

[通 讯]

新型偶氮苯硫醇衍生物自组装膜的制备与结构表征^{*}

李海英¹ 张浩力² 张锦² 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院 智能材料研究中心, 北京 100871;

¹抚顺石油学院石油化工系, 抚顺 113001; ²兰州大学化学系, 兰州 730000)

关键词: 自组装单分子膜, 偶氮苯硫醇衍生物, 反射红外光谱, 接触角测量
学科代码: B030505, B030105

自组装单分子膜(SAMs)是近年来引起广泛注意的一种稳定的、二维有序的、致密的有机超薄膜体系, 由于其优越的性能, 在润滑、吸附、防腐、电化学及微电子等领域中显示出广阔的应用前景^[1~4]. 自组装单分子膜是使用含有各种活性官能团(如—COOH, —SH, —S—S—, —OH, —CN等)的分子, 以化学键的形式与相应的基底(如Au, Ag, Cu, Pt, Si, Mica等)相互作用从而自发地形成自组装膜. 根据不同的研究或应用目的合理设计组装分子的结构及基底表面, 从而得到具有所需功能的自组装单分子膜是近年来界面科学和材料科学等领域研究的热点之一. 由于金表面无自然氧化膜, 稳定性好, 而且与硫醇或二硫化物形成的自组装体系具有良好的稳定性, 因而以金-硫体系为基础的自组装膜往往成为研究的首选体系. 由于结构的特殊性, 偶氮苯具有光、电的双重活性^[5], 有希望在非线性光学、光电开关及信息存储等领域得到广泛应用. 将其引入组装分子中, 并深入研究其在有序体系中的光电化学性质, 无疑对功能化表面设计及开发具有光—电信息存储性能的新型记录材料有着极为重要的意义. 在这方面, 我们已开展了大量的工作^[6~10]. 本文合成了十种含有偶氮苯结构的硫醇衍生物, 并在金表面上制备了这些化合物的自组装单分子膜, 应用接触角测量和反射红外光谱等手段对这一系列自组装膜的性质进行了考察.

1 实验部分

1.1 材料合成

实验中所用的试剂均为分析纯, 所用水为超纯水($\rho > 17M\Omega \cdot cm$). 自组装膜材料 $n-C_nH_{2n+1}-AzO-(CH_2)_m-SH$ ($n=4, 6, 8, 10, 12$; $m=3, 5$; 简称 C_nAC_mSH) 的合成及结构表征, 另文已有详细报导^[11].

1.2 自组装膜的制备

金基底是在覆盖有 15nm 铬的玻璃基片上真空蒸镀 150 nm 的金(99.99%)制成. 使用前将

制好的金基底在 Piranha 溶液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=7/3(\text{V}/\text{V})$)中浸泡(90°C) 3—5min 后, 依次用超纯水、乙醇淋洗后, 立刻浸入浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的组装材料的乙醇溶液中进行自组装, 24 h 后取出, 在乙醇中超声处理 3 min, 以除去表面上的物理吸附层, 然后用高纯氮吹干表面溶剂。

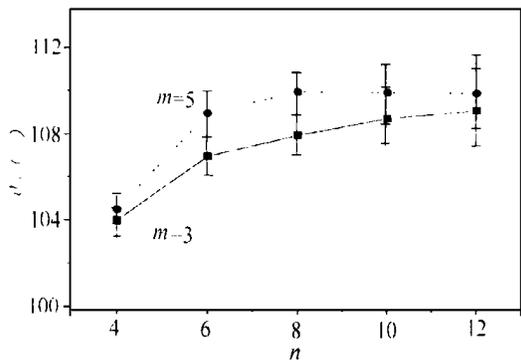


图 1 水在 $\text{C}_n\text{AC}_m\text{SH}$ 自组装膜上的接触角(θ)
Fig. 1 Contact angle (θ) of water on the $\text{C}_n\text{AC}_m\text{SH}$ SAMs

1.3 自组装膜的特征

接触角测量在 JJC-II 接触角测定仪(长春第五光学仪器厂)上进行, 采用黄色光照射, 在室温($20-25^\circ\text{C}$)、相对湿度 50%—60% 的条件下测定, 每个样品至少重复测量三次。

