

酞菁铑的合成及其性质研究

刘巍

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

本文合成了铑(III)酞菁配合物, 用循环伏安法研究了该配合物在二甲基甲酰胺、吡啶和二甲基亚砜等有机溶剂中的电化学, 并利用薄层透光电极电解; 获得了该配合物四种不同氧化态时的电子光谱, 并对电极反应机理及其产物进行了讨论。

关键词: 铑 酞菁 合成 电化学 光谱电化学

引言

金属酞菁配合物色泽鲜艳, 稳定性高, 并有特殊的光、电催化性能, 可望成为有用的新型材料^[1]。迄今为止, 对酞菁配合物的研究多集中在主族及第一过渡系金属的配合物上, 而对第二过渡系金属酞菁配合物的研究报道较少。已有报道表明, 这类配合物合成较困难, 其性质必与原子序数较小的金属酞菁有较大差异^[2,3]。因而开展对这类配合物的研究, 具有重大意义。酞菁铑的合成, 文献多采用邻苯二甲腈为原料, 且产率也不高^[1,3], 本文报道了以苯腈为起始原料的合成方法, 原料易得, 成本低廉, 而且操作简单, 产率也有所提高。Muralidharan 等发现, 在溶液中经可见光照射, 酞菁铑可与溶剂分子发生电子转移而被还原^[3], 因而对该配合物在溶液中的氧化还原性质进行深入研究, 具有明显的理论及应用意义。

实验部分

一. 仪器

HPD-1 型恒电位仪(延边龙井电子仪器厂); UV-240 型紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂); 1106 型元素分析仪(意大利 Catta Erba 公司); 3036 型 X-Y 记录仪(四川仪表四厂)

二. 材料

试剂 二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶(py)、二甲亚砜(DMSO)为分析纯试剂, 使用前按文献[4]处理。三氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)为化工部北京化工研究所产品。四丁基高氯酸铵(TBAP)用四丁基氢氧化铵和高氯酸反应制得, 并在无水乙醇中经二次重结晶, 于 50℃ 下真空干燥 24 小时。其余药品均为分析纯试剂, 未经进一步处理。

[$\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}$] 合成 邻苯二甲酸酐 2.50 克(16.9mmol)、脲 2.50 克(41.7mmol)、钼酸铵 0.05 克和三氯化铑 0.25 克(约 1mmol), 研磨混匀后, 缓慢升温至 230℃, 并在 230~260℃ 下反应三小时, 得蓝黑色固体粗产物。产物研细后, 反复用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 共煮, 过滤, 洗涤至滤液无色, 滤饼在浓硫酸中重结晶二次, 所得固体粉末与

$0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 共热后过滤并洗至中性, 在 80°C 真空干燥 48 小时, 得 $[\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 0.26 克, 产率 32%, $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_3\text{Rh}$ (计算值: C, 57.50; H, 3.16; N, 16.76; 实测值: C, 57.80; H, 3.50; N, 16.01) $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})$: 650.1nm($\log \varepsilon = 4.79$), 620nm(sh), 587.7nm(4.10), 345.7(4.21)。

$[\text{RhPc}(\text{DMF})_2]\text{OH}$ 合成 $[\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 0.1 克, 在 10 毫升 DMF 中回流 12 小时, 蒸去溶剂, 并在 80°C 下真空干燥 48 小时。 $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_{10}\text{O}_3\text{Rh}$ (计算值: C, 58.62; H, 4.01; N, 17.99; 实测值: C, 58.87; H, 3.37; N, 17.50) $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})$: 647nm(4.76), 620nm(sh), 585nm(4.19), 345nm(4.30)。

三. 电化学和光谱电化学

循环伏安实验, 在 N_2 中于三电极电解池中进行, 工作和辅助电极均为铂丝, 工作电极面积 0.5mm^2 , 银丝为参比电极, 二茂铁为内参比物。电解液为酞菁铑 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TBAP $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

光谱电化学实验按文献[5]在自制三电极微电解池中进行, 工作电极为金网薄层透光电极 (197 丝/cm, 美国 BMC Industries Inc 产品)。电解液浓度酞菁铑 $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TBAP $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在恒电位电解的同时记录电解产物的吸收光谱。

