

镧单酞菁和镧双酞菁电子转移过程的研究

尹绍明* 朱天培 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

本文用循环伏安法研究镧单酞菁和镧双酞菁在非水溶剂中的电化学行为, 获得了相应的氧化还原反应半波电位 $E_{1/2}$, 测定了其中四个氧化还原反应的电子转移速度常数 k_s 。指出非水溶剂对镧单酞菁和镧双酞菁的电化学行为具有程度不同的影响。

关键词: 希土酞菁 电子转移

前 言

近年来, 由于希土酞菁在显示和传感材料等方面有着广泛应用的前景^[1-2], 引起许多研究工作者的兴趣。希土双酞菁膜的研究已有较多报道, 而有关希土双酞菁在溶液中电化学行为的研究较少, 且集中于一个氧化过程和一个还原过程^[3-4], 王宝忱等曾给出相应氧化还原反应的电子转移数^[5]。而有关希土单酞菁的电化学行为的研究, 文献无报道。我们用循环伏安法研究了镧单酞菁(LuPcAc_2H , $\text{Pc} = \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$, $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$)和镧双酞菁(LuPc_2H)在几种溶剂中的电化学行为, 指出镧单酞菁可发生一个单电子氧化反应和一个单电子还原反应, 而镧双酞菁能发生二个单电子氧化反应和二一个单电子还原反应。测定了各氧化还原反应的半波电位 $E_{1/2}$ 和其中四个反应的电子转移速度常数 k_s , 讨论了溶剂对镧单酞菁和镧双酞菁的不同影响。

实 验 部 分

试剂和样品: 所用溶剂均按文献^[6]的方法纯化处理, 使用前储存在含4 Å分子筛的玻璃瓶中。支持电解质为四正丁基高氯酸铵(TBAP), 系Fluka产品, 经重结晶和真空

本文于1986年3月11日收到。

* 原通讯联系人, 现在医科院生物医学工程研究所工作。

干燥。镧单酞菁(LuPcAc_2H)的合成和提纯将另文报道, 镧双酞菁系用邻二氟基苯与醋酸镧的固相反应并经升华纯制。

仪器: 国产FA-1型循环伏安仪, LZ3-104型记录仪, PZ-8型数值电压表, 使用前经过校对。实验在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温箱中进行。

实验方法: 用TBAP配成相应溶剂的0.1M基底溶液, 分别用内充同样溶液的 烧结玻璃盐桥或鲁金毛细管, 将参比电极与样品溶液隔开。溶液用超纯氮气除氧。循环伏安曲线的测定用三电极体系、自制玻璃电化学池。工作电极为面积 0.8mm^2 的钮扣式铂电极。参比电极是国产232型饱和甘汞电极。电位测量误差均为 $\pm 0.005\text{V}$ 。

结果和讨论

一、氧化还原反应可逆性的判断

LuPcAc_2H 和 LuPc_2H 在邻二氯代苯(PhCl_2)中的循环伏安曲线见图1, 改变起始电位和电位扫速后得到的循环伏安曲线见图2, 实验三次重现的相应电化学参数列于表1。

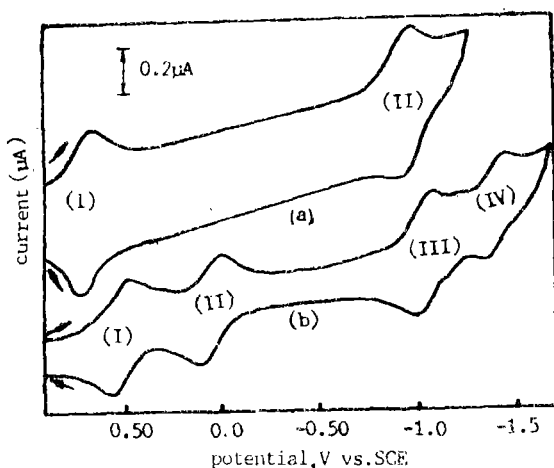


图1 镧酞菁在0.1MTBAP/ PhCl_2 中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves for LuPcAc_2H (a) LuPc_2H (b) in 0.1M TBAP/ PhCl_2 solution scan rate: 0.2V/S ; concentrations: $2 \times 10^{-4}\text{M}$ and $1 \times 10^{-4}\text{M}$, respectively

