

水分子与聚苯胺间氢键的形成对电子性质的影响

潘秀梅* 王荣顺 苏忠民

(东北师范大学化学系 长春 130024)

摘要 用量子化学 SCF-LCAO-MO AM1 方法, 对于水分子与聚苯胺(PAn)间氢键体系进行了结构优化, 从理论上系统地研究了聚苯胺分子链不同位置形成氢键的可能性以及成键方式. 运用晶体轨道 EHMACC 方法, 对具有不同氢键结构的 PAn 体系进行了能带结构计算, 揭示了水分子存在和氢键的形成对 PAn 掺杂导电性能的贡献. 氢键形成后, 能带结构变化表明有利于导电能力的提高.

关键词 聚苯胺, 水分子, 氢键, 电子性质

由于分子间氢键在化学和生物学上的重要性, 它的研究引起了广泛的兴趣和关注^[1~3]. 究其本质, 它是一种介于共价键和范德华力之间的特异键型^[4]. 当在分子之间形成氢键时, 必然要对由这些分子堆积而成的晶体或非晶体的构型发生重要的影响. 分子结构发生变化, 必然伴随着其物理、化学性质的改变.

实验和理论研究已经表明, 对小分子中的氢键, N, O, F 三原子起着重要作用^[5~8]. 在含有 N=CH 结构的高聚物中, C-H 红外峰宽且大, 表现出含有氢键的特征^[9]. 含供质子基团的聚合物与含受质子基团的聚合物, 通过分子间的氢键可以形成氢键复合物, 它的形成降低了所含组分分子键的自由度, 使高分子复合物具有热稳定性明显优于其组分聚合物等性质^[10]. Langer^[11, 12]等在实验上证实, 聚苯胺和它的衍生物聚氮甲基苯胺(PNMA)组成的复合体系中确实存在链间氢键, 有力地支持了徐僖^[10]的观点. Alix^[13]等曾用 NMR 等实验方法研究 PAn 与 H₂O 分子的相互作用, 1990 年 Lubentsov^[14]等提出并实验证明在 PAn 与 H₂O, NH₃ 等小分子之间也存在氢键. 可见, 聚合物与小分子之间形成氢键是具有普遍性的. 本文从理论上对水分子在 PAn 分子链不同位置形成氢键的可能性和成键方式进行了系统讨论, 揭示水分子及氢键对聚苯胺导电性能的影响规律.

1 模型和方法

PAn 本征态以及水形成各种氢键复合体结构见图 1. a, b, c 为孤立的聚苯胺和水分子(离子); d~g 为水分子(离子)在不同位置与 PAn 形成氢键的复合体系. 键长、键角、两面角值均由 AM1 全自由度优化得到的(相邻苯醌环之间的夹角为 55.27°). 苯醌环结构在 H₂O, H₃⁺O 存在前后变化不大, H₂O 分子键长为 0.0961nm, 键角为 103.5°, 形成氢键后也基本不变. 能带结构计算采用量子化学 EHMACC-CO 方法, 计算参数程序自存. 全部计算在 VAX-II 计算

机上完成. 聚苯胺的优化几何参数如图 2 所示.

