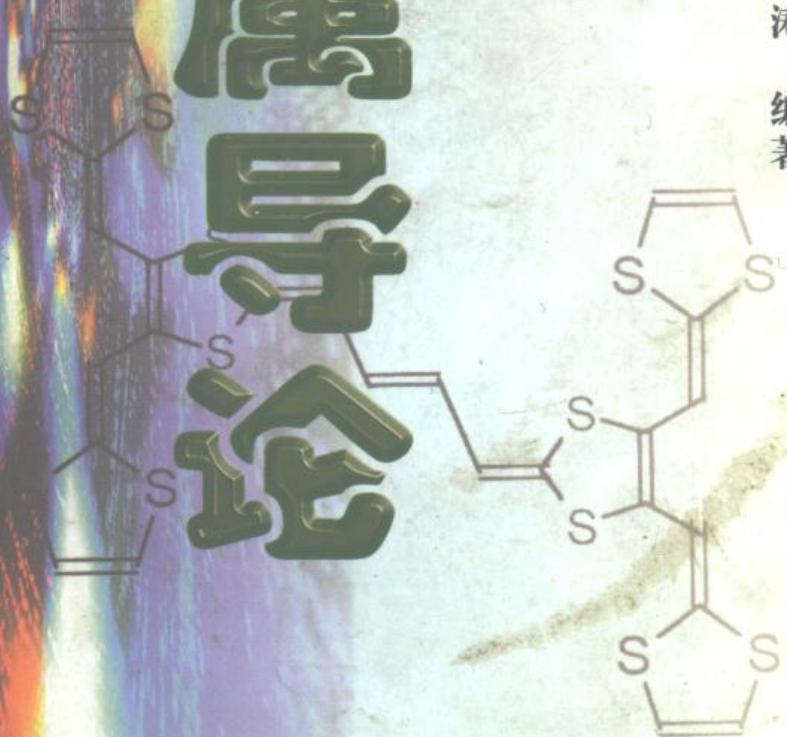


研究生系列参考书

合成金属导论

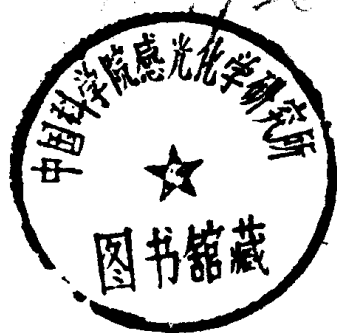
沈永嘉 伍维成 徐涛 编著



华东理工大学出版社

合成金属导论

沈永嘉 伍维成 徐涛 编著



华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

合成金属导论

沈永嘉 伍维成 徐 涛 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 021-64250306

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 7.75 插页 2 字数 206 千字

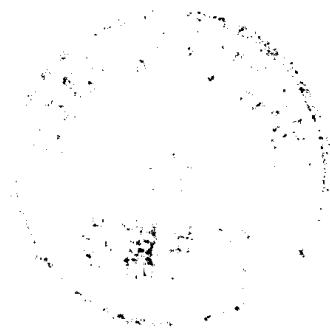
1998 年 8 月第 1 版 1998 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—4000 册

ISBN 7-5628-0861-9/TQ·62 定价 13.50 元

内 容 提 要

合成金属导论描述的不是普通意义上的金属,而是一种人工合成的、导电的有机化合物。合成金属在学科归属上属于分子电子学,这是一门由多种学科交融形成的新兴学科,目前国内尚未有较为全面的专著。本书内容共有十章,详细论述了合成金属的基本概念,结构与它的光、电、磁性能的关系,制备方法、潜在的应用领域等。本书可用作理工科大学化学化工专业硕士研究生的教材,也可作为高年级优秀本科生选修课的教材,此外还可作为物理专业硕士研究生及对合成金属有兴趣的科研人员的入门参考书。



