

# 二茂铁 $\beta$ -双酮锌配合物的合成、电化学活性及多光子吸收

解清园<sup>1</sup> 李丹<sup>1</sup> 李丹丹<sup>1</sup> 李胜利<sup>1</sup> 吴杰颖<sup>1</sup> 张琼<sup>\*1,2</sup> 田玉鹏<sup>\*1,2</sup>

(安徽大学功能无机材料化学安徽省重点实验室, 合肥, 230601)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京, 210023)

\*通讯联系人: [zhangqiong.314@163.com](mailto:zhangqiong.314@163.com), [yptian@ahu.edu.cn](mailto:yptian@ahu.edu.cn)

非线性光学计算公式.....	3
图 S1 [L-H] <sup>-</sup> 的 MALDI-TOF 谱.....	4
图 S2 L 的 <sup>1</sup> H-NMR 谱.....	4
图 S3 (NHEt <sub>3</sub> )(ZnL <sub>3</sub> )的 <sup>1</sup> H-NMR 谱.....	5
图 S4 L 的红外光谱.....	5
图 S5 (NHEt <sub>3</sub> )(ZnL <sub>3</sub> )的红外光谱.....	6
图 S6 L, (NHEt <sub>3</sub> )(ZnL <sub>3</sub> )在六种溶剂中的紫外-可见吸收光谱.....	7
附表 S1 L 和(NHEt <sub>3</sub> )(ZnL <sub>3</sub> )的晶体数据.....	6
附表 S2 L 和(NHEt <sub>3</sub> )(ZnL <sub>3</sub> )在六种溶剂中的吸收波长.....	7

## 非线性光学计算公式

双光子吸收截面由下列公式得到：

$$I(L) = \frac{I_0 e^{-\alpha_0 L}}{1 + (1 - e^{-\alpha_0 L}) \frac{\beta}{\alpha_0} I_0}; \quad \sigma_2 = \frac{h v \beta}{N_A d} \times 10^3;$$

其中  $I_0$  为入射光强；  $I(L)$  为出射光强；  $L$  为样品池厚度；  $\alpha_0$  是介质在弱入射光强下的线性吸收系数；  $\beta$  为双光子吸收系数，  $v$  是入射光的频率，  $h$  为普朗克常数 ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s)，  $N_A$  是阿伏伽德罗常数( $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)，  $d$  是样品的浓度。

三光子吸收截面由下列公式计算得到：

$$\gamma = \frac{\frac{I_0^2}{I^2} - 1}{2 \times L \times I_0^2}; \quad \sigma_3 = \frac{\gamma}{N_A \times d_0 \times 10^{-3}} \cdot \left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2$$

其中  $I_0$  是光功率密度，  $I$  是入射光强，  $L$  是样品池厚度，  $\gamma$  是三光子吸收系数，  $d_0$  是样品浓度，  $\lambda$  是波长，  $h$  是普朗克常数( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s)，  $N_A$  是阿伏伽德罗常数( $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)。

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ ，用到如下方程<sup>[3]</sup>：

$$\Delta T_{PV} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi|$$
$$\Delta\Phi = KL_{eff} \gamma I_0$$

其中，  $\Delta T_{PV}$  为透射曲线峰谷差，  $\Delta\Phi$  为非线性相移，  $L_{eff} = [1 - \exp(1 - \alpha L)] / \alpha$ ， 为样品有效厚度( $\alpha$ 是样品的线性吸收系数)，  $I_0$  为焦点处光功率密度，  $k = 2\pi/\lambda$  为光在真空中传播常数，  $s$  为小孔光阑的线性透光率，  $\gamma$  为样品的非线性折射率。

对于三阶非线性极化率的求得，可依据下列公式：

$$R_e \chi^{(3)} = 10^{-4} n_0 \epsilon_0 c^2 \beta \lambda / 4\pi^2$$
$$I_m \chi^{(3)} = 10^{-2} n_0^2 \epsilon_0 c^2 \beta \lambda / 4\pi^2$$
$$\chi^{(3)} = \sqrt{(R_e \chi^{(3)})^2 + (I_m \chi^{(3)})^2}$$

