

2003-05-28

## The Electrochemical Behaviors of a Novel Ferrocene Alkylthiol SAMs on Au Electrode

Xiao-gang ZHANG

Yan-li SHI

Hu-lin LI

---

### Recommended Citation

Xiao-gang ZHANG, Yan-li SHI, Hu-lin LI. The Electrochemical Behaviors of a Novel Ferrocene Alkylthiol SAMs on Au Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 235-239.

DOI: 10.61558/2993-074X.1511

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0235-05

# 一种结构新颖的二茂铁硫醇 自组装膜的电化学行为

张校刚,史彦莉,力虎林\*

(兰州大学化学系,甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 合成二茂铁乙烯基吡啶硫醇( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ , I)及其还原产物二茂铁乙烷基吡啶硫醇( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ , II).再利用分子自组装技术在金电极表面形成二茂铁乙烯基吡啶硫醇单分子膜,通过循环伏安法探讨了这种自组装膜与结构相关的电化学响应.

**关键词:** 自组装单分子膜;二茂铁硫醇;电化学

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

分子自组装技术所具有的稳定性和有序性为研究表面和界面现象提供了在分子水平上精确控制界面性质的有效方法.自组装膜中分子成键有序排列、缺陷最少,易于用近代物理和化学的表征技术研究,能够调控膜结构和性质的关系,是研究有关表面和界面各种复杂现象,诸如腐蚀,摩擦,润滑,磨损,粘接和表面电荷分布,电子转移理论的理想模型体系,同时对膜的实际应用具有重要的理论指导意义<sup>[1]</sup>.

长链硫醇在金表面形成的自组装单分子膜是目前最为广泛的研究体系.硫醇分子通过金硫化学键合稳定地以硫原子端基接着在金的表面上,分子成反式构象伸展构成二维晶形结构,再将功能基团引入硫醇分子,就可得到具有特定物理化学特性的功能模型体系.在电化学上,二茂铁衍生物单电子的氧化还原过程可为考察复杂电化学动力学过程提供理想的模型体系.通过分子设计将其引入自组装单分子膜体系,考察其电子转移过程以及与膜结构的对应关系,可以为更深层次的分子设计和功能组装反馈信息.近几年来人们对二茂铁烷基硫醇在金电极上自组装单分子膜仍然给予了极大关注<sup>[2~8]</sup>.

本文合成了二茂铁乙烯基吡啶硫醇及其还原产物二茂铁乙烷基吡啶硫醇,通过分子自组装技术构筑有序单分子膜体系,比较它们的电化学行为并探讨与结构相关的电化学响应.

## 1 实验

### 1.1 二茂铁乙烯基吡啶硫醇及其还原产物的制备

1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁-1-乙基)吡啶( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇)及其还原产物 1-(4-巯

收稿日期:2002-04-03,修订日期:2002-07-05

\* 通讯联系人, Tel: (86-931)8912517, E-mail: lihl@zu.edu.cn

甘肃省省长基金资助

基丁基)-4-(2-二茂铁-1-乙烷)溴代吡啶( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇)的结构如图 1 所示.

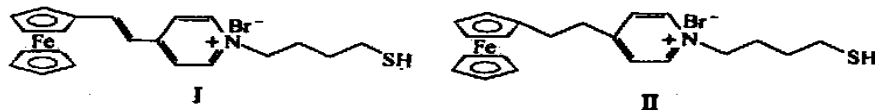


图 1 1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁基-1-乙烯)溴代吡啶( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ ) 和 1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁基-1-乙烷)溴代吡啶( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ ) 的结构

Fig. 1 The structures of 1-mercaptobutyl-4-ferrocenevinylpyridinium bromide (I) and its hydro-generated product (II)

上述两化合物合成路线见文献<sup>[8]</sup>,即:将 4-甲基吡啶与 1,4-二溴丁烷于乙醇中回流反应,经乙醇重结晶得到 1-(4-溴丁基)-溴代吡啶,将其溶解于甲醇中,加入二茂铁甲醛和六氢吡啶,氩气保护下室温搅拌,柱层析纯化产物,得到 1-(4-溴丁基)-4-(2-二茂铁基-1-乙烯基)溴代吡啶,然后再将此产物与硫脲和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  反应,柱层析纯化产物,得到 1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁基-1-乙烯基)溴代吡啶( ). 其还原产物( )乃由 1-(4-溴丁基)-4-(2-二茂铁基-1-乙烯基)仍溴代吡啶通过 Pd/C 催化还原,再经硫脲巯基化得到. 利用傅立叶变换红外 (FTIR),离子轰击质谱 (EIS),元素分析 (Element analysis) 及 NMR 技术确定产物的结构,结果如下:

