

新型不对称型金属卟啉的谱学性质及非线性光学性质研究

刘 美 闫伟伟 阮文娟* 张晓红 朱志昂

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 本文合成了几种新型吡啶基修饰的不对称卟啉和金属卟啉,并用核磁、质谱、元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱等方法进行了表征,分子模拟研究得到了与光谱分析一致的结果。通过 Z-扫描实验对卟啉配合物的非线性光学性质进行了详细研究,这些样品在激光作用下,在 532 nm 处显示出了强烈的非线性吸收,且取代基位置和金属的不同,均会对三阶非线性折射率的大小产生很大的影响。

关键词: 不对称金属卟啉; 谱学性质; 非线性光学性质; Z-扫描

中图分类号: O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0426-09

Studies on Spectra and Nonlinear Optical Properties of Novel Asymmetry Metalloporphyrins

LIU Mei YAN Wei-Wei RUAN Wen-Juan* ZHANG Xiao-Hong ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Several new kinds of asymmetry porphyrins and metalloporphyrins modified by pyridine derivatives were synthesized and characterized by ^1H NMR, elementary analysis, MS, IR, UV-Vis spectra etc. Moreover, the results of molecular simulation are consistent with that of spectra analysis. The nonlinear optical properties of porphyrins and metalloporphyrins were studied by Z-scan experiment. Using ns-laser pulse, strong nonlinear absorption is observed at 532 nm. The experimental results show that the effects of different positions of the substituent and different metals on the nonlinear refractivity of the porphyrins are evident.

Key words: asymmetry metalloporphyrins; spectra property; nonlinear optical property; Z-scan

随着光通讯技术的迅速发展,对具有较大光学非线性系数材料的需求大大提高,而具有三阶非线性光学性质的材料,由于其在光学应用方面具有的潜在应用价值而备受关注,对其性质的研究也已成为研究的热点^[1-4]。卟啉分子具有大的 π 电子体系和灵活多变的结构,其中心金属离子的变换和外围 4 个中位、8 个 β -吡咯位置取代基的调整,均会导致其光学性质的变化。因此可以通过分子设计而调节介质的光学和热学性质,所以近年来引起人们的广泛关注^[5-12]。在纳秒和皮秒范围内对四对甲基苯基卟啉

(TTP)的三阶非线性光学性质的研究表明,其在纳秒和皮秒范围内具有较高或比较高的非线性特征值,在 532 nm 和 600 nm 表现出较强的非线性吸收且其具有极快的时间演变。通过改变从单线态到三线态的体系间窜跃速率所得到的光限幅曲线表明,分子轴向含有不同的取代基时具有不同的非线性吸收^[8,11]。近年来,对卟啉三阶非线性光学性质的研究多集中在对称性卟啉上,而对于非对称卟啉相关性质的研究少有报道^[13-15]。本文报道了几种新型不对称金属卟啉的合成及表征,并利用皮秒 Z-扫描技术

收稿日期:2009-09-21。收修改稿日期:2009-12-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20671053)。

*通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

第一作者:刘 美,女,26 岁,工程师;研究方向:分子识别与功能配合物。

研究了取代基位置和中心金属离子对卟啉类化合物非线性光学特性的影响。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与实验条件

Mercury Vx 300 MHz 核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); C、H、N 元素分析在 Perkin-Elmer 240 元素分析仪上进行; Bio-Rad cv 135 FTIR 红外光谱仪; Shimadzu UV-2450 紫外-可见光谱分光光度计。TRACE DSQ 型 (ThermoFinnigan 公司生产) 质谱仪。

本文采用 Sybyl 6.91 软件 (Tripos 公司出品) 进行最低能量构象搜索, 力场为标准 Tripos 力场, 方法为模拟退火法。全部计算在 SGI Indy R4000 工作站上通过 SGI Origin350 R16000 服务器进行。

吡咯、邻羟基苯甲醛、苯甲醛、三乙胺、三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、碳酸钾按照试剂处理手册^[6]方法提纯后使用。其余试剂均为分析纯可直接使用。

测定样品非线性光学性质实验使用 Nd:YAG 激光器, 石英比色皿; 重复频率: 10 Hz; 脉冲宽度: 5 ns; 扫描波长: 532 nm; 峰值光强: 2.308 5 GW·cm⁻²; 束腰: 23 μm; 样品厚度: 1 mm; 溶剂: DMF; 浓度: 2.0×10⁻⁴ mol·dm⁻³。Z-扫描在室温下进行。

1.2 合成

5-邻羟基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*o*-HOTPP)和 5-对羟基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*p*-HOTPP)^[17]、5-邻溴乙氧基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*o*-Br(CH₂)₂OTPP) 和 5-对溴乙氧基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*p*-Br(CH₂)₂OTPP)^[18]参照文献方法合成。

5-邻-(4'-吡啶氧基)-乙氧苯基-10,15,20-三苯基卟啉(P₁)、5-对-(4'-吡啶氧基)-乙氧苯基-10,15,20-三苯基卟啉(P₂)的合成方法如下:

在装有回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.3 mmol 的 *o*-Br(CH₂)₂OTPP(或 *p*-Br(CH₂)₂OTPP), 40 mL 的丁酮, 回流溶解后, 加入 4-羟基吡啶 0.6 mmol, 新灼烧的无水碳酸钾 1.0 g。反应 10 h 后, TLC 检验反应完全。冷却, 抽滤除去碳酸钾, 旋蒸除去丁酮, 得到紫色固体。将所得到的粗产品用氯仿溶解后, 用硅胶柱提纯。氯仿淋洗下前面的 3 个色带后, 以三氯甲烷/甲醇(100:3.5, V/V)为淋洗剂, 收集主色带即为所需的不对称卟啉。

5-邻-(4'-吡啶氧基)-乙氧苯基-10,15,20-三苯

基金属卟啉(MP₁) 和 5-对-(4'-吡啶氧基)-乙氧苯基-10,15,20-三苯基金属卟啉(MP₂)的合成方法如下:

