

希夫碱钴配合物的 吸氧热力学及其自氧化作用

徐正 陆军农 游效曾

(南京大学配位化学研究所)

梁任义 金嗣召

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室)

本文合成了一个新的双 Schiff 碱钴配合物, 并研究了该配合物在吡啶溶液中的吸氧过程热力学。在 4—24℃ 范围内, 吸氧摩尔比为 1:1, 吸氧过程热力学参数为: $\Delta H = -26.8(\pm 0.5) \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -89.2(\pm 1.8) \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。在 30—45℃ 范围内, 吸氧摩尔比为 2:1, 吸氧过程的热力学参数为: $\Delta H = -172.6(\pm 9.1) \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -517.3(\pm 29.4) \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。温度超过 45℃, 自氧化作用变得明显, 配合物中下羟基被氧化为醛基。提出了可能的氧化反应机理。

关键词: 钴配合物 Schiff碱 热力学

过渡金属双氧配合物和分子氧的活化是无机、生物和催化等学科中很活跃的一个课题^[1], 它与生物体内的各种载氧体、氧化酶、加氧酶、过氧化酶和超氧化歧化酶等密切相关。合成分子量较小又能可逆结合氧的过渡金属配合物作为氧载体的模型化合物, 研究其结构与性能的关系, 是探明血红蛋白等生物酶作用机制的一个重要途径, 化学化工上许多催化氧化反应也与分子氧的活化有关。双氧加合物有 1:1 和 2:1 两种^[2], 它们的氧化性能也有差别。为了研究配合物的性质及反应条件对双氧加合物组成的影响, 本文合成了 N, N'-(2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲烯基)-乙二胺与钴(II)生成的单核配合物, 并研究了它的吸氧反应的热力学性质及氧化性能。

实验和讨论

一. 配合物的合成及鉴定

若无特别说明, 实验所用试剂均为化学纯。

按文献^[3]合成了 2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲醛。将该化合物 1.00 克溶于 300 毫

本文于 1987 年 4 月 6 日收到。

升无水乙醇,再将0.18克无水乙二胺溶于少量无水乙醇并加入前述溶液。回流十分钟,溶液呈黄色。将0.75克四水合醋酸钴(II)溶于少量蒸馏水并缓慢滴加到前述回流的希夫碱溶液中。溶液变红并出现针状晶体。继续回流一小时,趁热过滤,用沸腾的无水乙醇洗涤,干燥后得到红色针状晶体1.0克。

取少量样品在78℃真空干燥六小时。元素分析实验值: C 58.61, H 5.45, N 6.88,

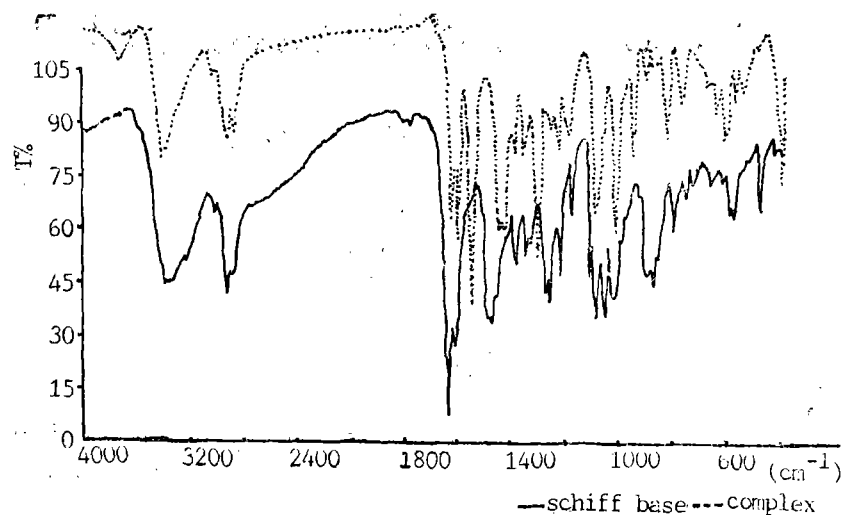


图1. N, N'-(2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯亚基)-
-乙二胺及其单核钴(II)配合物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of N, N'-(2-hydroxyl-3-hydroxymethyl-5-methyl benzylidene)-ethylenediamine [HMBE] and mononuclear complex from HMBE and Co(II)

