

四叔丁基四氮杂卟啉配合物的合成、热稳定性及光限幅特性研究

陈志敏¹ 吴谊群^{*,1} 左霞¹ 宋瑛林²

(¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

(² 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用无金属四氮杂卟啉与金属盐回流的方法合成了2种四叔丁基四氮杂卟啉配合物, 其中四叔丁基四氮杂卟啉铅(II)配合物未见文献报道。研究了该2种配合物及其配体的电子吸收光谱行为、热稳定性及在532 nm对8 ns激光的光限幅特性。结果表明: 该类配合物的Q带的最大吸收峰值 $\lambda_{\max}$ 在570~630 nm之间, B带的最大吸收峰值 $\lambda_{\max}$ 在330~350 nm之间, 随中心金属离子不同, Q带吸收峰位置有明显差异; 配合物在氮气气氛中的起始分解温度大于250 °C, 其在热重图上的失重过程对应着4个取代基(-C(CH₃)₃)的脱去, 共轭大环在500 °C以下没有分解; 它们的光限幅机制属于激发三重态的反饱和吸收(RSA), 其中四氮杂卟啉铅配合物具有更强的光限幅效应, 这与铅的重原子效应有关。

关键词: 四氮杂卟啉; 热稳定性; 光限幅特性; 反饱和吸收

中图分类号: O614.43+3; O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0047-06

Synthesis, Thermal Stability and Optical Limiting Properties of Tetra-(*tert*-butyl)-tetraazaporphyrins

CHEN Zhi-Min¹ WU Yi-Qun^{*,1} ZUO Xia¹ SONG Ying-Lin²

(¹Laboratory of Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(²Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Two metal tetraazaporphyrins including a new tetra-(*tert*-butyl)-tetraazaporphyrin lead(II) were synthesized by refluxing tetraazaporphyrin and metal ion. Their electronic absorption spectra, thermal stability, and optical limiting properties at 532 nm for 8 ns pulses were investigated. The Q band maximum absorption peaks ($\lambda_{\max}$) of them are at 570~630 nm, while the B band maximum absorption peaks ($\lambda_{\max}$) are at 330~350 nm. The differences of central metal ions have influences on the Q band absorption greatly. The onset decomposition temperature of them are over 250 °C; the weight loss processes are related to decomposition of four substituent groups (-C(CH₃)₃), and yet conjugate ring are not decomposed below 500 °C. The optical limiting mechanism of them is the reverse saturable absorption (RSA) of excited triplet states, and the better optical limiting properties of tetraazaporphyrin lead(II) compared to the other tetraazaporphyrins are attributed to the heavy-atom effect.

Key words: tetraazaporphyrins; thermal stability; optical limiting property; reverse saturable absorption

0 引言

现代激光技术的发展, 尤其是近年来激光在军事上的广泛应用, 使得对激光有防护作用的光限幅

器及其材料的研究成为当前研究热点之一^[1]。激光限幅器的特点是透过低能量的激光和阻挡高能量激光的通过, 是一种被动式的按非线性光学原理设计的光子器件。目前光限幅效应研究的体系包括: 卟

