第16卷 第3期 感光科学与光化学 Vol. 16, No. 3
1998年8月 PHOTOGRAPHIC SCIENCE AND PHOTOCHEMISTRY Aug., 1998

研究论文

5, 10, 15, 20-四-(4-N, N, N-二甲基十六烷基氨基苯基)卟啉LB膜结构的研究*

贺学忠 周亚琳 王令萱 黎甜楷
张曼华** 沈 涛
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要

研究了两亲性卟啉 5, 10, 15, 20-四-(4-N, N, N-二甲基十六烷基氨基苯基)卟啉(TDMC16PP)在气/液界面上的成膜性能, 制备了其多层LB膜. 用UV-Vis吸收光谱、荧光光谱、偏振UV-Vis吸收光谱和小角X射线衍射对LB膜进行了测试表征. 结果表明: 两亲性卟啉TDMC16PP具有良好的成膜性能, 其LB膜性质稳定, 有较好的结构均匀性和周期性. 在LB膜内, 脂肪链并不是直立的, 卟啉大环平面与基片平面成42.5°排列.

关键词 两亲性卟啉, LB膜

利用Langmuir-Blodgett (LB)膜技术将分子组装成有序的单分子层或多分子层体系, 研究膜内分子间相互作用, 对加深了解结构与性能之间关系有重要意义. 早期LB膜的研究主要着眼于长碳链脂肪酸及衍生物. 近来, 由于对膜性能的特殊要求人们把注意力转向具有特殊分子结构、良好的化学稳定性和优异的光电性能的卟啉和酞菁类大环分子. 许多研究表明, 具有特定功能的卟啉和酞菁衍生物LB膜的成功制备, 将为其在光学、微电子学、光电化学、生物化学传感器和模拟生物过程的广泛应用开辟新的途径. 据报道[1], 四苯基卟啉及其金属配合物在气-液界面上不能形成稳定的单分子层. 众所周知, 具有两亲性的化合物在气-液界面上可以形成稳定的单分子膜. 因此, 本文以两亲性卟

1997年10月13日收到初稿, 1997年11月12日收到修改稿.
* 国家自然科学基金资助(批准号: 59573010)及中国科学院有机固体开放实验室基金资助
** 通讯联系人

啉 5, 10, 15, 20-四-(4-N, N, N-二甲基十六烷基氨基苯基) 卟啉溴化物(简写为 TDMC_{16}PP, 其结构见图 1) 为膜材料, 研究了其在气-液界面上的成膜性能, 制备了质地优良的多层 LB 膜. 通过 UV-Vis 吸收光谱、荧光光谱、小角 X 射线衍射和偏振 UV-Vis 吸收光谱等实验方法研究了卟啉大环分子在 LB 膜中的排列、取向和分子间的相互作用情况. 以期对此类 LB 膜的应用提供理论和实验依据.