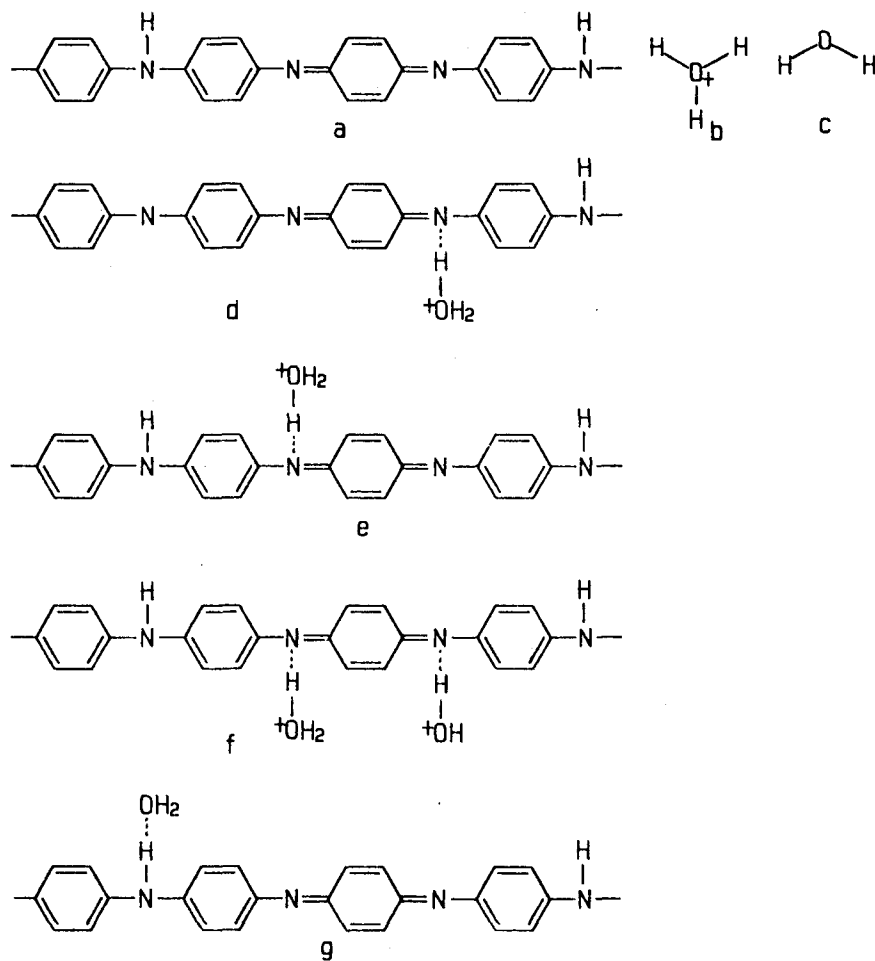


图 1 计算模型

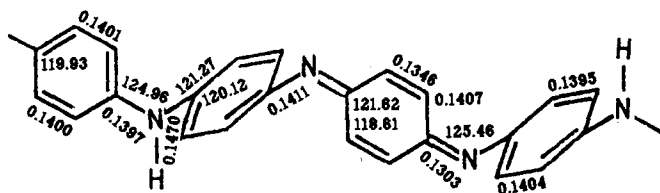


图 2 聚苯胺的结构参数
(键长: nm; 键角: 度)

2 结果和讨论

2.1 氢键复合体系的稳定性

用 AM1 方法对图 1 中不同体系计算得到的总能量 E_T 示于表 1.

表 1 各体系总能量及氢键键能(单位: eV)

| 体系 | E_T | ΔE |
|----|-----------|------------|
| a | -3950.950 | |
| b | -353.120 | |
| c | -348.562 | |
| d | -4305.439 | -1.369 |
| e | -4305.431 | -1.361 |
| f | -4310.870 | -2.730 |
| g | -4298.091 | 1.421 |

ΔE 值是 d~g 体系能量与孤立的 PAn (a) 和 H_2O (b 或 c) 能量之和间的能差, 即氢键键能 $\Delta E = E_T - [E_{Ta} + E_{Tb} \text{ (或 } E_{Tc})]$.

由于 PAn 分子链中不同位置的 N 原子成键形式不同, 故它们与 H_2O 分子形成氢键的可能性差异很大. 从表 1 中数据可以看出, 氢键体系 d, e, f 的总能量均低于 a 与 b 两体系的能量加和, 即说明在此位置可以有效地形成氢键. 而体系 g 的总能量比 a, c 两体系能量简单加和要高, 说明此位置是不稳定的, 不能有效

地形成氢键. 可见, 在 PAn 与 H_2O 分子 (或离子) 形成氢键复合体系时, H_2O 中 H 向醌式 N 原子进攻形成氢键要比 H_2O 中氧与苯式 N—H 基团形成氢键容易, 而且醌环两侧的 N 原子可同步与 H_2O 分子形成氢键. 这说明, 在苯式 N 原子上形成的是 $N-H\cdots O$ 型氢键, 而醌式 N 原子上形成的是 $N\cdots H-O$ 型氢键, 由于氧的电负性大于氮的电负性, 使得与氧共价键相连的氢原子更加裸露, 当与 N 原子接近时, 才能有效地形成氢键. 在形成氢键后, H—O 键键长略有拉长, 这种变化与小分子氢键体系情况一致.

