

三氟乙酸诱导的卟啉-花酰亚胺二元染料的聚集态变化

解波雨 曹亚锋 孙景志* 杨新国^② 汪 茫

(浙江大学高分子科学与工程学系, 教育部高分子合成与功能构筑重点实验室, 杭州 310027; ② 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082. * 联系人, E-mail: sunjzl@zju.edu.cn)

摘要 用三氟乙酸处理可以诱导卟啉-花酰亚胺二元染料分子聚集状态的变化. 在透射电子显微镜下观察发现, 从中性溶剂中沉析出的固体的微观形态呈片状, 而经酸处理后形态转变为球状纳米粒子. X射线衍射图谱表明, 片状形态的固体为多晶, 而经酸处理后转变为无定形固体. 选择适当的参照物为依据, 通过对紫外-可见吸收光谱性状变化的仔细分析发现, 在由中性溶剂得到的微粒中卟啉和花酰亚胺基元均采用J-聚体的方式排列; 而在经酸性溶剂处理后得到的微粒中, 花酰亚胺基元排列成H-聚体而卟啉基元呈无规则排列.

关键词 二元染料 聚集体 分子排列 吸收光谱

由电子受体花酰亚胺和电子给体卟啉构成的给-受体型二元染料近年来得到研究者的关注. 通过改变卟啉环中央金属离子的种类和改变卟啉与花酰亚胺之间的连接方式可以实现给-受体之间的、方向可调控的电荷转移与能量转移 [1-6]. 在对卟啉-花酰亚胺二元染料分子在溶液中的聚集过程进行研究时, Wasielewski研究组 [5-9]发现花酰亚胺基元在范德华力的作用下可以自组装成有序的纳米粒子, 这些纳米粒子在光激发下发生皮秒时间尺度上的超快电荷分离, 且表现出长程电荷传输性能, 构成了光合作用和光转换体系的基本组成元件. 以此为基础, 他们构筑了一系列基于花酰亚胺的给体-受体型二元染料, 并对其分子聚集体和自组装纳米结构的光电过程进行了深入研究 [7-13], 为认识光合作用中心的工作机制和设计基于能量转移与电荷转移的分子器件提供了重要的理论依据.

杨新国等人 [14]合成了由无金属卟啉-花酰亚胺构成的二元染料, 由于无金属卟啉为有机碱, 因此有针对性地研究了不同的酸对二元染料的溶解性能以及在稀溶液中的紫外-可见吸收和光致发光行为. 研究发现三氟乙酸对这些二元染料有良好的增溶效果. 更重要的是, 向稀溶液中加入三氟乙酸可以改变二元染料的荧光发射特征, 控制电荷转移的方向与程度, 并提出了酸碱作用下的光开关机制 [15]. 考虑到在实际应用中, 卟啉-花酰亚胺二元染料分子需要在固体状态下工作, 因此, 我们最近把研究重点转移到

二元染料的固体薄膜上. 利用无金属卟啉基元可质子化的性质和在三氟乙酸/氯仿混合溶剂中较高的溶解度, 我们通过电泳沉积法制备了高质量的固体薄膜 [16]. 在制备过程中, 发现这些二元染料的浓溶液都发生酸诱导的颜色与状态的变化. 本文报道在通过透射电子显微镜观察微观形态、X射线衍射图谱比较结晶状态和紫外-可见吸收光谱分析生色团聚集方式的基础上, 阐明一种卟啉-花酰亚胺二元染料分子存在着酸诱导的分子聚集状态的变化过程.

1 材料和方法

本研究所采用的卟啉-花酰亚胺二元染料的化学结构式见图 1 中的分子 1, 其合成与结构表征另文报道 [15]. 为进行比较研究, 我们选择两种参考化合物 2 和 3, 其合成与表征分别见参考文献 [7,17], 其结构式见图 1.

