

不同类型卟啉自组装膜的制备及表征

杨建东^{a,b} 王都留^a 卢小泉^{b*}

(^a陇南师范高等专科学校生物化学系 成县 742500;

^b西北师范大学,甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室 兰州 730070)

摘要 制备了不同类型的巯基卟啉自组装膜,借助多种表征技术(紫外可见光谱、电化学和 X 射线光电子能谱)研究了不同类型卟啉自组装膜的结构特点;研究结果表明,卟啉分子中巯基取代基数目的不同(—[SH]_n—, $n=1,4$),导致了卟啉环在自组装膜表面的构型不同,从而表现出不同巯基卟啉自组装膜性能的差异。在此基础上,提出了不同巯基卟啉自组装膜的结构模型。

关键词 多巯基卟啉化合物,自组装单分子膜,制备及表征,模型

中图分类号:O628

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)03-0343-06

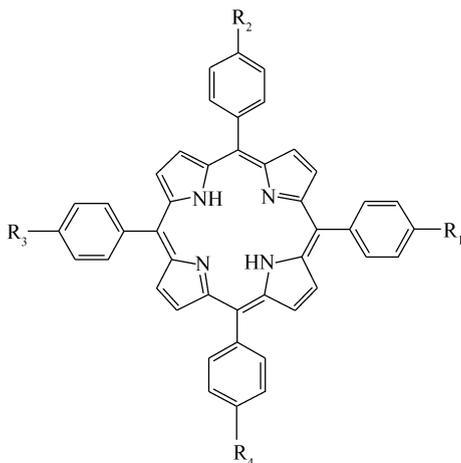
DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20109

自组装单分子膜由于其在分子电子学的广泛应用而引起人们的普遍关注^[1-2]。这种膜通常由含有巯基的有机分子通过一个或多个巯基中自发形成 Au—S 键在金基底上^[3-6]。卟啉分子因其独特的结构和优良性能在生物催化、分子电子学等领域得到广泛研究,因此有关功能化卟啉自组装膜的制备成为近年来研究的热点^[7-14]。目前研究表明,卟啉环在自组装膜表面的位置状态成为影响卟啉自组装膜功能化的主要因素。例如,Porter 等^[12]利用单巯基尾式金属卟啉和对位二巯基尾式金属卟啉形成相应的卟啉自组装膜,考察了金属卟啉对分子氧的催化性能,发现后者对分子氧有更好的催化活性。这些研究结果表明,卟啉环在自组装膜表面的位置不同,导致了金属卟啉的催化性能不同;同样 Murray 等^[13]也利用四巯基金属卟啉自组装膜研究了对分子氧的催化性能。Lindsey 等^[14]则系统比较了具有刚性结构(炔键)的多巯基卟啉自组装膜,结果表明,无论卟啉分子中存在多少个巯基基团,但与金表面通过 Au—S 键结合的只有一个;随着卟啉分子中巯基基团的增多,卟啉环与金基底表面的夹角更加垂直。虽然目前关于卟啉自组装膜的研究报道已经很多,但卟啉分子在膜表面的状态却众说纷纭,说法不一,而且还没有报道有关系列烷基链巯基卟啉自组装膜的表征研究。本文借助紫外可见光谱(UV-Vis)、电化学分析(CV, EIS)和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征技术研究了不同巯基数目的卟啉自组装膜,系统地比较了卟啉环与基底平面的定位关系,来解释金属卟啉自组装膜影响其催化、存储性能的各种因素,以期对卟啉自组装膜在催化、存储和光电器件等方面的应用提供必要的依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中所需不同巯基数目的卟啉化合物根据文献[15]方法合成,结构式如 Scheme 1 所示。所有化合物均经过红外光谱(IR)、紫外可见光谱(UV-Vis)以及核磁共振(¹H NMR)表征。乙醇、氯仿以及其它试剂均为分析纯,实验所用水为二次蒸馏水。高纯 N₂气(用于除 O₂); UV-2550 型紫外可见光谱仪(日本 Shimadzu 公司), VMP2 型多通道恒电位仪(美国 Princeton Applied Research),直径 2.0 mm 的金电极作为工作电极,柱状铂丝和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极; VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪(美国 Thermo 公司),激发源为 AlK α X 射线,功率约 300 W。