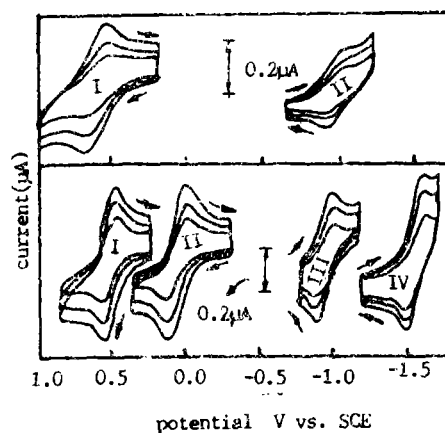


图2 不同扫速下 LuPcAc_2H (上)和 LuPc_2H (下)在0.1MTBAP/ PhCl_2 中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves for LuPcAc_2H (top) and LuPc_2H (bottom) at different scan rates scan rates: 0.1, 0.2, 0.3V/S ; concentrations: 2×10^{-4} and $1 \times 10^{-4}\text{M}$, respectively

表 1 LuPcAc₂H和LuPc₂H在0.1MTBAP/PhCl₂中的电化学参数Table 1 Electrochemical Parameters for LuPcAc₂H and LuPc₂H in 0.1M TBAP/PhCl₂ Solution

parameter	scan rate V (V/S)	LuPcAc ₂ H		LuPc ₂ H			
		(I)	(II)	(I)	(II)	(III)	(IV)
$E_{1/2}^1$ (V)	0.1	0.65	-0.99	0.52	0.06	-1.08	-1.46
	0.2	0.61	-0.98	0.51	0.05	-1.07	-1.45
	0.3	0.61	-0.99	0.53	0.06	-1.08	-1.46
ΔE_p (mV)	0.1	60	80	60	60	80	80
	0.2	60	70	60	60	70	70
	0.3	60	70	60	60	80	80
$ip/V^{1/2}$ ($\mu A \cdot V^{-1/2} - \frac{1}{2} \cdot S^{1/2}$) ($ip = ip_a = ipc$)	0.1	0.19	0.28	0.25	0.28	0.28	0.35
	0.2	0.18	0.27	0.25	0.29	0.28	0.34
	0.3	0.18	0.27	0.26	0.29	0.29	0.33

表 1 中各氧化还原反应的 $E_{1/2}$ 和 ΔE_p 的计算方法系依据文献^[8,10], 即 $E_{1/2} = \frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$, $\Delta E_p = |E_{p_a} - E_{p_c}|$ 。由图 1、2 及表 1, 并按文献^[11]关于氧化还原反应可逆性的判断方法, 我们认为, LuPcAc₂H 的氧化反应(I)和 LuPc₂H 的氧化反应(I)、(II)均为可逆的单电子转移, 而 LuPcAc₂H 的还原反应(II)和 LuPc₂H 的还原反应(III)、(IV)均为准可逆的单电子转移过程。

Lu³⁺的价电子构型是 $4f^{14} 5d^0$, 不易发生电子得失, 故可认为单电子的转移产生于酞菁环上^[8]。由半波电位值, 我们认为 LuPcAc₂H 和 LuPc₂H 的氧化还原反应的对应关系是:

	氧化反应	还原反应
LuPcAc ₂ H	(I)	(II)
LuPc ₂ H	(I) (II)	(III) (IV)

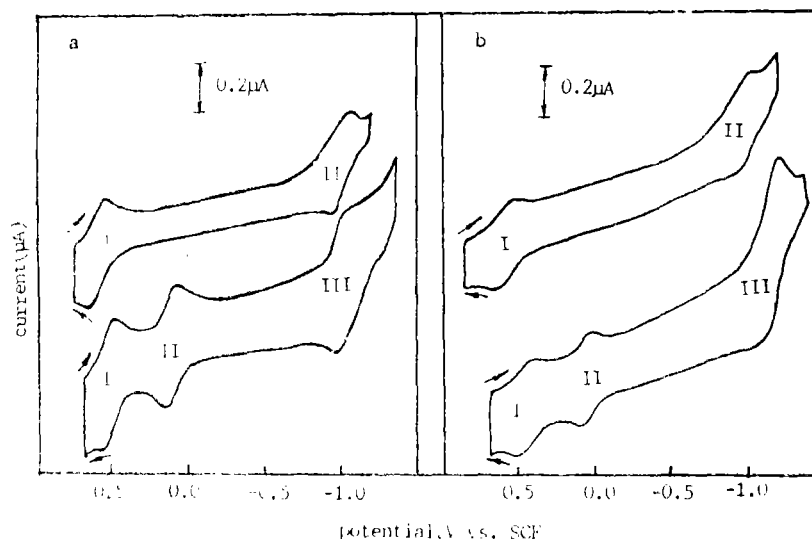
尽管在 LuPcAc₂H 中, 有二个 Ac⁻ 参与配位, 使其配合物趋于稳定, 但其稳定程度不如酞菁环。在 LuPc₂H 中有二个酞菁环, 四个电子的反应先后发生在上下二个酞菁环上, 由于二个酞菁环的相互影响, 使再失去或再得到另一个电子更困难。即在获得或失去第一个电子后, 再转移第二个电子时, $E_{1/2}$ 分别往正或负电位方向移动约 500 mV。

