

# 磺化双酞菁钴自组装膜结构的 表面增强拉曼光谱

安 静, 贾慧颖, 赵 冰, 杨光第, 徐蔚青  
(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 采用自组装的方法构建了双核磺化酞菁钴轴向配位有序排列的膜层结构. 结合双核磺化酞菁钴分子体系自身所具有的性质及其和桥联分子四巯基吡啶之间相互作用的信息, 对其自组装膜的表面增强拉曼光谱进行了分析, 探讨了其自组装行为, 合理地解释了本自组装体系的膜层结构. 研究表明, 双核磺化酞菁钴分子(Bi-CoPc)在这种自组装膜中是以与基底平面存在一定夹角的倾斜的方式排列的.

**关键词** 磺化双酞菁钴; 表面增强拉曼光谱; 自组装

**中图分类号** O657.37

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)12-2355-04

酞菁类化合物分子体系具有大环平面共轭结构, 富含电子, 且有较高的化学稳定性、热稳定性和光稳定性. 这种结构性质使其在催化、光学材料、液晶材料和分子器件等许多领域获得了应用<sup>[1-4]</sup>, 并在其它领域中也表现出了巨大的潜在应用前景<sup>[5]</sup>. 将酞菁分子组装成有序结构是拓展其功能的一个重要途径, 可使其在应用性能方面获得很大的提高和突破. 但是获得这种有序薄膜的微观结构信息对研究手段提出了更高的要求, 即在薄膜所包含的少量物质中获得分子本身及其排列方式的信息. 用表面增强拉曼光谱(SERS)对这种薄膜进行研究具有独特的优势. 巨大的增强因子(一般范围 $10^4 \sim 10^{12}$ )使其具备单分子膜层的检测灵敏度, 大量的振动光谱信息可以给出吸附分子种类、吸附分子状态和分子取向等信息, 且具有无损伤检测的特点. 目前, 用表面增强拉曼光谱手段对双核磺化酞菁钴(Bi-CoPc)分子进行研究尚未见报道.

本文采用自组装方法构建了双核磺化酞菁钴与4-巯基吡啶(4MPY)轴向配位的有序膜层结构, 结合双核磺化酞菁钴分子体系所具有的独特性质, 对这种自组装膜的表面增强拉曼光谱进行了分析, 以研究膜层的结构性质. 根据双核磺化酞菁钴电子构型的特点及其与桥联分子4-巯基吡啶相互作用的信息, 探讨了4-巯基吡啶在基底上的排列方式及该组装体系膜的整体结构, 这对于进一步探讨这类酞菁功能分子有序结构的组装化学及其应用具有重要的意义.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Renishaw-1000型共聚焦拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司), 激发光源为氩离子激光器, 激发线为514.5 nm; DMLM型显微镜(德国Leica公司)分辨率为 $2 \text{ cm}^{-1}$ , 积分时间为30 s, 功率为4.2 mW, 50倍物镜; UV-3100型紫外-可见光谱仪(日本Shimadzu公司), 光路狭缝为2 nm.

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)(Aldrich公司), 重均分子量 $M_w$ 约为100000~200000, 该产品是质量分数为20%的水溶液; 4-巯基吡啶(Aldrich公司, 纯度为95%)使用前经甲醇重结晶提纯; 实验用水均为高纯水.

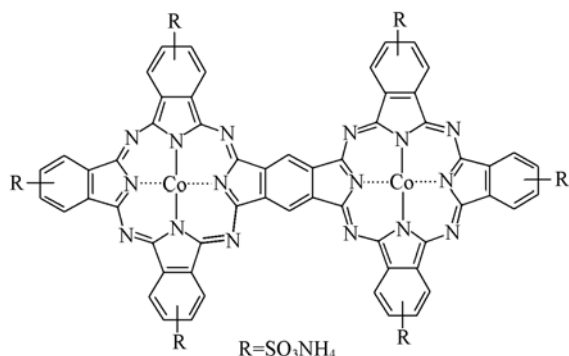
### 1.2 实验过程

双核磺化酞菁钴参照文献[6]的方法合成和纯化, 其结构式见Scheme 1.

