

# 表面增强拉曼光谱研究基于轴向配位键 结合的金属卟啉自组装膜

程昱川, 王蕴馨, 宋薇, 于苗, 徐蔚青, 赵冰  
(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 选择一种金属卟啉有机物(5-对-烷氧基苯基-10,15,20-三苯基卟啉羟基稀土化合物, HoOH)和4,4'-联吡啶(44BPY)作为自组装膜的基本构筑单元, 利用金属配位作用, 成功地将 HoOH 单分子膜组装到44BPY修饰的银表面. 采用紫外-可见吸收光谱、表面增强拉曼光谱研究了金属卟啉自组装膜的形成并且探索其结构和取向的变化. 结果表明, 底层的44BPY通过4位的N原子垂直吸附到银表面, 另一端的吡啶环上的N原子与 HoOH 的金属中心配位形成化学键. 从而在44BPY长轴向方向上将 HoOH 连接到44BPY自组装膜上, 并形成了新的交替膜. 之后, 底层的44BPY取向发生变化, 更向基底倾斜, 而上层的 HoOH 的分子平面则近乎平行于基底.

**关键词** 表面增强拉曼光谱; 卟啉; 轴向配位; 自组装膜

**中图分类号** O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)01-0121-04

卟啉是由20个碳和4个氮原子组成的共轭大环分子, 碳和氮彼此之间均采用 $sp^2$ 杂化, 剩余的一个 $p$ 轨道被单电子或孤电子对占有, 形成了24个中心和26个电子的大 $\pi$ 键. 卟啉中连接在氮原子上的质子被金属离子取代后成为金属卟啉. 金属卟啉作为一类具有大共轭平面的特殊结构, 对热和光有良好的稳定性和较大的可见光消光系数, 在电荷转移过程中具有独特的作用, 这使它在电化学、配位化学、生物医学、分析化学、催化、新材料等诸多领域中具有广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>. 因此, 人们通过使用许多模型体系来理解、模拟和扩展金属卟啉的功能<sup>[4]</sup>.

自组装技术是由功能化分子构筑有机超薄膜的有力工具<sup>[5]</sup>. 对于有机薄膜而言, 其性质取决于组装分子的性质和薄膜的结构. 自组装技术可以调节薄膜的分子成分、取向, 进而调控薄膜的功能. 基于共价键组装的薄膜还有很高的机械和热稳定性, 因而通过对自组装薄膜的研究能够了解薄膜的结构与性质之间的关系, 并将进一步扩大这类薄膜在实际中的应用. 人们已经成功地利用自组装技术将金属卟啉组装到利用桥联配体改性的金属或氧化物表面<sup>[6]</sup>. Pilloud等<sup>[7]</sup>用紫外和荧光光谱研究了吸附在硫醇硅烷化的基底上的卟啉和金属卟啉, 证实卟啉和金属卟啉可以通过与基底表面的硫醇基连接形成硫醚, 从而化学吸附到基底上.

利用表面增强拉曼(SERS)光谱技术, 我们曾研究了几类交替沉积的自组装膜体系<sup>[8~11]</sup>. 本文在以前研究工作的基础上, 利用轴向连接的方法将一种金属卟啉有机物 HoOH 吸附到44BPY修饰的银基底上, 并应用紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱、SERS光谱技术研究金属卟啉自组装膜的形成并且探索了其结构和取向的变化.

## 1 实 验

### 1.1 样品与试剂

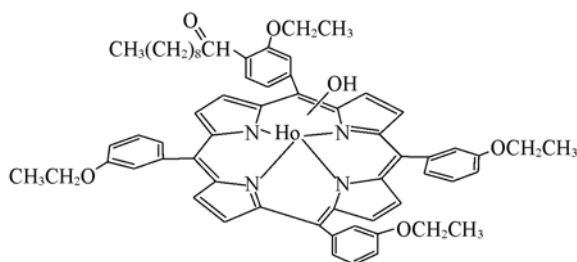
样品 HoOH 由吉林大学化学学院刘国发研究小组提供, 其结构示于 Scheme 1; 44BPY 为中国医药

收稿日期: 2006-03-16.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473029, 20573041)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目、教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队项目(批准号: IRT0422)、教育部留学回国人员科研启动基金和吉林大学创新基金资助.

联系人简介: 赵冰(1964年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱学研究. E-mail: zhaob@mail.jlu.edu.cn

集团上海化学试剂公司产品, 纯度为 98.0% 以上; 蒸镀所用的 Ag 购于 Alfa 公司, 纯度为 99.95%; 氯仿为天津天泰公司的产品, 分析纯.



