

# N-甲基咪唑与 2, 2'-联吡啶在铜表面共吸附的 SERS 研究

韦萍洁, 袁亚仙, 顾仁敖, 姚建林\*

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215123

**摘要** 采用电化学现场表面增强拉曼光谱(SERS)分别研究了非水体系中 N-甲基咪唑(NMIM), 2, 2'-联吡啶(2, 2'-bipy)在铜电极表面的吸附行为以及两者的共吸附行为。结果表明在非水体系中, NMIM 可在很宽的电位区间内稳定地吸附在金属表面, 而 2, 2'-bipy 在一个相对较窄的电位区间内能稳定地吸附在金属表面。当两者共存时存在竞争吸附和共吸附行为, 较负的电位下主要以 NMIM 吸附为主, 在略偏负的电位区间内以 2, 2'-bipy 吸附为主, 而正电位区间两者在金属表面共吸附, NMIM 倾斜吸附在金属表面, 而 2, 2'-bipy 以顺式结构垂直吸附在金属表面。

**关键词** 铜; NMIM; 2, 2'-bipy; 表面增强拉曼光谱; 共吸附

中图分类号: O561.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2868-04

## 引言

N-甲基咪唑及其他咪唑类化合物具有缓蚀作用<sup>[1]</sup>, 与铜所形成的配合物目前多应用于生物学、医学等研究领域<sup>[2]</sup>, 也可作为催化剂<sup>[3]</sup>。以往的研究主要集中在水体系中, 而现代工业中大量使用非水溶剂作为介质, 研究非水体系中 NMIM 在铜上的吸附过程有助于更高效更全面地发挥其缓蚀效能。此外非水体系中溶剂和电解质等直接和电极接触的物种有可能影响溶液中主要物种的表面行为, 特别是部分有机溶剂或无机离子可能影响表面配位或成膜过程, 所以有必要研究其与 NMIM 共存时在金属电极表面的吸附与配位过程, 有助于详细分析非水体系中 NMIM 与溶剂或有机配体共存时的表面过程, 更深入了解 NMIM 的表面配位化学机理及其对金属缓蚀作用机理。

近年来作为具有极高表面灵敏度的表面增强拉曼光谱技术(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)在电极表面吸附、配位过程等研究中已得到广泛应用, 特别是电化学现场 SERS 光谱以其极高的表面检测灵敏度的优势, 从分子水平上提供了有机分子、有关特定有机配体在贵金属和过渡金属电极表面的吸附以及配位过程的详细信息<sup>[4-13]</sup>。本文选择 2, 2'-bipy 作为第二配体, 采用电化学现场表面增强拉曼光谱研究了非水体系中 NMIM 以及 2, 2'-bipy 分别在铜电极表面的吸附行为, 并研究 2, 2'-bipy 与 NMIM 在铜电极表面的共吸附行为。

## 1 实验部分

拉曼测试是在法国 LabRam HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪, 电化学测试在 CH1660 电化学工作站上完成。

本实验所用试剂, N-甲基咪唑, 2, 2'-联吡啶, 高氯酸锂, 氯化钾, 乙腈, 乙醇, 乙醚等均为分析纯, 乙腈预先经过标准程序除水。

### 1.2 现场光谱电化学测试

带石英窗口的光谱电化学池由 Teflon 制成, 采用三电极体系, 工作电极为 0.1 cm<sup>2</sup> 的铜盘电极, 测量前经机械抛光和清洗, 然后在 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> KCl 水溶液中采用多次双电位阶跃法粗糙以获得 SERS 活性, 最后经氮气干燥。铂环电极作为对电极, 自制固态 Ag/AgCl 电极作为参比电极, 所有测量均在室温无水环境下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N-甲基咪唑在铜电极表面作用的现场 SERS 研究

由于非水体系中溶剂信号的影响以及 SERS 增强因子较低的特点导致其 SERS 研究较水体系困难得多。目前的研究中采用共聚焦显微拉曼光谱仪, 只有电极(聚焦处)表面附近极少溶剂的拉曼信号可被检测到, 因此可极大地减小溶剂分子信号的影响。图 1 是含 NMIM 的乙腈溶液在粗糙铜电极表面的随电位变化的 SERS 图。为了观察 NMIM 在整个表面

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20503019, 20573076)和江苏省自然科学基金项目(BK2005032)资助

