

碳纤维微电极研究(V)*

——高阻介质中二茂铁及其衍生物的动力学研究

陈洪渊 鞠焯先

(南京大学化学系, 南京, 210008)

关键词 碳纤维微电极 电子迁移速率常数 扩散系数 二茂铁及其衍生物

固体微电极的应用,使高阻溶液中的电化学动力学的研究及异相快电子迁移速率常数 k^0 的测定成为可能^[1-5].用微铂电极对二茂铁在乙腈溶液中电化学行为的研究以及 k^0 的测定已有报道^[4,5],但结果差异甚大,难以引用.鉴于二茂铁及其衍生物的重要性,进一步研究它们的电化学行为和有关动力学参数就很有必要.本文用碳纤维微电极研究了二茂铁及其5种衍生物在5种有机介质中的伏安行为,探讨了实验参数和溶剂性质对伏安特性的影响,测定了上述6种化合物在不同溶剂中的扩散系数 D 与 k^0 .二茂铁在乙腈中的 D 和 k^0 与文献报道一致^[5,6],而其它各种数据迄今未见报道.

1 仪器与试剂

Polarecord E 506, VA-Scanner E 612(Metrohm Co. 瑞士), 3036 X-Y 记录仪(四川仪表厂), 超级恒温槽(重庆试验设备厂), 碳纤维微电极($r=5 \mu\text{m}$)为工作电极^[6], Pt 为对电极, SCE 为参比电极. 乙腈(C. P.)用文献^[7]方法二次蒸馏提纯. $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 用 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$ (A. R.)和 HClO_4 (A. R.)参照文献^[8]制备,并二次重结晶纯化. 丙酮、乙二醇、N, N'-二甲基甲酰胺(简称 DMF), 吡啶均为 A. R. 级. 二茂铁及其衍生物为 A. R. 级, 由南京大学配位所提供, 其结构如下(括号内数字为分子量): I. R-H(186.0), II. R-CHO(214.0), III. R-COCH₃(228.1), IV. R-CH=N-NH-CS-S-CH₃(320.2), V. R-CCl=CH-CH=N-NH-CS-S-CH₃(378.7), VI. R-CH=N-NH-CS-S-CH₂-C₆H₅(394.3).

2 实验方法

SCE 用饱和 KCl 溶液与 0.1 mol/L $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 乙腈溶液的双盐桥构成. 取 5 mL 有机溶剂加入适量的 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 支持电解质和二茂铁或它的衍生物(浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/L 之间), 在 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 和 N_2 气氛下进行循环伏安扫描($0 \sim +1.5$ V)实验.

3 基本原理

3.1 扩散系数 D 的测定 D 的测量是基于低扫速时同一微盘电极在不同体系获得的极限电流^[2]之比:

$$k = (i_l)_1 / (i_l)_2 = n_1 D_1 C_1 / (n_2 D_2 C_2) \quad (1)$$

若 2 个体系的浓度与反应电子数均已知, 则可从已知的 D_1 求得一系列物质的 D 值.

收稿日期: 1990-08-15. 联系人: 陈洪渊.

* 国家自然科学基金资助课题.

3.2 动力学参数的测定 假定 $R \rightleftharpoons O + ne$ 为不可逆或准可逆反应, 则有^[1]:

$$E = E^* - 2.3RT/(1-\alpha)nF \times \lg\{[1 - (i/i_d)(1 - e^{-t})]^{1-\alpha}/(i/i_d)\} \quad (2)$$

式中 $E^* = E^{0'} - 2.3RT/(1-\alpha)nF \times \lg[(\pi/4)k^0 r/D]$, $\zeta = (nF/RT)(E - E^{0'})$

式中符号均为常规意义. 在低扫速时, 电流与电位仍有:

$$E = E_{1/2} + RT/nF \times \ln[(i_d - i)/i] \quad (3)$$

设 $D_O = D_R$, $f_O = f_R$, 则 $E^{0'} = E_{1/2}$. 由实测的伏安曲线和式(2)、(3)可求得 k^0 值.

