科学通报 2009 年 第 54 卷 第 24 期: 3804 ~ 3808
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

两种并三噻吩二羧酸的微区结构及其性能研究

王德坤, 蒋晓红, 赵春梅, 王志华, 王华*, 杜祖亮*

河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004
* 联系人, E-mail: zld@henu.edu.cn, hwang@henu.edu.cn

2009-05-09 收稿, 2009-08-11 接受
国家自然科学基金(批准号: 20672028, 10874040, 20803018)、教育部新世纪优秀人才计划(编号: NCET-04-0653, NCET-05-0610)和教育部科技创新工程重大项目培育资金(编号: 708062)资助项目

摘要 利用溶剂引导的无序-有序相转变的方法制备了二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2,5-二羧酸(A)和二噻吩并[2,3-b:3',2'-d]噻吩-2,5-二羧酸(B)的自组织薄膜. 利用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)研究了两种化合物分子在基底上的排列方式, 发现化合物 A 分子在云母基底上以一定角度取向排列, 而化合物 B 单分子层在云母基底上以“平卧”式排列. 结合紫外可见(ultra violet-visible, UV-Vis)吸收光谱、荧光光谱和导电原子力显微镜(conductive atomic force microscopy, C-AFM)对化合物 A 和化合物 B 薄膜的光学性质以及微区电子传输行为进行了研究. 结果表明, 形成 J-聚集体的化合物 A 与化合物 B 相比, 其吸收峰值和发光峰位都发生较大红移, 并且化合物 A 比化合物 B 的微区电导大三个数量级以上, 在基底上的不同聚集结构和取向是导致两种分子微区电导巨大差异的主要原因.

关键词
二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2,5-二羧酸
二噻吩并[2,3-b:3',2'-d]噻吩-2,5-二羧酸
微区结构
光学和电子传输特性

二噻吩并噻吩(简称并三噻吩)在其噻吩环上有三个硫原子, 是富有电子的种类, 使得并三噻吩具有非常好的电子给体特性, 因此含并三噻吩的衍生物在光学和电学方面具有广阔的应用前景, 如光发射二极管[1,2]、有机电致发光材料[3]、双光子吸收[4]、高开关比的薄膜有机场效应晶体管[5,6]等分子器件领域. 研究结果表明, 有机光电子装置的性能不仅与单个分子的化学结构有关, 而且还依靠于基底上所有分子的自组织结构[7], 所以分子在不同基底上的超分子自组织结构、电荷输运及其他特性已经成为人们关注的热点[1~10]. 万立骏等人[8]报道了烷氧基取代苯甲酸甲酯有序膜结构的 STM 研究. Palermo 等人[9]报道了芳香族碳氢化合物在不同基底上的超分子自组织结构. 薛增泉等人[10]对单壁碳纳米管及其电学特性进行了研究. 李天锋等人[11]利用原子力显微镜刻蚀金纳米电极, 并对电极的结构和 *I-V* 特性进行了研究. 近年来, 朱道本等人[5,6]报道了几种噻吩类衍生物, 讨论了薄膜中分子堆积的微结构与场效应晶体管性能之间的关系. Kim 等人[12]利用导电原子力显微镜研究了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)薄膜的微结构与其电导之间的关系, 结果表明薄膜中分子排列的有序性越高其电导越大. 为了揭示并三噻吩类羧酸分子的微结构与其光电性能之间的关系, 本文利用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)、紫外-可见吸收光谱(ultra violet-visible, UV-vis)、荧光光谱和导电原子力显微镜(conductive atomic force microscopy, C-AFM)分别对这两种化合物的微区结构、光学性质及电子传输特性进行研究.

1 实验

(ⅰ) 试剂与仪器. 实验室自制的三次蒸馏去离子水; 丙酮、无水乙醇和二甲基亚砜(均为分析纯)购

引用格式: 王德坤, 蒋晓红, 赵春梅, 等. 两种并三噻吩二羧酸的微区结构及其性能研究. 科学通报, 2009, 54: 3804~3808
Wang D K, Jiang X H, Zhao C M, et al. Study on the micro-region structure and properties of two dithienothiophene-dicarboxylic acids. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-010-0001-1

于天津市科密欧化学试剂开发中心; UV-vis 谱用英国 UNICAM 公司的 Heλios α 型紫外可见分光光度计测量; 荧光光谱用美国 SPEX 公司生产的 SPEX F212 型荧光光谱仪测定; DFM(dynamic force microscopy)形貌用日本精工 Seiko SPA400 型扫描探针显微镜 DFM 模式测量; *I-V* 曲线用日本精工 Seiko SPA400 型扫描探针显微镜 C-AFM 模式测量(探针是镀金的 Cr-Au 导电探针).

