

# 金属配位化合物溶液的电化学研究

童叶翔\* 康北笙 杨绮琴

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

**摘要** 在已有的研究基础上,综述了近年来金属配位化合物溶液的电化学研究.内容包括:采用多种电化学方法研究金属配合物、簇状化合物溶液的电化学,配合物氧化还原电对的标准电极电位及有关的平衡常数,配合物的电极反应动力学及其与结构性能的关系,配合物的电催化作用,配合物的电合成.探讨配合物电极反应机理,测定多种电化学参数,提供了许多关于配合物性质、结构和功能的重要信息.

**关键词** 金属配合物,簇合物,溶液电化学,电催化,电合成

金属配位化合物具有特殊的功能,如光、电、磁、催化、生物化学特性等,在科学实验和生产实践中应用广泛.配位化学渗透到许多学科(有机金属化学、光化学、电化学、环境化学、生物化学等),成为众多学科交叉点和前沿领域.配位化合物溶液的电化学与其热力学、动力学和结构性能有着密切的联系,对配合物进行电化学测量,可以研究溶液平衡、电催化、电化学合成、电荷转移配合物、生物电化学等等.因此,开展配合物的电化学研究,在理论上和实际应用上都有重要的意义.本文在已有的研究基础上,综述近年来国内外配合物溶液电化学研究的概况.

## 1 配合物氧化还原电对的标准电极电位及有关的平衡常数

金属离子在形成配合物后其氧化还原性质会发生变化,根据标准电极电位( $E^0$ )数值的变化,可以判断配离子的稳定性.对于同一金属离子,当配合物的生成使该金属离子的高价态稳定时, $E^0$ 会降低;反之,该金属离子使低价态稳定时, $E^0$ 值会增加<sup>[1]</sup>. $\text{CN}^-$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位使 $\text{Fe}^{3+}$ (通常指水合离子 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ )更为稳定;因此 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的 $E^0$ 为+0.36 V,负于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的 $E^0$ (+0.77 V).而联吡啶配位使 $\text{Fe}^{2+}$ 稳定,故 $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ 电对的 $E^0$ 增到+1.10 V.

从配合物的稳定常数和金属离子电对的 $E_{aq}^0$ ,可以估算配位金属离子电对的 $E_b^0$ .测定配合物的稳定常数可采用pH电位法、循环伏安法、电导法、电迁移法,现已积累了许多配合物稳定常数的数据.稀土配合物的种类繁多,与稀土配位的配体,包括无机配体、羧酸类、氨基酸、有机磷酸、-二酮类、醇、酮和肟等等,测定了一系列的配合物稳定常数<sup>[2]</sup>.配合物在电镀中被广泛应用,在镀液中形成的大都是多元配合物,因此测定多元配合物稳定常数是重要的.这

本文1999-06-02收到,1999-07-05收到修改稿; 国家自然科学基金(29671035)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

\* 通讯联系人

属于金属表面处理的研究内容,已有专著论述<sup>[3]</sup>.

循环伏安法能同时测定半波电位、配位数和解离常数.例如用 DMSO-TBAP 溶液滴定在二氯乙烷中的稀土穴醚配合物即  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2(\quad)$  和  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\quad)$ , 并测定相应的循环伏安曲线,随着强配位剂 DMSO 浓度变化,氧化还原电位发生变化.由下式:

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = \frac{0.059}{n} \log K_c - \frac{0.059}{n} \log [\text{DMSO}]^p$$

可求出上述配合物 和 的配位数  $p$  和解离常数  $K_c$  分别为  $3$ 、 $2.6 \times 10^{-8}$  和  $2$ 、 $2.59 \times 10^{-9}$ <sup>[4]</sup>. 式中  $(E_{1/2})_c$ 、 $(E_{1/2})_s$  分别为配合物的和简单离子的半波电位,  $E_{1/2}$  系由  $(E_{pc} + E_{pa})/2$  计算而得.

钴环三核配合物  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{S}_6\text{C}_6)](\text{A})$  在质子惰性溶剂中的循环伏安曲线和微分脉冲极谱都有三个 1 电子的还原波,生成两个混合价态的中间产物  $\text{Co}^0\text{Co}^0\text{Co}$  和  $\text{Co}^0\text{Co}^+\text{Co}$ . 由氧化还原电位  $E^0$  之差计算电极反应的互成比例常数  $K_{c1} = c_A^{2-}/c_A c_A^{2-}$  和  $K_{c2} = c_A^{2-}/c_A c_A^{3-}$ , 在 THF、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、DMF 和 DMSO 溶液,计算的  $\log K_{c1}$  分别为  $2.4 \sim 5.4$ 、 $3.4 \sim 4.4$ 、 $4.7 \sim 5.2$ 、 $4.4 \sim 4.6$ , 而  $\log K_{c2}$  分别为  $2.1 \sim 7.4$ 、 $3.4 \sim 6.6$ 、 $5.6 \sim 7.9$ 、 $5.9 \sim 6.6$ . 实验表明,溶液中的阳离子以及溶剂种类对  $K_{c1}$  和  $K_{c2}$  的数值影响很大<sup>[5]</sup>.

