

研究简报

二吡啶四硝基酞菁钴 的合成及光谱—电化学性质研究

吴 星 胡 效 亚

(扬州师范学院化学系)

本文报道了以钼酸铵为催化剂,将4-硝基邻苯二甲酸酐、脲和氯化铵混合,于220℃加热合成四硝基酞菁钴,将此配合物溶于吡啶,于115℃加热反应6天合成了二吡啶四硝基酞菁钴配合物。并对二吡啶四硝基酞菁钴的氧化还原半波电势、电解氧化还原产物的电子吸收光谱进行了研究。

关键词: 钴 四硝基酞菁 合成 光谱—电化学

近年来,对于酞菁钴、磺化酞菁钴、烷基、烷氧基酞菁钴的合成及结构、光谱、电化学等性质已经进行了较广泛的研究^[1,2]。而对四硝基酞菁钴及其衍生物的研究报导则比较少见。笔者采用新的方法合成了二吡啶四硝基酞菁钴配合物(简写成: $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$),并对其光谱—电化学性质进行了研究。

实 验 部 分

本实验所用试剂除吡啶,DMF(N,N-二甲基甲酰胺)经蒸馏去水处理外,其余试剂均为分析纯。循环伏安扫描实验由XFD-8型超低频信号发生器配合JHC1型晶体管恒电位仪进行,扫描曲线用LZ3-204函数记录仪绘制。半波电势由JP-1A型示波极谱仪测定。电子吸收光谱由日本岛津UV-240紫外可见分光光度计测定。

一、 $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$ 的合成

将4-硝基邻苯二甲酸酐(0.04mol)与脲(0.18mol)、 CoCl_2 (0.01mol)、 NH_4Cl (0.04mol)及钼酸铵(0.05g)均匀混和,在搅拌下缓慢加热至220℃并保持3小时,冷却,将反应混合物分别在100ml H_2O 、250ml 1N HCl 、300ml 1N NaOH 中煮沸2小时,用水洗至中性后再分别用甲醇、乙醚交替洗涤,抽滤,90℃真空干燥得四硝基酞菁钴6.5g,产率80.1%。在25ml吡啶中加入0.38g四硝基酞菁钴,在搅拌下于115℃反应6天,抽滤,以少许吡啶、甲醇洗涤,真空干燥得 $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$ 0.23g,产率51%^[3]。 $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$ 为兰绿色固体,不溶于水、乙醇、乙醚等,可溶于DMF、DCB(邻二

氯苯)、 α -氯萘。

二、CoTNPc(py)₂的电化学性质测定

循环伏安法以铂丝(面积 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)为工作、辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,电势值以二茂铁为标准物质进行校正(+0.16V,相对于饱和甘汞电极^[4])。扫描速度为100mV/s。极谱法测定半波电势分别是铂丝、滴汞、饱和甘汞电极为辅助、工作、参比电极。以上实验所用溶液为含 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ CoTNPc(py)₂、0.100M NaClO₄的DMF。

三、光谱—电化学性质测定

在自制电解池中(工作电极与辅助电极、参比电极之间用烧结玻璃隔开),以铂片(面积100mm²)为工作电极,铂丝、饱和甘汞电极分别为辅助、参比电极,恒定电压电解CoTNPc(py)₂的DMF溶液,并立即测定其电解产物的电子吸收光谱。

CpTNPc(py)₂的电化学、光谱—电化学性质测定均在氮气气氛中进行。

结果与讨论

一、电化学性质

图1给出了CoTNPc(py)₂的循环伏安扫描曲线,半波电势值列于表1,并与极谱法所测半波电势进行了比较。从图1中可以看出在-1.8—+1.2V范围内有四个单电子氧化还原峰,这与四磺酸基酞菁钴在吡啶溶液中的电化学行为相类似^[5]。将表1中的数据与四苯基卟吩钴的半波电势^[6]比较发现:CoTNPc(py)₂在DMF溶液中的四个氧化还原峰分别对应于TNPc⁽¹⁻⁾/TNPc⁽²⁻⁾、Co⁽³⁺⁾/Co⁽²⁺⁾、Co⁽²⁺⁾/Co⁽¹⁺⁾、TNPc⁽²⁻⁾/TNPc⁽³⁻⁾四组物质的氧化还原过程。

