

几种金属有机化合物的合成、结构和光学非线性*

钱 鹰 孙岳明 刘举正
(东南大学化学化工系 南京 210018)

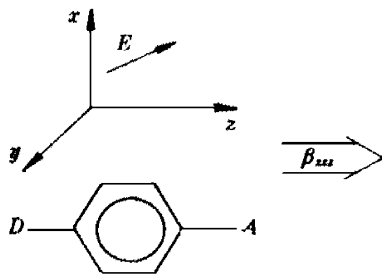
吴建耀 李富铭
(三束材料改性国家重点联合实验室复旦大学分部, 复旦大学物理系 上海 200433)

提要 采用相转移 Wittig 反应合成了 5 种二茂铁金属有机化合物, 对它们进行了红外光谱、紫外光谱、元素分析、核磁共振的表征, 研究了分子的结构和二阶非线性光学性质。研究表明该类化合物具有较高的分子二阶非线性极化率, 作为给体和受体的推拉电子取代基的存在和扩大共轭范围都对增大二阶光学非线性有利。

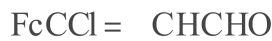
关键词 相转移 Wittig 反应, 二茂铁衍生物, 光学非线性

1 引 言

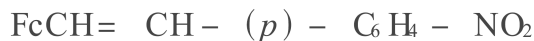
1986 年 C. C. Frazier 等人首次报道了金属有机化合物的非线性光学性质^[1], 从那以后金属有机非线性光学材料的研究逐步展开和不断深入, 在分子工程上形成了一个新热点^[2,3]。通常设计金属有机非线性光学材料首先要考虑单个分子需具有较高的非线性极化率, 由 π 共轭体系相连的电子给体-受体型分子能满足这一要求。本文依据分子设计原理, 合成了几种二茂铁类金属有机化合物, 它们的结构式如下:



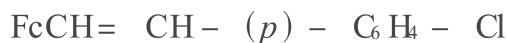
铁类金属有机化合物, 它们的结构式如下:



化合物 1



化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物 5

图 1 给体- π 电子-受体型共轭分子的模型

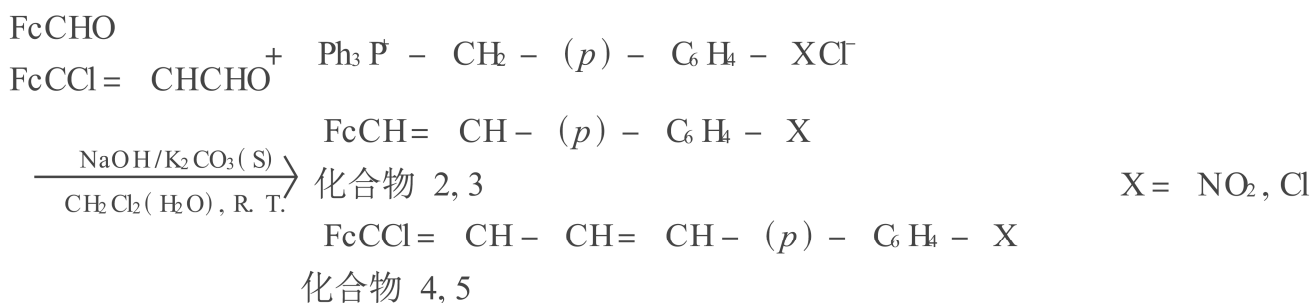
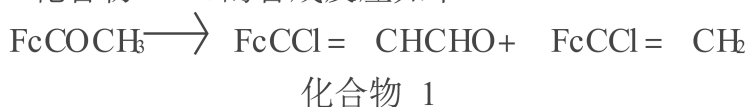
Fig. 1 A model of D-C-A conjugated molecules

