

芳族化合物導電體

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

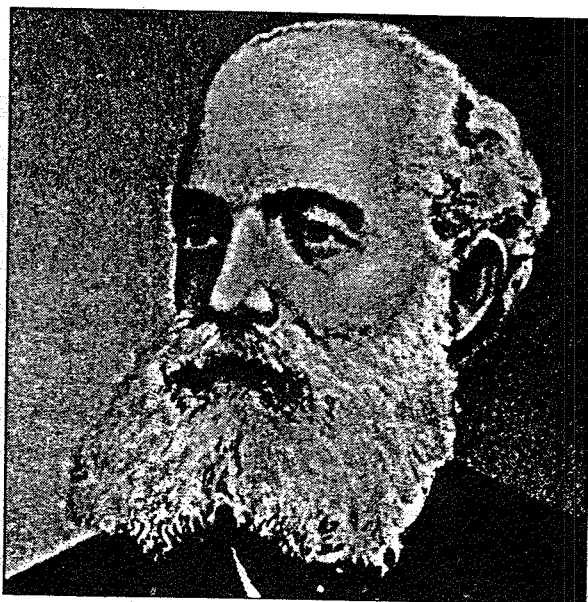
「芳族化合物」本來的意義是，像香草屬這種香味物質。這個名詞漸漸包含整個意外地穩定的化學藥品。現在，芳族化合物可能是使微電子學發生革命的關鍵。

※

※

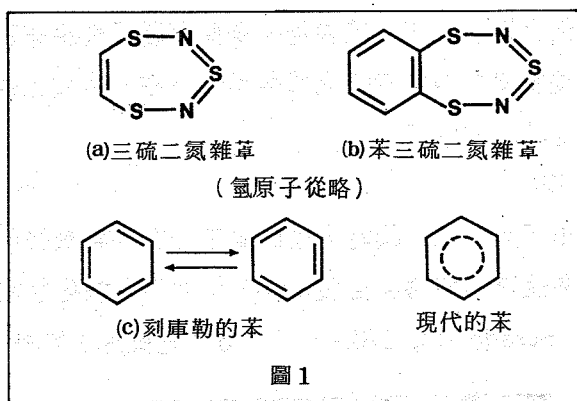
※

當有機化學家說出「芳香」一詞時，他們並不是在談論菸絲的牌子。其實，他們是在說某種化合物的很多性質與結構。自從1865年德國有機化學家刻庫勒（Friedrich August Kekulé Von Stradonitz, 1829～1896，見圖片）新創該詞以描述苯與其衍生



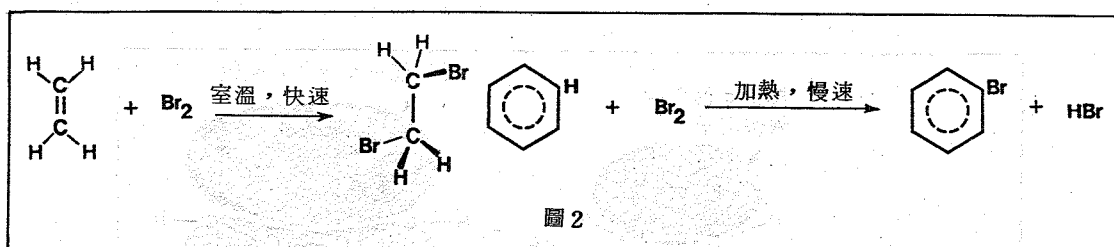
物的特別穩定性以來，芳香性已使有機化學家著迷了。120 年後的今天，名叫三硫二氮雜萘 (trithiadiazepine) 的一種新化合物已被合成。刻庫勒可能不隨便承認這種化合物為芳族化合物，但它却符合芳族化合物方面 50 年以上的理論推測。此外，苯三硫二氮雜萘 (benzo-trithiadiazepine) 可能是最近使電子工業界發生興趣的非金屬新導體之一。

三硫二氮雜萘是倫敦帝國學院 (Imperial College) 李斯 (Charles Rees) 教授與其同事們的腦力創造物，係由七個原子組成的環狀化合物，其中只有兩個碳原子 (見圖 1 a 及 b)。這種結構與眾所周知的苯之六方形環迥然不同，苯是由六個碳原子所組成 (見圖 1 c)。這個新分子的其餘五個原子是，三個硫原子與兩個氮原子交替排列。假如該分子沒有共振的特性，這種排列將是不穩定的。



