

## 喹啉衍生物自组装单分子膜的制备与结构\*

张浩力 张 华<sup>1</sup> 张 锦 吴 斌<sup>1</sup> 刘忠范<sup>1</sup> 力虎林

(兰州大学化学系, 兰州 730000;

<sup>1</sup>北京大学化学与分子工程学院, 智能材料研究中心(CIMR), 北京 100871)

关键词: 喹啉衍生物, 自组装单分子膜, 反射红外光谱, 分子取向

学科代码: B0305

由于自组装单分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)技术提供了在分子水平上构造理想界面的方便手段, 而且所得到的膜具有优于传统 LB 膜的均一性与稳定性, 所以近年来 SAM 成为研究的热点. 大量的研究工作表明 SAM 在润滑、防腐、催化、刻蚀、电子转移反应研究、分子器件、非线性光学等众多领域都有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 在以前的工作中我们曾报导了含酰胺键<sup>[2]</sup>、偶氮苯基团<sup>[3,4]</sup>等链内取代基的 SAM 的电化学与红外研究的结果, 并采用化学力显微镜(CFM)技术对末端为羧基的 SAM 进行了力滴定研究<sup>[5]</sup>.

由于受合成等因素的制约, 目前国际上对末端为碱性基团, 尤其是有关碱性氮杂稠环巯基衍生物的 SAM 尚未见正式的报导. 我们首次合成了含喹啉基团的巯基化合物, 并在金表面成功地制备了其 SAM. 为考察这种碱性芳杂环取代基对 SAM 的影响, 应用掠角反射红外光谱(RA-IR)和润湿性测定等手段对其进行了表征.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

实验中所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水( $17M\Omega \cdot cm$ ). 所用巯基喹啉衍生物 6-(10'-巯基-癸氧基)喹啉(QC10SH)的结构及合成路线如下: 6-羟基喹啉与 1, 10 二溴正癸烷及氢氧化钠(摩尔比 1:3:1.2)于无水乙醇中回流 2h, 减压蒸去溶剂, 加入氯仿,  $0.1mol \cdot L^{-1}$  盐酸溶液洗涤 3 次. 有机层浓缩后, 硅胶柱层析, 得到 6-(10'-Br-癸氧基)喹啉(84%). 将 6-(10'-Br-癸氧基)喹啉与硫脲按照摩尔比 1:4 混合, 于 95% 乙醇中  $N_2$  气氛下回流 1h. 加入  $0.1mol \cdot L^{-1}$  氢氧化钠溶液, 在  $N_2$  气氛下继续回流 30min 后减压蒸去乙醇.  $N_2$  气氛下用  $0.1mol \cdot L^{-1}$  盐酸溶液调至中性, 氯仿萃取 3 次. 合并有机层, 减压浓缩, 硅胶柱层析, 得到产物 QC10SH (67%, 质量分数). 由于碱性条件下巯基易氧化, 而过强的酸性将导致喹啉基团电离, 以上步骤中采用氮气保护并控制合适的 pH 值对提高产率很重要. 波谱检测结果:  $^1H$  NMR 7.1-8.7 (m, 6H, Ar-H), 4.1(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 2.5(m, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 1.85(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.6(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.3-1.4(m, 11H, CH<sub>2</sub>, SH); MS(EI)  $m/e$  317.

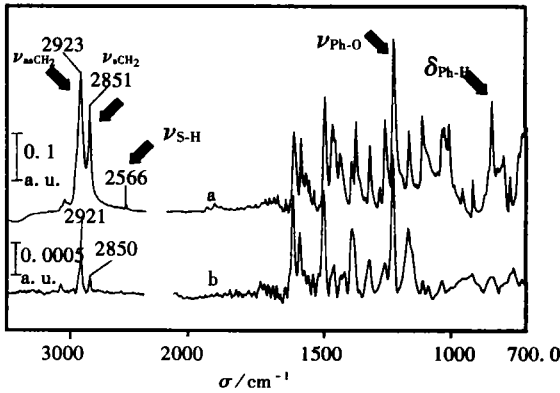


图1 喹啉衍生物在溴化钾压片中的透射谱(a)及其在自组装膜中的反射红外光谱图(b)

Fig. 1 Transmission spectrum of quinoline derivative in KBr pellet(a) and RA-IR spectrum of that in SAM(b)

### 1.4 掠角反射红外光谱

掠角反射红外光谱是在配有掠角反射附件的 Perkin-Elmer System 2000 付立叶变换红外光谱仪上得到. 该仪器装备有液氮冷却的 MCT 检测器, 系统的分辨率设为  $4\text{cm}^{-1}$ . 空白金片作为背景, 扫描 1000 次以获得足够好的信噪比. 空气中水蒸气的平衡由高纯氮气的吹扫来实现.