本书由上海市研究生教育专项经费资助

LG24/20

前言

过去的 30 余年,在有机化学界,最令人瞩目的研究热点之一是合成与表征了一类称之为合成金属的有机化合物。这类有机化合物在固态时呈现出非同一般的物理特性,其中最有魅力、最令人兴奋的是它们具有金属般的导电性和磁性。众所周知,所有的有机化合物在某一特定的温度下都会形成固体,但是绝大多数有机化合物在固态时是电的绝缘体,因为它们的室温导电率 σ 小于 $10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。已知的有机化合物中仅有极少部分具有金属般的磁性和电导性,并且它们中的大部分即使是电的导体,也仅仅是半导体而已,因为它们的导电率在数量级上与常见的无机半导体相同,约 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。例如:苝(Perylene)与四氯苯醌(Chloranil)的电荷转移络合物($\sigma = 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和一些金属酞菁化合物($\sigma = 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)即属此类。然而,的确有一些有机化合物的物理性质与金属相同,更值得一提的是在它们的分子中并不含任何金属元素。这一类物质具有很高的导电率(σ 大于 $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)而且导电率随温度的下降而上升,因此在研究的初级阶段它们被命名为有机金属。显然之所以称它们为有机金属,是为了有别于无机金属。

如今,世界上众多的学者都以合成金属这个名称来命名这类导电的有机化合物,国际上还每两年举行一次合成金属论文报告会,交流各自的最新研究成果。并且已出版了一本专业性的学术期刊——Synthetic Metals,供研究者发表高水平的研究论文。事实上,在一个有机分子体系中发现导电性是一个了不起的突破,这个突破受到了世界上许多合成化学家、晶体化学家、应用物理学家和材料学家的关注,他们中的许多人后来都加入了合成金属的研究队伍。目前,有关合成金属的研究已经形成了一门新的学科——分子电子学。对它们的研究不仅有益于固态化学的基础性理论研究,

而且有益于开发具有潜在应用背景分子电子器件。值得一提的是,在本书成文前,世界上至少已合成出 50 种在低温下($T \leq 45\text{K}$)呈超导状态的合成金属。

第一个被发现具有超导现象的物质是无机元素——汞,这是本世纪初的一个重大发现。从那以后,在相当长的时间内,人们研究超导的对象都是金属元素和金属的氧化物。有机超导体的出现,立刻在理论物理界引起轰动。本世纪 70 年代以来,在世界范围内掀起了一股研究超导材料的高潮,新的高温超导体一个接着一个地被发现,最高的超导温度已达到 140 K 以上。然而,这个记录已保持了多年。在这种情况下,有机超导材料的出现,无疑像一阵春风给超导材料的研究带来了新的动力。人们把发现新的高温超导材料的希望寄托在合成金属上,这也就是为什么从 70 年代以来,合成金属得到飞速发展的重要原因。

本书结合作者的科研工作阐述了合成金属的一些基本知识以及它们的历史、现状与发展趋势;从理论上阐明了合成金属的结构与其光、电、磁性能的关系;综述了有机的电子供给体与接受体的种类及合成方法;从实验的角度给出了用化学氧化法和电化学结晶法制备导电的电荷转移络合物的方法;用发展的观点介绍了合成金属的应用;书末还列出了主要的参考文献,供有兴趣的读者查阅原著。合成金属在学科归属上属于分子电子学,这是一门由多种学科交融形成的新兴学科,目前在国内尚未有较为全面的专著。接触与学习合成金属方面的知识,有助于化学化工类的学生和科技工作者拓宽自己的学科知识面,了解本学科与其他学科交叉研究的动态,在自己的研究工作中善于运用其他学科的理论,为本学科的发展开辟新的生长点。

本书在成文时参考了国外许多文献资料,主要的有:1) M. R. Bryce, et al, "Recent Progress on Conducting Organic Charge-transfer salts," Chem. Soc. Rev. 1991, 20, 355; 2) J. M. Williams, et al, "Rational Design of Synthetic Metal Superconduct-

tors,"Prog. Inorg. Chem. , 1987, 35, 51;3) J. M. Williams, et al, "Organic Superconductors,"Prentice Hall Inc. , 1992, New Jersey. 其余的参考文献均列于每章的末尾。

本书的部分研究内容得到了国家自然科学基金会(项目编号29574156)、中国科学院有机固体开放实验室基金和华东理工大学科研基金的资助,本书的出版得到了上海市研究生教育基金的资助,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,如有疏漏或错误之处,恳请读者给予批评指正。

作 者

1997 年 10 月

目 录

1 绪论

1.1 合成金属的基本概念	1
1.2 合成金属的导电机理	10
1.3 合成金属的维度概念	14
1.3.1 准一维金属	14
1.3.2 二维金属	16
本章参考文献	25

