

## 配合物型非线性光学材料的晶体工程

刘泽华 何成 房晨婕 段春迎\*

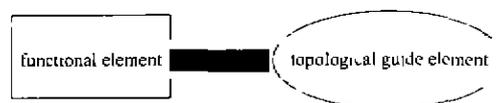
(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

关键词: 拓扑结构 晶体工程 非线性光学材料 超分子

分类号: O641.4 O644.1

以分子基材料为目标的功能配合物的设计合成是近年来材料化学研究的重要领域, 传统的分子设计尽管在分子水平上获得了很大的成功, 但在由分子到晶体, 由微观性质到宏观功能的晶体工程研究中遇到了极大的困难。因为宏观功能不仅要求分子本身具有良好的性能, 同时还要求分子按照一定的方式堆积和排列<sup>[1-3]</sup>。例如二阶非线性光学材料不但要求分子具备较大的非线性超极化率和非对称中心, 而且还要求分子在堆积过程中形成无心空间群的晶体。而自然界中大约超过70%的手性分子在结晶时都形成有心的空间群, 因此, 如何实现分子的无心堆积是非线性光学材料研究和开发的关键所在。近年来, 超分子合成已越来越受到人们的极大关注, 超分子合成采用分子间的非键作用将超分子初级结构联结成单一或多重结构分子定向排列的低维集集体, 并通过集集体之间的弱的非键作用实现超分子合成所要达到的特定的分子堆积方式<sup>[4-5]</sup>。因此, 以低维分子集集体为基本单元的分子设计和超分子合成可以使三维的分子堆积问题减低为二维或一维的堆积问题, 减少分子在堆积过程中的可变量, 使分子设计能够直接指导功能体系的合成及组装, 并在宏观上体现其所期望的功能。在此意义上, 分子设计不仅需要正确选择好作为功能单元和功能分子, 而且需要能控制这些分子之间的相互作用以实现分子的定向排列; 不仅要求功能基团在分子中要处于特定的几何位置, 同时还要求联结功能基团之间弱作用力的能量要适中。文献上, 通过超分子合成控制

功能分子集聚方式的方法很多, 应用普遍的是LB膜<sup>[6,7]</sup>、共晶<sup>[8,9]</sup>和包合<sup>[10,11]</sup>等, 其总的目的是通过对功能体系分子之间作用方式的控制和影响, 发现分子集聚的规律性, 以期实现对集聚过程的把握和预测。



本文将功能体系的分子设计为两个基本部分: 功能部分和拓扑导向部分。前者体现体系被赋予的功能如光电磁等, 后者主要控制整个分子的集聚过程。通过两者有机的结合使分子设计不仅体现所期望的功能, 同时使分子以给定的方式集聚, 在宏观上较好地体现其功能, 并具有材料应用所必需的物理性能, 如机械加工性能、热稳定性、均匀性等。拓扑导向单元的设计应尽量简单稳定, 并使其对分子集聚形式的控制尽量不被功能基团的影响, 而且要易于衍生和取代, 方便与功能体现的连接。

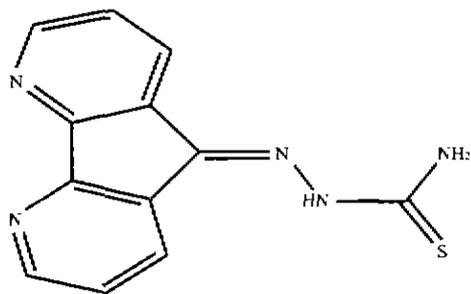
非线性光学材料是现代激光技术, 光学通讯光子计算和动态成像等高新技术产业中重要的基础物质。目前实用的非线性光学材料是以离子型大单晶形式出现的无机化合物, 有机化合物因宽的响应波段、高的光学损伤域值, 良好的柔韧性和可剪裁性受到广泛的重视。由金属离子和有机配体形成的配合物和无机-有机杂化的非线性光学材料因其可能兼具有机和无机材料的共同优点, 成为相关研究的热

收稿日期: 2001-11-06。收修改稿日期: 2001-11-12。

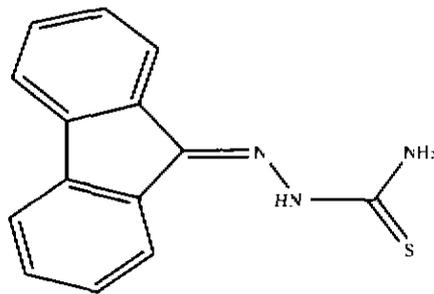
国家自然科学基金资助项目(No. 20131020)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 刘泽华, 男, 32岁, 博士; 研究方向: 超分子化学。



