

四硫代富瓦烯及其 CT 复合物导电 LB 膜

李洪启 姚钟麒 刘丹 谭干祖 俞贤达

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

关键词: 四硫代富瓦烯, 电荷转移复合物, LB 膜, 导电性

通过 Langmuir-Blodgett (LB) 技术制备导电性有机超薄膜近年来受到了广泛的关注, 导电 LB 膜的膜材料主要是含有电子受体 7, 7', 8, 8'-四氰基二亚甲基苯醌 (TCNQ) 的电荷转移 (CT) 复合物^[1]以及给体分子特别是四硫代富瓦烯衍生物^[2,3]。在以前的工作中, 我们曾报导了四苄基硫四硫代富瓦烯 (TBT-TTF) 与四(十六烷基硫)四硫代富瓦烯 (THT-TTF) 导电 LB 膜的制备及其物理性能的研究^[4-7], 结果发现除非加入等摩尔的脂肪酸介质, 非两亲性的 TBT-TTF 难以在空气-水界面形成稳定的单层膜; 而 THT-TTF 由于其 4 个长碳链取代基之间的强分子间相互作用, 很容易在水的表面聚集。为了获得具有更好的成膜性的电活性有机分子, 减少分子在水表面的聚集, 本文中我们合成了 TBT-TTF 与 THT-TTF 的“杂化体”——不对称取代的 TTF 衍生物二苄基硫-二(十六烷基硫)四硫代富瓦烯及其与电子受体 TCNQ 的 CT 复合物, 并研究了二者分别与花生酸 (AA) 混合 LB 膜的制备, 表征及导电性能。

1 实验部分

1.1 材料

标题化合物二苄基硫-二(十六烷基硫)四硫代富瓦烯 (1) 利用 4, 5-二(苄基硫)-1, 3-二硫杂环戊烯-2-硫酮与 4, 5-二(十六烷基硫)-1, 3-二硫杂环戊烯-2-硫酮在亚磷酸三丁酯作用下的交叉偶合反应制备, 反应温度为 90-100 °C, 产率 32.8%; 化合物 1 与 TCNQ 的 CT 复合物 (2) 通过给体与受体的混合溶液法制备, 产率 93.1%^[8]。化合物 1: 暗红色细针状晶体, m.p. 80-82 °C; ¹H NMR δ (CDCl₃): 0.88(t, 6H, CH₃), 1.25(m, 60H, CH₂), 3.88(s, 4H, PhCH₂), 7.25(s, 10H, Ph-H); IR (KBr pellet, ν /cm⁻¹): 1415(C=C), 887, 768(C-S); MS(*m/z*): 960(M⁺), 883(M-Ph), 778(M-2CH₂Ph), 614(M-C₃S₄CH₂Ph), 510(M-2C₁₆H₃₃), 154(Ph-Ph); Anal. Calc. for C₅₂H₈₀S₈: C, 64.94; H, 8.38. Found: C, 64.73; H, 8.73 %。化合物 2: 黄色晶体; ¹H NMR δ (CDCl₃): 0.88(t, 6H, CH₃), 1.25(m, 60H, CH₂), 3.88(s, 4H, PhCH₂), 7.25(s, 14H, Ph-H); IR (KBr pellet, ν /cm⁻¹): 1414(C=C), 887, 769(C-S); Anal. Calc. for C₆₄H₈₄N₄S₈: C, 65.93; H, 7.26; N, 4.81. Found: C, 65.41; H, 7.73; N, 5.02 %。

1.2 LB 膜的沉积

亚相为二次蒸馏水, 通过调节稀 NaOH 溶液的加入量控制其 pH 值。基片的表面依次用 CHCl₃, C₂H₅OH, CH₃COCH₃ 洗涤, 最后以超声波洗净。用摩尔比为 1:1 的化合物 1/AA 或化合物 2/AA

1997-02-24 收到初稿, 1997-05-12 收到修改稿。联系人: 李洪启。

混合物在 $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的表面压下制备 LB 膜, 分别将其转移到石英或玻璃基片上以测定其 UV 光谱或 X 射线衍射. 上升和下降的沉积速率均为 $3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 转移比约 0.9, 制得 Y 型膜. 掺杂时将 LB 膜置于盛碘的容器中, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 5 min.