* 江苏省自然科学基金和国家教委博士点基金资助课题

这 5 种化合物均为反式构型,它们的共同特点是具有给体-受体共轭结构,以推电子取代基二茂铁基作为电子给体,它的给电子能力相当于甲氧苯基,以醛基、氯基、硝基等拉电子取代基作为电子受体,给体与受体之间可以通过离域的 π 电子通道,实现分子内的电荷转移。它们都可以用 $D-\pi-A$ 的模型表示,如图 1 所示。图中 z 轴方向是给体-受体电荷转移方向,即分子偶极方向,显然任意选择的电场在 z 方向上使分子极化最强。若令外加电场方向沿分子轴向,则 U_{zz} 在非线形效应中贡献最大,这说明电荷转移作用对分子的非线形极化有重要影响。

2 合 成

化合物 1~ 5 的合成反应如下:



2.1 化合物 1 的合成

0°C 下将含有 3.5 ml 氧氯化磷的 10 ml 二甲基甲酰胺溶液,滴加至含 2.28 g (10 mmol) 乙酰基二茂铁的 10 ml 二甲基甲酰胺溶液中,氮气保护,保持 0°C 搅拌 1 h,接着室温下反应 2 h,加入 150 ml 浓度为 20% 的乙酸钠水溶液,搅拌,室温下反应 1.5 h。用二氯甲烷萃取多次,收集红色萃取液。用水多次洗涤,洗去二甲基甲酰胺,加入无水硫酸镁干燥剂过夜。减压蒸去大部分溶剂,浓缩成红色油状物,用酸性氧化铝/正己烷装柱。迅速上柱,先由正己烷洗去黄色杂质,再用 1:4 的乙醚/正己烷混合溶剂洗脱出红色液,减压蒸馏移去溶剂,得化合物 1^[4]。

2.2 化合物 4 的合成

将 167.6 mg (0.61 mmol) 氯丙烯醛二茂铁溶于 10 ml 二氯甲烷溶液,滴加至含 266 mg (0.61 mmol) 氯化(对硝基苯亚甲基三苯基磷)的 10 ml 蒸馏水中,搅拌,加入少量 1:1 混合的氢氧化钠/碳酸钾固体,室温下反应 6 h,萃取、洗涤并干燥,蒸去大部分溶剂,用石油醚/酸性氧化铝装柱,用体积比为 2:1 石油醚/二氯甲烷淋洗,得化合物 4。

2.3 化合物 5 的合成

将 225 mg (0.57 mmol) 的氯化(对氯苯亚甲基三苯基磷)溶于 10 ml 蒸馏水中,滴加含 156 mg (0.57 mmol) 氯丙烯醛二茂铁的二氯甲烷溶液 10 ml,搅拌,加入少量 1:1 混合的氢氧化钠/碳酸钾固体,室温下反应 8 h,萃取、洗涤并干燥,蒸去大部分溶剂,用石油醚/酸性氧化铝装柱,用体积比为 2:1 石油醚/二氯甲烷淋洗,得化合物 5。

2.4 化合物 2, 3 的合成

将乙酰基二茂铁分别与氯化(对硝基苯亚甲基三苯基磷)和氯化(对氯苯亚甲基三苯基磷)进行 Wittig 反应,用柱层析分离提纯,得化合物 2, 3^[3]。

2.5 化合物的表征

对化合物 1~5 用红外光谱、紫外光谱进行了表征,对于新合成的化合物 4 和 5 还进行了元素分析和核磁共振的鉴定,证明为目标化合物。

所用试剂均为分析纯,元素分析所用仪器为 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪,核磁共振仪为 Bruker Am 500 MHz 型,红外光谱采用 KBr 压片法由 Nicolet FT-IR 170SX 仪测定,紫外光谱在 UV-2201 型仪器上测定,以无水乙醇为溶剂。

