

点击化学修饰对称结构卟啉分子的 RSA-SA 翻转性能

王向轲¹, 王冬¹, 高鸿², 杨槐¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国空间技术研究院, 北京 100094)

摘要: 为了提升材料的非线性光学性质, 使用[2+2]点击化学反应后功能化了卟啉材料. 利用Z扫描技术测试了材料的非线性光学性质. 基于材料不同的化学结构(包括中心离子和点击基团的种类), 讨论了不同的共轭结构和吸电子基团对新型卟啉材料的非线性光学性能的影响. 研究中还发现了一个特殊的非线性光学现象. 究其原因作为侧基的点击基团强烈地影响着材料三阶非线性光学响应, 并且所有的材料都具有反饱和非线性吸收(reverse saturated absorption, RSA)–饱和非线性吸收(saturated absorption SA)翻转的非线性光学性能的特性.

关键词: 卟啉; 点击化学; 反饱和吸收–饱和吸收翻转; 非线性光学

中图分类号: O 631.5

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2016)12-1916-05

doi: 10.11936/bjtu2016050045

SRA-SA Transition in NLO Properties of Symmetry Porphyrin Derivatives Derived From Click Chemistry

WANG Xiangke¹, WANG Dong¹, GAO Hong², YANG Huai¹

(1. Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

Abstract: To improve the nonlinear optical (NLO) properties of materials, the porphyrins were modified by post-functionalizations using typical [2+2] click reactions. Their NLO properties were studied by Z scan technology. The effect of the different conjugated-systems and electron-withdrawing properties on NLO properties of the novel porphyrins was discussed based on the different chemical structures (kinds of the central ions and the click moieties). One special NLO phenomena was observed here. As the side groups, the click moieties strongly affected the third-order NLO responses, and all the compounds exhibited the RSA-SA reversed NLO properties.

Key words: porphyrins; click chemistry; reverse saturated absorption-saturated absorption (RSA-SA) reverses; nonlinear optical

有机共轭化学物已广泛应用于光电子领域. 许多有机分子具有优异的非线性光学性能, 并且由于其在光通信、光存储、光动力治疗、三维存储器、激光设备等潜在应用, 引起了研究者的高度关注^[1-4]. 特

别是有有机 π 共轭三阶非线性材料具有大的三阶非线性极化率和超快的响应速度, 这引起了人们的深入研究. 此外, 科学家们致力于通过化学结构设计来优化三阶非线性光学性质. 研究结果显示, 通过

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2014CB931804)

作者简介: 王向轲(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事有机功能材料方面的研究, E-mail: wxk0201@163.com

通信作者: 王冬(1978—), 男, 副教授, 主要从事功能高分子材料方面的研究, E-mail: wangdong@ustb.edu.cn

调整带隙、供体/受体取代基的极性、 π 共轭的大小和电子云分布可以改变材料的 γ 值的振幅和信号^[5]。

研究已经报道了一些关于 π 共轭分子三阶非线性性能的探索,例如卟啉、酞菁、偶氮苯等^[6-10]。其中,卟啉因其不仅具有大 π 共轭结构,而且结构易修饰、激发态性质高稳定和灵活,而成为一种前景广阔的三阶非线性光学材料。虽然之前许多的研究致力于卟啉类衍生物的探索,例如对称性卟啉、非对称卟啉、卟啉低聚物、扩展卟啉、卟啉阵列和卟啉混合物等,但是由于卟啉复杂冗长的化学合成和净化提纯难度,使其难以规模化地应用于非线性光学领域。

近期笔者研究发现了一个简单易行的方法来制备卟啉衍生物材料。首先利用较易合成的四溴卟啉作为原料,在其上修饰富电子的炔基,最后利用经典 [2+2] 环加成-裂环点击化学反应修饰上强吸电子生色团^[11]。该方法的重大优势是产率高、易提纯,此外该方法还是一种方便可靠的非平面、 π 共轭、供受体发色团分子的制备方法,并且拥有较低的分子间电荷转移能带^[12-15]。这些特性有利于提高材料的非线性光学性质。

前期的研究中发现此类材料具有非常优异的线性光学性能以及自组装性能^[11],本文希望进一步地研究点击化学修饰对卟啉材料的三阶非线性性能影响的规律,以期获得三阶非线性光学性能优异的多元 D- π -A 结构卟啉衍生物材料,并为未来三阶非线性材料甚至有机光电材料分子设计提供一个崭新的模式。

