

1997-11-28

## Cyclic Voltammetric Investigation of the Axial Coordination Effects of Pyridine on the Redox Behaviours of (TPP)Co

Chuanwei Yan

Xiangqui Lin

Haichao Lin

Chunan Cao

---

### Recommended Citation

Chuanwei Yan, Xiangqui Lin, Haichao Lin, Chunan Cao. Cyclic Voltammetric Investigation of the Axial Coordination Effects of Pyridine on the Redox Behaviours of (TPP)Co[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997, 3(4): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2661

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 吡啶存在下(TPP)Co 的电化学 氧化还原行为研究

严川伟<sup>a\*</sup> 林祥钦<sup>b</sup> 林海潮<sup>a</sup> 曹楚南<sup>a</sup>

(a 中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

(b 中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

**摘要** 本文考察了吡啶(Py)对(TPP)Co在1,2-二氧乙烷中的电化学氧化还原行为的影响,观察到当存在一定量Py时,Co(III)/Co(II)还原过程出现两个还原峰,分别在0.25和-0.40V(vs SCE)两处。由于吡啶在电极表面的吸附,在远小于形成二轴向Py配合物的加入量时,Co(III)/Co(II)还原过程表现出了二个吡啶轴向配合物的伏安行为。证明在0.25V与-0.40V两个还原峰分别对应于一个和两个Py分子配位的Co(III)/Co(II)还原峰。本工作还观察到了Co(II)/Co(I)还原受吡啶影响的伏安图变化过程,证实了-1.2V(SCE)的还原峰是(TPP)Co(Py)的直接电极还原。给出了Py存在下(TPP)Co金属中心电化学氧化还原电位发生负移的机理。

**关键词** 四苯基钴卟啉,吡啶,轴向配位

钴卟啉是一种重要的模型化合物,研究它在配位环境中氧化还原性质的变化规律很有意义。目前,阴离子和中性配体对钴卟啉轴向配位的研究已有几篇报道,阴离子和一些中性配位分子的影响明显不同,前者使钴卟啉的氧化还原电位(包括金属中心和环中心)一次性负移到新的电位值,而后者使环中心的氧化还原电位正移,金属中心负移,并且电位的移动是随配位性物质加入量的增加而逐步进行的<sup>[1-7]</sup>。关于吡啶对金属卟啉的轴向配位以及对电化学行为的影响,文献[1,2]将它归入一般中性配体,即它促使金属卟啉的氧化还原电位连续的移动。但是,笔者在一系列配位物质对钴卟啉氧化还原影响的研究中发现,具有强配位性的吡啶与上述两类配位物质即阴离子和中性配体对钴卟啉的作用均有很大的差别,它使环中心氧化还原峰正移,金属中心负移,但均为一次性电位移动<sup>[8,9]</sup>,与文献[1,2]报道有本质不同。另外,吡啶是一种在多种金属电极表面均有吸附作用的典型物质<sup>[10,11]</sup>,通过其对钴卟啉电化学行为影响的考察,有可能获得吡啶与金属作用的新认识。本文在1,2-二氧乙烷中以循环伏安跟踪的Py滴定方式,分析研究了在Py存在下所导致的(TPP)Co(四苯基钴(II)卟啉)电化学氧化还原行为的改变。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

1,2-二氧乙烷(DCE,北京化工厂,分析纯)在CaH<sub>2</sub>上蒸馏后直接使用;高氯酸四丁基铵

(TBA P) 作为支持电解质, 以四丁基氢氧化铵(上海试剂一厂, 10% 水溶液) 与高氯酸(北京化工厂, 分析纯) 中和, 将所得晶体在无水乙醇中重结晶两次后于 40 °C 真空烘箱中干燥一周; (TPP)Co 以文献方法合成<sup>[12]</sup>; 吡啶(Py, 天津化学试剂厂, 分析纯) 保存在活化 4A 分子筛上除水备用

## 1 2 仪器和方法

电化学池为三电极体系: 对电极为大面积铂片, 用饱和甘汞电极(SCE) 作参比电极, 置于玻璃盐桥内, 盐桥内装有与池中同浓度的支持电解质溶液。常规循环伏安实验用 CMBP-1 型双恒电位仪(江苏电分析仪器厂) 和 Gould 6000X-Y 记录仪。其工作电极用直径 1 mm 铂盘电极。微电极循环伏安用自制伏安仪和 YEW 3655 分析记录仪(日本恒河电器株式会社), 其工作电极用直径 0.025 mm 的铂盘电极。

