

## 手性锌卟啉的非线性光学性质及对咪唑类客体分子识别的构象研究\*

王树军 罗代兵 阮文娟 朱志昂 马毅<sup>1</sup>(南开大学化学学院, 天津 300071; <sup>1</sup>南开大学农药工程中心, 天津 300071)

**摘要** 在纳秒(ns)领域中,利用 Z-扫描技术测定了 Zn(*o*-BocTyr)TAPP(主体 1)和 Zn(*p*-BocTyr)TAPP(主体 2)两种手性锌卟啉的三阶非线性光学性质以及对咪唑类客体的分子识别行为的构象研究. 结果表明, (1) 两种手性锌卟啉都具有反饱和吸收效应和自散焦效应; (2) 由于两种主体中侧链位置的差异,造成两种主体分子极化程度的不同,主体 1 具有较大的三阶非线性折射率( $n_2$ )值; (3) 主体 1 中侧链苯环与卟啉环之间存在一定的相互作用; (4) 分子识别出现了配位方向的选择性,客体咪唑(Im)与主体 1 侧链中的苯环能够形成  $\pi$ - $\pi$  相互作用,选择从有侧链一方配位于主体 1, 而 2-甲基咪唑(2-MeIm)选择从没有侧链一方进攻主体 1, 但对于主体 2, 则没有出现配位方向的选择性.

**关键词:** 非线性光学性质, Z-扫描, 手性锌卟啉分子识别, 构象研究, 量子化学

**中图分类号:** O644, O614.24

在各种合成的非线性光学材料中,卟啉、金属卟啉及其衍生物已经成为了一个重要的研究开发课题. 在合成卟啉材料的研究中,当前的重点是进行分子设计和化学合成,通过结构变化改变物质非线性吸收特性来满足实际应用,但文献中所见结构变化往往只是改变卟啉环中心金属离子或在 meso 位  $\beta$  位增加吸电子基团或供电子基团<sup>[1-4]</sup>. 本文对手性分子基团修饰的卟啉衍生物的非线性光学性质的研究,将为开发新型光学材料及研究卟啉的结构

提供一条新的参考途径.

卟啉类化合物的结构研究已多见报道<sup>[5-8]</sup>,但构象的研究尚不多见. 本研究中我们用自己合成的两种手性锌卟啉化合物 Zn(*o*-BocTyr)TAPP(主体 1)和 Zn(*p*-BocTyr)TAPP(主体 2),通过模拟退火计算方法,在 Hartree-Fock(HF)水平上进行优化,搜索体系的最低能量构象,解释它们的非线性光学性质. 同时,也采用理论计算方法研究两种主体对四种咪唑类客体的分子识别,并用量子化学方法计算了主

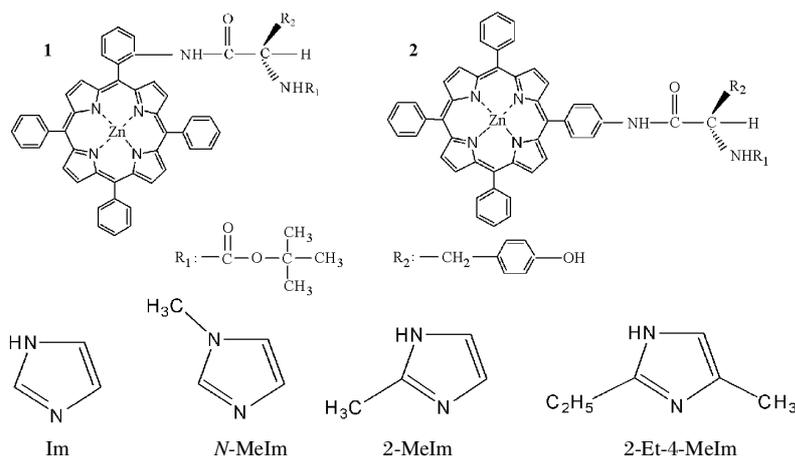


图 1 主体及客体的分子结构简式

Fig.1 Structures of hosts and guests

1) Zn(*o*-BocTyr)TAPP; 2) Zn(*p*-BocTyr)TAPP

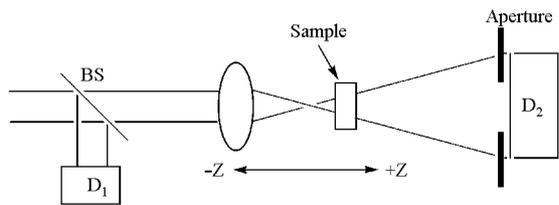


图2 Z扫描实验装置图

Fig.2 Setup of Z-scan

客体体系的单点能,进一步研究主客体分子识别的特征.图1所示的是主体 **1**、**2** 及客体的分子结构简式.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与条件

