

卟啉、酞菁L-B膜中取代基的定向作用研究

王蕾 刘杰 冯绪胜* 杨孔章

(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

吴星 姚荣

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

摘要 由 Π -A 曲线研究了五种具有不同取代基的卟啉、酞菁金属配合物不溶物膜的水/空气界面性质, 根据分子截面积和分子模型推断了单层膜中卟啉、酞菁环的可能取向及取代基的定向作用。以偏振紫外测定了L-B多层膜中大环的取向, 结果表明卟啉、酞菁环以与它们在亚相表面相同的取向转移到固体基片上, 证明了取代基的性质和数目不同对分子大环的定向作用不同。

关键词: 卟啉 酞菁 L-B膜 Π -A曲线 共轭大环 分子取向

以L-B技术组建的有机或生物分子超薄膜的功能性, 不仅取决于成膜分子的组成、结构、聚集态, 而且取决于分子中功能基的取向。如卟啉化合物存在于许多重要的生物分子中, 生物膜中, 这些特定功能性分子的取向会大大提高生物反应的效率和选择性。因而膜中分子取向的控制和表征是L-B膜研究中的重要课题之一^[1-2]。

近年来, 卟啉、酞菁及其金属配合物L-B膜因其具有较高的热和化学稳定性、半导体、光导、光伏及气敏特性而受到重视^[3-6]。这类L-B膜有希望应用于分子电子器件、光开关、高效光伏电池和气体传感器。因此膜中共轭环取向的控制和表征实际意义日显重要, 目前这方面的研究报导尚不多^[3,5,6]。本文以五种特征取代的卟啉、酞菁化合物为膜材料, 研究了不溶物膜的界面性质, 单层及多层膜中分子共轭大环的取向, 讨论了取代基对大环的定向作用。

1 实验部分

1.1 成膜材料

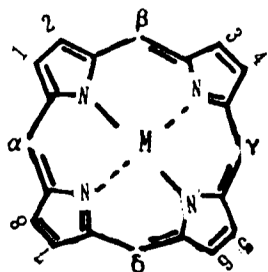
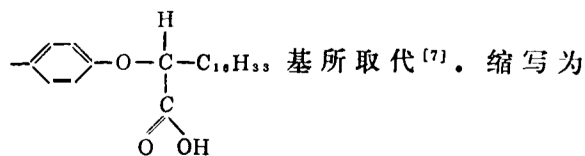


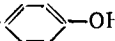
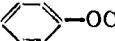
图1 卟啉、酞菁分子中卟吩环的结构
Fig.1 The structure of porphin ring

人工合成的卟啉化合物是图1所示的卟吩环的 α 、 β 、 γ 、 δ 位上的氢被取代基部分地或全部地取代所形成的化合物。

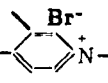
本实验中合成的卟啉化合物I为 α 、 β 、 γ 、 δ -四(对硬脂酸 α 氧基)苯基卟啉铜, 即 α 、 β 、 γ 、 δ 位上H为

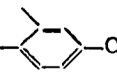
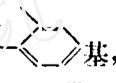


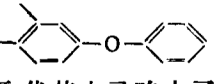
CuTPP (COOH).

卟啉化合物 II 为 α -, β, γ, δ -, 中心金属离子为 Ni^[8], 缩写为 NiTPP (OH).

所合成酞菁金属配合物则图 1 中 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 位上为 N 原子。1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 位上各并上一个苯基或吡啶基后所得的化合物。

