[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201407171

www.whxb.pku.edu.cn

同、异双核卟啉-Salen型金属配合物的合成及非线性光学性质

刘 欢 臧 娜 赵芳瑶 刘 坤 李 悦 阮文娟*

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 设计合成了两种新型卟啉-Salen型配体 5-(3-氨基-4-(3,5-二叔丁基水杨醛基)-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(**1**)和 5-(*N,N'*-二(3,5-二叔丁基水杨醛基)-3,4-二氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(**2**)及其同、异双核金属配合物和单金属核配合物. 采用氢核磁共振(¹H NMR)谱、电喷雾质谱(ESI-MS)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和紫外-可见(UV-Vis)光谱等手段对各目标化合物进行了表征. 用 Z 扫描技术研究了配体及其金属配合物的三阶非线性光学性质. 实验结果表明: 配体 **1** 和配体 **2** 具有相似的光学特征, 均具有反饱和吸收的特性和自散焦效应; 当不同的金属离子嵌入配体形成单、双核金属配合物后, 分子的极性发生改变, 他们的光学特性均受到影响.

关键词: 卟啉-Salen 型配体; 同、异双核金属配合物; 谱学性质; 三阶非线性光学性质; Z 扫描

中图分类号: O641

Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Porphyrin-Salen Type Homo- and Hetero-Binuclear Metal Complexes

LIU Huan ZANG Na ZHAO Fang-Yao LIU Kun LI Yue RUAN Wen-Juan*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: Two new porphyrin-Salen type ligands 5-(3-amino-4-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**1**) and 5-(*N,N'*-di(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-3,4-diaminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**2**), their homo- and hetero- binuclear metal complexes and their mononuclear metal complexes were synthesized and characterized by ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), elemental analysis, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy. The third-order nonlinear optical properties of these ligands and complexes were investigated by Z scan techniques. Experimental results indicated that ligands **1** and **2** have a close strong reverse-saturable absorption and self-defocusing effect. The polarization induced by the coordinated metal ions affects the nonlinear refractive indexes of these ligands.

Key Words: Porphyrin-Salen type ligand; Homo- and hetero- binuclear metal complexes; Spectrum property; Third-order nonlinear optical property; Z scan

1 引 言

金属配合物为各种功能材料提供了极其多样化的结构.¹⁻³ 近年来, 人们对于以金属配合物分子为基础的各种功能材料的研究迅速增加, 而对合成含有两个或多个金属核配合物的兴趣明显增强, 因为

这类配合物在电子传递、大环自旋耦合, 超高自旋分子、生物模拟化学等领域都有广泛的应用. 目前, 只有少数异双核配合物已被合成出来,⁴⁻⁸ 因此, 具有键合两个或多个金属离子能力的配体开始引起人们的关注.^{4,9}

Received: April 21, 2014; Revised: July 16, 2014; Published on Web: July 17, 2014.

*Corresponding author. Email: wjruan@nankai.edu.cn; Tel: +86-22-23501717.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20671053, 21307062) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (65121003).

国家自然科学基金(20671053, 21307062)和中央高校基本科研业务费(65121003)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

卟啉是具有18个 π 电子的大共轭体系,其环内电子的流动性好.卟啉及其衍生物分子在对可见及近红外区域的锐吸收峰提供了利用近共振增强来获得非线性光学效应的可能性,同时又减少了宽吸收带引起的背景吸收损失.在分子设计上,外环上可接任意取代基、中心离子可以改变,甚至扩展环的大小,即分子具有强的可修饰性,特别适合于非线性光学材料的分子设计,而且其化学、热稳定性好,易于成膜,容易做成波导结构,因此在光电子技术和集成光学领域有着潜在的应用价值.另外,通过以下分子参数的变化来实现大的非线性光学效应:如 π 离域程度或分子团的交替,分子内部电荷转移的形成等.正因如此,对卟啉及其衍生物的非线性光学性质研究也更为活跃和深入.¹⁰⁻¹³

Salen配体是*N,N'*-bis-(salicylaldehyde)ethylenediamine化合物的缩写,Salen配体是在四齿席夫碱配体的基础上发展起来的一类化合物,其结构相当于卟啉结构的一半,¹⁴合成方法简便多样.Salen配体能与一系列的过渡金属络合形成稳定的化合物,¹⁵其所具有的良好热稳定性、特有的集合构型以及低能级电子跃迁、引入基团灵活等特点引起了科学家的广泛关注.^{16,17}

由于卟啉化合物和Salen化合物均具有优良的光、电、磁等性质,¹⁸⁻²²且均能与过渡金属形成稳定的化合物,因而本文选择Salen型和卟啉型配体为基本单元,设计、合成了两种新型的具有 π 共轭骨架的卟啉-Salen配体及相应的同、异双核金属配合物,研究其三阶非线性光学性质.以上工作对于开发新型功能材料具有重要意义.

2 实验部分

2.1 试剂处理

吡咯、苯甲醛、三乙胺、三氯甲烷(CHCl_3)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、亚硝酸钠均按试剂手册²³中的方法处理;碳酸钾置于马弗炉中400 °C焙烧2 h;其余试剂均为分析纯,可直接使用.

