

苯偶氮基萘自组装膜特性的研究^{*}

钟文英 梁宏^② 顾建华¹ 陆祖宏¹

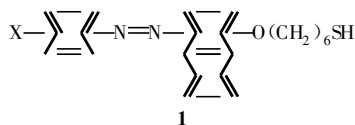
(中国药科大学分析化学教研室, 南京 210009; 东南大学分子电子学实验室, 南京 210096)

摘要 用自组装技术将 1-巯基-6-[1-(4-苯偶氮基萘氧基)] 己烷自发吸附到透明金膜表面, 形成稳定的自组装单层膜(SAM)。用紫外-可见吸收光谱检测自组装过程, 可以看出自组装过程分两个阶段: 最初的快速吸附和随后的慢速重组过程。用循环伏安法对膜的电化学性质进行了研究, 结果表明, 自组装单层分子是定向排布, 但并不是紧密堆积的。

关键词 巯基化苯偶氮基萘; 自组装单层; 紫外-可见吸收光谱; 电化学

自组装技术(SA)是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或气/固界面, 形成热力学稳定和能量最低的有序膜, 高稳定性和层间分子严格中心对准等特点使 SA 技术在非线性光学、分子器件、分子生物学及表面材料工程中都有潜在的应用前景。由于偶氮苯衍生物具有光致变色现象和特征的电化学反应机制, 可以作为信息存储的材料, 因而长期以来受到人们广泛重视和研究。Sekkat^[1]等报道了石英玻片上自组装偶氮硅烷单层分子的光致变色现象, 其二色性可重复几个循环, Yu^[2]等研究了一种新的偶氮自组装膜的电化学特性及表现电子传递速率与溶液 pH 的关系。

苯偶氮基萘比偶氮苯具有更长的 π 共轭体系, 其紫外吸收谱会发生红移和增强, 其自组装膜为我们深入研究有序体系的电子转移过程提供了良好的模型, 不论在基础理论, 还是应用方面都有重大意义, 到目前为止, 基于苯偶氮基萘衍生物的 SAM 的研究还未见报道。本文用自组装技术将一种新的苯偶氮基萘衍生物(结构 1)吸附在透明金膜上, 形成自组装膜, 用紫外光谱和电化学方法对膜的组装过程及电化学性质进行了研究。



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2201 型紫外分光光度计(日本岛津公司生产), Chi660 电化学工作站(美国 CH 公司)。

1-巯基-6-[1-(4-苯偶氮基萘氧基)] 己烷(由武汉大学提供), 氯化钾, 高氯酸钠, 硫酸, 柠檬酸, 磷酸氢二钠, 无水乙醇等均为分析纯, 实验所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 苯偶氮基萘衍生物自组装膜的制备 在抛光硅片表面真空蒸镀 (5×10^{-5} Pa) 一层 2 nm 的钛做粘接层, 然后蒸镀一层 5 nm 的金制成金基片, 测定其透光率, 可知金基片有效透光区域为 200900 nm, 对本文所研究物质的紫外吸收没有影响。制得的金基片需经电化学预处理, 方法如下: 以金基片为工作电极, 在 1.0 mol/L H_2SO_4 底液中电位从 $-0.4 \text{ V} \sim +1.4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 循环扫描几分钟, 直至得到稳定的标准伏安图, 然后电位固定在足够负 (0.206 V vs. Ag/AgCl) 2 min 以保证组装之前金膜表面的氧化产物完全被还原。取出金基片, 用去离子水清洗, 氮气吹干。