作者简介: 韦萍洁, 1983年生, 苏州大学化学化工学院研究生 \* 通讯联系人 e-mail: jlyao@suda.edu.cn

的作用过程,控制起始电位于较负区间。由图可见,(a)  $-0.6$  V 以负的电位区间,在该区间内谱峰的相对强度及频率随电位的变化并不明显,其中  $1025$  与  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  的强度相当, $1085$  与  $671$   $\text{cm}^{-1}$  接近,且是  $1025$   $\text{cm}^{-1}$  的二分之一。此时 NMIM 信号很弱,该分子可能倾斜吸附在 Cu 电极表面甚至可能发生脱附行为<sup>[14,15]</sup>。(b)  $-0.1$  V 以正的电位区间,在该区间内大部分谱峰的相对强度及频率随电位的变化并不明显, $1025$   $\text{cm}^{-1}$  的强度比  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  的略低些,但  $1357$   $\text{cm}^{-1}$  的谱峰强度随电位正移而增大,从  $-0.1$  V 时与  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  相当,到  $0.2$  V 时比  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  的 2 倍稍弱,到  $1.0$  V 时比  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  的 2 倍稍强,且在  $1.0$  V 出现  $735$   $\text{cm}^{-1}$  谱峰。我们推测 NMIM 垂直吸附在 Cu 电极表面并可能与表面发生成膜行为。(c)  $-0.6 \sim -0.1$  V 的电位区间,在该区间内虽然谱峰强度在  $-0.4$  V 达到最大,谱峰频率没有明显变化,但是  $1085$   $\text{cm}^{-1}$  的强度从  $-0.6$  V 起(约是  $1025$   $\text{cm}^{-1}$  的一半)随电位正移不断减弱到在  $-0.1$  V 时不能明显分辨出来; $1357$   $\text{cm}^{-1}$  的强度从在  $-0.6$  V 时不能明显分辨,到  $-0.4$  V 时约为  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  的一半,到  $-0.1$  V 时与  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  接近。推测 NMIM 在该区间发生吸附与成膜行为的转换。

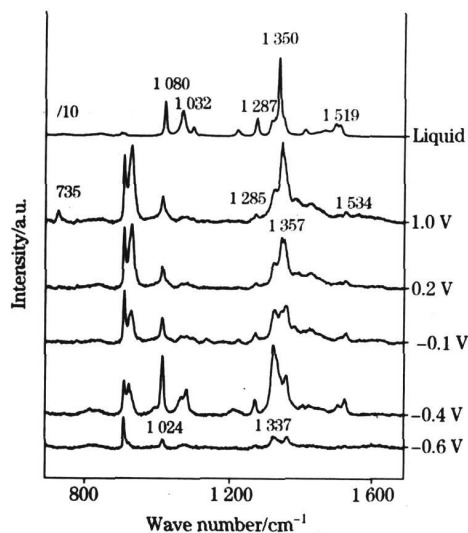


Fig 1 Normal Raman spectrum and potential dependent SERS spectra of NMIM adsorbed on Cu electrode surface in the  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NMIM+  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4$

## 2.2 2,2'-联吡啶在铜电极表面作用的现场 SERS 研究

图 2 为 2,2'-bipy 吸附在 Cu 电极表面随电位变化的 SERS 光谱。以  $0.2$  V 为界,其光谱可分两部分来研究,两部分有明显的差别。在  $0.2$  V 往负的电位区间里,2,2'-bipy 谱峰强度随电位变化并不十分明显,相对强度变化也很小;几乎观察不到谱峰频率随电位变化;未观察到 2,2'-bipy 的面外振动模式(如位于  $810$   $\text{cm}^{-1}$  附近可指认为 CH 面外变形振动),从以上明显的光谱特征可分析 2,2'-bipy 在此电位区间里并未发生取向的变化,而且也不可能以平躺的方式吸附在

电极表面。而在  $0.2$  V 往正的电位区间里,2,2'-bipy 的谱峰强度(除了在  $1.2$  V 因氧化而略降外)变化不大;谱峰频率也几乎不随电位变化。在整个研究电位区间检测到位于  $1013$   $\text{cm}^{-1}$  附近可指认为环呼吸振动模式的谱峰,该峰与 2,2'-bipy 固体谱峰(位于  $992$   $\text{cm}^{-1}$ ,如图 2 所示)相比蓝移了约  $20$   $\text{cm}^{-1}$ ,以往有关苯环或其衍生物在金属表面的吸附研究表明若分子通过环上的  $\pi$  电子吸附在金属电极表面的能力较强,可观察到由于苯环上的  $\pi$  电子部分转移至金属表面而导致环呼吸振动谱峰的位置发生了十分明显的红移(约  $25$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[16,19]</sup>,而在目前的实验中我们观察到了相反方向的位移,说明 2,2'-bipy 并没有以环平躺方式吸附。

