

文章编号: 0258-7025(2005)07-0969-04

# 烷氧基酞菁铅类反饱和吸收化合物的 制备及性质研究

刘大军, 段 潜, 王 舫, 王立杰

(长春理工大学材料与化工学院, 吉林 长春 130022)

**摘要** 合成了三种烷氧基取代的金属酞菁铅, 利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱(HNMR)等方法, 验证了化合物的分子结构。将它们分别掺入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中, 制备出具有非线性光学性质的复合材料。测试了它们在甲基丙烯酸甲酯中的可见光谱(200~800 nm)。用波长为 532 nm 的 YAG 倍频调 Q 脉冲激光以 8 ns 的脉冲速率测试复合材料的反饱和吸收的光限幅特性, 使用现象学的方法对它们的光限幅现象进行了拟合。拟合结果与实验结果基本一致。三种化合物中叔丁烷氧基酞菁铅反饱和吸收效果最好, 这是由于短支链基团有利于酞菁环自身结构的共轭性提高, 并能够阻止酞菁分子间发生低聚。

**关键词** 材料; 反饱和吸收; 光限幅; 酞菁铅; 烷氧基

**中图分类号** O 657; O 437 **文献标识码** A

## Preparation and Properties Research of Reverse Saturable Absorption Materials of Alkoxy Phthalocyanine Pb

LIU Da-jun, DUAN Qian, WANG Fang, WANG Li-jie

(College of Materials and Chemical Engineering, Changchun University  
of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

**Abstract** Three derivatives of alkoxy phthalocyanine Pb were synthesized. The structures of products were characterized by means of infrared (IR), hydrogen nuclear magnetic resonance (HNMR) spectra and elementary analysis. The ultraviolet-visible spectra were measured between 200 ~ 800 nm when the derivatives were in polymethyl methacrylate (PMMA) solution. Three derivatives were mixed into PMMA solution independently, then the composite materials which had nonlinear optical properties were prepared. The nonlinear reverse saturable absorption measurements of composite materials were performed with a frequency-doubled Q switched Nd:YAG laser with 8-ns laser pulse at 532 nm. The factors that affect the performance of reverse saturable absorption and optical limiting of the materials were discussed. A phenomenological model is used to describe optical limiting phenomena, it meets with the experiment results largely. The effect of saturable absorption of alkoxy phthalocyanine Pb is the best ones among these compounds. It is due to the improvement of its conjugate characteristics and avoiding low polymerization of molecules.

**Key words** materials; reverse saturable absorption; optical limiting; phthalocyanine Pb; alkoxy

## 1 引 言

非线性反饱和吸收是指介质的吸收系数随输入光强的增加而增大的现象<sup>[1~3]</sup>。反饱和吸收材料在全光开关、光计算与通信以及光限幅和光稳幅等光电子领域中都有着广泛的应用前景, 已引起广泛关

注<sup>[4~7]</sup>。金属酞菁是一种重要的反饱和吸收化合物, 具有较大的非共振三阶极化率、内在的快速响应和良好的化学和热稳定性, 显示出良好的应用前景<sup>[8,9]</sup>, 但是酞菁分子在有机介质中的低溶解度限制了它的应用。本文以金属铅为配位中心, 在酞菁的苯环上引入三种不同的烷氧基增加它们在有机溶

收稿日期: 2004-07-09; 收到修改稿日期: 2004-11-25

作者简介: 刘大军(1972—), 男, 吉林长春人, 长春理工大学讲师, 硕士, 主要从事光学功能高分子材料方面的研究工作。

E-mail: ldj478@sohu.com

剂中的溶解性,并将酞菁化合物掺杂聚合到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备出了固态非线性反饱和和吸收性质的材料。