收稿日期: 2007-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20627002和20573041)资助.

联系人简介: 徐蔚青, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米结构与材料的光谱研究. E-mail: wqxu@jlu.edu.cn



Scheme 1 Chemical structure of Bi-CoPc

收光谱最大吸收峰位置在 425 nm 处, 平均粒径为 73 nm, 被负电荷包裹, 经过此步处理即在石英基片上通过静电力组装上了银胶粒. 将经过上述处理的石英基片取出后, 用高纯水洗净并用氮气吹干后, 置于  $10^{-3}$  mol/L 的 4MPY 水溶液中 30 min, 使 4MPY 在银基底表面充分吸附后, 取出, 用大量高纯水洗净, 氮气吹干并测其紫外-可见吸收光谱和表面增强拉曼光谱. 然后再浸泡在  $10^{-4}$  mol/L 的 Bi-CoPc 水溶液中 1 h, 使 Bi-CoPc 和经过 4MPY 修饰后的银基底充分作用, 形成 Bi-CoPc 的自组装膜. 取出, 用超声洗涤干净, 用氮气吹干, 测其紫外-可见吸收光谱和表面增强拉曼光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见吸收光谱分析

图 1 为各步组装过程中的紫外-可见吸收光谱, 从银基底的紫外-可见吸收光谱(图 1 谱线 *a*)可以看出, 银基底的吸收峰出现在 383 nm 处, 约在 635 nm 处出现宽带, 表明基底上一些银纳米粒子发生了聚集作用. 图 1 谱线 *b* 中经 4MPY 修饰后银基底的吸收峰出现在 417 nm 处并变宽. 吸收峰变宽并发生红移的原因被认为是 4MPY 和银基底发生了相互作用, 另一个原因是溶液刻蚀了基底银膜<sup>[8~10]</sup>. 图 1 谱线 *c* 为进一步组装了 Bi-CoPc 分子的吸收峰, 银基底相应的吸收峰出现在 426 nm 处, 这是组装双核磺化酞菁钴后导致银的表面等离子体共振 (SPR) 进一步向长波方向位移的结果, 也直接表明了双核磺化酞菁钴发生了配位作用. 另外, 在约 687 nm 处出现了一个很宽的吸收峰. 图 1 谱线 *d* 中 Bi-CoPc 的水溶液的吸收峰出现在 604 和 671 nm 处. 其中, 671 nm 处的吸收峰是 Bi-CoPc 单体的 Q 带的吸收峰, 而 604 nm 处的吸收峰则是由于 Bi-CoPc 在水溶液中存在的聚集体所产生的. 图 1 谱线 *d* 中 671 nm 处的吸收峰在图 1 谱线 *c* 中红移到了 687 nm 处并变宽. 这是由于 Bi-CoPc 吸收峰的 Q 带对环境变化敏感所致<sup>[11,12]</sup>, 如果有轴向配体连接到金属酞菁的中心金属上, Q 带会向长波方向移动, 而且配体供电能力越强, Q 带向长波方向移动的幅度越大. 图 1 谱线 *c* 中在 687 nm 处的峰表现出红移和变宽揭示了 Bi-CoPc 和 4MPY 成键以及作用的情况, 表明在 4MPY 修饰的银基底上成功地组装了 Bi-CoPc 的单层膜.

### 2.2 表面增强拉曼光谱分析

图 2 是 4MPY 的固体(图 2 谱线 *a*)、Bi-CoPc 的固体(图 2 谱线 *b*)、4MPY 组装到银基底上(图 2 谱线 *c*)以及 Bi-CoPc(图 2 谱线 *d*)组装到经 4MPY 修饰后的银基底上的表面增强拉曼光谱图. 对比图 2

自组装成膜的过程: 将石英片依次在蒸馏水、乙醇、丙酮、氯仿、丙酮、乙醇和蒸馏水中清洗干净, 放入体积比为 3:7 的双氧水(体积分数为 30%)和浓硫酸混合溶液中进行羟基化处理, 煮至混合溶液没有气泡产生后, 冷却, 再用高纯水洗净. 然后浸泡在质量分数为 0.5% 的正电荷聚电解质 PDDA 溶液中 30 min, 使石英基片表面被正电荷修饰. 把经修饰的基片取出, 用高纯水洗净后浸入到预先制备好的银溶胶<sup>[7]</sup>中 1 h 以上. 此银溶胶的紫外-可见吸