2 合成金属的结构及其电、光、磁性能

2.1 二聚体的形式及其组成	28
2.2 二聚体的结构性质	30
2.3 二聚体的电荷转移与光吸收性能	35
2.4 二聚体的磁性能	40
2.5 Donor 的结构与导电率	43
2.6 氢键对 CT-盐晶体结构的影响	45
本章参考文献	60

3 常见的有机电子供给体的合成

3.1 四硫族元素取代的富瓦烯衍生物的合成	62
3.1.1 对称的四硫族元素取代的富瓦烯衍生物的合成	63
3.1.1.1 偶合法	63
3.1.1.2 非偶合法	71
3.1.2 不对称的四硫族元素取代的富瓦烯衍生物的合成	85
3.1.2.1 1,3-二硫-2-膦与 1,3-二硫代物离子的交联反应	85
3.1.2.2 1,3-二硫-2-膦与 1,3-二硫-2 亚胺离子的交联反应	86

3.1.2.3 六硫代原草酸酯路线	87
3.2 四硫族元素取代的稠环芳香烃	88
3.3 其他类型的电子供给体	90
3.3.1 类 TTF 型化合物	90
3.3.2 多核 TTF 型化合物	93
3.3.2.1 双层结构 TTF 二聚体的合成方法	95
3.3.2.2 桥键形式的 TTF 二聚体	98
3.3.2.3 多核 TTF 衍生物的合成	98
3.3.3 叶立德烯型化合物	101
3.3.3.1 叶立德烯型化合物的合成	104
3.4 多硫族元素取代的稠环芳香烃	107
3.5 四氧代富瓦烯和四磷代富瓦烯	108
本章参考文献	110
4 常见的电子接受体的合成	
4.1 TCNQ 及其衍生物的合成	119
4.2 DCNQI 及其衍生物的合成	120
4.3 过渡金属元素配位化合物 $M(dmit)_2$ 和 $M(dddt)_2$	125
4.4 5,10-二碘-5,10-二氢二硼杂蒽及其衍生物	130
4.5 1,2-二(对苯醌)-3-二氰亚甲基杂醌-环丙烷 及其衍生物	132
4.6 1,4,5,8-萘醌及其衍生物	133
4.7 电荷补偿离子的合成	135
4.7.1 酸-碱反应	135
4.7.2 复分解反应	136
4.7.3 加成反应	136
4.7.4 熔融加成反应	136
4.7.5 在浓 HF 溶液中的反应	136
4.7.6 还原反应	137

4.7.7 卤素交换反应	137
4.7.8 纯金属的电化学反应	137
本章参考文献	139
5 合成金属(有机导体)的制备	
5.1 化学氧化法	142
5.2 电化学结晶法	144
5.2.1 电化学结晶的实验程序	145
5.2.2 电化学结晶实例	146
5.2.3 影响电化学结晶的一些因素	150
本章参考文献	152
6 由 BEDT - TTF 构成的有机超导体	
6.1 BEDT - TTF 分子的合成与结构特征	153
6.2 BEDT - TTF 与八面体、四面体以及简单阴离子 组成的 CT - 盐	157
6.3 BEDT - TTF 与线性阴离子组成的 CT - 盐	161
6.4 BEDT - TTF 与平面阴离子组成的 CT - 盐	164
6.5 BEDT - TTF 与复合阴离子组成的 CT - 盐	165
本章参考文献	168
7 由 C₆₀ 构成的有机超导体	
7.1 C ₆₀ 分子的制备与结构特征	171
7.2 C ₆₀ 与碱金属组成的 CT - 络合物	172
本章参考文献	178
8 CT - 盐的 L - B 膜	
8.1 TCNQ 阴离子 CT - 盐的 LB 膜	180
8.2 TTF - TCNQ CT - 络合物的 LB 膜	183
8.3 阳离子自由基盐的 LB 膜	185
8.4 有机金属络合物阴离子盐的 LB 膜	191
本章参考文献	192
9 合成金属的应用	

