中 国 科 学
1992年7月 B 辑 第7期

四苯基卟啉合钴电化学催化还原二卤代乙烷的研究*

林祥钦 刘殿骏 汪尔康

（中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室，长春 130022）

摘 要

本文以电化学、薄层电化学，可见-紫外现场光谱电化学和计算机数字模拟等方法，研究了四苯基卟啉合钴在N, N-二甲基甲酰胺和1, 2-二氯乙烷溶液中电化学催化还原1, 2-二溴乙烷和1, 2-二氯乙烷的电极过程，测定了平行催化反应速率常数分别为 1.2×10^3 和 $5\,mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$.

关键词 钴卟啉、催化还原、二卤乙烷、电化学、光谱电化学

1, 2-二溴乙烷(DBE)被用作植物生长促进剂和汽油中铅的净化剂而广为使用，但多卤代烷也是一种可疑的致癌物质. 基于 Vitamin B_{12} 的电化学催化还原，在油水两相乳浊液中进行，用脉冲极谱法测定汽油中的DBE，检测下限可达 11ppm[1].

我们曾考查四苯基卟啉合钴 Co(II)TPP 在二氯甲烷存在下的电极过程[2]，Co(II)TPP 电化学催化还原伯取代单卤代烷通常生成钴烷基络合物[3]，但对邻位多卤代烷的反应未见有详细的报道.

本文以电化学和现场可见-紫外光谱电化学的方法，对 Co(II)TPP 在非水介质中电化学催化还原1, 2-二溴乙烷和1, 2-二氯乙烷(DCE)的电极过程进行了探讨. Co(I)TPP 与二溴乙烷的反应相当灵敏，实验测得均相速率常数为 $1.2\times10^3 mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，可望用于有机溶剂中DBE的电化学测定.

一、实 验 部 分

N, N-二甲基甲酰胺(DMF，北京防化研究院)，加 CaH_2 减压蒸馏后使用；支持电解质四丁基高氯酸铵(TBAP)，以四丁基氢氧化铵(上海试剂一厂)与高氯酸中和，将沉淀分离干燥，在无水乙醇中重结晶两次，真空烘干(40℃)后使用. 1, 2-二氯乙烷(DCE，北京化工厂)加 P_2O_5 蒸馏后使用；1, 2-二溴乙烷(DBE)分析纯(北京化工厂)直接使用；Co(II)TPP 以文献方法合成[2, 3].

电化学系统使用自制循环伏安仪，与 YEW 3655(日本横河电气株式会社)分析记录仪联用；

1991-04-20 收稿，1991-12-19 收修改稿

*国家自然科学基金资助项目

使用自己设计的气密型全玻璃电化学池做常规伏安实验．三电极系统，直径0.5mm铂盘电极为工作电极；1—2cm长铂丝为对极；参比电极是饱和甘汞电极，置于玻璃盐桥中与本体溶液分离．高纯氩气用于除氧．

薄层电解实验在电极体插入式铂片电极薄层光谱电化学池中进行，薄层池体积为27.8μl，边际扩散效应较小[4]．

现场光谱测量使用90目铂网工作电极光透薄层光谱电化学池，光程约为0.2mm[5]，在TN 6500(美国TRACOR公司)二极管阵列检测器多道快扫描光谱仪上进行．

二、结果和讨论

1. DMF溶液中的电化学

在DMF溶液中Co(II)TPP的循环伏安曲线见图1(a)，从平衡电位 −0.4V开始，做负向半周期循环伏安扫描时，呈现两步单电子转移的可逆还原过程，半波电位，$E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$，分别在−0.80V和−1.90V，分别对应于Co(II)/Co(I)和Co(I)TPP/[Co(I)TPP]$^-$电子转移过程[2, 6]．电位正向半周期扫描时呈现两步单电子氧化过程，第一步氧化对应于中心金属钴的Co(III)/Co(II)过程，半波电位大约在0.25V，在200mV/s扫速下峰电位差约为250mV，呈动力学特征．这是由于二价钴倾向于形成五配位络合物，而三价钴倾向于形成六配位结构，DMF具有较强配位性(DN= 26.6)，因此引起氧化还原峰电位的分离；这与钴卟啉在强配位性吡啶分子以及氯阴离子存在下的行为十分相似[3, 7]．第二步氧化，半波电位在1.05V，接近溶剂电位窗正极限，该步反应对应于卟啉环的氧化，生成阳离子自由基[5]．