表 1 透射和掠角反射红外光谱归属

Table 1 Assignment of infrared peaks ( $\text{cm}^{-1}$ )

Vibrational Modes	KBr Pellet	SAM
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2923 s	2921 m
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2852 s	2850 m
$\nu \text{S-H}$	2566 w	not observed
Aromatic Skeleton	1622 m	1625 s
	1594 m	1598 m
	1500 m	1505 s
$\delta \text{CH}_2$	1469 m	1467 w
$\nu \text{Ph-O}$	1228 s	1231 s
$\delta \text{Ph-H O. p.}$	843 s	842 w

s: strong; m: middle; w: weak; o. p.: out of plane

注意到这一数值明显小于在末端为苯环<sup>[6]</sup>的 SAM 上的接触角(约  $80^\circ$ ), 可以初步推测喹啉环中的氮原子接近膜的外表面, 表明这种 SAM 将为研究碱性芳杂环表面的电离性质提供良好的模型体系, 有关这方面的研究正在进行.

RA-IR 是研究自组装单分子膜结构的有力手段<sup>[7,8]</sup>, 我们应用 RA-IR 对 QC10SH 的 SAM 进行了研究. 图 1 给出了各向均性的 QC10SH 样品的透射光谱及其自组装膜的 RA-IR 谱

### 1.2 自组装膜的制备

自组装膜的基底是在覆盖有 15 nm 铬的玻璃片上真空蒸镀 150 nm 的金(99.99%)而制得的. 基片用 Piranha 溶液 [ $\text{H}_2\text{SO}_4: \text{H}_2\text{O}_2 = 7/3 (V/V)$ ] 处理 3-5min 后( $90^\circ\text{C}$ ), 依次用超纯水、乙醇淋洗后, 立刻浸入  $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  巯基化合物的乙醇溶液中(经高纯氮去气). 24 h 后取出, 用大量乙醇冲洗表面, 并在乙醇中超声 2-3min 以除去表面物理吸附的分子, 然后用高纯氮气吹干表面溶剂.

### 1.3 接触角测量

所用的接触角测定仪(JJC-II, 长春第五光学仪器厂)采用黄色光源. 在室温  $15^\circ\text{C}$ , 相对湿度 40% 的条件下测定前进角, 每一样品的测量至少重复三次.

## 2 结果讨论

我们首先测定了水在喹啉 SAM 表面上的接触角. 为便于比较, 同时测定正十二硫醇的 SAM 作为对照. 在我们的实验条件下测得水在正十二硫醇 SAM 上的接触角是  $(113 \pm 1)^\circ$ , 与以前的报导一致, 为致密的甲基表面. 而 QC10SH 修饰的金表面则表现出显著的亲水性, 测得超纯水的接触角为  $(38 \pm 1)^\circ$ , 表明表面为极性较大的基团, 证实了喹啉 SAM 的形成. 我们注

(4000 - 700 $\text{cm}^{-1}$ ). 主要吸收谱峰的归属见表 1<sup>[9,10]</sup>. 对比图 1 中的透射与掠角反射谱图, 可以看到吸收峰的相对强度有明显不同, 表明 QC10SH 分子在膜中表现出有序的取向.

亚甲基的对称伸缩 ( $\nu_{\text{asCH}_2}$ ) 和反对称伸缩 ( $\nu_{\text{msCH}_2}$ ) 振动吸收峰的强度与峰位同烷基链的取向与堆积状态密切相关. 在反射谱中, 这两个吸收峰的强度相对较弱, 表明烷基链与基底平面有较大的夹角. 此外与其透射谱相比, 这两个吸收的峰位均略向低频移动, 表明该单分子膜具有高度的致密性. 在 1600 - 1400 $\text{cm}^{-1}$  区段内喹啉环中 C - N 和 C - C 键的伸缩振动, 以及在 1230 $\text{cm}^{-1}$  附近归属为 Ph - O 键伸缩振动 ( $\nu_{\text{Ph-O}}$ ) 的吸收在反射谱中均为强峰, 表明喹啉基团与基底有较大的夹角. 同时, 我们也发现位于 843 $\text{cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup> 附近归属为苯环中碳氢面外弯曲振动吸收的吸收峰在掠角反射谱中也基本消失了, 表明喹啉平面是基本垂直于金属表面排列的. 以上均证明 QC10SH 分子在金膜上形成了致密有序的自组装单分子膜.

