

溶剂对四苯基卟啉氯化锰飞秒瞬态吸收光谱的影响

李万红^a 于明月^a 王丽丽^b 朱德煌^c彭素红^{*,a} 王惠^b 刘海洋^d^(a) 宜春学院 化学与生物工程学院 宜春 336000)^(b) 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室 广州 510275)^(c) 武夷学院 生态与资源工程学院 绿色与化工技术福建省高等学校重点实验室 南平 354300)^(d) 华南理工大学 化学系 广州 510641)

摘要 采用稳态和飞秒瞬态吸收光谱技术研究了四苯基卟啉氯化锰 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在甲苯(TOL)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)四种溶剂中的光物理性质。结果表明随溶剂极性的增加,其紫外-可见吸收光谱的 B 带与 Q 带与飞秒瞬态对应的漂白信号均发生蓝移。随着 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 二氯甲烷溶液浓度的增加, $^5\text{S}_2$ 态寿命无明显变化, $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态寿命依次变短。在四种溶剂中,非极性溶剂甲苯中的 $^5\text{S}_2$ 态寿命最长而 $^5\text{S}_1$ 和 $^5\text{T}_1$ 态寿命最短,这与 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 能差最大, $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{S}_0$ 能差最小对应。从弱极性 DCM 到极性更大的 DMF 时, $^5\text{S}_1$ 和 $^5\text{T}_1$ 态寿命依次缩短。从非极性 TOL 到极性 ACN 时 $^5\text{S}_2$ 态寿命依次缩短。在极性溶剂 DMF 中,锰卟啉的 $^5\text{S}_2$ 态寿命更长。这主要是配位溶剂 DMF 中的氮原子与锰卟啉 $^5\text{S}_2$ 激发态进行配位,从而使五配位的锰卟啉变成六配位的锰卟啉,结果使锰卟啉的激发态寿命延长。锰卟啉在 DMF 中具有更长的 $^5\text{S}_2$ 态寿命是溶剂的配位作用与极性作用共同影响的结果且配位作用为主。

关键词 四苯基卟啉氯化锰; 卟啉; 锰; 瞬态吸收光谱

Solvent Influence on the Femtosecond Transient Absorption Spectra of Tetraphenylporphyrin Manganese(III) Chloride

Li, Wanhong^a Yu, Mingyue^a Wang, Lili^b Zhu, Dehuang^cPeng, Suhong^{*,a} Wang, Hui^b Liu, Haiyang^d^(a) College of Chemistry and Bioengineering, Yichun University, Yichun 336000, China)^(b) State Key Laboratory of Optoelectronics Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)^(c) Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province University, College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Nanping 354300, China)^(d) Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract The photophysical properties of tetraphenylporphyrin manganese(III) chloride $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ in four solvents of toluene (TOL), dichloromethane (DCM), acetonitrile (ACN) and N,N -dimethylformamide (DMF) were investigated through the steady-state and the femtosecond transient absorption spectroscopy. The $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ molecule is populated to the lifetimes of the second excited singlet state ($^5\text{S}_2$) with pump pulse at 400 nm. Broad band white light continuum in the visible region from 420 nm to 700 nm is used in the probe. With a detail analysis of the measured transient spectra, three decay time constants τ_1 , τ_2 and τ_3 corresponding to the lifetime of the second excited singlet state ($^5\text{S}_2$), the lifetime of the first excited singlet state ($^5\text{S}_1$) and the first excited triplet state ($^5\text{T}_1$) are obtained in the four solvents. The results show that the steady-state B-band and Q-band absorption and the bleaching signal of the femtosecond transient absorption exhibit blue-shift. With the increase of the concentration of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ in DCM, the lifetimes of the second excited singlet state ($^5\text{S}_2$) had no significant change. And the lifetimes of the first excited singlet state ($^5\text{S}_1$) and the first excited triplet state ($^5\text{T}_1$) shortened. In these four solvents, its $^5\text{S}_2$ lifetime in nonpolar solvent TOL was the longest and the $^5\text{S}_1$ lifetime, $^5\text{T}_1$ lifetime were the shortest. This is in accord with the largest $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ energy gap and the least $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{S}_0$ energy gap in TOL. From weak polar solvent DCM to the more polar solvent DMF, the $^5\text{S}_1$ lifetime and $^5\text{T}_1$ lifetime shortened. With the solvent polarity increasing from nonpolar solvent TOL to the more polar solvent ACN, the $^5\text{S}_2$ lifetime shortened. While its $^5\text{S}_2$ lifetime becomes longer in polar solvent DMF. This is mainly caused by the axial ligation of nitrogen atom of coordinating solvent DMF

* E-mail: shpeng1987@163.com

Received January 27, 2023; published April 6, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21671068), the 2018 local Development Research Center Project of Yichun University (No. DF2018021), the Science and Technology Research Project of Education Commission of Jiangxi Province (Nos. GJJ2201723, GJJ2201724), the Science and Technology Research Project of Health Commission of Jiangxi Province (No. 202212701) and the Open Fund of Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province University (WYKF-GCT2022-1).