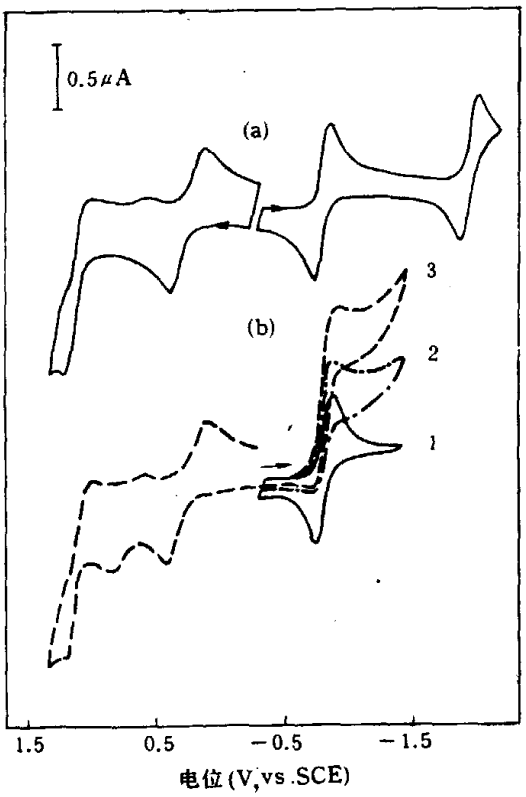


图1　DMF溶液中Co(II)TPP的循环伏安曲线

(a)在DMF/0.1mol·dm^{-3}TBAP中的循环伏安曲线，(b)加入DBE后的循环伏安曲线．DBE浓度分别为：1——0.0，2——1.74×10^{-3}，3——4.06×10^{-3} mol·dm^{-3}．Co(II)TPP浓度：1.87×10^{-3} mol·dm^{-3}，扫描速度0.2V/s

向溶液中加入DBE时，随DBE浓度增加，Co(II)TPP第一步还原波峰显著增高，而峰电位没有明显移动，再氧化峰逐渐减低，伏安曲线逐渐趋于S型．如图1(b)所示．继续增加DBE浓度，催化电流逐渐与扫描速度无关，为DBE向电极表面的柯泰尔扩散速度控制的极限催化电流．

当卤代烷浓度远大于Co(II)TPP浓度时，催化反应可按拟一级反应处理，利用S型极限催化电流关系式$I=nFSD^{1/2}C_a(K_1C_p)^{1/2}$可以计算均相反应速率常数[8]．在20—30倍过量的DBE浓度下，测得$K_1=1.2\times10^3$mol$^{-1}\cdot$dm$^3\cdot$s^{-1}．这一数值与VB_{12}在AOT油水乳浊液中的催化还原DBE反应速率常数$K=10^4$[1]可比较．

Co(I)TPP催化还原某些卤代烷可能生成烷基钴络合物而失活，新生烷基钴卟啉可以在电极上还原，半波电位在−1.3V和−1.37V之间，受烷基结构影响较小[3]．为了考查反应产物，

在过量 DBE 存在下，控制电位在 −1.0V 恒定一段时间，使电极附近扩散层内还原态钴卟啉 Co(I)TPP 与卤代烷充分反应，然后使电位向负做循环伏安扫描，在 −1.0V 和 −1.5V 之间并没有还原峰出现，即没有钴-碳键化合物产生，而当电位超过 −1.6V 时见到一不可逆还原峰，是 DBE 的直接电极还原[9].

如果电极电位向负扫描到 −1.5V 转折向正做循环伏安扫描，则在金属中心钴的氧化波和卟啉环的氧化波之间出现一个不可逆的氧化波，波峰电位为 0.73V，为催化还原产物之一 Br^- 的电极氧化峰(图 1(b)). 在 Rh(I)TPP 与溴苯的反应中，也观察到游离 Br^- 的氧化峰[10]. Co(I)TPP 与单卤代烷反应也观察到反应生成卤素阴离子的氧化波[3]. 虽然卤素阴离子可能在钴金属中心轴向配位[2]，但在较强配位性的 DMF 中，Br^- 对钴金属中心的配位影响应当很小，因此 Co(III)/Co(II)氧化还原电位与伏安曲线基本上没有发生变化.

