

文章编号: 1671-3559(2011)01-0047-05

取代基对卟啉分子自组装聚集体纳米结构的调节

游 遨, 陈丽娜, 陈艳丽, 李达攀

(济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 运用简单的“one-step”法自组装技术, 将 Meso 位具有不同取代基团的卟啉分子 Meso-5, 10, 15, 20-四(对甲氧基苯基)卟啉(I), Meso-5, 10, 15, 20-四苯基卟啉(II)和 Meso-5, 10, 15, 20-四(对氯苯基)卟啉(III)组装成有机纳米聚集体。利用多种表征手段系统研究化合物(I), (II)和(III)在水溶液中的自组装性质。结果表明, 在自组装过程中, 3种卟啉分子均形成 J 型聚集体, 从化合物(I), (II)到(III), 随着卟啉 Meso 位取代基供电子能力依次下降, 分子间相互作用程度减弱, 其纳米聚集体形貌由二维四方片状逐渐变成一维纳米带。这表明通过调节卟啉 Meso 位取代基的供/吸电子能力, 可以调节分子间非共价键相互作用程度, 从而控制卟啉分子自组装纳米结构的形貌。

关键词: 卟啉; 自组装; 纳米结构; 供/吸电子取代基

中图分类号: O641.3

文献标志码: A

Tuning the Morphology of Self-Assembled Nanostructures of Porphyrin Molecules by Varied Meso-Substituents

YOU Ao, CHEN Lina, CHEN Yanli, LIDa-pan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract Metal free tetrakis(4-methoxyphenyl) porphyrin (I), tetra(phenyl) porphyrin (II) and tetrakis(4-chlorophenyl) porphyrin (III) were assembled into organic nanostructures by “one-step” method. Their self-assembly properties, especially the effect of meso-substituents with varied electron-donating/withdrawing properties on tuning and controlling the morphology of self-assembled nanostructures of these porphyrin derivatives, have been comparatively studied by electronic absorption, transmission electronic microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. J-type aggregates have been formed with the increasing degree of intermolecular interaction (III) < (II) < (I), which are in agreement with the degree of electron-donating and electron-withdrawing properties of meso-substituents. TEM observation suggests that the microcrystal structure is dependent on the degree of intermolecular interaction resulting from varied meso-substituents of these porphyrin derivatives. Square and lamellar nanorods as well as nanobelts structures have been obtained in aggregates of porphyrin (I), (II), (III), respectively. Favorable growing direction of microstructures in these aggregates is different in the self-assembly process which in turn result in different morphology for the self-assembled nanostructures.

Key words porphyrin; self-assembly; nanostructure; electron-donating and/or withdrawing substituents

纳米科学是处于当今科技前沿的、对科技进步和社会发展产生重要影响的学科。具有共轭电子结构的卟啉类化合物, 由于其独特的光、电、催化和生

物化学性质, 卟啉类化合物分子自组装得到的纳米超分子体系, 是最有应用潜能的分子自组装功能纳米器件分子体系^[1-2]。自组装过程是指在热力学平

收稿日期: 2010-05-11

网络出版时间: 2010-10-22 08:45

基金项目: 国家自然科学基金(20871055)

作者简介: 游 遨(1987-), 男, 吉林扶余人, 硕士生; 陈艳丽(1963-), 女, 河北故城人, 教授, 博士, 硕士生导师。

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/37-1378.N.20101022.0845.001.html>

衡条件下,分子间通过非共价键,如范德华力、 $\pi-\pi$ 堆积效应、静电相互作用和氢键等形成的结构稳定、复杂有序且具有某种特殊功能的纳米聚集体或超分子结构的过程。该技术在分子器件和分子调控等方面具有潜在应用前景。近 10 年来材料学及化学界一直探索,通过分子的相互作用进行有机分子纳米结构的自组装,目前关于各种形态有机纳米结构的报道已见很多^[3]。