其中  $n_0$  为溶剂线性折射率，本试验溶剂为 CH<sub>3</sub>CN，  $n_0=1.343$ ，  $\epsilon_0$  是真空中介电常数，为  $8.8542 \times 10^{-12}$  F·m<sup>-1</sup>，  $c$  为真空中光速，为  $3 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>，  $\beta$  为开孔的双光子吸收系数。

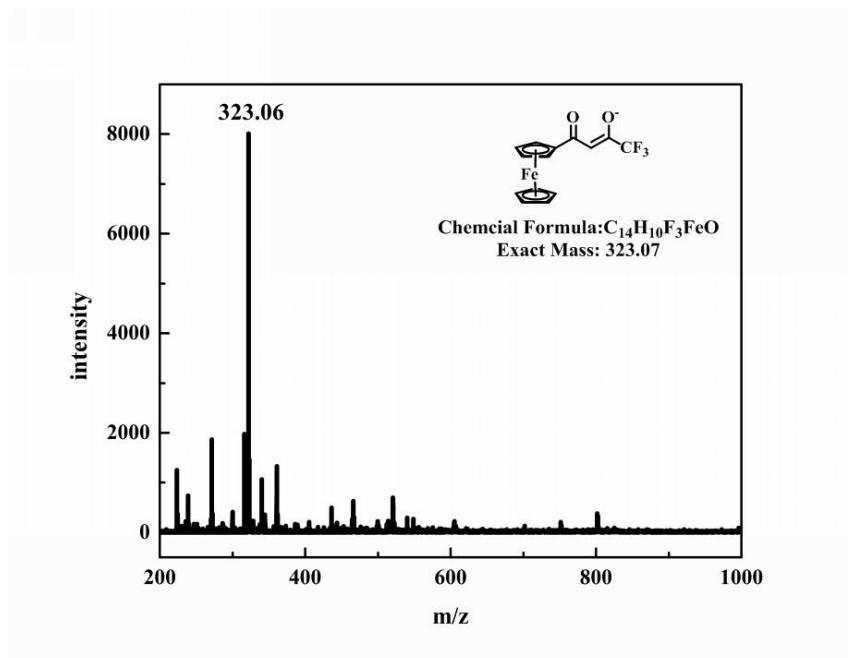


图 S1 [L-H]<sup>-</sup>的 MALDI-TOF 谱

Fig. S1 MALDI-TOF spectrum of [L-H]<sup>-</sup>

