

## 四苯基卟啉在改性磷酸锆层间的插入及荧光增强

石士考<sup>\*,1,2</sup> 刘颖<sup>1</sup> 韩士田<sup>1</sup> 周济<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

(<sup>2</sup> 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

关键词: 四苯基卟啉; 改性磷酸锆; 插入; 荧光

中图分类号: O614.41<sup>2</sup>; O644

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0703-05

### Intercalation and Enhanced Fluorescence of Tetraphenylporphine in Modified Lamellar Zirconium Phosphate

SHI Shi-Kao<sup>\*,1,2</sup> LIU Ying<sup>1</sup> HAN Shi-Tian<sup>1</sup> ZHOU Ji<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(<sup>2</sup> Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** A modified zirconium phosphate (abbreviated as DAZrP) composite with a large interlayer spacing was prepared. Then DAZrP was mixed with an organic chromophore, tetraphenylporphine(TPP) solution. The interlayer spacings and the optical properties of the samples before and after the interaction of TPP and DAZrP were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results manifested that the interlayer spacing of DAZrP was 3.56 nm, and a new lamellar structure corresponding to the *d*-spacing of 3.11 nm was observed after TPP mixed with DAZrP, indicating the intercalation between TPP and DAZrP. After the TPP chromophore was bound to DAZrP, the characteristic fluorescence intensity of the suspension was evidently increased compared with that of TPP solution (at the same concentration), which results from the difference in micro-environment for TPP in DAZrP and in aqueous solution.

**Key words:** tetraphenylporphine (TPP); modified zirconium phosphate; intercalation; fluorescence

近年来,出于节约一次性能源的考虑,人们已经加大对太阳能等天然资源的利用,致力于模拟天然光合作用的研究<sup>[1-3]</sup>,而光合作用中的捕光复合物又称为光子天线。光子天线中往往存在一种或几种猝灭剂,猝灭剂吸收光子后产生激发态的能量可以在不同分子或者同一分子的不同生色团之间转移,转移出能量的一方为能量给体,另一方为能量受体。为了使给体与受体之间能够进行很好的能量传递,并

使得光子天线具备一定的稳定性,我们将生色团插入到一种层状结构的载体中,这种载体为表面活性剂-磷酸锆自组装层状物。

目前研究较多的光子天线载体为多孔硅、*L*-沸石等<sup>[2,4]</sup>,而以 $\alpha$ -磷酸锆( $\alpha$ -ZrP)为代表的一类组成单一、合成简单、结构可调性层状化合物已引起人们越来越多的关注<sup>[5-8]</sup>。我们在 $\alpha$ -ZrP层间插入一种表面活性剂-双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB),合成了具

收稿日期:2006-10-21。收修改稿日期:2007-02-26。

国家杰出青年基金(No.50425204)和国家自然科学基金(No.50472020)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:ssk02@mails.tsinghua.edu.cn

第一作者:石士考,男,40岁,教授,博士;研究方向:光电材料。

有较大层间距(3.56 nm)的 DAZrP。作为高密度生色团的卟啉因其特殊的结构和捕光功能受到众多研究者的青睐<sup>[3,4,9]</sup>,我们的工作是将卟啉生色团插入到这种有机-无机层状化合物中,希望能利用卟啉来找到合适的光子天线,达到利用太阳能的目的。

我们在研究光子天线的过程中采用自组装方式将卟啉分子插入到 DAZrP 层间,研究了卟啉在有机-无机层状结构中的光学性质。发现 DAZrP 可以作为很好的光子天线框架,能使卟啉生色团的荧光显著增强。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

依据文献<sup>[10]</sup>合成了  $\alpha$ -ZrP 层状物。然后取 0.5 g 合成的  $\alpha$ -ZrP, 浸入 10% 的四丁基氢氧化铵(A.R.)的溶液中, 超声 30 min 使混合物胶体化。再加入 0.6 g DDAB(Alfa Aesar, 99%) 表面活性剂, 超声 10 min 后静置, 将上层清液倒出, 然后放入冰箱冷冻, 再真空干燥得到 DAZrP。

本工作所用的 TPP 根据参考文献<sup>[11]</sup>合成。用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, A.R.)试剂溶解, 配成浓度为  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液。