TPPO(CH₂)₃SH (TPPS₁): R₁ = O(CH₂)₃SH, R₂ = R₃ = R₄ = H;

TPP[O(CH₂)₃SH]₄ (TPPS₄): R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = O(CH₂)_nSH (n = 3);

TPP[O(CH₂)₆SH]₄: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = O(CH₂)_nSH (n = 6)

Scheme 1 Molecular structures of thiol-substituted porphyrin compounds

1.2 基底电极和卟啉自组装膜的制备

进行自组装之前,首先对金电极表面进行抛光、活化处理,具体操作如下:金电极依次用 0.3 和 0.05 μm Al₂O₃ 抛光,二次水淋洗后将该电极浸入热的“pirhana”溶液(浓硫酸与 30% H₂O₂ 体积比 3:1),约 3 min。大量二次水淋洗后,将电极置入 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中,以 Ag/AgCl 和铂丝分别作参比电极和辅助电极,于 -0.1 ~ 1.5 V 电位范围内连续循环伏安扫描至稳定,大量二次水淋洗后即制得洁净、活性电极,高纯 N₂ 气吹干后,立即用于电化学测量或对电极进行自组装修饰。参考文献[16]方法制备自组装膜修饰电极:将处理过的金电极浸入 10 μmol/L 的系列巯基苯基卟啉的氯仿溶液中,室温下浸泡适当时间。取出修饰电极,分别用氯仿、乙醇和大量水淋洗,高纯 N₂ 气吹干后,即可用于各种表征测定(不同巯基苯基卟啉自组装膜分别缩写为 TPPS₁ 膜和 TPPS₄ 膜)。

用于紫外光谱和 X 射线光电子能谱的卟啉自组装膜是在石英基底上进行,具体过程如下:将洁净的石英片在热的“pirhana”溶液浸泡 5 ~ 10 min,二次水冲洗,高纯 N₂ 气吹干,然后在真空镀膜机镀厚度 100 ~ 200 nm 的金膜,将该镀金的石英片放入到组装液进行组装,以下过程与电极的处理方法相同。电化学交流阻抗在 VMP2 多通道恒电位仪进行,使用 ac 信号模式,振幅为 10 mV,溶液中氧化还原电对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 的式电位为 0.225 V,频率幅度为 200 kHz ~ 0.1 Hz。测定的电解质溶液为 1 mmol/L Fe(CN)₆^{3-/4-} 溶液,支持电解质为 0.1 mol/L KCl。

2 结果与讨论

2.1 光谱表征

TPPO(CH₂)₃SH (TPPS₁) 和 TPP[O(CH₂)₃SH]₄ (TPPS₄) 2 种卟啉溶液的吸收曲线以 CHCl₃ 作溶剂来测定的。图 1 给出了不同卟啉自组装膜 (TPPS₁ 和 TPPS₄) 及其溶液的紫外吸收光谱(为了比较方便,TPPS₄ 及其溶液的吸收曲线做了归一化处理,见图 1 插入部分)。首先从图 1 插图可以看出,以氯仿为溶剂,TPPS₄ 的吸收曲线在 418 nm 出现强的吸收峰,519、556、593 和 650 nm 处出现弱的吸收峰,分别对应于卟啉化合物的 Soret 和 Q 吸收带^[17]。相对于 TPPS₄ 溶液吸收而言,形成巯基卟啉自组装膜后,TPPS₄ 膜吸收曲线中的 Soret 和 Q 带均发生不同程度的红移,且 Soret 峰均变宽,这是由于膜上卟啉分子的聚集和分子间的相互作用而引起^[18-19]。TPPS₁ 溶液吸收与 TPPS₄ 溶液吸收谱相类似。相对于四苯基卟啉 (TPP) 而言,由于外围具有供电子效应的巯基能与卟啉环形成 p-π 共轭效应。在 p-π 共轭效应影响下,分子变形性增加,稳定性减弱,基态振动能级与激发态振动能级间距进一步减小,使电子跃迁与相对应的四苯

基卟啉相比更容易发生,表现为其吸收光谱略向红移,且卟啉分子中巯基数目不同,其红移的程度也不同。TPPS₁和TPPS₄自组装膜的吸收曲线类似于溶液中卟啉分子的吸收曲线,说明经过自组装过程在基底表面形成了稳定的卟啉自组装膜。比较TPPS₁和TPPS₄膜的吸收曲线,其红移程度没有明显的变化。这种红移现象表明,自组装膜中卟啉分子可能以“肩并肩(side-to-side)”或“头对尾(face-to-tail)”的方式排列^[20-26]。光谱表征的结果表明,本文制备了不同巯基数目的卟啉自组装膜。

