

1998-11-28

## Electrochemical Investigation of Effect of Br<sup>-</sup> on Redox Behavior of (TPP)Co

Chuanwei Yan

Haichao Lin

---

### Recommended Citation

Chuanwei Yan, Haichao Lin. Electrochemical Investigation of Effect of Br<sup>-</sup> on Redox Behavior of (TPP)Co[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998, 4(4): Article 2.

DOI: 10.61558/2993-074X.2709

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss4/2>

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.

# Br<sup>-</sup>对(TPP)Co 电化学氧化还原行为影响研究

严川伟\* 林海潮

(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)

林祥钦

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

**摘要** 用微电极和薄层循环伏安(CV)技术研究了Br<sup>-</sup>对四苯基钴卟啉((TPP)Co)在1,2-二氯乙烷(DCE)中电化学行为的影响.发现在较高电位下,两个Br<sup>-</sup>轴向配位的(TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>其中一个Br<sup>-</sup>发生脱落表现出(TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)的行为特征,这被证明是Br<sup>-</sup>的氧化所致.证明了(TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)在约0.12 V(SCE)处还原,而(TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>则在大约Co(II)/Co(I)还原过程出现的更负的电位处发生还原.

**关键词** 钴卟啉,轴向配位,溴离子,循环伏安

钴卟啉作为一种重要的模型化合物,研究其在配位环境中的电化学行为很有意义.钴卟啉性质受轴向配位体影响的电化学研究已有一些报道<sup>[1~5]</sup>.我们已探讨了F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>对(TPP)Co电化学氧化还原的影响<sup>[6,7]</sup>.作为系列研究的一部分及比较,本文报道在Br<sup>-</sup>存在下(TPP)Co的电化学氧化还原行为的变化特征.

## 1 实验

1,2-二氯乙烷(DCE,分析纯)在CaH<sub>2</sub>上蒸馏后使用;四丁基高氯酸铵(TBAP):以四丁基氢氧化铵(10%水溶液)与高氯酸(分析纯)中和,结晶分离干燥处理后,在无水乙醇中重结晶两次,然后真空干燥(40℃)一周后使用;四丁基溴化铵(TBABr,分析纯),以DCE作溶剂配成溶液(0.652 mol/L)使用;(TPP)Co按文献[8]合成.

循环伏安(CV)用三电极电化学池:辅助电极为大面积铂电极,工作电极分别为直径1 mm和25 μm铂盘电极.用作参比电极的饱和甘汞电极,放置于玻璃盐桥中与本体溶液隔离以避免参比电极溶液的污染.薄层CV所用电化学池如文献[9]描述.用高纯氮气除氧.

微电极快扫CV用自制循环伏安仪和YEW3655分析记录仪,其余CV实验用CMBP-1恒电位仪和Could 60000 X-Y函数记录仪.

Br<sup>-</sup>摩尔比系指所加入Br<sup>-</sup>摩尔数与本体溶液中(TPP)Co的总摩尔数之比.

本文1997-11-24收到,1998-05-11收到修改稿

\* 通讯联系人

## 2 结果和讨论

### 2.1 Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)和卟啉环上氧化还原过程

在 DCE(0.1 mol/L TBAP)中,(TPP)Co 有 3 步电化学氧化还原步骤,分别标记以  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  和  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}$ , 其循环伏安曲线如图 1a 所示. 三步均为比较可逆的一电子氧化还原过程,半波电位 ( $E_{1/2}$ )分别为 0.79, 0.99 和 1.14 V(vs. SCE). 其中  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  是属于 Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)的转化,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  和  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}$  是卟啉环上的氧化还原过程<sup>[4]</sup>.