表 1 化合物 1~5 的红外光谱和紫外光谱数据

Table 1 IR and UV results of compounds 1~5

No.	IR/cm ⁻¹	UV/nm
1	3080, 2850, 1659, 1600, 1412, 1134, 1003, 823, 495, 478	503, 380, 309, 262, 212
2	3082, 2920, 1623, 1589, 1505, 1461, 1338, 1105, 999, 821, 478	493, 334, 206
3	3083, 3020, 2920, 1632, 1590, 1489, 1405, 1102, 998, 815, 496, 480	459, 304, 266, 205
4	3082, 2919, 1605, 1577, 1512, 1464, 1339, 1107, 999, 826, 489, 474	498, 381, 206
5	3102, 2917, 1635, 1577, 1485, 1410, 1105, 996, 818, 472	465, 338, 207

表 2 化合物 4 和 5 的元素分析数据

Table 2 Elemental analysis results of compounds 4 and 5

No.	Elemental analysis %			
4	theoretical value	C, 61.02	H, 4.10	N, 3.56
	experimental value	C, 61.35	H, 4.22	N, 3.77
5	theoretical value	C, 62.71	H, 4.21	
	experimental value	C, 62.47	H, 4.11	

表 3 化合物 4 和 5 的核磁共振数据

Table 3 ¹H NMR results of compounds 4 and 5

No.	¹ H NMR (W, PPM)
4	7.53(2H, C ₄ HCHCNO ₂), 8.28(2H, CHC ₄ HCNO ₂)
	4.26(5H, Z-C ₅ H ₅), 4.62, 4.41(4H, Z-C ₅ H ₄)
	6.90(1H, Z-C ₅ H ₄ CClCHCHC ₄ H), 6.62(2H, Z-C ₅ H ₄ CClC ₄ HC ₄ H)
5	7.36(2H, CHC ₄ HCCl), 7.29(2H, C ₄ HCHCl)
	4.34(5H, Z-C ₅ H ₅), 4.73, 4.49(4H, Z-C ₅ H ₄)
	6.86(1H, Z-C ₅ H ₄ CClCHCHC ₄ H), 6.69(1H, Z-C ₅ H ₄ CClCHC ₄ HCH)
	6.53(1H, Z-C ₅ H ₄ CClC ₄ HCHCH)

3 结 构

本文合成的这 5 种化合物均为反式构型,以化合物 3 为例,测定了它的单晶结构(图 2)。这个化合物中二茂铁基的两茂环几乎平行,取代苯环平面与茂环平面也几乎平行,研究表明这

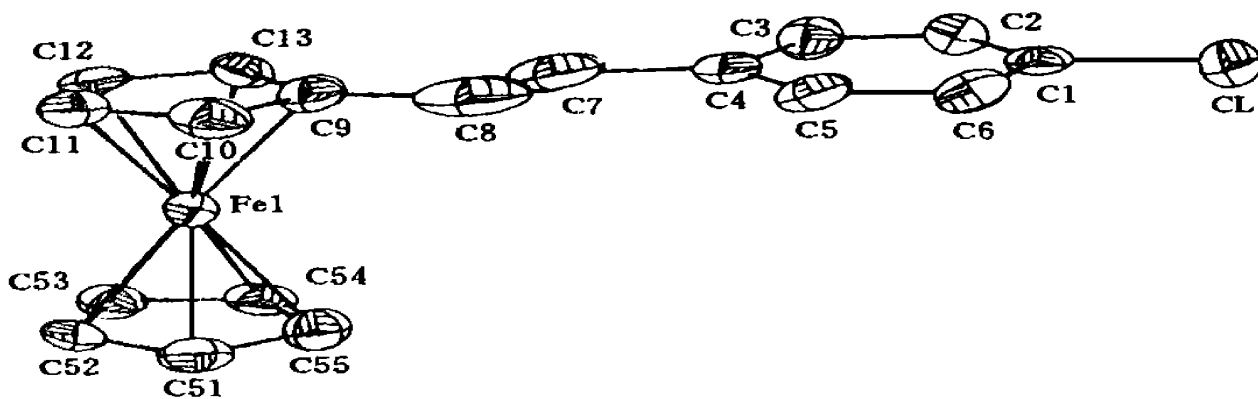


图 2 (反式)-[1-二茂铁基-2-(4-氯苯基)乙烯]的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of (*E*)-[1-ferrocenyl-2-(4-chlorophenyl) ethylene]