制备或组装出形貌可以调控的纳米材料,一直是有机功能材料应用方面研究的热点。卟啉分子表面较大且具刚性,是自组装领域中分子构建块(building block)的主要类型之一。卟啉进行分子自组装时,既可以对周边功能取代基团的位置和方向进行选择调节,又可对轴向配体周围的空间大小和相互作用方向进行控制。另外卟啉分子之间还存在着相互作用,这些特性使人们很有兴趣将卟啉发展为分子水平的组装机。例如,Shinkai和Seiji等^[4]人利用两亲性的卟啉组装成一维线状和二维片状纳米结构,并发现卟啉分子在这两种形貌的超分子纳米结构中分别采取 H-聚集和 J-聚集两种不同的聚集模式。而我们课题组也将不同数量,或者数量相同但位置不同的羟基或苯基,引入到三明治型卟啉酞菁 3 层稀土配合物卟啉的 Meso 位苯环的对位上,来调节分子间的弱相互作用力^[5-6]。研究发现,分子间的 $\pi-\pi$ 堆积,氢键之间的协同和竞争达到平衡时,可以得到不同的纳米形貌。但仍然不了解这些弱相互作用力的本质,以及这些弱相互作用力是如何通过协同效应自组装形成稳定有序的纳米聚集体的。

首先,运用简单的“one-step”法自组装技术,将 Meso 位具有不同取代基团的卟啉分子 Meso-5,10,15,20-四(对甲氧基苯基)卟啉, $H_2T(MO)PP(I)$, Meso-5,10,15,20-四苯基卟啉, $H_2TPP(II)$ 和 Meso-5,10,15,20-四(对氯苯基)卟啉, $H_2T(Cl)PP(III)$ 组装成有序超分子聚集体。从中发现从化合物(I),(II)到(III),随着卟啉 Meso 位四苯基类取代基对位基团的供电子能力依次下降,其纳米聚集体形貌由二维四方片状逐渐变成一维纳米带,这表明通过调节卟啉 Meso 位取代基的供/吸电子能力,可以调节分子间非共价键相互作用尤其是 $\pi-\pi$ 堆积、范德华力的协同作用程度,从而控制卟啉分子自组装纳米结构的形貌;我们可以通过对分子结构的设计来调节分子的排列方式,从而得到不同的纳米结构。

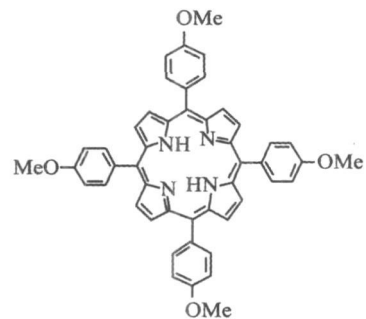
1 实验

1.1 主要仪器与试剂

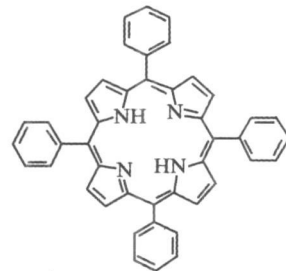
FA 2004N 电子天平; Rigaku D/max- ζ B 型 X 射线衍射仪; Hitachi H-800 透射电子显微镜; Hitachi U-4100 紫外可见吸收光谱仪; K2 system 荧光光谱仪。

分析纯氯仿和甲醇;化学纯三甲基氯硅烷、氢氧化钠、浓硫酸和重铬酸钾;孔径 46 μ m 铜网和 Si 片。配制 φ (三甲基氯硅烷) = 10% 的氯仿溶液, w = 4% 的氢氧化钠溶液,铬酸洗液,实验采用二次去离子水。

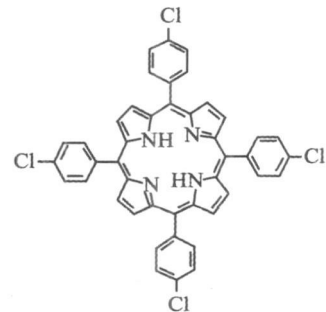
$H_2T(MO)PP(I)$, $H_2TPP(II)$ 和 $H_2T(Cl)PP(III)$ 根据文献方法合成^[7]。分子结构如图 1 所示。



a $H_2T(MO)PP(I)$



b $H_2TPP(II)$



c $H_2T(Cl)PP(III)$

图 1 化合物(I)(II)(III)的分子结构示意图

1.2 试验方法

基片的疏水处理:将石英基片和硅片浸泡在铬

酸洗液中放置 24 h, 接着用 $w = 4\%$ 的氢氧化钠溶液浸泡 12 h, 用高纯水冲洗, 烘干后置于体积分数 $\varphi(\text{三甲基氯硅烷}) = 10\%$ 的氯仿溶液中, 浸泡 2 h, 先后用氯仿、甲醇和三甲基氯硅烷的氯仿溶液淋洗, 然后放入高纯水中保存。

