

有机杂环化合物在金属表面的化学及电化学聚合^{*}

薛 奇, 石高全, 金 士, 张峻峰, 陆 云

南京大学 化学化工学院高分子科学与工程系, 南京 210093)

摘要:介绍了 2004 年国家自然科学奖二等奖获奖项目“有机杂环化合物在金属表面的化学及电化学聚合”的主要科学内容、学术界的引用评述以及在学科发展、人才培养方面的成果。

关键词:杂环化合物; 化学聚合; 电化学聚合物; 金属表面; 导电聚合物

引言

有机杂环化合物吸附到金属表面上时, 可通过杂原子上未共电子对与过渡金属空轨道配位, 形成直立的吸附形态。这种单分子层的排列形态可通过改变吸附条件来加以调控。同时, 可以用多种光谱方法加以检测, 如红外反射吸收光谱、表面增强拉曼散射光谱、光电子能谱等。我们改进了表面增强拉曼散射制样技术, 制得了表面具有纳米-亚微米粗糙度的过渡金属基底, 可方便地研究极性有机物在金属表面的吸附形态及化学反应。发现咪唑类杂环化合物分子直立在银或铜表面时, 在其吸附的氧的作用下, 可与金属起化学反应, 形成具有配位聚合物结构的薄膜, 覆盖在金属表面。这一反应已引起学术界广泛关注, 并成为金属表面修饰、防腐、高分子/金属复合材料界面偶联、生物纳米团簇制备、以及集成电路制备过程的基础, 促进了表面化学的发展。以杂环化合物为原料, 通过化学或电化学方法制得具有长链共轭结构的聚合物, 在掺杂态时具有导电性能。这是目前许多学者关心的导电高分子材料。我们在用电化学方法制备导电聚噻吩时, 发现采用三氯化硼-乙醚为溶剂, 可明显地降低聚合电位, 制得了高品质的聚噻吩薄膜, 其抗拉强度甚至超过金属铝。光谱研究发现, 这样的薄膜中噻吩环以平行的形态排列, 从而形成了高度的电的各向异性, 其平面方向的电导率超过垂直方向的 10^4 倍。通过低电位聚合, 可成功地制备性质优良的聚噻吩、聚吡咯、聚呋喃及共聚物薄膜, 在电化学聚合中起了重要作用。金属表面的低电位聚合, 已被国际学术界认可并广泛应用。

1 咪唑类杂环化合物在过渡金属表面的配位聚合反应

咪唑类化合物因存在于含有组氨酸单元的金属蛋白质体系中, 它们与金属离子之间的配位作用已有较深入的研究。但这类化合物对金属铜有较为有效的缓蚀作用, 对它们的缓蚀机理的深入研究自然而然要触及到与金属表面的反应问题。表面增强拉曼散射及光电子能谱研究发现, 这类化合物(包括咪唑、苯并咪唑、苯并三氮唑等)与金属铜(含其吸附的氧)的反应能力远较与氧化亚铜、氧化铜的反应强。

在此基础上, 我们发现咪唑、苯并咪唑还能与金属银、铂、汞等比铜更惰性的金属起反应。进一步对咪唑与银反应体系的能量化学模拟计算分析, 我们认为这种反应是由于咪唑在金属表面配位, 通过电子的迁移造成 N-H 键削弱引起的。

1.1 咪唑在银、铜表面吸附的理论分析

为了对咪唑在金属表面的反应特点作更深入的分析, 我们用 EHMO 紧束缚法(TBEH)对银表面的情形做了计算, 该方法是近来在表面化学和晶体的电子结构中得到广泛应用的一种量化研究方法。计算时久期行列式非对角矩阵元 H_{ij} 采用改进的 Wolfsberg-Helmholtz 公式:

^{*} 获 2004 年度国家自然科学奖二等奖

$$H_{ij} = [K + \Delta^2 + \Delta^4(1 - K)](S_{ij}/2)(H_{ii} + H_{jj})$$

其中 $K=1.75$, $\Delta=(H_{ii}-H_{jj})/(H_{ii}+H_{jj})$, H_{ii} 、 H_{jj} 为对角矩阵元, S_{ij} 为重叠积分元。

