

研究简报

含 2, 2'-联吡啶配体簇合物的合成、晶体结构及非线性光学性质

胡月华¹ 王玉晓² 周建良³ 宋瑛林² 李一志³ 郑和根^{*,3} 忻新泉³⁽¹⁾ 黄山学院化学系, 黄山 245021)⁽²⁾ 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)⁽³⁾ 南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 晶体结构 非线性光学性质 合成 金属簇合物 Z-扫描
 分类号: O611.4 O614.121 O614.61

过渡金属-硫簇合物由于具有有趣的电子、光学及结构性质, 以及在生物活性及催化反应中的催化性能^[1-3]而得到迅猛发展。最近人们对寻找具有三阶非线性光学性质(NLO)的簇合物产生了浓厚的兴趣, 不仅因为这类簇合物可作为保护人眼免受强光刺激的材料, 而且由于其在光学计算机及宽波段通讯工具等光信号检测技术领域的勃勃生机。在本实验室, 我们对 W(Mo)-Cu(Ag)-S 簇合物的三阶非线性光学性质进行了较系统的研究^[4-9]。为了进一步探索更理想的非线性光学材料, 我们选择 2, 2'-联吡啶为配体, 合成了一类新的 W(Mo)-Cu(Ag)-S 簇合物。由于含 2, 2'-联吡啶为配体的这类簇合物的三阶非线性性质目前尚未见报道, 本文中我们将介绍含 2, 2'-联吡啶配体的簇合物 [Cu₃BrWOS₃(bipy)₂] 的合成、晶体结构和三阶非线性光学性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(NH₄)₂WOS₃ 试剂由文献^[10]方法制备, 其他试剂为市售产品, 所有溶剂使用前都需用 N₂ 除氧。FT-IR 仪 (VECTOR-22 Bruker 公司), UV-VIS 仪 (UV-3100-VIS-NIR Recording Spectrophotometer, 日本津岛公司), Siemens Smart CCD 衍射仪 (Bruker 公司)。

1.2 配合物的合成

合成反应是利用 Schlenk 技术, 在氮气气氛中使用经烘箱充分干燥的玻璃容器完成的。将 CuBr (0.143g, 1.0mmol), (NH₄)₂WOS₃ (0.174g, 0.5mmol), bipy (0.156g, 1mmol) 和 *n*-Bu₄NBr (0.325g, 1mmol) 置于反应器里, 在氮气气氛下加入 10mL CH₂Cl₂ 后, 溶液变为深红色。将混合液搅拌 3h 后过滤, 向滤液中加 40mL *i*-PrOH 进行分层。在室温下放置数天后得到棕红色晶体, 用 *i*-PrOH 和 Et₂O 进行洗涤, 真空下干燥得 0.094g 标题样品, 计算产率为 38%。FT-IR (KBr): 1593(m), 1469(s), 1439(s), 926(s), 761(m), 430(s); UV-VIS (CH₂Cl₂ 溶剂), 吸收峰 (nm): 337.4, 506.8; 元素分析 (括号内为按 C₂₀H₁₆BrCu₃N₄OS₃W 计算的计算值) (%): C 27.37 (27.33), H 1.79 (1.83), N 6.32 (6.37)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.3mm × 0.2mm × 0.2mm 的红色单晶用于结构解析。晶体的 X-射线衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收取, 用石墨单色器化的 Mo Kα (λ = 0.71073 Å) 射线, 测量温度 293K, 在 2.29° ≤ θ ≤ 25.00° 范围内以 ω 扫描方式, 共收到 22993 个衍射点, 其中独立衍射点 4308 个。数据还原在 SAINT 程序上进行^[11], 结构采用直接法以 SHELXL-Version 5.1 程序解出^[12], 全矩阵最小二乘

收稿日期: 2002-11-01。收修改稿日期: 2002-12-02。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171020) 和国家自然科学基金重大项目资助 (No. 90101028)。