在滴定时, 以微量进样器准确向电解池中加入滴定剂, 充分搅拌后, 扫描得相应的 CV 图中摩尔比系指所加入的 Py 摩尔数与电化学池中(TPP)Co 的摩尔数之比。

实验中以高纯氮气除氧、保护和搅拌溶液。本文报道的所有电位数据均参比于饱和甘汞电极(SCE)。

## 2 结果与讨论

### 2 1 Co(III)/Co(II) 氧化还原过程

在 DCE/(0.1 mol/L TBA P) 中, (TPP)Co 的循环伏安(CV) 曲线如图 1a 所示, 呈现三步较为可逆的单电子氧化和一步单电子还原反应, 第一步氧化是金属中心的, 后两步是吡啶环上的过程, 其还原步骤的产物为(TPP)Co(I), 对 DCE 的还原有平行催化作用<sup>[3, 13]</sup>。上述四个过程分别以 I、II、III 和 IV 标示于图 1a 上。

当用 Py 滴定时, 循环伏安各氧化还原峰发生了急剧的变化。Py 的加入量为 0~1 摩尔比之间时, 发生了一步变化过程, 如图 1a~d 所示。首先金属中心的氧化峰由 0.80 V (Ia) 负移至 0.34 V (Ia), 而还原峰由 0.68 V (Ic) 负移至 0.25 V (Ic) 和 -0.40 V (Ic); 吡啶环上的二步氧化还原波发生了向正电位方向的移动, 但仍为可逆波, 其半波电位各在 1.19 V 和 1.40 V, 分别正移了 240 mV 和 270 mV。同时, -1.20 V 处逐渐出现一小的还原峰(Ic)。这一过程中, 各峰的变化均是渐进性的消涨, 即原始峰逐渐减小, 而在另一电位下新的峰生出并长大。

继续增加 Py 的时, 金属中心的 Co(II)/Co(III) 氧化步骤经历了另一个变迁过程(如图 1e~i 所示)。随 Py 的增多, (Ia) 高度逐步下降, 而在 0.1 V 左右长出较为明显的氧化峰波(图 1h, Ia)。当 Py 为 275 摩尔比时, 该峰负移至 0 V 附近。与此同时, Ic 峰消失, Co(III)/Co(II) 还原过程剩下一个还原峰(IIc), 且峰形不再变化。

当 Py 的加入量超过 3 摩尔比时, 出现强烈的背景氧化电流, 以致于无法继续考察环上氧化步骤的变化。但在可观察的摩尔比范围内, 我们观察到环的二步氧化还原 CV 曲线特征并没有进一步的明显变化。

钴(III)吡啶具有强烈的与两个配位体发生配位生成轴向双配位络合物的倾向<sup>[5]</sup>。Co(III)/Co(II) 的两个还原峰之一(Ic) 出现在较负的电位(-0.40 V) 下, 其峰位并不随 Py 量的增多而移或变化, 而且与以 Py 作为溶剂时的相应还原峰位置完全相同(如图 2 所示)。因

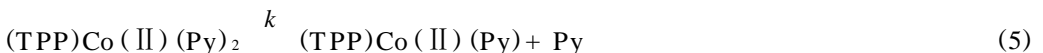
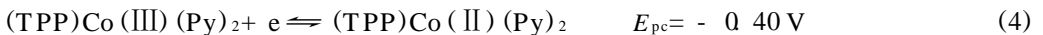
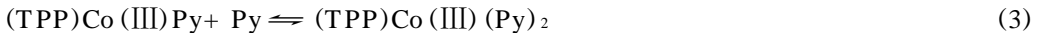
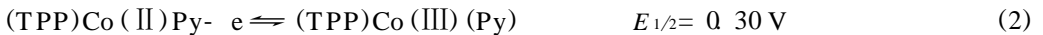
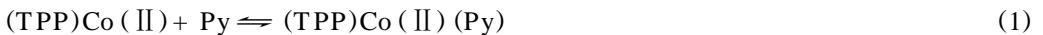
此, 峰 (I<sub>c</sub>) 应当是双 Py 分子轴向配位络合物 (TPP)Co (III) (Py)<sub>2</sub> 的直接电极还原峰 Co (III)/Co (II) 的另一还原峰 (I<sub>c</sub>) 出现在较正的电位 (0.25 V) 上, 在 Py 的量足够多时, 峰 (I<sub>a</sub>) 从 0.34 V 消失后, 峰 (I<sub>c</sub>) 也随之消失 可见 I<sub>c</sub> 可能是单 Py 配位络合物, 即 (TPP)Co (III) (Py) 的还原峰

