

## 五氮齿大环金属配合物的光褪色动力学研究

郭丰启 赵泉波 王夺元\*

(中国科学院分子科学中心 化学研究所 北京 100080)

**摘要** 五氮齿大环金属配合物是一类具有潜在应用价值的非线性光学材料. 在不同溶剂中研究了六种五氮齿金属配合物对不同波长及不同光强下的光褪色动力学过程. 实验证明, 褪色过程对反应物的初始浓度呈零级反应, 是一个受光强控制的光化学过程. 光褪色速率常数, 对于  $\geq 500$  nm 的可见光在  $1.2 \times 10^{-7}$  (苯)  $\sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  (甲醇) 范围内, 短波长的可见光使光褪色速率增大一个数量级. 吸电子取代基和大半径的金属离子以及强极性溶剂均使该类配合物的光褪色速率增大, 但仍然显示出较高的光稳定性.

**关键词** 五氮齿大环金属配合物, 光褪色, 零级反应, 光稳定性

## Photofading Kinetics of Pentaazadentate Macrocyclic Metal Complexes

GUO Feng - Qi ZHAO Quan - Bo WANG Duo - Yuan \*

(The Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

**Abstract** Pentaazadentate macrocyclic metal complexes are a kind of novel nonlinear optical materials with great potential applications in the photonics. The photofading kinetics of the complexes has been studied in different solvents by different visible radiations with different optical intensities. The results indicate that the photofading processes obey the zero - order kinetics for the reactant concentrations, which are affected only by the optical intensities and show a characterization of photochemical process. The photofading rate constants are in the range of  $1.2 \times 10^{-7}$  (in benzene)  $\sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  (in methanol) at visible wavelength  $\geq 500$  nm, and shorter visible wavelength may enhance the photofading rate constants. Electron - accepting groups, metal ions with large size and strong polar solvents can accelerate the photofading. However, the pentaazadentate metal complexes studied still exhibit higher photostability.

**Keywords** pentaazadentate metal complexes, photofading, zero - order kinetics, photostability

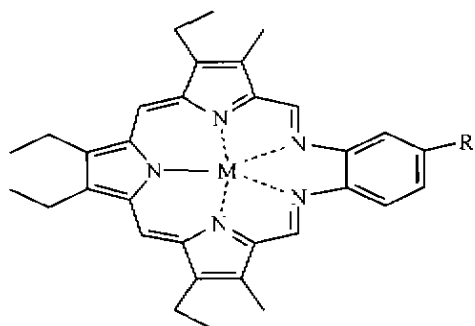
五氮齿大环金属配合物是近几年开发成功的一类有应用价值的新型光功能材料, 由联三吡咯二醛和邻苯二氨经酸催化 Schiff 碱缩合形成五氮齿大环配体<sup>[1,2]</sup>, 这种五氮齿配体大环孔径比酞菁或卟啉约大 20%, 能和包括稀土离子在内的过渡金属离子形成热稳定性很好的配合物, 作为一种优良的非线

性光学材料, 在 532 nm 和 1 064 nm 对 ns 和 ps 激光均表现出很强的反饱和和吸收特性, 是一类很好的光限幅材料<sup>[3-5]</sup>. 但当深入考察材料的光稳定性时发现, 当环中引入半径更大的金属离子如铈和铅离子时, 在照光时表征五氮齿金属配合物特性的 Soret 带和 Q 带发生了不可逆的降低, 表现出一定的不稳定

\* E-mail: g202@ipc.ac.cn

收稿日期: 2000-06-12, 修回日期: 2001-01-09, 定稿日期: 2001-03-05, 国家自然科学基金(29832030, 20072039)资助项目  
(Received June 12, 2000 Revised January 9, 2001. Accepted March 5, 2001)

性.本文选取了六种五氮齿大环金属配合物(图1),研究了它们在不同溶剂中对不同波长,不同光强条件下的光褪色动力学过程,以评价它们的光稳定性.



