

• 研究论文 •

C₆₀-吡咯烷衍生物的合成及非线性光学性质的研究

霍延平^{a,b,c} 曾和平^{*,b} 江焕峰^{a,b} 刘军辉^d 毛艳丽^d

(^a 中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

(^b 华南理工大学化学科学学院功能分子研究所 广州 510641)

(^c 中国科学院研究生院 北京 100039)

(^d 河南大学物理与信息光电子学院 开封 475001)

摘要 通过富勒烯 C₆₀ 与肌氨酸和有机醛化合物的 1,3-偶极环加成反应, 获得了九种含不同有机功能基团的 C₆₀ 吡咯烷衍生物 **1~9**, 用 ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR, UV-vis 和 FAB-MS 进行了结构表征; 利用皮秒激光光源, 采用 z 扫描技术测定了分子的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$, 结果显示: 化合物 **3** ($\gamma^{(3)}=4.14\times 10^{-33}$ esu) 具有最大的三阶非线性光学系数, 说明增加噻吩共轭链的长度, 使三阶非线性活性增加; 对具有相同共轭链的 C₆₀-噻吩吡咯烷衍生物(**2**, **5**, **1** 和 **4**), 吸电子取代基减小了三阶光学非线性活性, 给电子基增大了三阶光学非线性活性; 同时发现噻啉环 2-位键联(**7**)比 4-位(**8**)有更好的三阶光学非线性活性。

关键词 C₆₀-吡咯烷衍生物; z 扫描; 三阶非线性光学系数

Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Fulleropyrrolidine Derivatives

HUO, Yan-Ping^{a,b,c} ZENG, He-Ping^{*,b} JIANG, Huan-Feng^{a,b}

LIU, Jun-Hui^d MAO, Yan-Li^d

(^a Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(^b Institute of Functional Molecule, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(^c Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(^d Institute of Physics and Information Photoelectron, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract A series of azomethine ylides were prepared through the reaction between the different substituted conjugated aldehydes and sarcosine. Further 1,3-dipolar cycloaddition of these azomethine ylides to C₆₀ gave a series of new fulleropyrrolidine derivatives **1~9**. The molecular structures were identified and characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR, UV-vis and FAB-MS spectra. The third-order nonlinear optical hyperpolarizabilities $\gamma^{(3)}$ were obtained under picosecond laser by z-scan technique. It was found that the $\gamma^{(3)}$ value of **3** (4.14×10^{-33} esu) is the largest which indicates that the $\gamma^{(3)}$ values become larger with the increasing length of n T. We also found that different substituents at the α position of the thiophene rings (**2**, **5**, **1** and **4**), different position of N atom of quinoline (**7** and **8**) and different kinds of conjugate chain have different effects on the nonlinear optical properties of fulleropyrrolidine dyads.

Keywords fulleropyrrolidine; z-scan; third-order nonlinear optical hyperpolarizability

最近, 有机非线性光学材料的研究出现了突破性进展. Dalton 等^[1,2]合成的 3-氰基-4-[3-正丁基噻吩基-5-乙

* E-mail: zenghp@scnu.edu.cn; Tel.: & Fax: 020-85212511.

Received March 21, 2006; revised May 29, 2006; accepted June 5, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20231020, 20471020)资助项目.

烯基]-5,5-二甲基-2,5-二氢呋喃(FTC)材料,其光学活性是常用的铈酸锂材料的3倍.在分子设计思路方面:强调了在分子中引进防止分子聚集体形成的位阻基团,使用更有效的吸电子基团.在共轭体系中用电子活性较好而热稳定性适中的噻吩环代替苯环^[3-9],以及适当扩大共轭链长度的必要性等.