Nd:YAG 激光器,石英比色皿.重复频率 10 Hz,脉冲宽度 5 ns,样品厚度 1 mm,激发波长 532 nm,焦点处光强  $2.3085 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,束腰  $23 \mu\text{m}$ . Z扫描在室温下进行.

### 1.2 实验样品

金属卟啉 Zn(*o*-BocTyr)TAPP、Zn(*p*-BocTyr)TAPP 按文献[9]方法合成.配制浓度均为  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液 10 mL.

### 1.3 实验装置及原理

实验装置如图2所示.

Z扫描曲线法是 Sheik-Bahae 等<sup>[10]</sup>在 1990 年提出的采用单光束测量非线性折射率的方法,现已发展成为一种具有重要实际应用价值的实验方法和手段.同时,Sheik-Bahae 等人从理论上提出了计算物质非线性折射率的数学公式(1):

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-S)^{0.25} \times \Delta \Phi_0(t) \quad (1)$$

式中  $\Delta T_{p-v}$  为峰、谷透过率之差,  $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ ;  $S$  为小孔的线性透过率,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2 / \omega_a^2)$ ,  $r_a$  是小孔半径 ( $r_a = 5 \text{ mm}$ ),  $\omega_a$  是光束半径 ( $\omega_a = 34 \text{ mm}$ ).由公式(1)可求得焦点处轴上的相移  $\Delta \Phi_0(t)$ .

$\Delta \Phi_0(t)$  与焦点处的折射率  $\Delta n_0(t)$  的关系可表示为

$$\Delta \Phi_0(t) = K \Delta n_0(t) \times L_{\text{eff}} \quad (2)$$

其中  $K = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  为激光波长.  $L_{\text{eff}}$  是样品有效长度,  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ,  $L$  是样品厚度,  $\alpha$  是线性吸收系数.由公式(2)求得  $\Delta n_0(t)$ .

$\Delta n_0(t)$  与非线性折射率  $\gamma(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$  的关系式为

$$\Delta n_0(t) = \gamma I_0(t) \quad (3)$$

式中  $I_0(t)$  为焦点处光强.由式(3)可求得非线性折射率  $\gamma$ .

$$n_2 = (cn_0 / 40\pi)\gamma \quad (4)$$

根据式(4),将  $\gamma$  转化为静电单位非线性折射率  $n_2$  (esu),  $n_2$  是衡量物质非线性光学性能的重要参数,式中  $c$  为光速,  $n_0$  为样品的线性折射率 ( $n_0 = 1.4294$ )<sup>[11]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 主体分子的最低能量构象

构象理论研究全部在 SGI Indigo II 工作站 (Sybyl 6.91) 上完成.首先构建锌卟啉的三维结构,卟啉环的结构取自单晶结构<sup>[12]</sup>,经分子力学进行优化,能量收敛级数为  $0.042 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,得到一低能构象.以此构象作为模拟退火计算的起始构象,进行构象搜索,结果得到两个主体分子的最低能量构象(图3).退火参数:在 2000 K 平衡 1000 fs,然后逐渐降温到 0 K.退火的时间为 1500 fs,循环次数为 40 轮.

模拟退火法搜索所得两个主体分子的最低能量构象如图3所示.从图3可以看出:(1)在主体 **1** 中,侧链酪氨酸中苯环位于卟啉环的上方,苯环受到卟啉环环流效应的影响,苯环与卟啉环之间存在一定的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,侧链影响了卟啉环的  $\pi$  电子密度,分子极化程度增大<sup>[13]</sup>;(2)在主体 **2** 中,整个侧链都处于距离卟啉环较远的位置,侧链与卟啉环之间几乎不存在相互作用.

