

# $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉和稀土乙酰丙酮- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉的共振 喇曼光谱研究

赵永年 刘国发 王桂馥 王宇天

(吉林大学理论化学研究所)

本文用 4579Å、5145Å 等激发线激发,测得  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉(TPP)和 12 个稀土乙酰丙酮- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉(MTPPacac)的共振喇曼光谱,对其共振特性和结构对称性进行了讨论。指认 370cm<sup>-1</sup> 附近谱带为 MTPPacac 的 M—O 键对称拉伸振动谱带。

卟啉络合物对光有强烈吸收,并发射很强的荧光,干扰了喇曼光谱的测量。共振喇曼技术出现后,采用激光器做激发光源,一些作者对过渡族金属卟啉络合物进行了共振喇曼光谱研究<sup>[1-4]</sup>,但稀土卟啉络合物的共振喇曼光谱,尚未见报导。

本文对  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉(TPP)和 12 个稀土乙酰丙酮- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -四苯基卟啉(MTPPacac)进行了共振喇曼光谱研究。它们的分子式分别为: C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub> 和 MC<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>。

## 实 验

样品制备见文献<sup>[8]</sup>。喇曼谱仪为 Ramanor HG2S,激发光源采用 171 型氩离子激光器,激发波长选用 5145Å 和 4579Å。使用旋转技术、90°照射方式进行喇曼光谱测量。因为强荧光本底干扰,用 5145Å 和 5500Å 激发没有得到两种样品的液体喇曼光谱。

## 结 果 与 讨 论

TPP 的可见紫外吸收光谱有二个跃迁的吸收区,峰值分别为 4200Å 和从 4700Å—6500Å (在此区期有四个小峰),前者称为 Soret 带,后者称为  $\alpha$ — $\beta$  区。4579Å 和 5145Å 分别在 Soret 带和  $\alpha$ — $\beta$  区。图 1 是用此二条激发线得到的粉末样品的共振拉曼光谱。由图可见两条激发线得到的喇曼光谱差异很大。一些谱线如 204、234、340、968、1006、1038、1240、1296、1555 和 1601cm<sup>-1</sup> 等被 4579Å 明显增强,而另一些谱带如 169、838、1087、1124、1330、1361、1442、1459 和 1501cm<sup>-1</sup> 却被 5145Å 明显增强。这是共振喇曼光谱的特点之一,喇曼线的强度与激发线有关。

以 4579 Å 为激发线用 310 Å 型偏振旋转器改变入射光偏振方向, 固定检测偏振方向, 测量 TPP 的 CS<sub>2</sub> 溶液的退偏振光谱见图 2. 退偏比数据列于表 1.

表 1 TPP 在 CS<sub>2</sub> 溶液中用 4579 Å 激发的退偏比和谱带指定

IR(1)		Raman(4579 Å)				IR		Raman(4579 Å)			
$\nu_{cm}$	<i>I</i>	$\nu_{cm}$	<i>I</i>	$\rho$	对称指定	$\nu_{cm}$	<i>I</i>	$\nu_{cm}$	<i>I</i>	$\rho$	对称指定
124	vw							1007	s	0.28	A <sub>1</sub>
135	vw					1033	w				
		204	m	0.4	A <sub>1</sub>			1038	w	o	A <sub>1</sub>
		234	w	ap	A <sub>2</sub>	1072	mw				
		248	w	p	A <sub>1</sub>	1081	w	1082	w	dp	B <sub>2</sub>
		330	sh	dp	B <sub>1</sub>			1087	sh	o	A <sub>1</sub>
		340	s	0.32	A <sub>1</sub>	1154	w				
368	m					1178	mw				
390	vw					1188	mw				
409	m					1213	w				
515	vw					1222	mw				
560	vw							1238	s	0.25	A <sub>1</sub>
619	vw							1249	sh	o	A <sub>1</sub>
639	vw					1255	mw				
699	s							1282	sh	o	A <sub>1</sub>
706	m										
724	m					1288	w				
730	m							1298	w	o	A <sub>1</sub>
747	m					1308	w				
759	m							1330	w	dp	B <sub>1</sub>
786	m					1351	m				
799	s					1364	w	1362	w	dp	B <sub>2</sub>
813	w					1377		1375	w	dp	B <sub>2</sub>
828	vw					1444	ms	1442	w	dp	B <sub>2</sub>
		835	w	p	A <sub>1</sub>	1402	w				
845	vw					1468	s				
861	vw					1473	sh				
877	w					1491	w				
888	sh							1554	s	0.46	A <sub>1</sub>
966	s					1459	w				
		968	m	0.26	A <sub>1</sub>	1574	w				
981	m					1596	m				
1002	m							1601	w	p	A <sub>1</sub>

表中 w、m、s、vw 和 sh 分别表示弱、中、强, 很弱和肩峰, ap、p 和 dp 分别代表反常偏振, 偏振和退偏振.

