

β -二酮合钴配合物在各种溶剂中与氧反应的热力学性质和动力学

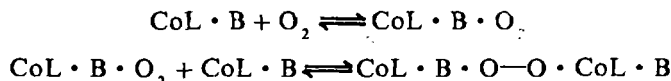
计亮年 廖速波 杨学强 林的

(中山大学生物工程研究中心, 化学系, 广州 510275)

本文研究了二甲亚砜(DMSO), 二甲替甲酰胺(DMF)吡啶(py)等溶剂对 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 载氧和氧化性能的影响。实验证明 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 与 O_2 的反应第一步为可逆载氧, 而第二步为不可逆载氧。用元素分析和波谱研究了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在溶剂中的存在形态和热力学性质。用配位场理论计算了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在溶剂中的各种配位场参数。动力学的研究表明, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 DMF 溶剂中 O_2 的反应发生一级半过程, 一级为 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 半级为 O_2 。反应的动力学方程为 $v = k [\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot P_{\text{O}_2}^{0.41}$ 。反应的表现活化能为 44.8 千焦/摩尔, 波谱的分析结果证实, 氧化反应的主要产物为 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 。

关键词: β -二酮合钴(II)配合物 载氧体 氧化 氧化动力学

氧与过渡金属配合物的反应一般有两种类型, 一种是以 O_2 的侧基同金属离子的配位反应, 另一种是以 O_2 的端基同金属离子的配位反应。后一类反应以钴(II)配合物为代表, 一般分为如下两步:



第一步生成超氧配合物, 第二步再二聚形成过氧双核配合物。如果温度过高或体系酸性过大, 会导致双核配合物中 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂, 为氧化反应提供更活泼的氧化剂。我们曾报导了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 同 O_2 的反应机理⁽¹⁾。本文进一步考察了溶剂对 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 载氧和氧化性能的影响, 并研究了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 DMF 中活化 O_2 的反应动力学。

实 验

一、样品的制备和鉴定

1. $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 按文献⁽²⁾制备。

2. 将所得的 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 py 溶剂中, 经蒸发浓缩析出晶体, 用 3:1 的无水乙醇吡啶混合液洗涤晶体三次, 风干即得 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{py}]$ 。

3. $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 的制备是将所制得的 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在 DMF 中, 在 55℃ 恒温水浴中通 O_2 至溶液的光密度在 598nm 处不再变化, 将溶液减压浓缩结晶, 用丙酮重结晶两次。

本文于1988年12月1日收到。

国家自然科学基金和皇家化学会(英国)资助课题。

以上三种样品的元素分析结果, 列于表 1。

表 1 钴(II)配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of Cobalt (II) Coordination Compounds

coordination compounds	Co%		C%		H%		N%	
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
$(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	20.12	20.25	40.96	40.58	6.19	5.90		
$(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{py})$	14.20	14.33	59.86	57.64	5.88	5.81	6.98	6.79
$(\text{Co}(\text{acac})_3)$	16.55	6.31	50.53	51.18	5.90	5.99		

二. 反应动力学的测定

$(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 与 O_2 反应的动力学测定是用类似文献^[3]的方法。

结 果 与 讨 论

一、载氧和氧化反应

在 55℃ 的条件下, 观察了 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 在 py, DMF 和 DMSO 三种溶剂中同氧分子反应的过程, 发现在 py 溶剂中通氧 3 小时未见溶液颜色有任何变化, 说明 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 在 py 溶剂中不同氧分子反应。而在 DMF 和 DMSO 溶剂中通氧一段时间后, 溶液的颜色由橙红→黄绿→墨绿。颜色转变的速度是 DMF 大于 DMSO。我们用 UV—240 分光光度计跟踪 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 在 DMF 溶剂中载氧和氧化过程的电子光谱。可以看出反应的初始阶段在 598nm 处的吸收峰的增长是非常缓慢的, 而且当溶液由橙红变为黄绿色时, 停止通氧并通入氮气溶液颜色又变回载氧前的橙红色, 表明 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 同 O_2 的反应是可逆载氧过程。当溶液由黄绿色转变为墨绿色阶段时, 598nm 处的吸收峰迅速增长, 此时停止通氧并通入氮气溶液的颜色不可能再逆转, 表明第二阶段的反应为不可逆氧化过程。