1) 1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁-1-乙烯基)溴代吡啶 ( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ )

MS(FAB)  $m/e$ : 378 (M-Br) $^+1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), : 9. 17 (s, 2H, CHN); 7. 91 (s, 2H, CHCHN); 7. 70 (d, 1H, (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) CH), 6. 71 (d, 1H, (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) CHCH), 4. 81 (s, 2H, -NCH<sub>2</sub>); 4. 66, 4. 567 (each s, 4H, -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4. 20 (s, 5H, -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2. 84 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>SH); 2. 17 ~ 1. 68 (m, 4H)

Anal. Calcd: C, 55. 04; H, 5. 28; N, 3. 06. Found: C, 54. 86; H, 5. 22; N, 3. 82

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  1 642s (C=N), 1 605vs (C=C), 2 556 vs (S-H).

2) 1-(4-巯基丁基)-4-(2-二茂铁-1-乙烷基)溴代吡啶 ( $\text{FcC}_2\text{PyC}_4\text{SH}$ )

MS(FAB)  $m/e$ : 380 (M-Br) $^+1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), : 9. 76 (s, 2H, CHN); 7. 72 (s, 2H, CHCHN); 4. 96 (s, 2H, -NCH<sub>2</sub>); 4. 06-3. 93 (t, 9H, -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2. 99 (s, 2H, (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) CH<sub>2</sub>), 2. 81 (s, 2H, (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2. 74 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>SH); 2. 20 ~ 1. 83 (m, 4H).

Anal. Calcd: C, 54. 80; H, 5. 69; N, 3. 04. Found: C, 54. 66; H, 5. 52; N, 3. 04.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  1 639 vs (C=N), 1 605 vs (C=C), 2 558 vs (S-H).

根据以上测试结果,可以确定上述所合成的目标化合物( , )均具有二茂铁,吡啶,乙烯基(或乙烷基)以及端基巯基,元素分析实测值与计算值基本吻合.

## 1. 2 电化学测试

电化学测试用三电极电解池在 CHI660A 电化学工作站系统上进行. 以 Ag/AgCl 和 Pt 片分别作参比和对电极. 工作电极为金盘电极 (CHI101), 每次实验前均经如下相同的预处理: 用 0. 05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光金电极, 水冲洗后, 再于超声波清洗器中依次用 1: 1 硝酸, 1: 1 乙醇水溶液和二次蒸馏水超声冲洗. 清洗的金电极再用乙醇冲洗, 氮气流吹干, 然后再放入含有 1 mmol

的  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇或  $1\text{mmol}$  的  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇的乙醇溶液中自组装  $24\text{h}$ 。组装后,所得单层膜修饰金电极经乙醇冲洗,氮气流吹干,而后于  $0.1\text{mol/L HClO}_4$  溶液中进行循环伏安测试,扫描电位  $0\sim 0.75\text{V}$  (相对于  $\text{Ag/AgCl}$ ),扫描速率分别为  $50\sim 400\text{mV/s}$ 。电化学实验前彻底通氮气去氧。

## 2 结果与讨论

图 2 给出由  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇自组装膜修饰的金电极在  $0.1\text{mol/L HClO}_4$  水溶液中于不同扫速下的循环伏安曲线。