项目受国家自然科学基金(No. 21671068)、宜春学院 2018 地方发展研究中心项目(No. DF2018021)、江西省教育厅科学技术项目(Nos. GJJ2201723, GJJ2201724)、江西省卫生健康委科技计划项目(No. 202212701)和绿色化工技术福建省高校重点实验室开放基金(WYKF-GCT2022-1)资助。

with 5S_2 of $Mn^{III}(TPP)Cl$. The structure of $Mn^{III}(TPP)Cl$ changed from five-coordinate to six-coordinate. As a result, the longer 5S_2 lifetime in DMF should be due to the combined influence of the polarity of solvent and the axial ligation and the latter plays the main part.

Keywords tetraphenylporphyrin manganese(III) chloride; porphyrin; manganese; transient absorption spectroscopy

1 引言

卟啉金属配合物的光物理性质的研究一直是卟啉化学的重要课题^[1-2]. 卟啉锰配合物在光物理、光催化及模拟光合作用等方面具有广泛的应用前景^[3-5]. 至今为止, 关于卟啉锰配合物的激发态光物理性质研究报道^[5-9]较少. 1981年 Harriman^[6]最早研究了四苯基卟啉锰配合物 $Mn^{III}TPP$ 甲基环己烷溶液的 5T_1 态磷光光谱, 发现其峰形尖锐, 磷光强度相当低, 最大磷光峰位于 700 nm, 磷光量子产率为 2×10^{-5} , 磷光寿命小于 100 μs . 他们认为 $Mn^{III}TPP$ 的 5S_1 态荧光光谱和 7T_1 态磷光光谱无法通过实验测得. 通过理论计算推测出 5S_1 荧光量子产率 $< 10^{-5}$, 理论寿命约 50 ns, 非辐射跃迁速率常数约 $10^{12} s^{-1}$. 他们还认为 $^5S_0 \rightarrow ^5S_1$ 跃迁吸收的 Q 带光谱无法清晰分辨的主要原因是 5S_1 态具有电荷转移(CT)的性质, 并推测 5S_1 态通过内转换到达 5CT 态竞争 5S_1 态间窜越到达 5T_1 态. 随后 Irvine 等^[7]研究了四苯基卟啉锰配合物二氯甲烷和吡啶溶液的皮秒瞬态吸收光谱, 发现两者光谱相似, 拟合位于约 500 nm 处的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 特征吸收峰的动力学过程观测到寿命为 17 ps 的 5T_1 态物种. Holten 等^[8]也研究了四苯基卟啉锰配合物二氯甲烷和吡啶溶液的皮秒瞬态吸收光谱观测到两个寿命分别为约 30 ps 和 80 ps 的物种, 并指认为 5T_1 态和 7T_1 态. 他们提出 532 nm 激光激发后 5S_0 态首先跃迁至 5S_1 态, 而后 5S_1 态主要通过内转换到达 5S_0 态而不是 5T_1 态; 而 5T_1 态至少通过两种方式弛豫, 一部分($> 60\%$)通过 5CT 态等方式弛豫到 5S_0 态, 另一部分($< 40\%$)通过自旋轨道耦合弛豫到 7T_1 态; 其中, 7T_1 态主要通过 5CT 态自旋禁阻弛豫到 5S_0 态. 这主要由于电子从 Mn 的 d_π 轨道跃迁或电子跃迁至 d_π 轨道均可产生 5CT 态, 增加自旋轨道耦合从而有利于 $^7T_1 \rightarrow ^5CT$ 弛豫衰变. 2001 年, Yoon 等^[9]采用飞秒瞬态技术研究了四苯基卟啉锰配合物苯溶液的飞秒瞬态吸收光谱, 拟合 450~500 nm 处动力学过程观测到寿命为 2~3 ps 的 5S_1 态. 我们课题组^[10]最近报道了四苯基卟啉氯化锰 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 二氯甲烷溶液的飞秒瞬态吸收光谱, 并采用奇异值拆分结合全局拟合(SVD-GLF)方法得到了三个寿命分别为 0.35 ps, 2.80 ps 和 17.60 ps 的物种, 并分别指认为 5S_2 、 5S_1 和 5T_1 态. 首次观测到 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 处于飞秒级别的 5S_2 态. 为了更好诠释四苯基卟啉锰配合物的超快动力学受溶剂效应的影响, 本工作研究了 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 在甲苯(TOL)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)四种不同溶剂条件下的稳态吸收光谱与瞬态吸收光谱及动力学, 这对于了解卟啉锰配合物的光谱特性及其在光化学、光催化及

光动力治疗等领域的应用都具有重要的意义.