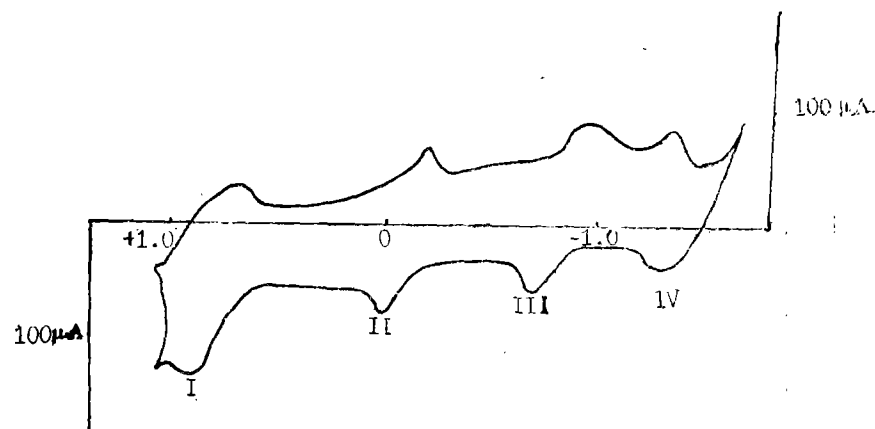


图1 CoTNPc(py)₂循环伏安扫描曲线
(0.10M NaClO₄ + DMF)

Fig 1 Scanning curve of cyclic voltammetry for CoTNPc(py)₂
(0.10M NaClO₄ + DMF)

表1 CoTNPc(py)₂的氧化还原半波电势(相对于甘汞电极)Table 1 Half-Wave Potentials of Oxidation-Reduction of CoTNPc(py)₂
(Hg/Hg₂Cl₂ reference)

	*E _{1/2} (cyclic voltammetry)	**E _{1/2} (polarography)
I	0.71	
II	0.08	0.052
III	-0.92	-0.90
IV	-1.40	-1.45

$$* E_{1/2} = (E_{ox} + E_r) / 2; \quad ** E_{1/2} = E_{Pc} + 1.109 \frac{RT}{nF}$$

二、光谱—电化学性质

电解氧化CoTNPc(py)₂的DMF溶液在15分钟后溶液由绿色转变成兰色,其光谱见图2a,特征吸收波长列于表2。与Co(II)TNPc(py)₂的电子吸收光谱相比较,其氧化产物在670nm附近的吸收明显增强且有4—8nm红移,在近紫外区的吸收也增强很多,其变化规律与CoPc(py)₂相吻合^[7],其电子吸收光谱与Co(III)(CN)₂Pc的电子吸收光谱基本一致^[8]。说明在此条件下Co(II)TNPc(py)₂已被氧化成Co(III)TNPc(py)₂。

表2 CoTNPc(py)₂的电子吸收光谱最大值Table 2 Maxima of Electronic Absorption Spectrum for CoTNPc(py)₂, λ_{max}

No.	electrolytic potential	λ _{max} (nm)			
a	+1.2V	314	375	600	670
b	0V	328	430	596	664
c	-2.0V	310	330	422	464
		520	600	635	694

当CoTNPc(py)₂在TMF溶液中被控制电压还原时,经30分钟后溶液由绿色转变成黄色(其电子吸收光谱见图2中c,特征吸收波长亦列于表2)。增加电解时间仍观察不到CoTNPc被电解还原得到的紫色出现^[9]。从图2中可以看出Co(II)TNPc(py)₂的还原产物在470nm处有较强的吸收,对应于Co(I)的eg(dx²-y², dz²)轨道向酞菁配体的π*(1b_{1g})轨道的电荷转移^[10],比较CoTNPc(py)₂还原产物在470、422、694nm处吸收的相对强弱可以看出Co(II)TNPc(py)₂的电解还原产物为Co(I)TNPc(2-)(py)₂和Co(I)TNPc(3-)(py)₂的混合物^[11,8]。