2.2 实验仪器

美国Mercury Vx 300MHz核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;美国Bio-Rad 135傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪,用石蜡糊法摄制光谱图;日本Shimadzu UV-2450紫外-可见光谱分光光度计, CHCl_3 为溶剂;美国ThermoFinnigan公司生产的TRACE DSQ型质谱仪.

2.3 非线性光学性质的测定方法

Z扫描技术具有光路简单、测量灵敏度高、不需复杂计算即可得到介质的非线性折射率等特点,现在该技术已经发展成为研究材料非线性光学特性的一种具有重要实际应用价值的实验方法.

本文利用Z扫描技术研究了两类卟啉-Salen配体及其金属配合物的非线性光学性质.实验使用Nd:YAG激光器.Z扫描实验参数为束腰:23 μm ,峰值光强:2.3085 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$,扫描波长:532 nm,重复频率:10 Hz,脉冲宽度:5 ns,样品厚度:1 mm,溶剂:DMF,浓度: $2.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

2.4 合成

5,10,15,20-四苯基卟啉(A)、5-对硝基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(B)、5-对氨基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(C)、5-对乙酰氨基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(D)、5-(3-硝基-4-乙酰氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(E)、5-(3-硝基-4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(F)、5-(3,4-二氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(G)及3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛的合成见参考文献.²⁴⁻²⁸合成路线参见示意图1

2.4.1 配体5-(3-氨基-4-(3,5-二叔丁基水杨醛基)-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(1)和5-(*N,N'*-二(3,5-二叔丁基水杨醛基)-3,4-二氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(2)的合成

将3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛390 mg(约1.67 mmol)溶于20 mL无水甲醇中,并将适量的无水碳酸钾加入溶液中.在保持搅拌回流下将溶于少量三氯甲烷的化合物G缓慢滴加至反应溶液中,滴加完毕后继续在避光条件下保持回流搅拌,薄层色谱法(TLC)跟踪反应.反应停止后,过滤,旋转蒸发浓缩.以二氯甲烷/石油醚体积比为1:1的混合液为淋洗剂,用硅胶柱分离提纯.第一色带为配体2,产率约为20%;第二色带为配体1,产率约为36%.

化合物G: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : -2.72 (s, 2H, pyrrole N-H), 3.71 (s, 4H, $-\text{NH}_2$), 7.04 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.61 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.67-7.73 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 7.91 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.19-8.23 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.83-9.01 (m, 8H, β -pyrrole).

配体1 ($\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}$): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : -2.74 (s, 2H, pyrrole N-H), 1.21-1.50 (m, 18H, *t*-Bu-H), 4.36 (d, $J = 28.2\text{ Hz}$, 2H, $-\text{NH}_2$), 7.14 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H, ArOH-H²), 7.43 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H, ArOH-H¹), 7.54 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.67 (d, $J =$

示意图 1 卟啉-Salen 型配体及配合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis routes of porphyrin-Salen type ligand and their complexes

8.1 Hz, 1H, 5-phenyl-H), 7.74–7.76 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 7.93 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.21–8.23 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.55 (s, 1H, N=CH), 8.84–9.01 (m, 8H, β -pyrrole), 13.59 (s, $J=10.8$ Hz, 1H, O—H). UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 420.7 (10.26), 517.5 (1.843), 553.6 (0.8275), 590.5 (0.4125), 646.9 (0.355). MS, m/z : 861.65 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 计算值: 860.42.

配体 2 ($\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_2$): ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : -2.74 (s, 2H, pyrrole N—H), 1.38–1.45 (m, 36H, *t*-Bu-H), 7.13 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH—H²), 7.38 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH—H⁴), 7.41 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH—H¹), 7.53 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH—H³), 7.75–7.80 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 8.13 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.16 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.18 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, 5-phenyl-H), 8.21–8.25 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.85–8.91 (m, 8H, β -pyrrole), 8.96 (s, 1H, N=CH),

8.98 (s, 1H, N=CH), 13.70 (s, 1H, O—H), 13.75 (s, 1H, O—H). UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 421.2 (7.692), 516.5 (3.802), 552.4 (1.925), 590.2 (1.129), 646.1 (0.8985), 240.6 (0.5369), 280.9 (8.5749), 348.7 (7.6923). MS, m/z : 1077.69 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 计算值: 1076.57.

2.4.2 1-Zn 和 1-Ni 的合成

将溶有 0.04 g 配体 1 的 CHCl_3 (25 mL) 溶液回流 10 min 后, 加入 10 mL 相应金属乙酸盐的甲醇饱和溶液。避光条件下弱回流 3 h 后, 用水洗反应混合液, 干燥、旋转蒸发浓缩。粗产品用硅胶柱提纯, 以二氯甲烷/石油醚体积比为 1:1 的混合液为淋洗剂, 收集主色带, 蒸除溶剂得固体产物。

1-Zn ($\text{C}_{59}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{OZn}$): 产率约为 89%, ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.35–1.51 (m, 18H, *t*-Bu-H), 7.55 (s, 1H, ArOH—H²), 7.59 (s, 1H, ArOH—H¹), 7.71–7.91 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 7.79 (s, 1H, 5-phenyl-H),

8.18 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.21 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.25–8.67 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.48 (s, 1H, N=CH), 8.89–8.98 (m, 8H, β -pyrrole). UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 421.2 (4.393), 547 (2.0), 585.5 (0.45). MS, m/z : 921 [M-H]⁻; 计算值: 922.33.