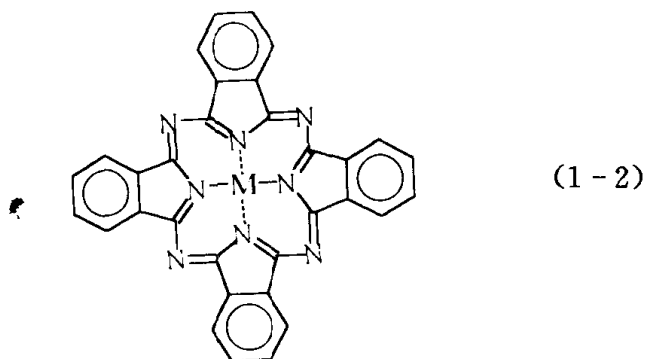
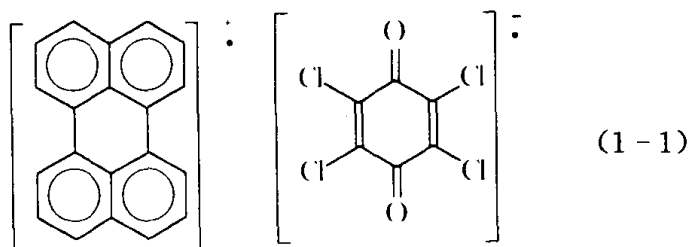
9.1 合成金属在分子电子器件材料领域中的应用	196
9.2 CT-盐 LB 膜的潜在应用	201
9.3 制作生物电极	206
本章参考文献	207
10 TTF 型导电聚合物的制备——合成金属研究的一种 发展趋势	
10.1 导电的 TTF 与高分子的混合薄膜	211
10.2 TTF 缩聚型聚合物	213
本章参考文献	218
附录 A 四极探针法测试导电率简介	219
附录 B LB 膜技术	228
附录 C 循环伏安法简介	231

1 绪 论

1.1 合成金属的基本概念

从 70 年代初期至今的 20 余年间,在有机化学界,最令人瞩目的研究热点之一是合成与表征一类称之为合成金属的导电有机化合物。这类有机化合物在固态时呈现出非同一般的物理特性,其中最有魅力、最令人鼓舞的是它们具有金属般的导电性和磁性。

众所周知,所有的有机化合物在某一特定的温度下都会形成固体,但是极大多数有机化合物在固态时是电的绝缘体,因为它们的室温导电率 σ 小于 $10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [1]。有机化合物中仅有极少部分具有金属的某些物理性质,如磁性和电导性,况且它们中的大部分即使是电的导体,也仅仅是半导体而已,因为它们的导电率在数量级上与常见的无机半导体相同,约 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。例如:花(Perylene)与四氯苯醌(Chloranil)的电荷转移络合物($\sigma = 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (见 1-1)和一些金属酞菁化合物($\sigma = 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (见 1-2)。然而,确确实实有一些(尽管数量很少)有机化合物的物理性质与金属相同,而且它们中有的甚至不含任何金属元素。它们具有很高的导电率(σ 大于 $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)并且像金属一样,导电率随温度的下降而上升,因此在研究的初级阶段它们被命名为有机金属。显然,之所以称它们为有机金属,是为了有别于无机金属。



如今,该领域的大多数学者都以合成金属这个名称来代替有机金属。国际上每两年举行一次合成金属论文报告会,并且有专门的定期出版物——“Synthetic Metals”。事实上,在一个有机分子体系中发现导电性是一个了不起的突破,这个突破受到了世界上许多合成化学家、晶体化学家、应用物理学家和材料学家的关注,他们中的许多人后来都加入了合成金属的研究队伍。现在有关合成金属的研究已经形成了一门新的学科——分子电子学。对它们的研究不仅有益于固态化学的基础性理论研究,而且有益于开发具有潜在应用背景的分子电子器件。值得一提的是,在本书成文前,世界上已至少合成出 50 种在低温下 ($T < 45\text{K}$) 呈超导状态的合成金属^[30]。

第一个被发现具有超导现象的物质是无机元素——汞,这是本世纪初的一个重大发现。从那时候起,在相当长的时间内,人们研究超导的对象都是金属元素和金属的氧化物。有机超导体的出

现,立刻在理论物理界引起轰动。更为惊奇的是,这个发现验证了本世纪初两位学者(McCoy 和 Moore)的预见^[2]。这两位学者在发现了汞的超导性之后预言:

We think, in concluding that the organic radicals in our amalgams are in the metallic state, and therefore, that it is possible to prepare composite metallic substances from non-metallic constituent elements.

