科学通报
第41卷 第18期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年9月

偶氮苯自组装单分子膜的特征电化学响应*

王永强 于化忠 蔡生民 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)

关键词 自组装单分子膜 偶氮苯 电子转移 离子传递

自组装膜作为在分子水平上设计界面结构的方法，在基础研究和应用开发两方面均得到广泛的发展[1]. 自组装膜的电化学是一个非常活跃的领域[2,3]，但是主要的研究工作则集中在简单可逆的氧化还原体系，例如：二茂铁衍生物[2]、紫精类[4]、醌类[5]、钌和锇的联吡啶和胺的络合物[3,6]. 我们的目的是应用高度有序和致密的自组装膜研究复杂的偶氮苯基团的电化学反应机制，在初步的研究中，我们已成功地将偶氮苯导入自组装膜体系，并且获得了良好的电化学响应[7]，本文报道了系列新型偶氮苯自组装单分子膜的构造以及电化学性质的考察. 这样一个全新体系使得我们能够洞察在有序分子组装体系中所进行的电子转移与离子传递的特征规律性.

1 实验部分

详细的实验过程文献[7]中已有报道，在这里只做简单介绍. 系列巯基偶氮苯衍生物的结构如下所示(图1)，其合成工作在本实验室进行. 经过细致处理的金电极用超纯水冲洗，氮气吹干，插入1 mmol/L C_nAzoC_2 的四氢呋喃溶液中，组装24 h后，用四氢呋喃和超纯水冲洗以移去物理吸附的硫醇. C_nAzoC_2 修饰的金电极作为工作电极，Ag/AgCl、饱和KCl作参比电极，Pt作对电极. 电化学测量均在B-R缓冲液中进行，支持电解质为0.1 mol/L $NaClO_4$. 实验前溶液通高纯氮15 min以上以除去溶解氧.

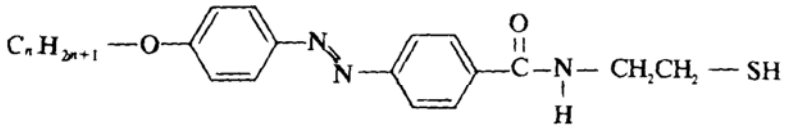

图1 偶氮苯巯基衍生物的结构
C_nAzoC_2, $n=1,2,3,4$

2 结果

图2是金电极上 C_nAzoC_2 自组装膜在B-R缓冲溶液中的循环伏安图. 在实验所及的pH

1996-01-15收稿，1996-04-26收修改稿
* 国家"攀登"计划和国家自然科学基金资助项目
** 联系人

和电势范围内多次扫描，各图峰形不发生变化，证实自组装膜对电化学扫描过程是稳定的．图 2 中(a)，(b)和(c)显示了很好的电化学响应，对应于偶氮苯基团的双电子和双质子的氧化还原反应[7]．同时，实验中观察到扫速和峰电流呈线性关系，证实偶氮苯的氧化还原反应经历一个表面反应机制．当尾基碳原子数增加到 4 个或 4 个以上($n \geqslant 4$)时，如图 2(d)所示，电极没有明显的 Faraday 电流．从图 2(a)，(b)和(c)中，我们可以清楚地看出：(1)阴阳极峰电位分离非常大，同时随着尾基碳原子数的增加，峰分离增大，它说明电子转移反应变得更不可逆或者说更为缓慢；(2)随着尾基碳原子数的增加，峰面积增大，证实电活性偶氮苯基团在电极上的覆盖度增大．

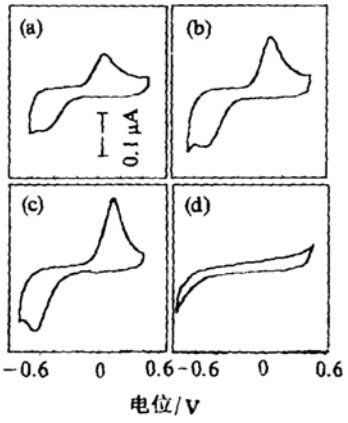

图 2　金表面 C_nAzoC_2 自组装单分子膜的循环伏安图
B-R 缓冲溶液，pH5.5，0.1 mol/L $NaClO_4$ 作支持电解质，扫速 100 mV/s

表 1 是根据循环伏安图中相应的还原峰面积计算偶氮苯自组装膜的堆积中，从中可以看到随着尾部基团碳数增加，单层膜中偶氮苯分子的堆积密度增大，说明尾基较长的分子具有较好的组装效果．另一方面，裸露的金电极电容大于自组装膜修饰的电极电容，并且，随着尾基长度的增加，膜电极的电容减小．这种变化同样可以归结为该系列偶氮苯自组装膜的不同堆积密度以及膜厚度的增加．