确定分子的取向对分析自组装膜的微结构有非常重要的意义. 对于表面浓度一定的各向异性的单分子膜, 其反射红外吸收强度  $I$  是由 (1) 式决定<sup>[7,8,11]</sup>,

$$I \propto |E \cdot \mu_z|^2 \quad (1)$$

其中  $E$  为电场强度,  $\mu$  是振动跃迁偶极矩在法线方向上的分量. 定量计算 SAM 中分子取向的方法已有多重报导<sup>[7,8,11]</sup>. 其中比较简便的计算方法是选取三个相互垂直的振动偶极矩<sup>[12]</sup>, 比较他们在各向同性介质 (溴化钾压片) 中的吸收强度  $I_{\text{KBr}}$  和在各向异性介质 (自组装单分子膜) 中的吸收强度  $I_{\text{SAM}}$  的变化. 由于要兼顾三个吸收相互垂直并且都有足够的信噪比, 这种方法的应用受到很大的限制. 从理论上讲, 只要选取的三个偶极矩相互之间夹角确定, 即使不交角也可用来计算分子的取向, 但是计算要相对复杂. 在这里我们选择  $\nu_{\text{asCH}_2}$ 、 $\nu_{\text{sCH}_2}$  和  $\nu_{\text{Ph-O}}$  三个振动偶极矩来计算分子在 SAM 中的取向. 按照烷基链采取全反式构象的模型<sup>[13]</sup>,

$\nu_{\text{asCH}_2}$  与  $\nu_{\text{sCH}_2}$  互相垂直, 并且处于与烷基链垂直的平面, 而  $\nu_{\text{Ph-O}}$  则处于  $\nu_{\text{sCH}_2}$  与烃链骨架所确定的平面内 (图 2). 他们在法线方向上的分量由 (2) - (4) 式来表达<sup>[14]</sup>, 按照通常的键角关系, 可得到式中  $\varphi$  约为 35°. 结合 (1), (5), (6) 式, 便可以求得分子的倾角  $\alpha$  与扭转角  $\beta$ .

$$(|\mu_{\nu_{\text{Ph-O}}}|)_z = |\mu_{\nu_{\text{Ph-O}}}| \sin \alpha \cos \beta \quad (2)$$

$$(|\mu_{\nu_{\text{asCH}_2}}|)_z = |\mu_{\nu_{\text{asCH}_2}}| \sin \alpha \sin \beta \quad (3)$$

$$(|\mu_{\nu_{\text{sCH}_2}}|)_z = |\mu_{\nu_{\text{sCH}_2}}| (\cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \sin \alpha \sin \beta) \quad (4)$$

$$\tan \beta = \left[ \left( \frac{I_{\nu_{\text{asCH}_2}}}{I_{\nu_{\text{Ph-O}}}} \right)_{\text{SAM}} \left( \frac{I_{\nu_{\text{sCH}_2}}}{I_{\nu_{\text{Ph-O}}}} \right)_{\text{KBr}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\tan \alpha = \frac{\cos \varphi}{\cos \beta \left[ \left( \frac{I_{\nu_{\text{sCH}_2}}}{I_{\nu_{\text{Ph-O}}}} \right)_{\text{SAM}}^{\frac{1}{2}} \left( \frac{I_{\nu_{\text{asCH}_2}}}{I_{\nu_{\text{Ph-O}}}} \right)_{\text{KBr}}^{\frac{1}{2}} - \sin \varphi \right]} \quad (6)$$

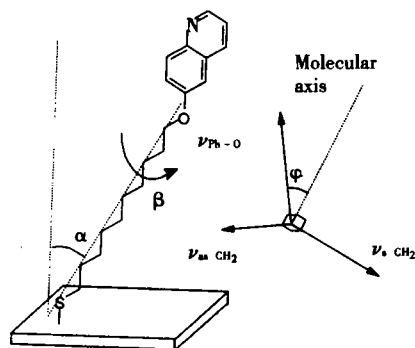


图 2 喹啉衍生物在 SAM 中的取向角的定义及相关振动偶极矩方向

Fig 2 Definition of molecular orientation in SAM of quinoline derivative and the related vibrational modes

