

Schiff 碱配合物的研究

IX. 表面 Schiff 碱配合物对 H_2O_2 分解的催化作用

顾蔚红 汪 信 陆路德 王 瑛

(华东工学院近代化学研究室, 南京 210024)

制备了两种表面 Schiff 碱及其 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物, 考察了它们对 H_2O_2 分解的催化性能, 其活性顺序为: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 且与金属离子氧化还原电位有关。溶液的 pH 值增加有利于催化反应, 有机配体的加入则对反应有所抑制。

关键词: 表面 Schiff 碱配合物 催化 H_2O_2 分解

高分子材料负载的配合物在催化中已引起人们的广泛兴趣^[1]。Gokak 等报道了多种负载型配合物的制备, 并考察了它们对 H_2O_2 分解的影响^[2,3]。本文报道两种苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂负载的 Schiff 碱与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的配合物, 及其对 H_2O_2 分解的催化作用, 并考察了温度、pH 值、有机配体的加入等因素对反应速率的影响。

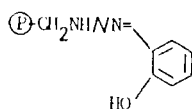
实 验

一. 原材料和试剂

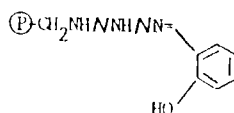
氯甲基化苯乙烯-二乙烯基苯树脂(氯球)系江苏化工学院附属工厂出品, 交联度约 7%, 含氯量约 20%。乙二胺、二乙烯三胺、水杨醛、过氧化氢, 高锰酸钾均为分析纯试剂, 其余试剂均在化学纯以上。

二. 负载型 Schiff 碱配合物的制备

将氯球用 DMF 充分溶胀, 过滤后加到溶有二胺(分别为乙二胺和二乙烯三胺)的乙醇溶液中, 40℃ 搅拌 18 小时, 过滤后用水、乙醇洗涤, 分别得 P-en 和 P-dien, 将用 DMF 溶胀后的 P-en (或 P-dien) 加到溶有过量水杨醛的乙醇溶液中, 35℃ 搅拌 24 小时, 用索氏提取法除去未反应的水杨醛, 真空干燥, 分别得 P-ensal 和 P-diensal:



P-ensal



P-diensal

将上述表面 Schiff 碱用 95% 乙醇溶胀后, 分别加到含有 CuCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 ZnCl_2 的乙醇溶液中, 18–20℃ 振荡, 达到吸附平衡后经洗涤干燥, 得负载型配合物。

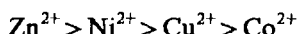
三. 负载型配合物对 H_2O_2 分解的催化作用考察

100ml 缓冲体系中 H_2O_2 起始浓度为 $14.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 负载型配合物金属离子量为 $0.5\text{--}3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 采用高锰酸钾滴定法确定反应体系中的 H_2O_2 浓度^[4]。考察了不同温度 (30–50℃), 不同 pH (4–8), 以及加入吡啶 (py)、联吡啶 (bipy)、咪唑 (Im) 和 1,10-二氮杂菲 (phen) 对反应速率的影响 (有机配体与金属离子的摩尔比为 1:1)。

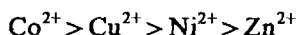
结果和讨论

一. 不同金属离子配合物的活性比较

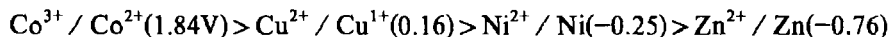
表 1 为反应进行到 320min 时, 在各负载型配合物催化下 H_2O_2 的分解率, 尽管各反应体系中金属离子量的顺序为:



但 H_2O_2 分解率的顺序与此相反, 因而负载型配合物的催化活性顺序为:



Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 配合物的活性很低, 这与均相体系的情况类似^[5]。在催化过程中, 发生了反应物与金属离子间的电子转移, 例如, 对于 Cu^{2+} 配合物, 反应中有 Cu^{1+} 短时间存在^[6]。金属离子氧化还原电位的大小决定了其价态变化的难易程度。由于相同配体对金属离子氧化还原电位的影响类似, 故可以用金属离子的标准氧化还原电位作为参考:



这一顺序与配合物催化活性顺序一致。由于 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 配合物活性较低, 以下着重讨论 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的情况。