微电极循环伏安 (CV) 监测下, 进行 Py 滴定, 并以不同扫速考察时发现, 峰对 I 的  $i_{pa}/i_{pc}$  不随扫速变化而变化, 但与 Py 的加入量有一定的关系<sup>[9]</sup>: 在 Py 摩尔比 < 6 时,  $i_{pa}/i_{pc}$  4, 而 Py 摩尔比 > 6 时, 则  $i_{pa}/i_{pc}$  5 虽然这一比例不足以证明配位比的关系, 但在一定程度上说明峰 (I<sub>c</sub>) 可能为

(TPP)Co (III) (Py) 的直接电极还原峰

即使 Py 的摩尔比在 1 以下时, Co (III)/Co (II) 还原仍主要出现在 -0.40 V (I<sub>c</sub>, 图 1b~d), 即发生的电极反应的主要是 (TPP)Co (III) (Py)<sub>2</sub>. 这表明在电极表面层中能提供充足的 Py 与 (TPP)Co (III) 形成双轴向配位的络合物 显然是由于 Py 在电极表面的吸附所致

综合以上讨论, 将 Py 存在下有关 Co (III)/Co (II) 的电化学氧化还原过程以如下方程表示:



该机理为“盒子”机理, 图示如下:

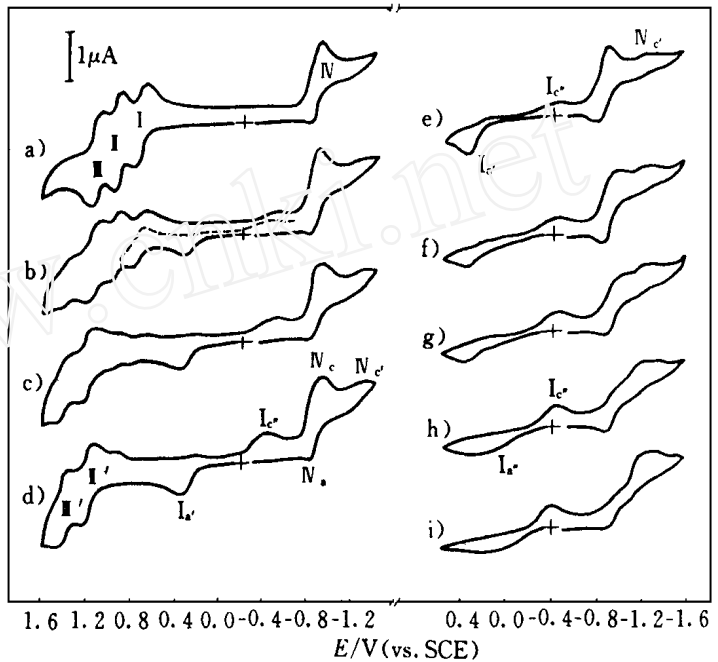
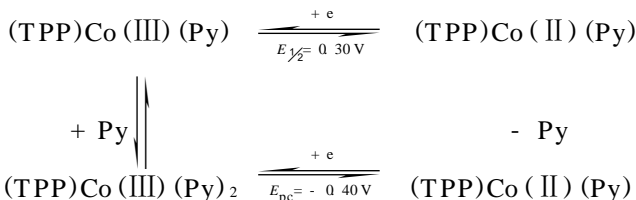
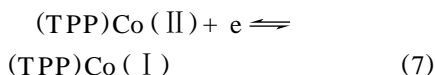
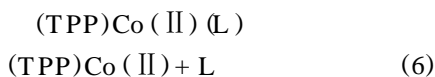


图 1 Py 滴定过程中 (TPP)Co 的循环伏安图  
Py 加入量 (摩尔比):  
a) 0; b) 0.5; c) 0.8; d) 1.0; e) 2.2; f) 11; g) 28; h) 83; i) 275  
 $C_{(TPP)Co} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; C_{TBAP} = 0.1 \text{ mol/L}$   
扫描速率: 200 mV/s

