文设计合成了一种新型的苯乙烯吡啶盐,通过红外、氢谱、碳谱、电喷雾质谱、单晶 X 射线衍射等测试技术对化合物的结构进行了表征,用 1 064 nm 皮秒脉冲激光通过 Z-扫描技术拟合了双光子吸收系数和吸收截面,研究了其在 1 064 nm 皮秒脉冲激光下的三阶非线性光学性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

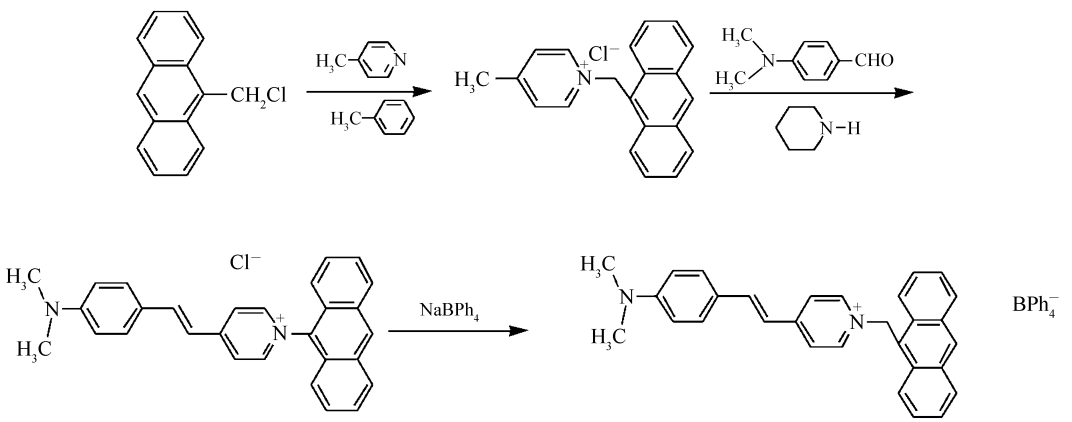
FT-IR-170SX 型红外光谱仪(美国 Nicolet),KBr 压片;240 型自动元素分析仪(美国 Perkin-Elmer);PY61C-10 型锁模 Nd:YAG 脉冲激光器(美国 Contiuum 公司),波长 1 064 nm,脉冲宽度 40 ps,重复频率 10 Hz,发散角为 0.4 mrad;SMART 型 CCD 衍射仪(德国 Seimens 公司);Bruker 400 Ultrashield 型 ^{1}H NMR和^{13}C NMR 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);Finnigan LCQ 型质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司);所用试剂均为分析纯或化学纯,使用前按标准方法提纯。

1.2 目标化合物的合成

合成路线如 Scheme 1 所示,氯化 4-甲基-*N*-9-亚甲基蒽吡啶盐参考文献[11 ~ 13]方法合成。在 50 mL圆底烧瓶中,加入 4-*N*,*N*-二甲基苯甲醛 1.49 g(10 mmoL),氯化 4-甲基-*N*-9-亚甲基蒽吡啶盐

2009-01-18 收稿,2009-07-29 修回
国家自然科学基金(50532030, 50703001, 20771001)、安徽省高校省级科技创新团队基金(2006KJ007TD)、教育部博士点基金(20050357001)资助项目
通讯联系人:田玉鹏,男,教授,博士生导师; E-mail:yptian@ahu.edu.cn; 研究方向:光电功能材料

