

取代基对双酞菁镁 LB 膜及光谱特性的影响

刘云龙, 王文军*, 高学喜, 李淑红, 李 云

聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059

摘要 采用紫外-可见吸收光谱的方法研究了三种稀土夹心双酞菁化合物在溶液和 LB 膜中的聚集性和光谱特性。实验结果表明三种稀土双酞菁化合物在氯仿溶液中形成了 H-聚集体, 但当浓度比较低时, 溶液中表现出单体的吸收。取代基 OC_8H_{17} 的加入使氯仿溶液中双酞菁镁化合物的聚集性减弱, 而且使得吸收峰发生红移, 对吸收峰的强度也有较大的影响, 造成了 Soret 吸收带的分裂。另外, 取代基 OC_8H_{17} 对 LB 膜中双酞菁分子的存在状态有较大的影响, 在 LB 膜中, TmPc_2 和 TmPcPc^* 分子以 H-聚集体的形式存在, 而 TmPc_2^* 分子以 T-聚集体的形式存在。形成 LB 膜后, 由于双酞菁分子之间排列紧密, 相互作用加强, 使得薄膜中分子聚集体的吸收峰相对于溶液中聚集体的吸收峰发生了一定的红移, 薄膜中分子排列方向的不同对吸收光谱也有一定的影响。

关键词 稀土夹心双酞菁镁; LB 膜; 吸收光谱; 取代基; 聚集体

中图分类号: O433.4; O484.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2375-05

引言

双酞菁金属配合物由于具有高度的三维共轭结构, 引起分子酞菁大环体系间强烈的 $\pi-\pi^*$ 电子相互作用, 显示出了非同寻常的光、电、热、磁性质, 在分子导体、分子电子器件、非线性光学和液晶等方面具有较大的潜在应用价值^[1-3]。酞菁类配合物具有较大的 π 共轭结构, 在其外围苯环上引入不同的取代基, 或者改变中心配位金属或非金属元素等可以合成具有特殊物理化学性质的功能材料, 受到了广泛的关注^[4, 5]。利用 Langmuir-Blodgett 膜技术将酞菁配合物制备成高度排列有序的超薄膜可以扩展其在许多方面的应用。自 20 世纪 80 年代初 Baker 等首次成功制备了一种可溶性酞菁的多层 LB 膜后^[6], 许多的研究者开始致力于各种酞菁配合物薄膜的研究, 取得了一些研究进展。酞菁化合物的很多特性源自酞菁分子之间强烈的 $\pi-\pi^*$ 相互作用, 但这种强烈的 π 键相互作用使得酞菁分子非常容易形成聚集体^[7], 甚至在很低的浓度时也会形成聚集体, 而聚集体在很大程度上影响了它们的光学性质。本文研究了取代基对稀土夹心双酞菁化合物 LB 膜的制备和光谱特性的影响。

1 实验部分

实验所用的三种稀土夹心双酞菁及其衍生物由山东大学化学化工学院合成, 其分子结构如图 1 所示。 $M = \text{Tm}$, TmPc_2 : $R_1 = R_2 = \text{H}$, TmPcPc^* : $R_1 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$, $R_2 = \text{H}$, TmPc_2^* : $R_1 = R_2 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ 。氯仿从市场购买, 纯度为分析

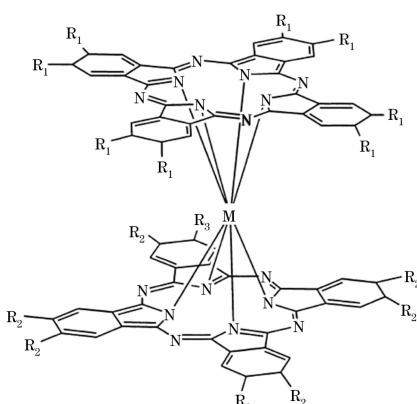


Fig. 1 Molecule structure of bisphthalocyanine rare earth compound

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家高科发展计划“863”项目(2004AA32G090), 山东省自然科学基金项目(Y2007A34)和山东省教育厅科技发展计划项目(J07Y105)资助

作者简介: 刘云龙, 1977 年生, 聊城大学物理科学与信息工程学院讲师 e-mail: liyunlong@lcu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wjwang@lcu.edu.cn

