

[通 讯]

末端碳链长度对偶氮苯自组装膜结构的影响*

张 锦 赵 江^a 张浩力 刘忠范^a 力虎林

(兰州大学化学系, 甘肃兰州 73000;

^a 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)

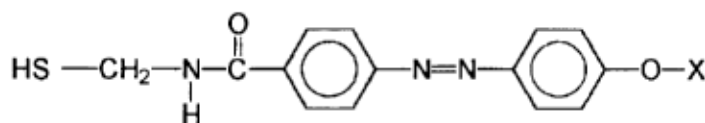
关键词: 偶氮苯衍生物, 自组装单分子膜, 反射红外光谱, 分子取向

近年来, 超薄有序分子组装体系不论是在基础研究还是在应用技术等方面都显示出了广阔的前景^[1]. 偶氮苯因其特殊的光电化学性质, 有望在微电子学和信息存储等领域得到应用^[2,3]. 将偶氮基团引入到自组装膜中并对其光电化学性质进行详细、系统的研究一直是我们的努力方向之一. 在近期的工作中, 我们合成了一系列偶氮苯硫醇化合物, 并用其获得了致密有序的自组装膜. 同时, 对其结构和光电化学行为进行了深入、系统的研究^[4-8]. 我们知道, 膜的性质主要由膜的结构所决定. 而分子间相互作用、分子与基底间的相互作用及组装条件等是影响膜结构的主要因素. 为了考察分子间相互作用对膜结构的影响, 我们通过分子设计改变偶氮苯衍生物的末端碳链长度, 从而改变分子间的相互作用; 利用掠角反射红外光谱技术来考察分子间相互作用对自组装膜结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

本文所用巯基偶氮苯衍生物(示图 1)均为本实验室合成并纯化, 其合成路线和光谱检测结果我们已有详细报道^[8].



X = -CH₃, (C₁AzoC₂SH); X = -CH₂CH₃, (C₂AzoC₂SH);
X = -(CH₂)₂CH₃, (C₃AzoC₂SH); X = -(CH₂)₃CH₃, (C₄AzoC₂SH)

示图 1 本文所研究的巯基偶氮苯衍生物

Scheme 1 The azobenzene derivatives studied in this work

1.2 自组装膜的制备

自组装膜的基底是在覆盖有 15 nm 铬的载玻片上真空蒸镀 150 nm 的金 (99.99%) 而制得的. 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 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 偶氮苯巯基化合物的乙醇溶液中. 24 小时后取出, 再依次用乙醇、超纯水冲洗, 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 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 傅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 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.

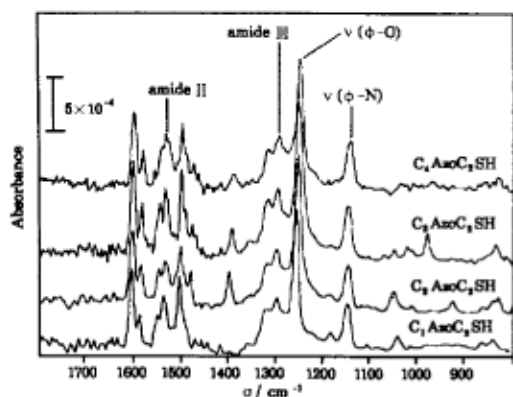


图 1 $\text{C}_n\text{AzoC}_2\text{SH}$ ($n=1-4$) 自组装单分子膜的掠角反射红外光谱图

Fig.1 RA-FTIR spectra of $\text{C}_n\text{AzoC}_2\text{SH}$ ($n=1-4$) SAMs

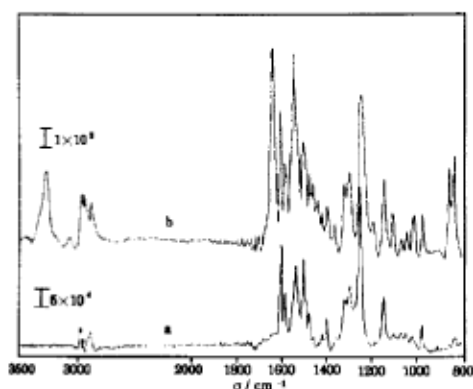


图 2 $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ 在自组装单分子膜中 (a) 和在 KBr 压片 (b) 的红外光谱比较

Fig.2 Comparison of grazing incidence reflectance infrared spectrum of $\text{C}_2\text{AzoC}_3\text{SH}$ SAMs on gold (a) to a transmission spectrum of $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ in KBr pellet (b)

