

两种 Co(II) 希夫碱配合物的合成、表征 和氧合反应热力学

李晓燕* 孙宏建 李淑兰 崔学桂 刘德信
(山东大学化学系, 济南 250100)

本文合成了两种新的 Co(II) 希夫碱配合物, 双(2, 4-二羟基苯乙酮)乙二胺合钴(II)(Co(COEN))和双(对香兰素)乙二胺-乙氧基-醋酸钴(II)(Co(VAEN))。通过元素分析、红外光谱、摩尔电导、热分析等测试手段研究了配合物的性质, 并确定了配合物的组成。用气体吸收测量装置测得配合物分别在 DMF、py 等不同溶剂中于不同温度下的饱和吸氧量, 求得氧合反应的平衡常数及热力学参数。同时讨论了溶剂和配体结构对配合物氧合性能的影响。

关键词: 钴(II) 希夫碱 合成 配合物 氧合反应 热力学

目前对氧载体模型化合物的研究, 已经成为生物无机化学领域中最感兴趣的课题之一。迄今报道的氧载体模型化合物的研究, 一般为过渡金属离子与希夫碱、卟啉和大环配体形成的配合物。其中研究最为广泛的为钴希夫碱配合物, 如水杨醛乙二胺合钴(II)(Co(SALEN))及其系列物。但大多数研究工作基于气-固反应, 溶液中的研究更具有普遍意义, 它与生物体内血红蛋白和肌红蛋白中氧的传递环境更为相似。

本文在前一段研究工作^[1]的基础上, 合成了两种未见文献报道的 Co(II) 希夫碱配合物。通过测量配合物在 py、DMF 不同溶剂中于不同温度下饱和吸氧量, 求得氧合反应的平衡常数及热力学参数 ΔH° , ΔS° 。进一步讨论了温度, 溶剂及配体结构与氧合反应性能的关系。

实 验 部 分

一. 试剂 实验中所用试剂均为分析纯。

二. 配合物合成

1. Co(L₁)(OC₂H₅)(OOCCH₃)(L₁=双(对香兰素)乙二胺)(Co(VAEN)) 取对香兰素 6.1g 溶于适量无水乙醇中, 将 1.2g 无水乙二胺逐滴加入上述溶液中, 室温下搅拌反应 2 小时, 静置, 抽滤, 分别用水及无水乙醇洗涤沉淀数次, 干燥得黄色粉末状固体产品, 为配体 L₁。产率 89.0%。

称取配体 L₁ 3.3g 溶于适量无水乙醇中, 另将含 Co(Ac)₂ · 4H₂O 2.5g 的水溶液在 N₂ 保护下滴加到配体溶液中, 加热搅拌, 回流 3h, 有红色沉淀生成。冷却, 静置过夜, 抽滤, 分别用水及无水乙醇洗涤沉淀数次, 干燥得红色粉末状固体产品, 产率 82.7%。

2. $\text{Co}(\text{L}_2) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COOH}$, ($\text{L}_2 = \text{双}(2, 4\text{-二羟基苯乙酮})\text{乙二胺}$) $\text{Co}(\text{COEN})$) 取 6.1g 2, 4-二羟基苯乙酮溶于适量无水乙醇中, 将 1.2g 无水乙二胺滴加入上述溶液中. 先在室温下搅拌反应 2h, 再加热搅拌回流 1h. 冷却, 静置过夜, 抽滤, 用水及无水乙醇洗涤沉淀数次, 干燥得黄色粉末状固体产品, 为配体 L_2 . 产率 92.0%.

称取配体 L_2 3.3g 溶于 60ml 无水乙醇中, 加热, 搅拌 1h. 然后在 N_2 气保护下将含 2.5g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液滴加到配体溶液中, 加热搅拌, 回流 3h, 有红色沉淀生成. 冷却, 静置过夜, 抽滤, 分别用水及无水乙醇洗涤沉淀数次. 干燥得红色粉末状固体产品. 产率为 79.2%.

结果与讨论

一. 配合物组成 C、H、N 含量用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定, Co 含量由比色法确定. 用 DDS-11A 型电导率仪测定摩尔电导. 配合物元素分析结果及在无水乙醇中的摩尔电导值见表 1.