将 0.04 g P_n(*n*=1 或 2)溶于 50 mL 的 CHCl₃ 溶液中, 加入 M(AcO)₂(M=Cu, Zn, Ni)的甲醇饱和溶液 10 mL, 避光条件下低温回流 2 h, 尔后水洗、干燥、旋干。粗产品用硅胶柱提纯, 三氯甲烷/甲醇 (100:3.5, V/V)作淋洗剂, 收集主要色带, 旋干得紫红色固体。合成路线如 Scheme 1 所示。

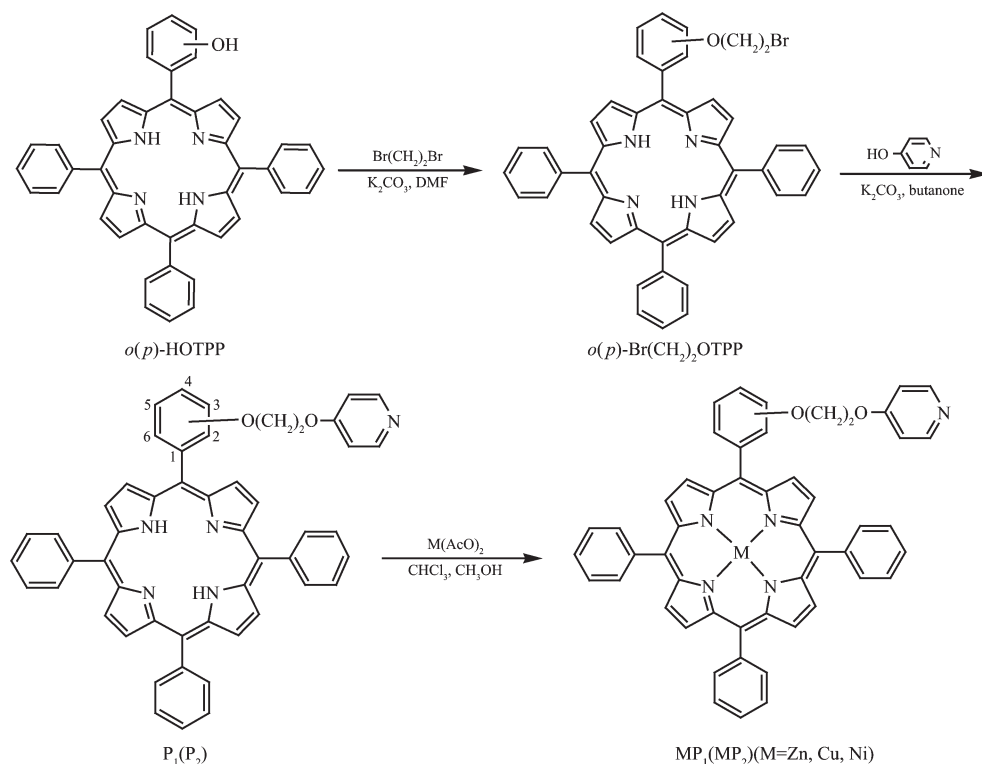
P₁: 产率 40.8 %。¹H NMR(CDCl₃) δ/ppm: -2.74 (s, 2H, Pyrrole N-H), 3.06 (t, *J*=9.9 Hz, 2H, CH₂), 4.04 (t, *J*=7.2 Hz, 2H, CH₂), 4.80 (d, *J*=9.8 Hz, 2H, Pyridine), 5.59 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, Pyridine), 7.72 (d, *J*=8.7 Hz, 3H, Ar-H^{4,5,6}), 7.66~7.75 (m, 9H, 3Ar-*m,p*-H), 8.10 (s, 1H, Ar-H³), 8.06~8.24 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.82~8.85 (m, 8H, β-Pyrrole). Anal. Calcd. for C₅₁H₃₇N₅O₂: C 81.47, H 4.96, N 9.31; found C 80.79, H 5.09, N 8.72. MS, *m/z*: 752.5 (M+H⁺), 理论值: 751.3。

ZnP₁: 产率 90 %。¹H NMR(CDCl₃) δ/ppm: 2.62 (t, *J*=9.6 Hz, 2H, CH₂), 3.24 (t, *J*=9.6 Hz, 2H, CH₂), 3.93 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, Pyridine), 5.58 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, Pyridine), 7.50 (d, *J*=8.7 Hz, 3H, Ar-H^{4,5,6}), 7.70 (m, 9H, 3Ar-*m,p*-H), 7.98 (s, 1H, Ar-H³), 8.17~8.27 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.63~8.86 (m, 8H, β-Pyrrole). Anal. Calcd. for C₅₁H₃₅N₅O₂Zn: C 75.14, H 4.33, N 8.59; found C 74.75, H 5.09, N 7.93. MS, *m/z*: 814.5 (M+H⁺), 理论值: 813.2。

CuP₁: 产率 82.5%。Anal. Calcd. for C₅₁H₃₅N₅O₂Cu: C 75.31, H 4.34, N 8.61; found C 75.27, H 4.39, N 7.97. MS, *m/z*: 814.0 (M+H⁺), 理论值: 813.0。

NiP₁: 产率 85 %。¹H NMR(CDCl₃) δ/ppm: 3.05 (t, *J*=2.1 Hz, 2H, CH₂), 3.89 (t, *J*=2.1 Hz, 2H, CH₂), 4.82 (d, *J*=4.5 Hz, 2H, Pyridine), 5.55 (d, *J*=4.5 Hz, 2H, Pyridine), 7.58~7.86 (m, 11H, Ar-H^{3,6}, 3Ar-*m,p*-H), 8.01~8.18 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.59 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H^{4,5}), 8.71~8.79 (m, 8H, β-Pyrrole). Anal. Calcd. for C₅₁H₃₅N₅O₂Ni: C 75.76, H 4.36, N 8.66; found C 75.23, H 4.89, N 7.99. MS, *m/z*: 808.4 (M+H⁺), 理论值: 807.2。

P₂: 产率 43.6 %。¹H NMR(CDCl₃) δ/ppm: -2.79 (s, 2H, Pyrrole N-H), 4.21 (t, *J*=6.6 Hz, 2H, CH₂), 4.36 (t, *J*=6.9 Hz, 2H, CH₂), 6.48 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, Pyridine), 7.16 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, Pyridine), 7.47 (d, *J*=5.1 Hz, 2H, Ar-H^{2,6}), 7.71~7.77 (m, 9H, 3Ar-*m,p*-H), 8.11 (d, *J*=8.1 Hz, 2H, Ar-H^{3,5}), 8.20~8.22 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.80~8.85



Scheme 1 Synthesis routes

(m, 8H, β -Pyrrole). Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2$: C 81.47, H 4.96, N 9.31; found C 81.05, H 4.97, N 9.26. MS, m/z : 752.6(M+H⁺)理论值: 751.3.