在共振喇曼的情况下极化率的形式为:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{g1,g0} = \frac{1}{hc} \sum_k \frac{\langle g1 | M_\rho | ek \rangle \langle ek | M_\sigma | g0 \rangle}{\nu_{ek} - \nu_{g0} - \nu_{exc} + i\Gamma_{ek}}$$

式中  $M_\rho$ 、 $M_\sigma$  是沿  $\rho$ 、 $\sigma$  方向的偶极矩算符,  $|g0\rangle$  和  $|g1\rangle$  是振动基态和第一激发态,  $|ek\rangle$  表示中间态,  $\nu_{ek}$ 、 $\nu_{g0}$  和  $\nu_{exc}$  分别是中间态、基态和激发光对应的频率,  $h$  是普朗克常数,  $i\Gamma_{ek}$  代表阻尼因子. 极化率可以分解为 Albrecht's A 项和 B 项<sup>[5-7]</sup>. 对于全对称

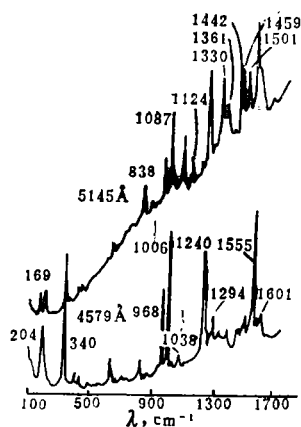
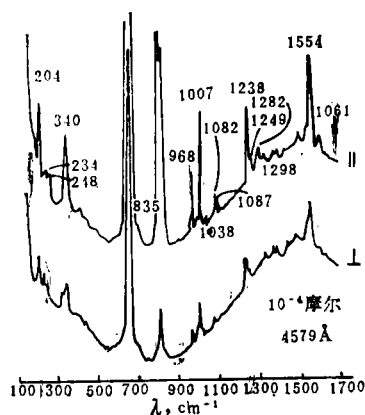


图 1 TPP 的共振喇曼光谱

图 2 TPP 的偏振光谱( $\text{CS}_2$  液体)

振动 A 项起主要作用, B 项的作用是使非全对称振动谱线增强。

从图 2 和表 1 中可见, 中等强度以上的喇曼谱线的退偏比, 均小于  $3/4$  是全对称振动, 它们被  $4579\text{Å}$  增强了。另一些较弱的谱线如  $1082\text{cm}^{-1}$ 、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1362\text{cm}^{-1}$  和  $1375\text{cm}^{-1}$  等, 它们的退偏比接近或等于  $3/4$  是非全对称振动。在  $5145\text{Å}$  激发的情况下被明显地增强了(见图 1), 可见 Soret 带中的  $4579\text{Å}$  使全对称振动增强与 Albrecht's A 项相对应,  $\alpha-\beta$  区中的  $5145\text{Å}$  与 B 项相对应使非全对称振动增强。这一结论与文献<sup>[1]</sup>的结论是一致的。

TPP 的  $\text{CS}_2$  溶液在  $4579\text{Å}$  激发的情况下, 在  $100-1700\text{cm}^{-1}$  的光谱范围内共有 14 条谱带的退偏比低于  $3/4$ , 是全对称振动, 并且, 这些谱带在红外光谱中不出现。

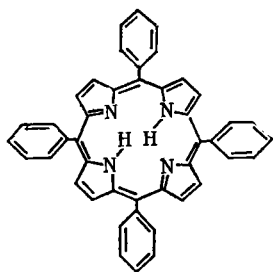


图 3 TPP 分子结构示意图

图 3 是 TPP 分子结构示意图, 四个苯环平面垂直于主环平面(纸面), 相对的两个 N 原子处于主环平面以下  $0.38\text{Å}$ , 而另两个相对的 N 原子处在平面以上  $0.38\text{Å}$ 。这个分子的对称性低于  $D_{4h}$ , 有可能是  $D_{2d}$ 、 $S_4$  或更低<sup>[1]</sup>。查对称群特征标表可知, 如果对称性低于  $S_4$ , 则全部振动谱带同时在红外和拉曼光谱中出现, 若是  $S_4$  对称性, 则全部振动谱带中全对称振动谱在拉曼光谱中出现, 其余谱带同时在红外和拉曼光谱中出现; 当对称性是  $D_{2d}$  时, 除全对称谱带外, 还有  $B_1$  类的振动谱仅在拉曼光谱中出现, 在红外光谱中是非活性的。综合  $5145\text{Å}$  和  $4579\text{Å}$  两条激发线分别激发获得的拉曼光谱并与红外光谱对照, 我们发现, 除上述 14 条全对称谱带不在红外光谱中出现外, 还有  $114\text{cm}^{-1}$ 、 $169\text{cm}^{-1}$ 、 $431\text{cm}^{-1}$ 、 $1087\text{cm}^{-1}$ 、 $1124\text{cm}^{-1}$ 、 $1204\text{cm}^{-1}$ 、 $1330\text{cm}^{-1}$  和  $1361\text{cm}^{-1}$  等谱带不在红外光谱中出现。由  $4579\text{Å}$  激发得到的  $330\text{cm}^{-1}$  和  $1330\text{cm}^{-1}$  确属  $B_1$  类。由此我们可以从光谱上推断 TPP 分子的点群对称性为  $D_{2d}$ 。

