

具有不同取代链长的卟啉衍生物 LB 膜的结构研究

刘洪国 冯绪胜 杨孔章*

(山东大学胶体与界面化学研究所 济南 250100)

梁维安

(山东大学化学系 济南 250100)

摘要 本文研究了三种羧酸取代的四苯基卟啉衍生物在空气/ Cd^{2+} 水溶液界面上所形成的单层膜及 LB 膜。这三种卟啉衍生物中,一种没有脂链,另外两种具有不同长度的脂链。由 $\pi-A$ 等温线得到的平均表观分子面积相差很大。紫外-可见光谱表明, LB 膜中卟啉的 Soret 吸收带相对于溶液的吸收均红移,但红移程度不同。LB 膜的偏振紫外-可见光谱表明, LB 膜中三种卟啉衍生物的卟啉环具有基本一致的取向。运用亚相降低法得到了三种卟啉衍生物单层 LB 膜,其紫外-可见光谱与用垂直提拉法得到的 LB 膜的紫外-可见光谱具有一致的特征。这些结果表明:卟啉衍生物有无取代链及取代链长的不同对平均表观分子面积的大小和膜中环间的距离有影响,但对环的取向没有影响。环的取向由环本身及环上的亲水取代基来确定。气/液界面上三种卟啉衍生物的单层膜中环也具有一致的取向,且与 LB 膜中环的取向相差不大。提拉不会对膜中环的取向及膜的结构造成大的改变。

关键词 LB 膜,卟啉,取向,结构

由于卟啉类化合物可用于模拟生物体系中的电子转移过程而引起人们广泛的研究兴趣。研究表明,自然界中卟啉化合物在光反应过程中有其特定的有序排列,有序排列的卟啉分子组合体,如 LB 膜,具有半导体、光导、光伏、气敏特性及非线性光学效应等性质,而这些性质与膜中卟啉分子间的电子相互作用密切相关,卟啉环的取向及卟啉环之间的距离则是影响这种相互作用的两个关键因素。因此,人们运用各种手段对 LB 膜中卟啉环的取向进行了广泛研究^[1~14],试图找出影响膜中卟啉环取向的因素,从而对膜中卟啉环的取向进行控制^[15,16]。

近来,Chou 等人对具有不同数目取代链的一系列四苯基卟啉衍生物在单层膜及 LB 膜中的取向进行了系统研究^[17],运用原位偏振 UV-Vis 光谱测定了气/液界面上单层膜中及 LB 膜中卟啉环的取向,发现取代链数目能明显影响 $\pi-A$ 等温线的平均表观分子面积及膜中环间的距离,但对环的取向却没有影响;由单层膜转移到固体基片上制得的多层 LB 膜中环的取向与单层膜中环的取向相比稍有不同,但相差很小。Kroon 等研究了一系列含不同数目取代链的卟啉衍生物的单层膜及 LB 膜,得到了类似的结果^[18]。然而,不同链长对膜中卟啉环的取向和环间距离的影响尚未见报道。本文着重研究了三种卟啉衍生物的单层膜及 LB 膜。这三种卟啉衍生物具有相同的亲水取代基,但其中一种不含脂链,另两种则含相同数目不同长度的脂链,其分子结构见图 1。

1 实验

1.1 样品

5,10,15,20-四-对(硬脂酸 α 氧基)苯基卟啉[5,10,15,20-tetra-4-oxy(2-stearic acid)phenylporphyrin, 简记为 TSPP], 5,10,15,20-四-对(癸酸 α 氧基)苯基卟啉[5,10,15,20-tetra-4-oxy(2-Decanoic acid)phenylporphyrin, 简记为 TDPP], 及 5,10,15,20-四-对(乙酸 α 氧基)苯基卟啉[5,10,15,20-tetra-4-oxy(Acetic acid)phenylporphyrin, 简

记为 TAPP]参照文献[19]方法合成,并经分析证实了其组成. 二十烷酸(Eicosanic acid, 简记为 EA)为上海试剂一厂产品,色谱纯. 其余均为分析纯试剂.

