

8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜的周期结构*

何平笙 陈 昕 田清平 汪永忠 李春娥

(中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥)

陈 世 华

(安徽大学化学系,合肥)

摘 要

合成了8,10-二炔廿五碳酸,在玻璃片、石英片和镀金片上沉积了它的LB膜,X-射线衍射研究了LB膜的周期结构和聚合对它的影响。在 $2\theta = 1^\circ - 15^\circ$ 范围内观察到了多达7个布拉格衍射峰。由此计算了等同周期和分子在基片上的倾斜角。用分子模型计算了衍射峰强度,得到了与实验结果相符合的衍射峰强度奇偶起伏现象。

关键词 8,10-二炔廿五碳酸、LB膜、X-射线衍射、周期结构、衍射峰强度奇偶起伏

利用LB膜技术可把紧密排列的单分子层逐层转移到固体基片上,实现分子的排列和组合。紧密有序排列的分子聚集体具有特殊的功能和生物活性,LB膜有望在微电子学,信息光学(非线性光学元件),分子生物学等现代高技术领域中得到广泛的应用。

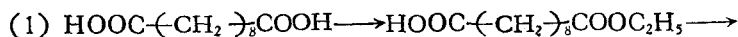
为克服小分子有机物LB膜强度不高、不耐热的缺点,常使成膜有机分子带上能进一步起反应的基团,在拉制成LB膜后使之高分子化,形成聚合的LB膜。丁二炔类化

合物 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 在固态下具有反应性,被广泛用来制备聚合的LB膜^[1]。本文合成了一个长链炔酸-8,10-二炔廿五碳酸,用它在水面上铺展了单分子层,并在不同基片上拉制了多层LB膜。用低角X-射线衍射研究了LB膜的周期结构和分子排列,以及聚合对其周期结构的影响。

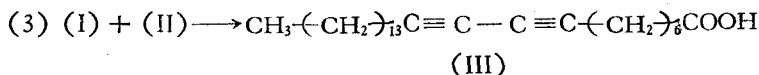
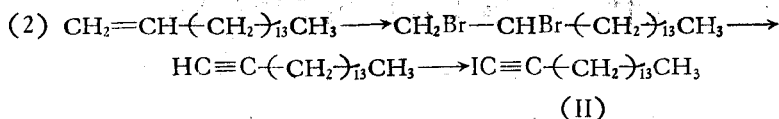
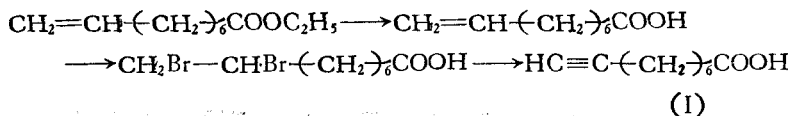
实 验 部 分

1.8,10-二炔廿五碳酸的合成

从原料癸二酸和十六烯出发合成,基本的合成路线是



* 1988年8月16日收到;本文为国家自然科学基金资助的课题,并得到中国科学技术大学结构成分中心开放实验室部分资助。



(III) 是淡黄色小晶体, 红外和核磁共振谱确认了所合成的产物即是 8, 10-二炔廿五碳酸。产物避光保存在冰箱中。

2. 8, 10-二炔廿五碳酸在水面上的铺展和多层 LB 膜的控制

在简易玻璃水槽(图 1)上铺展。槽壁内外的石蜡涂层保证了槽内水面的凸起, 凸出的水面用聚四氟乙烯板多次刮水后, 用经丙酮处理后涂有石蜡的丝线分成三个部分。为使水面上铺展的单分子层稳定, 水中含有 $3 \times 10^{-4} \text{M CdCl}_2$ 。浓度为 10^{-3}g/ml 8, 10-二炔廿五碳酸的氯仿溶液滴加在 II 和 III 两部水面上, 溶液迅速在水面上铺展。等待氯仿挥发后, 在 I 部水面上滴加油酸, 这时可见丝线明显向有炔酸分子的一边推进, 把 8, 10-二炔廿五碳酸分子紧压成单分子层, 滴加的油酸是过量的, 在水面上形成“透镜”, 以保证在拉膜过程中油酸层能持续压缩 8, 10-二炔廿五碳酸分子层, 维持恒定的膜压。

基片事先埋在 III 部的水面下。在丝线向 8, 10-二炔廿五碳酸层的移动稳定不变后, 提升基片。以后, 拉膜机构以 0.4cm/min 速度上下移动基片。这样, 在水面上被压紧的 8, 10-二炔廿五碳酸单分子层就规则地一层层沉积到基片上形成 Y 型 LB 膜。在这里基片上下循环一次称作为一层。