纯。以氯仿为溶剂, 将三种双酞菁分别配制成 10^{-5} , 10^{-6} 和 10^{-7} mol·L⁻¹ 三种不同浓度的溶液用于吸收光谱的测定和 LB 膜的制备。

LB 膜的制备在芬兰产 KSV-5000 双槽制膜系统上完成。在恒定温度和表面压力下, 用垂直提拉法将三种双酞菁配合物制备成 Z 型 LB 膜, 制备条件见文献[8]。

溶液和 LB 膜的紫外-可见吸收光谱在美国惠普公司 HP8453A 分光光度计上测量。入射光垂直照射到石英比色皿或基板表面上, 并用盛有纯氯仿溶剂的比色皿或与样品基片相同的石英玻璃裸片作为参考基准。

2 实验结果与讨论

酞菁类化合物的电子吸收光谱在紫外-可见范围内有 200~400 nm 的 Soret 吸收带和在 600~800 nm 的 Q 吸收带, 这两个特征吸收带都是由酞菁配体环上 π 电子跃迁引起的^[9]。相对于单酞菁, 由于三明治型双酞菁分子内酞菁大环体系间强烈的相互作用, 使得其吸收谱发生了变化。

2.1 溶液的吸收光谱

图 2 是三种浓度下 TmPc₂ 溶液的吸收光谱, 为了便于比较, 图中三种浓度下吸收谱按 663 nm 处的吸收峰进行了归一化。根据 Ortl 等基于有效价电子哈密顿函数(valence effective hamiltonian VEH)理论可以计算金属酞菁电子轨道^[10], 从而可以找出各个吸收峰对应的电子轨道跃迁。 10^{-5} mol·L⁻¹ 浓度下吸收谱中各吸收峰对应分子的电子轨道跃迁参见文献[8]。由图知, 随着浓度的降低, 位于 697 nm 处很弱的吸收峰逐渐增强, 此吸收峰由单体产生, 而 663 nm 的吸收峰则为聚集体所产生。

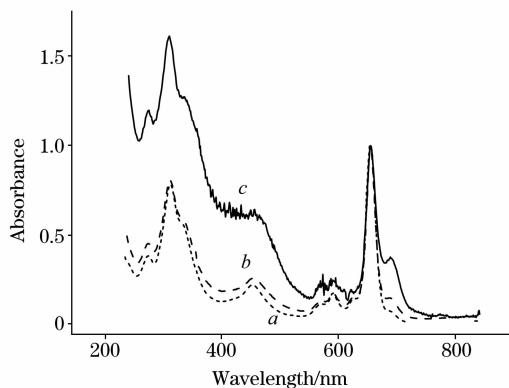


Fig. 2 Absorption spectra of TmPc₂ solution

a: 10^{-5} mol·L⁻¹; b: 10^{-6} mol·L⁻¹; c: 10^{-7} mol·L⁻¹

根据激子分裂理论^[11, 12], 两个分子靠近时, 由于电偶极矩相互作用形成二聚体, 分子的激发态将分裂成高低两个能级, 如图 3 所示。如果两个分子跃迁偶极呈现“肩并肩”的平行排列状态, 则形成 H-聚集体, 在吸收光谱中表现为吸收峰的蓝移; 若两个分子的跃迁偶极呈现“头对头”的线性排列, 形成 J-聚集体, 在吸收光谱中表现为吸收峰的红移; 如果两个分子的跃迁偶极呈现一定的角度排列, 则形成 T-聚集体, 在吸收光谱上表现为一个分裂的吸收峰, 既有相对于单体红

移的吸收峰, 也有相对于单体蓝移的吸收峰。由图 2 可见 TmPc₂ 分子在氯仿溶液中形成了 H-聚集体, 其聚集体的吸收峰相对于单体蓝移 34 nm。

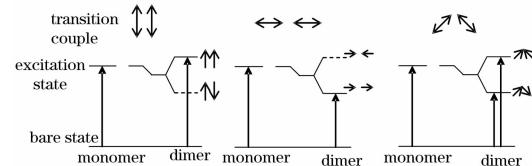


Fig. 3 Energy level splitting in excited states of aggregation

图 4 为 TmPc₂, TmPcPc* 和 TmPc₂* 三种分子在 10^{-7} mol·L⁻¹ 浓度下的吸收谱, 由图可知, TmPcPc* 和 TmPc₂* 分子在氯仿溶液中也形成了 H-聚集体。在 10^{-7} mol·L⁻¹ 的浓度下, TmPc₂ 单体的吸收峰强度远小于聚集体的吸收峰强度, 而 TmPcPc* 和 TmPc₂* 单体的吸收峰大于聚集体的吸收峰, 说明此时 TmPcPc* 和 TmPc₂* 分子在稀溶液中的单体的含量已超过聚集体, TmPcPc* 和 TmPc₂* 分子的聚集特性相对于 TmPc₂ 变弱, 可见取代基 OC₈H₁₇ 降低了双酞菁化合物的聚集程度。