1.3 仪器

表面压 - 单分子面积 ($\pi - A$) 等温线的测量在 KSV 5000 Langmuir 槽中进行, UV 光谱记录在 UV-365 型分光光度计上, X 射线衍射以 D/MAX-RB 型自动仪测定, 电导率通过 ZC-36 型 $10^{17}\Omega$ 高阻计测量.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1/AA 混合物的 $\pi - A$ 曲线

化合物 1 与不同摩尔比的 AA 在不同 pH(4.7, 6.7 或 8.5) 亚相中的 $\pi - A$ 曲线分别如图 1 A-C. 随着 AA 摩尔数 n 的增大崩溃压升高, 当表面压为 $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, 根据分子面积的加合法由平均分子占有面积 (通过将凝聚相外推至 $\pi \rightarrow 0$ 而获得) 和 AA 的单分子占有面积 (20\AA^2)^[9] 计算出化合物 1 的单分子占有面积, 列于表 1. 当 $n=1$ 或 2 时化合物 1 的单分子占有面积约为 45\AA^2 , $n \geq 4$ 时则为 $90 - 100\text{\AA}^2$, 这说明当 $n=1$ 或 2 时化合物 1 在水的表面形成了二聚体; 而 $n \geq 4$ 时则形成了单层膜. 这可能是由于化合物 1 带有两个长碳链取代基 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 因而具有强疏水性, 其分子间的强相互作用导致化合物 1 容易在水的表面形成聚集. 化合物 1 与 AA 混合 (1: n , 摩尔比) 后, 分子间作用力随 n 的增大而减弱. 当 n 值小 (1 或 2) 时分子间较强的范德华作用力导致化合物 1 在水的表面形成二聚体, 而 $n \geq 4$ 时分子间作用力显著降低, 因此化合物 1 在水的表面形成单层膜^[4-6]. 由图 1 还可看出亚相的 pH 值对体系的成膜性影响不大. 但在碱性 (pH=8.5) 条件下混合物的成膜性比中性 (pH=6.7) 或酸性 (pH=4.7) 条件下略有提高, 原因可能是在碱性条件下 AA 中的长链容易竖立起来与化合物 1 形成更紧密的排列.

不对称取代 TTF 衍生物 (化合物 1) 与对称取代 TTF 衍生物 THT-TTF 在空气 - 水界面行为的比较如图 2 所示, 均含有长碳链的两个化合物成膜性十分相近. 可能是由于化合物 1 在水表面形成聚集的倾向小于 THT-TTF, 因此其成膜性略强于 THT-TTF.

表 1 含不同摩尔比 AA 时化合物 1 的单分子占有面积

Table 1 Area occupied per molecule of compound 1 relating to n (molar number of AA) at $\pi=25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ and $\text{area}/\text{AA}=20 \text{ \AA}^2$

pH of the subphase	1: n	Mean molecular occupied area (\AA^2)	Area occupied per molecule of compound 1 (\AA^2)
4.7	1:1	32.5	45
	1:2	33	55
	1:4	37	105
	1:7	30	100
6.7	1:2	28	44
	1:4	32.5	92.5
	1:6	36.5	135.5
8.5	1:2	28	44
	1:4	33	85
	1:6	30.5	93.5

2.2 UV 光谱

化合物 1/AA (1:1)LB 膜在碘氧化前后的电子吸收光谱如图 3 所示. 碘氧化前 LB 膜分别在 310, 360 以及 420 nm 显示出吸收, 归属为化合物 1 分子中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 碘氧化后 0.5 h 在 295, 370, 395 以及 460 nm 有 4 个吸收带, 其中 295 nm 吸收带由 I_3^- 产生^[10]; 370 及 395 nm 处的吸收带系化合物 1 与碘相互作用后原 360 nm 吸收带红移的结果; 与此类似, 原 420 nm 处的吸收带红移至 460 nm. 如果将化合物 1/AA (1:1)LB 膜在碘氧化后暴露于空气中 46 h, 除吸收带强度略有降低外, 未发现其它变化. 这表明化合物 1/AA (1:1)LB 膜经碘氧化后的稳定性良好.