2.2 电化学表征

为进一步说明形成的巯基卟啉自组装膜,用电化学技术进行表征。利用不同类型的巯基卟啉自组装膜对电解液 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电对的阻碍效应,来推测自组装膜中卟啉环与基底的位置关系。图 2A 为不同类型的修饰电极对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电对电子转移的循环伏安曲线。曲线 a 为裸电极对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电子转移的循环曲线。相对曲线 a 而言,曲线 b、c 均有不同程度的扁平,且曲线 c 的扁平程度最大。这说明在电极表面形成卟啉自组装膜后,对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电子转移的阻碍能力明显增强,且不同类型的卟啉自组装膜的阻碍效应不同,TPPS₄膜对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电对的阻碍作用远远大于 TPPS₁膜的阻碍作用。这些结果说明,TPPS₄形成的自组装膜更加致密,对溶液中 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电子转移的阻碍作用更大。同样的结果也进一步通过交流阻抗表征来说明。图 2B 为裸电极,TPPS₁和TPPS₄膜修饰电极对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电子转移的交流阻抗谱。从图中可看出,曲线 b、c 的圆弧半径远大于曲线 a,且曲线 c 的圆弧半径最大。不同的圆弧半径大小反映出修饰电极对溶液中电活性分子电子转移能力的大小,半径越大,其阻碍电子转移能力越强^[27]。这说明 TPPS₄膜的阻抗值最大,对 Fe(CN)₆^{3-/4-} 电对的电子转移阻碍作用最强。电化学表征结果说明,不同巯基卟啉形成的自组装膜对电子转移的能力有明显差异,出现这种现象可能与卟啉分子在膜表面的构型变化有关。

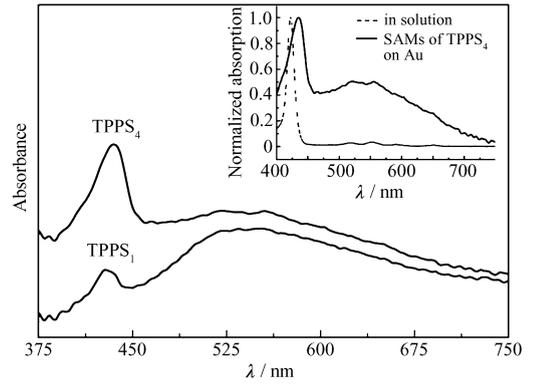


图 1 不同状态(溶液、自组装膜)下卟啉的紫外吸收曲线

Fig.1 UV-Vis absorption curves of porphyrin solution and self-assembled porphyrin monolayers

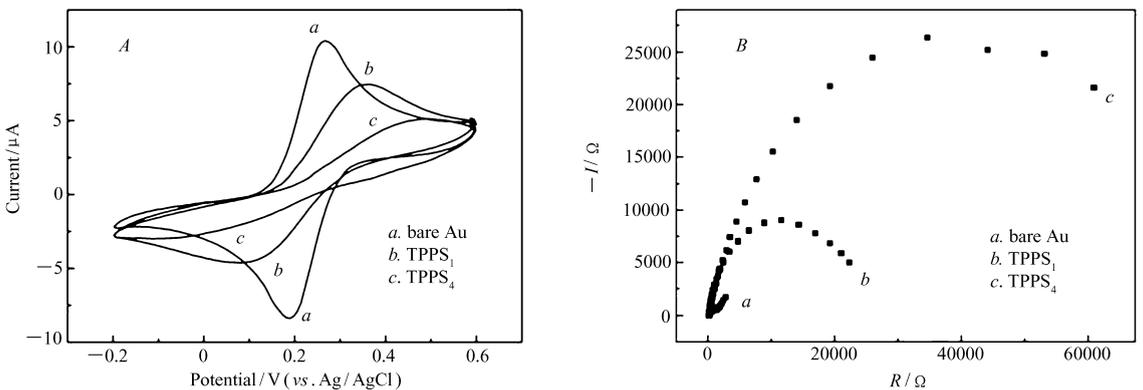


图 2 不同类型修饰电极的循环伏安(A)和交流阻抗曲线(B)