1 试验部分

1.1 材料

所有化学品均购自阿拉丁,四氢呋喃(THF)使用前蒸馏和在氮气下保存。

1.2 非线性光学测量

为了研究材料的非线性光学性能,试验采用了 Z 扫描技术,试验中所用的参数,光源为锁模 Nd:YAG 脉冲激光器,脉冲宽度为 20 ps,波长为 532 nm。线性偏振光聚焦在透镜上,焦点直径为 200 μm 。通过电脑控制微型移动平台去调节焦点位置。脉冲能量,经过适当的衰减,范围为 0.3 ~ 0.9 μJ 。Z 扫描是一种相对简单的技术,可以实现对三阶非线性极化率实部和虚部的同时测定。所有的样品在 10^{-6} mol/L THF 溶液中测量,在该试验条件下,溶液本身并不显示三阶非线性。试验中,样品的 THF 溶液置于 1 mm 的比色皿中,将其置于相对激光焦点的不同位置,并测量其相应的光传输值。

2 结果与讨论

2.1 合成

所有的卟啉衍生物都根据已有的合成路线制备而成^[11],四溴苯卟啉是目前卟啉衍生物中较易制备的卟啉材料之一,利用其作为初始原料,利用 Hagihara-Sonogashira 交叉耦合反应在其上修饰了具有富电子基团的炔基(D 基团为给电子基团),该步产率通常在 50% 以上,如图 1 所示。这种卟啉材料具有极好的化学修饰性,可以通过引入中心离子的方法改变材料的物性,本文中引入的锌离子和铜离子作为比较,如图 1 所示。还用高产率的 [2+2] 点击反应进一步地修饰卟啉材料。最后 2 步的合成产率基本接近 100%,如图 2 所示。

2.2 三阶非线性性能

通过开孔 Z 扫描测量了卟啉衍生物的三阶非线性性能并计算其非线性性能数据,原始数据以及拟合曲线见图 3 ~ 5。非线性吸收系数 β 将通过式 (1) 获得,三阶非线性磁化率的虚部可通过式 (2) 计算获得,拟合数据详见表 1。在测量三阶非线性光学

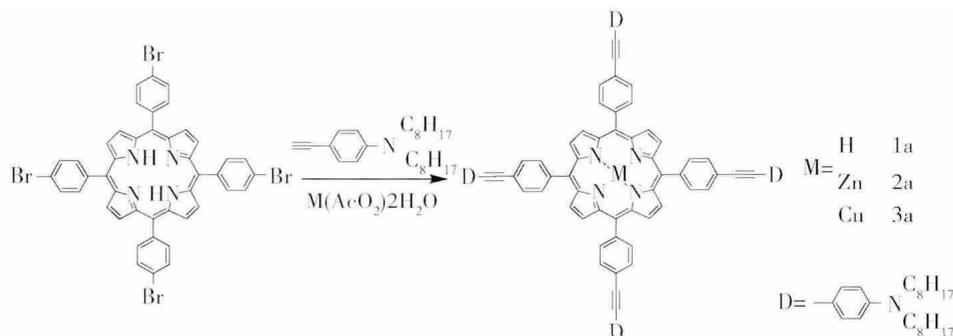


图 1 卟啉衍生物 1a、2a 和 3a 的分子结构和合成路线

Fig. 1 Molecular structures and synthetic routes of porphyrin derivatives 1a, 2a and 3a