3.06 g(10 mmol),20 mL 无水乙醇作溶剂,3 滴哌啶作催化剂,80 ℃下搅拌回流 10 h,得红色溶液。用 25 mL 的小烧杯,取 15 mL 无水乙醇将 3.42 g(10 mmoL)四苯基硼酸钠溶解,然后将此溶液加入前述的红色溶液中,搅拌、加热至 80 ℃回流 4 h,冷却搅拌 3 h,静置抽滤,用乙醇洗涤 3 次,干燥,然后用乙腈培养得红色长方体单晶。FT-IR(KBr),σ/cm^{-1}:2 902,1 797,1 589,1 520,1 469,1 443,1 420,1 386,1 351,1 262,1 181,1 123,1 075,1 043,996,895,827,792,739,687,662,624,536;^{1}H NMR(DMSO-d_6,400 MHz),δ:3.09(s,6H),6.37(s,2H),6.68 ~ 6.82(m,3H),7.16(d,J = 15.78 Hz,1H),7.35 ~ 7.42(m,4H),7.76 ~ 8.04(m,6H),8.10 ~ 8.21(m,3 H),9.06(d,J = 3.96 Hz,2H);^{13}C NMR(DMSO,100 MHz),δ:40.73,57.46,111.34,123.75,124.52,126.87,127.13,127.49,128.22,131.20,132.77,133.64,145.97,148.71,158.26;电喷雾质谱(阳离子)(计算值):415.1(415.55);元素分析值(计算值)/%:C 88.86(88.28),H 6.80(6.40),N 3.86(3.81)。



Scheme 1　Synthesis of target compounds

1.3　晶体结构测定

目标化合物单晶尺寸为 0.44 mm × 0.36 mm × 0.16 mm,单晶数据由 X 射线衍射仪测定,用石墨单色器,辐射源为 Mo$K\alpha$(λ = 0.071 073 nm),T_{max} = 0.989 5,T_{min} = 0.971 5。数据采集的范围 2.24° < 2θ < 25.00°。晶体的结构用 SHELXTL 程序通过最小二乘法定义 $F^2I > 2\delta(I)$,结构的可靠性为 R_{int} = 0.091 3,R_w = 0.222 7。相关的晶体数据和结构参数为:f_w = 734.75;空间群 P2$_1$/c;a = 1.255 7(1) nm,b = 1.539(1) nm,c = 2.220 2(8) nm,β = 101.099(1)°,V = 4.210 5(4) nm^3,Z = 4,D_c = 1.159 g/cm^3,μ(Mo$K\alpha$) = 0.066 cm^{-1},数据收集温度 T = 293(2) K,R_1 = 0.091 3,wR_2 = 0.222 7。

2　结果与讨论

2.1　化合物的线性光学性质

从化合物在不同溶剂中的紫外吸收光谱(图 1)可以看出,化合物主要在 500 ~ 530 nm 存在主吸收带,而对应的荧光光谱(图 2)在 600 ~ 615 nm 处呈现荧光发射;并且可以看出,随着溶剂极性的增加,光谱发生了红移,表明这样的紫外吸收与荧光发射应该源自于 π-π^* 的电子跃迁[14]。由于整个分子是一个大的共轭体系,并且在分子内同时存在着强的给电子基团(N,N-二甲基)与强的吸电子基团(吡啶盐),致使整个分子的吸收光谱处于 500 nm 以后,而这在设计具有非线性光学效应的材料方面也是有意义的[1]。

2.2　化合物双光子吸收系数的测量

Z-扫描技术被广泛应用于确定样品的双光子吸收系数 β 及分子的双光子吸收截面 σ。其基本的测试光路如图 3。

D1、D2、D3 是能量计,D1 为探测入射光能量,D2 为探测开孔能量,D3 为探测闭孔能量,薄样品在($-Z$, $+Z$)移动。

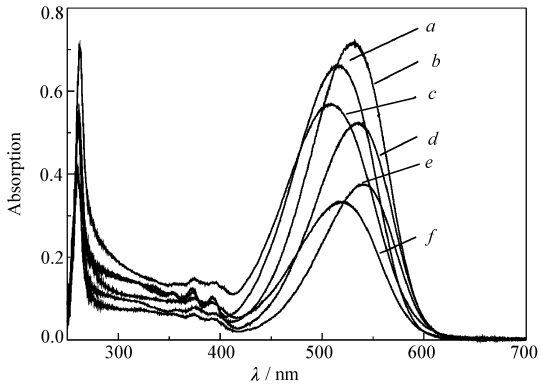


图 1 化合物在不同溶剂中的单光子吸收光谱

Fig. 1 Linear absorption spectra of the compound in different solvents

a. 519(CH_2Cl_2); *b*. 532(benzene); *c*. 508(hexane); *d*. 536(THF); *e*. 539(CH_3CN); *f*. 521(EtOAc)

