

# 在 Y 型分子筛中 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 配合物的 合成及其应用研究

沈文霞 丁晓滨 颜贻春 岳 璞 丁莹如  
(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

用气相法和液相法分别在 Y 型分子筛的超笼中合成了  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的乙二胺配合物, 并用红外 (FT-IR)、顺磁共振 (ESR) 等方法对配合物的组成和稳定性进行了研究。  $\text{Co}^{2+}$  的单核配合物在室温下可与  $\text{O}_2$  分子形成加合物, 这种优先并可逆地吸附氧气的性能在氧气富集、对空气进行氧氮分离和食品保鲜等方面有广泛的用途。

关键词:  $\text{Co}^{2+}$  配合物 Y 分子筛 氧氮分离

## 引 言

在已知骨架结构及孔道分布的 Y 型分子筛的超笼中合成过渡金属的配合物, 用 IR、ESR 等现代谱仪研究配合物在分子筛中的结构组成、热稳定性和吸附催化性能, 这对分子筛的改性、开发分子筛的应用、合成新型催化剂材料和了解配位催化机理等方面有着十分重要的意义。国际上如 K. Klier, J. Michalik and J. H. Lunsford 等科研组在这方面已开展了广泛的研究并取得了可喜的成绩<sup>[1-3]</sup>, 而国内很少见有关报道。在溶液中合成  $\text{Co}^{2+}$  的乙二胺配合物比较容易, 但这样的配合物抗氧化性能差, 容易发生二聚作用, 较难得到单核配合物。而在分子筛超笼中  $\text{Co}^{2+}$  的单核配合物能稳定存在并可利用其剩余配位轨道和  $\text{O}_2$  分子形成加合物, 因而可开发  $\text{Co}^{2+}$  的单核配合物在氧氮分离和食品保鲜等方面的用途。另外, 一些在空气中不稳定的金属离子如  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Ni}^{3+}$  等在分子筛的超笼中形成配合物以后也能比较稳定地存在<sup>[4,5]</sup>。所以在分子筛超笼中合成各种过渡金属离子的配合物是一个很有意义的研究工作。本文采用 NaY 分子筛为母体, 分别用气-固合成法和液-固交换法在分子筛超笼中合成了  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的乙二胺配合物并对其结构组成和稳定性进行了研究, 测试了钴的单核配合物与  $\text{O}_2$  的加合能力, 使得它在对空气进行氧氮分离和食品保鲜等方面有相当的应用前景。

## 实 验 部 分

### 一. 配合物的合成

1. 气固合成法 采用温州催化剂厂生产的结晶度很高的 NaY 分子筛分别在  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的稀溶液中以固液比为 1:10, 在 80℃ 的温度下用磁力搅拌器交换 24 小时, 过滤、洗涤、烘干, 分别得到有一定交换度的 CoY 和 NiY 分子筛。从 X 射线荧光分析结果计算得到在 CoY 分子筛中, 平均每个超笼中有 0.5 个  $\text{Co}^{2+}$  离子, 在 NiY 分子筛中平均为每个超

笼中含 0.7 个  $\text{Ni}^{2+}$  离子。将  $\text{CoY}$  分子筛在  $350^\circ\text{C}$  抽空脱附约 2 小时，冷至室温，吸附经过纯化处理的乙二胺(en)蒸气，平衡 2 小时，抽去多余的乙二胺蒸气，得到  $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_x]\text{Y}$  样品，用同样方法得到了  $\text{Ni}^{2+}$  的配合物  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{en})_x]\text{Y}$ ，式中下标  $x$  为 2 或 3。

2. 液-固交换法 在蒸馏水中加入化学计量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和乙二胺，在 pH 为 8.1 时，生成了 70% 的  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{en})_2]^{2+}$ 、18% 的  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{en})_3]^{2+}$  和少量的  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{en})]^{2+}$ ，这三种配离子的相对含量受溶液 pH 值的影响，其数值可根据各种配离子的不稳定常数进行计算。用同样方法制得了含有  $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_2]^{2+}$  和  $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_3]^{2+}$  配离子的水溶液。将一定量的  $\text{NaY}$  分子筛分别加入这两种溶液内，在室温下交换 48 小时，过滤、洗涤、凉干，分别得到  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{en})_x]\text{Y}$  和  $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_x]\text{Y}$ 。