Fig.2 Cyclic voltammetric(A) and impedance(B) curves of different modified electrode Bare electrode (a) and TPPS_n (n = 1, 4) monolayer coated Au electrode (b and c)

通过对以上表征结果的分析,推测含有不同巯基数目的卟啉分子可能与金基底结合方式不同,从而导致卟啉环在膜表面的位置不同。TPPS₁膜中卟啉环可能以“面对面”的方式聚集(图 3A),这种排列模式已经得到研究者的普遍认可^[17]。而对于 TPPS₄膜而言,由于卟啉分子中存在多个巯基基团,可能会与金电极形成多个 Au—S 键;另外卟啉分子具有空腔结构,部分“柔性”烷基链可能会穿过卟啉空腔而与基底结合,这样卟啉分子有可能相互重叠平躺在基底上。为此,假设 TPPS₄膜可能以图 3B 的模型存在,

卟啉分子”平躺”在基底表面。为了说明该模型的合理性,进一步利用光电子能谱(XPS)对 TPPS₁膜和 TPPS₄膜进行了更为详细的表征。

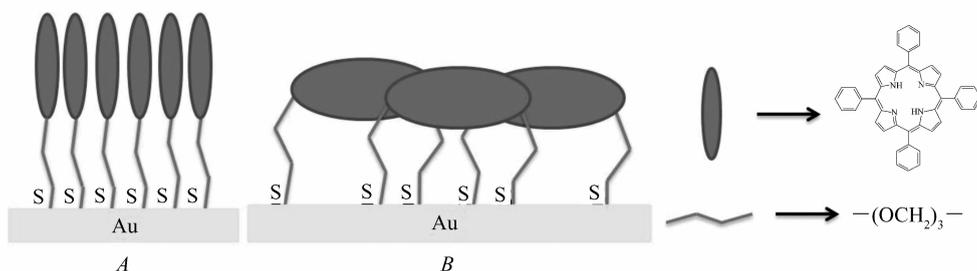


图3 不同类型卟啉自组装膜的模型图

Fig. 3 Proposed diagrams of different self-assembled porphyrin monolayers

A. TPPS₁; B. TPPS₄

2.3 X射线光电子能谱表征

利用XPS进一步确认了不同类型自组装膜的形成特点。图4A和B分别为TPPS₁和TPPS₄自组装膜

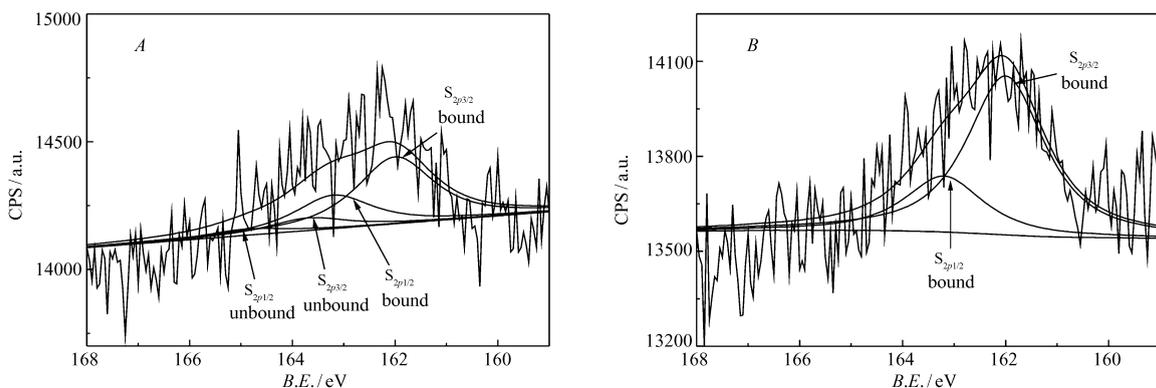


图4 TPPS₁膜(A)和TPPS₄(B)膜中硫S_{2p3/2}、S_{2p1/2}光电子能谱及其拟合曲线

Fig. 4 XPS spectra and fitting analysis of the sulfur element S_{2p3/2}, S_{2p1/2} of the TPPS₁ monolayer (A) and TPPS₄ monolayer (B)