考虑下列四种吸附构型:(a)平躺:咪唑环中心在任一 Ag 原子的上方;(b)平躺:吡啶型 N 原子[$N(3)$]在一银原子顶位;(c)直立: $N(3)$ 原子在 Ag 原子顶位;(d)直立: $N(3)$ 在两相邻 Ag 原子间的桥位。计算这些吸附体系的总能量可获取咪唑在 Ag 表面吸附的有利位置和构型,通过改变平躺吸附时咪唑环平面与 Ag 平面之间的距离或直立吸附时吡啶型 N 原子($N(3)$)与银平面上最近的 Ag 原子之间的距离 R ,得到了上述四种有代表性的吸附构型的相对总能量($\Delta E=E_{\text{总}}-E(\infty)$)曲线,见图 1。从能量曲线上可以看出,四种吸附模型都存在能量最低点,说明都是合理的吸附方式。

1.2 咪唑吸附体系的反应活性

清洁 $Ag(111)$ 面上 $Ag-Ag$ 重叠布局数为 0.30。但在上述(a)、(b)、(c)、(d)四种模型中,与 $Ag-N$ 键最近邻的 $Ag-Ag$ 重叠布局数分别依次减至 0.14、0.05、0.07、0.02。说明吸附后金属-金属键消弱了,Hoffmann 曾猜想,金属-吸附质之间化学键的形成会以金属内部和吸附质分子内部化学键的消弱为代价。这种因素是造成咪唑在 Ag 表面能起反应的重要原因。咪唑吸附在表面后,金属原子上的电子转移到咪唑环上,使得环上带有较多的负电荷。由于电子填充到了咪唑环的 π^* 反键轨道上,环变得活泼了。环上 $N-H$ 键的消弱还可以从势能曲线的计算结果中知道。

图 2 中曲线 b 是 $Ag(111)$ 面上随着 N 上 H 原子的失去体系总能量的变化情况。可以看出, $Ag(111)$ 上失去这个 H 原子只需要 1.55eV 的活化能。但吸附前咪唑脱去这个 H 原子却要较高的能垒(4.33eV)。这是由于吸附前咪唑单分子层的 Fermi 能为 -12.21eV,吸附后,体系的 Fermi 能升高至 -7.62eV。而 $N-H$ 拉伸至一定距离后,咪唑-银体系中 $N-H$ 反键轨道会降低到 Fermi 能级以下成为排斥性的键。显然在 Ag 上吸附后, $N-H$ 反键轨道提早填充了电子,使失去 H 原子只需要越过较少的能垒。

对于咪唑在铜表面的情形,也有类似的结果。另外,还比较了 $Cu_2O(100)$ 面和 $Cu(111)$ 面上咪唑 $N-H$ 键势能曲线。在 $Cu_2O(100)$ 面上咪唑失去 N 上 H 原子需要 4.18eV 的活化能,而 $Cu(111)$ 面上仅需要 1.56eV 的活化能,这说明咪唑在铜表面比 Cu_2O 表面更容易反应。这也与实验中观察到的事实相符。

1.3 咪唑在过渡金属表面的配位聚合机理

咪唑与金属离子可以在碱性溶液反应,失去质子,生成咪唑盐。后者具有聚合物结构,不溶于一般的有机溶剂。但以往的研究都集中在与金属离子的配合作用上。我们发现咪唑与零价惰性金属也能反应生成咪唑盐。咪唑分子虽然有极微弱的酸性,但银、铂、贡和铜等金属是不可能直接置换 $N-H$ 中质子的。故所观察到的现象必定遵循新的历程。在中性溶液中,咪唑通常作配体。可认为在金属表面通过吡啶型氮原子配位作用,形成了表面配合物。该表面配合物中,