1-Ni (C₅₉H₅₀N₆ONi): 产率约为 87%, ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.31–1.45 (m, 18H, *t*-Bu-H), 7.50 (s, 1H, ArOH-H²), 7.56 (s, 1H, ArOH-H¹), 7.60–7.67 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 7.89 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.91 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.94 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.99–8.01 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.22 (s, 1H, N=CH), 8.65–8.74 (m, 8H, β -pyrrole). UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 416.4 (9.223), 528.4 (1.843). MS, m/z : 915.63 [M-H]⁻; 计算值: 916.34.

2.4.3 2-Zn₂, 2-Cu₂, 2-Ni₂和 2-Ni 的合成

将溶有 0.06 g 配体 **2** 的 CHCl₃ (30 mL) 溶液回流 10 min 后, 加入 20 mL 相应乙酸盐的甲醇饱和溶液. 避光条件下弱回流 5–6 h 后, 用水洗反应混合液, 干燥、旋转蒸发浓缩. 粗产品用硅胶柱提纯, 以二氯甲烷/石油醚体积比为 1:2 的混合液为淋洗剂, 收集第一色带为双金属核化合物. 对镍化合物, 继续收集第二带为 **2** 的单核镍配合物: **2-Ni**; 蒸除溶剂得固体样品.

2-Zn₂ (C₇₄H₆₈N₆O₂Zn₂): 产率约为 74%, ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.39–1.52 (m, 36H, *t*-Bu-H), 7.11 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH-H²), 7.39 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH-H⁴), 7.41 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H¹), 7.53 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH-H³), 7.61–7.85 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 8.14–8.18 (m, 3H, 5-phenyl-H), 8.22–8.25 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.88 (s, 1H, N=CH), 8.91 (s, 1H, N=CH), 8.96–9.08 (m, 8H, β -pyrrole). UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 422.1 (12.19), 547.9 (2.13), 586.2 (0.35), 241.6 (3.443), 283.5 (3.493). MS, m/z : 1202.48 [M+H]⁺; 计算值: 1202.40.

2-Cu₂ (C₇₄H₆₈N₆O₂Cu₂): 产率约为 69%, UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 417.7 (12.5), 540.6 (2.14), 576.8 (0.395), 240.8 (4.53), 315.7 (2.893). MS, m/z : 1201.65 [M+H]⁺; 计算值: 1200.40.

2-Ni₂ (C₇₄H₆₈N₆O₂Ni₂): 产率约为 58%, ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.33–1.49 (m, 36H, *t*-Bu-H), 6.89 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H²), 7.21 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H⁴), 7.38 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H¹), 7.49 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H³), 7.67–7.71

(m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 7.86 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.88 (s, 1H, 5-phenyl-H), 7.96 (s, 1H, 5-phenyl-H), 8.00–8.03 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.26 (s, 1H, N=CH), 8.31 (s, 1H, N=CH), 8.74–8.75 (m, 8H, β -pyrrole). UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 419.4 (12.52), 529.9 (3.378), 241.1 (5.77), 267.2 (5.873), 298.5 (3.59). MS, m/z : 1189.42 [M+H]⁺; 计算值: 1188.41.

2-Ni (C₇₄H₇₀N₆O₂Ni): 产率约为 26%, ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : -2.75 (s, 2H, pyrrole N-H), 1.37–1.51 (m, 36H, *t*-Bu-H), 6.93 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H²), 7.39 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H⁴), 7.50 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArOH-H¹), 7.73 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArOH-H³), 7.74–7.78 (m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 8.09–8.02 (m, 3H, 5-phenyl-H), 8.22–8.24 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.35 (s, 1H, N=CH), 8.60 (s, 1H, N=CH), 8.86–8.90 (m, 8H, β -pyrrole). MS, m/z : 1133.77 [M+H]⁺; 计算值: 1132.49.

2.4.4 2-Cu, Ni 的合成

将溶有 20 mg **2-Ni** 的 CHCl₃ (20 mL) 溶液回流 10 min 后, 加入 7 mg 乙酸铜的甲醇饱和溶液, 避光条件下弱回流 1.5 h, 反应溶液呈桃红色. 用水洗反应混合液, 干燥、旋转蒸发浓缩. 粗产品用硅胶柱提纯, 以二氯甲烷/石油醚体积比为 1:2 的混合液为淋洗剂, 收集第一色带, 蒸除溶剂得紫红色固体 11 mg, 产率约为 54%.

2-Cu, Ni (C₇₄H₆₈N₆O₂NiCu): UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (nm) ($10^{-4}\epsilon$): 418.1 (11.245), 539.8 (2.485), 576.3 (0.5225), 241.0 (4.628), 265.8 (4.235), 301.5 (2.618). MS, m/z : 1196.62 [M+H]⁺; 计算值: 1195.40.