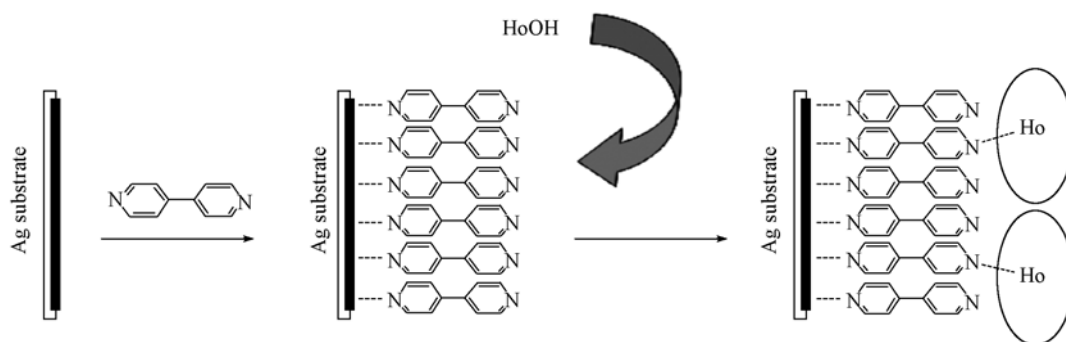
**Scheme 1** Structure of [5-*para*-alkyloxyphenyl-10, 15, 20-tri(*m*-ethoxyphenyl)] porphyrin hydroxy rare earth complexes

## 1.2 银基底的制备

采用热蒸镀的方法将银沉积在清洁的玻璃基片上制成银岛膜, 实验压力控制在  $6.7 \times 10^{-4}$  Pa, 膜的厚度和沉积速度由石英晶振片监测.

## 1.3 自组装膜的制备

将 12 nm 厚的银岛膜在 44BPY ( $10^{-4}$  mol/L) 的甲醇溶液中浸泡 20 min, 取出后用甲醇超声 3 min, 再用甲醇充分淋洗, 氮气吹干, 测定其紫外可见吸收光谱和 SERS 光谱. 然后将此基片浸入到 HoOH ( $10^{-4}$  mol/L) 的氯仿溶液中 20 min, 取出后用氯仿超声洗涤 3 min, 依次用氯仿和二次去离子水洗净, 测其紫外可见吸收光谱和 SERS 光谱. 制备过程示于 Scheme 2.



**Scheme 2** Description for the preparation of the SAM of HoOH on a 44BPY modified silver substrate

## 1.4 仪器

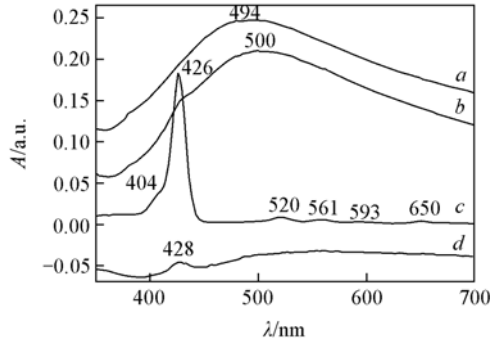
紫外-可见光吸收谱采用日本 Shimadzu 公司 UV-3100 光谱仪测量, 狭缝宽度为 2 nm, 实验时, 以清洁的玻璃片为参比, 将银基底放在样品的光路中进行测试; 共聚焦拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司生产的 1000 型光谱仪, 激发波长 514.5 nm, 激发功率为 4.0 mW, 积分时间 20 s, 累加 3 次; 数据分析以 GRAMS/32(Galatics) 为平台, 利用 Renishaw v1.3 WIRE 软件进行处理.