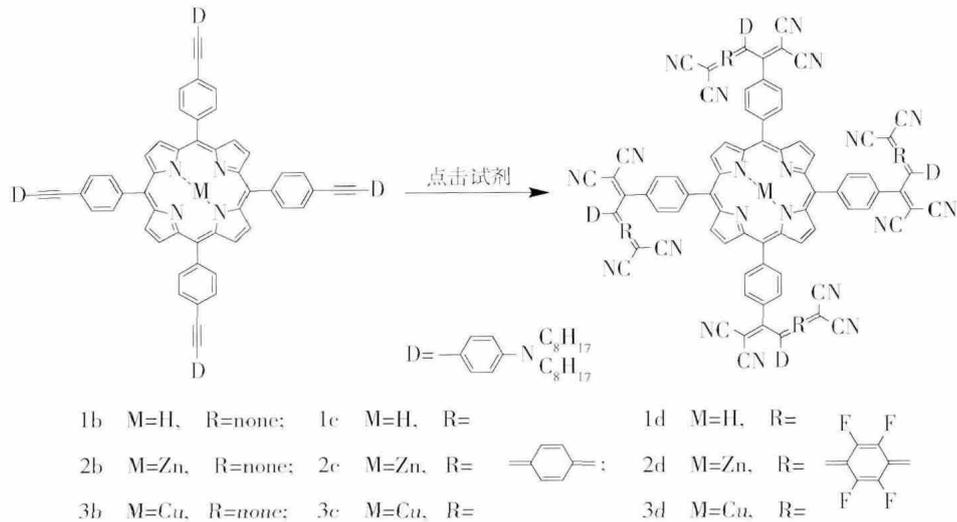


图2 点击反应后卟啉衍生物的分子结构和合成路线

Fig.2 Molecular structures and synthetic routes of porphyrin derivatives obtained through click reactions

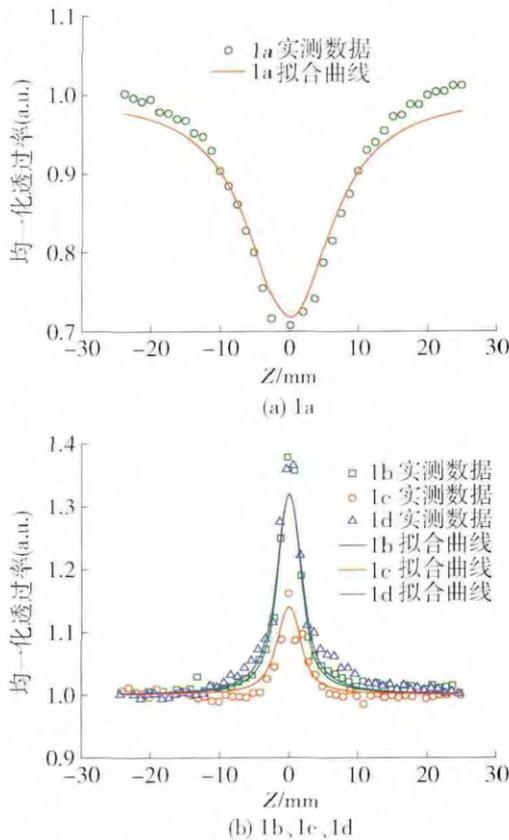


图3 化合物 1a、1b、1c 和 1d 的开孔吸收曲线

Fig.3 Open-aperture absorption curves of compound 1a, 1b, 1c and 1d

性能时,三阶非线性磁化系数 $\chi^{(3)}$ 将通过 Z 扫描技术来测量. 开孔 Z 扫描曲线中的非线性吸收极化率 β 为

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}(1-T)}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (1)$$

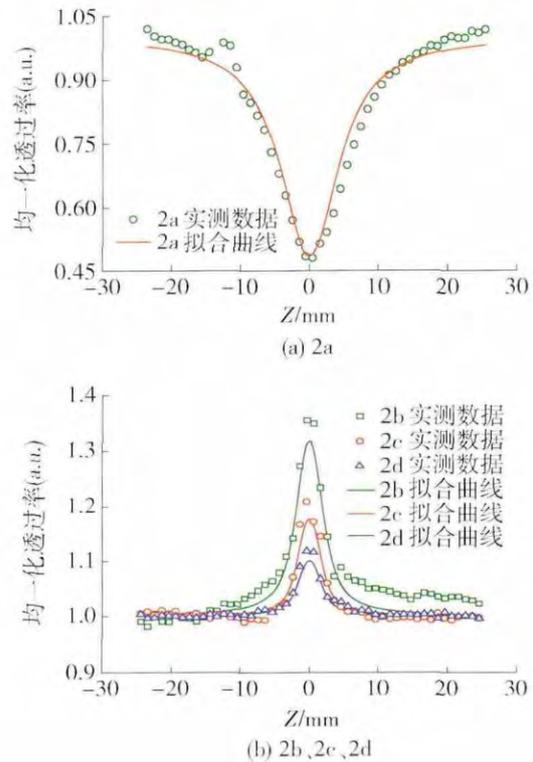


图4 化合物 2a、2b、2c 和 2d 的开孔吸收曲线

Fig.4 Open-aperture absorption curves of compound 2a, 2b, 2c and 2d

式中: T 为 $Z = 0$ 时归一化透射率; $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L)) / \alpha_0$ 为样品的有效厚度的计算; α_0 为样品在激发波长的线性吸收系数; L 为样品的厚度; I_0 为轴上在焦点处光强.