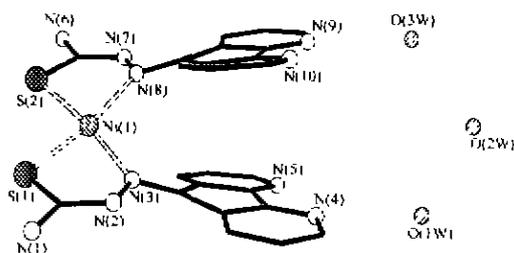
HL1



HL2

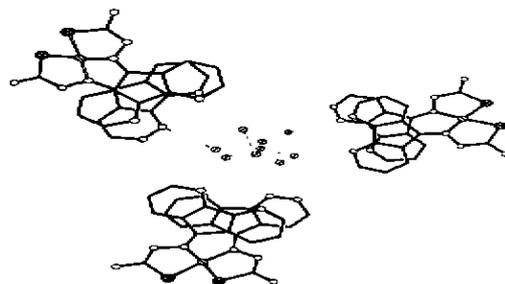
点。二阶非线性光学材料的组装中关键问题是如何控制目标分子的堆积为无心的空间群。邻菲咯啉在有水存在的情况下可以集聚为具有  $3_1$  对称性的氢键集聚体。因此利用邻菲咯啉衍生物作为结构导向单元可能控制分子堆积为无心的空间群。而配体 HL1 中的功能单元我们选择的是衍生物及其金属配合物具有明显的 SHG 效应的氨基硫脲<sup>[12]</sup>。该配体具有大的共轭体系,其可能的分子间  $\pi$ - $\pi$  作用使配体在与金属作用之前形成二聚或多聚形式,使两个配体在金属的同一边,控制配合物的分子以顺式的无心构型存在。

将配体 HL1 与金属离子镍的盐作用,得到配合物  $[\text{Ni}(\text{L1})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , 其结构如图 1 所示<sup>[13]</sup>, 金属 Ni 的配位构型为一畸变的平面正方形, 该平面由两个 Ni-S 键和两个 Ni-N 键组成。与一般的氨基硫脲类配合物相似, 配体 HL 失去一个质子, 以硫醇式方式通过  $\beta$ -氮原子和硫原子与金属配位, 形成一完全共轭的平面分子。该结构有利于分子体现较大的二阶非线性极化作用。两个离域  $\pi$  电子的邻菲咯啉环连接在金属的同一边, 近乎平行。

图 1 配合物  $[\text{Ni}(\text{L1})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  的分子结构Fig. 1 Molecular structure of  $[\text{Ni}(\text{L1})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 

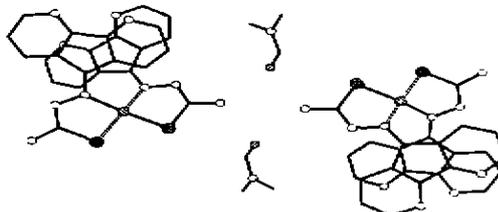
正如期望的结果, 配体中的吡啶氮与水分子形成氢键, 每一个共轭环体系分别与一个水分子作用, 并通过第三个水分子相互联结。晶体中相邻的水分子通过氢键作用使配合物体系集聚为无心的二维无

限的螺旋链 (图 2), 从而控制了晶体以无心的空间群存在。粉末 SHG 效应测定验证了设计的体系具有明显的 SHG 效应。相应的钼的配合物显示了尿素 5 倍的 SHG 效应进一步说明设计思想的可预测性<sup>[14]</sup>。

图 2 配合物  $[\text{Ni}(\text{L1})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  由水分子联结的一维螺旋链  
Fig. 2 One dimension hydrogen-bonded screw chain

同时, 需要指出的是, 拓朴导向单元象有机合成中的官能团一样, 其对分子集聚过程的控制象有机反应一样要有一定的条件, 如上所讨论的体系, 要形成一维螺旋链必须要求邻菲咯啉氮原子和水分子的同时存在, 缺一不可。若在无水的条件下用乙醚向 DMF 溶液中扩散, 则得到有心的集聚体 (图 3)。 $5\text{NiL}_2$  通过 DMF 中的氧原子氨基的氮原子间的氢键形成有心对称的经由一个 DMF 和两个  $\text{NiL}_2$  组成的二聚体结构。从而影响晶体成为有心的  $P1$  空间群。

