meso-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物的线性与非线性光学性质

赵海英^a 顾雪松^a 鄢小卿^b 刘智波^b 陈强^a 边占喜^{*,a}

(^a 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)

(^b 南开大学泰达应用物理学院 弱光非线性光子学教育部重点实验室 天津 300457)

摘要 合成了 meso-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物. 采用紫外-可见吸收光谱、稳态和时间分辨荧光光谱以及开孔 Z-扫描等实验方法对其线性与非线性光学性质进行研究. 结果表明二茂铁的引入对卟啉的吸收几乎未产生影响, 但是却使卟啉的荧光发生了强烈的猝灭, 荧光寿命缩短. 说明在基态二茂铁与卟啉之间未发生作用, 而在激发态发生了较强的电子和能量的传递. 与相应的 meso-四(4-苯甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物相比, meso-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物的反饱和吸收性能降低, 但是非线性光学性质仍然优于性能优良的富勒烯 C₆₀.

关键词 二茂铁; 卟啉; 光谱性质; Z-扫描

Linear and Nonlinear Optical Properties of meso-Tetra(4-ferrocenylcarbonyloxyphenyl)porphyrin and Its Zinc(II) Complex

Zhao, Haiying^a Gu, Xuesong^a Yan, Xiaoqing^b Liu, Zhibo^b
Chen, Qiang^a Bian, Zhanxi^{*,a}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010021)

(^b Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics Ministry of Education and Teda Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457)

Abstract meso-Tetra(4-ferrocenylcarbonyloxyphenyl)porphyrin and its zinc(II) complex were synthesized. Their linear and nonlinear optical properties were investigated using UV-Vis absorption spectra, steady state and time-resolved fluorescence spectra and open-aperture Z-scan measurements. The results indicated that the introduction of ferrocene to porphyrin had not affected the absorption spectra of porphyrin, but quenched the fluorescence intensively and shortened the fluorescence lifetimes of porphyrin, which indicated that there was almost no interaction between porphyrin and ferrocene in the ground state, but a strong interaction in the excited state. The reverse saturable absorptions of meso-tetra(4-ferrocenylcarbonyloxyphenyl)porphyrin and its zinc(II) complex were weaker than those of the corresponding meso-tetra(4-benzoyloxyphenyl)porphyrin and its zinc(II) complex, but were stronger than that of fullerene C₆₀ with excellent performance.

Keywords ferrocene; porphyrin; spectral property; Z-scan

卟啉类化合物具有离域的二维大 π 电子结构、有较好的可见光吸收及发光性能, 其热稳定性和化学稳定性也较高, 是一类性能优良的光敏剂. 近年来, 卟啉类化合物在生物、医药、光电功能材料及器件等领域的应用研究十分活跃^[1~9]. 由于卟啉易于通过周边取代及中心

金属离子配位进行修饰, 因此可以合成结构特定的分子对其线性与非线性光学性能进行调节. 将卟啉 meso 位与其他芳香体系如芘^[10]或萘^[11]共轭连接, 扩大了 π 电子的离域范围, 双光子吸收等光学非线性明显强于普通卟啉. 二茂铁属于芳香性金属有机化合物, 具有较好的给

* E-mail: bzx1957@sina.com

Received August 28, 2013; revised September 19, 2013; published online October 25, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21102068, 11174159) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2013MS0207).

国家自然科学基金(Nos. 21102068, 11174159)和内蒙古自治区自然科学基金(No. 2013MS0207)资助项目.

电子能力及氧化还原性^[12], 将其作为次级电子给体与卟啉连接, 结合电子受体常用作性能优良的光敏剂, 在光电功能材料及器件的构筑中发挥了重要作用^[13,14]. 有文献报道部分二茂铁衍生物也具有较好的非线性光学性质^[15~18], 但是有关分子中含有两个光活性实体的二茂铁修饰卟啉的光学非线性研究很少见^[19]. 本文合成了 *meso*-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物 **1b** 与 **2b** 及参照化合物 **1a** 与 **2a**(图 1), 通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis), 稳态和时间分辨荧光光谱, 开孔 Z-扫描等手段研究二茂铁的引入对卟啉线性与非线性光学性质的影响, 为设计新型性能优良的光限幅材料提供一定的信息参考.