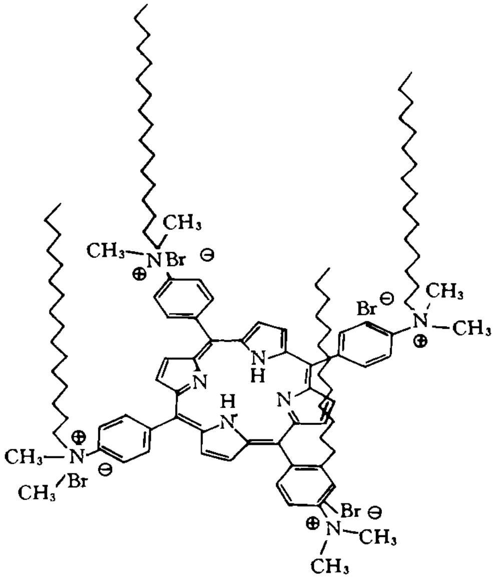

图 **1** TDMC_{16}PP 的结构

The structure of TDMC_{16}PP

1 实验部分

1.1 TDMC_{16}PP 的合成及鉴定

5, 10, 15, 20-四-(4-N, N-二甲氨基苯基) 卟啉由 4-N, N-二甲氨基苯甲醛和吡咯在正丙酸中缩合制得的[2]. 两亲性卟啉 5, 10, 15, 20-四-(4-N, N, N-二甲基十六烷基氨基苯基) 卟啉溴化物的合成参考文献[3]进行, 对提纯方法加以改进. 即在反应完毕后, 减压蒸干溶剂, 加入热乙醚沉降, 用热乙醚洗涤沉淀, 以除去未反应的溴代正十六烷; 干燥后, 用少量甲醇溶解, 过滤除去不溶物. 文献[3]采用在碱性 Al_2O_3 柱上以 $CHCl_3/CH_3OH$ 混合溶剂为洗脱液层析提纯. 在本实验中, 改用在硅胶柱上以 CH_2Cl_2/CH_3OH 混合溶剂为洗脱液层析提纯, 可得到更纯的目标物. 产率 63%. 元素分析: 计算值(%), $C_{116}H_{182}Br_4N_8$, C, 69.53; H, 9.02; N, 5.59; 实验值(%), $C_{116}H_{182}Br_4N_8 \cdot 3H_2O$, C, 67.63; H, 9.17; N, 5.45.

1.2 LB 膜的制备

LB 膜在英国 JOYCE-LOEBL Langmuir Trough 4 型自动程序控制 LB 膜仪上制备. 将制得的 TDMC_{16}PP 固体溶解于氯仿中, 配成浓度为 1×10^{-4} mol/L 的溶液. 用微量注射器在三次蒸馏水亚相(pH= 5.8) 铺展成膜, 15 min 后, 待溶剂($CHCl_3$) 自然挥发后, 以 20 cm^2/min 的速度压缩, 得 -A 等温线如图 2 所示. 把光学玻璃、石英玻璃基片亲水化处理后, 采用 Y 型挂膜法, 分别在其上载膜, 备用. 挂膜时, 压力恒定在 30 mN/m, 提拉速度为 2 mm/min. 所有实验均在室温下进行.

1.3 UV-Vis 吸收光谱、偏振 UV-Vis 吸收光谱、荧光光谱和小角 X 射线对 LB 膜的结构表征

UV-Vis 吸收光谱在岛津 UV-Vis 160A 分光光度计上测定; 偏振 UV-Vis 吸收光谱在 HITACHI 557 分光光度计(附带有偏振器) 上测定; 荧光光谱在日立-850 荧光分光光度计上测定; 小角 X 射线衍射实验是在日本理学 D/max- A 型 X 射线衍射仪上进行的, 利用准狭缝及单色器得到 Cu-K$_1$ 辐射波长 0.154 nm, 实验时管压为 40 kV, 管流为 100 mA.

2 结果与讨论

2.1 TDMC16PP 单分子膜的 -A 曲线

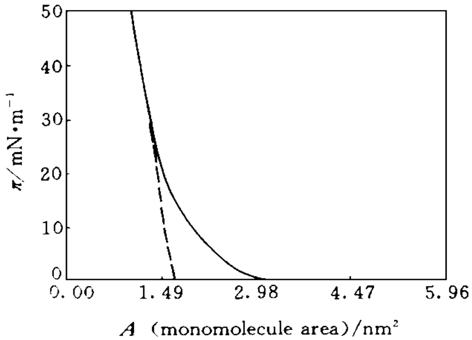

图 2 TDMC$_{16}$PP 单分子膜的 -A 曲线

-A isotherm of TDMC$_{16}$PP monolayer

图 2 是 TDMC$_{16}$PP 单分子膜的 -A 曲线. 根据 Corey-Pauling-Koltum (CPK) 分子模型理论计算[4], *meso*-四苯基卟啉分子大环平面"平躺"在水面上时占据的面积为 1.60 nm^2, 分子大环平面与水面垂直"站立"时面积为 0.7 nm^2. 如果每个烷烃链面积按 0.20 nm^2 计算, 则单个 TDMC$_{16}$PP 分子 "平躺"在水面上时占据的面积约为 2.40 nm^2, 分子环面垂直"站立"在水面上时面积约为 1.10 nm^2(考虑 LB 膜的性质, 至少两条脂肪链不增加其截面积). 沿图 2 -A 曲线凝集区线段外推至压力为零时得到 TDMC$_{16}$PP 单分子占有面积为 1.70 nm^2, 大于分子环面"站立"时面积, 小于分子环面"平躺"时的面积, 表明卟啉分子环面与亚相水面之间有一定的倾角. 另外, 其单分子膜的崩溃压超过 50 mN/m, 转移比是 1.02, 这些结果表明, 与模型化合物四苯基卟啉难于形成 LB 膜不同, TDMC$_{16}$PP 则有着良好的成膜性能.