二. 配合物在溶剂中存在的形态和热力学性质

上述研究表明 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 在不同溶剂中同氧分子反应表现出不同的性能。为了弄清楚这些不同的性能是否与溶剂分子取代配合物中的配位水有关, 我们研究了 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 及其在 py, DMSO 和 DMF 溶剂中得到晶体的红外光谱, 发现 py 溶剂中的晶体, 其水分子的羟基伸缩振动峰明显消失。同时在 1607cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 左右出现 py 的 C=C 和 C=N 特征伸缩振动双谱峰, 说明 py 溶剂分子取代了 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 中的配位水分子。而在 DMSO 和 DMF 溶剂中得到的晶体, 它们的红外光谱均与 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 的没有明显变化, 表明 DMSO 和 DMF 可能仅取代少量配合物中的水分子, 元素分析结果也证明, $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶解在 py 溶剂中, 形成了组成恒定的 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{py})_2)$ 混配型配合物(见表 1), 而在 DMSO 和 DMF 溶剂中得到的晶体却没有恒定的组成。 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{py})_2)$ 和 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 的差热分析结果, 表明 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{py})_2)$ 配合物的 Co—py 配位键断裂的温度是 135℃, 而 $(\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 配合物的 Co— H_2O 配位键的断裂温度是 105℃, 显然 Co—py 配位键的热稳定性比 Co— H_2O 强, 这与文献^[4]认为 Co—py 之间存在 $d \rightarrow \pi^*$ 反馈键的观点是一致的。

三.可见光谱及配位场参数

用岛津 UV—240 分光光度计测定了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 py, DMF 和 DMSO 溶剂中的可见光谱,除了 py 中的光谱形状显著不同外,其余两种大同小异。根据测得的导数光谱数据,我们采用文献的方法进行计算^[5],得到了晶体场分裂能 $10D_q$, 电子排斥参数 B , 电子云重排比 β , 旋轨偶合常数 λ 和配位体场 f 因子,列于表 2 中。

表 2 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在各种溶剂中的配位场参数

Table 2 Ligand Field Parameters of $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ in Different Solvents

solvent	$10D_q(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$	β	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	$f \times 10^3(\text{cm}^{-1})$
py	9834	899.7	0.97	-165	1.09
DMF	9626	893.0	0.92	-164	1.07
DMSO	9578	882.0	0.91	-162	1.06
$\text{CH}_3\text{OH}^{(6)}$	9500	840.0	0.75	133	

由表 2 可知, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在溶剂中的晶体场分裂能依次是 $\text{py}(9834\text{cm}^{-1}) > \text{DMF}(9626\text{cm}^{-1}) > \text{DMSO}(9578\text{cm}^{-1}) > \text{CH}_3\text{OH}(9500\text{cm}^{-1})$ 。 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 DMF 溶剂中的氧化速度较在 DMSO 溶剂中快,可能是前者 $10D_q$ 较大之故,但是钴(II)配合物与 O_2 的反应是一个相当复杂的过程,除了需要进行电子构型转变外,还需要使配位水分子脱落,后一因素的难易取决于中心离子钴(II)同配位水分子和溶剂分子之间的竞争能力。由于 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{py})_2]$ 混配型配合物中的 $\text{Co}-\text{py}$ 配位键结合得相当牢固,从而抑制了载氧和氧化。因此要使溶剂既能取代配合物中轴向一个水分子,形成四方锥体构型配合物,而又不全部占满轴向两个水分子,已成为我们研究载氧体溶剂的主要目标。

四.动力学研究

选择 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 DMF 溶剂体系为模型,按文献^[3]的方法研究了反应温度、氧分压和配合物浓度等改变时体系吸氧量随时间的变化关系,用微分法计算出最大瞬时速率,分别求得反应体系的氧分压和配合物浓度与吸氧初速率之间的关系,用最小二乘法处理这些数据,结果均为一根直线,相关系数大于 0.995 以上,由直线斜率求得反应体系的吸氧速率 v 对 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 浓度的反应级数为 0.98,对氧分压的反应级数为 0.41。从而推导出表观动力学经验方程为:

$$v = k [\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Po}_2^{0.41}$$

根据实验测得不同温度时反应体系的吸氧速度 v , 求出不同温度时的反应速率常数,应用阿仑尼乌斯公式,用最小二乘法计算得到反应表观活化能为 $44.8 \pm 10\% \text{ kJ/mol}$ (见表 3), 线性相关系数 $\text{corr} > 0.999$ 。

五.配合物在溶剂中的磁性质。

用古埃磁天平测定了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 py, DMSO 和 DMF 三种溶剂中的磁化率,反磁校正用 Pascal's 常数法,由于三种溶剂的磁化率在磁天平的测量误差范围内,因此可忽略溶剂的反磁校正,所得结果都落在高自旋的钴(II)八面体配合物的磁化率范围内,说明在

