

含磷过渡金属结构基元化合物 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的电化学行为^{*}

童叶翔 康北笙 陈忠宁 苏成勇 刘冠昆

(中山大学 化学与化工学院, 广州 510275)

关键词 结构基元, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 三苯基膦, 电化学行为

分类号 O 641.4

近年来,随着硫、磷混配配位化学的迅猛发展,有机磷参与的过渡金属巯基化合物正在受到越来越多的重视^[1,2].有机磷的参与增加了金属巯基配合物的多样性,同时推动了金属巯基配位体系的合成化学和结构化学的发展. $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (PPh_3 =三苯基膦)是重要的含磷过渡金属结构基元化合物,了解其有关的电化学性质将对其在合成中的应用,以及作为基元对组装反应的设计均有重要意义.本文用循环伏安法研究 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的电化学行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 为 Fluka 试剂,三苯基膦为 Aldrich 试剂,DMF (AR) 使用前经活化的 40 nm 分子筛干燥数日.循环伏安图的测定使用 HDV-7 B 型恒电位仪,DCD-3 型低频、超低频信号发生器和 3086 型 X-Y 函数记录仪.

1.2 循环伏安图的测定 经干燥的 DMF 使用前先在 +1.5 ~ -2.0 V 之间扫描,以确认不含水分.循环伏安图在绝氧条件下测定,测定前通 Ar 20 min 并在 Ar 保护下进行.以铂片为辅助电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂丝为工作电极, Et_4NClO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为支持电解质.样品的浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

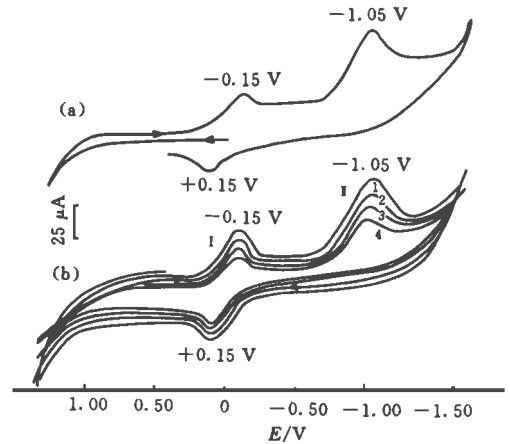


图 1 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Et}_4\text{NClO}_4$ DMF 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltammetry of $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Et}_4\text{NClO}_4$ DMF on Pt electrode

$A = 0.0314 \text{ cm}^2$, vs SCE;

(a) $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;

(b) $v_1 = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_2 = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $v_3 = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_4 = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

* 国家自然科学基金 (29671035) 资助项目

收稿日期: 1997-04-25 童叶翔, 男, 34岁, 副教授

2 结果与讨论

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 在 DMF 溶液中的循环伏安曲线如图 1 所示. 可观察到一个可逆氧化还原过程, 其还原峰出现在 -0.15 V , 氧化峰出现在 $+0.15\text{ V}$ 处, -1.05 V 处为 $\text{Ni}(\text{I})$ 的不可逆还原峰. 图 1(a) 为 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 从静止电位 $+0.025\text{ V}$ 先进行氧化的循环伏安曲线. 图 1(b) 为 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 从静止电位 $+0.025\text{ V}$ 先进行还原的循环伏安曲线. 很明显, 该化合物在先进氧化时没有氧化峰, 说明 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 中的 $\text{Ni}(\text{II})$ 不易被氧化成更高价态, 在溶液中是较稳定的. 从图 1(b) 可知, 在不同扫描速度下测得的循环伏安曲线中, 在 -0.15 V 的还原峰 (I) 峰电位 E_p 与扫描速度 v 无关, 峰电流 I_p 则随扫描速度 v 的增大而增大, 且 I_p 正比于 $v^{1/2}$, 而溶液亦无沉淀出现, 因此可认为此还原-氧化过程是原料和产物皆可溶的过程, 并且此还原反应受扩散控制. 对于产物和原料皆可溶的扩散控制下的可逆反应, $|E_p - E_{p/2}| = 2.2RT/nF$ ^[3] ($E_{p/2}$ 为半峰电位), 由还原峰 (I) 得到 $|E_p - E_{p/2}| = 0.070\text{ V}$, 由此求得此还原反应的电子转移数 $n = 0.8$, 因此可认为还原峰 (I) 进行的电极反应是单电子可逆电荷转移反应. 此过程相应 $\text{Ni}(\text{II})$ 还原为 $\text{Ni}(\text{I})$. 鉴于 $\text{Ni}(\text{II})$ 还原为 $\text{Ni}(\text{I})$ 是一个完全可逆氧化还原过程, 说明 $\text{Ni}(\text{I})$ 在溶液中是很不稳定的, 极易氧化为 $\text{Ni}(\text{II})$, 这就可预测用 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 作原料和巯基配体组装配合物时不易得到 $\text{Ni}(\text{I})$ 配合物. 对比图 1(a) 和图 1(b), 可以看到二者在 -1.05 V 左右均有一不可逆的还原峰, 说明 $\text{Ni}(\text{I})$ 可继续还原为 $\text{Ni}(0)$, 可能伴随配体的解离.

参 考 文 献

- 1 Kang B S, Chen Z N, Zhou Z Y, et al. Cobalt (iron) thiolate complexes containing the Co-ligand phosphine and reaction products of the structural fragment $\text{ML}_2\text{L}'$ ($\text{L} = 1, 2$ -bidentate thiolate, $\text{L}' =$ tertiary phosphine). *J Cluster Sci*, 1996 (7): 317~ 340
- 2 Chen Z N, Kang B S, Lin Z, et al. Phosphine- participation formation and crystal structures of nickel complexes with 2- sulfanylphenol and phosphine ligands. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1996 177~ 181
- 3 Bard A J, Faulker L R. *Electrochemical Methods*. New York: John Wiley & Sons, 1980

Electrochemical Behavior of Transition Metals

Structural Units $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

Tong Yexiang* Kang Beisheng Chen Zhongning Su Chengyong Liu Guankun

Abstract Linear sweep voltammetry has been used to study the electrochemical behavior of transition metals structural units $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in DMF solution with $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Et_4NClO_4 on the Pt electrode. The results suggest that $\text{Ni}(\text{II})$ is reduced to $\text{Ni}(\text{I})$ at the first step and the process is reversible. The $\text{Ni}(\text{I})$ is reduced to $\text{Ni}(0)$ subsequently is an irreversible reaction. The $\text{Ni}(\text{I})$ is not stable in solution and oxidated easily to $\text{Ni}(\text{II})$.

Keywords structural units, chlorotris (triphenylphosphine) nickel (II), triphenylphosphine, electrochemical behavior

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275