

共价连接的二维扩展四苯基卟啉薄膜的设计与合成的研究

闫金红¹ 张红霞²

(1.聊城职业技术学院,聊城 252000;2.山西大学,太原 030006)

摘 要 以合成四苯基卟啉的经典反应为模板,通过分子设计,在理论计算的指导下,将原料中的苯甲醛替换为具有双齿结构的对苯二甲醛,从而实现在卟啉单体形成的过程中,一步合成共价桥连的对苯二甲醛代替苯甲醛与吡咯反应,成功合成了中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜,薄膜的厚度为 1~3nm,具有高定向度、扩展共轭、可独立存在的特点。

关键词 卟啉,薄膜,共价,分子设计

Design and synthesis of covalent connected and two-dimensional expanded tetraphenylporphyrin thin film

Yan Jinhong¹ Zhang Hongxia²

(1.Liaocheng Vocational and Technical College,Liaocheng 252000;
2.Shanxi University,Taiyuan 030006)

Abstract Based on the classic synthesis of tetraphenylporphyrin,an efficient method was designed to build planar porphyrin films by using terephthalaldehyde contributed reaction with theoretical calculations.As a result,the polyporphyrin atomical thin films were successfully synthesized by real-time covalently bridging porphyrin during their monomer synthesis.The planar units exhibited high orientation in two-dimensional construction,leading to the formation of atomical thin films with thickness of 1~3nm.

Key words porphyrin,thin film,covalence,molecular design

继石墨烯发现以来,二维纳米结构成为当前的研究热点之一^[1-2]。其中二维有机薄膜因具有高的场效应迁移率等特殊性能,在微电子、光电子、太阳能电池和生物传感器等有机薄膜器件领域被广泛应用^[3]。研究表明,有机薄膜的结构、厚度和表面形貌是影响薄膜性能的重要因素。通过合理的分子设计与合成方法能制备出理想的有机薄膜。有机薄膜通常是在导电或绝缘基底材料上,由有机分子通过弱的非共价相互作用如静电作用^[4]、氢键^[5]、 π - π 堆积作用^[6]、范德化力^[7]或金属配位力^[8]构建而成。利用传统的化学方法,无基底的条件下,通过共价连接形成高度扩展共轭的有机薄膜还没有实现。

卟啉是一个 18 π 电子共轭的四吡咯大环化合物,它是植物的光合作用(叶绿素中有镁卟啉)及动物运输氧(血红素中有铁卟啉)的物质基础。卟啉不

仅在自然界的能量传递中起着重要的作用,而且因其具有环部易修饰,中心离子易交换的特点在材料科学领域得到广泛应用^[9-10]。卟啉单体常作为结构单元,通过非共价键^[11-14]或共价键^[15-19]连接成有机聚合物。

将大量的卟啉分子连接成高度扩展的平面结构,多步反应意味着极其繁琐的工作和逐步结构转变所要求的高动力学势能,因此精密的一步反应分子设计是必要的。反应过程中,组装单元的尺寸和空间位阻应该足够小,以便于它们容易到达所设计的反应位点,及时弥补早期形成的结构缺陷。对卟啉共价连接,主要方法是基于卟啉单体的反应组装。在这个过程中,卟啉大分子的大尺寸和空间位阻经常使组装受限或失去所设计的取向。

为将卟啉连接成二维网状结构,本研究以合成

基金项目:山东省科技发展计划基金(2011YD02086)

作者简介:闫金红(1979-),女,博士,副教授,主要从事卟啉聚合物的合成与性质研究。

四苯基卟啉的经典反应为模板,设计一步反应,在形成卟啉环的过程中,合成共价连接的高度扩展的卟啉二维有机薄膜。为了得到更高产率的薄膜,采用合成四苯基卟啉的3种方法进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂

吡咯(分析纯),阿拉丁试剂公司;苯甲醛、二甲苯亚砷,均为分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;对二苯甲醛(分析纯),上海晶纯试剂有限公司;4,4-联苯二甲醛(分析纯),北京诺泰化工有限公司;丙酸(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺,均为分析纯,天津市博迪化工有限公司;氯仿、三氯化铝,均为分析纯,天津市耀华化学试剂有限公司;中性三氧化二铝(分析纯),青岛胜海化工有限公司。