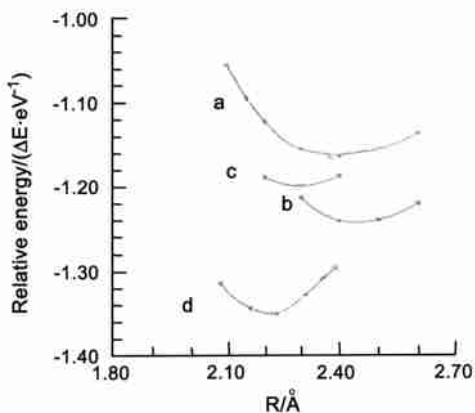


图 1 咪唑在银表面四种吸附几何状态的能量曲线

Figure 1 Energy curves of the four adsorption geometries of imidazole on silver

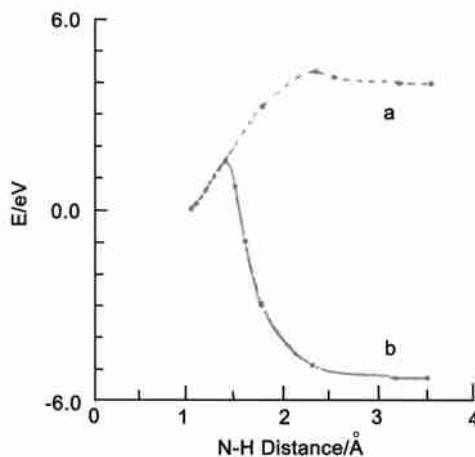


图 2 咪唑中 $N-H$ 键伸缩振动时的势能曲线 (a)咪唑单分子层膜;(b)吸附到金属银(111)面 (能量是相对于未伸缩时的值)

Figure 2 Potential energy curves of imidazole when stretching $N-H$ bonds

(a) imidazole monolayer; (b) after adsorption on $Ag(111)$ (The energies are relative to unstretched values.)

电子从金属流向咪唑的 π^* 反键轨道,使环活化了,同时还消弱了金属-金属键。又发现,在反应过程中有少量水生成;在无氧条件下,反应不能进行到底。这说明金属表面吸附的氧参与了反应。由于铜、银、金等金属表面吸附的氧是一种比较强的碱,所以咪唑在表面可以失去氢原子,形成金属咪唑盐和水。其反应过程如下^[1]:

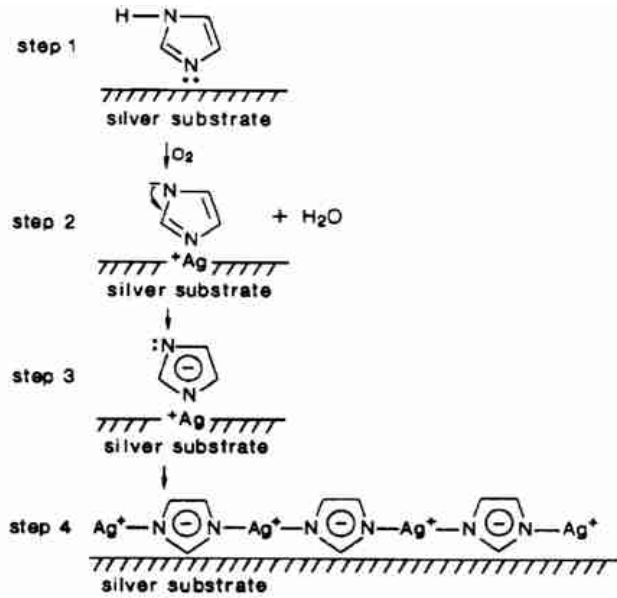


图 3 咪唑在金属银表面上的化学反应示意图

Figure 3 Schematic diagram of chemical reaction of imidazole on silver

反应的第一步是咪唑环通过 N(3)上未共电子对与银原子配位,形成亚银配合物。当溶液暴露在空气中时,与共吸附的氧起化学反应。银原子被氧化,同时咪唑环上 N—H 键断裂,失去质子,生成咪唑阴离子和水。由于负电荷通过共轭体系平均分布在二个氧原子上,每个咪唑阴离子可与二个银离子配位,而每个银离子又各自与二个氮原子结合,最终形成聚合物的链状结构,覆盖在金属银表面^[1,2]。

1.4 学术界的评述及后续研究

由于咪唑类化合物被广泛应用于铜的缓蚀剂。对于咪唑与过渡金属之间的表面配位聚合反应,引起了学术界的广泛兴趣。美国纽约 Polytechnic 大学 Abraham Ulman 教授在 Chemical Reviews 上综述单分子层自组装结构及形成时,评述道:含硫、硒的化合物能与过渡金属形成多重链,它们在金属表面形成的单层膜引起了人们的兴趣,这些研究包括巯基咪唑等^[3]。