将 0.2 g 化合物 1 加入到 5 mL 的 N-甲基吡咯烷酮中, 然后加热到 80 °C 制成近饱和溶液. 缓慢冷却到室温, 静置过夜. 过滤后, 收集滤出的固体, 在 100 °C 下真空干燥 24 h, 得到紫色粉末. 将 50 mg 固体粉末分散于乙醇中, 超声振荡 5 min, 得到棕红色悬浮液. 分别取样在 PE Lambda20 型紫外分光光度计上进行紫外可见吸收光谱测试, 在 JEM 200CX 型透射电子显微镜(TEM)下观察微观形貌. 将棕红色悬浮液用微滤膜过滤, 收集得到的深紫红色固体, 真空干燥后用 Pigaku/max-38 衍射仪进行 X 射线衍射测试.

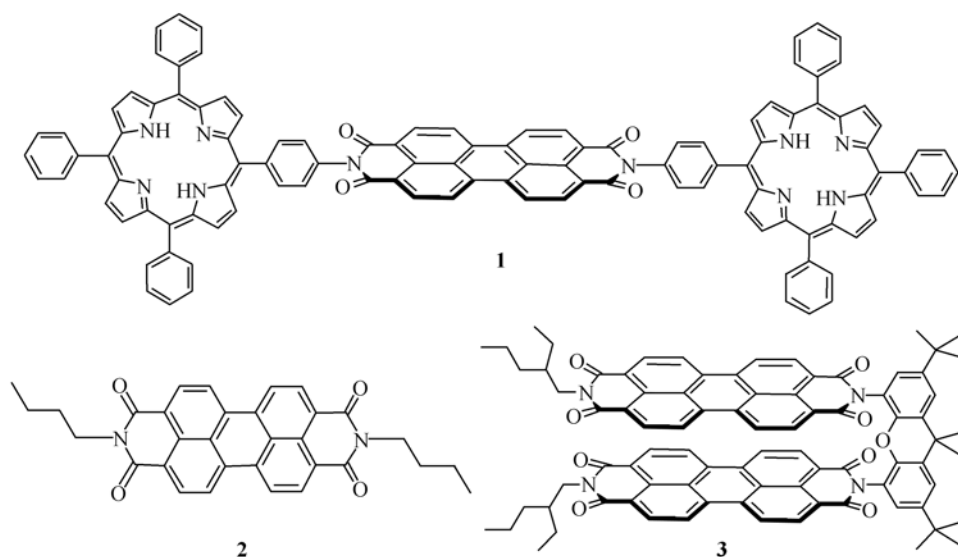


图 1 卟啉-酞亚胺二元染料(1)和参照化合物(2, 3)的化学结构式

另取 200 mg 紫色固体粉末, 加入到 20 mL 的 5.52×10^{-2} mol/L $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 混合溶剂中, 得到淡黄色溶液. 在适度搅拌下加入大量乙醇, 溶液逐渐转变成红色悬浮液. 过滤, 用乙醇洗涤 3 次, 将得到的固体分散在乙醇中分别取样进行紫外可见吸收光谱测试和在电子显微镜下观察微观形貌. 将红色悬浮液过滤得到的红色固体真空干燥, 然后进行 X 射线衍射测试.

配制化合物 1 的氯仿稀溶液(约 10^{-6} mol/L), 将参考化合物的氯仿溶液浇铸在石英片上形成固体薄膜, 在 PE Lambda20 型紫外分光光度计上进行紫外可见吸收光谱测试.

2 结果与讨论

从 N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物 1 在乙醇中经超声分散后观察到的形态如图 2(a)所示. 由图可见, 悬浮液中的固体颗粒是由薄片状的聚集体组成的. 根据对 TEM 图像中的片状结构的统计分析, 长和宽的尺寸分布在 200 nm~2 μm 之间, 但是还得不到厚度的数据. 相比之下, 将从 N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物 1 经 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 混合溶剂处理, 再用乙醇沉析后, 悬浮液中固体颗粒的微观形态发生了显著的改变. 从图 2(b)可见, 化合物 1 的分子则聚集成球形粒子. 对图中粒子尺寸的统计分析结果表明, 粒子直径在 30~70 nm 之间, 平均直径为 50 nm.