## 2 配合物的电极反应动力学及其与结构性能的关系

研究配合物溶液的电极反应动力学,可采用极谱、循环伏安、电位阶跃、控制电位电解以及光谱电化学等系列方法.早期多数进行极谱研究,而后更多采用循环伏安法研究配合物(例如中心金属离子为钴离子、镍离子、铁离子、铜离子、镉离子、锰离子、铂离子、钨离子、钨离子、钨离子、铀离子、的配合物)的电化学还原-氧化,测定有关的电化学参数<sup>[6~25]</sup>.

对结构比较简单的配合物进行电化学测量,从中能够找到电化学参数与结构参数之间的关系.例如用极谱法测定一些同系列有机物体系的半波电位,并将半波电位和分子的 Huckel 最低轨道能级进行关联,得出半波电位与最低空分子轨道(LUMO)能量的  $m_{m+a}$  系数呈现线性关系<sup>[26]</sup>:  $E_{1/2} = -E_{r+r} + C' = -(E_0 + m_{m+1} E_0) + C' = -bm_{m+1} + C$ . 例如丁二烯的  $E_{1/2} = 2.63 \text{ V}$ ,  $-m_{m+1} = 0.618$ ; 葱的  $E_{1/2} = 1.96 \text{ V}$ ,  $-m_{m+1} = 0.414$ ; 它们符合:

$$E_{1/2} = (2.368 \pm 0.099) m_{m+1} - 0.924 \pm 0.109$$

在有关电子转移途径的自然过程中金属卟啉化合物起着关键的作用,可用它们模拟天然过程.测定水溶  $\text{Yb}(\quad)[\text{Yb} \cdot \text{TPPS} \cdot \text{OH} \cdot 2\text{im}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的电毛细曲线和循环伏安曲线<sup>[24]</sup>,表明  $\text{Yb} \cdot \text{TPPS}$  强烈吸附在汞电极上,出现一个 2 电子不可逆还原吸附峰;吸附中心为发生氧化还原反应的卟啉环,  $\text{Yb}(\quad)$  离子不参与电化学过程.当卟啉环得到 2 个电子时,其较弱的  $\text{Yb}-\text{N}$  键便断裂,因此还原后  $\text{Yb} \cdot \text{TPPS}$  化合物离解.用电位阶跃计时库仑法测定  $\text{Yb} \cdot \text{TPPS}$  配合物的吸附量.作  $Q$  (电量)  $\sim t^{1/2}$  图为一 直线,从斜率算出  $\text{Yb} \cdot \text{TPPS}$  的扩散系数为  $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,从斜率和截距求出  $n$  为  $1.97 \pm 2$ ,  $\Gamma$  为  $4.18 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ . 对于不可逆电荷转移,根据 Laviron 方程,作  $E_p - \ln \nu$  图,算出传递系数  $\alpha$  为  $0.43$  和反应速度常数  $k^0$  为  $7.9 \text{ s}^{-1}$ .

钴卟啉的电化学还原行为受轴向配位作用的影响很大,采用以循环伏安跟追的  $\text{F}^-$  滴定和

光谱电化学方法,研究  $F^-$  轴向配位效应对 (TPP) Co 在 1,2-二氯乙烷中电还原的影响<sup>[27]</sup>.证实  $F^-$  轴向配合物在电位较正时被还原,而双  $F^-$  轴向配合物在电位较负时被还原;随着  $F^-$  摩尔比的提高,Co( )生成还原电位更负的物质.

近年来,以金属配合物作为探针研究 DNA 引起人们的广泛关注.为了确认小分子金属配合物与 DNA 相互作用的方式,用电极研究钴-2,2'-联吡啶配合物与腺嘌呤的相互作用<sup>[28]</sup>.从循环伏安法实验获知  $Co(bpy)_3^{2+}$  和  $Co(bpy)_3^{3+}$  的扩散系数为  $3.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $2.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;电荷转移反应的速度常数  $k_s$  为  $1.43 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .在薄层光谱电化学电池中测得的紫外光谱也证明该电极过程为单电子转移过程.对结合腺嘌呤的配合物,扩散系数相应减少了,即  $Co(bpy)_3^{2+}$  为  $2.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Co(bpy)_3^{3+}$  为  $2.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_s$  也降低近 3 倍.

当氧原子参与了含 S N 杂原子芳香性化合物的配位时,不同中心离子表现出不同的氧化还原行为.循环伏安法研究表明,在含  $Bu_4^+NBF_4^-$  的 DMF 中,  $Mn(mpo)_2$  的氧化还原是可逆的,  $Fe(mpo)_3$  的氧化还原是准可逆的,  $Co(mpo)_3$  的还原和氧化都是不可逆的,  $Ni(mpo)_2$  的还原是可逆的,这可能是由于吡啶氧化物键可极化性高而总电荷小于其他含 S N 双齿配体<sup>[29]</sup>.有机膦的参与增加了金属硫化化合物的结构多样性<sup>[30,31]</sup>,电化学行为随其结构不同而呈现出很大差异.在 DMF 中的  $Pd(Hmp)_2(PBu_3)_3$  循环伏安曲线中,出现两个不可逆还原波和两个准可逆氧化峰.量化计算获知膦配体和钯形成的键易于断裂,配合物得到两个电子后分解,其产物进一步氧化便出现两对氧化峰<sup>[21]</sup>.测定含有  $H_2mp$  配体的三桥(O,O',S)-双核羰基钼(V)配合物的循环伏安曲线表明,其氧化还原都是不可逆的,且配体不可逆地氧化为二硫化物  $mp\text{-}mp^{2-}$  [32].