3 结果与讨论

3.1 谱学性质

3.1.1 核磁共振波谱

比较化合物 **G**、**1**、**1-Zn** 和 **1-Ni** 的核磁数据可以看出, 当化合物 **G** 上的一个氨基与醛基反应后, 在核磁图(略)上的显著变化是原来氨基上的化学位移从 $\delta=3.66$ 处移到了 $\delta=4.36$, 并且 H 原子的个数由 4 减少到 2; 醛在 $\delta=9.88$ 的特征峰消失, 在 $\delta=8.55$ 处出现了 CH=N 的 H 特征峰, 在低场 $\delta=13.59$ 处出现了一 OH 的质子峰. 有明显的一 NH₂ 峰存在, 并且只有一个羟基峰, 说明了只有一个一 NH₂ 与醛反应, 生成了配体 **1**.

在配体 **1** 中, 吡咯环中的 H 原子处于卟啉大

环共轭结构的屏蔽区, 质子峰的化学位移在高场 $\delta=-2.74$ 处, 而其锌、镍配合物中, 该峰消失, 说明确实形成金属卟啉配合物. 其它H质子峰均未出现较大的位移, 说明形成的金属N键对侧链苯环的影响并不大, 侧链苯环还是主要受卟啉环环流效应的影响.

比较化合物 **G** 和配体 **2** 的核磁数据可以看出, 化合物 **G** 上的两个氨基均与醛基反应后, 在核磁图上的显著变化是 **G** 的氨基H质子峰 ($\delta=3.66$) 消失, 醛的特征峰消失, 在 $\delta=8.96, 8.98$ 处各出现一个 $\text{CH}=\text{N}$ 的H特征峰; 在 $\delta=13.75, 13.70$ 处各出现一个 $-\text{OH}$ 的质子峰. 以上数据证实了目标化合物配体 **2** 的生成.

配体 **2** 的吡咯环中的H质子峰的化学位移在 $\delta=-2.74$ 处, 而其双核锌和双核镍配合物 **2-Zn₂**、**2-Ni₂** 的核磁图上中, 该峰均消失, 且 $-\text{OH}$ 的特征峰也消失, 表明配体 **2** 的两个空穴均与金属离子发生了配位反应, 生成双核金属配合物.

2-Ni 数据显示, 吡咯环中的H质子峰 ($\delta=-2.74$) 仍然存在, 而 $-\text{OH}$ 的特征峰消失, 结合其他表征可以确定镍离子只与配体 **2** 的 Salen 部分发生了配位反应. 同时还可以观察到, 由于受中心 Ni^{2+} 的强烈影响, 整个配合物的化学位移都向高场移动, 且双核镍配合物的更为明显.

3.1.2 紫外-可见光谱

配体 **1**、**2** 及其金属配合物的 UV-Vis 光谱使用配有恒温装置的 Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计测定, 波长范围为 200–700 nm. 实验使用 1 cm 的石英可封闭比色皿, 溶剂 CHCl_3 .

配体 **1**、**2** 及其金属配合物的 UV-Vis 光谱数据如表 1 所示. 配体 **1** 及其金属配合物的 UV-Vis 光谱具有典型的卟啉光谱特征; 而配体 **2** 及其金属配合物的光谱特征峰则为两部分, 分别体现了卟啉和 Salen 部分的特征吸收. 配体 **1** 和配体 **2** 的卟啉部分具有相同的光谱特征, 即均为存在一个 Soret 带和四个 *Q* 带. 他们各自的金属配合物也呈现出相同的规律.

配体 **1** 及其金属配合物的 UV-Vis 光谱具有典型的卟啉光谱特征; 而配体 **2** 及其金属配合物的光谱特征峰则为两部分, 分别体现了卟啉和 Salen 部分的特征吸收. 配体 **1** 和配体 **2** 的卟啉部分具有相同的光谱特征, 即均为存在一个 Soret 带和四个 *Q* 带. 他们各自的金属配合物也呈现出相同的规律.

卟啉部分形成金属配合物后, 环内共轭程度增加, *Q_I*、*Q_{IV}* 带消失, 这是金属卟啉结构形成的典型特征. 当 Zn(II) 嵌入卟啉环后, 可见光谱的 Soret 带发生了微小的红移, 而体系的颜色由原来的紫红色变成桃红色. 这是由于 Zn(II) 的最外层电子组态为 $3d^{10}$ 满壳层状态, 没有未成对电子, 属规则型, 金属进入卟啉环后, 对称性增强, 峰数减少, 吸收峰向长波方向移动.²⁹ 而 Ni(II) 、 Cu(II) 的最外层电子分别为未充满的 $3d^8$ 、 $3d^9$ 型, 属于不规则的蓝移型, 所以镍和铜配合物的 Soret 带相对配体的发生蓝移. 对于金属 Ni(II) 的配合物, 因为 *Q*(1, 0) 太弱, 以至于在谱图上观察不出来.³⁰

配体 **2** 的 Salen 部分是一个包含苯环在内的半环状共轭体系, 具有 *K* 带、*B* 带、和 *R* 带三个特征吸收带. 因此, 配体 **2** 及各金属配合物的 Salen 部分的谱图中的峰大致分为三类, 其中, 240–280 nm 之间的谱带为环状共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰 (*K* 带); 310 nm 附近的谱带为连有 $-\text{C}=\text{N}-$ 的苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰 (*B* 带); 配体 **2** 在 348.7 nm (*R* 带) 处有一 $-\text{OH}$ 的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰. 由于卟啉共轭环的影响, 卟啉类化合物在可见光区的电子吸收本质是卟啉环大 π 键共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所产生, 其在约 420 nm 处强的 Soret 带掩盖了 Salen 在 420–490 nm 区域内偶氮甲烷基 $\text{C}=\text{N}$ 发色团和苯环发色团的 $n-\pi^*$ 跃迁.