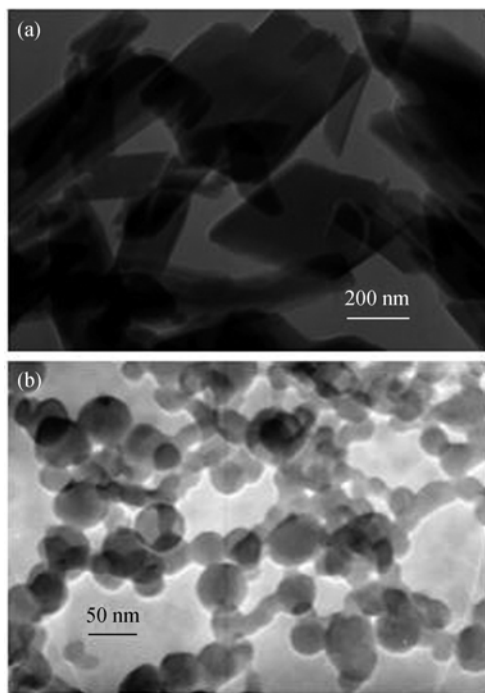


图 2 不同处理方式得到的化合物 1 微粒的透射电子显微镜照片

(a) 用 N-甲基吡咯烷酮结晶后再于乙醇中超声分散; (b) 用乙醇从三氟乙酸/氯仿溶液中沉析出来真空干燥后再于乙醇中超声分散

显然, 不同的处理条件得到了形态不同的二元染料微粒. 形态的变化意味着分子的堆砌方式发生了变化, 即不同溶剂处理导致化合物 1 分子采取不同的分子聚集状态. 由实验过程可知, 两种处理方式的

差别仅在于是否加入三氟乙酸, 因此, 我们推断发生了酸诱导的分子聚集态的变化. 在图2(a)中, 粒子具有比较规则的边缘和几何形态, 所以推断这些粒子是微晶. 而图2(b)中的球形粒子则可能是无定形固体或者是不同于图2(a)的另一种晶型的微晶.

X射线衍射分析是判断结晶程度和晶型的有效手段. 对N-甲基吡咯烷酮中结晶出来和经过三氟乙酸处理后得到的化合物1的固体粉末进行了XRD测试, 衍射图谱见图3. 从N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的固体粉末在 2θ 等于 32.94° , 21.68° , 8.36° 和 7.58° 附近都表现出一定强度的衍射峰, 衍射峰比较宽, 说明晶体尺寸小. 经过三氟乙酸处理得到的固体粉末在 $5\sim 40^\circ$ 的 2θ 角范围内没有表现出明显的衍射峰, 说明固体粉末处于无定型相. XRD数据明确表示, 在两种固体粉末中, 分子采取不同的堆砌方式.

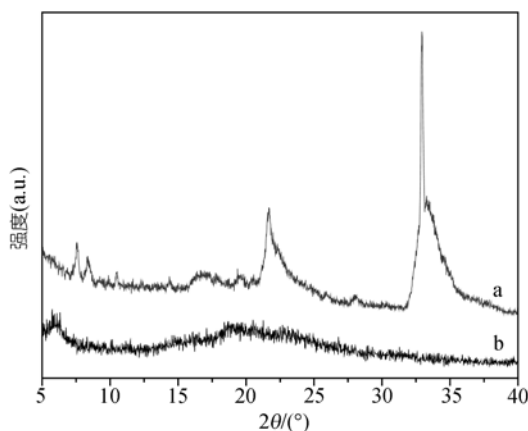


图3 化合物1在不同条件下形成的固体的X射线衍射图谱
a, 从N-甲基吡咯烷酮中结晶出来后真空干燥; b, 用乙醇从 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 溶液中沉析出来后真空干燥