四氮[14]轮烯合 Ni( )配合物是一种重要的新型功能材料,应用循环伏安法和 ESR 波谱对其进行研究,发现大环的电氧化先后发生在 6、17 位附近的 体系,形成双阳离子自由基;连续多次扫描后,发生了电聚成膜现象<sup>[11]</sup>.含有辅酶 M 还原酶的 Ni( )双(2-氨基-苯并咪唑)的循环伏安研究表明,所有 1:1Ni( )配合物呈现不可逆的氧化还原行为,这是由于多相电子转移动力学和偶合化学反应所引起的.在 1:1 过氯酸盐配合物中  $Ni^{2+}/Ni^{+}$  还原电位的顺序为:  $Ni(bbmma)^{2+} < Ni(bbma)^{2+} < Ni(bmbma)^{2+}$ ,而在 1:2 过氯酸盐配合物中其还原电位的顺序则相反,这些都和配合物的稳定性有关<sup>[12]</sup>.

大多数分子超导体是四硫富瓦烯有机分子衍生物的电荷转移盐,用循环伏安法测定它们氧化还原电位,发现随着分子共轭程度增加,分子内的库仑斥力随之降低<sup>[33]</sup>.为了扩大有机分子导体和超导体的范围,研究  $[ML]^n$  配合物 ( $L = dmit^{2-}, dt^{2-}, ddt^{2-}$ ) 的循环伏安行为,以便了解它们的性质和结构<sup>[34]</sup>.

探讨铁钼硫簇合物的结构与性能关系,成为化学模拟生物固氮研究的重要途径.循环伏安法研究单立方烷簇合物  $MoFe_3S_4(C_4H_8dtc)_5$  (溶于  $CH_2Cl_2$  溶液中),表明准可逆还原为  $[MoFe_3S_4]^{5+}$ 、 $[MoFe_3S_4]^{4+}$ ,而  $[MoFe_3S_4]^{4+}$  则不可逆还原为  $[MoFe_3S_4]^{3+}$ ;由此可知低氧化态的簇合物不稳定,在还原时被破坏<sup>[35,36]</sup>.  $[Bu_4N]_3[Mo_2FeS_8O] \cdot HOCH_2CH_2OH$  在 DMF 中进行的氧化还原是不可逆的<sup>[37]</sup>.

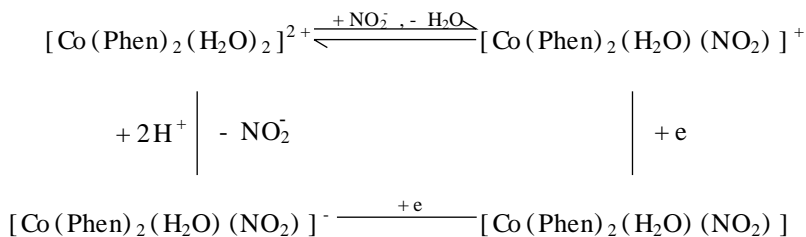
双立方烷簇合物  $(\text{Et}_4)_2[\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SR})_{12}]$  具有  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]$  单元,用循环伏安法测定了它们在含有  $\text{Bu}_4^+\text{NBF}_4^-$  的  $\text{MeCN}$  溶液中的阴极峰电位、阳极峰电位和半波电位,确定了还原的反应过程.结果表明,含有芳香巯基配体的立方烷单元比含有脂肪巯基配体的立方烷单元更容易还原.两者的第 1 立方烷单元  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$  的  $E_{\text{pc}}$  和第 2 立方烷单元  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3+}$  的  $E_{\text{pc}}$  之差很接近,意味着它们的氧化还原作用十分相似.结合结构和磁性的测量,提出了 Mo-Fe-S 间的协同效应.这种协同效应在 Mo-Fe-S 簇合物的结构和反应性之间关系中起着重要的作用,有助于弄清天然酶固定氮的机理和生物体系的化学模拟<sup>[38]</sup>.

三核簇合物  $[\text{Co}_3(\mu-\text{SR})_6(\text{PEt}_3)_3]\text{X}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  or  $\text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{BPh}_4^-$  or  $\text{PF}_6^-$ ) 的阳离子虽然进行单电子准可逆氧化还原,但还原后的化学反应使之复杂化<sup>[39]</sup>.另一种三核簇合物  $[\text{Co}_3(\mu_3-\text{S})(\text{abt})_3(\text{PBu}_3)_3]$  则表现出连续的可逆单电子氧化还原的电化学行为<sup>[40]</sup>.