基片事先埋在 III 部的水面下。在丝线向 8, 10-二炔廿五碳酸层的移动稳定不变后, 提升基片。以后, 拉膜机构以 0.4cm/min 速度上下移动基片。这样, 在水面上被压紧的 8, 10-二炔廿五碳酸单分子层就规则地一层层沉积到基片上形成 Y 型 LB 膜。在这里基片上下循环一次称作为一层。

3. LB 膜的低角 X-射线衍射

使用日本理学 D/max- γ A 型转靶 X-射线衍射仪。Cu 靶 K_α 线。石墨单色器, 狭缝为 $\text{DS} = 1^\circ$, $\text{SS} = 1^\circ/6$, $\text{RS} = 0.15 \text{mm}$ 和 $\text{RS}_m = 0.3 \text{mm}$, 管压 40KV, 管流 50mA。

结果与讨论

1. 8, 10-二炔廿五碳酸的铺展和多层 LB 膜

8, 10-二炔廿五碳酸在水面上的铺展未见诸文献报道, 我们由于实验条件限制未能作出它的 π -A 图, 但是碳原子数相近长链双炔酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ 的 π -A 图是可查知的^[2]。它们在膜压 10—50 mN/m 范围内都呈紧密排列的固态膜而不崩溃。碳原子与它们相近的 8, 10-二炔廿五碳酸至少可以认为在膜压大于 20 mN/m 时就呈紧密排列的单分子层固体膜。我们选用表面压为 30 mN/m 的油酸^[3]作为推进油是合宜的。

拉制 LB 膜的速度对 LB 膜的完好性是重要的。较慢的拉膜速度会使所得 LB 膜更为完好,特别是对第一层的沉积。为此我们选择 0.2cm/min 作为第一层的拉膜速度,以后各层的拉膜速度提高为 0.4cm/min。X-射线衍射表明,以这样的速度拉制的甚至多达一百几十层的 LB 膜仍具有完好的周期结构。

2. 8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜的 X-射线衍射

8, 10-二炔廿五碳酸在玻片(显微镜用盖玻片),石英片,镀金片上拉制的 LB 膜(几层至一百几十层)都得到了良好的 X-射线衍射图样。图 2 显示了石英基片上 70 层 8, 10-

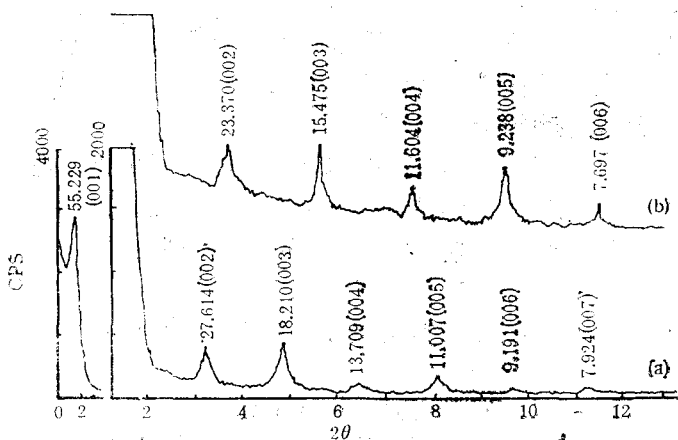


图 2 8,10-二炔廿五碳酸在石英基片上 70 层 LB 膜的 X-射线衍射曲线

(a) 聚合前; (b) 聚合后。

二炔廿五碳酸(镉盐)聚合前后的 X-射线衍射曲线。由图可见,在 $2\theta = 1-15^\circ$ 范围内清晰呈现出 7 个和 5 个等间距布拉格衍射峰,表明所得的 8, 10-二炔廿五碳酸多层 LB 膜具有规整排列的周期结构。等同周期 d 为

$$d = l \cdot d_{001}$$

由此计算得 8, 10-二炔廿五碳酸在石英片上 LB 膜的等同周期平均值 $\bar{d} = 55.06 \text{ \AA}$ (由于衍射仪低角误差较大,平均值中不包括由第一级衍射峰得到的数据)。

3. 8, 10-二炔廿五碳酸分子在基片上的倾斜

由键长估算完全伸展的 8, 10-二炔廿五碳酸镉分子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOCd}_{1/2}$ 长度 $L = 32.8 \text{ \AA}$, 而 8, 10-二炔廿五碳酸 LB 膜的等同周期为 $55.06 \text{ \AA}$ 。那末一个等同周期里应该含有两个 8, 10-二炔廿五碳酸, 所以是 Y 型 LB 膜(图 3)。

以两个分子来计算 8, 10-二炔廿五碳酸 LB 膜的等同周期是 $65.6 + 3 = 68.6 \text{ \AA}$ (3 \text{ \AA} 是两个分子间最小范得华距离), 比实验值大。这表明 8, 10-二炔廿五碳酸分子在基片上