(ⅱ) 化合物的合成. 我们小组在前期工作中已经合成了二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2,5-二醛和二噻吩并[2,3-b:3',2'-d]噻吩-2,5-二醛[13], 本文采用醛氧化的方法[14]将其氧化成相应的二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩二羧酸(A)和二噻吩并[2,3-b:3',2'-d]噻吩二羧酸(B)(见 Scheme 1). 化合物 A 和 B 所对应的化学结构式如图 1.

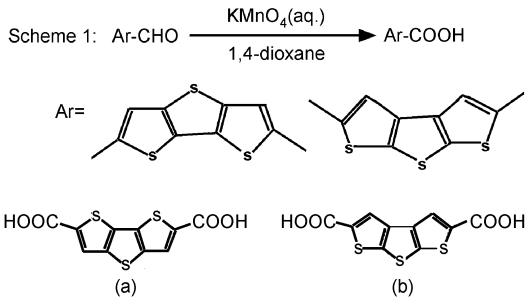


图 1 化合物 A(a)和化合物 B(b)的化学结构式

(ⅲ) 样品的制备. 石英基片先后分别用去离子水、丙酮和无水乙醇进行清洗. 将化合物 A 和 B 分别配制成浓度为 10^{-3} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-5} mol/L 等不同浓度的样品备用. 然后, 用微量注射器把溶液滴到新解理的云母、石英和导电钼基片上, 在密闭干燥环境下自然晾干.

2 结果与讨论

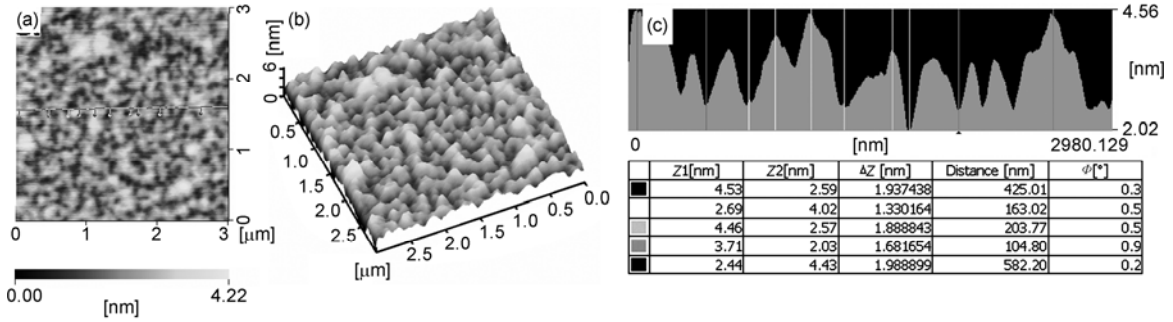
2.1 微区结构

图 2 和 3 分别为 10^{-6} mol/L 的化合物 A 和化合物 B 各自在新解理的云母基底上自组织薄膜的形貌像. 从图 2(a)和图 3(a)中可以看出, 两种化合物在云母表面形成的自组织薄膜都具有不规则的网状结构, 其中最暗的地方为裸露的云母基底. 图 2 和 3 中的图(b)分别为对应(a)的三维结构像, 可以看出化合物 A 分子在垂直于云母表面方向上薄膜的最大厚度不到 2 nm, 化合物 B 分子在垂直于云母表面方向上薄膜的最大厚度不到 0.5 nm. 图 2 和 3 中图(c)分别对应(a)中分析线处的剖面形貌, 其中根据图 2(c)和图 3(c)表中的分析数据可分别计算出: 在云母表面的化合物 A 分子薄膜与基底的平均高度差约为 1.66 nm, 在云母表面的化合物 B 分子薄膜与基底的平均高度差约为 0.29 nm, 即相同制备条件下两种化合物自组织薄膜在云母基底上的平均厚度有 5 倍以上的差别. 而且, 化合物 B 自组织薄膜的厚度与化合物 B 单个分子平卧时的高度基本一致.

