

## 氯代卟啉末端功能化的 PMMA 活性自由基 聚合材料制备及光学非线性研究 (特邀)

徐超越, 马鹏飞, 刘大军

(长春理工大学 化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 合成了 5,10,15-三苯基-20-(4-羟基苯基) 氯代卟啉, 采用 2-氯丙酰氯对其封端作为引发剂, 以甲基丙烯酸甲酯为单体, CuCl/PMDETA 为催化体系, 通过原子转移自由基聚合得到了不对称卟啉末端功能化的线形聚甲基丙烯酸甲酯。通过 UV-vis、FT-IR 和  $^1\text{H-NMR}$  进行结构表征。利用凝胶渗透色谱对聚合物的分子量及分子量分布指数进行测定, 测试结果表明, 聚合物的分散度范围为 1.11~1.21, 分子量分布较窄, 聚合反应具有良好的可控性。采用倍频锁模 Nd:YAG 皮秒脉冲激光系统, 在输出激光波长 532 nm, 脉冲宽度 21 ps 的条件下, 利用 Z-扫描对系列卟啉化合物的三阶非线性光学性质进行了测试分析, 通过对实验数据的模拟和计算表明, 聚合度为 16, 分子量为 2414 的聚合物三阶非线性极化率值最大, 为  $1.144 \times 10^{-12}$  esu。

**关键词:** 三阶非线性; 氯代卟啉; 原子转移自由基聚合

中图分类号: O437 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20200398

## Preparation and optical nonlinearity of PMMA living radical polymerization materials functionalized with indium chloride porphyrin (*Invited*)

Xu Chaoyue, Ma Pengfei, Liu Dajun

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** 5,10,15-triphenyl-20-(4-hydroxyphenyl) chloroporphyrin indium was synthesized. Using 2-chloropropionyl chloride end-capped mono-hydroxy metalloporphyrin as initiator, methyl methacrylate as monomer and CuCl/PMDETA as the catalyst system, a new linear polymethylmethacrylate (PMMA) with asymmetric indium porphyrin end functionalized was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. The structure of porphyrin compounds was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum ( $^1\text{H NMR}$ ) techniques. Molecular weight and molecular weight distribution of the linear polymers were obtained by gel permeation chromatography (GPC). It indicated that the molecular weight distribution was narrow and the molecular weight distribution range was between 1.11 and 1.21. Meanwhile, the polymerization reaction had a good controllability. By Z-scan method, the third-order nonlinear optical properties of porphyrin

收稿日期: 2020-10-12; 修订日期: 2020-11-25

基金项目: 吉林省重点科技研发项目 (No.20180201083GX); 长春理工大学科技创新基金 (No. CX2015006)

作者简介: 徐超越 (1995-), 女, 硕士生, 主要从事功能高分子及助剂方面的研究。Email: 360096618@qq.com

导师简介: 刘大军 (1972-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事三阶非线性和光限幅领域的研究。Email: DajunLiu319@163.com

compounds were tested using a frequency-doubled mode locked Nd: YAG picosecond laser system at wavelength of 532 nm with 21 ps pulse, the results showed that the third-order nonlinear polarizability ( $\chi^{(3)}$ ) of polymer with polymerization degree of 16 and molecular weight of 2414 is  $1.144 \times 10^{-12}$  esu.

**Key words:** third-order nonlinear; indium chloride porphyrin; atom transfer radical polymerization

## 0 引言

卟啉是一类具有大环共轭芳香体系结构的化合物。由于分子的共轭芳香体系,电子离域程度大,使得卟啉表现出显著的三阶非线性响应特征。在光转移、信号处理、光限幅材料等方面的应用得到了迅速的发展<sup>[1-5]</sup>。Blau<sup>[6]</sup>第一次在文献中阐述了卟啉衍生物分子的光限幅特性。目前,科研人员经由改变大环分子外侧苯环上取代基团、内部配位金属的种类以及卟啉分子骨架等方式增大卟啉化合物的  $\chi^{(3)}$  值,大大改善了材料的光限幅性能。2004 年, Liu 等<sup>[7]</sup>利用溶胶-凝胶的方法合成出了卟啉衍生物与 TEOS、PVB 的复合材料,卟啉衍生物在凝胶这种介质中表现出了良好的活性,介质凝胶拥有良好的抗激光损伤能力。在不对称卟啉方面,2013 年, Zheng 等<sup>[8]</sup>通过 Alder 方法,成功地将取代基结构有差别的卟啉通过苯环的对位连接起来,并且还制备出另外三种性质不一样的桥联基团的卟啉二聚体,对合成出来的单体和二聚体进行了 Z-扫描及光限幅测试。