化學家認真研究過的第一種芳族化合物 (例如來自香草屬的香草醛，亦即苯的衍生物)，具有兩個顯著的性質。它有香味，而且非常穩定。這穩定性成為一種暗礁，使許多早期的化合觀念觸礁失效。例如，刻庫勒能使苯的分子式 C_6H_6 合理化的唯一方法是，假想六個碳原子連成一環，而由三個交替的雙鍵所連接。這就是開始發生困難之處；雙鍵會對有機分子授與反應性；然而，苯是穩定的。雙鍵能使分子具有反應性，因為雙鍵能夠迅速被氧化，與溴或硫酸等發生快速反應，而產生簡單的加成化合物。(試劑跨「加」在雙鍵之間，而破壞雙鍵的一半，在兩個碳原子之間留下單鍵。) 因此，三個雙鍵應該使苯的反應性增大才對。事實不是如此。苯會抗拒氧化作用。當它勉強真正與溴或硫酸發生反應時，它依然保持其雙鍵系統 (稱為 π 系統) 的完整性，好像環狀 π 系統用某種方法授與特別的穩定性，而這便是現在芳香性一詞所描述的性質 (見圖 2)。

雖然刻庫勒的結構有矛盾有缺陷，卻能說明苯的一切取代衍生物之數量與性質。例



如，其缺陷之一是，刻庫勒預言苯中交替出現長鍵與短鍵。事實上，它們的長度都是一樣。但是，這一點不足以滿足刻庫勒的非難者，他們開始發表幾乎沒有化學意義的結構來取代。

另一方面，刻庫勒睡覺而夢見其有名的夢，即蛇咬住其尾巴，而六隻成環的猴子半信半疑地仿效着咬住自己的尾巴。於是，刻庫勒的直觀凝聚成為苯分子的動態模型——每一個碳。碳鍵在單鍵與雙鍵的存在之間振盪（見圖 1 c）。芳香性的新觀念表示，除了用鼻子去聞它而外，化學家終於能看見它了。

經過修正的刻庫勒模型，維持到第 20 世紀（由於容易表示，他的六方形與三個交替的雙鍵，今天仍然沿用）。然而，苯問題的真正答案，要等到波動力學與援用分子軌函數（molecular orbital）觀念的化論之出現，始能得到。即使如此，要不是由於德國有機化學家賀克爾（Walter Karl Friedrich Bernhard Hückel, 1895～1973）的貢獻，這些進展可能被大多數有機化學家所遺棄（因為他們討厭抽象的數學而比較喜歡繪畫文字與結構式）。在 1931 年與 1938 年之間，賀克爾開發 π 系統的簡單分子軌函數理論，即使最不懂數學的有機化學家也能活用。

碳原子之間的雙鍵包括兩個部分——兩個緊密連結的電子之 σ 鍵，與兩個比較疏鬆連結而能量較大的電子之 π 鍵。雙鍵反應性的來源，就是這些 π 鍵（見圖 3 a）。

具有交替雙鍵的環狀分子（例如苯）中， σ 電子為了 π 鍵而提供骨架。這個骨架的形狀可以決定， π 電子是否將具有「芳香性」。該環必須是平面的。然而，必須具有平坦形狀的 π 電子，它們究竟做什麼？簡單得很，它們分散而擴大範圍——換言之，來自苯的三個雙鍵之六個 π 電子，不再成對（每鍵兩個電子）孤立，而在六個碳原子所組成的骨架上下方，分散成為形狀古怪的幾個「電子密度」雲（見圖 3 b）。結果判明為，這種擴大範圍的最適宜形狀就是平面。

