

含酰胺结构的巯基自组装膜的设计与结构表征*

张浩力¹ 张 锦¹ 赵 江 王永强 余 劲 于化忠 力虎林¹ 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 兰州大学化学系, 兰州 730000)

摘要 提出了一种简便通用的合成巯基化合物的途径, 以分子中的羧基 CO_2H 为起始基团, 与 2-巯基乙胺的氨基选择性缩合, 合成了一系列具有 $\text{RC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (R 分别为偶氮苯衍生物, 双炔衍生物及直链烷基) 结构的化合物. 并用接触角测量, 电化学和掠角反射红外光谱 (GIR-IR) 等手段对这些化合物在金表面形成的自组装单分子膜进行了表征. 发现 4-(*N*-(2'-巯基乙基)) 酰胺偶氮苯的自组装膜表现出良好的电活性, 电化学测定表面浓度为 $4.21 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. 当 R 为烷基链时, 随烷基链的增长, 膜的致密度与有序度增加. GIR-IR 证明在自组装膜中 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 和 N-H 键与 Au 表面平行, 分子轴线与 Au 表面近似垂直.

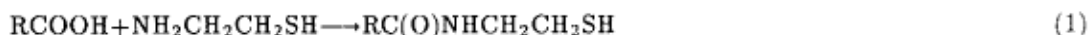
关键词: 自组装膜, 巯基化合物, 偶氮苯衍生物, 双炔衍生物, 接触角测量, 电化学, 掠角反射红外光谱

自组装 (Self-Assembly) 技术提供了在分子水平上方便构造理想界面的手段, 所得到的膜具有优于传统 LB 膜的有序性与稳定性, 在润滑、防腐、催化、刻蚀、电子转移反应、分子器件、非线性光学等众多领域有广泛的应用前景^[1-4], 从而成为近年来界面化学与材料科学领域研究的热点.

自组装膜的研究大多数集中于巯基化合物在金表面共价吸附形成的单分子膜. 原因在于这种体系构造简单且易于得到紧密排列、高度有序的单分子膜. 为了得到具有不同功能的自组装膜就需要合成带有不同功能基团的巯基化合物. 广泛使用的是具有 $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 结构的巯基化合物^[5], X 为所感兴趣的官能团. 这类化合物的合成通常可以通过 SN_2 反应或者对末端双键的自由基加成反应进行. 然而, 在某些情况下这些反应并不适用或显得非常困难. 为此 Katz^[6]、董献堆等人^[7]曾尝试了对末端带有官能团的自组装膜进行进一步修饰, 以得到带有所需功能基的表面, 我们在这方面也进行了努力^[8]. 遗憾的是, 这种方法使功能基以悬挂的形式固定于自组装膜表面, 覆盖度不高, 无法得到致密有序的修饰层. 因此寻找一种操作简便而又广泛适用的引入巯基的途径始终是这一领域研究者的努力方向之一. 值得一提的是, Whitesides 小组^[9]最近提出了一种以胺基为起始基团, 利用 α -氯乙酸为中介物, 通过三步反应引入巯基的通用方法, 得到一系列巯基的 β 位具有酰胺键结构的化合物, 并证明分子间氢键可以增强自组装膜的稳定性.

1996-10-22 收到初稿, 1996-12-30 收到修改稿. 联系人: 刘忠范. * 国家攀登计划与国家自然科学基金资助项目

本工作的目的有三:首先,提出一种相对简单并且广泛适用的合成巯基自组装膜材料的方法;第二,研究在这种含有酰胺键的化合物中末端脂肪链的长度对自组装膜结构的影响;第三,希望研究当巯基的 γ 位存在酰胺结构时,这种分子间氢键对自组装膜结构的影响.在这里我们提出一种方便的合成巯基化合物的途径,如式(1)所示,以分子中的羧基为起始基团与 2-巯基乙胺的胺基选择性缩合,从而引入巯基.用这种方法合成了含有偶氮苯衍生物(1b-5b)、双炔官能团



(6b) 及具有不同长度脂肪链(7b-10b)的巯基化合物(图1).同时用 ^1NMR , FTIR 和元素分析等方法确认了这些化合物的结构.因篇幅所限数据从略.我们应用接触角、电化学及掠角反射红外光谱(GIR-IR)等手段对这些化合物在金表面形成的自组装膜进行了表征.