刘明华教授在 JACS 上的论文引用了这一反应,咪唑能与 Ag(I)离子形成配位聚合物,可以用来设计功能自组装薄膜^[4]。

学术界将咪唑与金属的这一反应用至改进含氟聚合物与金属复合物的界面结构^[5,6]。在含氟聚合物链上连上咪唑侧基,从而优化了含氟聚合物/金属的粘接。

法国国家科学研究中心表面物理化学实验室利用咪唑类化合物既能对金属防腐,又能起粘接促进作用的这一特点,将咪唑的表面反应应用于印刷电路工业板的制作^[7]。

最近,有人将咪唑与金属银的化学反应,用来制备生物/金属纳米团簇^[8]。咪唑与过渡金属原子这一反应,在学术界引起了一系列后续研究,并将其应用到复合材料界面结构调控上,促进了表面科学的发展。

2 高强度各向异性导电聚合物薄膜

导电高聚物由于其兼具金属式半导体的导电特征及塑料高分子的柔顺力学性能,以及近年来发现的

电致发光性能,引起了人们较大的关注。通常来说,导电高分子的合成方法可分为化学法及电化学法。化学聚合是通过采用氧化剂对单体进行氧化或通过金属有机化合物偶联的方式得到共轭长链分子。而电化学聚合是在电场作用下电解含有单体的溶液,而在电极表面获得共轭高分子膜。化学法制备方便,但是制得的导电高分子一般难以通过溶解或熔融进行加工成材。而电化学方法可使导电高分子直接成膜,一般情况下该膜处于导电状态,这对于通常情况下不溶不熔的导电高分子来说带来了加工上的方便。

2.1 噻吩在三氟化硼乙醚溶液中的低电位聚合

噻吩的电化学聚合一直得到人们的关注。虽然电化学方法聚合可直接成膜,但实验条件苛刻,得到的薄膜质量不易稳定。这是因为噻吩在普通溶剂(如乙腈)中氧化电位近 $1.8\text{V}/\text{SCE}$,而聚噻吩的分解电流却只有 $1.5\text{V}/\text{SCE}$ 。也即噻吩在高电位聚合时,产物也开始局部分解,使膜的品质下降。

我们设计了三氟化硼/乙醚体系,用低电位方法制得了高强度、高柔顺的导电聚噻吩薄膜,由于噻吩在薄膜采取“平躺”的方式排列,因而薄膜导电性能具有高度的各项异性。通过有序排列进行电化学聚合,将导电高聚物的性能的研究提高到一个新的水平。