* 通讯联系人。E-mail: zhenghg@netra.nju.edu.cn

第一作者: 胡月华, 女, 36 岁, 讲师, 研究方向: 无机化学。

法修正至 $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0551$, $S = 0.83$, $(\Delta\sigma)_{\max} = 1.301 \times 10^{-3} \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $(\Delta\sigma)_{\min} = -1.487 \times 10^{-3} \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

晶体结构属正交晶系, 空间群 $Pbca$, 晶胞参数 $a = 1.04812(8) \text{nm}$, $b = 1.38884(10) \text{nm}$, $c = 3.3683(3) \text{nm}$, $V = 4.9032(6) \text{nm}^3$, $Z = 8$, $M_r = 878.97$, $D_c = 2.381 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 9.151 \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 3328$ 。部分的键长和键角数据列于表 1。

CCDC: 196348。

1.4 非线性光学性质测量

样品的非线性光学性质用 Z-扫描方法测定^[13, 14], 将样品的 CH_2Cl_2 溶液置于 1mm 的石英比色皿内, 用带 Q 开关的 Nd-YAG 倍频激光器所产生的脉冲宽度为 8ns 的激光束 ($\lambda = 532 \text{nm}$) 照射到样品上。激光束通过一个 30cm 焦距的凸透镜聚焦, 经过滤后其光密度在空间和时间上呈高斯分布, 入射和透射光脉冲能量由两台激光精密检测器 (Rjp-735 能量探针) D_1 和 D_2 同时测量。 D_1 和 D_2 通过 IEEE 界面连接到一台计算机上。

2 结果与讨论

2.1 配合物的制备

标题化合物需要在无水无氧的条件下制备, 否则易产生简单铜(II)的 2, 2'-bipy 蓝色配合物, 而得不到我们想要的原子簇化合物, 这可能与铜(I)在溶液中易被氧化有关。在无水无氧条件下制备的原子簇化合物在空气中却非常稳定。

2.2 配合物的晶体结构

簇合物中心包含 1 个 W 原子, 3 个 μ_3 -S 原子和 3 个 Cu 原子, 为鸟巢状结构。分子结构图和晶胞堆积图分别见图 1、图 2。W-O 键长为 0.1689(8)nm, 是

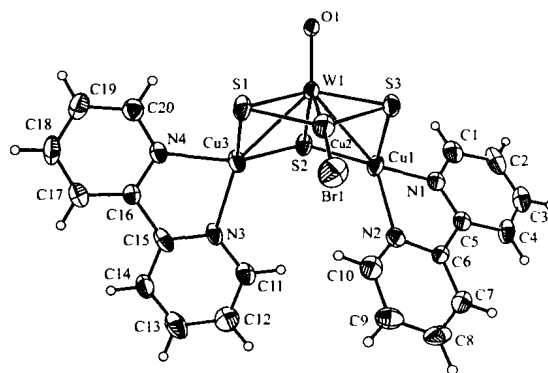


图 1 以 30% 比例绘制 $[\text{Cu}_3\text{BrWOS}_3(\text{bipy})_2]$ 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of cluster compound $[\text{Cu}_3\text{BrWOS}_3(\text{bipy})_2]$

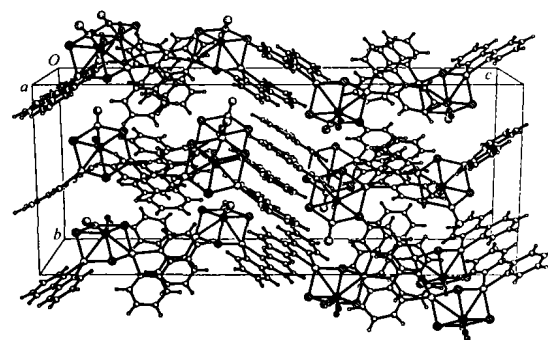


图 2 簇合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular packing of cluster compound