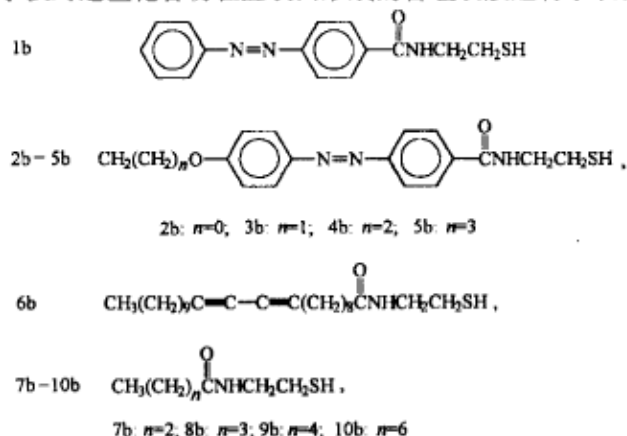


图1 本文所研究的巯基化合物

Fig.1 The thiol molecules studied in this work

1 实验部分

(1) 试剂: 2-巯基乙胺, 4-羧基偶氮苯(东京化成); 正丁酸、正戊酸、正己酸、正辛酸为分析纯, 按照文献^[10]方法纯化; 吡啶、二氯甲烷、三乙胺为分析纯, 按文献^[10]方法干燥处理; 4-烷氧基-4'-羧基偶氮苯(2a-5a)及10,12-二炔二十三酸(6a)分别按文献^[11,12]方法合成; 二氯亚砷, 二环己基碳二亚胺(DCC)为化学纯, 使用前未纯化. 实验用水为超纯水, 其它试剂均为分析纯, 溶剂使用前通高纯氮气15分钟以除去溶解氧.

(2) 掠角反射红外光谱: Perkin Elmer System-2000FT-IR, 采用p偏振光, 入射角 86° , 高纯氮气吹扫平衡水蒸气的影响, 分辨率为 4cm^{-1} . 空白金片扫描1000次为背景, 样品在研究范围内扫描1000次收集信号.

(3) 接触角测量: 接触角测定仪(JJC-II, 长春第五光学仪器厂). 采用黄色光照射. 在室温 25°C , 相对湿度50-60%条件下测定, 每个样品至少重复三次测量.

(4) 电化学测量: 恒电位仪(HA-150, Hokuto Denko, Japan); 信号发生器(HB-III, Hokuto Deko, Japan), X-Y记录仪(F-35A, Riken Denshi, Japan). 电化学池为自制单室电解池, 采用三电极系统, 覆盖150nm有自组装膜的Au片为工作电极, Pt丝为对电极, Ag/AgCl(饱和KCl)电极为参比电极.

(5) **自组装膜制备**: 基片是在覆盖有 15nm 铬的载玻片上真空蒸镀 150nm 的金 (99.99%) 制得。基片在 Piranha 溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=7/3(\text{V}/\text{V})$) 中浸泡 3-5 分钟后 (90 °C), 依次用超纯水、乙醇淋洗, 立刻浸入 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 巯基化合物的乙醇溶液中, 24 小时后取出, 再依次用乙醇、超纯水超声处理各三分钟以除去表面的物理吸附层, 高纯氮气吹干表面溶剂。