图 1 卟啉 **1~2** 的结构
Figure 1 Structures of porphyrins **1~2**

1 结果与讨论

1.1 紫外-可见吸收光谱

图 2 给出了卟啉 **1~2** 在 CHCl_3 中的 UV-vis 光谱. 从图 2 可以看出, 自由卟啉有 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带. 形成锌配合物后, 分子的对称性增强, 电子能级简并度增加而轨道能级分裂数目减少, 致使电子跃迁种类减少, 因此由 $a_{2u} \rightarrow e_g$ 跃迁产生的 Q 带数目减少, Q_I , Q_{IV} 带消失, 而且 Soret 带吸收位置几乎未发生移动, 这是 Zn 卟啉形成的特征. 通过分别对比自由卟啉 **1a** 与 **1b** 以及锌卟啉 **2a** 与 **2b** 的谱图发现, 把卟啉环外围的苯环用二茂铁替换后, 未影响到卟啉的线性吸收, 卟啉的 Soret 带和 Q 带吸收位置几乎未发生变化, 说明在基态, 二茂铁与卟啉之间未发生相互作用^[12].

1.2 稳态与时间分辨荧光光谱

为了研究激发态二茂铁与卟啉之间的电子相互作用情况, 分别测试了卟啉 **1~2** 的稳态与时间分辨荧光

图 2 卟啉 **1~2** 在 CHCl_3 中的 UV-Vis 吸收光谱
Figure 2 UV-vis absorption spectra of **1~2** in CHCl_3

光谱. 图 3 是卟啉 **1~2** 在激发波长 426 nm 处具有相同吸收时的稳态荧光光谱对照. 从图 3 可知, 自由卟啉 **1a** 与 **1b** 的较强荧光位于 650 和 716 nm 附近, 而金属锌卟啉 **2a** 与 **2b** 的荧光则发生了蓝移, 出现在 595 和 643 nm 处. 与 **1a** 和 **2a** 相比, 周边连有四个二茂铁的自由卟啉 **1b** 或金属锌卟啉 **2b** 均发生了较强的荧光猝灭. 为了定量计算卟啉的荧光猝灭程度, 以 5,10,15,20-四苯基卟啉 (TPP, $\Phi_f=0.11$, CHCl_3 溶液) 为标准, 通过比较的方法计算了卟啉 **1~2** 在 CHCl_3 溶液中的荧光量子产率^[20], 相应化合物的荧光量子产率(Φ_f)与猝灭率(Q)见表 1. 从表 1 可以看出, 卟啉 **1a** 的 Φ_f 为 0.158, 而将 **1a** 外围的苯环换成二茂铁后, 卟啉 **1b** 的荧光猝灭率 Q 为 84.8%, 荧光量子产率降低至 0.024, 在金属锌卟啉 **2a** 与 **2b** 中也观察到类似的现象, 说明二茂铁与卟啉在激发态存在较强的分子内电子或能量转移相互作用. 同时, 金属锌卟啉与相应的自由卟啉相比, 荧光强度大大降低, 这是配体与金属之间的电子交流与激发单线态分子返回基态的辐射跃迁相竞争所致.

表 1 卟啉 **1~2** 的荧光猝灭率(Q)、荧光量子产率(Φ_f)及荧光寿命(τ_f)

Table 1 Quenching ratio (Q), fluorescence quantum yields (Φ_f) and fluorescence lifetime (τ_f) of compounds **1~2**

Compd.	$Q/\%$	Φ_f	τ_f/ns (fraction)
1a	—	0.158	9.57 (100%)
1b	84.8	0.024	1.60 (100%)
2a	—	0.091	1.71 (100%)
2b	88.7	0.010	0.86 (100%)

卟啉和二茂铁以及配位金属之间的相互作用在时间分辨荧光光谱中也得到了确证. 图 4 给出了卟啉 **1a**, **1b**, **2a** 的时间分辨荧光衰减曲线, 它们都表现为单指数衰减, 用单指数方程进行拟合得出卟啉激发单线态荧光寿命, 具体数据列于表 1. 从表 1 可以看出, 外围为苯基

图3 卟啉1~2的CHCl₃溶液在激发波长426 nm处具有相同吸收的荧光光谱

Figure 3 Fluorescence spectra of **1~2** in CHCl₃ with normalization of the absorbance of the excitation wavelength 426 nm to the same value