$[(\text{PMC}-\text{COOH})\text{In}]\text{Cl}_2$	$\text{R} = \text{COOH}$	$\text{M} = \text{In}^{3+}$
$[(\text{PMC}-\text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$	$\text{R} = \text{COOH}$	$\text{M} = \text{Cd}^{2+}$
$[(\text{PMC}-\text{NO}_2)\text{Cd}]\text{Cl}$	$\text{R} = \text{NO}_2$	$\text{M} = \text{Cd}^{2+}$
$[(\text{PMC}-\text{H})\text{Cd}]\text{Cl}$	$\text{R} = \text{H}$	$\text{M} = \text{Cd}^{2+}$
$[(\text{PMC}-\text{OCH}_3)\text{Cd}]\text{Cl}$	$\text{R} = \text{OCH}_3$	$\text{M} = \text{Cd}^{2+}$
$[(\text{PMC}-\text{COOH})\text{Pb}]\text{Cl}$	$\text{R} = \text{COOH}$	$\text{M} = \text{Pb}^{2+}$

图1 五氮齿金属配合物的结构

Fig.1 Structures of pentaazadentate macrocyclic metal complexes

## 1 实验

五氮齿金属配合物由本实验室合成并表征<sup>[6,7]</sup>,光源为北京市光电研究所研制的450 W中压汞灯,置于带水冷夹套的硬质玻璃套管中,光经过玻璃夹套滤去350 nm以下的紫外光,用于研究大于350 nm的光对这类配合物光褪色速率的影响.再加500 nm滤光片滤去500 nm以下的光来研究 $\geq 500$  nm的光对这类配合物光褪色速率的影响.样品置于光化学回旋木马仪上,与中心光源保持9 cm的距离,每隔1 h取样,用日立U-2001型分光光度计测量在不同的照光时间取样样品的Q带吸光度变化,每个样品重复三次实验,取平均值,最大误差不超过10%.研究光强对光褪色过程的影响时,选用日立118 W碘钨灯为光源,通过焦距为10 cm的透镜,照射到1 cm × 1 cm × 4.5 cm的样品池中,在日立557型分光光度计上原位测量样品Q带吸光度A的变化.样品多为五氮齿金属配合物的甲醇溶液,照光前通高纯氮气20 min排除溶解氧.在作溶剂影响实验

时,改为配合物的相应溶液.所用溶剂均为北京化工厂分析纯试剂.照光和测量过程中,样品池的环境温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 五氮齿金属配合物对 $\geq 500$ nm可见光的光稳定性

五氮齿配合物对532 nm激光表现出很强的光限幅作用,因此,考察材料对 $\geq 500$  nm可见光的光稳定性是很重要的.图2给出了五氮齿羧基取代镉配合物 $[(\text{PMC}-\text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$ 在照光过程中B带和Q带的吸光度随照光时间的实验结果.

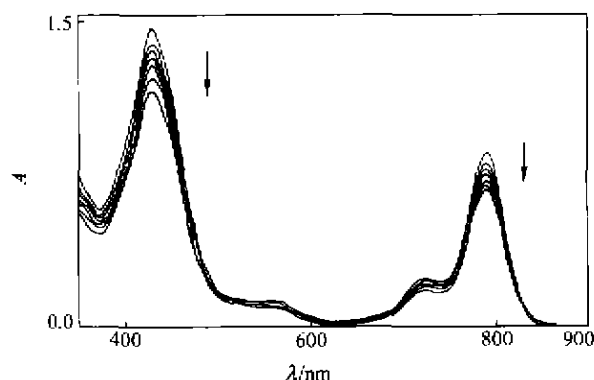


图2 五氮齿羧基甲醇溶液在照光过程中B带和Q带的吸光度随照光时间的变化(溶液浓度 $4.66 \times 10^{-5}$  mol/L)