2 结果与讨论

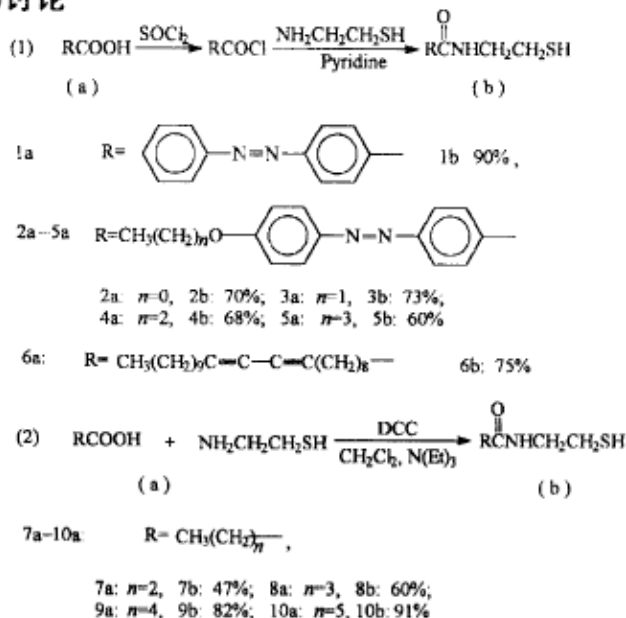


图 2 合成路线及产率

Fig.2 The synthetic route and corresponding product yield of thiol molecules

2.1 分子设计与样品合成

我们设计并合成了三类分子, 分别含有偶氮官能团 (1b-5b), 双炔官能团 (6b), 及不同长度烷基尾链 (7b-10b)。选择偶氮苯衍生物是由于这类化合物具有电活性, 便于用电化学手段研究。同时, 我们对其在信息存储^[13]方面的应用前景极感兴趣。双炔官能团具有光聚合特性, 在纳米刻蚀^[14]方面可能得到应用。合成简单烷基取代的硫醇是为了提供简单的模型, 便于我们对自组装膜的结构进行基础的研究。

我们尝试了两种缩合方法, 1b-6b 采用了酰氯法, 7b-10b 采用了 DCC 缩合的方法。图 2 列出了 1b-10b 的合成路线及相应产率。相比之下酰氯法操作简便快捷, DCC 法反应条件温和, 并能避免酰氯法可能引起的副反应, 适用范围更宽。由于巯基同样能够与羧基反应, 选择性是这一反应的主要问题。我们知道在碱性条件下, 氨基的亲核性要远强于巯基, 所以需要控制反应在碱性条件下进行并使用过量的 2-巯基乙胺。实验证明, 在适当的条件下, 这两种方法都具有较好的选择性。7b 产率稍低, 可能是由于这种较小的分子更容易被氧化, 除 7b 以外, 其它均有较好的收率。

2.2 润湿性研究

表 1 列出了 7b-10b 所形成的自组装膜对水及正十六烷的接触角。因为十八硫醇已被广泛证明在金表面可以形成致密有序的自组装膜, 我们同时测量了它的接触角作为对照。在我们的条件

下测得十八硫醇的接触角为 111° ，与文献 [6] 中的报导吻合。由表中数据可发现，随着脂肪链的增长，接触角呈明显变大的趋势。表明链越长，所得自组装膜的有序度越高，缺陷与不均匀部分越少，表面暴露的亚甲基与酰胺键部分等偶极矩较大的基团越少。10b 已经具有与十八硫醇相近的憎水性，表明 10b 在金表面的自组装膜具有较高的致密度与有序度。

表 1 7b-10b 及十八硫醇自组装膜对水与正十六烷的接触角
Table 1 Contact angle of water and hexadecane (HD) on SAMs

SAMs prepared from	Contact Angle (deg)			
	Water		Hexadecane	
	θ_{adv}	θ_{re}	θ_{adv}	θ_{re}
7b	99 ± 2	82 ± 2	35 ± 3	15 ± 2
8b	106 ± 2	86 ± 2	37 ± 2	24 ± 2
9b	109 ± 1	96 ± 1	44 ± 1	25 ± 2
10b	110 ± 1	98 ± 1	47 ± 1	35 ± 1
Octadecanethiol	111 ± 1	100 ± 1	48 ± 1	37 ± 1

2.3 电化学研究

图 3A 为 1b/Au 自组装膜 (2b-5b 有类似结果) 在 pH=5.2 的 Britton-Robinson (B-R) 缓冲溶液中的循环伏安图。图中显示一对氧化-还原峰，对应于偶氮苯/氢化偶氮苯这一氧化还原对的 $2e+2H^+$ 反应 [15]。峰电流与扫速呈线性关系 (图 3B)，符合表面电化学反应的特征，证明偶氮苯确实被固定在金电极表面。该循环伏安曲线在 -600mV 到 +600mV 范围内连续扫描上百圈无明显改变，具有良好的稳定性。对峰面积积分，结合偶氮苯的 $2e+2H^+$ 反应机理，根据 $Q = 2\Gamma \cdot A \cdot F$ (Q 为电量 (C)， Γ 为自组装膜的表面浓度 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)， A 为电极面积 (cm^2)， F 为法拉第常数) 可求得表面浓度为 $4.21 \times 10^{-10} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。与汞电极表面吸附的偶氮苯体系 [16] 相比有显著的区别。首先，表面浓度明显大于简单吸附的情形 (约 $1 \times 10^{-10} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)。说明在自组装膜中，偶氮苯基团排列得较为紧密、有序。第二，阳极峰与阴极峰之间有较大的峰间距。我们认为这主要是由于自组装膜的致密结构阻碍了偶氮苯的氧化还原反应，导致活化能增高，使反应需要更大的超电势，从而造成了峰的分离。偶氮基团由于在信息存储，分子器件等方面的潜在应用，近年来引起了广泛的关注。很多工作者 [16,17] 也尝试将偶氮基团引入了自组装膜。然而，在这些自组装膜中，偶氮基团往往为非电活性的，大大限制了对其研究的深入开展。在这里，我们成功地得到了电活性的偶氮自组装膜。