### 2.2 主体分子的非线性光学性质

图4是两种主体锌卟啉 Z 的扫描曲线图 (横坐标:样品位置;纵坐标:归一化透过率).a 线是开孔扫描曲线, b 线是闭孔扫描曲线, c 线是闭孔曲线除以开孔曲线的归一化曲线,以消除非线性吸收的影响.从样品的扫描曲线形式可以看出,两种卟啉具有相似的光学特征.开孔曲线都有较好的对称性,显示出深的峰谷,说明主体化合物具有非线性吸收性质.由闭孔曲线看,曲线的峰、谷呈不对称状态,其中谷较深,说明这种卟啉具有反饱和吸收特性<sup>[14]</sup>.两种样品的 Z 扫描曲线(c 线)都显示出先峰后谷的现象,即为一个负的非线性折射特征<sup>[10]</sup>,表明所研究的主体化合物具有自散焦效应的光学性质,即由高斯光束形

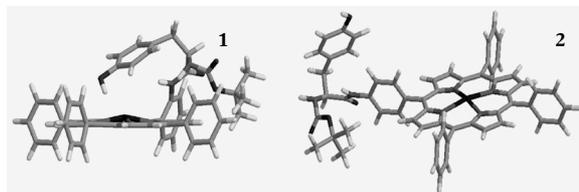


图3 主体的最低能量构象

Fig.3 The lowest energy conformations of hosts

1) Zn(*o*-BocTyr)TAPP; 2) Zn(*p*-BocTyr)TAPP

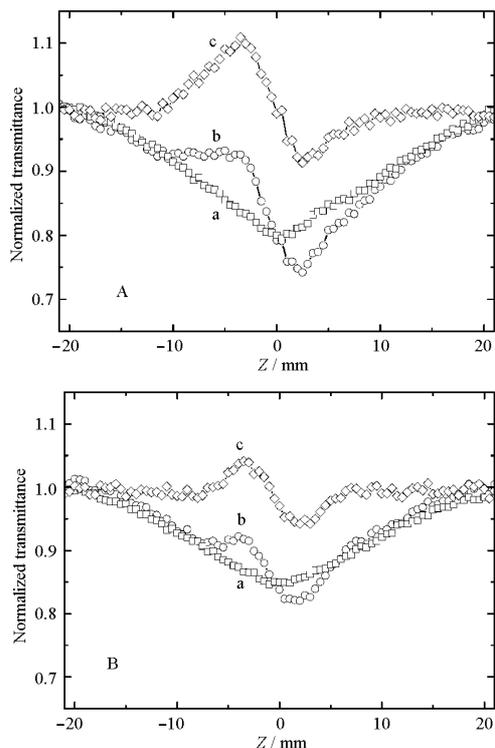


图4 Z扫描曲线图

Fig.4 Curve spectra of Z-scan

A) Zn(*o*-BocTyr)TAPP, B) Zn(*p*-BocTyr)TAPP;  
a) open-aperture; b) closed-aperture; c) division result

成的介质折射率梯度为光束中心的折射率小, 周围的折射率大, 因而光束越来越扩展<sup>[15]</sup>.

通过 Z 扫描技术, 结合实验原理计算所得主体 **1**、**2** 的非线性折射率  $n_2$  值分别为  $-9.85 \times 10^{-9}$ 、 $-7.83 \times 10^{-10}$  esu (负号指样品具有自散焦效应). 决定三维非线性光学材料折射率大小的重要特征之一是分子的极化程度, 卟啉化合物的光学非线性来源于卟啉环离域大  $\pi$  键的极化, Bezerra<sup>[16]</sup>、Rao<sup>[17]</sup> 实验证明, 修饰基团与卟啉平面的诱导效应和共轭效应使得卟啉平面大  $\pi$  键的电子云密度发生相对变化, 从而改变非线性折射率数值的大小. 主体 **1** 有较大的非线性折射率  $n_2$  (esu) 值, 表明主体 **1** 存在较大的极化程度, 这是由于侧链苯环与卟啉环之间存在较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用的缘故.

