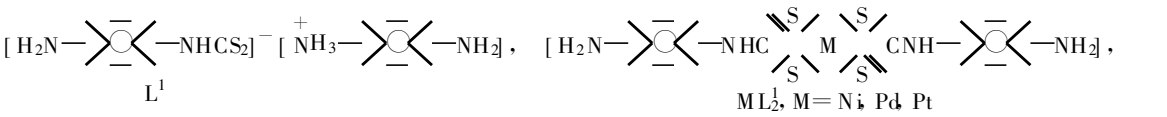
二硫代氨基甲酸盐过渡金属配合物的合成及三阶非线性光学性质研究

吴杰颖　田玉鹏*　谢复新　倪诗圣
（安徽大学化学系　合肥 230093）

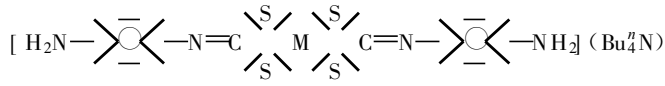
摘　要　以对苯二胺为原料合成了二硫代氨基甲酸盐过渡金属[Ni(Ⅱ), Pd(Ⅱ), Pr(Ⅱ)] 配合物及其它相应脱质子产物卡宾二硫代胺基甲酸盐配合物. 通过元素分析, IR, UV 测试表征. 对该系列配合物用四波混频方法, 研究了它们的三阶非线性光学性质. 结果表明, 平面型二硫代甲酸盐配合物有较强的三阶非线性光学效应. 并且它们脱去质子形成的配合物共轭体系更大, 其三阶非线性光学效应明显提高.

关键词　镍, 铂, 钯, 二硫代氨基甲酸盐配合物, 卡宾二硫代胺基甲酸盐配合物, 三阶非线性光学效应

在许多非线性光学现象中, 三阶非线性光学现象占有举足轻重的地位. 这是由于它为光开关和光储存等提供重要机理[1,2]. 在过去十几年中, 人们对含有共轭体系的有机化合物的三阶非线性光学性质从实验和理论诸方面进行了广泛而深入的研究, 而对配合物的三阶非线性光学性质的研究只是近几年才发展起来的. 人们确信在配合物这个庞大体系中肯定会有非线性光学性质及综合性能更为优良的配合物被发现. 配合物是一类很有前途的非线性光学材料[3]. 在本工作中, 我们以对苯二胺为原料, 在 0 ℃下与二硫化碳反应, 得到一双位配体(L^1)及其 Ni(Ⅱ), Pd(Ⅱ), Pt(Ⅱ)平面形配合物, 此类配合物在碱性条件下易脱去质子, 形成具有较大共轭体系的配合物. 采用四波混频(DFWM)方法测量了它们在 450 nm 的三阶非线性光学系数, 实验结果表明, 这类化合物有较大的三阶非线性光学响应. 合成的化合物如下:



L^1　　ML_2^1, M= Ni, Pd, Pt



$(Bu_4^nN)_2ML_2^2$, M= Ni, Pd, Pt; $Bu_4^nN^+$= 四丁基铵根离子

1　实验部分

1.1　仪　器

Nicolet FTIR-170SX 红外光谱仪, Shimadzu UV3100 光谱仪, Shimadzu UV240 光谱仪, Perkin-Elmer240C 元素分析仪.

1998-07-27 收稿, 1998-10-14 修回
国家自然科学基金(29871001)和安徽省自然科学基金资助项目
南京大学配位化学国家重点实验室基金项目