对于非电活性的自组装膜，我们以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为探针分子考察了其对于异相电子转移反应的阻化作用。图 4 分别为 7b-10b 制得的自组装膜在 $1 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液的循环伏安图，在 -400mV~+500mV 的研究范围内铁氰化钾的氧化还原峰完全消失了。即使是链较短的 7b 也表现出了良好的阻化作用，表明在这些自组装膜中没有明显的缺陷。

同时我们也从界面电容的角度，借助简单定量处理，对该体系进行了进一步表征。对于自组装膜，如果认为其具有理想的绝缘性与均一性。根据 Helmholtz 模型，则界面的微分充电电容 C_i 可以近似表达为 [18]，

$$C_i = \epsilon \epsilon_0 / d \quad (2)$$

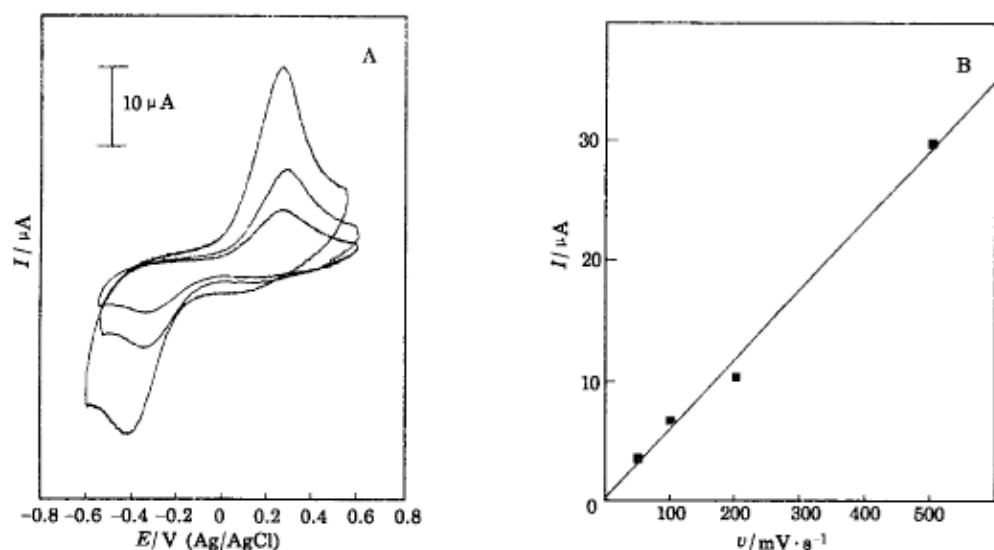


图 3 1b 自组装膜在 pH=5.2 的 B-R 缓冲溶液中不同扫速下的循环伏安图

Fig.3 The cyclic voltammograms of SAM prepared from 1b in pH 5.2 B-R buffer

(A) Cyclic voltammograms at different scan rate: 50, 100, 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (B) Relationship between peak current and scan rate

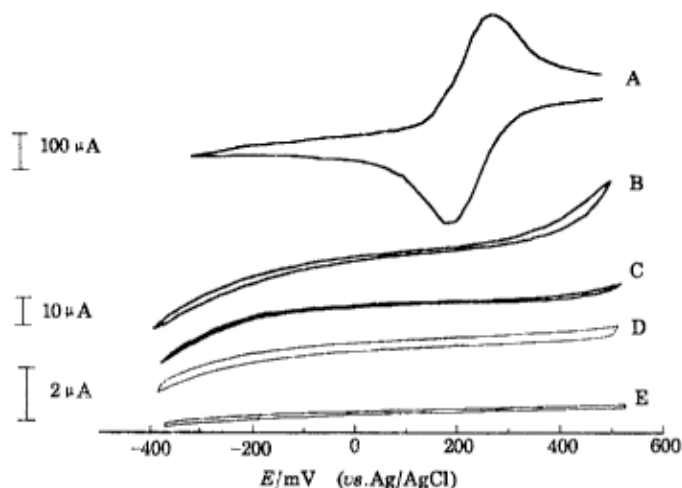


图 4 在 $1.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的循环伏安图

Fig.4 The cyclic voltammograms in $1.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$