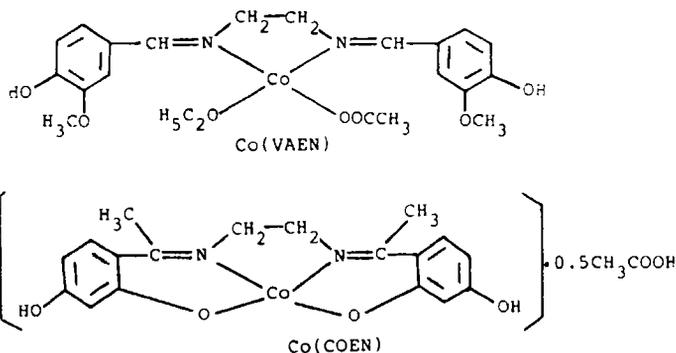
表 1 配合物元素分析结果和摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance of the Complexes

complexes	C%	H%	N%	Co%	molar conductance $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Co(VAEN)	53.85 (53.77)	5.24 (5.77)	6.20 (5.70)	11.20 (11.99)	71.8
Co(COEN)	54.50 (54.95)	4.74 (4.86)	7.02 (6.75)	13.84 (14.19)	75.2

* Data in brackets are calcd.

配合物的摩尔电导值表明两种配合物均为 1:1 型电解质^[2]. 从元素分析结果推知, $\text{Co}(\text{VAEN})$ 和 $\text{Co}(\text{COEN})$ 二种配合物的组成分别符合 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7\text{Co}$ 和 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{Co}$, 其可能结构为:



另外, 两种配合物均溶于 py、DMF、DMSO 等溶剂, 在水、乙醇、甲醇、丙酮中微溶, 而不溶于苯、四氯化碳等溶剂.

二. 红外光谱分析 红外光谱使用 Nicollex 5-DX 型红外光谱仪测定, KBr 压片. 配体与配合物红外光谱某些基团的特征吸收频率列于表 2. 由表 2 可见, 配体及配合物在波数 3200cm^{-1} 以上均有强吸收峰, 此为芳香环上羟基的振动吸收峰. 配合物在波数小于 500cm^{-1} 区域有吸

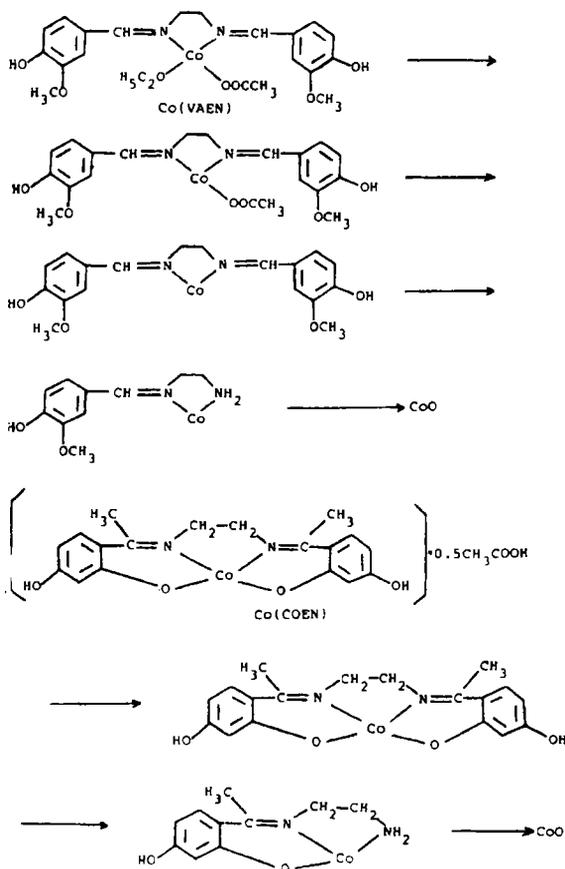
收峰，对应于配位键 Co-N, Co-O 的吸收。配合物与配体相比， $\nu_{C=N}$ 皆向紫移，进一步证明配体中 N 原子与 Co 配位。对于 Co(COEN)， ν_{Ar-O} 也向低波长方向移动，表明配体芳环上的 O 原子也参与配位。

表 2 配体及配合物红外光谱特征吸收(cm^{-1})

Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for Ligands and Complexes (cm^{-1})

compounds	ν_{M-OAc}	ν_{M-OBi}	ν_{M-OAr}	ν_{M-N}	$\nu_{C=N}$	ν_{Ar-O}	ν_{OH}
L_1			*		1648.6		3228.9
Co(VAEN)	346.11	354.42		431.67	1692.9		3220.3
L_2					1620.3	1253.8	3447.2
Co(COEN)			458.4	421.6	1628.0	1259.2	3479.6