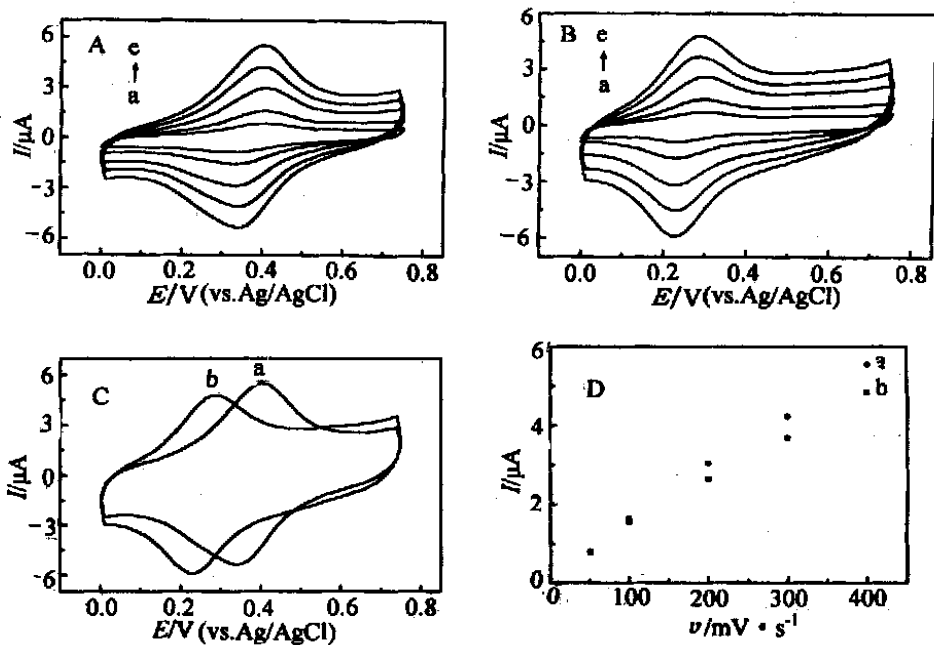
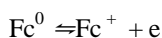


图 2 二茂铁吡啶硫醇修饰金电极在  $0.1\text{mol/L HClO}_4$  溶液中的循环伏安图 A):  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ ; B):  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ ; 扫速从曲线 a 到 e 依次为  $50, 100, 200, 300, 400\text{mVs}^{-1}$ ; C): 扫速为  $100\text{mVs}^{-1}$  时的循环伏安图; D): 电流随扫速变化曲线; a-  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ , b-  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$

Fig. 2 The cyclic voltammograms of  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  thiol modified Au electrode in  $0.1\text{mol/L HClO}_4$  solution A):  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ , B):  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ , scan rates:  $50, 100, 200, 300$  and  $400\text{mVs}^{-1}$  for curves a to e respectively, C): the cyclic curves at  $100\text{mVs}^{-1}$ , D): the curves of peak currents varied with different scan rates; a-  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$ , b-  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4/\text{Au}$

从图 2 可以看到,每次的循环扫描都出现一对峰形很好的氧化还原峰,对应于如下的一个单电子过程:



实验表明其氧化和还原过程的电荷量几乎相等。此外,在  $50\text{mVs}^{-1}\sim 400\text{mVs}^{-1}$  扫速范

围内,氧化峰电流( $i_{pa}$ )随扫速( $v$ )增加呈线性变化(图 2D).由此可证明上述的氧化还原电流来自于二茂铁分子被固定在电极表面上的电化学反应,而且重复循环扫描并未出现电流的衰减,二茂铁自组装膜在此溶液中的稳定性很好,明显的钟形伏安曲线表明该伏安过程并不受溶液中物种吸附和电荷传递的影响.因此,可认为这些自组装膜的氧化还原中心在溶液中已完全溶剂化,每个氧化还原中心周围的局部环境是均一的.

此处,电活性自组装硫醇的表面覆盖度可以通过如下公式估算:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_0}{4 RT} \quad (1)$$

其中  $i_p$ ,  $v$ ,  $A$  和  $\Gamma_0$  值分别表示峰电流,扫速,电极面积和氧化还原物种的表面浓度.在考虑电极表面粗糙度的情况下,  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇和  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇的表面覆盖度的计算值分别为  $2.19 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  和  $1.83 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ,均为单分子层吸附数量级.按照这个覆盖度值以及从  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  较短的碳链结构分析即可得出,二茂铁衍生物是以烷基链垂直于电极表面的单分子层形式铺展,否则其覆盖度应该更低些<sup>[7]</sup>.