图4 卟啉1b, 2b和1a在CHCl₃中的荧光衰减曲线

Figure 4 Time profiles of fluorescence lifetime measurement of **1b, 2b** and **1a** in CHCl₃

$\lambda_{\text{ex}}=426 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=650 \text{ nm}$ (**1a, 1b**), $\lambda_{\text{em}}=642 \text{ nm}$ (**2b**)

的自由卟啉 **1a** 的荧光寿命为 9.57 ns, 其相应的金属锌卟啉 **2a** 荧光寿命缩短至 1.71 ns; 而将外围四个苯基(**1a**)替换为二茂铁基(**1b**)后, 卟啉的荧光寿命也大大缩短, 荧光衰减速度加快, 金属锌卟啉 **2b** 相对于自由其卟啉 **1b** 荧光寿命也进一步缩短. 这些结果说明在激发态, 卟啉与中心金属以及二茂铁之间发生较强的电子或能量的传递^[21].

1.3 非线性光学性质

采用开孔 Z-扫描的方法对化合物 **1~2** 的非线性吸收进行了检测, 并与非线性光学性质优良的富勒烯 C₆₀ 进行比较, 结果见图 5. 实验结果表明, 在入射能量为 500 nJ 时, 样品均表现为反饱和吸收, 即在 Z=0 焦点处具有最小的归一化透过率. 以卟啉 **1a** 的 Z-扫描吸收谷最深, 其在焦点处的归一化透过率为 67%, 而其相应的

金属卟啉 **2a** 的归一化透过率仅为 83%, 说明自由卟啉具有更强的反饱和吸收特性^[22]. 这是因为 Zn(II)具有 d¹⁰ 电子组态, 一般优先采用 sp³ 杂化形成四面体构型, 当离子与平面四方形的卟啉核作用时会削弱成键作用, 中心金属离子略微凸出卟啉平面, 影响了金属卟啉体系的电子共轭, 所以 **2a** 光学非线性效应相对 **1a** 有所降低^[23]. 而周边带有二茂铁的卟啉 **1b** 与锌卟啉 **2b** 在焦点处的归一化透过率分别为 81%与 89%, 非线性光学性质均比相应的周边带有苯基的卟啉 **1a** 与 **2a** 差. 这可能因为 **b** 系列化合物中二茂铁属于三维结构, 空间位阻较大, 影响其与卟啉核的共轭, 因此整个分子的共轭程度小于 **a** 系列化合物; 此外, 由于二茂铁与卟啉之间存在电子或能量相互作用, 使卟啉环的电子分布发生了改变, 从而影响了卟啉的非线性吸收^[24]. 尽管如此, 在相同的条件下, 所有卟啉样品的透过率均比参照样 C₆₀ 小, C₆₀ 的吸收谷最浅, 其在焦点处的归一化透过率为 94%, 说明化合物 **1~2** 光学非线性效应均优于 C₆₀. 这种光学性质可以应用于激光防护材料上, 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.

图5 样品在甲苯中的开孔 Z-扫描曲线图

Figure 5 Open-aperture Z-scan curves of the sample in toluene

2 结论

合成了 *meso*-四(对-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉及其锌配合物, 并对其线性与非线性光学性质进行研究. 结果表明二茂铁的引入对卟啉的吸收几乎未产生影响, 但是却使卟啉的荧光发生了强烈的猝灭, 荧光寿命缩短. 说明在基态二茂铁与卟啉之间未发生作用, 而在激发态发生了较强的电子和能量的传递. 与相应的苯基取代的卟啉及其锌配合物相比, 二茂铁的引入使卟啉及其金属锌卟啉的反饱和吸收性质降低, 但是二茂铁修饰卟啉的非线性光学性质仍然优于性能优良的富勒烯 C₆₀. 这项

研究为开发和探索新型非线性光学材料提供一条新的参考途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Avance Bruker (500 MHz)核磁共振仪, 以 TMS 为内标; Analytikjena SPECORD.50 UV-Vis 光谱仪; IonSpec 710T FTICR/MS 高分辨质谱仪(MALDI 源). Edinburgh Instruments FLS920 稳态和时间分辨荧光光谱仪, 用时间相关单光子计数(TCSPC)方法, NF900 氢灯作为光源, 测试前样品需置于带有塞子的 1 cm 石英池中并通氮气饱和 15 min; 所用试剂均为市售分析纯试剂, 溶剂的干燥按常规方法进行. 开孔 Z-扫描实验采用调 Q 倍频 Nd:YAG 纳秒激光器(Continuum 公司)为光源, 输出光为波长 532 nm、脉冲宽度 5 ns、重复频率 10 Hz 的高斯光束, 聚焦透镜焦距为 250 mm, 光束在焦点处的束腰大约为 25 μm , 以 CS_2 样品为标准来调节实验, 在 2 mm 比色皿中测试. 所测样品为浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲苯溶液.