因此, 化合物 B 单分子层在云母基底上的排列方式是“平卧”式, 而化合物 A 则以一定角度取向排列在云母表面. 该类化合物的成膜受多方面因素的影响, 如组装分子的浓度、溶剂的极性、溶液的 pH 值、组装时间、基底表面特征、分子与基底之间相互作用力以及组装分子结构性质等[15]. 由于两种化合物组装条件是一致的, 化合物 A 和化合物 B 分子在云母基底上的排列方式的不同, 主要是由其分子间以及分子与基底之间相互作用力所决定. 而这些相互作用力的差异是由两种分子结构的不同所致. 从图 1 可以看出, 化合物 A 和化合物 B 是异构体, 前者中间的 S 原子在异侧, 而后者所有 S 原子都在同一侧. 这类分子与所采用的基底(云母、石英和金属钼)没有特异性吸附, 因此可以预计基底与分子间的吸附差异要远小于分子间的相互作用, 对分子聚集形态的根本决定因素还是分子结构自身. 后面的溶液和石英基底上的光谱数据分析表明, 化合物 A 在固相膜状态时易于形成特殊的聚集体, 这里观察到的图像实际上是化合物 A 聚集体的微观形态.

2.2 光学特性的研究

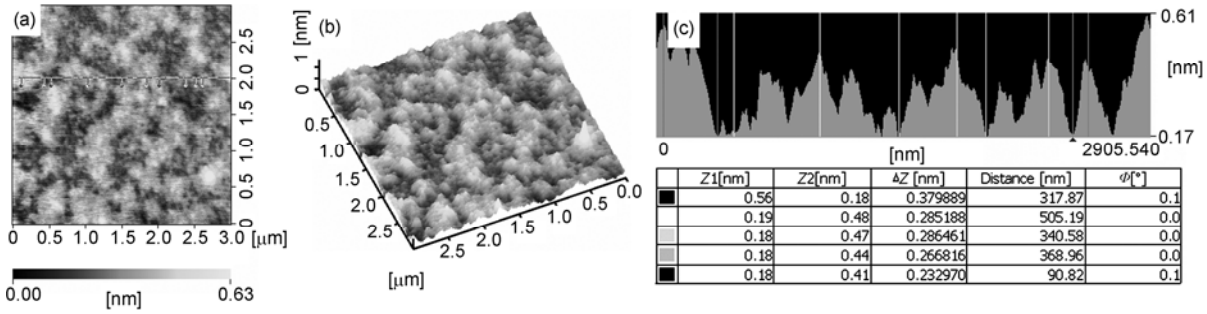
图 4(a)和(b)分别为化合物 A 和化合物 B 在 1.0×10^{-5} mol/L 二甲基亚砜溶液中以及在石英基底上自组织薄膜的吸收光谱. 在二甲基亚砜溶液中, 化合物 A 和化合物 B 的最大吸收峰值分别在 339 nm 和 307 nm. 而对应的石英基底上自组织薄膜的最大吸收峰值分别在 363 nm 和 316 nm, 分别红移了 24 nm 和 9 nm. 对比两种化合物在溶液和自组织薄膜中的吸收光谱, 发现化合物 A 发生明显红移, 化合物 B 红移很小. 图 5(a)和(b)分别为图 4 中同一样品对应的荧光光谱. 从图中可以看出, 化合物 A 和化合物 B 在二甲基亚砜溶液中的荧光峰值分别为 382 nm 和 460 nm;



	Z1[nm]	Z2[nm]	ΔZ [nm]	Distance [nm]	Φ[°]
■	4.53	2.59	1.937438	425.01	0.3
	2.69	4.02	1.330164	163.02	0.5
	4.46	2.57	1.888843	203.77	0.5
	3.71	2.03	1.681654	104.80	0.9
■	2.44	4.43	1.988899	582.20	0.2

图 2 化合物 A 薄膜在云母片上的 DFM 形貌

(a) 3 μm×3 μm; (b) 图(a)的三维形貌像; (c) 图(a)表面分析线处的剖面形貌



	Z1[nm]	Z2[nm]	ΔZ [nm]	Distance [nm]	Φ[°]
■	0.56	0.18	0.379889	317.87	0.1
	0.19	0.48	0.285188	505.19	0.0
	0.18	0.47	0.286461	340.58	0.0
	0.18	0.44	0.266816	368.96	0.0
■	0.18	0.41	0.232970	90.82	0.1