在金基底上的单扫描S_{2p}XPS谱。通过比较不同自组装膜中S_{2p}的化学环境说明巯基与金表面结合状态,进一步表征不同巯基卟啉的自组装膜。表1和图4给出了TPPS₁和TPPS₄膜中S_{2p}元素结合能的相关参数和拟合曲线。图4A为TPPS₁膜中S_{2p3/2}、S_{2p1/2}的结合能。形成Au—S键中S_{2p3/2}的结合能为162 eV,而未形成Au—S的S_{2p3/2}的结合能在163~164 eV之间,数据与文献报道一致^[14,28-29]。这些结果说明,单巯基卟啉化合物主要通过Au—S键结合形成相应的卟啉自组装膜,但也有部分—SH以其他形式存在。同样,从图4B中也拟合得到Au—S键S_{2p3/2}的结合能为162 eV,但没有拟合得到未形成Au—S键S_{2p3/2}、S_{2p1/2}的结合能,说明TPPS₄膜中几乎所有的—SH均可以形成Au—S键与金基底结合(在排除其它的影响因素下)。另外,通过比较TPPS₁和TPPS₄中拟合曲线S_{bound}和S_{unbound}的积分面积,对TPPS₁而言,其S_{bound}大于S_{unbound},说明TPPS₁膜中巯基(—SH)主要通过Au—S接合在金基底上。另外还有极少量未形成

表1 硫元素光电子能谱的参数表

Table 1 XPS parameters of the sulfur element in PPS₁ and PPS₄

Peak	Sulfur binding energy/eV	Area(TPPS ₁ monolayer)	Area (TPPS ₄ monolayer)	Category
0	162	693.1	1 328.3	S _{2p3/2} Bound (Au—S)
1	163.2	346.5	467.6	S _{2p1/2} Bound (Au—S)
2	163.7	130.6	0.1	S _{2p3/2} unbound
3	164.8	65.3	0.05	S _{2p1/2} unbound

Au—S 的硫,可能是一SH 发生氧化反应,生成双硫化合物而物理吸附在电极表面^[28]。对 TPPS₄膜而言,由于不能准确拟合出 S_{unbound} 的积分面积,可假定 TPPS₄ 的 S_{2p} 几乎全部以 Au—S 形式结合。从另一方面,说明 TPPS₄ 比 TPPS₁ 膜具有更好的致密性和稳定性。

为了进一步说明多巯基卟啉自组装膜的结构特点,也考察了烷基链长对膜结构的影响。图 5 给出了 TPP[O(CH₂)₆SH]₄ 自组装膜中 S_{2p_{3/2}}、S_{2p_{1/2}} 的结合能及拟合曲线。形成 Au—S 键中 S_{2p_{3/2}} 的结合能为 162 eV (“0”), S_{2p_{1/2}} 的结合能为 163.2 eV (“1”), 与 TPPS₄ 膜的表征结果类似,卟啉分子中所有的一SH 几乎均以 Au—S 键与金基底结合。烷基链长的增加使卟啉分子间的作用力增强,有利于形成更稳定、更致密的多巯基卟啉自组装膜。

3 结 论

制备了不同巯基数目的卟啉自组装膜,并利用光谱技术(UV-Vis)、电化学技术(UV-EIS)、XPS 对其进行了表征,提出了不同类型巯基卟啉自组装膜的结构模型。对于 TPPS₁ 膜,卟啉环与基底可能呈垂直状,由于烷基链的“柔软性”,增加了分子间作用力,膜上卟啉环会有不同程度的倾斜,这已经得到大多数研究者的证实。对于 TPPS₄ 膜,由于巯基数目的增加,使 Au—S 配位成键的作用增强,从而增加膜的致密性和稳定性。由于烷基链的“柔软性”和易变形性,卟啉环的空腔较大(1.2 nm 左右),有部分烷基链可能会进入卟啉环的空腔,从而使卟啉环之间发生重叠,导致卟啉环与基底平行,以“平躺”的方式形成多巯基卟啉自组装膜。另外,通过改变卟啉分子中烷基链长,来增加烷基链间的范德华力,使形成的卟啉自组装膜更致密、稳定。上述研究结果表明,实现功能化卟啉自组装膜在催化领域的应用研究,膜表面卟啉环的状态变化是一个重要的影响因素。