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

图 1 为四苯基卟啉氯化锰 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 在甲苯(TOL)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的紫外-可见吸收光谱, 相应的光谱数据见表 1.

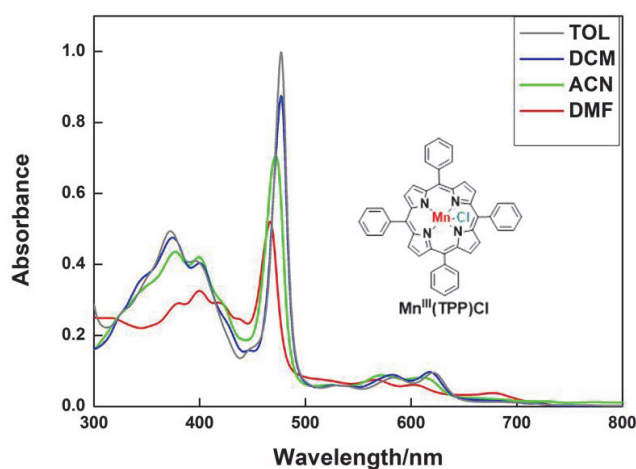


图 1 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 在 TOL(灰色)、DCM(黑色)、ACN(绿色)和 DMF(红色)中的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 UV-Vis absorption spectra of $Mn^{III}(TPP)Cl$ in TOL (Gray), DCM (black), ACN (green) and DMF (red)

表 1 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 在 TOL, DCM, ACN 和 DMF 中的紫外-可见吸收光谱数据

Table 1 UV-Vis absorption spectral data of $Mn^{III}(TPP)Cl$ in TOL, DCM, ACN and DMF

Solvent	$\epsilon^{[13]}$	B-band (λ_{max}/nm)	Q-band (λ_{max}/nm)		
TOL	2.34	477	530	585	621
DCM	9.08	477	529	583	618
ACN	37.5	472	526	572	609
DMF	37.6	467	525	566	602

由图 1 可看出在 380 nm 与 470 nm 附近呈现出经典的卟啉锰配合物的特征吸收且四种溶剂中 $Mn^{III}(TPP)Cl$ 的稳态吸收光谱峰形类似. 467~477 nm 与 500~600 nm 处的吸收分别为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁分子的 B 带($^5S_0 \rightarrow ^5S_2$)和 Q 带($^5S_0 \rightarrow ^5S_1$)吸收. 随着溶剂 TOL 到 DMF 极性增加, B 带与 Q 带吸收均发生 4~19 nm 的蓝移且吸收强度有下降的趋势. 吸收峰的波长是由分子基态与激发态的能差决定的. 能差增加, 吸收峰就会蓝移. 溶剂分子可依靠其极性对分子的基态与激发态起稳定作用. 对于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃

迁的分子,其激发态一般较基态时有更强的极性,故溶剂极性对激发态的稳定作用更大,即使激发态的能量降低更多,激发态与基态间的能差减小,一般发生吸收光谱红移^[11].对于 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 分子,随着 TOL 到 DMF 溶剂极性增加 B 带吸收却发生 10 nm 蓝移.表明 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 分子不仅与溶剂的极性有关,还与溶剂的配位能力有关. N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂分子中的氮原子与卟啉中心金属锰通过轴向配位改变 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的电子分布和空间结构,从而改变其吸收光谱.溶剂的配位能力影响使 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的激发态与基态的能差加大,导致吸收光谱蓝移.因而可以认为,溶剂对 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的紫外-可见吸收光谱具有较大的影响,与溶剂的极性和配位能力有关且以配位作用的影响为主^[12].

2.2 飞秒瞬态吸收光谱及动力学

$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 甲苯(TOL, a)、二氯甲烷(DCM, b)、乙腈(ACN, c)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, d)溶液在 420~