光学非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为

$$\text{Im} \chi^{(3)} = \frac{c^2 n_0^2 \beta}{240 \pi^2 \omega} \quad (2)$$

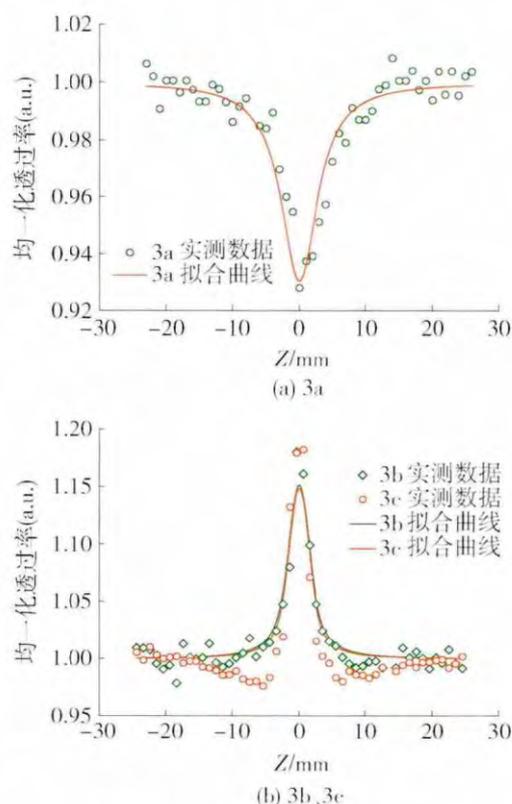


图 5 化合物 3a、3b、3c 的开孔吸收曲线

Fig. 5 Open-aperture absorption curves of compound 3a, 3b and 3c

式中: c 为光速 m/s ; n_0 为线性折射率.

图 3~5 显示了所有产物的开孔 Z 扫描数据和透过率曲线, 完全拟合. 在图 3(a) 中, 归一化透过率曲线在焦点处位置呈现一个波谷, 这是典型的反饱和吸收 (reverse saturated absorption, RSA) 特性. 在激光照射下, 具有反饱和吸收特性的材料变得“不透光”, 为激发态的高吸收所致, 并且此类光限幅的性质可应用于激光防护领域. 相反, 点击后产物 1b、1c 和 1d 典型的透射峰展现出饱和吸收特性. 和 1a 相比, 点击产物发生了从反饱和吸收到饱和吸收的翻转, 此种翻转是通过有机分子的点击反应实现的. 反饱和吸收到饱和吸收翻转现象是由一些参数控制的阈值光强决定的^[16-18], 比如吸收截面、能级寿命和急剧下降的饱和强度. 一旦入射光强超过阈值光强, 将发生反饱和到饱和吸收的翻转. 和图 3 对比, 图 4、5 也展示了同样的现象.

根据式 (1) (2) 可以计算出卟啉衍生物的三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im} \chi^{(3)}$, 计算结果全部列于表 1 中. 与其他有机分子的 Z 扫描结果相比, 目标产物三阶非线性性能优异^[19-20].

通过对表 1 所有数据的分析, 证实点击修饰是

影响非线性光学的最重要因素. 然而, 中心金属离子的种类和点击后形成的基团也能影响非线性光学性质. 这主要是由于引入强吸电子基团促进了分子主链共轭长度和电子亲和力的增强^[21]. 不同的点击基团修饰卟啉具有不同的非线性光学性能. 基于以上现象, 相似的化合物表现出了明显不同的光学性能, 表明这将提供不同的非线性光学性能, 特别是共轭体系在非线形光学响应上的影响.

表 1 所有化合物三阶非线性参数

Table 1 Third-order NLO parameters of all the compounds

样品	$\beta / (10^{-11} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1})$	$\text{Im} \chi^{(3)} / (10^{-13} \text{ esu})$
1a	3.09	6.56
1b	-0.83	-1.76
1c	-0.40	-0.85
1d	-0.93	-1.97
2a	3.90	8.28
2b	-1.00	-2.12
2c	-1.98	-4.20
2d	-0.25	-0.53
3a	0.34	0.72
3b	-0.41	-0.87
3c	-0.34	-0.72

3 结论

1) 中心离子和 [2+2] 点击反应后功能化卟啉对其三阶非线性光学性能影响较大, 尤其是点击化学修饰的影响尤为明显.