1.2　配合物三阶非线性光学系数的测量方法

在室温条件下, 将所合成的配合物及其配体溶解在 *N*, *N*-二甲基甲酰胺溶液中, 制成不同浓度的溶液样品. 其中溶液的折射率为 1.431. 四波混频(DFWM)实验装置中, 光源采用德国 Lamada physik 公司的脉冲准分子激光器. 重复频率 10 Hz, 输出的 308 nm 的紫外光脉冲宽度约为 16 ns, 该激光泵浦一台可调染料激光器, 再经放大器后得到单脉冲能量约 1 mJ. 激光束经分束器 BS_1 和 BS_2 分束形成探测光 I_p, 前项泵浦光和后项泵浦光 I_b. 前向与后向泵浦光为强度相等且反向传播. 前向泵浦光与探测光之间夹角约为 3°左右, 探测光强度约为泵浦光强度的十分之一. 当这 3 束光同时作用于厚度为 10 mm 的石英样品池时, 则产生与探测光反向传播的信号 I_s, 由分束器 BS_3 取出共轭信号 I_s, 由光电倍增管接收, 经 Boxcar 积分平均后由计算机采样并处理记录. 实验中染料激光能量由 RJ-7200 能量计监测. 染料激光脉冲宽度为 12 ns, 测量波长为 450 nm, 光束截面约 0.5 mm^2.

对于低吸收样品, 由简并四波混频理论可知, 共轭光是每一泵浦光通过由另一泵浦光与探测光干涉在介质中形成的实时光栅上形成的. 在小信号下, 共轭信号 I_s 与泵浦光 I_f 及 I_b 和探测光 I_p 以及介质的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$的关系为[4]

$$I_s = (4\pi\omega L\chi^{(3)}/n)^n I_f I_b I_p \tag{1}$$

式中 L 为作用长度, n 为样品介质的折射率, ω 为激光角频率.

从(1)式可以看出, 只要测得公式右边的各物理量, 就可以计算出样品的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$. 实验中, 为了避免对上述几个物理量的绝对测量的困难以及测量误差, 采用同一实验条件下的相对测量值进行比较, 即将样品的共轭信号与标准样品(CS_2)的共轭信号作比较, 从而得出样品 $\chi^{(3)}$ 系数的测量公式[5]

$$\chi^{(3)} = (n/n_{CS_2})^2 (L/L_{CS_2})(I_s/I_{CS_2})^{1/2}\chi^{(3)}_{CS_2} \tag{2}$$

式中 n, n_{CS_2}分别为样品和 CS_2 的线性折射率; I_s, I_{CS_2}为样品和 CS_2 的共轭信号, L_{CS_2}, L 为 CS_2 和样品池厚度. 对于本实验方案, $L_{CS_2} = L = 10$ mm, $n_{CS_2} = 1.627$.

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n}{n_{CS_2}}\right)\sqrt{\frac{I_s}{I_{CS_2}}}\,\frac{\alpha L\exp(\alpha L/2)}{1-\exp(-\alpha L)}\chi^{(3)}_{CS_2} \tag{3}$$

式中 α 为测量样品的线性吸收系数, 同时假设 CS_2 在 450 nm 波段无吸收(实际吸收很小), CS_2 介质的三阶极化系数为 $\chi^{(3)} = 4.0\times10^{-13}$esu[6].

1.3　配体($\mathbf{L^1}$)的合成

将 4.32 g(0.04 mol)对苯二胺溶于 100 mL 乙醇, 向其中缓慢滴加 1.52 g CS_2(0.02 mol)的乙醇溶液 10 mL, 反应温度控制在 0 ℃左右, 逐渐出现白色微晶, 静置, 过滤. 用少量乙醚洗涤, 真空干燥, 产率 85%.

1.4　二硫代氨基甲酸盐配合物($\mathbf{M(S_2CNHC_6H_4NH_2)_2}$, **M = Ni, Pd, Pt**)的合成

将上述合成的配体分别与乙酸镍, 四氯合钯(铂)酸钾按 1∶2 比例在乙醇中搅拌反应. 析出浅绿色或黄绿色沉淀, 过滤, 乙醇洗涤, 真空干燥得产物. 产品用乙醚重结晶析出无色晶体, 将一定量的配合物溶于 HNO_3/H_2O_2 中加热溶解, 用 EDTA 滴定法测金属含量. 元素分析结果列于表 1.