700 nm 波段的飞秒瞬态吸收光谱如图 2 所示.在 400 nm 飞秒脉冲激光泵浦下, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 分子由 $^5\text{S}_0$ 态被激发至 $^5\text{S}_2$ 态.在时间演化初期(0~0.2 ps), $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 二氯甲烷溶液的瞬态吸收光谱(图 2b)在 420~458 nm 和 485~570 nm 波段呈现两个宽的正吸收带,最大正吸收峰位置分别为 438 nm 和 498 nm.该正吸收峰归属于电子的 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_n$ 跃迁.在 458~485 nm 波段呈现一个强的负吸收信号,最大负吸收峰位置 473 nm,对应稳态吸收光谱的位于 477 nm 的吸收峰.因此,负吸收信号归属于 B 带漂白信号.而在 575~591 nm 和 612~622 nm 波段呈现两个弱的负吸收信号,且最大负吸收峰分别为 584 nm 和 619 nm,与稳态吸收光谱的 583 nm 和 618 nm 吻合,因而将该处的负吸收信号指认为 Q 带漂白信号.随着时间的推移, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的漂白强度渐渐衰减,而 485~570 nm 波段的正吸收峰逐渐向短波方向移动.2 ps 光谱处的正吸收带在 496 nm 附近形成了明显的峰位.5 ps 时,496 nm 处的正吸收峰蓝移至 487 nm,而 420~

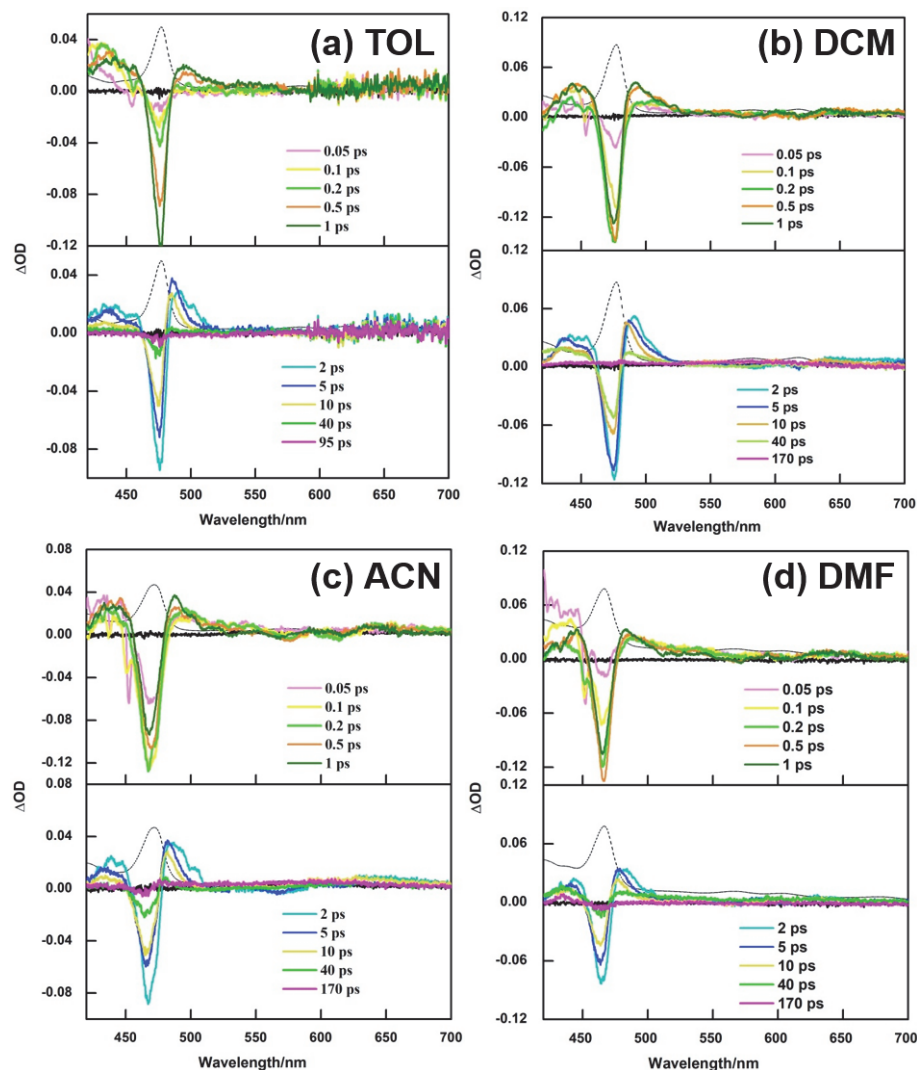
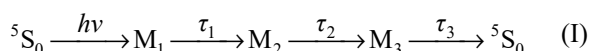


图 2 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在 TOL (a), DCM (b), ACN (c) 和 DMF (d) 在不同延迟时刻的飞秒瞬态吸收光谱. 相应的稳态吸收光谱(黑色点线)作对照

Figure 2 Femtosecond transient absorption spectra of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ in TOL (a), DCM (b), ACN (c) and DMF (d) monitored at different time delays. The corresponding steady-state absorption spectra (black dotted lines) are shown as comparisons

458 nm 波段的正吸收信号强度明显降低. 40 ps 的光谱与 10 ps 的光谱形状相似, 但是总体信号强度有明显的衰减, 且正吸收峰值波长继续蓝移至 483 nm. 从图 2 还可以看出 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在 TOL (a)、DCM (b)、ACN (c) 及 DMF (d) 中的飞秒瞬态吸收光谱相似. 例如: 在 420~450 nm 和 485~560 nm 波段处呈现两个正吸收带, 归属于激发态信号. 在 450~485 nm、560~590 nm 和 590~630 nm 波段呈现一强两弱的负吸收带, 归属于基态漂白信号. 随着溶剂极性的增加, B 带与 Q 带的稳态吸收峰和飞秒瞬态负吸收峰也均发生明显的蓝移.