## 2 结果与讨论

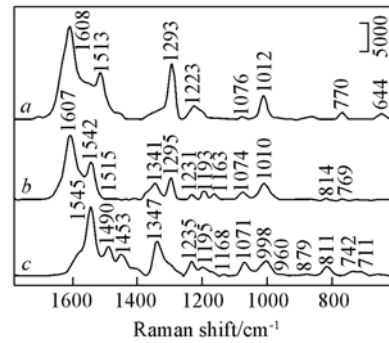
### 2.1 紫外-可见光谱

图 1 为 44BPY 修饰过的银岛膜、HoOH 自组装在 44BPY 修饰的银岛膜和 HoOH 氯仿溶液的 UV-Vis 光谱. 图 1 谱线 *c* 的 HoOH 氯仿溶液的紫外光谱中出现 6 个吸收峰, 分别为 404, 426, 520, 561, 593 和 650 nm, 前两个为 Soret 带, 其它谱带可归属为 Q 带. 图 1 谱线 *a* 在可见光区出现一宽峰, 并延伸到近红外区, 其最大吸收值在 494 nm 处. 这是典型的银岛膜的吸收, 为银岛膜的表面等离子激发所引起的. 在图 1 谱线 *b* 的 HoOH-BPY 自组装膜的紫外-可见光谱中, 出现 428 和 500 nm 两个吸收峰. 图 1 谱线 *d* 为图 1 谱线 *b* 与 *a* 的差谱. 428 nm 处吸收峰为 HoOH 的 Soret 带, 这说明 HoOH 已经成功地组装到 44BPY 修饰的银岛膜上. 众所周知, Soret 带对环境的变化非常敏感. 其与溶液中的谱线相比变宽并红移, 这可能是由 HoOH 的中心金属原子与 4,4'-BPY 配位后卟啉环电子结构的变化以及膜中与溶

液中生色基团间的相互作用存在差异而引起的. 峰的位移较小说明卟啉分子在膜中的相互作用状态与其在溶液中的相近<sup>[12~14]</sup>. 图1谱线 *b* 中 500 nm 处的吸收峰相对于图1谱线 *a* 中的吸收峰红移 6 nm. 这是因为当 HoOH 自组装到 44BPY 修饰的银岛膜上, 该层自组装膜会改变银岛膜的光学和电磁学性质, 因此表现为吸收降低和表面等离子谱带位移, 降低和位移的程度与银膜的厚度有关.



**Fig. 1** UV-Vis spectra of a 44BPY SAM-modified silver island film (*a*), a monolayer film of HoOH on a 44BPY SAM-modified silver island film (*b*), HoOH in  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L and chloroform solution (*c*) and the differential spectrum of *b* and *a* (*d*)



**Fig. 2** Surface enhance Raman spectra of a SAM film of 44BPY (*a*) and an alternating bilayer SAM of HoOH powder and 44BPY (*b*), and a Raman spectrum of HoOH in bulk (*c*)

## 2.2 表面增强拉曼散射光谱

图2谱线 *a* 和 *b* 为吸附在银岛膜上的 44BPY、HoOH 自组装在 44BPY 修饰的银岛膜上的 SERS 光谱, 图2谱线 *c* 是 HoOH 粉末的拉曼光谱. HoOH 主要拉曼谱带的指认列于表 1<sup>[15]</sup>. 与 44BPY 的体相拉曼光谱<sup>[8]</sup>相比, 1619  $\text{cm}^{-1}$  处归属为  $B_{1g}$  模式, 它退化成一个肩峰, 而归属为  $A_g$  模式的 1608  $\text{cm}^{-1}$  的强度增加. 由于面内的全对称模式有最大程度的增强, 而涉及面外模式的不增强, 因而 44BPY 是通过吡啶环上的 N 原子直立吸附到银表面的. 与图2谱线 *c* 相比, 图2谱线 *b* 中在 1544, 1341, 1231, 1193, 1163 和 814  $\text{cm}^{-1}$  处出现 6 个新峰, 这些峰明显是 HoOH 的振动谱峰. 图2谱线 *b* 中同时出现 44BPY 及 HoOH 的振动峰, 表明 HoOH 已组装到 44BPY 上. 当分子通过化学吸附到金属表面时, 相应的 SERS 谱带的位置和相对强度都会发生明显的改变; 物理吸附的分子实际上与相应的自由分子的拉曼光谱几乎一样, 只是谱峰宽度和强度会稍有变化.

**Table 1** Raman shift and assignment for the bands of HoOH in bulk and SAM<sup>\*</sup>

Raman shift/ $\text{cm}^{-1}$		Assignment	Raman shift/ $\text{cm}^{-1}$		Assignment
Bulk	SAM		Bulk	SAM	
1545	1542	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)/\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$	1195	1193	$\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1347	1341	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})/\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$	1168	1163	$\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1235	1231	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$	811	814	$\delta(\text{Pyr. def.})$

\* The designates  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_\beta$  refer to the carbon atoms adjacent to the nitrogen atom and at the  $\beta$ -pyrrole position, respectively.

我们可观察到, 膜中的谱峰与体相对应的谱峰相比, 均向低波数发生了位移. 1341 和 1231  $\text{cm}^{-1}$  为卟啉环上  $\alpha$ -C 原子与其相连的 N 原子间的伸缩振动, 属于“结构敏感峰”, 它们峰位的位移表明, HoOH 通过中心原子与吡啶环上的氮原子生成 Ho—N 配位键固定在银基底上. 卟啉分子的中心金属具有空轨道, 而 44BPY 的吡啶基的 N 原子具有孤对电子, Ho—N 配位键生成后, Ho 原子上电子云密度增加, 原子半径增大, 导致卟啉环扩张, 因此卟啉环的大  $\pi$  共轭体系被削弱, 使卟啉环上有关的键长增加, 从而在谱图上表现出“结构敏感峰”向低波数位移<sup>[13,14,16]</sup>. 当 HoOH 组装到 44BPY 上后位于 1223  $\text{cm}^{-1}$  处的 44BPY 分子的 C—H 面内弯曲振动模式消失, 说明 44BPY 分子的取向已发生了变化. 根据 SERS 选择定则, 该峰的消失表示 44BPY 分子上修饰了 HoOH 后, 其分子向基底发生了倾斜.