π 電子為何這樣做？賀克爾利用數學來證明， π 電子分散在碳骨架上方，可以有效降低其能量。在能量方面，這些電子比孤立雙鍵中的電子較為穩定。

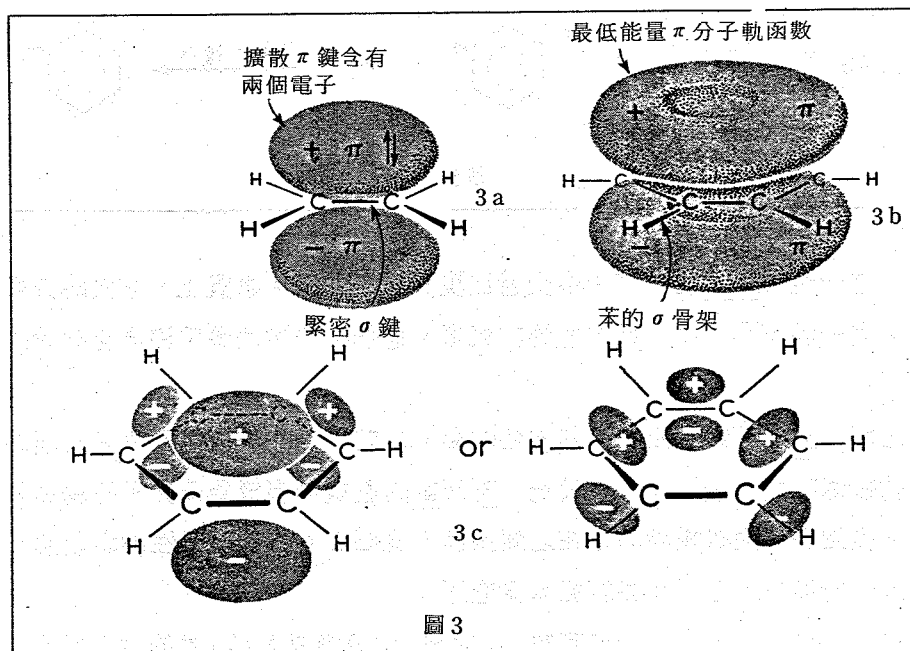


圖 3

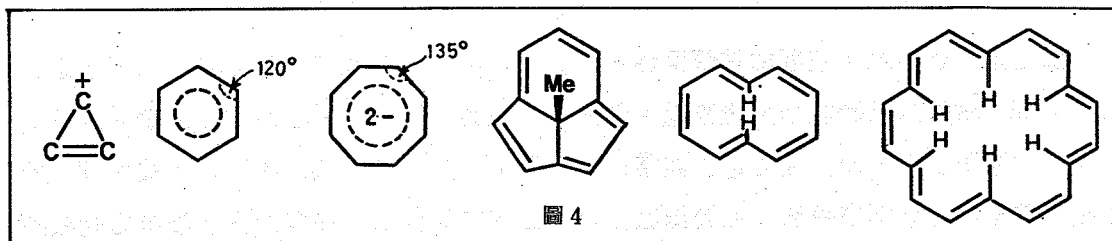
然則，不是所有的環狀雙鍵分子都是如此獲得穩定性的。例如，環辛四烯 (Cyclo-octatetraene) 在其八邊環中擁有四個交替雙鍵。這個分子的化學行為，彷彿擁有四個孤立雙鍵一般，一點也顯示不出其六邊配對物——苯——的穩定性。

賀克爾對芳香性的理解方面之偉大貢獻在於，預言那個環狀 π 系統將是穩定？那個將是不穩定？結果判明為，六（苯中的 π 電子數）不是唯一的幻數 (magic number)。

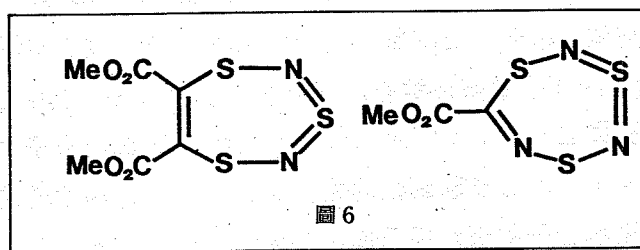
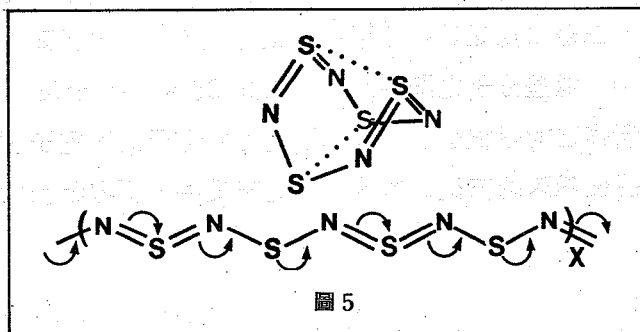
1931年，賀克爾宣稱，要成為芳族化合物，單環平面化合物必須具有 $(4n + 2)$ 個 π 電子，式中的 n 是整數。因此，含有 2, 6, 10, 14, 18, ……， $4n + 2$ 個 π 電子 ($n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$) 的環，可能是芳族化合物。