虽然国内外众多学者通过掺杂、自组装等方法不断将卟啉类化合物材料化、功能化。但是,此类方法存在卟啉在掺杂过程中分散不均匀和低聚等众多缺点,使其难以实现大规模市场化应用。而原子转移自由基聚合(ATRP)技术能够通过分子的设计而制得具有不同拓扑结构、不同功能化和不同组成的多种结构确定的聚合物或者是有机/无机杂化材料<sup>[9-13]</sup>,可以克服传统方法的不足。

文中中合成了 5,10,15-三苯基-20-(4-羟基苯基)氯代卟啉铟,采用 2-氯丙酰氯对其封端作为引发剂,以甲基丙烯酸甲酯为单体, CuCl/PMDETA 为催化体系,通过 ATRP 方法得到了不对称卟啉铟末端功能化的线形聚甲基丙烯酸甲酯。凝胶渗透色谱、Z-扫描等测试结果表明,聚合物的分散度范围为 1.11~1.21,分子量分布较窄,说明聚合反应具有良好的可控性;通过对聚合物实验数据的模拟计算表明,聚合度为 16,分

子量为 2414 的聚合物三阶非线性极化率值最大,为  $1.144 \times 10^{-12}$  esu,其非线性性能非常优良。因此,通过 ATRP 方法制备的聚合物,聚合反应可控,分子量分布窄,三阶非线性性能优良,对卟啉类化合物规模化生产应用具有重要的价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

5,10,15-三苯基-20-(4-羟基苯基)氯代卟啉铟(InClPor)为自制;甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR)使用前减压蒸馏;其它试剂均为市售 AR 产品,使用前进行纯化处理。

FTIR-8400S FT-IR 光谱仪为日本 SHIMADZU 公司, JEOLJNM-A400 核磁共振仪为美国 Varian 公司, PE Series 200 GPC 色谱仪为美国 PE 公司, PMMA 为标样进行普适校正; UV-Vis 1240 型紫外-可见分光光谱仪, Z-扫描测量系统为苏州大学组装。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 不对称氯代铟卟啉引发剂的制备

将 5,10,15-三苯基-20-(4-羟基苯基)氯代卟啉铟(0.3 mmol)溶解于 15 mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中,将三口烧瓶置于冰水浴中,搅拌,加入三乙胺(1.5 mmol),然后在氮气保护下,用注射器逐滴加入 2-氯丙酰氯(1.5 mmol),反应 24 h。反应完成后,用去离子水萃取除去三乙胺盐,再旋转蒸发除去二氯甲烷,在真空干燥箱中完全干燥后,乙酸乙酯为淋洗液,利用柱层析进行分离提纯,产率为 67%。

#### 1.2.2 InClPor-MMA 聚合物的制备

将 3 mL DMF 加入到聚合管中,然后分别加入 0.007 mmol 不对称氯代铟卟啉引发剂、0.035 mmol 配体 PMDETA 和甲基丙烯酸甲酯(MMA),溶解于 DMF 中。抽真空,通氮气,然后加热融化,如此重复进行两次后,在冷冻的情况下加入 0.035 mmol CuCl,再经过两次的冷冻、融化后,用封口膜密封聚合管。将聚合管置于 60 °C 的油浴锅中,在搅拌的情况下进行 ATRP

聚合反应, 聚合时间分别为 2 h, 3 h, 4 h 和 5 h。反应结束后, 用四氢呋喃 (THF) 将聚合管中的聚合物稀释, 利用中性  $Al_2O_3$  柱分离提纯, 以 THF 为淋洗液, 除去聚合物中的铜络合物。除去四氢呋喃后, 逐滴滴入去离子水和甲醇的等体积混合液中, 陈化约 1 h 后, 过滤并收集滤饼, 置于真空干燥箱中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下进行干燥, 即得到 InClPor-MMA 聚合物。如图 1 所示。