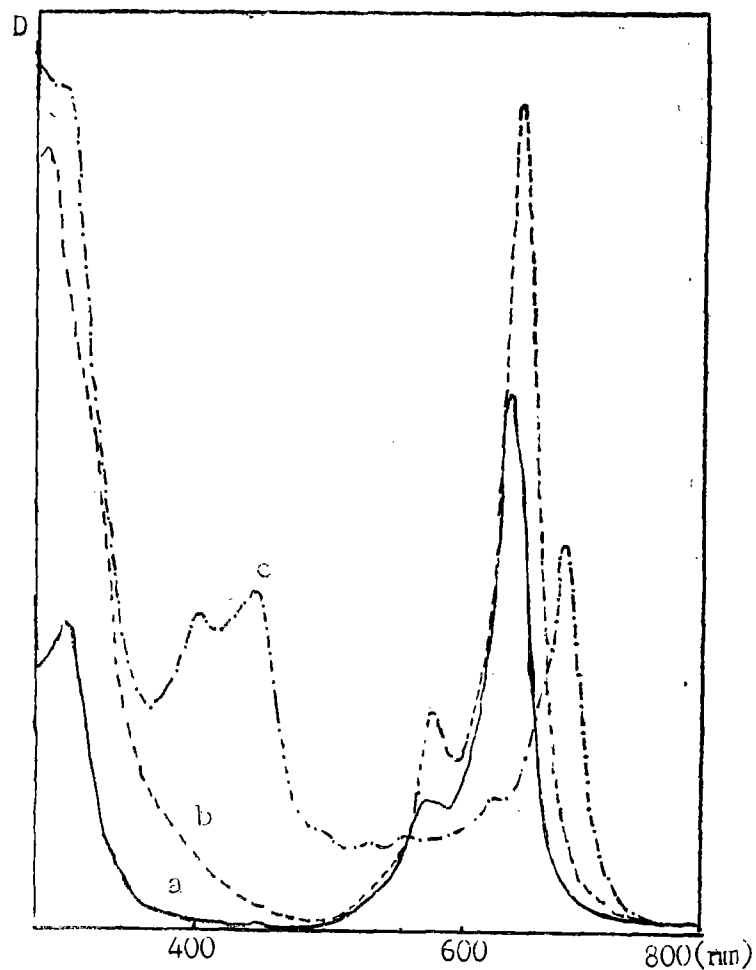


图2 $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$ 在 0.10M NaClO_4 -DMF 溶液中的电子吸收光谱
 Fig. 2 Electronic absorption spectrum of $\text{CoTNPc}(\text{py})_2$ in 0.10M NaClO_4 -DMF solvent

a——— 0.0V b----- $+1.0\text{V}$ c-.-.- -1.5V

参 考 文 献

- [1] Yang, C.H., Lin, S.F., Chang, C.T., *Inorg. Chem.*, 19(11), 3541 (1980).
- [2] Bernauer, K., Fallab, S., *Helv. Chim. Acta*, 44, 1287(1961).
- [3] Metz, J., Schneider, O., Hanack, M., *Inorg. Chem.*, 23, 1065(1984).
- [4] Gagne, R.R., Koval, C.A., Lisensky, D.C., *Inorg. Chem.*, 19, 2854 (1980).
- [5] Lever, A.B.P., Minor, P.C., *J. Electroanal. Chem.*, 196, 339(1985).
- [6] Walker, F.A., Beroiz, D., Kadish, K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3484

(1976).

- [7] Assour, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4701 (1965).
[8] Day, P., Hill, H.A.O., Price, M.G., *J. Chem. Soc.*, **A**, 90 (1968).
[9] 吴星、李令军、马晓群, 扬州师范学院学报(自然科学版), **1**, (1987).
[10] Rollmann, L.D., Iwamoto, R.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**(6), 1455 (1968).
[11] Clack, D.W., Yandle, J.R., *Inorg. Chem.*, **11**(8), 1738 (1972).

SYNTHESIS AND SPECTRO-ELECTROCHEMICAL STUDY OF COMPLEXES OF TETRANITROPHTHA- LOCYANINATO BIS(PYRIDINE) COBALT(Ⅰ)

Wu Xing Hu Xiaoyia

(*Department of Chemistry, Yangzhou Teachers' College*)

Tetranitrophthalocyaninato cobalt(Ⅰ) (CoTNPc) was synthesised by mixing 4-nitrophthalic anhydride with urea, cobalt(Ⅰ) chloride, ammonium chloride and ammonium molybdate and heating the mixture at 220°C for 3 hrs. Under stirring CoTNPc reacts with pyridine for 6 days at temperatures 115°C and the tetranitrophthalocyaninato bis (pyridine) cobalt(Ⅰ) (CoTNPc(py)₂) was obtained.

In order to study the properties of CoTNPc(py)₂, the half-wave potential and UV/vis spectra for the electrolytic products of oxidation-reduction of CoTNPc(py)₂ were measured respectively.

Keywords cobalt(Ⅰ) tetranitrophthalocyanine synthesis spectro-electrochemistry