将金基片置于 1 mmol/L 物质 1 的无水乙醇组装液中, 在 25°C 进行组装一定时间后, 取出用无水乙醇、水淋洗, 用氮气吹干。

1.2.2 自组装膜的紫外吸收光谱及电化学表征

* 收稿日期 1998-11-04

制备好的自组装膜固定在硅比色架上置于光路中,用 Shimadzu UV-2201 记录紫外吸收光谱,透明基片的紫外吸收为空白。

自组装膜的电化学表征在单室、三电极系统的玻璃电解池中进行。自组装膜修饰金电极为工作电极, $\text{Ag} / \text{AgCl} (2 \text{ mol/L KCl})$ 电极为参比电极, 铂丝为对电极。循环伏安测量用 Chi660 电化学工作站进行。电解质溶液为柠檬酸/磷酸氢二钠 ($\text{pH} 7.0$) 的缓冲溶液, 支持电解质为 0.1 mol/L 高氯酸钠, 实验前通高纯氮气 10 min 以除去溶解的氧。

2 结果与讨论

2.1 苯偶氮基萘衍生物的自组装过程

紫外-可见吸收光谱是研究自组装过程的一个重要方法, 图 1 为苯偶氮基萘衍生物自组装膜的紫外吸收光谱图, 正如偶氮苯一样, 苯偶氮基萘的吸

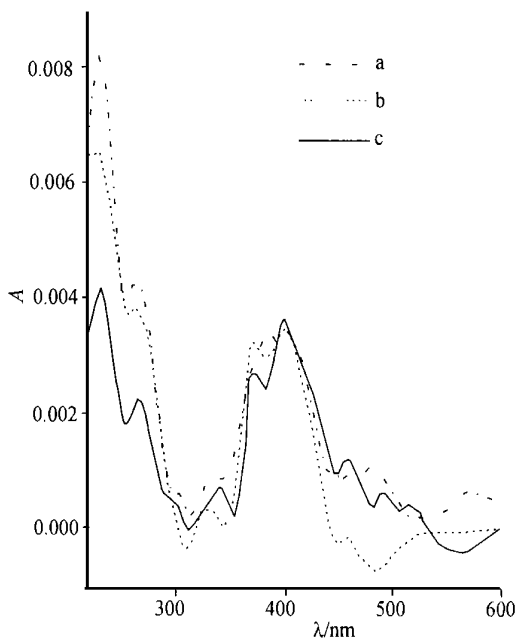


Fig 1. The UV-visible absorption spectra of **1** at different absorption time. a: 2 min ; b: 30 min ; c: 120 min

收峰也有两个: 由长轴 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的 A1 峰 (400 nm) 和短轴 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的 As 峰 (230 nm), 这与溶液的吸收情况相差不大, 这表明自组装膜并没有产生预期的强有力的分子间作用力, 因为成膜后并未发生红移或蓝移现象。另一方面, As

峰随时间增加而增大, 2 h 达稳定, 曾有人报道相似的情形^[3]。一般认为 $\text{As}/\text{A1}$ 值可作为偶氮苯发色团定向排布的指标, 分子长轴的倾斜角越小, 则 $\text{As}/\text{A1}$ 越大。从图中可看出, 化学吸附过程 2 min 基本完成, 而排布过程则需 2 h 基本结束。由此可得出结论: 分子自组装过程分两个阶段, 首先分子快速吸附于基片上形成一个结构柔韧的单层, 随后是一个慢速重组过程, 分子重排成排布良好的单层膜。

2.2 苯偶氮基萘衍生物膜的电化学行为

苯偶氮基萘自组装膜的循环伏安图如图 2, 从图中可以看出, 峰电位差较大 $E_{a,p} = 296 \text{ mV}$ (扫描速度 $v = 100 \text{ mV/s}$), 而且 $E_{a,p}$ 随扫描速度的增大而增大, 这表明自组装膜的氧化还原过程为不可逆电极反应 (可逆电极反应 $E_{a,p} = 0$)。同时, 扫描速度为 100 mV/s 时的电量 (图 2a) 小于扫描速度为 2 mV/s 时的电量 (图 2b), 表明氧化还原反应的速度较慢, 只有在较低的扫描速度才能进行完全。另一方面, 扫描速度为 2 mV/s 时, 还原峰峰形变宽和分裂。为了弄清这一复杂现象, 我们计算了膜上单分子的面积, 根据刘仲范等人^[4] 的研究, 得到自组装膜的分子密度为 $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, 单分子面积为 0.92 nm^2 , 远远大于偶氮苯的自组装膜单分子面积 0.39 nm^2 , 由此可知, 苯偶氮基萘衍生物自组装膜的分子并不是紧密堆积的, 但排布尚齐。电极反应的不可逆, 反应速度慢以及还原峰的分裂均是由自组装膜分子的定向排布, 但并不是紧密堆积而引起的, 也同时证明这种伴随构型改变的氧化还原过程中分子的运动需要更大的空间。