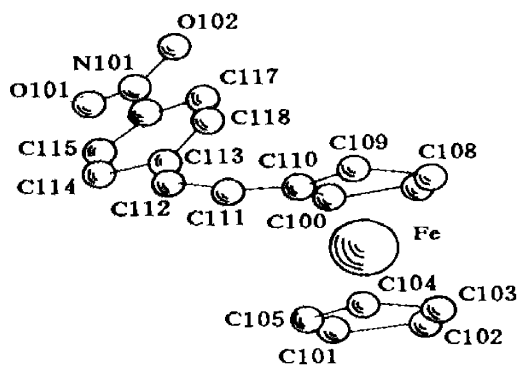


图 3 (顺式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基)乙烯]的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of

(*Z*)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene]^[5]二次谐波。将分子坐标系的 z 轴取为分子固有的偶极矩方向,则分子的二阶非线性极化率由以下几个分量组成

$$U_z = U_{zzz} + \frac{1}{3}(U_{zyy} + U_{zxx} + 2U_{xxz} + 2U_{yyz}) \quad (1)$$

U_z 表示非线性极化率张量沿永久偶极矩方向的矢量部分, U_{zzz} 又称为 U_{CT} , 是指沿着电荷转移方向的非线性极化率。在电场诱导二次谐波产生实验中所测得的值是 U_z , 而不是单一的张量组分。对于给体-受体共轭型分子, 其跃迁矩沿着分子轴向, 所以在 U_z 中, U_{zzz} 是主要的组分, 几乎占了 70% 以上。对于双组分溶液, 其宏观非线性极化强度是溶质和溶剂非线性极化度的加和, 则极性共轭有机分子二阶非线性极化率满足下式^[6]

$$U_z = 5kT \frac{\Gamma_L - \Gamma_{L0}}{fN} \quad (2)$$

式中 N 为分子密度, f 为总局域场因子, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, Γ_L, Γ_{L0} 分别为溶液及纯溶剂的宏观有效非线性极化系数。我们采用电场诱导二次谐波产生方法, 通过实验分别测出样品溶液和石英参比的二次谐波信号强度, 由两者的比值求出体系的宏观二阶非线性系数相对值, 然后根据微观值与宏观值之间的关系(公式 2)计算出样品分子的二阶非线性极化率, 实验结果如表 4 所示。

个分子的 $D-C-A$ 共轭骨架具有良好的共面性。相反顺式结构的化合物如(顺式)-[1-二茂铁基-2-(4-硝基苯基)乙烯]^[5](图 3), 它与化合物 2 分子式相同但构型相反, 在顺式结构中苯环与茂环拥挤在一起, 使得整个分子的共面性较差, 不能有效地实现分子内部的电荷转移。显然反式结构的分子具有较大的光学非线性活性, 因而我们合成了反式构型的二茂铁衍生物进行非线性光学性质研究。

4 二阶非线性光学性质

当基频光及外加静电场作用于介质时诱导产生

表 4 化合物 1~ 5 的 EFISH 实验结果

Table 4 Results of EFISH experiment of compounds 1~ 5

No.	ground state dipole moment $\times 10^{-18}$ esu	second-order molecular polarizability $\times 10^{30}$ cm ⁵ esu ⁻¹
1	3.7	3.4
2	4.4	32.1
3	3.6	8.4
4	4.9	60.6
5	4.5	22.6