三. 热分析 配合物的热分析采用美国 Perkin-Elmer 公司 TGS-2 型热重分析仪测定。两种配合物的热分解曲线分别示于图 1 和图 2。从 TG 曲线上各分解阶段失重百分率，可推测配合物的热分解过程分别为：



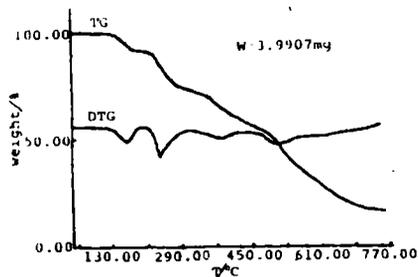


图1 Co(VAEN)热分析曲线

Fig.1 TG-DTG curve of Co(VAEN)

(heating rate: 10°C / min;

N₂: 40ml / min)

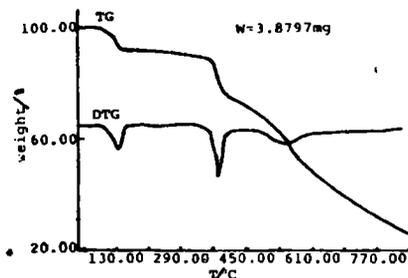


图2 Co(COEN)热分析曲线

Fig.2 TG-DTG curve of Co(COEN)

(heating rate: 10°C / min;

N₂: 40ml / min)

由热分解过程可以看出, 对于 Co(VAEN), 第一步脱 C₂H₅O 在 120~230°C, 第二步脱 CH₃COO 在 230~300°C, 表明 C₂H₅O 和 CH₃COO 均参与配位。对于 Co(COEN), 第一步失去 CH₃COOH 分子温度区间为 80~160°C, 温度较低。显然, CH₃COOH 没有配位。配合物的热分解性能进一步证实了我们所推测的配合物结构。

四. 氧合反应性能 采用常规气体容量吸收装置, 测量了两种配合物在不同温度下在 DMF、py 不同溶剂中饱和和吸氧量, 并求得热力学参数 ΔH° 和 ΔS°。

1. 温度对氧合反应的影响 不同温度下, 氧气分压为 8.0 × 10⁴ Pa 时, Co(VAEN)的吸氧曲线如图 3 所示。该图表明在所测温度范围内, Co(VAEN)与 O₂ 均形成 1:1 双氧加合物。但升高温度有利于 2:1 双氧加合物形成。该结论与 Co(SALEN)及其系列物的氧合作用相似^[1,3]。

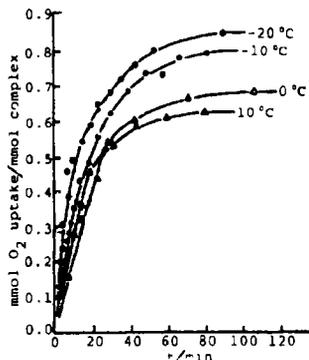
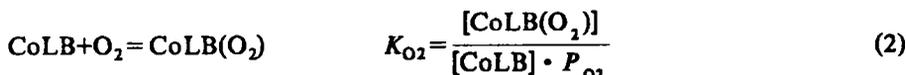
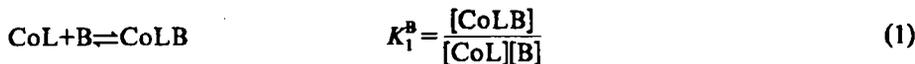


图3 温度对 Co(VAEN)吸氧性能的影响(py)

Fig.3 Effect of temperature on the oxygenation of Co(VAEN) in py

通过测量分子氧的平衡体积可确定钴配合物的氧合反应的化学反应计量比和平衡常数。有关化学平衡可表示为:



其中配合物浓度为 mol · L⁻¹, 双氧浓度用与液相平衡的氧气分压表示, B 为参与配位的溶剂分子。

利用不同温度下的 K_{O₂}, 可计算出氧合反应(2)的热力学参数 ΔH° 和 ΔS°。结果列于表 3。

表3 钴(II)配合物的氧合反应平衡常数和热力学参数
Table 3 Equilibrium Constants and Thermodynamic Constants
for Oxygenation of Cobalt(II) Complexes

complexes	solvents	t(°C)	lnK _{O₂}	ΔH° (kJ · mol ⁻¹)	ΔS° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Co(VAEN) (0.013mol · L ⁻¹)	py	20	0.77	-14.2	-43.3
		10	1.04		
		0	1.16		
		-10	1.42		
		-20	1.86		
	DMF	20	0.63	-14.0	-42.6
		10	0.82		
		0	1.05		
		-10	1.29		
		-20	1.58		
Co(COEN) (0.015mol · L ⁻¹)	py	20	0.77	-10.6	-29.9
		10	0.89		
		0	1.00		
		-10	1.24		
		-20	1.54		
	DMF	20	0.55	-8.1	-22.5
		10	0.72		
		0	0.85		
		-10	1.00		
		-20	1.17		