1.2 仪器

真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;磁力加热搅拌器(791型),上海南汇电讯器材厂;超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;旋转蒸发仪(RE-52AA型),上海亚荣生化仪器厂;透射电子显微镜(TEM, JEM-2010型),日本电子株式会社;原子力显微镜(AFM, Nanoscope III型),美国Weeco公司。

1.3 样品的制备

1.3.1 纯四苯基卟啉样品1的制备

称取100mL重新蒸馏过的丙酸加热至回流,再加入5.15mL(50mmol)苯甲醛,3.5mL(50mmol)重蒸后的吡咯,回流120min,将热溶液冷却至室温,用砂芯漏斗抽滤,先用甲醇充分洗涤,再用热水洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)真空干燥24h,得粗产品。将粗产品溶于*N,N*-二甲基甲酰胺,用中性三氧化二铝柱层析分离,氯仿作淋洗剂,收取第一带紫色洗出液,浓缩蒸发至干,即制得纯四苯基卟啉0.5g^[20],记为样品1。

1.3.2 纯四苯基卟啉样品2的制备

称取5.15mL(50mmol)苯甲醛,120mL丙酸,6mL二甲亚砷放入四口圆底烧瓶中,采用磁力加热搅拌器(791型,上海南汇电讯器材厂)磁力搅拌,回流下逐滴加入3.5mL(50mmol)重蒸后的吡咯,15min滴加完毕,回流120min,将热溶液导入250mL烧杯中,冷却至室温,用砂芯漏斗抽滤,滤饼用丙酸洗涤3次,再用少量无水乙醇重结晶2次,得

紫色晶体。将粗产品溶于*N,N*-二甲基甲酰胺,采用三氧化二铝柱层析分离,氯仿作淋洗剂,收取第一带紫色洗出液,浓缩,即制得纯四苯基卟啉0.8g^[21],记为样品2。

1.3.3 纯四苯基卟啉样品3的制备

称取3.33g三氯化铝加入到50mL*N,N*-二甲基甲酰胺中,回流一定时间,加入2.13mL苯甲醛,再加入1.45mL吡咯,回流2h,冷却至室温,加入少量乙醇,然后用冰水冷却,抽滤得紫蓝色晶体,分别用热水与乙醇洗涤2次,得粗产品。晶体用二氯甲烷溶解,中性三氧化二铝柱层析分离,二氯甲烷淋洗。采用旋转蒸发仪(RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂)将淋洗液旋转蒸发至干,即制得纯四苯基卟啉0.84g^[22],记为样品3。

1.3.4 中位-联苯基桥连聚卟啉复合物的制备

称取2.10g(10mmol)对4,4-联苯二甲醛与1.38mL(20mmol)重新蒸馏后的吡咯,分别按照上述3种样品的制备方法(仅将原料苯甲醛换成4,4-联苯二甲醛),进行合成,即制得中位-联苯基桥连聚卟啉复合物。

1.3.5 中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的制备

称取1.34g(10mmol)对苯二甲醛与1.38mL(20mmol)重新蒸馏后的吡咯,分别按照上述3种合成苯基卟啉单体的方法(仅将原料苯甲醛换成对苯二甲醛)进行合成,即制得中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜。

1.4 样品的测试

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2010型,日本电子株式会社)对样品进行测试,加速电压为200kV,测试前将所有样品放入无水乙醇中,采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声波分散约5min后,将样品滴在镀有碳膜的铜网上,待测。采用原子力显微镜(AFM, Nanoscope III型,美国Weeco公司)对样品进行测试,采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分散样品,然后滴至旋转的云母片上,待测。

2 结果与讨论

2.1 中位-联苯基桥连聚卟啉复合物的反应机理分析

苯甲醛-吡咯作为反应物合成苯基卟啉(TPP)单体是一个经典反应,其反应的机理是苯甲醛的醛

基碳进攻吡咯的 α 位,形成低聚体,在聚合度为 4 条件下,环闭合形成原卟啉,在氧气存在的条件下,进一步氧化得到四苯基卟啉^[23]。采用二价的 4,4-联苯二甲醛代替苯甲醛与吡咯反应,期望形成中位-联苯基桥连的卟啉聚合物薄膜。采用合成四苯基卟啉的 3 种样品的制备方法进行合成,研究表明,产物中并没有发现薄膜,而是不规则的颗粒,这说明采用 4,4-联苯二甲醛为原料不能形成二维卟啉聚合物薄膜结构。