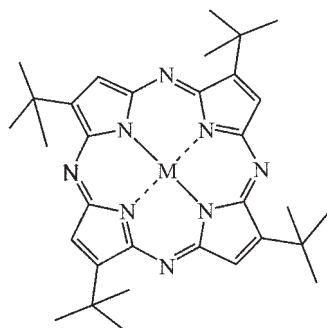
收稿日期: 2005-06-13。收修改稿日期: 2005-09-13。

国家自然科学基金项目(No.20141001)和黑龙江省科技攻关项目(No.GC01A217)。

*通讯联系人。E-mail: yqw@siom.ac.cn

第一作者: 陈志敏, 男, 29岁, 博士研究生; 研究方向: 配合物功能材料。

啉、酞菁及酞菁在内的大环化合物^[2-6];富勒烯分子及其衍生物^[7];金属有机化合物及其他一些染料体系等^[8]。由于卟啉和酞菁含有大环共轭 π 电子结构,它们的激发三重态具有较强的反饱和性吸收特性,均表现出较强的光限幅作用,因而研究相当活跃,有望成为性能优良的光限幅材料。四氮杂卟啉的分子结构是卟啉和酞菁这两类化合物分子结构的“混杂”,兼有两者的基本特性,尤其是其大环共轭的 π 电子结构,这就预示着其也将表现出明显的光限幅效应,是一类有前途的光限幅材料。但目前对四氮杂卟啉金属配合物光限幅效应的研究报道很少^[9]。另外,在光限幅材料的研究中,材料分子的光、热稳定性能也是考察其能否成为性能良好的光限幅材料的一个必要条件^[10]。本文中以无金属四氮杂卟啉为原料,合成了四叔丁基四氮杂卟啉钴(II)(CoTAP)和四叔丁基四氮杂卟啉铅(II)(PbTAP)配合物,其中四叔丁基四氮杂卟啉铅(II)配合物未见文献报道(分子结构如图 1 所示),研究了该四氮杂卟啉配合物及其配体的电子吸收光谱行为、热稳定性、在 532 nm 对 8 ns 激光的光限幅特性及重原子效应对其光限幅特性的影响及其机理。



(M=Co²⁺ or Pb²⁺)

图 1 四氮杂卟啉配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of metal tetraazaporphyrins

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 PE-2400 型 CHN 元素分析仪;美国 PE Spectrum One FTIR 红外光谱仪;美国 PE Lambda 900UV/Vis/NIR Spectrometer;美国 Linear Scientific Inc. LDI-1700 型激光解吸电离飞行时间质谱仪,氮激光器,波长 337 nm,脉冲宽度 3 ns,仪器工作参数为:质量范围: m/z 0~3 000,排斥电压:30 kV,吸引电压:9.3 kV,检测器电压:-4.75 kV,真空度为 1×10^{-4}

Pa,无基质;美国 PE 公司 TGA-7 型热分析仪,仪器条件:采用氮气气氛, $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度,温度范围 20~600 $^{\circ}\text{C}$ 。四叔丁基四氮杂卟啉(简记为 TAP)购于 Aldrich 公司,无水氯化钴由分析纯试剂进一步无水纯化处理,其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

1.2.1 四叔丁基四氮杂卟啉钴(简记为 CoTAP)合成

在反应瓶中加入配体四叔丁基四氮杂卟啉(TAP) 0.050 g,无水氯化钴 0.200 g,钼酸铵 0.01 g,1,2,4-三氯苯 4 mL,氮气保护,加热回流 4 h,用电子吸收光谱监测反应进行情况。反应结束后,减压蒸去溶剂,用苯和氯仿(体积比 10:1)作为流动相,硅胶柱进行层析分离,得到深紫色四叔丁基四氮杂卟啉钴配合物(CoTAP)。产率为:92.5%(文献^[11]报道的方法产率为 35%),熔点>200 $^{\circ}\text{C}$ 。电子吸收光谱(UV-Vis)(CHCl₃): λ_{max} (nm)(lg ϵ)为 577(4.62),331(4.61),263(4.04);红外光谱的特征吸收峰为(cm^{-1}):2 954,2 922,2 863,1 251(骨架),1 202,772,842,1 012(吸收最强),1 078(双峰),1 358,1 388,1 456(双峰);质谱(LDI-TOF-MS)Found(Calcd.): m/z =595.6(595.6)[M⁺];元素分析结果:按 C₃₂H₄₀N₈Co 的计算值(%):C 64.53,H 6.77,N 18.81;实验值(%):C 64.13,H 6.90,N 18.29。

