

硒杂环化合物(4,5-苯并苯硒脑) 在金表面上的自组装*

郑文杰**, 曾鑫华, 白燕, 杨芳, 欧阳健明

(暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 为了寻求新的自组装单分子膜体系, 构建新的功能膜, 研究了具备平面型的大环共轭硒杂环化合物——4,5-苯并苯硒脑(苯并c[硒二唑, 简称苯硒脑])在金表面的自组装单分子膜. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)和电化学手段对其进行表征. XPS 研究结果表明, 自组装形成单分子膜后, 苯硒脑分子中 Se3d 结合能从 57.4 eV 下降到 57.1 eV, 表明硒杂环化合物是通过金硒键固定在金表面上的. 电化学循环伏安法实验表明, 金电极表面上自组装该有机硒后, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 的氧化还原峰几乎完全消失. 以四硼酸钠为底液, 测得该化合物自组装在金表面上时, 其还原电位在 -0.66 V, 与在溶液中用裸金电极测得的还原峰电位基本一致.

关键词: 硒杂环化合物; 苯硒脑; 自组装; 循环伏安

中图分类号: O626.29; O647.1 文献标识码: A

1 引言

自从 1980 年 Sagiv 第一个报道用正十八烷基三氯硅烷($OTS-C_{18}H_{37}SiCl_3$)吸附在玻璃表面形成的自组装单分子膜后^[1], 自组装成了一种专门的成膜技术, 分子自组装已成为一项极有意义的研究课题. 在此领域的许多种科学家已取得了重要进展并获得了一系列重大成果, 其中最引人注目的是烷基硫醇和 C_{60} 分子分别在金(或银)表面和改性石英基片上的自组装研究和应用^[2,3]. 已有研究表明, 自组装单分子膜在生物传感器、化学传感器、微电子学、催化、电化学、光电转换和光学器件、微接触印刷和分子识别等方面具有潜在的应用前景^[4-7].

硒与硫是同族元素, 硒具有特殊的导电性和优越的光电特性, 早已应用于大批量制造整流器和光电池, 用于静电复印技术中. 第一个被发现的有机超导体是硒的杂环化合物^[8,9]. 然而, 含硒有机化合物的自组装体系鲜见报道^[10].

为了构建新的自组装体系, 构建新的功能膜, 我们探索了具有平面型大环共轭体系的硒杂环化合物 4,5-苯并苯硒脑(苯并c[硒二唑, 以下简称苯硒脑])

在金表面上的自组装.

2 实验

2.1 试剂与仪器

2,3-二氨基萘(2,3-diaminonaphthalene, DAN), Sigma 公司产品; 其余试剂均为 A. R. 级; 环己烷经重蒸提纯, 实验用水均为从石英亚沸蒸馏器体系制得的高纯水.

XPS 测试采用 ESCALAB K II 型(英国 VG 公司)多功能电子能谱仪, 真空度为 10^{-7} Pa, Al K α 射线(1486.6 eV)激发源, 以污染的 C1s = 285.0 eV 为基准作荷电位移校正.

电化学实验采用 BAS-100B 电化学分析仪(BAS 公司, 美国).

2.2 实验方法

苯硒脑的制备: Na_2SeO_3 与 DAN 在暗室中反应^[9], 经分离、提纯、干燥后, 避光保存备用.

自组装: 依次用 1、0.3 μm 的 $\alpha-Al_2O_3$ 抛光粉抛光金电极($d = 1.58$ mm), 用甲醇溶液清洗干净, 在 1 mol/L H_2SO_4 底液中循环电位扫描, 达到稳定的标准图形, 取出, 迅速用二次水超声冲洗, 高纯氮

* 国家自然科学基金(20271022)、广东省自然科学基金资助项目(010369).

** 通讯联系人, E-mail: tzhwj@jnu.edu.cn 收稿日期: 2001-12-24; 修回日期: 2002-04-17.

气吹干,在暗室中浸泡于新配制的 1.0×10^{-3} mol/L 苯硒脑环己烷溶液中自组装 64 h. 取出金电极,依次用环己烷和二次水润洗,高纯氮气吹干后用于电化学表征. 将洁净干燥的镀金石英基片用同样的方法进行自组装处理,用于 XPS 分析.

电化学实验:以铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,4,5-苯并苯硒脑自组装修饰的金电极为工作电极,① KCl 水溶液为支持电解质, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 为探针,采用循环伏安法进行电化学特性研究;② 以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为支持电解质进行循环伏安扫描,研究其还原脱附特性. 另外以裸金电极代替

上述修饰电极,以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为支持电解质,研究苯硒脑在溶液状态(先配制成 6.6×10^{-3} mol/L DMF 溶液)的电化学性质.