酞菁化合物 III 为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 位上各并上一个  基, 中心金属离子为 Co。参照文献 [9] 的方法加以修改而合成。产品经柱层析分离。C₈₂H₁₄₄N₁₂Br₄Co (计算值: C, 63.58; H, 8.35; N, 9.67; Br, 18.39; Co, 3.39。实测值: C, 64.05; H, 8.70; N, 9.52; Br, 18.71; Co, 3.74。UV-vis 光谱, Q 带 649.1 (lg ϵ 4.49), 622.3 (lg ϵ 4.47); Soret 带 405.9 (lg ϵ 3.34); MLCT 299.1 (lg ϵ 4.44) nm; IR: 518.78 (ν_{M-N}), 746.39 (ν_{C-H}), 1126.06, 1194.72 (ν_{C-H}); 1337.75, 1463.75 (ν_{C-N} , 桥 N), 1516.34 (ν_{C-N} , 吡咯), 1588.20 (ν_{C-N} , 吡啶), 1619.70 (ν_{C-C}, ϕ), 2955.40 (ν_{C-CH_3}), 2920.82, 2850.34 (ν_{C-CH_2-}) cm⁻¹。缩写为 4 C₁₆PcCo。

化合物 IV 为 1, 2 位上并一个 , 3, 4, 5, 6, 7, 8 位上各并一个  基, 中心金属离子为 Ni。产品经薄层层析和柱层析提纯。C₄₆H₇₈N₈Ni。UV-vis 光谱, Q 带 651.2 (lg ϵ 4.47), 620 (lg ϵ 4.38); Soret 带, 398.7 (lg ϵ 3.40); MLCT, 298.7 (lg ϵ 4.43) nm; IR: 520.34 (ν_{M-N}), 748.32 (ν_{C-H}), 1079.21, 1093.49 (ν_{C-H}), 1128.65, 1194.47 (ν_{C-H}), 1340.54, 1472.35 (ν_{C-N} , 桥 N), 1496.21 (ν_{C-C} , 吡咯), 1531.28 (ν_{C-N} , 吡咯), 1617.32 (ν_{C-C}, ϕ), 2957.92 (ν_{C-CH_2-}), 2921.70, 2849.88 (ν_{C-CH_2-}) cm⁻¹; 缩写为 C₁₆PcNi。

化合物 V 为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 位上各并上一个  基, 中心金属离子为 Co^[10]。缩写为 4PhOPcCo。为了清楚起见图 1 及各取代基上已略去了全部氢原子。

硬脂酸 (色谱纯, Sigma 公司)

1.2 仪器与试剂

英国 NIMA 公司全自动 L-B 装置。HP 8451 A 紫外可见分光光度计 (U.S.)。751 分光光度计, 上海光学仪器厂。所用试剂皆为分析纯试剂。

1.3 实验方法

1.3.1 Π -A 曲线测定及 L-B 膜沉积

Π -A 曲线测定及 L-B 膜的沉积均在英国 NIMA 公司全自动 L-B 装置上进行, 亚相为三次重蒸水, 对于 CuTPP(COOH) 控制亚相 pH \approx 4.5; 对于 NiTPP(OH) 与硬脂酸 (摩尔比为 1:4) 混合膜 pH 为 5.5~6.5; 对于 4C₁₆PcCo, C₁₆PcNi, 4PhO-PcCo 与硬脂酸混合膜均在 pH 为 6.2 含 Cd²⁺ 亚相表面上。温度为室温。

以分析纯氯仿为铺展剂, 将样品配成 1×10^{-5} mol·dm⁻³ 的溶液, 用微量注射器缓慢滴加到亚相表面上, 溶剂挥发后以 30 cm²·min⁻¹ 的速度压缩得到 Π -A 曲线。

L-B 膜以垂直提拉法沉积在光学玻璃或石英基片上, 基片预先经亲水化或疏水化处理; 膜提拉时控制的恒定的表面压卟啉样品为 25 mN·m⁻¹ 酞菁样品为 30 mN·m⁻¹。膜提拉速度为

5 mm·min⁻¹. 分别制备了4、8、12层 CuTPP(COOH)L-B 膜; 2、4、8、10层 NiTPP(OH) 与硬脂酸的混合 L-B 膜; 20、30层 4C₁₆PcCo, C₁₆PcNi, 4PhOPcCo 与硬脂酸的混合 L-B 膜。