结果和讨论

一. 电化学

图 1a 为 $[\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 在 DMF 中的循环伏安图。在 $-2.00 \sim +0.50\text{V}$ (vs Fc^+/Fc , 下同) 范围内, 有 4 步氧化还原过程。在 py、DMSO 等溶剂中, 也有相应过程。表 1 列出了在各溶剂中的 $E_{1/2}$ 值。可见峰 I、IV 的 $E_{1/2}$ 基本不受溶剂影响。当改变电势扫描速率时 ($100 \text{mVs}^{-1} \sim 20 \text{mVs}^{-1}$), 此二响应的峰电流 $i_{\text{pa}} = i_{\text{pc}}$, 且 $i \propto \nu^{1/2}$, 各响应的 ΔE 值在 $70 \sim 80 \text{mV}$ 之间, 表明 I、IV 均为准可逆单电子氧化还原过程, 然而峰 II 和 III, $i_{\text{pa}} < i_{\text{pc}}$, 且 E_p 随扫描速率 ν 变化而改变 (图 2), 说明此二过程的可逆程度较小。值得一提的是, 当用新鲜配制的溶液, 从 0.00V 开始先行阴极扫描时, 峰 III 未见阴极峰, 反扫时, II、III 的阳极峰均出现了 (图 1b)。在经多次循环扫描后, 即得图 1a。

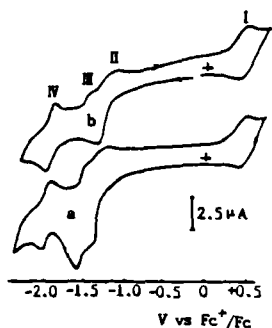


图 1 $[\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 在 DMF ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP) 中的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammetry of $[\text{RhPc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ in DMF ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP)

a: recorded at the time after 30 minutes scan

b: fresh solution, cathode scan from 0.00V vs Fc^+/Fc

图 2 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}]\text{OH}$ 在 DMF ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP) 中,
不同扫描速率下的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammetry of $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}]\text{OH}$
in DMF ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP) at
various scan rates —: $100\text{mV} / \text{s}$;
—•—: $40\text{mV} / \text{s}$; —•—: $20\text{mV} / \text{s}$

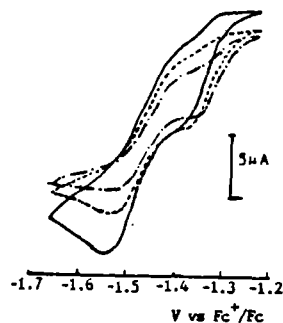


表 1 酞菁铑的电化学数据

Table 1 Electrochemical Data for Rhodium Phthalocyanine*

solvent	$E_{1/2}, \text{V}(\Delta E_p, \text{mV})$			
	I	II	III	IV
dimethylamide	+0.435(70)	-1.30(70)	-1.47(140)	-1.94(80)
dimethylsulfoxide	+0.43	-1.31	-1.50	-1.93
pyridine	+0.433	-1.31	-1.55	-1.94

* Potentials are reported with the respect to the ferrocenium / ferrocene couple.

$E_{1/2}$ values measured by cyclic voltammetry. $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$.

二. 光谱电化学

为了进一步研究各步电极反应及其产物, 用光谱电化学方法, 对 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 的 DMF 溶液进行了研究:

用 $+0.63\text{V}$ (比峰 I 的 $E_{1/2}$ 正 200mV) 对该溶液恒电位电解, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 的 Q 带吸收迅速下降, 20 分钟后, 光谱不再变化, 最终氧化产物有二处微弱的吸收 (图 3), 为酞菁铑单电子氧化产物^[6], 说明峰 I 对应于 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-1)]^{2+} / \text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. 在 $+0.23\text{V}$ 下, 此氧化产物可以被缓慢地被还原为起始物。

用 -1.45V (比峰 II 的 $E_{1/2}$ 负 150mV , 但略正于峰 III 的 $E_{1/2}$) 对新配制的 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 电解, 其吸收光谱变化如图 4. 电解最终产物吸收光谱数据 λ_{max} 为 $629\text{nm}(4.39)$, $572(4.02)$, $371(4.06)$. 这种变化与 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}]^+$ 在 DMF 中被还原为 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}]$ 的光谱变化^[7] 相似, 说明发生了中心金属原子的还原, 产物是 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$. 因而峰 II 对应于 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ / [\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$.