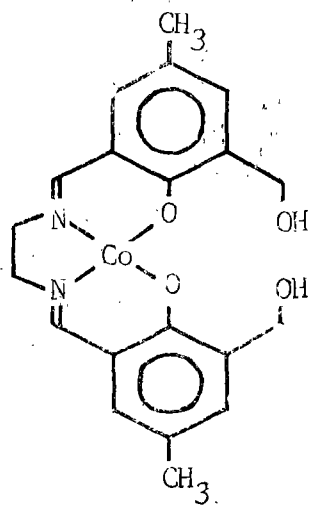


图2. N, N'-(2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯亚基)-
-乙二胺的单核钴(II)配合物的结构

Fig. 2 Structure formula of mononuclear complex from HMBE and Co(II)

Co 14.98; 理论值: C 58.12, H 5.38, N 6.78, Co 14.26。希夫碱 $N,N'-(2\text{-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲烯基})\text{-乙二胺}$ 及其钴配合物的红外光谱示于图1。从图上可以看到,希夫碱的 $C=N$ 振动频率为 1631cm^{-1} ,钴配合物为 1618cm^{-1} ,发生了明显的红移。钴配合物的谱图仍有羟基峰存在,这表明钴(II)的配位环境是 N_2O_2 ,不是 O_2O_2 。这和文献^[4]报导的在合成配合物 $\text{CoH}_2(\text{fisa})_2\text{en}$ 时钴(II)优先进入 N_2O_2 配位环境的实验事实相符。因此,可以推断钴配合物的结构如图2。

二. 配合物吸氧反应的热力学研究

采用量气法实验装置,测定了一定量配合物在一定量溶剂中吸氧的体积,计算吸氧平衡常数 K 。实验装置参考文献^[5]并作了适当改进(图3)。

取配合物0.300克加入反应器,体系抽真空后密闭。用针筒将40.0毫升吡啶(经无水处理及氧气饱和)注入恒压漏斗,向体系通入氧气,并调节长颈漏斗至U形管中两液面水平。关闭体系并恒温一小时,在此过程中,氧气体积没有明显的变化,表明固体配合物没有吸氧能力,调节U形管中液面水平并记录量气管体积读数。打开恒压漏斗活塞,同时开启电磁搅拌器,配合物迅速溶解于吡啶,吸氧过程开始。不断调节长颈漏斗以维持U形管中液面水平,并记录不同时间量气管体积读数直至吸氧基本停止。用理想

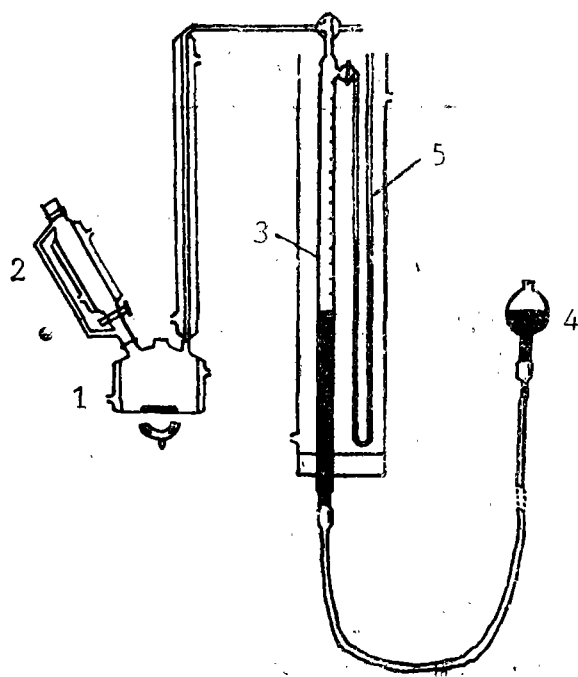


图3 量气法实验装置

Fig. 3 Gas volumetric apparatus

- (1) reactor (2) constant pressure funnel
- (3) 100 ml buret (graduated to 0.2 ml)
- (4) mercury reservoir (5) U type pipe