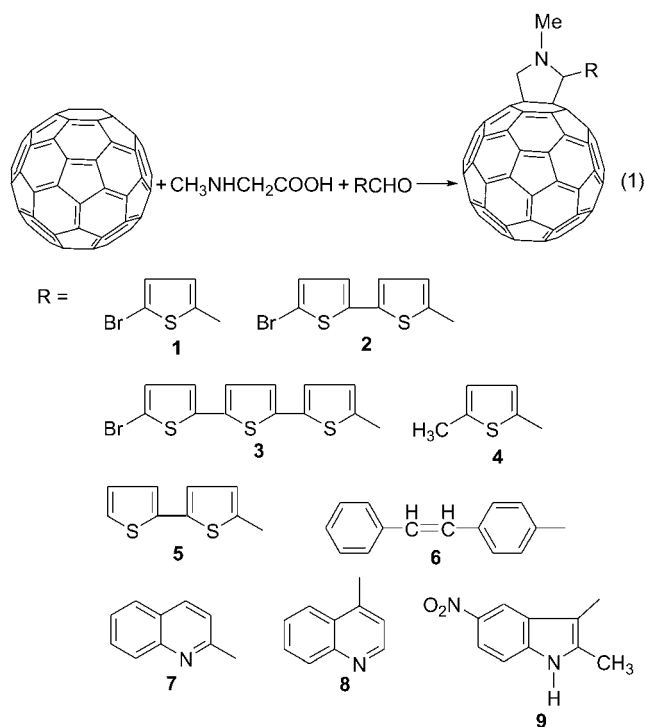
富勒烯衍生物的非线性光学研究是当前的热门课题之一, C_{60} 本身的对称性决定了 C_{60} 具有良好的三阶非线性光学性能^[10a],龚旗煌等测定了 C_{60} , C_{70} 的非线性光学系数,并利用飞秒技术研究了 C_{60} 的光克尔效应,证实了 C_{60} 的非线性效应起源于共轭的 π 电子^[10b];关于富勒烯衍生物非线性光学理论上的研究,也获得重要进展^[10c-10f].有研究表明富勒烯衍生物共轭体系越大,结构越不对称越有利于非线性光学响应.这是由于衍生物中 C_{60} 的 π 电子被大量保存,引入的功能基团破坏了 C_{60} 的对称中心,电荷重新分布,破坏了富勒烯分子的对称性,偶极矩变大,同时引入的功能基团与 C_{60} 形成共轭体系的时候,体系的电荷转移趋势会增大,前线分子轨道能量与组成都会改变,使基态与激发态间的差值增大,其非线性光学系数会显著增大^[11].

Zhao等^[12]用定位的炔化反应方法合成了一系列富勒烯和苯乙炔的衍生物,并且测定其非线性光学性质,发现这种富勒烯共轭体系有很强的非线性光学响应,其中化合物的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 达到了 10×10^{-34} esu,并认为这些化合物的吸收是瞬间的双光子吸收过程.Chen等^[13]研究了 C_{60} -聚亚安酯吡咯烷衍生物的非线性光学性质,发现不同衍生物三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 的差异,主要来源于不同程度的分子内电荷转移.上述一些研究结果表明富勒烯的化学修饰对其非线性光学性质产生了较大的影响^[14-18].

用1,3-偶极环加成反应,获得有机功能化的 C_{60} 吡咯烷衍生物是重要的方法之一^[19],本研究小组一直致力于富勒烯的有机功能化,设计合成了一系列富勒烯 C_{60} 稠合杂环衍生物^[20-22],并用激光闪光光解技术和理论化学计算,研究了在基态和激发态下,含氮含硫等给体分子与 C_{60} 的分子间电子转移,以及 C_{60} 衍生物的分子内电子转移的作用机理^[23-28].

虽然目前富勒烯衍生物非线性光学性质的研究已经取得了许多重大突破,但对实用化而言,在材料的设计与合成上还需要做许多更深入的研究工作.从目前的发展进程可以看出,在材料的设计与合成上,基于各种功能基团对富勒烯的化学修饰仍然是研究的重点、难点和热点之一,探寻各种功能基团与富勒烯兼容的非线性光学体系,以获得综合性能优良的非线性材料仍然是一个极富挑战性的课题.正是在这一研究背景之下,本文

选取几类具有不同功能基团的含氮、含硫的芳香共轭化合物对富勒烯进行修饰,获得九个新的 C_{60} -吡咯烷衍生物1~9.用Z-扫描技术^[29]研究了它们的非线性光学性质,探讨了不同共轭链的种类、长度、以及共轭链上不同取代基对富勒烯的衍生物的非线性光学性质的影响.合成路线见Eq. 1.