用 -1.67V (比峰 III 负 200mV) 电解, 光谱未发生进一步变化. 继续向负方向调整电势, 当达 -2.05V 时, 发现 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$ 被进一步还原, 光谱变化如图 5. 还原产物为黄绿色, λ_{max} : $646(3.90)$, $565(3.96)$, $375(\text{sh})$. Lever 等发现^[8], 当中心金属离子的结构相近时, 酞菁配合物配体的第一步氧化和第一步还原对应的半波电势差为定值. 对 $[\text{RhPc}]$ 的等电子体 CoPc 在 DMF 中的电化学研究表明此差值为 2.37V ^[7], 由此推知, 配合物 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$ 的配体还原反应发生 -1.93V , 与 IV 对应的 $E_{1/2}$ 吻合, 说明此黄绿色还原产物应是 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-3)]^-$, 峰 IV 对应于 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)] / [\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-3)]^-$.

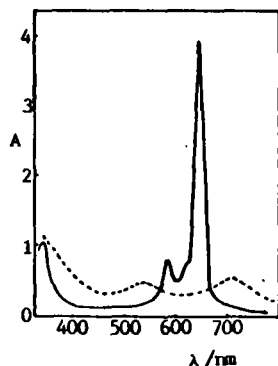


图3 在 DMF 中, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ (—) 及在 +0.63V (vs Fc^+/Fc) 电化学氧化所得产物电子吸收光谱(---)

Fig.3 Electronic absorption spectra of $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ (—) and electrochemically generated at +0.63V vs Fc^+/Fc in DMF(---)

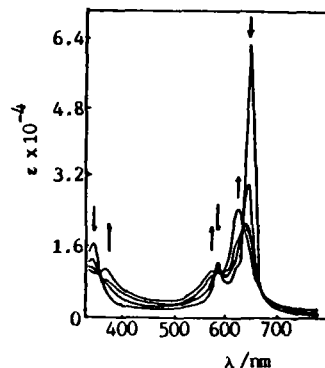
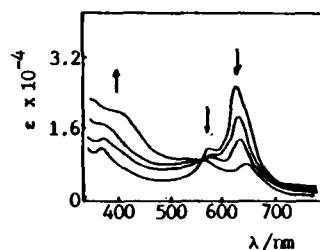


图4 在 DMF 中, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 于 -1.45V (vs Fc^+/Fc) 还原时, 电子吸收光谱的变化

Fig.4 Development of the electronic absorption spectra with time during the reduction of $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ at -1.45V vs Fc^+/Fc in DMF

图5 在 DMF 中 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]^+$ 于 -2.05V (vs Fc^+/Fc) 还原时, 电子吸收光谱的变化

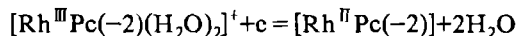
Fig.5 Development of the electronic absorption spectra with time during the reduction of $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]^+$ at -2.05V vs Fc^+/Fc in DMF