表 3 在不同温度下 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的吸氧速率常数(k)和活化能(E)Table 3 Absorption Oxygen Rate Constant (k) and Activation Energy (E)

of $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ under the Different Temperature					
absolute temperature K	$1/T \times 10^{-3}$	v mol/sec	k	$\log K$	E°
328.15	3.05	7.07×10^{-5}	5.29×10^{-3}	-2.28	$44.8 \pm 10\% \text{ kJ/mol}$
333.15	3.00	1.04×10^{-4}	7.15×10^{-3}	-2.16	
338.15	2.96	1.56×10^{-4}	1.07×10^{-2}	-1.97	
243.15	2.91	1.64×10^{-4}	1.13×10^{-2}	-1.95	

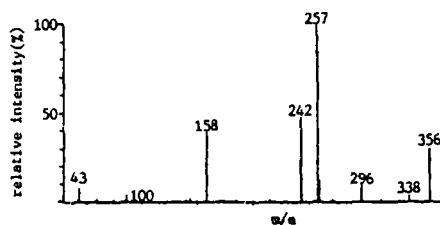
* The error of activation energy come from mainly the reading errors of thermometer and measuring gas tube. According to the calculation of least volume of absorbed oxygen, the greatest error estimates within the range 10%.

上述三种溶剂中, 钴(II)离子的外层电子构型均保持高自旋($t_{2g}^5 e_g^2$)状态, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 DMF 溶剂中与氧反应达平衡后, 有效磁矩下降到 1.77B.M., 但不为零, 说明大部分 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 被氧化成钴(III)配合物。

六. 反应产物的结构测定

氧化产物 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 的红外光谱, 在 3200cm^{-1} 处没有羟基特征振动峰, 表示没有含配位水, 但在 1650cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征振动峰, 在 1607cm^{-1} 出现 $\text{C}=\text{C}$ 基团的特征振动峰以及在

1409cm^{-1} 处出现 CH_3 基团的伸缩振动峰, 表明有乙酰丙酮配体存在。核磁共振谱表明在该氧化产物分子中存在两种质子吸收峰, 峰的面积比为 1:6。元素分析结果表明它的分子式为 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (见表 1)。而质谱在 356 处出现离子峰(图 1), 从而肯定该样品为 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 。此外, 我们还从 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 DMF 溶剂与氧反应达平衡后的溶液中分离到另一种棕黄色粉末物质, 元素分析表明它具有很低的含碳量, 但尚未能确定其结构, 故反应机理尚在继续探索中。

图 1 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 的质谱Fig.1 Mass spectrogram of $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

参 考 文 献

- (1) 计亮年、黄锦汪、杨学强、夏敬谋, 中山大学学报(自然科学版), (3), 43(1983).
(2) William, L.J., 李士琦等译, 无机合成, 科学出版社, 北京, (11)70 页 (1977).
(3) Hanzlik, R. P., Williamson, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(21), 6570(1976).
(4) Elder, R. C., *Inorg. Chem.*, **7**(6), 1117(1968).
(5) Rastogi, D. K., Sharma, K. C., Dua, S. K., Teotia, M. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (3), 685(1975).
(6) Vaska, L., Chen, L. S., Miller, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(24), 6671(1971).

**THERMODYNAMICAL PROPERTY AND KINETICS OF
REACTION OF β - DIKETONE COBALT (II) COORDINATION
COMPOUND
WITH OXYGEN IN SEVERAL SOLVENTS**

Ji Liangnian Liao Subo Yang Xucqiang Lin Dede

(Biotechnology Research Center, Chemistry Department,

Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

In this paper the influence of three solvents of DMSO, DMF and py on $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ carrying oxygen and oxidation susceptibility was studied by spectrophotometer and absorption oxygen instrument. That first step reaction of $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with O_2 is reversible carrying oxygen and the following step of them is irreversible oxidation have also been testified by electronic spectra and magnetic susceptibility measurement. Kinetic on the reaction of $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with O_2 in dimethylformamide solvent show that the reaction takes place by a first and half-order process, first-order in $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and half-order in O_2 . The kinetic equation

$v = k [\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Po}_2^{0.41}$ has been obtained. The observed rate constants at different temperatures were determined by determination oxygen rate v , and the observed activation energy was determined to be 44.8 kJ/mol from Arrhenius equation by the least-square method. There are a few products in the reaction process of $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with O_2 , one of them, $\text{Co}(\text{acac})_3$, has been confirmed by elemental analysis, IR and NMR.

Keywords: β -diketone cobalt (II) coordination compound oxygen carrier