

相反电荷取代的卟啉和酞菁化合物 分子沉积膜*

毛海舫^① 李洪武^① 孙轶鹏^② 田宏健^③ 周庆复^③
张 希^② 沈家聪^② 许慧君^③

(^①中国科学院有机化学研究所, 上海 200032; ^②吉林大学化学系, 长春 130023;

^③中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 利用分子沉积技术成功地制备了多种卟啉/卟啉、酞菁/酞菁、卟啉/酞菁化合物的分子沉积膜(MD 膜). 运用紫外-可见吸收光谱跟踪了 MD 膜的交替沉积过程, 说明这类 MD 膜具有很好的层状均匀成膜的特点. 并且用膜天平(QCM)技术和偏振紫外-可见吸收光谱技术对膜的结构进行了表征. 结果表明, 卟啉和酞菁大环在 MD 膜中具有一定的取向, 卟啉大环与基片法线的平均取向为 38° , 而酞菁大环为 32° .

关键词 分子沉积膜 酞菁 卟啉 紫外-可见吸收光谱

分子沉积膜(MD 膜)^[1,2]作为一种分子自组装方法, 其发展是十分迅速的. MD 膜是利用有机(无机)阴阳离子的静电相互作用的特点, 通过相反电性的离子体系交替沉积来制备层状有序的超薄膜. 与传统的自组装和 LB 膜相比, MD 膜具有制作简单, 膜的热稳定性和长期稳定性好, 不受基片形状限制等特点.

卟啉和酞菁类化合物具有良好的光、热稳定性, 且有很好的光电性能^[3,4], 所以在光电转换、电致变色、光存储和非线性光学等领域都有潜在的应用前景. 卟啉或酞菁分子可以通过桥联分子(如联苯双吡啶盐等双极性分子)来构造 MD 膜^[5], 而这类双极性分子本身无功能性, 所以, 它们的存在和使用对 MD 膜功能性的进一步加强是不利的. 我们利用所合成的卟啉和酞菁化合物具有多个相反电荷取代基的特点^[6], 利用这类分子本身所带电荷来进行分子沉积. 下面将详细介绍这方面的试验结果.

1 实验

实验所用的碘代 2, 9, 16, 23-四[4-(N, N', N''-三甲基铵基)-苯氧基]锌酞菁(ZnTAPc), 四磺化钴酞菁(CoTSPc), meso-5, 10, 15, 20-四对磺酸基苯基卟啉(TSPp)均由中国科学院感

1997-06-11 收稿, 1997-10-29 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59343011)、国家高技术新材料专家委员会及吉林大学国家教育委员会超分子结构与谱学开放实验室资助项目

光化学研究所合成,其纯度经元素分析法鉴定. meso-5,10,15,20-四(对-N, N', N''-三甲基苯基)季铵碘盐钴卟啉(CoTAPP)由吉林大学超分子实验室提供. 其他所用化学试剂均为市售分析纯试剂. 图1给出了卟啉和酞菁化合物的结构式.

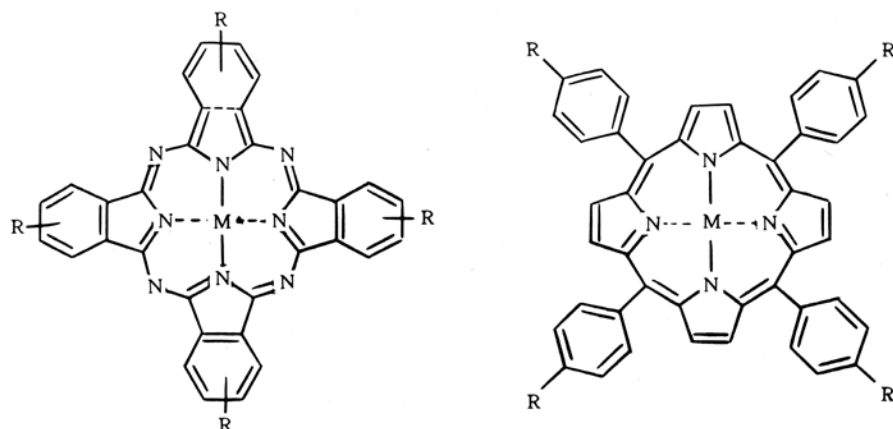


图1 卟啉与酞菁化合物的结构式

(1) $R = \text{OPhN}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$, $M = \text{Zn}$

(3) $R = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$, $M = \text{Co}$

(2) $R = \text{SO}_3^-$, $M = \text{Co}$

(4) $R = \text{SO}_3^-$, $M = 2\text{H}$

紫外-可见吸收光谱用 Shimadzu 3100 UV-Vis 光谱仪测得, QCM 实验采用 6M 压电石英晶体(0.502 cm^2), 每侧沉积 0.196 cm^2 银电极.