掠角反射红外光谱是在 Perkin Elmer System-2000 FTIR 光谱仪上测得, 该仪器装有液氮冷却的 MCT 检测器, 系统分辨率为 4cm^{-1} . 采用 p 偏振光, 入射角为 86° , 空白金片扫描 1000 次为背景, 高纯氮气吹扫以消除空气中水蒸汽的影响, 样品扫描 1000 次以提高信噪比。

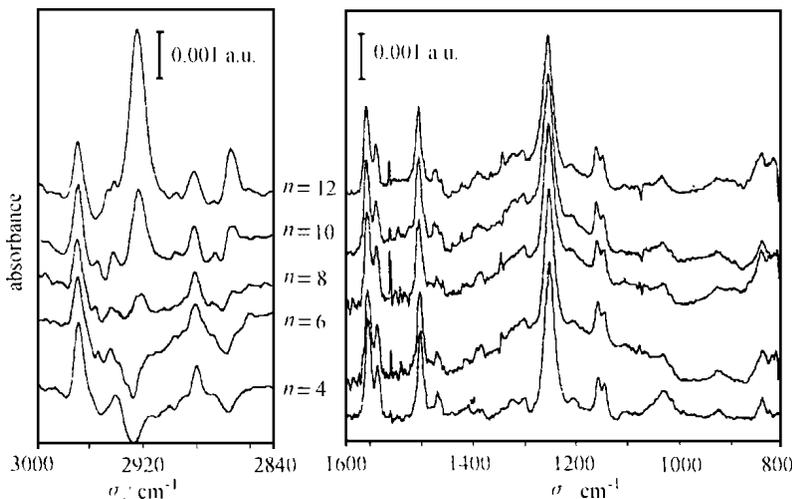


图 2 金表面 $\text{C}_n\text{AC}_3\text{SH}$ 自组装膜的掠角反射红外光谱
Fig. 2 The RA-IR spectra of $\text{C}_n\text{AC}_3\text{SH}$ SAMs on gold

2 结果讨论

2.1 自组装膜表面的湿润性

SAMs 是在金基底表面上化学吸附一层致密且排列有序的有机分子, 其有序度和致密度都会影响表面的润湿性. 水在清洁的金表面的接触角约在 55° 左右^[12], 组装 SAMs 后金表面的润湿性通常取决于成膜分子的末端官能团. 通常报导^[16] 水在甲基结尾的长链烷基硫醇 SAMs 上的接触角在 $110-119^\circ$, 在我们的实验条件下, 水在十八烷基硫醇 SAMs 上的接触角为 112° .

图 1 显示了水在 $\text{C}_n\text{AC}_m\text{SH}$ SAMs 上的接触角与 m, n 的关系. 首先可以看到随 n 值增大, 值呈逐渐增大的趋势, 当约为 110° 时不再增大. 说明随分子末端碳链长度增加, 膜的致密性逐渐增加, 这是由于分子间范德华力随着烷基链的增长而逐渐增大所引起的结果. 同时还可以看到, 当 n 相同时, m 为 5 的分子所形成的 SAMs 总是较 m 为 3 的具有更大的接触角, 表明分子

前端的碳链也对膜的致密度亦有贡献. 我们还注意到, 即使对于碳链最长的分子 SAMs 的接触角仍然略小于水在十八烷基硫醇 SAMs 上的接触角. 这表明在偶氮苯基团存在的情况下烷基链的排列受到明显的干扰, 很难达到通常长链硫醇自组装膜的致密程度.