加入 Br<sup>-</sup> (TBAB 的 DCE 溶液)时,导致循环伏安图明显变化,如图 1b - f 所示. Br<sup>-</sup> 的摩尔比从 0 到 1(曲线 b,c)与从 1 到 2(曲线 c - f)时分别对应一个典型的变化阶段.(TPP)Co 在上述两变化阶段的三步氧化还原步骤分别以  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  和  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  和  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}$  表示如图 1. 显然,上述变化过程是 Br<sup>-</sup> 与 (TPP)Co 的金属中心发生了 1:1 和 2:1 的轴向配位所引起.

在 Br<sup>-</sup> 一配位条件下(图 1b,c), (TPP)Co 第一氧化还原变为不可逆,  $E_{pa}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}) = 0.58 \text{ V}$ ,  $E_{pc}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 0.12 \text{ V}$ ; 第二步氧化还原峰对也发生了负移,但负移后仍为可逆过程,  $E_{1/2}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}) = 0.92 \text{ V}$ ; 第三步没有受到明显影响,  $E_{1/2}(\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}) = E_{1/2}(\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}) = 1.14 \text{ V}$ , 这与 F<sup>-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 配位的情况不同<sup>[6,7]</sup>.

在 Br<sup>-</sup> 二配位条件下(图 1d - f), 其第一氧化还原峰对 ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) 与单个 Br<sup>-</sup> 配位 ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) 的相比,  $E_{pa}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+})$  仅负移约 4 mV, 而还原峰电位  $E_{pc}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$  则无明显的变化; 第二氧化还原峰对的负移十分明显,  $E_{pa}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}) = 0.64 \text{ V}$ ,  $E_{pc}(\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}) = 0.58 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = 0.61 \text{ V}$ , 峰  $a$  很大程度上与峰  $a$  重叠在一起; 第三步有显著的变化,  $E_{1/2}(\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{5+}) = 1.06 \text{ V}$ , 负移 80 mV. 表 1 列出 (TPP)Co 及其与 Br<sup>-</sup> 的轴向配合物的氧化还原电位数据.

表 1 (TPP)Co 及其与 Br<sup>-</sup> 轴向配合物的氧化还原电位

Tab. 1 Potentials of the electrochemical redox courses of (TPP)Co and its Br<sup>-</sup> axial complexes<sup>\*</sup>

Br <sup>-</sup> coordinated number	Reduction/oxidation potential of the Br <sup>-</sup> axial complex, E/V		
	1st step	2nd step	3rd step
0	0.79	0.99	1.14
1	0.58 ( $E_{pa}$ ), 0.12 ( $E_{pc}$ )	0.92	1.14
2	0.54 ( $E_{pa}$ ), 0.12 ( $E_{pc}$ )	0.61	1.06

\* work electrode  $\varnothing 1 \text{ mm}$ ; scan rate 200 mV/s

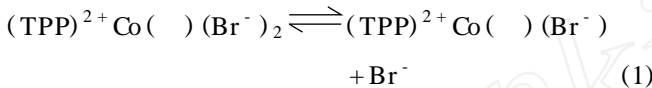
从图 1e 还可以看出, 第二步氧化的峰电位已从 0.92 V ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) 负移到 0.64 V ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ). 然而, 当电位扫过氧化峰 ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) 后再回扫时, 仍可看到在 0.92 V 附近的还原峰 ( $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ). 增大溶液中 Br<sup>-</sup> 量, ( $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ) 的峰高受到抑制而趋于消失(图 1f).

图 2 是薄层 CV 实验结果. 从图 2b,c 可见, Br<sup>-</sup> 二配位时的第二步氧化峰完全从一配位时

的 0.96 V ( a ,图 2a) 移到 0.70 V ( a ,图 2b - d ), 而第三步氧化峰却没有象在图 1e 中那样发生相应的移动. 从回扫曲线上可见, 峰 ( c ) 大致仍呈现在原来的位置上 ( 0.86 V ).

显然, 上述再还原峰与所加 Br<sup>-</sup> 摩尔比不相符的结果表明, 两个轴向 Br<sup>-</sup> 配体在比较正的电位下, 其中一个发生了“脱落”.