2 结果讨论

图 1 为 $\text{C}_n\text{AzoC}_2\text{SH}$ 在自组装膜中的掠角反射红外光谱图 ($1800-800 \text{ cm}^{-1}$). 为了便于比较, 在图 2 中给出了 $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ 在溴化钾及其在自组装膜中的红外光谱图 ($4000-800 \text{ cm}^{-1}$). 主要吸收谱峰的归属见表 1^[11,12]. 对照图 2 中 $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ 的透射与掠角反射谱图, 可以看到明显的不同. 在各向同性透射谱中, 来自于 $-\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动的 3270 cm^{-1} 和 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的 1635 cm^{-1} 的吸收很强; 而在掠角反射谱中, 这两个振动的吸收完全消失. 按照掠角反射吸收红外光谱选律: 只有分子中的跃迁偶极矩方向在垂直于金属表面方向的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金属表面的振动不会被红外光激发^[9,10]. 这说明 $-\text{N}-\text{H}$ 键和 $-\text{C}=\text{O}$ 键在膜中的偶极矩方向与金基底平行. 同时酰胺 II 带的吸收出现在 1537 cm^{-1} , 说明膜中相邻分子间形成了氢键. 对于无分子间氢键的酰胺, 酰胺 II 带的吸收将出现在更低的波数^[11,12]. 比如, 该分子在 CCl_4 溶液中, 酰胺 II 带的吸收则出现在 1520 cm^{-1} . 同时, 我们也发现归属为苯环

中碳氢面外弯曲振动吸收的 861 cm^{-1} 在掠角反射谱中也基本消失了, 表明苯环平面是垂直于金属表面排列的. 综上所述, $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ 分子在金膜上形成了有序的自组装单分子膜. 比较图 1 中各掠角反射吸收红外光谱可看出, 和 $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ 一样, $\text{C}_1\text{AzoC}_2\text{SH}$, $\text{C}_2\text{AzoC}_2\text{SH}$, $\text{C}_4\text{AzoC}_2\text{SH}$ 在金膜上均能形成有序的自组装单分子膜.

表 1 四种化合物的透射和掠角反射红外光谱归属

Table 1 Assignment of infrared peak (cm^{-1})

| Vibration mode | $\text{C}_1\text{AzoC}_2\text{SH}$ | | $\text{C}_2\text{AzoC}_2\text{SH}$ | | $\text{C}_3\text{AzoC}_2\text{SH}$ | | $\text{C}_4\text{AzoC}_2\text{SH}$ | |
|---------------------------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | in KBr | in SAM | in KBr | in SAM | in KBr | in SAM | in KBr | in SAM |
| $\nu_s(\text{N-H})$ | 3304 | - | 3312 | - | 3272 | - | 3271 | - |
| $\nu_s(\text{C=O})$ | 1635 | - | 1635 | - | 1635 | - | 1634 | - |
| amide II | 1535 | 1537 | 1535 | 1534 | 1535 | 1537 | 1534 | 1535 |
| amide III | 1296 | 1297 | 1298 | 1299 | 1298 | 1299 | 1296 | 1298 |
| $\nu(\phi\text{-O})$ | 1253 | 1258 | 1253 | 1256 | 1255 | 1257 | 1250 | 1254 |
| $\nu(\phi\text{-N})$ | 1144 | 1147 | 1143 | 1147 | 1144 | 1147 | 1143 | 1147 |
| $\nu(\text{C-O})$ | 1028 | 1041 | 1045 | 1051 | 1046 | 1051 | 1047 | - |
| $\nu(\phi\text{-H})(\text{op})$ | 861 | - | 861 | - | 861 | - | 862 | - |

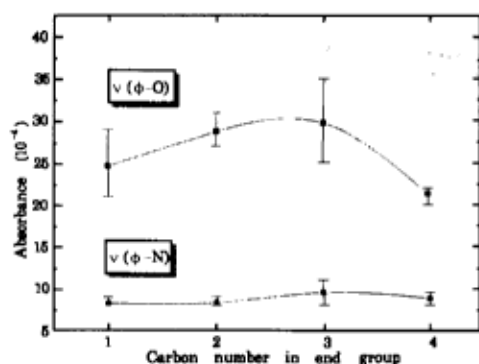


图 3 苯-氧和苯-氮的伸缩振动吸收强度随末端碳链长度变化的关系

Fig.3 The variation of $\nu(\phi\text{-O})$ and $\nu(\phi\text{-N})$ mode as a function of end group length

着尾链长度的增加先升高后降低. 这表明存在另一种因素使吸收强度降低. 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 由下式决定.

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

其中 E 为电场强度, μ 是振动跃迁偶极矩, θ 为偶极矩方向与金属平面法线的夹角. 由此可见, 吸收强度的减小表明苯-氧和苯-氮的伸缩振动在垂直于金基底方向的贡献越来越少, 即苯-氧和苯-氮的偶极矩方向和金表面法线的夹角越来越大. 由于苯-氧和苯-氮的偶极矩方向在分子平面内, 因此可以说明, 随着末端碳链长度的增加, 分子平面与金属表面法线的夹角逐渐增大 (如图 4 所示).

