

## 微铂电极上 1-酰基二茂铁动力学参数的测定

季 斌 邵子厚\* 鞠焯先 李 超

(南京大学配位化学国家重点实验室, 配位化学研究所, 南京 210093)

本文合成并研究了 1-酰基二茂铁在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的伏安行为, 测定了它们在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中不同支持电解质浓度时的扩散系数, 并分别用 Z. Galus 和 K. Aoki 方法计算了两种状态下的电子迁移速率常数。讨论了取代基的诱导效应和共轭效应及其链长对 1-酰基二茂铁的动力学性质的影响以及支持电解质及其浓度等因素对伏安曲线的影响。

关键词: 微电极 1-酰基二茂铁 循环伏安法  
扩散系数  
电子迁移

用电化学的方法来研究二茂铁衍生物的各种性质已有不少报道, 例如聚乙烯二茂铁修饰电极及二茂铁衍生物修饰铂支撑双层脂膜的电化学研究, 不同取代基对二茂铁衍生物式量电位的影响, 双取代二茂铁电聚合膜的合成等等。近年来, 二茂铁衍生物还用以制备 LB 膜以及金属有机铁电液晶<sup>[1,2]</sup>, 充分展示了这类有机金属化合物在光电材料中的潜在应用。

迄今为止, 由于二茂铁衍生物的热力学和动力学数据相当少, 这对于在电极表面上通过自组装构筑电子给体-电子受体超分子体系是十分不利的, 为此, 有必要对不同取代基的二茂铁衍生物的热力学和动力学性质进行研究。

用微电极测定具有较大速率常数的化合物的电化学性质是一种比较可靠、精确的方法, 常用于快速电子转移、电子转移中的化学偶联、成核作用、扩散系数的测定等领域。

本文合成了四种 1-酰基二茂铁  $\text{FcX}$  ( $\text{X} = -\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n = 10, 12, 14, 16$ ), 取代基通过一个  $\text{sp}^2$  杂化碳原子与环戊二烯环相联, 并用微铂电极测定了  $\text{FcX}$  的式量电位(或  $E_{1/2}$ ) 及动力学参数, 讨论了支持电解质、取代基的链长对电化学参数的影响。

## 实 验 部 分

### 1 1-酰基二茂铁 $\text{FcX}$ 的制备

0.0108 mol 酰氯( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$ ,  $n = 10, 12, 14, 16$ ) 及 0.0108 mol 无水氯化铝溶于 10 ml 无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 缓慢地滴入溶有 0.0108 mol 二茂铁及 0.002 mol 氯化铝的 25 ml 无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 并在氮气下进行反应, 在室温下搅拌 20 小时后加冰水水解产物, 滤去固状物, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 合并有机相后用水洗至中性, 蒸除溶剂, 将分离所得粗品在甲醇中重结晶后, 得

收稿日期: 1995-09-02。

国家自然科学基金、江苏省自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人。

第一作者: 季 斌, 男, 28 岁, 南京大学配位化学研究所硕士研究生。研究方向: 金属中介体及其液晶性质。

橙黄色粉末状产物,产率 70% 左右。

## 2 仪器和试剂

本实验使用微铂电极为工作电极,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极的三电极体系,以美国 BAS/100B 电化学分析仪进行循环伏安扫描,测量扫描电压对应的电流值。溶剂  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及  $\text{CH}_3\text{CN}$  依次与  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  重蒸后,置于适量活性 4A 分子筛中保存使用。四丁基高氯酸铵(TBAP)按文献合成后<sup>[3]</sup>用无水乙醇重结晶二次,热的二次水重结晶一次,并置于真空干燥箱中于 80 °C 干燥 10 小时后备用。其他化学试剂均为分析纯。

## 3 实验方法

参比电极 SCE 由饱和 KCl 与 0.1 mol/l  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$  溶液的双盐桥构成,微铂电极用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光,再用丙酮清洗后使用,取 5 ml 无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (或  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 加入  $1 \times 10^{-3}$  mol/l 1-酰基二茂铁(或二茂铁)及适量的  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ (0.01 mol/l, 0.1 mol/l) 作支持电解质,在  $26 \pm 0.5$  °C 下,氮气氛围中进行循环伏安扫描(+0.2 ~ +1.4 V) 实验。因  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  易于挥发,故电池经通氮除氧后应处于密封状态。