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IR采用PERKIN-ELMER 1730 FT-IR红外光谱仪测定(KBr压片法). ^1H NMR, ^{13}C NMR谱用BRUKER公司DRX-400核磁共振仪测定(TMS为内标, CDCl_3 , CS_2 为溶剂);FAB-MS用VG ZAB-HS质谱仪测定,3-硝基苄醇作基体;紫外-可见吸收光谱在Shimadzu UV-2501光谱仪测定. C_{60} 富勒烯($\geq 99.9\%$)购于武汉大学三维公司.肌氨酸、有机醛为TCI公司进口.柱层析采用青岛海洋化工厂生产的硅胶(100~200目),其它试剂均为市售分析纯.

1.2 化合物1的制备

称取 C_{60} 148 mg (0.1 mmol),肌氨酸 36 mg (0.4 mmol),2-溴-5-噻吩甲醛 153 mg (0.8 mmol)溶于干燥的甲苯(150 mL)中,氮气保护下加热回流1.5 h后,减压去掉溶剂.以100~200目层析用硅胶填充柱,首先选用纯环己烷作为淋洗剂,洗脱出未反应的 C_{60} ,再以混合溶剂[V(环己烷):V(甲苯)=1:5]作为淋洗剂进行分离,

产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离得产物 **1** 59.2 mg, 产率 40% (以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (CDCl₃/CS₂) δ : 7.24~7.22 (m, 1H), 7.00 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.27 (s, 1H), 5.03 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.95 (s, 3H, NCH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 40.36 (NCH₃), 68.56, 69.73 (CH₂), 76.72, 79.43 (CH), 125.33, 128.26, 129.07, 135.54, 140.26, 141.74, 142.13, 142.19, 142.23, 142.67, 143.14, 145.34, 145.69, 146.03, 146.19, 146.23, 146.26, 146.28, 146.42, 147.42; FT-IR (KBr) ν : 2916, 2777, 2326, 1649, 1539, 1424, 1177, 1120, 964, 784, 572, 523 cm⁻¹; FAB-MS m/z : 938.5 (M⁺+1).

1.3 化合物 2 的制备

称取 C₆₀ 216 mg (0.3 mmol), 肌氨酸 135 mg (1.5 mmol), 5-溴-2,2'-5'-双噻吩甲醛 82 mg (0.3 mmol) 溶于干燥的甲苯(150 mL)中, 氮气保护下加热回流 2 h 后, 减压去掉溶剂. 以 100~200 目层析用硅胶填充柱, 首先选用纯环己烷作为淋洗剂, 洗脱出未反应的 C₆₀, 再以混合溶剂[V(环己烷): V(甲苯)=1:4]作为淋洗剂进行分离, 产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离得产物 **2** 86 mg, 产率 40%(以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (CDCl₃/CS₂) δ : 7.30 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.21 (s, 1H), 4.97 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.24 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.93 (s, 3H, NCH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 40.46 (NCH₃), 68.79, 70.04 (CH₂), 76.71, 79.36 (CH), 123.17, 123.91, 128.86, 130.66, 138.85, 141.96, 142.10, 142.23, 142.65, 143.13, 144.40, 144.75, 145.32, 145.36, 145.58, 145.81, 146.23, 146.39, 147.38, 152.91, 152.97, 153.83, 155.78; FT-IR (KBr) ν : 2944, 2837, 2778, 2325, 1507, 1461, 1424, 1330, 1238, 1178, 784, 573, 524 cm⁻¹; FAB-MS m/z : 1020.30 (M⁺+1).

1.4 化合物 3 的制备

合成方法与 **2** 的合成方法相同, 得 **3** 62 mg, 产率 40%(以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 7.29 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.21 (s, 1H), 4.96 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.24 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.92 (s, 3H, NCH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 40.49 (NCH₃), 68.77, 70.14 (CH₂), 76.78, 79.42 (CH), 111.84, 123.27, 123.93, 124.61, 124.79, 125.47, 128.37, 128.84, 129.13, 130.78, 136.83, 140.34, 142.17, 142.27, 142.72, 143.20, 146.05, 146.32, 147.41, 152.83, 152.97, 153.77, 155.78;

FT-IR (KBr) ν : 2922, 2781, 1628, 1424, 1331, 1179, 784, 574, 526 cm⁻¹; FAB-MS m/z : 1103 (M⁺+1).