2.2 TDMC16PP 溶液与 LB 膜 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱的比较

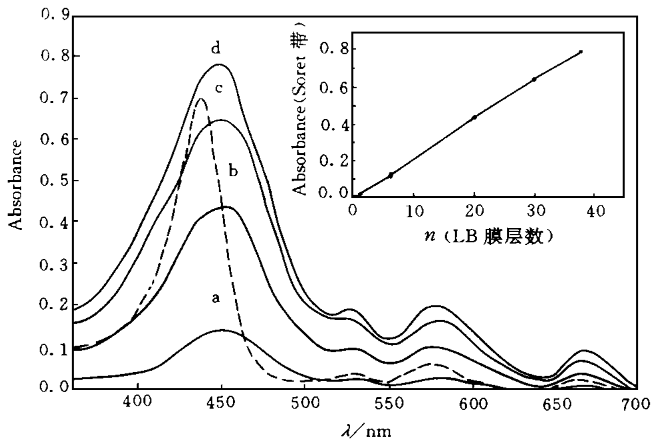

图 3 TDMC$_{16}$PP 氯仿溶液与 LB 膜的 UV-Vis 吸收光谱

—氯仿溶液; - a, 6 层; b, 14 层; c, 26 层; d, 38 层 LB 膜

(插图为 Soret 带吸收强度与 LB 膜层数的关系)

UV-Vis spectra of TDMC$_{16}$PP in $CHCl_3$ solution and LB films

$CHCl_3$ solution (—); LB films (-); a, 6; b, 14; c, 26; d, 38 layers

(Insert: the dependance of absorbance at Soret band on LB films layers)

研究卟啉类分子存在状态对其光吸收特性及分子间能量传递和电子转移的影响十分

重要. 为此, 比较了 TDMC16PP 在氯仿溶液与 LB 膜中的 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱, 结果如图 3 和图 4 所示.

图 3 是 TDMC16PP 在氯仿溶液中与 LB 膜两种状态下的 UV-Vis 吸收光谱, 相对于在氯仿溶液中的吸收峰, LB 膜的吸收峰有明显的红移, 同时伴随 Soret 峰 1/2(半峰宽) 的变宽. 这是由于膜中分子的紧密排列和取向有序性使分子的共轭大 键相互间有一定程度的交叠, 结果使分子中电子的跃迁能降低, 表现为吸收峰红移[5]. 随着 LB 膜层数增加, TDMC16PP LB 膜各吸收峰的吸收强度逐渐增大, 而吸收峰的位置未发生变化. 此外, 从图 3 的插图还可以看出, 对应于卟啉分子 Soret 带的 447 nm 吸收峰的强度随着 LB 膜层数增加而线性增大. 该结果表明本文制备的 TDMC16PP LB 膜具有良好的结果均匀性和周期性[6].

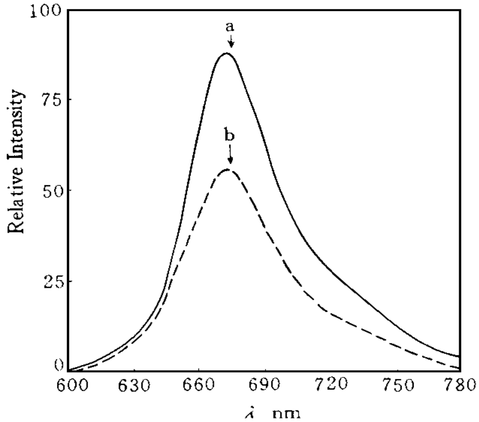

图 4 TDMC16PP 氯仿溶液与 LB 膜的荧光光谱

— 氯仿溶液; --LB 膜

Fluorescence spectra of TDMC16PP in $CHCl_3$ solution and LB films

— $CHCl_3$ solution; --LB films

图 4 是 TDMC16PP 在氯仿溶液中与 LB 膜两种状态下的荧光光谱, 可以看出, 与多数自由基卟啉的荧光光谱不同, TDMC16PP 在氯仿溶液中与 LB 膜两种状态下都只有一个荧光发射峰. 相对于其氯仿溶液, TDMC16PP LB 膜的荧光光谱基本上没有变化[7], 都在 675 nm 处出现发射峰. 随着 LB 膜层数的增加, 荧光强度有所增大, 但不是线性增大, 这可能是由于 TDMC16PP 分子在 LB 膜中密集排列而发生荧光自猝灭所致. 此外, 将在 30 mN/m 的压力下制备的不同层数的 LB 膜避光、低温放置 30 天, 其 UV-Vis 吸收光谱、荧光光谱几乎没有发生变化, 说明制备的 LB 膜有很好的稳定性.