二、溶剂对氧化还原反应的影响

LuPcAc₂H 和 LuPc₂H 在 EtCl₂ 和 py 中的循环伏安曲线见图 3, 在七种不同键合能力的溶剂中的半波电位列于表 2 (表中括号内供体数取自文献^[8], 溶剂 EtCl₂、PhNO₂、PhCN、PhCl₂ 表示 1, 2-二氯乙烷、硝基苯、苯腈、邻二氯代苯)。因溶剂可利用的扫描“窗口”限制, 除 PhCl₂ 外, 没有观察到更负电位时的还原反应(IV), 故未列出其半波电位值。

表2 LuPcAc₂H和LuPc₂H在七种溶剂中的氧化还原反应半波电位值Table 2 Half-wave Potentials of Redox Reactions for LuPcAc₂H and LuPc₂H in Seven Solvents

solvent (donor number)	LuPcAc ₂ H E _{1/2} (V)		LuPc ₂ H E _{1/2} (V)			
	(I)	(II)	(I)	(II)	(III)	(IV)
CH ₂ Cl ₂ (0)	0.59	-1.05	0.46	0.04	-1.09	—
EtCl ₂ (0)	0.58	-1.05	0.45	0.05	-1.09	—
PhNO ₂ (4.4)	0.61	—	0.47	0.06	—	—
PhCN (11.9)	0.59	-1.09	0.48	0.07	-1.05	—
DMF (26.6)	0.65	-1.03	0.55	0.17	-1.00	—
py (33.1)	0.62	-1.03	0.52	0.11	-1.05	—
PhCl ₂ (—)	0.65	-0.99	0.52	0.06	-1.08	-1.46

图3 LuPcAc₂H和LuPc₂H在0.1 MTBAP/py(a)和在0.1 MTBAP/EtCl₂(b)中的循环伏安曲线Fig. 3 Cyclic voltammety curves for LuPcAc₂H and LuPc₂H in 0.1 MTBAP/py(a) and in 0.1 MTBAP/EtCl₂(b) scan rate: 0.2 V/S

由表2, 溶剂从二氯甲烷改变到吡啶, 供体数增大, 溶剂键合能力增强。这一方面使LuPcAc₂H和LuPc₂H各氧化还原反应半波电位往正电位方向移动, 可能是因溶剂与配合物的作用增强, 溶剂化作用使氧化产物更稳定, 失去电子更难; 另一方面, 溶剂对LuPcAc₂H的影响又略不同于LuPc₂H。由表2, 溶剂从二氯甲烷变化至DMF, LuPcAc₂H的氧化反应(I)的半波电位仅改变60mV, 而LuPc₂H的二个氧化反应(I)及(II), 半波电位分别改变90mV和130mV, 各溶剂对还原反应均无明显影响。

三、电子转移速度常数

为讨论 LuPcAc_2H 和 LuPc_2H 氧化还原反应电子转移的动力学过程, 按 Nicholson 等⁽⁹⁾的公式:

$$k_s = \frac{\psi}{\gamma^\alpha} \left(\frac{n\pi D_0 F \nu}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, k_s 为电子转移速度常数 (cm/s), D_0 为扩散系数 (cm²/s), ν 为电位扫描速度 (V/S), ψ 为峰电位差 ΔE_p (mV) 的函数, 其值取自文献⁽⁹⁾, n 为电子转移数, 据文献⁽⁵⁾及本文结果确定为 1。因所讨论的氧化还原反应, 阳极峰电流 i_{pa} 和阴极峰电流 i_{pc} 近似相等, 故 $D_{ox} = D_{red}$ 及 γ^α 为 1。 D_0 由慢扫速下的循环伏安曲线及公式 (2) 计算⁽¹⁰⁾:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^3 A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C^* \quad (2)$$