## 2 实 验

### 2.1 仪器与试剂

美国 PE240C 型元素分析仪;美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型红外光谱仪;美国 Unity-800 型氢核磁共振仪,内标甲四基硅烷(TMS),溶剂  $\text{CDCl}_3$ ;美国 Cary500 型紫外-可见-近红外分光光度计;光限幅<sup>[8]</sup>测量探测光源为美国 Continuum 公司的调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲激光系统,输出波长为 532 nm,脉冲宽度为 8 ns;实验所用试剂均为市售分析纯,甲基丙烯酸甲酯使用前重蒸。

### 2.2 烷氧基取代金属酞菁铅的合成

将 4.5 g 4-硝基邻苯二腈加入 30 mL 二甲基甲酰胺,搅拌溶解,在氮气保护下加入 50 mmol 的叔丁醇(异戊醇,正辛醇),再加入 5 g 无水碳酸钾,40~50 °C 温度内反应 24 h。将反应液冷至室温,然后倒入冰水中,过滤。冰水洗至中性,真空干燥后得到紫色(墨绿色)固体。再用无水乙醇重结晶两次,得三种 4-烷氧基邻苯二腈。分别取 2.15 mmol 的上述三种 4-烷氧基邻苯二腈与 0.54 mmol 醋酸铅,4.3 mmol 无水硫酸钠,9.7 mmol 脲素及少许钼酸铵混合均匀,在 50~60 °C 下反应 70 h。用稀盐酸水溶液浸泡过夜,过滤,水洗沉淀至中性。经层析柱分离得到固体粉末 A(叔丁烷氧基酞菁铅),B(异戊烷氧基酞菁铅),C(正辛烷氧基酞菁铅)。元素分析(摩尔分数%,括号内为理论值):A 化合物:C 57.32 (57.20), H 4.79 (4.77), N 11.08 (11.12), Pd 20.80 (20.56);B 化合物:C 58.95 (58.70), H 5.32 (5.27), N 10.83 (10.54), Pd 19.64 (19.47);C 化合物:C 62.48 (62.39), H 6.62 (6.50), N 9.21 (9.10), Pd 16.89 (16.82)。

### 2.3 含烷氧基酞菁铅聚合物的制备

取一定量的三种烷氧基酞菁铅化合物 A, B, C 分别置于新蒸的甲基丙烯酸甲酯 80 mL 中,加入引发剂偶氮二异丁腈 90 mg (0.1%~0.15% 的质量比)搅拌后过滤。在 80~90 °C 下进行预聚,体系达到一定黏度后注入事先做好的模具中,在 54 °C 恒温聚合 24 h。把温度升高到 110 °C,保持 2 h,自然冷却至室温,开模即得样品。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱

三种化合物元素分析结果符合组成  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{N}_8\text{Pb}$  (A),  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{N}_8\text{Pb}$  (B),  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{N}_8\text{Pb}$  (C), 三种化合物具有类似的红外(IR)谱:酞菁环振动带 750~780  $\text{cm}^{-1}$  和 1090  $\text{cm}^{-1}$ ;苯环伸缩振动带在 3030  $\text{cm}^{-1}$  附近;吡咯环的 C—C 伸缩振动带为 1130~1160  $\text{cm}^{-1}$  和 1480  $\text{cm}^{-1}$ ;C=N 伸缩振动带在 1610  $\text{cm}^{-1}$ ;Pb—N 伸缩吸收带在 840  $\text{cm}^{-1}$ ;C—O—C 芳醚伸缩振动带在 1040~1050  $\text{cm}^{-1}$  和 1250  $\text{cm}^{-1}$ ;化合物 A 在 1200  $\text{cm}^{-1}$  和 1250  $\text{cm}^{-1}$  出现叔丁基骨架伸缩振动,证明了一  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  基团的存在;化合物 B 在 1347  $\text{cm}^{-1}$  和 1473  $\text{cm}^{-1}$  处的峰表明有  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  存在,且 1347  $\text{cm}^{-1}$  处的峰发生裂分;2958  $\text{cm}^{-1}$  处的 CH 的伸缩振动,说明  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  的存在;化合物 C 在 1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$  处的峰未裂分,并且在 729  $\text{cm}^{-1}$  处出现平面摇摆振动峰,证明烷基直链链长大于 4,说明  $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  的存在。