1.3.2 L-B 膜的偏振紫外吸收测定^[6]

为了研究 L-B 膜中卟啉或酞菁共轭大环的取向, 选取图 2 所示的空间坐标, y 轴平行于浸渍方向, z 轴垂直于基片。把卟啉或酞菁环看成一个平的圆盘, 圆盘上 π - π^* 跃迁偶极矩是均匀分布的, 圆盘的中心轴 z' 与 z 轴成角度 θ , 且在 x - y 平面内具有方位角 ϕ 。图 2(b) 给出光路图, 在 x - z 平面内偏振光与 z 轴成 β' 角入射, 在膜层内的折射角为 β 。双色比 $D_\beta = A_{\parallel}/A_{\perp}$ (A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别是偏振光的电矢量平行或垂直于浸渍方向时 L-B 膜的吸光度。 z' 轴的取向可以通过 D_β 对 β 的关系确定。一种较容易的方法是在两个不同角度 0° (和 $\beta' = 45^\circ$)

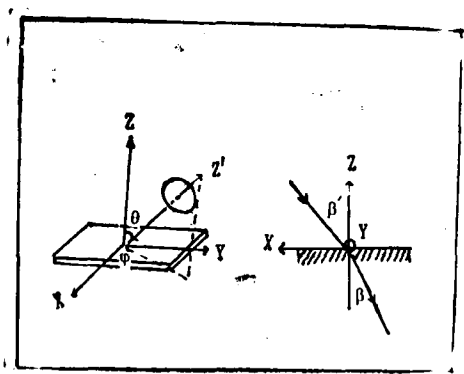


图2 偏振紫外测量原理图
Fig.2 Schematic principle of polarized UV-vis absorbance measurements

测定 D_β , 并且根据下面的方程计算 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 和 $\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$ ^[6],

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{D_0 - (1 + D_0 \sin^2 \beta) D_\beta}{(1 - 2 \sin^2 \beta) D_\beta - (1 + D_\beta \sin^2 \beta) D_0} \quad (1)$$

$$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle = \frac{D_0 - \langle \cos^2 \theta \rangle}{1 + D_0} \quad (2)$$

利用双色比可以计算出环平面的取向角 θ 。

实验中, 卟啉金属配合物 L-B 膜的偏振紫外吸收测定是在装有偏振片和旋转样品台的 751 分光光度计上进行的。测定入射角为 0° 或 45° 时 L-B 膜的吸光度 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的值, 对于 CuTPP(COOH) 选 421 nm, NiTPP(OH) 选 444.2 nm 为工作波长。酞菁金属配合物 L-B 膜的偏振紫外吸收在 HP 8451 Å 紫外分光光度计上进行, 选 L-B 膜中酞菁分子共面二聚体的吸收波长 627 nm 为工作波长。

2 实验结果及讨论

2.1 取代基对卟啉、酞菁的水/空气界面不溶物膜中大环的定向作用

实验所测 CuTPP(COOH) 和 NiTPP(OH) 不溶性单分子膜的 π -A 曲线如图 3。长链对称取代的 CuTPP(COOH) 易于形成稳定的单分子膜, 由 π -A 曲线在 A 轴上得到其分子极限面积为 239 \AA^2 , 接近于大环平躺时的面积 220 \AA^2 ^[4], 即 CuTPP(COOH) 分子以其大环平躺在亚相表面上。该分子中四个相同的长链和四个亲水基 COOH 对称的分布在大环的上下两侧, 类似于以卟啉环将四个脂肪链扎紧的柱状体, 它们共同作用的结果使大环平行取向。非长链非对称取代的 NiTPP(OH) 分子截面积为 134 \AA^2 , 远小于卟啉环平躺时的面积, 且大于卟啉环的侧面积 90 \AA^2 ^[4], 故认为 NiTPP(OH) 分子大环倾斜在亚相表面, 这是因为该分子中仅不对称的存在着一个亲水基 OH, 单分子膜压缩时 OH 基接触亚相表面的原因。NiTPP(OH)