图 3 化合物 B 薄膜在云母片上的 DFM 形貌

(a) 3 μm×3 μm; (b) 图(a)的三维形貌像; (c) 图(a)表面分析线处的剖面形貌

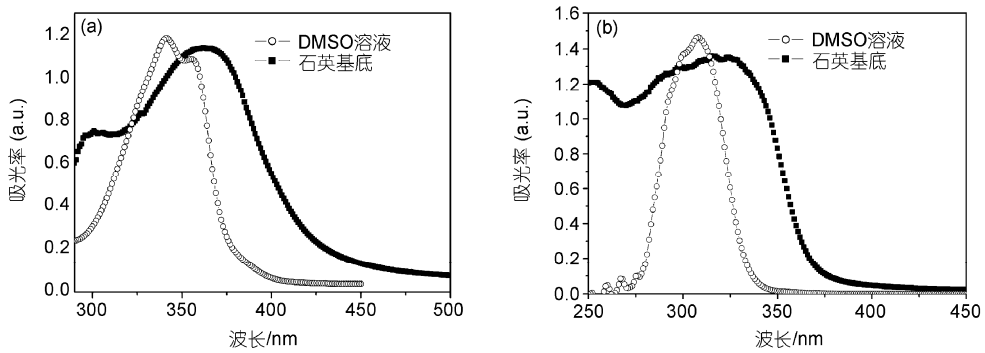


图 4 化合物 A(a)和化合物 B(b)的吸收光谱

在 DMSO 溶液中 $c = 1.0\times10^{-5}$ mol/L 和石英基底上

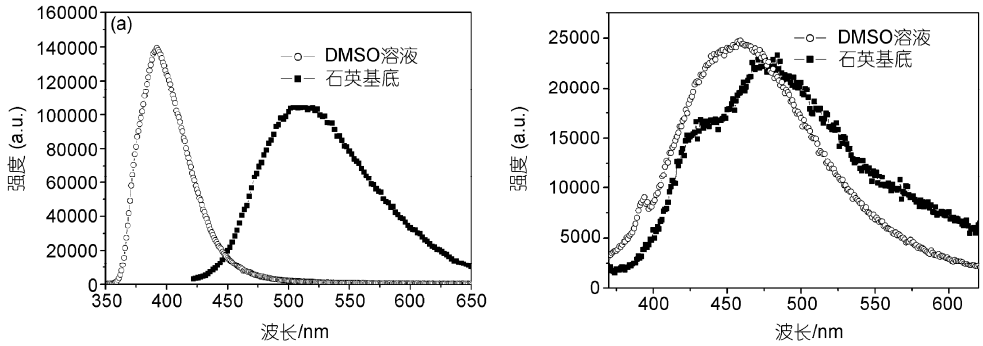


图 5 化合物 A(a)和化合物 B(b)的荧光光谱

在 DMSO 溶液中 $c = 1.0\times10^{-5}$ mol/L 和石英基底上

在石英基底上自组织薄膜的荧光峰值分别为 510 nm 和 475 nm. 不难发现, 化合物 A 在自组织薄膜中的发光峰位与溶液中的发光峰位相比发生了很大红移: 128 nm, 化合物 B 只红移了 15 nm. 另外, 化合物 A 和化合物 B 在相同浓度的二甲基亚砜溶液中发光峰位处(A: 382 nm, B: 460 nm)的发光强度相比, 化合物 A 的发光强度比化合物 B 高约 5~6 倍. 结合吸收光谱, 显然基底上化合物 A 的吸收和荧光都发生了明显的红移, 这是形成 J-聚集体的典型特征[16,17], 表明化合物 A 易于通过分子间的相互作用以头-尾相接的方式聚集(J-聚集体); 而平躺在石英基底上的化合物 B 只是形成了一般性的聚集, 红移很小.

2.3 电学特性的研究

图 6(a)和(b)分别为 10^{-3} mol/L 的化合物 A 和化合物 B 各自在钼基底上自组织薄膜的形貌像. 由于这两种化合物溶液的浓度大, 分子间的相互作用力大, 所以在钼基底上成膜时两种化合物分子产生较大程度的聚集. 形貌像中的大亮点分别是化合物 A 和化合物 B 的聚集体, 其余部分是钼基底. 为了实现对两种化合物电子传输性能的研究, 采用 C-AFM 分别直接对钼基底上两种化合物的组装结构进行电子传输性能测量. 具体测量方法: 把导电探针直接作用在聚集体上面, 从而形成基底(钼)-分子聚集体-导电探针的闭合回路(图 7(a)). 图 7(b)中曲线分别为对应于钼基底上形貌图中方框内化合物 A 和化合物 B 的 *I-V* 曲线. 从图 7(b)可以看到, 化合物 A 的微区电导要比化合物 B 大许多, 电压为+1 V 时, 化合物 A 和化合物 B 的电流分别为 3.2×10^{-8} A 和 6.4×10^{-11} A. 由此可得出, 化合物 A 和化合物 B 所对应的电导分别为 3.2×10^{-8} S 和 6.4×10^{-11} S, 相差三个数量级. 而且, 从前面微区形貌的讨论知道, 这两种化合物在钼基底上采取完全不同的方式排列: A 分子在钼基底上以一定角度取向排列, 厚度为 1.66 nm, 而 B 是平躺的, 厚度仅有 0.29 nm, 两者厚度有 5 倍的差别. 因此, 平躺的化合物 B 聚集体受到的微区局域电场要远大于化合物 A. 由此可以断定, 化合物 A 比化合物 B 的微区电导实际上还要大得更多.

