

5000274

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院 博士学位研究生学位论文

不对称取代两亲性酞菁化合物的合成
及气敏薄膜的制备与性能研究

丁西明

指导教师姓名：许慧君 研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别：博士 学科专业名称：有机化学

论文提交日期：_____ 论文答辩日期：_____

学位授予单位名称：中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席_____

评阅人_____

1999 年 6 月 日

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院
博士学位研究生学位论文

不对称取代两亲性酞菁化合物的合成
及气敏薄膜的制备与性能研究

丁西明

指导教师姓名：许慧君 研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别：博士 学科专业名称：有机化学

论文提交日期：____ 论文答辩日期：____

学位授予单位名称：中国科学院感光化学研究所

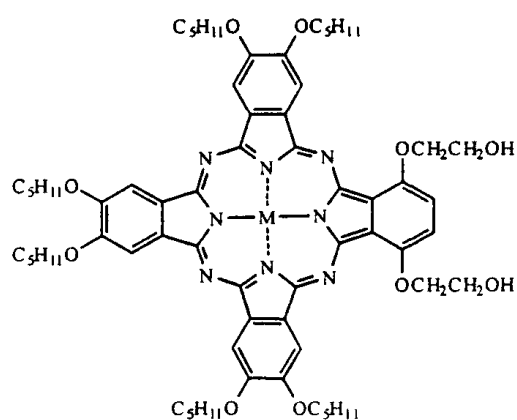
江苏工业学院图书馆
藏书章

答辩委员会主席_____

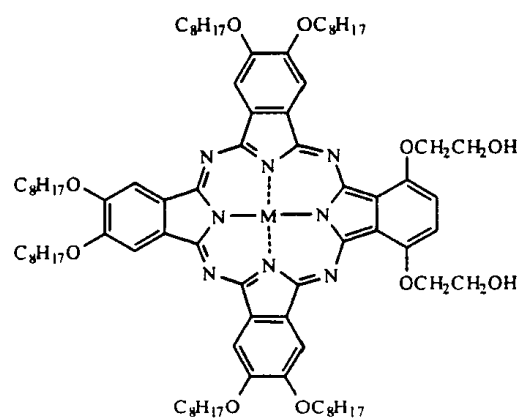
评阅人_____

1999 年 6 月 日

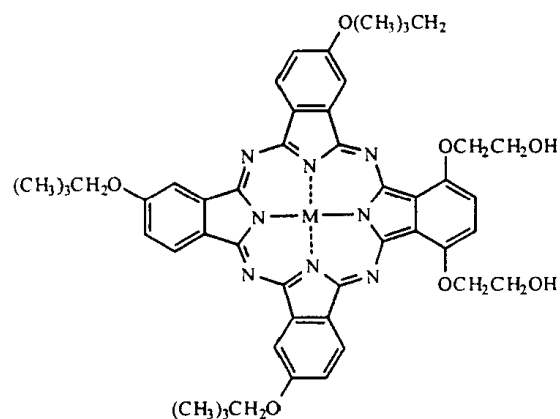
本论文所涉及的酞菁化合物结构



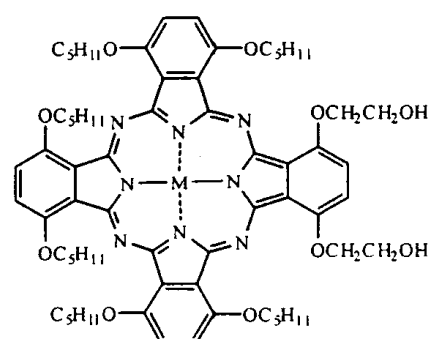
$\text{M}=\text{2H}$, AS- β -C5Pc
 $\text{M}=\text{Zn}$, AS- β -C5PcZn



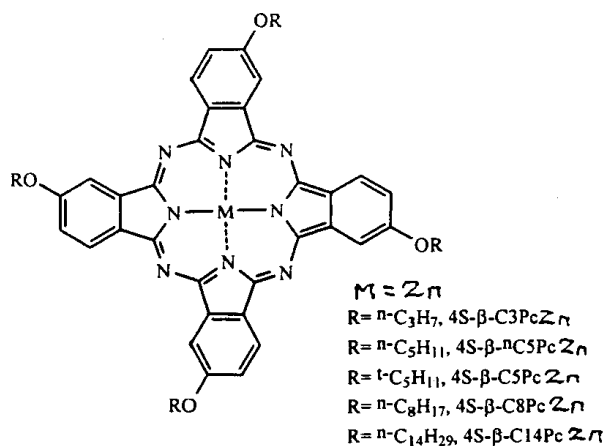
$\text{M}=\text{2H}$, AS- β -C8Pc
 $\text{M}=\text{Zn}$, AS- β -C8PcZn



