

碘化银胶体上四苯基卟啉金属配合物的表面增强拉曼光谱研究*

章应辉, 陈东明**, 何天敬, 王秀燕, 刘凡镇

(中国科技大学化学物理系 合肥 230026)

摘要: 研究了四苯基卟啉金属配合物(MTPP, M=Ag, Mg, Cu, Pd)在AgI胶体上的表面增强拉曼光谱(SERS), 结果显示MgTPP与基底发生金属交换生成AgTPP, 而在PdTPP和CuTPP上则未发现金属交换, 除卟啉环的振动外, 一些苯环振动带也被显著增强。在 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围, PdTPP和CuTPP的SERS与AgTPP有很大差别, 可能反映了吸附分子在次甲基桥碳原子 C_m 附近立体构型的差异。

关键词: 表面增强拉曼; 金属卟啉; AgI

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)现象被发现以来, 已为人们提供了有关分子在固体表面行为的大量数据。最近, 在新型谱仪技术的进步和纳米科学发展的促进下, 再一次形成了SERS的研究热潮^[1, 2]。典型的SERS活性基底以Ag、Cu、Au等贵金属为代表, 近来一些过渡金属陆续被发现具有SERS活性^[3]。以半导体作为基底的SERS活性体系对于催化、光电传感等领域的研究具有重要意义。从80年代初期至今, 人们已在AgX (X=I, Br, Cl)、Ag₂O、Fe₂O₃、TiO₂、NiO等半导体材料上观察到SERS现象, 其增强起源一般认为以化学增强为主、电磁增强为辅^[4-6]。但与金属基底的研究相比, 半导体基底体系无论是研究的规模还是对机理的认识都很有有限。进一步开展对半导体基底上SERS的研究对于最终认识其起源, 使之成为表面分析的一个普遍工具是十分重要的。

卟啉作为电极修饰材料在电化学生物传感器中有重要应用, 已成功用于生物信息分子NO的体内检测, 卟啉在固液界面行为的研究对理解其电化学敏化和催化功能具有重要意义。另一方面, 卟啉类化合物具有比较特殊的几何结构和电子结构, 其分子振动已被详细研究, 可以为考察SERS增强规律, 分析其起因提供一个较好的研究对象。卟啉吸附在金属Ag电极, Ag膜和Ag溶胶的SERS曾被用来表征卟啉在金属表面的聚集、金属络合、电化学氧化-还原过程等^[9-13]。我们也曾报道四苯基卟啉二酸在AgCl胶体上的SERS^[4-6]。本文进一步研究了四苯

* 国家自然科学基金资助项目(No.29873043)。

** 通讯联系人, Email: dmchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-02-01; 修回日期: 1999-08-30。

基卟啉金属配合物 (MTPP, $M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) 在 AgI 胶体上的 SERS.

2 实验部分

游离碱四苯基卟啉 H_2TPP 按文献^[14]的方法合成和纯化, 及金属化按文献^[15]的方法进行, 经 UV-Vis 吸收光谱检验, MTPP ($M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) 的纯度均在 99% 以上, 将金属卟啉配成 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的四氢呋喃 (THF) 溶液备用. 选择 THF 为溶剂是考虑到与其他极性溶剂 (如吡啶) 相比, THF 在胶体表面的竞争吸附相对较弱, 并且在实验条件下不发生溶剂分子的轴向配位. 溶胶用沉淀法制备: 将 KI 和 AgNO_3 分别溶解在蒸馏水中, 配成 4 mmol/L 溶液. 然后将等体积的 KI 溶液和 AgNO_3 溶液混合, 轻轻摇匀, 即制成 AgI 溶胶. 所用试剂均为分析纯. 将一定量的 MTPP 的 THF 溶液加入溶胶, 放置数分钟, 然后将混合液移入样品池中, 即可测量拉曼光谱. 拉曼光谱测量是在 LabRam-010 型拉曼光谱仪上进行的, 狭缝宽度为 $100 \mu\text{m}$. 在背散射方式下, 用 40 mm 长焦距透镜聚焦入射光和收集散射光, 激发光为 He-Ne 激光器的 632.8 nm 线, 激光强度约为 5 mW .