在卟啉环上引入了一个吸电子的溴原子, 会使相应钴卟啉的紫外-可见光谱峰发生 5 ~ 10 nm 的红移<sup>[11]</sup>. 然而, 我们没有观察到任何类似的谱峰移动<sup>[6]</sup>. 因此, 这种“脱落”可能是由于 Br<sup>-</sup> 在比较高电位下发生氧化所致, 并通过式 (1) 络合平衡产生影响:

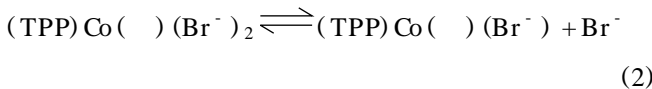


我们曾在 DMSO、DMF、EtOH 和 AN 存在时, 观察到轴向配体的类似“脱落”现象<sup>[10]</sup>, 但 F<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的存在没有类似情况出现<sup>[6,7]</sup>, 因此, 在 CV 实验中是否出现配体“脱落”, 取决于这些配体自身耐受氧化和配位的能力.

### 2.2 Br<sup>-</sup> 对 Co(III)/Co(II) 过程的影响

图 1 与图 2 中, 当 Co(III)/Co(II) 氧化还原过程于 Br<sup>-</sup> 摩尔比为 1 和 2 时, 并未表现出明显的差别, 尤其 c 和 c' 几乎没有任何差别. 但在微电极的快扫 CV 实验中表现却完全不同. 图 3 是在 20 V/s 扫速下的微电极 CV 图. 可以看出, 随着 Br<sup>-</sup> 的增加, 相应的氧化还原峰有明显的变化. Br<sup>-</sup> 摩尔比在 1 以上时, 随着 Br<sup>-</sup> 量的增多, Co(III)/Co(II) 还原峰 c 呈减小的趋势. 并可注意到原 Co(III)/Co(II) 还原峰 c 因 Br<sup>-</sup> 量增多, 峰形发生改变, 峰电位也有一定程度的负移.

由上实验, 我们认为, (TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 的电极还原应当在几乎与 Co(III)/Co(II) 还原峰 c 相同的电位处发生, 0.12 V 处的还原峰 ( c 或 c' ) 是 (TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>) 的还原峰, 在 (TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>) 和 (TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 之间存在着如下络合平衡:



尽管在 Br<sup>-</sup> 的摩尔比 2 的条件下, 溶液中钴卟啉应主要以 (TPP)Co(III)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 的形式存在, 但当电位扫至 c 或 c' ,

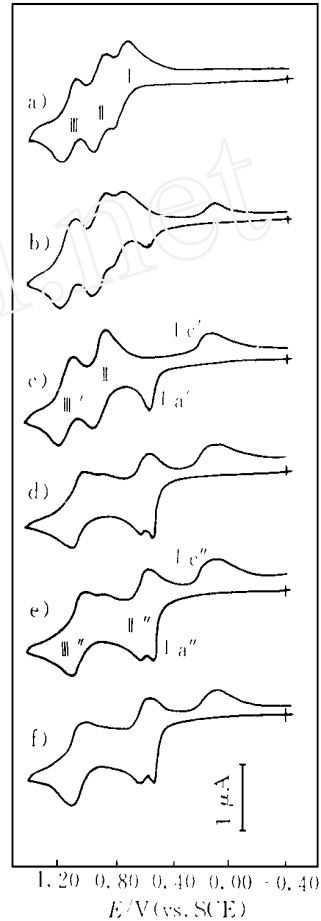


图 1 Br<sup>-</sup> 存在下 (TPP)Co 的循环伏安图  
 Fig. 1 Cyclic voltammograms of (TPP)Co in the presence of Br<sup>-</sup>  
 Mole ratio of the added Br<sup>-</sup> to (TPP)Co in bulk solution: a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 1.9; e) 2.1; f) 2.3  
 C<sub>(TPP)Co</sub> = 0.94 mmol/L, C<sub>TBAP</sub> = 0.1 mol/L  
 Scan rate: 200 mV/s,  
 Working electrode: Ø 1 mm