金属配合物的电化学研究还有许多例子,获得不少结构和性能的信息.例如辅酶  $\text{B}_{12}$  模型化合物  $[\text{RCo}(\text{salen})\text{L}]$  随着碱基  $\text{L}$  给电子能力的增强,其氧化还原电位均发生负移<sup>[41,42]</sup>;四氮杂环配合物  $\text{Cu}(\text{---})(\text{TAAAB})(\text{BF}_4)_2$  的电还原接近可逆的单电子过程<sup>[43]</sup>;超氧化物歧化酶(SOD)模型配合物影响  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  电对的可逆性,提供了快速定性检测 SOD 活性的方法<sup>[44]</sup>;  $[\{\text{MnL}(\text{PHEN})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}]_n$  在溶液中不稳定,HL 易从该配合物中离解出来<sup>[45]</sup>;  $\text{Mn}(\text{---})$  Schiff 基  $[\text{H}_2(\text{L})]$  化合物的电化学数据证实四苯基戊二烯酮(TCPQ)降解的活性物是酰基过氧化  $\text{Mn}(\text{---})$ <sup>[46]</sup>;  $\text{Fe}(\text{---})$  Schiff 碱配合物不可逆还原为  $\text{Fe}(\text{---})$ ,低自旋配合物中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的  $E_{\text{pc}}$  比高自旋配合物的负得多<sup>[47]</sup>;从  $(\text{R}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 、 $(\text{N}_4\text{R})[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$  的电极反应历程,选择制备导电  $\text{NiOS}$  化合物的配合物<sup>[48]</sup>等.循环伏安法和现场紫外-可见-近红外及现场 FTIR 光谱研究杂多阴离子  $[\text{HAS}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  的电还原,获知其间经历 4 步单电子还原反应<sup>[49~51]</sup>.

### 3 配合物的电催化作用

铁、钴、镍的四配位含氮配合物的中心离子具有未配位的空轨道,易使被催化的物质接近,从而产生电子转移,故常作为许多电化学反应的催化剂<sup>[52~54]</sup>.不少酶的活性中心与这些配合物有类似的结构,因此研究这类配合物的催化及配合物结构与催化作用的关系有着重要意义.亚硝酸根在电极上的还原速度十分缓慢,故无明显的还原峰出现;加入钴( $\text{---}$ )-邻菲罗啉配合物后,出现一个不可逆还原峰<sup>[55]</sup>.  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  催化机理为:



钴( $\text{---}$ )-邻菲罗啉配合物使亚硝酸根的还原电流增大很多,据此提出一种亚硝酸根的电分析方法;该配合物又可作为电解法除废水中亚硝酸盐的催化剂.

钼或钨的杂多酸有良好的电催化作用,铁、钴对其氧化还原性质有影响.对  $\text{NaNO}_2$  的电催

化还原作用,钴取代比铁取代的多氧钨酸盐更优越<sup>[56]</sup>.

为研究微量稀土离子对植物生理作用的影响,研究  $\text{Eu}^{3+}$  与羧酸(如乙酸、酒石酸、丙二酸)形成的  $\text{Eu}^{3+}$ -羧酸配合物.在四(4-磺苯基)卟啉(即 TPPS)共存下的还原-氧化行为表明, $\text{Eu}^{3+}$ -羧酸配合物并没有与 TPPS 形成三元配位化合物,而是吸附在汞电极上的 TPPS 对前者的还原产生了电催化作用<sup>[22]</sup>.实验测得  $\text{Eu}^{3+}$ -羧酸配合物还原的电极反应的电荷转移数为 1,电极反应速度常  $k^0$  在  $1.7 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  之间.

在许多生物体系和催化体系中,金属卟啉配合物起着重要的作用.含有 Fe、Co、Ni、Pt 的四苯基卟啉和取代四苯基卟啉是四环烯异构化为降冰片二烯、氮杂均二苯代乙烯的光致异构化及环己二烯多相氧化脱氢的催化剂.  $[\text{Pt}(\text{p-X})_4\text{TPP}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中有两步准可逆还原和两步准可逆氧化.它们的半波电位与 Hammett 自由能的关系为:

$$E_{1/2} = 4$$

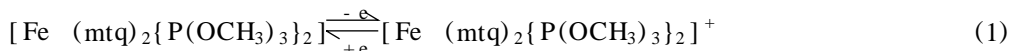
式中  $E_{1/2}$  为取代基常数,为关联氧化还原活性的反应常数.由  $E_{1/2} - 4$  直线的斜率可求出.例如对  $[\text{Pt}(\text{p-X})_4\text{TPP}] = [\text{Pt}(\text{p-X})_4\text{TPP}]^+ + e$  反应,  $\rho = 0.084$ ,而  $[\text{Ni}(\text{p-X})_4\text{TPP}]$  的类似反应,  $\rho = 0.061$ ,前者的氧化活性较高<sup>[57]</sup>.

#### 4 电合成金属配合物

电合成法具有反应选择性较高、产品纯度高和环境污染少等优点,因此采用电合成法合成金属配合物,尤其是对一般化学法不易制得的配合物,确是很值得研究开发的合成方向.

研究在螯合-S 配体及桥联-S 配体存在下,确定铜的阳极氧化自组装配合物<sup>[58]</sup>.例如,以电产生的 *N*-(2-巯乙基)吡啶甲基胺 (MEPAH) 作为  $\text{Cu}(\text{I})$  的配体.电解液为  $\text{MEPAH} + \text{Bu}_4\text{NClO}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$ ,用铜阳极和铂阴极电解,电压为 1.7 V,电流为 20 mA.电解后从溶液分离出黄色的结晶,这就是产品  $\text{Cu}_4(\text{MEPA})_4$ .