1.2.2 四叔丁基四氮杂卟啉铅(简记为 PbTAP)合成

将上述反应中的无水氯化钴换成 0.300 g 的醋酸铅,加热回流 10 h,其他条件相同,制得深绿色的四叔丁基四氮杂卟啉铅配合物(PbTAP)。产率为:94.3%,熔点>200 $^{\circ}\text{C}$ 。电子吸收光谱(UV-Vis)(CHCl₃): λ_{max} (nm)(lg ϵ)为 622(4.87),345(4.62),259(4.26);红外光谱的特征吸收峰为(cm^{-1}):2 953,2 915,2 863,1 246,1 203,771,843,991(吸收最强),1 070(双峰),1 358,1 387,1 459(双峰);质谱(LDI-TOF-MS)Found(Calcd.): m/z =743.0(743.9)[M⁺];元素分析结果:按 C₃₂H₄₀N₈Pb 的计算值(%):C 51.66,H 5.42,N 15.06;实验值(%):C 51.13,H 5.44,N 15.83。

1.3 光限幅特性测定方法

实验用激光光源为调 Q 倍频 ns/ps 的 Nd:YAG 脉冲系统(Continuum 公司),输出光波长 532 nm,脉宽(FWHM) 8 ns,重复频率 1 Hz。入射激光经过衰减片分成两束光,一束作为参考光,另一束作为入射光,经透镜聚焦后入射到样品的表面上,两束光的能量均由 Laser Precision Corp.积分能量计检测,实验

光路如图 2。测量时调节衰减棒(Newport 公司)可连续调节脉冲的能量,由能量计监测输入和输出能量的变化,所用的衰减片的分束比为 1:1。样品溶液(溶剂氯仿,浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)放在 5 mm 厚的石英比色皿中,TAP 和配合物 CoTAP 及 PbTAP 溶液的线性透过率为 63%。

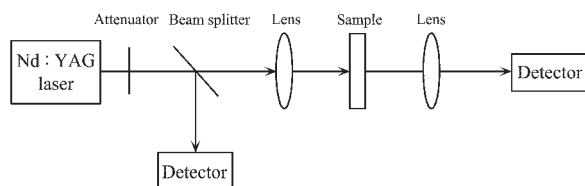


图 2 光限幅实验装置图

Fig.2 Experimental setup for optical limiting measurement

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和激光解吸电离飞行时间质谱

由于只是中心金属离子不同,配合物 CoTAP 和 PbTAP 的红外光谱谱图极为相似,2 954~2 956 ($\nu_{\text{as,CH}}$),2 922~2 923,2 863 ($\nu_{\text{as,CH}}$),1 246~1 252 (骨架),

1 200~1 203 cm^{-1} 这些吸收带是由四叔丁基的振动吸收产生的,而 770~773,839~844,991~1016(吸收最强),1 064~1 085 (双峰),1 358~1 359,1 387~1 391,1 454~1 481 cm^{-1} (双峰)主要是四叔丁基四氮杂卟啉配合物环的骨架振动产生的,与无金属四叔丁基四氮杂卟啉配体 TAP 相比,形成金属配合物后 3 298 cm^{-1} 处 N-H 键的特征吸收峰消失。由激光解吸电离飞行时间质谱(LDI-TOF-MS)(见图 3)可以看出,2 种金属配合物 CoTAP 和 PbTAP 的分子离子峰 $[\text{M}^+]$ 分别为:595.6 和 743.0,与目标化合物一致。但我们还发现它们谱图中除了较强的分子离子峰之外,还有一系列有规律的碎片峰,主要是 M-15、M-30、M-44、M-58、M-72……,激光解吸电离飞行时间质谱是一种“软电离”质谱,一般仅出现分子离子峰,不产生碎片峰,产生这种现象的可能原因是质谱仪激光器的发射波长为 337 nm,而四叔丁基四氮杂卟啉配合物恰好在这个波长有较强的 B 带吸收,吸收了激光能量的四叔丁基四氮杂卟啉配合物,发生光诱导电子转移和能量转移,使得反应活性较高的取代基叔碳键发生断裂,产生相对较强的碎片峰。