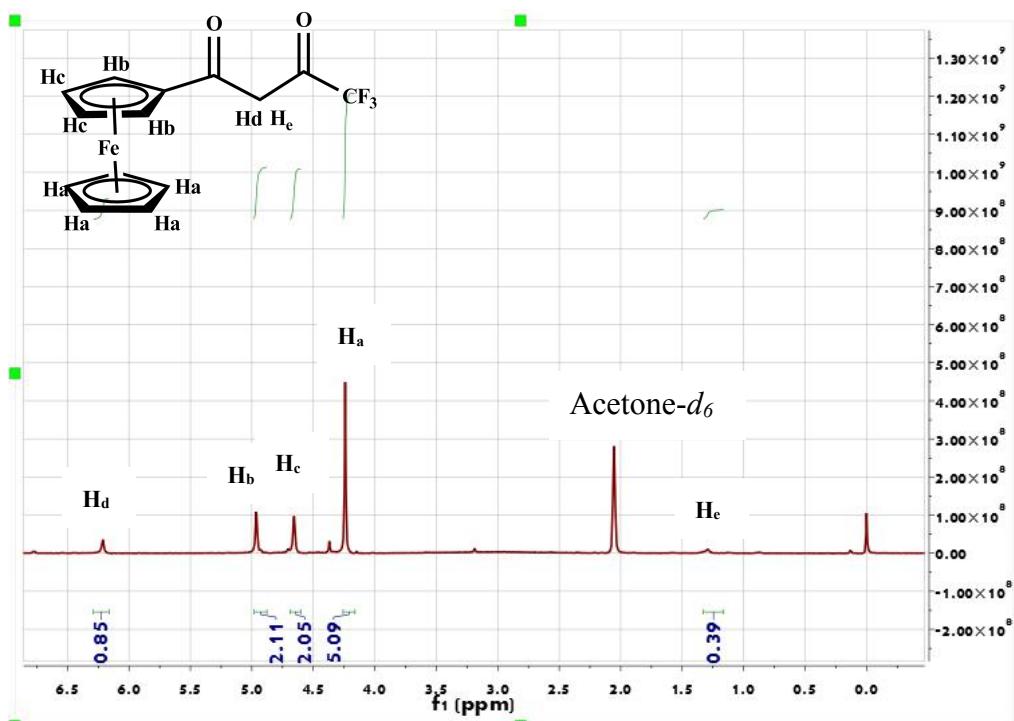


图 S2 L 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱

Fig. S2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of L.

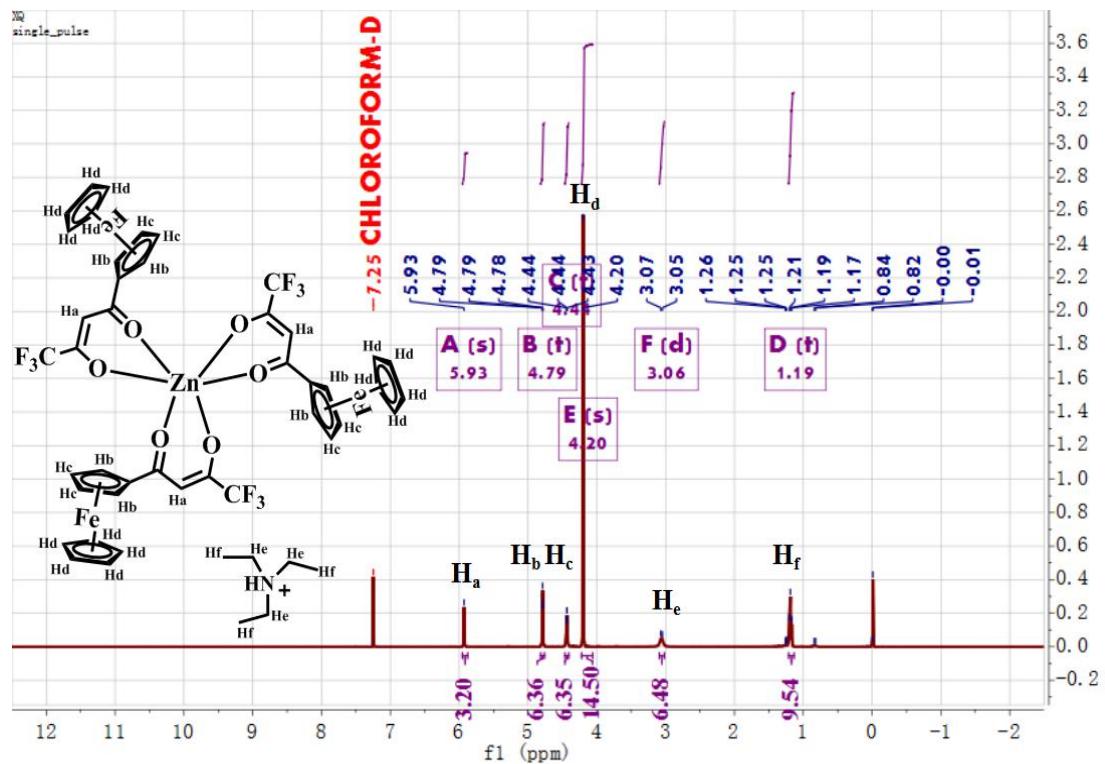


图 S3  $(\text{NHEt}_3)(\text{ZnL}_3)$  的  ${}^1\text{H}$ -NMR 谱  
Fig. S3  ${}^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $(\text{NHEt}_3)(\text{ZnL}_3)$