1.2 仪器与方法

π -A 等温线的测定及 LB 膜的沉积在英国 NIMA 2000 型圆形交替膜槽上进行. 亚相为 Cd^{2+} 的水溶液($\text{NaHCO}_3: 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{CdCl}_2: 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 铺展液分别为 TSPP 的氯仿溶液, TDPP 的氯仿/乙醇溶液(v/v: 995/5), TAPP 的氯仿/DMF 溶液(v/v: 995/5)和 TAPP/EA(摩尔比1/4)的氯仿/DMF溶液(v/v: 995/5). 铺展液中卟啉衍生物浓度均为 $9.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 将一定量的铺展液用微量注射器滴加在亚相表面上,待溶剂挥发后以 $4.25 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度压缩,得单层膜的 π -A 等温线. 实验温度为 $18 \pm 1^\circ \text{C}$.

采用垂直提拉法制备多层 LB 膜,表面压恒定为 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,提升速度为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 由于 TAPP 的单层膜难以沉积,使 EA 与之混合(TAPP/EA 的摩尔比为 1/4)制备了混合 LB 膜. 基片为亲水的石英片. TSPP 及 TAPP/EA 均可得 Y 型膜,转移比接近于 1. TDPP 则得 Z 型膜,基片向下时转移比为 0.1~0.2,向上时为 0.8~0.9. 采用亚相降低法制备了 TSPP, TDPP, TAPP 的单层 LB 膜,基片为亲水石英片.

LB 膜的 UV-VIS 光谱及偏振 UV-VIS 光谱在日本岛津 UV-240 型 UV-VIS 分光光度计上测定.

2 结果与讨论

2.1 空气/ Cd^{2+} 水溶液界面上卟啉单层膜的 π -A 等温线及 LB 膜的制备

TSPP, TDPP 及 TAPP 在空气/ Cd^{2+} 水溶液界面上均可形成稳定的单层膜,其 π -A 等温线如图 2 所示. 将曲线上的凝聚膜部分延长至与横轴相交,得 $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时 TSPP, TDPP 及 TAPP 的平均表观分子面积分别为 2.97 nm^2 , 2.47 nm^2 及 1.26 nm^2 ; 为了得到含 TAPP 的多层 LB 膜,研究了 TAPP/EA(1/4)的混合单层膜的等温线,得 TAPP/EA(1/4)的总表观分子面积

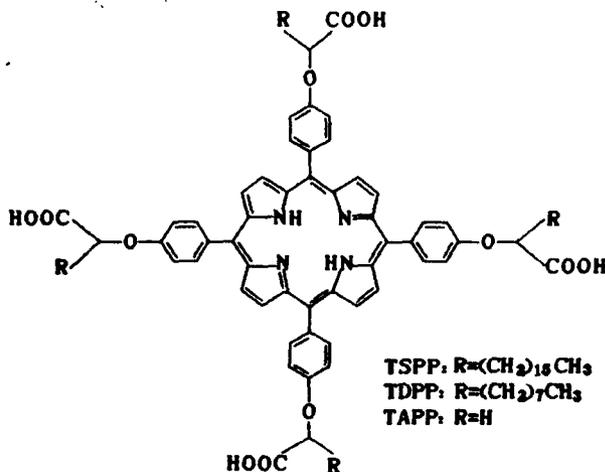


图 1 卟啉衍生物结构示意图

为 2.05nm^2 . 取每个 EA 分子的面积 0.20nm^2 计算, 则得混合膜中 TAPP 的平均表观分子面积为 1.25nm^2 , 与纯 TAPP 的单层膜中的平均表观分子面积相当. 这说明 EA 的加入并没有影响到单层膜中 TAPP 分子的排列.

具有较长取代链的 TSPP 可得典型的 Y 型膜, TDPP 的取代链相对较短, 疏水性较差, 基片向下运动时膜难以沉积, 得到的为 Z 型膜. 取代链长影响了膜的沉积方式.