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。比较单个分子在各向同性（溴化钾压片）介质中的吸收强度 I_i 和在各向异性（自组装单分子膜）介质中的吸收强度 I_r ，用方程（2）即可得到分子平面与金属表面法线的夹角（ θ ）。

$$\cos^2\theta = \eta \frac{I_r}{I_i} \quad (2)$$

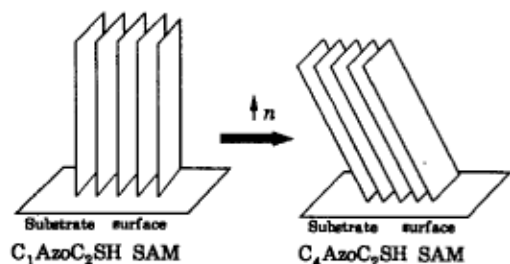


图4 C_nAzoC_2SH 分子在膜中的取向随末端碳链长度变化的示意图

Fig.4 Schematic representation of the molecular orientation changes in C_nAzoC_2SH SAMs with the increase of end alkyl chains

间 π - π 相互作用和氢键的引入，使得分子在膜中以小倾角排列。分子的最终取向是这两类分子间作用竞争的结果。烷基链较短的 C_1AzoC_2SH 在膜中的倾角最小，随着末端碳链长度的增加，分子间的范德华力逐渐增加，为了减少表面自由能和达到最佳的范德华力相互作用，分子在膜中排列的倾角逐渐增加。这表明，通过分子设计，可以有目的地改变自组装膜中的分子间作用力，进而有效地调节分子在膜中的取向，对在微观水平上设计各种功能化的有机超薄膜有重要的指导意义。

式中 η 为常数。考虑到掠角入射下金表面电场强度的增强以及反射实验中红外光辐射强度的减弱，在我们的实验条件下 η 近似为 1。通过计算得到 C_1AzoC_2SH 、 C_2AzoC_2SH 、 C_3AzoC_2SH 的 θ 值分别为 12° 、 30° 、 36° 。

我们认为分子随着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作用（van der Waals）的增加。前人^[13,14]的研究证明，在金表面上为了减少表面自由能、使相互作用处于最佳的范德华力范畴，长链硫醇分子在金表面以 30° 左右的倾角排列较为恰当。而在我们研究的体系中，由于偶氮基团

参 考 文 献

- 1 Abrham Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-assembly, Boston: Academic Press, 1991
- 2 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *Nature*, 1990, 347:658
- 3 Liu Z F, Loo B H, Hashimoto K, Fujishima A. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 297:133
- 4 Liu Z F, Zhao C X, Tang M, Cai S M. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100:17337
- 5 Yu H Z, Wang Y Q, Cai S M, Liu Z F. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 395:327
- 6 Yu H Z, Wang Y Q, Cai S M, Liu Z F. *Langmuir*, 1996, 12:2843
- 7 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. *Chem. Lett.*, 1990:2177
- 8 Wang Y Q, Yu H Z, Cheng J Z, Zhao J W, Cai S M, Liu Z F. *Langmuir*, 1996, 12:5466
- 9 Allara D L, Nuzzo R G. *Langmuir*, 1985, 1:52
- 10 Nuzzo R G, Dubois L H, Allara D A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:558

- 11 Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London: Chapman and Hall, 1975
- 12 Lin-Vien D, Colthup N B, Fateley W G, Grasselli J G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic molecules*, Boston: Academic Press, 1991
- 13 Ulman A, Eilers J E, Tillman N. *Langmuir*, 1989, 5:1147
- 14 Peter M D, Bright T B, Allara D L, Chidsey C E D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:3559

Influence of End Alkyl Chain Length on the Structure of Self-assembled Monolayer of Azobenzene on Gold

Zhang Jin Zhao Jiang^a Zhang Haoli Liu Zhongfan^a Li Hulin

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

Abstract The end-group dominated molecular orientation in the azobenzene self-assembled monolayers (SAMs), $C_n\text{AzoC}_2\text{SH}$ ($n=1-4$), on gold was evaluated for the first time by grazing incidence reflection absorption FTIR spectroscopy (RA-FTIR). All these azobenzene SAMs have highly-organized and closely-packed structures, with the molecule tilting away gradually from surface normal direction with the increase of end group alkyl length.

Keywords: Azobenzene derivatives, Self-assembled monolayers, Reflection absorption FTIR spectroscopy, Molecular orientation