$[\text{Fe}(\text{mtq})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2](\text{Hmtq} = 8\text{-巯基喹啉})$  是在绝水绝氧条件下合成得到的<sup>[59]</sup>,由于有机膦脂  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  在氧气氛下不稳定,我们最近通过加入  $\text{Bu}^n\text{NPF}_6$  作为支持电解质,在绝水绝氧条件下恒电位电解 (+0.8 V vs SCE) 得到  $[\text{Fe}(\text{mtq})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]\text{PF}_6 \cdot \text{Bu}^n\text{NPF}_6$  单晶,为合成变价金属配合物提供了新的途径.晶体结构证明了  $\text{Fe}(\text{I})$  失去一个电子变为  $\text{Fe}(\text{II})$ ,其配位环境不变, $\text{Fe}(\text{I})$  和  $\text{Fe}(\text{II})$  配合物的可逆电子转移过程即如下式所示:



目前电合成金属配合物尚在探索阶段,但初步的结果已展现出电合成金属配合物的应用前景.

辅酶  $\text{B}_{12}$  在生物体的多种代谢过程中起着重要作用,研究模型化合物的生成和解离过程,可寻找稳定模型化合物的合成条件.用电化学及光谱电化学方法研究了钴卟啉与苄基氯的相互作用,表明形成有  $\sigma$ -钴-碳键的辅酶  $\text{B}_{12}$  模型化合物的前提条件是钴卟啉的中心钴氧化态必须降低到 1 价.钴卟啉在 DMSO 中的循环伏安曲线有三对准可逆氧化还原峰,相应于 (1)  $[\text{Co}(\text{I})\text{TTP}]^+ + e = [\text{Co}(\text{II})\text{TTP}]$ 、(2)  $[\text{Co}(\text{II})\text{TTP}] + e = [\text{Co}(\text{I})\text{TTP}]$ 、(3)  $[\text{Co}(\text{I})\text{TTP}]^- +$

$e = [\text{Co}(\text{---})\text{TTP}]^{2-}$ . 在  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  存在下, 在第二、三对氧化还原峰之间多了一对氧化还原峰, 因为生成了  $\text{PhCH}_2\text{Co}(\text{---})\text{TTP}$ , 恒电位电解和光透薄层电极现场检测紫外光谱证实了这一结果<sup>[60]</sup>. 但是  $\text{Co}(\text{---})$  价的模型化合物常规的合成方法不易得到<sup>[61]</sup>, 电化学研究表明  $\text{Co}(\text{---})$  极易氧化为高价态的钴离子<sup>[62]</sup>.

用恒电位库仑法有可能得到一系列低温稳定可分离的配合物阴离子自由基. 例如在  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  溶液中研究了 12 种  $\text{XCCo}_3(\text{CO})_9$  簇合物 ( $\text{X} = \text{H}$ , 卤素, 烷基, 芳基等), 通常在  $-0.6 \sim -0.9 \text{ V}$  (相对 SCE) 的范围内发生单电子还原. 较大电负性的取代基趋近  $-0.7 \text{ V}$ , ESR 谱随不同取代基的改变不大.  $\text{XCCo}_3(\text{CO})_9$  在单电子还原后产生结构不变的稳定阴离子自由基,  $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9^-$  和  $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_9^-$ , 具有较长的寿命 (几小时). 它们的  $g$  值与自由电子之值 (2.0) 接近, 推测其未成电子占据在非简并轨道, 这与  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$  和  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$  的 ESR 研究一致<sup>[63]</sup>.

从上可见金属配合物溶液电化学的内容相当丰富, 研究配合物的电化学反应和机理, 测定多种有关的电化学参数, 提供了许多关于配合物性质、结构和功能的重要信息, 对配合物化学的发展和配合物的开发应用都起了很大的作用. 为了深入开展金属配合物电化学的研究, 还须使用更多电化学测试技术. 化学修饰电极法研究配位化合物具有电信号灵敏和直接显示反应特点的优点, 在理论上和实用上有着广阔的前景, 但有关化学修饰电极法研究配合物的报道并不多, 至于旋转圆盘电极、交流阻抗法、与计算机联用则更缺乏. 采用种类不同的电化学方法研究配合物, 获取更丰富的信息, 将会推动配位化学理论和实践的发展.

## Electrochemical Studies of Metal Complexes in Solution

Tong Yexiang\* Kang Beisheng Yang Qiqin

(School of Chem. and Chem. Engin., Zhongshan Univ., Guangzhou 510275)

**Abstract** The prospectus of electrochemical studies of metal complexes in solution have been introduced as a background of our research work. The electrochemical behaviors of the metal complexes and clusters have been investigated by many kinds of electrochemical methods. The content includes the standard electrode potential and the related equilibrium constant, electrochemical kinetics and the related behavior of structure, electrocatalysis and electrosynthesis of metal complexes. The electrode reaction mechanisms of the complexes have been approached. The methods for measuring some thermodynamic and kinetic parameters of the complexes are also given. Electrochemical studies would provide many kinds of important information for studying the coordination behaviour, structure, property and function of the metal complexes.

