二茂铁基-双酮锌配合物的合成、电化学活性及多光子吸收

解清园¹ 李 丹¹ 李丹丹¹ 李胜利¹ 吴杰颖¹ 张 琼*.^{1,2} 田玉鹏*.^{1,2} (¹安徽大学化学系,功能无机材料化学安徽省重点实验室,合肥 230601) (²南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210023)

摘要:合成了具有推-拉电子(D-A)构型的二茂铁基双酮配体(L)及配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]。晶体结构分析表明,二茂铁双酮脱 去一个质子,以烯醇式与Zn²⁺配位,得到-1价的二茂铁双酮基锌配合物。循环伏安和原位红外电化学方法研究发现, (NHEt₃)[Zn(L)₃]发生了两步氧化和一步还原过程;随着氧化过程中电位的增加,其中1个二茂铁(Fc)配体被氧化成Fc⁺,形成D-A 不对称结构模式;随着氧化的继续,2个Fc配体也被氧化,3个Fc⁺与锌中心仍成D-A结构模式,最后将Fc⁺一步还原成Fc。理论 计算结果表明,配合物的电子离域程度高,有利于电荷流动。非线性光学实验结果显示,该配合物在近红外区具有大的双/三 光子吸收效应和三阶非线性光学极化率。

关键词:二茂铁双酮锌配合物;非线性光学;多光子吸收;原位红外电化学
中图分类号:0614.24*1
文献标识码:A
文章编号:1001-4861(2021)09-1665-09
DOI:10.11862/CJIC.2021.183

Design, Synthesis, Electrochemical Activity and Multiphoton Absorption of Ferrocenyl Diketone Zn(II) Complex

XIE Qing-Yuan¹ LI Dan¹ LI Dan-Dan¹ LI Sheng-Li¹

WU Jie-Ying¹ ZHANG Qiong^{*,1,2} TIAN Yu-Peng^{*,1,2}

(¹Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry of Anhui Province, Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230601, China) (²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A functional ferrocenyl ligand (L) with D-A configuration and its complex (NHEt₃)[ZnL₃] were synthesized. Single crystal analysis shows that the ferrocene diketone loses a proton to coordinate with Zn²⁺, which finally gives the negative monovalent ferrocene diketo Zn(II) complex. The results from electrochemical cyclic voltammetry and IR *in situ* revealed that (NHEt₃)[Zn(L)₃] went through two-step oxidation and one-step reduction process. As the potential increased during the oxidation process, one ferrocene (Fc) unit was oxidized to Fc⁺, forming a D-A asymmetric structure mode. Along with the oxidation continued, the other Fc units were also oxidized. The three Fc⁺ with Zn²⁺ still formed the D-A structure mode, and finally the Fc⁺ was reduced to Fc in one step. Theoretical calculation result shows that the complex is prone to exist high degree of electron delocalization. The experiment results from nonlinear optical property determinations show that the complex has a larger two/three-photon absorption cross sections and third-order nonlinear optical susceptibility in near IR region. CCDC: 2070926, L; 2070927, (NHEt₃)[Zn(L)₃].

Keywords: ferrocenyl diketone Zn(II) complex; nonlinear optics; multiphoton absorption; in-situ FTIR spectroelectrochemistry

国家自然科学基金(No.21871003)和安徽省自然科学基金(No.2008085QB52)资助。

收稿日期:2021-03-22。收修改稿日期:2021-05-15。

^{*}通信联系人。E-mail:zhangqiong.314@163.com,yptian@ahu.edu.cn

二茂铁(ferrocene, Fc)的发现被认为是现代有机 金属化学的起点^[1-2], Fc 及其衍生物在催化^[3-4]、医 药[5-7]以及光、电、磁功能材料[8-10]等许多领域都有极 广泛的应用^[11]。Fc的2个环戊二烯基负离子都具有 芳香性,容易发生亲电取代反应、锂化反应以及还 原反应,可以通过与多种功能性基团结合,形成结 构类型多样和具有独特电化学及光学特性的Fc衍 生物^[12-15]。此外,给体-受体型Fc衍生物易于发生分 子内电荷转移,能有效地诱导体系的非对称极化, 表现出优秀的非线性光学性质^[16]。β-双酮是一种重 要的功能性吸电子基团,其在失去质子后作为双齿 配体与金属离子配位形成共轭单元^[17]。当β-双酮衍 生物失去一个质子作为配体与Zn²⁺进行配位时,能 够得到具有良好的化学稳定性、电子离域程度大的 非线性光学效应配合物18]。根据近期文献调研,具 有三光子吸收效应的二茂铁β-双酮锌配合物尚未 见报道。