(A) Bare Au and SAMs prepared from (B) 7b, (C) 8b, (D) 9b, (E) 10b

ϵ_0 与 ϵ 分别代表真空介电常数与自组装膜的相对介电常数, d 通常认为是自组装膜的厚度. Porter 等人详细研究了不同链长的烷基硫醇自组装膜的界面微分充电电容 C_i , C_i 由循环伏安图中相应位置的充电电流 i , 按照 $i = vC_i$ 求得 (v 是扫速). 对于亚甲基数超过 9 的硫醇, 用 C_i^{-1} 对骨架原子数 n 作线性拟合, 得到截距为 $0.1\text{cm}\cdot\mu\text{F}^{-1}$, 斜率为 $0.055\text{cm}^2\cdot\mu\text{F}^{-1}$ / 原子的直线,

并由斜率估算出 ϵ 等于 2.6, 与聚乙烯的 ϵ 值 2.3 基本吻合. 同样, 考察 7b-10b 自组装膜的界面微分充电电容在扫速为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 用 C_i^{-1} 对分子骨架原子数 n 作线性拟合, 得到截距为 $-0.677\text{cm}^2\cdot\mu\text{F}^{-1}$, 斜率为 $0.1077\text{cm}^2\cdot\mu\text{F}^{-1}/\text{原子}$ (图 5). 按 Porter 方法求得 ϵ 值约为 1.36, 较文献数据明显偏小, 另外, 截距小于零也说明同理想状态有较大偏差. 我们初步认为这种偏差可能是由于支持电解质离子对膜存在渗透造成的. 图 6 是 7b-10b 自组装膜在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 支持电解质不同扫速下 0.0V 位置的 C_i . 可以看到, 不同扫速下得到 C_i 是不同的, 这种“时间效应”起因是离子在电场作用下对膜存在渗透作用, 而变化的程度则反映了离子对膜渗透的难易. 从图 6 可以看到, 碳链长短直接决定了膜的通透性. 链越长离子越不容易渗透, C_i 受扫速的影响就越小. 10b 所形成的自组装膜最为致密, 其对离子渗透的阻碍能力与十八硫醇的自组装膜接近. 这一结果与接触角研究的结果是一致的. 由于短链的分子形成的膜容易被离子渗透, 所测得的 C_i 将大于实际值, 引起 C_i^{-1} 与骨架原子数所作直线斜率偏大, 这是我们得到一条负截距直线及 ϵ 明显偏小的原因.

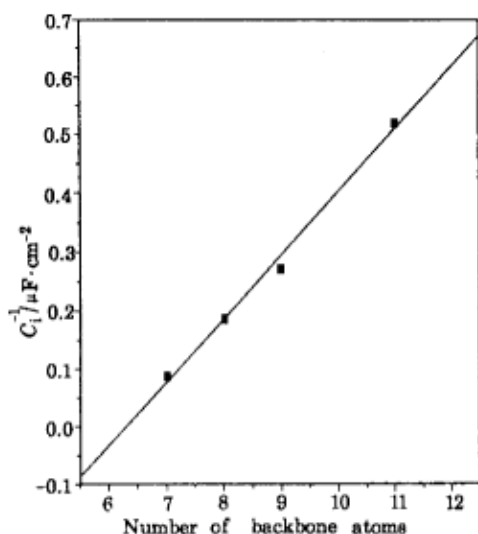


图 5 7b-10b 自组装膜 C_i^{-1} 与分子骨架原子数的关系

Fig.5 Relationship between reciprocal differential capacitance C_i^{-1} of SAMs prepared from 7b-10b and their backbone atoms number

C_i^{-1} was measured in $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl solution at 0.0V (vs Ag/AgCl (SAT KCl)) in a scan rate of $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