“one-step”法制备有序分子聚集体: 用移液管移取 4 mL 样品氯仿溶液 (0.30 g/L) 加入到圆柱形的称量瓶中 (直径: 4 cm, 高: 2 cm, 总体积: 25.12 cm³), 用滴管向其中缓慢加入少量水, 注意水围绕容器内壁且不要完全覆盖溶液面, 以便留出溶剂蒸发的通道。将其置于通风的地方, 随着氯仿溶液的挥发, 卟啉化合物 (I) (II) (III) 在氯仿/水界面上逐步形成一些细小的聚集体。待氯仿完全挥发, 密集排列的分子膜在水的表面形成。小心的向容器中加入更多的水, 然后将固体基片小心的水平接触到固体薄膜, 然后通过水平提拉, 把聚集体转移到固体基片上。用 N₂ 吹干残留在基片上的水。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱 (UV-VIS) 表征

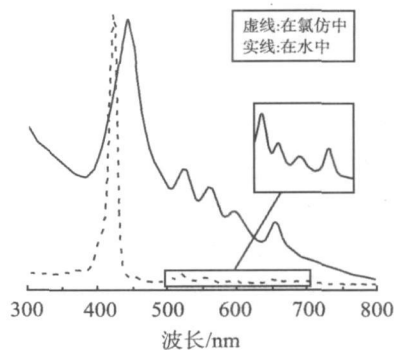
卟啉有特征的 Soret 带和 Q 带, 大量研究表明, 可以通过电子吸收光谱的变化来判断卟啉-卟啉分子的堆积模式即 H (cofacial geometry) 聚集还是 J (slipped stack geometry) 聚集^[8]。图 2 是化合物样品 (I), (II) 和 (III) 溶解在氯仿中 (虚线), 及自组装聚集体分散在水中 (实线) 的 UV-VIS 光谱图。化合物样品 (I), (II) 和 (III) 在氯仿中的吸收给出了自由卟啉 (单体) 的典型吸收峰图^[9], 有一个强的 Soret 吸收带在 418~422 nm 处, 4 个弱的 Q 吸收带在 516~651 nm 的范围中, 具体吸收峰的位置见表 1。从图 2 中可以看出, 化合物 (I), (II) 和 (III) 聚集体的 UV-VIS 光谱与相应的单体 (氯仿溶液) 的吸收光谱相比, 发生了明显的不同。

表 1 卟啉化合物的电子吸收光谱数据 nm

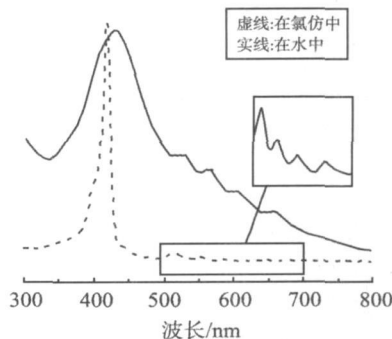
| 卟啉化合物 | 在氯仿溶液中的吸收峰位置 | 聚集体在水中的吸收峰位置 |
|-------|---------------------|---------------------|
| (I) | 422 519 556 592 649 | 441 524 561 596 657 |
| (II) | 418 516 551 588 643 | 430 528 556 602 661 |
| (III) | 419 517 551 592 651 | 428 521 555 597 655 |

形成纳米聚集体后, UV-VIS 光谱发生了明显的变化: 半峰宽与单体 (氯仿溶液中) 的吸收相比明显变宽, Soret 吸收峰和 Q 吸收峰也都发生了不同程度的红移。例如 H₂T(MO)PP(I), H₂TPP(II) 和 H₂T(Cl)PP(III) Soret 吸收峰分别出现在 441 nm,