3.1.3 红外光谱

配体 **1**、**2** 及其金属配合物的红外光谱采用石蜡糊法, 在 4000–400 cm^{-1} 范围内摄谱. 部分红外特征吸收峰列于表 2 中.

由表 2 数据可以看出, 配体 **1** 的 N–H 伸缩振动

表 1 配体 **1**、**2** 及其金属配合物的紫外-可见光谱数据

Table 1 UV-Vis Spectrum data of ligands **1**, **2** and their complexes

	Soret band /nm	<i>Q</i> band /nm	Salen part band/nm
1	420.7	517.5, 553.6, 590.5, 646.9	—
1-Zn	421.2	547.0, 585.5	—
1-Ni	416.4	528.4	—
2	421.2	516.5, 552.4, 590.2, 646.1	240.6, 280.9, 348.7
2-Zn₂	422.1	547.9, 586.2	241.6, 283.5, 305.0
2-Ni₂	419.4	529.9	241.1, 267.2, 298.5
2-Cu₂	417.7	540.6, 576.8	240.8, 315.7
2-Cu₂Ni	418.1	539.8, 576.3	241.0, 265.8, 301.5

吸收带出现在 3317、964 和 730 cm^{-1} 处, 在其对应的金属锌、镍配合物中, 这三条谱带消失, 同时在 995、998 cm^{-1} 处生成了一个新的强伸缩振动峰. 该峰分别归属于 Zn—N、Ni—N 键引起的吡啶环的振动,³¹ 这表明吡啶环上的 N—H 两个质子被金属离子取代, 生成了稳定的金属配合物. 此外, 化合物 **1**、**1-Zn**、**1-Ni** 分别在 1617、1597、1600 cm^{-1} 处出现一强的吸收峰, 归属于侧链上的 C=N 伸缩振动. 在 3486、3608、3627 cm^{-1} 处出现 O—H 的吸收峰, 也可以说明化合物 **1** 的生成.

配体 **2** 的 N—H 伸缩振动吸收带出现在 3317、965 和 731 cm^{-1} 处, 在其对应的双核 Zn、双核 Ni、双核 Cu、异核 Cu、Ni 金属配合物中, 这三条谱带消失, 同时在 996、997、997 和 997 cm^{-1} 处生成了一个新的强伸缩振动峰, 该峰分别归属于 Zn—N、Ni—N、Cu—N、Cu—N 键引起的吡啶环的振动, 这表明吡啶环上的 N—H 两个质子被金属离子取代, 也说明了稳定的金属配合物的生成.

所有配合物在 1615 cm^{-1} 左右有很强的 C=N 伸缩振动峰产生, 说明 Schiff 碱结构的形成. 并且在此范围内, 与相应的配体吸收峰相比, 金属配合物的振动吸收峰向低波数移动, 其中双核 Cu 配合物的频率降低的最多, 为 15 cm^{-1} , 其它金属配合物都有不同程度的降低, 说明金属离子与偶氮甲基的 N 形成 M—N 键.²¹ 此外, 配体在 3650、3533 cm^{-1} 处产生了两个 —OH 伸缩振动峰, 这与核磁数据中化学位移在 13.70 和 13.75 处的羟基峰一致, 而在其相应的金属配合物的谱图中 —OH 伸缩振动峰均消失, 也可说明在 Salen 部分有金属离子配位.

3.2 非线性光学性质的研究

配体 **1**、**2** 及各金属配合物样品的 Z 扫描曲线如图 1 所示; 图中横坐标(Z 轴) 为样品在光路上的位置, 纵坐标为归一化透射率; open-aperture 表示开孔曲线, closed-aperture 表示消除反饱和和吸收或饱和吸收效应的闭孔曲线. 图中的点为实验数据, 线为理论拟合曲线.

从样品的几种扫描曲线形式可以看出, 开孔曲线都有较好的对称性, 显示出高的峰或深的谷, 说明样品具有非线性吸收行为. 对闭孔曲线, 曲线的峰、谷呈不对称状态, 其中若峰较低, 谷较深的, 说明这种样品具有反饱和吸收特性, 即从非平衡态的激发态向更高能级的激发态跃迁大于第一激发态的跃迁, 表现为吸收系数随激光光强的增加而增大; 若峰较高, 谷较浅的则具有饱和吸收的特性, 吸收系数随激光光强的增大而减小.³² 从 Z 扫描曲线还可以看出, 所研究样品具有自散焦还是自聚焦效应. 由高斯光束形成的介质折射率梯变为光束中心的折射率小、周围的折射率大的形式, 导致光束越来越扩展, 即引起自散焦效应, 反之即引起自聚焦效应. 这种现象是由光致折射率变化引起的, 光致非线性折射率来源于三阶非线性光学效应.^{8,17}

从图 1 可以看出, 配体 **1** 和 **2** 具有相似的光学特征, 都具有反饱和吸收的特性和自散焦效应; 镍配合物 **1-Ni**、**2-Ni** 均具有饱和吸收的特性和自散焦效应; 锌配合物 **1-Zn**、**2-Zn** 均具有反饱和吸收特性和自聚焦效应; 而 **2-Cu₂** 和 **2-Cu**, Ni 均具有饱和吸收特性和自聚焦效应.