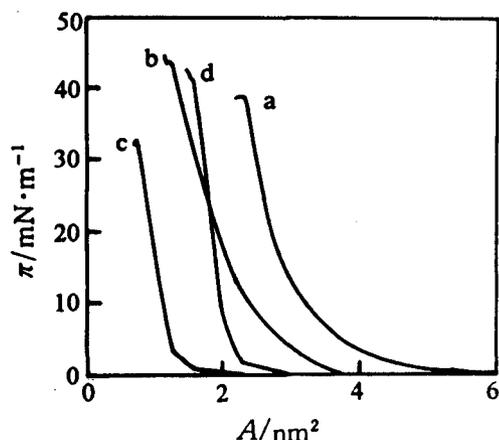


图2 空气/ Cd^{2+} 水溶液界面上卟啉衍生物单层膜的 π -A 等温线
a-TSPP; b-TDPP; c-TAPP;
d-TAPP/EA(1/4)

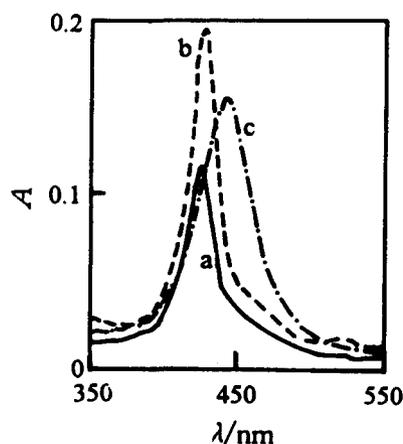


图3 卟啉衍生物 LB 膜的 UV-Vis 光谱
a-TSPP(6 层); b-TDPP(7 层);
c-TAPP/EA(7 层)

2.2 卟啉衍生物多层 LB 膜的 UV-Vis 吸收光谱和 LB 膜中卟啉环的取向

图3为 TSPP, TDPP 及 TAPP/EA(1/4) 多层 LB 膜的 UV-Vis 吸收光谱. 由于 Cd^{2+} 的作用, 羧酸取代卟啉的质子化吸收峰消失了^[19,20]. TSPP, TDPP 及 TAPP 的 Soret 吸收峰分别出现在 428, 429 及 442nm 处. 与其铺展溶液中非质子化的吸收(422nm)相比, 分别有 6, 7 及 20nm 的红移. LB 膜中卟啉分子聚集形成了 J 聚体. 这种聚集现象是由于激子相互作用引起的^[7,17,18,21,22]. 激子理论认为^[21], 弱电子偶合体系吸收带的变化是由于跃迁偶极矩的相互作用引起的. 对一聚集体而言, 产生的跃迁能 E^\pm 可表示为:

$$E^\pm = E^0 + D \pm V \quad (1)$$

其中 E^0 为单体的能量; D 为扩散能量项, 它反映了从单体到聚集体的环境变化; V 为激子裂分能. 这两个跃迁之一常常禁阻, 故只产生一条谱带. 对于 N 个生色单元的面对面排列而言, 激子裂分能 V 与跃迁偶极矩 M 的大小及聚集体的几何参数有关:

$$V = 2 \left[\frac{N-1}{N} \cdot \frac{M^2}{R^3} \cdot (1 - 3\cos^2 \alpha) \right] \quad (2)$$

式中, R 为聚集体中相邻两个生色单元中心-中心间的距离, α 为中心-中心矢量与跃迁偶极矩间的夹角. 对于卟啉分子, 其 Soret 吸收的跃迁偶极矩在卟啉环平面之内, 文献中一般把夹角 α 看作是卟啉环与基片平面的夹角^[11-14,17]. N 为相互作用的生色团的数目.

采用文献^[23]的方法, 分别以 TSPP, TDPP 及 TAPP/EA(1/4) 多层 LB 膜的 UV-Vis 吸收光谱中卟啉的 Soret 吸收峰 428, 429 及 442nm 为工作波长, 测定了平行偏振光和垂直偏振光分别以 0° 和 45° 角入射时该吸收峰的强度, 计算得到了 LB 膜中卟啉环与基片平面的夹角分别

为 $31^\circ, 34^\circ, 37^\circ$.

Kasha 的激子理论认为,若夹角小于 54.7° ,则在吸收光谱中聚集体的吸收峰相对于单体的吸收峰应红移.对比 LB 膜的 UV-Vis 吸收及卟啉环的取向可以看出,结果是相一致的.