2.2 中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜形成机理分析

为了合成中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜,对中位-联苯基桥连的卟啉薄膜的结构进行了分析,从结构而言,此网络结构,可以认为具有 16 个原子的卟啉环的组装体,也可以看成由 64 个原子组成的组装环(以下简称为组装环)的重复单元组成的。二维平面结构的扩展是由组装环闭合的动力学几率决定的。反应过程中,组装环的闭合要求连接吡咯的相邻的 2 个悬键处于 1 个合适的状态。采用 Austin model 1(AM1)方法,进行了理论计算。在以联苯为桥键条件下,因为苯与苯之间的单键旋转的能垒仅为 4kcal/mol,可以在任意角度自由的旋转。因此,未闭合的组装中间体中的卟啉环,在多数情况下是非共平面的,而且悬键的距离很远,使得要实现组装环的 2—to—1 连接是很困难的。如果把中间的桥换成 1 个苯基,形成单苯基桥连的中位-苯基桥连卟啉聚合物,苯与较大的卟啉环之间的单键的旋转被限制在 $40\sim 140^\circ$ 的范围内,在其他角度范围内旋转的能垒是 140kcal/mol,这就提高了组装中间体中卟啉环共平面的可能性,卟啉环的共面是拉近 2 个悬键的距离的关键因素,也是实现 2—to—1 连接的有利条件。因此,按照以上分析,将合成四苯基卟啉经典反应中的苯甲醛,采用对苯二甲醛代替,进行中位-苯基桥连卟啉聚合物的合成,研究结果完成预期研究计划,成功制得中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜。

2.3 中位-苯基桥连卟啉薄膜的合成机理分析

采用苯甲醛-吡咯作为反应物合成苯基卟啉(TPP)单体的经典反应,将其中的苯甲醛用对苯二甲醛代替,与吡咯在丙酸中回流了 30min,得到了一种不溶的黑色产物。采用透射电子显微镜,对产物的形貌进行了分析。发现产物中有少量纳米薄片,主要产物为微米球。这种微米球可能是聚吡咯^[24]。

在生成四苯基卟啉的反应体系中,质子酸催化剂易使吡咯质子化,生成吡咯的聚合物,不利于目标化合物的形成。所以本研究采用样品 3 的制备工艺,以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂,无水三氯化铝为催化剂的非质子酸体系,先合成了四苯基卟啉单体,然后进行中位-苯基桥连的卟啉聚合物的合成,成功制得中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜。

中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的 TEM 图见图 1。从图可以看出,产物中有大小为几微米的纳米薄膜,这些薄膜表面平整,光滑,而且层层叠加。

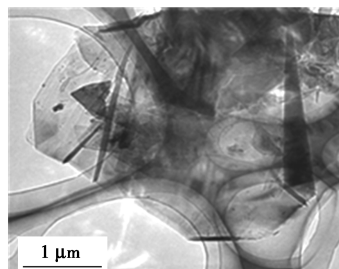


图 1 中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的 TEM 图

中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的 AFM 图见图 2。从图可以看出,中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的厚度为 1~3nm,属于典型原子级厚度薄膜,尽管很薄,但是这些膜还能以自由形态稳定存在,与几层石墨烯堆叠在一起的形貌非常相似^[25-27]。

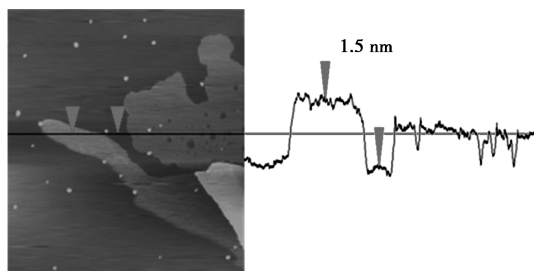


图 2 中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜的 AFM 图

3 结论

以合成四苯基卟啉的反应为模型,采用 4,4-联苯二甲醛,期望形成中位-联苯基桥连的卟啉聚合物薄膜,但产物为不规则的颗粒。借助于分子模拟,分析原因为卟啉环之间桥键的结构是决定二维薄膜形成的关键因素,在联苯为桥键条件下,因为联苯中苯与苯之间的单键可以任意旋转,使得卟啉环共平面连接非常困难,所以没有形成薄膜。通过改变催化剂,采用对苯二甲醛代替苯甲醛与吡咯反应,成功合