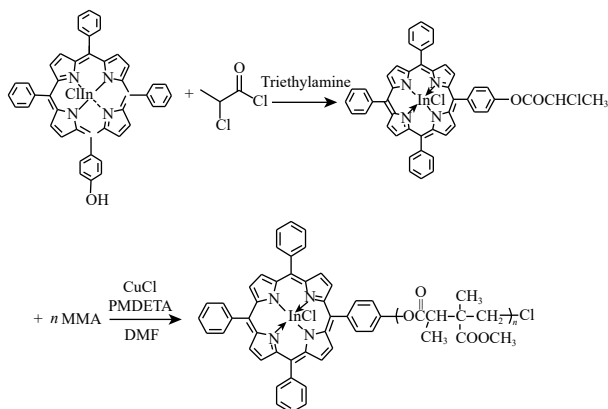


图 1 InClPor-MMA 聚合物合成示意图

Fig.1 schematic diagram of InClPor-MMA polymer synthesis

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

#### 2.1.1 不对称氯代铜卟啉引发剂的表征

##### (1) 红外光谱

如红外光谱图 2 所示, 产物在  $1600\text{ cm}^{-1}$ 、 $1630\text{ cm}^{-1}$  处有较强的吸收峰, 归属于苯环上 C=C 的伸缩振动峰, 而在  $1440\text{ cm}^{-1}$ 、 $1385\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应吡咯环上 C-N 的伸缩振动峰, 在  $2920\text{ cm}^{-1}$  和  $1396\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-CH_3$  的伸缩振动峰, 以及  $1735\text{ cm}^{-1}$  处的 C=O

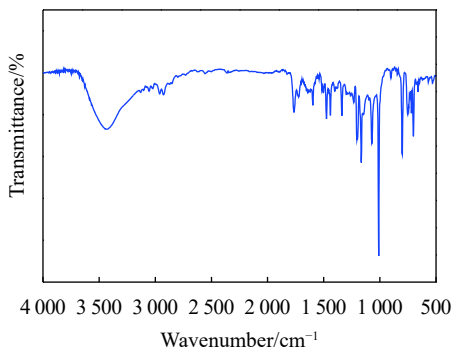


图 2 不对称氯代铜卟啉引发剂的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of asymmetric indium chloride porphyrin initiator

伸缩振动峰, 这均证明已合成出了不对称氯代铜卟啉引发剂。

##### (2) $^1\text{H}$ 核磁共振谱

图 3 为不对称氯代铜卟啉引发剂的  $^1\text{H}$  核磁共振谱, 其中  $\delta=8.83\text{ ppm}$  处为吡咯环上质子的化学位移,  $\delta=8.21\text{ ppm}$  处为苯环上的邻位质子峰, 苯环上的间、对位质子峰出现在  $\delta=7.75\text{ ppm}$  处,  $\delta=7.21\text{ ppm}$  处为酯基所在苯环的间位质子峰,  $\delta=4.80\text{ ppm}$  和  $\delta=1.97\text{ ppm}$  处分别为与氯原子相连的  $\alpha$  位和  $\beta$  位碳上的质子的化学位移, 无金属卟啉环内和羟基上的质子吸收峰都消失, 图中峰面积与对应氢的个数成正比。

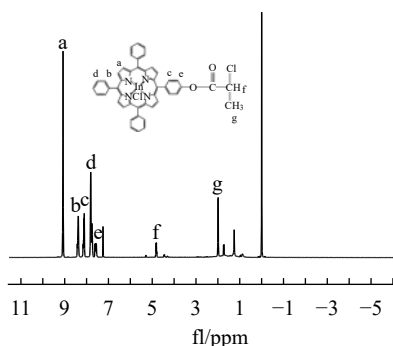


图 3 不对称氯代铜卟啉的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图

Fig.3  $^1\text{H}$ -NMR spectra of asymmetric indium chloride Porphyrin

##### (3) 紫外-可见吸收光谱

如图 4 是不对称氯代铜卟啉引发剂的紫外-可见吸收光谱, 有两种类型的吸收带, 分别是电子从基态  $S_0$  跃迁至第二激发单重态  $S_2$  产生的一个 Soret 带和跃迁至第一激发单重态  $S_1$  产生的较弱的 Q 带。Soret 带为卟啉化合物的特征吸收带, 位于  $416\text{ nm}$  处, Q 带出现于  $563\text{ nm}$  和  $643\text{ nm}$ 。