气体方程从吸氧体积 V_{O_2} 计算吸氧毫摩尔数 n_{O_2} ，由此得到图4的一组 $n_{O_2}-t$ 曲线。由图可见，温度较高时出现第二个吸氧过程。这与配合物中苯羟基氧化有关（见后）。可以认为各曲线的第一个平台即是氧加合反应的平衡吸氧值。

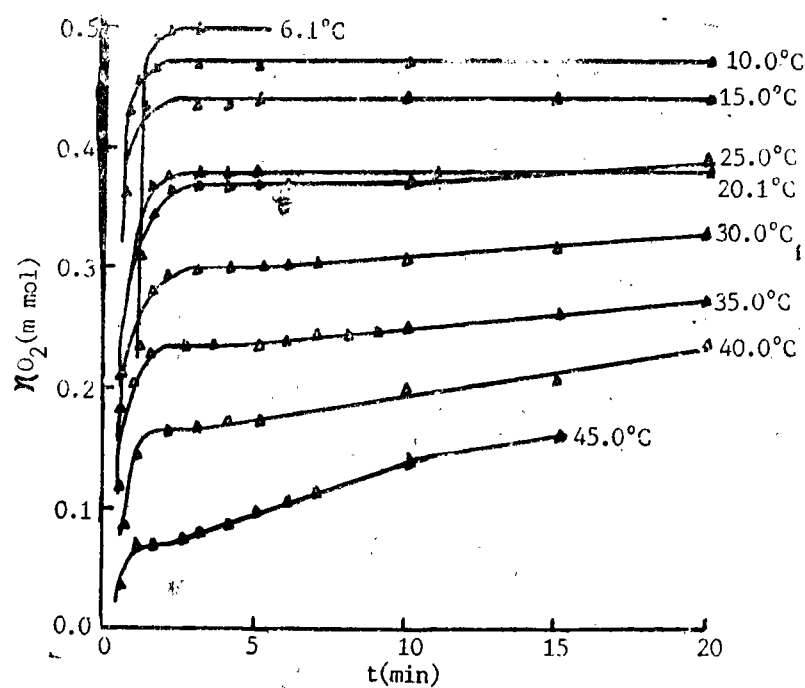


图4 不同温度下配合物吸氧的毫摩尔数 n_{O_2} 与时间 $t(\text{min})$ 的关系曲线

Fig. 4 $n_{O_2}(\text{mmol}) \sim t(\text{min})$ at various temperature

据文献^[8-10]报导，钴的配合物载氧有两种： $\text{Co}:\text{O}_2 = 1:1$ ， $\text{Co}:\text{O}_2 = 2:1$ （简称1:1和2:1吸氧）。1:1的吸氧平衡可描述如下：



$$K = \frac{[\text{CoL} - \text{O}_2]_{\text{eq.}}}{[\text{CoL}]_{\text{eq.}} \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{O}_2, \text{eq.}}}{([\text{CoL}]_0 - n_{\text{O}_2, \text{eq.}}) P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

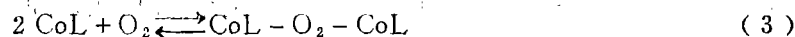
由公式(2)求得的分子氧加合常数 K 列于表1。以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图得到一条曲线。

表1 不同温度下1:1吸氧的加合常数

Table1 Oxygen Adductive Constants of $\text{Co}(\text{I})$ -Complex at Various Temperature

$t/^\circ\text{C}$	4	6.1	10	16	21	30	32	35	36	40	45
$n_{\text{O}_2, \text{eq.}}(\text{mmol})$	0.52	0.50	0.17	0.13	0.38	0.30	0.27	0.21	0.23	0.18	0.11
$\ln K$	0.90	0.82	0.63	0.42	0.10	-0.24	-0.19	-0.58	-0.70	-1.03	-1.65
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3.61	3.58	3.53	3.46	3.36	3.30	3.27	3.24	3.23	3.19	3.14