由式(1)可知,卟啉 LB 膜中 Soret 吸收峰的位置与激子裂分能 V 的大小有关.由式(2)可看出,影响激子裂分能 V 的因素有 N, M, R 及 α .由实验测定的结果, α 基本相等.对于这三种卟啉衍生物来讲,除取代链不同外,其余部分均相同,跃迁偶极矩 M 也大致相同,那么应该是 N 和 R 影响了 V 的大小,且 V 的大小与 R 的立方成反比,对 V 的影响更为显著;当 N 较大时, N 对 V 的影响便大为减弱了.由 UV-Vis 光谱可知,TSPP,TDPP 及 TAPP/EA(1/4) LB 膜的 Soret 吸收峰相对于溶液的吸收红移分别为 6,7 及 20nm.因此,由式(2)可定性地认为,LB 膜中卟啉环间的距离顺序为 $TSPP > TDPP > TAPP$.上述结果说明,对于这三种卟啉衍生物的 LB 膜,膜中卟啉环的取向基本相同,有无取代链及链的长短对 LB 膜中卟啉环的取向基本没有影响,但 TSPP,TDPP 及 TAPP 环间的距离不同.由以上分析我们给出了图 4 所示的卟啉衍生物 LB 膜的结构示意图.

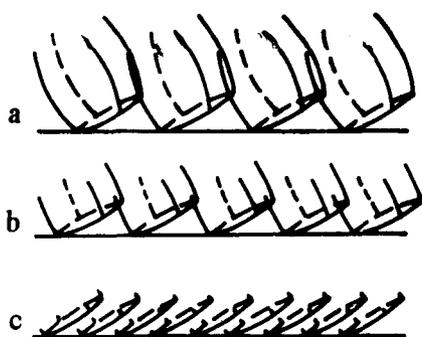


图 4 卟啉衍生物 LB 膜的结构示意图
a—TSPP; b—TDPP; c—TAPP/EA(1/4)
(只描绘了 TAPP 聚集体的结构)

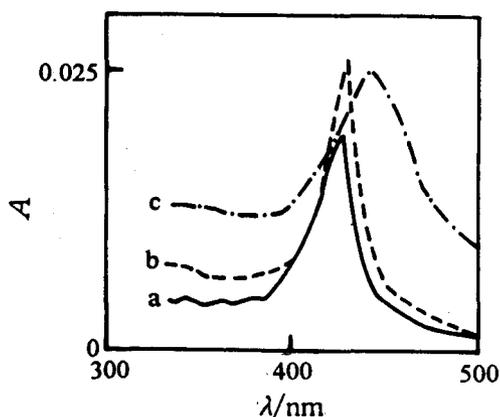


图 5 水平沉积法制得的 LB 单层膜的 UV-Vis 光谱
a—TSPP; b—TDPP; c—TAPP

我们的研究与一些文献报道的结果相符合.如具有不同取代链长的 5,10,15,20-四-对(乙酯苯基)卟啉^[24]和 5,10,15,20-四-对(山萘酸乙酯 α 氧代苯基)卟啉^[25] LB 膜的光谱中 Soret 吸收带分别位于 429nm 和 425nm,相对于溶液均红移,且 LB 膜中卟啉环与基片平面的夹角分别为 35.7° 和 37° ,而取代链长处于这两者之间的 5,10,15,20-四-对(异戊酯苯基)卟啉的 LB 膜中卟啉环与基片平面夹角为 31° ^[26].可见,取代链长对卟啉环在膜中的取向没有影响,而影响到卟啉生色团在 LB 膜结构中的堆积密度,影响到生色团之间的相互作用^[25].我们的结果与此相一致.这些结果说明,卟啉衍生物 LB 膜中卟啉环的取向与取代链没有关系.