我们经两步反应合成了具有 D-A 构型的功能性 配体β-双酮二茂铁(L)及其锌配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃], 通过红外光谱、质谱、氢谱、元素分析和单晶解析等手段 对其进行了表征。单晶解析发现锌配合物(NHEt₃) [Zn(L)₃]中的L以-1价的烯醇式结构与Zn²⁺配位,呈 负电性,分子外围存在1个质子化的三乙胺分子,带 1个正电荷,以中和配合物的负电性,使得整个分子 呈电中性。电化学等性质研究表明,配体和配合物 都具有较好的氧化还原可逆性。Fc、β-双酮和中心 金属离子之间显示出良好的电子离域作用,形成大 的共轭体系,显示出明显的三光子吸收效应。 乙酸乙酯、二水合乙酸锌、三乙胺、乙醇、金属钠、石 油醚、乙酸乙酯、甲醇、三乙胺、浓盐酸,均为分析 纯,使用前按标准方法进行纯化。

报

¹H NMR 在 Bruker Avance 400 MHz 光谱仪上记 录。红外光谱使用 Nicolet FT-IR 870 SX 红外光谱仪 (KBr 压片)记录。紫外可见吸收光谱使用日立 U-3900紫外可见分光光度计测定。质谱数据使用 Micro-mass GCT-MS 记录(ESI 源)。在 Bruker APEX-II CCD X 射线衍射仪(λ=0.071 069 nm, 296 K)和 Stoe Stadivari 衍射仪(λ=0.154 186 nm, 296 K)上对样 品进行单晶X射线衍射数据采集。用飞秒激光脉冲 钛宝石系统(680~1080 nm,80 MHz,140 fs)测定双光 子吸收性质。使用飞秒激光脉冲钛宝石光学参量 振荡器系统(Chameleon Compact OPO, 1 100~1 600 nm,140 fs)测定三光子吸收性质。电导率测试仪器 为DDS-307A电导仪。热重测试仪器为TGA5500R 热重分析仪。电化学测试仪器为电化学分析仪 CHI630(Shanghai Chenhua Instrument),实验是在三 电极体系中进行的,以铂盘电极作为工作电极,铂 丝电极作为对电极,Ag/AgCl电极作为参比电极,高 氯酸四丁基铵(TBAP)作为支持电解质,浓度为0.1 mol·L⁻¹,扫描电压范围:0~1.2 V,测试用溶剂为乙 腈,测试溶液浓度为1.0 mmol·L⁻¹。原位红外电化学 实验采用自制薄层池作为红外光谱电化学池,使用 的红外光谱仪为 Nicolet IS50(Thermo Nicolet Corpration), 检测器为 HgCdTe/A(MCT/A), 使用 Grans/3D software对数据进行处理。

1.2 实验过程

化合物合成路线如图1所示。

1.2.1 配体L的合成

1.1 试剂与仪器

1

实验部分

所用试剂有 Fc、乙酸酐、磷酸、氢氧化钾、三氟







算值:324.07,实测值:323.06[M-H]⁻。IR(KBr, cm⁻¹): 3 415(s), 3 093(s), 1 654(s), 1 597(s), 1 478(m), 1 302 (s), 1 192(s), 1 147(s), 1 001(s), 823(m), 678(m), 510 (m)。⁻¹H NMR(400 MHz, CD₃COCD₃):δ 6.21(s, 1H), 4.96(s, 2H), 4.66(s, 2H), 4.24(s, 5H)。元素分析按 C₁₄H₁₁F₃FeO₂的计算值(%):C 51.89, H 3.42; 实测值 (%):C 51.78, H 3.39。

1.2.2 配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]的合成

称取 1.037 0 g(3.2 mmol)二茂铁双酮配体 L 和 0.496 4 g(4.90 mmol) 三乙胺在 20 mL 甲醇溶液中常 温搅拌 10 min。称取 0.219 4 g(1.0 mmol) Zn(OAc)₂· 2H₂O 溶于 30 mL 甲醇中,逐滴加入到上述三乙胺溶 液中,回流 2 h。冷却至室温,抽滤,得到黑红色片状 微晶 0.35 g(0.34 mmol),产率 68%。m.p. 476~480 K。 IR(KBr, cm⁻¹): 3 423(w), 2 930(w), 1 609(s), 1 529(s), 1 438(s), 1 378(s), 1 294(s), 1 132(s), 1 092(m), 1 029 (m), 941(m), 826(m), 790(m), 674(m), 500(s)。⁻¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.93(s, 3H), 4.79(t, *J*=2.0 Hz, 6H), 4.44(t, *J*=2.0 Hz, 6H), 4.20(s, 15H), 3.06(d, *J*=8.6 Hz, 6H), 1.19(t, *J*=7.2 Hz, 9H)。元素分析按 C₄₈H₄₆F₉Fe₃NO₆Zn 的计算值(%): C 50.71, H 4.08, N 1.23; 实测值(%): C 51.01, H 4.083, N 0.991。