参考文献

- 1 Sekkat Z, Wood J, Geerts Y, *et al.* A smart ultrathin photochromic layer. *Langmuir*, 1995, **11**: 2856
- 2 Yu HZ, Wang YQ, Cheng JZ, *et al.* Electrochemical behavior of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 1996, **12**: 2843
- 3 Xu X, Era M, Tsutsui T, *et al.* Aggregated structures of azobenzene-linked amphiphiles at the air-water interface. *Chem Lett*, 1988, 773
- 4 Liu ZF, Hashimoto BK, Fujishima A. Difference between the electrochemical reductivities of trans and cis isomers of an azo compound in the assembled monolayer film. *J Electroanal Chem*, 1992, **324**: 259

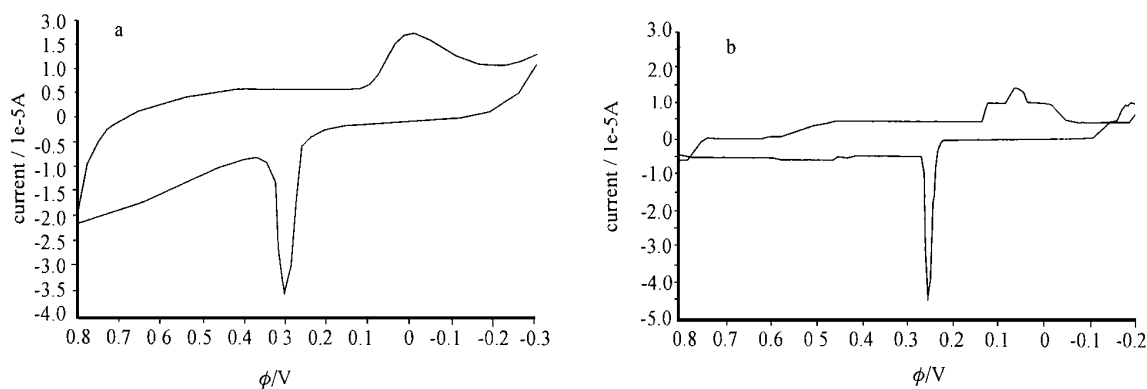


Fig 2 The cyclic voltgram of 1-mercapto-6[1-(4-phenylazonaphthoxy)] hexane SAM on gold at different scan rates. a: 100 mV/s b: 2 mV/s

Study on Properties of Phenylazonaphthalene Based on Self-assembled Monolayer

Zhong Wenying, Liang Hongxi, Gu Jianhua, Lu Zuhong

Department of Analytical Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009; ¹National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096

Abstract By self-assembly technology, 1-mercapto-6[1-(4-phenylazonaphthoxy)] hexane was spontaneously absorbed on optically transparent gold. It formed a stable self-assembled monolayer(SAM).The self-assembly course was monitored by UV-visible absorption spectra which gave direct evidence for the self-assembly mechanism, i. e., adsorbed firstly, then came through a long-time orientation. Meanwhile, Cyclic Voltammogram was employed to study the electrochemical properties of SAM. It showed that SAM was well molecular orientation, but not densely packing.

Key words Thiol-terminated phenylazonaphthalene; Self-assembled Monolayer; UV-visible spectra; Electrochemistry