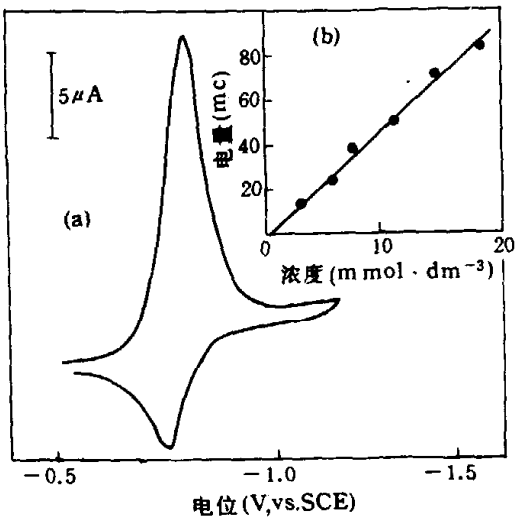


图 2 1, 2-二溴乙烷存在下，Co(II)TPP 还原的薄层伏安图(a)，还原电量与浓度的关系曲线图(b)

Co(II)TPP 浓度: 1.14×10^{-3} mol · dm^{-3}，电位扫描速度: 5 mV/s

在 DBE 存在下，Co(II)TPP 还原步骤的薄层伏安曲线见图 2(a)，催化还原峰呈现良好，峰电位在 −0.80V，再氧化峰依然存在，为 Co(I)/Co(II)过程，峰电位为 −0.73V . 从催化还原峰的积分电量中，扣除 Co(II)的还原电量，即得到薄层中 DBE 的还原电量，从而确定DBE 被催化还原的电子数. 作DBE 薄层还原电量和浓度关系图得一过原点直线，斜率 $=nFV$ (n 是DBE 的还原电子数，V是薄层溶液体积，F 为Faraday常数)，求得 n 值为 1.74，为 2 个电子的催化还原过程(图 2(b)).

两个卤素原子同时被还原而游离的机制，在邻位双卤代乙烷的还原反应中可以见到，并与烯烃的生成相关[9]. 电极反应为:

$$Co(II)TPP + e \rightleftharpoons Co(I)TPP,\quad K^0 \qquad (1)$$

电生的 Co(I)TPP 与 DBE 发生均相氧化还原反应而再生 Co(II)TPP:

$$Co(I) + CH_2BrCH_2Br \rightarrow Co(II) + [CH_2BrCH_2]^{\cdot} + Br^-,\quad K_1 \qquad (2)$$

$$Co(I) + [CH_2BrCH_2]^{\cdot} \rightarrow Co(II) + CH_2CH_2Br^-,\quad K_2 \qquad (3)$$

$$CH_2CH_2Br^- \rightarrow CH_2CH_2 + Br^- \quad . \qquad (4)$$

根据这一机理，我们采用幂函数阵列单元的数字模拟方法[11]，用计算机模拟此催化反应，设(3)和(4)式均相反应为快步骤，反应(2)式为催化反应的控制步骤($K_2 \gg K_1$)，得到在不同 K_1 值时的催化电流曲线(见图 3(a)). 以不同 K_1 值时的催化电流和扩散电流比值作工作曲线(见图 3(b)). 据此求 K_1 值，结果与 1.2×10^3 $mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$ 相同.

2. DMF 溶液中的现场薄层光谱电化学

现场薄层光谱电化学的方法可以使电极反应的产物保留在薄层区间被检测，可以进一步检验电极反应的机理. 我们考察了在 DBE 存在下 Co(II)TPP 还原过程的光谱变化. (见图4(a))，初始 Co(II)TPP 光谱 S 带在 406nm，Q 带在 524nm. 电位从 0.0V 向 −1.0V 阶跃后，光谱逐渐发生变化，S 带形成双峰，峰位分别在 355nm 和 408nm，Q 带变成平台，在 450nm 到