1.2.3 化合物的单晶 X 射线衍射分析

将适量配体L溶解于精制二氯甲烷中,过滤至 25 mL的锥形瓶中,上层覆盖适量的乙醇或正己烷, 缓慢挥发数天,得到可用于测试的黑色块状晶体。 挑选配体L(0.300 mm×0.300 mm×0.300 mm)进行单 晶衍射分析。衍射数据在 Bruker APEX-II CCD X 射线衍射仪上收集,用Mo靶(Kα射线,λ=0.071 069 nm)收集衍射数据,吸收校正采用多扫描方法。分子结构中的非氢原子采用直接法由 Olex 2^[20]和 ShelXT^[21]程序解出,使用 ShelXL^[22]对结构精修。氢原子为理论加氢,即氢原子的位置由几何构型计算得到。

将适量配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]溶解于精制甲醇 中,过滤至25 mL的锥形瓶中,缓慢挥发数天,得到 可用于测试的黑色块状单晶。挑选配合物(NHEt₃) [Zn(L)₃](0.210 mm×0.200 mm×0.200 mm)进行单晶衍 射分析。衍射数据在 Stoe Stadivari X 射线衍射仪 上收集,在296 K 温度下,用 Cu 靶($K\alpha$ 射线, λ = 0.154 186 nm)收集衍射数据,采用 ω -2 θ 扫描方式收 集衍射数据。使用 Olex 2 和 ShelXT 程序对结构进 行解析,使用 ShelXL 对结构精修。氢原子为理论加 氢,即氢原子的位置由几何构型计算得到。

CCDC: 2070926, L; 2070927, (NHEt₃)[Zn(L)₃]_o

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

由单晶X射线衍射数据得到的晶体结构图如图 2 和图 3 所示,相关晶体参数见表 S1(Supporting information)。

配体L的晶体结构如图2a所示,它属于单斜晶系,PI空间群。二茂铁基茂环和未取代茂环平面的距离分别为0.1647和0.1652nm,含取代基茂环和未取代茂环的平面性很好,两平面的夹角为1.194(5)°,几乎平行。双酮的2个碳氧键01—C11和02—C13键长分别为0.1277和0.1289nm,均介于正常的C—O单键(0.142nm)和C=O双键(0.120



图2 (a) L的 30% 椭球概率晶体结构图(省略 H 原子); (b) L 的包含分子间氢键(用虚线表示)的三维结构

Fig.2 (a) Molecular structure of L showing 30% probability displacement ellipsoids (all hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) Three-dimensional structure of L containing intermolecular hydrogen bonds (indicated by dotted lines)



All hydrogen atoms are omitted for clarity

- 图 3 (NHEt₃)[Zn(L)₃]的 30% 椭球概率晶体结构图
- Fig.3 Molecular structure of (NHEt₃)[Zn(L)₃] showing 30% probability displacement ellipsoids

nm)之间,且更接近双键。双酮之间的桥键C11—C12和C12—C13键长分别为0.1415和0.1366nm, 双酮与茂环之间的桥键C10—C11键长为0.1453 nm,均介于正常的C—C单键(0.153nm)和C==C双 键(0.132nm)之间。分析可知,双酮的2个碳氧键 O1—C11和O2—C13和双酮之间的桥键C11—C12 和C12—C13存在大π键,以烯醇共振结构存在,且 碳氧键O2—C13的键长大于O1—C11的键长,靠近 三氟甲基吸电子基团的O2—C13键更易以烯醇式 结构存在;茂环与双酮平面的平面性较好,且键长 平均化,说明分子共轭程度高,电子离域性好,有利 于双酮与Fc之间的电子交流。

L的三维结构如图 2b 所示。可以看到,L上的 3 个氟原子与同分子上的双酮间的氢原子形成氢键, 与邻近的分子未取代茂环上的氢也形成氢键,并通 过氢键作用形成三维结构。氢键的形成增大了其 熔点,增强了热稳定性。此外,化合物L与极性溶剂 分子也可能形成氢键,不仅能增大其在极性溶剂中 的溶解度,也可能产生溶剂化效应。