ZnP_2 : 产率 95.0%. ¹H NMR(CDCl_3) δ /ppm: 2.65 (t, $J=3.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.22 (t, $J=3.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.91 (d, $J=3.9$ Hz, 2H, Pyridine), 5.82 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, Pyridine), 7.71 (d, $J=8.7$ Hz, 3H, Ar-H^{4,5,6}), 8.22 (m, 9H, 3Ar-*m, p*-H), 8.42 (s, 1H, Ar-H³), 8.70~8.75 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.78~8.86 (m, 8H, β -Pyrrole). Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$: C 75.14, H 4.33, N 8.59; found C 75.56, H 5.09, N 7.93. MS, m/z : 814.5 (M+H⁺), 理论值: 813.2.

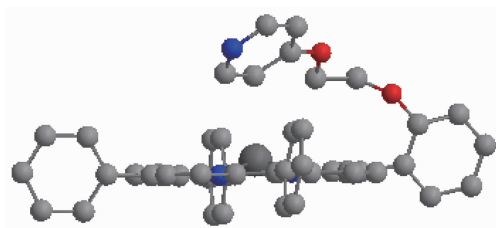
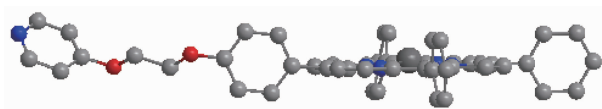
CuP_2 : 产率 92.1%. Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cu}$: C 75.31, H 4.34, N 8.61; found C 75.36, H 4.39, N 7.97. MS, m/z : 814.0 (M+H⁺), 理论值: 813.0.

NiP_2 : 产率 90.5%. ¹H NMR(CDCl_3) δ /ppm: 4.23 (t, $J=4.8$ Hz, 2H, CH_2), 4.36 (t, $J=4.5$ Hz, 2H, CH_2), 6.50 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Pyridine), 7.10 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Pyridine), 7.51 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, ArO_{2,6}), 7.63~7.70 (m, 9H, 3Ar-*m, p*-H), 7.90 (d, $J=8.7$, 2H, Ar-O_{3,5}), 7.98~8.01 (m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.70~8.74 (m, 8H, β -Pyrrole). Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2\text{Ni}$: C 75.76, H 4.36, N 8.66; found C 75.69, H 4.76, N 8.30. MS, m/z : 808.4 (M+H⁺), 理论值: 807.2.

2 结果与讨论

2.1 分子的最低能量构象

采用模拟退火的方法搜索了金属卟啉的最低能量构象。模拟退火的方法: 首先构建金属卟啉的三维结构, 卟啉环的结构取自单晶数据^[9], 并在以后的构象搜索中加以固定; 以分子力学优化后的低能构象为初始构象, 进行模拟退火。所选条件为: 最高温度 2000 K, 平衡时间 1 ps, 最低温度 0 K, 退火时间 1.5 ps, 轮数为 40。典型的搜索所得最低能量构象见图 1、2。

图 1 ZnP_1 的最低能量构象Fig.1 Lowest energy configuration of ZnP_1 图 2 ZnP_2 的最低能量构象Fig.2 Lowest energy configuration of ZnP_2

2.2 核磁共振氢谱

在 CDCl_3 溶液中,测定了不对称卟啉的 ^1H NMR 光谱,合成表征部分对各峰的位置进行了归属。不对称卟啉 P_1 、 P_2 的大环内吡咯 H 质子峰的化学位移分别位于 -2.74 ppm 和 -2.79 ppm 处,而金属卟啉 ZnP_1 、 NiP_1 、 ZnP_2 、 NiP_2 的谱图中,该峰均消失,说明确实形成金属卟啉配合物。

由于受卟啉环流效应的影响, P_1 侧链中吡啶环的质子峰分别从 6.70 、 8.32 ppm(4-乙氧基吡啶中吡啶环的质子峰化学位移^[20])移到了 4.80 、 5.59 ppm 处,分别向高场移动了 1.90 和 2.73 ppm。分析测试结果,可以初步判定吡啶环已通过 C-O-C 与卟啉环连接在一起。从分子模拟的低能构象可以看出,侧链吡啶环折向卟啉环上方,吡啶环上的氢质子受卟啉环流效应的影响,导致其化学位移移向高场。 P_2 中吡啶环质子峰位于 6.48 和 7.16 ppm,向高场位移了 0.22 和 1.16 ppm,相对于 P_1 受卟啉环影响较小。而 P_1 与锌离子配位后,侧链中吡啶环的质子峰分别从 4.80 、 5.59 ppm 移到了 3.93 、 5.58 ppm 处,分别向高场移动了 0.87 和 0.01 ppm,说明形成金属配合物后,同时受到了金属离子和卟啉环流效应的影响,导致吡啶环上的质子峰继续向高场移动。从位移程度可以看出,吡啶环上的 2 个碳上的氢原子受到的影响较大,可推测其可能距离卟啉环和锌离子较近,而另外 2 个碳原子可能距离较远。理论分析结果图恰好验证了我们的推测。 ZnP_2 中各质子峰均向高场有不同程度的位移,推断可能是受到另一 ZnP_2 分子中卟啉环流效应的影响所导致的。

NiP_1 侧链中吡啶环的质子峰的化学位移几乎

表 1 卟啉和金属卟啉中吡啶基及亚甲基质子 ($-\text{CH}_2-$)化学位移值

Table 1 Chemical shift data of pyridine and methylene ($-\text{CH}_2-$) group of porphyrins and metalloporphyrins

Compound	Pyridine-H		$-\text{CH}_2-$	
4-oxethylpyridine	6.70	8.32	—	—
P_1	4.80	5.59	3.06	4.04
ZnP_1	3.93	5.58	2.62	3.24
NiP_1	4.82	5.55	3.05	3.89
P_2	6.48	7.16	4.21	4.36
ZnP_2	3.91	5.82	2.65	3.22
NiP_2	6.50	7.10	4.23	4.36