这表明在实验的温度区间内,吸氧过程不能用一种方式来描述,意味着不同的温度下吸氧机理有差别。计算表明,在4—24℃范围内基本符合1:1的吸氧规律,在30—45℃区间内,可用2:1的吸氧过程来描述。根据方程



$$K = \frac{[\text{CoL} - \text{O}_2 - \text{CoL}]_{\text{eq.}}}{[\text{CoL}]_{\text{eq.}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{V \cdot n_{\text{O}_2 \text{ eq.}}}{([\text{CoL}]_0 - 2n_{\text{O}_2 \text{ eq.}})^2 P_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

得到30—45℃的2:1吸氧平衡常数(表2)。其中V为反应液的体积(ml)。以 $\ln K$ 对

表2 高温下2:1吸氧的加合常数

Table 2 Oxygen Adductive Constants for 2:1 at High Temperature

t/℃	30	32	35	36	40	45
$n_{\text{O}_2 \text{ eq.}} (\text{mmol})$	0.30	0.27	0.21	0.23	0.18	0.11
$\ln K$	6.78	5.76	5.12	4.98	4.01	2.92
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3.30	3.28	3.21	3.23	3.19	3.14

$1/T$ 作图得到图5。直线斜率为 2.11×10^4 ,截距为 -63.2 。由此求得 $\Delta H = -172.6 (\pm 9.1) \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -517.3 (\pm 29.4) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。把4—24℃的实验数据按1:1吸氧规律处理,得一直线,示于图6。直线斜率为 3.26×10^3 ,截距为 -10.87 。求得 $\Delta H = -26.8 (\pm 0.5) \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -89.2 (\pm 1.8) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

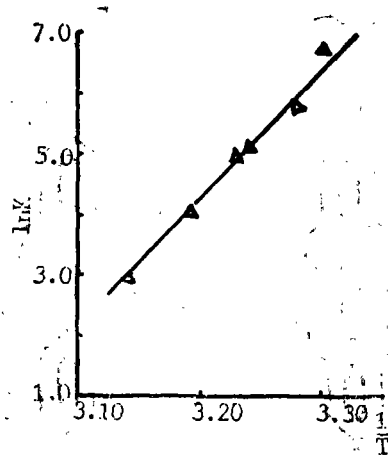


图5 高温的 $\ln K - 1/T$ 图

Fig. 5 $\ln K - 1/T$ at high temperature

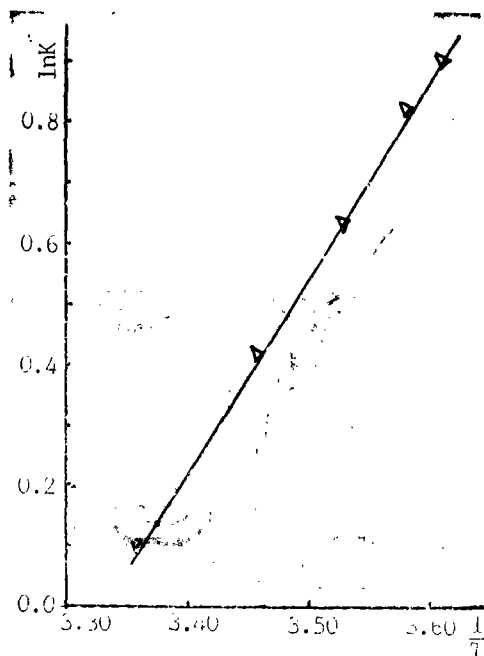


图6 低温的 $\ln K - 1/T$ 图

Fig. 6 $\ln K - 1/T$ at low temperature

综上所述可以看到,随着温度上升,配合物吸氧比例发生变化,由1:1变为2:1。

三. 氧化反应及其机理探讨

图4表明,温度愈高,第二个吸氧过程愈明显。推测是苯羟基的氧化所致。

将400毫升量气实验溶液通氧回流七小时后,浓缩至70毫升。加入1:1盐酸并回流至溶液变绿,蒸馏,105—110℃馏份带出白色固体。用蒸馏水洗涤该固体。真空干燥后用乙醚溶解,过滤,滤液自然挥发后得到白色针状晶体。用乙醇和水的混合溶剂重结晶四次,产物熔点130—132℃,与文献^[11]结果相一致。红外光谱示于图7。对照 Sadile 标准图谱证明产物为2-羟基-5-甲基-1,3-苯二甲醛。