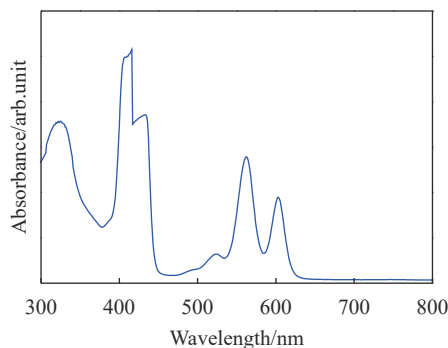


图 4 不对称氯代铜卟啉的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of asymmetric indium chloride Porphyrin

2.1.2 InClPor-MMA 聚合物的表征

(1) 原子转移自由基聚合动力学研究

经 GPC 测试, 聚合时间分别为 2、3、4 和 5 h 所得 InClPor-MMA 聚合物的分子量和转化率数据如表 1 所示, 聚合度分别为 16、20、26、31。

表 1 聚合物分子量分布

Tab.1 Polymer molecular weight distribution

Polymers	Polymerization time/h	Mn, GPC	PDI	Conv./%
InClPor-MMA <sub>16</sub>	2	2414	1.11	14.26
InClPor-MMA <sub>20</sub>	3	2865	1.13	20.41
InClPor-MMA <sub>26</sub>	4	3396	1.16	27.97
InClPor-MMA <sub>31</sub>	5	3904	1.21	34.72

InClPor-MMA 聚合物的动力学转化曲线、分子量及分散度分布曲线如图 5、图 6 所示。

由图 5 可以看出, 随着单体转化率的增大, 聚合

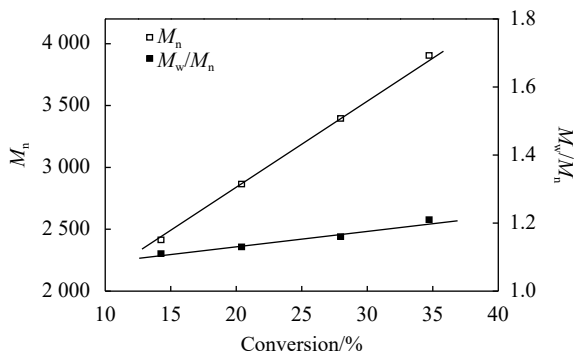


图 5 InClPor-MMA 聚合物的一级动力学及转化率曲线

Fig.5 First order kinetics and conversion curve of InClPor-MMA polymer

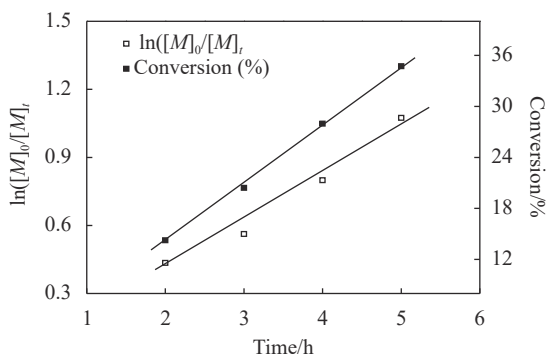


图 6 InClPor-MMA 聚合物的分子量及分散度分布曲线

Fig.6 Distribution curve of molecular weight and dispersion of InClPor-MMA polymer

物的数均分子量 ( $M_n$ ) 呈线性增长, 说明 ATRP 反应对聚合物分子具有良好的可控性。随着单体转化率的增高及聚合时间的增长, 分子量的分布指数 (PDI) 呈逐步增大的趋势, 但仍可以保持在 1.11~1.21 这个较小的范围内, 符合活性聚合的基本条件。动力学曲线图 6 是  $\ln([M]_0/[M]_t)$  (初始单体浓度  $[M]_0$  与反应时间  $t$  时的单体浓度  $[M]_t$  比值的对数) 和反应时间的关系图。图中显示两者呈现良好的线性关系, 说明此聚合反应符合是一级动力学, 同时, 增长型自由基的浓度在聚合进行的过程中始终保持不变, 而且单体转化率也随反应进行时间的增长而增加, 但随反应时间的逐渐增长, 增加趋于平缓, 这是由于反应时间延长而使部分活性种失活, 符合活性可控聚合的特点。