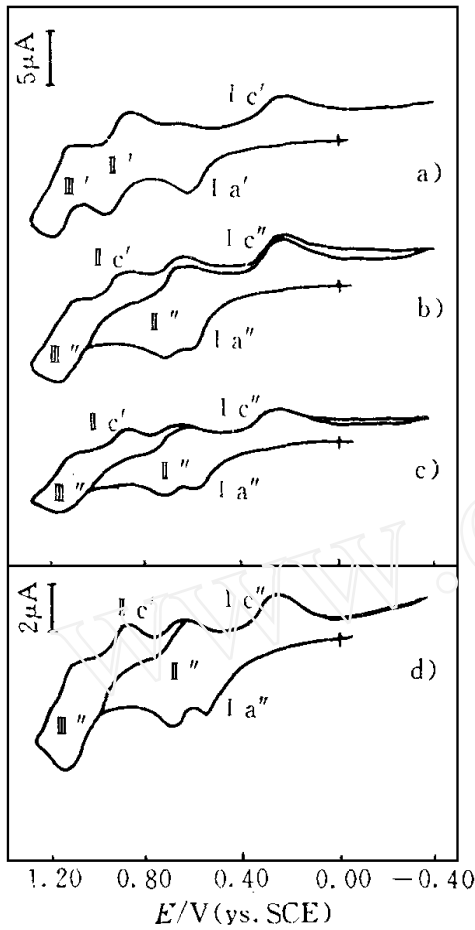


图 2 Br<sup>-</sup>存在下(TPP)Co 的薄层循环伏安图

Fig. 2 Thin-layer cyclic voltammograms of (TPP)Co in the presence of Br<sup>-</sup>

Mole ratio of the added Br<sup>-</sup> to (TPP)Co in bulk solution: a) 1; b) ,c) ,d) 2

C<sub>(TPP)Co</sub> = 0.33 mmol/L, C<sub>TBAP</sub> = 0.1 mol/L

Scan rate/mV s<sup>-1</sup>: a, b) 20; c) 10; d) 5

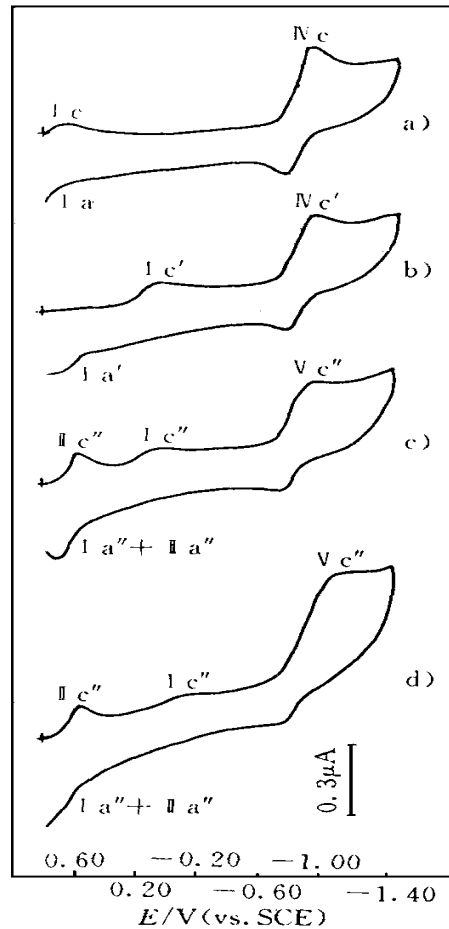


图 3 Br<sup>-</sup>存在下(TPP)Co 的微电极循环伏安图

Fig. 3 Microelectrode voltammograms of (TPP)Co in the presence of Br<sup>-</sup>

Mole ratio of the added Br<sup>-</sup> to (TPP)Co in bulk solution: a) 0; b) 1; c) 2.7; d) 18.2