三氟化硼/乙醚体系是一种溶剂化了的路易斯酸,傅立叶变换拉曼光谱研究发现,噻吩环溶解于这一体系中时,其芳性明显地下降了,导致了氧化电位地下降。

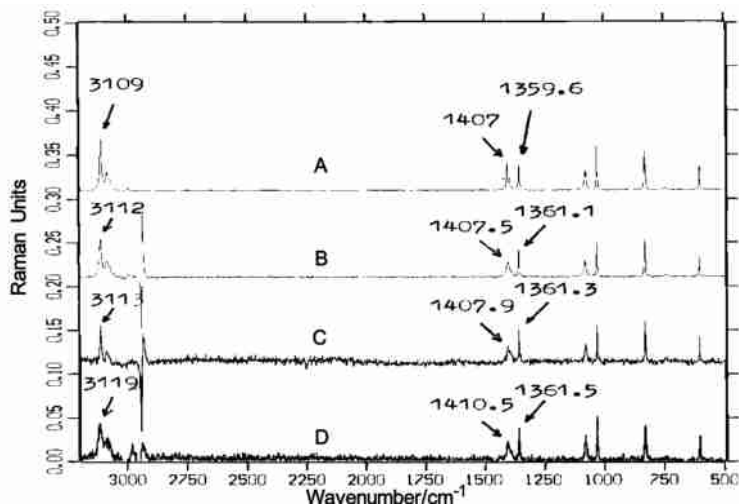


图 4 噻吩在不同溶剂体系中的 FT-Raman 光谱。

Figure 4 FT-Raman spectra of thiophene in various solvents

图 4A 中噻吩环上 $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动谱带位于 1407.0cm^{-1} 及 1359.6cm^{-1} ,二者差别为 47.4cm^{-1} 。对于一个芳环分子,由于共轭效应, $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 键长的差别缩小了。此外,键力常数与键的强度有关,因而拉曼谱带频率的差别表示了 $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动的键力常数的差别,因而可用来衡量噻吩环的芳性的强弱。图 4B 及 D 分别表示噻吩在乙腈及三氟化硼乙醚中的拉曼谱图,图中 $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动频率距离分别为 46.4cm^{-1} 及 49.0cm^{-1} ,表示噻吩在三氟化硼乙醚体系中的芳性比在乙腈溶液中有明显的下降,这一变化意味着氧化电位的下降,这与实验事实完全一致:噻吩在乙腈中电化学聚合电位为 1.8V ,而在三氟化硼乙醚体系中降为 $1.2\text{V}\sim 1.4\text{V}$ 。由于噻吩在较温和的条件下进行聚合,制得的薄膜缺陷较少,有效共轭链长增加。因而导电聚噻吩薄膜导电率稳定,尤其是拉伸强度超过了金属铝。^[8,9]

2.2 导电聚噻吩薄膜中的分子取向及电的各向异性。

图 5 为聚噻吩的透射红外光谱(A)及用外反射吸收光谱(B 及 C)。

图 5(A)中 3064 、 1491 、 1440cm^{-1} 谱带分别归属为噻吩分子的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动及 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,这些伸缩振动偶极距的变化与环的平面相平行, 788cm^{-1} 谱带归属为 $\text{C}-\text{H}$ 面外形变振动,这一面外振动偶极距的变化与环平面相垂直。图 5(B)及(C)中位于 3064 、 1491 、 1440cm^{-1} 伸缩振动谱带的强度已降低。

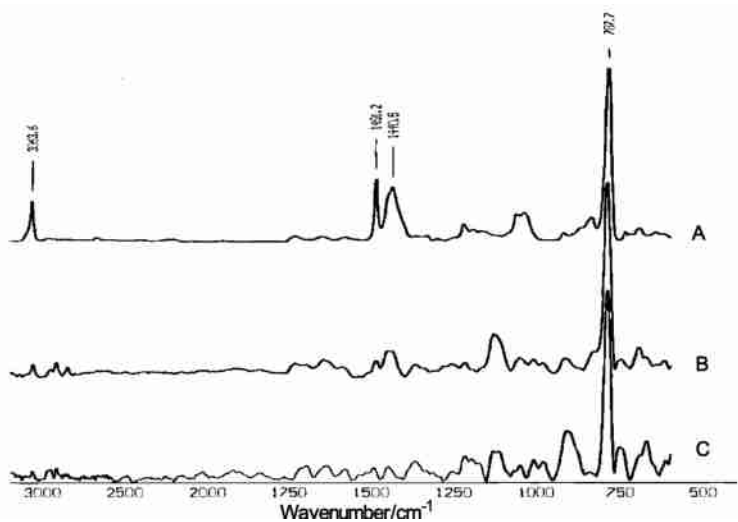


图 5 聚噻吩薄膜的红外光谱
(a)厚度为 600nm 的聚噻吩薄膜的红外反射-吸收红外光谱;(b)厚度为 300nm;(c)在不锈钢片上

Figure 5 IR spectrum of polythiophene film
(a)IR reflection-absorption spectra of polythiophene films with thickness of 600 nm;
(b) and 300 nm;(c) on stainless steel.

至几乎为零,而面外振动谱带(788cm^{-1})却很强,根据表面光谱的选择定则,在样品(B)及(C)中,噻吩环平行排列与金属电极表面,如图 6 所示。

导电聚噻吩薄膜中分子的有序排列,导致了导电性质的特殊性。实验测定,薄膜平面方向的电导率为 100S/cm ,而垂直方向的电导率为 0.01S/cm ,电的各向异性达 10^4 倍^[9]。

2.3 国际学术界对导电聚噻吩研究工作的评价

由于噻吩在三氟化硼乙醚体系中得到强度高、各向异性的导电薄膜,Science 审稿人在实测了我们寄去的聚噻吩薄膜,评论为:“在非同寻常的体系中制得了性能优异的导电聚合物”。论文在 Science 上发表后,美国媒体(Industry R and D)发表了评论文章,标题为:“中国人实现了强度超过铝的导电聚合物的合成”。“Advanced Materials”2003 年发表的综述文章中介绍:“全世界许多课题组用了无数种技术及方法进行电化学聚合,试图获得高性能的导电共轭聚合物。……由于噻吩的高氧化电位,电化学聚合一直非常困难,而工作做得最好的,是在三氟化硼乙醚体系中的报道。”^[10]