配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]的晶体结构如图3所示, 它属于单斜晶系,*P*2₁/*n*空间群。从图中可以看出, 该配合物为单核结构,中心金属Zn²⁺与3个配体中 的6个氧原子配位,形成八面体构型。在配合物中3 个配体与中心Zn²⁺形成3个稳定的六元环(P1环: Zn1、O1、C11、C12、C13、O2; P2环:Zn1、O3、C25、 C26、C27、O4; P3环:Zn1、O5、C39、C40、C41、O6)。 其中,中心原子的配位键Zn-O键长在0.205 0~ 0.2144nm范围,平均键长为0.2097nm。配合物中 6个碳氧键 01—C11、02—C13、03—C25、04—C27、 05—39、06—C41 键长分别为 0.126 3、0.124 5、 0.126 7、0.126 3、0.125 0、0.128 3 nm,均介于正常的 C—O 单键(0.142 nm)和 C=O 双键(0.120 nm)之间, 平均键长为 0.126 2 nm,与自由配体中的碳氧键的 平均键长(0.128 3 nm)很接近,可以认为是双酮烯醇 式的键长^[23],表明 3 个配体的羟基上的质子离去, 以-1价的烯醇式结构与 Zn²⁺配位,整个分子呈负电 性;并且配合物的碳氧键的平均键长小于自由配体 的碳氧键的平均键长,说明配体和金属离子之间有 较强的电子交流,并且相较于配体,在配体与锌配 位后形成的配合物具有更好的电子离域性。

2.2 配合物的电导率

应用电导率仪在 298 K 温度下测定(NHEt₃) [Zn(L)₃]在乙腈溶剂中的电导率,根据 $\Lambda_{m}=(\kappa_{\aleph}-\kappa_{\Re})/c$ 公式求得(NHEt₃)[Zn(L)₃]的摩尔电导率为 96.0 S·m²· mol⁻¹,根据文献报道^[24],可以确定该配合物电荷比为 1:1。

2.3 配合物的热稳定性

用热重(TG)法和微商热重(DTG)法研究化合物L 和(NHEt₃)[Zn(L)₃]的热分解行为,测试条件:测试温 度为15~800 °C, N₂氛围,升温速率10 °C·min⁻¹。如 图4所示, TG曲线上10%的重量损失的分解温度分 别为155.8 °C (L)和178.2 °C ((NHEt₃) [Zn(L)₃])。在 500 °C时,配体及其配合物分别残留0%(L)和40% ((NHEt₃)[Zn(L)₃]),并且配合物在211.8 °C时,已经完 全分解。TG和DTG曲线表明,配合物的热稳定性 都远远超过配体L,这是因为配体L和锌配位后增 强了稳定性。

从TG曲线上进一步分析(NHEt₃)[Zn(L)₃]的热分 解过程,可认为其分为2个阶段:第一阶段,温度范 围为138.5~227.7 ℃,伴随有0%~32.6%的质量损 失,可以认为是2个二茂铁基团的热分解;第二阶 段,温度范围为245.4~398.9 ℃,伴随有34.3%~ 57.8%的质量损失,可以认为是第3个二茂铁基团 和三乙胺的热分解。

2.4 配体与配合物的紫外可见吸收光谱性质

紫外可见吸收光谱与电子跃迁有关,分子内相应的电子吸收对应能量的光子将会由基态跃迁至激发态。通过吸收光谱可以了解到相应的分子结构和分子轨道的变化。L与(NHEt₃)[Zn(L)₃]分别在二氯甲烷中测定的紫外可见吸收光谱如图5所示。另外采用含时密度泛函理论(TD-DFT)方法,在B3IYP/3



图 4 L 和(NHEt₃)[Zn(L)₃]的 TG (a)和 DTG (b)曲线 Fig.4 TG (a) and DTG curves (b) of L and (NHEt₃)[Zn(L)₃]



- 图 5 L和(NHEt₃)[Zn(L)₃]在二氯甲烷中的紫外可见吸收 光谱
- Fig.5 UV-Vis absorption spectra of L and $(NHEt_3)[Zn(L)_3]$ in dichloromethane

-21G水平上优化了配体和配合物的分子结构,计算 得到配合物的分子轨道能级图(图6),理论计算的计 算数据列在表1中。

从图 5、图 6 和表 1 可以看出:配体 L 与配合物 (NHEt₃)[Zn(L)₃]在 350 nm 附近均出现一个很强的吸 收峰,可归属为配体与配合物上的分子内电荷迁移 (ICT)过程,电子云从 Fc 的茂环转移到双酮基团,主 要来自 HOMO到 LUMO+1的跃迁。

配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]在513 nm处出现新峰,可 以归属为金属锌中心与双酮配体间的电荷转移,结 合理论计算可以确定锌配合物在荷移谱带的吸收 峰为金属-配体电荷迁移(MLCT),电子云从锌中心 转移到双酮配体,该带主要来自HOMO-2到 LUMO+1的跃迁。

此外,(NHEt₃)[Zn(L)₃]位于383 nm 处的吸收峰主



图 6 化合物的能级图: (a) L、(b) (NHEt₃)[Zn(L)₃] Fig.6 Energy level diagram of the compounds: (a) L, (b) (NHEt₃)[Zn(L)₃]