Fig.2 Absorbance variations of the B and Q bands of pentaazadentate cadmium in methanol in the visible irradiation ( $\geq 500$  nm) vs. the irradiation time ( $t/h$ ) (Concentration  $4.66 \times 10^{-5}$  mol/L)

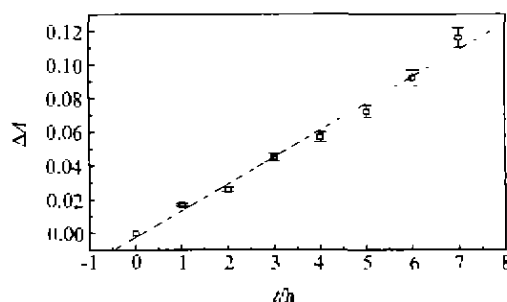


图3 五氮齿羧基甲醇溶液在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时Q带的吸光度变化与照光时间的线性相关

Fig.3 The linear correlation between absorbance variations of Q band of pentaazadentate cadmium with carboxyl in methanol at  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  and irradiation time

在照光过程中,每隔 1 h 取样 10  $\mu\text{L}$  测定样品吸光度变化,停止照光后未观察到表征样品特性的 B 带和 Q 带吸光度值的恢复.但在 200 ~ 320 nm 范围内的吸光度却有一定的增强,表明配合物发生了不可逆的缓慢分解过程.图 3 是该配合物在某一起始浓度 ( $4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) 条件下 Q 带最大吸光度变化  $\Delta A$  与照光时间  $t$  的线性相关图.

改变配合物的起始浓度,不影响直线的斜率.进

而又观察到取代基不同的五氮齿镉在 30℃ 时,在不同起始浓度的 Q 带最大吸光度值变化与照光时间均有极好的直线关系,线性相关系数  $\geq 0.97$ ,表明光褪色过程对样品浓度均为零级反应,直线的斜率即为光褪色反应的速率常数.表 1 给出了四种不同取代基的五氮齿镉甲醇溶液在相同的照光条件下的光褪色速率常数.

表 1 五氮齿镉配合物在甲醇溶液中光褪色速率常数  $k_t$  及其线性相关系数  $r$

Table 1 The photofading rate constants  $k_t$  in methanol for pentaazadentate cadmium with different substitutes and their linear correlation coefficients  $r$

Complex	$[(\text{PMC} - \text{H})\text{Cd}]\text{Cl}$	$[(\text{PMC} - \text{OCH}_3)\text{Cd}]\text{Cl}$	$[(\text{PMC} - \text{NO}_2)\text{Cd}]\text{Cl}$	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$
$k_t/\text{h}^{-1}$	$3.48 \times 10^{-7}$	$6.03 \times 10^{-7}$	$2.45 \times 10^{-6}$	$4.80 \times 10^{-7}$
$r$	0.97	0.98	0.97	0.99

溶液浓度为  $1.42 \sim 4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

表 2 三种五氮齿金属配合物在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  条件下在甲醇中的光褪色速率常数  $k_t$

Table 2 The photofading rate constants  $k_t$  in methanol at  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  of carboxyl pentaazadentate with different center metal ions and their linear correlation coefficients  $r$

Complex	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{In}]\text{Cl}_2$	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Pb}]\text{Cl}$
$k_t/\text{h}^{-1}$	$4.80 \times 10^{-7}$	$1.89 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-6}$
$r$	0.97	0.98	0.98

溶液浓度为  $1.42 \sim 4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

这些  $k_t$  值表明五氮齿镉配合物的光褪色速率是比较缓慢的,以  $[(\text{PMC} - \text{NO}_2)\text{Cd}]\text{Cl}$  为例,虽然硝基取代后与母体配合物相比褪色速率增加了 7 倍多,但其值仍很小,显示出很好的光稳定性.