1.5 化合物 4 的制备

合成方法与 **1** 的合成方法相同, 得 **4** 69 mg, 产率 44%(以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (CDCl₃/CS₂) δ : 7.17 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.17 (s, 1H), 4.96 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.21 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.88 (s, 3H, NCH₃), 2.49 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 15.85 (CH₃), 40.38 (NCH₃), 68.74, 70.06 (CH₂), 76.07, 79.57 (CH), 125.00, 128.16, 135.75, 138.23, 142.07, 142.16, 142, 26, 142.71, 143.20, 145.36, 145.44, 145.69, 145.70, 146.03, 146.18, 146.39, 147.38; FT-IR (KBr) ν : 2943, 2775, 1649, 1508, 1459, 1231, 1177, 1120, 899, 795, 727, 599, 523 cm⁻¹; FAB-MS m/z : 874 (M⁺+1).

1.6 化合物 5 的制备

合成方法与 **2** 的合成方法相同, 得 **5** 62 mg, 产率 40%(以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (CDCl₃/CS₂) δ : 7.31~7.30 (m, 1H), 7.23~7.21 (m, 1H), 7.17~7.15 (m, 1H), 7.11 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.22 (s, 1H), 4.99 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.24 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.94 (s, 3H, NCH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 40.44 (NCH₃), 69.35, 70.05 (CH₂), 78.26, 79.45 (CH), 122.91, 123.85, 124.54, 125.31, 127.86, 128.24, 128.83, 129.05, 135.62, 140.22, 141.98, 142.10, 142.19, 142.62, 143.02, 143.13, 143.20, 144.41, 145.39, 146.01, 146.36, 147.38; FT-IR (KBr) ν : 2944, 2836, 2776, 2327, 1509, 1484, 1424, 1330, 1232, 1178, 838, 687, 573, 524 cm⁻¹; FAB-MS m/z (%): 942 (M⁺+1).

1.7 化合物 6 的制备

称取 C₆₀ 72 mg (0.1 mmol), 肌氨酸 97 mg (1.0 mmol), 4-二苯乙烯甲醛 52 mg (0.2 mmol) 溶于干燥的甲苯(150 mL)中, 氮气保护下加热回流 2 h 后, 减压去掉溶剂. 以 100~200 目层析用硅胶填充柱, 首先选用纯环己烷作为淋洗剂, 洗脱出未反应的 C₆₀, 再以混合溶剂[V(环己烷): V(甲苯)=4:3]作为淋洗剂进行分离, 产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离, 得产物 **6** 27.94 mg, 产率 38.8% (以 C₆₀ 的量为基准). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 7.80~7.03 (m, 11H, ArH), 5.01 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.28 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.83 (s, 3H, NCH₃); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃/CS₂) δ : 40.12 (NCH₃), 69.07, 70.18 (CH₂), 76.97, 83.50 (CH), 126.70, 126.98, 127.84, 128.24, 128.79, 129.34, 129.72, 136.40, 137.25, 137.72, 142.12, 142, 23, 142.67, 143.19, 144.47, 145.33, 145.49, 146.01, 146.29,

147.35, 154.00, 156.24; FT-IR (KBr) ν : 2942, 2774, 2360, 1634, 1508, 1432, 1329, 1212, 1177, 1122, 956, 784, 747, 572, 524 cm^{-1} ; FAB-MS m/z : 955 ($M^+ + 1$).