根据 McClain<sup>[11]</sup>的计算, 对于  $D_{2d}$  点群中各类振动的退偏比是:  $A_1: 0-3/4$ ,  $A_2: \infty$ ,  $B_1: 3/4$ ,  $B_2: 3/4$ ,  $E: 3/4 \rightarrow \infty$ 。据此除上述的 14 条全对称振动属于  $A_1$  类外, 非全对

称振动谱线(退偏比等于3/4)是  $330\text{cm}^{-1}$ 、 $1082\text{cm}^{-1}$ 、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1362\text{cm}^{-1}$ 、 $1375\text{cm}^{-1}$  和  $1442\text{cm}^{-1}$ , 其中  $330\text{cm}^{-1}$  和  $1330\text{cm}^{-1}$  在红外中不出现, 应为  $B_1$  类, 其它在红外中出现, 应为  $B_2$  类。至此我们对观察到的谱线从实验上进行了对称性分类(见表1)。

表2 MTPPacac 在  $100\text{cm}^{-1}$  到  $1600\text{cm}^{-1}$  范围的拉曼频率(激发线4579Å)

M	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	相对强度
	180											w
	202	202	202	201.5	202	202	200	203	202	201	202.5	s
												vw
	275	275	275		277.5							vw
	329	330	331	330	328	330	331	330	329	329	330	w
	338.5	338.5	340	337	339	339	340	340	340	339	340	w
	366.5	367	370	369	373.5	374	374	372.5	376	376.5	376.5	vs
	390		395		395	396						w
	412		412	411	414	412.5	413	413	413	413	412.5	w
	442		444	442.5	444		442		443	442		w
	582	581	582	581	582	581	581.5	582	583	581	581	w
	638	638	640	638	639	639	639	639	640	638.5	639	m
					678		680	680	680	680		w
	724		727		727		723	725	728	730		w
	830	831	830	831	830	831	832	831	832	829		w
	845		850	850	848	849	848	848	850	850		w
	886	886	888	886	887	887	888	888	889	887	888	m
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	963	964.5		964.5								w
	984	987	988	987	989	989	991	990	992	992	992	s
	1003	1004	1005	1004	1004	1004	1004.5	1004	1005	1003.5	1004	m
	1015		1017						1020			w
	1075	1077.5	1077	1077.5	1077	1078	1077.5	1078	1078	1079	1078	m
	1179	1180	1183	1181	1182	1182	1180	1182		1179	1182	w
	1233.5	1233	1235.5	1233	1235	1234	1235	1234	1236	1234.5	1235	vs
	1341	1345	1345	1345	1346	1346.5	1347	1348	1349.5	1349.5	1351	vs
	1357		1361		1360	1359	1357	1360	1360		1361	w
		1405	1406	1404	1405				1407			w
	1440	1440	1442	1441	1441	1444	1437		1443	1444		w
	1489	1495	1490	1495	1491	1490	1491	1492	1492	1491	1489	m
	1515		1517		1516		1514		1515	1519		vw
	1537	1543	1540	1543	1539	1538	1540	1540	1540	1542	1543	vs
	1552											vw
	1596	1597	1598	1597	1598	1598	1597	1598	1598	1598	1598	m

MTPPacac 分子和 TPP 分子一样也有两个跃迁的吸收光谱区, Soret 带峰值在  $4200\text{\AA}$  附近, 但  $\alpha-\beta$  区峰值移至  $5500\text{\AA}$ 。以  $4579\text{\AA}$  和  $5145\text{\AA}$  激发得到的共振喇曼光谱绘出于图4, 从图中清楚可见, 两条激发线得到了不同喇曼线的增强。它们分别对应全对称振动和非全对称振动。EuTPPacac 的  $\text{CS}_2$  溶液光谱说明了这一点(见图5), 图中较强的谱线的退偏比均低于 3/4 是全对称振动。与 TPP 分子不同的是这些谱线同时是喇曼和红外活性的, 这是因为络合物的对称性低于 TPP 分子的缘故。由于强荧光本底的干扰, 没有得到  $5145\text{\AA}$  和  $5500\text{\AA}$  激发的溶液共振喇曼光谱,