### 2.3 主客体识别体系的最低能量构象

#### 2.3.1 主体 **1** 识别体系的最低能量构象

以客体 2-甲基咪唑 (2-MeIm) 和咪唑 (Im) 为例, 通过模拟退火法搜索了客体分子从不同方向配位于主体 **1** 的最低能量构象. 由最低能量构象图 5A 可以看出, 当 Im 客体分子从有侧链一方配位主体 **1** 时, 咪唑环与主体侧链中苯环处于平行的位置, 可

以形成一定的  $\pi$ - $\pi$  相互作用. 而当 2-MeIm 从有侧链一方配位主体 **1** 时 (图 5B), 2-MeIm 中咪唑环与主体 **1** 侧链中苯环呈一定的扭转夹角, 不能有效地形成  $\pi$ - $\pi$  相互作用. 优化后分子最低能量构象的势能各组成部分数据列于表 1.

从表 1 可看出, 当客体分子 2-MeIm 选择从没有侧链一方进攻主体 **1** 时所得构象具有更低的能量, 而 Im 分子则是从有侧链一方进攻主体 **1** 时所得构象具有更低的能量, 能量越低, 构象越稳定. 2-MeIm 从不同方向进攻主体 **1** 所得构象能量的差别主要表现在键伸展能, 角度弯曲能, 扭转能三方面. 由此可以确定, 当 2-MeIm 从有侧链一方配位主体 **1** 时 (图 5B), 2-MeIm 与主体侧链之间空间位阻效应增强, 侧链各键发生了强烈扭转, 使得搜索所得构象有了较高的能量. 客体 Im 分子配位主体所得两种不同构象能量最大差别表现在范德华能方面, 而范德华能确实对  $\pi$ - $\pi$  相互作用有一定的能量贡献<sup>[18]</sup>,  $\pi$ - $\pi$  相互作用使得主客体体系能量降低. 因此, 2-MeIm 选择从没有侧链一方配位主体 **1**, Im 则选择从有侧链一方配位于主体 **1**. 这些理论计算所得结论与圆二色实验结果相一致<sup>[9]</sup>.

#### 2.3.2 主体 **2** 识别体系的最低能量构象

由模拟退火搜索所得主体 **2** 的构象 (图 3) 可以看出, 侧链远离卟啉平面, 当几种客体咪唑分子配位于主体 **2** 时, 主体侧链对客体分子配位位置无明显影响. 因此, 客体分子配位主体 **2** 的反应没有出现

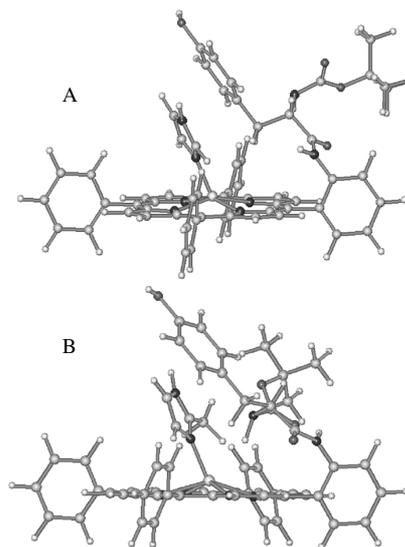


图5 主客体体系的最低能量构象

Fig.5 The lowest energy conformations of complex

A) host **1** and Im; B) host **1** and 2-MeIm

表 1 主体 1 与 2-MeIm 和 Im 配位后的最低能量构象的势能组成 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )Table 1 Average potential energies of the 2-MeIm and Im with host 1 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Energy term	$E(\text{host 1-2-MeIm})^{(a)}$	$E(\text{host 1-2-MeIm})^{(b)}$	$E(\text{host 1-Im})^{(a)}$	$E(\text{host 1-Im})^{(b)}$
Energy in aggregate	298.169	298.110	298.127	298.188
Bond stretching energy	109.901	82.542	90.546	62.645
Angle bending energy	174.460	183.933	178.891	177.728
Torsional energy	97.483	87.542	86.923	84.416
Out of plane bending energy	15.042	14.506	13.029	9.866
1-4 van der Waals energy	25.179	23.062	19.715	22.410
van der Waals energy	-42.597	-43.287	-72.095	-33.669
1-4 electrostatic energy	-329.984	-320.056	-368.619	-374.238
Electrostatic energy	-119.893	-108.863	-34.698	-31.196
Total energy	227.760	217.489	211.819	216.150

a) with side chain; b) without side chain

配位方向的差异问题, 该配位反应主要是由客体分子本身结构特点所决定. 理论计算各能量组分列于表 2, 其中键伸展能、角度弯曲能、扭转能、平面外弯曲能都属于分子内的能量, 1-4 范德华能、范德华能、1-4 静电能、静电能均属于分子间作用能. 比较几种咪唑类客体分子, 能量差别主要表现在范德华能、1-4 静电能、静电能几个分子间作用能方面, 这是由于客体分子中不同取代基及取代基位置造成的.