表 I L 和(NHEt ₃)[Zn(L) ₃]的理论计具的吸收光谱数据* Table 1 Calculated absorption spectral properties of L and (NHEt ₃)[Zn(L) ₃]*							
Compound	$\lambda_{_{ m max}}$	/ nm	E / N	£	OI.	Character	
Compound	Observed	Calculated	L/ev	J	01		
L	339.8	307.6	4.031 4	0.013 5	82(H)→84(L+1) (0.378 32)	ICT	
$(NHEt_3)[Zn(L)_3]$	513.2	544.6	2.276 7	0.013 3	263(H−2)→267(L+1) (0.701 88)	MLCT	
	384.0	395.9	3.131 4	0.010 2	265(H)→276(L+10) (0.245 11)	MLCT/ICT	

**E*: excitation energy; *f*: oscillator strength; OI: orbitals involved in the excitation; ICT: intramolecular charge transfer; MLCT: metal-to-ligand charge transfer.

要来自HOMO到LUMO+10的跃迁,结合理论计算可以确定在该处的吸收峰为MLCT和ICT,电子云从 锌中心转移到Fe的茂环,伴有双酮基团到茂环的电荷转移。

2.5 配体与配合物的电化学性质

为了检测L及其锌配合物的电化学性质,以 CH₃CN为溶剂利用循环伏安(CV)法测试了Fe、L和 (NHEt₃)[Zn(L)₃]的氧化还原特性,结果如图7和表2 所示。



Sweep rate: 5 mV·s⁻¹, c_{compound} : 1.0 mmol·L⁻¹ CH₃CN solution, c_{TRAP} : 0.1 mol·L⁻¹, reference: Ag/AgCl

图 7 Fc、L和(NHEt₃)[Zn(L)₃]的CV曲线 Fig.7 CV curves of Fc, L and (NHEt₃)[Zn(L)₃]

从图7和表2可见,Fc、L以及(NHEt₃)[Zn(L)₃]均在0~1.2 V之间有氧化还原峰,可归结为Fc单元的氧化还原峰。通过对比发现,L的氧化还原峰同Fc

相比发生了正移,氧化峰正移了 0.325 V,还原峰正 移了 0.324 V。(NHEt₃)[Zn(L)₃]同 Fc 相比,其氧化还 原峰位也发生明显正移;(NHEt₃)[Zn(L)₃]同L相比,氧 化还原峰位发生了负移。这表明L和(NHEt₃)[Zn(L)₃] 要比 Fc 更难被氧化,这可能是由于L和(NHEt₃) [Zn(L)₃]相较于Fc,共轭体系增大,电子离域性增强, 二茂铁基团的电子云密度降低,被氧化能力降低。 但(NHEt₃)[Zn(L)₃]相比于L更容易被氧化,并且L具 有更好的氧化还原可逆性。这可能是由于锌离子 金属中心具有 d¹⁰电子结构,金属到配体的β-双酮基 团间的 d-p 反馈键使得配合物的二茂铁基团上的电 子云密度增强,较易发生氧化和还原。

从(NHEt₃)[Zn(L)₃]的循环伏安曲线不难看出, (NHEt₃)[Zn(L)₃]具有2个氧化峰和1个还原峰,结合 晶体结构分析结果,推测该分子的3个Fc单元发生 了分步氧化。(NHEt₃)[Zn(L)₃]的电子转移机理还可 以通过快速扫描时间分辨FT-IR光谱电化学 (RS-TRS FT-IR)的3D光谱得到进一步验证。如图 8a 所示,可以观察到2个主要红外特征吸收峰 (3 103、2 973 cm⁻¹),这2个特征吸收峰在Fc及L的原 位红外光谱中同样出现,它们可归因于化合物中二 茂铁基的C—H伸缩振动,可以用来指认为化合物 的氧化和还原的产物。如图8b所示,2 973 cm⁻¹处 的红外吸收峰在氧化过程中逐渐降低并且消失,在 还原过程中,开始出现并达到最大值。3 103 cm⁻¹处

表 2 Fc、L 和(NHEt₃)[Zn(L)₃]的 CV 数据* Table 2 CV data of Fc, L and (NHEt₃)[Zn(L)₃]*

				-	-		
Compound	$E_{\rm pa}$ / V	$E_{ m pc}$ / V	$\Delta E_{ m p}$ / V	$E_{1/2} / {\rm V}$	$i_{ m pa}$ / $\mu { m A}$	$i_{ m pc}$ / $\mu { m A}$	$i_{ m pa}$ / $i_{ m pc}$
Fc	0.491	0.358	0.133	0.425	27.53	23.52	1.17
L	0.816	0.682	0.134	0.749	26.69	19.68	1.35
(NHEt ₃)[Zn(L) ₃]	0.662	0.431	0.231	0.547	8.23	11.47	0.71

 $*E_{pa}$: anode peak potential, E_{pc} : cathode peak potential, ΔE_{p} : difference of potential, $E_{1/2}$: half-wave potential, i_{pa} : anode peak current, i_{nc} : cathode peak current.



