

基于紫外-可见及表面增强拉曼光谱的四苯基类卟啉自组装膜的分子取向研究

陈超^{1,2}, 程昱川^{1*}, 干宁², 许高杰¹

(1.中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201;

2.宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过羧基与基底表面的相互作用, 将 5,10,15,20-四-(羧酸苯基)卟啉(TCPP)超薄膜成功地组装在金属基底和非金属基底表面, 并采用紫外光谱和表面拉曼增强散射光谱系统地研究了自组装膜中卟啉分子的聚集形态、结构、自组装过程的驱动力及取向。结果显示, 超薄膜组装在金属基底上时, 出现部分卟啉发生金属化; 而组装在非金属基底上时, 由于三甲氧基硅烷(APTMS)的无序排列, 自组装膜中的卟啉环没有特定取向。

关键词: 卟啉; 偏振; 表面增强拉曼散射; 自组装膜

中图分类号: O631.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 03-0083-05

自组装膜是超分子化学的一个重要分支, 其中层状自组装超薄膜的制备是基于分子的界面组装来实现的, 是用来研究制备纳米器件与构筑纳米结构的一种非常重要的方法^[1]。卟啉(Porphyrin)是一类由 4 个吡咯类亚基的 α -碳原子通过次甲基桥($=CH-$)互联而形成的大分子杂环化合物, 它是在卟吩(Porphin)环碳上氢原子被部分取代或全部取代后形成的一类大环化合物的总称。在自然界中有很多物质是卟啉与金属以离子配位键形态存在, 比如卟啉铁是人体中氯化血红素的主要成分。同时因为卟啉具有良好的半导体性、光电导性、光电性质和光化学反应等电化学性质, 所以在光电能量转换领域得到了广泛的研究和应用^[2-5]。而卟啉自组装薄膜的研究也受到了人们普遍的关注。Decher 等^[6]利用静电相互作用的原理制备出了自发吸附在气/液和固/液面上有序的卟啉分子自组装体系, 该技术有较好的导电性和耐磨性, 可以作为优良的光学传感材料。

鉴于自组装分子的性质和薄膜的结构是决定有机薄膜性质的关键因素, 因此当前研究主要通

过设计新成膜分子及功能修饰来提高膜的性质, 而对膜本身的结构研究较少。由于表面增强拉曼散射技术能对吸附在金属表面的分子提供其独特的相关结构和取向信息^[7]; 同时对于自组装多层膜而言, 它还能提供有关不同组份在膜中相互作用的信息^[8-11]。鉴于非金属卟啉膜在光电化学中由于 APTMS 的无序排列, 能导致膜中卟啉分子无规排列, 而这种作用会影响非金属卟啉膜的电荷转移特性, 从而使其具有很高的电化学活性。笔者选用 5,10,15,20-四-(羧酸苯基)卟啉在不同基底表面制备自组装膜, 分别得到银膜基片自组装膜(SAM-1)和非金属基片自组装膜(SAM-2), 利用 UV-Vis 和 SERS 技术研究这两种新型自组装膜的形成, 并且探索膜中分子结构和取向的变化, 从分子层面深入认识这两种自组装膜, 有望为改善其电化学活性提供理论指导。

1 实验

1.1 样品与试剂

5,10,15,20-四-(羧酸苯基)卟啉(TCPP)及 5,10,

收稿日期: 2016-03-25.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21573267); 浙江省自然科学基金(LY14B070012); 江苏省科技支撑计划项目(BE2013082)。

第一作者: 陈超(1990-), 男, 安徽马鞍山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: SERS 检测。E-mail: chenchao@nimte.ac.cn