单分子膜质地硬而脆，转移到固体基片上比较困难，但将其与硬脂酸混合后得到稳定单层且易转移到多种基片上

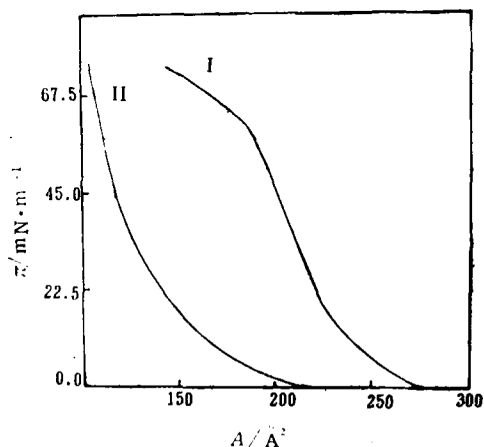


图3 金属卟啉的表面压(π)对每分子面积(A)曲线
Fig.3 The surface pressure (π) of metalloporphyrins vs molecular area (A) curves
I) CuTPP(COOH)
II) NiTPP(OH)

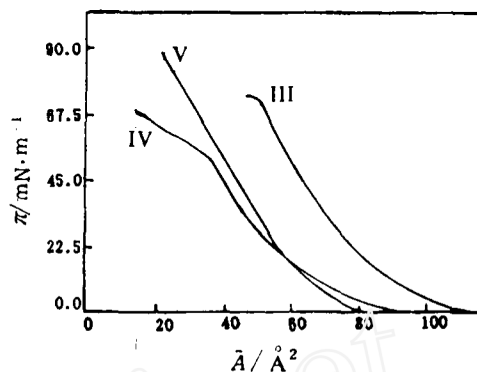


图4 金属酞菁的表面压(π)对每分子面积(A)曲线
Fig.4 The surface pressure (π) of metallophthalocyanines vs molecular area (A) curves
III) $4C_{16}$ -PcCo IV) C_{16} -PcNi
V) 4PhO-PcCo

图4示出三种酞菁化合物不溶物膜的 π - A 曲线， $4C_{16}PcCo$ 和 $C_{16}PcNi$ 易形成重现性好的稳定单分子膜，而 $4PhOPcCo$ 单分子膜的压缩重现性差。由 π - A 曲线得到 $4C_{16}PcCo$ ， $C_{16}PcNi$ 和 $4PhOPcCo$ 分子的极限面积分别为 81Å^2 ， 60Å^2 ， 65Å^2 ，这些数值都小于酞菁环的平面面积 160Å^2 ，而大于酞菁环的侧面积 40Å^2 [7]，而两个分子极限面积的和相当于一个酞菁环的平面面积，由此可以认为是膜中酞菁分子形成分子聚集体的结果。长链对称取代的 $4C_{16}PcCo$ 分子共面聚集后环平面仍平行于水面，使得其分子极限面积的二倍等于酞菁环的平面面积。单长链取代的 $C_{16}PcNi$ 和非长链取代的 $4PhOPcCo$ ，由于取代基的不对称性和短的苯氧基，共面聚集分子的环平面与亚相表面呈一定倾角，这为后面的紫外光谱和偏振紫外吸收结果所证实。另外还测定了三种酞菁L-B膜的小角度X射线衍射，没有得到明显的X射线衍射峰，该结果和K.Nichogi [5]的结果类似，有待于进一步研究。

2.2 L-B膜的制备

实验结果表明长链对称取代的卟啉、酞菁金属配合物具有良好的成膜性能，其单分子膜易转移到光学玻璃、石英基片、ITO玻璃、镀铝基片等多种衬底材料上形成质地均匀的高质量L-B膜。