参 考 文 献

- [1] Kwok K S, Ellenbogen J C. Moletronics: Future Electronics[J]. *Mater Today*, 2002, **5**(2): 28-37.
- [2] Carroll R L, Gorman C B. The Genesis of Molecular Electronics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**(23): 4378-4400.
- [3] Whitesell J K, Chang H K. Directionally Aligned Helical Peptides on Surfaces[J]. *Science*, 1993, **261**(5117): 73-76.
- [4] Siiman O, Burshteyn A, Whitesell J K, et al. Tris(3-mercaptopropyl)-N-glycylaminomethane as a New Linker to Bridge Antibody with Metal Particles for Biological Cell Separations[J]. *Bioconjugate Chem*, 2000, **11**(4): 549-556.
- [5] Zhu L, Harima Y, Otsubo T, et al. Electrochemical Properties of Self-Assembled Monolayers of Tripod-shaped Molecules and Their Applications to Organic Light-emitting Diodes[J]. *Chem Commun*, 2001, (18): 1830-1831.
- [6] Hirayama D, Takimiya K, Imahori H, et al. Large Photocurrent Generation of Gold Electrodes Modified with [60] Fullerene-Linked Oligothiophenes Bearing a Tripodal Rigid Anchor[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(4): 532-533.
- [7] Schweikart K H, Malinovskii V L, Lindsey J S, et al. Synthesis and Characterization of Bis(S-acetylthio)-Derivatized Europium Triple-Decker Monomers and Oligomers[J]. *Inorg Chem*, 2003, **42**(23): 7431-7446.
- [8] Schweikart K H, Loewe R S, Lindsey J S, et al. Diverse Redox-Active Molecules Bearing O-, S-, or Se-Terminated Tethers for Attachment to Silicon in Studies of Molecular Information Storage[J]. *J Org Chem*, 2004, **69**(5): 1435-1443.
- [9] Schweikart K H, Malinovskii V L, Lindsey J S, et al. Design, Synthesis, and Characterization of Prototypical Multistate Counters in Three Distinct Architectures[J]. *J Mater Chem*, 2002, **12**(4): 808-828.
- [10] Gryko D T, Li J, Lindsey J S, et al. Studies Related to the Design and Synthesis of a Molecular Octal Counter[J]. *J Mater Chem*, 2001, **11**(4): 1162-1180.
- [11] Gryko D T, Clausen C, Lindsey J S, et al. Synthesis of “Porphyrin-Linker-Thiol” Molecules with Diverse Linkers for Studies of Molecular-Based Information Storage[J]. *J Org Chem*, 2000, **65**(22): 7345-7355.
- [12] Zak J, Yuan H P, Porter M D, et al. Thiol-derivatized Metalloporphyrins: Monomolecular Films for the Electrocatalytic Reduction of Dioxygen at Gold Electrodes[J]. *Langmuir*, 1993, **9**(11): 2772-2774.
- [13] James E H, Timothy A P, Murray R W, et al. Molecular Films of Thiol-derivatized Tetraphenylporphyrins on Gold: Film

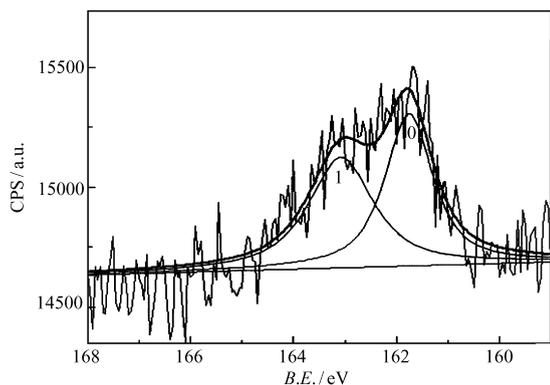


图 5 TPP[O(CH₂)₆SH]₄ 中 S_{2p_{3/2}}、S_{2p_{1/2}} 结合能及拟合曲线

Fig. 5 XPS spectrum and fitting analysis of the sulfur element S_{2p_{3/2}}, S_{2p_{1/2}} of TPP[O(CH₂)₆SH]₄