表 1 H_2O_2 的分解率(%)

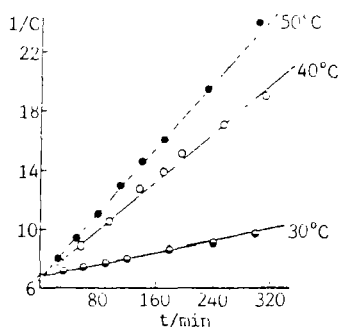
metal(with P-ensal)	metal amount (10^{-5} mol)	D	metal(with P-diensal)	metal amount (10^{-5} mol)	D
Cu	15.27	63.3	Cu	14.93	57.4
Co	5.11	73.0	Co	4.02	60.1
Ni	16.94	12.2	Ni	17.04	12.2
Zn	18.96	9.0	Zn	27.54	11.5

二. 负载型 Cu^{2+} 配合物

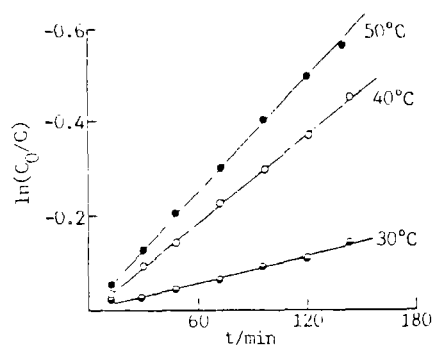
图 1 为 P-ensalCuCl 催化下, 在 pH=7 时, H_2O_2 浓度的倒数 ($1/C$) 与反应时间的关系, 30–50℃ 范围内都呈良好的线性关系说明其表观反应级数为二级。各因素影响 Cu (II) 表面配合物催化 H_2O_2 分解的实验结果列于表 2。从中可以看出, 升高温度有利于反应的进行, 提高反应体系的 pH 值增加速率常数, 加入有机配体则对反应有抑制作用。

表 2 Cu(II)配合物催化 H_2O_2 分解速率常数Table 2 Reaction Rates for Cu(II) Complexes, $k(10^{-2}\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

pH	temp.($^{\circ}\text{C}$)	adduct	P-ensalCuCl	P-diensalCuCl
4.0	40	—	1.02	1.00
7.0	30	—	1.04	0.75
7.0	40	—	4.06	3.04
7.0	40	phen	2.13	1.33
7.0	40	bipy	2.88	1.74
7.0	40	py	2.30	1.76
7.0	40	Im	2.35	3.65
7.0	50	—	5.51	4.55
8.1	40	—	6.95	6.40
9.9	40	—	12.81	10.16

图 1 P-ensalCuCl 催化下 $1/C$ 与时间的关系Fig.1 A plot of $1/C$ vs time catalysed

by P-ensal CuCl

图 2 P-ensalCoCl 催化下 H_2O_2 分解曲线Fig.2 Decomposition of H_2O_2 catalysed

by P-ensalCoCl

三.负载型 Co^{2+} 配合物

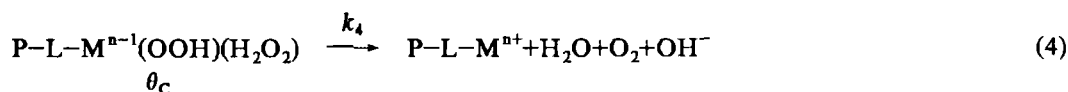
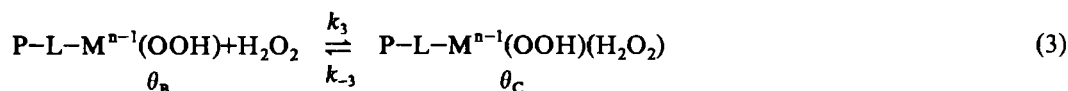
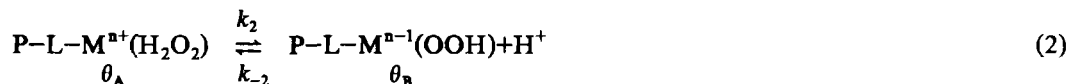
负载型 Co^{2+} 配合物催化 H_2O_2 分解与 Cu^{2+} 配合物有所不同, $\ln C_0/C$ 与 t 为线性关系, 呈表观一级反应。速率常数列于表 3, 从中可以看出, 升高温度和增加体系的 pH 值都有利于 H_2O_2 分解反应的进行。加入有机配体将抑制反应进行。由于对于 P-ensalCoCl 加 phen 或 bipy 后反应体系颜色变深, 可能 Co^{2+} 离子进入溶液, 这两个数据不可靠, 未列入表 3。