*通信作者: 程昱川(1982-), 女, 浙江宁波人, 副研究员, 主要研究方向: SERS 检测。E-mail: yccheng@nimte.ac.cn

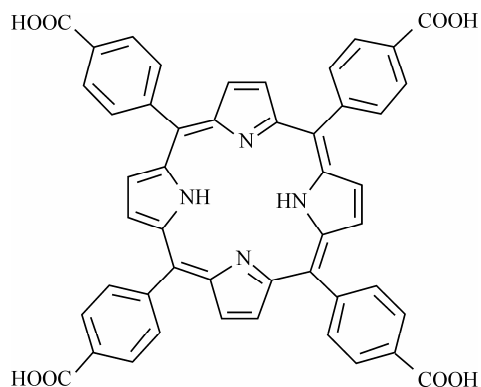


图1 5,10,15,20-四-(羧酸苯基)卟啉结构分子式

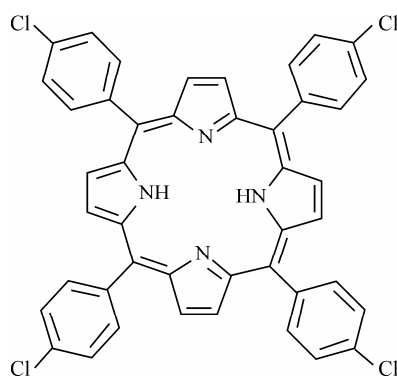


图2 5,10,15,20-四-(氯苯基)卟啉结构分子式

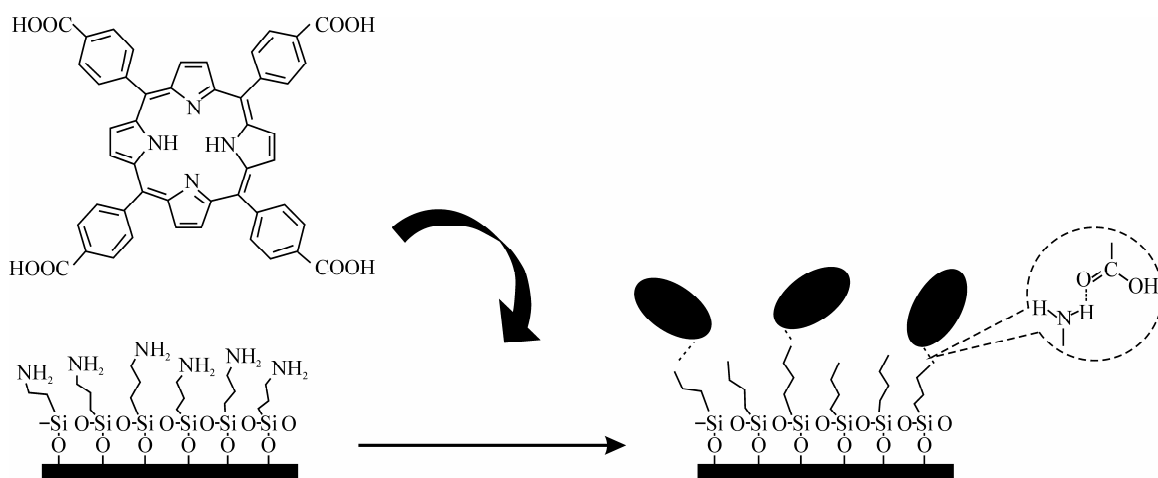


图3 TCPP-APTMS 自组装膜(SAM-2)示意图

15,20-四-(氯苯基)卟啉(TCIPP)由实验室合成,三甲氧基硅烷(APTMS)及蒸镀所用 Ag(99.95%)购自 Alfa 公司. 乙醇、氯仿、丙酮等溶剂为天津天泰公司产品(分析纯). 所用去离子水采用 Millipor-Q 超纯水系统制得,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. 5,10,15,20-四-(羧酸苯基)卟啉(TCPP)与 5,10,15,20-四-(氯苯基)卟啉(TCIPP)的分子结构式如图 1 和图 2 所示.

1.2 仪器

共聚焦拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司 Renishaw-1000 光谱仪),激发波长为 514.5 nm . 紫外可见光谱仪(日本 Shimadzu 公司 UV-3100 光谱仪),狭缝宽度设为 2 nm .

1.3 基片的准备

洁净的玻璃片在丙酮和去离子水中各超声 5 min , 然后放入经过稀释后的 H_2O_2 (体积分数 30%)和浓 H_2SO_4 (两者体积比为 3:7)混合液中加热 20 min , 冷却后用大量去离子水洗净烘干.

取上述处理好的玻璃片,利用真空热蒸镀的

方法在玻璃片上镀上银膜,厚度控制在 16 nm 左右,最终获得银膜基片.

1.4 自组装膜的制备

将银膜基片在 TCPP($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的乙醇溶液中浸泡 20 min , 取出洗净,得到银膜基片上的自组装膜(SAM-1).