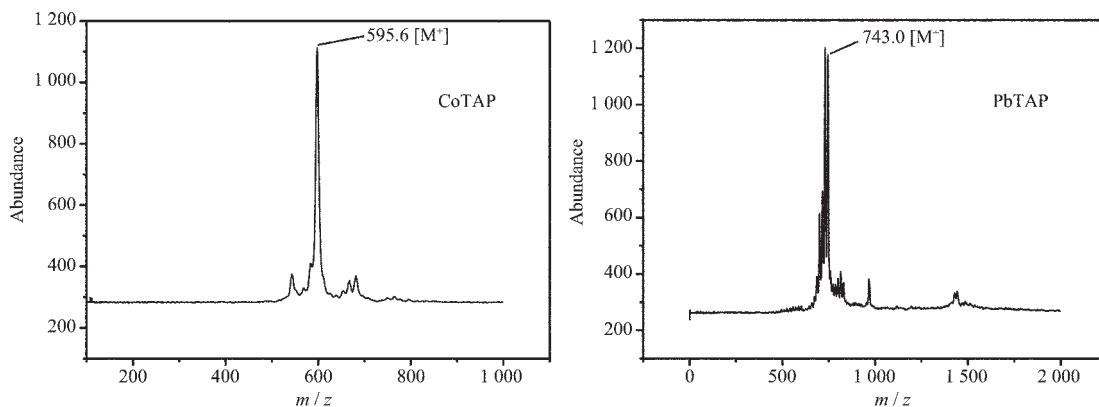


图 3 CoTAP 和 PbTAP 配合物的 LDI-TOF-MS 谱图

Fig.3 LDI-TOF-MS of CoTAP and PbTAP

2.2 配合物的电子吸收光谱

将 TAP 和配合物 CoTAP 及 PbTAP 分别配制成 $1.90 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.65 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯仿溶液,并测定其电子吸收光谱,如图 4 所示。

由图 4 可以看出这些四叔丁基四氮杂卟啉化合物的吸收光谱与酞菁、卟啉类配合物相似,也可以分为 Q 带和 B 带(Soret)。本文合成的这 2 种四氮杂卟啉金属配合物的电子吸收光谱具有 2 个特征吸收

带,即 Q 带的最大吸收峰值 λ_{max} 在 570~630 nm 之间,B 带的最大吸收峰值 λ_{max} 在 330~350 nm 之间,分别归属于 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_2$ 的电子跃迁^[10];随着中心金属离子不同,吸收峰位置有明显差异,这是由于中心金属不同,与四氮杂卟啉共轭环配合后,对共轭体系 π 键电子云密度影响不同所致。根据现代分子轨道理论,任何可增大分子内氮原子电子云密度的因素都会使 Q 带和 B 带发生红移,反之蓝移。从配合物中心金属的电负性看,Co(II)和 Pb(II)的电负性

分别为 1.88 和 1.87^[12], Pb(II) 的电负性略小于 Co(II), 即 Pb(II) 吸引氮原子上负电荷的能力略小于 Co(II), 因此其吸收带应略有红移; 另外 Co(II) 和 Pb(II) 的离子半径分别为 65 pm 和 119 pm^[12], 与 Co(II) 相比, Pb(II) 半径大得多, 当与氮原子形成配位键时, 铅对氮原子上电子云的吸引作用能力较弱, 故四氮杂卟啉钴的 Q 带较四氮杂卟啉铅的 Q 带有较大的蓝移。