我们尝试将 (2) 式重排得到

$$\epsilon = C_i d / \epsilon_0 \quad (3)$$

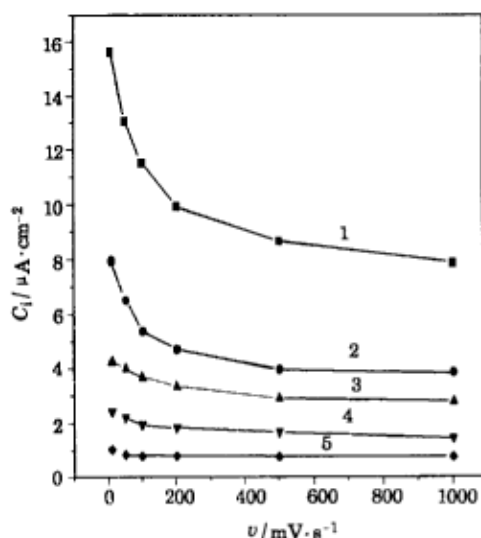


图 6 不同扫速下的自组装膜界面微分充电电容

Fig.6 The interface differential capacitance of SAMs measured by different scan rate

1) 7b, 2) 8b, 3) 9b, 4) 10b, 5) Octadecanethiol

可以直接由 C_i 计算 ϵ 值. 在扫速为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的情况下, 十八硫醇与 10b 受离子渗透的影响最小, 其 C_i 值分别为 $0.78\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.93\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 由 (3) 式求得的 ϵ 分别为 2.06 和 3.12. 我们求得的十八硫醇在膜中的介电常数与聚乙烯 ϵ 值 2.3 基本吻合, 而 10b 在膜中的介电常数与具有相似酰胺结构的尼龙 1010 (ϵ 值约为 $3.7^{[19]}$) 很接近, 证明用式 (3) 直接计算得到的 ϵ 值是可信的. 我们注意到 10b 在膜中的 ϵ 要明显大于十八硫醇, 这表明在自组装膜中引入极性较大的酰胺基团可以显著增大膜的介电常数.

2.4 掠角反射红外光谱 (Grazing Incidence Reflectance Infrared Spectroscopy (GIR-IR))

图 7 分别为 10b 在自组装膜中掠角反射红外光谱和在 KBr 压片中的透射红外光谱. 主要振动的指认见表 2^[20].

表 2 红外吸收峰的归属

Table 2 Assignment of Infrared peaks

Vibration	in KBr pellet (cm^{-1})	in SAM (cm^{-1})
$\text{CH}_3 \tilde{\nu}_{\text{asym}}$	2960	2965
$\tilde{\nu}_{\text{sym}}$	—	2880
$\text{CH}_2 \tilde{\nu}_{\text{asym}}$	2927	—
$\tilde{\nu}_{\text{sym}}$	2852	—
$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	1639	—
$\tilde{\nu}_{\text{S-H}}$	2554	—
$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$	3302	—
Amide II	1548	1550

对照 10b 的透射与反射谱图, 可以看到明显的不同, 说明该分子在自组装膜中呈现有序的安排. 在高频区, 由透射谱中可以看到对应于 N-H 伸缩振动的强吸收出现在 3302cm^{-1} , 甲基与亚甲基的对称与反对称伸缩振动出现在 $2960\text{--}2840\text{cm}^{-1}$ 区域, 并且亚甲基的吸收强度大大超过甲基的吸收. 另外在 2554cm^{-1} 处可以观测到明显的 S-H 伸缩振动. 在反射谱中, 首先可以看到 N-H 伸缩振动完全消失. 根据 GIR-IR 的选律^[21], 表明在膜中 N-H 键的取向与金基底平行. 而 S-H 的伸缩振动的消失可理解为 Au-S 键的形成. 在透射谱中很强的亚甲基的 $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ 与 $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ 变得非常弱, 几乎观测不到, 但甲基的 $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ 与 $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ 仍然可以观测到. 因为甲基的伸缩振动偶极矩在平行与 C-C 键方向有很大的分量 (图 8), 而亚甲基的 $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ 与 $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ 的振动偶极矩处于亚甲基平面内, 与分子骨架 C-C 键垂直. 亚甲基的 $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ 与 $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ 振动消失表明分子中亚甲基平面与基底平行, 也就是说分子轴线与基底几乎垂直. 在较低频的波段, 最显著的两个吸收为 1639cm^{-1} 处的酰胺 I 带 (C=O) 伸缩振动和出现在 1548cm^{-1} 处的酰胺 II 带. 在反射谱中, 1639cm^{-1} 处的峰消失了, 表明在膜中 C=O 键平行于基底. 酰胺 II 带在反射谱中依然很强, 且位置没有发生明显移动. 这说明在膜中的酰胺单元之间形成了分子间氢键. 出现在 1550cm^{-1} 处的酰胺 II 带包含了反式酰胺键的 C-N 伸缩振动与 N-H 的面内弯曲振动^[20], 其振动偶极矩方向与 C-N 键的方向是相同的. 酰胺 II 带在反射谱中吸收最强, 表明在膜中 C-N 键与基底有很大的夹角.