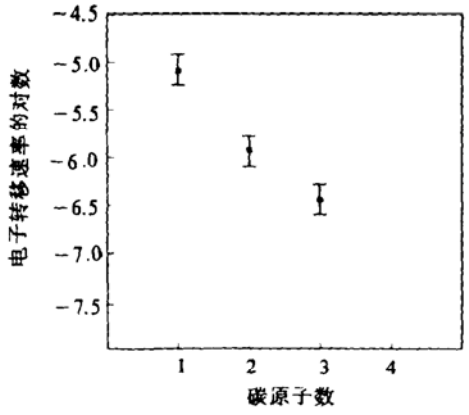

图 3　自组装膜中 $\log K_s$ 和偶氮苯衍生物尾基碳原子数关系图

表 1　C_nAzoC_2 自组装单分子膜的分子面积和双层电容数据

n	$S/nm^2 \cdot mol^{-1}$	$C_d/\mu F \cdot cm^{-2}$
Au		54.6
1	0.55	12.5
2	0.39	10.9
3	0.33	9.83
4		8.86

我们按完全不可逆的表面反应对偶氮苯自组装膜的电极过程进行了动力学处理[7]，这个体系的表观电子速率常数在 $10^{-4}s^{-1}$ 量级，远小于 LB 膜和简单吸附体系的情况[8]．另一方面，应该注意的是表观电子转移速率常数随尾基碳数增加而减小(图 3)．

3　讨论

自组装膜结构和表观电子转移动力学的处理均说明：偶氮苯分子在金表面形成的自组装单分子膜的性质直接依赖于分子尾部碳链的长度．我们考虑导致偶氮苯自组装单分子膜物理特征电化学响应的原因，主要归结为：(1)氧化还原中心和电极之间的烷基链长度；(2)偶氮苯基团氧化还原过程中空间位阻影响；(3)自组装膜中离子传递因素．

通常情况下，氧化还原中心和电极之间的烷基链间隔使电子转移速率减小[2]. 具有烷基链的 C_nAzoC_2 自组装膜其氧化还原中心偶氮基团远离电极，造成电子转移速率变慢，从而表现为循环伏安图中峰分离的增大. 然而从 C_1AzoC_2 到 C_4AzoC_2 自组织膜中偶氮到金电极之间的距离是确定的，因此，距离因素不能用来解释随链增长电子传递速率减少的现象.

偶氮苯还原成氢化偶氮苯及其反向的氧化过程经历一个多步反应机理，其中在电子转移或质子化过程中均涉及到偶氮苯基团的结构形变. 这种形变需要更大的空间，因而直接受到紧密堆积的偶氮苯自组装单分子膜结构的影响. 与此相对照的是，同样经历多步反应过程，但结构没有形变的蒽醌自组装膜的电化学过程，则显示了可逆的电子转移行为[5]. 我们认为尾基长度增加，偶氮苯自组装膜变得愈加致密，使得偶氮苯基团氧化还原过程中所要经历的结构形变更加困难，从而导致电子转移速率随之下降.

偶氮苯基团的氧化还原过程中包含电子转移的同时也涉及质子化反应. 而质子从支持电解质中传递到固定在单分子膜中的偶氮苯基团必然受到自组装膜的疏水性和致密结构的影响. 随着偶氮苯分子尾基的增长，膜的致密性进一步提高，这种效果就表现得更为明显. 对于 C_4AzoC_2 自组装膜，较长的尾基使得膜结构非常致密以致于质子难以穿透到达氧化还原中心的氮原子部位，因而循环伏安过程中没有 Faraday 响应(见图 2(d)).

4 结论

研究表明，系列偶氮苯 C_nAzoC_2 自组装单分子膜的不同结构直接影响到相应的电化学响应. C_nAzoC_2 ($n=1\sim3$)自组装膜所表现的迟缓的电子转移动力学行为可以归结为氧化还原中心和电极之间烷基链的空间间隔、偶氮苯氧化还原反应的空间位阻和质子传递 3 个方面的综合影响. 而随尾基碳数增加电子转移速率常数减少的现象以及 C_4AzoC_2 自组装膜的非电化学活性可以归结为空间位阻和质子传递两个主要因素.

参 考 文 献

1 Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-assembly, Chap Ⅲ. Boston: Academic Press, 1991

2 Chidsey C D E. Free energy and temperature dependence of electron transfer at the meal-electrolyte interface. Science, 1991, 251:919

3 Finklea H O, Hanshew D D. Electron-transfer kinetics in organized *thiol* monolayers with attached *pentaammine* (*pyridine*) ruthenim redox centers. J Am Chem Soc, 1992, 114:3 173

4 Delong H C, Buttry D A. Ionic interactions play a major role in determining the electrochemical behavior of self-assembling viologen monolayers. Langmuir, 1992, 8:2 491

5 Zhang L, Lu T, Kaifer A E *et al*. Mixed monolayers formed by the self-assembly on gold of *thiol*-functionalized anthraquinoned and 1-alkanethiols. Langmuir, 1993, 9:786

6 Ravenscroft M S, Finklea H O. Kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous elctrolytes. J Phys Chem, 1994, 98:3 843

7 Yu H Z, Wang Y Q, Liu Z F *et al*. Fabricating electroactive azobenzene self-assembled monolayers and their characterization. J Electroanal Chem, 1995, 395:324

8 Laviron E, Mungnier Y. A study of the surface and volume electroreduction of cis-and trans-azobenzene in protic media. J Electroanal Chem, 1980, 111:337