根据热力学研究结果<sup>[9]</sup>, 主-客体体系进行配位反应的主要驱动力是焓变, 主-客体体系配位后放出热量, 克服由于配位导致的熵减少的不利因素, 最终形成主客体轴向配合物. 由此可知, 主-客体体系配位能力的大小是由主-客体体系配位前后的能量变化所决定的. 主-客体体系配位前后的能量变化列于表 3. 由表 3 可知, 主-客体体系配位前后的能量差值均为负值, 说明配位后的轴向配合物能量低于未配位前主体与客体的能量之和. 配位后能量降低的幅度越大, 形成的轴向配合物越稳定, 主体与客体之间配位能力越强. 在本文中, 主体-咪唑类客体体系配位前后能量降低幅度由大到小依次为 2-甲基咪

唑>咪唑>*N*-甲基咪唑>2-乙基-4-甲基咪唑, 因此主体与客体间配位能力为 2-甲基咪唑>咪唑>*N*-甲基咪唑>2-乙基-4-甲基咪唑, 这与热力学研究<sup>[9]</sup>是一致的, 理论计算很好地解释了实验结果.

## 2.4 量子化学计算

在模拟退火法搜索所得构象的基础上, 采用 B3LYP 密度泛函法(6-31G 基组), 通过 Gaussian 98 程序进行主客体体系的单点能计算<sup>[10]</sup>.

以 Im 和 2-MeIm 配位主体 1 为例, 采用 Sybyl 6.91 搜索所得的最低能量构象为初始构象, 运用 Gaussian 98 程序分别计算主体分子、客体分子以及主客体配位后分子的能量, 分子轨道能量以及电荷分布. 客体分子从不同位置配位主体的能量数据如表 4 所示.

$E(\text{complex})$  是主客体轴向配合物的总能量,  $\Delta E = E(\text{complex}) - E(\text{host}) - E(\text{guest})$ ,  $\Delta E_{\text{L-H}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ . 从表 4 可以看出, 对于咪唑而言,  $\Delta(\Delta E)_{(\text{有侧链-无侧链})} = -0.99099 \text{ a.u.} = -2601.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明客体咪唑分子从有侧链一方进攻主体时有较低的能量, 主客体形成的轴向配合物更稳定, 同理, 也可以确定 2-MeIm

表 2 主体 2 与 Im 类客体配位后的最低能量构象的势能组成 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )Table 2 Average potential energies of the imidazole derivatives with host 2 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Energy term	$E(\text{host 2})$	$E(\text{host 2-2-MeIm})$	$E(\text{host 2-Im})$	$E(\text{host 2-N-Im})$	$E(\text{host 2-2-Et-4-MeIm})$
Energy in aggregate	297.943	297.975	297.971	297.938	297.972
Bond stretching energy	63.321	81.048	76.103	74.902	95.475
Angle bending energy	53.898	163.398	172.824	173.192	170.151
Torsional energy	60.840	64.538	58.940	65.266	66.827
Out of plane bending energy	3.054	9.155	3.883	3.515	9.000
1-4 van der Waals energy	24.614	24.087	22.577	21.460	21.560
van der Waals energy	-13.234	-40.229	-27.464	-13.506	-27.460
1-4 electrostatic energy	-239.103	-290.633	-380.20	-389.451	-295.508
Electrostatic energy	28.349	4.155	87.835	99.023	-1.552
Total energy	279.682	313.494	312.649	332.318	336.465

表 3 自由客体和主-客体体系的最低能量 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )Table 3 The lowest energies of free guest and host-guest system ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Host-guest	$E(\text{host-guest})$	$E(\text{guest})$	$E(\text{host-guest})-E(\text{guest})-E(\text{host})$
Host 2-2-MeIm	313.494	90.554	-56.742
Host 2-Im	312.649	86.584	-53.587
Host 2-N-MeIm	332.318	90.734	-38.098
Host 2-2-Et-4-MeIm	336.465	92.123	-35.340

表 4 客体咪唑分子从 host 1 不同方向进攻的量子计算能量数值 (a.u.)