发现高导电有机化合物的历史不长,最早只能追溯到 1954 年。当时日本学者 Innochi^[3]等人制得了蒽与溴的电荷转移络合物(简称 CT-络合物)(见 1-3),经测定它的室温导电率 $\sigma = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是高导电的有机化合物的第一个例子。然而 Innochi 等人的工作尽管刊登在著名的科学杂志“Nature”上,但是在当时却未能引起世人的普遍重视。1960 年, Melby^[4]等人合成了一个 π 分子的电子受体, 7,7,8,8-四氰基-对-苯醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane, 简称 TCNQ)(见 1-4),并且描述了它的电性能。在此基础上,有人合成了许多 TCNQ 与各种电子供给体(Donor)的 CT-络合物(或称作 CT-盐),它们都是半导体。1970 年, Wudl^[5]等人合成了一个含硫的电子供体——四硫代富瓦烯(Tetrathiafulvalene, 简称 TTF)(见 1-5)。两年以后有人制得了 TTF 与氯的 CT-络合物,它具有很高的导电率, $\sigma = 0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。1973 年 Ferraris^[6]等人合成了 TTF 与 TCNQ 的 CT-络合物,室温电导率 $\sigma = 500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这相当于普通金属的电导率。值得一提的是,元素硫本身是电的绝缘体,然而当它与某些有机化合物组合时,由于它奇特的 S...S 之间的相互作用导致了这些化合物产生了导电性。为此,早期的有关合成金属的工作大多以研究有机硫化物为主。自从发现了 TTF-TCNQ 是一个有机金属之后,世界上许多国家的化学家、物理学家开始从事合成金属的研究。有关研究合成金属的历史进展见表 1-1。

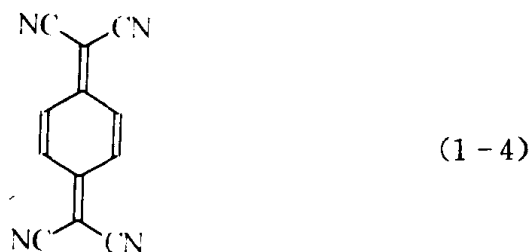
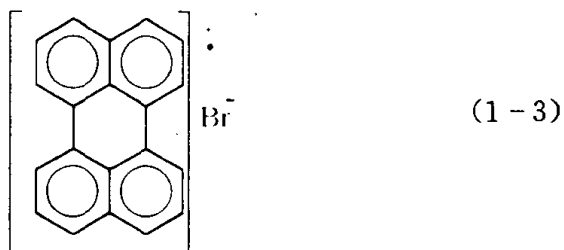


表 1-1 合成金属的发展进程

年份	制得的导电有机物
1954	苝-溴络合物, 第一个导电的分子络合物, $\sigma = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
1962	TCNQ 的各种半导体性质的络合物
1973	TTF - TCNQ, 第一个合成金属, $\sigma = 500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, T_{M-I} 约 53K
1974	TSF - TCNQ, $\sigma = 700 \sim 800 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, T_{M-I} 约 40K
1975	HMTSF - TCNQ, T_{M-I} 约 1K
1978	HMTSF - 2,5 - DMTCNQ, 10kbar 压力下, $\sigma = 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
1979	TMTTF - 四氯苯醌, 有金属性的电子供给体
1980	(TMTSF) ₂ X, 第一批有机超导体, 临界数据: X = PF ₆ , 温度 0.9K, 压力 12kbar; X = ClO ₄ 温度 1.4K, 常压