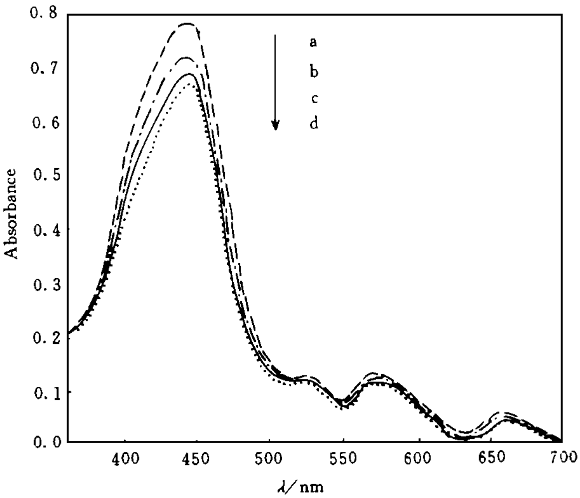

图 5 TDMC16PP LB 膜的偏振 UV-Vis 吸收光谱

Polarized UV-Vis spectra of TDMC16PP LB films

2. 3 TDMC16PP LB 膜的偏振 UV-Vis 吸收光谱

为了确定长链对称取代卟啉大环在 LB 膜内的取向, 实验测定了 TDMC16PP 的 LB 膜的偏振 UV-Vis 吸收光谱, 其结果如图 5 所示.

图 5 中, 曲线 a 和 b 分别对应于偏振光入射角为 45 时, 偏振光电矢量方向平行和垂直于基片提拉方向时的吸收光谱; 曲线 c 和 d 分别对应于偏振光入射角为 0 时, 偏振光电

矢量方向垂直和平行于基片提拉方向时的吸收光谱.

根据 Yoneyama 方程[8], 我们选择最大吸收波长 448 nm 为工作波长, 取卟啉 LB 膜的折光率 $n = 1.42$[9], 可以计算出卟啉大环平面的取向角 , 测定和计算结果列于表 1 中. 表 1 中, 为偏振光入射角, $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别代表入射光偏振方向(电矢量) 平行和垂直于基片提拉方向时的吸光度, D 为双色比(即 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 的比值), 为卟啉分子大环平面与基片平面的夹角, 即所研究的卟啉大环的取向.

表 1 $TDMC_{16}PP$ LB 膜的偏振 UV-Vis 吸收光谱数据表

Data of polarized UV-Vis spectra of $TDMC_{16}PP$ LB films

	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	D	$\cos^2$	
= 0°	0.665	0.689	0.965		
				0.5440	42.5°
= 45°	0.785	0.726	1.081		

从表 1 可以看出, = 42.5℃. 这表明卟啉大环平面与基片平面成倾斜关系, 由此也可以计算出单个 $TDMC_{16}PP$ 卟啉大环在基片平面上的投影面积为 1.77 nm^2, 与从 -A 等温曲线所得的单分子面积 1.70 nm^2 基本一致. 该结果说明在气-液界面上形成的单分子膜能很好地转移到各种基片上得到稳定的多层 LB 膜.

2.4 $TDMC_{16}PP$ 的 LB 膜的小角 X 射线衍射(LAXD)