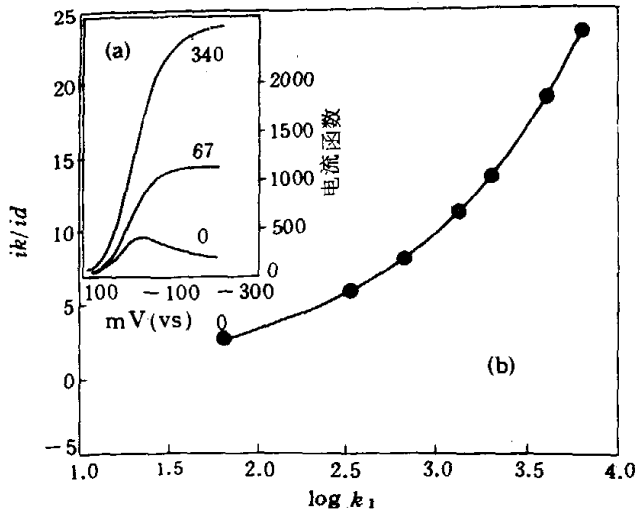


图3　Co(II)TPP/DBE体系电化学催化反应的计算机数字模拟

(a)不同催化速率(k_1)时的线性伏安电流曲线，图上的数字为K_1值；(b)不同K_1值时峰电流与$\log k_1$值的工作曲线．模拟条件：$\alpha=0.5$，$K^0=1.2\times10^{-2}$ cm·s^{-1}[6]，$C_{DBE}/C_{CoTPP}=40$，扩散系数$D_{DBE}=1.3\times10^{-5}$cm^2·s^{-1}[1]，$D_{CoTPP}=2\times10^{-6}$ cm^2·s^{-1}[6]，扫速 0.1 V/s

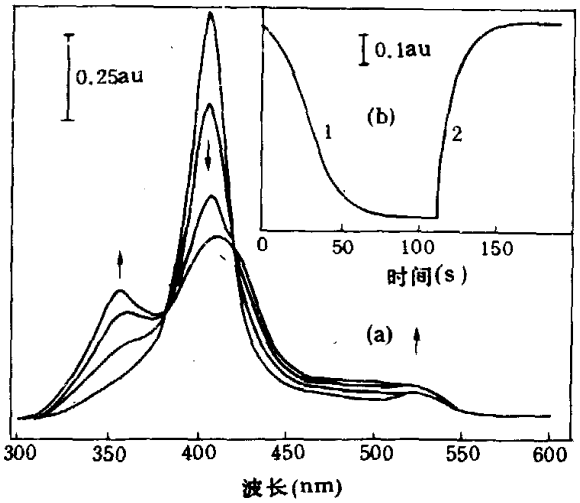


图4　Co(II)TPP/DBE体系的现场薄层光谱

(a)电位从0.0V到−1.0V阶跃时的吸收光谱变化曲线；(b)410nm波长处的时间-吸收曲线，(1)电位从0.0V到−1.0V，(2)电位从−1.0V到0.0V．DBE浓度为4.2×10^{-4} mol·dm^{-3}；Co(II)TPP浓度为4.5×10^{-4}mol·dm^{-3}

550nm范围内有广泛的吸收，是一价钴卟啉的吸收光谱，与烷基钴卟啉光谱有明显区别[2, 3, 6]．这一变化过程呈现4个等吸收点，分别在308, 381, 420和545nm处，说明反应终了钴卟啉形态单一，为Co(I)TPP．

设定波长为410nm作电位阶跃下的时间-吸收曲线于图4(b)，可见在0.4mmol·dm^{-3} DBE存在下，开始30s只有约50%的Co(II)被还原成Co(I)，而氧化过程的电位阶跃，开始30 s有95%的Co(I)转化为Co(II)．Co(II)TPP还原电解的时间延长，是由于电生的Co(I)TPP催化还原DBE而不断再生Co(II)TPP，直到薄层内DBE耗尽为止．DBE及其还原产物在所研究的波长区间没有明显的光谱吸收响应．