### 3.2 核磁共振氢谱

比较三种化合物的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)可见,化合物 A 在  $\delta = 1 \sim 2$  处有 4 个重叠的单峰,每个峰的积分值相当于 9 个质子,显示连在同一碳原子上的 3 个甲基,可证明含有 4 个叔丁基;化合物 B 在  $\delta = 0.9 \sim 1.0$  处的多个重叠的单峰属于  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  中甲基的质子峰;而  $\delta = 1.3 \sim 1.8$  处的多重峰属于其中的甲川基  $-\text{CH}-$  的质子峰,在  $\delta = 3.8 \sim 4.0$  处的多重峰属于  $\Phi-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  中与醚键相邻的两个  $\alpha$  氢的质子峰;而  $\delta = 2.2$  处的峰是  $\beta$  氢  $-\text{CH}_2-$  质子的信号,由此可推知  $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  基团的存在;化合物 C 在  $\delta = 0.9 \sim 1.0$  处有 4 个单峰,每个积分值相当于 3 个质子,是 4 个  $-\text{CH}_3$  的峰,在  $\delta = 1.2 \sim 2.3$  处的多重峰,显然是多个  $-\text{CH}_2-$  的质子峰; $\delta = 3.8 \sim 4.2$  处的峰,表明了  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  的连接;三种化合物均在  $\delta = 7.2 \sim 7.4$  处显示多重峰,表明了苯环的存在,且苯环上连有给电子基团  $-\text{O}-$ 。基于它们的整体强度,分别对应于  $\pi$ -共轭和非共轭的芳烃单元  $\text{C}_6\text{H}_3$  (OR),在不含金属原子的酞菁的核磁共振氢谱中,会在  $\delta = 0.8$  和  $\delta = 0.2$  处出现两个 NH 峰。而三种化合物的核磁共振氢谱图没有这两个峰的出现,表明金属原子取代了与 N 相连的两个 H 的位置,和 4 个吡咯环上的氮键合,证明铅原子的确已络合

进入酞菁环内。由以上分析可以确定,所合成的产物与设计的吻合,烷氧基已连接在酞菁铅的苯环上。

### 3.3 紫外-可见光谱

酞菁染料特征吸收谱带位于 350 nm 和 650 nm,如图 1 所示。烷氧基取代的酞菁铅比无取代的酞菁铅的 Q 带电子吸收最大波长( $\lambda_{\max}$ )均明显地红移 40~50 nm 左右。引起 Q 带红移的原因有两方面:一是由于酞菁环上引入的供电子基团 -OR 中氧原子的非键  $n$  电子被激发到酞菁环上,与大环的  $\pi$  电子形成了更大的共轭体系,降低了  $\pi-\pi^*$  之间的能级差,因而使电子吸收光谱的  $\lambda_{\max}$  产生较大的红移。但随取代基碳链的变化, $\lambda_{\max}$  无明显的变化,这说明 -OR 基团中氧原子上的  $n$  电子与酞菁环形成共轭体系的结构特征是影响电子吸收光谱的主要因素,而与碳链无关;二是由于酞菁环内的铅原子相对较大的原子序数和最外层的孤对电子在一定程度上增加了氮原子上的电子云密度。因为酞菁环中的电子跃迁都相当于电子云的中心向四周跃迁,任何增加分子内氮原子电子云密度的因素都会使 Q 带产生红移,所以烷氧基取代酞菁铅比未取代酞菁的 Q 带红移。