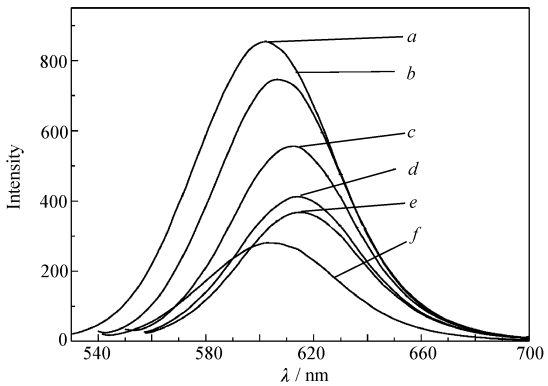


图 2 化合物在不同溶剂中的单光子荧光光谱

Fig. 2 SPEF spectra of the compound in different solvents

a. 602(Hexane); *b*. 607(Benzene); *c*. 612(CH_2Cl_2); *d*. 614(THF); *e*. 615(CH_3CN); *f*. 603(EtOAc)

开孔处的 $T(z)$-z 曲线,可用简化式表示为[15~19]:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}$$

$q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}}/(1 + z^2/z_0^2)$,$\beta$ 为溶液的双光子吸收系数,I_0 是 $z = 0$ 即焦点处光功率密度,$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 为有效样品厚度,α_0 为样品在工作激光下的线性吸收系数,L 为样品池厚度,z 是样品所处的位置,是 Z-扫描曲线的横坐标;$z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ 为高斯光束衍射常数。

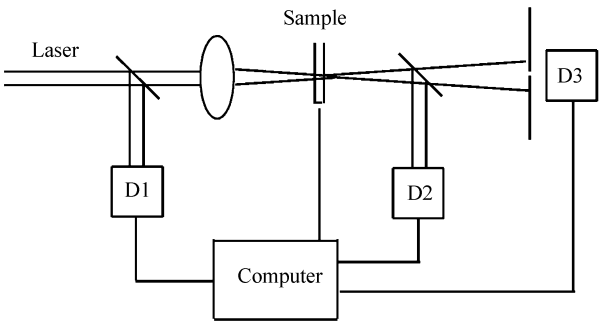


图 3 Z-扫描测试光路

Fig. 3 Z-scan test optical path

上式中只要给出一个 β 值,即可得到一条$T(z)$-z曲线,因此可以进行数值运算,找到最佳的 β 值。

2.3 化合物单晶结构分析

整个分子由阳离子($C_{30}H_{27}N_2$)$^+$和阴离子($B(C_6H_5)_4$)$^-$组成(图 4),对该阳离子中苯环和吡啶环进行最小二乘平面计算,苯环的平面方程为 $-7.464X + 10.591Y + 11.606Z - 6.862 = 0$,吡啶环的平面方程为 $-7.404X + 11.003Y + 10.708Z - 7.171 = 0$,两平面的二面角为 2.8°,这说明苯乙烯-吡啶骨架具