表 3 Co(II)配合物催化 H_2O_2 分解速率常数Table 3 Reaction Rates for Co(II) Complexes, $k(10^{-3}\text{min}^{-1})$

pH	temp.($^{\circ}\text{C}$)	adduct	P-ensalCoCl	P-diensalCoCl
4.0	40	—	1.11	1.00
7.0	30	—	1.00	0.82
7.0	40	—	2.92	2.03
7.0	40	phen	—	1.15
7.0	40	bipy	—	0.88
7.0	40	py	2.18	1.16
7.0	40	Im	2.33	1.75
7.0	50	—	3.40	2.83
8.1	40	—	3.70	4.50
9.9	40	—	29.02	8.06

四.反应机理探讨

尽管负载型配合物催化 H_2O_2 分解反应的研究工作时有报道^[2-4], 但机理探讨尚不多见。我们参考均相体系的处理方式^[5], 提出以下表面反应过程 (θ 为复盖度):



(4)为决定步骤^[7]。根据稳态法, 可导得以下速率方程^[8]:

$$v = \frac{k[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}^+][1 + a_1[\text{H}_2\text{O}_2]]} \quad (5)$$

其中 $a_1 = k_1 / k_{-1}$ 。

催化过程中, 不同的中心离子与底物形成的中间配合物有不同的稳定性。当 $\text{P-L-M}^{n+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 较稳定时, $a_1[\text{H}_2\text{O}_2] \gg 1$, 设 $k' = k / a_1$, (5)式可变成

$$v = k' \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

此时为一级反应。当 $\text{P-L-M}^{n+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 很不稳定时, $a_1[\text{H}_2\text{O}_2] \ll 1$, (5)式又可变为

$$v = k \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

此时为二级反应。

Sigel 曾分离出钴配合物与 H_2O_2 作用形成的中间配合物^[7], 表明 H_2O_2 与钴能形成稳定的配合物, 因而其速率方程可由 (6) 表示, 呈一级反应, 迄今尚未分离出铜与 H_2O_2 形成的配合物, 说明其相互作用较弱, 因而采用负载型铜配合物催化 H_2O_2 分解时, 反应呈二级。

参 考 文 献

- [1] Hartley, F.R., Supported Metal Complexes, D.Reidel Pub. Co. Amsterdam, p.1(1985).
[2] Gokak, D.T., Kamath, B.V., Ram,R.N., *Ind. J. Chem.*, **25A**, 1143(1986).
[3] Gokak, D.T., Kamath, B.V., Ram,R.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1523(1988).
[4] Sasaki, T., Matsunaga, F., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2440(1968).
[5] Sigel, H., Wyss, K., Fischer, B.E., Prijs, B., *Inorg. Chem.*, **18**, 1354(1979).
[6] Sharma, V.S., Schubert, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 882(1970).
[7] Sigel, H., *Angew. Chem.*, **81**, 161(1969).
[8] 顾蔚红, 硕士论文, 华东工学院, (1990).

STUDIES ON SCHIFF BASE COMPLEXES

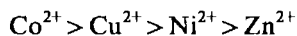
IX. CATALYTIC ACTIVITY OF SURFACE SCHIFF BASE

COMPLEXES FOR DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

Gu Weihong Wang Xin Lu Lude Wang Yin

(*Modern Chemistry Laboratory, East China Institute of Technology, Nanjing 210014*)

Two polymer supported Schiff bases (P-ensal and P-diensal) and related complexes with Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} have been prepared and their catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide has been studied as a model reaction. The catalytic activity is greatly influenced by the redox potentials of the metal ions and the order is as follows:



The larger values of pH increase the catalytic activity, while adding organic adducts, such as phen, Im, py, or bipy, would restrain the reaction.

Keywords: supported Schiff base complex catalysis decomposition of H_2O_2