

# [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 电化学还原过程的原位 FTIR 光谱研究\*

陈声培<sup>a</sup> 黄国贤<sup>b</sup> 孙世刚<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物化所, 361005 厦门

<sup>b</sup> 香港理工大学, 应用生物和化学科技学系, 红磡, 九龙, 香港

**摘要** 运用原位 FTIRS, UV/Vis 和电化学方法研究了乙腈溶液中 [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 在 GC 和 Pt 电极上的还原过程。结果首次在 Pt 电极上检测到桥氮物种 ν(N≡N) 的红外谱峰, 位于 2 019 和 1 970 cm<sup>-1</sup> 附近, 分别指认为 [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 和 [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>0</sup> 混合价桥氮络合物。为进一步探讨桥氮偶联过程提供了新的谱学数据。

**主题词** 原位 FTIRS, UV/Vis, 电化学诱导桥氮偶联

在固氮和合成氨研究中, 金属氮化物可能作为反应中间体已引起了极大兴趣<sup>[1,2]</sup>。近年来, 报道较多的是应用过渡金属, 尤其是用 Os<sup>v</sup> 氮化物, 研究其光化学和电化学特性, 以及诱导桥氮偶联过程<sup>[3,4]</sup>。本文采用原位红外光谱 (in-situ FTIRS) 结合紫外可见光谱 (UV/Vis) 和电化学循环伏安技术 (CV), 研究 [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的电化学氧化还原及其诱导桥氮偶联过程。尝试探讨其中间体的稳定性和反应机理。

## 1 实验部分

采用三电极电解池, 研究电极分别采用铂片 (Pt) 和玻碳 (GC) 电极, 表观面积分别为 0.502 cm<sup>2</sup> 和 0.283 cm<sup>2</sup>; 辅助电极为铂片镀铂黑电极; 参比电极为 Ag/HNO<sub>3</sub> (0.1 mol·L<sup>-1</sup> 乙腈溶液)。实验前 Pt 或 GC 电极表面分别用 1.0, 0.3 和 0.05 μ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉研磨, 然后以超声波水溶液除去表面杂质, 最后再用丙酮和乙醇分别洗涤除去电极表面水分。紫外可见光谱 (UV/Vis) 的测量在 Shimadzu UV-240 光谱仪上实现, 电化学循环伏安测量在 BAS-100 W 恒电位系统上进行, 扫描速率为 100 mV·s<sup>-1</sup>。电化学原位 FTIR 反射光谱实验在配备 Spectra-tech 反射附件的 NICOLET 750 FTIR 仪上进行。结果光谱为电位差谱, 即  $\Delta R/R = [R(E_S) - R(E_R)]/R(E_R)$ , 其中 R(E<sub>S</sub>) 和 R(E<sub>R</sub>) 分别为测量电位 E<sub>S</sub> 和参考电位 E<sub>R</sub> 下采集的单光束光谱。

## 2 结果与讨论

图 1 是玻碳 (GC) 电极在 2 mol/L [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 六氟代磷酸四丁基铵 (TBAH) 的乙腈溶液中, 0.4 ~ -1.0 V (相对 Ag/AgNO<sub>3</sub>) 电位区间的循环伏安图。从图中可以看出, 当起始扫描电位由正往负时, 在第

一圈的 CV 曲线上只观察到一个还原电流峰 (iv), E<sub>pc</sub> = 0.62 V 和一个氧化电流峰 (i), E<sub>pa</sub> = 0.15 V; 当电位扫描进入第二圈以后, CV 曲线上则出现一个新的还原电流峰 (iii), E<sub>pc</sub> = 0.05 V。随着电位扫描循环圈数的不断增加, 峰 (iv) 的电流值快速下降, 而峰 (i) 和峰 (iii) 却连续增大。表明电化学诱导 N-N 偶联效应已在电极上发生, 并形成了混合价桥氮络合物。同时, 在上述过程中所生成的混合价桥氮物种, 有可能较强地吸附在电极表面, 且形成一定厚度的表面层, 从而减缓了体系中 Os<sup>v</sup>≡N 物种在电极上的继续还原。

图 2 示出电解液和电极表面沉积物的紫外可见光谱结果, 其中 (谱图 2a) 为 2 mmol·L<sup>-1</sup> [Os<sup>v</sup>(N)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 六氟代酸四丁基铵 (TBAH) 乙腈溶液。当 Pt 或 GC 电极经历上述 CV 处理时, 可以看到溶液颜色将随着 CV 的不断进行而逐渐地由黄变绿, 处理后的电极表面均可明显地观察到一层深绿色的沉积物。经历长时间 (约 0.5 小时) 循环伏安连续扫描后的电解液 (谱图 2b) 和电极表面深兰绿色沉积物的水溶液 (谱图 2c) 的紫外可见光谱中, 均可观察到位于 720 nm 附近的吸收峰, 指认为络合中心 Os 离子的 d-d 跃迁过程, 从而进一步证实了混合价桥氮络合物的存在。