有機化學家舉辦集體研究活動，就所有可能的排列來合成各種化合物，來看看賀克爾是否說對了。在某些範圍內，他是對的。例如，所有的 $4n$ 系統，沒有芳香式穩定性，正如眾所想像，其化學行為猶如含有孤立反應雙鍵一般。同樣地， $(4n + 2)$ 系統具有某種程度的芳香式穩定性，全視該分子的形狀與其環的大小而定。然而，當環變為較大時，賀克爾的簡單定則就開始失效。雖然如此，最重要的是其形狀。將 $(4n + 2)$ 系統的平面性除去，該化合物便失去其芳香性，而許多環狀 10π 系統的問題就出在這裡。還有太多的位阻問題 (Steric problems)，例如過分擁擠的氫原子與太鈍的鍵角（見圖

4) 使化合物不能成為平面形狀——除非 10 個 π 電子分散在數目較少的環狀原子上方，亦即像三硫二氮雜萘一樣。



帝國學院的李斯與其同事們一直在研究特殊的無機化合物 S_4N_4 與有機化合物（尤其是具有碳·碳三鍵的有機化合物，例如乙炔）的反應。 S_4N_4 是無機聚合物 $(SN)_x$ 的先驅，而這聚合物是一維導電體。不幸的是，該聚合物太不穩定，在電子工業上不能立刻加以應用。於是，李斯 的長期目標是，要為該聚合物建立芳香性，以期使其穩定。因此，他着手研究 S_4N_4 （見圖 5）。



當 S_4N_4 在沸騰的甲苯中與二甲基乙炔二羧化物（dimethyl acetylenedicarboxylate）反應時（見圖 6），在產物中出現少量的兩種非常穩定的化合物。從前，日本 研究人員

也研究過這反應，但是他們對這兩種化合物給錯了結構式。李斯與威廉 (David Williams) 改正這項錯誤，使其成為新奇的七邊環，環中硫原子與氮原子交替出現 (見圖 6)。

這環是芳香性的，已經由其平面性，相對化學穩度，以及其紫外光 (UV) 與核磁共振 (NMR) 譜線的具體證據來證實過。然而，這種芳香性表示，必須有 10 個 π 電子分散在七個原子上方，使該環的電子非常之多。但是，這種多電子的狀況可能被所連結的酯團之電子不足狀況來平衡。由於母體化合物三硫二氮雜葎 (沒有酯團) 沒有力量收回電子，它會不會因為電子太多而崩潰？

為了試驗這種想法，在李斯教授研究小組工作的莫里思 (Janet Morris)，她不用任何酯團來合成母體化合物三硫二氮雜葎。這時，她必須想出新的路線，先由苯三硫二氮雜葎的製備來考驗 (見圖 1 b)。她合成了母體化合物，而發現它是穩定的。事實上，它顯示真正芳族化合物的一切性質。

此外，該分子是耐熱的，又能發生特別的取代反應，例如溴化作用與硝化作用。該分子幾乎是完全平面。然而，有趣的是，該分子在晶體中聚在一起的方法。令人驚奇的是，就平面試料而言，三硫二氮雜葎並不平行堆積成垛。但是，「苯」衍生物卻會平行堆積成垛，而在晶體中，這些分子之間的距離只有 0.35×10^{-9} 公尺。由於脫掉苯三硫二氮雜葎分子的電子所需之能量很小，它可以導電 (各分子的 π 電子雲重疊，可使電子流動)——這項結果將使無味的三硫二氮雜葎聞起來更香，更有吸引力。