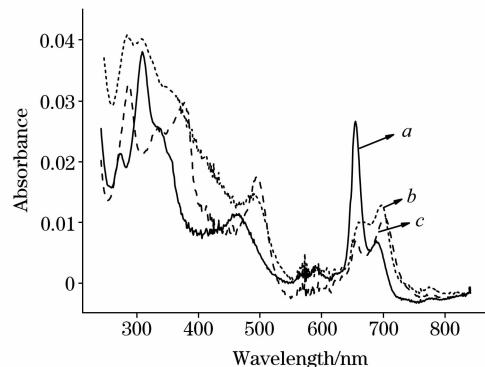


Fig. 4 Absorption spectra of three bisphthalocyanines solutions

a: TmPc₂; b: TmPc*; c: TmPc₂*

取代基 OC₈H₁₇ 的加入对吸收峰的位置也有一定的影响, 其各吸收峰的位置如表 1 所示。相对于 TmPc₂ 溶液中 697 nm 处单体吸收峰、663 nm 处聚集体吸收峰和 Soret 吸收带 320 nm 处最强吸收峰, TmPcPc* 溶液中的对应吸收峰位于 706, 666 和 327 nm 处, 分别红移 9, 3 和 7 nm; 而 TmPc₂* 溶液中的对应吸收峰位于 711, 671 和 643 nm 处, 分别红移 14, 8 和 20 nm。TmPcPc* 和 TmPc₂* 两种溶液吸收谱中的其他吸收峰相对于 TmPc₂ 溶液中相应吸收峰也有不同程度的红移, 且 TmPc₂* 溶液的红移程度比 TmPcPc* 溶液红移程度大。

另外, 取代基 OC₈H₁₇ 的加入对双酞菁溶液的 Soret 吸收带有较大的影响。TmPc₂ 氯仿溶液中 282 nm 处的弱吸收峰在 TmPcPc* 氯仿溶液中出现在 290 nm 处, 且吸收峰的强度有明显的增强; 而 TmPc₂ 氯仿溶液中 338 nm 处的肩峰出现在 365 nm 处, 并且已经形成一个单独的峰, 而不再是一个肩峰, 峰的强度也有所增强。而对于 TmPc₂* 氯仿溶液的吸收谱, Soret 吸收带中吸收峰相对于 TmPc₂ 发生了更大的变

Table 1 The positions of absorption peaks of TmPc₂, TmPcPc* and TmPc₂* solutions

| | λ_1/nm | λ_2/nm | λ_3/nm | λ_4/nm | λ_5/nm | λ_6/nm | λ_7/nm | λ_8/nm | λ_9/nm |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| TmPc ₂ | 282 | 320 | 338 | 459 | 578 | 598 | 634 | 663 | 697 |
| TmPcPc* | 290 | 327 | 365 | 489 | 580 | 602 | 638 | 666 | 706 |
| TmPc ₂ * | 295 | 340 | 372 | 502 | 585 | 608 | 643 | 671 | 711 |

化, TmPc₂ 在 320 nm 处的强峰在 TmPc₂* 中变成了 344 nm 处的肩峰, 而 TmPc₂ 溶液中 338 nm 处的肩峰在 TmPc₂* 溶液中变成了 372 nm 处的强峰, 主峰和肩峰的位置在两种溶液中发生了相反的变化。可见取代基的加入不仅对双酞菁化合物的能级结构有影响, 而且在很大程度上影响能级对光子的吸收几率, 造成了 Soret 吸收带的分裂。