2.2 $H_2O-H^+\cdots N$ 与 $H_2O\cdots H^+-N$ 型氢键的迁移

对于图 1 中 d, e, f, 当 H_3O^+ 与 PAn 分子链接近时, 还有可能形成 $N-H^+\cdots H_2O$ 的氢键体系, 这二者在能量上存在显著差别 (示于表 2), 从表 2 可以看出, $H_2O\cdots H^+-N$ 型氢键总能量均低于 $H_2O-H^+\cdots N$ 型, 一方面说明 $H_2O\cdots H^+-N$ 型氢键 $H_2O-H^+\cdots N$ 型氢键稳定, 另一方面也说明, 在二者之间存在氢键迁移.

表 2 $H_2O-H^+\cdots N$ 与 $H_2O\cdots H^+-N$ 型氢键键能比较

| 体系 | $H_2O-H^+\cdots N E_T$ | $H_2O\cdots H^+-N E_T$ | ΔE |
|----|------------------------|------------------------|------------|
| d | -4305.439 | -4307.517 | -2.078 |
| e | -4305.437 | -4307.505 | -2.074 |
| f | -4310.870 | -4315.122 | -4.252 |

当把 a 进行质子化得到双极化子结构 a' 时 (图 3), 该结构满足于 Peierls 相变条件, 链体系比 a 稳定, 本文计算其能量为 -3961.991 eV, 与 a 的能差为 -11.041 eV, 这与文献 [15] 相符. 对于 f 模型形成 $H_2O\cdots H^+-N$ 型氢键时, 其结构也相当于双极化子, 它与 a' 具有部分相似的性质 (见后能带讨论).

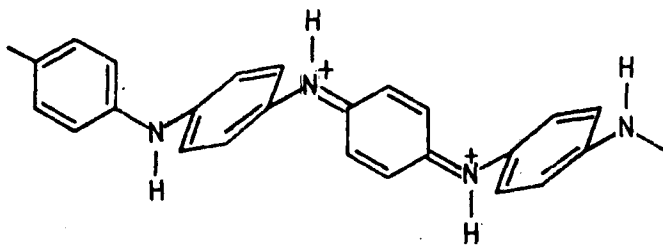


图 3 PAn 双极化子结构 a'

2.3 PAn 氢键体系的电荷分布

本征态 PAn 的 EHMACC-CO 水平的电荷分布结果表明,本征态 PAn 的正电荷主要集中于苯、醌环的碳原子上,负电荷主要集中于氮原子上,尤其是醌式氮原子集中了体系的大部分负电荷,分子链上的电荷分布不均匀,故不利于导电. 当 H_3O^+ 靠近 PAn 分子链而形成氢键时,改变了本征态的电荷分布,无论是 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+\cdots\text{N}$ 型还是 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+-\text{N}$ 型氢键体系都存在相同的分布规律,以图 1 中 e 模型为例,当形成 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+-\text{N}$ 型氢键时的电荷分布示于图 4,其中括号中数值为 PAn 本征态电荷.

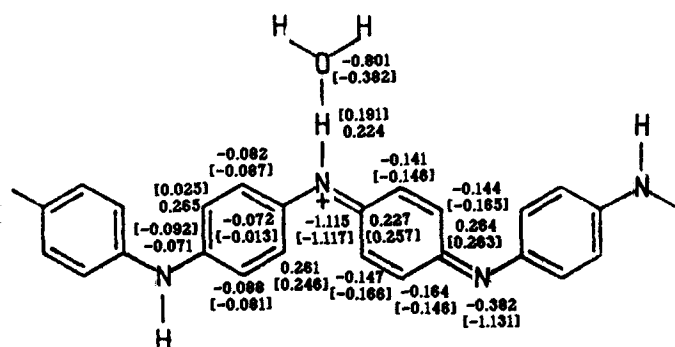


图 4 形成氢键前后的电荷分布

从图 4 可以看出,当形成氢键时,原来充分集中在醌式氮原子上的大部分负电荷离域到醌环、苯环以及 H_3O^+ 上,使得 PAn 分子链上碳、氮原子的正负电荷都有所减少,即整个分子链上的电荷趋于平均化分布,这对于导电性能是有利的. 对于双极化子体系 f,无论是哪种类型氢键体系,电荷分布都是最均匀的,有利于导电能力的增强.