1.8 化合物 7 的制备

称取 C_{60} 294 mg (0.4 mmol), 肌氨酸 75 mg (0.8 mmol), 2-喹啉甲醛 189 mg (1.2 mmol) 溶于干燥的甲苯 (150 mL) 中, 氮气保护下加热回流 4 h 后, 减压去掉溶剂. 以 100~200 目层析用硅胶填充柱, 首先选用纯甲苯作为淋洗剂, 洗脱出未反应的 C_{60} , 再以混合溶剂[V(氯仿): V(甲苯)=2: 3] 作为淋洗剂进行分离, 产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离得产物 **7** 120.25 mg, 产率 40.9% (以 C_{60} 的量为基准). ^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 8.28 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.21~8.15 (m, 2H, ArH), 7.83 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.71 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.05 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.38 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.88 (s, 3H, NCH_3); ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 40.24 (NCH_3), 69.56, 70.08 (CH_2), 76.40, 84.76 (CH), 121.44, 125.31, 126.88, 127.70, 127.89, 128.24, 129.05, 129.39, 129.78, 135.95, 136.10, 136.51, 137.10, 139.84, 140.19, 140.24, 141.61, 141.68, 141.80, 141.93, 142.02, 142.10, 142.14, 142.19, 142.32, 142.50, 142.58, 142.68, 143.02, 143.13, 144.21, 144.44, 144.48, 144.69, 145.18, 145.21, 145.34, 145.36, 145.40, 145.54, 145.56, 145.59, 145.69, 145.73, 145.99, 146.03, 146.08, 146.18, 146.27, 146.30, 146.37, 146.85, 147.32, 153.95, 153.97, 157.82; FT-IR (KBr) ν : 2915, 2779, 2326, 1649, 1501, 1459, 1423, 1329, 1211, 1177, 1108, 868, 746, 572, 524 cm^{-1} ; FAB-MS m/z : 906 (M^+).

1.9 化合物 8 的制备

按化合物 **7** 的合成方法, 以混合溶剂[V(氯仿): V(甲苯)=1: 3] 作为淋洗剂进行分离, 产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离得产物 149.65 mg, 产率 50.9% (以 C_{60} 的量为基准). ^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 9.20 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 9.08 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 8.49 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.24~7.53 (m, 3H, ArH), 5.88 (s, 1H), 5.09 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.38 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.82 (s, 3H, NCH_3); ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 40.15 (NCH_3), 69.34, 70.25 (CH_2), 76.61, 79.84 (CH), 121.79, 123.84, 126.78, 129.24, 129.78, 131.23, 141.80, 142.14, 142.33, 142.75, 145.29, 145.37, 145.69, 146.09, 146.23, 146.27, 146.33, 150.45; FT-IR (KBr) ν : 2920, 2777, 1638, 1507, 1177, 756, 573, 524 cm^{-1} ; FAB-MS m/z : 906 (M^+).

1.10 化合物 9 的制备

按化合物 **7** 的合成方法, 以溶剂甲苯作为淋洗剂进行分离, 产物组分经浓缩, 用少量甲醇, 正己烷沉淀离心分离得产物 **9** 129.07 mg, 产率 43.9% (以 C_{60} 的量为基准). ^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 9.62 (N—H), 8.67 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.06 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 5.29 (s, 1H), 5.13 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.82 (s, 3H, NCH_3), 2.63 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) δ : 13.07 (CH_3), 40.27 (NCH_3), 69.48, 70.31 (CH_2), 77.10, 78.57 (CH), 110.15, 110.31, 117.87, 119.38, 126.97, 128.41, 129.15, 137.24, 1389.63, 142.02, 142.29, 142.34, 142.68, 143.14, 143.21, 145.53, 145.99, 146.20, 146.28, 153.44; FT-IR (KBr) ν : 2918, 2770, 1622, 1510, 1468, 1426, 1320, 1179, 737, 574, 524 cm^{-1} ; FAB-MS m/z : 952 ($M^+ + 1$).

2 结果与讨论

2.1 化合物 1~9 的电子光谱

化合物 **1~9** UV-vis 吸收光谱图并无明显的差异, 均在 433 nm 附近存在一个特征的小尖峰. 此峰是[6, 6] 闭环结构的 C_{60} 单加成衍生物的特征吸收峰^[18]. 在 700 nm 附近有个弱的小包峰, 相对于 C_{60} 在 620 nm 的吸收, 向长波方向发生移动. 同时, 谱图在大于 700 nm 波长时, 化合物 **1~9** 无明显线性吸收, 是非常好的非线性光学材料^[15].