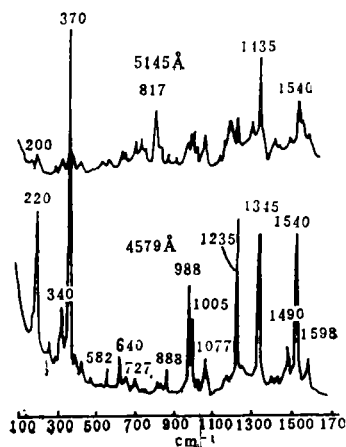


图 4 EuTPPacac 的共振喇曼光谱 (粉末)

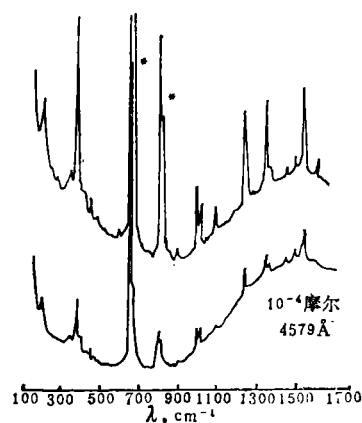


图 5 EuTPPacac 在  $\text{CS}_2$  溶液中的偏振光谱

从图 4 和图 5 可见  $370\text{cm}^{-1}$  附近谱带最为突出的被增强, 其退偏比为 0.23 是全对称振动, 这一谱带是 TPP 分子所没有的。比较 Nd—Lu 12 个 MTPPacac 的喇曼光谱 (见表 2), 发现这一谱带随稀土元素原子序数的增加频率红移, 从 Nd—Lu 增加  $10\text{cm}^{-1}$  左右, 并且具有“四分组”效应趋势。在稀土乙酰丙酮的喇曼光谱中,  $400\text{cm}^{-1}$  附近有一个金属氧键 ( $\text{M—O}$ ) 满足“四分组”效应和“斜 w”效应<sup>[9,10]</sup>。稀土乙酰丙酮与四苯基卟啉生成络合物以后, 由于 TPP 分子中氮原子与稀土络合削弱了  $\text{M}^{++}\text{acac}$  环上  $\text{M—O}$  的拉伸振动, 因此,  $\text{M—O}$  键的振动频率降低了  $35\text{cm}^{-1}$  左右。

## 结 论

1. 以 Soret 带中的  $4579\text{\AA}$  为激发线在 TPP 和 MTPPacac 的  $\text{CS}_2$  溶液共振喇曼光谱中得到了全对称振动谱线。
2. TPP 分子的构型可基本上确认为  $D_{2d}$  点群对称性。
3.  $370\text{cm}^{-1}$  谱带被指认为 MTPPacac 络合物的全对称  $\text{M—O}$  键的拉伸振动。

## 参 考 文 献

- [1] Mendelson, R., Sunder, S. and Bernstein, H. J., *J. Raman Spectrosc.*, **3**, 303 (1975).
- [2] Verma, A. L., Asselin, M., Sunder, S. and Bernstein, H. J., *J. Raman Spectrosc.*, **4**, 295 (1976).
- [3] Bernstein, H. J., *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A* **293**, 287 (1979).
- [4] Sheinutt, J. A. and Oshea, D. C., *J. Chem. Phys.*, **69**, 5361 (1978).
- [5] Henneker, W. H., Siebrand, W. and Zgierski, M. Z., *J. Chem. Phys.*, **74**, 6560 (1981).
- [6] Albrecht, A. C., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1476 (1961).
- [7] Tang, J. and Albrecht, A. C., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1144 (1968).
- [8] 刘国发、王桂馥、王宇天, 吉林大学自然科学学报, **4**, (1983).
- [9] 梁映秋、刘举正、刘国发、赵永年、王宇天, 高等学校化学学报, **2**(1), 97 (1981).
- [10] 刘国发、王宇天、赵永年、梁映秋, 高等学校化学学报, **4**(1), 81 (1983).
- [11] McClain, W. M., *J. Chem. Phys.*, **55**, 2789 (1971).

## Resonance Raman Spectra of Tetraphenylporphyrin and Rare Earth Acetylacetonate- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraporphyrin

Zhao Yongnian, Liu Guofa, Wang Guifu, Wang Yutian

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

The Resonance Raman Spectra of TPP and MTPPacac were measured with 4579Å and 5145Å of Ar<sup>+</sup> laser. Resonance speciality of spectra and structure symmetry were discussed. The band near 370cm<sup>-1</sup> was assigned to M—O bond symmetric stretching vibration.