3. DCE溶液中的电化学

在DMF溶液中，即使DCE浓度比Co(II)TPP浓度高数倍，也不能观察到明显的催化还原电流．

在DCE溶液中，Co(II)TPP的循环伏安曲线见图5(a)．图中可见，Co(II)TPP呈现出3个较可逆的单电子转移氧化步骤，半波电位分别在0.78, 0.98和1.15V，分别对应于中心金属Co(II)的氧化和卟啉环的两步氧化．由于DCE是非配位性溶剂，Co(III)/Co(II)的氧化还原峰对没有明显的分离．Co(II)TPP还原过程呈现出一个S形催化还原电流大峰，峰电流约为Co(II)单电子氧化峰的4.5倍，峰电位为−0.8V．这是Co(II)TPP的电极生成Co(I)TPP催化还原DCE的过程．由于被催化还原物质是大量的溶剂，电极反应由Co(II)TPP扩散到电极表面的速度控制．当λ大于1.5时，($\lambda=K_1Ct$; C为DBE浓度，t为单次扫描持续时间)催化波峰电流(I_p)与扩散电流(I_d)的关系，可近似以$I_p/I_d=\lambda^{1/2}\pi^{1/2}$式计算[8]，估算得均相反应速率常数$K_1$为5mol^{-1}·dm^3·s^{-1}．DBE的还原电位为−1.6V，而DCE负于−2.0V，Co(II)TPP

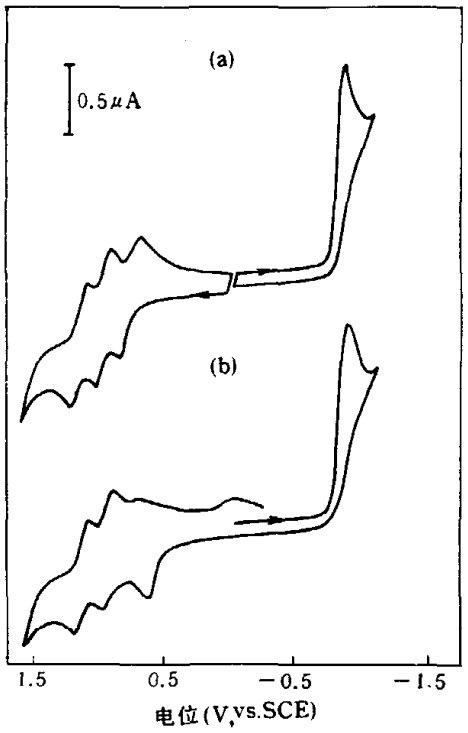


图 5 在 1, 2-二氯乙烷/0.1mol · dm^{-3} TBAP 中, Co(II)TPP 的循环伏安曲线
Co(II)TPP 浓度为 1.0×10^{-3}mol · dm^{-3}, 扫描速度为 0.2V/s

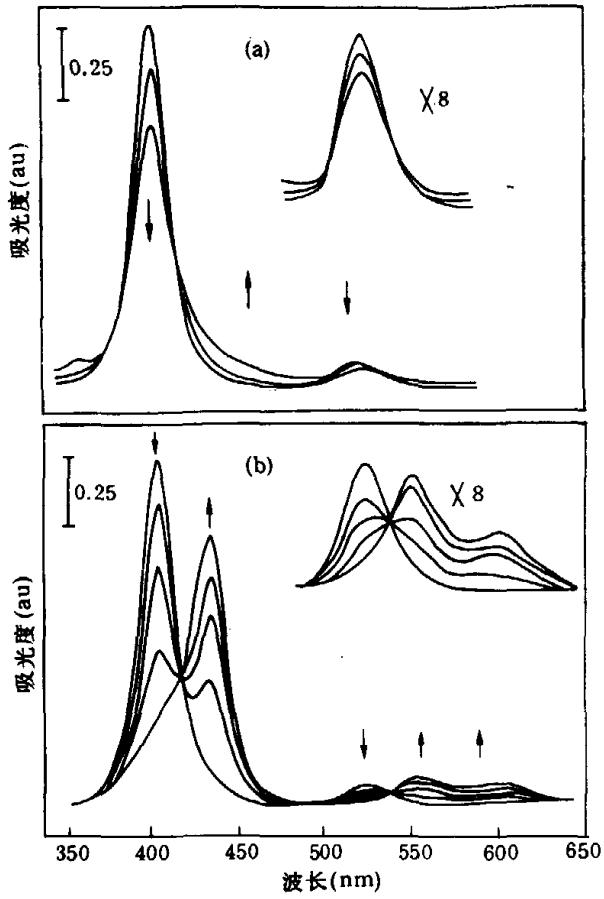


图6 在 1, 2-二氯乙烷/0.1mol · dm^{-3} TBAP 中, Co(II)TPP 的现场薄层光谱变化
电极电位: (a)从 0.0 到 −1.0V; (b)从 −1.0 到 0.55V

存在下的催化还原, 使过电位分别减少 800mV 与 1200mV 以上.