由以上红外观测的结果并考虑到分子在膜中应满足: (1) 酰胺键成反式构象; (2) 利于 γ 位酰胺单元形成分子间氢键; (3) 碳氢键能够保持能量较低的全反式构象, 可以推测分子在自组装膜中的结构 (图 8).

值得注意的是在这种结构中，氢键并非成一直线，而是略有一定的角度。理解这个现象需考察自组装膜中存在三种相互作用：Au-S键， γ 位酰胺键之间形成的氢键，碳氢链之间的范德华作用。在这三种作用中Au-S的共价作用是最大的。研究证明，硫原子以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的形式与金的晶格达到匹配。相邻硫原子间的距离为0.498nm。如果分子倾斜以适应酰胺的线性氢键，将导致相邻硫原子间距离增大到0.51nm^[22]。这种对硫原子堆积的扰动从能量上显然是不利的。而另一方面，氢键的这种扭曲所需的能量并不显著(0.4-1.3kJ·mol⁻¹)。这样就不难理解为什么N-H和C=O键与基底平行。膜中存在的另一种相互作用碳氢链之间的相互作用。衍射实验与理论计算都表明^[23]，纯粹的烷基硫醇形成的自组装膜中，碳链与法线间的夹角约为30°。在这种取向下，分子间的范德华引力最大。而10b自组装膜中这种垂直取向相比之下并不利于亚甲基之间的范德华作用。但由于范德华力要小于Au-S的共价作用及酰胺键单元之间的氢键作用，所以对分子取向起决定性作用的是Au-S键与 γ 位酰胺单元之间的氢键，而碳氢链之间的相互作用的影响是次要的。

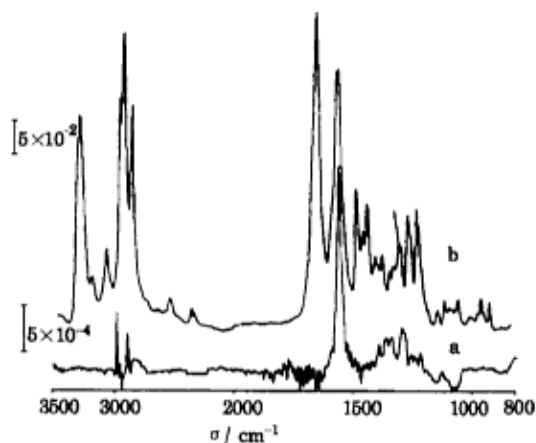


图7 10b分子的红外光谱图

Fig.7 The infrared spectra of 10b

(a) The GIR-IR spectrum of SAM on Au, (b) The transmission spectrum of 10b in KBr pellet

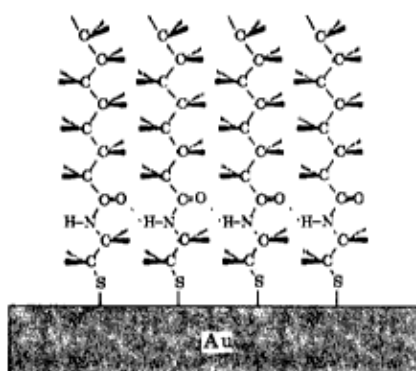


图8 10b自组装膜中的结构示意图

Fig.8 A hypothetical model of the structure of 10b in its SAM on Gold

3 结论

我们提出了以羧基为起始基团，通过与2-巯基乙胺的胺基选择性缩合，从而在分子中引入巯基的通用方法。该方法简便温和，产率较高。应用此方法合成了含有偶氮苯、双炔基团及简单烷基取代的巯基化合物。应用接触角，电化学，掠角反射红外光谱对这些化合物的自组装膜进行了研究。得到了电活性的偶氮苯自组装膜，证明这种方法可以制得用于电化学研究的自组装膜。CH₃(CH₂)_nC(O)NHCH₂CH₂SH(n=2, 3, 4, 6)对K₃Fe(CN)₆的异相电子传递反应均有良好的催化效果；随着n的增大，所成自组装膜的致密性与有序度增加，膜的通透性变差。GIR-IR研究证明，在10b分子形成的自组装膜中，N-H与C=O键平行于金基底，分子以近似垂直于基底的形式排列。这种取向主要取决于Au-S键和 γ 位酰胺单元之间的氢键。