## 结果与讨论

1-酰基二茂铁的氧化还原性质是通过微铂电极在  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ (0.01 mol/l 及 0.1 mol/l) 与  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  所组成的溶液中,以线性扫描经伏安法来测定的。在微电极上,由于通过电极的法拉第电流及电容电流都很低,使得体系电位降降低,而且微电极的边缘效应可带来很高的扩散传质速率,对一些异相反应速率常数相当大的电极反应,采用微电极,可不必用快速扫描或暂态技术,而以常规的电化学方法就能对其动力学参数进行测定。甚至微电极上的扩散层所具有的稳态特性,在较低的扫描速度下可得到台阶状的伏安曲线<sup>[4]</sup>。

图 1 表示在本实验条件下二茂铁及其衍生物的氧化过程,背景电流很小,可以忽略不计。当没有支持电解质时,所得的 S 形伏安曲线的坡度较小,这是因为溶液中  $iR$  降大,从而使其相应的半波电位正移;而加入  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$  后其 S 形曲线的坡度明显变陡,  $E_{1/2}$  负移,是由于支持电解质的存在可降低高阻介质内部的电位降,并改善电解环境。随着支持电解质浓度的增大,其相应的  $iR$  降可降低 40 mV 左右,因而可获得较准确的  $E_{1/2}$ 。

1-酰基二茂铁  $\text{FcX}$  的氧化还原是一个单电子的反应过程,主要发生在二茂铁及其衍生物的中心离子  $\text{Fe}(\text{II})$  上。图 1 的结果显示,在扫速为 5 mV/s 时,微电极上正反扫描过程的伏安曲线重合,此时容易求得该反应过程的半

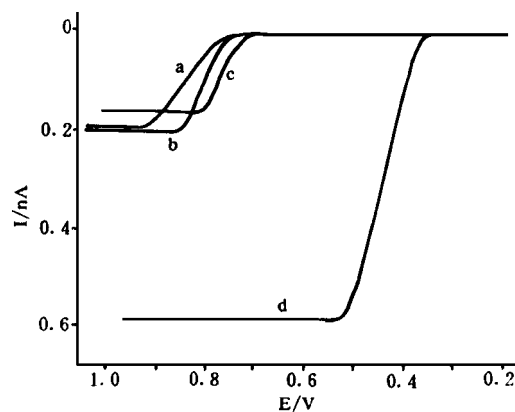


图 1 稳态伏安法的氧化过程

Fig. 1 Steady-state cyclic voltammograms for the oxidation of (a)  $1 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{FcX}$  + dichloromethane (b)  $1 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{FcX}$  in 0.01 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  + dichloromethane (c)  $1 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{FcX}$  in 0.1 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  + dichloromethane (d)  $2 \times 10^{-3}$  mol/l  $\text{Fc}$  in 0.1 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  + dichloromethane; scan rate 5 mV/s

波电位  $E_{1/2}$ 。

$D$  的测量是基于同一电极在不同体系获得的极限电流之比, 由公式 1 可以导出式 2:

$$I_d = 4nFDc\tau \quad (1)$$

$$(I_d)_1 / (I_d)_2 = n_1 D_1 C_1 / n_2 D_2 C_2 \quad (2)$$

式中各符号均为常规意义。已知二茂铁在乙腈中的扩散系数  $D$  为  $2.40 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{[5]}$ , 各种状态下铂电极在低速稳态循环扫描时的极限电流  $I_d$  可由实验测得, 若不同体系的浓度与反应电子数均已知, 即可以从已知的  $D_1$  求得一系列物质的  $D$  值。