(2) 红外光谱

图 7 为聚合物的红外光谱图, 在  $2950\text{ cm}^{-1}$  和  $1455\text{ cm}^{-1}$  左右处出现  $-\text{CH}_3$  的伸缩和弯曲振动峰, 在  $1450\text{ cm}^{-1}$  左右处的吸收峰属于苯环上  $-\text{CH}_2-$  的剪式振动, 且  $1735\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰, 而且随着聚合度的增大, 重复链段处吸收峰的强度明显增大。

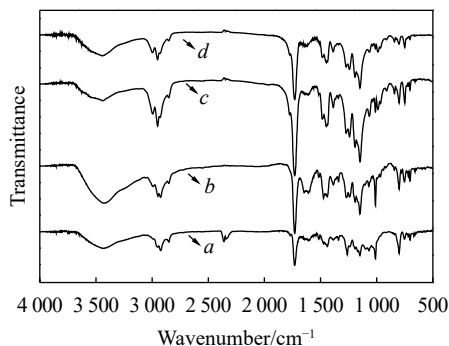


图 7 聚合物的红外光谱图 a-InClPor-MMA<sub>16</sub>, b-InClPor-MMA<sub>20</sub>, c-InClPor-MMA<sub>26</sub> 和 d-InClPor-MMA<sub>31</sub>

Fig.7 Infrared spectra of the polymers a-InClPor-MMA<sub>16</sub>, b-InClPor-MMA<sub>20</sub>, c-InClPor-MMA<sub>26</sub> and d-InClPor-MMA<sub>31</sub>

(3) 紫外-可见吸收光谱

图 8 为聚合物的紫外-可见吸收光谱, 从图中可以看出 InClPor-MMA 聚合物均有一个 Soret 带和两个 Q 带, 随着聚合物分子量的增大, 峰强逐渐减低。与单烷基苯基卟啉相比, Soret 带和 Q 带均发生了蓝移, 这是因为甲基丙烯酸甲酯的高分子重复链段使侧基的吸电子效应增强, 而且随着聚合度的增大, 对侧基的吸电子效应影响越大。

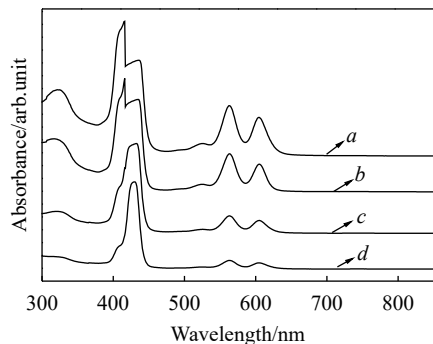


图 8 聚合物的紫外可见光谱图  $a$ -InClPor-MMA<sub>16</sub>,  $b$ -InClPor-MMA<sub>20</sub>,  $c$ -InClPor-MMA<sub>26</sub> 和  $d$ -InClPor-MMA<sub>31</sub>

Fig.8 UV-vis spectra of polymers  $a$ -InClPor-MMA<sub>16</sub>,  $b$ -InClPor-MMA<sub>20</sub>,  $c$ -InClPor-MMA<sub>26</sub> and  $d$ -InClPor-MMA<sub>31</sub>

### 2.2 Z-扫描测试

将聚合物样品分别溶解在 DMF 溶剂中进行 Z-扫描测试, 实验中所用激光光源为倍频锁模 Nd:YAG 皮秒脉冲激光系统, 输出激光波长为 532 nm, 脉冲能量为 1.08  $\mu$ J, 脉冲宽度为 21 ps, 频率为 10 Hz, 所用光束为 top-hat 光束, top-hat 光的孔径光阑为 4.8 mm, 小孔半径为 1.5 mm, 小孔透过率 17%, 透镜焦距 400 mm。经计算衍射长度为 3.4 mm, 样品池的厚度为 2 mm, 此时样品相当于薄样品。