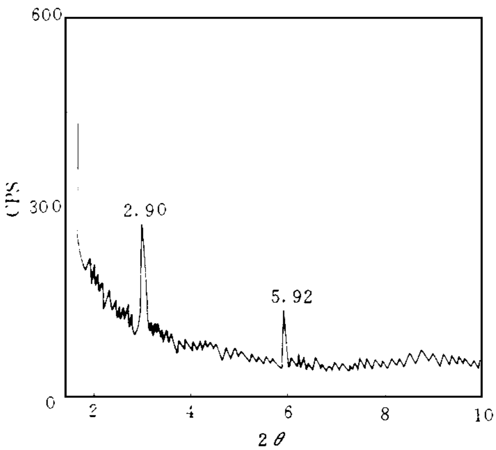

图 6 $TDMC_{16}PP$ LB 膜的小角 X 射线衍射图

LAXD pattern of $TDMC_{16}PP$ LB Films

图 6 是在光学玻璃基片上制备的 39 层 $TDMC_{16}PP$ LB 膜的小角 X 射线衍射图, 可以观察到 2 值分别为 2.90、5.92 的两级 Bragg 衍射峰, 它们分别对应于样品的(001) 和(002) 衍射峰. 此外, 从图中还可以看出, 在(001) 衍射峰之前及(001) 和(002) 衍射峰之间出现了峰形对称的次极大峰[10]. 这些结果说明 LB 膜的层状有序性相当好. 根据 Bragg 衍射公式 $n = 2d\sin$, 计算得到的 d 值分别为 3.05nm、2.99 nm. 对于 Y 型膜, $d/2$ 值等于单分子层的厚度, 即单分子层的厚度大约为 1.5 nm. 对比硬脂酸在直立状态时长 2.2 nm, 可以看出 $TDMC_{16}PP$ 分子长链并不是直立的. 这可能是由于卟啉长链取代基的倾斜(tilting)、互相交叉(interpenetrating) 或弯曲折叠(folding) 造成的, 其结果使长链高度的降低[11], 从而引起 d 值减小.

3 结论

两亲性卟啉 $TDMC_{16}PP$ 在气-液界面上具有良好的成膜性能, 形成的单分子膜能很好地转移到各种基片上得到多层 LB 膜, 制备的 $TDMC_{16}PP$ LB 膜性质稳定, 具有良好的结构均匀性、周期性. 在 LB 膜内, 卟啉脂肪链并不是直立的, 卟啉大环平面与基片平面成 42.5°倾斜排列, $TDMC_{16}PP$ LB 膜具有各向异性.

参 考 文 献

1 Bull R A, Bulkowski J E. Tetraphenylporphyrin monolayers: formation at air-water interface and characterization on the glass supports by absorption and fluorescence spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **92**: 1～11

2 徐 宏, 吴鼎泉, 屈松生, 等. 卟啉化合物的热化学研究Ⅳ. 四苯基卟啉化合物的标准燃烧能和生成焓. 物理化学学报, 1989, **5**(6): 745～748

3 文 珂, 曹锡章. 两亲性卟啉的合成及其 LB 膜. 应用化学, 1992, **9**(3): 70～71

4 Scheidt W R. Trends in metalloporphyrins stereochemistry. *Acc. Chem. Res.*, 1977, **10**: 339～350

5 Luk S Y, Maters F R, Willims J O. Preparation and characterization of LB films of mesoporphyrin Ⅸ dimethylester indium chloride. *Thin Solid Films*, 1988, **157**: 69～79

6 杨孔章, 刘 燕, 冯绪胜, 等. 5-对羟基苯基-10, 15, 20-三对甲氧基苯基卟啉镍 LB 膜的制备与表征. 高等学校化学学报, 1991, **12**(3): 400～402

7 罗 毅, 吴萱阶, 陈彰评, 等. 含长链烷基的单羧基卟啉的合成及 LB 膜的特性. 高等学校化学学报, 1992, **13**(8): 1092～1094

8 Yoneyama M, Sugi M, Saito M. Photoelectric properties of copper phtalocyanine Langmuir-Blodgett film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **25**: 961～965

9 Vandevyver M, Barraud A, Ruaudel-teixier A, *et al*. Structure of porphyrin multilayers obtained by the Langmuir-Blodgett technique. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **85**: 1～11

10 Pomerantz M, Segmuler A. High resolution X-ray diffraction from small numbers of LB layers of manganese stearate. *Thin Solid Films*, 1980, **68**: 33～45

11 Ruaudel-teixier A, Barraud A, Belbeoch B, *et al*. Langmuir-Blodgett films of pure porphyrin. *Thin Solid Films*, 1983, **99**: 33～40

STUDY ON THE STRUCTURE OF 5, 10, 15, 20-TETRA-(4-N, N, N-DIMETHYLHEXADECYLAMINOPHENYL) PORPHYRIN LB FILM

HE Xuezhong ZHOU Yalin WANG Lingxuan LI Tiankai
ZHANG Manhua SHEN Tao
(Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P.R. China)

ABSTRACT

The film-forming properties of 5, 10, 15, 20-tetra-(4-N, N, N-dimethylhexadecylaminophenyl) porphyrin (TDMC$_{16}$PP) on the air/water interface was studied. Multilayers of amphiphilic porphyrin were built up on the glass and quartz substrate. The structure of LB films was characterized by UV-Vis absorption spectra, polarized UV-Vis absorption spectra, fluorescence spectra, and low-angle X ray diffraction (LAXD). The experimental results indicated that TDMC$_{16}$PP has good film-forming performance, TDMC$_{16}$PP LB films have good stability, homogeneity, and periodicity, the long alkyl chains are not straight and the porphyrin macroring in LB films lay on the substrate with a tilted angle 42.5°.

Key words amphiphilic porphyrin, LB films

To whom correspondence should be addressed.