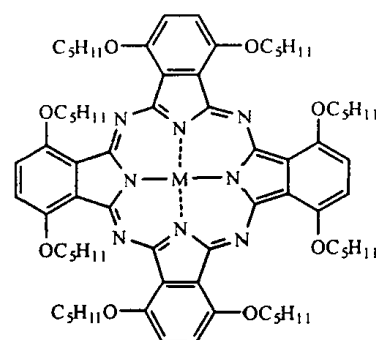
$\text{M}=\text{2H}$, AS-C5Pc



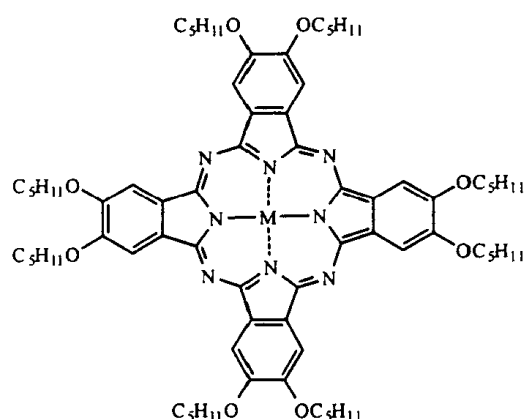
$\text{M}=\text{2H}$, AS- α -C5Pc



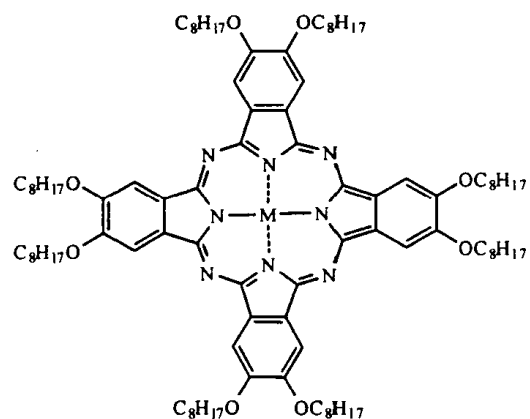
$\text{M}=\text{Zn}$
 $\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$, 4S- β -C3PcZn
 $\text{R}=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$, 4S- β -nC5PcZn
 $\text{R}=\text{t-C}_5\text{H}_{11}$, 4S- β -C5PcZn
 $\text{R}=\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, 4S- β -C8PcZn
 $\text{R}=\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, 4S- β -C14PcZn



$\text{M}=\text{2H}$, 8S- α -C5Pc



$\text{M}=\text{2H}$, 8S- β -C5Pc
 $\text{M}=\text{Zn}$, 8S- β -C5PcZn



$\text{M}=\text{2H}$, 8S- β -C8Pc
 $\text{M}=\text{Zn}$, 8S- β -C8PcZn

摘 要

酞菁化合物是一类有机功能染料,因其具有很好的光、热及化学稳定性,优异的光、电性质,以及分子结构的可调节性引起了研究者极大的兴趣。这类化合物在光导、光存储、化学传感器、光伏打电池、非线性光学、电致变色显示、光限幅等高新技术领域有重要的应用前景。因此设计合成各种结构不同的酞菁化合物以满足各方面的应用要求成为有机化学家努力的目标。

在本论文中我们根据 LB 膜的制备及气敏特性研究的需要,设计合成了一系列不同结构的不对称取代两亲性酞菁化合物,研究了各种酞菁化合物的光谱性质,比较了不同类型酞菁在气液界面上的成膜性能,用紫外-可见吸收光谱、偏振紫外-可见吸收光谱、X-射线衍射等手段表征了两亲性酞菁 LB 膜的结构,从酞菁化合物的结构、制膜条件及后处理等不同角度系统地研究了薄膜结构与气敏特性之间的关系,取得了不少有意义的结果。其中 AS- β -C5Pc LB 膜具有对二氧化氮响应快,在室温下恢复时间短的优点,是一种性能优越具有应用价值的新型气敏材料,有望用于研制监测大气中氮氧化物等有害气体的新一代气体传感器。具体研究结果概括如下:

一. 酞菁化合物的设计与合成

本文设计合成了 16 种不同结构的酞菁化合物及近 20 种中间体,其中有 6 种是未见文献报道的新型不对称取代的两亲性酞菁。用紫外-可见吸收光谱、红外光谱、核磁共振谱、电子喷雾质谱或飞行时间质谱鉴定了其结构。简化了酞菁纯化的方法,提高了产品的纯度。

二. 酞菁化合物的光谱性质

研究了六种不对称取代两亲性酞菁和七种对称取代酞菁化合物溶液的紫外-可见吸收光谱、光物理性质和五种对称取代锌酞菁在不良溶剂 THF-H₂O 中的聚集行为。结果表明取代基的位置、数目和链长对吸收光谱和聚集行为有明显的影晌,首次观察到 β -位八取代的酞菁化合物有较强的 S₂ 荧光发射这一十分有趣的现象。

1. 无论是对称取代还是不对称取代, α -位取代的酞菁化合物比 β -位取代的酞菁化合物的 Q-带吸收峰明显红移;当取代基在 β -位时无论是四取代还是八取代,Q-带吸收峰的位置变化不大;与相应的对称取代酞菁相比,不对称取代酞菁的 Q-带吸收峰均发生红移。由此我们提出用取代基位置不同,影响到酞菁分子 HOMO(a_{1u})和 HUMO(e_g)能级之间的能隙大小来解释 Q-带吸收峰位置的变化。