石英基片先在热的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2(7:3)$ 洗液中超声振荡 1 h, 然后用 2 次蒸馏水洗净. 再用 5% 的 4-氨基丁基二甲基-甲氧基硅烷溶液处理 18 h. 银电极先用 $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 处理 15 h 后用氮气吹干, 然后用 0.1 mol/L HCl 浸泡得到表面正电荷.

卟啉、酞菁沉积膜的制备过程如下: 阳离子化的基片首先浸入碘化卟啉或碘化酞菁溶液中基片表面沉积一层单分子膜且电荷与基片电性相反, 再在水中清洗后, 转移到季铵盐卟啉或酞菁溶液中沉积 10 min, 这样就又沉积了一层膜, 并恢复了原来的电荷. 重复以上两步就可得到卟啉、酞菁的多层分子沉积膜.

2 结果与讨论

2.1 卟啉/卟啉、酞菁/酞菁分子沉积膜的吸收光谱

在实验过程中, 我们进行了 TSPP/CoTAPP 两种卟啉分子的交替分子沉积, 也进行了 CoTSPc/ZnTAPc 两种酞菁分子的交替沉积. 由于这两类分子沉积膜的吸收光谱除峰位不同外, 其他变化规律相似, 所以仅以 TSPP/CoTAPP 的吸收光谱为例来说明.

图2给出了 TSPP/CoTAPP 沉积膜 1~6 层的吸收光谱. 基片沉积一层 TSPP 后的吸收最大吸收峰位在 421 nm , 而 TSPP 在溶液中的吸收峰峰位在 413 nm , 相比之下在膜中 TSPP 的吸收红移了约 8 nm 左右. 沉积第 2 层 CoTAPP 后, 吸收光谱明显拓宽, 出现一个由 424 nm , 433 nm 2 个肩峰组成的新的吸收峰. 新峰可以认为是 TSPP 的吸收和 CoTAPP 吸收的叠加. 424 nm 的吸收峰相当于第 1 层 TSPP 再次红移后的吸收, 而 433 nm 的吸收峰为 CoTAPP

的吸收,与溶液中 CoTAPP 的吸收相比也红移了约 7 nm. 可知 TSPP 与基片及 CoTAPP 与 TSPP 层之间都是通过静电相互作用而沉积的. 再交替沉积 TSPP 和 CoTAPP, 吸收越来越强, 由于 TSPP 和 CoTAPP 的吸收不断平均化, 逐渐变为单峰. 图 3 则为 TSPP/CoTAPP 沉积膜的 2, 4, 6, 8 层的吸收光谱, 其中插图为 TSPP/CoTAPP 沉积膜最大吸收 O.D. 值随层数的变化图. 从卟啉最大吸收随层数的线性增长关系可以看出 TSPP 和 CoTAPP 的确是层状均匀交替沉积的.

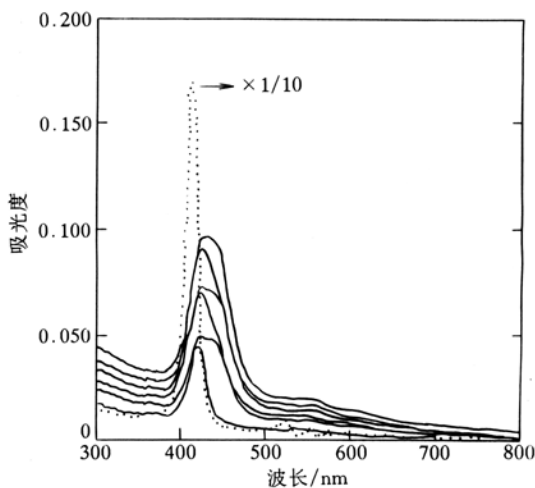


图 2 TSPP/CoTAPP 分子沉积膜 1~6 层的吸收光谱变化(实线)及 TSPP 在水溶液中的吸收(虚线)