## 3 结 论

本文利用 UV-Vis、SERS 光谱法研究了金属卟啉 HoOH 自组装膜以 44BPY 为偶联剂在银岛膜上的

形成. 结果表明, 44BPY 组装到银表面以后, 以其中一个吡啶环上的 N 原子垂直吸附在银的表面, 另一个吡啶环上的 N 原子和 HoOH 的中心金属形成配位键, 在 44BPY 长轴方向上将 HoOH 连接到 44BPY 的单分子膜上. 在修饰上 HoOH 后 44BPY 取向发生变化, 更向基底倾斜.

### 参 考 文 献

- [1] Ghosh A., Wondimagegn T. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 8101—8102
- [2] YANG Wei-Jun( 阳卫军), GUO Can-Cheng( 郭灿城), MAO Yan-Li( 毛彦利), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities( 高等学校化学学报)[J] 2005, **26**(9): 1695—1698
- [3] SHENTU Bao-Qing( 申屠宝卿), WENG Zhi-Xue( 翁志学), PAN Zu-Ren( 潘祖仁), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities( 高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 162—165
- [4] Roth K. M., Gryko D. T., Clausen C. . J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 8639—8648
- [5] Ulman A. . An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett Films to Self-assembly[M], San Diego, CA: Academic Press, 1991
- [6] Zaruba K., Matejka P., Volf R., *et al.* . Langmuir[J], 2002, **18**: 6896—6906
- [7] Pilloud D. L., Moser C. C., Reddy K. S., *et al.* . Langmuir[J], 1998, **14**: 4809—4818
- [8] Wang X., Zhao B., Wang Y., *et al.* . Materials Science & Engineering C[J], 1999, **10**: 3—6
- [9] Li X. L., Xu W. Q., Jia H. Y., *et al.* . Applied Spectroscopy[J], 2004, **58**: 287—291
- [10] Li X. L., Xu W. Q., Jia H. Y., *et al.* . Thin Solid Films[J], 2004, **457**: 372—380
- [11] LI Xiao-Ling( 李心灵), XU Wei-Qing( 徐蔚青), JIA Hui-Ying( 贾慧颖), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities( 高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(11): 2131—2133
- [12] Zhang Z. J., Imae T. . Nano Lett. [J], 2001, **1**: 241—243
- [13] Spiro T. G., Burke J. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1976, **98**: 5482—5489
- [14] Spaulding L. D., Chang C. C., Yu N. T., *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1975, **97**: 2517—2525
- [15] JIA Hui-Ying( 贾慧颖), XU Wei-Qing( 徐蔚青), QI Ming-Hui( 齐明辉), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities( 高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 338—341
- [16] ZHU Zi-Hua( 朱梓华), SHENG Xiao-Xia( 盛晓霞), ZHANG Zhi-Jun( 张智军), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities( 高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(8): 1368—1372

## SERS Spectroscopy Studies on the Self-assembled Films of Metalloporphyrin Based Axial Ligation

CHENG Yu-Chuan, WANG Yun-Xin, SONG Wei, YU Miao, XU Wei-Qing, ZHAO Bing\*

(Key Lab of Supramolecular Structure and Materials of Education Ministry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** We select a [5-*para*-alkyloxyphenyl-10, 15, 20-tri(*m*-ethoxyphenyl)] porphyrin hydroxy rare earth complexes(HoOH) and 4, 4'-bipyridine(44BPY) as the blocking units, and successfully assemble a HoOH monolayer on the 44BPY-modified silver surface based on axial ligation. The structure and orientation of the SAMs were studied by UV-Vis and SERS spectroscopy. The results reveal that 44BPY is assembled onto the silver surface with an end-on adsorption *via* 4-position nitrogen. The other side pyridine groups coordinate into the central metal ions of HoOH. Therefore, a HoOH monolayer is ligated to the underlying 44BPY layer along its axial direction, forming new alternative films. In the alternative films, the oblique angle between the molecular long axis of 44BPY and the normal of the substrate increased, while the molecular plane of HoOH was nearly parallel to the substrate.

**Keywords** SERS; Porphyrin; Axial ligation; Self-assembled film

(Ed. : V, I)