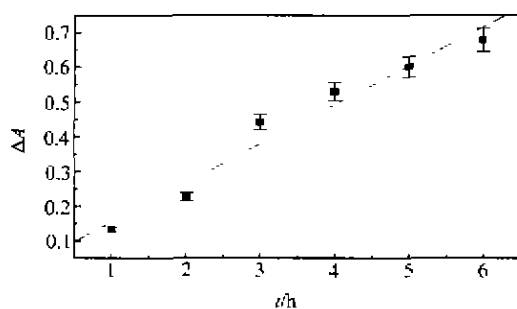


图 4 五氮齿羧镉在甲醇中在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  时照光过程中 Q 带最大吸光度变化随照光时间的线性相关

Fig.4 The linear correlation between absorbance variations of Q band of pentaazadentate indium with carboxyl in methanol at  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  and irradiation time

通常共平面性好的二维大环  $\pi$  电子体系有较大

的  $\pi$  电子离域性和较好的光稳定性,但在大环中引入较大尺寸的金属离子易使其平面性降低,也会影响配合物的光稳定性.实验表明,较大尺寸的中心金属离子的引入降低了的五氮齿配合物的光稳定性.图 4 给出了中心金属离子为  $\text{In}^{3+}$  的配合物在甲醇中 ( $4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) 的光稳定性的实验结果.

实验显示五氮齿羧镉 Q 带的最大吸光度变化与照光时间也呈现极好的线性相关性 ( $r \geq 0.97$ ),这种线性相关也不受初始浓度的影响.改变中心金属离子,可获得不同斜率的直线,显示出不同的褪色速率.表 2 列出了它们的褪色速率常数  $k_t$  及其线性相关系数  $r$ .

显然,较大尺寸的金属离子  $\text{In}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的引入,增加了配合物的光褪色速率,其中  $[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Pb}]\text{Cl}$  的  $k_t$  值比  $[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$  大 6 倍多,而含  $\text{In}^{3+}$  的配合物又比含  $\text{Pb}^{2+}$  配合物的褪色速率大 6 倍多.虽然  $\text{In}^{3+}$  离子半径 (0.092 nm) 小于  $\text{Pb}^{2+}$  (0.132 nm),但  $\text{In}^{3+}$  离子的空 p 轨道在照光条件下有可能同配体发生电荷转移形成电荷转移态,这也可导致含镉配合物光褪色速率的增大.在实验

中观察到 $[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{In}]\text{Cl}_2$ 在照光过程中,在其Q带之长波端出现了一个新的吸收峰,如图5所示,该吸收峰在停止照光后,有逐渐消失的倾向,但不能使Q带的吸收峰有明显恢复,即Q带的吸光度A值的减少是不可逆的, $\text{In}^{3+}$ 的引入使配合物的光稳定性下降.

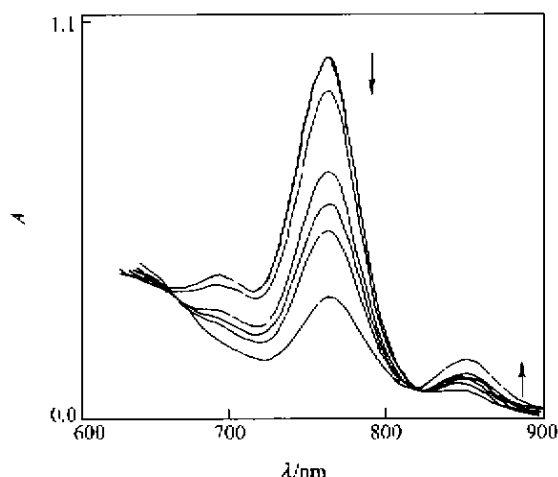


图5 五氮齿羧铜在甲醇中( $4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )在照光过程中电荷转移吸收带的产生

Fig.5 The formation of charge transfer absorption band in irradiation processes of pentaazadentate indium with carboxyl in methanol ( $4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )

溶剂极性也是影响光褪色速率的重要因素,我们研究了五氮齿铜配合物在甲醇、乙醇、乙腈、氯仿和苯等溶剂中的光褪色行为,其动力学特征仍为零级过程,但显示出不同的褪色速率,表3列出了五氮齿铜配合物在不同溶剂中的光褪色速率常数及其光褪色过程的线性相关系数 $r$ ,表中也给出了表示溶剂极性的 $E_T(30)$ 值.