图 3 给出 1 800 ~ 2 200 cm<sup>-1</sup> 区间的多步阶跃原位红外光谱结果, 参考电位 (E<sub>R</sub>) 设定为 0.4 V, 研究电位 (E<sub>S</sub>) 从 0.2 V 逐步改变到 -1.0 V。当 E<sub>S</sub> < 0.2 V 时, 在 2 019 cm<sup>-1</sup> 附近可观察到一个向上的谱峰, 指认为桥氮物种 ν(N≡N) 的红外吸收; 当 E<sub>S</sub> = 0.0 V 时, 一个新的位于 1 970 cm<sup>-1</sup> 向下的谱峰开始出现; 当 E<sub>S</sub> < 0.2 V 时, 另一个新的 2 075 cm<sup>-1</sup> 向下的谱峰, 同时出现。随着研究电位 E<sub>S</sub> 的负移, 上述三个谱峰的吸收强度, 起初均有所增加, 当研究电位 E<sub>S</sub> 到达 -0.8 V 以后, 谱峰强度趋于稳定。

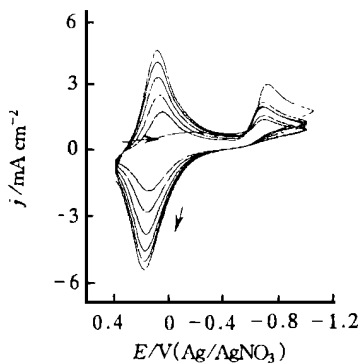


Fig. 1 Cyclic voltammograms of  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBAH, Scan rate  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

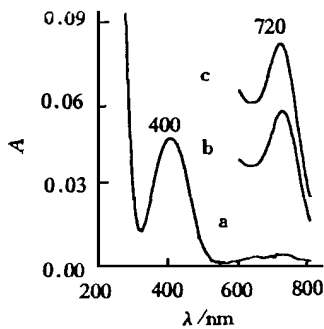


Fig. 2 UV/Vis spectra of  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBAH (a) before electrolysis, (b) after electrolysis, (c) deposited species on GC electrode electrolysis

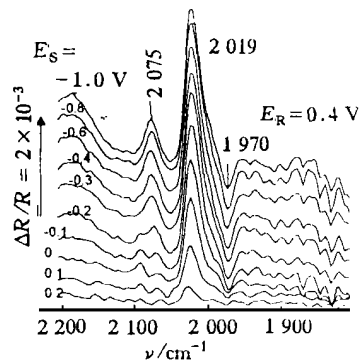


Fig. 3 MSFTIR spectra for  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBAH,  $E_R = 0.4 \text{ V}$ ;  $E_S$  is indicated for each spectrum

### 3 结 论

本文研究结果表明: 在乙腈溶液中  $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  可通过电化学还原诱导产生 N-N 偶联, 形成混合价桥氮络合物种。我们首次在 Pt 电极上检测到桥氮混合价

钨物种  $[\text{Os}-\text{N} \equiv \text{N}-\text{Os}]$  及其随电位的变化过程。经过长时间 (0.5 小时) 循环伏安连续扫描后的实验溶液和电极表面深兰绿色沉积物的水溶液的 UV 检测结果, 均可观察到位于 720 nm 附近的紫外可见光谱吸收峰, 可指认为络合中心 Os 离子的 d-d 跃迁过程。表明在电化学诱导偶联过程中, 经历多种中间体的转化过程。

### 参 考 文 献

- 1 J Chatt, J R Dilworth and R L Richards. *Chem. Rev.*, 1978, **78**: 589
- 2 Chiming CHE, Kwokyin HUANG et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1963, **6**: 857
- 3 D C Wares and H T aube. *Inorg. Chem.*, 1991, **30**: 4605
- 4 Konstantions D Demadis, El-Sayed El-Samanody and Thomas. J M eyer et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 535

## In Situ FTIRS Studies of Reduction of $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in Acetonitrile

Shengpei CHEN, Kwokyin HUANG and Shigang SUN<sup>a</sup>

a. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, 361005 Xiamen

b. Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hungghom, Kowloon, Hong Kong

**Abstract** In this paper, the electrochemical cyclic voltammetry, UV/V is and in situ FTIR spectroscopy were used to study the electrochemical reduction of  $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  on GC and Pt electrode in acetonitrile. The results demonstrated that the N-N coupling can occur between  $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  and the osmium (V) species generated at the electrode. It has revealed for the first time, by in situ FTIR spectroscopy, that the IR absorption of the  $\nu(\text{N} \equiv \text{N})$  mode of the  $\mu$ -dinitrogen osmium  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})_2]$  and  $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{N})_2]$  complex yields positive going band at around  $2019 \text{ cm}^{-1}$  and negative-going band near  $1970 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The results provided new insights in understanding the mechanism of the coupling reaction  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})] + [\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})] \rightleftharpoons [\text{Os}^{\text{IV}}(\text{N})_2] + [\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})]$ .

**Keywords** In Situ FTIRS, UV/V is,  $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{N})(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

(Received Jan. 30, 2000; accepted May 9, 2000)