2. 发现无金属酞菁 Q-带裂分宽度 Δ 值随着吸收峰的红移而逐渐减小, 如 8S- α -C5Pc 和 AS- α -C5Pc 的 Q_Y 带几乎没有明显的裂分而只出现一个肩峰。
3. 研究了四种对称取代酞菁的荧光光谱, 测定了它们的荧光量子产率, 用单光子计数技术测定了荧光衰减动力学曲线并计算出荧光寿命。这四种酞菁都有较强的 s_1 荧光, s_1 荧光的 Stokes 位移很小。首次观察到 8S- β -C8Pc 和 8S- β -C8PcZn 较强的 s_2 发射, 而其荧光寿命遵循双指数衰减。
4. 研究了五种烷氧基锌酞菁在 THF-H₂O 混合溶剂中的聚集行为, 发现随着取代基链长的增加, 混合溶剂的临界聚集组成 $C\Phi$ 和临界聚集浓度 CAC 逐渐减小, 聚集平衡常数 K 值增大。表明随着碳链的加长, 酞菁疏水性增强, 更易形成聚集体, 在 ROZnPc/THF-H₂O 体系中, 疏水作用是酞菁聚集的主要推动力。

三. 酞菁化合物 LB 膜的制备与表征

用 π -A 等温线、Brewster 角显微镜、偏振紫外—可见吸收光谱、X—射线衍射等手段研究了酞菁化合物在气液界面上的成膜性能及其多层膜的结构。结果表明, 在酞菁环上引入亲水基可以明显改善酞菁化合物的成膜性能, 而且两亲性酞菁多层膜的有序性受酞菁环上取代基的数目、位置、链长及中心金属等各种因素的影响。

1. 用 π -A 等温线研究了八种结构不同的酞菁在气液界面上的单分子膜及成膜性能。结果表明酞菁分子在气液界面上单分子膜的形成与酞菁环上取代基的位置、链长及中心金属密切相关。只有疏水基对称取代的酞菁在气液界面上的单分子膜很不稳定, 在酞菁环上同时引入疏水基和亲水基可以明显改善成膜性能。固定亲水基的位置, 改变疏水基的位置, 发现疏水基在 β -位取代的酞菁分子的成膜性能比 α -位取代的酞菁分子成膜性能好, 而且疏水基的碳链越长, 单分子膜越稳定。在 β -位取代的酞菁化合物 AS- β -C5Pc 和 AS- β -C8Pc 的 π -A 曲线中出现一个平台, 与此对应的是酞菁分子在亚相表面上的重排, 并首次借助于 Brewster 角显微镜清楚地观察到这一过程, 在 β -位取代的锌酞菁的 π -A 曲线中没有发现类似的现象。
2. 用垂直提拉法制备了六种不对称取代两亲性酞菁及一种对称取代酞菁的多层 LB 膜, 并用紫外—可见吸收光谱、偏振紫外—可见吸收光谱及 X—射线衍射等手段研究了不对称取代的两亲性酞菁 LB 膜的结构。

亲水基和疏水基都在 α -位的酞菁 LB 膜的吸收光谱相对于其溶液的吸收光谱来说发生红移, 说明相邻层的酞菁环之间发生了头尾聚集; 而亲水基在 α -位疏水基在 β -位的酞菁 LB 膜的吸收光谱相对于其溶液的吸收光谱来说发生明显蓝移, 表明每一层中的酞菁分子之间发生面对面的聚集。

偏振吸收光谱研究表明, 亲水基在 α -位疏水基在 β -位的八取代酞菁 LB 膜中酞菁环与基片平面大致成 60° 的夹角, 即酞菁环斜躺在基片上, 但是当制膜压力增高时, 酞菁环与基片平面几乎垂直; 亲水基和疏水基都在 α -位的酞菁 LB 膜中酞菁环与基片平面成 85° 角。

X-射线衍射实验表明, 亲水基和疏水基都在 α -位的两亲性酞菁 AS- α -C5Pc 及亲水基在 α -位并有三条疏水基在 β -位的两亲性酞菁 AS-C5Pc LB 膜不能给出明显的 Bragg 衍射峰, 说明膜的有序性较差; β -位有六条疏水基取代的两亲性酞菁 (AS- β -CnPcM) LB 膜可以给出很明显的 Bragg 衍射峰, 说明膜内有很好的层状结构。根据薄膜厚度的及偏振紫外光谱的计算结果我们认为, 在 LB 膜中酞菁环与基片平面成大致 60° 的夹角, 疏水基则与基片平面几乎垂直, 而且相邻层的烷氧基链之间有一定的交盖。

比较在不同表面压下制备的 AS- β -C5Pc 的 LB 膜可以发现, 在表面压为 35mN/m 下制备的 LB 膜中酞菁环与基片平面成 67° 夹角, 在表面压增加为 55mN/m 下制备的 LB 膜中酞菁环几乎与基片平面垂直, 这进一步说明 AS- β -C5Pc π -A 曲线中的平台对应的是气液界面上酞菁分子的重排过程。

3. 研究了热处理后酞菁薄膜的光谱性质及结构的变化, 首次观察到中心金属对于酞菁 LB 膜热致分子重排性质的影响。无金属酞菁 LB 膜的吸收光谱受温度的影响不大, 而锌酞菁的 LB 膜热处理后单分子的吸收峰降低二聚体的吸收峰升高, 说明膜内面对面聚集体数目增加, 分子排列得更加紧密且有序性提高。