本文所研究的 5 种反式构型的金属有机化合物都具有相同的电子给体 二茂铁基, 它们的电子受体分别为醛基、氯取代苯基、硝基取代苯基, 受体强度顺序为硝基取代苯基 > 氯取代苯基 > 醛基。由表 4 可见, 在 $D-C-A$ 共轭体系中对于吸电子基而言, 吸电子能力越强, 对非线性极化率增大越有利, 表现为 $U(2) > U(3)$, $U(4) > U(5)$ 。这 5 个化合物均为对位取代, 有利于分子形成电荷转移的共振态, 扩大 π 电子的流动范围, 使分子在外场中更易发生电荷转移而有利于增强分子的微观倍频效应。分子 4 和 5 的结构比分子 2 和 3 增加了 1 个碳碳双键, 由表 4 的数据可以发现, $U(4) > U(2)$, $U(5) > U(3)$, 这是由于共轭作用范围扩大, 有利于电子在更大范围内发生转移, 电偶极矩变化更大, 对增大非线性极化率有利。同样化合物 2~ 5 的二阶非线性极化率比化合物 1 的二阶非线性极化率有明显增加, 也是由于分子结构中增加了苯环的大 π 共轭, 使得体系的共轭范围大为扩展。从前面的结构分析中可以知道这几种分子均为反式构型, 共平面性较好, 共轭作用很强, 同时一边有较强的推电子基团, 另一边有吸电子基团, 这有利于分子内电荷转移。总之共轭作用范围的扩大和给体-受体基团的存在都能使非线性极化率增大, 其微观本质是分子内的电荷转移使偶极矩增大。

5 结 论

通过对二茂铁类金属有机化合物的微观二阶非线性光学性质进行研究, 得出如下结论: (1) 该类化合物具有给体-受体共轭结构, 以推电子取代基二茂铁基作为电子给体, 以醛基、氯基、硝基等拉电子取代基作为电子受体, 给体与受体之间可以通过离域的 π 电子通道, 实现分子内的电荷转移, 因而它们的分子二阶非线性极化率较大。(2) 共轭作用范围的扩大和给体-受体基团的存在都能使非线性极化率增大, 其微观本质是分子内的电荷转移使偶极矩增大。

本文的研究仅仅是一个开始, 欲从理论上揭示金属有机化合物的分子结构与非线性光学性能之间的内在联系, 以建立起适合金属有机化合物自身特点的分子设计理论, 还需详细研究给体-受体强度、共轭长度、共轭骨架及其共平面程度等结构因素对分子的二阶非线性光学的影响。

参 考 文 献

- 1 Frazier C. C., Harvey M. A., Cockerham M. P. *et al.*. Second-harmonic generation in transition-metal-organic compounds. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(22): 5703~ 5706
- 2 Marder S. R., Perry J. W., Schaefer W. P. *et al.*. New organic and organometallic salts for second-order nonlinear optics. *Proc. SPIE*, 1989, **1147**: 108~ 115
- 3 Calabrese J. C., Cheng L. T., Green J. C. *et al.*. Molecular second-order optical nonlinearities of met-

- allocenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**(19): 7227~ 7232
- 4 Rosenblum M., Brawn N., Papenmeier J. *et al.*. Synthesis of ferrocenyl acetylenes. *J. Organometal. Chem.*, 1966, **6**: 169
- 5 Green M. L. H., Marder S. R., Thompson M. E. *et al.* Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order optical non-linearity. *Nature*, 1987, **330**(6146): 360~ 364
- 6 Prasad P. N., Williams D. J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. John Wiley & Sons, 1991, 106

Synthesis, Structure and Optical Nonlinearity of Several Organometallic Compounds

Qian Ying Sun Yueming Liu Juzheng

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210018)

Wu Jianyao Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Material by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan University Branch, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Five of ferrocenyl organometallic compounds have been synthesized with phase-transfer Wittig reaction and characterized by IR, UV, elemental analysis and ^1H NMR. The crystal X-ray structure and nonlinear second-order optical properties of the compounds have been studied. It is concluded that this kind of compounds have fairly large second-order susceptibility, and that, both donor-acceptor substitutes and the extending conjugated area facilitate the nonlinear second-order optical susceptibility.

Key words phase-transfer Wittig reaction, ferrocenyl derivative, optical nonlinearity