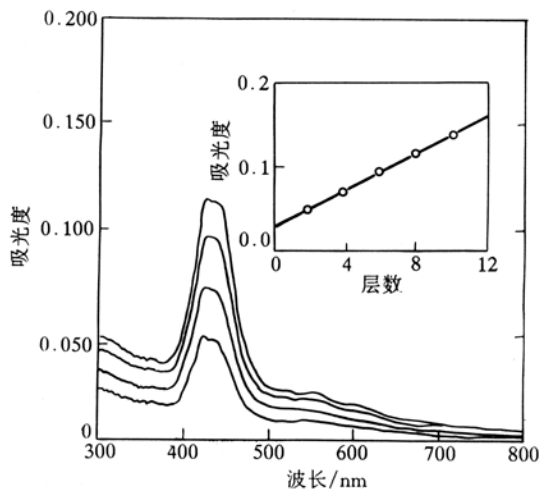


图 3 TSPP/CoTAPP 分子沉积膜 2, 4, 6, 8 层的吸收光谱图

插图为最大吸收 O.D. 值与层数的变化关系图

2.2 卟啉/酞菁交替沉积膜的吸收光谱

从卟啉/卟啉、酞菁/酞菁分子沉积膜吸收光谱的变化特征可知, 具有相反电荷取代基的卟啉和酞菁化合物可以进行直接分子沉积, 而且这类分子沉积膜具有很好的交替成膜的特点. 但卟啉化合物只能吸收 400~600 nm 区域的光, 而酞菁也只能吸收 300~400 和 600~800 nm 区域的光线^[7], 而两者的吸收光谱叠加则可基本覆盖太阳光谱所有可见光的波长范围, 这对高效利用太阳光进行光电转换是十分有利的. 因此, 我们利用分子沉积膜技术进行了 TSPP/ZnTAPc 和 CoTSPc/CoTAPP 两类卟啉和酞菁交替沉积的分子沉积膜的制备. 由于两类分子沉积膜的吸收光谱变化规律完全类似, 这里以 TSPP/ZnTAPc 分子沉积膜为例来说明.

TSPP/ZnTAPc 沉积膜 1~4 层的吸收光谱变化图见图 4. 沉积第 1 层 TSPP 时, 在 421 nm 处出现一吸收峰, 在 519, 548 nm 也出现 2 个吸收峰, 为 TSPP 的特征吸收. 与溶液中的 TSPP 吸收相比, 膜中的吸收出现了红移. 当沉积第 2 层 ZnTAPc 后, TSPP 的吸收明显下降而且红移 4 nm, 同时在 687 nm 处出现了的吸收. 沉积第 3 层后, 在 421 nm 处 TSPP 的吸收再次增强, 而 687 nm 处 ZnTAPc 的吸收下降且红移了约 2 nm. 沉积第 4 层 ZnTAPc 后, TSPP 的吸收下降而 ZnTAPc 的吸收上升. 这种变化说明 TSPP, ZnTAPc 的确是一层一层交替沉积的, 层与层之间通过正负离子相互作用而沉积, 而且它们之间有较强的相互作用.

TSPP/ZnTAPc 沉积膜 2, 4, 6, 8 层的吸收光谱见图 5. 690 nm 酞菁和 425 nm 卟啉的吸收强度随层数增加呈线性变化(见图 5 中插图), 说明每层膜都是均匀沉积的.