由(5)式可以看出,  $\beta$  仅由  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$  与  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$  的强度确定. 我们在实验中发现, 所用的空白金基底很容易沾染少量污染物, 并对  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$  与  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$  的测量产生影响, 进而影响到  $\beta$  的计算. 为减少误差, 测量前对所用空白基片进行严格清洗, 并同时测量三个独立样品取平均值. 此外, 以上计算是基于膜中分子均具有相同取向的模型, 而事实上 SAM 中的局部无序是不可能避免的, 所以计算结果只代表膜中分子的平均取向. 通过计算, 我们得到喹啉分子在 SAM 中以相对法线倾斜  $24 \pm 3^\circ$  并沿碳链轴线扭转  $50 \pm 4^\circ$  的形式在膜中排列. 这一数值与以前有关末端取代的 SAM 分子  $\alpha$  约  $20^\circ - 30^\circ$ ,  $\beta$  约  $45^\circ - 55^\circ$  的报导<sup>[15]</sup>吻合.

我们在对偶氮衍生物 SAMs 的研究中曾经揭示了芳香基团间的  $\pi - \pi$  作用与烷链间的范德华引力相互竞争, 共同决定分子在自组装过程中的取向<sup>[2, 3]</sup>. 在 QC10SH 分子的 SAM 中仍然体现了这种规律. 首先, 烷基链以  $24^\circ$  倾斜的方式排列, 可以减小亚甲基之间的距离以达到最佳的范德华接触<sup>[2]</sup>. 其次, 喹啉平面基本垂直于基底便于芳环平面之间接近以增大  $\pi - \pi$  吸引作用; 同时喹啉基团与基底平面之间较大的夹角也可以使其在基底上的投影较小, 从而减小对烷基链排列的扰动.

综上所述, 我们首次合成了一种新的喹啉的巯基衍生物, 并在金表面成功地制备了其自组装单分子膜. 接触角测定揭示喹啉基团在单分子膜的表面. 在掠角反射红外光谱的研究中, 我们发展了一种基于对振动偶极子方向分析来计算分子取向的方法, 应用该方法对这种喹啉自组装单分子膜的结构进行了解析.

#### 参 考 文 献

- 1 Abrham Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-assembly, Boston: Academic Press, 1991
- 2 Zhang H. L.(张浩力), Zhang J(张 锦), Zhao J(赵 江), et al. *Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), **1997**, **13**: 515
- 3 Zhang J(张 锦), Zhao J(赵 江), Zhang H L(张浩力), et al. *Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), **1997**, **13**: 868
- 4 Zhang J, Zhao J, Zhang H L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **271**: 90
- 5 He H. X., Li C Z, Song J Q, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, **294/295**: 99
- 6 Sabatani E, Cohen-Boulakin J, Bruening M, et al. *Langmuir*, **1993**, **9**: 2974
- 7 Allara D L, Nuzzo R G. *Langmuir*, **1985**, **1**: 52
- 8 Nuzzo R G, Dubois L H, Allara D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 558
- 9 Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London: Chapman and Hall, 1975
- 10 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
- 11 Parikh A N, Allara D L, *J. Chem. Phys.* **1992**, **96**: 927
- 12 Debe M K. *Appl. Surf. Sci.*, **1982**, **14**: 1
- 13 Laibinis P E, Whitesides G M, Allara D L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 7152
- 14 Ihs A, Uvdal K, Liedberg B. *Langmuir*, **1993**, **9**: 733
- 15 Nuzzo R G, Dubois L H, Allara D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 558

# Fabrication and Structural Evaluation of Self-assembled Monolayer of Quinoline Derivative on Gold\*

Zhang Haoli Zhang Hua<sup>a</sup> Zhang Jin Wu Bin<sup>1</sup> Liu Zhongfan<sup>1</sup> Li Hulin

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000; <sup>1</sup>Centre for Intelligent Materials Research (CIMR), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

**Abstract** A novel quinoline derivative 6-(10'-thiol-decaoxy)quinoline (abbreviated as QC10SH) was synthesized and its self-assembled monolayers (SAMs) were prepared on gold for the first time. Wettability measurement on QC10SH SAM reveals a hydrophilic surface. RA-IR researches suggests that the SAM has formed highly-organized and closely-packed structure. A method is developed for quantitatively evaluating the molecular orientation in monolayer. By this method the result that the twisting and tilting angles of QC10SH molecule in SAM are  $50 \pm 4^\circ$  and  $24 \pm 3^\circ$  respectively has been obtained.

**Keywords:** Quinoline derivative, Self-assemble monolayer (SAM), Reflectance-absorption infrared (RA-IR) spectroscopy, Molecular orientation

---

Received 1998-11-10, revised 1998-12-28. Correspondent: Li Hulin.  
NSFC

\*The Project Supported by the Climbing Program and