二茂铁相邻基团的取代基对二茂铁自组装膜修饰金电极的克式量电位有显著影响.表面键合二茂铁物种的克式量电位估算可由相应的阳极峰电位( $E_{pa}$ )和阴极峰电位( $E_{pc}$ )平均而得:

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2)$$

据此,则由  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇和  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇修饰的金电极在  $0.1 \text{ mol/L HClO}_4$  溶液中的式电位将分别为  $0.37 \text{ V}$  和  $0.25 \text{ V}$ ,二者之间相差  $120 \text{ mV}$ .这是由于在  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇上与二茂铁基团邻近的乙烯基桥联具有强吸电子能力的吡啶基团降低了二茂铁基团的电子云密度,由于共轭体系的存在使二茂铁基团更加稳定而难以氧化.

对一个由表面键合物种参与的可逆电荷传递过程,当有  $E_p = 0 \text{ mV}$ .但据图 2,当扫描速率从  $50 \text{ mV/s}$  到  $400 \text{ mV/s}$  变化时,所得到的  $E_p = 60 \text{ mV}$ ,且与扫描速率无关,表明该过程电荷传递相对较快.又从非零的  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  氧化还原  $E_p$  值可知,由于吸电子作用的吡啶基团与共轭体系的存在,有促进二茂铁阳离子基团得电子的作用,导致  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇修饰金电极的还原峰电位较之  $\text{FcC}_2\text{PyC}_4$  硫醇修饰金电极正一些,即容易被还原.

### 3 结 论

结构对电活性的二茂铁吡啶硫醇自组装膜电化学反应有很大影响.由于乙烯基的存在,使二茂铁乙烯基吡啶硫醇中二茂铁基团的氧化和还原峰电位均发生较明显的正移,即难以氧化但容易还原.

## The Electrochemical Behaviors of a Novel Ferrocene Alkylthiol SAMs on Au Electrode

ZHANG Xiao-gang , SHI Yan-li , LI Hu-lin \*

( Department of Chemistry , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China )

**Abstract :** A novel alkylthiol molecule containing ferrocene and pyridium moieties and its hydrogenated products were synthesized and subsequently assembled on Au electrode as SAMs. Cyclic voltammogram (CV) was used to investigate the structure-dependent electrochemical response of the SAMs in 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> aqueous solution.

**Key words :** Self-assembled monolayers(SAMs) , Ferrocene alkylthiol , Electrochemistry

### References :

- [1] Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-assembly [M]. San Diego , CA: Academic Press , 1999.
- [2] Kondo T, Horiuchi S, Yagi I, et al. Electrochemical control of the second harmonic generation property of self-assembled monolayers containing a trans-ferrocenyl-nitrophenyl ethylene group on gold[J]. J. Am. Chem. Soc. 1999 ,121(2) :391 ~ 398.
- [3] Sumner J J , Weber K S , Hockett L A , et al. Long-range heterogeneous electron transfer between ferrocene and gold mediated by n-alkane and n-alkyl-carboxamide bridges [J]. J. Phys. Chem. B. 2000 ,104(31) :7 449 ~ 7 454.
- [4] Sumner J J , Creager S E. Topological effects in bridge-mediated electron transfer between redox molecules and metal electrodes [J]. J. Am. Chem. Soc. 2000 ,122(48) :11 914 ~ 11 920.
- [5] Kondo T , Kanai T , Uosaki K. Control of the charge-transfer rate at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer containing ferrocene and azobenzene by electro- and photochemical structural conversion of cis and trans forms of the azobenzene moiety[J]. Langmuir. 2001 ,17(20) :6 317 ~ 6 324.
- [6] Napper A M , Liu H Y , Waldeck D H. The nature of electronic coupling between ferrocene and gold through alkanethiolate monolayers on electrodes: importance of chain composition , Interchain coupling and quantum interface[J]. J. Phys. Chem. B. 2001 ,105 :7 699 ~ 7 707.
- [7] Sumner J J , Creager S E. Redox kinetics in monolayers on electrodes: Electron transfer is sluggish for ferrocene groups buried within the monolayer interior[J]. J. Phys. Chem. B. 2001 ,105(37) :8 739 ~ 8 745.
- [8] Zhang X G , Shi Y L , Li H L. The effect of water content in acetonitrile on the electrochemistry of ferrocenyl thiol self-assembled monolayers[J]. Colloid and Interface Science. 2001 ,246:296.