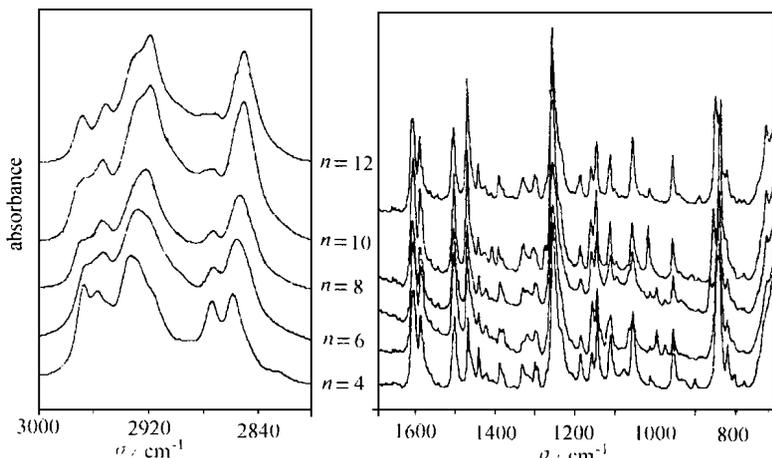


图 3 KBr 压片中各向同性 C_nAC_3SH 样品的透射红外光谱

Fig. 3 Transmission spectra of isotropic samples of C_nAC_3SH in KBr pellet

2.2 自组装膜的掠角反射红外光谱 (RA-IR) 研究

图 2 为 C_nAC_3SH SAMs 的掠角反射红外光谱, 图 3 为 C_nAC_3SH 固体分散于 KBr 压片中的透射光谱, 谱峰的归属见表 1^[13]. 由于 C_nAC_3SH SAMs 的掠角反射红外光谱图与图 2 十分相似, 为了节省篇幅这里不再给出. 以下的讨论中将以 C_nAC_3SH 的谱图为主, 但应注意由 C_nAC_5SH 的谱图可得到完全相同的结果.

显而易见, C_nAC_3SH 在 SAMs 中的掠角反射吸收峰的相对强度与在 KBr 压片中的各向同性状态的透射吸收峰有显著的区别. 按照掠角反射红外吸收光谱选律: 只有分子中的跃迁偶极矩方向在基底法线方向投影不为零的振动才会被红外光激发产生吸收, 而偶极矩方向平行于基底表面的振动不会有红外吸收. 反射谱与透射谱有明显区别表明金表面的有机膜是各向异性的, 即分子在膜中具有特定的排列取向. 由此充分证明 C_nAC_3SH 确实在金表面形成了有序的自组装单分子膜. 我们知道金属表面 RA-IR 的信号强度可以表示为:

$$I \propto E^2 \mu^2 \cos^2 \theta \quad (1)$$

式中 E 为金属表面的电场强度, μ 为跃迁振动偶极矩, θ 为振动偶极矩方向与基底法线之间的夹角. 参照 (1) 式, 对比 RA-IR 谱与 KBr 压片透射谱就可以得到有关 SAMs 中分子取向的信息.

在各向同性样品中亚甲基的对称 (ν_{sCH_2}) 与反对称伸缩振动 (ν_{asCH_2}) 均为强吸收, 而在反射谱中, 当 n 小于 10 时这两个峰的相对强度明显减弱. 由于 ν_{sCH_2} 和 ν_{asCH_2} 均在由亚甲基所确定的 HCH 平面内, 这两个吸收峰在 RA-IR 谱中强度变弱, 按照 (1) 式可知亚甲基平面与金基底法线的夹角很大. 又因为亚甲基平面与烷基链轴线是垂直的, 所以可知在 C_nAC_mSH 构成的 SAMs 中, 当 n 较小时, 分子末端烷基链与基底法线间具有较小的夹角. 这里我们所关心的是, 分子结构的变化如何影响 SAMs 中分子的取向. 如果在这一系列 SAMs 中烷基链的取向是相同的, 那么 ν_{sCH_2} 和 ν_{asCH_2} 的吸收强度将正比于成膜分子中亚甲基单元的个数. 在 C_nAC_3SH SAMs 的反射

谱中, 当分子尾链碳数(n) 为 4 和 6 时, 对应于 ν_{sCH_2} 和 ν_{asCH_2} 振动的吸收峰几乎检测不到. 如上所述, 在这些 SAMs 中, 烷基链大致与基底是垂直的. 当 n 大于 8 时, ν_{sCH_2} 和 ν_{asCH_2} 的吸收强度随 n 值的增大而迅速增大, 表明分子中烷基链与基底法线的夹角随分子中亚甲基数目的增多而迅速增大.