采用下面的串行反应模型(I)对图 2 中所示的 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 瞬态吸收光谱数据进行 SVD-GLF 处理.



并对特征波长处的动力学曲线进行单纯的多指数拟合分析. 飞秒实验中, 系统响应曲线可以用高斯函数拟合; 而动力学曲线变化过程常采用多指数衰减函数进行拟合阐述. 故对飞秒实验中得到的动力学曲线可采用一个高斯函数与一个多指数衰减函数的卷积结果进行拟合^[14]. 以三指数拟合为例:

系统响应函数:

$$c(t) = \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left[-\frac{2(t-t_0)^2}{\omega^2}\right], \text{ 其中 } A=1;$$

A 是该函数的积分面积; ω 是其半高宽; t_0 是其峰值位置.

理想的时间动力学曲线:

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + y_0$$

τ_1 、 τ_2 、 τ_3 是待拟合的三个时间常数; A_1 、 A_2 、 A_3 是多指数拟合振幅数据.

所以, 图 3 中实验数据的拟合函数为:

$$F(t) = c(t) \otimes f(t)$$

图 3 为它的二氯甲烷溶液瞬态吸收光谱的 SVD-GLF 处理结果及特征波长处的动力学曲线. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 分子在 400 nm 激光激发后由基态 $^5\text{S}_0$ 跃迁到激发态 $^5\text{S}_2$. 激发后形成的第一个瞬态物种 M_1 可指认为 $^5\text{S}_2$ 态. 其 $^5\text{S}_2$ 态的吸收信号覆盖在 420~458 nm 和 485~700 nm 波段, 是一个没有明显峰位的宽吸收带, 与卟啉 S_2 态的吸收信号类似^[15]. 图 3a 中所示 M_2 光谱与文献^[9]报道 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在苯中的 $^5\text{S}_1$ 态吸收光谱相似. 因而将 M_2 指认为 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的 $^5\text{S}_1$ 态. $^5\text{S}_1$ 态的吸收信号位于 420~461 nm 和 482~700 nm 波段, 而且在 496 nm 附近形成明显的峰位; M_1 的弛豫时间与 M_2 的形成时间一致(图 3b), 这表明 $^5\text{S}_2$ 的主要弛豫途径是通过内转换到 $^5\text{S}_1$ 态. 锰卟啉 $^5\text{S}_1$ 的主要弛豫途径是通过系间窜跃