从图 5(b)可见, 自 −1.0V 回转向正电位方向扫描的伏安曲线上, Co(II)TPP 的氧化峰电位出现移动. 第一步氧化峰由原来的 0.78V 负移到 0.57V, 第二步氧化峰也呈负移趋势. 这是由于催化反应生成的氯阴离子在钴金属中心的轴向配位所引起. 当氯离子浓度低时, Cl^- 与钴以 1:1 配位, 引起 Co(III)/Co(II)氧化还原峰电位的移动; 在高浓度时以 2:1 配位, 形成六配位结构, 可进一步引起卟啉环氧化峰电位的负移[2].

4. DCE 溶液中的现场薄层光谱电化学

从 0.0V 到 −1.0V 电位扫描中的薄层现场光谱变化见(图 6(a)). Co(II)TPP 的特征吸收光谱, S 带在 402nm, Q 带在 521nm, 随电位向负扫, 峰高仅略有降低. 这显然是由于大量 DCE 存在, 使得大部分电生的 Co(I)TPP 被氧化而再生为 Co(II)TPP, 薄层溶液中仅有较少量的 Co(I)TPP 存在.

当电位从 −1.0V 向正扫描时, 峰高又恢复为原来的高度, 表明 Co(II)TPP 在电化学催化反应中是化学可逆的, Co(I)TPP 并没有与 DCE 的还原产物结合生成新的化合物或发生分解. 而当电位继续向正扫描到 0.55V, 光谱变化见图 6(b). 从图中可见, 二价钴的吸收峰逐渐降低以至消失, 新吸收峰发生在 432, 540 和 596nm, 有 4 个等吸收点分别在 379, 416, 475 和 535nm. 新生光谱与(TPP)Co(III)Cl_2 的光谱特征相一致[2]. 当电位继续向正扫描时, (TPP)

Co(III)Cl_2的特征吸收峰开始逐渐降低，到0.65V时，即明显出现钴卟啉阳离子自由基的吸收光谱，这与以前报道的双氯离子配位使卟啉环氧化电位负移的情形相一致[2].

Co(II)TPP是一种比较容易合成的模型化合物，虽然在催化还原某些卤代烷烃等反应中不很稳定，常伴随烷基化或降解反应发生，但本文考察的Co(II)TPP与DBE及DCE的催化还原反应体系，没有观察到这种现象. 这可能是由于在非水溶剂中邻位卤代烷的还原过程有强烈的形成双键趋向，使钴-碳键化合物不能产生.

参　考　文　献

[1] Rusling, J.S., Connors, T.F. & Owlia, A., *Anal. Chem.*, **59**(1987), 2123.

[2] Kadish, K.M., Lin X.Q. & Han, B.C., *Inorg. Chem.*, **26**(1987), 4161.

[3] Maiya, G.B., Han, B.C. & Kadish, K.M., *Langmuir.*, **5**(1989), 645.

[4] 林祥钦、刘殿骏、汪尔康，物理化学学报，**5**(1989)，719.

[5] Lin, X.Q. & Kadish, K.M., *Anal. Chem.*, **57**(1985), 1498.

[6] Lexa, D., Savant, J.M. & Soufflet, J.P., *J. Electroanal. Chem.*, **100**(1979), 159.

[7] Lin, X.Q., Boisseliev-Cocolios, B. & Kadish, K.M., *Inorg. Chem.*, **25**(1986), 3242.

[8] Bard, A.J. & Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, J. wiley & sons, Inc., 1980.

[9] Tokoro, R., Buewitz, R. & Osteryoung, J., *Anal. Chem.*, **58**(1986), 1964.

[10] Anderson, J.E., Yao, C.L. & Kadish, K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(1987), 1106.

[11] Feldberg, S.W., *J. Electroanal. Chem.*, **127**(1981), 1.