1.5　二硫代卡宾氨基甲酸盐配合物($\mathbf{(Bu^n_4N)_2[M(S_2CNC_6H_4NH_2)_2]}$, **M = Ni, Pd, Pt**)的合成

将 1.4 中合成的配合物在室温下与过量的 NaOH 醇溶液反应得澄清溶液, 过滤, 按配合物与溴化四丁基铵为 1∶2 摩尔比加入溴化四丁基铵乙醇溶液, 产生黄绿色沉淀, 过滤, 少量乙

醇洗涤, 水洗, 过滤, 真空干燥, 得产品. 产品用丙酮重结晶后做元素分析测试, 其结果列于表 1. 金属含量测定同 1.4.

表 **1** 配体、配合物的元素分析及有关光谱数据

化合物	元素分析实测值(计算值)/%				IR/ cm^{-1}				UV/ nm (固体)
	C	H	N	M	ν(N—H)	ν(C—N)	ν(C—S)	ν(S—M)	
L^1	53.41	5.71	19.23	—	3368	1321	996		
	(53.46)	(5.84)	(19.17)	—	3311		936		
NiL_2^1	39.51	3.50	13.12	13.4	3364	1392	997	303	433
	(39.56)	(3.30)	(13.19)	(13.8)	3273		934	342	585
PdL_2^1	35.58	3.01	11.90	22.2	3360	1390	997	300	434
	(35.56)	(2.96)	(11.85)	(22.5)	3275		935	338	580
PtL_2^1	29.70	2.58	9.76	34.3	3368	1396	997	293	416
	(29.94)	(2.50)	(9.98)	(34.7)	3272		935	329	570
$(Bu_4^nN)_2NiL_2^2$	60.71	9.45	9.20	6.1	3321	1506	910	332	425
	(60.85)	(9.33)	(9.26)	(6.5)					572
$(Bu_4^nN)_2PdL_2^2$	57.73	8.71	8.55	11.1	3320	1508	908	334	437
	(57.81)	(8.86)	(8.80)	(11.3)					566
$(Bu_4^nN)_2PtL_2^2$	52.65	8.31	7.96	18.4	3319	1501	906	327	422
	(52.91)	(8.10)	(8.05)	(18.7)					562

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成与鉴定

配体 L^1 不稳定, 久置分解. 因此, 合成在较低温度下进行. 产品分离后马上与金属盐反应, 形成配合物后在中性条件下是稳定的. 此类配合物中 α-N 上质子不稳定, 在碱作用下脱去. 形成卡宾盐类. 易溶于极性溶剂. 在溶液中是以阴离子形式存在, 当遇到大的阳离子时形成沉淀. 在以上各步反应所得目标产物, 元素分析结果与计算结果相符. 表 1 中 IR 分析表明有 C—N, —N—H, C—S, M—S 键的存在. 我们还发现, 当二硫代氨基甲酸配合物, 在碱作用下, 生成二硫代卡宾氨基甲酸配合物, 氨基伸缩振动峰由 2 个峰减至 1 个峰, 我们推测这是由于 α-N 上质子脱去所致. 在远红外光谱中 ν(M—S)也出现类似情况. 由前述结构所示, 在形成二硫代卡宾氨基甲酸配合物时, 二齿配体由 $NH_2ArNHCS_2^-$ 脱去质子变为 $NH_2ArN{=}CS_2^-$, M—S键的差别也减小. 固体电子光谱测试表明, 该类配合物在 ~420 nm 和 ~580 nm 存在M←L和M→L 的电荷跃迁峰. 这些谱带与已知的平面正方形Ni(Ⅱ), Pd(Ⅱ), Pt(Ⅱ)配合物中所观察的谱带类似[7,8], 结合该类配合物的晶体结构报道证实了我们以上推论和图中的结构[9]. 即该类 Ni, Pd, Pt 配合物为平面型配合物. 在该类配合物体系中, 电子有一定的离域, 特别是经脱质子后形成的卡宾类配合物, 电子离域程度更高.

