

1996-11-28

Study of Electrochemistry of Octa Butyl 2, 3 Naphthalocyanine Manganese(III) in Nonaqueous Solvents

Suling Yang

Ersheng Liu

Naisheng Chen

Jinling Huang

Recommended Citation

Suling Yang, Ersheng Liu, Naisheng Chen, Jinling Huang. Study of Electrochemistry of Octa Butyl 2, 3 Naphthalocyanine Manganese(III) in Nonaqueous Solvents[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(4): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3094

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss4/15>

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.

研究简报 ·

非水溶剂中八丁氧基 2,3-萘酞菁氯锰() 的电化学研究

杨素苓 刘尔生 陈耐生 黄金陵

(福州大学化学系,福州 350002)

王晓玉 卜平 段武彪 吴谊群 左霞

(黑龙江大学化学系,哈尔滨 150080)

金属萘酞菁配合物由于含有比相应的酞菁配合物更大的 π -共轭体系,因而具有更特殊的光、电、磁和催化性能^[1,2],可望作为高新技术领域的功能材料.本文在合成标题配合物基础上,较系统地应用循环伏安法(CV法)研究了其在非水溶剂 Py、DMSO、DMF 和 CH_2Cl_2 中的电化学反应,并讨论了溶剂性质及配合物结构与电化学反应的关系.

1 实验部分

1.1 试剂

实验用 $(\text{BuO})_8\text{NpCm}(\)\text{Cl}$ 配合物为本课题组自制,元素分析结果为:C 69.21%,H 6.49%,N 7.90%,Mn 4.20%(计算值:C 69.64%,H 6.38%,N 8.12%,Mn 3.99%).支持电解质:高氯酸四乙基铵盐(TEAP,GR级,USA)所用溶剂均按文献^[3]方法纯化后进行CV检测,证实测定的电位区间内无氧化还原行为.

1.2 仪器与方法

CV测试采用BAS-100A型电化学分析仪,DMP-40型绘图仪.实验前,测量系统用 $2\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KNO_3 水溶液校准,电位测量误差为 $\pm 0.004\text{ V}$.

测试液先在相应溶剂中配成 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 TEAP 基底液,然后将配合物 $(\text{BuO})_8\text{NpCm}(\)\text{Cl}$ 按 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 浓度溶于基底液中,测试前通高纯氮气除氧 10 min,测试过程在氮气下进行.采用三电极体系,Ag/AgCl 为参比电极,铂丝和铂片分别作为辅助电极和工作电极.电位扫描速度 100 mV/s ,扫描电位范围 $+1.2\sim -1.8\text{ V}$,温度 25 ± 1 .

2 结果与讨论

2.1 $(\text{BuO})_8\text{NpCm}(\)\text{Cl}$ 的电化学氧化还原过程

图1为在不同溶剂中测得的 $(\text{BuO})_8\text{NpCm}(\)\text{Cl}$ 的循环伏安曲线,从图可以求出与各电流峰相应的半波电位值.根据氧化还原过程可逆性判据^[4],图1中各阳极峰电流与阴极峰电流

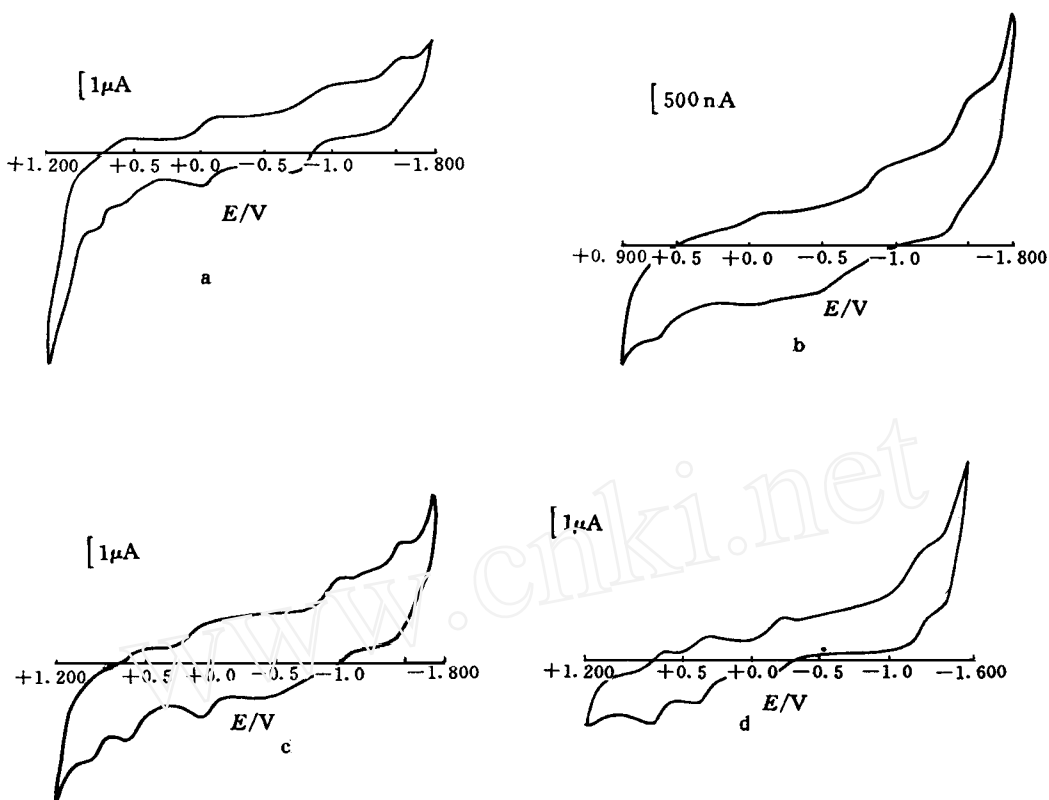
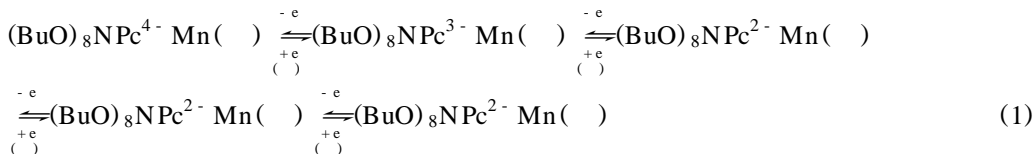