4 结果与讨论

4.1 溶剂及支持电解质的影响 微电极的 iR 降非常小, 支持电解质浓度改变对伏安曲线的影响不大, 而玻碳电极则显著受 iR 降影响(图 1). 溶剂的粘度越大, 电解电流越小; 过高的粘度使伏安曲线难以达到稳态, 且电容电流很大. 溶剂极性越大, 氧化过程的 $E_{1/2}$ 越负, 这是由于溶剂极性大促使过渡态能量和反应活化能降低, 从而使氧化反应在较负电位下进行.

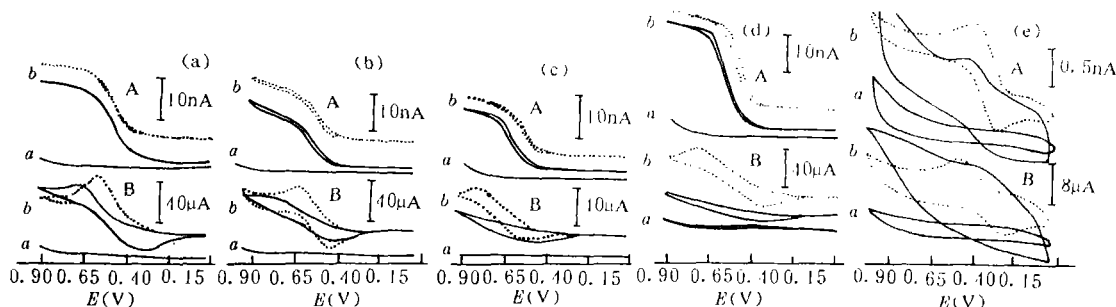


图 1 支持电解质浓度及溶剂对伏安图的影响

A. 碳纤维电极; B. 玻碳电极. (a) 乙腈; (b) 丙酮; (c) DMF; (d) 吡啶; (e) 乙二醇.

a. 仅含 $0.01 \text{ mol/L NBu}_4\text{ClO}_4$; b. $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 二茂铁在 $[\text{NBu}_4\text{ClO}_4] = 0$ (实线) 和 0.01 mol/L (虚线) 时的曲线.

4.2 扫描速率的影响 在低扫速时微电极上正反扫描过程的伏安曲线重合(图 2). 这是由于微电极高传质速率, 使 2 种扫描过程发生相同的电极反应, 反应类型则取决于物种的起始态. 扫速增加, 使产物不能及时离开电极表面, 正反扫描过程曲线不再重合, 整个循环伏安曲线既含氧化反应, 又含还原反应.

4.3 D 的测定 已知二茂铁在乙腈中的 D 为 $2.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[9], 由式(1)求得的二茂铁及其衍生物在各种溶剂中的 D 值(表 1)表明, D 与其分子量及粘度的关系符合分子热运动的一般规律. V 和 VI 的差别可能是由苯环造成的.

4.4 k^0 的测定 微电极能准确测定的 k^0 值高达 $10 \sim 50 \text{ cm/s}$ ^[6]. 碳纤维电极结果如表 2. 二茂铁在 $0.5 \text{ mol/L N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$ 乙腈介质中的 k^0 值为 $1.10 \sim 1.13 \text{ cm/s}$ ^[5], 本文结果与其一致. 而其它结果尚未见报道.

4.5 $E_{1/2}$ 与溶剂性质的关系 表 3 表明, $E_{1/2}$ 不但与溶剂有关, 而且与取代基的官能团有关. I 与 III 的差别是由于“ $-\text{CH}_3$ ”系推电子基团, 通过“ $-\text{CO}-$ ”与茂环共轭使得 III 的中心铁原子更易氧化. 溶剂性质的影响使它们的

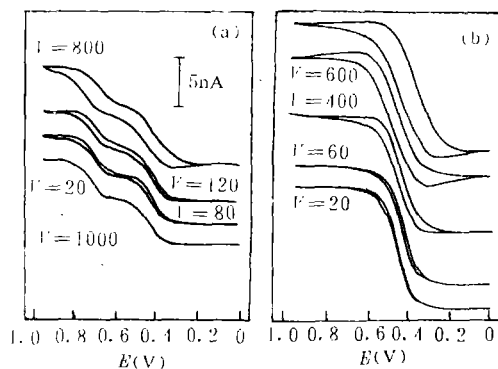


图 2 循环伏安曲线与扫速 $v(\text{mV/s})$ 的关系

(a) $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ I; (b) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ III.