典型的 $\text{W}=\text{O}$ 双键键长, 3 个 $\text{W}-\text{S}$ 键为单键。在 WOS_3Cu_3 结构中有两种类型的 Cu 原子: $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(3)$ 原子由两个桥连 S 原子和 bipy 配体中的两个 N 原子以四配位结合, 形成 $(\mu_3-\text{S})_2\text{Cu}(\text{bipy})$ 排列; $\text{Cu}(2)$ 原子由两个桥连 S 原子和一个 Br 原子以三配位方式形成 $(\mu_3-\text{S})_2\text{CuBr}$ 基团。 $\text{Cu}(2)$ 、 $\text{S}(1)$ 、 $\text{S}(3)$ 和 $\text{Br}(1)$ 原子位于同一平面上, 其原子的平均偏差

表 1 $[\text{Cu}_3\text{BrWOS}_3](\text{bipy})_2$ 主要的键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths(nm $\times 10$) and Bond Angles($^\circ$) for $[\text{Cu}_3\text{ClMoOS}_3(\text{bipy})_2]$

Cu1-S2	2.246(2)	Cu3-N3	2.044(6)	Cu1-S3	2.300(2)	Cu3-N4	2.099(5)
Cu1-N1	2.043(6)	Cu3-S1	2.294(2)	Cu1-N2	2.074(6)	Cu3-S2	2.252(2)
Cu1-W1	2.6612(8)	Cu3-W1	2.674(8)	Cu2-Br1	2.272(1)	W1-O1(av)	1.689(8)
Cu2-S3	2.242(2)	W1-S2	2.264(2)	Cu2-S1	2.247(2)	W1-S1	2.248(2)
Cu2-W1	2.652(1)	W1-S3	2.260(2)				
S2-Cu1-N2	126.7(2)	S1-W1-S2	108.14(6)	S2-Cu1-N1	119.2(2)	W1-S1-Cu2	72.31(5)
S3-Cu1-N2	106.5(2)	Cu2-S1-Cu3	109.52(7)	S3-Cu1-N1	115.1(1)	W1-S1-Cu3	72.13(5)
N1-Cu1-N2	79.7(3)	W1-S3-Cu2	72.19(5)	S1-W1-O1	110.2(1)	Cu1-S3-Cu2	102.67(7)
S2-W1-O1	116.4(4)	W1-S3-Cu1	71.41(5)	S3-W1-O1	106.0(8)	Cu1-S2-Cu3	106.48(9)
S1-W1-S3	107.41(7)	W1-S2-Cu3	72.63(5)	S2-W1-S3	108.33(6)	W1-S2-Cu1	72.33(5)

为 0.00304 nm。Cu 原子具有不同的配位方式导致 W-Cu 键长不完全一致。如 W(1)-Cu(2) 键长 0.2652 (1) nm, 比其他两个 W-Cu 键短, 它们分别为 0.26612(8) nm 和 0.26744(8) nm。同时, Cu-S 键长也说明 Cu 原子的不同配位方式。Cu(2)-S 键长为 0.22445(2) nm 要略短于 Cu(1) [0.22727 nm] 和 Cu(3) [0.22731 nm]。

标题化合物的结构有别于其他含 MOS_3Cu_3 的鸟巢状簇合物, 在 $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{py})_5]$, $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3(\text{SCN})(\text{Py})_5]$ 和 $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3\text{Br}(\text{Py})_5]$ 的鸟巢状结构中^[15-17], 3 个 Cu 原子均为四面体配位, 而 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{Br}(\text{bipy})_2]$ 中 1 个 Cu 原子与 Br 以三配位结合, 另两个 Cu 原子为四面体配位方式。

2.3 配合物的三阶非线性光学性质

样品在 CH_2Cl_2 溶液中的 UV 可见吸收光谱见图 3, 它在可见和近红外区有相对低的线性吸收。图 4 是该样品在 CH_2Cl_2 溶液中的 Z-扫描测试曲线, 图 4a 是开孔时的实验结果, 它清晰得表明其吸收率随入射光强的增加而相应增强。由于光透过率是样品 Z 位置的函数 (焦点在 $Z=0$ 处), 非线性吸收 ($\alpha = \alpha_0(I)$) 和线性吸收 (α_0) 可通过方程 (1) 和方程 (2) 来描述, 其中 α 和 α_0 是线性有效三阶非线性吸收系数, τ 为时间, L 是光距^[13, 18]。

$$T(Z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q(Z)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(Z)] e^{-\tau} d\tau \quad (1)$$

$$q(Z) = \alpha_2^{\text{eff}} I(Z) \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (2)$$