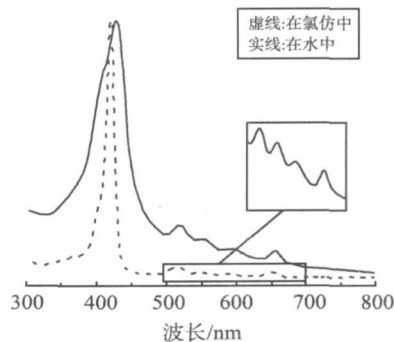
430 nm 和 428 nm 处, 与单体的吸收相比则分别有 19, 12 和 9 nm 的红移。红移程度的不同说明聚集体中生色团间相互作用的强弱不同, 根据激子理论和相关研究^[10-11], 红移表明分子形成 J 聚集体, 红移程度越大, 说明聚集体中分子间相互作用程度越强。考虑到卟啉 M_{eso} 位上取代基供电子能力为 “CH₃O-” 大于 “H-” 大于 “Cl-”, 可见, 供电子取代基可以引起大的能量迁移, 而吸电子取代基引起小的能量迁移。随着 M_{eso} 位上取代基供电子能力的不同, 可以调节形成的 J 聚集体中生色团间相互作用力的强弱。



a H₂T(MO)PP(I)



b H₂TPP(II)



c H₂T(Cl)PP(III)

图 2 化合物在氯仿溶液中和自组装纳米结构在水中的 UV-VIS 光谱图

另外,聚集体的 Q 带与 Soret 带的相对吸收强度 (A_Q/A_S) 与各自单体的吸收相比都有增加, 研究表明, 卟啉的 $\pi-\pi$ 堆积作用会减弱 Soret 带的强度, 从而相应的 Q 带与 Soret 带的强度比值就会增加^[2], 在表明化合物 (I), (II) 和 (III) 形成的聚集体分子之间都存在较强的 $\pi-\pi$ 超分子相互作用, 因此我们推断 J 聚集体中卟啉分子以倾斜的、相互平行的且相叠加的方式排列, 这个结论也被 X 射线衍射实验结果证实。

2.2 透射电子显微镜 (TEM) 图像分析

图 3 为取代基不同的卟啉化合物有序聚集体的 TEM 图像。从图 3 不难发现 3 种不同取代基卟啉化合物聚集体之间有很大的不同, 生成聚集体的形貌与聚集体中生色团的相互作用力有很大的关系。

由于分子间范德华力作用和 $\pi-\pi$ 相互作用的结合, $H_2T(MO)PP(I)$ 聚集形成二维准平行四边形片状结构 (见图 3a), 平行四边形的边长在 300~600 nm, 长宽比接近 1:1。 $H_2TPP(II)$ 自组装形成形貌均匀的纳米棒 (见图 3b), 纳米棒的长度大约为 200 nm, 宽度约在 40 nm, 长宽比约为 5:1。

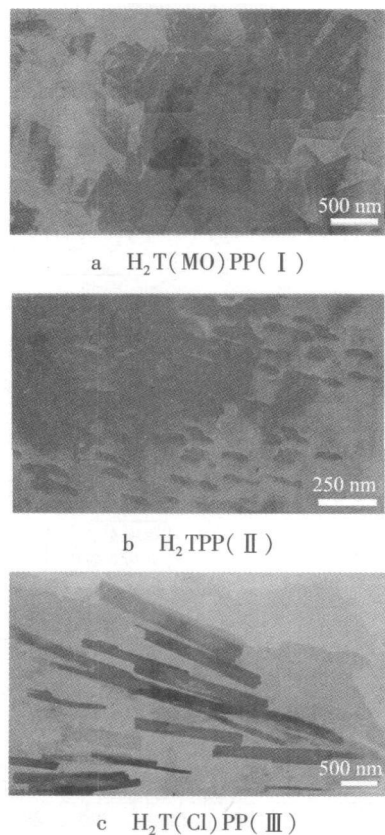


图 3 取代基不同的卟啉化合物有序分子聚集体的 TEM 图像

$H_2T(Cl)PP(III)$ 在自组装过程中形成长约十几 μm 的一维纳米带 (见图 3c), 该纳米结构在 3 个

化合物的聚集体中有着最大的长宽比。尽管根据 UV-Vis 光谱实验可知 3 个卟啉衍生物在自组装过程中均形成 J 聚集体, 但是对纳米形貌的影响却是不同的。从 $H_2T(MO)PP(I)$, $H_2TPP(II)$ 到 $H_2T(Cl)PP(III)$, 随着聚集体红移程度即生色团间相互作用程度的减弱, 纳米超分子将由二维生长逐渐变为一维优势生长。显然卟啉分子 Meso 位取代基供电子能力的不同对调节分子间生色团的相互作用程度进而形成不同形貌的纳米聚集结构起了关键作用。值得一提的是是一维纳米结构对卟啉等有机功能化合物单通道纳米分子器件的研究具有重要意义^[12]。