$E_{1/2}$ 有较大的差异.

表 1 扩散系数 D 的测定结果(单位: $\times 10^{-5}$ cm²/s)

溶 剂	粘度	I	II	III	IV	V	VI
丙酮	0.316	2.71	2.57	2.50	2.38	1.80	1.23
乙腈	0.33	2.40	2.25	2.20	2.09	1.58	1.08
DMF	0.80	1.15	1.01	0.98	0.94	0.71	0.48
吡啶	0.95	0.96	0.93	0.91	0.86	0.66	0.45
乙二醇($\times 10^{-7}$)	25.66	4.90	4.80	4.60	4.42	3.35	2.30

表 2 电子转移速率常数 k^0 的测定 (k^0 : cm/s)

溶剂	I	II	III	IV	V	VI
丙酮	1.07	0.70	1.63	0.91	0.79	0.87
乙腈	1.07	0.17	2.11	0.75	0.23	0.35
DMF	0.74	0.11	0.90	0.19	0.17	0.18
乙二醇($\times 10^{-3}$)	2.80	0.31	2.90	1.25	0.76	0.41

表 3 化合物在不同溶剂中的半波电位 $E_{1/2}$ (V)

溶剂	I	II	III	IV	V	VI
丙酮	0.574	0.808	0.545	0.722	0.752	0.786
乙腈	0.459	0.652	0.442	0.579	0.586	0.638
DMF	0.654	0.825	0.568	0.718	0.786	0.750
乙二醇	0.359	0.653	0.373	0.616	0.583	0.625

参 考 文 献

- 1 Koichi Aoki, Koichi Tokuda, Hiroaki Matsuda, J. Electroanal. Chem., 1987, 235: 87
- 2 Howell J. O., Wightman R. M., Anal. Chem., 1984, 56:524
- 3 Howell J. O., Wightman R. M., J. Phys. Chem., 1984, 88: 3915
- 4 Bond A. M., Fleischman M., Robinson J., J. Electroanal. Chem., 1984, 168: 299
- 5 Mondenegro M. I., Pletcher D., J. Electroanal. Chem., 1986, 200: 371
- 6 陈洪渊, 鞠焯先, 化学传感器, 1988, 8(4), 28
- 7 Coetzee J. F., Anal. Chem., 1962, 34: 1139
- 8 Kolthof I. M., Coetzee J. F., J. Am. Chem. Soc., 1959, 79: 890
- 9 Kuwana T., Bulitz D. E., Hoh G., J. Am. Chem. Soc., 1960, 82: 5811

Investigation on Carbon Fiber Microelectrodes (V)

—The Kinetics of Ferrocene and Its Derivatives on Carbon Fiber Ultramicroelectrodes

Chen Hong-yuan, Ju Huang-xian

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract The present paper reports the voltammetric behaviour of ferrocene and its five derivatives in various organic solvents, as well as the effects of scan rate of potential and supporting electrolyte on the currents investigated with both carbon fiber ultramicroelectrode of radius 5 μ m and glassy carbon electrode for comparison. The diffusion coefficients, electron transfer rate constants and half-wave potentials of the six compounds in different solvents were determined. The experimental results for the ferrocene in acetonitrile are in good agreement with those from literatures, but the most other data presented in this paper have not been reported yet in literatures.

Keywords Carbon fiber microelectrode, Electron transfer rate constant, Diffusion coefficient, Ferrocene and its derivatives

(Z, A)