表 1 组装分子的透射和反射红外光谱归属

Table 1 Assignment of Infrared peak for $C_nH_{2n+1}AzoO(CH_2)_3SH$ in KBr pellet and in SAMs

peak position(cm^{-1})		vibration mode	direction of dipole moment
in KBr	in SAMs		in molecular coordinates
2966	2967	$CH_3, C-H$ str (asym, ip), $\nu_{CH_3}(a, ip)$	$\perp C-CH_3$ bond, ip C-C backbone
2956	-	$CH_3, C-H$ str (asym, op), $\nu_{CH_3}(a, op)$	$\perp C-C$ backbone plane op
2917	2922	$CH_2, C-H$ str (asym), $\nu_{CH_2}(a)$	ip HCH, // axis through H atoms
2873	2880	$CH_3, C-H$ str (sym), $\nu_{CH_3}(s)$	// C- CH_3 bond
2849	2852	$CH_2, C-H$ str (sym), $\nu_{CH_2}(s)$	ip HCH, bisect HCH
2566	-	S-H str	// S-H bond
1603	1603	ring vibration(ip)	
1586	1585		
1500	1501		
1466	1469	CH_2 scissors def, δ_{CH_2}	ip HCH, bisect HCH
1251	1249	=C-O str, $\nu_{(C-O)}$	// C-O bond
1143	1146	=C-N str, $\nu_{(C-N)}$	// C-N bond
1053	-	O-C str, $\nu_{(C-O)}$	// C-O bond
836	836	=C-H bend(op), $\delta_{(C-H)}$	\perp ring plane

str. stretching; def. deformation; op. out of plane; ip. in the plane of

在 RA-IR 谱的低频波段, 可以看到位于 1250 cm^{-1} 附近的苯-氧伸缩振动($\nu_{\phi-O}$) 是整个谱图中最强的吸收峰. 由于 $\phi-O$ 键平行于偶氮苯基团的轴线, 所以可以认为自组装膜中的偶氮苯基团的轴线与法线之间的夹角很小. 此外, 归属于苯环碳氢面外弯曲振动($\delta_{\phi-H}$) 的位于 836 cm^{-1} 附近的吸收在掠角反射谱中也基本消失了, 表明苯环平面是垂直于基底表面排列的. 为了研究分子中烷基链的长度对偶氮苯基团取向的影响, 我们考察了反射谱中 $\phi-O$ 和 $\phi-N$ 伸缩振动的吸收强度随碳链长度变化的关系(见图 4). 以前的工作^[14, 15] 曾研究了一系列尾链具有 1 至 4 个碳的偶氮苯衍生物的 SAMs, 并观察到 $\phi-O$ 和 $\phi-N$ 伸缩振动的吸收强度随末端碳链长度的增加出现一峰值. 与以前工作中的观测结果不同的是, 在 C_nAC_mSH 构成的 SAMs 的 RA-IR 谱中这两个吸收峰的强度并不随尾链的增长而发生明显的变化, 这说明偶氮苯基团的取向受烷基链变化的影响并不显著.

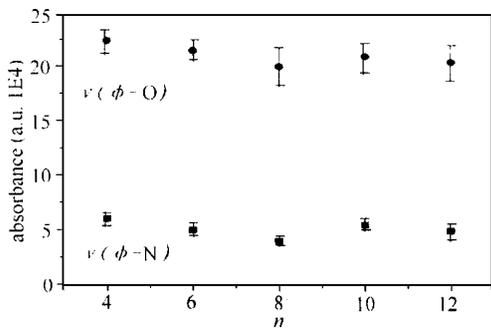


图 4 C_nAC_3SH 自组装膜中 $\phi-O$ 和 $\phi-N$ 伸缩振动吸收强度随烷基链长度变化的关系

Fig. 4 The variation of intensities of $\phi-O$ and $\phi-N$ stretching modes with the length of alkyl chain in C_nAC_3SH

SAMs 中分子随末端碳链长度的增加而逐渐倾斜的原因主要来自于分子间范德华力的增加。对金表面上简单长链烷基硫醇自组装膜的大量研究已经证明, 硫原子通常以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 的排列方式与 Au(111) 晶面达到匹配, 而为了减少表面自由能、达到最佳平衡状态, 烷基链在金表面以 30° 左右倾斜角排列较为稳定。而在本研究体系中, 由于偶氮苯结构的引入, 使得分子间作用力变得较为复杂。由于偶氮苯基团具有比烷基链大得多的范德华半径, 而且芳香基团更倾向于平行排列以增大芳环间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 因此偶氮苯基团的存在将不利于烷基链的倾斜。所以对于尾链较短 ($n < 8$) 的偶氮硫醇衍生物, 偶氮苯的作用是主导的, 烷基链几乎是垂直于基底的。随着末端碳链长度