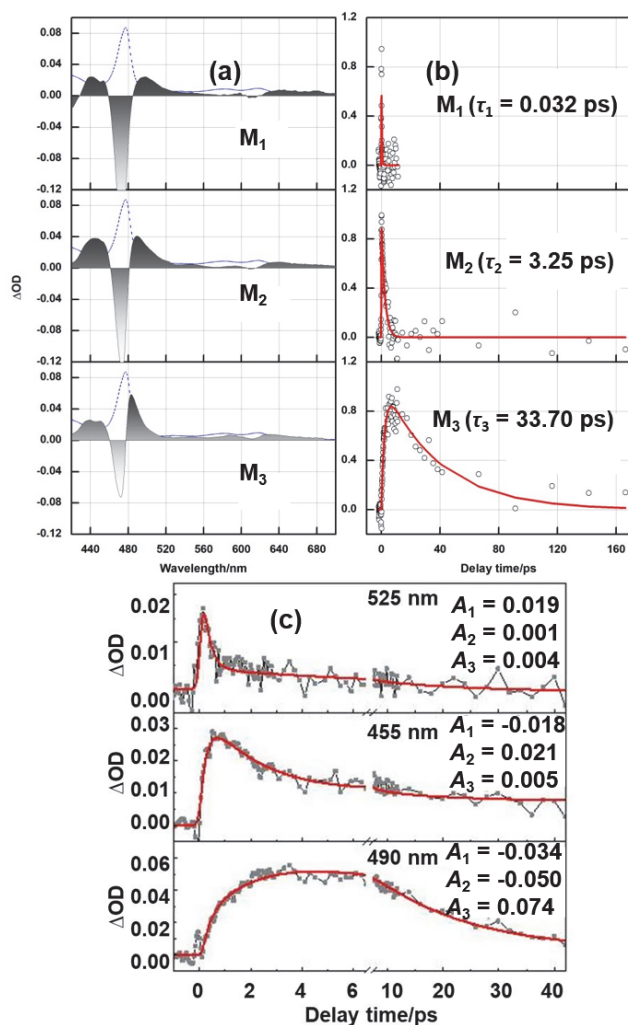


图 3 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) 在 DCM 中采用 SVD-GLF 分析的飞秒瞬态吸收光谱(a)和动力学曲线(b)及特征波长处的动力学曲线(c)(蓝色点线, 稳态光谱; A_1 , A_2 和 A_3 , 多指数拟合的振幅数据; 实验曲线, 灰色; 拟合曲线, 红色)

Figure 3 Femtosecond transient absorption spectra (a) and kinetic profiles (b) of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ (20 $\mu\text{mol/L}$) in DCM obtained from the SVD-GLF analysis and its kinetic profiles monitored at representative wavelengths (c) (blue dotted lines, the corresponding steady-state absorption spectra; A_1 , A_2 and A_3 , multiexponential fitting results of the amplitudes; empirical curve, gray; fitted curve, red)

弛豫到 $^5\text{T}_1$ 态^[9]. 因此, 将第三个瞬态物种 M_3 指认为 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的 $^5\text{T}_1$ 态. $^5\text{T}_1$ 态的正吸收峰相对 $^5\text{S}_1$ 态的蓝移至 483 nm 附近, 这与 $^5\text{T}_1$ - $^5\text{T}_n$ 的能隙比 $^5\text{S}_1$ - $^5\text{S}_n$ 的大有关. 如图 3c 所示, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在 525 nm 波长处的动力学曲线主要体现了一个飞秒量级(τ_1)的正吸收衰减过程; 455 nm 波长处的动力学曲线则呈现了一个飞秒量级的(τ_1)的正吸收形成过程和一个皮秒量级(τ_2)的正吸收衰减过程; 而 490 nm 处的动力学曲线反映了一个飞秒量级(τ_1)的正吸收形成过程、一个皮秒量级(τ_2)的正吸收增强过程和一个几十皮秒(τ_3)的正吸收衰减过程. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在不同溶剂中采用奇异值拆分结合全局拟合(SVD-GLF)方法分析的时间常数, 结果见表 2.

表2 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在不同溶剂中采用 SVD-GLF 分析的时间常数
Table 2 Time constants for $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ from the SVD-GLF analysis in different solvents

Solvent	Concentration	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
TOL	20 $\mu\text{mol/L}$	0.35	1.75	17.00
DCM	20 $\mu\text{mol/L}$	0.32	3.25	33.70
DCM	40 $\mu\text{mol/L}$	0.33	2.82	20.57
DCM	50 $\mu\text{mol/L}$	0.35	2.80	17.60
ACN	20 $\mu\text{mol/L}$	0.18	2.13	26.74
DMF	20 $\mu\text{mol/L}$	0.35	1.89	26.32