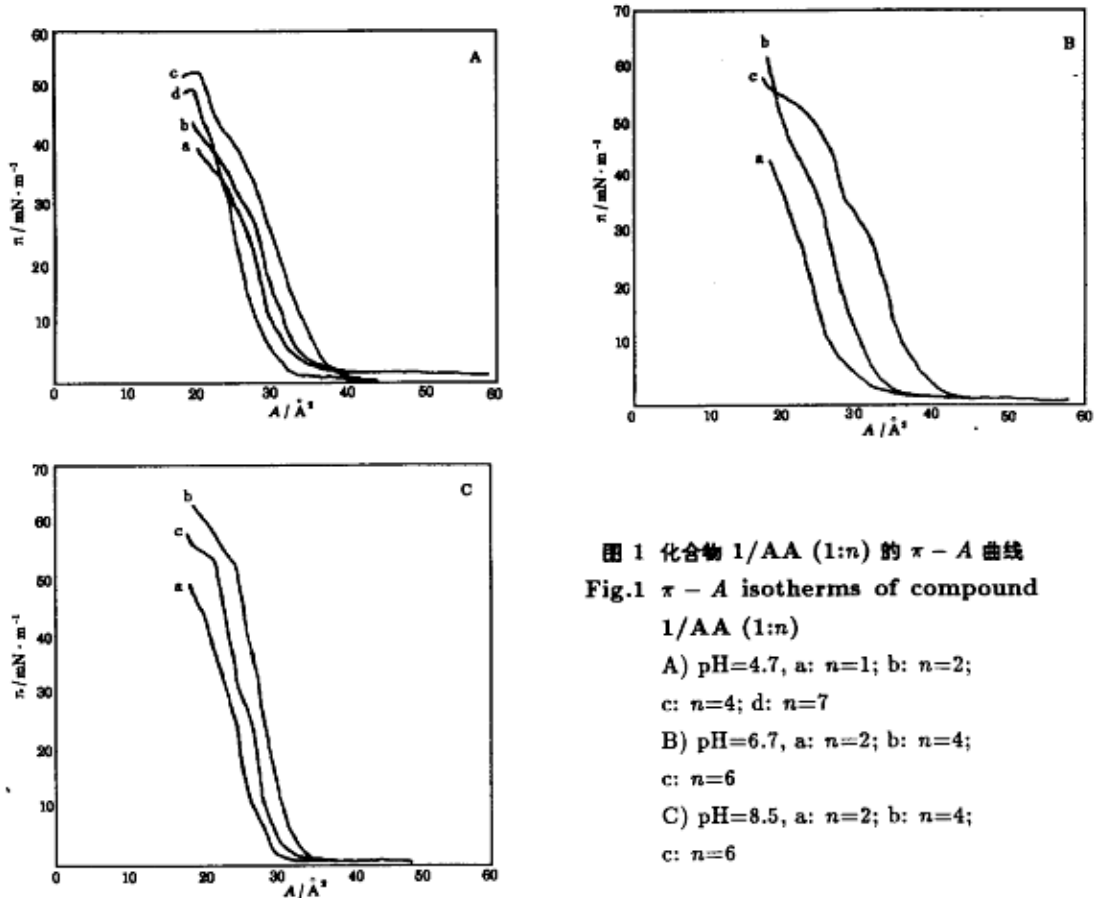


图 1 化合物 1/AA (1:n) 的 $\pi - A$ 曲线
Fig.1 $\pi - A$ isotherms of compound 1/AA (1:n)

A) pH=4.7, a: n=1; b: n=2;
c: n=4; d: n=7
B) pH=6.7, a: n=2; b: n=4;
c: n=6
C) pH=8.5, a: n=2; b: n=4;
c: n=6