Fig 1 Cyclic voltammograms of (TPP)Co during Py titration

## 2 2 Co(II)/Co(I) 氧化还原过程

Co(II)/Co(I) 的氧化还原电位一般很稳定, 该还原步骤在多数溶液体系中, 基本上不随溶剂性质变化而变化。可能的原因是: 尽管在通常条件下, 钴(II) 卟啉倾向于与一个配体形成轴向配合物(如 (TPP)Co(II), 应是 (TPP)Co(II)(L)), 但在发生还原时这个轴向配体首先脱落, 即为一个 CE 过程, 其在电极上实际是同一种质点的还原。可表示如下:

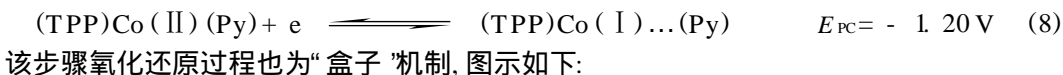


但我们已发现并证实了当存在较高浓度的 F<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 时, 钴卟啉的 Co(II)/Co(I) 还原峰也发生负移<sup>[8,9]</sup>。

由图 1 可见, 当 Py 增多到一定程度, Co(II)/Co(I) 的催化还原峰 IV<sub>c</sub> 降低, 而在 -1.20 V 出现一新还原峰(IV<sub>c</sub>)。

这显然是由 (TPP)Co(II) 的电极还原过渡到 (TPP)Co(II)(Py) 还原的表现。我们认为 Py 是一种很强的配位性物质, 所形成的轴向配合物 (TPP)Co(II)(Py) 有较大的稳定性, 以致于可以发生直接的电极还原反应。

另外, 在 Py 滴定过程中, 峰(IV<sub>a</sub>) 从 -0.80 V 负移到 -0.84 V (图 1b~ i)。由于滴定至 Py 10 摩尔比以上时, 是改用 0.1 mol/L TBAP 的 Py 溶液作滴定剂进行的, 所以, 上述 IV<sub>a</sub> 峰在滴定过程中的负移不可能是盐桥接界电位变化所造成的。这表明, Co(I) 与 Py 有着较弱的配位作用, 即 (TPP)Co(II)(Py) 得一电子还原后 Py 未完全“离去”, 而是以某种弱的作用与 (TPP)Co(I) 结合着。Py 的这种弱结合为 Co(I) 中心提供了额外的电子云密度, 使 Co(I)/Co(II) 氧化更容易进行, 即峰(IV<sub>a</sub>) 发生负移。可以如下反应式表示



该步骤氧化还原过程也为“盒子”机制, 图示如下:

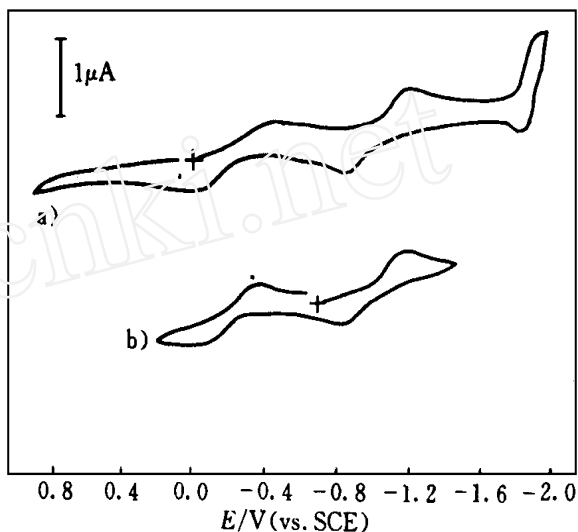
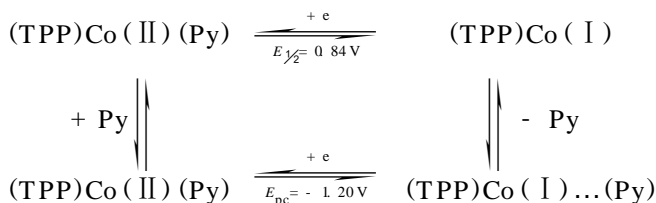


图 2 在 Py/TBAP 溶液中 (TPP)Co 的循环伏安图

$C_{\text{(TPP)Co}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $C_{\text{TBAP}} = 0.1 \text{ mol/L}$

起始电位: a) 0 V; b) -0.7 V

扫描速率: 200 mV/s

Fig. 2 Cyclic voltammograms of (TPP)Co in Py/TBAP solution

## Cyclic Voltammetric Investigation of the Axial Coordination Effects of Pyridine on the Redox Behaviours of (TPP)Co

Yan Chuanwei<sup>a\*</sup> Lin Xiangqui<sup>b</sup> Lin Haichao<sup>a</sup> Cao Chunan<sup>a</sup>