表3 五氮齿羧铜在不同溶剂中在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下光褪色速率常数 $k_f$ 及其线性相关系数 $r$

Table 3 The photofading rate constants  $k_f$  in different solvents at  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  of pentaazadentate indium with carboxyl and their linear correlation coefficients  $r$

Solvent	$E_T(30)/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$k_f/\text{h}^{-1}$	$r$
Methanol	232	$1.89 \times 10^{-5}$	0.996
Ethanol	217	$9.33 \times 10^{-6}$	0.997
Acetonitrile	192	$2.25 \times 10^{-6}$	0.979
Chloroform	163	$1.37 \times 10^{-6}$	0.943
Benzene	144	$1.13 \times 10^{-7}$	0.924

溶液浓度为  $1.00 \sim 1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

从表中数据可看出对应于较大的 $E_T(30)$ 值,其光褪色速率常数也较大,这表明随溶剂极性的增加,五氮齿铜配合物的光褪色速率明显增加,在甲醇中光褪色速率要比在苯中快100多倍,显然非极性溶剂有利于五氮齿金属配合物的光稳定性,在一个平行的光稳定性实验中,观察到羧基五氮齿铜配合物 $[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$ 表现出突出的光稳定性,即使在极性溶剂甲醇中,其光褪色的速率常数小至 $1.33 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ,是所有研究的五氮齿配合物中光稳定性最好的一个.

## 2.2 五氮齿金属配合物对短波段可见光的光稳定性

五氮齿金属配合物对长波段( $\geq 500 \text{ nm}$ )的可见光表现出足够高的光稳定性,但对短波段的可见光( $> 350 \text{ nm}$ )光褪色速率明显增大,但仍然遵从零级动力学规律,表4给出了三种含不同金属离子的五氮齿金属配合物的甲醇溶液在短波段可见光的照射下的光褪色速率常数.

表4 三种五氮齿金属配合物在短波段可见光的照射下在甲醇中的光褪色速率常数及其线性相关系数\*

Table 4 The photofading rate constants  $k_f$  of carboxyl pentaazadentate with different center metal ions in methanol at shorter visible wavelength and their linear correlation coefficients  $r$

complex	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Cd}]\text{Cl}$	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{In}]\text{Cl}_2$	$[(\text{PMC} - \text{COOH})\text{Pb}]\text{Cl}$
$k_f/\text{h}^{-1}$	$7.23 \times 10^{-6}$	$5.23 \times 10^{-5}$	$3.83 \times 10^{-5}$
$r$	0.99	0.99	0.99

\* 短波段可见光是450 W中压汞灯经硬质玻璃夹套滤去350 nm以下的紫外光所得;溶液浓度为 $1.42 \sim 4.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

由表中数据可知,短波段的可见光使其光褪色速率增大了1个数量级,应指出的是在照光过程中对应于配合物Soret带和Q带不可逆的降低的同时,在紫外波段的吸收明显增大,显然短波段的可见光

更容易引发大环配合物的分解.

## 2.3 光强对光褪色速率的影响

如前所述五氮齿金属配合物光褪色过程对浓度呈零级反应,显示出这是一个受照射光强控制的光

化学过程,因此,它们的光褪色速率应与入射光强直接相关.作为一个典型的代表,图6给出了羧基五氮齿铟在甲醇中光褪色速率常数与入射光功率间的关系,由于入射光照射在一个面积恒定的窗口上(约为 $1\text{ cm}^2$ ),因此这一关系也表征了入射光强的影响.