3 结果和讨论

3.1 实验结果

MTPP ($M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) 的 CS_2 溶液或 KBr 压片制样的拉曼光谱曾用其他波长的激发光研究过^[11, 16, 17], 但用 632.8 nm 激发的拉曼谱则未见报道. 作为表面拉曼谱的对照, 我们测量了 632.8 nm 激发下 MTPP 固体粉末的普通拉曼谱. CuTPP 和 MgTPP 因荧光太强未得到结果, AgTPP 和 PdTPP 的普通拉曼谱示于图 1. MTPP ($M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) 的 THF 溶液的普通拉曼测量也因强烈的荧光干扰未得到有价值的结果. 图 1 中的谱带频率与文献中采用其他激发波长的结果基本一致而谱带强度则有所不同^[11, 16, 17]. 图 2 为 AgI 溶胶中 MTPP 的 SERS 谱, 其中标星号的谱带来自溶剂 THF.

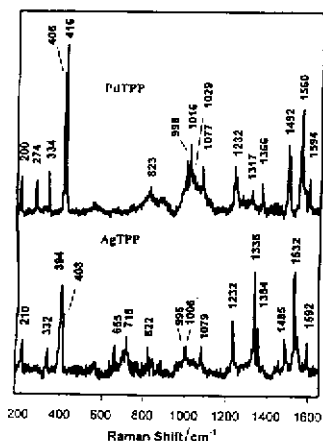


图 1 AgTPP 和 PdTPP 的普通拉曼谱
(CCD 曝光时间 100 s)

Fig. 1 Normal Raman spectra of PdTPP and AgTPP
(time constant = 100 s)

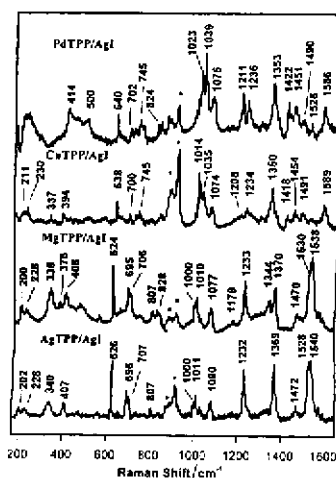


图 2 MTPP ($M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) 吸附在 AgI 胶体的 SERS
* 为溶剂 THF 的信号, CCD 曝光时间 100 s.

Fig. 2 The SERS of MTPP ($M = \text{Ag}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pd}$) adsorbed
on AgI Colloids with 632.8 nm excitation (* THF)

表 1 给出观察到的谱带频率及其归属。TPP 的一些金属配合物(如 NiTPP)的分子振动已被详细研究,是表 1 中谱带归属的主要依据^[18-20]。以 MTPP (M=Ag, Pd) 粉末样品的普通拉曼

表 1 MTPP (M=Ag, Mg, Cu, Pd) 在 AgI 胶体的 SERS 和 MTPP (M=Ag, Pd) 的普通拉曼频率 (cm⁻¹)^a

Table 1 SERS frequencies of MTPP (M=Ag, Mg, Cu, Pd) and normal Raman frequencies of PdTPP and AgTPP (cm⁻¹)^a