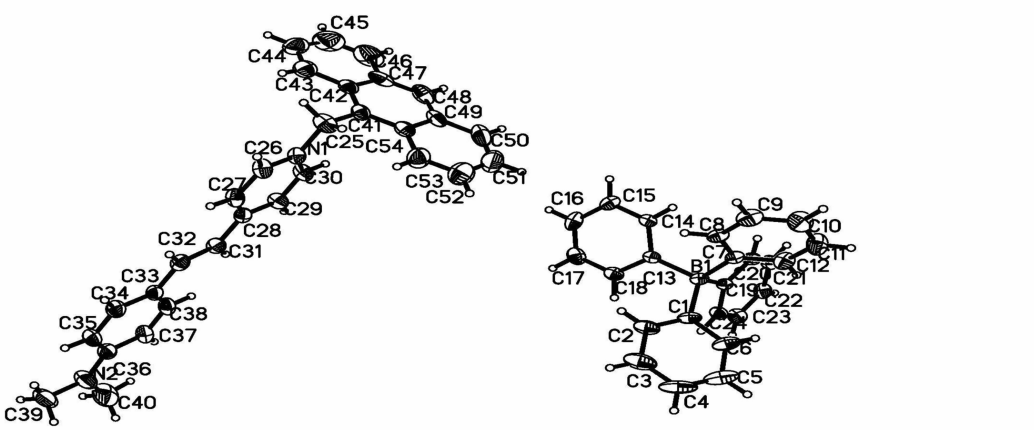


图 4 目标化合物的晶体结构

Fig. 4 Structure of the title compound, showing 30% probability thermal ellipsoids

有很好的平面性。另外,蒽环的平面方程为 $-8.543X+9.912Y-10.527Z-6.667\ 8=0$,与吡啶环的二面角为 94.1°,几乎垂直。非氢原子(N1,C34 ,C41) 相对于各自平面的最大振动偏差为 0.004 6、0.009 8和 0.004 5 nm。N2 与甲基上方的碳之间的夹角之和为 359.4°,即(C36—N2—C40 121.4(5)°,C36—N2—C 39 120.7(5)°,C40—N2—C39 117.3(5)°),说明 N2、C39、C40 构成的三角形也有很好的平面性。另外,N2—C40(0.144 5(8) nm 与 N2—C39(0.145 8(7) nm)之间的键长比 N2—C26(0.133 9(5) nm)之间的键长要长,说明 N2 上的电子部分离域到苯环上,使二者之间的相互作用增强,从而使键长缩短。对于阴离子,其结构为变形的四面体结构。

2.4　化合物的非线性光学性质

从开孔 Z-扫描曲线的双光子吸收系数 β 拟合曲线(图 5)可见,透过率 $T(z)$不再是一条平坦的直线,在 $z_0=0$ 附近有 1 个明显的峰谷,表明化合物对 1 064 nm 入射光有非线性吸收,由于溶剂 DMF 对 1 064 nm的激光无非线性吸收,而化合物的单光子吸收带位于 543 nm 附近,在 600 ~ 1 200 nm 范围内没有线性吸收,故可以认为目标化合物在 1 064 nm 处的吸收为双光子吸收。拟合得到双光子吸收系数 $\beta=0.028$ cm/GW,双光子吸收截面 $\sigma=8.68\times10^{-48}$ $cm^4\cdot s\cdot photon^{-1}$。该化合物具有较大的双光子吸收截面,有望成为一种优良的非线性光学材料。另外,还可以为研究吡啶盐类非线性光学材料提供一定的参考资料,有关应用探索正在进行中。

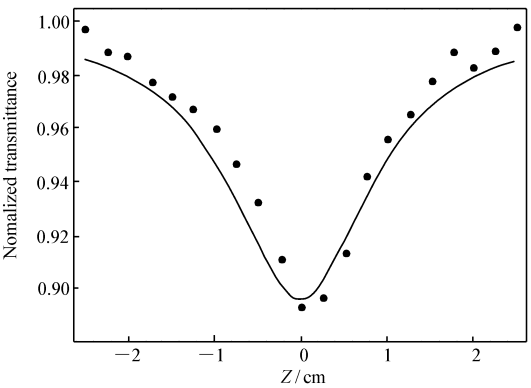


图 5　归一化的开孔 Z-扫描数据

Fig. 5　Normalized opening Z-scan data

Scatter dots are the experimental data, solid line is the theoretical fitting curve