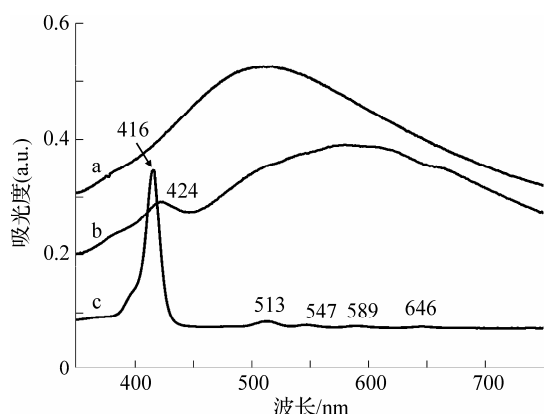
上述处理好的玻璃片在质量分数 5% APTMS 甲醇溶液中静置 24 h , 取出后用大量去离子水冲洗,然后在 120°C 烘箱中加热 30 min . 冷却到室温后,将组装上 APTMS 的玻璃片放入 TCPP($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的乙醇溶液中浸泡 150 min , 取出洗净,得到非金属基片上的自组装膜(SAM-2). TCPP-APTMS 自组装膜(SAM-2)示意图如图 3 所示.

2 结果与讨论

2.1 金属基底表面的自组装膜

图 4 为银膜基片、银膜基片上的 TCPP 组装膜和 TCPP 乙醇溶液的紫外-可见光谱图. 谱线 c 在

416 nm 处出现强峰的原因是 TCPP 单体产生的 B 带(Soret 带)^[12], 而 513 nm, 547 nm, 589 nm 和 646 nm 处的 4 个弱峰为 Q 带. 谱线 a 在可见光区到近红外区内出现 1 个宽峰, 并在 510 nm 左右处达到最大吸收值, 而该峰为银膜表面等离子激发引起的吸收峰^[13]. SAM-1 膜的谱线(图 4(b))在 424 nm 处出现 1 个新峰, 该峰属于 TCPP 的 Soret 带, 因为此峰的存在说明银膜表面已成功组装上 TCPP 分子. 与溶液相比, SAM-1 膜中 TCPP 的 Soret 带开始变宽, 并红移到 424 nm 处. 由此可推断 SAM-1 中的 TCPP 分子存在的形式为 J 聚集体.



(a)16 nm 银膜基片; (b)在银膜基片上的 TCCP 自组装膜(SAM-1);
(c)TCCP 的乙醇溶液($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 4 紫外-可见吸收光谱

进一步利用偏振紫外光谱研究 TCCP 在 SAM-1 膜中的取向(图 5). 通过 Yoneyama 方程^[14]计算卟啉环平面的排列倾斜角度, 折射率 n_1 取 1.00, n_3 取 1.47, 根据图 5 数据得到基片法线与 TCCP 环平面间的夹角为 $(32 \pm 5)^\circ$.

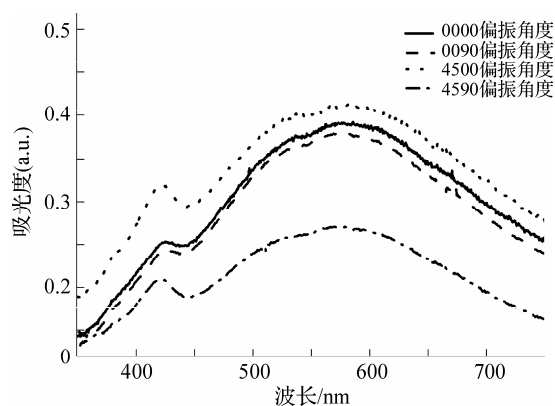


图 5 银膜基底上的 SAM-1 膜的偏振紫外-可见吸收光谱

谱及 TCCP 粉体的拉曼光谱, 主要谱峰指认见表 1. 由图可知, SAM-1 与粉体的峰位和相对强度都有一定差异. 需要值得注意的是, 与粉体拉曼光谱相比, SAM-1 的谱线在 1341 cm^{-1} 处出现 1 个 AgTCPP 的特征峰^[15]. 而此新峰的出现, 说明 SAM-1 膜中部分 TCCP 分子发生银离子配位反应, 生成 AgTCPP.