以去离子水作介质, 加入不同浓度(2~8  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的 TPP 溶液和定量的改性磷酸锆-DAZrP, 其中层状物的浓度固定为 0.01%(即在 100 mL 溶液中加入 0.01 g)。使 DAZrP 的浓度保持很低的原因是, 减小光谱学测试中由于层状物本身带来的光散射影响。将卟啉生色团与层状物混合后, 在室温下搅拌 24 h 以上, 目的是确保插入反应能够进行完全。

### 1.2 表征

采用 Perkin Elmer Spectrum GX 分光光度计测定自己合成的 DAZrP 和卟啉生色团的 FTIR 光谱; 采用 Perkin-Elmer TGA7 热重分析仪, 在  $\text{N}_2$  气氛下进行 DAZrP 样品的热重分析, 升温速度为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 用 UNICAM UV500 紫外可见光谱仪测定 TPP 与 DAZrP 作用前后的紫外可见光谱(均用去离子水作参比, 且溶液为中性); 通过 Flash EA 1112 型元素分析仪对合成的样品进行元素分析; 用 VARIAN Cary-Eclipse 荧光分光光度计测定 TPP 与 DAZrP 作用前后的荧光光谱, 所有荧光测试均在室温下进行, 测试时激发狭缝和发射狭缝均保持为 5 nm。在测试卟啉与 DAZrP 作用后悬浮液的紫外可见光谱和荧光光谱时, 需将悬浮液摇匀。用 Rigaku D/Max-RB 型

X 射线衍射仪记录 DAZrP 以及 TPP 与 DAZrP 作用后固体粉末的 XRD 图, 采用 Cu 靶  $K\alpha$  线( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ), 工作电压和电流分别为: 40 kV 和 120 mA, 接收狭缝为 0.3 mm, 扫描速度为  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DAZrP 的性能

#### 2.1.1 XRD 结果

DAZrP 的 XRD 图如图 1 所示。对  $\alpha$ -ZrP 类层状物而言, XRD 图中的 (002) 衍射峰对应的晶面间距(图中  $d$  值)即为相应层状物的层间距。通过布拉格方程对测定结果进行分析, 得到合成的 DAZrP 层间距为 3.56 nm, 稍大于 Kumar 等<sup>[7]</sup>的测定结果 3.3 nm, 远远大于  $\alpha$ -ZrP 本身的层间距 0.76 nm, 这将利于卟啉等大分子生色团的插入。

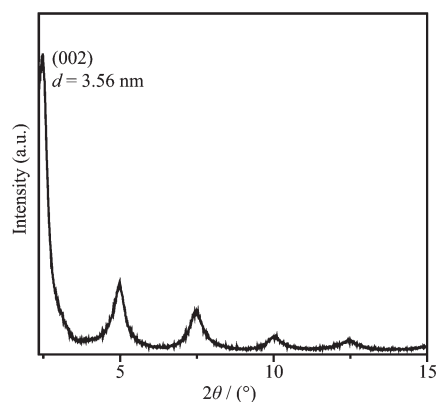


图 1 DAZrP 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of DAZrP

#### 2.1.2 FTIR 光谱

在 DAZrP 的 IR 光谱(图 2)中, 位于 2957, 2923, 2853  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为饱和烷烃中的碳氢( $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ -)伸缩振动吸收峰, 而 1487, 1468  $\text{cm}^{-1}$  的中强度吸收峰和 1378  $\text{cm}^{-1}$  的弱峰为它们的变形振动吸收峰;

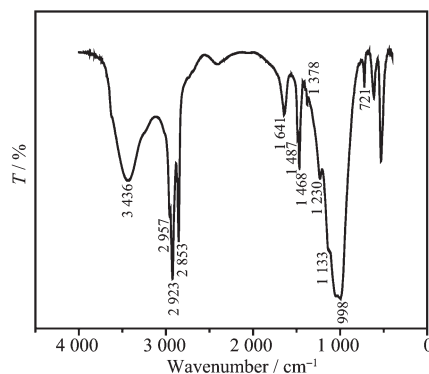


图 2 DAZrP 的 FTIR 光谱

Fig.2 FTIR spectrum of DAZrP

721  $\text{cm}^{-1}$  处为多个亚甲基相连的变性伸缩振动吸收峰;1230 和 1133  $\text{cm}^{-1}$  处为 C-N 键的伸缩振动吸收峰;这些峰的产生均与表面活性剂 DDAB 的特性有关。位于 998  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为 P-O 键的伸缩振动吸收峰,这与  $\alpha$ -ZrP 的 FTIR 图中 P-O 键的吸收峰相同;1641 和 3436  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为结晶水中 O-H 键的吸收峰。