## 二. IR 谱的测定

将  $\text{CoY}$  和  $\text{NiY}$  分子筛分别压成自撑式的薄片 ( $\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ )，装在具有  $\text{CaF}_2$  窗口的红外吸收池的样品架上，在  $350^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{Pa}$  的条件下抽空脱附 2 小时，冷至室温吸附乙二胺蒸气，达平衡后抽去多余的乙二胺，在 FT-IR-5DX 红外光谱仪上测定 IR 谱。然后在真空装置上升温脱附再测谱，如此反复，直到温度升至  $280^\circ\text{C}$ ，配合物开始分解为止。

## 三. ESR 谱的测定

将样品装入自制的带有石英侧管的(石英管外径为 5mm)预处理样品管中，在真空条件下 ( $0.01\text{Pa}$ ) 加热至  $120^\circ\text{C}$  抽空脱附 2 小时，冷至室温，将样品转入石英侧管中，后浸入特制的装有液氮的杜瓦瓶中，在 ER200D-SRC ESR 谱仪上测 ESR 谱。

## 四. 氧氮分离能力的测定

在四川分析仪器厂生产的 SC-6 型气相色谱仪上进行，用 13X 分子筛色谱柱，以  $\text{H}_2$  为载气，热导池检测，用 3390A 积分仪处理结果。

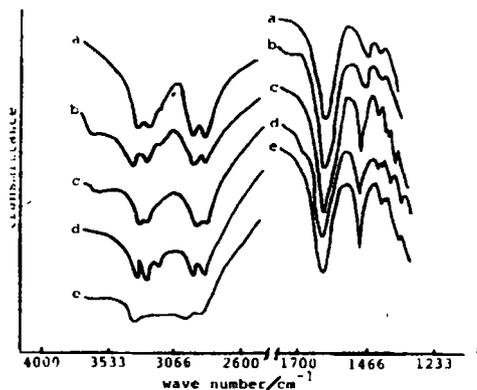
# 结 果 与 讨 论

## 一. 红外光谱

乙二胺在不同 Y 型分子筛上吸附后的 IR 谱如图 1 所示。图 1(a) 是纯乙二胺的 IR 谱，在  $3350\sim 3194\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{NH}_2$  的伸缩振动峰；在  $2930\sim 2860\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{CH}_2$  的伸缩振动峰；在  $1596\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{NH}_2$  的形变振动峰； $1456\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{CH}_2$  的形变振动峰。当乙二胺被吸附在  $\text{NaY}$  分子筛上时，其 IR 谱见图 1(b)，只有代表  $\text{NH}_2$  伸缩振动的吸收峰向高波数方向移动了约  $20\text{cm}^{-1}$ ，其余峰基本不变。 $\text{NH}_2$  伸缩振动峰的位移可能是由于被吸附的乙二胺与分子筛中的晶格氧形成某种氢键所造成的。当乙二胺被吸附在  $\text{CoY}$  分子筛上后，其  $\text{NH}_2$  和  $\text{CH}_2$  的伸缩振动吸收峰变得模糊，形成两个吸收带，见图 1(c)，而在  $1240\sim 1400\text{cm}^{-1}$  的范围内出现了若干新峰。当将样品逐步加热抽空脱附，直至  $200^\circ\text{C}$ ，其余的吸收峰随着乙二胺的脱附其强度不断下降，而唯独在  $1240\sim 1400\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收峰强度有增无减，所以这些峰可认为是乙二胺与  $\text{Co}^{2+}$  离子形成配位键所造成的。当加热抽空至  $300^\circ\text{C}$  以上，配合物开始分解，这些峰也随之消失。 $\text{NiY}$  分子筛吸附乙二胺后的 IR 谱在  $1240\sim 1400\text{cm}^{-1}$  的范围内有完全类似的情况，见图 1(d)。当  $[\text{Co}(\text{en})_x]^{2+}\text{Y}$  分子筛与干燥空气接触以后，由于配合物与  $\text{O}_2$  形成了加合物，其红外谱发生了很大的变化，见图 1(e)。由于形成加合物后，电子云重新分配，所以造成了红外谱的改变。