在该实验条件下四个样品的闭孔、开孔 Z-扫描曲线如图 9 和图 10 所示。

由图 9 可以看到, 四个样品的透过率曲线都出现先谷后峰的情况, 并且折射率都是正值, 由此判断出产生了自聚焦效应, 同时峰谷具有不对称性, 波谷的强度明显大于波峰, 说明不对称钢卟啉聚合物具有非线性吸收的特性。不同脉冲宽度激光对卟啉类材料样品的吸收测试表明, 所制备的聚合物中的双光子吸收可以不考虑, 非线性吸收源自于激发态吸收。

开孔条件下, 样品的归一化透射率曲线为下式所示:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}}, m = 0, 1 \quad (1)$$

式中,

$$q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{eff} / (1 + z^2/z_0^2), z = 0 \quad (2)$$

$$\beta(MKS) = \frac{4(1 - T(0))}{I_0 L_{eff}} \quad (3)$$

其中,  $T$  为透过率;  $\beta$  为样品的非线性吸收系数;  $I_0$  光

功率密度;  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$  为有效样品厚度,  $\alpha$  是样品的线性吸收系数;  $z$  为样品距焦点的距离。

在  $z = 0$  处的瞬时光强为  $I(0)$ 。当  $\beta$  值不是很大

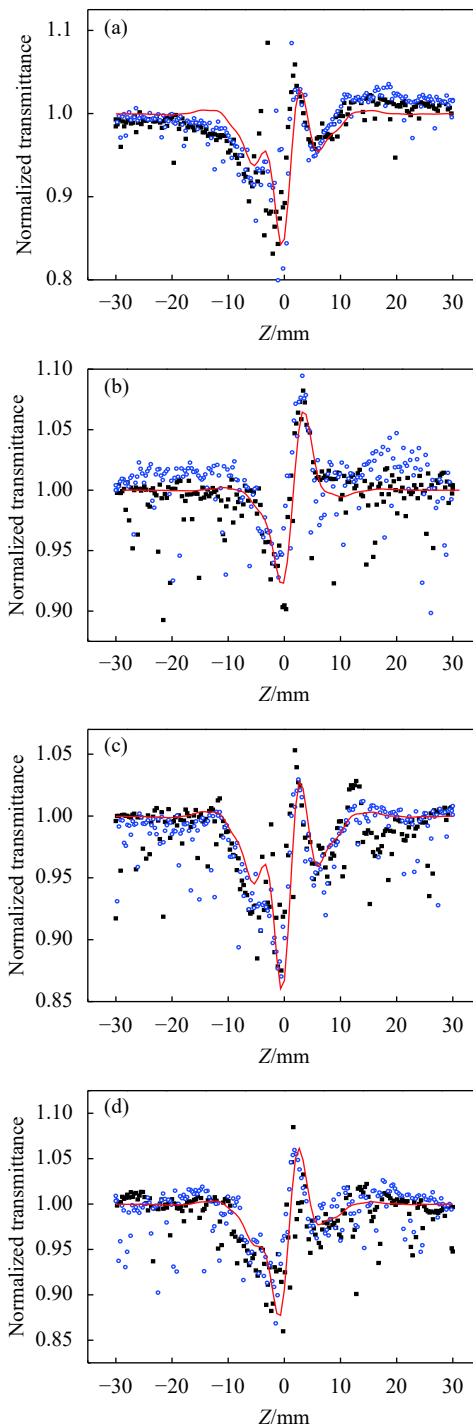


图 9 样品的闭孔 Z-扫描归一化透射率曲线 (a) InClPor-MMA<sub>16</sub>, (b) InClPor-MMA<sub>20</sub>, (c) InClPor-MMA<sub>26</sub>, (d) InClPor-MMA<sub>31</sub>

Fig.9 Closed aperture Z-scan normalized transmittance curves of samples (a) InClPor-MMA<sub>16</sub>, (b) InClPor-MMA<sub>20</sub>, (c) InClPor-MMA<sub>26</sub>, (d) InClPor-MMA<sub>31</sub>