四. 不对称取代酞菁化合物 LB 膜的气敏特性

研究了六种不对称取代两亲性酞菁化合物的 LB 膜电导和气敏特性, 系统研究了酞菁化合物的结构 (取代基位置、疏水基链长及中心金属)、LB 膜的制膜条件以及热处理对酞菁 LB 膜气敏性质的影响。结果表明无金属酞菁 AS- β -C5Pc LB 膜在室温下对 1ppm 二氧化氮有很强的响应, 响应速度和恢复速度都很快, 有望用于研制监测大气中氮氧化物等有毒气体的新一代气体传感器; 发现相应的锌酞菁 AS- β -C5PcZn 的 LB 膜则对二氧化氮的响应很弱对氨气的响应却很强。

1. 取代基的位置对两亲性不对称取代酞菁 LB 膜的气敏性质影响很大。两个亲水基在 α -位并有三条疏水基在 β -位的两亲性酞菁 AS-C5Pc 及两个亲水基和六条疏水基都在 α -位的两亲性酞菁 AS- α -C5Pc, 由于膜内分子排列不是十分有序, 所以对氨气的响应非常弱, 对二氧化氮的响应也不强。对于两条亲水基在 α -位, 六条疏水基都在 β -位的两亲性酞菁 AS- β -C5Pc, 膜内分子排列比较有序, 在室温下对 1ppm 的二氧化氮有很强的响应, 而且响应和恢复速度都很快。与文献报道

的结果相比, AS- β -C5Pc LB 膜对二氧化氮在室温下的气敏响应具有灵敏度高、响应和恢复速度快及恢复完全等优点, 是一类新型性能优异的气敏材料。

2. 研究了不同长度的疏水基碳链 (AS- β -C5Pc 和 AS- β -C8Pc) 对酞菁 LB 膜气敏特性的影响。增加疏水基的长度, LB 膜的电导降低, 对二氧化氮气体的响应信号减弱, 这是由于碳链的增长, 妨碍了酞菁环之间的 π -电子云的相互作用, 导致载流子的移动受阻。

3. 研究了络合金属对酞菁 LB 膜气敏性质的影响。AS- β -C5Pc LB 膜对二氧化氮的响应很强, 对氨气的响应信号却很弱, 而它的锌络合物 AS- β -C5PcZn LB 膜则正好相反, 对二氧化氮响应很弱对氨气的响应却很强, 表现出很高的选择性。锌酞菁的 LB 膜吸附氨气后电导升高, 由此提出氨气与酞菁中心金属发生轴向配位作用有利于电荷转移平衡向正反应方向移动, 体系中载流子浓度增加从而薄膜电导升高的新的看法。

4. 研究了挂膜压力对 AS- β -C5Pc LB 膜气敏性质的影响。在 55mN/m 表面压下, 薄膜内分子的排列比较致密, 这样二氧化氮气体分子从薄膜表面向膜内扩散就越困难, 对二氧化氮的响应信号比较弱, 响应和恢复速度也相对较慢。控制在较低的表面压下 (35mN/m) 挂膜, 薄膜表面可能更加平滑, 对气体的吸附和解脱较快, 从而对二氧化氮有较高的响应, 响应时间和恢复时间都较短。

5. 研究了挂膜方向对 AS- β -C5Pc LB 膜气敏响应性质的影响, 观察到气敏响应表现出较大的各向异性。当电极方向与挂膜方向平行时, LB 膜的电导和气敏响应都很大; 挂膜方向与电极垂直时, LB 膜的电导和气敏响应相对较小, 两个方向的气敏响应大小可相差 6-8 倍。由于酞菁平面在 LB 膜上排列形成一维结构, π -电子沿着酞菁环的轴向传输产生导电性, 酞菁分子在 LB 膜内的排列表现出二色性, 从而 LB 膜的电导和气敏响应性质表现出各向异性。

6. 研究了热处理对 AS- β -C5PcZn LB 膜对氨气响应性质的影响。在 150°C 进行 1 小时的退火处理后, 虽然分子排列的有序性增加但是膜内分子排列更加致密; 薄膜吸附的氧气分子浓度减少, 电导率降低, 氨气分子向膜内扩散变得困难, 达到吸附和解吸平衡所需要的时间也随之增长。

ABSTRACT

Phthalocyanines possess remarkable properties which render them important functional materials. In particular, their stability towards heat, light and chemicals have ensured their potential applications in electrophotography, optical data storage systems, gas sensing device, photovoltaic cells, electrochromic displays and in photodynamic therapy of certain type of cancer. Therefore the design and synthesis of new phthalocyanine compounds to meet the need of different applications attract many organic chemists.

We designed and synthesized a series of novel asymmetrically substituted amphiphilic phthalocyanines(ASPC) in order to meet the demand of the deposition of LB film and the investigation of the gas-sensing properties. We studied spectroscopic properties of phthalocyanines and compared the film-forming behavior of different type of phthalocyanines on the gas-liquid interface. The structure of LB film ASPCs were characterized by uv-vis absorption spectra, polarized uv-vis absorption spectra and low angle x-ray diffraction. The relationship between the gas-sensing properties and film structure was systematically investigated by changing the structure of phthalocyanines, the deposition condition and heat pretreatment. Some interesting results were obtained. The results were briefly illustrated as follows:

1. The design and synthesis of phthalocyanine compounds

Sixteen phthalocyanines including six novel asymmetrically substituted amphiphilic phthalocyanines and twenty intermediates were synthesized and their structures were characterized by uv-vis absorption spectra, IR spectra, ^1H NMR and EPS-MS or TOF-MS. The post-treatment was simplified and the purity of target product was improved.