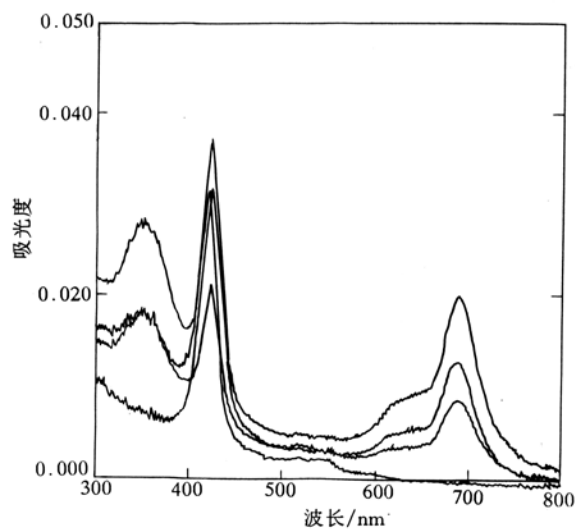


图4 TSPP/ZnTAPc 分子沉积膜 1~4 层吸收光谱变化图

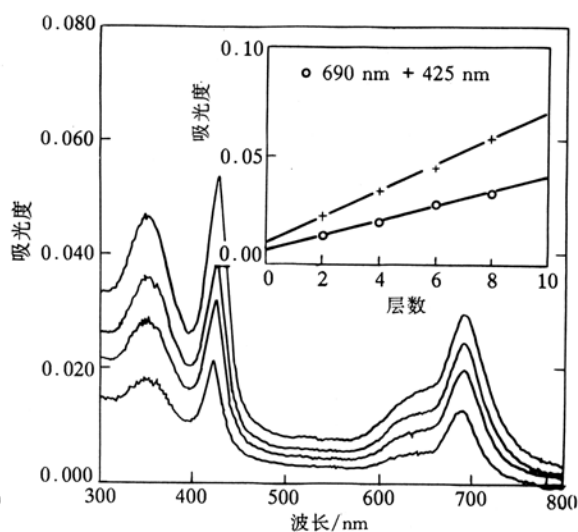


图5 TSPP/ZnTAPc 分子沉积膜 2, 4, 6, 8 层的吸收光谱

插图 为 690 nm 酞菁和 425 nm 卟啉的吸收随层数的变化关系图

从这类分子沉积膜的吸收光谱可知, 卟啉和酞菁化合物可以进行交替分子沉积, 从而是卟啉和酞菁 2 种功能性分子组装到同一膜中, 使膜的吸光范围扩展到整个可见区.

2.3 分子沉积膜 QCM 研究^[8]

QCM 作为可以检测 ng 级质量变化的膜天平技术, 已得到了广泛的应用. 我们用这一技术检测了 CoTSPc/CoTAPP 分子沉积膜的沉积过程. 每层沉积的膜的质量变化可由(1)式计算:

$$\Delta F = [-F_0^2 / A(\beta_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}] \Delta m, \quad (1)$$

在我们的实验中, ΔF 为测得的频率变化, F_0 是基频, Δm 是质量变化, A 是电极表面积, β_q 是石英密度, μ_q 是剪切系数 ($2.95 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{cm}^2$). 根据实验结果, $\Delta F_{\text{卟啉}} = 55 \text{ Hz}$, $\Delta F_{\text{酞菁}} = 45 \text{ Hz}$, 可以求得卟啉和酞菁的质量变化分别为 124 ng 和 101 ng. 从 ΔF 和层数之间的线性关系(图 6)可见, CoTSPc 和 CoTAPP 的确是层状, 均匀交替沉积的, 且每层沉积卟啉的质量为 124 ng, 酞菁的质量为 102 ng, 这一质量比与卟啉和酞菁的分子量比值也十分接近.

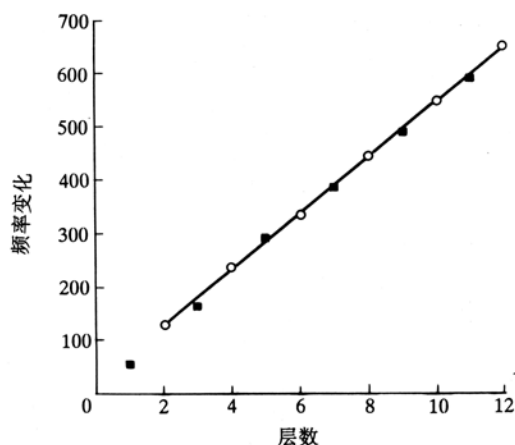


图6 CoTSPc/CoTAPP 分子沉积膜 QCM 响应曲线

2.4 卟啉、酞菁分子在分子沉积膜中大环的取向

由于卟啉/卟啉、酞菁/酞菁分子沉积膜中其主要吸收峰均为 2 种分子吸收峰的叠加, 我们无法检测其大环取向, 所有只测定了卟啉/酞菁交替分子沉积膜的偏振紫外-可见吸收光谱. 同样以 CoTSPc/CoTAPP 分子沉积膜为例说明.