AgTPP/AgI ^b	MgTPP/AgI ^b	CuTPP/AgI ^b	PdTPP/AgI ^b	AgTPP ^c	PdTPP ^c	Assign. ^d
1593	1593			1592	1594	Phenyl
		1589	1586			$\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
1573	1573			1572	1573	Phenyl
1540	1538			1547	1560	$\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
1528	1530 (sh)		1528	1532	1553	$\nu(\text{C}_1\text{C}_m)/\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
		1491	1490	1491(sh)	1499	$\nu(\text{C}_1\text{C}_m)$
1472	1470			1485	1492	$\nu(\text{C}_2\text{C}_m)$
		1454	1451	1453		$\nu(\text{C}_1\text{C}_m)$
		1418	1422	1436		$\nu(\text{C}_6\text{C}_m)$
1369	1370	1363 (sh)	1375 (sh)	1354	1366	$\nu(\text{C}_2\text{N})/\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
	1344	1350	1353	1338	1317	$\nu(\text{C}_1\text{N})/\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
		1299 (w)	1297		1270	$\nu(\text{C}_2\text{N})/\nu(\text{C}_6\text{C}_6)$
1232	1233	1234	1236	1232	1243	$\nu(\text{C}_n\text{Ph})$
		1208 (w)	1211		1232	
1180 (w)	1179 (w)					$\delta(\text{C}_6\text{H})$
1080	1077	1074	1076	1079	1077	$\delta(\text{C}_6\text{H})$
1032	1031	1035	1039		1029 (w)	Phenyl
			1023			
1011	1010	1014	1012	1006	1016	$\nu(\text{Pyr br.})$
1000	1000	999	997	995	998	$\nu(\text{Pyr br.})$
			873			
			840			
	828		824	822	823	$\delta(\text{Pyr def})$
807	807					
		745	745			
707	706			715		Phenyl
696	695	700	702			Phenyl
656	656			655		$\delta(\text{Pyr def})$
626	624	638	640	631 (w)		Phenyl
561	561					
			500			
	432(w, br)	427(w)				
407	408	394	414	403/394	416/406	$\nu(\text{N-M})$
	378					$\nu(\text{N-M})$
340	338	337		332	334	
					274	
228	228	230				
202	200	211		210	200	$\delta(\text{ring ruffling})$

a. 632.8 nm excitation; b. SERS adsorbed on AgI colloids; c. Normal Raman frequencies from solid powder; d. With reference to [18-20].

谱为例,位于 1593 和 1573 cm^{-1} 的两条谱带属于单取代苯环的振动,它们在 TPP 的不同金属配合物中频率变化很小^[17-20],苯环振动带在 MTPP 的普通拉曼谱中强度都比较弱。 $1400 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的其他拉曼带主要涉及 $C_{\alpha}-C_m$ 和 $C_{\beta}-C_{\beta}$ 的键伸缩,其频率对金属离子取代非常敏感^[19, 20]。从图 1 中看出,AgTPP 的 1547 cm^{-1} ($\nu(C_{\beta}C_{\beta})$) 和 1532 cm^{-1} 谱带 ($\nu(C_{\alpha}C_m)$) 都比 PdTPP 中相应谱带的频率 (1560 和 1553 cm^{-1}) 明显下降,这是由于 AgTPP 具有较大的金属离子半径,对应于较大的卟啉环,因此 $C_{\beta}-C_{\beta}$ 和 $C_{\alpha}-C_m$ 键被拉长。 $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼带主要与吡咯环中 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 和 $C_{\alpha}-N$ 键伸缩运动有关,MTPP 的 $C_m-\text{Ph}$ 键伸缩振动在 1232 cm^{-1} 附近,对于不同的金属离子,该带的位置通常变化不大,频率低于 900 cm^{-1} 的拉曼带涉及卟啉环的骨架变形,其中 AgTPP 的 394 和 403 cm^{-1} 带以及 PdTPP 的 406 和 416 cm^{-1} 带包含 $N-M$ ($M=\text{Ag}, \text{Pd}$) 键伸缩成分^[18]。

3. 2 AgTPP 和 MgTPP 的 SERS 谱

AgTPP 在 AgI 胶体上 SERS 谱的基本特征与 AgTPP 粉末样品的普通拉曼谱较为相似,故其谱带归属可以较为直接。例如, 1540 和 1528 cm^{-1} 带分别指认为 $\nu(C_{\beta}C_{\beta})$ 和 $\nu(C_{\alpha}C_m)$, 对应于固体样品的 1547 和 1532 cm^{-1} 带(图 1)。吡咯环 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 和 $C_{\alpha}-N$ 键伸缩区域 ($1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$) 只观察到一条强带,位于 1369 cm^{-1} , 与图 1 中的固体谱有一定差别。AgTPP 的 SERS 谱中 1232 、 1080 、 1011 、 1000 cm^{-1} 等谱带与粉末样品相应谱带的位置基本相同,在低波数区 ($180 \sim 850\text{ cm}^{-1}$), 除 202 、 340 、 407 等卟啉大环振动外,还在 626 和 707 cm^{-1} 处观察到较强的苯环振动。