2. The spectroscopic properties of phthalocyanine compounds

The UV-Vis absorption spectra and photophysical properties of six ASPCs and seven symmetrically substituted phthalocyanines(SPC) were investigated. We also studied the aggregation behavior of five alkoxy phthalocyaninezinc complexes in THF-H₂O mixed solvent. It was indicated that the position, number and the chain length of substituents show significant influence on the absorption spectra and the aggregation behavior. The S₂ emission of octa-substituted phthalocyanines with substituent on β -position was observed for the first time.

For both symmetrically and asymmetrically substituted phthalocyanines, the Q-band was red shifted when substituents were on α -position. There is no significant difference in Q-band absorption between the octa-substituted and tetra-substituted phthalocyanines. The results may be explained by the theory that the energy gap between HOMO(a_{1u}) and HOMO(e_g) was influenced by the position of substituents on phthalocyanine macrorings. ASPc possessed longer Q-band absorption compared with symmetrically substituted phthalocyanines. For the metal free phthalocyanines, the longer the Q-band absorption, the smaller the Δ value of the Q-band splitting width. For example, the Q_y absorption of 8S- α -C5Pc and AS- α -C5Pc only appears as a shoulder.

The photophysical processes of four symmetrically substituted phthalocyanines were studied by fluorescence spectroscopy and single-photon counting technique. Their fluorescence quantum yield in benzene solution were measured. All of them have relatively strong s_1 emission with small Stokes shift. We observe strong s_2 emission in 8S- β -C8Pc and 8S- β -C8PcZn solution for the first time and the fluorescence lifetime showed two exponential decay.

The aggregation properties of zinc phthalocyanines substituted with alkoxy chain of various length have been studied. It is believed that the driving force of aggregation is hydrophobic interaction. The critical solvent composition for aggregation C Φ and critical aggregate concentration CAC as well as average aggregate number(n) and aggregate constants(K) have been determined. It was found that the phthalocyanine with straight long alkoxy chains prefer to form dimers in THF-H₂O mixed solvent, the longer the alkoxy chain, the stronger the aggregation tendency with higher aggregation constant.

3. The deposition and characterization of phthalocyanine LB films

The film-forming properties of phthalocyanines monolayer on gas-liquid interface and the multilayers on the solid substrates were characterized by π -A isotherm, Brewster Angle Microscope(BAM), polarized uv-vis absorption spectra and low angle x-ray diffraction. It was shown that the introduction of hydrophilic substituents to phthalocyanine macrorings improve the film-forming properties distinct. At the same time the ordered structure of ASPc LB films was effected by the number, position, chain length of substituents and central metals.

• The film-forming properties of eight phthalocyanines with different structure on gas-liquid interface were investigated by π -A isotherm. It was shown that the film-

forming behavior was controlled by the position, chain length of substituents and central metals. The monolayer of phthalocyanines only bearing hydrophobic substituents was not very stable on gas-liquid subphase. The film-forming properties was significantly improved by the introduction of hydrophilic and hydrophobic substituent simultaneous. Without changing the position of hydrophilic substituents, the film-forming property of phthalocyanines bearing hydrophobic substituents on β -position was superior to that on α -position. The monolayer was more stable on the gas/liquid interface for phthalocyanines with longer carbon chains. A plateau was observed in π -A isotherm for AS- β -C5Pc and AS- β -C8Pc, corresponding to the rearrangement process of molecules on the subphase and it was validated by BAM. There was no such rearrangement process for AS- β -C5PcZn and AS- β -C8PcZn.

- The multilayers of six ASPcs and a symmetrically substituted phthalocyanine were fabricated by vertical lifting method and the structure of ASPcs was characterized by uv-vis absorption spectra, polarized uv-vis absorption spectra and low angle x-ray diffraction.

For the phthalocyanine bearing hydrophobic and hydrophilic substituents on α -position, the absorption spectrum of its LB film was red-shifted compared with that of its solution, indicating the head-to-tail aggregation between the adjacent layers. However, for the phthalocyanines bearing hydrophobic substituents on the β -position and hydrophilic substituents on the α -position, the absorption spectra of their LB films were blue-shifted compared with those of their solutions, indicating the face-to-face aggregation within each layer.

The orientation angle of phthalocyanine macroring to the substrate was measured by polarized uv-vis absorption spectra. It was shown that the angle was about 60° for the films of AS- β -C5Pc, AS- β -C8Pc, AS- β -C5PcZn, AS- β -C8PcZn and AS-C5Pc, that was to say the phthalocyanine macro rings tilted on the substrates. However, the phthalocyanine macro rings were almost perpendicular to the substrate with increasing deposition surface pressure. The orientation angle is about 85° for the film of AS- α -C5Pc.

The ordered structure of the LB films were confirmed by low angle x-ray diffraction. LB films of AS- β -C5Pc, AS- β -C8Pc, AS- β -C5PcZn and AS- β -C8PcZn show clearly Bragg diffraction peaks, indicating well ordered layer structure. For the

films of AS-C5Pc and AS- α -C5Pc, no significant diffraction peak was shown, consistent with not well-ordered layer structure. Based on the film thickness and orientation angle of macroring to the substrates, we concluded that the phthalocyanine emacroring tilted to the substrate with an angle of 60° and the alkoxy chains were almost perpendicular to the substrate with overlap between the adjacent layer to some extent.