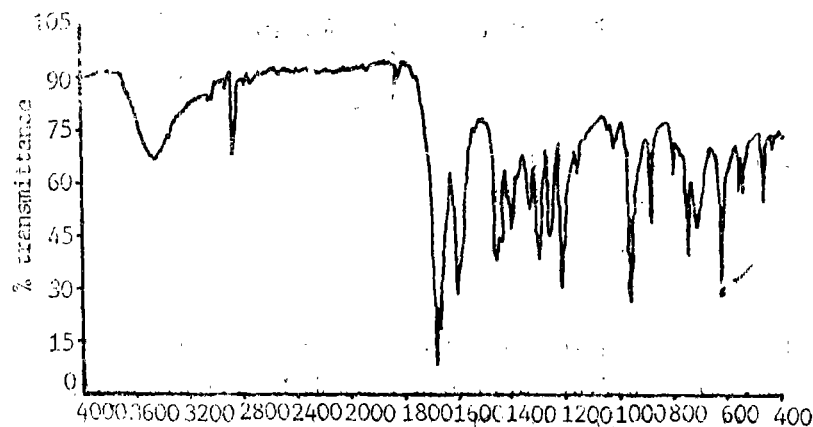
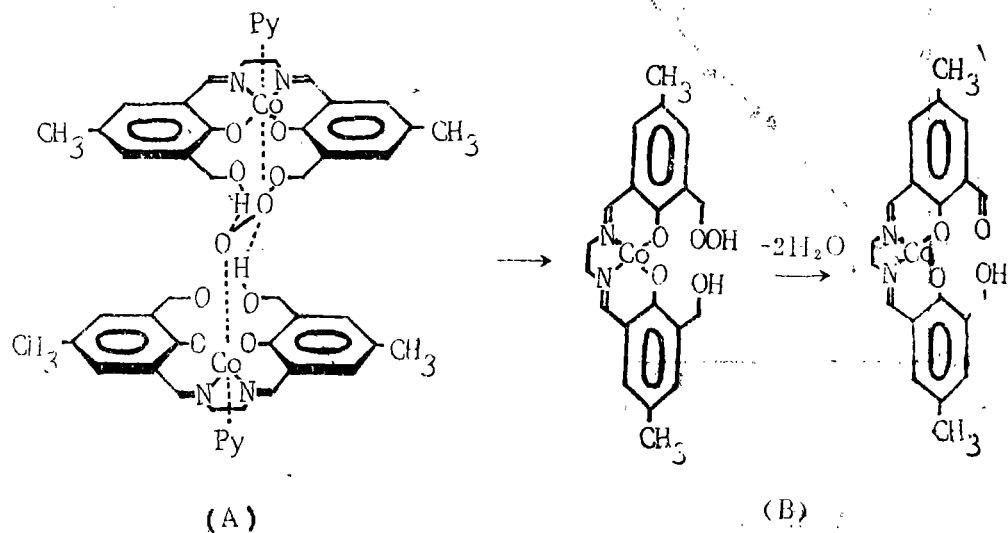


图7 白色针状晶体的红外光谱图

Fig. 7 IR spectrum of white color crystal

在40℃条件下,用N, N'-(2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲烯基)-乙二胺与铜(II)形成的单核配合物进行量气法吸氧实验,反应时间四十分钟,氧气体积不变,无吸氧现