与 P_1 中吡啶环的质子峰的化学位移相同,说明形成的 Ni-N 键对吡啶环的影响并不大,吡啶环还是主要受卟啉环环流效应的影响。同时从核磁图中还可以看到 ZnP_1 、 NiP_1 相对于 P_1 来说脂肪链上的质子的化学位移都不同程度地向高场移动, ZnP_1 的 2 组质子峰分别向高场移动了 0.44 和 0.80 ppm; NiP_1 的 2 组质子峰分别向高场移动了 0.01 和 0.15 ppm。可以看出 Zn-N 键的形成和 Ni-N 键的形成对脂肪链质子的化学位移产生了不同程度的影响。由理论分析结果图 1 也能看出,侧链吡啶环位于卟啉环上方,侧链中吡啶环的 4 个氢质子必定受到卟啉环环流效应的影响,这与核磁表征结果相符。

2.3 红外光谱

P_1 、 P_2 及其金属配合物的红外光谱采用溴化钾压片法,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱,光谱数据列于表 2、表 3 中。

表 2 P_1 及其金属配合物 MP_1 的红外特征吸收峰

Table 2 IR data of P_1 and MP_1

Characteristic vibration	P_1	ZnP_1	CuP_1	NiP_1
$\nu_{\text{N-H}}$	3 405.4(m)	3 421.0(m)	3 423.9(m)	3 439.6(m)
$\nu_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$	3 313.8(m)			
$\nu_{\text{C=N}}, \nu_{\text{C=C}}(\text{pyridine})$	1 637.9(s)	1 636.8(s)	1 638.1(s)	1 637.9(s)
$\nu_{\text{C=N}}, \nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$	1 559.3(s)	1 551.9(s)	1 556.2(s)	1 552.3(s)
$\nu_{\text{C=N}}(\text{pyrrole})$	1 472.2(s)	1 484.0(s)	1 488.5(s)	1 490.1(s)
$\nu_{\text{C=N}}(\text{pyrrole})$	1 349.6(m)	1 338.1(m)	1 345.5(m)	1 352.2(m)
$\nu_{\text{C=O}}(\text{C-O})$	1 288.7(w)	1 295.7(w)	1 289.0(w)	1 289.0(w)
$\nu_{\text{C=O}}(\text{ph-O-C})$	1 244.0(m)	1 241.2(m)	1 245.5(m)	1 248.1(m)
$\nu_{\text{C=O}}(\text{O-C symmetrical flex})$	1 188.9(s)	1 189.4(s)	1 189.1(s)	1 188.9(s)
$\nu_{\text{C=O}}(\text{O-C dissymmetrical flex})$	1 117.8(m)	1 120.0(m)	1 120.3(m)	1 121.2(m)
$\nu_{\text{C-H}}(\text{pyrrole})$	1 071.5(w)	1 066.8(w)	1 071.2(w)	1 072.7(w)
$\nu_{\text{C=N}}, \nu_{\text{C=C}}(\text{pyrrole})$	1 000.9(w)	1 001.1(w)	1 003.2(w)	1 006.0(w)

续表 2

porphyrin ring distorting		992.26(s)	996.04(s)	996.21(s)
δ_{NH} (pyrrole rocking)	965.42(s)			
π_{CH} (pyrrole)	848.52(m)	849.74(m)	845.72(m)	846.49(m)
δ_{NH} (pyrrole)	730.26(s)			
pyrrole nuclear	412.95(w)	431.76(w)	408.33(w)	409.21(w)

表 3 P_2 及其金属配合物 MP_2 的红外特征吸收峰Table 3 IR data of P_2 and MP_2

Characteristic vibration	P_2	ZnP_2	CuP_2	NiP_2
ν_{NH}	3 439.8(m)	3 439.2(m)	3 440.3(m)	3 421.6(m)
ν_{NH} (pyrrole)	3 321.4(m)			
ν_{CN} (pyridine)	1 640.4(s)	1 639.3(s)	1 637.5(s)	1 639.07(s)
ν_{CN} (pyrrole)	1 472.5(m)	1 485.1(m)	1 494.6(m)	1 503.2(m)
ν_{CN} (pyrrole)	1 349.5(s)	1 338.5(s)	1 346.6(s)	1 352.4(s)
ν_{CO} (C-O)	1 286.5(m)	1 296.9(m)	1 281.8(m)	1 285.5(m)
ν_{CO} (ph-O-C)	1 243.4(s)	1 239.4(s)	1 240.4(s)	1 238.8(s)
ν_{CO} (O-C symmetrical flex)	1 190.9(s)	1 190.5(s)	1 189.9(s)	1 190.4(s)
ν_{CH} (pyrrole)	1 071.8(s)	1 069.6(s)	1 072.8(s)	1 072.7(s)
$\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{C=O}}$ (pyrrole)	1 001.0(s)	1 002.0(s)	1 003.3(s)	1 006.0(s)
porphyrin ring distorting		992.36(s)	996.04(s)	991.56(s)
δ_{NH} (pyrrole rocking)	965.32(s)			
π_{CH} (pyrrole)	841.55(m)	847.70(m)	846.37(m)	847.08(m)
δ_{NH} (pyrrole)	732.75(s)			
pyrrole nuclear	417.31(w)	436.79(w)	408.33(w)	429.20(w)

由表 2 数据可以看出, P_1 的 N-H 伸缩振动吸收带出现在 $3\,313.8\text{ cm}^{-1}$ 、 965.4 cm^{-1} 和 730.26 cm^{-1} 处, 在其对应的金属配合物中, 这 3 条谱带消失, 同时在 992.26 cm^{-1} 、 996.04 cm^{-1} 、 996.21 cm^{-1} 处生成了一个强的伸缩振动峰, 该峰分别归属于 Zn-N、Cu-N、Ni-N 键引起的卟啉环的振动, 这表明卟啉环上的 N-H 2 个质子被金属离子取代, 也就是说金属与自由卟啉形成了稳定的配合物。在约 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处出现一强的吸收峰, 归属于吡啶环上的 C=N、C=C 伸缩振动。