2.4 PAn 氢键体系的能带结构

对于图 1 中的体系分别进行了 EHMACC-CO 能带计算,有关计算结果列于表 3,其中 E_g 为能隙, I_p 为电离能, A_u 为亲和能, HOBW 为价带宽, LUBW 为导带宽, a' 为 PAn 质子化后的形式.

表 3 各体系的能带参数

| 体系 | E_g | HOBW | LUBW | I_p | A_u |
|----|--------|--------|--------|---------|--------|
| a | 1.2228 | 0.0053 | 0.0005 | 10.7664 | 9.5436 |
| a' | 1.1679 | 0.0057 | 0.0004 | 10.7675 | 9.5996 |
| d | 1.1322 | 0.0373 | 0.0005 | 10.7301 | 9.5984 |
| f | 1.1689 | 0.0057 | 0.0004 | 10.7674 | 9.5985 |
| g | 1.2227 | 0.0053 | 0.0005 | 10.7664 | 9.5985 |

从表中数据可以得到下列结论:(1)当有水存在时,氢键体系的 E_g 值几乎都略有下降,带宽稍有增加. 这说明,有水存在时更有利于导电.(2) H_3O^+ 比 H_2O 对体系的导电性贡献更大.(3) H_3O^+ 处于 PAn 链不同位置或同时位于 PAn 醌式氮原子上时,对体系的贡献不同,当双极化子 f 形成时,使得体系的 E_g 值大大下降,相当于 PAn 直接质子化后的 a' 的 E_g 值,这说明 f

中的 H_2O 对体系能带的贡献不大,而其中的荷电质子起着重要的作用.(4)综合来看,形成双极化子的 a' 以及含氢键的双极化子 f 在导电性上是相当的.

参考文献

- 1 S. Scheiner, T. Das, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biology Symposium*, **1988**, 15, 137.
- 2 H. Uneyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99(5), 1316.
- 3 陈志行, 葛华才, 云逢存, 黄卫光, 化学研究与应用, **1992**, 4(2), 22.
- 4 潘道皑, 赵成大, 郑戴兴编著, “物质结构”, 高等教育出版社, 北京, **1989**, 第 567 页.
- 5 陈志行, 葛华才, 化学研究与应用, **1992**, 4(1), 92.
- 6 蔡国强, 董 南, 化学物理学报, **1990**, 3(2), 151.
- 7 P. Kollman, J. Ckevey, A. Johansson, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 995.
- 8 王曙光, 潘道皑, 袁身刚, 物理化学学报, **1989**, 5(4), 438.
- 9 毛丽娟, 硕士论文, 东北师范大学, 长春, **1990**.
- 10 王 琪, 徐 僖, 科学通报, **1991**, 2, 119.
- 11 J. J. Langer, *Synth. Met.*, **1990**, 35, 295.
- 12 J. J. Langer, *Synth. Met.*, **1990**, 36, 35.
- 13 A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J. P. Travers, C. Menardo, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E457.
- 14 B. Z. Lubentsov, O. N. Timofeeva, M. L. Khidekel, *Synth. Met.*, **1991**, 45, 235.
- 15 王惠忠, 王荣顺, 赵成大, 黄宗浩, 唐劲松, 王宝忱, 王佛松, 高等学校化学学报, **1991**, 12(9), 1229.

Formation of Hydrogen Bond Between Polyaniline and Water and Its Influence on Conductive Properties

PAN Xiu - Mei* WANG Rong - Shun SU Zhong - Min

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

Abstract By using quantum chemistry SCF - LCAO - MO AM1 method, the structures of hydrogen - bond system of polyaniline (PAn) and water are optimized. The energy bands of PAn. With different H - bond positions are calculated means of EHMO - CO method. The influences of the existence of water and formation of H - bond on the electronic properties of PAn are revealed, which indicates that conducting ability will rise after H - bond forming.