由实验测得的  $E_{1/2}$  及  $D$  值列于表 1 中。

表 1 不同支持电解质浓度(0.01 及 0.1 mol/l)时, 二茂铁及其衍生物的半波电位及扩散系数值

Table 1 Summary of Half Wave Potential and Diffusion Coefficient of 1-acylferrocene(Fc) in Different Concentrations of  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$

concentration of electrolyte	compound	$E_{1/2}/\text{V}$	$10^9 D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$
0.01 mol/l $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$		0.510	
		0.812	1.98
		0.808	1.70
		0.806	1.52
		0.802	1.28
0.1 mol/l $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$		0.475	
		0.775	1.49
		0.768	1.30
		0.764	1.15
		0.762	1.03

从表 1 可知,  $\text{FcX}$  的半波电位  $E_{1/2}$  要比  $\text{Fc}$  高 300 mV 左右, 并随碳链的增长缓缓下降, 不过其差值与支持电解质的浓度无关, 这主要由于羰基的吸电子作用使得  $\text{FcX}$  比  $\text{Fc}$  难以氧化, 虽然引入的烷基长链是推电子基团, 有电子给体的性质, 但远离环戊二烯环, 其影响就不如羰基大, 故  $\text{FcX}$  有着较高的式量电位。随着芳环上烷基链的增长, 其推电子能力亦稍有提高, 通过 “ $\text{CO}-$ ” 与芳环共轭使得中心铁原子较易氧化, 相应的  $E_{1/2}$  则缓缓下降, 与我们曾测定的  $\text{FcX}_2$  在乙腈中的  $E_{1/2}$  相比<sup>[6]</sup>, 链长对  $\text{FcX}$  半波电位  $E_{1/2}$  的影响明显小于  $\text{FcX}_2$  的影响, 这说明  $\text{FcX}_2$  中二条烷基长链的推电子作用相互增强, 从而使  $\text{FcX}_2$  的  $E_{1/2}$  (或式量电位) 随链长的增加下降幅度较大。  $E_{1/2}$  与支持电解质及取代基的官能团皆密切相关。

表 1 的结果还表明, 扩散系数与分子量的关系符合分子热运动的一般规律, 其值一般随芳环上碳链的增长即分子量的增加而逐渐降低。支持电解质浓度的变化对扩散系数有所影响, 这有多方面的因素: 首先, 支持电解质浓度太低时, 电迁移电流占较大比例, 而浓度提高后, 实验测得的代表真实扩散电流的  $I_d$  值降低, 从而相应表现为  $D$  值的下降; 另一方面, 这可能因为  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  的浓度在 0.01 mol/l 时相对  $\text{FcX}$  来说本已较高, 在有机介质中, 当其浓度增加 10 倍时, 溶液的粘度有所提高, 从而在某种程度上阻碍了  $\text{FcX}$  分子的热运动, 对扩散系数造成一定的影响。与  $\text{FcX}_2$  在乙腈中的  $D$  比较<sup>[6]</sup>, 虽然  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的粘度(0.36)较乙腈(0.33)稍大, 仍因  $\text{FcX}_2$  较大的位阻作用而具有较小的扩散系数, 随着链长的增加, 粘度的影响变大,  $\text{FcX}_2$  与  $\text{FcX}$  之间  $D$  的差距缩小。

Z. Galus<sup>[7]</sup>和 K. Aoki<sup>[8]</sup>根据不同的理论分别对微电极上稳态条件下准可逆氧化还原反应的伏安响应, 推导了各自的计算公式, 分别如下:

1. Z. Galus 方法据于公式(3)和(4)

$$E - E^0 = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{4D}{\pi k_s r}\right) - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left[\frac{I_d - I}{I} - \frac{I_d - I^r}{I^r}\right] \quad (3a)$$

$$\ln\left(\frac{I_d - I^r}{I^r}\right) = \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad (3b)$$

$$K^0 = \pi k_s r / 4D \quad (4)$$

式中  $I^r$  是可逆电流,  $I$  为电极电位  $E$  下伏安曲线上的可测电流,  $k_s$  为标准异相速率常数, 对给定的电极半径  $r$ , 式(3a)中右边第一项为常数。设  $D_0 = D_R$ , 则  $E^0 = E_{1/2}$ , 以  $E - E_{1/2} \sim \lg [(I_d - I)/I - (I_d - I^r)/I^r]$  作图可得一直线, 如图 2、3 所示。根据该直线的斜率与截距可求得  $k_s$  与  $(1-\alpha)$  的值, 从而无量纲参数  $K^0$  可由式(4)算出。