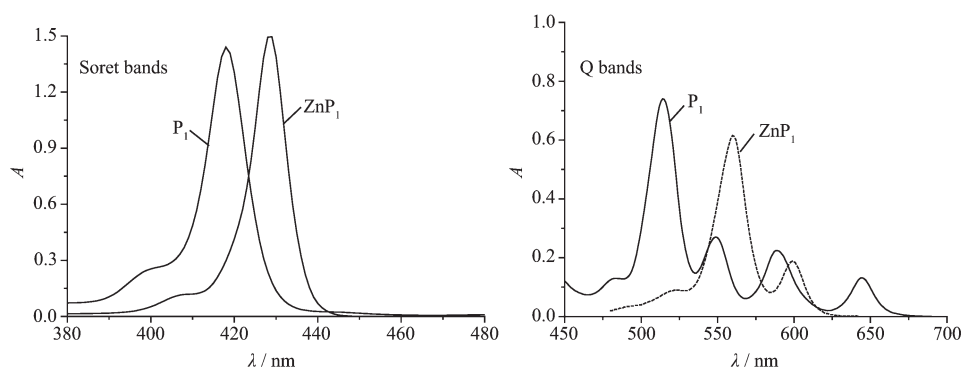
由表 3 数据可以看出, P_2 的吡咯 N-H 伸缩振动吸收带出现在 $3\,321.4$ 、 965.32 和 732.75 cm^{-1} 处, 在其对应的金属配合物中, 这 3 条谱带消失, 分别在 992.36 (锌卟啉)、 996.04 (铜卟啉)、 991.56 cm^{-1} (镍卟啉) 处生成了一个新的强伸缩振动峰, 该峰分别归属于 Zn-N、Cu-N、Ni-N 键引起的卟啉环的振动, 这表明卟啉环上的 N-H 2 个质子被金属离子取代, 也就是说金属与自由卟啉形成了稳定的配合物。另外在 $1\,639.3\text{ cm}^{-1}$ 左右处出现一强的吸收峰, 归属于吡啶环上的 C=N、C=C 伸缩振动。

2.4 紫外-可见光谱

依据 Gouterman 的四轨道模型^[21], 由图 3 可以看出自由卟啉 P_1 有 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带 (Q_I 、 Q_II 、 Q_III 、 Q_IV)。Zn P_1 和自由卟啉 P_1 相比, 当在自由卟啉中引入 Zn^{2+} 后, 由 $a_{2u} \rightarrow e_g$ 跃迁产生的 Q 带数目减少, Q_I 、 Q_IV 带消失, Q_II 、 Q_III 带均出现很大程度上的红移, 这正是 Zn 卟啉形成的特征。与 ZnTPP 相比, Zn P_1 的 Q 带和由 $a_{1u} \rightarrow e_g$ 跃迁产生的 Soret 带均出现了一定程度的红移, 这归因于分子中连有吡啶环, 而吡啶环又能与卟啉环之间在空间上存在弱相互作用的缘故。

当金属离子取代了吡咯上的 2 个氢形成金属卟啉时, 分子的对称性变为 D_{4h} 。伴随着金属卟啉的形成, 新的 $e_g'(\pi^*)$ 也由卟啉分子的 $e_g(\pi^*)$ 与金属的 nd_π 轨道杂化形成。对于 Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 来说, $3d_\pi$ 轨道的能量随电子数目的增多依次降低, 因此所形成的新的 $e_g'(\pi^*)$ 轨道的能量也依次减小, $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g'(\pi^*)$ 跃迁的能量差 ΔE 依次减小, 因此吸收峰波长依次增大, 与实验结果一致^[22]。

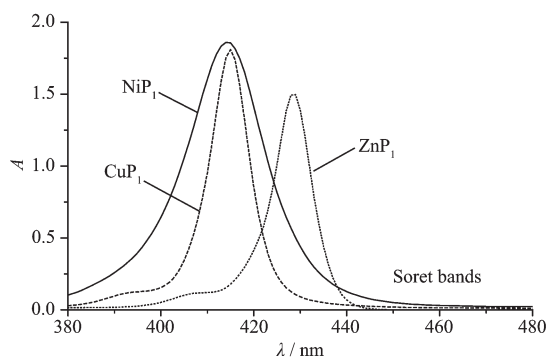
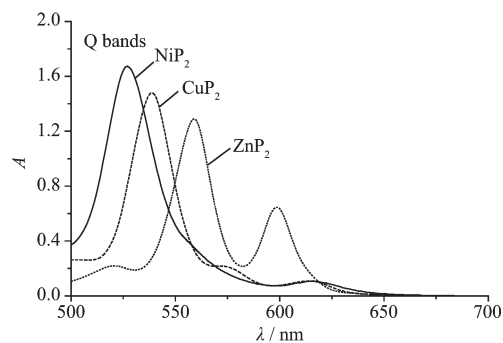
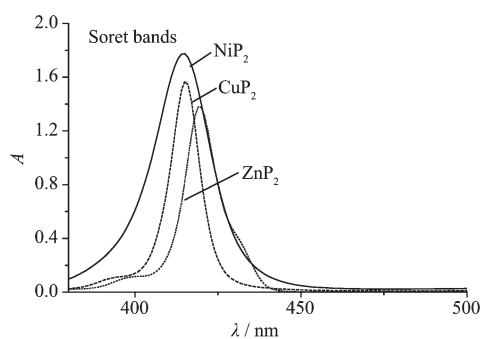
由表 4 数据可知, Zn P_1 与 P_1 相比 Soret 带发生

图3 P_1 及其锌配合物 ZnP_1 的紫外-可见光谱Fig.3 UV-Vis Spectra of P_1 and ZnP_1 表4 $P_n(n=1, 2)$ 及其金属配合物 $MP_n(M=Zn, Cu, Ni)$ 的紫外-可见光谱数据Table 4 UV-Vis Spectra data of $P_n(n=1, 2)$ and $MP_n(M=Zn, Cu, Ni)$

	Soret band / nm		Q band / nm	
ZnP_1	428.4	559.8	598.5	
CuP_1	415.0	538.0	572.6	
NiP_1	414.7	527.1	555.8	
P_1	418.0	514.3	548.9 589.4 643.8	
H_2PP	418.5	515.5	551.5 591.0 646.5	