从谱图中可以看出,在 400~600 nm 波段,存

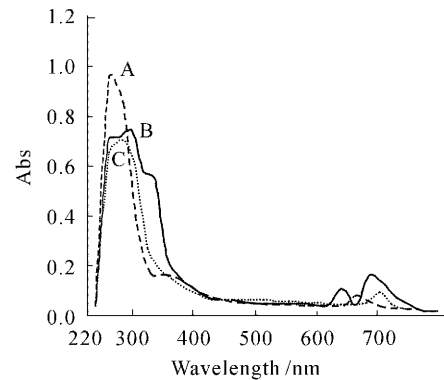


图 1 三种化合物 A, B, C 在甲基丙烯酸甲酯中的紫外-可见光谱

Fig. 1 Ultraviolet-visible spectra of compounds A, B, C in PMMA

在有较宽的弱吸收区,处于这一波段的高能量激光照射时,化合物处于非共振条件下,有可能发生反饱和和吸收效应。

### 3.4 反饱和和吸收性能

三种酞菁化合物/甲基丙烯酸甲酯材料样品在 532 nm 处的线性透射率分别为 87%, 88%, 85%, 材料样品的光限幅效应实验结果如图 2 所示。

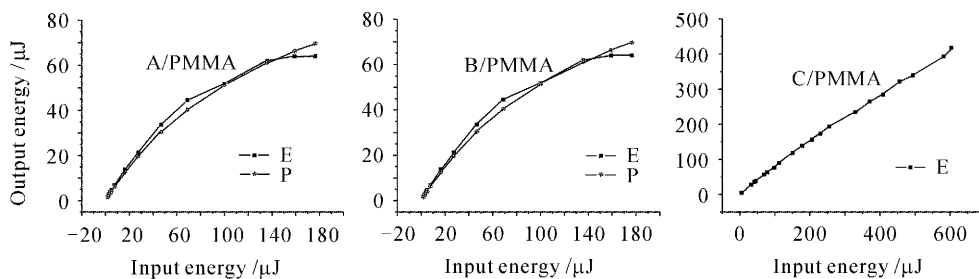


图 2 化合物 A, B, C/甲基丙烯酸甲酯透射光能量-入射光能量曲线

Fig. 2 Curve of transmission-incident light energy of compounds A, B, C

利用下面的方法进行理论拟合。酞菁分子的吸收截面  $\sigma$  是激光能量  $\phi$  的函数,那么  $\sigma(\phi)$  可以用下式表示

$$\sigma(\phi) = \sigma_0 + \mu_1 \phi + \mu_2 \phi^2 + \dots, \quad (1)$$

取  $\sigma(\phi)$  的前两项代入比尔定律,得到关于激光通过非线性吸收材料的能量方程

$$d\phi/dx = -\sigma_0 \phi N_0 - \mu_1 \phi^2 N_0, \quad (2)$$

将方程(2)积分

$$\phi_{\text{out}} = T_0 \phi_{\text{inp}} / [1 + (1 - T_0) \phi_{\text{inp}} / \phi_{n \text{ in}}], \quad (3)$$

这里  $T_0$  为低光强入射时的样品透射率,  $\phi_{\text{inp}}$  为入射激光能量;  $\phi_{\text{out}}$  为出射激光能量;  $\phi_{n \text{ in}} = \sigma_0 / \mu_1$  为表征

材料非线性吸收的参数,在这里,激发态的吸收截面与  $\mu_1$  成正比,而  $\phi_{n \text{ in}}$  与  $\mu_1$  成反比。即  $\phi_{n \text{ in}}$  的值越小,材料的光限幅能力越强。方程(3)是描述非线性吸收的理论拟合方法。酞菁化合物复合材料的非线性可以通过  $\phi_{n \text{ in}}$  的系数值来衡量,从方程(3)中发现,对于线性透射率为 50% 的样品,光限幅阈值  $\phi_{\text{clim}}$  等于非线性吸收参数  $\phi_{n \text{ in}}$

$$\phi_{\text{clim}} = \lim_{\phi_{\text{inp}} \rightarrow \infty} \phi_{\text{out}} = T_0 \phi_{n \text{ in}} / (1 - T_0), \quad (4)$$

根据方程(4),可以找到叔丁烷氧基酞菁铅复合材料在 8 ns 的激光脉冲下,  $\phi_{n \text{ in}} \approx 11 \text{ mJ/cm}^2$ , 异戊烷氧基酞菁铅复合材料的  $\phi_{n \text{ in}} \approx 45 \text{ mJ/cm}^2$ 。在实验测