2.3 X 射线衍射 (XRD) 表征

通过 X 射线衍射技术, 对化合物 (I), (II) 和 (III) 自组装纳米结构内部分子的排列方式作进一步表征分析。图 4 是化合物 (I), (II) 和 (III) 的纳米聚集体衍射图。从图 4 可以看出这 3 种纳米超分子聚集体在低角区 ($2\theta < 10^\circ$) 均出现大的尖峰, 说明这些纳米聚集体中的化合物分子进行了有序堆积^[6, 13-14]。

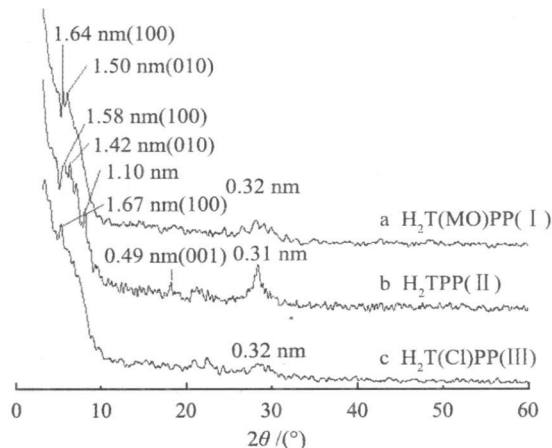


图 4 取代基不同的卟啉化合物有序分子聚集体的 XRD 图

图 4 中化合物 (I) 的纳米聚集体在低角区 $2\theta = 5.40^\circ$ 和 5.90° 出现两个衍射峰, 通过 Bragg 方程计算得到的 d 间距分别为 1.64 nm、1.50 nm, 它们分别指认为 (100) 和 (010) 面, 纳米聚集体没有得到 (001) 峰, 说明分子只沿着 (100) 和 (010) 两个方向优势生长, 这与其二维准平行四边形片状形貌相一致。

化合物 (II) 纳米聚集体出现相似的 (100) 和 (010) 峰, 对应 d 间距分别为 1.58 nm 和 1.42 nm, 参考相关文献中化合物 (II) (四苯基卟啉) 的单晶结构数据^[15], 分子的大小是 1.08 nm (长或宽) \times 0.21

mm(高), 显然 1.1 nm 处出现一个尖的衍射峰, 为一个四苯基卟啉分子的长度。另外化合物 (II) 形成的纳米棒在 0.49 nm 处出现的尖峰可以指认为 (001) 峰, 这一数值与四苯基卟啉在晶体结构中分子间距离 0.42 nm 是接近的^[16]。这样化合物 (II) 棒状聚集体结构中的重复单元格参数是 $a = 1.58 \text{ nm}$, $b = 1.42 \text{ nm}$, $c = 0.49 \text{ nm}$ 。

化合物 (III) 纳米聚集体在 $2\theta = 5.30^\circ$ 有一个衍射峰, 对应的 d 间距分别为 1.67 nm, 为该化合物的 (100) 峰, 其他两个方向上衍射峰的缺失与其聚集体沿着一维模式生长相吻合。值得指出的是, 3 个化合物的纳米聚集体在 d 间距为 0.32 nm 处出现衍射峰, 说明聚集体中存在大环平面间的 $\pi - \pi$ 相互作用。

卟啉化合物 (I), (II) 和 (III) 的 (100) 衍射峰的 d 值在 1.58 ~ 1.67 nm 左右, 根据相关研究参考文献, 小于 2 个分子边对边聚集的长度, 考虑到 3 种化合物均形成 J 聚集体的事实, 显然聚集体的 1 个基本结构单元里的 2 个卟啉分子, 沿分子长轴方向以倾斜的、相互平行的且相叠加的方式排列形成一个二聚体, 构成它们各自的 (100) 衍射峰, 2 个二聚体再沿与分子轴线垂直的方向面对面依靠 $\pi - \pi$ 相互作用, 一个基本结构单元格里由 4 个卟啉分子构成 1 个三维立体晶胞, 这也曾经用来解释许多卟啉化合物共轭系统的聚集行为^[12-16]。