式中, i_p 为峰电流 (μA), C^* 为浓度 (M), A 为电极面积 (cm²)。选择 EtCl_2 、DMF、py、PhCN 四种溶剂, 得到了 LuPcAc_2H 的反应 (I)、(II) 及 LuPc_2H 的反应 (I)、(II) 的电子转移速度常数, 列表 3 (粘度取自文献⁽⁸⁾)。

表 3 LuPcAc_2H 和 LuPc_2H 的电子转移速度常数

Table 3 Electron Transfer Rate Constants for LuPcAc_2H and LuPc_2H

solvent (viscosity)	LuPcAc ₂ H reaction		LuPc ₂ H reaction	
	I $k_s \times 10^2$ (cm/s)	II $k_s \times 10^2$ (cm/s)	I $k_s \times 10^2$ (cm/s)	II $k_s \times 10^2$ (cm/s)
EtCl ₂ (0.73)	3.2	3.6	2.8	3.2
DMF (0.80)	2.5	2.9	1.9	1.9
py (0.88)	2.1	2.1	1.1	1.6
PhCN (1.11)	1.1	0.9	0.6	0.7

由表 3, 在同一溶剂中 LuPcAc_2H 的 k_s 略大于 LuPc_2H , 这可能是因为前者分子较小, D_0 较大, 扩散和电子转移较快; 在不同溶剂中, 随溶剂的动力粘度增大, k_s 减小。在 EtCl 中 k_s 比在苯腈中大 3—4 倍。可能因溶剂与配合物的作用增强延缓了电子转移速度, 而且 k_s 与溶剂的动力粘度也有一定的关系。

结 论

1. LuPcAc_2H 和 LuPc_2H 在非水溶剂中分别经历二个和四个氧化还原反应, 其中除 LuPc_2H 的两个反应 (II) 和 (III) 外, 其余氧化还原反应的研究尚未见报道。

2. 随溶剂供体数的递增, LuPcAc_2H 和 LuPc_2H 的反应半波电位往正电位方向位移。且发现对 LuPc_2H 氧化反应(I)及(II)的影响大于对 LuPcAc_2H 的氧化反应(I)的影响, 但对还原反应均无显著影响。

3. 实验指出在同种溶剂中, LuPcAc_2H 的电子转移速度常数大于 LuPc_2H , 而二者在 EtCl_2 中的 k_1 比在 PhCN 中大3—4倍。

致谢: 本工作由庄文德、谢云芳同志提供镧酞菁样品, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] Nicholson, M.M., Fizzarello, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1490 (1979).
- [2] Chang, A.T., Macchoni, J.C., *Inorg. Chim. Acta.*, 53, L241(1981).
- [3] Lher, M., Cozien, Y., Curtot-Coufpez, J., *J. Electroanal. Chem.*, 153, 183(1983).
- [4] Томплова, Л.Г., Черых, Е.В., Гаврилов, В.П., Щелепин, И.В., Деркачева, В.М., Лукьянец, Е.А., *Ж.О.Х.*, 52(11), 2606(1982).
- [5] 王宝忱、石志超、张玉峰, *化学学报*, 42, 727(1984).
- [6] Perrin, D.D., Arovego, W.L.F., Perrin, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon Press: Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, (1980).
- [7] Corker, G.A., Grant, B., Clecak, N.J., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1339 (1979).
- [8] Sawyer, D.T., Roberts, J.L., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, (1974).
- [9] Nicholson, R.S., *Anal. Chem.*, 37, 1351(1965).
- [10] Basil, H.V., Galen, W.E., *Electroanalytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, (1983).
- [11] [美] Anson, F.讲授, 黄慰曾等编译, 高小波、杨文治校, *电化学和电分析化学*, 北京大学出版社, (1983).

INVESTIGATION OF ELECTRON TRANSFER PROCESSES ON LUTETIUM MONOPHTHALOCY- ANINE AND LUTETIUM DIPHthalOCYANINE

Yin Shaoming Zhu Tianpei Ni Jiazuan

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica*)

Electrochemical behaviors for the lutetium monophthalocyanine (LuPcAc_2H) and lutetium diphthalocyanine (LuPc_2H) in non-aqueous solvents were studied with cyclic voltammetry. The half-wave potentials ($E_{1/2}$) of the redox reactions and the electron transfer rate constants (k_s) for the four of these redox reactions were measured. It was shown that effects of non-aqueous solvents on electrochemical properties of LuPcAc_2H were different from those of LuPc_2H .

Keywords lutetium monophthalocyanine lutetium diphthalocyanine
electron transfer