- 图 8 (a) (NHEt₃)[Zn(L)₃]在电位扫描速率 5 mV·s⁻¹时的 3D 光谱(插图: 虚线部分的放大图); (b) (NHEt₃)[Zn(L)₃] 在 1 311 cm⁻¹(黑线)、2 973 cm⁻¹ (红线)和 3 103 cm⁻¹(蓝线)处电化学反应的循环伏安–吸收图(用快速傅里叶 变换平滑算法平滑)
- $\begin{array}{ll} \mbox{Fig.8} & (a) \ 3D \ {\rm spectra} \ of \ (\rm NHEt_3)[\rm Zn(L)_3] \ with \ potential \ {\rm scanning \ rate} \ of \ 5 \ mV \cdot s^{-1} \ (\rm Inset: \ enlarged \ view \ of \ the \ dotted \ line); \\ (b) \ Cyclic \ voltammetry-absorption \ diagram \ for \ electrochemical \ reaction \ of \ (\rm NHEt_3)[\rm Zn(L)_3] \ at \ 1 \ 311 \ cm^{-1} \ (black \ line), \\ 2 \ 973 \ cm^{-1} \ (red \ line) \ and \ 3 \ 103 \ cm^{-1} \ (blue \ line) \ (smoothed \ by \ fast \ Fourier \ transform \ smoothing \ algorithm) \end{array}$

中逐渐消失,该吸收峰可用来追踪Fc氧化产物(Fc⁺)^[25]。

可以认为(NHEt₃)[Zn(L)₃]在氧化之前由于3个二 茂铁基团和锌中心都具有给电子能力,电子分布均 匀,1311 cm⁻¹处的谱带不可见。但是,随着氧化过 程中电位的增加,1个Fc单元(作为供体,D)被氧化 成Fc⁺(作为受体,A)。Fc⁺单元具有吸电子能力,形成 D-A不对称结构模式,出现了1311 cm⁻¹吸收峰。随 着氧化的继续,另外2个Fc也被氧化,3个Fc⁺与锌 中心仍成D-A结构模式。随着电势变小,Fc⁺还原成 Fc,构型从D-A变为D-D,所以1311 cm⁻¹处吸收峰 消失。这一电子传递机理如图9所示。

$$\{ (\text{NHEt}_3)[\text{Zn}(\text{L})_3] \} \xrightarrow{-e} \{ (\text{NHEt}_3)[\text{Zn}(\text{L})_3] \}^+ \\ -2e \left\| +2e \right\| \\ \{ (\text{NHEt}_3)[\text{Zn}(\text{L})_3] \} \xrightarrow{+3e} \{ (\text{NHEt}_3)[\text{Zn}(\text{L})_3] \}^{3+}$$

图 9 (NHEt₃)[Zn(L)₃]的电子传递机理 Fig.9 Electron transport mechanism of (NHEt₃)[Zn(L)₃]

2.6 配体与配合物的非线性光学性质

Fc衍生物通常具有较好的非线性光学性质,基于L和(NHEt₃)[Zn(L)₃]分子内有较强的电子流动,我 们采用开孔Z-scan方法测试了配体和配合物在近红 外区(~850 nm 和~1 300 nm)的非线性光学性质。图 10 是配体L和配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]的开孔/闭孔Zscan图,表3列出了L和(NHEt₃)[Zn(L)₃]的主要非线 性光学数据。左景林等^[26]通过Z-scan方法探索了 [Me₄N][Au(dmit)₂]和[ⁿBu₄N][Au(dmit)₂]的三阶非线性 光学性质,2个dmit配体的Au配合物 $\chi^{(3)}$ 值分别为 6.8×10⁻¹³和8.06×10⁻¹³ esu。Saouma等^[27]通过三次谐 波产生(THG),探索了二维R-P钙钛矿(CH₃(CH₂)₃NH₃)₂ (CH₃NH₃)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}(n=1~4)的三阶非线性光学性质, $\chi^{(3)}$ 范围为(2.6±0.5)×10⁻¹¹~(5.6±1.0)×10⁻¹¹ esu。我们 制备的配体L和配合物(NHEt₃)[Zn(L)₃]的三阶非线性 极化率远大于文献报道值。

通过非线性光学相关公式^[28-30]计算了配体和配 合物在近红外区的三阶非线性极化率和多光子吸 收效应参数,该配合物在850 nm附近有很强的双光 子,在1350 nm左右具有明显的三光子吸收效应。 该配合物在近红外区表现出多光子吸收,明显是与 它的分子内电子高度离域密切相关,其电子离域特 性及电子转移机理已通过循环伏安和原位红外电 化学法方法研究。