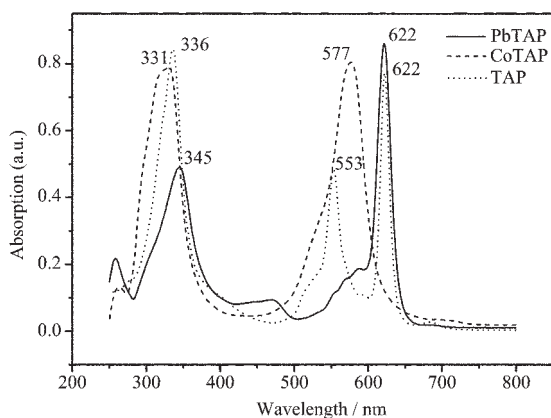


图 4 TAP、CoTAP 和 PbTAP 在氯仿中的电子吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of TAP, CoTAP and PbTAP in chloroform

2.3 配合物的热稳定性

TAP 和配合物 CoTAP 及 PbTAP 在氮气气氛中的热重曲线(TG)如图 5 所示。

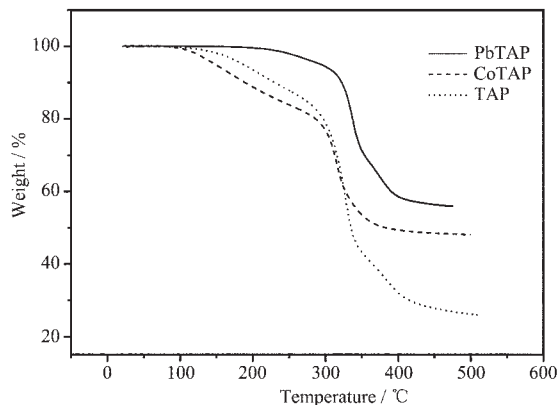


图 5 四叔丁基四氮杂卟啉化合物在氮气气氛中的热重(TG)曲线

Fig.5 Thermogravimetry curves of TAP, CoTAP and PbTAP in nitrogen

从图 5 可见, 热重曲线上 3 种化合物 100 °C 以下没有任何变化, 之后逐渐开始失重(约 100~250 °C 之间), 尤其是配体 TAP 和钴配合物 CoTAP。这段失重区间应解释为化合物的升华过程, 这与熔点仪观

察结果一致。TAP、CoTAP 及 PbTAP 在氮气气氛中的外推起始分解温度分别为 260 °C、250 °C 和 288 °C, 最大失重速率点的温度分别为 326.5 °C、314.5 °C 和 337.7 °C, 表明配合物 PbTAP 比 CoTAP 和 TAP 具有更高的热稳定性; CoTAP、PbTAP 和 TAP 在失重区失重百分比分别为 34.9%、28.6%、46.7%, 若以分解脱去外环的 4 个叔丁基取代基计, 其理论失重率分别为 38.4%、30.7%、42.5%, 与实验值相近, 表明它们在热重分析(TG)图上出现的比较迅速的失重过程是对应着 4 个取代基(-C(CH₃)₃)的脱去, 而失去取代基的共轭大环在 500 °C 以下没有分解。这些结果说明这两种材料具有优良的热学性质, 能够保证在激光的作用下, 材料不致很快发生分解。

2.4 配合物的光限幅效应

我们测试了 TAP 和配合物 PbTAP 及 CoTAP 在 532 nm 对 8 ns 激光的光限幅特性。图 6 给出了它们的总透过率随入射能量变化的关系图, 图 7 给出了 TAP、PbTAP 及 CoTAP 在氯仿中的光限幅特性曲线。