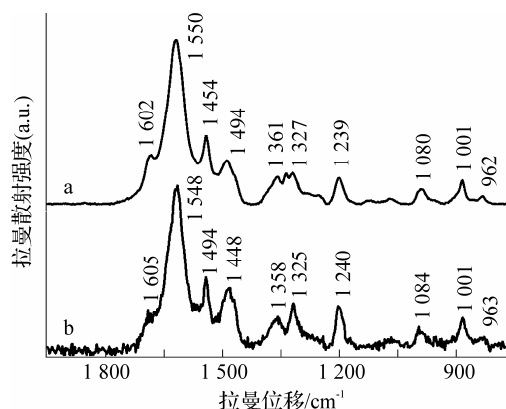


图 6 (a)SAM-1 膜 SERS 光谱和(b)TCCP 粉体的拉曼光谱

表 1 SAM-1 膜和 TCCP 粉体各基团拉曼峰位指认

拉曼位移(cm^{-1})		振动基团
粉体	SAM-1	
1 605	1 602	苯基
1 548	1 550	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)/\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1 494	1 494	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$
1 448	1 454	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)/\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1 364	1 361	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)/\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$
1 325	1 327	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)/\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1 240	1 239	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{Ph})$
1 084	1 080	$\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1 001	1 001	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)/\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$

2.2 非金属基底表面的自组装膜

除金属基底外, 笔者还制备了在非金属基底上的 TCCP 自组装膜 SAM-2. 为研究 TCCP 的吸附推动力, 选择 TCIPP 为对照分子, 通过紫外-可见吸收光谱(图 7)监测 TCCP 和 TCIPP 在 APTMS 修饰过的玻璃基片上的吸附过程. 吸收强度为对应时间测得的卟啉分子 Soret 带的紫外吸收强度. 由图 7(a)可知, 0~20 min, TCCP 的吸收强度快速增长; 然后增长速度减缓; 直到 80 min 达到吸收强度最大值, 并保持稳定. 与此同时, TCIPP 的吸收强度不随时间发生变化, 一直为零, 这说明 TCIPP 并未吸附到玻璃基片上. 本实验证明羧基在自组装过

程中起主要的驱动作用.

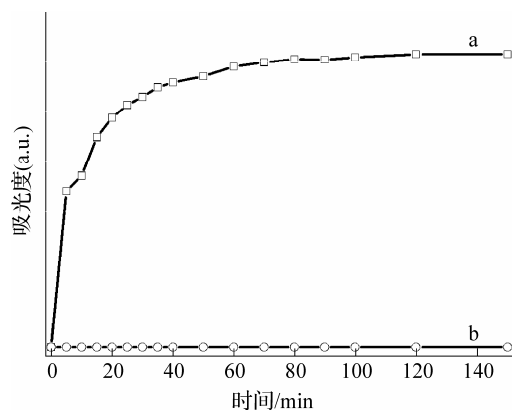


图7 (a)TCPP 和(b)TCIPP 从溶液中吸附到 APTMS 修饰过的玻璃基片上的动力学吸附过程

与金属基底上的自组装膜 SAM-1 不同, TCPP 组装在玻璃基片上后, 水平和竖直方向测得的紫外吸收强度无明显差异(图 8), 说明 SAM-2 膜中卟啉分子没有特定的取向. TCPP 通过羧基与 APTMS 的 NH_2 形成氢键组装在 APTMS 层上, 因此可认为 SAM-2 膜中 TCPP 环平面向无特定取向, 可能是由于基底表面 APTMS 分子的无固定取向而导致的^[16].

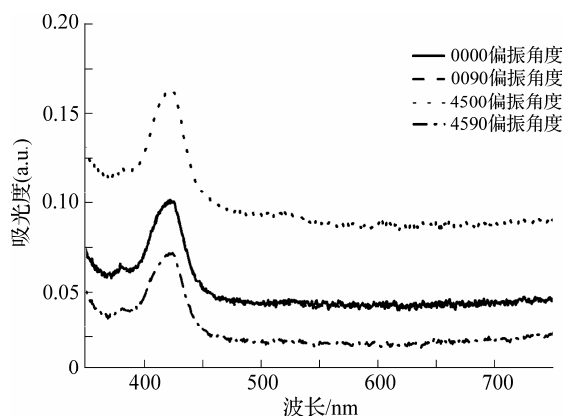


图8 SAM-2 膜的偏振紫外-可见吸收光谱

3 总结

分别利用紫外-可见光谱和 SERS 光谱研究了 TCPP 在金属和非金属基片上的自组装膜的结构及分子取向. 结果显示, TCPP 通过羧基可直接在银膜基片上形成自组装膜, 膜中卟啉的取向角约为 32° . 在自组装过程中, 部分 TCPP 参与银离子配位反应, 发生金属化, 形成少量的 AgTCPP . TCPP 吸附到 APTMS 修饰的玻璃基片的驱动力为羧基与 NH_2 形成氢键, 吸附过程是动力学平衡过程. 由于

APTMS 的无序排列导致膜中卟啉分子无规排列, 这种分子间的无规排列会影响非金属卟啉膜的电荷转移特性, 从而影响其电化学活性. 通过对这方面的研究可以为提高非金属自组装膜电化学活性提供理论依据.