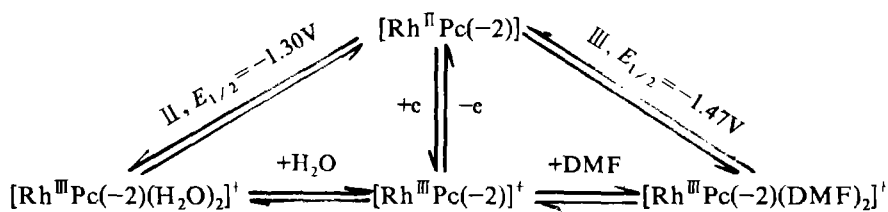
三.对峰Ⅲ电极反应机理的探讨

有报道表明^[9], 某些酞菁配合物在溶液中, 由于聚合现象引起电活性物质的物种增多, 导致某一步氧化还原反应在循环伏安图中分裂为二对 $E_{1/2}$ 值相近的峰。本文实验中, 峰Ⅱ、Ⅲ的 $E_{1/2}$ 值仅差 170mV, 且光谱电化学实验未见与峰Ⅲ对应的还原产物, 这与上述情况极为相似。然而, 酞菁铑在 DMF 中的吸收光谱表明, 在实验浓度范围内, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 均是以单体形式存在。(改变浓度时, 650nm 处的吸光度符合朗伯-比耳定律。) 所以峰Ⅲ的出现, 与聚合无关。前已述及, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 在 -1.45V 下可被还原为 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$, 进一步实验发现, 此还原产物可在 -1.10V 下被氧化, 但所得产物光谱与起始物 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$ 稍有差异, 而与 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{DMF})_2]\text{OH}$ 一致。在完成此氧化还原过程后, 溶液在 -1.45V 下却未见再次还原, 当电势降至 -1.65V 时, 又出现了图 4 的变化。这说明 $E_{1/2}$ 为 -1.47V 的峰Ⅲ对应于

$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{DMF})_2]^+ / [\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$ 。由于溶剂参与了该电极反应, 所以该峰的 $E_{1/2}$ 值受溶剂性质 (主要是配位能力) 的影响比较明显 (表 1)。从图 1、图 2 以及光谱电化学实验可以断定, 峰 II、III 均对应于中心金属原子 Rh^{III} 的单电子还原, 此二峰的出现, 是电化学反应和溶剂配位反应相偶联的结果。 Rh^{III} 配合物具有很强的动力学惰性, 在新配制的溶液中, $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 不易发生轴向配体的溶剂取代反应, 故从 0.00V 开始向负电势方向扫描时, 电极反应为:



上述电极反应对应于峰 II。当扫至较负电势再回扫时, $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)]$ 可被氧化为 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)]^+$, 此生成物有较强的轴向配位倾向, 可与溶剂分子发生配位反应而生成溶剂合物。以上关系可表示为:



当用 $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)(\text{DMF})_2]\text{OH}$ 在 DMF 中进行类似实验时, 除未出现上述峰 II 外, 其余结果均与上述情况一致, 进一步证实了以上结论。

综上所述, 峰 II、III 均为酞菁铈的中心原子单电子氧化还原过程, 即 $\text{Rh}^{\text{III}} / \text{Rh}^{\text{II}}$, 与其等电子体酞菁钴的相应过程相比^[7], 其半波电势负了 1.0V 左右, 说明 $\text{Rh}^{\text{II}}\text{Pc}$ 比 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ 有强得多的还原性。酞菁铈 (III) 可在溶液中经光照而被还原为酞菁铈 (II)^[3], 因而可以预料, 酞菁铈可能具有酞菁钴等配合物所完全不同的催化性能。

参 考 文 献

- [1] Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **65**, 27(1965).
- [2] 黄佩丽等, 高等学校化学学报, **9**, 983(1988).
- [3] Muralidaran, S. et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 2961(1982).
- [4] 张 融等, 溶剂提纯和杂质测定方法手册, 宇航出版社, 北京 (1989).
- [5] Nevin, W.A. et al., *Anal. Chem.*, **60**, 727(1988).
- [6] Ferraudi, G. et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5261(1984).
- [7] Nevin, W. A. et al., *Inorg. Chem.*, **26**, 570(1987).
- [8] Lever, A.B.P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6800(1981).
- [9] Giraudcau, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2917(1983).

SYNTHESIS, ELECTROCHEMISTRY AND SPECTROELECTROCHEMISTRY OF RHODIUM(II) PHTHALOCYANINE COMPLEX

Liu Wei

(Department of Chemistry, Yangzhou Teachers' College, Yangzhou 225002)

Rhodium(III) phthalocyanine was prepared. Its electrochemistry was studied in dimethylamide, pyridine and dimethylsulfoxide. The redox mechanisms and species on the electrode were discussed. With the use of an optically thin electrode, the electronic absorption spectra of 4 different oxidation states were also reported.

Keywords: rhodium phthalocyanine synthesis electrochemistry spectroelectrochemistry