从图 2 中看出, MgTPP 在 AgI 胶体上的 SERS 谱与 AgTPP 的 SERS 谱十分相似。在 AgTPP 中明显增强的谱带如 1540 cm^{-1} ($\nu(C_{\beta}C_{\beta})$), 1528 cm^{-1} ($\nu(C_{\alpha}C_m)$), 1369 cm^{-1} ($\nu(C_{\alpha}C_{\beta})/\nu(C_{\alpha}N)$), 1232 cm^{-1} ($\nu(C_m-\text{Ph})$), 1080 cm^{-1} ($\delta(C_{\beta}H)$), 1011 和 1000 cm^{-1} (吡咯环呼吸振动)等在 MgTPP 的 SERS 谱中都观测到强度比相近且频率十分接近的谱带。而根据文献报道,卟啉 Mg 和 Ag 配合物的卟啉大环相关振动的频率应有明显的差别,例如两者的 $\nu(C_{\beta}C_{\beta})$ 和 $\nu(C_{\alpha}C_m)$ 应有 $4 \sim 12\text{ cm}^{-1}$ 的差别^[14, 19]。特别是低波数区的 $\nu(N-M)$ 振动, AgTPP 中该带位于 407 cm^{-1} 左右,而 MgTPP 中该带应位于 379 cm^{-1} ^[10]。因此图 2 的结果表明吸附在胶体表面的 MgTPP 中的 Mg^{2+} 与基底发生金属交换反应生成 AgTPP。Shoji 等曾报道 MgTPP 在真空沉积的 Ag/MgTPP/ CaF_2 层结构与基底的 Ag 发生金属交换反应生成 AgTPP 和 Ag_2TPP ^[11], 与我们的结果相似。但我们在实验中未发现 967 、 362 cm^{-1} 等 Ag_2TPP 的特征拉曼带,这可能是由于 Ag_2TPP 在水中不太稳定,易氧化为 AgTPP^[9]。我们还注意到与 AgTPP 的 SERS 谱相比, MgTPP 在 AgI 胶体上的 SERS 在 376 cm^{-1} 仍然存在一个较弱的谱带,这表明 MgTPP 在 AgI 胶体表面的金属交换是不完全的。

3. 3 PdTPP 和 CuTPP 的 SERS 谱

由图 2 可见, CuTPP 与 PdTPP 的 SERS 较为相似,但它们与 AgTPP 的 SERS 谱有明显的不同。在 $1400 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区域, PdTPP 的 SERS 谱中分别观察到 1422 、 1451 、 1490 、 1528 和 1586 cm^{-1} 五条谱带,这些谱带的位置和强度都与 AgTPP 的 SERS 谱有较大的差别,除 1586 cm^{-1} 带之外,这些谱带主要涉及 $C_{\alpha}-C_m$ 键的伸缩振动。 1586 cm^{-1} 带主要由 $C_{\beta}-C_{\beta}$ 键的伸缩运动构成,但与 $C_{\alpha}-C_m$ 键伸缩存在强烈的耦合^[18]。因此 PdTPP 和 CuTPP 的 SERS 谱与 AgTPP 的 SERS 谱的上述差别,可能反映了前两者与后者的结构在次甲基桥碳原子 C_m 附近有较大的不同。X 射线衍射结构分析表明, AgTPP 的卟啉环具有完整的平面结构,而 PdTPP 和 CuTPP 则具有较大的非平面畸变。在晶体中, PdTPP 和 CuTPP 的 C_m 原子偏离卟啉环的名义平面分别

达 0.38 和 0.42 Å^[20]。由于立体构型不同, 吸附在胶体表面的 PdTPP 和 CuTPP 分子可能与 AgTPP 采取不同的吸附取向, 导致 SERS 谱在高频区有较大的差别。在 PdTPP 和 CuTPP 的 SERS 谱中也观察到一些属于苯环振动的较强谱带, 如 640(638)、702(700)、和 1039(1035) cm⁻¹ 等。其中 1039(1035) cm⁻¹ 带在 PdTPP 和 CuTPP 中增强明显。