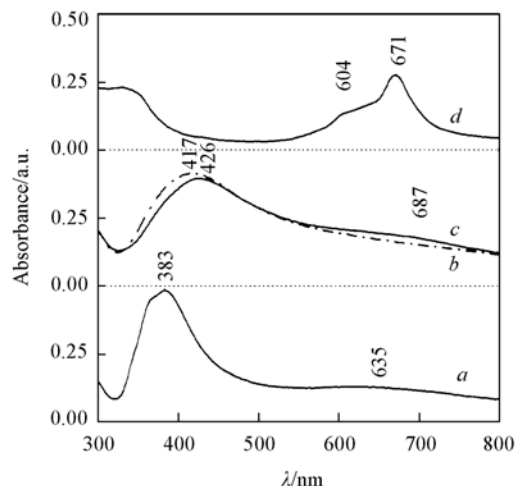


Fig. 1 UV-Vis spectra of a silver substrate (*a*), a 4MPY SAM-modified silver substrate (*b*), a monolayer film of Bi-CoPc on a 4MPY SAM-modified silver substrate (*c*) and Bi-CoPc in water solution ( $10^{-6}$  mol/L) (*d*)

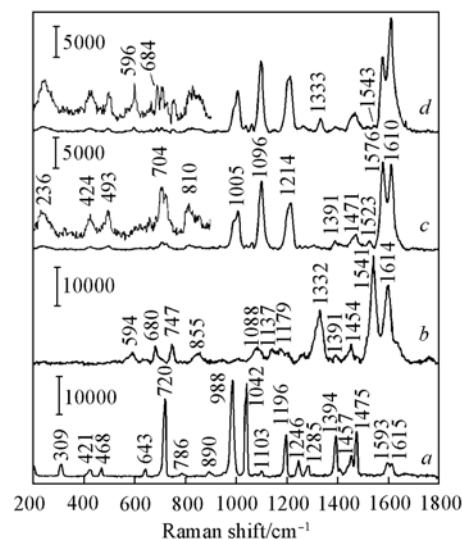
谱线 *c* 和 *d* 可以看出, 图 2 谱线 *d* 多出了位于 596, 684, 1333 和 1543  $\text{cm}^{-1}$  处的几个峰, 与图 2 谱线 *b* 对比可知, 这几个峰可归属于 Bi-CoPc 的峰. 由于 Bi-CoPc 分子与增强基底之间隔着 4MPY 分子长度, 属于长程作用, 几个新峰的出现表明了 Bi-CoPc 的组装成功, 同时表明长程作用对表面增强拉曼光谱仍然有效.

Bi-CoPc 分子在自组装膜层中的排列取向对表面增强拉曼光谱峰的检出信号有着直接的影响, 而 Bi-CoPc 的分子取向决定于其与 4MPY 的作用方式以及 4MPY 在银基底上的排列取向. 组装上 Bi-CoPc 后(图 2 谱线 *d*), 新峰 596, 684  $\text{cm}^{-1}$  归属于 Bi-CoPc 的 C—H 面外弯曲振动模式<sup>[12]</sup>, 对于 Bi-CoPc 分子膜层的长程检测属于电磁场增强, 根据表面增强拉曼光谱的增强选择定则<sup>[14]</sup>, 这些峰的出现表明平面分子 Bi-CoPc 在其自组装膜层中是平行于基底表面或存在一定的夹角. 而图 2 谱线 *d* 中 1333 和 1543  $\text{cm}^{-1}$  处的新峰归属于平面分子 Bi-CoPc 的 C—N 和 C—C 的伸缩振动模式, 同样根据表面增强拉曼光谱的增强选择律, 这两个面内振动模式的出现, 表明平面分子 Bi-CoPc 并非平行于金属基底表面, 而是存在一个夹角.