图 7 为 16 层 CoTSPc/CoTAPP 沉积膜在偏振光以 30° 倾角入射时沉积膜的偏振紫外-可见吸收光谱. 基片表面和盘状分子的倾角可用(2)式计算^[9]:

$$\frac{A_{TM}(i)}{A_{TE}(i)} = \frac{n_1 \cos i + n_3 \cos r}{n_1 \cos r + n_3 \cos i} \left(\cos i \cos r + \frac{2n_1^2 n_3 \sin^2 i \sin \theta}{n_2^4 2 \sin^2 \theta} \right), \quad (2)$$

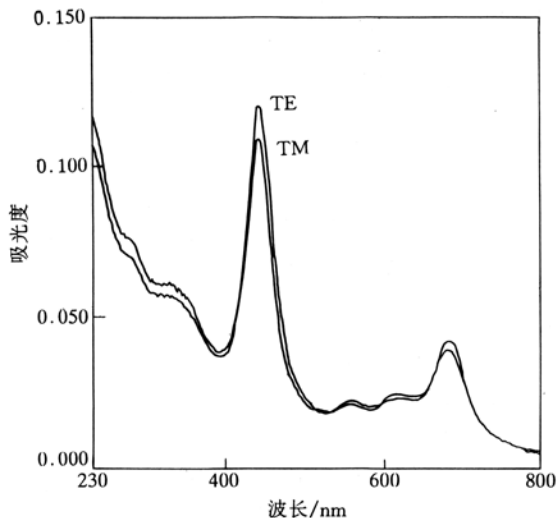


图 7 CoTSPc/CoTAPP 分子沉积膜偏振紫外-可见吸收光谱图

其中 i 是入射角, r 是基片折射角 ($n_1 \sin i = n_2 \sin r$), n_1 , n_2 和 n_3 是空气、超薄膜和基片的折射率, θ 是盘的法线和基片夹角, TE 和 TM 分别是横向电场和磁场线性偏振(电场垂直或平行于盘状分子入射), 用 CoTAPP 的 Soret 带(440 nm)和 CoTSPc 的 Q 带(680 nm)作工作带, $n_1 = 1.00$, $n_2 = 1.43$, $n_3 = 1.47$, $i = 30^\circ$; $A_{TM} = 0.69$, $A_{TE} = 0.12$ (对于卟啉), $A_{TM} = 0.039$, $A_{TE} = 0.042$ (对于酞菁). 计算得到 $\theta_{\text{卟啉}} = 52^\circ$ 和 $\theta_{\text{酞菁}} = 58^\circ$, 即卟啉(或酞菁)平面与基片法线方向的平均取向角为 38° (或 32°).

2.5 具有相反电荷的卟啉、酞菁化合物分子沉积膜的沉积过程

Decher 等人^[1]认为, 两性离子与基片相互作用时, 存在如图 8 所示的 3 种作用方式, 当双极性分子与基片以 A 或 B 种方式相互作用时, 其两端的电荷都被复合, 不能继续分子沉积; 而以 C 种方式与基片作用时, 其一端与基片相接而另一端裸露在溶液中, 保留了电荷而且使基片的电性反转, 可以作为分子继续沉积的动力, 所有分子可以继续沉积. 卟啉和酞菁都具有 4 个带电取代基, 我们认为大环一侧的 2 个带电取代基与基片相互作用, 而另一侧的 2 个带电取代基裸露在溶液中, 这样裸露在溶液中的 2 个带电取代基可以与下一层分子相互作用, 从而分子沉积可以不断交替进行. 在此基础上, 我们提出了这类分子沉积膜的理想沉积过程, 如图 9 所示. 在实际的分子沉积膜中, 可能是这种结构的任意组合.