XPS 表征在南京大学完成. 所有实验均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 苯硒脑及自组装在金表面 SAMs 的 XPS 分析

苯硒脑粉末及其在金表面形成的自组装单分子膜(self-assembled monolayers,简称 SAMs)的 X 射线光电子能谱(XPS)分析数据见表 1.

表 1 4,5-苯并苯硒脑及其自组装膜的 XPS 数据

Table 1 The XPS data of the 4,5-benzopiaselenol powder and the SAMs of 4,5-benzopiaselenol on gold

	C1s/eV	N1s/eV	Se3d/eV	Au4f/eV
4,5-benzopiaselenol powder	285.0	399.4	57.4	—
SAMs of 4,5-benzopiaselenol on gold	285.0	399.3	57.1	87.8 and 84.5

由表 1 可见自组装后苯硒脑分子中 Se3d 结合能由 57.4 eV 下降到 57.1 eV,下降了 0.3 eV,据此初步推测,苯硒脑是通过 Se 原子与 Au 原子键合在金表面形成单分子膜,由于 Se 原子有空的 4d 轨道,Au 原子上的 d 电子可反馈到 Se 原子的 4d 空轨道上,从而使自组装后 Se 的 3d 结合能下降,这种情形在硫醇的自组装中也同样观察到^[3].

3.2 自组装膜修饰电极的电子传递性能的初步探讨

通过比较金电极在苯硒脑自组装修饰前后于 5.0×10^{-3} mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0.1 mol/L KCl 溶液中进行循环伏安扫描来观察自组装情况及体系的电子传递性能,第一次扫描的循环伏安曲线如图 1 所示,其中 a 为自组装前裸金电极或金电极在环己烷溶液中浸泡 64 h 后的循环伏安曲线, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 的氧化还原峰出现在该曲线的 0.21 和 0.14 V 位置;b 为苯硒脑自组装修饰金电极的循环伏安曲线,无 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 的氧化还原峰. 这可能是苯硒脑在金表面形成致密的单分子膜,阻碍了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 与金表面的接触,或者是形成的膜表面没有适合于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 进行电荷传递的活性中心.

以 5.0×10^{-2} mol/L 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为支持电解质,进一步考查金电极在苯硒脑自组装膜修饰前后的伏安特性(图 2). 未修饰的电极在此条件下几乎未出现任何氧化还原峰(图 2a),而修饰电极在 -0.66 V

却有一个较强的还原峰(图 2b);苯硒脑溶液中的循环伏安实验表明,裸金电极在 6.6×10^{-4} mol/L 苯硒脑 DMF 溶液 + 5.0×10^{-2} mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中于 -0.66 V 处也有一还原峰,无苯硒脑存在时则不出现此峰. 由此推知,-0.66 V 的峰为苯硒脑的还原峰. 在本实验条件下,该化合物分子在金电极表面的电极反应是不可逆的.

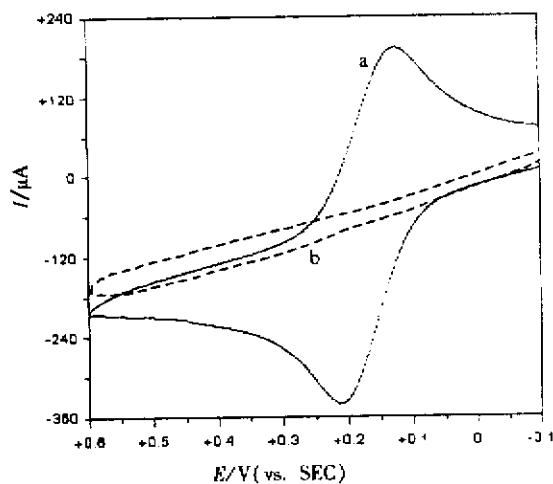


图 1 (a)裸金电极和(b)4,5-苯并苯硒脑自组装修饰的金电极于 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) bare Au electrode and (b) Au electrode well-assembled with 4,5-benzopiaselenol. The solution is 5.0×10^{-3} mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ in 0.1 mol/L KCl, scan rate 100 mV/s.