成了中位-苯基桥连二维苯基聚卟啉薄膜,薄膜的厚度为1~3nm。

参考文献

- [1] 徐俊,王治强,张希.二维有机组装体的可控制备[J].化学学报,2016,74(6):467-471.
- [2] 侯艳洁,胡春光,张雷,等.纳米有机薄膜有效导电层的反射光谱法研究[J].物理学报,2016,65(20):200201-200204.
- [3] Kumar B, Kaushik B K, Negi Y S. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications; a review[J]. Polymer Reviews, 2014, 54(1): 33-111.
- [4] Oda R, Huc I, Schmutz M, et al. Tuning bilayer twist using chiral counterions[J]. Biology of the Cell, 1999, 91(3): 276-279.
- [5] Kimizuka N, Kawasaki T, Hirata K, et al. Supramolecular membranes spontaneous assembly of aqueous bilayer membrane via formation of hydrogen bonded pairs of melamine and cyanuric acid derivatives[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(17): 4094-4104.
- [6] Zhang X, Chen Z, Wurthner F. Morphology control of fluorescent nanoaggregates by co-self-assembly of wedge- and dumbbell-shaped amphiphilic perylene bisimides[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(16): 4886-4887.
- [7] Rabe J, Buchholz S. Commensurability and mobility in two-dimensional molecular patterns on graphite[J]. Science, 1991, 253(5018): 424-427.
- [8] Lin N, Dmitriev A, Weckesser J, et al. Real-time single-molecule imaging of the formation and dynamics of coordination compounds[J]. Angew Chem Int Edit, 2002, 41(24): 4779-4783.
- [9] Tauseef M. Review of handbook of porphyrin science with applications to chemistry, physics, material sciences, engineering, biology and medicine, toward diagnostics and treatment of cancer[J]. J Nat Prod, 2017, 80(8): 2389-2392.
- [10] 石乃恩,宋传远,张俊,等.金属卟啉二维纳米晶的制备及其光电性能[J].物理化学学报,2016,32(10):2447-2461.
- [11] Suslick K S, Rakow N A, Kosal M E, et al. The materials chemistry of porphyrins and metalloporphyrins[J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2000, 4(4): 407-413.
- [12] Kutz A, Alex W, Krieger A, et al. Hydrogen-bonded polymer-porphyrin assemblies in water: supramolecular structures for light energy conversion[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(17): 1600802-1600807.
- [13] Zhang C, Lu D, Leng Y, et al. Metal-salen-bridged ionic networks as efficient bifunctional solid catalysts for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates[J]. Molecular Catalysis, 2017, 439: 193-199.
- [14] Leng X, Lu Y, Wang Z, et al. Effect of terminal substituents on self-assembly behavior of porphyrin molecules on Ag(110)[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(2): 140-144.
- [15] Nakamura Y, Aratani N, Shinokubo H, et al. A directly fused tetrameric porphyrin sheet and its anomalous electronic properties that arise from the planar cyclooctatetraene core[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(12): 4119-4127.
- [16] Vicente M G H, Cancilla M T, Lebrilla C B, et al. Cruciform porphyrin pentamers[J]. Chem Commun, 1998, 136(21): 2355-2356.
- [17] Tsuda A, Osuka A. Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared[J]. Science, 2001, 293(5527): 79-82.
- [18] Grill L, Dyer M, Lafferentz L, et al. Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks[J]. Nature Nanotech, 2007, 2(11): 687-691.
- [19] Morisue M, Hoshino Y, Shimizu M, et al. Supramolecular polymer of near-Infrared luminescent porphyrin glass[J]. Macromolecules, 2017, 50(8): 3186-3192.
- [20] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrin[J]. J Org Chem, 1967, 32(2): 476-478.
- [21] 章艳,高保娇.合成 meso-四(对羟基苯基)卟啉的工艺改进[J].合成化学,2008,16(1):86-88.
- [22] 郭灿城,何兴涛.合成四苯基卟啉及其衍生物的新方法[J].有机化学,1991,11(4):416-419.
- [23] Adler A D, Longo F R, Shergalis W. Mechanistic investigations of porphyrin syntheses I Preliminary studies on meso-tetraphenylporphyrin[J]. J Am Chem Soc, 1964, 86(15): 3145-3149.
- [24] 王周锋,邓文礼.卟啉化合物的合成[J].化学进展,2007,19(4):520-526.
- [25] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [26] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [27] Yang H, Li F, Shan C, et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement[J]. J Mater Chem, 2009, 19(26): 4632-4638.

收稿日期:2017-10-18

修稿日期:2019-01-09