3.2 实验方法

本文所研究化合物的结构如图 1 所示, 原料 *meso*-四羟基苯基卟啉参照文献[25]方法合成, 化合物 **1a** 与 **2a** 参照文献[26]方法合成.

meso-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)卟啉(**1b**)的合成: *meso*-四羟基苯基卟啉(40 mg, 0.059 mmol)溶于 25 mL 干燥的 THF 中, 滴入 0.5 mL 干燥的三乙胺, 然后滴入 5 mL 溶有二茂铁甲酰氯(9.9 mg, 0.35 mmol)的 THF 溶液, 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 5 h 后室温反应过夜, TLC 监测反应进程, 减压蒸除溶剂, 过硅胶柱, CH_2Cl_2 洗脱, 收集第一色带, 氯仿-甲醇重结晶, 得到 16 mg 紫色粉末 **1b**, 产率 18%. UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (lg ϵ): 426 (5.65), 520 (4.27), 557 (3.94), 595 (3.76), 653 (3.61) nm; Fluorescence (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}}=423 \text{ nm}$) λ_{em} : 650, 716 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.96 (s, 8H, β -pyrrole-H), 8.29 (d, $J=8.30 \text{ Hz}$, 8H, phenyl-H), 7.62 (d, $J=8.30 \text{ Hz}$, 8H, phenyl-H), 5.15 (s, 8H, FcH), 4.62 (s, 8H, FcH), 4.45 (s, 20H, FcH), -2.76 (s, 2H, pyrrole-NH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 170.60, 150.90, 139.43, 135.42, 120.11, 119.38, 77.29, 77.03, 76.78, 72.61, 70.83, 70.13; IR (KBr) ν : 3313, 3094, 2925, 2853, 1734, 1450, 1268, 1196, 1161, 1095, 796 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1527.2004, found 1527.2053.

meso-四(4-二茂铁甲酰氧基苯基)锌(II)卟啉(**2b**)的合成: 卟啉 **1b** (40 mg, 0.032 mmol)溶于 20 mL 氯仿中,

加入 0.5 mL 饱和醋酸锌的甲醇溶液, 室温反应 5 h, 水洗四次, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 硅胶柱层析 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 层析液洗脱, 得到 46 mg 紫色粉末 **2b**, 产率 92%. UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (lg ϵ): 426 (5.46), 554 (4.08), 592 (3.51) nm; Fluorescence (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}}=423 \text{ nm}$) λ_{em} : 595, 643 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.96 (s, 8H, β -pyrrole-H), 8.26 (d, $J=8.28 \text{ Hz}$, 8H, phenyl-H), 7.57 (d, $J=8.28 \text{ Hz}$, 8H, phenyl-H), 5.13 (s, 8H, FcH), 4.59 (s, 8H, FcH), 4.43 (s, 20H, FcH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 170.65, 150.49, 150.16, 140.83, 135.38, 131.82, 122.68, 119.77, 119.63, 77.28, 77.03, 76.77, 72.10, 70.81, 70.29, 70.11; IR (KBr) ν : 3080, 2961, 2884, 1731, 1617, 1450, 1261, 1199, 1163, 1094, 798 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1589.1179, found 1589.1195.