- Formation and Electrocatalytic Dioxxygen Reduction[J]. *Langmuir*, 1993, **9**(11):3277-3283.
- [14] Amir A Y, Dennis S, Lindsey J S, *et al.* Characterization of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins Bearing Multiple Thiol-Derivatized Rigid-Rod Tethers[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(38):11944-11953.
- [15] Yang J D, Lu X Q, Hu W P, *et al.* Characterization and Application of Self-Assembly Porphyrin with Four "Clips" on Gold Surface[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(28):12320-12324.
- [16] Liu B, Bard A J, Mirkin M V, *et al.* Electron Transfer at Self-Assembled Monolayers Measured by Scanning Electrochemical Microscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(5):1485-1492.
- [17] Wang D J, Zhang J, Li T J, *et al.* Transition Identification of Tailed Porphyrin-Mn(III) Complex in the Near-UV and Near-IR Regions Using Surface Photovoltage Spectrum[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 1996, **93**(1):21-25.
- [18] GUO Ximing, SHI Yuhua, SHI Tongshun, *et al.* Synthesis of *p*-Hydroxylphenylporphyrin Arrays and Their Fluorescence Spectrum Study[J]. *Chinese J Org Chem*, 2006, **26**(2):247-251 (in Chinese).
郭喜明, 师宇华, 师同顺, 等. 系列羟基苯基卟啉的合成及其荧光光谱研究[J]. *有机化学*, 2006, **26**(2):247-251.
- [19] Yeow E K L, Stee R P. Dynamics of Electronic Energy Transfer from the S₂ State of Azulene to the S₂ State of Zinc Porphyrin[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, **5**(1):97-102.
- [20] Bergeron J A, Jr, Gaines G L, Bellamy W D. Monolayers of Porphyrin Esters: Spectral Disturbances and Molecular Interactions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1967, **25**(1):97-106.
- [21] Wen L, Li M, Schlenoff J B. Polyporphyrin Thin Films from the Interfacial Polymerization of Mercaptoporphyrins[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(33):7726-7733.
- [22] Osuka A, Maruyama K. Synthesis of Naphthalene-bridged Porphyrin Dimers and Their Orientation-dependent Exciton Coupling[J]. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**(13):4454-4456.
- [23] Kroon J M, Koehorst R B M, Sanders G M, *et al.* Self-Assembling Properties of Non-ionic Tetraphenylporphyrins and Discotic Phthalocyanines Carrying Oligo(ethylene oxide) Alkyl or Alkoxy Units[J]. *J Mater Chem*, 1997, **7**(4):615-624.
- [24] Kroon J M, Sudholter E J R, Nolte R J M, *et al.* Self-Organization of Amphiphilic Porphyrins at the Air-Water Interface[J]. *Langmuir*, 1995, **11**(1):214-220.
- [25] Gouterman M, Rohbock K, Dolphin D. Porphyrins: XXXI. Chemical Properties and Electronic Spectra of *d*⁰ Transition-metal Complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1975, **97**(11):3142-3149.
- [26] Schick G A, Wagner R W, Lindsey J S, *et al.* Spectroscopic Characterization of Porphyrin Monolayer Assemblies[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(4):1344-1350.
- [27] Boubour E, Lennox R B. Insulating Properties of Self-Assembled Monolayers Monitored by Impedance Spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(9):4222-4228.
- [28] Maximiliane S, Kip D H, Rogers J W, *et al.* Self-Assembly of Tetraphenylporphyrin Monolayers on Gold Substrates[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(13):5644-5653.
- [29] Mikael W, Ulrik G. Self-Assembled Monolayers of Cystamine and Cysteamine on Gold Studied by XPS and Voltammetry[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(19):6370-6378.

Preparation and Characterization of Different Self-Assembled Porphyrin Monolayers

YANG Jiandong^{a,b}, WANG Dulu^a, LU Xiaoquan^{b*}

(^aDepartment of Biology & Chemistry, Longnan Normal College, Chengxian 742500, China;

^bKey Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, Northwest Normal of University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Different self-assembled thiol-substituted porphyrin monolayers (TPPS₁ and TPPS₄) were prepared and characterized by means of UV-Vis, CV, EIS and XPS. The results showed that the self-assembled porphyrin monolayers have different configurations due to the different numbers of the thiol-substitute in porphyrin molecules. Therefore, these porphyrin monolayers showed different performance in catalysis. On the basis of those observations, we proposed a model for the assembling of multi-thiol substituted porphyrin into monolayer. The established method shows potential for building and developing functional self-assembled porphyrin monolayers in the application of bio-catalysis and optoelectronic devices.

Keywords multi-thiol substituted porphyrin compounds, self-assembled monolayer, preparation and characterization, model