三个时间常数 τ_1 , τ_2 和 τ_3 分别为飞秒量级、皮秒量级和几十皮秒量级的。卟啉的闭壳层金属(d^{10})配合物到开壳层金属(d^{1-9})配合物的 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ 的弛豫时间可由皮秒量级缩短为飞秒量级。例如, 对于同一个四羟基卟啉 (THPP) 配体, 其锌($3d^{10}$)配合物 $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{THPP})$ 的 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ 的弛豫时间处于皮秒量级, 而其他开壳层过渡金属(镍 $3d^8$ 、钴 $3d^7$ 、铁 $3d^5$)配合物的 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ 的弛豫时间处于飞秒量级。 $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{THPP})$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{THPP})$ 、 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{THPP})$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{THPP})\text{Cl}$ 的 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ 的弛豫时间分别为 2.139、0.518、0.393 和 0.746 ps^[16-17]。 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 中的锰($3d^4$)也属于开壳层过渡金属, $^5\text{S}_1$ 态的形成主要源于 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 的内转换。因而将处于飞秒量级(180~350 fs) τ_1 、皮秒量级(1.75~3.25 ps) τ_2 和几十皮秒量级(17.00~33.70 ps) τ_3 分别指认为 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 的 $^5\text{S}_2$ 态、 $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态的寿命^[10]。由表 2 可以看出, 在二氯甲烷溶剂中, 随着 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 浓度的增加 $^5\text{S}_2$ 态的寿命无明显变化, $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态的寿命变短。在同等浓度条件下, 非极性溶剂 TOL 中的 $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态的寿命最短。这与 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在甲苯中的稳态光谱 Q 带吸收波长最长(621 nm)一致, 该处对应于 $^5\text{S}_0 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 的跃迁。波长最长, $^5\text{S}_0 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 的能差最小, 有利于 $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{S}_0$ 弛豫过程, $^5\text{S}_1$ 态的寿命变短。然而, 与弱极性溶剂 DCM 相比, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 在 ACN 和 DMF 中的 $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态的寿命并没有因为稳态吸收光谱中 Q 带吸收蓝移或 $^5\text{S}_0 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 跃迁能差增加而变长, 反而变短。溶剂的极性增大增加 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 内大环平面的扭曲使 $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{T}_1$ 能差降低, 从而加速 $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{T}_1$ 弛豫过程, 进而导致 $^5\text{S}_1$ 态的寿命变短。从表 2 还可以看到一个有趣的现象, $\tau_1(\text{TOL}, 0.35 \text{ ps}) = \tau_1(\text{DMF}, 0.35 \text{ ps}) > \tau_1(\text{DCM}, 0.32 \text{ ps}) > \tau_1(\text{ACN}, 0.18 \text{ ps})$ 。ACN 中的 $^5\text{S}_2$ 态寿命最短。这与 ACN 紫外中 B 带与 Q 带对应的 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 能差($\Delta^5\text{S}_2\text{-}^5\text{S}_1$)最小一致。 $\Delta^5\text{S}_2\text{-}^5\text{S}_1(\text{TOL}, 4863 \text{ cm}^{-1}) > \Delta^5\text{S}_2\text{-}^5\text{S}_1(\text{DMF}, 4802 \text{ cm}^{-1}) > \Delta^5\text{S}_2\text{-}^5\text{S}_1(\text{DCM}, 4783 \text{ cm}^{-1}) > \Delta^5\text{S}_2\text{-}^5\text{S}_1(\text{ACN}, 4766 \text{ cm}^{-1})$ 。极性溶剂 ACN 中 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 能差更小, $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 弛豫过程更快, 因而 $^5\text{S}_2$ 态的寿命变短^[18]。在极性溶剂 DMF 中, 锰卟啉的 $^5\text{S}_2$ 态寿命却更长。这主要是配位溶剂 DMF 中的氮原子与锰卟啉 $^5\text{S}_2$ 激发态进行配位, 从而使五配位的锰卟啉变成六配位的锰卟啉, 结果使锰卟啉的激发态寿命延长^[12]。锰卟啉在 DMF 中的 $^5\text{S}_2$ 态寿命与 TOL、DCM 中的相近, 是溶剂的配位作用与极性作用共同影响的结果且配位作用为主。

3 结论

以四苯基卟啉锰配合物 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{Cl})$ 为研究对象, 通过稳态与飞秒瞬态吸收光谱技术研究了它在甲苯(TOL)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)四种不同溶剂中的稳态和瞬态吸收光谱特性及激发态动力学。观测到 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{Cl})$ 不同溶剂中的第二激发单重态 $^5\text{S}_2$ 态组分(寿命为 0.18~0.35 ps), 第一激发单重态 $^5\text{S}_1$ 态组分(寿命为 1.75~3.25 ps)和第一激发三重态 $^5\text{T}_1$ 态组分(寿命为 17.00~33.70 ps)。随着溶剂极性的增加, 它们的稳态吸收光谱的 B 带与 Q 带与飞秒瞬态对应的漂白信号均发生蓝移。随着浓度的增加, $^5\text{S}_2$ 态寿命无明显变化, $^5\text{S}_1$ 态和 $^5\text{T}_1$ 态寿命依次变短。四种溶剂中, 在非极性溶剂甲苯中的 $^5\text{S}_2$ 态寿命最长而 $^5\text{S}_1$ 和 $^5\text{T}_1$ 态寿命最短, 这与 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{S}_1$ 能差最大, $^5\text{S}_1 \rightarrow ^5\text{S}_0$ 能差最小对应。从弱极性 DCM 到极性更大的 DMF 时, $^5\text{S}_1$ 和 $^5\text{T}_1$ 态寿命依次缩短。从非极性甲苯到极性 ACN 时 $^5\text{S}_2$ 态寿命依次缩短。在极性溶剂 DMF 中, 锰卟啉的 $^5\text{S}_2$ 态寿命更长。这主要是配位溶剂 DMF 中的氮原子与锰卟啉 $^5\text{S}_2$ 激发态进行配位, 从而使五配位的锰卟啉变成六配位的锰卟啉, 结果使锰卟啉的激发态寿命延长。锰卟啉在 DMF 中具有更长的 $^5\text{S}_2$ 态寿命是溶剂的配位作用与极性作用共同影响的结果且配位作用为主。