2.2 化合物 1~9 三阶非线性极化系数的测定

z -扫描方法是一种快速简捷的研究三阶光学非线性性的方法^[29], 本实验利用皮秒激光研究了化合物 **1~9** 的三阶光学非线性特性. YAG 皮秒激光器, 波长为 1064 nm, 脉宽为 38 ps, 重复频率 10 Hz, 探测器为 EPM2000 双通道能量计, 激光经小孔后被分束镜分为两部分, 一部分由探测器接收, 作为参考光, 监视激光能量的变化; 另一部分经焦距为 25 cm 的透镜聚焦后进入样品, 透镜焦点处光束半径 ω_0 为 28.2 μm , 样品在沿光束方向在透镜焦点附近左右移动, 透射光由另一探测器接收, 闭孔测量时在探测器前加以小孔, 开孔测量时不加小孔而在前加一透镜使光全部进入探测器, 数据输入计算机中经程序处理后直接得出透射能量随样品位置 z 坐标变化的曲线.

非线性折射率 n_2 及三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 可由下面几个表达式计算:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\phi| \quad (1)$$

$$\Delta\phi_0(t) = KL_{\text{eff}}\gamma I_0 \quad (2)$$

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi}\gamma(m^2/w) \quad (3)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{cn_0^2}{160\pi^2}\gamma \quad (4)$$

式中 ΔT_{p-v} 为归一化 z 扫描透过率曲线的峰谷差值, $\Delta\phi_0$ 为波面在轴上焦点处($z=0$)的相位变化, 当 $\Delta\phi_0 \leq \pi$ 时, 式(1)才有意义, $L_{\text{eff}} = \frac{(1-e^{-\alpha l})}{\alpha}$ 为样品的有效长度, 其中 a 和 l 分别为样品的线性吸收系数和长度, n_2 (esu) 和 $\gamma(m^2/w)$ 为不同单位下的非线性折射率系数(其中 w 为功率). 化合物的三阶非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 与三阶超极化率 $\gamma^{(3)}$ 的关系为

$$\chi^{(3)} = NL\gamma^{(3)} \quad (5)$$

其中, $N=N_A c$ 为阿伏伽德罗常数, c 为溶液浓度, L 为局域场修正因子, $L = [(n_0^2+2)/3]^4$, n_0 为折射率. 在上述条件下, 得到九种新的 C₆₀-吡咯烷衍生物的三阶超极化率 $\gamma^{(3)}$, 结果列于表 1.

表 1 化合物 1~9 的三阶非线性光学系数

Table 1 Nonlinear optical parameters of compounds 1~9

Compd.	ΔT_{p-v}	$n_2 \times 10^{-12}/$ esu	$\chi^{(3)} \times 10^{-13}/$ esu	$\gamma^{(3)} \times 10^{-33}/$ esu
1	0.31	6.63	1.57	0.45
2	0.47	10.0	13.0	3.75
3	0.45	11.0	14.4	4.14
4	0.30	7.35	9.60	2.76
5	0.43	11.05	13.7	3.94
6	0.40	7.67	9.93	2.87
7	0.33	8.1	10.6	3.04
8	0.27	6.6	8.65	2.50
9	0.30	4.28	5.49	1.58

从表 1 化合物 1~9 的数据可见, 具有最长共轭链的化合物 3 具有最大的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$. 说明不同的噻吩环的数目对 C₆₀-噻吩吡咯烷衍生物的三阶光学非线性影响不同. 噻吩环数目的增加, 即共轭链长度的增加, 有助于三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 的提高. 此结果与我们理论计算研究^[28]相一致. 化合物 1 与 4 具有相同的噻吩环, 但化合物 4 的噻吩环的 2 位被良好的给电子基团甲基取代, 化合物 1 的 2 位被吸电子基团溴取代. 化合物 4 的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 要大于化合物 1. 化合物 2 与 5 相比, 与 1 和 4 的情况类似, 具有相同的噻吩环数目, 但化合物 2 的噻吩环上的 5 位被吸电