	Soret band / nm		Q band / nm	
ZnP_2	419.5	559.1	598.0	
CuP_2	415.0	538.0	574.1 613.7	
NiP_2	414.8	527.2	616.1	
P_2	419.0	515.1	550.2 590.9 647.3	
$ZnTPP$	419.0	548.0	584.0	

红移,可能是由于邻位侧链吡啶环折向卟啉环上方,与中心锌离子及卟啉环 π 电子间产生弱相互作用,

图4 $MP_1(M=Zn, Cu, Ni)$ 配合物的紫外-可见光谱Fig.4 UV-Vis Spectra of $MP_1(M=Zn, Cu, Ni)$ 图5 ZnP_2 、 CuP_2 和 NiP_2 的紫外-可见光谱Fig.5 UV-Vis Spectra of ZnP_2 , CuP_2 and NiP_2

用,导致其 Soret 带红移。这与核磁分析结果是一致的。 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 配合物的谱带相对其配体发生蓝移,金属 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 的外层电子分别是 $3d^8$ 、 $3d^9$,未填满,属于不规则型的蓝移型,所以其 Soret 和 Q 带均发生蓝移^[23]。

由图 5 和 6 可以看出,自由卟啉有 4 个 Q 带,而金属卟啉配合物有 2 个 Q 带,这是金属卟啉形成的特征。

表 4 给出的 P_2 及 MP_2 的吸收峰值, P_2 、 NiP_2 、 CuP_2 表现出与 P_1 、 NiP_1 、 CuP_1 同样的规律。 ZnP_2 由于其侧链吡啶基处于苯环对位,根据分子模拟结果,其不能折向卟啉环上方,故 ZnP_2 的 Soret 带属规则型未发生位移。

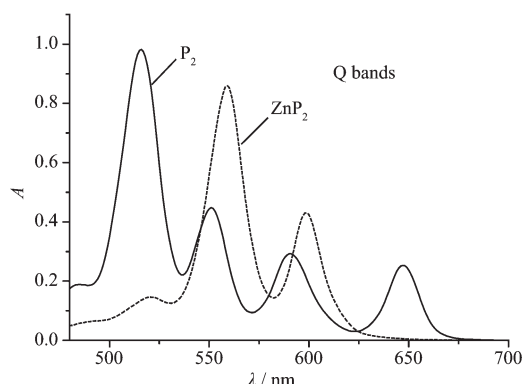


图 6 锌离子配位前后紫外-可见吸收光谱图的变化
Fig.6 Change of the UV-Vis Spectra before and after the coordination of Zn(II)

2.5 非线性光学性质研究

采用 Z -扫描方法研究了不对称卟啉及其锌、镍、铜配合物的非线性光学性质^[24-26]。 Z -扫描曲线见图 7、8。

图中开孔曲线都有较好的对称性,显示出深的峰谷,说明样品具有非线性吸收行为。从图 7、8 中可以看出 P_1 、 P_2 具有相似的光学特征,闭孔曲线的峰、谷呈不对称状态,其中峰较低,谷较深,说明这

种卟啉具有反饱和和吸收特性,即从非平衡态的激发态向更高能级的激发态跃迁大于第一激发态的跃迁,表现为吸收系数随激光光强的增加而增大^[8]。为了消除反饱和和吸收效应造成的影响,用闭孔曲线除以开孔曲线,拟合得到 Z -扫描曲线。几种样品的 Z -扫描曲线显示出先峰后谷的现象,即为一个负的非线性吸收特征^[24]。另外,从 Z -扫描曲线还可以看出二者均具有自散焦效应的光学性质,即由高斯光束形成的介质折射率梯变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^[26]。 ZnP_1 的开孔和闭孔曲线基本相同,样品对光子的吸收均随入射光强的增大而增强,具有强烈的反饱和吸收特征,从 division result 曲线可以看出,无论是在开孔还是闭孔条件下,入射光对样品的透过率基本为一定值。 ZnP_2 具有反饱和吸收和自聚焦的特征。可以看出这四种样品均具有反饱和吸收的特征,该现象是由光致折射率变化引起的,光致非线性折射率来源于三阶非线性光学效应。具有这类性质的材料可被用来限制激光的穿透强度,保护贵重光学组件免遭强光毁损;还可以制作成护目镜,保护人们的眼睛不被强光损伤^[27]。