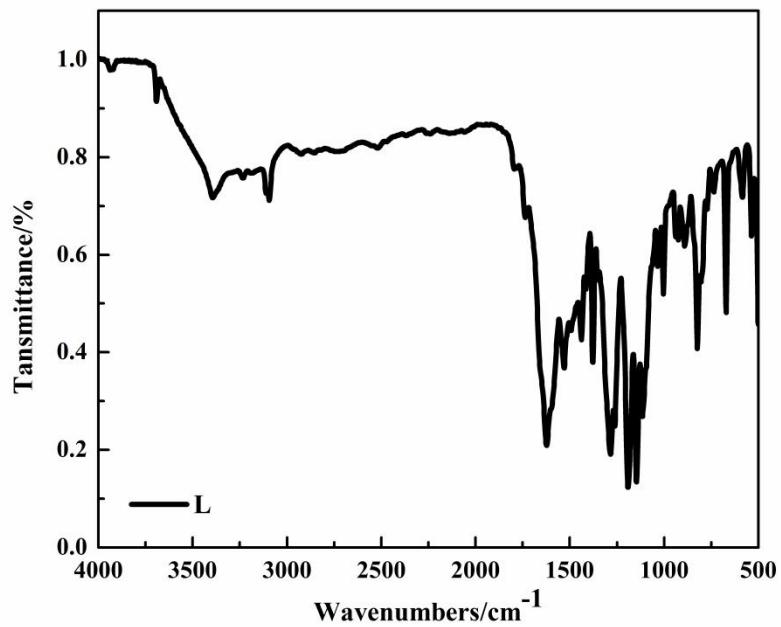


图 S4 L 的红外光谱  
Fig. S4 Infrared spectrum of L

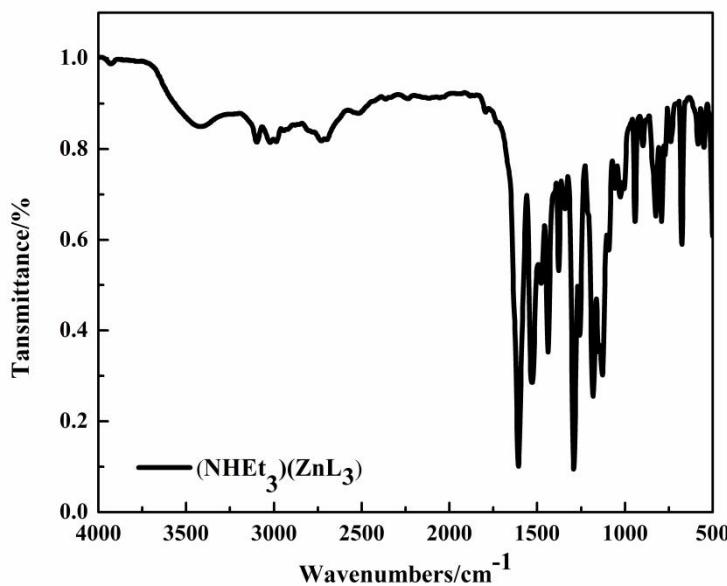


图 S5 (**NHEt<sub>3</sub>**)(**ZnL<sub>3</sub>**)的红外光谱

Fig.S5 Infrared spectrum of (**NHEt<sub>3</sub>**)(**ZnL<sub>3</sub>**)