**Key words** Metal complexes, Cluster, Electrochemistry of solution, Electrocatalysis, Electrosyntheses

## References

- 1 游效曾. 配位化合物的结构和性质. 北京:科学出版社,1992
- 2 中山大学金属系(杨燕生,李源英等)编. 稀土特理化常数. 北京:冶金工业出版社,1978
- 3 方景礼. 多元络合物电镀. 北京:国防工业出版社,1983
- 4 刘世昌,朱天培. 二甲基亚砷在稀土穴醚配合物中配位行为的电化学研究. 电化学,1995,1(2):218
- 5 Hiroshi Nishihara, Miea Okuno, Noriko Akimoto, Naho Kogawa and Kunitsugu Aramaki. Synthesis of  $\pi$ -conjugated cobaltadithiolene cyclotrimers and significant effects of electrolyte cation and solvent on their electrochemical, optical and magnetic properties. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998:2 651
- 6 Franco Cecconi, Carlo A Ghilardi, Stefano Midollini, Ammabella Orlandini. Synthesis, properties and structures of the two "electron rich" cobalt-sulphur clusters  $[\text{Co}_6(\mu_3-\text{S})_8(\text{PET}_3)_6]^{1+ \cdot 0}$ . Polyhedron, 1986, 5(12):2 021
- 7 Hong M C, Huang Z Y, Lei X J, Wei G W, Kang B S, Liu H Q. Synthesis, properties and X-ray crystal structures of hexanuclear cobalt-chalcogen clusters  $\text{Co}_6(\mu_3-\text{S})_8(\text{PET}_3)_6$  and  $\text{Co}_6(\mu_3-\text{S})_8(\text{PPh}_3)_6 \cdot \text{THF}$ . Polyhedron, 1991, 10(9):927
- 8 Kang B S, Xu Y G, Peng J H, Wu D X, Chen X T, Hu Y H, Hong M C, Lu J X. Cobalt complexes with pnictogen (phosphine or pyridine) and thiolato ligands, syntheses, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization. Polyhedron, 1993, 12(8):871
- 9 Tong Y X, Kang B S, Su C Y, Yu X L, Chen X M. Synthesis and crystal structure of  $[\text{Co}(\text{mtq})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]\text{BF}_4$  (Hmpt = 2-mercaptothiazoline). Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(1):36
- 10 Ananthanarayanan Bharath, Bidyut Kumar Santra, Pradip Munshi, Goutam Kumar Lahiri. Cobalt-mediated selective C-H bond activation. Direct aromatic hydroxylation in the complexes  $[\text{Co}\{\text{o-OC}_6\text{H}_3(\text{R})\text{N}=\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2]$  (R = H, *o*-Me/Cl, *m*-Me/Cl or *p*-Me/Cl). Synthesis, spectroscopic and redox properties. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998:2 643
- 11 李东文, 章文伟, 许尔杰等. 四氮[14]轮烯合镍( )配合物的研究-取代四氮[14]轮烯合镍( )配合物的合成及电化学性质. 高等学校化学学报, 1996, 17(7):1 004
- 12 Pandiyan T, Bernes S and Bazua C. Duran de. Structure, spectra and redox studies of nickel( ) bis(benzimidazole-2-ylmethyl) amines with coenzyme M reductase. Polyhedron, 1997, 16(16):2 819
- 13 王宏飞, 杨频, 李青山, 邬强. 阿霉素-铁( )配合物的电化学特征及其与 DNA 结合作用研究. 高等学校化学学报, 1997, 18(5):671
- 14 Irene Morgenstern-Badarau, Francois Lambert, Alain Deroche, Michele Cesario, Jean Guilhem, Bineta Keita, Louis Nadjo. Sterically hindered iron( ) complex of a new tripodal polyimidazole ligand: structure and reactivity toward superoxide. Inorganica Chimica Acta, 1998, 275~265:234
- 15 Juan C. Noveron, Marilyn M. Olmstead, Pradip K. Mascharak. Effect of carboxamido *N* coordination to iron on the redox potential of low-spin non-heme iron centers with *N*, *S* coordination: Relevance to the iron site of nitrile hydratase. Inorg. Chem. 1998, 37:1 138
- 16 Mihai Buda, Jean-Claude Moutet, Eric Saint-Aman, Andre De Cian, Jean Fischer, Raymond Ziesel. Copper complexes generated from ferrocene-bipyridyl metallo-synthons. Inorg. Chem., 1998, 37:4 416
- 17 Shen X, Shi X F, Kang B S, Tong Y X, Gu L Q, Liu Q T, Huang Y Y. Preparation and crystal structure of a new Cu( ) complex derived from the desulfurization of *N*-(*p*-nitrophenyl)-*N*'-ethoxycarbonyl-thiourea. Polyhedron, 1998, 18:33