对比 TmPc₂, TmPcPc* 和 TmPc₂* 三种双酞菁化合物分子, OC₈H₁₇ 取代基的加入对其溶液的紫外-可见吸收谱有较大的影响, 其原因是 OC₈H₁₇ 取代基是给电子基团, 它的加入使得酞菁大环配体上 π 电子的离域性增强, 降低了 π 电子轨道的能级差, 使得电子跃迁吸收的能量降低, 吸收光谱红移。同时, OC₈H₁₇ 取代基上的非成键 n 电子可以与酞菁大环上的 π 电子发生 $p-\pi$ 共轭作用, 进一步降低 $\pi-\pi^*$ 之间的能级差。另外, 取代基的增加会使双酞菁分子的对称性降低, 分子中两个酞菁环之间的相互作用减弱, 同样造成 π 分子轨道能级的降低, 从而使得分子吸收光谱的红移程度进一步加大, 这也解释了 TmPc₂* 溶液的红移程度比 TmPcPc* 溶液红移程度大的现象。但 OC₈H₁₇ 取代基的加入也会造成酞菁分子共平面性降低, 在一定程度上将使得吸收峰蓝移, 且吸收强度降低。上述几个方面的共同作用, 最终导致了取代基的增加使得吸收峰红移, 而且随着取代基的增加, 红移的程度和吸收峰的强度也随之增加。

2.2 LB 膜的吸收光谱

图 5 是 TmPc₂ 溶液和 Z 型 LB 膜 Q 带的吸收光谱, 其中 TmPc₂ 溶液浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为了便于比较, 图中吸收光谱进行了归一化。从前面的分析可知, 溶液 Q 吸收带中 663 nm 处的吸收峰为 TmPc₂ 分子的聚集体所产生, 697 nm 处的吸收峰为 TmPc₂ 分子单体所产生。形成 LB 膜后, 溶液 Q 吸收带中单体和聚集体的吸收峰消失, 而在 680 nm 处出现一个新的吸收峰, 其相对于酞菁单体的吸收峰蓝移 17 nm, 而相对于溶液中的聚集体则红移 17 nm。吸收谱中的其

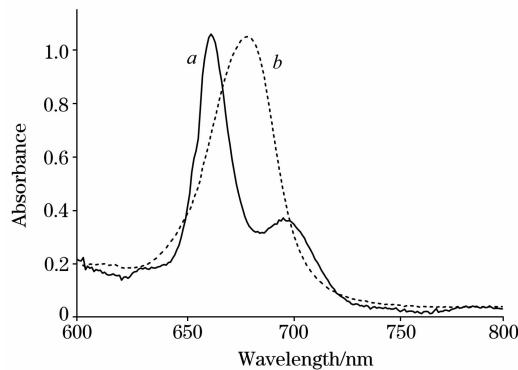


Fig. 5 Absorption spectra of TmPc₂ solution and LB films
a: Solution; b: LB films

他吸收峰也有不同程度的红移。根据激子分裂理论^[11, 12], TmPc₂ 分子在 LB 膜中形成了 H-聚集体, 但 TmPc₂ 分子在 LB 膜中形成聚集体时的吸收峰相对于溶液中的聚集体又发生了红移, 其原因是形成 LB 膜后, TmPc₂ 分子排列密集, 分子之间的间距变小, 相互作用增强, 引起了分子的晶体场效应^[13], 从而使吸收峰相对于溶液中的聚集体发生红移, 也使得 LB 膜吸收谱谱线变宽。

图 6 是 TmPcPc* 分子在 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯仿溶液及其 Z 型 LB 膜 Q 带的吸收光谱, 溶液中 TmPcPc* 分子单体的吸收峰为 706 nm, 聚集体的吸收峰为 666 nm, 但形成 LB 膜后, 其 706 nm 处单体的吸收峰和 666 nm 处聚集体的吸收峰消失, 而在 673 nm 处则出现了一新的吸收峰, 相对于单体吸收峰蓝移了 33 nm, 说明 TmPcPc* 分子在 Z 型 LB 膜中也是形成了 H-聚集体, 没有单体存在。但 673 nm 处的吸收峰相对于溶液中 TmPcPc* 分子聚集体的吸收峰则红移了 7 nm, 其原因也是形成 LB 膜后, TmPcPc* 分子排列密集, 引起了晶体场效应^[13], 使 TmPcPc* 分子中的轨道发生了变化, 各轨道间的能级间距变小, 从而使吸收峰相对于溶液中的聚集体发生红移。但是与 TmPc₂ 分子相比, TmPcPc* 形成 LB 膜后相对于其溶液聚集体的红移程度要小 10 nm, 这是因为取代基 OC₈H₁₇ 的加入, 使得形成 LB 膜后, TmPcPc* 分子之间的距离较 TmPc₂ 分子大, 所以分子之间的相互作用变小, 造成了红移程度的减小。