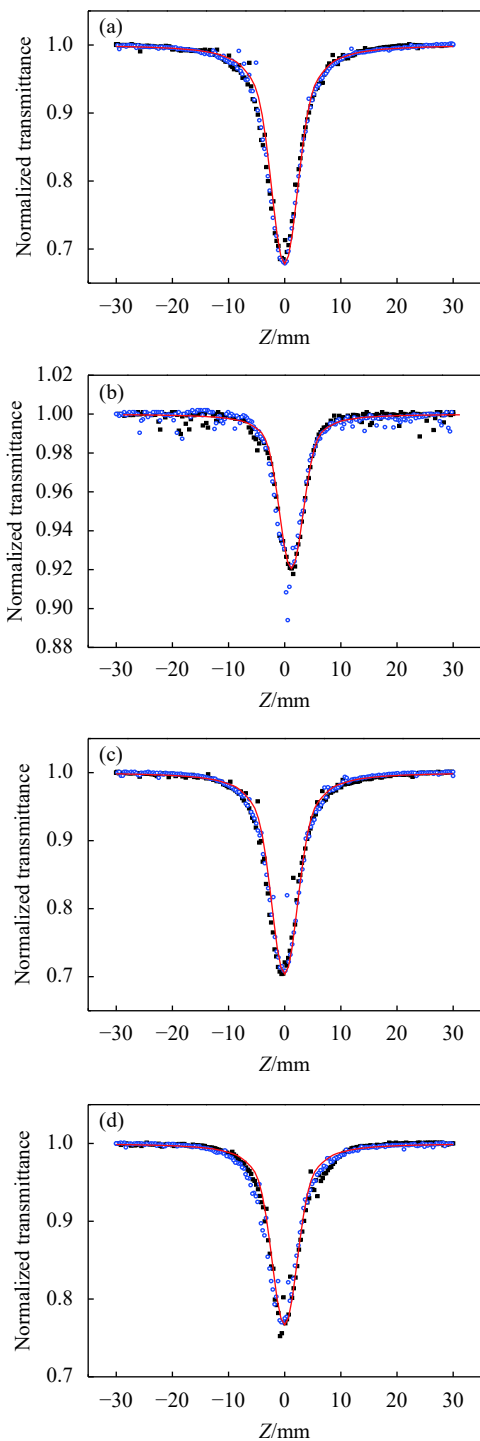


图 10 样品的开孔 Z-扫描归一化透射率曲线 (a) InCIPor-MMA<sub>16</sub>, (b) InCIPor-MMA<sub>20</sub>, (c) InCIPor-MMA<sub>26</sub>, (d) InCIPor-MMA<sub>31</sub>  
 Fig.10 Open aperture Z-scan normalized transmittance curves of samples (a) InCIPor-MMA<sub>16</sub>, (b) InCIPor-MMA<sub>20</sub>, (c) InCIPor-MMA<sub>26</sub>, (d) InCIPor-MMA<sub>31</sub>

时,公式 (3) 可以取一级近似,得

$$\beta = \frac{z^3 [1 - T(0)]}{I(0)L_{eff}} \quad (4)$$

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (5)$$

$$\chi_R^{(3)}(MKS) = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma \quad (6)$$

$$\chi_I^{(3)}(MKS) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (7)$$

式中:  $T(0)$  是  $z=0$  处的开孔透射率。

对图 9 和图 10 实验数据进行拟合和计算,得到的结果如表 2 所示。

表 2 聚合物的三阶非线性测试结果

Tab.2 Third-order nonlinear test results of polymers

Polymers	$\beta/m \cdot W^{-1}$	$\gamma/esu$	$\chi^{(3)}/esu$
InCIPor-MMA <sub>16</sub>	$3.3 \times 10^{-11}$	$3.2 \times 10^{-19}$	$11.44 \times 10^{-13}$
InCIPor-MMA <sub>20</sub>	$2.8 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{-19}$	$9.69 \times 10^{-13}$
InCIPor-MMA <sub>26</sub>	$1.85 \times 10^{-11}$	$4 \times 10^{-19}$	$6.92 \times 10^{-13}$
InCIPor-MMA <sub>31</sub>	$0.44 \times 10^{-11}$	$2.9 \times 10^{-19}$	$2.75 \times 10^{-13}$