Table 4 The quantum chemistry results of Imidazole and 2-MeIm with host 1 (a.u.)

	host 1-Im <sup>(a)</sup>	host 1-Im <sup>(b)</sup>	host 1-2-MeIm <sup>(a)</sup>	host 1-2-MeIm <sup>(b)</sup>
$E(\text{complex})$	-4871.60313	-4870.61214	-4910.37373	-4911.45387
$E(\text{guest})$		-223.50531		-265.45511
$E(\text{host})$	-4602.57415		-4602.57415	
$\Delta E$	-45.52367	-44.53268	-42.34447	-43.42461
$\Delta(\Delta E)_{a,b}$	-0.99099		1.08014	
$E_{\text{HOMO}}$	-0.18787	-0.17551	-0.16989	-0.17367
$E_{\text{LUMO}}$	-0.08041	-0.07554	-0.13558	-0.07603
$\Delta E_{\text{L-H}}$	0.10746	0.09997	0.03431	0.09764
$Q_{\text{G}}$	0.07823	0.05846	0.08654	0.10267
$Q_{\text{H}}$	-0.07823	-0.05846	-0.08654	-0.10267

a) with side chain; b) without side chain

从无侧链方配位于主体形成的轴向配合物更稳定。

根据前线轨道理论,体系占据的分子轨道能量,特别是最高占有轨道(HOMO)能量负值的绝对值越大,体系越稳定.表4中HOMO的能量和最低空轨道(LUMO)的能量均为负值,二者的能级差 $\Delta E_{\text{L-H}}$ 与轴向配合物的稳定性有着密切的关系,对于结构相似的分子, $\Delta E_{\text{L-H}}$ 越大,则分子越稳定<sup>[20]</sup>.对于主体1-咪唑体系,咪唑从有侧链方配位主体所形成轴向配合物体系的HOMO能量负值的绝对值为大,且host 1-Im(有侧链)体系的 $\Delta E_{\text{L-H}}$ 值大于host 1-Im(无侧链)体系的 $\Delta E_{\text{L-H}}$ 值,由此确定咪唑从有侧链方向配位主体所形成的轴向配合物稳定,这与构象能量分析的结果相一致.同理,可以确定2-甲基咪唑从无侧链方向配位主体所形成的轴向配合物稳定.另外,表4中 $Q_{\text{H}}$ 为轴向配合物中的主体咪唑部分的原子净电荷, $Q_{\text{G}}$ 为轴向配合物中客体Im的原子净电荷. $Q_{\text{H}}$ 为负值,说明有部分电荷由客体通过Zn—N键流向主体咪唑环,用以增加轴向配合物的稳定性.电荷转移量的大小与轴向配合物的稳定性有关,电荷转移量越大则轴向配合物越稳定<sup>[21]</sup>.由表中数据可以得出对于 $\Delta Q_{\text{H(有侧链-无侧链)}}=-0.019771\text{ a.u.}=-51.937\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,再次说明客体咪唑从有侧链一方配位主体形成的轴向配合物更稳定。

性光学性质理论方面给予的极大帮助。

## References

- Mishra, S. R.; Rawat, H. S.; Laghate, M. *Opt. Commun.*, **1998**, **147**: 328
- Ewan, K. J. M.; Bourhill, G.; Robertson, J. M.; Auderson, H. L. *J. Nonlinear Opt. Mater.*, **2000**, **9**: 451
- Sun, W.; Byeon, C. C.; Lawson, C. W.; Gray, G. M.; Wang, D. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **77**: 1759
- Wen, T. C.; Hwang, L. C.; Lin, W. Y.; Chen, C. H.; Wu, C. H. *Chemical Physics*, **2003**, **286**: 293
- Cheng, R. J.; Chen, P. Y.; Lovell, T.; Liu, T.; Noodleman, L.; Case, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 6774
- Tsai, H.H.; Simpson, M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **353**: 111
- Yoshishige, O.; Toshiya, K.; Shiyoshi, Y.; Shinro, M. *Journal of Molecular Structure(Theochem.)*, **2003**, **631**: 13
- Vasna, M.; Snezana, D. Z. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, **349**: 1
- Wang, S. J.; Ruan, W. J.; Zhao, X. J.; Nan, J.; Zhu, Z. A. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**: 908 [王树军,阮文娟,赵小菁,南晶,朱志昂.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**: 908]
- Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. V. *IEEE. Journal of Quantum Electronics*, **1990**, **26**: 760
- Yao, Y. B.; Xie, T.; Gao, Y. M. *Handbook of physical chemistry*. Shanghai: Science Press, 1983: 354 [姚允斌,解涛,高英敏.物理