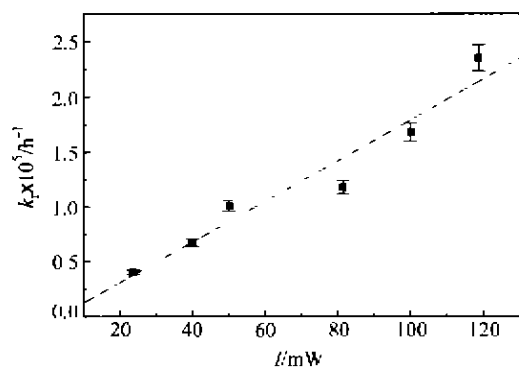


图6 五氮齿羧铟在甲醇中的光褪色速率常数与入射光功率间的线性相关

Fig.6 The linear correlation between photofading rate constants ( $k_f$ ) of pentaazadentate indium with carboxyl in methanol and incident irradiation power (mW)

显然,五氮齿羧铟配合物在甲醇中的光褪色速率与入射光强成正比,图中的每一个速率常数是在

不同光强下按零级反应过程处理,三次实验的平均值,具体的实验数据及相应的动力学过程线性相关系数 $r$ 列于表5.

实验表明,羧基五氮齿铟配合物的光褪色反应速率常数随光强的增加而线性增加,从而证明该类配合物的光褪色反应是一个光化学控制的过程.在这一过程中五氮齿金属配合物吸光后直接分解,导致Soret带和Q带的不可逆降低,未观察到配合物先脱金属的过程,其中间过程可能会形成一个电荷转移激发态物种,如图5中在可见光长波端出现的新吸收峰.在极性溶剂中加速这一过程的进行,导致产物直接分解产生光褪色.其它的五氮齿金属配合物也表现出类似的规律.

### 3 结论

五氮齿金属配合物的光褪色过程是一个典型的光化学过程.它们的光褪色速率常数,对于 $\geq 500\text{ nm}$ 的可见光在 $10^{-6}\text{ h}^{-1}$ 左右;短波长的可见光增大其光褪色速率;极性溶剂能加速该类配合物的光褪色速率.吸电子取代基和离子半径较大的金属离子的引入降低了配合物的光稳定性.

表5 五氮齿羧铟甲醇溶液在不同入射光功率(mW)照射下的光褪色速率常数 $k_f$ 及其对应于每个动力学过程的线性相关系数 $r$

$I/\text{mW}$	118.5	100.0	81.4	50.1	40.0	23.7
$k_f/\text{h}^{-1}$	$2.35 \times 10^{-5}$	$1.68 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-5}$	$6.72 \times 10^{-6}$	$4.03 \times 10^{-6}$
$r$	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99

溶液浓度为 $7.76 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$

### References

- Sessler, J. L.; Johnson, M. R.; Lynch, V. J. *Org. Chem.* **1987**, 52, 4394.
- Dong, S. - M.; He, H. - Z.; Hu, L. - Z.; Rang, J. - M.; Wang, D. - Y. *Chin. Chem. Lett.* **1992**, 3(1), 19.
- Si, J. - H.; Yang, M.; Wang, Y. - X.; Zhang, L.; Li, C. - F.; Wang, D. - Y.; Dong, S. - M.; Sun, W. - F. *Opt. Commun.*, **1994**, 109, 487.
- Sun, W. - F.; Byeon, C. C.; McKerns, M. M.; Lawson, C. M.; Gray, G. M.; Wang, D. - Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73(9), 1167.
- Gong, Q. - H.; Wang, Y.; Yang, S. - C.; Xia, Z. - J.; Zou, Y. - H.; Sun, W. - F.; Dong, S. - M.; Wang, D. - Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1994**, 27, 911.
- Sun, W. - F.; Wang, D. - Y. *Sci. China, Ser. B*, **1996**, 39(5), 509.
- Guo, F. - Q.; Sun, W. - F.; Xie, J.; Wang, D. - Y. *Photographic and Photochemistry*, **1998**, 16(2), 186 (in Chinese).

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)