The results from both the low-angle diffraction and polarized uv-vis absorption spectra confirmed that the plateau in the π -A isotherm of AS- β -C5Pc corresponds to the rearrangement process of molecules on the subphase.

- The changes of absorption and structure of LB films after heat-treatment were studied. We observed the influence of central metal on the thermal-molecule-rearrangement of phthalocyanine LB films for the first time. The absorption spectra of metal free phthalocyanines show little change after being heat treatment. For the LB films of phthalocyaninezinc complexes, the absorption peak of monomer decreased and that of dimer increased after heat treatment, indicating the increasing number of aggregate and a more ordered and closely-packed film structure.

4. The gas-sensing properties of asymmetrically substituted amphiphilic phthalocyanine LB films

The electrical and gas-sensing properties of ASPc LB films were studied. The gas-sensing properties of LB films with different phthalocyanine structure, deposition condition and pretreatment were investigated. The LB film of AS- β -C5Pc has strong response signal to 1ppm NO₂ with fast and complete recovery at room temperature, thus making it more suitable to be used as gas-sensing materials to detect NO_x in air pollution. AS- β -C5PcZn LB film has a weak response behavior to NO₂ but strong response to NH₃.

- The position of substituents on the phthalocyanine macrorings has strong influence on the gas-sensing properties of LB films. The films of AS-C5Pc and AS- α -C5Pc with less-ordered structure shown very weak response to ammonia and not very strong response to nitrogen dioxide. As to AS- β -C5Pc and AS- β -C8Pc, LB films of them had very strong and fast response to 1ppm NO₂ at room temperature with complete recovery showing promising gas-sensing properties.

- The influence of chain length of hydrophobic substituents to the gas-sensing

properties was studied. The longer the chain length, the lower the film conductance and response signal, it may be ascribed to the longer substituents hindered the $\pi \rightarrow \pi$ interaction between phthalocyanines macrorings and thus the flow of charged carrier was retarded.

- The influence of center metal to the gas-sensing properties of phthalocyanines LB films was studied. AS- β -C5Pc LB film shown strong response to nitrogen dioxide and weak response to ammonia, while the film of its zinc complex shown strong response to ammonia and weak response to nitrogen dioxide. For the first time we gave an reasonable explanation to the conductance increase of AS- β -C5PcZn LB films after the adsorption of ammonia.
- Molecules in the films deposited at higher surface pressure packed more tightly than that deposited at lower surface pressure. The former showed weaker and slower response to nitrogen dioxide than that of the latter. It was the first time that the influence of surface pressure on the gas-sensing properties was investigated.
- The magnitude of the response was dependent upon the LB dipping direction relative to the arms of the electrodes. When the dipping direction was parallel to the arm of the electrodes, the gas-sensing signal was 6-8 times larger than that of films with deposition direction perpendicular to the arms of the electrodes consistent with conduction being favored along the axes of the stacks of AS- β -C5Pc molecules.
- Heat pretreatment of the AS- β -C5PcZn LB films had significant influence on their gas-sensing properties. The film annealed at 150°C for 1 hour showed weaker and slower response than the film without being annealed, it maybe ascribed to the more tightly packed film structure after heat pretreatment.

目 录

中文摘要	I
英文摘要	V
第一章 文献综述	1
第一节 LB 膜的研究概况	1
第二节 酞菁化合物的 LB 膜研究	6
第三节 酞菁气敏性质的研究进展	10
第四节 课题设想及研究目的	25
第二章 不对称取代酞菁化合物的合成	32
第一节 酞菁化合物的合成方法概述	32
第二节 目标化合物及合成路线的设计	41
第三节 实验方法与仪器	44
第四节 小结	51
第三章 酞菁化合物的光谱性质	54
第一节 酞菁化合物的吸收光谱	55
第二节 酞菁化合物的光物理特性	58
第三节 酞菁化合物的聚集行为	60
第四节 小结	63
第四章 酞菁化合物 LB 膜的制备与表征	65
第一节 实验方法与仪器	65
第二节 单分子膜的制备	66
第三节 多层膜的制备及表征	71
第四节 酞菁 LB 膜的热致分子重排	80
第五节 小结	82
第五章 酞菁化合物的气敏特性	85
第一节 实验方法与仪器	86
第二节 酞菁化合物的结构对气敏性质的影响	88
第三节 LB 膜的制备条件对气敏性质的影响	94
第四节 小结	101
已发表文章和会议论文	104
致谢	106

第一章 文献综述

- ✧ LB 膜的研究概况
- ✧ 酞菁化合物的 LB 膜研究
- ✧ 酞菁气敏性质的研究进展
- ✧ 课题设想及研究目的

第一节 LB 膜的研究概况

1.1 LB 膜的历史回顾

早在公元前十八世纪,古巴比伦人就已经观察到油在水面上的铺展现象,并把它理解为神的力量¹。然而第一次从科学的角度来考察这种现象的是 B.Franklin, 在他 1774 年给英国皇家学会的著名通讯中², 他报告了他的实验结果: 一茶匙的油(约 2ml)就可以铺满半英亩(约 2000m²)的水面, 使水面看上去就象玻璃一样平滑。Franklin 的实验, 被认为是有关表面化学最早的有记录的科学实验³。Franklin 还对油的铺展在平息汹涌的海面方面的使用价值并对铺展的机理作了一些推测。