由于卟啉分子结构的差异, 使得分子间生色团的相互作用程度不同, 从而造成纳米结构的优势生长方向发生变化, 进而形成不同形貌的纳米聚集体结构。

3 结 论

(1) 3 种 Meso-位不同取代基的卟啉化合物 (I), (II) 和 (III) 在气-液界面上可以通过自组装形成不同结构和性质的 J 聚集体。

(2) 在自组装过程中, 由于非共价键相互作用即分子间范德华力作用, 由于 $\pi - \pi$ 堆积作用的竞争和协同作用, 使得分子间相互作用程度不同, 进而得到不同的二维和一维纳米形貌。

(3) 卟啉分子 Meso-位取代基供/吸电子能力的不同, 对调节分子间生色团的相互作用程度, 进而在调节和控制卟啉分子自组装纳米结构中起着非常重要的作用。为制备特定形貌有序聚集体, 进行特定功能分子器件研发提供新的参考途径。

参考文献:

- [1] 勇飞飞. 卟啉-酞菁类化合物在金表面的自组装技术和电化学表征 [D]. 济南: 山东大学化学与化工学院, 2006.
- [2] 吴迪, 吴键. 卟啉的分子自组装 [J]. 化学世界, 2004(10): 551-555.
- [3] CHARLES M D, ALESSANDRO V, IVANA R. Self-organized porphyrinic materials [J]. Chem Rev, 2009, 109(5): 1630-1658.
- [4] MICHIMOTO S, SHIN K, SEIJI S, et al. Hydrogen-bond-assisted control of versus J aggregation mode of porphyrins stacks in an organogel system [J]. J Org Chem, 2003, 68: 5037-5044.
- [5] CHEN L N, CHEN Y L, ZHU P H, et al. Self-assembled nanostructures of sandwich-type mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth complexes [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79: 341-344.
- [6] LU G F, CHEN Y L, ZHANG Y X, et al. Morphology controlled self-assembled nanostructures of sandwich mixed (Phthalocyaninato)(Porphyrinato) europium triple-deckers [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 11623-11630.
- [7] GUO H, JIANG J SHI Y, et al. UV-Vis spectrophotometric titrations and vibrational spectroscopic characterization of meso-(p-hydroxyphenyl) porphyrins [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 10185-10191.
- [8] PURRELLO R, MONSIE S L, BELLA CCHIO E, et al. Chiral H- and J-type aggregates of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphine on α -helical polyglutamic acid induced by cationic porphyrins [J]. Inorg Chem, 1998, 37: 3647-3648.
- [9] ULMAN A, MANASSEN J. Synthesis of new tetraphenylporphyrin molecules containing heteroatoms other than nitrogen I tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrin [J]. J Am Chem Soc, 1975, 97: 6540-6544.
- [10] SNOW A W, KADISH K M, SMITH K M. The porphyrin handbook [M]. San Diego: Elsevier Science, 2003: 129.
- [11] KASHAM, RAWLSH R, EL-BAYOUMI M A. The excitation model in molecular spectroscopy [J]. Pure Appl Chem, 1965, 11: 371-392.
- [12] CHE Y, DATAR A, YANG X M, et al. Enhancing one-dimensional charge transport through intermolecular π -electron delocalization: conductivity improvement for organic nanobelts [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 6354-6355.
- [13] CHEN Y L, ZHAO S Y, LI X Y, et al. Tuning the arrangement of mono-crown ether-substituted phthalocyanines in langmuir-blodgett films by the length of alkyl chains and the cation in subphase [J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 289: 200-205.
- [14] CHEN Y L, KONG Y, WANG Y F, et al. Supramolecular self-assembly study of a flexible perylene tetracarboxylic diimide dimer in langmuir and langmuir-blodgett films [J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 330: 421-427.
- [15] KANO K, FUKUDA K, WAKAMOTO, et al. Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 7494-7502.
- [16] KMURA M, WADA K, OHTA K, et al. Organic-inorganic composites comprised of ordered stacks of amphiphilic molecular disks [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 2438-2439.

(责任编辑: 隋 肃, 校对: 刘建亭)