标题化合物的非线性折射是在闭孔状态下通过 Z-扫描确定的 (如图 4b)。有效的三阶非线性折射

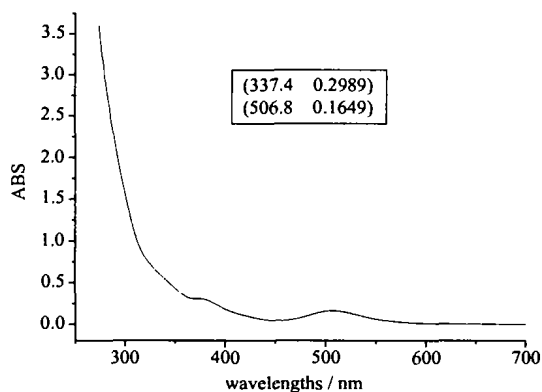


图3 配合物的 UV-vis 图

Fig. 3 UV-vis absorption spectrum of the compound in $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ solution with 1 mm optical length

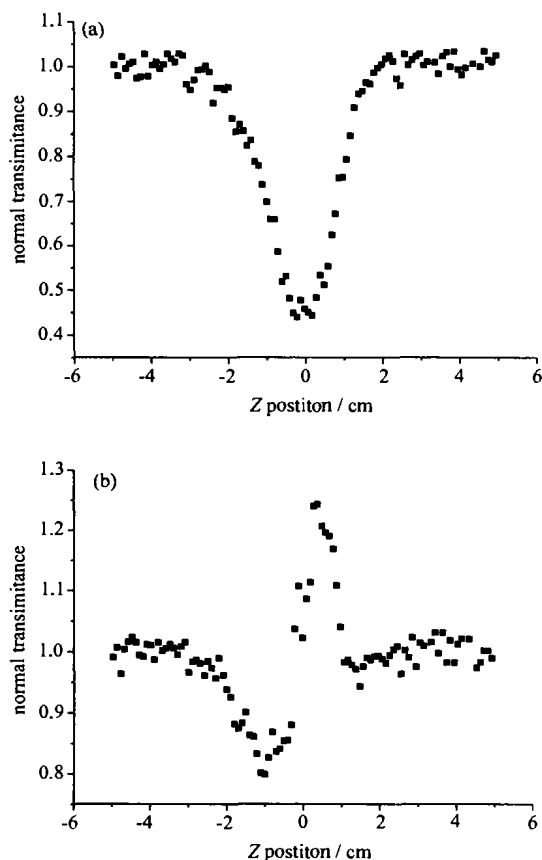


图4 化合物在浓度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ 中的 Z-扫描测量结果 (a) 开孔结果 (b) 闭孔结果

Fig. 4 Z-scanning measurement of compound in a $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ solution:

- (a) The data were collected under an open aperture configuration;
- (b) The data were obtained by dividing the normalized Z-scanning measured under a closed aperture configuration by the normalized Z-scanning data of (a)

系数 n_2 与透过率峰尖峰谷间横轴差值 ΔT_{v-p} 的关系是:

$$n_2^{\text{eff}} = \frac{\lambda \alpha_0}{0.812 \pi I (1 - e^{-\alpha_0 L})} \Delta T_{v-p} \quad (3)$$

通过相应的曲线可以确定有效 α_2 和 n_2 的值分别为 $0.90 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $2.72 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, 这说明标题化合物具有较好的 NLO 性能, 其性质可与其他类型的原子簇化合物相比拟。例如蝶形化合物 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 的 α_2 和 n_2 值分别为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ^[19]; 一维链状原子簇聚合物 $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3(\text{CN})(\text{py})_3] \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ 的 α_2 和

n_2 值分别为 $5 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $-8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1[20]}$ 。此外, 从闭孔状态下透过率曲线的峰尖峰谷图表明样品显示出自聚焦效应。