(a State Key Lab for Corrosion and Protection, Inst of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, shenyang 110015)

(b Dept of chem., Univ. of Sci and Tech. of China, Hefei 230026)

**Abstract** The electrochemistry of (TPP)Co in presence of pyridine was investigated in dichloroethane solution by cyclic voltammetry. Upon the addition of pyridine to the solution, two reduction peaks of Co(III)/Co(II) at 0.25 and -0.40 V (SCE) were observed. It was inferred that the peaks were belong to the reductions of the complex compounds with one and two axial pyridine, (TPP)Co(III)(Py) and (TPP)Co(III)(Py)<sub>2</sub>. Even though the mole ratio of added pyridine was less than 1 the reduction of Co(III)/Co(II) still mainly occurred at -0.40 V, which evidently resulted from pyridine adsorption on the electrodes. Besides, it was observed that the reduction peak of Co(II)/Co(I) was shifted to -1.20 V (SCE) with large amount of added pyridine. The new reduction peak could be attributed to the direct reduction of the axially coordination complex (TPP)Co(II)(Py). The mechanisms of the effect of pyridine on the electrochemical redox behaviours of (TPP)Co were given.

**Key words** Tetraphenylporphyrincobalt, Cyclic voltammetry, Pyridine, Axial coordination

### References

- 1 Truxillo L A, Davis D G. Electrochemistry of cobalt tetraphenylporphyrin in aprotic media. *Anal Chem.*, 1975, 47: 2 260
- 2 Kadish K M, Bottomley L A, Beroiz D. Reactions of pyridine with a series of para-substituted tetraphenylporphyrin-cobalt and -iron complexes. *Inorg. Chem.*, 1978, 17: 1 124
- 3 刘殿骏, 林祥钦. OH<sup>-</sup>存在下四苯基卟啉合钴氧化过程的电化学和光谱电化学. *化学学报*, 1994, 52: 23
- 4 Lin X Q, Boisselier-Cocolos B, Kadish K M. Electrochemistry, spectroelectrochemistry, and ligand addition reactions of an easily reducible cobalt porphyrin. Reactions of (tetracyano tetraphenylporphinato) cobalt(II) ((CN)<sub>4</sub>TPP)Co<sup>II</sup>) in pyridine and in pyridine/methylene chloride mixtures. *Inorg. Chem.*, 1986, 25: 3 242
- 5 Kadish K M, Lin X Q, Han B C. Chloride-binding reactions and electrochemistry of (TPP)Co<sup>II</sup> and

- (TPP)Co<sup>III</sup>Cl in dichloromethane *Inorg. Chem.*, 1987, 26: 4 161
- 6 Mu X H, Kadish K M. Oxidative electrochemistry of cobalt tetraphenylporphyrin under a CO atmosphere interaction between carbon monoxide and electrogenerated [(TPP)Co]<sup>+</sup> in nonbonding media *Inorg. Chem.*, 1989, 28: 3 743
- 7 Hu Y, Han B C, Bao L Y et al. Electrochemistry of (octaethylporphinato) cobalt(II), (OEP)Co, under a carbon monoxide atmosphere electrogeneration and characterization of [(OEP)Co<sup>III</sup>(CO)]<sup>+</sup>. *Inorg. Chem.*, 1991, 30: 2 444
- 8 严川伟, 林祥钦. F<sup>-</sup> 的轴向配位对(TPP)Co 电化学氧化还原的影响研究 高等学校化学学报, 1997, 17: 220
- 9 严川伟. 在线电化学/气相色谱与钴、镍卟啉的轴向配位和电催化机理研究 中国科学院长春应用化学研究所博士学位论文, 1995
- 10 Lipkowski J, Stolberg L, Morin S et al. Probing pyridine adsorbed at gold electrodes by chronocoulometry, radiochemistry and Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 355: 147
- 11 Cross N A, Pemberton J E. Surface enhanced Raman scattering of pyridine on Ag electrodes formed with controlled-rate oxidation-reduction cycles. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217: 93
- 12 Lin X Q, Kadish K M. Vacuum-tight thin-layer spectroelectrochemical cell with a doublet platinum gauze working electrode *Anal. Chem.*, 1985, 57: 1 498
- 13 林祥钦, 刘殿骏, 汪尔康. 四苯基卟啉合钴电化学催化还原二卤代乙烷的研究 中国科学(B 辑), 1994, 37: 258