References

- [1] Zhang, X.-X.; Chen, C.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2475 (in Chinese). (张现侠, 陈灿玉, 化学学报, **2012**, 70, 2475.)
- [2] Flores-Rojas, G. G.; Lijanova, I. V.; Morales-Saavedra, O. G.; Sanchez-Montes, K.; Martínez-García, M. *Dyes Pigm.* **2013**, 96, 125.
- [3] Huang, C.; Li, Y.; Song, Y.; Li, Y.; Liu, H.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3532.
- [4] Gonçalves, P. J.; Corrêa, D. S.; Franzen, P. L.; De Boni, L.; Almeida, L. M.; Mendonça, C. R.; Borissevitch, I. E.; Zilio, S. C. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 112, 309.
- [5] Webster, S.; Odom, S. A.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Peceli, D.; Hu, H.; Nootz, G.; Kachkovski, A. D.; Matichak, J.; Barlow, S.; Anderson, H. L.; Marder, S. R.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 14854.
- [6] Fungo, F.; Milanesio, M. E.; Durantini, E. N.; Otero, L.; Dittrich, T. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2107.
- [7] Straight, S. D.; Andréasson, J.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2717.
- [8] Fukuzumi, S.; Kojima, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1427.
- [9] Bi, C.; Li, Y.; Chen, H.; Yin, G.; Zhu, J. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1722.
- [10] Morales-Espinoza, E. G.; Lijanova, I. V.; Morales-Saavedra, O. G.; Torres-Zuñiga, V.; Hernandez-Ortega, S.; Martínez-García, M. *Molecules* **2011**, 16, 6950.
- [11] Kurotobi, K.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1055.
- [12] Su, M.; Li, Q.; Wang, Y.-G.; Chen, S.-F.; Zhao, H.-Y.; Bian, Z.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 815 (in Chinese). (苏敏, 李晴, 王亚光, 陈树峰, 赵海英, 边占喜, 有机化学, **2013**, 33, 815.)
- [13] Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldí, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2607.
- [14] Zhao, H. Y.; Zhu, Y. Z.; Chen, C.; He, L.; Zheng, J. Y. *Carbon* **2012**, 50, 4894.
- [15] Yao, C.; Zhang, Y.; Yin, H.; Meng, Q.; Yu, C.; Li, J.; Yuan, P. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 576, 35.
- [16] Li, G.; Song, Y.; Hou, H.; Li, L.; Fan, Y.; Zhu, Y.; Meng, X.; Mi, L.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 913.
- [17] Zou, Y.; Zhang, Q.; Hossain, A. M. S.; Li, S.; Wu, J.; Ke, W.; Jin,

- B.; Yang, J.; Zhang, S.; Tian, Y. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 720, 66.
- [18] Yang, F.; Xu, X.; Gong, Y.; Qiu, W.; Sun, Z.; Zhou, J.; Audebert, P.; Tang, J. *Tetrahedron* **2007**, 63, 9188.
- [19] Tanihara, J.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, 178, 140.
- [20] Zhao, H. Y.; Chen, C.; Zhu, Y. Z.; Shi, M. Z.; Zheng, J. Y. *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, DOI: 10.1007/s11051-012-0765-0.
- [21] D'Souza, F.; Smith, P. M.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Kullman, M. J.; Zandler, M. E.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11333.
- [22] Zang, N.; Dai, F.; Yan, W.-W.; Yuan, W.-J.; Zhu, Z.-A. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2009**, 25, 781 (in Chinese).
(臧娜, 戴放, 闫伟伟, 阮文娟, 朱志昂, 无机化学学报, **2009**, 25, 781.)
- [23] Zhang, X.-H.; Jiao, Z.; Yan, W.-W.; Yuan, W.-J.; Zhu, Z.-A. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, 26, 701 (in Chinese).
(张晓红, 矫志, 闫伟伟, 阮文娟, 朱志昂, 物理化学学报, **2010**, 26, 701.)
- [24] Wang, F.-F.; Zhang, K.; Zhu, B.-H.; Yan, Y.-L.; Gu, Y.-Z.; Qian, S.-X.; Guo, L.-J. *Acta Opt. Sinica* **2008**, 28, 132 (in Chinese).
(王芳芳, 张琨, 朱宝华, 闫永丽, 顾玉宗, 钱士雄, 郭立俊, 光学学报, **2008**, 28, 132.)
- [25] Griesbeck, A. G.; Schäfer, M.; Uhlig, J. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2104.
- [26] Wang, R.-M.; Wang, Y.-P.; Lei, Z.-Q.; Feng, H.-Y.; Zhao, M.-Z. *Northwest Normal Univ. (Nat. Sci.)* **1994**, 30, 98 (in Chinese).
(王荣民, 王云普, 雷自强, 冯罕玉, 赵明忠, 西北师范大学学报(自然科学版), **1994**, 30, 98.)

(Li, L.; Fan, Y.)