因此从 2,2'-bipy 吸附在 Cu 电极表面随电位变化的 SERS 光谱可以判定 2,2'-bipy 在 Cu 电极表面以两个 N 原子和 Cu 电极表面配位,并主要以垂直方式的顺式共面构型吸附,形成稳定的表面吸附层,在正电位下则以更强的作用与 Cu 电极表面顺式配位。

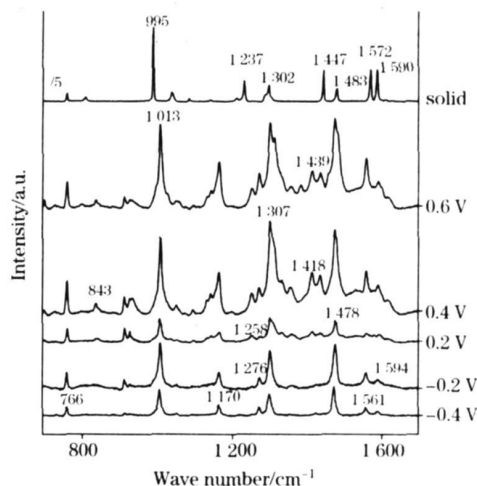


Fig 2 Normal Raman spectrum and potential dependent SERS spectra of 2,2'-bipy adsorbed on Cu electrode surface in the  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  2,2'-bipy+  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4$

## 2.3 N 甲基咪唑与 2,2'-联吡啶共同在铜电极表面作用的现场 SERS 研究

图 3 为 2,2'-bipy 吸附在 Cu 电极表面随电位变化的 SERS 光谱,由图可见随电位变化光谱特征发生了显著的变化,当处于较  $-0.8$  V 以负的电位区间,仅检测到溶剂的谱峰,而在  $-0.8$  V 处可检测到 2,2'-bipy 的较弱的谱峰,并且随电位的正移其谱峰强度逐渐增强,但在  $0$  V 左右仍未检测到 NMIM 的特征谱峰,因此当两者共存时,在  $-0.8$  V 以负区间两者均未吸附,随电位正移主要是 2,2'-bipy 的垂直吸附,与单纯的 2,2'-bipy 溶液所表现出的吸附行为相似。随电位正移至  $0.4$  V 左右, SERS 谱峰强度明显增加,除了 2,2'-bipy 的 SERS 信号外,在  $667$ ,  $1333$ ,  $1358$ ,  $1389$ ,  $1535$   $\text{cm}^{-1}$  等处出现了可归属于 NMIM 的谱峰,两者的行为与各自在单纯体系中类似,由此可见在该电位区间内两者发生了共吸附行为。仅依靠以上光谱特征对判断两者与金属表

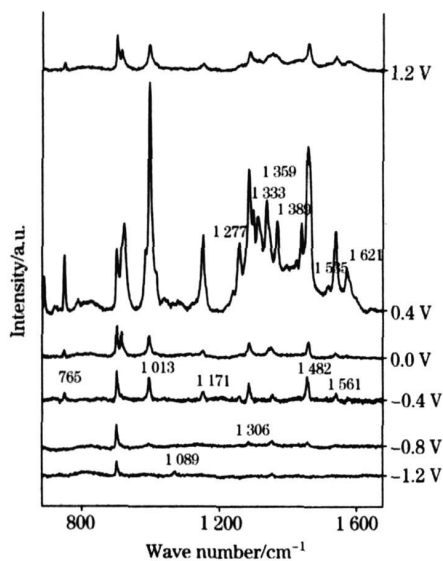


Fig 3 Potential dependent SER spectra of 2, 2'-bipy and NMIM adsorbed on Cu electrode surface in the  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  2, 2'-bipy +  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NMIM+  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4$

面的作用方式还存在一定的困难, 为此通过模拟制备 NMIM 以及 2, 2'-bipy 与  $\text{Cu}^{2+}$  共存的产物, 并解析其结构有望对两者的作用方式作出更深入的了解, 所得配合物为  $[(2, 2'\text{-bipy})\text{Cu}(\text{NMIM})_2](\text{NO}_3)_3$ , 其中  $\text{Cu}(\text{II})$  原子与一个双齿配体 2, 2'-bipy 的 N 原子以及两个来自 NMIM 的 N 原子配位, 且 2, 2'-bipy 分子以顺式结构与 Cu 发生配位作用<sup>[20]</sup>。这样的结构很好地符合了现场 SERS 研究的结果, 在发生共吸附的电位区间, 两者与电极表面共同作用生成稳定的配合物。