一般反饱和都是由激发态的吸收所引起, 如果

表 2 配体 **1**、**2** 及其金属配合物的 FTIR 特征峰 (ν/cm^{-1} 或 δ/cm^{-1})
Table 2 Main FTIR bands assignment of ligands **1**, **2** and their complexes (ν/cm^{-1} or δ/cm^{-1})

Characteristic vibration	1	1-Zn	1-Ni	2	2-Zn₂	2-Ni₂	2-Cu₂	2-Cu, Ni
$\nu_{\text{O-H}}$	3486(m)	3608(w)	3627(w)	3650(w) 3533(w)	—	—	—	—
$\nu_{\text{N-H}}$ (amino)	3387(m)	3459(m)	3477(m)	—	—	—	—	—
$\nu_{\text{N-H}}$ (pyrrole)	3317(m)	—	—	3317 (m)	—	—	—	—
$\nu_{\text{C=N}}$ (side chain)	1617(s)	1597(s)	1600(s)	1616(s)	1616(s)	1614(s)	1601(s)	1614(s)
$\nu_{\text{C=N}}$ (pyrrole)	1471(m)	1484(m)	1483(m)	1473(m)	1487(m)	1485(m)	1490(m)	1489(m)
$\delta_{\text{C-H}}$ (CH ₃)	1366(s)	1366(s)	1353(s)	1366(s)	1365(s)	1365(s)	1366(s)	1366(s)
	1350(m)	1340(m)	1339(m)	1334(m)	1339(m)	1354(s)	1346(m)	1346(m)
$\nu_{\text{C-N}}$ (pyrrole)	1319(m)	1319(m)	1318(m)	1307(m)	1303(m)	1313(m)	1308(m)	1306(m)
$\nu_{\text{C-O}}$ (ph-C-O)	1167(s)	1170(m)	1155(m)	1172(s)	1172(s)	1179(s)	1174(s)	1180(s)
$\nu_{\text{C-N}}$ (ph-C-N)	1114(m)	1116(m)	1116(m)	1115(m)	1117(m)	1116(m)	1116(m)	1117(m)
$\nu_{\text{C-H}}$ (pyrrole)	1072(m)	1070(m)	1074(m)	1073(m)	1071(m)	1074(m)	1073(m)	1073(m)
$\nu_{\text{C=C}}$ (pyrrole)	1002(m)	1004(s)	1007(s)	1003(s)	1004(s)	1007(s)	1004(s)	1004(s)
porphyrin ring distorting	—	995(s)	998(s)	—	996(s)	997(s)	997(s)	997(s)
$\delta_{\text{N-H}}$ (pyrrole)	964 (s)	—	—	965(s)	—	—	—	—
$\delta_{\text{N-H}}$ (pyrrole)	730(s)	—	—	731(s)	—	—	—	—

图1 Z扫描开孔和闭孔曲线图

Fig.1 Open and closed-aperture Z scan curves

表3 非线性折射率(γ , n_2)和吸收系数(β)的数值
Table 3 Values of non-linear refractive index (n_2 , γ) and absorbance index (β)

	1	1-Ni	1-Zn	2	2-Ni ₂	2-Cu ₂	2-Cu ₂ Ni	2-Zn ₂
$10^{18}\gamma/(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	-7.44	-9.57	4.57	-7.85	-11.8	4.31	3.39	4.67
$10^{12}n_2/\text{esu}$	-2.18	-2.80	1.34	-2.30	-3.45	1.26	0.99	1.37
$10^9\beta/(\text{cm} \cdot \text{W}^{-1})$	3.26	-3.52	4.77	4.09	-5.90	-1.18	-2.28	5.12

激发态的吸收截面大于基态的吸收截面,就可能实现反饱和吸收. 这种情况在基态吸收截面很大的线性吸收峰处很难做到,但在谷值附近易于发生. 本研究中使用 532 nm 的激发波长,该波长位于 Q 带区域,只有较弱的基态吸收,因此便于反饱和吸收的观察.

对具有单重态-三重态结构的有机化合物,各能级对反饱和吸收的贡献取决于激光脉宽和激发态的寿命. 本研究使用的脉宽为 5 ns,大于系间窜越的时间,因此所观察到的现象主要由第一激发三重态所贡献.

通过 Z 扫描技术,结合实验原理³³⁻³⁵计算所得各样品的非线性折射率 γ 和 n_2 的值见表 3. 其中数据为负值指样品具有自散焦效应,正值指样品具有自聚焦效应. 通过对开孔曲线的拟合得到的饱和或反饱和和吸收系数 β 的值也列于表 3 中. 其中,数据为负值指样品具有饱和吸收特性,正值指样品具有反饱和吸收特性.