在 *I-V* 测量过程中, 薄膜的电导要受到诸如单个分子尺度、聚集结构、能级分布等内禀特性以及电极与分子的接触、两个电极之间的距离等外界因素的影响, 另外也依赖于分子与基底结合强弱[18]. 两种材料

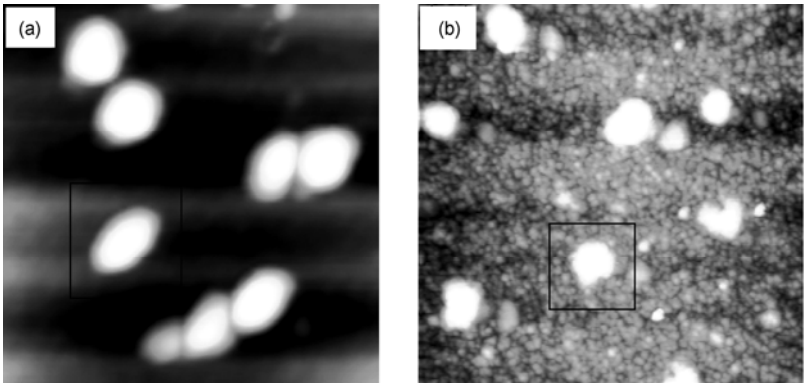


图 6 化合物 A(a)和化合物 B(b)在钼基底上的形貌(1 μm×1 μm)

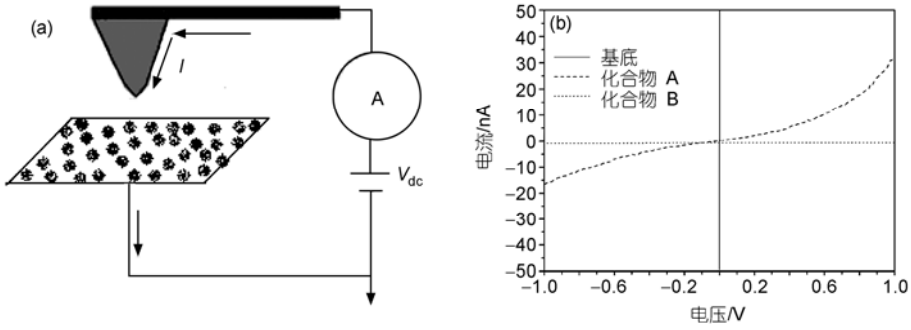


图 7 C-AFM 测量的简单原理示意图(a)及化合物 A 和 B 在钼基底上的 *I-V* 曲线(b)

分子结构相似, 测量装置和方式完全相同, 这两个方面不可能造成二者电导有如此大的差异. 我们认为主要因素在于以下三个方面. (1) 两种分子在基片上形成的聚集体的结构完全不同. 前面光谱和 AFM 形貌分析表明, 在钽基片上, 化合物 A 分子形成密集排列的 J-聚集体, 而化合物 B 大都以单体的形式存在. 我们知道, 有机分子形成 J-聚集体后, 电子共轭性将显著增强, 其能级将发生劈裂而下移, 电子在聚集体内的传输能力也将显著增强. 我们认为, 这类聚集体的形成是导致两种化合物微区电导巨大差别的主要因素. (2) 分子取向不同. 这两种并噻吩都属于线型小分子, 这类分子由于具有分子轴, 其性质通常是各向异性的. 典型方向是沿分子轴方向及其对应共轭面方向. 由于聚集体的形态取向不同, 根据图 7(a)中 C-AFM 测量的原理, 对于钽基底上组装的化合物 A 分子测量的是与分子平面按一定角度取向排列的聚集体的电导, 而对于 B 分子测量的是垂直于该分子轴共轭面的电导. (3) 分子与基底的接触不同. 由于化合物 A 在基片上按一定角度取向, 与基底和 C-AFM 导电针尖接触的都是羧基, 有利于降低两端的接触电阻. 这与平躺取向的化合物 B 完全不同.