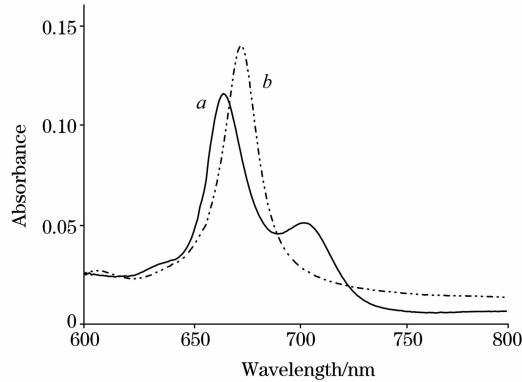


Fig. 6 Absorption spectra of TmPcPc* solution and LB films
a: Solution; b: LB films

图 7 是 TmPc₂* 分子在 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯仿溶液及其 Z 型 LB 膜中 Q 带的吸收光谱。溶液中 711 nm 处为 TmPc₂* 分子单体的吸收峰, 671 nm 处为 TmPc₂* 分子聚集体的吸收峰, 形成 LB 膜后, 溶液中 TmPc₂* 分子单体和聚集体的吸收峰都消失, 但在 656 nm 处出现一个较窄的吸收峰, 相对于单体蓝移了 55 nm, 而在 774 nm 处则出现了一个较宽的吸

收峰，相对于单体红移了 63 nm，这与 TmPc₂ 和 TmPcPc^{*} 分子形成 LB 膜后的吸收谱有了很大的区别。根据分子激子分裂理论^[11, 12]，TmPc₂^{*} 分子在 LB 膜中形成了 T-聚集体。这是因为取代基 OC₈H₁₇ 的加入改变了酞菁分子在 LB 膜中的排列状态，从而形成了不同于 TmPc₂ 和 TmPcPc^{*} 分子在 LB 膜中的聚集体。可见取代基 OC₈H₁₇ 对分子的排列状同影

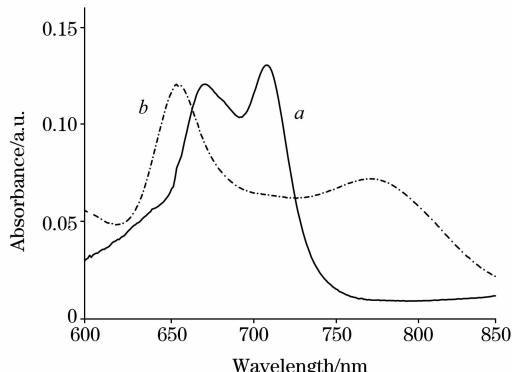


Fig. 7 Absorption spectra of TmPc₂^{*} solution and LB films

a: Solution; b: LB films

响较大，从而影响其吸收光谱的变化。

3 结 论

实验结果表明三种双酞菁化合物在氯仿溶液中都以 H-聚集体的形式存在，但当浓度低于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，在溶液中表现出较强的单体吸收。它们有较好的光谱特性，其紫外-可见吸收光谱具有明显的 Soret 吸收带和 Q 吸收带。取代基 OC₈H₁₇ 的加入不仅使得吸收峰发生红移，而且使化合物的聚集性减弱，对吸收峰的强度也有较大的影响。另外，取代基 OC₈H₁₇ 对分子在 LB 膜中的存在状态有较大的影响，TmPc₂ 和 TmPcPc^{*} 分子在 LB 膜中以 H-聚集体的形式存在，而 TmPc₂^{*} 分子在 LB 膜中以 T-聚集体的形式存在。形成 LB 膜后，由于双酞菁分子之间排列紧密，相互作用加强，使得薄膜中分子聚集体的吸收峰相对于溶液中聚集体的吸收峰发生了一定的红移，而且薄膜中分子排列方向的不同对吸收光谱也有一定的影响。