- 18 Shen X, Shi X F, Kang B S, Liu Y, Tong Y X, Jiang H L, Chen k X. Syntheses, crystal structure and properties of  $Zn( )$  and  $Cd( )$  complexs derived from *N*-(*o*-nitrophenyl)-*N*'-(methoxycarbonyl) thiourea ( $H_2omt$ ) and 2,2'-bipyridine(bpy) or  $\alpha$ -phenanthroline(phen). Polyhedron, 1998, 17: 4 049
- 19 Chen X T, Kang B S, Weng L H et al. Coordination behavior of an unsymmetrical dithiolate with trsation metals. Synthese and properties of propane-1,2-dithiolate complex and structures of  $[ph_4As]_2[Mn_2(1,2-pdt)_4]$  and  $[ph_4P]_2[Ni_3(1,2-pdt)_4] \cdot 2MeCN$ . Transition Met. Chem., 1992, 17: 509
- 20 Julai A. Weinstein, Natalia N. Zheligovskaaya, Michael Ya, Mel 'nikov and Frantisk Hartl. Spectroscopic (UV/VIS, resonance Raman) and spectroelectrochemical study of platinun( ) complexes with 2,2'-bipyridine and aromatic thiolate ligands. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998: 2 459
- 21 康北笙, 郑康成, 张华新, 童翔羽.  $Pd(Hmp_2((Bu_3^+)_2)$  晶体结构及其二聚机理. 物理化学学报, 1998, 14(8): 725
- 22 Kazuko Matsumoto, Takaya Matsumoto, Masaki Kawano, Hiroshi Ohnuki, Yushi Shichi, Toshikazu Nishide, Toshio Sato. Syntheses and Crystal Structures of disulfide-bridged binuclear ruthenium Compounds: The first UV-Vis, Raman, ESR, and XPS spectuosopic characterization of a valence-averaged mixed-valent  $Ru_{2}SSR$  Core. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 3 597
- 23 乔庆东, 高小霞. *meso*-四(4-横苯基) 酞对钼( ) 羧酸络合物电还原的催化作用. 高等学校化学学报, 1996, 17(5): 786
- 24 Zhuang Q K and Gao X X. The voltammetric behavior of water-ytternium porhyrin complex in aqueous media. Electrochimca Acat, 1995, 40(5): 959
- 25 Mizuguchi K, Lee S H, Ikeda Y et al. Electarochemical studies on bis( -diketonato) (dimethyl sulfoxide) dioxouranium( ) in dimethyl sulfoxide. J. Alloys and Compounds, 1998, 271 ~ 273: 163
- 26 Daudel R. Quantum Chemistry. Cichester: Wiley, 1983
- 27 严川伟, 林祥钦.  $F^-$  的轴几配位对 (TPP)Co 电化学氧化还原的影响的研究. 高等学术化学学报, 1997, 18(2): 220
- 28 赵广超, 王雪梅, 陈洪渊. 金电极上钴-2,2'-联吡啶的电化学特性及其与生物小分子腺嘌呤的相互作用. 高等学校化学学报, 1997, 18(4): 547
- 29 Chen X T, Hu Y H, Weng L H, Kang B S. Synthesis and electrochemistry of some transition metal complexes with 2-mercaptopyridine N-oxide and crystal structure of bis(2-mercapfopyridine N-oxide) nickel( ). Polyhedron, 1991, 10(23/24): 2 651
- 30 Tong Y X, Kang b S, Chem Z N et al. Electrochemical study of phosphine cobalt( ) with 2-mercaptobenzo-thiazol. Rare Metals, 1998, 17(3): 182
- 31 Chen Z N, Kand B S, Tong Y X, Zhang H X, Su C Y, Lin Z, Hong M C, Yu K B. Reaction of sulfur-containing structural units of transition metals. Science in China, 1997, series B, 40(6): 634
- 32 Kang B S, Hu Y H, Weng L H et al. Triply brided( $O, O', S$ )-binuclear oxomolybdenum( ) complexes containing  $\alpha$ -mercaptophenol ligands. J. Inorganic Biochemistry, 1992, 46: 231
- 33 沈永嘉, 董长征, 倪彩英. 两个多核四硫代富瓦烯类衍生物的合成和电化学行为. 高等学校化学学报, 1995, 16(7): 1 059
- 34 Faulmann C, Errami A, Donnadiou B et al. Metal Complexes of dithiolate ligands: 5,6-Dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolato( $ddt^{2-}$ ), 5,7-Dihydro-4,6-trithiin-2,3-dithiolato( $dt dt^{2-}$ ), and 2-Thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato( $dmit^{2-}$ ). Synthesis, Electrochemical Studies, Crystal and Electronic Structures, and Conducting Properties. Inorg. Chem., 1996, 35: 3 856