由以上的 XRD 和 FTIR 光谱分析可以看出,表面活性剂 DDAB 已组装在  $\alpha$ -ZrP 层状框架中。

### 2.1.3 热稳定性分析

图 3 为 DAZrP 的 TG 曲线。在 130  $^{\circ}\text{C}$  左右,DAZrP 中的结晶水基本消失。而到 180 $^{\circ}\text{C}$  时,DDAB 开始脱离,到 430  $^{\circ}\text{C}$  左右表面活性剂完全脱离开框架而成为  $\alpha$ -ZrP。超过 430  $^{\circ}\text{C}$  后, $\alpha$ -ZrP 进一步分解成  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 。DAZrP 的分解过程可以概括为:

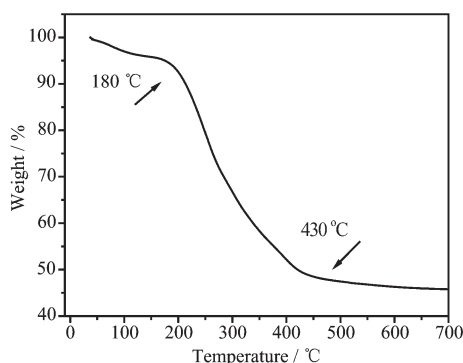


图 3 DAZrP 的热重曲线

Fig.3 TG curve of DAZrP

由此可见,改性层状物 DAZrP 在环境温度低于 180 $^{\circ}\text{C}$  范围内具有很好的热稳定性。

DAZrP 的元素分析结果显示 C 元素的百分含量为 38.29%。在实验误差范围内表明合成的 DAZrP 中,表面活性剂 DDAB 与  $\alpha$ -ZrP 的物质的量的比为 2:3,这与热重分析结果基本相吻合。

## 2.2 TPP 的确定

测试了合成卟啉样品的 FTIR 光谱。大约在 3316  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰对应卟啉生色团的 N-H 的伸缩振动,在 1000~600  $\text{cm}^{-1}$  之间多为卟啉环的骨架振动吸收峰,而在 1600~1450  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰对应苯环骨架的伸缩振动。这与文献<sup>[12]</sup>报导的结果一致。

由元素分析结果(见表 1)可知,合成的卟啉生色团中 C、H、N 元素的含量与理论值非常接近,这说明我们合成了化学纯度很高的 TPP 生色团。

表 1 TPP 的元素分析数据

Data	C	N	H
Experimental	85.50	9.08	4.94
Calculated	85.96	9.12	4.92

## 2.3 DAZrP-TPP 性能表征

### 2.3.1 XRD

DAZrP-TPP(4  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )样品的 XRD 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,TPP 插入后的层状物显示两种层状结构,其中一种层间距为 3.56 nm,即为 DAZrP 的层间距,这与 DAZrP 的 XRD 结果一致;另一种层间距为 3.11 nm,即表明有新的层状物形成。由于新层状物的层间距略小于 DAZrP 的层间距,可以认为是 TPP 生色团插入组装到层状框架中,并置换出一部分 DAZrP 中的表面活性剂。由此可见,单独的 DAZrP 具备一定的热力学稳定性,同时 DDAB 作为预撑剂又有适当的流动性,当体系中存在 TPP 有机生色团时,部分预撑剂能够被卟啉分子所取代。另外,由于四苯基卟啉分子小于 DDAB 撑起的空间,所以 DAZrP-TPP 形成的层间距 (3.11 nm) 略小于 DAZrP 的层间距(3.56 nm)。