2. 配合物结构对氧合反应的影响 从表3可以看出,在相同条件下,Co(VAEN)的氧合反应平衡常数大于Co(COEN)的氧合反应平衡常数。图4表明,Co(VAEN)的氧合速度和最大氧合容量均大于Co(COEN)。

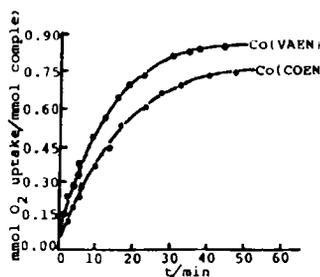


图4 配体结构对配合物吸氧性能的影响(20°C, py)
Fig.4 Effect of ligand structures on the
oxygenation of complexes in py at 20°C

类如Co(VAEN)和Co(COEN)的四配位的配合物本身并不结合氧,但在适宜的温度和氧气分压条件下,它们与一些Lewis碱((1), (2)式中的B)所形成的加合物则能结合双氧^[4, 5]。这是由于轴向碱B的存在增加了中心离子上的电子密度,从而带来了Co-O₂键的额外稳定性。芳香环上取代基对于轴向碱的配位和配合物的双氧亲合作用的影响包括两个方面:取代基的空间位阻效应和电负性效应。前者影响双氧加合的主体环境,后者影响中心离子上的电子密度和配位作用。Co(VAEN)芳香环上有两个较强的斥电性取代基(-OH, -OCH₃),分别处于间位和对位,且体积较小,故空间位阻不大。因此,Co(II)上电子密度增加使Co-O₂键更加稳定。所以,Co(VAEN)的氧合容量比Co(COEN)大,速度也较快。

我们曾经报道了Co(SALEN)和Co(3MeSALEN)在py和DMF中氧合反应平衡常数^[1]。通过对比我们可以看出四种配合物的氧合反应平衡常数大小顺序为:Co(VAEN) >

Co(COEN) > Co(3MeSALEN) > Co(SALEN)。此序列与希夫碱配体中芳环上取代基的空间位阻和电负性对配合物双氧亲合性能的影响相一致。

3. 溶剂对氧合反应的影响 从表 3 可看出, 两配合物在 py 中的氧合反应平衡常数均大于在 DMF 中相应的平衡常数。py 与 DMF 为轴向碱 B, 其 Lewis 碱性为 py > DMF。因此, 较强的轴向碱 py 使 Co(II) 上的电子密度增加, 增强了 Co(II)-O₂ 键。

参 考 文 献

- [1] Li, X. Y., Sun, H. J. et al., *Chem. Res. in Chinese University*, **8**, 305(1992).
- [2] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [3] Chen, D., Martell, A. E., Sun, Y. Z., *Inorg. Chem.*, **28**, 2647(1989).
- [4] Jones, R. D., Summerville, D. A., Basolo, F., *Chem. Rev.*, **79**, 139(1979).
- [5] Niederhoffer, E. C., Timmons, J. H., Martell, A. E., *Chem. Rev.*, **84**, 137(1984).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND OXYGENATION THERMODYNAMICS OF TWO COBALT(II) SCHIFF BASE COMPLEXES

Li Xiaoyan Sun Hongjian Li Shulan Cui Xuegui Liu Dexin

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Two new cobalt(II) schiff base complexes were prepared in this paper, which are Co(L₁)(OC₂H₃)(OOCCH₃)(L₁=bis(*p*-vanillin) ethylene diiminato), simplification: Co(VAEN) and Co(L₂) 0.5CH₃COOH (L₂=bis (2,4-dihydroxy acetophenone) ethylene diiminato), simplification: Co(COEN). They were characterized by elemental analyses, IR spectra, molar conductivity and thermal analyses. The compositions of the complexes were also determined. Saturated oxygen uptake of the complexes in py and DMF solvents at different temperatures were obtained by manometric oxygen-uptake measurements. Oxygenation equilibrium constants and its thermodynamic parameters ΔH° and ΔS° were calculated from the above measurements. The effects of solvents and ligand structures on oxygenation were also discussed.

Keywords: cobalt(II) schiff base synthesis complex oxygenation
thermodynamics