续表

年份	制得的导电有机物
1982	(BEDT-TTF) ₂ ClO ₄ (1,1,2-三氯乙烷) _{0.5} ,在298~1.4K温度范围内均具金属性
1983	(BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ 第一个含硫的有机超导体,临界温度1.4K,压力4kbar
1984	β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ 超导体,临界温度1.4K,常压
1986	(1) β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ 在不均匀压力下超导的临界温度提高到8K (2) TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ 第一个 π -阴离子的有机超导体,临界温度1.6K,压力7kbar
1987	(1) Cu(2,5-DMDCNQI) ₂ ,导电率极高的CT-络合物,在295~1.3K温度范围内均具金属性最高导电率 $\sigma=5\times10^5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3.5K) (2) (DMET) ₂ Au(CN) ₂ 第一个结构不对称的有机超导体,临界温度1.1K,压力2.5kbar (3) Me ₄ N[Ni(dmit) ₂] ₂ ,具有闭壳结构的有机超导体,临界温度5.0K,压力7kbar
1988	(1) TTeF-TCNQ, $\sigma=2\times10^3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2) (MDT-TTF) ₂ AuI ₂ ,含硫的结构不对称的有机超导体,临界温度3.5K,常压 (3) k-(BEDT-TTF) ₂ Cu(SCN) ₂ 常压超导体,临界温度10.4K
1990	(1) (BEDO-TTF) _{2.4} I ₃ 第一个含氧的合成金属, $\sigma=100\sim280\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2) (BEDO-TTF) ₃ Cu ₂ (NCS) ₃ 第一个含氧的超导体,临界温度1.0K,常压 (3) k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂] ₂ X,超导临界温度最高的含硫有机超导体, X=Br,临界温度11.6K,常压;X=Cl,临界温度12.5K,压力0.3kbar
1991	(1) K ₃ C ₆₀ ,有机分子超导体,临界温度18~19.6K (2) Rb ₃ C ₆₀ 有机分子超导体,临界温度28~29.8K (3) Rb _x Tl _y C ₆₀ 有机分子超导体,临界温度45K
1992	[Me ₂ Et ₂ N][Pd(dmit) ₂] ₂ ,具有闭壳结构的有机超导体,临界温度4.0K,压力2.4kbar
1993	λ -(BEDT-TSF) ₂ GaCl ₄ 超导体,临界温度9.5K

在 1970~1980 年的这 10 年间,研究的重点主要集中在合成新的 TTF 和 TCNQ 的衍生物上。70 年代中期,研究合成金属的一个主要目的是希望获得高温超导体,这是一个相当模糊的目标。事实表明,当时获得的 CT-络合物大都是半导体或绝缘体。顺便提及,在 1975 年一个具有轰动效应的研究结果是在一个不含碳的聚硫氮物(SN)_x中发现了超导现象^[7]。因为它不含碳,所以它不是一个有机化合物,因此本书也就不对它的超导现象进行描述。

在发现了 TTF-TCNQ 之后不久,化学家开始用 Se(硒)、Te(碲)代替 S 来改变 TTF 的骨架,希望借此获得新的 Donor 分子。用 Se 代替 S 获得了较大的成功,但用 Te 代替 S 却失败了。主要原因在于后者在大多数有机溶剂中的溶解度极低,以至无法进行化学反应。在 Se 衍生物中,四硒代富瓦烯(Tetraselenafulvalene,简称 TSF)(见 1-6)与 TCNQ 的 CT-络合物(TSF-TCNQ)其导电状态一直持续到 28K,换言之,它的金属-绝缘体(MI)相变温度为 28K^[8]。这低于 TTF-TCNQ 的 MI 相变温度(54K)。TSF 的六甲基衍生物(TMTSF)(见 1-7)与 TCNQ 的 CT-络合物(TMTSF-TCNQ)MI 相变温度更低,为 16K^[9]。一年以后,人们发现,加压可以抑制 CT-盐的 MI 相变温度,例如:施加一个 13kbar 的压力于四甲基四硒代富瓦烯(TMTSF)(见 1-8)与二甲基 TCNQ(DMTCNQ)(见 1-9)的 CT-络合物(TMTSF-DMTCNQ)上,它的导电率在 10K 会突然上升到约 $105 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[10]。更为重要的是,磁研究发现引起 MI 相变温度下降的原因是 TMTSF 阳离子自由基(TMTSF⁺)堆积体中分子间的相互作用。在这些发现之后,Bechgaard^[11]用电化学的方法制得了几种(TMTSF)₂X 形式的化合物,又称 CT-盐。晶体学研究发现:在这类化合物的晶体中,Donor 堆积体与 Acceptor 堆积体是完全分离的,而在 TTF-TCNQ 的晶体中,两种堆积体是互相集合的。这个发现最终导致发现了第一个有机分子体系的超导体。