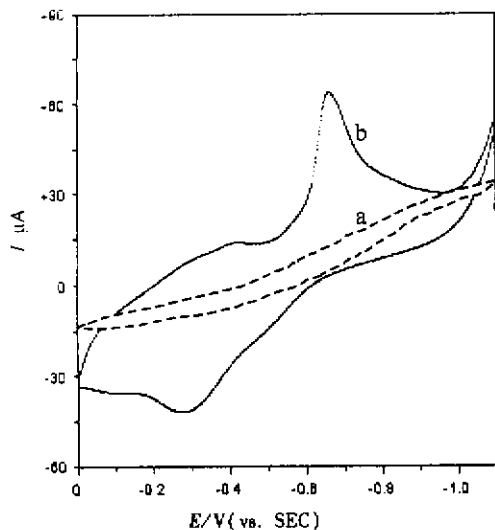


图 2 (a)裸金电极和(b)4,5-苯并苯硒脑自组装饰的金电极于 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) bare Au electrode and (b) Au electrode well-assembled with 4,5-benzopiaselenol

The solution is 5.0×10^{-2} mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, scan rate 100 mV/s.

另外,自组装饰的金电极经环己烷、二次水多次交替泡洗后,其电化学性质仍然不变,说明金表面的苯硒脑分子膜是相当牢固的。

苯硒脑在金表面上自组装时可能有硒原子与金配位作用,硒原子首先通过杂化轨道上的电子配位到金原子上,同时硒原子提供空轨道,接受金原子上的反馈电子,如图 3 所示^[9]。

苯硒脑分子是一种含有共轭体系平面型的有机硒芳香杂环化合物,该类化合物在金表面的自组装单分子膜是新型的自组装体系,有关该体系的各种其他性质及其应用等研究工作还在进行中。

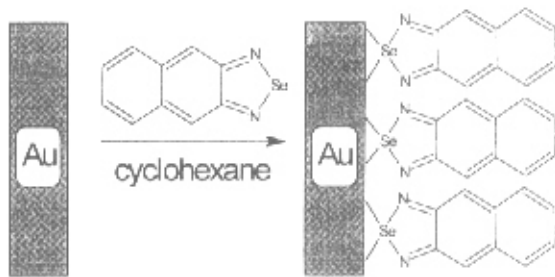


图 3 4,5-苯并苯硒脑在金表面的自组装示意图

Fig. 3 The Self-assembly scheme with 4,5-benzopiaselenol on gold

参 考 文 献

[1] Sagiv J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102** :92

[2] Deng Wengli (邓文礼), Yang Linjing (杨林静), Wang Chen (王琛), et al. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 1998, **43** :449

[3] Zhang Qi (张祺), Huang Huizhong (黄惠忠), He Huixin (何惠新), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10** :201

[4] Hou Shifeng (侯士峰), Wang Hongen (王洪恩), Fang Huiqun (方惠群), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, **20** :1714

[5] Fang Ming (房铭), Zhang Ping (张萍), Li Shougui (李守贵), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21** :1016

[6] Wang Cuiying (王翠英), Chen Zuyao (陈祖耀), Cheng Bin (程彬), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12** :670

[7] Gao Ziwei (高子伟), Si Gang (司刚), Zhao Xiaopeng (赵晓鹏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** :257

[8] Jerome D, et al. *J. Physique Lett.*, 1980, **41** :95

[9] Zheng Wenjie (郑文杰), Ouyang Zheng (欧阳政). *Organic Selenium Compounds from Plants: Their Chemistry and Applications in Medicine* (植物有机硒的化学及其医学应用). Guang Zhou (广州): Jinan University Press (暨南大学出版社), 2001. 97

[10] Nakano K, Sato T, Tazaki M, et al. *Langmuir*, 2000, **16** : 2225

The Self-assembly of Heterocyclic Selenium Compounds (4 5-Benzopiaselenol) on Gold*

Zheng Wenjie** , Zeng Xinhua , Bai Yan , Yang Fang , Ouyang Jianming
(Department of Chemistry , Jinan University , Guangzhou 510632)

Abstract To find a new system of self-assembled monolayers (SAMs) and to build up new functions , the SAMs of heterocyclic selenium compounds (piaselenol , with macrocyclic conjugated plane molecule structure) on gold surface were investigated. The SAMs of piaselenol were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry. The results of XPS showed that the binding energy of Se3d changed from 57.4 eV to 57.1 eV , which proved that the gold surface had been assembled with piaselenol molecules. The results of cyclic voltammetry showed that the peaks of the oxidation and reduction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ almost disappeared after the self-assembly. The reduction peak potential of the self-assembled piaselenol on gold was -0.66 V in the $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution , which was close to the potential of bare gold in piaselenol solution. The electron transfer mechanism about SAMs of organoselenium compounds on the gold surface was also discussed.

Key words Heterocyclic selenium compound , Piaselenol , Self-assembled , Monolayers , Cyclic voltammetry

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20271022) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (010369).

** To whom correspondence should be addressed , E-mail : tzhwj@jnu.edu.cn