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

试剂: 二氯甲烷(DCM, 分析纯), 乙腈(ACN, 分析纯), N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯), 四苯基卟啉氯化锰 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 参照文献^[19]方法合成。

仪器: 日本 Hitachi U-2450 紫外/可见光谱仪。

4.2 实验过程

样品的稳态吸收光谱采用紫外-可见光谱仪测量。常温条件下, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 。所用的样品池为 10 mm 光程的石英比色皿。记录波长范围为 300~800 nm。

样品的飞秒瞬态吸收光谱测量在中山大学光电材料与国家重点实验室完成。光源是一台钛宝石再生放大激光器(Legend Elite USPHE+, Coherent)产生的基频光, 具体参数为: 中心波长为 800 nm、脉宽为 35 fs、重复频率为 1 kHz。基频光被光楔分成两束。其中, 反射的第一束经过厚度为 0.5 mm 的 BBO 倍频晶体产生 400 nm 的倍频光, 作为泵浦光(样品处泵浦能量约为 1 $\mu\text{J/pulse}$)。而反射的第二束被聚焦至流动水池中产生连续的白光, 作为探测光。该探测光被另一个光楔分为两束。其中一束作为信号光, 在样品处与泵浦光斑空间重合; 而另一束作为参考光, 仅经过样品不与泵浦光斑空间重合。为了消除旋转色散对样品激发态弛豫动力学探测的影响, 将样品处泵浦光与探测光的偏振方向的夹角

调至偏振魔角(54.7°)处^[20]。经过样品的信号光和参考光都被耦合进 Andor 光谱仪中。通过软件控制延迟线(0.3 μm →1 fs), 采集受激样品在不同时间延时处的瞬态吸收信号。实验中($T=296\text{ K}$), 甲苯(TOL)、乙腈(ACN)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中的 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, 二氯甲烷(DCM)溶剂中测试浓度依次为 20 $\mu\text{mol/L}$, 40 $\mu\text{mol/L}$ 和 50 $\mu\text{mol/L}$, 所用样品池的光程为 5 mm。采集前后样品的稳态吸收信号没有明显的变化。

References

- [1] Liu, H. Y.; Mahmood, M. H. R.; Qiu, S. X.; Chang, C. K. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1306.
- [2] Peng, S. H.; Zhou, R.; Zou, H. B. *Chinese J. Org. Chem.* **2019**, 39, 3384 (in Chinese). (彭素红, 周蓉, 邹怀波, 有机化学, **2019**, 39, 3384.)
- [3] Mauzerall, D. In *the porphyrins handbook*, Vol. 5, Ed.: Dolphin, D., Academic Press, New York, **1978**, p. 29.
- [4] Weschler, C. J.; Hoffman, B. M.; Basolam F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5278.
- [5] Hoffman, B. M.; Weschler, C. J.; Basola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 473.
- [6] Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **1981**, 77, 369.
- [7] Irvine, M. P.; Harrison, R. J.; Strahand, M. A.; Beddard, G. S. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 226.
- [8] Yan, X. W.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4774.
- [9] Kim, Y.; Choi, J. R.; Yoon, M.; Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8513.
- [10] Wang, L. L.; Peng, S. H.; Wang, H.; Ji, L. N.; Liu, H. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 20141.
- [11] Fan, M. G.; Tong, Z. H. *Molecular Photochemistry*, Science Press, Beijing, **2013**, p. 25 (in Chinese). (樊美公, 佟振合, 分子光化学, 科学出版社, 北京, **2013**, p. 25.)
- [12] Wang, L. L.; Wang, H.; Chen, F.; Liang, Z. H.; Liu, C. F.; Li, Y.; Wang, W. Q.; Peng, S. H.; Wang, X.; Ying, X.; Ji, L. N.; Liu, H. Y. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 12350.
- [13] Hurjui, I.; Ivan, L. M.; Dorohoi, D. O. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, 102, 219.
- [14] Yu, H. Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9845.
- [15] Baskin, J. S.; Yu, H. Z.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9837.
- [16] Bräm, O.; Consani, C.; Cannizzo, A.; Chergui, M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 13723.
- [17] Doğan, N.; Dumanogulları, F. M.; Hayvalı, M.; Yılmaz, H.; Kürüm, U.; Yaglioglu, H. G.; Elmali, A. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 508, 265.
- [18] Velate, S.; Liu, X.; Steer, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 427, 295.
- [19] Alder, A. D.; Longo, F. R.; Finelli, J. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443.
- [20] Fogg, P.; Bussotti, L.; Neuwahl, F. V. R. *Int. J. Photoenergy* **2001**, 3, 103.

(Cheng, B.)