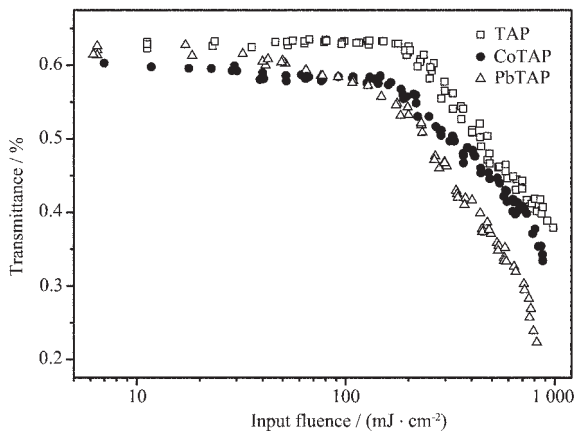


图 6 总透过率随入射能量变化的关系图

Fig.6 Curves of the total transmittance versus input fluence

从图 6 中可以看出, 透过率随着输入光强的增加而降低, 即样品的吸收随入射光强的增加而增加, 因而该类配合物溶液在波长为 532 nm 的 8 ns 激光作用下的限幅机制呈现反饱和吸收(RSA)。从图 7 中可以看出: (1) 这些化合物的透过能量均随着入射能量的增加而非线性地减少, 在入射能量为 200 mJ·cm⁻² 条件下, 已明显偏离初始线性透过率, 表现出明显地光限幅特性, 但它们的限幅能力却有明显的差别, 其中 PbTAP 和 CoTAP 的限幅幅值分别为 200 mJ·cm⁻², 270 mJ·cm⁻², 而 TAP 没有明显的限幅幅

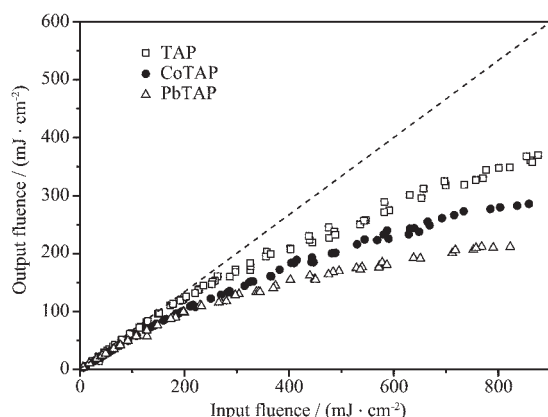


图 7 TAP, CoTAP 和 PbTAP 在氯仿中的光限幅特性

Fig.7 Optical limiting properties of TAP, CoTAP and PbTAP in chloroform

值;(2) 配体四叔丁基四氮杂卟啉(TAP)的光限幅效应比其金属配合物 PbTAP 和 CoTAP 要弱,这是由于形成配合物使得电子共轭体系中电子密度更大,电子离域性增大,从而使该类配合物具有比其配体更强的光限幅效应;(3) 对于中心金属不同的四氮杂卟啉配合物,它们的限幅能力有较大差别,四氮杂卟啉铅(PbTAP)的光限幅能力明显好于四氮杂卟啉钴(CoTAP),即中心离子为重金属元素时可显著改善配合物的光限幅效应,这种增强效应可用五能级模型说明^[25](图 8)。

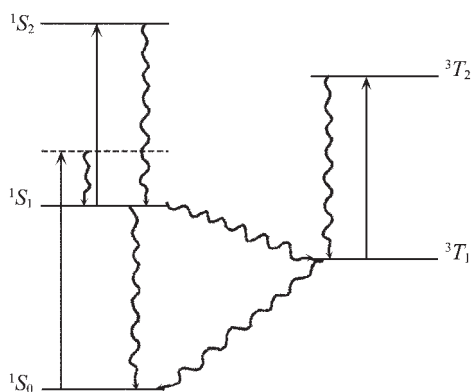
 $1S_0$, $1S_1$, $1S_2$ are singlet states and $3T_1$, $3T_2$ are triplet states

图 8 TAP、CoTAP 和 PbTAP 的光限幅行为的五能级结构

Fig.8 Generic Five-level structure for optical limiting behavior of TAP, CoTAP and PbTAP

在激光脉冲激发下,分子吸收光能可由基态 $1S_0$ 跃迁到第一激发单重态 $1S_1$,然后快速从 $1S_1$ 系际跃迁到第一激发三重态 $3T_1$,由于本实验采用的激光脉冲宽度为 ns 量级时,激光脉冲宽度大于 $1S_1 \rightarrow 3T_1$ 的系际跃迁时间,因而此时的三重态布居数很大,三