1882 年, A.Pockels 在家里的厨房洗涤槽中进行水面上铺展膜的研究工作⁴, 她所使用的水槽就是我们今天使用的 Languir 水槽的雏形。在 1891 年的《自然》杂志上⁵, 她介绍了她的水槽技术和如何使用易挥发的溶剂使膜在水面上更好的铺展。1893 年, Pockels 她在《Nature》杂志上发表的论文中⁶, 第一次给出了利用她所发明的技术制作的曲线, 即我们现在所说的 表面压力-面积曲线。尽管她当时使用的化合物没有经过很好的提纯, 但是如果我们把她给出的数据换算成现在的单位⁷, 她所得到的每个硬脂酸分子所占据的面积为 0.22nm²。

1890 年 L.Rayleigh⁸研究了水面上的橄榄油层对水面表面张力的影响。他认为如果油在水面上能达到最大程度的铺展, 那么水面上的油膜应该是一个单分子层。这是单分子层概念的第一次提出⁹。他还估计, 橄榄油的单分子层厚度应为 0-0.2nm²。Pockels 所提出的实验技术是 Rayleigh 有可能从实验上对自己的推测进行验证。1899 年, Rayleigh 宣布他已经从实验上证明单分子层概念的正确性,

并精确计算出橄榄油单分子层的厚度应为 1nm^{10} 。Rayleigh 的单分子层的发现, 在化学的发展史上树立起一个新的里程碑。现在, 单分子层这一概念已经作为自然科学中的基本概念之一而为人们所广泛接受。

水面上铺展单分子层的理论基础都是直到 1917 年才由 L.Langmuir 奠定的。Langmuir 为了验证他的单分子层理论的适用性, 他把注意力转向液体界面。在他题为《Basic Properties of Solids and Liquids》的论文的第二部分中¹¹, 他介绍了他所建立的膜天平, 我们现在称之为 Langmuir 膜天平, 并说明了如何用膜天平来研究气液界面上分子的大小、形状和取向。通过使用一系列脂肪酸化合物, Langmuir 为表面膜的单分子性质提供了进一步的证据, 并证明了分子在气液界面上的定向排列性质。尽管现在看来 Langmuir 的实验存在某些错误, 他的概念也需要做一些修正, 但毫无疑问 Langmuir 的有关气液界面的吸附理论和他所发展的膜天平技术, 为这个领域的研究开辟了一个新的局面。

1919 年 Langmuir 和他的学生 K.Blodgett 第一次实现了脂肪酸单分子层从水面向固体基片上的转移, 而且他们认为这样的单分子层将对固体基片的表面性质产生很大的影响¹²。1932 年, Langmuir 由于他出色的吸附理论而被授予诺贝尔奖, 这是与单分子层有关的第一个诺贝尔奖。1934 年 Langmuir 和 Blodgett¹³首次通过单分子层的连续转移建造了多层的组合膜。这种组合膜我们现在称之为 Langmuir-Blodgett (LB) 膜, 而水面上漂浮膜被称之为 Langmuir 膜。在随后的实验中, Langmuir 和 Blodgett 验证了很多物质都可以形成多层膜, 并使用光学技术来研究膜的性质¹⁴。Langmuir 和 Blodgett 所建立的单分子膜转移技术和他们有关组合多层膜的研究, 在当时吸引了许多科学家投入到这个领域, 形成了 LB 膜研究的第一个高潮。然而由于当时条件的限制, 人们对于 LB 膜缺乏更深刻的认识, 因而在第二次世界大战这方面的研究中断后, 在以后的二十多年中一直处于低潮。

六十年代初, H.Kuhn 首先意识到运用 LB 技术可以通过单分子膜组装来建造分子的有序系统, 1962 年³他第一次在 LB 膜中引入了有光活性的染料分子, 这种分子的引入对于 LB 膜的发展产生了重大的影响。Kuhn 有关单分子膜组装体系和能量转移的出色工作¹⁵, 激发了人们不断增长的热情和对 LB 膜的科学价值的重新评价, LB 膜的研究从此进入了一个新的阶段。

目前 LB 膜的研究主要集中在以下三个方面: 1 利用 LB 膜技术研究新的物理化学作用及分子排列的基本原理, 2 利用 LB 膜技术研制分子电子器件, 3 和 LB 膜有关的超分子设计形成功能单元, 制造功能器件。

1.2 单层膜 (monolayer) 的制备技术

一般用来制备 LB 膜的材料都具有两亲性, 即分子内部同时具有亲水基和疏水基。将要铺展单层膜的有机分子溶于适当的可挥发性的溶剂中, 滴加在亚相上, 待有机溶剂挥发后, 在亚相表面就悬浮着一层单分子层。这种分子在水/空气界面表现有序性, 亲水基团伸入亚相中, 疏水基团伸向空气中。由于该分子层的存在使亚相的表面张力下降 ($\pi = \gamma_0 - \gamma$), 在等温条件下, π 的变化对分子平均面积 A 作图, 得到单分子膜的 π - A 等温曲线, 是反映单分子层性质的重要函数。亚相的性质如 PH 值、离子强度、离子活性等对单分子膜的质量和性质有很大影响。超净水是最常用的亚相, 但根据特定的成膜分子和特殊的需要, 也可以用电解质溶液和其他有机溶剂¹⁶。