图 4 是化合物 2/AA (1:1)LB 膜在碘蒸气氧化前后的紫外光谱图. 在碘蒸气氧化前 LB 膜显示出 5 个吸收带, 分别位于 310, 325, 365, 425 及 495 nm, 归属为分子内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 碘蒸气氧化后 0.5 h, 分别在 300, 325, 380, 425, 495 以及 700 nm 出现了吸收带. 其中 300 nm 峰是 TTF 衍生物与碘相互作用后产生的特征峰; 380 nm 峰是化合物 2 与碘作用后原 365 nm 吸收带红移的结果, 700 nm 处出现的新的吸收带是 CT 复合物与碘作用后产生的新的电荷转移带. 经碘掺杂的 LB 膜放置在空气中 6 h 后, 在 300, 310, 325, 365, 370, 425, 495 及 700 nm 均出现了吸收带, 表明了膜与碘蒸气相互作用的可逆性.

2.3 X 射线衍射

化合物 1/AA (1:1)LB 膜的 X 射线衍射 (图 5) 显示出 4 条 (001) 衍射线, 表明 LB 膜具有层

状有序的周期性结构。根据 Bragg 方程可以计算出膜的等同周期 D 及单层膜厚度 d (对于 Y 型膜, $d = D/2$), 概括在表 2 中。单层膜厚度计算值为 2.63 nm, 大于根据 CPK 模型估测的化合物 1 的分子长度 (2.16 nm), 而与 AA 的分子长度 (2.67 nm) 近似。这可能说明 LB 膜中 $C_{16}H_{33}$ 长链向上竖立起来与 AA 形成了紧密的排列, 因此 LB 膜中单层膜厚度接近于 AA 分子长度, 与上述 $\pi - A$ 曲线结果相吻合。

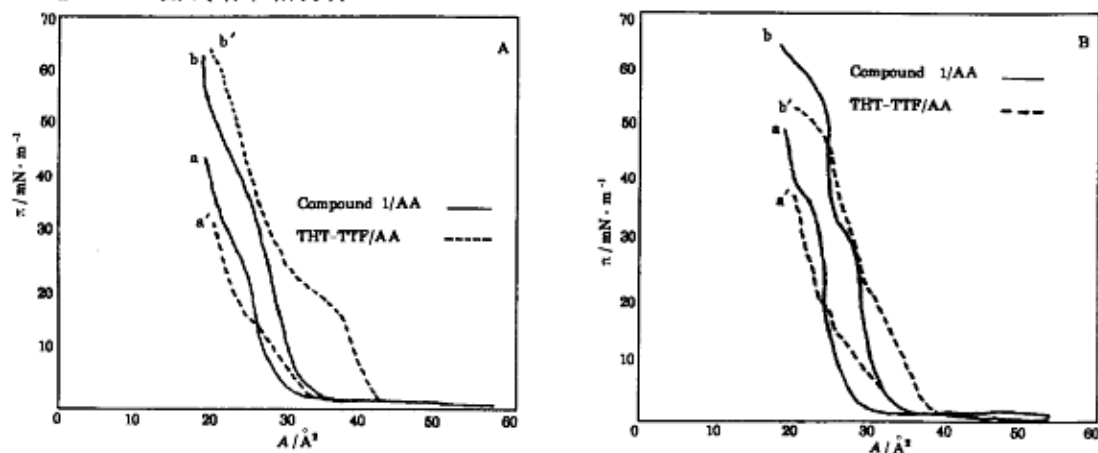


图 2 化合物 1/AA(1:n) 与 THT-TTF/AA(1:n) 成膜性的比较

Fig.2 Comparison of the film-forming property between compound 1/AA(1:n) and THT-TTF/AA(1:n),