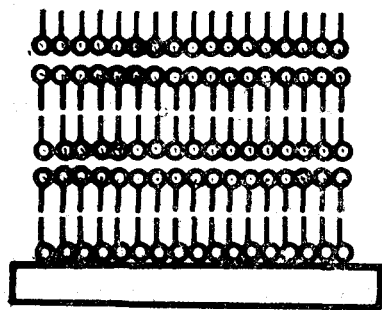


图 3 Y 型 LB 膜示意图

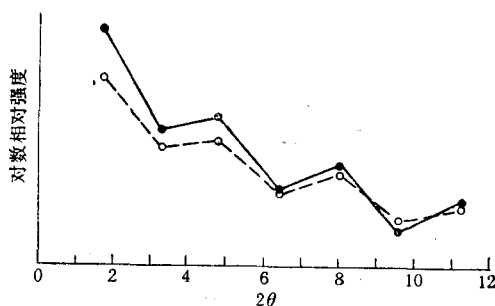


图5 LB膜衍射强度的奇偶起伏现象

在我们对长链脂肪酸(硬脂酸、花生酸) X-射线衍射峰强度的计算中,一般是在 $m = 3$ 时,理论计算与实验有最好的定性符合^[3]。8,10-二炔廿五碳酸分子中含有两个共轭的叁键,它们的键长比 C—C 单键来得短,尽管如此,它们 LB 膜 X-射线衍射强度的奇偶起伏仍可用上述方法来定性地加以解释。

5. 聚合对 LB 膜同期结构的影响

8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜的聚合是在紫外光辐照下进行的。由紫外光谱的监测得知,150 分钟的辐照已能使 8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜完全聚合,石英基片上 70 层 LB 膜聚合后的 X-射线衍射的结果如图 2 上部曲线所示,规则的衍射峰表明 8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜的聚合后仍然保持了它们的周期结构。双炔酸 LB 膜的聚合与其本体时的聚合一样是固态在位聚合,聚合不破坏其层状结构。

由图可见,8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜聚合后的 X-射线衍射峰明显向 2θ 大的方向位移,表明其等同周期在缩小。如图 2 中一样,计算了聚合后 LB 膜的平均等同周期 $\bar{d}_{\text{聚合后}} = 46.39 \text{ \AA}$,比聚合前缩短了 $8.67 \text{ \AA}$,这是因为本来是分子间的范德华作用距离聚合后变成了化学键距离,致使 LB 膜中分子的倾斜角度进一步加大。

对丁二炔类化合物,固态在位聚合反应只有在它们分子的排列非常整齐的情况下才能进行,而在溶液和熔融状态下都不能发生。8,10-二炔廿五碳酸 LB 膜的聚合成功,也从一个侧面证明了其 LB 膜分子排列的规整性。

参 考 文 献

- [1] Tieke B., in "Advances in Polymer Science", Springer, 1985, 71, 81.
- [2] Tieke B., Lieser G. and Wegner G., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 1631.
- [3] Gaines G. L. JR., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience Publishers, New York, 1966, 58.
- [4] Chollet P-A., Messier J. and Rosilio C., *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 1042.
- [5] Kajzar F. and Messier J., *Chem. Phys.*, 1981, 63, 123.
- [6] Bloor D., in "Developments in Crystalline Polymers-1" Ed by Bassett D. C., AS London, 1982, 151.
- [7] Lee J. D., *Acta Cryst.*, 1969, A25, 712.
- [8] 何平笙、徐 百、汪永忠、王昌熾、周贵恩, *化学物理学报*, 1988, 1(1)64.

PERIODIC STRUCTURE OF PENTACOSDIYNE-8,10 ACID-1 LB FILM

HE Pingsheng, CHEN Xin, TIAN Qingping, WANG Yongzhong and LI Chune
(*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei*)

CHEN Shihua

(*Department of Chemistry, Anhui University, Hefei*)

ABSTRACT

Pentacosdiyne-8,10 acid-1 has been synthesized and deposited by LB techniques onto glass, quartz and gold-covered glass slides. X-ray diffraction has been used to investigate the periodic structure of the film and effect of polymerization on the structure. Seven Bragg peaks were observed in the 2θ angle range of 1° — 15° . From this point, the spacings of the LB film and the angle of molecular orientation on the substrate were calculated. A model was employed to calculate the diffraction intensity which was in good agreement with the experimental phenomenon of even-odd intensity oscillation.

Key words Pentacosdiyne-8, 10 acid 1, LB film, X-ray diffraction, Periodic structure, Even-odd intensity oscillation