从表中数据可以看出, (a) 同一种配体中嵌入的金属离子不同时,非线性折射率会有较明显的变化,其顺序为 $\gamma(1\text{-Ni}) > \gamma(1\text{-Zn})$; $\gamma(2\text{-Ni}_2) > \gamma(2\text{-Zn}_2) > \gamma(2\text{-Cu}_2) > \gamma(2\text{-Cu, Ni})$; (b) 镍配合物 1-Ni、2-Ni₂ 均具有相对较大的 γ 值.

决定三阶非线性光学材料折射率大小的重要特征之一是分子存在的极化程度.³⁶ 卟啉类化合物的光学非线性来源于卟啉环离域大 π 键的极化,非线性折射率的数值由卟啉衍生物的结构所决定.³⁷⁻³⁹ Rao 等³²实验证明,卟啉的三阶光学非线性是由电子过程而不是由热过程和其它过程产生的. 修饰基团与卟啉平面的诱导效应和共轭效应使得卟啉平面大 π 键的电子云密度发生相对变化,从而改变非线性折射率数值的大小.

两类配体具有相近的三阶非线性折射率值. 与配体 1 相比较,由于配体 2 的 Salen 部分与卟啉环之间存在一定的 π - π 相互作用,影响了卟啉环的 π 电子密度,使得卟啉环极化程度增大,因此具有相对较大的 γ 值.

Ni(II)为二价离子,采用 d_{sp} 的平面四边型杂化

轨道,正好符合卟啉分子中 N_4 -平面环的空间结构和电价要求,因此,在与配体形成配合物时,更有利于 d 电子反馈到大 p 键上,增加了卟啉平面大 π 键的电子云密度,从而使配合物具有相对较强的非线性光学性质.

Zn(II)具有 d^{10} 电子组态,一般优先采用 sp^3 杂化,形成四面体构型,当离子和平面四方形的卟啉核作用时会削弱成键作用,因此,金属略微凸出卟啉平面,影响了金属卟啉体系的电子共轭.

Cu(II)属于 d^9 电子组态,只有在弱场中形成接近正方形的四配位结构,在强场中易形成八面体构型,卟啉体系是较强的配位体,不利于 Cu(II)形成平面结构,当离子和平面四方形的卟啉核作用时也会削弱成键作用,故 Cu(II)的配合物具有相对较弱的非线性光学性质.

4 结 论

采用核磁共振波谱、紫外-可见光谱、红外光谱、质谱、 Z 扫描技术等手段对卟啉-Salen 型配体及其单、双核金属配合物的研究表明: 配体 1 和 2 均具有反饱和吸收特性和自散焦效应; 镍配合物 1-Ni、2-Ni₂ 均具有饱和吸收特性和自散焦效应; 锌卟啉配合物 1-Zn、2-Zn₂ 均具有反饱和吸收特性和自聚焦效应; 而 2-Cu₂ 和 2-Cu, Ni 配合物都具有饱和吸收特性和自聚焦效应. 其中 1-Ni、2-Ni₂ 具有的三阶非线性光学效应最强.

References

- (1) Corriu, R. J. P.; Lancelle-Beltran, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Brandès, S.; Guillard, R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3152. doi: 10.1021/cm0302330
- (2) Li, Z. T.; Hou, J. L.; Li, C. *Accounts Chem. Res.* **2008**, *41*, 1343. doi: 10.1021/ar700219m
- (3) Li, C. P.; Tian, Y. L.; Guo, Y. M. *Polyhedron* **2009**, *28*, 505. doi: 10.1016/j.poly.2008.11.055
- (4) Gulino, A.; Fragalà, I. L.; Lupo, F.; Malandrino, G.; Motta, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Demartin, F.; Ledoux-Rak, I.; Singh, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7550. doi: 10.1021/ic400558b
- (5) Zhao, X. J.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A.; Jin, L. M.; Fan, S. D. *Chin.*