A) pH=6.7, B) pH=8.5. a: n=2; b: n=4; a': n=1; b': n=3

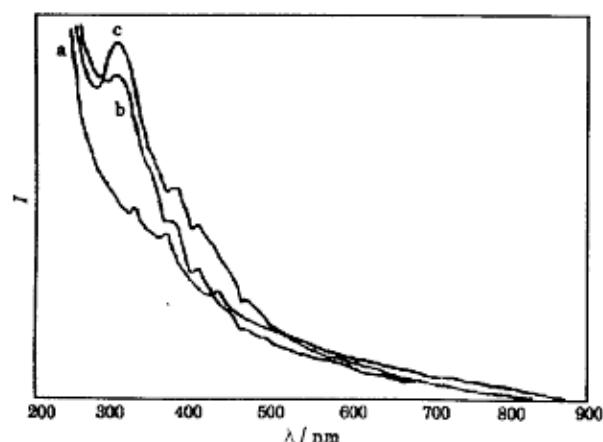


图 3 化合物 1/AA(1:1) LB 膜的 UV 光谱

Fig.3 UV spectra of compound 1/AA(1:1) LB film

a: before iodine oxidation;
b: 0.5h after iodine oxidation;
c: 46h after iodine oxidation

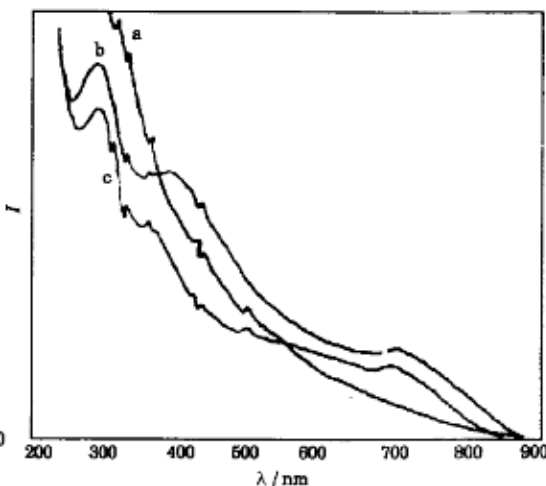


图 4 化合物 2/AA(1:1) LB 膜的 UV 光谱

Fig.4 UV spectra of compound 2/AA(1:1) LB film

a: before iodine oxidation;
b: 0.5h after iodine oxidation;
c: 6h after iodine oxidation

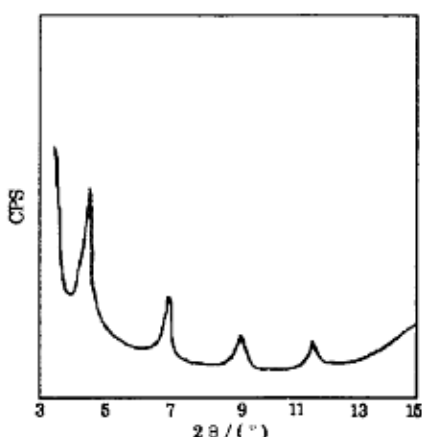


图 5 化合物 1/AA(1:1)LB 膜的 X 射线衍射
Fig.5 X-ray diffraction pattern of compound 1/AA (1:1) LB film

表 2 化合物 1/AA(1:1)LB 膜的 X 射线衍射数据与结果

Table 2 Data and results from X-ray diffraction of compound 1/AA(1:1) LB film

<i>hkl</i>	$2\theta/(\circ)$	<i>D</i> /nm	<i>d</i> /nm
003	5.16	5.13	2.565
005	8.48	5.21	2.605
007	11.84	5.40	2.7
009	15.08	5.29	2.645
Mean value		5.26	2.63

2.4 LB 膜的导电性

通过真空沉积技术在亲水基片上镀上两个铝电极, 然后将单层膜转移到基片上, 在两个电极间施加电压, 测量出 LB 膜的电阻值, 根据下面的方程式计算电导率^[11]:

$$\sigma = d/RA$$

表 3 不同层数的化合物 1/AA(1:1) 及化合物 2/AA(1:1)LB 膜在碘掺杂前后的室温电导率

Table 3 Room temperature conductivity of compound 1/AA(1:1) and compound 2/AA(1:1) LB film vs. layer number before and after iodine doping

Material	Layer number of the LB film	Conductivity before iodine doping ($S \cdot cm^{-1}$)	Conductivity after iodine doping ($S \cdot cm^{-1}$)
Compound 1/AA(1:1)	1	1.25×10^{-5}	1.4×10^{-3}
	5	1.33×10^{-5}	1.8×10^{-3}
	11	2.02×10^{-3}	2.3×10^{-1}
	21	1.58×10^{-3}	1.1×10^{-1}
Compound 2/AA(1:1)	1	1.4×10^{-6}	2.3×10^{-5}
	5	3.1×10^{-6}	2.0×10^{-5}
	11	3.1×10^{-7}	3.6×10^{-5}
	15	8.9×10^{-7}	4.7×10^{-5}
	21	2.1×10^{-7}	3.9×10^{-5}
	31	9.2×10^{-7}	2.8×10^{-5}