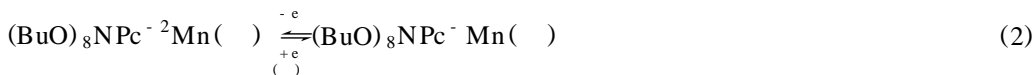
图 1 不同溶剂中 $(\text{BuO})_8\text{NPcMn}(\)\text{Cl}$ 的 CV 图
a. Py; b. DMSO; c. DMF; d. CH_2Cl_2

Fig. 1 Cyclic voltammograms of $(\text{BuO})_8\text{NPcMn}(\)\text{Cl}$ in various solvents

之比 (i_{pa}/i_{pc}) 均接近于 1, 峰电位差为 58 ~ 88 mV (见表 1), 并且峰位与扫描速度无关, 可认为上述四种溶剂中的氧化还原过程为单电子转移过程, 且为可逆或准可逆反应. 另外, 参照金属萘酞菁和金属酞菁配合物电化学研究结果^[5~7], 可指认 $(\text{BuO})_8\text{NPcMn}(\)\text{Cl}$ 的氧化还原过程应分别为



在 DMF 溶剂中, 还观察到半波电位为 $E_{1/2} = 0.88 \text{ V}$ ($E_p = 63 \text{ mV}$) 的电流峰, 其氧化还原过程可指认为



2.2 溶剂对氧化还原行为的影响

从表 1 还可看出, 相同实验条件下, 标题配合物在 DMSO、DMF、Py 溶剂中相应的氧化还

原半波电位值基本相近,且比 CH_2Cl_2 溶剂中明显负移.这可能是由于 Py、DMSO、DMF 溶剂,作为路易斯碱(其配位能力通常以溶剂的给予体数(DN)表征,Py、DMSO、DMF 的 DN 数分别为 33.1、29.8、26.6)易与中心锰离子发生轴向配位,结果,使萘酞菁平面分子上的电子密度增大,导致萘酞菁大环还原电位负移,同时也使中心 +2 价态的锰相对于 +3 价态的锰趋于稳定.

表 1 $(\text{BuO})_8\text{NpMn}(\text{O})\text{Cl}$ 在四种溶剂中的氧化还原半波电位Tab. 1 Half-wave potentials of reactions for $(\text{BuO})_8\text{NpMn}(\text{O})\text{Cl}$ in four solvents

氧化还原 过 程	Py		DMSO		DMF		CH_2Cl_2		+0.887	
	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_p(\text{mv})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_p(\text{mv})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_p(\text{mv})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_p(\text{mv})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_p(\text{mv})$
Py	-1.489	63	-0.816	86	-0.041	88	+0.615	63		
DMSO	-1.405	64	-0.806	65	-0.033	61	+0.634	59		
DMF	-1.439	58	-0.911	69	-0.027	58	+0.604	57	+0.887	63
CH_2Cl_2	-1.165	75	-0.172	58	+0.365	68	+0.702	59		

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2, \quad E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$$

2.3 取代基对配合物氧化还原行为的影响

图 2 为在 Py 溶剂中,八丁氧基取代与无取代的 2,3 萘酞菁锰(II)的 CV 图.如图可见,于 Py 溶剂中,在萘酞菁环上有无取代基并不改变其氧化还原过程,它们均表现为二个氧化过程和二个还原过程,即中心 $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{IV})$ 和萘酞菁环的 $\text{NpC}^{2-}/\text{NpC}^{3-}$ 、 $\text{NpC}^{3-}/\text{NpC}^{4-}$.但与八丁基氧基取代配合物相比,无取代配合物的氧化还原半波电位均向正电位偏移,此结果与甲氧基取代的和无取代的金属酞菁配合物的 CV 图相似^[8],说明取代基的引入对具有大共轭系统的酞菁、萘酞菁环的影响,一般不会改变其电化学过程,但可改变其氧化还原电位.吸电子基团取代基,如 CN^- 、 RCOO^- 可降低环的负电荷,而供电子基团取代基,如 RO^- 、 R^- 则可提高环的电子密度.因此,取代基的引入,不仅对于改善金属酞菁和萘酞菁配合物的溶解性有重要作用,而且对研究其电化学性质从而开拓其应用也可能有重要意义.