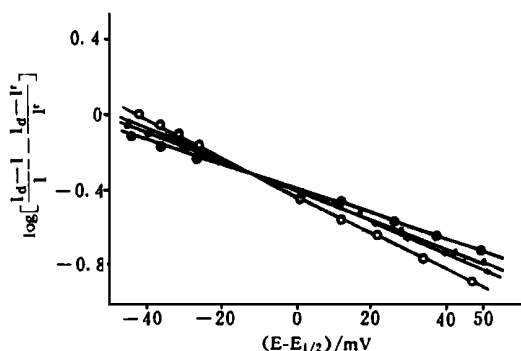


图 2  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX 及含 0.01 mol/l  $Bu_4NClO_4$  的  $CH_2Cl_2$  溶液在稳态伏安法下  $\log[(I_d - I)/I - (I_d - I^r)/I^r]$  与  $(E - E_{1/2})$  的关系图

Fig. 2 Dependence of  $\log[(I_d - I)/I - (I_d - I^r)/I^r]$  on  $(E - E_{1/2})$  calculated from voltammograms recorded for the oxidation of  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX in 0.01 mol/l  $Bu_4NClO_4$  + dichloromethane : Fe- ; : Fe- ; x: Fe- ; : Fe- ; scan rate : 100 mV/s

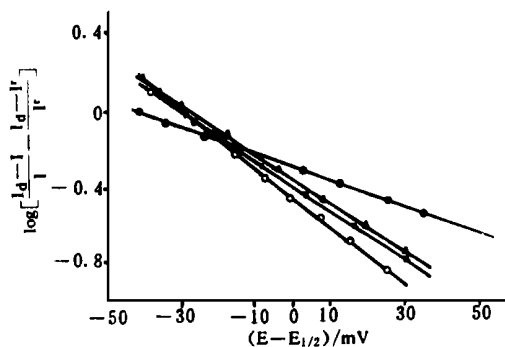


图 3  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX 及含 0.1 mol/l  $Bu_4NClO_4$  的  $CH_2Cl_2$  溶液在稳态伏安过程中  $\log[(I_d - I)/I - (I_d - I^r)/I^r]$  与  $(E - E_{1/2})$  的关系图

Fig. 3 Dependence of  $\log[(I_d - I)/I - (I_d - I^r)/I^r]$  on  $(E - E_{1/2})$  calculated from voltammograms recorded for the oxidation of  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX in 0.1 mol/l  $Bu_4NClO_4$  + dichloromethane : Fe- ; : Fe- ; x: Fe- ; : Fe- ; scan rate : 100 mV/s

2. K. Aoki 法: 据式(4)及(5)

$$E = E^* - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left\{ \left[ 1 - \left(\frac{I}{I_d}\right) \left( 1 + e^{-\xi} \right) \right]^{1.11} \frac{I_d}{I} \right\} \quad (5a)$$

$$E^* = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{\pi k^0 r}{4D}\right) \quad (5b)$$

$$\xi = \frac{nF(E - E^0)}{RT} \quad (5c)$$

式中  $k^0$  为异相电子反应速率常数,  $\xi$  是无量纲电位, 同样由(5a)亦可得一条直线如图 4、5 所示, 其斜率为  $2.303 RT / (1-\alpha)nF$ , 截距为  $E^*$ , 代入(5b)、(4)两式可解得  $k^0$  与  $k^0$  的值。