从表中可以看出,全部样品均具有较好的三阶非线性光学性质,并且随着聚合度增大,不对称氯代铜卟啉聚合物的三阶非线性系数明显减小,聚合物的聚合度为 16,分子量是 2414 时,其三阶非线性极化率值最大,为  $1.144 \times 10^{-12}$  esu。这是由于随着分子链的延长,功能端氯代铜卟啉在聚合物中的浓度比例下降,并且主要影响非线性吸收系数,对非线性折射率的影响不大。

### 3 结 论

以不对称单羟基不对称氯代金属卟啉与 2-氯丙酰氯反应合成不对称金属卟啉引发剂,选用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为单体, CuCl/PMDETA 体系作为催化体系,通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 得到不对称金属卟啉线形聚合物,且聚合物的分散度在 1.11~1.21 范围内。

通过控制聚合时间,得到 4 种不同分子量的聚合物样品,分析聚合物的紫外-可见光谱发现典型的 Soret 带和 Q 带,且随分子量增加峰值降低,是由于不对称氯代铜卟啉在分子中所占比例减少。聚合物 Z-扫描测试结果表明,聚合物分子量最小为 2414 的聚合度为 16 的 InCIPor-MMA<sub>16</sub> 样品三阶非线性极化率值为  $1.144 \times 10^{-12}$  esu。综上,通过 ATRP 方法制备氯代铜卟啉末端功能化的 PMMA 活性自由基聚合材料,

聚合反应可控,分子量分布窄,三阶非线性性能优良,对卟啉类化合物规模化生产应用具有重要的价值。

#### 参考文献:

- [1] Rao S V, Srinivas N K M N, Rao D N, et al. Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan [J]. *Optics Communications*, 2000, 182(1-3): 255-264.
- [2] Wu Xingzhi, Zhou Wenfa, Shen Lei, et al. Conjugated twistacene as high-performance optical limiting material for ultrafast broadband laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(11): 1103001.
- [3] Terazima M, Shimizu H, Osuka A. The third-order nonlinear optical properties of porphyrin oligomers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(7): 2946-2951.
- [4] Zhang Jian, Song Yinglin, Yan Xiusheng, et al. Twistacene-modified heteroarenes: synthesis, characterization and optical limiting response [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(11): 1103005.
- [5] Ma Pengfei, Liu Dajun, Zhou Fenguo. Study on preparation and performance of nonlinear optical limiting of polymers material containing indium phthalocyanine and graphene oxide [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(1): 0107001.
- [6] Blau W, Byrne H, Dennis W M, et al. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins [J]. *Optics Communications*, 1985, 56(1): 25-29.
- [7] Liu M O, Tai C H, Wang W Y, et al. Microwave-assisted synthesis and reverse saturable absorption of phthalocyanines and porphyrins [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, 689(6): 1078-1084.
- [8] Zheng Wenqi, Shan Ning, Fa Huanbao, et al. Optical limiting properties of porphyrin monomers and dimers [J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2013, 51(1): 135-139.
- [9] Li D J, Gu Z G, Zhang J. Auto-controlled fabrication of a metal-porphyrin framework thin film with tunable optical limiting effects [J]. *Chemical Ence*, 2020: 11.
- [10] Hafiz Muhammad Asif, Arshad Iqbal, Yunshan Zhou, et al. Preparation, characterization and third order optical nonlinearities of looped covalently bonded Anderson-type polyoxometalate-porphyrin hybrids [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 184: 108758.
- [11] Xiao Y H, Gu Z G, Zhang J. Vapor-assisted epitaxial growth of porphyrin-based MOF thin film for nonlinear optical limiting [J]. *Science China-Chemistry*, 2020, 63(8): 1059-1065.
- [12] Wang A, Cheng L, Chen X, et al. Efficient optical limiting of polypyrrole ternary nanohybrids co-functionalized with peripherally substituted porphyrins and axially coordinated metal-porphyrins [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 14467-14477.
- [13] Jiang P, Zhang B, Liu Z, et al. MoS<sub>2</sub> quantum dots chemically modified with porphyrin for solid-state broadband optical limiters [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(43): 20449-20455.