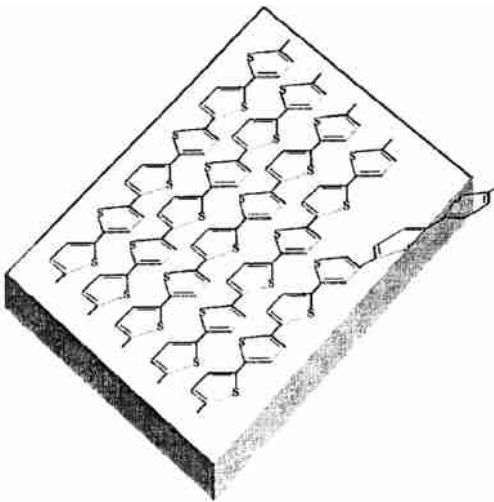


图 6 聚合物中噻吩环在表面上排列示意图
Figure 6 Schematic diagram of arrangements of thiophene rings of polymer on surface.

结论

“有机杂环化合物在金属表面的化学与电化学聚合”的研究是长期在国家自然科学基金长期支持下开展的工作。论文共在 SCI 期刊上发表了学术论文 70 篇,其中有论文发表在 Science 及 JACS 等著名刊物上,共被他人引用 410 次。此外,已获得发明专利 3 项,其中一项专利提高橡胶与金属的粘接已被国内应用。参加该课题研究的研究生有二人获得国家杰出青年基金,一人获全国优秀博士论文奖。本课题组还先后三次获得省、部级一等奖,及“2001 年度中国化学会高分子科学邀请报告荣誉奖”。

参考文献:

- [1] Xue G, Dai Q, Jiang S. J Am Chem Soc, 1988, 110; 2393.
[2] Xue G, Ding J, Lu P, Dong J. J Phys Chem, 1991, 95; 7380.
[3] Ulman A. Chem Rev, 1996, 96; 1533.
[4] Yuan J, Liu M. J Am Chem Soc, 2003, 125; 5051.
[5] Kang E T, Zhang Y. Adv Mater, 2000, 30; 1481.
[6] Wu S, Kang E T, Neoh K G. Macromolecules, 1999, 32; 186.
[7] Marti E M, Methivier C, Dubel P, Pradier C M. J Phys Chem B, 2003, 107; 10785.
[8] Shi G, Jin S, Xue G, Li C. Science, 1995, 267; 994.
[9] Jin S, Xue G. Macromolecules, 1997, 30(19); 5753.
[10] “Bert” Groenendaal L, Zotti G, Aubert P, Waybright S M, Reynolds J R. Adv Mater, 2003, 15; 855.

Chemical and Electrochemical Polymerization of Organic Heterocyclic Compounds on Metal Surface

XUE Gi, SHI Gao-quan, JIN Shi, ZHANG Jun-feng, LU Yun

(Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract:Reported in this paper are the major scientific contents, academic peer-citations and views, and achievements in the discipline development and talents cultivation of the project “Chemical and Electrochemical Polymerization of Organic Heterocyclic Compounds on Metal Surface”, which was awarded as the Second Class of National Award of Natural Science in 2004.

Key words:Heterocyclic compounds; Chemical polymerization; Electrochemical polymerization; Metal surface; Conducting polymer

更正:本刊 2005 年第 2 期 112 页正文第 14 行“目前社会上滥用名词之风也在兴起,作者年前为社会上误将名词‘二恶英’为‘二恶英’而至今未赢的斗争就是一例”,应为“目前社会上滥用名词之风也在兴起,作者年前为社会上误将名词‘二恶英’为‘二恶英’而至今未赢的斗争就是一例”;

2005 年第 2 期 114 页参考文献[1]中“当时张中岳针对社会上将毒物‘二恶英(Dioxane)滥称为‘二恶英’的不规范现象进行了评述并提出应纠正的意见”应为“当时张中岳针对社会上将毒物‘二恶英(Dioxane)滥称为‘二恶英’的不规范现象进行了评述并提出应纠正的意见”。