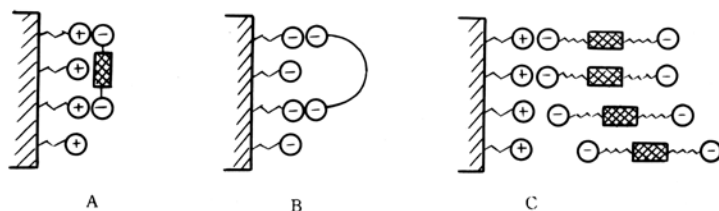


图 8 两亲性分子与带电基片静电相互作用的 3 种方式

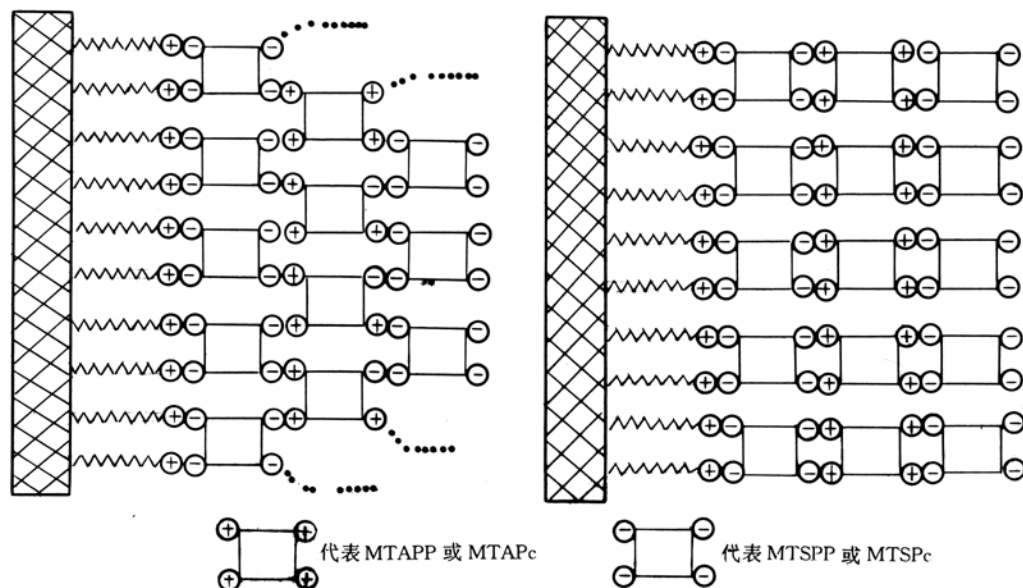


图9 卟啉-酞菁分子沉积膜两种理想沉积过程示意图

3 结论

利用具有相反电荷取代基的卟啉和酞菁化合物进行了功能分子的直接分子沉积, 避免了无功能性的桥联分子的使用, 发展了成膜技术; 将卟啉和酞菁两种化合物沉积到同一膜中, 为有效利用太阳能, 制备光电功能材料提供了一种有效的方法。

参 考 文 献

- 1 Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321
- 2 Gao Manglai, Kong Xingzeng, Zhang Xi, et al. Build up of polymeric molecular deposition films bearing mesogenic groups. *Thin Solid Films*, 1994, 244: 815~818
- 3 Takahashi K, Nanbu H, Komurata T. Enhanced Quantum Yield in Porphyrin Heterodimer solar cells. *Chemistry Letters*, 1993, (1): 613~616
- 4 毛海舫, 田宏健, 周庆复, 等. 共吸附对卟啉、酞菁/二氧化钛复合电极光电特性的影响. *高等化学学报*, 1997, 18(2): 268~272
- 5 高芝莱, 张 希, 孔祥兴, 等. 无脂链磺化酞菁和四苯基卟啉磺酸钠的分子沉积膜. *中国科学, B 辑*, 1995, 25(1): 29~36
- 6 Mao Haifang, Tian Hongjian, Xu Huijun. Heteroaggregation between Porphyrin and phthalocyanine bearing oppositely charged substituents. *Chinese Journal of Chemistry*, 1995, 13(3): 223~230
- 7 Tian Hongjian, Zhou Qingfu, Shen Shuyin, et al. Singlet singlet intramolecular energy and electron transfer in covalently-linked porphyrin-phthalocyanine heterodimers. *J Photo Chem Photobiol, A: Chem*, 1993, 72: 163~168
- 8 Lvov Y, Ariga K, Kuuitak T. Layer-by-layer assembly of alternate protein/polyion ultrathin films. *Chem Let*, 1994, 4(12): 2 323~2 326
- 9 Vandevyverm D, Barrau A, Teixiq R, et al. Structure of porphyrin multilayers obtained by the Langmuir-Blodgett technique. *J Colloid Interface Sci*, 1982, (2): 571~575