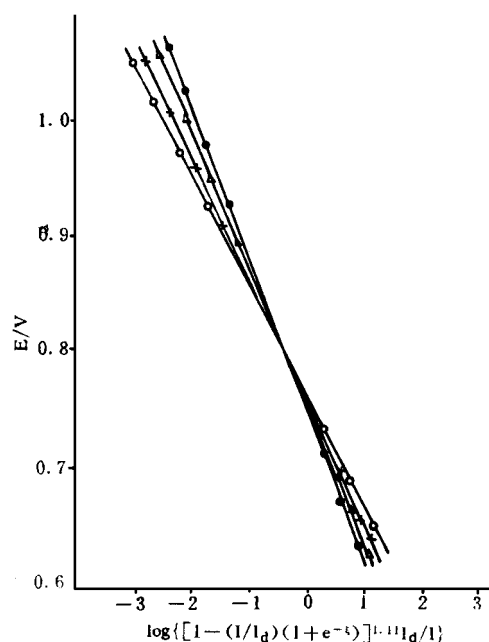


图 4  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX 及含 0.01 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液在稳态伏安过程中的  $E$  与  $\log\{[1 - (I/I_d)(1 + e^{-\xi})]^{1.11}(I_d/I)\}$  的关系图  
Fig. 4 Dependence of  $E$  on  $\log\{[1 - (I/I_d)(1 + e^{-\xi})]^{1.11}(I_d/I)\}$  calculated from voltammograms recorded for the oxidation of  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX in 0.01 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4 +$  dichloromethane :  $\text{Fc}^-$  ; :  $\text{Fc}^-$  ;  $\times$ :  $\text{Fc}^-$  ; :  $\text{Fc}^-$  ; scan rate : 100 mV/s

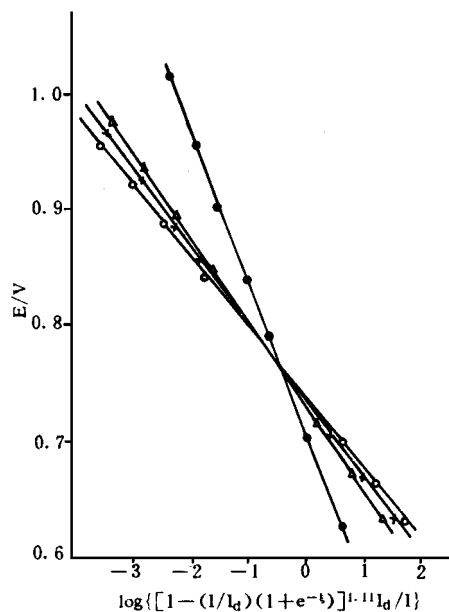


图 5  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX 及含 0.1 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液在稳态伏安过程中的  $E$  与  $\log\{[1 - (I/I_d)(1 + e^{-\xi})]^{1.11}(I_d/I)\}$  的关系图  
Fig. 5 Dependence of  $E$  on  $\log\{[1 - (I/I_d)(1 + e^{-\xi})]^{1.11}(I_d/I)\}$  calculated from voltammograms recorded for the oxidation of  $1 \times 10^{-3}$  mol/l FcX in 0.1 mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4 +$  dichloromethane :  $\text{Fc}^-$  ; :  $\text{Fc}^-$  ;  $\times$ :  $\text{Fc}^-$  ; :  $\text{Fc}^-$  ; scan rate : 100 mV/s

由以上两种方法所得的不同支持电解质浓度时的  $k_s$ ,  $k^0$ ,  $1 - \alpha$  及  $k^0$  均列于表 2 中。

实际上, Galus 方法和 Aoki 方法是对同一实验的两种不同处理方法, 彼此之间并没有本质区别, 它们的  $k_s$  与  $k^0$  有着相同的物理意义, 都表示表观反应速率常数。只是在公式推导过程中使用了不同的假设条件。Aoki 的假设条件是: 电极反应刚开始时, 只有还原态物质存在; 质量传递是三维的;  $D_0 = D_R$ 。而 Galus 的条件是: 电极反应开始时只有还原态物质; 电流强度和电极表面浓度到处一样。由表 2 所示数据的变化趋势亦可看出, 这两种方法均可取, 只是 Galus 方法相对简单些, 可更直接地得到结果。

据文献报道<sup>[9]</sup>, 无量纲参数  $K^0 > 40$  时, 电极反应是可逆反应,  $0.2 < K^0 < 20$  时为准可逆反应,  $K^0 < 0.1$  时则为不可逆反应。本实验于扫描速度为 100 mV/s 时测得的结果为  $0.2 < K^0 < 20$ , 表明 1-酰基二茂铁此时在微铂电极上的反应是准可逆反应。表 2 的数据同时显示,