- J. Org. Chem.* **2006**, 26, 1087. [赵小青, 阮文娟, 朱志昂, 金黎明, 范圣第. 有机化学, **2006**, 26, 1087.]
- (6) Vaddypally, S. Xu, C.; Zhao, S.; Fan, Y.; Schafmeister, C. E.; Zdilla, M. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6457. doi: 10.1021/ic4003498
- (7) Ma, X.; Lin, C. S.; Zhang, H.; Lin, Y. L.; Hu, S. M.; Sheng, T. L.; Wu, X. T. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12452. doi: 10.1039/c3dt51197a
- (8) Cho, Y. I.; Joseph, D. M.; Rose, M. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13298. doi: 10.1021/ic402391f
- (9) Shimakoshi, H.; Hirose, S.; Ohba, M.; Shiga, T.; Okawa, H.; Hisaeda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1040. doi: 10.1246/bcsj.78.1040
- (10) Uyeda, H. T.; Zhao, Y.; Wostyn, K.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13806. doi: 10.1021/ja020651q
- (11) Kuebler, S. M.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 339. doi: 10.1021/ja9922330
- (12) Wen, T. C.; Hwang, L. C.; Lin, W. Y.; Chen, C. H.; Wu, C. H. *Chem. Phys.* **2003**, 286, 293. doi: 10.1016/S0301-0104(02)00958-8
- (13) Kiran, P. P.; Reddy, D. R.; Bhaskar, G. M.; Rao, D. N. *Opt. Mater.* **2002**, 21, 565. doi: 10.1016/S0925-3467(02)00201-X
- (14) Sun, C.; Wang, X. Y.; Zhang, Z. G.; Shi, H. C. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 547. [孙 川, 王歆燕, 张治国, 石鸿昌. 有机化学, **2004**, 24, 547.]
- (15) Zhou, Z. M.; Li, L. Y.; Xu, Q.; Yu, C. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 347. [周智明, 李连友, 徐 巧, 余从焯. 有机化学, **2005**, 25, 347.]
- (16) Shi, X. L. Synthesis, Studies on Thermodynamics of Axial Coordination and Properties of Novel Salen Complexes. Master Dissertation, Naikai University, Tianjin, 2008. [史秀丽. 新型 Salen 配合物的合成、轴向配位热力学及性质研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.]
- (17) Sheikhshoaie, I.; Saeednia, S. *Arab. J. Sci. Eng.* **2010**, 35, 53. doi: 10.1016/j.poly.2010.06.024
- (18) Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R.; Stern, C. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1659. doi: 10.1021/cr800247a
- (19) Zhang, X. H.; Jiao, Z.; Yan, W. W.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 701. [张晓红, 矫 志, 闫伟伟, 阮文娟, 朱志昂. 物理化学学报, **2010**, 26, 701.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100306
- (20) Ren, X. F.; Ren, A. M.; Wang, Q.; Feng, J. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 110. [任雪峰, 任爱民, 王 钦, 封继康. 物理化学学报, **2010**, 26, 110.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100103
- (21) Liu, J.; Guo, L. Q.; Zhang, X. H.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 265. [刘 佳, 郭莉芹, 张晓红, 阮文娟, 朱志昂. 物理化学学报, **2012**, 28, 265.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201111251
- (22) Guo, L. Q.; Shi, X. L.; Ruan, W. J.; Zhang, X. H.; Zhu, Z. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 1195. [郭莉芹, 史秀丽, 阮文娟, 张晓红, 朱志昂. 物理化学学报, **2010**, 26, 1195.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100336
- (23) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals* 2nd ed.; Chemical Laboratory Press: Beijing, 1987; pp 126–136; translated by Shi, Y. [Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. 实验室化学药品的提纯方法, 第二版. 时 雨, 译. 北京: 化学工业出版社, 1987: 126–136.]
- (24) He, H. S.; Zhao, Z. X.; Wong, W. K.; Li, K. F.; Meng, J. X.; Cheah, K. W. *Dalton Trans.* **2003**, 5, 980. doi: 10.1039/B208987B, Paper
- (25) Luguya, R.; Jaquinod, L.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 2757. doi: 10.1016/j.tet.2004.01.080
- (26) Wang, C. Z.; Zhu, Z. A.; Li, Y.; Chen, R. T. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, 17, 244. [王传忠, 朱志昂, 李 瑛, 陈荣悌. 无机化学学报, **2001**, 17, 244.]
- (27) Zhang, H. L.; Shi, W. M.; Wu, J. *Heterocycles* **2005**, 65, 3001. doi: 10.3987/COM-05-10555
- (28) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1939. doi: 10.1021/jo00086a062
- (29) Alder, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. J. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476. doi: 10.1021/jo01288a053
- (30) Guillard, R.; Kadish, K. M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1121. doi: 10.1021/cr00089a007
- (31) Krupre, W. J.; Chamberlin, T. A.; Kochanny, M. J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2753. doi: 10.1021/jo00272a057
- (32) Rao, D. V. G. L.; Aranda, F. J.; Froach, J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 58, 1241. doi: 10.1063/1.104323
- (33) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. V. *IEEE J. Quantum. Electron* **1990**, 26, 760. doi: 10.1109/3.53394
- (34) Gu, B.; Ji, W.; Huang, X. Q. *Appl. Opt.* **2008**, 47, 1187. doi: 10.1364/AO.47.001187
- (35) Yan, X. Q.; Liu, Z. B.; Zhang, X. L.; Zhou, W. Y.; Tian, J. G. *Opt. Express* **2009**, 17, 6397. doi: 10.1364/OE.17.006397
- (36) Bezerra, A. G. Jr.; Borissevitch, I. E.; de Araujo, R. E.; Gomes, A. S. L.; de Araújo, C. B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 511. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00076-2
- (37) Sendhil, K.; Vijayan, C.; Kothiyal, M. P. *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1606. doi: 10.1016/j.optmat.2004.04.021
- (38) Sendhil, K.; Vijayan, C.; Kothiyal, M. P. *Opt. Laser Technol.* **2006**, 38, 512. doi: 10.1016/j.optlastec.2004.12.005
- (39) Jiang, L.; Lu, F. S.; Li, H. M.; Chang, Q.; Li, Y.; Liu, H.; Wang, S.; Song, Y.; Cui, G.; Wang, N.; He, X.; Zhu, D. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6311. doi: 10.1021/jp045024x