XRD数据虽然说明在不同条件下得到的固体中分子堆砌方式不同, 但是不能给出茈萸亚胺和卟啉单元的具体排列方式. 随着研究案例的不断丰富, 多种茈萸亚胺和卟啉衍生物在溶剂中的分子聚集状态可以用紫外-可见光吸收光谱进行明确的表征^[7,17-25]. 茈萸亚胺衍生物的吸收光谱出现在 $450\sim 620\text{ nm}$ 区间, 若最低能量的吸收带出现在 $560\sim 590\text{ nm}$ 附近, 则相应的固体呈红色, 通常把这种固体称为“红相”; 当该谱带红移到 600 nm 以上时, 则固体呈黑色, 称其为“黑相”^[18-22]. 从“红相”到黑相的转变伴随着晶体结构的变化和分子排列有序性的提高. 在稀溶液中, 茈萸亚胺的最低能量的吸收峰一般出现在 $527\sim 530\text{ nm}$, 归属为生色团的 $(0\leftarrow 0)\pi-\pi^*$ 跃迁, 同时伴随着

460 和 490 nm 附近的振动耦合. 与溶液中的相应吸收带相比, 无论“红相”还是“黑相”, 其吸收带都明显红移, 说明固体中分子以类似J-聚体的方式排列, 而且红移越显著, 意味着分子间堆砌越规整, 分子间距越短.

以此为据, 我们首先分析从N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物1在乙醇悬浮液中的吸收光谱(图4谱线c). 对比化合物2固体薄膜状态下的吸收光谱(谱线d), 谱线c上出现的峰值为 567 和 527 nm 的两个谱带可归属为茈萸亚胺的吸收带. 吸收峰出现在 567 nm 说明该固体中茈萸亚胺基元处于“红相”, 分子间采取J-聚体的方式排列. 但是分子间的排列并不是很紧凑, 这可能是因为茈萸亚胺基元两端连接着两个卟啉基元, 卟啉基元的刚性和较大体积妨碍了茈萸亚胺基元的紧密堆砌. 这个推断被以下实验所证实. 当与茈萸亚胺基元两端相连的是柔性的小体积的正丁基时, 参照化合物2固体薄膜的最低能量吸收峰出现在 581 nm 附近(图4谱线d), 而当两端连接的是存在较强相互作用的寡聚乙二醇时, 茈萸亚胺衍生物的固体薄膜的最低能量吸收峰红移到 610 nm 附近^[18,19].

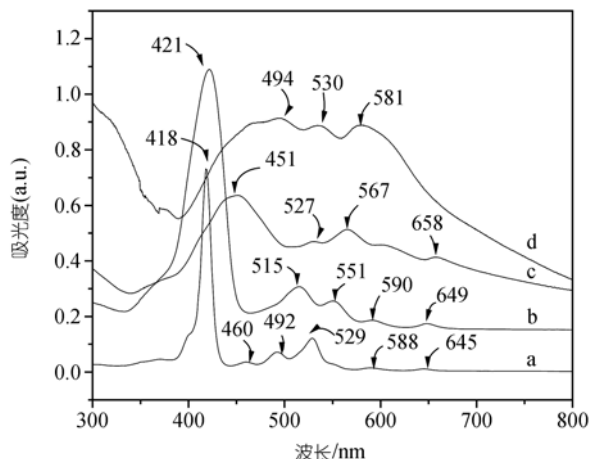


图4 不同条件下形成的化合物1聚集体的吸收光谱
a, 在氯仿稀溶液(浓度约 10^{-6} mol/L)中; b, 用大量乙醇从 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 溶液中沉析出来; c, 从N-甲基吡咯烷酮中结晶出来后再用乙醇超声振荡分散; d, 化合物2的固体薄膜的吸收光谱

当从N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物1经三氟乙酸处理后, 得到的悬浮液吸收光谱与谱线c相比发生了明显的变化. 在图4中的谱线b上, 茈萸亚胺基元的吸收峰分别在 515 和 551 nm 处的两个谱带, 且 515 nm 附近的吸收带更强. 显然, 酸处理后化合