参 考 文 献

- 1 Abraham Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, New York:AcadePress, 1991
- 2 Whitesides G M, Ferguson G S, Allara D. Critical Reviews in Surface Chemistry, 1993, 3(1), p.49-65
- 3 Dubois L H, Nuzzo R G. *Annu. Rev. Phy. Chem.*, 1992, 43:437
- 4 Xu J, Li H L. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1995, 176:138
- 5 Bain C D, Troughton E B, Tao Y T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111:321
- 6 Katz E, Schmidt H L. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 368:87
- 7 董献堆, 陆君涛, 查全性. 电化学, 1995, 1:25
- 8 Yu H Z, Zhzo J W, Liu Z F, et al. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1995, 16:138
- 9 Suk-Wah, Tam-Chang, Biebuyck H A, et al. *Langmuir*, 1995, 11:4371
- 10 (日) 浅原照三, 户仓仁一郎, 大河原信. 溶剂手册, 科学出版社, 1993
- 11 Wassiach O, Kiepenheure L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1881, 14:2617
- 12 黄 亮, 陈振初. 有机合成化学, 北京: 化学工业出版社, 1983, 220
- 13 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *Nature*, 1990, 347:658
- 14 Wegner G. *Pure. Appl. Chem.*, 1977, 49:443
- 15 Wopschall R H, Shain I. *Anal. Chem.*, 1967, 39:1535
- 16 Herr B R, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116:1157
- 17 赵健伟, 于化忠, 刘忠范. 物理化学学报, 1996, 12:581
- 18 Porter M D, Bright T B, Allara D L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:3559
- 19 (日) 福本修. 施祖培等译. 聚酰胺树脂手册, 北京: 中国石油化工出版社, 1994
- 20 Liu-Vlen D, Norman B C, William G F, et al. The Hand Book of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic press, INC. 1991
- 21 Greenler R G. *J. Chem. Phys.*, 1966, 44:310
- 22 Strong L, Whitesides G M. *Langmuir*, 1988, 4:546
- 23 Ulman A, Eilers J E, Tillman N. *Langmuir*, 1989, 5:1147

New Approach on the Synthesis of Functionalized Alkanethiols and the Structural Characterization of Their Self-Assembled Monolayers

Zhang Haoli¹ Zhang Jin¹ Zhao Jiang Wang Yongqiang She Jin Yu Huazhong Li Hulin¹
Liu Zhongfan

(Center for Intelligent Materials Research (CIMR), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; ¹ Chemistry Department of Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract A simple and general method for synthesizing functionalized alkanethiols is reported. The synthesis started from carboxylic acid, RCOOH, which was selectively condensed with the amino group of 2-aminoethanethiol, thus giving the targeting thiol compounds. A series of thiol compounds having a structure of RC(O)NHCH₂CH₂SH, where R was azobenzene derivatives, diacetylene derivatives and *n*-alkanes, respectively, have been synthesized using this method. The self-assembled monolayers(SAMs) of these species were characterized by wettability measurement, electrochemistry and grazing incidence reflectance infrared spectroscopy(GIR-IR). The SAM from 4-((*N*-(2'-mercapto-ethyl)amino)carbonyl) azobenzene showed clearcut electrochemical reactivity in aqueous solution, in which the surface coverage was evaluated to be $4.21 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. On the other hand, for the thiols of R being *n*-alkanes, the packing structures became gradually improved with increasing the alkyl chain length. For CH₃(CH₂)₆C(O)NHCH₂CH₂SH SAM, GIR-IR data indicate that the C=O and N-H groups are parallel with the substrate surface while the whole molecular axis is perpendicular to the surface.

Keywords: Self-assembled monolayers(SAMs), Thiols, Azobenzene derivative, Diacetylene derivative, Contact angle measurement, Electrochemistry, Grazing incidence reflectance infrared spectroscopy(GIR-IR)