式中 σ 代表电导率, R 为电阻, d 为两电极间的距离, A 指电流通过膜中的有效面积. 碘掺杂前后不同层数的化合物 1/AA (1:1) 及化合物 2/AA (1:1)LB 膜的室温电导率概括在表 3 中. 对于化合物 1/AA (1:1)LB 膜, 随着膜层数的增多电导率增大, 当膜层数为 11 时电导率达到最大值 $0.23 S \cdot cm^{-1}$ (碘掺杂后), 随后稍有下降. 这种电导率对膜层数的依赖性类似于 EDT-TTF(SC_{18})₂ / 二十二酸 LB 膜^[3] 及 Bourgoïn 等报导的结果^[12]. 原因可能是膜中的载流子可穿过多层膜并

通过多层膜形成导电通道, 因此随膜层数的增加电导率增大, 当膜层数为 11 时电导率达到最大值; 但当膜层数进一步增加时, 由于沉积层质量略有降低因此 21 层膜的电导率较 11 层膜也略有下降. 经碘掺杂后 LB 膜的电导率增大约 2 个数量级, 可能说明化合物 1 与碘的相互作用导致了一个新的导电相的生成^[7]. 与化合物 1/AA (1:1)LB 膜不同, 化合物 2/AA (1:1)LB 膜的电导率受膜层数的影响不大, 经碘掺杂后电导率增大 1-2 个数量级; 但放置一段时间 (48 h) 后又恢复到原值. 说明复合物与碘作用后生成的新的 CT 复合物不稳定, 在空气中易分解, 与 LB 膜的 UV 光谱分析结果吻合.

参 考 文 献

- 1 Ruandel-Teixier A, Vandevyver M, Barraud A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 120:319
- 2 Dhindsa A S, Badyal J P, Bryce M R, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990: 970
- 3 Dourthe-Lalanne C, Izumi M, Dupart E, et al. *Synth. Met.*, 1991, 41-43:1451
- 4 肖玉方, 姚钟麒, 金道森. *物理化学学报*, 1995, 11:118
- 5 肖玉方, 姚钟麒, 金道森. *化学学报*, 1995, 53:214
- 6 Xiao Y, Yao Z, Jin D. *Thin Solid Films*, 1994, 248:118
- 7 Xiao Y, Yao Z, Jin D. *Thin Solid Films*, 1994, 249:210
- 8 刘 丹. 硕士学位论文. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 1994
- 9 Xu Y, Guo J, Long C, et al. *Thin Solid Films*, 1994, 242:45
- 10 Marks J, Kalina D W. *Extended Linear Chain Compounds*, Miller J S Ed. New York: Plenum Press. Vol. 1, 1982. p.197
- 11 Logsdon P B, Prasade J P. *Synth. Met.*, 1988, 26:369
- 12 Bourgoin J P, Ruandel-Teixier A, Vandevyver M, et al. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1991, 46:163

Conducting Langmuir-Blodgett Films Based on a New Tetrathiafulvalene and Its Charge Transfer Complex

Li Hongqi Yao Zhongqi Liu Dan Tan Ganzu Yu Xianda

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract Conducting Langmuir-Blodgett (LB) films based on a new asymmetrical tetrathiafulvalene (TTF) and its charge transfer complex with TCNQ were prepared by admixing with arachidic acid. The LB films were characterized by surface pressure-area isotherms, UV spectra, and X-ray diffraction. Conductivity of the LB films relating to the number of layers was studied. After doped with iodine the highest conductivity for the asymmetrical TTF and its TCNQ complex LB film reached 0.23 and $4.7 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively.

Keywords: Tetrathiafulvalene, Charge transfer complex, LB film, Conductivity