### 3 结论

在非水体系中, NMIM 能在很宽的电位区间内 ( $-1.5 \sim 1.2 \text{ V}$ ) 稳定地吸附在金属表面, 而 2, 2'-bipy 同样能稳定的吸附在金属表面。当这两者共存的时候, 在  $0.4 \text{ V}$  以负的电位区间, 两者发生竞争吸附, 主要以 2, 2'-bipy 吸附在金属表面, 而  $0.4 \text{ V}$  附近则出现两者的共吸附行为, 并且 NMIM 倾斜吸附在金属表面, 而 2, 2'-bipy 以顺式吸附在金属表面。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] YANG Weir zhi, HUANG Kuir yuan, WANG Qing, et al(杨文治, 黄魁元, 王 清, 等). Inhibitors(缓蚀剂). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1989. 2.
- [ 2 ] McMillin D R, McNet K M. Chem. Rev., 1998, 98(3): 1201.
- [ 3 ] MO Warr ling, LIGuang xing, ZHU Yong qiang(莫婉玲, 李光兴, 朱永强). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2003, 31(2): 124.
- [ 4 ] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A. J. Chem. Phys. Lett., 1974, 26: 163.
- [ 5 ] Chang R K, Futak T E. Surface Enhanced Raman Scattering. New York: Plenum Press, 1982.
- [ 6 ] Pettinger B. Adsorption of Molecules at Metal electrodes. New York: VCH, 1992.
- [ 7 ] Gu R A, Yao J L, Yuan Y X, et al. Acta Chim. Sinica, 1998, 56: 692.
- [ 8 ] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 9463.
- [ 9 ] Cai W B, She C X, Ren B, et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, 94: 3127.
- [ 10 ] Tian Z Q, Ren B, Mao B W. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 1338.
- [ 11 ] Tian Z Q, Gao J S, Li X Q, et al. J. Raman Spectrosc., 1998, 29: 703.
- [ 12 ] LUO Zhirun, FANG Yan(骆智训, 方 炎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 358.
- [ 13 ] Yao J L, Yuan Y X, Gu R A. J. Electroanal. Chem., 2004, 573: 255.
- [ 14 ] Cater D A, Pemberton J E, Woelfel K J. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 9870.
- [ 15 ] Kim M, Itoh K. J. Electroanal. Chem., 1985, 188: 137.
- [ 16 ] Gao X, Davies J P, Weaver M J. J. Phys. Chem., 1990, 94: 6858.
- [ 17 ] Zou S Z, Williams C T, Chen E K Y, et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 9039.
- [ 18 ] Zou S Z, Williams C T, Chen E K Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 3211.
- [ 19 ] Yao J L, Ren B, Liu G K, et al. J. Raman Spectrosc., 2003, 34: 221.
- [ 20 ] Merrit L L, Schroeder E D. Acta Crystallogr., 1956, 9: 1981.

# Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on the Coadsorption of N-Methylimidazole and 2, 2'-Bipyridine at Cu Electrode

WEI Ping-jie, YUAN Ya-xian, GU Ren-ao, YAO Jian-lin\*

Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215123, China

**Abstract** The adsorption behavior and coadsorption of N-methylimidazole (NMIM) and 2, 2'-bipyridine(2, 2'-bipy) at copper electrode were investigated by in situ electrochemical surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) in the acetonitrile solution. *In situ* SERS studies revealed that NMIM can adsorb stably onto Cu electrode in a quite different potential range, but the potential range for adsorbing 2, 2'-bipy is narrow. With the introduction of 2, 2'-bipy into the solution, the SERS could be divided into three parts: (a) under  $-0.8$  V, NMIM molecule adsorption, (b) near the open potential, 2, 2'-bipy molecule adsorption with *cis* conformation, (c) at positive potential region, both NMIM and 2, 2'-bipy were coadsorbed at Cu surface, and the SERS data also suggested that the NMIM bound to copper surface with a tilted orientation, while the 2, 2'-bipy was adsorbed through *cis*-conformation to the surface.

**Keywords** Copper; N-methylimidazole; 2, 2'-bipyridine; Surface enhanced Raman spectroscopy(SERS); Coadsorption

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 12, 2007)

\* Corresponding author