总结上述结果, 表面增强拉曼光谱(SERS)表明吸附在 AgI 胶体上的 MgTPP 与胶体基底发生金属交换形成 AgTPP, 而 PdTPP 和 CuTPP 则不与基底发生金属交换。MTPP (M = Ag, Mg, Cu, Pd) 的 SERS 谱中, 除卟啉大环的振动外, 一些苯环振动带也被明显增强。PdTPP 和 CuTPP 的 SERS 谱与 AgTPP 的 SERS 谱在 1400 ~ 1600 cm⁻¹ 区的明显不同, 可能反映了吸附分子立体构型的差别。

参 考 文 献

- [1] Nie S, Emory S R. *Science*, 1997, **275**: 1102
- [2] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 1667
- [3] Tian Z Q, Gao J S, Li X Q, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, **29**: 703
- [4] (a) Gao X P, Liu F C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **112**: 465; (b) Chen Dongming (陈东明), Liu Fanchen (刘凡镇), et al. *Spectrosc. and Spectral Anal.* (光谱学与光谱分析), 1993, **13**: 37
- [5] Mou C, Chen D M, Liu F C, et al. *Spectrochimica Acta*, 1991, **47**: 1575
- [6] Mou C, Chen D M, Liu F C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**: 237
- [7] Loo B H. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **136**: 209
- [8] Kuddelski A, Grochala W, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, **29**: 431
- [9] Woolley P, Keely B J, Hester R E. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **258**: 501
- [10] Ha J S, Seng O K, Yoon M, Kim D. *J. Raman Spectrosc.*, 1990, **21**: 667
- [11] Shoji K, Kobayashi K, Itoh K. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**: 179
- [12] Cotton T M, Steven G S, Van Duyne R P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**: 6528
- [13] Prochazka M, Mojzes P, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 3161
- [14] Adler A D, et al. *J. Org. Chem.*, 1967, **32**: 476
- [15] Fuhrhop J H, Smith K M. in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier: Amsterdam, 1975: 798
- [16] Mendelsohn R, Sunder S, Bernstein H J. *J. Raman Spectrosc.*, 1975, **3**: 303
- [17] Atrnian M, Donohoe R J, Lindsey J S, Bocian D F. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 2236
- [18] Li X Y, Czernuszewicz R S, Kincaid J R, Su Y O, Spiro T G. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 31
- [19] Spiro T G, Li X Y. in *Biological Application of Raman Spectroscopy*, Vol. III, Ch. 1; Ed. by Spiro T G. Wiley-Interscience: New Youk, 1988
- [20] Chen Dongming (陈东明), Li Xiaoyuan (李晓原), Yu Naiteng (尤乃亭). *Chin. J. Light Scattering* (光散射学报), 1998, **10**: 151
- [21] Scheidt W R. in *The Porphyrins*, Vol. III, Ch. 10, Ed. by Dolphin D. Academic Press, New York, 1978

Surface-Enhanced Raman Spectra of Metalloctetraphenyl Porphyrin Adsorbed on AgI Colloids*

Zhang Yinghui, Chen Dongming**, He Tianjing, Wang Xiuyan, Liu Fanchen

(Department of Chemical Physics, The University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Surface-enhanced Raman Spectra (SERS) of four metalloctetraphenylporphyrins (MTPP, M = Ag, Mg, Cu, Pd) adsorbed on AgI colloid were studied using 632.8nm excitation. It was shown that MgTPP on AgI colloid undergoes a metal exchange reaction with the substrate to form AgTPP, evidenced by appearing characteristic Raman bands of AgTPP in the SERS of MgTPP. In contrary, metal exchange reaction was not observed for CuTPP and PdTPP molecules adsorbed on AgI colloids. In addition to the porphyrin-ring related bands, several monosubstituted benzene bands are also enhanced in the SERS spectra of MTPP. The SERS enhancement patterns of PdTPP and CuTPP in the region of 1400~1600 cm^{-1} are very different from that of AgTPP, which can be attributed to the different stereochemistry of the adsorbents around C_{m} atoms. The present study demonstrates that semiconductors such as AgI can be suitable SERS substrates to study the structure and chemical reactions of adsorbed molecules.

Key words Surface-enhanced Raman, Metalloporphyrins, AgI

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29873043).

** To whom correspondence should be addressed.