- 35 康巴笙,蔡进华,吴达旭,刘汉钦等.铁钼硫原子簇化合物的合成与结构研究.化学学报,1989,47:744
- 36 刘秋田,雷新建,黄梁仁,陈文章,赵琨,刘汉钦,卢嘉锡.  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$  及  $\text{WFe}_3\text{S}_4$  单立方烷簇化合物的合成结构及电化学研究.中国科学(B辑),1990,(6):561
- 37 张致贵,孙文涛,牛淑支,李淑琴.  $[\text{Bu}_4\text{N}]_8[\text{MoFeS}_8\text{O}] \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$  簇合成物的合成、结构和性质的研究.化学学报,199,4:1 061
- 38 Kang B S, Liu H Q, Cai J H. Synergism in molybdenum iron sulphur cluster compounds. Synthetic, structural, magnetic, cyclic voltammetric evidence and the reaction of dicubane clusters containing  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]$ . Transition Met. Chem., 1989, 14: 427
- 39 Barabaro P, Cecconi F, Ghilardi C A et al. Synthesis, properties and characterization of the trinuclear clusters  $[\text{Co}_3(\mu\text{-SR})_6(\text{PEt}_3)_X](\text{R} = \text{Me or Et}, X = \text{BPh}_4 \text{ or } \text{PF}_6)$ . J. Chem. Soc., Dalton trans., 1996: 4 337
- 40 Chen Z N, Kang B S, Zhou Z Y, Li W J, Tont Y X, Lu Z L, Su C Y. A Sulfur-Capped Triangular Cobalt- Tributylphosphine-Aminothiolato Complex: Synthesis, Structure and properties of  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{abt})_3(\text{PBu}_3)_3$ . Bull. Chem. Soc. Jpn, 1998, 71: 1 805
- 41 陈瑛,朱世民,陈慧兰.辅酶  $\text{B}^{12}$  模型化合物的研究 IX.  $\text{RCo}(\text{salen})\text{L}$ , 无机化学学报, 1996, 12(1): 92
- 42 朱世民,张天谊,陈慧兰,许国荣.双水杨醛缩乙二胺烷基钴( )配合物的电化学行为及光谱电化学表征.高等学校化学报,1994,15(7): 977
- 43 李明星,徐正,游效曾. TAAB 四氮杂环铜配合物的合成、氧化还原及其复合盐的导电性质.高等学校化学学报,1995,16(4): 515
- 44 Liao Z R, Liu W Q, Liu J P, Jiang Y Q, Shi J, Liu C L. A study on superoxide dismutase activity of some model compounds. Inorg. Biochem., 1994, 55: 165
- 45 Shen X, Kang B S, Tong Y X et al. Preparation, Crystal structure and properties of  $[\{\text{MnL}(\text{PHEN})_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}\}]_n$ . J. Coord. Chem., 1998, 46: 105
- 46 Suzuki M, Isikawa T, Harada A et al. Chemical mechanism of dioxygen activation by manganese( ) Schiff base compound in the presence of aliphatic aldehydes. Polyhedron, 1997, 16(15): 2 553
- 47 汪信, Kotun m E, Fanning j C. Schiff 碱配合物的研究. 一些  $\text{Fe}(\text{ })$  配合物的磁性质与电化学行为. 化学学报, 1990, 48: 204
- 48 Christophe F, Ahmed E, Brno D et al. Metal complexes of dithiolate ligands. Inorg. Chem., 1996, 35: 3 856
- 49 张淑艳,孙浩然,杨国显,徐庆吉.混合价化合物的研究.( )-电化学及光谱电化学方法研究非质子介质中 Dawson 结构杂多阴离子  $[\text{HAS}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  的电还原性质.高等学校化学学报,1997,18(5): 772
- 50 Kohji Maeda, Sadayuki Himeno, Toshiyuki Osakai, Atsuyoshi Saito, Toshitaka Hori. A voltammetric study of Keggin-type heteropolymolybdate anions. J. Electroanal. Chem. 1994, 364: 149
- 51 Toshiyuki Osakai, Sadayuki Himeno, Atsuyoshi Saito. Voltammetric study of the transfer of Dawson-type heteropolyanions across the nitrobenzene-water interface. J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem. 1992, 332: 169
- 52 Taniguchi I, Nakashima N, Matsushita K et al. Electrocatalytic reduction of nitrate and nitrite to hydroxylamine and ammonia using metal cyclams. J. Electroanal. Chem., 1987, 224: 199
- 53 Beker j Y, Kerr J B, Pletcher D et al. The electrochemistry of square planar macrocyclic nickel complexes and the reaction of  $\text{Ni}(\text{I})$  with alkyl bromides: Tetraamine complexes. J. Electroanal. Chem., 1981, 117(1): 87
- 54 Li H L, Anderson W C, Chambers J Q, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate in sodium hydroxide solution in the presence of low-valent cobalt-cyclam species. Inorg. Chem., 1989, 28(5): 868
- 55 同健,党晓君,力虎林.亚硝酸根在钴( )-邻菲罗啉络合物存在下的电催化还原.电化学,1996,2(2): 186

- 56 张恒彬,齐兴义,郑军伟,李树家.含钼四元杂多磷酸盐的电化学研究.高等化学学报,1995,16(1):124
- 57 Mink L M,Neitzel M L,Bellomy L M et al. Platinum( ) and platinum( ) porphyrin complexes:synthesis, characterization, and electrochemistry. Polyhedron,1997,16(16):2809
- 58 Andreas F S,Kinkhammer K W,Kaim W. A tetragonal bisphenoidal tetracopper( ) arrangement supported a potentially tridentate ligand containing thiolate, secondary amine, and 2-pyridine functions: hydrogen-bonded instead of Cu( )-coordinated pyridine rings in an  $S_4$ -symmetric compound. Inorg. Chem.,1996,35:4 087
- 59 Tong Y X,Kang B S,Chen X M,Yu X L, Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Behavior of a Fe( ) Complex of 8-Mercaptoquinoline (Hmtq) with trimethylphosphite Participation. of the Chinese Chem. Soc.,1999,46:159
- 60 郑国栋,孙浩然,高德,曹锡章. 电化学及光谱电化学方法研究辅酶  $B_{12}$  模型化合物的生成与解离. 化学学报,1992,50:937
- 61 Feilong Jiang, Zhiying Huang, Daxu Wu, Beisheng Kang et al. Formation of a Bridging sulfide in  $[Co_4(\mu_3-S)(SCH_2CH_2S)_3(pph_3)_3Cl]$  via Disruption of the C-S Bond from Dithiolate. Inorg. Chem.,1993,32:4 971 ~ 4 973
- 62 童叶翔,康北笙,苏镜娱,陈忠宁,苏成勇,张华新. 钴膦基元化合物的电化学行为. 物理化学学报,1998,14(3):254
- 63 Krusic P J, Joseph S F, Hutchinson B, et al. ESR Study of Iron Carbonyl Radical Anions. J. Amer. Chem. Soc., 1981,103:2 129