重态吸收起主要作用,限幅机理主要是基于三重态激发态吸收,因此系际跃迁速率与三重态布居数的提高皆有利于增强基于三重态吸收的非线性光限幅效应。重金属原子铅与四氮杂卟啉环的强自旋-轨道相互作用,造成在 ns 激光脉冲下, $1S_1$ 到 $3T_1$ 的系间穿越产率的增加,三重态分子的布居数的增多^[2],因而四氮杂卟啉铅(PbTAP)产生了比四氮杂卟啉钴(CoTAP)更强的光限幅效应的。同时,这种重原子增强效应可以用于设计合成新型的四氮杂卟啉配合物的衍生物,以获得光限幅效应更为优良的光限幅材料。

3 结 论

本文合成了 2 种四氮杂卟啉配合物,研究了配合物及其配体的电子吸收光谱行为、热稳定性及在 532 nm 对 8 ns 激光的光限幅特性。结果表明该类配合物的 Q 带的最大吸收峰值 $\lambda_{\max}$ 在 570~630 nm 之间,B 带的最大吸收峰值 $\lambda_{\max}$ 在 330~350 nm 之间,随中心金属离子不同,Q 带吸收峰位置有明显差异;配合物在氮气气氛中的起始分解温度大于 250 $^{\circ}\text{C}$,它们在热重图上的失重过程是对应着 4 个取代基(-C(CH₃)₃)的脱去,共轭大环在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下没有分解;所合成的四氮杂卟啉化合物对纳秒激光具有良好的光限幅性能,它们的限幅机理为激发三重态的反饱和和吸收(RSA);中心金属能有效增加该类分子的电子离域能力,能提高四氮杂卟啉配合物对纳秒激光的光限幅能力;重原子效应有利于分子的系间窜跃,增加第一激发三重态的布居数密度,从而增强对纳秒激光的限幅能力;通过对其中心金属离子及周边取代基进行修饰,可以获得光限幅效应更优良的配合物;本文中四叔丁基四氮杂卟啉铅(II)配合物的具有良好的光限幅性能,有望成为性能优良的光限幅材料。

参考文献:

- [1] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. *Science*, **1996**,**273**: 1533~1536
- [2] Calvete M, Yang G Y, Hanack M. *Synthetic Metals*, **2004**,**141** (3):231~243
- [3] Chen Y, Wang D Y, Li Y J, et al. *Optical Materials*, **2003**,**24** (3):581~587
- [4] Donzello M P, Ercolani C, Gaberkorn A A, et al. *Chem. Eur.*

- J.*, **2003**,**9**(17):4009~4024
- [5] Chen Y, Barthel M, Seiler M, et al. *Angew. Chem., Int. J.*, **2002**,**41**:3239~3242
- [6] Shirk J S, Pong R G S, Flom S R, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**(7):1438~1449
- [7] Kost A R, Jensen J E, Loufty R O, et al. *Appl. Phys.*, **2005**, **B80**:281~283
- [8] WANG Yu-Xiao(王玉晓), WANG Yan(王 燕), SONG Ying-Lin(宋瑛林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1441~1444
- [9] Vagin S, Barthel M, Dini D, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(8): 2683~2694
- [10] Liu M O, Tai C H, Wang W Y, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**,**689**(6):1078~1084
- [11] Kopranenkov V N, Goncharova L S, Luk'yanets E A. *Zh. Obshch. Khim.*, **1977**,**47**(9):2143~2148
- [12] CAO Xi-Zhang(曹锡章), ZHANG Wan-Hui(张畹蕙), DU Yao-Guo(杜尧国), et al. *Inorganic Chemistry(无机化学)*. Beijing: Higher Education Press, **1983**.128~129