物 1 中的花酰亚胺基元采取了不同的聚集方式. 为了说明该聚集方式的特点, 我们采用 von der Boom 等人 [23] 设计的化合物 3 作为参照物 [7]. 由于两个花酰亚胺基元被用化学方法固定在以“头-头”平行排列的方式上, 因此根据激子耦合理论, 化合物 3 中花酰亚胺基元的吸收将分裂为高能量和低能量两个谱带, 且跃迁集中到高能谱带上. von der Boom 等人的实验结果证明化合物 3 中花酰亚胺基元的吸收确实分裂为 515 和 550 nm 谱带, 且 515 nm 的谱带强度明显占优. 谱线 b 上展示的吸收性状与 von der Boom 等人的实验结果非常一致. 这说明经酸处理后, 化合物 1 中花酰亚胺基元采取“头-头”平行排列的方式, 即形成了 H-聚集体.

对于卟啉基元, Choi 等人 [24] 以四(对-羧基苯基)卟啉为基础, 系统地研究了酸性水溶液中激子吸收特征对抗衡离子的依赖性. Okada 和 Segawa [25] 通过系统地改变四苯基卟啉的苯环上的取代基, 细致地研究了酸性溶剂中聚集体的激子吸收特征. 他们的基本结论是: 四苯基卟啉在酸性条件下形成 J-聚集体, 表现在吸收光谱上卟啉的 Soret 带和 Q-带都发生明显红移. 四苯基卟啉在氯仿稀溶液中的单分子吸收光谱的 Soret 带和 Q-带的 $Q_x(0, 0)$ 分量分别位于 418 和 645 nm; 质子化后相应的谱带红移至 436 和 652 nm [14-16, 25]. 当形成 J-聚集体时, 这两个谱带显著红移, 分别出现在 475 和 725 nm 处 [25]. 在从 N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物 1 的吸收光谱上(图 4 谱线 c), 卟啉基元的 Soret 带和 $Q_x(0, 0)$ 出现在 451 和 658 nm 附近. 与在氯仿稀溶液中的吸收特征(图 4 谱线 a)相比, 四苯基卟啉的特征吸收有明显红移, 这是卟啉基元形成 J-聚集体造成的. 但该红移程度比文献报道的质子化卟啉的 J-聚集体的 475 和 725 nm 要小. 原因之一是在 N-甲基吡咯烷酮中卟啉基元不发生质子化. 另外, 由于两个卟啉之间被刚性的花酰亚胺基元连接, 限制了卟啉基元的自由移动, 因此卟啉基元的 J-聚集体激子的吸收特征不如文献报道的质子化四苯基卟啉那样强烈.

经 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 溶解再用乙醇沉淀、洗涤后, 化合物 1 的聚集体中卟啉基元的吸收特征(图 4 谱线 b)与从 N-甲基吡咯烷酮中结晶出来的化合物 1 的聚集体(图 4 谱线 c)相比有明显区别. 其 Soret 带和 $Q_x(0, 0)$ 带分别出现在 421 和 647 nm 附近, 很接近化合物 1 在氯仿稀溶液中的吸收性状(图 4 谱线 a), 对应的峰位分别只有 3 nm 的红移; 而峰变宽是缘于固体颗粒

特有的非均匀宽化. 这种现象意味着当化合物 1 在乙醇作用下从 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 溶液中形成聚集体时, 卟啉基元之间是无规排列的, 而没有发生类似 J-聚集体或 H-聚集体的排列.