参考文献:

- [1] NGUYEN S, GIN D L, HUPP J T, et al. Supramolecular chemistry: Functional structures on the mesoscale[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001, 98(21):11849-11850.
- [2] PARUSEL A, GHOSH A. Density functional theory based configuration interaction calculations on the electronicspectra of free-base porphyrin, chlorin, bacteriochlorin, and cis-and trans-isobacteriochlorin[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(11):2504-2507.
- [3] ISHIKAWA Y, KUNITAKE T. Design of spatial disposition of anionic porphyrins in matrices of ammoniumbilayer membranes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(2):621-630.
- [4] FRANCK A, BEATRIZ C, VICTORIA M D, et al. Organization of triazolephthalocyanines in Langmuir-Blodgett films[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(9):1741-1746.
- [5] PALACIN S, LESIEUR P, STEFANELLI I, et al. Structural studies of intermolecular interactions in pure and diluted films of a redox-active phthalocyanine[J]. Thin Solid Films, 1988, 159(1/2):83-90.
- [6] DECHER G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277:1232-1237.
- [7] WANG X, ZHAO B, WANG Y, et al. Near-infrared surface-enhanced Raman scattering of a kind of self-assembly film based on coordination bond[J]. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 1999, 10(1/2):3-6.
- [8] ZHANG Z J, IMAE T, SATO H, et al. Surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared-absorption spectroscopic studies of a metalloporphyrin monolayer film formed on pyridine self-assembled monolayer-modified gold[J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4564-4568.
- [9] NIWA K, FURUKAWA M, NIKI K. Irreflectance studies of electron transfer promoters for cytochrome on a gold electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988, 245(1/2):275-285.

- [10] HINNEN C, NIKI K. Roles of 4,4'-bipyridyl and bis(4-pyridyl) disulphide in the redox reaction of cytochrome adsorbed on a gold electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1989, 264(1/2):157-165.
- [11] HOBARA D, NIKI K, ZHOU C, et al. Characterization of cytochrome immobilized on modified gold and silver electrodes by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 93:241-250.
- [12] GALLAGHER W A, Elliott W B. Ligand-binding in porphyrin systems[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1973, 206(1):463-482.
- [13] AZUMI R, TANAKA M, MATSUMOTO M, et al. Orientation control of functional molecules in Langmuir-Blodgett films using a trigger molecule: the effect of substitution of the functional molecule[J]. *Thin Solid Films*, 1994, 242(1/2):300-303.
- [14] KURODA S, SUGI M, IIZIMA S. Origin of stable spin species in Langmuir-Blodgett films of merocyanine dyes studied by ESR and ENDOR[J]. *Thin Solid Films*, 1985, 133(1/4):189-196.
- [15] GUNTER S P J, SCHULTZ S G. Potassium transport and intracellular potassium activities in rabbit gallbladder[J]. *The Journal of Membrane Biology*, 1982, 65(1/2):41-47.
- [16] BIERBAUM K, KINZLER M, WOELL C, et al. A near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the film properties of self-assembled monolayers of organosilanes on oxidized Si(100)[J]. *Langmuir*, 1995, 11(2):512-518.

Structure and Orientation of Non-metallic Porphyrin Self-assembled Film via UV-Vis and Surface-enhanced Raman Scattering Spectroscopy

CHEN Chao^{1,2}, CHENG Yu-chuan^{1*}, GAN Ning², XU Gao-jie¹

(1.Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: We study SAM films of 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxylphenyl) porphyrin compound fabricated on the metal and nonmetal substrates. Their structure and orientation are characterized by UV-Vis and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. The results reveal that the TCPP molecules can form SAMs on silver substrate by carboxyl group, and a portion of porphyrin molecules are metalized. Due to the disorder arrangement of APTMS, the porphyrin molecules in SAMs on the glass sheet do not manifest any specific orientation.

Key words: porphyrin; polarized; SERS; self-assemble film

(责任编辑 章践立)