仅有一个长烃链取代基的 $C_{16}PcNi$ 可以在疏水的光学玻璃和石英基片上沉积成Y型L-B膜，但膜转移到基片上时膜的排水性差，膜表面挂水珠，每沉积两层后需将膜表面凉干后方可继续沉积。

非长链取代的NiTPP(OH)和 $4PhOPcCo$ 成膜性能差，且膜的转移困难。故将其与硬脂酸混合成膜，混合膜稳定时间长且易以高的转移比沉积到多种基片上。

2.3 紫外可见吸收光谱

实验测定了 CuTPP(COOH)L-B 膜与其氯仿溶液的紫外可见吸收光谱如图 5, 由图中可以看出两者的峰形和峰的位置都相同, 说明膜中分子没有发生分子的聚集。

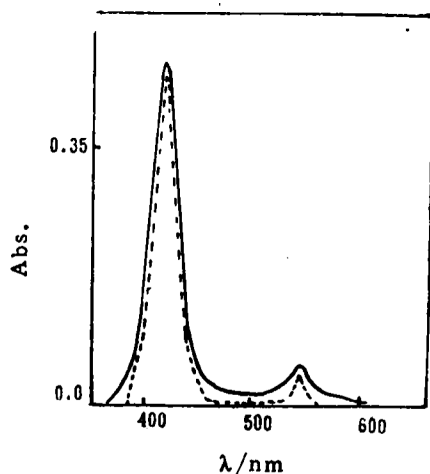


图5 金属卟啉溶液与 L-B 膜紫外可见吸收光谱
Fig.5 Typical absorbance spectra of metalloporphyrin in L-B films (solid line) and in chloroform solution (dashed line)

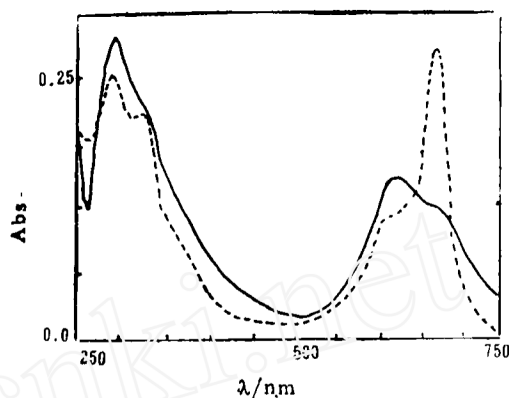


图6 金属酞菁溶液与 L-B 膜紫外可见吸收光谱
Fig.6 Typical absorbance spectra of metallophthalocyanine in L-B films (solid line) and in chloroform solution (dashed line)

酞菁金属配合物 $4C_{16}PcCo$, $C_{16}PcNi$, $4PhOPcCo$ 的氯仿溶液与 L-B 膜的紫外可见吸收光谱则不同, 三种样品的氯仿溶液均在 $620 \sim 627$ nm, $300 \sim 350$ nm 处出现吸收峰, 分别对应于 Q 带 $[a_{1u}(\Pi)eg(\Pi^*)]$ 和 Soret 带 $[a_{2u}(\Pi) \rightarrow eg(\Pi^*)]$ ^[13]. 在 L-B 膜中 $627 \sim 633$ nm, $658 \sim 672$ nm 处出现吸收峰, 这一吸收峰同在氯仿溶液中一样, 可以认为是酞菁环中心的 $\Pi-\Pi^*$ 跃迁, 670 nm 对应于单体的 $\Pi-\Pi^*$ 跃迁, 而 620 nm 对应于共面分子聚集体的 $\Pi-\Pi^*$ 跃迁 ^[6,14]. 图 6 给出 $4PhOPcCo$ 与硬脂酸混合 L-B 膜与氯仿溶液的紫外可见吸收光谱. 由图可见, 相对于氯仿溶液 L-B 膜中 628 nm 处吸收峰增强, 而 627 nm 处吸收峰则减弱, 说明 $4PhOPcCo$ 分子在 L-B 膜中主要以共面聚集形式存在。