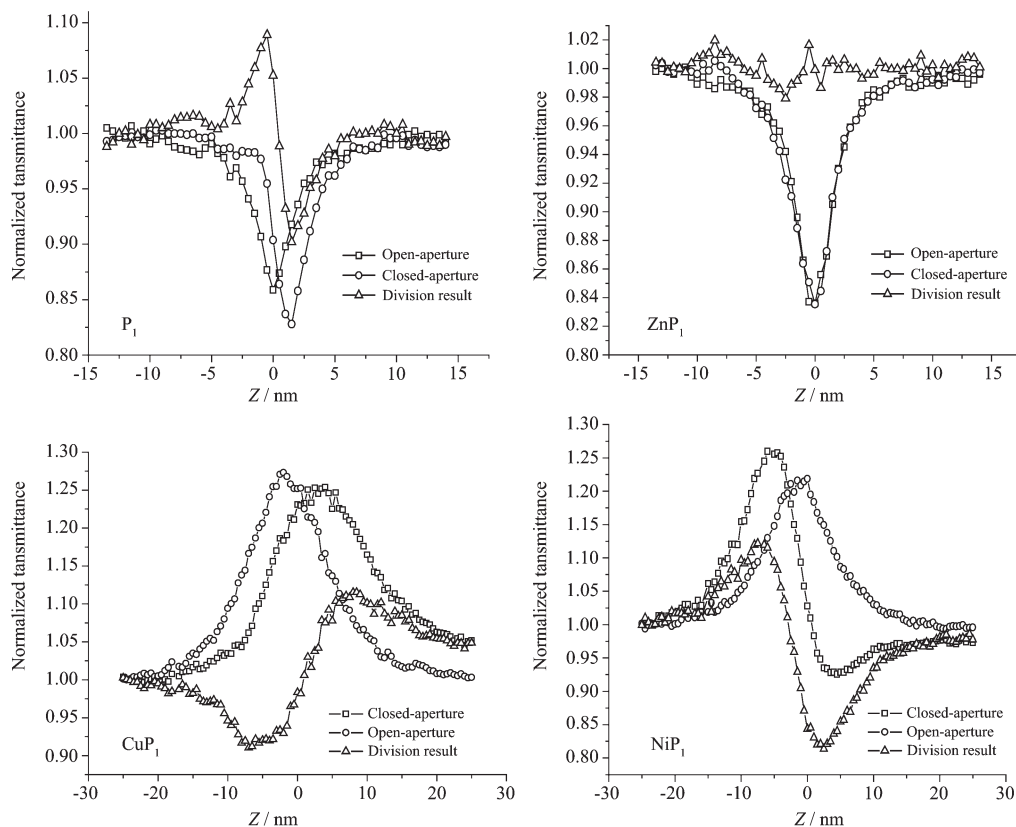
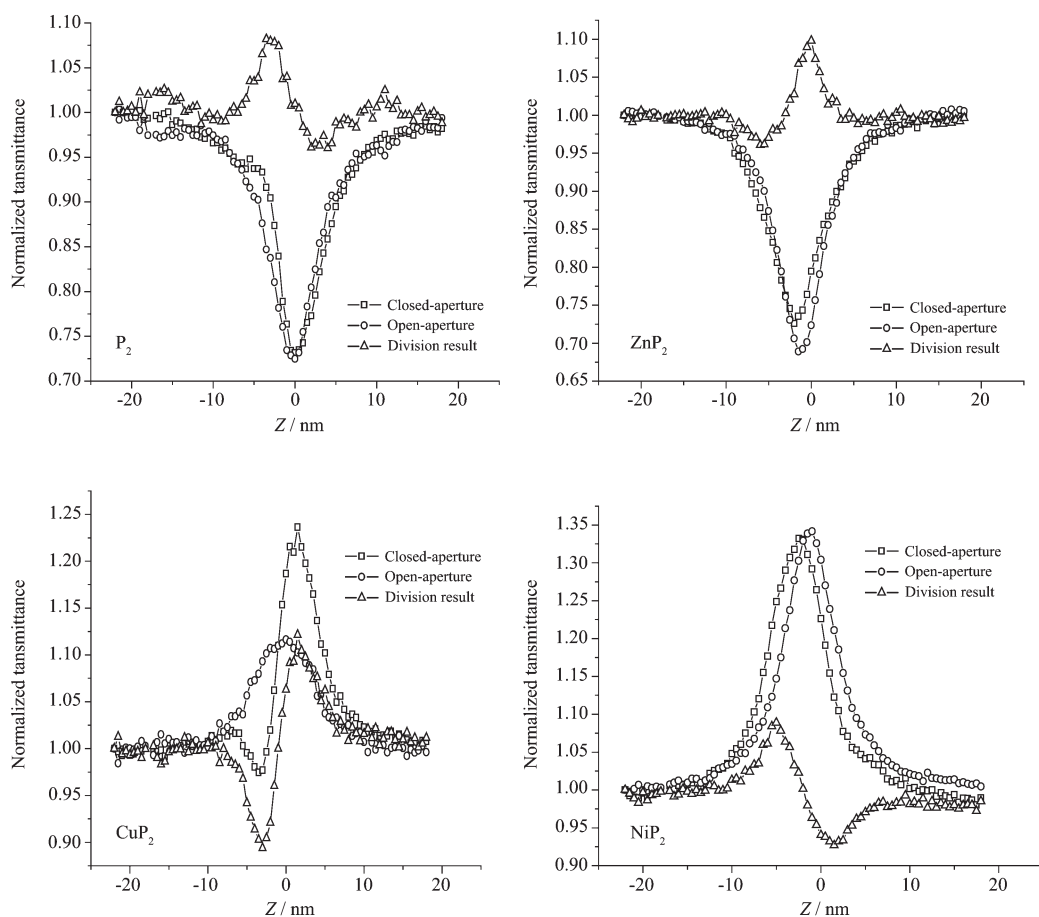


图 7 P_1 及 MP_1 的 Z -扫描曲线图

Fig.7 Z -scan curve of P_1 and MP_1

图8 P_2 及 MP_2 的 Z 扫描曲线图Fig.8 Z -scan curve of P_2 and MP_2

铜卟啉配合物 CuP_1 、 CuP_2 都具有饱和吸收特性和自聚焦效应；镍卟啉配合物 NiP_1 、 NiP_2 均具有饱和吸收的特性和自散焦效应。

具有反饱和吸收效应的卟啉非线性光学性质主要是由激发态能级非线性吸收引起的,一般用卟啉五能级结构简图来解释(图9)^[28]。在激光照射下,分子吸收光子后由基态 S_0 跃迁到单重态 S_1 上的振动激发态,然后迅速弛豫到振动最低能级上,再经系间窜跃到三重态 T_1 。在 S_1 能级和 T_1 能级上的分子再吸收光子后激发到 S_2 和 T_2 能级。如果 S_1 的吸收截面大于 S_0 吸收截面或 T_1 吸收截面大于 S_0 吸收截面,样品就可以实现反饱和吸收。具有反饱和吸收性质的材料在吸收性光限幅器件上有很大的应用前景,目前世界正在竞相研究这种限幅器。

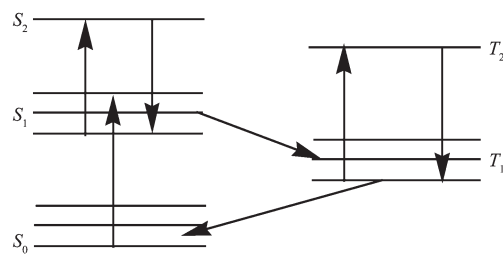


图9 卟啉能级简图

Fig.9 Energy-level structure of porphyrin

通过 Z -扫描技术,结合实验原理计算所得各样品的非线性折射率 n_2 值列于表5中。

决定三阶非线性光学材料折射率大小的重要特征之一是分子存在的极化程度^[29]。卟啉化合物的光学非线性来源于卟啉环离域大 π 键的极化,非线性

表5 非线性折射率 n_2 的数值Table 5 Data of the nonlinear refractive index n_2

	P_1	CuP_1	NiP_1	P_2	ZnP_2	CuP_2	NiP_2
n_2 (esu)	2.02×10^{-12}	5.10×10^{-12}	-4.41×10^{-12}	1.54×10^{-12}	1.19×10^{-11}	6.10×10^{-12}	-2.08×10^{-12}