的增加, 烃链间范德华力逐渐增加, 为了减少表面自由能和达到最佳的范德华相互作用, 烷基链在膜中排列的倾角迅速增加。由于烷基链的柔性, 偶氮苯基团的倾角没有表现出明显的变化。在我们以前对另一系列偶氮酰胺衍生物自组装膜的研究中曾发现^[13], 分子末端烷基链的碳原子数由 1 到 4 的变化就足以引起偶氮苯体系的平面产生显著倾斜, 而在 C_nAC_mSH SAMs 中分子末端烷基链的碳原子由 4 增加到 12 也未引起偶氮苯基团发生显著的倾角变化, 这种区别可归因于成膜分子结构的不同。当分子中有酰胺基团存在时, 酰胺基团在膜中形成强烈的分子间氢键, 使分子及整个膜表现出一定的刚性, 因而尾链间范德华力作用的增大将带动整个膜系中分子发生整体的取向变化。而本文研究的分子中不存在这种分子间氢键, 故当烷基链间范德华作用变化时, 烃链与偶氮基团受到的影响程度并不一致。

大量的研究表明, 自组装膜中的分子取向反映了组装分子间和分子中各个结构单元间作用力竞争与协同的最终结果。基于对不同基团如何作用于膜结构的基本认识, 可以通过分子设计, 有目的地改变自组装膜中的分子间作用力, 从而有效地调节分子中各个基团在膜中的取向, 这对在微观水平上设计各种功能化的有机超薄膜体系有重要的指导意义。

参考文献

- 1 Ullman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films; from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. New York: Academic press, 1991
- 2 Swalen J D, Allara D L, Andrade J D, et al. *Langmuir*, **1987**, **3**: 932
- 3 Roberts G G. *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum, 1990
- 4 Poter M D, Bright T B, Allara D L, Chidsey C E D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**: 3559
- 5 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *Nature*, **1990**, **18**: 658
- 6 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **324**: 259
- 7 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 1877
- 8 Yu H Z, Wang Y Q, Liu Z F, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **395**: 327
- 9 Wang Y Q, Yu H Z, Liu Z F, et al. *Langmuir*, **1996**, **12**: 5466
- 10 Liu Z F, Zhao C X, Zhang J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**: 1
- 11 Li H Y, Liu Zhongfan. *Synthetic Communication.*, **1998**, **28**(20)

12 Yu H Z, Zhao J W, Liu Z F, *et al.* *Chem. J. Chin. Univ.*, **1995**, **16**: 138

13 Lin-Vien D, Colthup N B, Fateley W G, *et al.* *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Boston: Academic Press, 1991

14 Zhang J, Zhao J, Liu Zhongfan, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **271**: 94

15 Zhang Jing(张锦), Zhao Jiang(赵江), Liu Zhongfan(刘忠范), *et al.* *Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), **1997**, **13**: 868

16 Katz E, Schmidt H L. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, **386**: 87

Preparation and Structural Characterization of Self-assembled Monolayers from a New Series of Mercapto Contained Azobenzene Derivatives *

Li Haiying¹ Zhang Haoli² Zhang Jin² Liu Zhongfan

(Center for Intelligent Material Research(CIMR), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, ¹Petrochemical Department, Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001, ²Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Self-Assembled Monolayers(SAMs) of a series of mercapto contained azobenzene derivatives with the structure of $C_nH_{2n+1}AzoO(CH_2)_mSH$ (where $n=4, 6, 8, 10, 12$; with $m=3, 5$ respectively) were prepared and characterized. Wettability measurement of water on the SAMs demonstrates that molecular packing density in the monolayers increases while the alkyl chain in the molecules is lengthened. Both the n and m values have similar contribution to the wetting property of SAMs. The RA-IR spectra reveal that the alkyl chains in the SAMs tilt away dramatically from the surface normal direction with the increase in their length. However, the orientation of azobenzene moiety is found to be influenced slightly by the alkyl chain length, which is due to the tenderness of the molecule.

Keywords: Self-assembled monolayers(SAMs), Azobenzene derivatives, Contact angle measurement, Electrochemistry, Reflectance absorption infrared spectroscopy (RA-IR)

Received 1998-11-09, revised 1998-12-21. Correspondent: Liu Zhongfan
and Technology Committee

*The Project Supported by State Science