溶解成膜材料所需的溶剂应符合以下几个条件: 能溶解足够量的成膜分子 (通常要达到 0.1-1mg/ml)、不与成膜分子及亚相发生反应而且与亚相不互溶、挥发性较好等。常用的铺膜溶剂是苯、氯仿、正己烷、乙醚等, 也可以采用混合溶剂, 对于生物材料经常采用氯仿-乙醇-水。有时由于溶剂挥发迅速, 使水面上形成的单分子层很快变成刚性, 引起铺膜材料的化学组分分布不均匀, 为了避免这种现象, 可以使用挥发较慢的溶剂如 1,3,5-三甲苯, 以增加膜的弹性¹⁷。

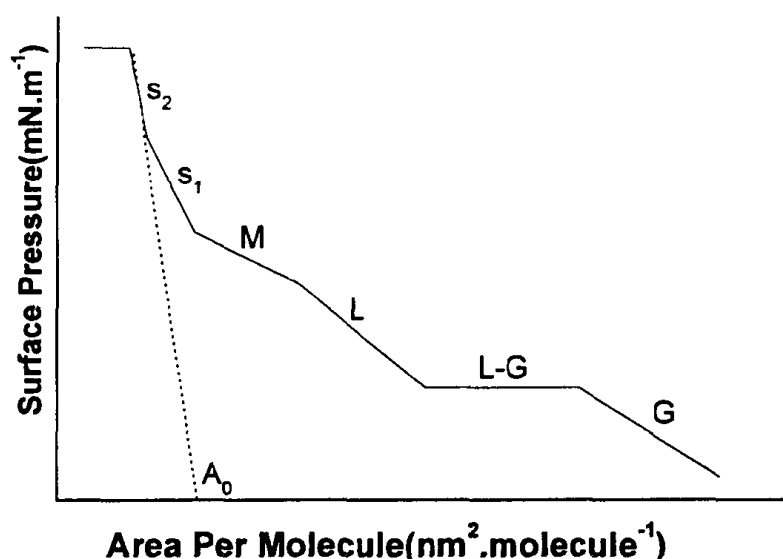


Fig 1.1.1 The scheme of surface pressure/Area isotherm

图 1.1.1 是典型的 π -A 等温曲线的示意图。当分子平均面积 A 很大时, 表面压力很低, 单分子膜表现为气态 (G 段)。其特征是有渐近极限 ($\pi \rightarrow 0$), 分子间距离很大, 疏水尾链平躺在亚相上, 分子间相互作用可以忽略不计。分子面积逐渐减小时, 单分子膜进入一个压缩性很好的区域, π -A 曲线几乎是水平的 (L \rightarrow G) 段, 这是单分子膜的气相和液相平衡的共存区, 在气相分子群中出现了分子相互接触的液态区。继续压缩, 单层膜的压力又开始上升, 进入了液相 (L 段)。进一步压缩单层膜, 曲线进入固态/液态共存区 (M 段), 在平躺着的液态分子群中开始出现了分子尾链直立、排列紧密的固态区。压力进一步升高, 单层膜进入固相区 (S_1 和 S_2 段) 段, 膜发生固态-固态相变, 进入更密集的状态, 这时 π -A 曲线的斜率代表成膜分子的可压缩性。将 S_2 线段延长到 $\pi=0$ 处 (图中的 A_0 点) 可以得到成膜分子的截面积。再压缩单层膜, 表面压力就突然下降, 单层膜崩溃。

膜的沉积过程中, 基片的处理是极为重要的一环, 基片表面的平整与清洁是保证膜质量的必要条件。基片的清洗方法常用的有化学处理、酸处理、超声振荡、真空脱脂、抽提等。将硅片与硅化试剂 (如 $(CH_3)_3SiCl$) 反应, 可得到疏水基片。

1.3 LB 膜的沉积技术

1. 垂直法

这是 Langmuir 和 Blodgett 最初创立的方法。这种方法的特点是挂膜时固体载片与水面始终呈垂直状态。按沉积形式的不同又分为三种挂法 (见图 1.1.2):

X-挂法 载片只在下降时挂上单分子膜, 而上升时不挂。这样制得的多层单分子膜称为 X-型膜。其特征是每层膜的疏水面与相邻层的亲水面相接触。制备 X-型膜的载片表面应该是疏水的。如果用亲水的玻璃片做载片, 则需预先进行疏水处理。

Y-挂法 先将载片 (表面为疏水) 下降, 挂上第一层, 然后再上升, 又挂上第二层, 如此往复, 挂上多层单分子膜; 也可以先由水下上升 (载片表面为亲水), 挂上第一层, 然后依次挂上其它层。这样制得的多层单分子膜为 Y-型膜。其特征是层与层之间是亲水面与亲水面、疏水面与疏水面相接, 这种挂膜方法最为常见。

Z-挂法 与 X-挂法相反, 载片上升时挂膜, 下降时不挂。要求载片表面为亲水性。制成的 Z-型膜的总体特征与 X-型膜相同。