C<sub>(TPP)Co</sub> = 1.4 mmol/L, C<sub>TBAP</sub> = 0.1 mol/L

Scan rate: 20 V/s

Working electrode: Ø0.025 mm

(TPP)Co( ) (Br<sup>-</sup>) 发生还原被消耗,致使平衡(2)向右移动,结果(TPP)Co( ) (Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 转化成了(TPP)Co( ) (Br<sup>-</sup>)并在后者的还原电位下还原.Br<sup>-</sup>浓度高时,这种平衡转化在一定程度上被抑制,即有更多的(TPP)Co( ) (Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>在更负的自身还原电位下还原.微电极快扫 CV

实验中,由于更多的(TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>在  $E_c$  或  $E_c$  电位处来不及向与其平衡的(TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>)转化,所观察到的  $E_c$  或  $E_c$  峰电流就比较小.因为(TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>的还原电位与Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)的相近甚至比Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)的更负,使得后者的还原受到了影响.

### 3 结 论

1) Br<sup>-</sup>能够对(TPP)Co氧化还原行为尤其Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)过程产生较大影响,在较高浓度及扫速较快时,可以观察到Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)还原被移到更负的电位处.

2) 由于Br<sup>-</sup>的半径较大,容易被氧化,配位能力不象F<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>那样强,因而表现出特殊行为,如轴向配位Br<sup>-</sup>之一的“氧化脱落”以及对(TPP)Co氧化还原的影响没有F<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>的强等.

## Electrochemical Investigation of Effect of Br<sup>-</sup> on Redox Behavior of (TPP)Co

Yan Chuanwei \*      Lin Haichao

(State Key Lab. for Corrosion and Prot., Inst. of Corr. and Prot. of Metals, Chinese Acad. of Sci., Shenyang 110015)

Lin Xiangqin

(Dept. of Chem., Univ. of Sci. and Tec. of China, Hefei 230026)

**Abstract** The effect of Br<sup>-</sup> anion on electrochemical behavior of (TPP)Co was investigated in 1,2-dichloroethane solution by microelectrode and third layer cyclic voltammetry technique. It was found that the axially coordination of one Br<sup>-</sup> anion to (TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> shifts the potential of porphyrin system to more positive value. The reduction peak of 0.12 V(vs. SCE) is attributed to the reduction of (TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>). It is also postulated that the reduction of (TPP)Co(Ⅱ)(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub> occurred at a more negative potential where the reduction of the Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ) process happened.

**Key words** Tetraphenylporphyrin cobalt, Axial coordination, Bromide anion, Cyclic voltammetry

## 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 Kadish K M, Lin X Q, Han B C. Chloride-binding reactions and electrochemistry of (TPP)Co and (TPP)Co<sup>III</sup>Cl in dichloromethane. *Inorg. Chem.*, 1987, 26:4 161
- 4 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
- 5 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
- 6 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:[博士学位论文]. 长春:中国科学院长春应用化学研究所, 1995
- 7 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
- 8 Adler A D, Longo F R, Kampas F et al. On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32:2 443
- 9 Lin X Q, Kadish K M. Vacuum-thin-layer spectroelectrochemical cell with a doublet Platinum Gauze working electrode. *Anal. Chem.*, 1985, 57:1 498
- 10 林祥钦,严川伟. 中性配体存在下(OEP)Co的电化学和光谱电化学研究. *化学学报*, 1997, 55:521
- 11 Souza F D, Villard A, Caemelbecke E V et al. Electrochemical and spectroelectrochemical behavior of Cobalt(II), Cobalt(III) and Cobalt(IV) complexes of meso-tetraphenylporphinate bearing bromides on the meso-pyrrole positions. *Inorg. Chem.*, 1993, 32:4 042