当然在没有邻菲咯啉氮原子的条件下, 即使有

图 3  $[\text{Ni}(\text{L1})_2]$  二聚体Fig. 3 Hydrogen bonded dimer of  $[\text{Ni}(\text{L1})_2]$

水同样不能形成氢键, 利用茈酮替代 4, 5-二氮茈-9-酮与氨基硫脲缩合得到西夫碱化合物作为配体 (HL<sub>2</sub>), 该配体同样具有大的共轭体系, 其可能的分子间  $\pi$ - $\pi$  作用使配体在与金属作用之前形成二聚或多聚形式, 使其与金属配位时能够控制配合物的分子以顺式的无心构型存在, 使两个配体在金属的同一边。其镍配合物 [Ni(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 的晶体中存在一对由  $\pi$ - $\pi$  芳香基团相互识别而形成的二聚体 (图 4), 该二聚超分子间的相互作用仅仅是靠两种不同类型的分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用来维系, 该两种类型的作用分别是面-面堆积 (face-to-face), 面-边 CH $\cdots$ 环作用 (edge-to-face)。

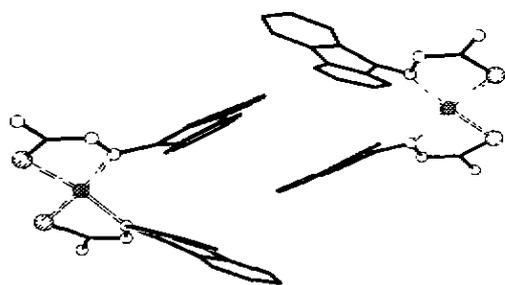


图 4 配合物 [Ni(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 中  $\pi$ - $\pi$  作用集聚的二聚体

Fig. 4  $\pi$ - $\pi$  interactions aggregated dimer of [Ni(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

晶体工程本身就是通过了解分子在结晶的基本过程获取集聚过程中的规律及其影响因素, 预测分子的堆积方式, 控制分子按特定方式结晶。与传统化学研究不同的是传统的化学如有机化学其基本构筑单元是原子, 通过研究一定的原子集聚体即官能团的性质和对分子结构的控制, 得到有机合成的规律, 可以有目的的设计特定功能和结构的分子。分子晶体的基本构筑单元是分子, 控制分子集聚的拓

扑导向单元, 在此意义上控制分子集聚的拓扑导向单元和控制原子成键的官能团是可以类比的。实际上晶体工程就是超分子概念中的超分子合成, 通过控制分子之间的作用, 控制分子的联结方式从而实现特定的功能和结构。

## 参 考 文 献

- [1] Desiraju G. R. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier: New York, 1989.
- [2] Russell V. A., Ward M. D. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1654.
- [3] Miller J. S. Ed. *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum: New York, 1982 ~ 83, Vol. 1 ~ 3.
- [4] Chemla D. S., Zyss J. Eds *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press: Orlando, FL, 1987, Vol. 1.
- [5] Williams J. M., Ferraro J. R. et al *Organic Superconducts*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [6] Lupo D., Prass W., Scheunemann U. et al *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, 5, 300.
- [7] Singer K., Kuzyk M. S., Holland W. R. et al *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 1800.
- [8] Marler S. R., Beratan D. N., Chang L. T. *Science*, 1991, 252, 103.
- [9] Niu J. Y., You X. Z., Duan C. Y. et al *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 4211.
- [10] Tam W., Eaton D. F., Calabrese J. C. et al *Chem. Mater.*, 1989, 1, 128.
- [11] Cox S. D., Gier Y. F., Bierlein J. D. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 110, 2986.
- [12] Tian Y. P., Duan C. Y., Lu Z. L. et al *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 1247.
- [13] Liu Z. H., Duan C. Y., Li J. H. et al *New J. Chem.*, 2000, 24, 1057.
- [14] Lu Z. H., Duan C. Y. et al *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1719.

## Crystal Engineering of Nonlinear Optical Materials based on Coordination Complexes

LIU Ze-Hua HE Cheng FANG Chen-Jie DUAN Chun-Ying\*

(*Coordination Chemistry Institute of Nanjing University, Nanjing 210093*)

Coordination complexes derived thiosemicarbazone ligands were designed to exhibit the potential factors to influence the molecular packing. The aromatic group 4, 5-diazafluorene can form strong hydrogen bonds with the lattice water molecules from which connect the molecules aggregating into a one-dimensional screw chain. It seems that the existence of those hydrogen bonds is essential for the molecules crystallized in noncentral space group and exhibiting obviously SHG efficiency.

**Keywords:** topography crystal engineering non-linear optical property supramolecule