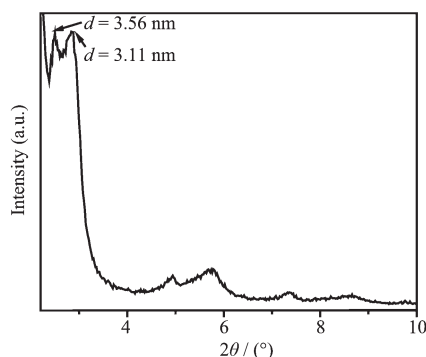


图 4 DAZrP-TPP 的 X 射线衍射图

Fig.4 XRD pattern of DAZrP-TPP

我们还对其他的 DAZrP-TPP(2~8  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )样品进行了 XRD 表征,发现 TPP 的浓度对层间距的变化没有明显的影响。这一现象与金属配合物离子  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  插入改性磷酸锆的情况相近似<sup>[13,14]</sup>。具有直链结构的有机胺在插入磷酸锆中时,形成的改性磷酸锆层间距经常与有机胺的浓度有关<sup>[15]</sup>。而具有非直链的、结构对称的 TPP 和  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  等有机生色团在一定浓度范围内,基本上以一种方式插入到磷酸锆中。

### 2.3.2 FTIR 光谱

将 DAZrP-TPP 悬浮液静置 48 h 以上,然后把

底部的沉淀物取出干燥并进行 FTIR 光谱表征,结果如图 5 所示。图中除了 DAZrP 的特征吸收峰外,  $1618\text{ cm}^{-1}$  和  $617\text{ cm}^{-1}$  处的尖峰为 TPP 分子中苯环骨架的特征吸收峰。由此可见,此沉淀物同时包含了 DAZrP 和 TPP。这与样品的 XRD 结果一致,从而进一步阐明 TPP 已经插入到了层状物 DAZrP 的层间。

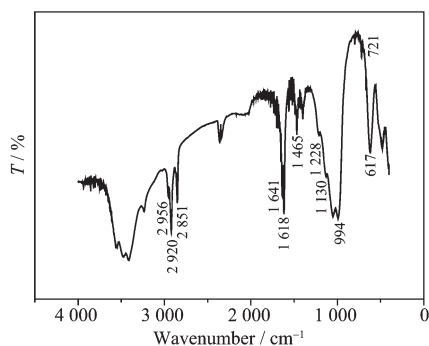


图 5 DAZrP-TPP 的 FTIR 光谱

Fig.5 FTIR spectrum of DAZrP-TPP

### 2.3.3 紫外-可见吸收光谱

图 6 为 DAZrP-TPP 悬浮液的紫外-可见吸收光谱。由图 6 可以看到 TPP 的最大吸收波长位于大约  $420\text{ nm}$ , 它对应 TPP 生色团的 Soret 带吸收。TPP 在  $500\sim 700\text{ nm}$  之间存在 4 个吸收峰, 对应 TPP 生色团的 Q 带。这与 TPP 溶液的吸收谱相似, 说明 TPP 在 DAZrP 层间并没有发生结构变化<sup>[16]</sup>。由图 6 还可看出, 虽然吸收强度随着浓度的增加而增强, 但不完全遵守 Lambert-Beer 定律, 即悬浮液的吸光度值并不与浓度呈正比关系, 这可能是由于层状物的光散射或者少部分 TPP 产生了团聚引起的。

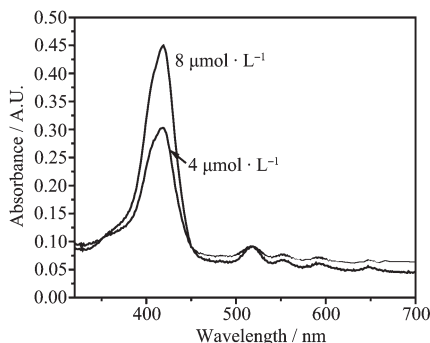


图 6 DAZrP-TPP 悬浮液在不同浓度下的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Visible absorption spectra of DAZrP-TPP suspensions in different concentrations

为了验证 TPP 是否全部插入 DAZrP 层状物中, 我们进行了以下实验, 即将悬浮液静置 48 h 以上后, 取上层清液测试其紫外-可见吸收光谱。结果显

示上层清液的吸收强度极弱, 只是相同浓度溶液吸收度的  $1\%\sim 3\%$ , 这表明绝大部分(超过 97%)的 TPP 生色团与 DAZrP 发生了作用。