以上非线性光学性质研究显示:(1) 通过增大化 合物的共轭体系可以优化其非线性光学性质,而设 计D-A或D-π-A构型的分子或通过有机基团可以增 强分子的共轭体系和非线性光学活性;(2) 通过增强 配合物分子内电子交流可以优化其非线性光学性



 $c_{\text{compound}}=1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 图 10 在 CH₃CN 溶液中, L和(NHEt₃)[Zn(L)₃]分别在 850 nm (a)和1 350 nm (b)激发波长下的归一化开孔 Z-scan 图; 在 CH₃CN 溶液中, L (c)和(NHEt₃)[Zn(L)₃] (d)在 850 nm 激发波长下的归一化闭孔 Z-scan 图
- Fig.10 Normalized open-aperture Z-scan transmittances of L and (NHEt₃)[Zn(L)₃] in CH₃CN solution at 850 nm (a) and 1 350 nm (b), respectively; Normalized closed-aperture Z-scan transmittances of L (c) and (NHEt₃)[Zn(L)₃] (d), respectively, in CH₃CN solution at 850 nm excitation wavelength

Comment	Normalized open-aperture Z-scan					
Compound	$\lambda_{_{[a]max}}$ / nm	$\lambda_{\mathrm{[b]max}}$ / nm	eta / (cm · GM ⁻¹)	$\gamma_{[a]} / (\mathrm{cm}^3 \!\cdot\! \mathrm{W}^{-2})$	σ_2 / GM	σ_3 / (cm ⁶ · s ² · photon ⁻²)
L	850	1 350	0.015	2.51×10 ⁻²¹	582.41	1.15×10 ⁻⁷⁶
(NHEt ₃)[Zn(L) ₃]	850	1 350	0.03	7.25×10 ⁻²¹	1 164.83	3.30×10 ⁻⁷⁶
Carry and	Normalized closed-aperture Z-scan					
Compound	$\lambda_{_{[a]max}}$ / nm	$\gamma_{[b]} / (\mathrm{cm}^2 \!\cdot\! \mathrm{W}^{-1})$	$\operatorname{Re}(\chi^{(3)})$ / esu	$\operatorname{Im}(\chi^{(3)})$ / esu	-	
L	850	1.1521×10 ⁻¹⁵	8.638 0×10 ⁻¹⁴	4.625 9×10 ⁻⁸	-	
(NHEt ₃)[Zn(L) ₃]	850	2.6402×10 ⁻¹⁵	11.87 7×10 ⁻¹⁴	9.251 7×10 ⁻⁸		

Table 3

* $\lambda_{[a]max}$: two-photon excitation wavelength, $\lambda_{[b]max}$: three-photon excitation wavelength, β : two-photon absorption coefficient, σ_2 : two-photon effective absorption cross section, $\gamma_{[a]}$: three-photon absorption coefficient, σ_3 : three-photon effective absorption cross section, $\gamma_{[b]}$: third order nonlinear refractive index, $\operatorname{Re}(\chi^{(3)})$: real part of the third-order nonlinear polarizability, $\operatorname{Im}(\chi^{(3)})$: imaginary part of the third order nonlinear polarizability.

质,而基于金属中心往往带正电荷的特性,设计带 有负电性的有机配体,通过正负电荷之间的静电作 用有利于增大配合物的稳定性,增强配合物分子内 电子交流;(3)设计、合成多核金属配合物可以实现 优化配合物的非线性光学性质。

3 结 论

合成了一种电中性二茂铁双酮锌配合物

(NHEt₃)[Zn(L)₃],通过单晶X射线衍射确定了配合物的结构,发现该配合物中二茂铁双酮以-1价烯醇式与锌金属配位,配合物外围存在一个质子化的三乙胺,以平衡整个分子的电荷。循环伏安和原位红外电化学研究表明,(NHEt₃)[Zn(L)₃]配合物经历了两步氧化和一步还原的准可逆氧化还原过程;结合理论计算发现β-双酮二茂铁配合物分子内电子离域程度大,在近红外区表现出大三阶非线性极化率、双光子和三光子吸收效应,对设计、合成具有优良非线性光学性质的配合物有一定的指导意义。基于Fc与锌都具有低毒性和亲生物性的特点,结合本文性质研究结果,该二茂铁锌配合物在生物光动力治疗方面有进一步开发应用的价值。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献:

- [1] Werner H. Angew. Chem. Int. Ed., 2012,51(25):6052-6058
- [2] Viciano M, Mas-marza E, Poyatos M, Sana M, Crabtree R H, Peris E. Angew. Chem. Int. Ed., 2005,44(3):444-447
- [3] Cunningham L, Bensoni A, Guiry P J. Org. Biomol. Chem., 2020,18 (46):9329-9370
- [4] Klenk S, Rupf S, Suntrup L, Meer M V D, Sarkar B. Organometallics, 2017,36(10):2026-2035
- [5] Rivas F, Medeiros A, Arce E R, Comini M, Ribeiro C M, Pavan F R, Gambino D. J. Inorg. Biochem., 2018,187:73-84
- [6] Sato S, Kajima A, Hamanaka H, Takenaka S. J. Organomet. Chem., 2019,897:107-113
- [7] Liang P P, Tang Q Y, Cai Y, Liu G Y, Si W L, Shao J J, Huang W, Zhang Q, Dong X C. Chem. Sci., 2017,8(11):7457
- [8] Drolen C, Conkln E, Hetterich S J, Krishnamurthy A, Andrade G A, Dimeglio J L, Martin M I, Tran L K, Yap G P A, Rosenthal J, Young E R. J. Am. Chem. Soc., 2018,140(32):10169-10178
- [9] Zhu J L, Sun S, Jiang K, Wang Y H, Liu W Q, Lin H W. Biosens. Bioelectron., 2017,97:150-156
- [10]Speck J M, Korb M, Hildebrandt A, Lang H. Eur. J. Inorg. Chem.,

2019,2019(19):2419-2429

- [11]Kowalsk K. Coord. Chem. Rev., 2018,366:91-108
- [12]Wang X C, Li J F, Chen H P, Wu J Y, Zhou H P, Yang J X, Jin B K, Tian Y P. *Transition Met. Chem.*, 2007,32:551-557
- [13]Zou Y, Zhang Q, Hossain A M S, Li S L, Wu J Y, Ke W Z, Jin B K, Yang J X, Zhang S Y, Tian Y P. J. Organomet. Chem., 2012,720:66-72
- [14]Shi Y N, Xiao L F, Wu D J, Li F, Li D D, Zhang J, Li S L, Zhou H P, Wu J Y, Tian Y P. J. Organomet. Chem., 2016,817:36-42
- [15]Ou Y P, Wang A H, Yuan A D, Yin C, Hu F. Eur. J. Inorg. Chem., 2020,2020(10):859-867
- [16]安佰龙, 乔庆东, 李琪, 高培玉. 当代化工, 2015,44(11):2611-2614 AN B L, QIAO Q D, LI Q, GAO P Y. Contemporary Chemical Industry, 2015,44(11):2611-2614
- [17]Bhat S A, Iftikhar K. Dyes Pigm., 2020,179:108383
- [18]Ukwitegetse N, Femia D, Ravinson D S M, Djurovich P I, Thompson M E. Inorg. Chem., 2021,60(2):866-871
- [19]Zhang Q, Song W L, Hossaib A M S, Liu Z D, Hu G J, Tian Y P, Wu J Y, Jin B K, Zhou H P, Yang J X, Zhang S Y. Dalton Trans., 2011, 40(14):3510-3516
- [20]Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, Howarda J A K, Puschmann H. J. Appl. Crystallogr., 2009,42(2):339-341
- [21]Bourhis L J, Dolomanov O V, Gildea R J, Howard J A K, Puschmann H. Acta Crystallogr. Sect. A, 2015,71(1):59-75
- [22]Sheldrick G M. Acta Crystallogr. Sect. C, 2015,71(1):3-8
- [23]Hu Z J, Tian X H, Zhao X H, Wang P, Zhang Q, Sun P P, Wu J Y, Yang J X, Tian Y P. Chem. Commun., 2011,47(46):12467-12469
- [24]Woodruff R J, Marim J L, FackIer J P. Inorg. Chem., 1964,3:687

[25]黄鹏. 安徽大学博士论文. 2012.

HUANG P. Thesis for the Doctorate of Anhui University. 2012.

- [26]Hu L, Qin J, Zhou N, Meng Y F, Xu Y, Zuo J L, You X Z. Dyes Pigm., 2012,92(3):1223-1230
- [27]Saouma F O, Stoumpos C C, Wong J, Kanatzidis M G, Jang J I. Nat. Commun., 2017,8:742
- [28]He G S, Zhu J, Baev A, Samoć M, Frattarelli D L, Watanabe N, Facchetti A, Ågren H, Marks T J, Prasad P N. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(17):6675-6680
- [29]Corre D S, Boni L D, Misoguti L, Cohanoschi I, Hernandez F E, Mendonça C R. Opt. Commun., 2007,277(2):440-445

[30]杜威.安徽大学博士论文.2018.

DU W. Thesis for the Doctorate of Anhui University. 2018.