根据以上对花酰亚胺和卟啉基元的吸收光谱的对比和分析, 我们给出图 5 所示的化合物 1 在不同条件下形成的聚集体的示意图. 在从 N-甲基吡咯烷酮中结晶出来后再用乙醇超声振荡得到的微粒中, 花酰亚胺和卟啉基元均排列成 J-聚集体(图 5(a)), 这种生色团的排列方式一方面造成花酰亚胺和卟啉基元的各自的特征吸收性状与稀溶液相比都发生红移, 正如图 4(c) 所示; 另一方面使分子容易有规则地排列, 生长出长程有序结构, 最终形成有一定规整外形的晶体, 这与图 2(a) 的 XRD 数据和图 3(a) 所展示的 TEM 图像相符合. 当用 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 溶液处理时, 卟啉基元被质子化, 因为质子化的卟啉基元带相同的电荷, 所以在溶液中不能聚集. 随着沉淀剂乙醇的加入, 虽然未完全去质子化的卟啉基元难以形成良好的聚集, 但是花酰亚胺基元有很强的聚集倾向, 在不受卟啉基元形成聚集体的牵动的情况下, 花酰亚胺基元以最大重叠的方式排列成 H-聚集体, 以充分利用相邻花生色团间的 π - π 相互作用而降低整体能量. 于是形成了图 5(b) 所示的分子聚集方式, 即花酰亚胺基元形成 H-聚集体而卟啉基元随机取向. 随着沉析过程和去质子化进程的继续, 这些分子聚集体凝聚成固体, 但卟啉基元的无规取向阻碍了分子紧密堆砌, 因此容易形成团粒状的无定形固体. 这就解释了图 2(b) 观察到的球形微粒形态和图 3 中 XRD 图谱所反映的无定形固体的衍射图谱.