致谢 感谢南开大学现代光学研究中心汤国庆教授在非线

- 化学手册.上海:科学出版社,1983:354]
- 12 Ruan, W. J.; Zhu, Z. A.; Bu, X. H.; Zhang, Z. H.; Shao, Y.; Chen, R. T. *Chin. J. Struct. Chem.*, **1998**, **17**(3): 159 [阮文娟,朱志昂,卜显和,张智慧,邵迎,陈荣梯.结构化学(*Jiegou Huaxue*), **1998**, **17**(3): 159]
- 13 Hunter, C. A.; Sanders, J. K.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 5525
- 14 Ono, N.; Ito, S.; Wu, C. H. *Chem. Phys.*, **2000**, **262**: 467
- 15 Zhang, Z. M.; Shen, Y. H.; Chen, H. F. *Photics*. Beijing: Higher Education Press, 2000: 281 [章志鸣,沈元华,陈惠芬.光学.北京:高等教育出版社,2000:281]
- 16 Bezerra, A.G.; Borissevitch, I. E.; Dearaujo, R. E.; Gomes, A. S. L.; Dearaujo, C. B. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **318**: 511
- 17 Rao, D. V. G. L.; Aranda, F. J.; Froach, J. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **58**: 1241
- 18 Ogoshi, H.; Mizutani, T. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**: 81
- 19 Frisch, J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; et al. Gaussian 98. Pittsburgh, PA:Gaussian. Inc., 1998
- 20 Ji, G. F.; Xiao, H. M.; Dong, H. S. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, **59**(2): 39 [姬广富,肖鹤鸣,董海山.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2002**, **59**(2): 39]
- 21 Zheng, K. C.; Kuang, D. B.; Mao, S. C.; Shen, Y. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, **59**(2): 207 [郑康成,匡代彬,毛淑才,沈勇.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**(2): 207]

## Nonlinear Optical Properties and Conformational Study on Molecular Recognition of Imidazole Derivatives by Chiral Zinc Porphyrins\*

WANG, Shu-Jun LUO, Dai-Bing RUAN, Wen-Juan ZHU, Zhi-Ang MA, Yi<sup>1</sup>

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071; <sup>1</sup>National Pesticide Engineering Research Center, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** In order to study the third-order nonlinear optical properties of porphyrin, the nonlinear refractive indexes of two kinds of chiral zinc porphyrin complexes Zn(*o*-BocTyr)TAPP(host **1**) and Zn(*p*-BocTyr)TAPP(host **2**) were measured with nanosecond laser pulses at 532 nm by Z-scan techniques. And then, molecular recognition was studied between hosts and imidazole (Im) derivatives. The conformational searching of chiral zinc porphyrins with imidazole derivatives was studied by simulated annealing method on the basis of Tripos force field. The results illuminate:(1) these compounds showed very strong reverse saturable absorption and self-defocusing effect, (2) because of the different positions of the side chain, hosts had different polarized degrees, host **1** gave the larger nonlinear refractive index  $n_2(-9.85 \times 10^{-9}$  esu), (3) the aryl-aryl stacking interaction existed between the phenyl ring in side chain and porphyrin plane, (4) the coordinated orientation in which imidazole and 2-methylimidazole (2-MeIm) reacted to host **1** were studied. Imidazole coordinated to host **1** from the side with lateral chain because the conformation had the lower energy, 2-methylimidazole coordinated to host **1** from the side without lateral chain, but host **2** had no coordination selectivity. The molecular recognition of this host and guest system was calculated by quantum chemistry. Experimental essence was further discussed by theoretical calculation.

**Keywords:** Nonlinear optical properties, Z-scan, Chiral zinc porphyrin molecular recognition, Conformation study, Quantum chemistry