2.4 L-B 膜中卟啉、酞菁共轭大环的取向

为确定长链对称取代卟啉、酞菁金属配合物 L-B 膜中共轭大环的取向, 实验测定了 4、8、12 层 CuTPP(COOH)L-B 膜的偏振紫外吸收, 结果列入表 1。

计算时取卟啉的折光率 $n = 1.429$ ^[12], 故 $\beta = 30.5^\circ$ ($\beta' = 45^\circ$)。

由表 1 的结果可以看出在实验误差范围内 $\theta \approx 0^\circ$, 即 CuTPP(COOH) 共轭大环平面与基片平面平行, 该结果与由 $\Pi-A$ 曲线所得结果相一致。

实验测得长链对称取代酞菁金属配合物 $4C_{16}PcCo$ L-B 膜于 627 nm 波长处的双色比 $D_0 = 0.96$, $D_\beta = 1.32$, 计算出 $\theta = 14^\circ$. 计算时 β 取 38° ($\beta' = 45^\circ$) ^[6], 可以认为酞菁共轭大环基本上与基片平面平行. 即共面聚集的 $4C_{16}PcCo$ 分子环平面基本上平行于基片平面。

表1 CuTPP(COOH)L-B膜偏振紫外吸收结果
Table 1 Polarized UV-vis absorbance of CuTPP(COOH) L-B films

LB films	Exper. results(Avd.)						$\langle \cos^2\theta \rangle$	$\theta/(^\circ)$
	$\beta' = 0^\circ$			$\beta' = 45^\circ$				
	$A_{ }$	A_{\perp}	D_0	$A_{ }$	A_{\perp}	D_{β}		
4	0.101	0.1014	~1.00	0.123	0.089	1.382	1.073	0
8	0.186	0.187	~1.00	0.230	0.170	1.349	1.003	0
12	0.244	0.245	~1.00	0.297	0.221	1.344	0.993	4.8

同样为确定非长链取代的卟啉、酞菁金属配合物 L-B 膜中共轭大环的取向, 实验测定了 2、4、8、10 层 NiTPP(OH) 与硬脂酸混合 L-B 膜的偏振紫外吸收, 结果列入表 2 中。

由表中数据可以看出在混合 L-B 膜中 NiTPP(OH) 分子大环平面与基片成 26° 角。该结果与由其 Π -A 曲线所得分子极限面积 134 \AA^2 小于大环平躺面积的结果相吻合。

表2 NiTPP(OH)与硬脂酸混合L-B膜偏振紫外吸收

Table 2 Polarized UV-vis absorbance of mixed L-B films of NiTPP(OH) with stearic acid

LB films	Exper. results (Avd.)						$\langle \cos^2\theta \rangle$	$\theta/(^\circ)$
	$\beta' = 0^\circ$			$\beta' = 45^\circ$				
	$A_{ }$	A_{\perp}	D_0	$A_{ }$	A_{\perp}	D_{β}		
2	0.042	0.040	≈ 1.00	0.047	0.037	1.244	0.8055	26.2
4	0.079	0.078	≈ 1.00	0.092	0.073	1.273	0.8673	21.4
8	0.133	0.134	≈ 1.00	0.156	0.127	1.224	0.7637	29.1
10	0.168	0.167	≈ 1.00	0.196	0.157	1.244	0.8055	26.2

非长链取代的酞菁 4PhOPcCo 与硬脂酸的混合 L-B 膜在 627 nm 波长处的双色比 $D_0 = 0.91$, $D_{\beta} = 1.21$, 计算得 $\theta = 34^\circ$ 。即混合 L-B 膜中共面聚集 4PhOPcCo 分子大环与基片平面成 34° 倾角。