量的精度范围内,方程(3)对实验结果的理论拟合与实验结果基本一致。由图和计算结果均可以看出,叔丁烷氧基酞菁铅复合材料的光限幅效应最好,有希望达到实用化。异戊烷氧基酞菁铅复合材料次之,而正辛烷氧基酞菁铅复合材料的光限幅效应不明显。这是由于一方面受烷氧基链长的影响,酞菁环上过长的烷基链阻碍了酞菁环的共轭基团在空间上的聚集,使共轭结构变得疏松,而三阶非线性系数的提高有赖于共轭结构的紧密聚集,而不是松散的分 子结构;另一方面,多支链结构能够阻止酞菁化合物本身的自聚合,自聚合会降低酞菁化合物的反饱和和吸收性质,因此多支链结构能增强酞菁化合物的反饱和和吸收性能。

### 参 考 文 献

- Gong Qingan, Zhao Youyuan, Huang Yuhua *et al.*. Reverse saturable absorption in ZnTBP/CA/PhR [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(5):444~448  
龚勤敢,赵有源,黄玉华等. 有机材料 ZnTBP/CA/PhR 体系的反饱和吸收特性研究[J]. 中国激光, 1999, **A26**(5):444~448
- Li Luying, Zhao Youyuan, Yu Shirui *et al.*. Optical absorption characteristic of an organic material Zntbp-CA-PhR [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4):441~445  
李璐瑛,赵有源,于世瑞等. 反饱和特性化合物锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂的光吸收谱测定[J]. 光学学报, 2003, **23**(4):441~445
- Chang Qing, Ye Hongan, Wu Yiqun *et al.*. Optical limiting properties of naphaloyanine lead [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(3):360~363  
常 青,叶红安,吴谊群等. 萘酞菁化合物的光限幅特性研究[J]. 光学学报, 2004, **24**(3):360~363
- Wang Jianghong, Yu Congxuan, Shen Yuquan. Progress in organic third-order nonlinear optical materials [J]. *Functional Material*, 1998, **29**(6):566~573  
王江洪,余从焯,沈玉全. 有机三阶非线性光学材料的研究进展[J]. 功能材料, 1998, **29**(6):566~573
- Wang Yuming, Zhang Aiqin, Zen Fandi *et al.*. Third order nonlinear optical polymer materials [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1996, **12**(4):7~11  
汪雨明,张爱清,曾繁涤等. 三阶非线性光学聚合物材料[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, **12**(4):7~11
- Wang Yuxiao, Yang Miao, Yang Kun *et al.*. Study of transient characteristic of excited-state nonlinear absorption by single laser pulse [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(12):1720~1724  
王玉晓,杨 森,杨 昆等. 有机分子激发态非线性吸收的瞬间特性研究[J]. 光学学报, 1996, **16**(12):1720~1724
- Qin Jingui, Yang Chuluo, Liu Daoyu. Research progress of metal organic non-linear optical material [J]. *Chemistry Online*, 1996, **6**:13~17  
秦金贵,杨楚罗,刘道玉. 金属有机非线性光学材料研究进展[J]. 化学通报, 1996, **6**:13~17
- Joseph W. Perry, Kamjou Mansour, Seth R. Marder *et al.*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines [J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(9):625~627
- Deng Xiaoxu, Zhang Xueru, Wang Yuxiao *et al.*. The critical condition for the conversion from reverse saturable absorption to saturable absorption in organic molecular system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(3):330~334  
邓晓旭,张学如,王玉晓等. 有机分子系统中反饱和和吸收向饱和和吸收转化的条件[J]. 光学学报, 2000, **20**(3):330~334
- Liang Zhijian, Gan Fuxi, Yu Baolong *et al.*. Nonlinear optical properties of phthalocyanine-doped organically modified Sol-gels [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(5):419~422  
梁志坚,干福熹,余保龙等. 酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究[J]. 中国激光, 2000, **A27**(5):419~422