2.2 化合物的三阶非线性光学性质

利用上述装置, 以 CS_2 作为参考样品, 对前述配合物及其配体的三阶极化系数进行了测量, 由(2)式和(3)式可算得样品的 $\chi^{(3)}$, 配体未见信号. 结果列于表 2.

表 **2** 配合物的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$/ **esu**

配合物	10^4 浓度/(mol·L^{-1})	吸收系数 α	$10^{13}\chi^{(3)}$	配合物	10^4 浓度/(mol·L^{-1})	吸收系数 α	$10^{13}\chi^{(3)}$
NiL_2^1	4.23	1.32	1.34	$(Bu_4^nN)_2NiL_2^2$	1.96	0.86	13.77
PdL_2^1	2.73	1.75	2.19	$(Bu_4^nN)_2PdL_2^2$	1.93	0.31	17.51
PtL_2^1	2.20	0.89	3.08	$(Bu_4^nN)_2PtL_2^2$	2.05	0.12	16.33

从测试结果看出,配体在该测试条件下没显示出三阶非线性光学响应,配体通过与金属离子作用而形成平面型有给体基团、有部分离域性能的配合物. 其配合物显示出较大的非线性光学响应. 该类配合物的热稳定性和化学稳定性都优于配体. 结合该类配合物的结构我们可得出如下结论,此类配体具有和芳环相连的给体—NH_2,在光场作用下,配合物中发生金属配体间电荷转移使分子中 π 电子结构发生变化而诱导出大的非线性光学响应,在含共轭平面的卟啉类配合物中也观察到这种现象[10,11]. 进一步分析表 2 中数据我们发现,由于在卡宾配合物中,π 电子的离域程度增大,从而使三阶极化率明显增大约一个数量级. 然而在该测试条件下对于同一基本构型,中心金属离子不同对三阶非线性光学响应没有明显影响.

三阶非线性光学测试由中山大学超快速激光光谱国家重点实验室罗挺博士和中山大学化学系卢忠林博士协助测试,在此表示感谢.

参 考 文 献

1 Dhenaut C, Ledoux I, Zyss J *et al*. *Nature*, 1995, **374**: 339
2 Feneyrou P, Doclot O, Block D *et al*. *Opt Lett*, 1997, **22**: 1132
3 Long N L. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, **34**: 21
4 Shen Y R. The Principle of Nonlinear Optics. New York: Willey, 1994, Charpt. 14
5 Prasad P N, Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1991, Charpt. 9
6 Guha S, Roach J E. *Opt Lett*, 1992, **17**: 264
7 Burns R P, McAuliffe C A. *Adv Inorg Chem and Radiochem*, 1980, **3**: 211
8 Cassoux P, Valade L, Kobayash A *et al*. *Coord Chem Rev*, 1991, **110**: 115
9 Tian Y P, You X A. *Polyhedron*, 1996, **15**: 1495
10 Israel D L, Marks T J, Ratner M A *et al*. *Chem Mater*, 1998, **10**: 753
11 Tian M Q, Suichi Y, Keisuke S *et al*. *J Opt Soc Am*(*B*), 1998, **15**: 846

Synthesis, and Third-order Nonlinear Optical Property of Some Transition Metal Dithio-complexes

Wu Jieying, Tian Yupeng*, Xie Fuxin, Ni Shisheng
(*Department of Chemistry, Anhui University, Hefei* 230093)

Abstract 4-Aminophenyl ammonium dithiocarbamate and their Ni(Ⅱ), Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅱ) complexes have been synthesized and characterized. The complexes formed metal(Ⅱ)dithiocarbimates with tetrabutyl ammonium bromide in alcoholic NaOH solution. The spectral results indicated that both dithiocarbamate and dithiocarbimate complexes are bidentate ligand and have square planar configuration. The third-order nonlinear optical response results obtained by degenerate four-wave mixing technique showed that the dithiocarbimate complexes have higher third-order nonlinear optical response due to high delocalization of the system.

Keywords nickel, platinum, palladium, dithiocarbamate complex, dithicarbimate complex, third-order nonlinear optical property