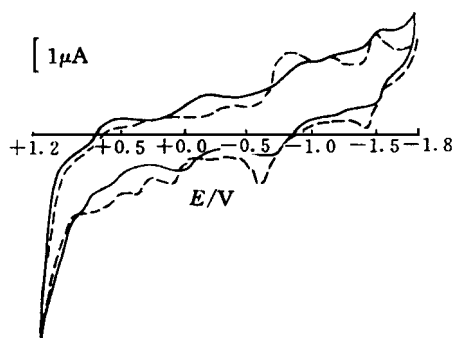


图 2 Py 溶剂中的 CV 图

----- $\text{NpCmanganese}(\text{II})\text{Cl}$
 —— $(\text{BuO})_8\text{NpCmanganese}(\text{II})\text{Cl}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of $\text{NpCmanganese}(\text{II})\text{Cl}$ (-----) and $(\text{BuO})_8\text{NpCmanganese}(\text{II})\text{Cl}$

(——) in Py solvent

3 结 论

1) $(\text{BuO})_8\text{NpCmanganese}(\text{II})\text{Cl}$ 在 Py、DMSO、DMF 和 CH_2Cl_2 等溶剂中有四个氧化还原过程,在 DMF 中还可观测到 $E_{1/2} = 0.88 \text{ V}$ 的第五个氧化还原过程,它们均为可逆和准可逆单电子转移.

2) 溶剂的供电子能力对标题配合物的氧化还原行为有一定影响,氧化还原半波电位顺序

为 Py DMSO DMF < CH₂Cl₂.

3) 八丁氧基取代的与无取代的萘酞菁锰配合物相比,两者有基本相同的氧化还原过程,但供电子取代基的引入可使氧化还原电位负移,这与取代的金属酞菁配合物电化学性质相似.

Study of Electrochemistry of Octa-Butyl 2, 3-Naphthalocyanine Manganese() in Nonaqueous Solvents

Yang Suling Liu Ersheng Chen Naisheng Huang Jinling

(Dept. of Chem., Fuzhou Univ., Fuzhou 350002)

Wang Xiaoyu Pu Ping Duan Wubiao Wu Yiqun Zuo Xia

(Dept. of Chem., Heilongjiang Univ., Harbin 150080)

Abstract The electrochemical behavior of 5,9,14,18,23,27,32,36-Octa-Butyl 2,3-Naphthalocyanine Manganese () [(BuO)₈NPcMn()Cl] in four nonaqueous solvents was studied by means of cyclic voltammetry, and the corresponding half-wave potentials ($E_{1/2}$) of redox reactions were obtained. Four (or five) pairs of redox peaks were assigned. The solvent effect on the electrochemical characteristics of this coordination compound was also discussed preliminarily, and the electrochemical behavior of the complex was compared with that of nonsubstituted naphthalocyanine.

Key words Octa-butyl 2,3-naphthalocyanine manganese (), Electrochemistry, Nonaqueous solvents

References

- 1 志村幸雄,志村美知子. ナフトロシアニソ色素. 染料と药品,1992,37(12):321
- 2 Cook MJ, Dunn AJ, Howe SD, Thomson AJ. Octaalkoxy phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivative; Dyes with Q-band Absorption in the Far Red of Near Infrared. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1988, (1):2453
- 3 Perrin D D, Arovegó W L F and Perrin D R 著,时雨译,王 段,长强校. 实验室化学药品的提纯方法,第二版,北京:化学工业出版社,1987:53~361
- 4 Anson F,(讲演稿)黄慰曾等编译,高晓霞,杨文治校. 电化学和电分析化学. 北京:北京大学出版社,1983:14
- 5 Lever A B P, Minor P C, Wilshire J P. Electrochemistry of Manganese Phthalocyanine in Nonaqueous Media. *Inorg. Chem.*, 1981, 20:2550
- 6 Hanack M, Renz G, Strahle J, Schmid S Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyanine) iron Compounds and Bisaxially Coordinated Isocyanide Complexes. *J. Org. Chem.* 1991, 56:3501
- 7 吴 星,姚 荣等. 四苯氧基酞菁镁、锰、铝和锌的合成和性质. 无机化学学报,1994,10(2):178
- 8 Orihashi Y, Nishikawa M, Ohno H et al. Effect of Substituents on Oxidation Potential of Phthalocyanines and Electrocrystallization. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60:3731