为确定单个长烃链取代酞菁金属配合物 L-B 膜中大环取向, 测得 $C_{16}PcNi$ L-B 膜在 627 nm 波长处的双色比 $D_0 = 1.06$, $D_{\beta} = 0.90$, 计算得 $\theta = 63^\circ$, 即共面聚集的 $C_{16}PcNi$ 分子大环与基片平面成 63° 倾角。

3 结论

(1) 在金属卟啉、酞菁配合物的共轭大环上, 引入数量和性质不同的取代基会显著改善其成膜能力, 同时会对大环有定向作用。对称取代的长烃链会使环平行取向; 非对称取代的长烃链和非长链取代基都会使环倾斜, 且前者使环产生的倾角大于后者。

(2) L-B 膜中分子取向的测定结果表明膜中分子取向本质上取决于这些分子在水/空气界面凝聚单层中的状态。

(3) 长链对称取代的金属卟啉配合物不易发生分子的聚集。L-B 膜中酞菁金属配合物主要以共面聚集体的形式存在。

参 考 文 献

- 1 尾山千里, 金秀龙, 郭有智. 膜科学与技术, 1989, 9: 41
- 2 Wada O, Suzuki S, Ueyama S, *et al.* *Langmuir*, 1991, 7: 152
- 3 Luk S Y, Mayers F R, Williams J O. *Thin solid films*, 1988, 157: 69
- 4 Mcardle C B, Ruaudel-Teixier A. *Thin solid films*, 1985, 133: 93
- 5 Nichogi K, Waragai K, Taomoto A, *et al.* *Thin Solid Films*, 1989, 179: 297
- 6 Yoneyama M, Sugi M, Saito M. *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1985, 25: 961
- 7 Liu Yan, Liu Jie, Feng Xusheng, *et al.* *Thin Solid Films*, 1992, 210/211: 545
- 8 杨孔章, 刘艳, 冯绪胜, 董玉林. 高等学校化学学报, 1991, 12[3]: 400
- 9 Palacis S, *et al.* *Mol.Crys. Liq. Cryst.* 1988, 156 (Part A): 333
- 10 吴星, 刘长庆等. 高等学校化学学报, 1991, 12[12]: 1563
- 11 Baker A, Petty M C, Roberts G G, *et al.* *Thin Solid Films*, 1983, 99: 53
- 12 Vandevyver M, Barraud A, Ruaudel-Teixier A. *J.Colloid Interface Sci.*, 1982, 85: 571
- 13 Day P, Scregg G, *et al.* *J.Phys. Chem.*, 1963, 38: 2778
- 14 Snow A W, Jarris N L. *J.Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 4706

STUDIES ON THE ORIENTED EFFECT OF SUBSTITUENTS IN THE L-B FILMS BUILT UP OF METALLOPORPHYRINS OR METALLOPHTHALOCYANINES

Wang Lei Liu Jie Feng Xusheng* Yang Kongzhang
(*Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)
Wu Xing Yao Rong
(*Department of Chemistry, Yang Zhou Teachers College, Yangzhou 225002*)

ABSTRACT

The monolayers on the water surface were studied by pressure-area isotherms, with five metalloporphyrins and metallophthalocyanines bearing differential substituents. From the limiting areas together with the molecular model, probable orientation of macrocycle in the monolayer and the oriented effect of substituents upon the macrocycles were considered. These monolayer were transferred to the substrates by L-B method. The UV-vis spectra of the L-B films and in solution were measured. The results showed that there were aggregates in the L-B films of metallophthalocyanines while not in the L-B films of metalloporphyrins. The orientation of molecular macrocycles in the L-B films were examined by polarized UV-vis absorbance. It was confirmed that orientation in L-B films inherently depends upon those molecular states spreading monolayers on the water surface. According to this result, by introducing appropriate substituents into porphyrin or phthalocyanine ring the molecular orientation and stracking in the L-B films could be controlled.

Keywords: Porphyrin, Phthalocyanine, L-B films, Π -A curves, Conjugate macrocycle, Molecular orientation