2.3 三种卟啉衍生物在气/液界面上的单层膜的结构研究

我们用亚相降低法得到了 TSPP,TDPP,TAPP 的单层 LB 膜,测得了其 UV-Vis 光谱(图 5),发现与用垂直提拉法得到的多层 LB 膜的光谱有一致的光谱特征.这说明用两种方法制得的膜中卟啉的取向相一致.亚相降低法具有最大限度地保持其气/液界面上单层膜结构的优

点^[27]. 因此我们认为这三种卟啉衍生物的卟啉环在气/液界面上单层膜中的取向与各自的 LB 膜中的取向可能基本一致, 尽管膜转移后由于压力的消除均会稍稍有些变化^[17]. 这三种卟啉衍生物在气/液界面上单层膜中环的取向也基本相等. Azumi 等人对卟啉衍生物单层膜及 LB 膜中环的取向的研究表明, 卟啉环的取向首先是在气/液界面上被决定的, 在膜转移过程中取向保持不变^[28]. 我们的结果与此相符.

由气/液界面上单层膜的 $\pi-A$ 等温线可得 TSPP, TDPP 和 TAPP 在气/液界面上的单层膜中所具有的平均表观分子面积分别为 2.97, 2.47 及 1.26nm². 那么为什么这三种卟啉衍生物可能在气/液界面上具有基本一致的取向而平均表观分子面积相差这么大呢? 文献^[17]通过对一系列含不同取代链数目的卟啉衍生物的研究认为, 决定气/液界面上卟啉环取向的因素是卟啉环本身及卟啉与基底(亚相)之间的相互作用, 而决定卟啉与亚相相互作用的是卟啉环及环上的亲水取代基; 决定平均表观分子面积的则是卟啉环上的取代链. 也就是说, 气/液界面上卟啉环的取向与取代链无关, 而平均表观分子面积则与取代链有关. 对于 TSPP, TDPP 及 TAPP, 除有无取代链及链长不同外, 卟啉环及环上的亲水取代基均相同, 气/液界面上单层膜中卟啉与亚相的相互作用就相同, 因此可能具有相同的取向. 但由于取代链长的不同, 分子面积有很大差异: 取代链较长时, 卟啉环由于链的阻碍而排列得较为疏松, 卟啉环间距离较远, 环与环不发生交叠或者交叠程度较小, 平均表观分子面积较大; 取代链较短时, 由于没有了长链的阻碍, 环与环可交叠而紧密排列, 环间距离较近, 平均表观分子面积较小. 因此, 由 $\pi-A$ 等温线上所得到的平均表观分子面积的大小顺序 TSPP > TDPP > TAPP 与由光谱研究得出的 LB 膜及单层膜中卟啉环间的距离顺序 TSPP > TDPP > TAPP 是一致的.

3 结论

TSPP, TDPP 和 TAPP 的 LB 膜中卟啉环的取向相同. 取代链对环的取向没有影响, 但对卟啉环间的距离, 对卟啉 LB 膜的结构有很大影响. LB 膜中卟啉环的取向与气/液界面上单层膜中卟啉环的取向相关联. 气/液界面上 TSPP, TDPP 及 TAPP 的取向由环间的相互作用及环上的亲水取代基与亚相的相互作用来确定而与取代链无关, 这三种卟啉衍生物的取向相当. 分子面积与取代链有关. 制膜方法的不同不会影响膜中环的取向.

参考文献

- 1 M. Vandevyver, A. Barraud, A. Ruauadel - Teixier, P. Maillard, C. Gianotti, *J. Colloid. Interface Sci.*, **1982**, *85*, 571.
- 2 H. Gruniger, D. Mobius, H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 3701.
- 3 H. Orrit, D. Mobius, U. Lehmann, H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 4966.
- 4 M. Florshemer, H. Mohwald, *Thin Solid Films*, **1988**, *159*, 115.
- 5 D. Mobius, W. Cordroch, R. Loschek, L. F. Chi, A. Dhathathreyan, V. Vogel, *Thin Solid Films*, **1989**, *178*, 53.
- 6 S. Y. Luk, F. R. Mayers, J. O. Williams, *Thin Solid Films*, **1988**, *157*, 69.
- 7 G. A. Schick, I. C. Schreiman, R. W. Wangner, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1344.
- 8 F. Porteu, S. Palacin, A. Ruauadel - Teixier, A. Barraud, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 7438.
- 9 M. Adachi, M. Yoneyama, S. Nakamura, *Langmuir*, **1992**, *8*, 2240.
- 10 H. Cui, W. Wang, E. Zhou, X. Zhao, *Thin Solid Films*, **1992**, *214*, 238.
- 11 W. Yan, Y. Zhou, X. Wang, W. Chen, S. Xi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 873.