致谢：感谢山东大学化学化工学院院长姜健壮教授对本工作提供的实验材料和有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] Dennis K P, Ng, Jiang Jianzhuang. Chem. Soc. Rev., 1997, 26: 433.
- [2] Ji Z, Xiang Y, Ueda Yasukiyo. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(2): 180.
- [3] Zdravkovski Dean, Milletti M C. Journal of Molecular Structure: Theochem., 2005, 717(1-3): 85.
- [4] Rajesh K R, Menon C S. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(30-32): 2414.
- [5] Abu-Hilal A O, Saleh A M, Gould R D. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(1): 165.
- [6] Baker S, Petty M C, Roberts G G, et al. Thin Solid Films, 1983, 99: 53.
- [7] Sun Xuan, Ma Changqin, Jiang Jianzhuang. Synthetic Metal, 2003, 139: 497.
- [8] LIU Yun-long, WANG Wen-jun, GAO Xue-xi, et al(刘云龙, 王文军, 高学喜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(2): 422.
- [9] QIN Jing, ZHAO Xu-cheng, LIN Ai-mei, et al(秦 静, 赵旭成, 林爱梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 255.
- [10] Ortl E, Bredas J L. J. Chem. Phys., 1990, 92(5): 1228.
- [11] Yee-On Yeung, Roger C W Liu, Wing-Fong Law, et al. Tetrahedron, 1997, 53(27): 9087.
- [12] Schutte W J, Sluyters-Rehbach M, Sluyters J H. J. Phys. Chem., 1993, 97: 6069.
- [13] Chen Yanli, Liu Hongguo, Pan Na, et al. Thin Solid Films, 2004, 460: 279.

Influence of Substituents on Langmuir-Blodgett Films and Spectral Properties of Thulium Bisphthalocyanine Derivatives

LIU Yun-long, WANG Wen-jun*, GAO Xue-xi, LI Shu-hong, LI Yun

School of Physical Science & Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

Abstract The aggregation and spectral properties of three sandwich thulium bisphthalocyanine compounds in chloroform solution and LB films were investigated by using UV-Vis absorption spectra. The experimental results indicated that the three sandwich thulium bisphthalocyanine molecules formed H-aggregates in the chloroform solution, but the absorption spectra of the three sandwich thulium bisphthalocyanine compounds display strong absorption peaks of monomer when the concentration of the sandwich thulium bisphthalocyanine solutions was $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The addition of substituent —OC₈H₁₇ not only decreased the aggregation behaviors of the sandwich thulium bisphthalocyanine, but also led to red-shift of the absorption peaks, and it had

a biggish influence on the intensity of absorption spectra. The absorption Soret bands were splitting when the substituent —OC₈H₁₇ was added. The substituent —OC₈H₁₇ had a strong effect on the existence state of bisphthalocyanines in LB films, while the TmPc₂ and TmPcPc* molecules formed H-aggregates in LB films, however TmPc₂* molecule formed T-aggregates. In the LB films, the distance between sandwich thulium bisphthalocyanine molecule was shortened, and the interaction of molecules was enhanced, therefore the absorption peaks were red-shifted compared with those in the solution, and the arranging state of sandwich thulium bisphthalocyanine molecule has biggish influence on the peaks of absorption spectra.

Keywords Bisphthalocyanine; Langmuir-Blodgett films; Absorption spectra; Substituent; Aggregates

* Corresponding author

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

中国化学会关于召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”，并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨，会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论，并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下：

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法；(2)分子光谱分析法；(3)色谱法与分离科学；(4)电分析化学法；(5)波谱法(包括顺磁、核磁共振)；(6)质谱分析；(7)过程分析；(8)联用方法与自动化分析；(9)痕量分析；(10)形态、表面及结构分析；(11)生物分析化学；(12)临床与药物分析；(13)环境分析化学；(14)食品分析；(15)芯片分析；(16)纳米分析化学；(17)分析仪器及装置；(18)质量控制；(19)化学与生物信息学；(20)有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑，包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇)，用 A4 纸打印，版心尺寸为 15 cm×24 cm，标题用小三号黑体，正文用小四号宋体，全文(包括图表)约为 1 000~1 500 字，请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期：2009 年 8 月 30 日。

三、收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院，朱霞石、徐琴同志收(邮编 225002)，并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 e-mail 地址。也可以附件直接发至：fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等项事宜请见第二轮通知。筹备组联系电话：0514-87972034, 13196492806(朱霞石)。

会议网站：<http://ac.yzu.edu.cn>

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人：王桢胤 0514-82158781 传真：0514-87975244

第 10 届全国分析化学年会筹备组
扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心代章