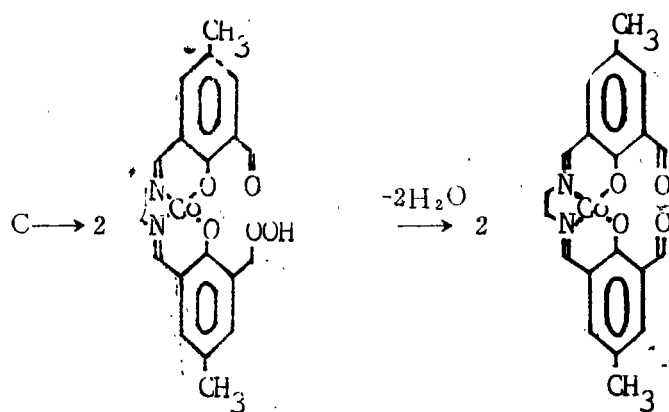


图8 分子内氧化过程的可能机理

Fig.8 Possible mechanism of oxidation process

bis-oxygen additive compound(C) from(B) is similar to(A)

象。这表明铜的配合物没有吸氧能力，苯羟基也不发生氧化反应。从而证明钴配合物与氧形成的加合物催化了苯羟基的氧化。由于配合物在较高的温度区间以2:1吸氧，可以推测这是一个分子内的氧化过程，通过2:1氧加合物进行（如图8）。其中C为由（B）生成的类似于（A）的双氧加合物。

致谢：在配体的合成过程中曾得到胡宏纹教授和胡跃飞同志的大力帮助，谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] Valentine, J.S., *Chem.Revs.*, 73, 235(1973).
- [2] Smith, T.D., Pilbro, J.R., *Coord.Chem.Revs.*, 39, 303-305(1981).
- [3] 胡跃飞, 研究生论文(南京大学)1986.
- [4] Kahn, O., Claude, R., Coudanne, H., *Nouveau Journal De Chimie*, 4, 167(1980).
- [5] Calderazzo, F., Cotton, F.A., *Inorg.Chem.*, 1(1), 30(1962).
- [6] Schaefer, W.P., Huie, B.T., Kurilla, M.G., Falick, S.E., *Inorg.Chem.*, 19, 340(1980).
- [7] Kasuga, K., Nacahare, T., Tsuge, A., Sogare, K., Yamamoto, Y., *Dull.Chem.Soc.Jap.*, 56, 95(1983).
- [8] Floriani C., Calderazzor, F., *J.Chem.Soc.*, (A), 946(1969).
- [9] Carter, M.J., Rillema, D.P., Basolo, F., *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 392 (1974).
- [10] Crumbliss, A.L., Basolo, F., *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 55(1970).
- [11] Sadtler Standard Spectra Prism 6051.

THERMODYNAMICS OF UPTAKE OXYGEN OF COM- PLEX FROM BIS-SCHIFF BASE $C_{26}H_{22}N_2O_4$ AND COBALT(II) AND ITS SELF OXIDATION

Xu Zheng Lu Junnong You Xiaozeng

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University*)

Liang Renyou Jin Sizhao

(*University of Science and Technology of China*)

A new complex from bis-schiff base and Cobalt(II) was synthesized. The process of uptake oxygen of the complex in pyridine solvent was studied by means of gas volumetric apparatus.

Between 4-24°C, it is faster to reach equilibrium of uptake oxygen. The mole ratio of uptake oxygen is 1:1. Thermodynamic parameters of uptake oxygen process are: $\Delta H = -26.8 (\pm 0.5) \text{ kJ/mol.}$, $\Delta S = -89.2 (\pm 1.8) \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$

Between 30.0-45.0°C, the mole ratio of uptake oxygen is 2:1. Thermodynamic parameters are: $\Delta H = -172.6 (\pm 9.14) \text{ kJ/mol.}$ $\Delta S = -517.3 (\pm 29.4) \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$

Above 45°C, self-oxidation became obvious. Oxidation product is aldehyde that was identified by hydrolysis with HCL solution and IR. A possible oxidation mechanics was suggested.

Keywords cobalt complex schiff base thermodynamics