附 記

賀克爾的 $4n+2$ 公式 (芳香式穩定性所需的電子幻數) 有什麼特別意義？

我們將以最卓越的芳族分子——苯——為範例。苯環中的六個碳原子，每一個原子都捐贈一個 P 電子給整個 π 系統，使成總共六個 π 電子。這些電子如何排列？最簡單的想法是，它們六個個別的原子軌函數結合成為六個分子軌函數，其中三個是成鍵 (bonding) 分子軌函數，換言之，當電子佔據它們時，它們會設法使分子的束縛能增加。現在，賀克爾的理論預言，一個分子軌函數的能量最低，而其他兩個的能量較高，並且這兩個的能量相同。這兩個分子軌函數稱為簡併 (degenerate)。

每一個成鍵分子軌函數最多能夠取到兩個電子，所以所有的成鍵分子軌函數都是填滿的 ($3 \times 2 = 6$)。其他三個分子軌函數是反鍵 (anti-bonding) 的，換言之，當電子佔據其中之一時，它會使分子的束縛能減少。其能量排列是成鍵分子軌函數的鏡影 (見圖

7)，換言之，下面兩個反鍵分子軌函數是簡併的，而最高能量的分子軌函數在其本來的位。當苯在其電子的最低受激態時（如圖7所示），反鍵分子軌函數中沒有電子。

此處最重要的一點是，大多數分子軌函數的簡併能量排列。這種分子軌函數能量型態，在其他具有交替雙鍵的平坦環狀系統中也屢次出現，而 $4n+2$ 系列與 $4n$ 系列之間的穩定性之差異，其理由也就在此。

當 $4n+2$ 電子填滿這種型態的分子軌函數時，電子始終成對。這是特別穩定的排列，也是芳香性與週期表的穩定八隅體類似之處。另一方面，當 $4n$ 電子想要填充分子軌函數時，最後兩個電子分別進入一對簡併分子軌函數。因此，有兩個不成對的電子在該分子中（這叫做二元基），而任何化學家都知道，這是高度反應性的結構。

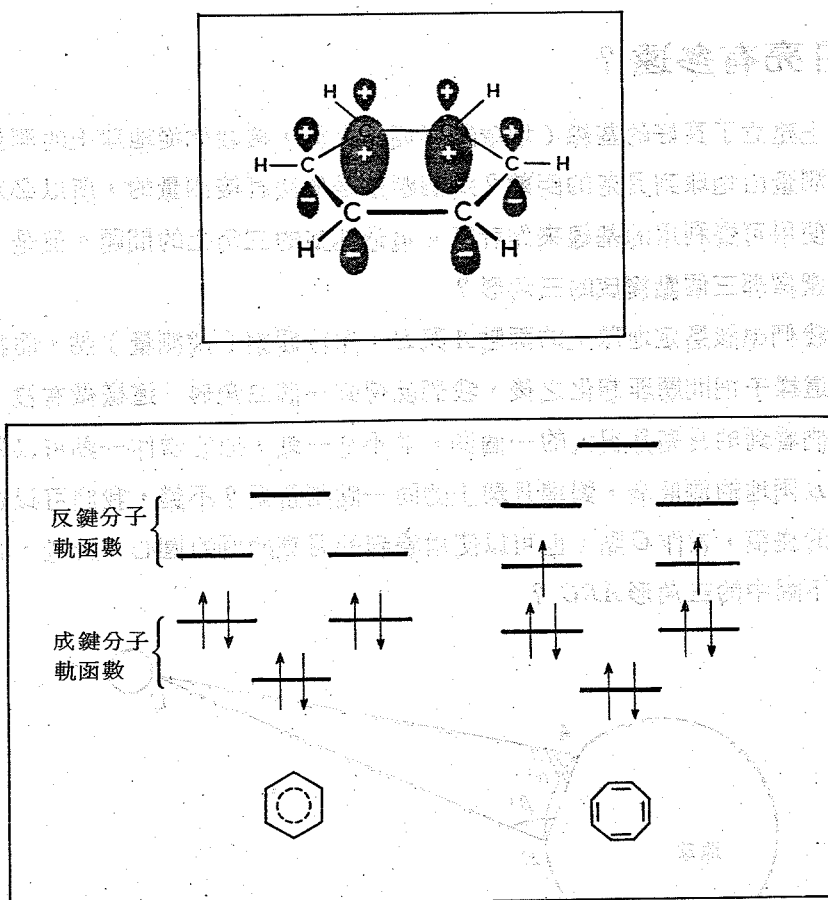


圖 7

參考資料：New Scientist 26 September 1985。