附表 S1 L 和(**NHEt<sub>3</sub>**)(**ZnL<sub>3</sub>**)的晶体数据

Table S2 Crystal data for L and (**NHEt<sub>3</sub>**)(**ZnL<sub>3</sub>**)

Comp.	L	( <b>NHEt<sub>3</sub></b> )( <b>ZnL<sub>3</sub></b> )
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> FeO <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> F <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> Zn
CCDC	2070926	2070927
Formula weight	324.08	1136.80
Temperature	296.15	296.15
Space group	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n
a/nm	0.59975(19)	1.23636(2)
b/nm	1.0271(3)	1.95531(3)
c/nm	2.1096(7)	1.97055(4)
V/nm <sup>3</sup>	1.2994(7)	4.76369(14)
Z	4	4
D calcd [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.656	1.585
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.193	8.490
F (000)	656.0	2312.0

2θ range / (°)	1.93-54.424	8.46-139.436
Reflections collected	10193	35452
Independent reflections	5195 ( $R_{\text{int}}=0.0860$ )	8748 ( $R_{\text{int}}=0.0320$ )
Data/restraints/parameters	5195/187/425	8748/9/616
Final R indices [ $I>2\sigma(I)$ ]*	$R_1=0.0475$ , $wR_2=0.1057$	$R_1=0.0645$ , $wR_2=0.1638$
R indices (all data)	$R_1=0.0852$ , $wR_2=0.1221$	$R_1=0.0862$ , $wR_2=0.1790$
Goodness-of-fit on $F^2$	0.961	1.078

$$R_1=\sum(|F_o|-|F_c|)/\sum|F_o|, wR_2=[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$

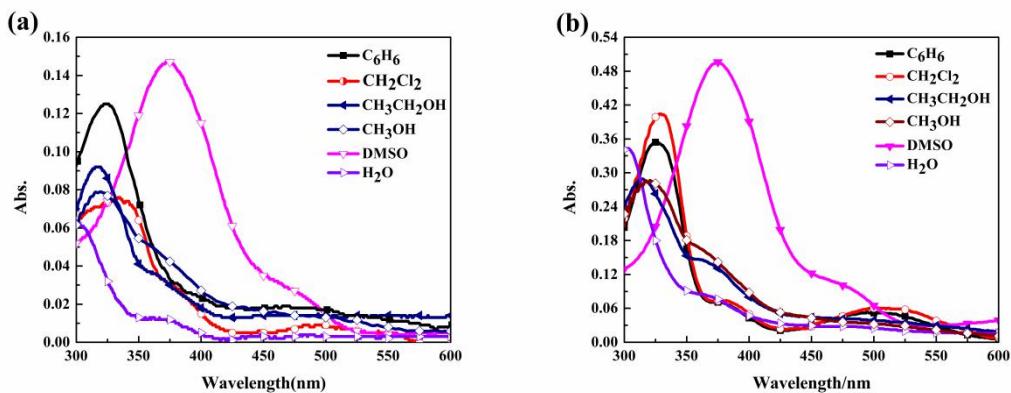


图 S4 **L**, **(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)** 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱(a):**L**; (b):**(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)**(浓度: $1.0\times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>)

Fig. S4 UV-vis absorption spectra of **L**, **(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)** in different solvents (a):**L**; (b):**(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)** (concentration : $1.0\times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>)

附表 S2 **L** 和**(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)**在不同溶剂中的吸收波长

Table S1 Absorption wavelengths of **L** and **(NHEt<sub>3</sub>)(ZnL<sub>3</sub>)** in different solvents

		H <sub>2</sub> O	EtOH	MeOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO
<b>L</b>		300.8	317.2	319.6	324.2	339.8	373.4
$\lambda/\text{nm}$	<b>(NHEt<sub>3</sub>)</b>				326.0	329.4	
	<b>(ZnL<sub>3</sub>)</b>	303.2	315.4	321.0			374.8
					510.6	513.2	

$\lambda$ : UV-visible absorption wavelength