子电子基团溴取代, 导致化合物 2 的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 要小于化合物 5. 说明共轭链上取代基给受电子能力的强弱, 对化合物的三阶光学非线性有影响. 研究表明共轭链长度的适当增加, 有助于三阶非线性的提高^[6-9]. 越大的三阶非线性对应分子内越强的给受电子能力^[13,30,31]. 化合物 6 的 C₆₀ 上的共轭链是二苯乙烯, 它的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 尽管与富勒烯 C₆₀ 的文献^[10]报道值 $\gamma^{(3)} = 7.5 \times 10^{-34}$ esu 相比提高了一个数量级, 但仍然小于化合物 3. 表明在共轭体系中用电子活动性较好而热稳定性适中的噻吩环代替苯环^[3-9], 具有积极的意义. 化合物 7 与 8 的相比: 噻吩环与 C₆₀ 的键联位置分别处于 2 位和 4 位. 化合物 7 的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 大于化合物 8, 表明在噻吩环上键联位置处于 2 位时, 更有利于产生强的分子内电荷转移^[13,30,31]. 化合物 9 的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 要小于化合物 7 和 8. 表明吡啶共轭基团与噻吩相比, 并没有增强分子内电荷转移.

3 结论

合成了九种新的 C₆₀-吡咯烷衍生物 1~9, 以 ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR, UV-vis 和 FAB-MS 进行了结构表征. 这九种 C₆₀-吡咯烷衍生物在紫外-可见光吸收中表现出相似的特征. 在波长大于 700 nm 时, 均无明显线性吸收. z -扫描实验测试, 化合物 3 具有最大的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$. 结果表明: 适当增加共轭链长度, 有助于三阶非线性的提高, 同时在共轭体系中用电子活动性较好而热稳定性适中的噻吩环代替苯环, 具有积极意义. 共轭链上取代基不同性质也对三阶光学非线性有影响, 给电子基团使得 C₆₀-吡咯烷衍生物的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 增大, 吸电子基团使得 C₆₀-吡咯烷衍生物的三阶非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 减小. 总之, 探索共轭链长度、种类、取代基的不同性质等, 对富勒烯衍生物非线性光学性质的影响, 对推进富勒烯非线性光学材料的研究与应用具有重要意义.

References

- Shi, Y.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bechtel, J. H.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H.; Steier, W. H. *Science* **2000**, 288, 119.
- Elandalousi, H. E.; Frere, P.; Richomme, P.; Orduna, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774.
- Kishida, H.; Hirota, K.; Wakabayashi, T.; Okamoto, H.; Lee, B.-L.; Kokubo, H.; Yamamoto, T. *Synth Met.* **2005**, 153, 141.
- Yamanaka, K.; Fujitsuka, M.; Araki, Y.; Ito, O.; Aoshima, T.; Fukushima, T.; Miyashi, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108,