参　考　文　献

1　He G S,Tan L S,Zheng Q D,Prasad P N. *Chem Rev*[J],2008,**111**:472

2　Coe B J,Samoc M,Samoc A. *J Phys Chem A*[J],2007,**111**:472

3　Ford P C,Cariati E,Bourassa J. *Chem Rev*[J],1999,**99**:3 625

4　Ren Y,Yu X Q,Zhang D J,Wang D,Zhang M L,Xu G B,Zhao X,Tian Y P,Shao Z S,Jiang M H. *J Mater Chem*[J],2002,**12**:3 431

5　Ishii K,Hoshino S,Kobayashi N. *Inorg Chem*[J],2004,**43**:7 969

6　Coe B J,Samoc M,Samoc A. *J Phys Chem A*[J],2007,**111**:472

7　Lobana T S,Castineiras R A,Turner P. *Inorg Chem*[J],2003,**42**:4 731

8　CHEN Guang-Xu(陈光需),WU Heng-Fu(吴恒富),LUO Jun-Shan(骆俊山),KONG Lin(孔林),WU Jie-Ying(吴杰颖). *Chinese J Synth Chem*(合成化学)[J],2008,**16**:431

9　Belfield K D,Ren X,Van Stryland E W,Hagan D J,Dubikovsky V,Miesak E J. *J Am Chem Soc*[J],2000,**122**:1 217

10　Zhao C F,He C S,Bhawalkar J D,Park C K,Prasad P N. *Chem Mater*[J],1995,**7**:1 979

11　Jordan G,Hörhold T W S H H. *Adv Funct Mater*[J],2003,**13**:751

12　Zheng Q D,He G S,Lin T C,Prasad P N. *J Mater Chem*[J],2003,**13**:2 499

13　Iwase Y,Kamada K,Ohta K,Kondo K. *J Mater Chem*[J],2003,**13**:1 575

14　Yamasak K,Joudkazis S,Watanabe M,Sun H B,Matsuo S,Misawa H. *Appl Phys Lett*[J],2002,**30**:774

15　Demas J N,Crosby G A. *J Phys Chem*[J],1971,**75**:991

16　Bahae M S,Said A A,Wei T H,Hagan D J,Stryland W V. *IEEE J Quantum Electron*[J],1990,**26**:760

17　Zhou J,Pun E Y B,Zhang X H. *Opt Soc Am B*[J],2001,**18**:1 456

18　Tsai C Y,Chen S P,Wen T C. *Chem Phys*[J],1999,**240**:191

19　Yu B L,Zhu C S,Gang F X,Chen H B,Huang Y S. *Acta Optica Sinica*[J],1997,**17**:423

20　He G S,Xu G C,Prasad P N,Reinhardt B A,Bhatt J C,Dillard A G. *Opt Lett*[J],1995,**20**:435

21 He G S, Swiatkiewicz J, Jiang Y, Prasad P N. *J Phys Chem A*[J], 2000, **104**: 4 805
22 Zhou G Y, Wang X M, Wang D, Wang C, Shao Z S, Fang Q, Jiang M H. *Opt Commun*[J], 2001, **190**: 345

Synthesis, Crystal Structure and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Methanoanthracene-stilbazolium Tetraphenylborate

ZHANG Qian[a], LIU Zhao-Di[a], LIU Hui-Jun[a], WU Jie-Ying[a],
ZHOU Hong-Pin[a], YANG Jia-Xiang[a,b], TIAN Yu-Peng[a,b*]
([a]*Department of Chemistry, Anhui Province Key Laboratory of Functional Inorganic Materials, Anhui University, Hefei* 230039;
[b]*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

Abstract A novel substituent styryl pyridinium tetraphenylborate, 4-*N*, *N*-dimethylamino-4′-*N*′-9-methano-anthracene-stilbazolium tetraphenylborate, was synthesized and characterized by means of IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MS-EI and X-ray single-crystal diffraction. The compound crystallized in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 1.255\ 7(1)$ nm, $b = 1.539(1)$ nm, $c = 2.220\ 2(8)$ nm, $\beta = 101.099(1)°$, and $V = 4.210\ 5(4)$ nm^3, $Z = 4$, $D_c = 1.159$ g/cm^3. The nonlinear optical properties of the compound were investigated by virtue of 1 064 nm nanosecond laser beam, and the results show that the novel pyridinium salt has a two photon absorption (TPA) coefficient of $\beta = 0.028$ cm/GW, a TPA cross-section of $\sigma = 8.68 \times 10^{-48}$ cm^4·s·photon^{-1}.

Keywords substituent styryl pyridinium salt, nonlinear optical property, crystal structure, Z-scan