### 2.3.4 荧光光谱

图 7 为不同浓度的 TPP 溶液和 DAZrP-TPP 悬浮液, 以  $420\text{ nm}$  为激发波长下的荧光光谱。TPP 溶液的特征发射峰大约在  $653\text{ nm}$  处, 这是来自 TPP 第一激发态( $S_1$ )的零振动能级到基态( $S_0$ )的发射跃迁。DAZrP-TPP 悬浮液的特征发射峰同溶液相比, 稍微有点蓝移, 但变化不大。有趣的是在相同浓度下, DAZrP-TPP 悬浮液与 TPP 溶液的荧光强度相比明显增强(在较低浓度下, 增强效果更为显著)。其原因在于 TPP 生色团在层状物中所经受的微环境与它们在水溶液中所处的微环境有很大的差异。当 TPP 分子被分散到 DAZrP 中后, 层状框架起了遮蔽的作用, 因而减少了碰撞的能量损失。更主要的是, 卟啉分子由于处于更有序的微环境里, 因此减小了其他非辐射去活化过程和猝灭过程的速率。这些影响的静结果, 是层状框架对处于激发单重态的 TPP 分子起了保护作用, 这有利于辐射去活化过程(即产生荧光)与非辐射去活化过程的竞争, 从而提高了荧光的量子产率<sup>[4,8]</sup>。

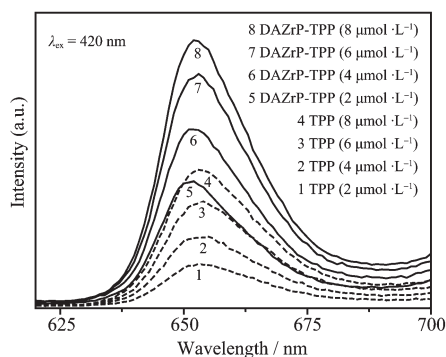


图 7 TPP 溶液(---)和 DAZrP-TPP 悬浮液(—)的荧光光谱

Fig.7 Emission spectra of TPP solutions (dashed lines) and DAZrP-TPP suspensions (solid lines)

## 3 结 论

通过对制备的改性磷酸铝-DAZrP 进行表征可以看出, 表面活性剂 DDAB 可以与层间距较小的  $\alpha$ -ZrP 作用, 形成层状物的层间距扩大为  $3.56\text{ nm}$ , 这促进了具有高密度生色团的 TPP 插入组装到层状框架。TPP 与 DAZrP 作用, 导致层状物的层间距变为  $3.11\text{ nm}$ 。TPP 生色团在 DAZrP 的层状框架中, 处于更有序的微环境。这大大减小了其他非辐射去活

化过程和猝灭过程的速率,从而明显提高了 TPP 生色团的荧光强度。

#### 参考文献:

- [1] Gion C, Marc P, Huub M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**: 1~13
- [2] Mikalai M Y, Mare M, Stefan H, et al. *Chemphyschem.*, **2003**, **4**:567~587
- [3] Wiglusz R, Legendziewicz J, Graczyk A, et al. *J. Alloys and Comps.*, **2004**,**380**:396~404
- [4] García-Sánchez M, Velásquez C, Sosa F R, et al. *Mater. Chem. and Phys.*, **2004**,**84**:216~220
- [5] Thompson M E. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1168~1175
- [6] Kaschak D M, Mallouk T E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:4222~4223
- [7] Kumar C V, Chaudhari A. *Micro. Meso. Mater.*, **2000**,**41**:307~318
- [8] Kaschak D M, Lean J T, Waraksa C C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:3435~3445
- [9] Krashennnikov V N, Ponkratov V V, Kharlamov B M. *J. Lumin.*, **2002**,**98**:221~229
- [10] ZHANG Hua(张 华), XU Jin-Suo(徐金锁), TANG Yi(唐 颀), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1997**,**18**:172~176
- [11] ZHANG Song(张 松), PAN Chao(潘 超), QIAO Qing-Dong(乔庆东). *Huagong Keji (Science & Technology in Chemical Industry)*, **2003**,**11**:15~17
- [12] Saini G S S, Sharma S, Kaur S, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**,**61**:3070~3076
- [13] Marti A A, Colon J L. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:2830~2832
- [14] Shi S K, Zhou J, Zong R L, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**: 218~220
- [15] Rosenthal G L, Caruso J. *J. Solid State Chem.*, **1991**,**93**:128~133
- [16] Wang H Y, Han D X, Li N, et al. *J. Mol. Model.*, **2005**,**12**: 9~15