性折射率的数值由卟啉衍生物的结构所决定。实验证明^[30],卟啉的三阶光学非线性是由电子过程产生的,而不是由热过程和其它过程产生。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 π 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。

从表中数据可看出, P_1 与 P_2 相比有较大的 n_2 值,从核磁部分的分析结果可知,这是由于 P_1 侧链中的吡啶环与卟啉环之间存在一定的弱相互作用,侧链影响了卟啉环的 π 电子密度、极化程度增大导致 n_2 增大^[31]。金属卟啉比自由卟啉具有较大的 n_2 值是由于当在卟啉环中插入金属离子后,金属离子突出卟啉环平面,增大了分子的不对称程度,从而更大的影响到卟啉环的 π 电子密度,造成极化程度增大。 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 分别属于 d^8 、 d^9 电子组态,在形成配合物时, $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 易形成接近正方形的四配位结构,当金属离子与平面四方形的卟啉作用时会加强成键作用,且随 d 电子数的增加,金属卟啉体系的电子共轭程度增强^[32]。因此铜卟啉比镍卟啉有较大的 n_2 值。而 $Zn(II)$ 为 d^{10} 电子组态,一般优先采用 sp^3 杂化形成四面体构型,因此形成配合物时,锌离子略微凸出卟啉平面,影响金属卟啉体系的电子共轭,使 n_2 值降低。但从分子模拟的锌卟啉构象可以看出,侧链吡啶环位于锌离子上方,卟啉环、锌离子与吡啶环间的弱相互作用使得整个锌卟啉 π 电子共轭体系发生变化,导致其 n_2 值增加。

参考文献:

- [1] Kazuya O, Zhang T Q, Keitaro Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**1**(124):22-23
- [2] James S S, Lindle J R, Bartol I F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1989**,**55**(13):1287-1288
- [3] Gu Y Z, Wang Y, Gan F X. *Mater. Lett.*, **2002**,**52**(6):404-407
- [4] Gu Y Z, Gan F X, Wang S Q, et al. *Opt. Commun.*, **2001**, **197**:501-505
- [5] Liu Z B, Xu Y F, Zhang X Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**:9681-9686
- [6] Gunderson V L, Wilson T M, Wasielewski M R, *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:11936-11942
- [7] Zhang T G, Zhao Y X, Song K, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 9703-9712
- [8] Ono N, Ito S, Wu C H, et al. *Chem. Phys.*, **2000**,**262**(3):467-473
- [9] Rao S V, Srinivas N K M, Rao D N, et al. *Opt. Commun.*, **2000**,**182**(3):255-264
- [10] CHEN Hong-Xiang(陈红祥), YAN Mei(严 煤), SUN Wen-Bo(孙文博). *New Chem. Mater. (Huagong Xinxing Cailiao)*, **2002**,**30**(11):35-38
- [11] Terazima M, Shimizu H, Osuka A. *J. Appl. Phys.*, **1997**,**81** (7):2946-2951
- [12] Rao D N. *Opt. Mater.*, **2002**,**21**(1):45-49
- [13] Jiang L, Jiu T G, Li Y L. *J. Phys. Chem. B*, **2008**,**112**:756-759
- [14] Jiang L, Lu F S, Li H M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 6311-6315
- [15] Humphrey J, Kuciauskas D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 12016-12023
- [16] Perrin D D, Armarego W L F, Perrin D R. Translated by SHI Yu(时 雨). *Methods of Purification for Laboratory Chemical Medicine* (实验室化学药品的提纯方法). Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
- [17] He H S, Zhao Z X, Wong W K, et al. *Dalton Trans.*, **2003**: 980-986
- [18] Ji Liang-Nian(计亮年), TAN Xia(覃 夏), HANG Jin-Wang(黄锦汪). *J. Sun Yat-sen Univ. (Zhongshan Daxue Xuebao)*, **1993**,**32**:1-7
- [19] RUAN Wen-Juan(阮文娟), ZHU Zhi-Ang(朱志昂). *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **1998**,**17**(3):159-164
- [20] Edward C T, John L L, Tseng C P. *J. Org. Chem.*, **1982**,**47**: 2043-2047
- [21] Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, **1959**,**30**:1139-1161
- [22] Gouterman M. *Porphyrins*, **1978**,**3**:1-156
- [23] Li Zhong-Fang(李忠芳), WANG Yu-Xin(王宇新), WANG Ya-Quan(王亚权). *J. Shandong Univ. Technol. (Shandong Ligong Daxue Xuebao)*, **2003**,**17**(1):1-7
- [24] Bahae M S, Said A A, Wei T H, et al. *J. Quant. Electron.*, **1990**,**26**(4):760-769
- [25] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Ying-Min(高英敏). *Handbook of Physical Chemistry* (物理化学手册). Shanghai: Science Press, **1983**.354
- [26] ZHANG Zhi-Ming(章志鸣), SHEN Yuan-Hua(沈元华), CHEN Hui-Fen(陈惠芬). *Photonics* (光学). Beijing: Higher Education Press, **2000**.281
- [27] WANG Duo-Yuan(王夺元). *China Science Fund(Zhongguo Kexue Jijin)*, **2000**,**14**(5):20-24
- [28] BI Dong-Ying(毕东瀛), HE Hong-Shan(何宏山), LIAO Chang-Jun(廖常俊), et al. *Acta Photo. Sin. (Guangxue Xuebao)*, **1997**,**26**(7):590-594
- [29] Bezerra A G, Borissevitch I E, Dearaujo R E, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**318**:511-516
- [30] Rao D V G L N, Aranda F J, Roach J F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1991**,**58**:1241-1243
- [31] Hunter C A, Sanders J K M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**: 5525-5534
- [32] Joseph. W P, Kamjou M, Seth R M, et al. *Opt. Lett.*, **2001**, **19**(9):625-627