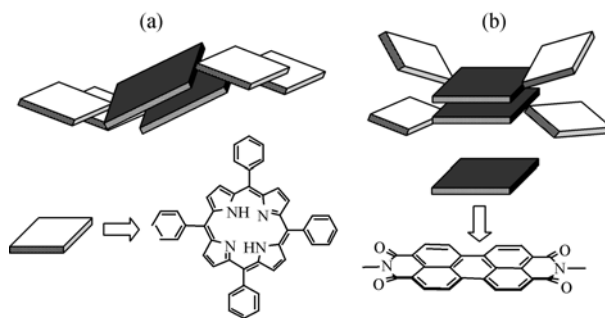


图 5 不同条件下得到的固体中二元染料分子的聚集方式示意图

3 结论

我们采用微观形态、X 射线衍射图谱和紫外-可见吸收光谱特征分析相结合的方法, 探讨了一种卟

喹-花酰亚胺二元染料在不同溶剂处理条件下得到的分子聚集体中不同结构基元的排列方式,发现在三氟乙酸的诱导作用下,喹-花酰亚胺二元染料分子发生了花酰亚胺基元从J-聚体到H-聚体、喹基元从J-聚体到无规聚集的状态转变,固体微粒发生了从有序的结晶态到无定形态的结构转变。因为生色团的聚集方式在调节分子间与分子内的电子态相互作用上具有关键作用,所以本研究取得的结果对基于喹-花酰亚胺二元染料的分子聚集体的制备及其光电功能开发具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 Miller M A, Lammi R K, Prathapan S, et al. A tightly coupled linear array of perylene, bisporphyrin, and phthalocyanine units that functions as a photoinduced energy transfer cascade. *J Org Chem*, 2000, 65: 6634—6649[DOI]
- 2 Prathapan S, Yang S I, Seth J, et al. Synthesis and excited state photodynamics of perylene-porphyrin dyads. 1. Parallel energy and charge transfer via a diphenylethyne linker. *J Phys Chem B*, 2001, 105(34): 8237—8248[DOI]
- 3 Yang S I, Prathapan S, Miller M A, et al. Synthesis and excited state photodynamics in perylene-porphyrin dyads. 2. Effects of porphyrin metalation state on the energy-transfer, charge transfer, and deactivation channels. *J Phys Chem B*, 2001, 105(34): 8249—8258[DOI]
- 4 Yang S I, Lammi R K, Prathapan S, et al. Synthesis and excited state photodynamics of perylene-porphyrin dyads. 3. Effects of perylene, linker and connectivity on ultra-fast energy transfer. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2420—2430[DOI]
- 5 O'Neil M P, Niemczyk M P, Svec W A, et al. Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule. *Science*, 1992, 257(5074): 63—65[DOI]
- 6 Debreczeny M P, Svec W A, Wasielewski M R. Optical control of photogenerated ion pair lifetimes: An approach to a molecular switch. *Science*, 1996, 274(5256): 584—586[DOI]
- 7 von der Boom T, Hayes R T, Zhao Y, et al. Charge transport in photofunctional nanoparticles self-assembled from zinc-5,10,15,20-tetrakis(phenylenediimide)porphyrin building blocks. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(32): 9582—9590[DOI]
- 8 Li X Y, Sinks L E, Rybtchinski B, et al. Ultrafast aggregate-to-aggregate energy transfer with in self-assembled light harvesting columns of zinc phthalocyanine tetrakis(phenylenediimide). *J Am Chem Soc*, 2004, 126(35): 10810—10811[DOI]
- 9 Fuller M J, Sink L E, Rybtchinski B, et al. Ultrafast photoinduced charge separation resulting from self-assembly of a green perylene-based dye into π -stacked arrays. *J Phys Chem A*, 2005, 109(6): 970—975[DOI]
- 10 Kelley R F, Tauber M J, Wasielewski M R. Linker controlled energy and charge transfer within chlorophyll trefoils. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(47): 7979—7982[DOI]
- 11 Tauber M J, Kelley R F, Giaino J M, et al. Electron hopping in π -stacked covalent and self-assembled perylene-diimide observed by ENDOR spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(6): 1782—1783[DOI]
- 12 Ahrens M J, Kelley R F, Dance Z E X, et al. Photoinduced charge separation in self-assembled pentamers of 5,10,15,20-tetrakis(phenylenediimide)porphyrin. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(12): 1469—1478[DOI]
- 13 Kelley R F, Shin W S, Rybtchinski B, et al. Photoinduced charge transport in supramolecular assemblies of 1,7-N,N'-tetrakis(zinc-porphyrin)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide). *J Am Chem Soc*, 2007, 129(11): 3173—3181[DOI]
- 14 Yang X G, Sun J Z, Wang M, et al. A more efficient synthetic route to perylene-porphyrin arrays. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(11): 1105—1108
- 15 孙景志, 杨新国, 李寒莹, 等. 酸碱控制的喹-花酰亚胺分子阵列荧光开关. *高等学校化学学报*, 2004, 25(11): 2148—2152
- 16 孙景志, 杨新国, 汪茫. 电化学沉积喹-花酰亚胺分子阵列薄膜. *科学通报*, 2005, 50(14): 1450—1453
- 17 Struijk C W, Sieval A B, Dakhorst J E J, et al. Liquid crystalline perylene diimides: architecture and charge carrier mobilities. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(45): 11057—11066[DOI]
- 18 Cormier R A, Gregg B A. Self-organization in thin films of liquid crystalline perylene diimides. *J Phys Chem B*, 1997, 101(51): 11004—11006[DOI]
- 19 Liu S G, Sui G D, Cormier R A, et al. Self-organizing liquid crystal perylene diimide thin films: Spectroscopy, crystallinity and molecular orientation. *J Phys Chem B*, 2002, 106(6): 1307—1315[DOI]
- 20 Sui G, Orbulescu J, Mabrouki M, et al. Self-assembly of liquid crystal semiconductor molecules at the air/water interface. *J Phys Chem B*, 2002, 106(36): 9335—9340[DOI]
- 21 Rybtchinski B, Sinks L E, Wasielewski M R. Combining light-harvesting and charge separation in a self-assembled artificial photosynthetic system based on phenylenediimide chromophores. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(39): 12268—12269[DOI]
- 22 Hoebin F J M, Jonkheijm P, Meijer E W, et al. About supramolecular self-assemblies of π -conjugated systems. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1491—1546[DOI]
- 23 Kasha K, Rawls H R, El-Bayoumi A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl Chem*, 1965, 11: 371—390
- 24 Choi M Y, Pollard J A, Webb M A, et al. Counterion-dependent excitonic spectra of tetra(p-carboxyphenyl)porphyrin aggregates in acidic aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(3): 810—820[DOI]
- 25 Okada S, Segawa H. Substituent-control excitation in J-aggregates of protonated water-insoluble porphyrins. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(9): 2792—2796[DOI]