- 250.
- 5 Kazuo, H. K.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Aso, Y.; Nakamura, T.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7183.
- 6 Nakamura, T.; Fujitsuka, M.; Araki, Y.; Ito, O.; Ikemoto, J.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10700.
- 7 Rao, V. P.; Jen, A. K. Y.; Wong, K. Y.; Drost, K. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1118.
- 8 Jen, A. K. Y.; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90.
- 9 Varanasi, P. R.; Jen, A. K. Y.; Chandrasekhar, J.; Namboothiri, I. N. N.; Rathna, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12443.
- 10 (a) Wang, Y.; Cheng, L. T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1530
(b) Gong, Q. H.; Sun, Y. X.; Xia, Z. J.; Zou, Y. H.; Gu, Z.; Zhou, X. H.; Qiang, D. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 3025
(c) Feng, J. K. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(14), 1245 (in Chinese).
(封继康, 化学学报, **2005**, *63*(14), 1245.)
(d) Feng, J. K.; Fu, W.; Cui, M.; Su, Z. M.; Ren, A. M.; *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*(9), 1112 (in Chinese).
(封继康, 付伟, 崔勳, 苏忠民, 任爱民, 化学学报, **2000**, *58*(9), 1112.)
(e) Zhang, S. Q.; Feng, J. K.; Ren, A. M. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*(12), 1582 (in Chinese).
(张锁秦, 封继康, 任爱民, 化学学报, **2000**, *58*(12), 1582.)
(f) Feng, J. K.; Jin, H. W.; Ren, A. M.; Sun, X. Y.; Fu, W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*(3), 417 (in Chinese).
(封继康, 金宏威, 任爱民, 孙秀云, 付伟, 高等学校化学学报, **2000**, *21*(3), 417.)
- 11 Liu, S. Z.; Tang, G. S. *Prog. Chem.* **2004**, *16*, 561 (in Chinese).
(刘书芝, 唐光诗, 化学进展, **2004**, *16*, 561.)
- 12 Zhao, Y. M.; Shirai, Y.; Slepko, A. D.; Cheng, L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3643.
- 13 Chen, Q.; Kuang, L.; Sargent, E. H.; Wang, Z. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*(11), 2115.
- 14 Smilowitz, L.; McBranch, D.; Klimov, V. *Opt. Lett.* **1996**, *21*(13), 922.
- 15 Sun, Y. P.; Lawson, G. E.; Riggs, J. E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*(208), 5520.
- 16 Song, Y. L.; Fang, G. Y.; Wang, Y. X. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*(3), 332.
- 17 Tan, H.; Simonis, U.; Shokhirev, N. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*(13), 5784.
- 18 Williams, R. M.; Zwiter, J. M.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093.
- 19 (a) Wang, T. T.; Zeng, H. P.; Huo, Y. P. *Chin. J. Synth. Chem.* **2005**, *13*(2), 105 (in Chinese).
(王婷婷, 曾和平, 霍延平, 合成化学, **2005**, *13*(2), 105.)
(b) Zhou, D. J.; Zhao, Y. L.; Gan, L. B.; Luo, C. P.; Huang, C. H.; Lu, M. J.; Pan, J. Q.; Wu, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, *18*(5), 665 (in Chinese).
(周德建, 赵一雷, 甘良兵, 骆初平, 黄春辉, 吕木坚, 潘静歧, 武轶, 高等学校化学学报, **1997**, *18*(5), 665.)
(c) Beatriz, M.; Nazario, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5986.
- 20 Zeng, H. P.; Shoji, E. *Synlett* **1997**, 175.
- 21 Zeng, H. P. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 464 (in Chinese).
(曾和平, 化学学报, **2000**, *58*, 464.)
- 22 Zeng, H. P. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1007.
- 23 Zeng, H. P. *Synth. Met.* **2003**, *135*, 829.
- 24 Zeng, H. P.; Wang, T. T.; Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4713.
- 25 Zeng, H. P.; Yang, Y. L.; Chen, J. C.; Huo, Y. P. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1815 (in Chinese).
(曾和平, 杨艳丽, 陈京才, 霍延平, 化学学报, **2004**, *62*, 1815.)
- 26 Huo, Y. P.; Zeng, H. P.; Jiang, H. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*(10), 1191 (in Chinese).
(霍延平, 曾和平, 江焕峰, 有机化学, **2004**, *24*(10), 1191.)
- 27 Lü, M. X.; Zeng, H. P.; Xie, Y.; Wang, T. T.; Huo, Y. P. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1561 (in Chinese).
(吕梅香, 曾和平, 谢彦, 王婷婷, 霍延平, 化学学报, **2004**, *62*, 1561.)
- 28 Jiang, Q. J.; Wang, T. T.; Huo, Y. P.; Zeng, H. P. *J. South China Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2005**, (2), 1.
(蒋启军, 王婷婷, 霍延平, 曾和平, 华南师范大学学报(自然科学版), **2005**, (2), 1.)
- 29 Sheik-bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*, 760.
- 30 Koudoumas, E.; Konstantaki, M.; Mavromanolakis, A.; Couris, S.; Fanti, M.; Zerbetto, F.; Kordatos, K.; Prato, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*(7), 1529.
- 31 Wang, P.; Ming, H.; Xie, J. P.; Zhang, W. J.; Gao, X. M.; Xu, Z.; Wei, X. W. *Opt. Commun.* **2001**, *192*, 387.

(Y0603219 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)