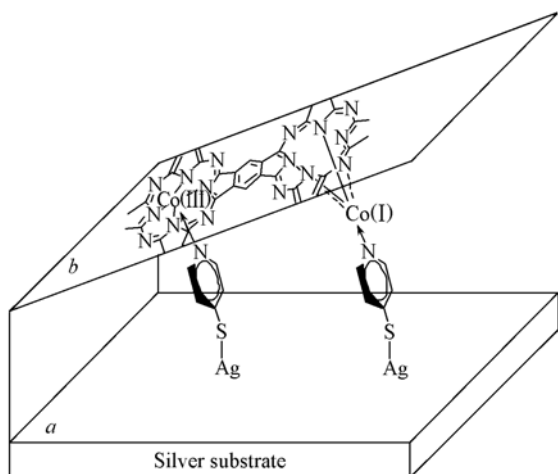
桥联分子 4MPY 对 Bi-CoPc 自组装膜的结构具有重要影响, 并在此组装过程中起着重要作用, 其一端连接金属基底, 另一端和 Bi-CoPc 分子进行轴向配位. 而关于 4MPY 和金属基底的作用方式以及排列取向已有较多的研究报道<sup>[15~18]</sup>, 其通过 S—M 键与金属基底作用, 一部分研究者认同 4MPY 的 N—S 分子轴垂直于金属基底表面的排列方式, 还有人提出, 4MPY 分子通过 N—S 分子轴并不是完全垂直而是倾斜于基底表面的.

在本文的自组装体系中, 根据具有大  $\pi$  键共轭体系的平面分子 Bi-CoPc 的电子构型特点以及其与 4MPY 的作用信息给出了 4MPY 分子通过 N—S 分子轴倾斜于基底表面的排列方式及合理的组装体系示意图(见 Scheme 2). 在自组装过程中 Bi-CoPc 分子通过中心金属原子和 4MPY 中吡啶环上的 N 原子轴向配位<sup>[19]</sup>, 而只有 4MPY 分子与 Bi-CoPc 分子平面轴向相对时才能有效地进行配位. Bi-CoPc 的表

Fig. 2 Raman spectra of self-assembled films of 4MPY and Bi-CoPc



*a.* Raman spectrum of 4MPY in bulk; *b.* Raman spectrum of Bi-CoPc in bulk; *c.* SERS spectrum of a SAM film of 4MPY; *d.* SERS spectrum of an alternating bilayer.



Scheme 2 Schematic diagram of self-assembled structure

*a.* The plane of silver substrate; *b.* the plane of Bi-CoPc.

面增强拉曼光谱图(图 2 谱线 *d*)给出的光谱信息表明, 它是以非平行于金属基底表面的与基底存在一定夹角的方式存在的(见 Scheme 2 中 *b* 平面). 当 Bi-CoPc 分子平面非平行于基底表面排列时, 为了有效地进行配位, 4MPY 的分子轴与基底表面不能垂直.

对比图 2 谱线 *c* 和谱线 *d* 可以看出, 归属于 4MPY 的表面增强拉曼光谱谱峰在峰位和峰形上变化不明显, 这说明在 Bi-CoPc 组装前后 4MPY 的排列方式变化不大. 所以在 Bi-CoPc 组装前后 4MPY 分子通过 N—S 分子轴倾斜于基底表面排列的方式是更为合理的. 另外, 从 Bi-CoPc 分子的电子构型方面分析, 从合成 Bi-CoPc 分子角度来看, 两个钴中心应以 Co(II) 形式存在, 但是两个钴中心间电子转移具有较低的势垒, 而 Co(I)Pc—PcCo(III)

的电子构型比 Co(II)Pc—PcCo(II) 的电子构型更稳定, 所以 Co(I)Pc—PcCo(III) 是优势的电子构型<sup>[20]</sup>. 同时, 由于钴价态的改变也导致了分子几何构型的改变. Co(I) 离子的半径较大, 凸出酞菁大环平面, Co(III) 离子半径较小, 落在了酞菁大环的平面上(见 Scheme 2 的 *b* 平面). 当 Co(I) 离子凸出于酞菁大环平面时, 在几何构型上进一步支持了 4MPY 和 Bi-CoPc 之间轴向配位时分子在各自的膜层中倾斜排列的模型, 这进一步证明该自组装膜层结构(Scheme 2)是合理的.