总之, C-AFM 研究表明, 两种化合物不同聚集结构和取向形态, 是导致两者微区电导巨大差异的关键原因. 这些结果对利用这类材料制作高性能的有机电子器件和有机场效应管提供了重要的实验数据和有价值的新思路.

3 结论

在钽基底上, 制备了二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2,5-二羧酸(A)和二噻吩并[2,3-b:3',2'-d]噻吩-2,5-二羧酸(B)的自组织薄膜, 化合物 A 分子以一定角度取向排列在基底表面形成密集的聚集, 化合物 B 分子平卧在基底表面形成稀疏的聚集, 前者因形成 J-聚集体, 其吸收和荧光相对溶液表现大的红移, 而后者仅有小的红移. 化合物 A 比化合物 B 的微区电导大三个数量级以上, 两种化合物不同聚集结构和取向形态导致了两者微区电导巨大差异.

参考文献

1 Ozturk T, Ertas E, Mert O. Dithienothiophenes. Tetrahedron, 2005, 61: 11055—11077[doi]
2 Barbarella G, Favaretto L, Sotgiu G. Rigid-core oligothiophene-S,S-dioxides with high photoluminescence efficiencies both in solution and in the solid state. Chem Mater, 2001, 13: 4112—4122[doi]
3 Kim O K, Woo H Y, Lee K S, et al. Photo/electroluminescent properties of novel bipolar oligomers. Syn Met, 2001, 121: 1607—1608[doi]
4 Kim O K, Lee K S, Woo H Y, et al. New class of two-photon-absorbing chromophores based on dithienothiophene. Chem Mater, 2000, 12: 284—286[doi]
5 Xiao K, Liu Y Q, Qi T, et al. A highly π -stacked organic semiconductor for field-effect transistors based on linearly condensed pentathienoacene. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13281—13286[doi]
6 Sun Y M, Ma Y Q, Liu Y Q, et al. High-performance and stable organic thin-film transistors based on fused thiophenes. Adv Funct Mater, 2006, 16: 426—432[doi]
7 Barbaielle G, Melucci M, Sotgiu G. The versatile thiophene: An overview of recent research on thiophene-based materials. Adv Mater, 2005, 17: 1581—1593[doi]
8 袁群惠, 路军, 万立骏, 等. 烷氧基取代苯甲酸甲酯有序膜结构的 STM 研究. 科学通报, 2004, 39: 1851—1854
9 Palermo V, Palmaa M, Tomovic Z, et al. Self-assembly of π -conjugated discs on heterogeneous surfaces: Effect of the micro- and nano-scale dewetting. Syn Met, 2004, 147: 117—121[doi]
10 薛增泉, 刘惟敏, 侯士敏, 等. 单壁碳纳米管及其电学特性研究. 中国科学 A 辑, 2000, 30: 369—374
11 李天峰, 张兴堂, 蒋晓红, 等. 基于 AFM 针尖电化学刻蚀的金纳米电极制备. 科学通报, 2005, 50: 2074—2078
12 Kim J, Kim E, Won Y, et al. The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) thin film by vapor-phase polymerization. Syn Met, 2003, 139: 485—489[doi]
13 赵东锋, 徐莉, 王华. 二噻吩并[2,3-b:3′,2′-d]噻吩与二噻吩并[3,2-b:2′,3′-d]噻吩单醛与双醛的合成. 河南大学报(自然科学版), 2007, 37: 468—473
14 Blumbergs P, Lamontagne M P. Preparation and oxidation of alpha-hydroxyaldehydes. J Org Chem, 1972, 37: 1248—1251[doi]
15 张俊苓, 郑文杰, 杨芳, 等. 噻吩羧酸在金表面的自组装膜及其电化学性质. 暨南大学学报(自然科学版), 2004, 25: 596—599
16 朱自强. 近代物理实验技术 II-LB 技术. 北京: 高等教育出版社, 1993
17 杜祖亮, 赵伟利, 马晓东, 等. 螺吡喃类化合物纳米有序组装体系的结构与光致变色研究. 中国科学 B 辑, 1994, 24: 1151—1156
18 Wold D J, Frisbie C D. Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. J Am Chem Soc, 2001, 123: 5549—5556[doi]