2) 在 Z 扫描技术表征的非线性吸收特性中, 观察到了典型的反饱和吸收-饱和吸收的翻转现象.

3) 翻转现象产生的原因在于点击化学修饰后 π 共轭程度增大和强吸电子能力增强.

参考文献:

- [1] KANIS D R, RATNER M A, MARKS T J. Design synthesis and properties of molecule based assemblies with large second order optical nonlinearities [J]. Chemical Reviews, 1994, 34(2): 155-173.
- [2] MA H, JEN A K, DALTON L R. Polymer based optical waveguide materials processing and devices [J]. Advanced Materials, 2002, 14(14): 1339-1365.
- [3] KULYK B, KERASIDOU A P, SOUMAHORO L, et al.

- Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of pi-conjugated benzodifuran-based derivatives [J]. RSC Advances, 2016, 6(18): 14439-14447.
- [4] HE T, ZHANG B, WANG G C, et al. High efficiency THz-wave modulators based on conjugated polymer-based organic films [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2016, 49(7): 1-8.
- [5] CHEMLA D S, ZYSS J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals [M]. Cambridge: Academic Press, 1987: 13-600.
- [6] CHNITI M, CASSAGNEC, GODET J L, et al. Investigation of the third-order nonlinear optical properties in porphyrin solutions in the picosecond regime [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2015, 24(3): 1550030.
- [7] AL-OMARI S. Kinetic model for the molecular system of Zinc (II)-2,9,16,23-phthalocyaninetetracarboxylate [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2015, 24(1): 1550005.
- [8] CHENG H, YANG Z N, QIU F X, et al. Novel three chiral azobenzene polyurethanes: preparation, optical properties and simulation comparisons of two different polymeric thermo-optic switches [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2015, 24(3): 1550028.
- [9] HAMBIR S A, WOLFE D, BLANCHARD G J, et al. Adjusting the third-order nonlinear optical properties of a conjugated polymer film [J]. Journal of The American Chemical Society, 1997, 119(31): 7367-7373.
- [10] ORTIZ A, INSUASTY B, TORRES M R, et al. Aminopyrimidine-based donor-acceptor chromophores: push-pull versus aromatic behavior [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2008, 2008(1): 99-108.
- [11] LIANG P X, DU Z C, WANG D, et al. Optoelectronic and self-assembly properties of porphyrin derivatives with click chemistry modification [J]. Chem Phys Chem, 2014, 15(16): 3523-3529.
- [12] ZHANG W S, WANG D, CAO H, et al. Energy level tunable pre-click functionalization of fullerene for nonlinear optics [J]. Tetrahedron, 2014, 70(3): 573-577.
- [13] JIN Z K, WANG D, WANG X K, et al. Efficient modification of pyrene-derivative featuring third-order nonlinear optics via the click post-functionalization [J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(36): 4859-4864.
- [14] MI Y S, LIANG P X, JIN Z K, et al. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of triphenylene derivatives modified by click chemistry [J]. Chem Phys Chem, 2013, 14(18): 4102-4108.
- [15] LIANG P X, LI Z Q, MI Y S, et al. Pyrene-based small molecular nonlinear optical materials modified by "click-reaction" [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(8): 2883-2889.
- [16] JIANG L, LU F S, CHANG Q, et al. Fabrication of ultrathin films with large third-order nonlinear optical properties [J]. Chem Phys Chem, 2005, 6(3): 481-486.
- [17] HUGHES S, SPRUCE G, WHERRETT B S, et al. The saturation limit to picosecond, induced absorption in dyes [J]. Journal of Optical Communications and Networking, 1993, 100(100): 113-117.
- [18] GAO Y C, ZHANG X R, LI Y L, et al. Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles [J]. Journal of Optical Communications and Networking, 2005, 251(251): 429-433.
- [19] ZHENG X Q, FENG M, LI Z G, et al. Enhanced nonlinear optical properties of nonzero-bandgap graphene materials in glass matrix [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(21): 4121-4125.
- [20] FACCINETTO A, MAZZUCATO S, PEDRON D, et al. Non-resonant z-scan characterization of the third-order nonlinear optical properties of conjugated poly(thiopheneazines) [J]. Chem Phys Chem, 2008, 9(14): 2028-2034.
- [21] VAROTTO A, NAM C Y, RADIVOJEVIC I, et al. Phthalocyanine blends improve bulk heterojunction solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(8): 2552-2554.

(责任编辑 吕小红)