表 2 不同支持电解质浓度(0.01 及 0.1 mol/l)时,用两种方法所求得二茂铁衍生物的动力学参数值

Table 2 Summary of Kinetic Parameters of FcX by Two Methods in Different Concentrations of Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>

concentration of electrolyte	method	parameter				
0.01 mol/l Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Galus	10 <sup>2</sup> k <sub>s</sub> /ms <sup>-1</sup>	1.97	1.74	1.57	1.41
		1-α	0.396	0.461	0.479	0.584
		K°	2.35	2.41	2.44	2.59
	Aoki	10 <sup>2</sup> k <sup>0</sup> /ms <sup>-1</sup>	2.17	1.91	1.70	1.58
		1-α	0.489	0.514	0.556	0.686
		K°	2.58	2.65	2.64	2.9
0.1 mol/l Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Galus	10 <sup>2</sup> k <sub>0</sub> /ms <sup>-1</sup>	1.20	1.16	1.14	1.14
		1-α	0.413	0.751	0.754	0.884
		k°	1.90	2.10	2.34	2.60
	Aoki	10 <sup>2</sup> k <sub>0</sub> /ms <sup>-1</sup>	1.52	1.38	1.36	1.26
		1-α	0.475	0.867	0.879	0.911
		K°	2.40	2.50	2.78	2.89

随支持电解质浓度的增加,  $K^0$  的变化并不大,  $k_s$  和  $k^0$  都随支持电解质浓度的升高而变小, 而 FcX 中碳链的增长使相应的表现速率常数降低。

## 结 论

本文的研究结果表明, 微铂电极上 FcX 的电化学行为属单电子转移的准可逆反应, 其动力学参数受支持电解质浓度及其链长的影响。通常, 支持电解质浓度越高, 因溶液内阻导致  $iR$  降越低, 消除了伏安曲线的失真; 但往往也在某种程度上改变了化合物的电化学性质<sup>[10]</sup>。FcX 中取代基链长的增加对  $E_{1/2}$  的波动不大, 而  $D$ 、 $k$  则相应下降。实验中所测得的各种数据对于在超分子组装体系中正确地选择电子给体和电子受体能提供某些有益的信息。

本工作得到“南京大学分析中心测试基金项目”资助。

## 参 考 文 献

- [1] 张成如, 杨孔章, 尹荣望, 高等学校化学学报, **15**, 53-56(1994).
- [2] Christopher Imrie, Christa Loubser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2159(1994).
- [3] Herbert O. House, Edith Feng, Norton P. Peet, *J. Org. Chem.*, **86**, 2371(1971).
- [4] Jonathon, O. Howell, Weightman, R. Mark, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3915(1984).
- [5] Kuwana T., Bulita D. E., Hoh G., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5811(1960).
- [6] Zhou Jun, Jiansong Wang, Zihou Tai, Huangxian Ju, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **31**, 231-234 (1995).
- [7] Z. Galus, J. Golas, J. Osteryoung, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1103(1988).
- [8] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **235**, 87(1987).
- [9] Keith B. Oldham, Janice C. Myland, Cynthia G. Zoski, Alan M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, **270**, 79-101(1989).
- [10] A. M. Bond, M. Fleischmand, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 299-312(1984).

## DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF 1-ACYLFERROCENE AT A PLATINUM MICROELECTRODE

Ji Bin Tai Zihou Ju Huangxian Li Chun

(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Institute of Coordination Chemistry,  
Nanjing University, Nanjing 210093*)

A series of derivatives of ferrocene, 1-acylferrocene(FcX) were synthesized and their diffusion coefficient in dichloromethane solution at different concentrations of the electrolyte were determined by cyclic voltammetry. The electron transfer rate constant of FcX in different condition also calculated by methods of Z. Galus and K. Aoki respectively. The influence of both resonance and inductive effects as well as the length of alkyl chain, the concentration of the electrolyte on the voltammograms were discussed in detail.

**Keywords:** microelectrode 1-acylferrocene cyclic voltammetry diffusion coefficient  
electron transfer