- 12 Y. Liu, J. Liu, X. - S. Feng, J. Mu, K. - Z. Yang, *Thin Solid Films*, **1992**, 210/211, 545.
- 13 王 蕾, 刘 杰, 冯绪胜, 杨孔章, 吴 星, 姚 荣, *物理化学学报*, **1993**, 9, 466.
- 14 穆 劲, 李建业, 杨孔章, *化学学报*, **1994**, 52, 535.
- 15 R. Azumi, M. Matsumoto, Y. Kawabata, S. Kroda, M. Sugi, L. G. King, M. J. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10662.
- 16 R. Azumi, M. Matsumoto, Y. Kawabata, S. Kroda, M. Sugi, L. G. King, M. J. Crossley, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 12862.
- 17 H. Chou, C. - T. Chen, K. - F. Stork, P. W. Bohn, K. S. Suslick, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 383.
- 18 J. M. Kroon, E. J. R. Sudholter, A. P. H. J. Schenning, R. J. M. Nolte, *Langmuir*, **1995**, 11, 214.
- 19 A. Ruauadel - Teixier, A. Barraud, B. Belbeoch, M. Roullia, *Thin Solid Films*, **1983**, 99, 33.
- 20 A. Miller, W. Knoll, H. Mohwald, A. Ruauadel - Teixier, *Thin Solid Films*, **1985**, 133, 83.
- 21 M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El - Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.
- 22 侯原军, 徐灵戈, 黎甜楷, 梁晓光, 佟振合, *中国科学(B辑)*, **1994**, 24, 561.
- 23 M. Yoneyama, M. Sugi, M. Saito, K. Ikegami, S. Kuroda, S. Iizima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1985**, 25, 961.
- 24 王海水, 周宇清, 金日镇, 席时权, *应用化学*, **1993**, 10(2), 87.
- 25 王海水, 曾广赋, 谷淑珍, 席时权, *化学通报*, **1994**, (2), 31.
- 26 王海水, 王新平, 金日镇, 席时权, *化学物理学报*, **1995**, 8, 62.
- 27 M. Iwabashi, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto, T. Araki, T. Mochida, S. Yokoi, A. Tanaka, K. Iriyama, *Langmuir*, **1992**, 8, 2980.
- 28 R. Azumi, M. Matsumoto, S. Kuroda, M. J. Crossley, "Abstract Book of the Seventh International Conference on Organized Molecular Films", Numana (Ancona), Italy, sept. 10~15, **1995**, p. 13.

Studies on the Structure of LB Films of Porphyrin Derivatives Containing Different Substituted Alkyl Chains

LIU Hong - Guo FENG Xu - Sheng YANG Kong - Zhang *

(Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

LIANG Wei - An

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract Monolayers and LB films of three kinds of carboxylic acid substituted porphyrins without alkyl chain or with alkyl chains of different length have been studied in this paper. Mean molecular areas were measured and found to increase as the alkyl chain length increased. UV - Vis spectra show that Soret absorption bands of porphyrins in LB films have different red - shift compared with solution spectra. The polarized UV - Vis spectra show that the three kinds of porphyrins have the same orientation in LB films. The LB monolayers were obtained by using subphase lowering method, their UV - Vis spectra show the same characteristics as those in LB films obtained by using vertical dipping method. These results indicate that substituted alkyl chains have great influence on mean molecular areas and the distance between porphyrin rings in monolayers or LB films, but have no influence on porphyrin ring orientation. The porphyrin ring orientation is determined by porphyrin and the substituted hydrophilic groups. The three kinds of porphyrins have the same orientation in monolayers at Cd²⁺ aqueous solution interface, too, and the orientation preserved during the transfer.