### 参 考 文 献

- [1] BAI Ni(白妮), ZHANG Ping(张萍), GUO Yang-Hong(郭阳虹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(8): 1275—1278
- [2] Herbert G., Friedrich K., Pieter G. S., *et al.*. Adv. Mater. [J], 1995, **7**(3): 283—286
- [3] Crone B., Dodabalapur A., Lin Y. Y., *et al.*. Nature[J], 2000, **403**: 521—523
- [4] SUN Jing-Zhi(孙景志), CAO Jian(曹健), LI Han-Ying(李寒莹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(9): 1722—1725
- [5] Chiu S. M., Uleynick N. L.. British Journal of Cancer[J], 2001, **84**: 1099—1106
- [6] Nagao K., Herman L., Nevin W. A., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, **116**(3): 879—890
- [7] Lee P. C., Meisel D.. J. Phys. Chem. [J], 1982, **86**(17): 3391—3395
- [8] Murray C. A., Bodoff S.. J. Chem. Phys. [J], 1986, **85**(1): 573—584
- [9] Royer P., Goudonnet J. P., Warnack R. J., *et al.*. Phys. Rev. B[J], 1987, **35**(8): 3753—3759
- [10] Shane E. R., David J. S., Alan L., *et al.*. Anal. Chim. Acta[J], 1995, **307**: 341—353
- [11] Schick G. A., Schreiman I. C., Wagner R. W., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1989, **111**(4): 1344—1350
- [12] HUANG Jin-Ling(黄金陵), PENG Yi-Ru(彭亦如), CHEN Nai-Sheng(陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2001, **21**(1): 1—6
- [13] McConnell A. A., Nimmo J. A., Smith W. E.. J. Raman Spectrosc. [J], 1989, **20**(6): 375—380
- [14] ZHU Zi-Ying(朱自莹), GU Ren-Ao(顾仁敖), LU Tian-Hong(陆天虹). Application of Raman Spectrum in Chemistry(拉曼光谱在化学中的应用)[M], Shenyang: Northeastern University Press, 1998: 262—263
- [15] Joo T. H., Kim M. S., Kim K.. J. Raman Spectr. [J], 1987, **18**(1): 57—60
- [16] Sawaguchi T., Mizutani F., Taniguchi I.. Langmuir[J], 1998, **14**(13): 3565—3569
- [17] Wan L. J., Hara Y., Noda H., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**(31): 5943—5946
- [18] Baldwin J., Schuhler N., Butler I. S., *et al.*. Langmuir[J], 1996, **12**(26): 6389—6398
- [19] Zhang Z. J., Imae T., Sato H., *et al.*. Langmuir[J], 2001, **17**(15): 4564—4568
- [20] Zhang Y. J., Li Y. S., Sheng Q., *et al.*. Synthetic Metals[J], 2002, **128**(1): 43—46

## Study of Self-assembled Membrane Structure of Binuclear Cobalt Phthalocyaninehexasulfonate by SERS

AN Jing, JIA Hui-Ying, ZHAO Bing, YANG Guang-Di, XU Wei-Qing\*

(State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** We selected a Bi-CoPc(binuclear cobalt phthalocyaninehexasulfonate) and 4MPY(4-mercaptopyridine) as the building units. The ordered self-assembly membrane(SAM) of Bi-CoPc was constructed with 4MPY as an axial ligand link *via* self-assembly method. The structure and orientation of the SAMs were characterized by UV-Vis spectrum, Raman spectrum and SERS spectrum. Through studying the change of SERS spectrum of SAMs, self-assembly mechanism is discussed and the structure of self-assembled membrane is supposed rationally. The results reveal that 4MPY is assembled onto the silver surface, and ligated to Co *via* 4-position nitrogen along its axial direction. In the SAMs, the Bi-CoPc molecules are arranged slantwise to the substrate of the self-assembled membrane.

**Keywords** Binuclear cobalt phthalocyaninehexasulfonate; SERS; Self-assembly (Ed.: S, I)