参 考 文 献

- [1] Lee S. C., Lee R. H. *Holm Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, **29**, 840.
- [2] Müller A., Diemann E., Bögge H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, **20**, 934.
- [3] Low M. K. M., Hou H. W., Zheng H. G., Wong W. T., Jin G. X., Xin X. Q., Ji W. *Chem. Commun.*, **1998**, 505.
- [4] Song Y. L., Zhang C., Zhao X. L., Jin G. C., Xin X. Q. *Chem. Letter*, **2000**, 1076.
- [5] Ji W., Shi S., Du H. J., Ge P., Tang S. H., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 17297.
- [6] Zhang Q. F., Xiong Y. N., Lai T. S., Ji W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 3446.
- [7] Tan W. L., Zheng H. G., Jin Q. H., Jin G. C., Ji W., Long D. L., Xin X. Q. *Polyhedron*, **2000**, **19**, 1545.
- [8] Cai Y., Song Y. L., Zheng H. G., Niu Y. Y., Du C. X., Xin X. Q. *Chemistry Letters*, **2002**, **5**, 508.
- [9] Niu Y. Y., Song Y. L., Zheng H. G., Long D. L., Fun H. K., Xin X. Q. *New Journal of Chemistry*, **2000**, **25**, 945.
- [10] McDonald J. W., Friesen G. D., Rosenhein L. D., Newton W. E. *Inorg. Chem. Acta*, **1983**, **72**, 205.
- [11] *Software Packages SMART and SAINT*, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, WI, **1996**.
- [12] *SHELXTL, Version 5.1*, Siemens Industrial Automation, Inc., **1997**.
- [13] Sheik-Bahae M., Said A. A., Van Stryland E. W. *Opt. Lett.*, **1989**, **14**, 955.
- [14] Ji W., Xie W., Tang S. H., Shi S. *Mater. Chem. Phys.*, **1995**, **43**, 1.
- [15] Ge P., Tang S. H., Ji W., Shi S., Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q., Lu S. F., Wu Q. J. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 27.
- [16] Hou H. W., Xin X. Q., Lou S. F., Huang X. X., Wu Q. J. *J. Coord. Chem.*, **1995**, **35**, 299.
- [17] Zheng H. G., Chen J. X., Xin X. Q., Leung W. H., Hong M. C. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2000**, **30** (4), 761.
- [18] Sherik-Bahae M., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J., van Stryland E. W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, **26**, 760.
- [19] Shi S., Hou H. W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 4050.
- [20] Hou H. W., Zheng H. G., Ang H. G., Fan Y. T., Low M. K. M., Zhu Y., Wang W. L., Xin X. Q., Ji W., Wong W. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2953.

Synthesis, Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of Cluster Compound Containing 2, 2'-Bipyridine as Ligand

HU Yue-Hua¹ WANG Yu-Xiao² ZHOU Jian-Liang³ SONG Ying-Lin²

LI Yi-Zhi³ ZHENG He-Gen^{*·3} XIN Xin-Quan³

(¹ Department of Chemistry, Huangshan College, Huangshan 245021)

(² Applied Physics Department, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(³ Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The Cluster compound $[\text{Cu}_3\text{BrWOS}_3(\text{bipy})_2]$ was synthesized by reaction of $(\text{NH}_4)_2\text{WOS}_3$, CuBr , 2, 2'-bipyridine and $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ at room temperature and characterized by IR, UV and elemental analyses. The structure of $[\text{Cu}_3\text{BrWOS}_3(\text{bipy})_2]$ was determined by single crystal X-ray diffraction revealing that the cluster consist of a nest-shaped core. The W atom is tetrahedrally coordinated by three S atoms and one O atom. There are two types of copper atoms in the WOS_3Cu_3 aggregate: two copper atoms are tetrahedrally coordinated and another copper atom is trigonally coordinated. The nonlinear optical properties were studied with an 8ns pulsed laser at 532nm. Its optical responses to the incident light exhibit considerably optical absorptive and strong self-focusing effect with $\alpha_2 = 0.90 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$, $n_2 = 2.72 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$. CCDC: 196348.

Keywords: crystal structure nonlinear optics synthesis metal cluster Z-scan