图 1 红外光谱

Fig. 1 IR spectra a. ethylenediamine(en)  
b. NaY+en c. CoY+en d. NiY+en  
e. CoY+en+O<sub>2</sub>



### 二.顺磁共振谱

[Ni(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 样品测不到 ESR 讯号, 这是由于 Ni<sup>2+</sup> 的外层电子全满, 没有未成对的电子存在, 而 Ni<sup>1</sup> 和 Ni<sup>3+</sup> 才有可能出现 ESR 讯号<sup>(4)</sup>。[Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 与 O<sub>2</sub> 形成加合物后有明显的 ESR 讯号, 但用气—固相合成法与液—固交换法所制得的两类 [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 所得的 ESR 谱却并不相同, 见图 2。图 2(a) 是用气—固相合成的 [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 与干燥氧气形成加合物后的 ESR 谱, 有明显的两个讯号, 显然有两种加合物存在。我们用改变 Co<sup>2+</sup> 与乙二胺比例的办法, 若加入过量的乙二胺, 发现讯号(1)明显增大; 当增加 Co<sup>2+</sup> 的交换量, 使 CoY 分子筛中的 Co<sup>2+</sup> 含量增加, 当吸入极少量乙二胺蒸气后, 讯号(1)几乎不出现而只有讯号(2); 若将出现两种讯号的样品升温脱附至 100℃ 保持 1h, 将吸附的 O<sub>2</sub> 和部分乙二胺抽走, 再吸附干燥 O<sub>2</sub> 气, 发现讯号(1)变小而讯号(2)不变。由此我们认为讯号(1)是 [Co(II)(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 与 O<sub>2</sub> 加合后所产生的讯号, 而讯号(2)是 [Co(II)(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 与 O<sub>2</sub> 加合后的讯号。

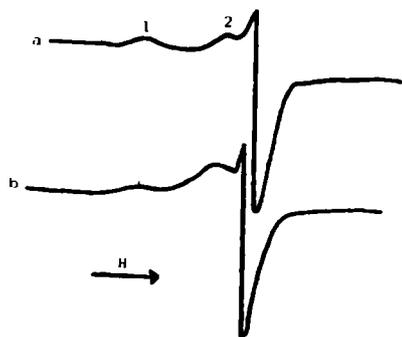


图 2 [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 吸附氧气后的顺磁共振谱

Fig. 2 ESR spectra of [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y after adding O<sub>2</sub>  
a. sample made by CoY uptaking gaseous en  
b. sample made by NaY exchanging cations with [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup> in solution

图 2(b) 是用液—固交换法制得的 [Co(II)(en)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Y 与 O<sub>2</sub> 加合后的 ESR 谱。谱中几乎只有一个讯号(讯号 1 极弱), 峰位置与 2(a) 中的峰(2)一致, 显然用这种方法制得的配合物主要以 [Co(II)(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 为主。在液相中合成的 Co<sup>2+</sup> 与乙二胺的配合物是 [Co(II)(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 和 [Co(II)(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 的混合物, 但 [Co(II)(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 的截面积较大, 由于位阻原因难以通过窗口进入超笼, 所以交换到分子筛中的主要是 [Co(II)(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>。在气—固相合成中, 乙二胺是以气相的形式进入分子筛窗口与已经交换在阳离子位上的 Co<sup>2+</sup> 离子配合, 所以在超笼中有可能形成两种配离子。加入的乙二胺越多, [Co(II)(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 生成的比例也越高。

### 三.配合物的氧、氮分离能力及其应用

Ni<sup>2+</sup> 的乙二胺配合物没有和 O<sub>2</sub> 分子形成加合物的能力, 而 Co<sup>2+</sup> 的乙二胺配合物能可逆地与干燥 O<sub>2</sub> 分子形成加合物, 利用这种性能可以用于 O<sub>2</sub> 气的富集、对空气进行氧、氮分离以

及用于食品保鲜等。

用一定量的 $[\text{Co}(\text{en})_n]^{2+}\text{Y}$ 经脱附活化后,通入干燥空气,平衡半小时后,缓慢升温脱附,用色谱检测脱附气的成份。在 $50^\circ\text{C}$ 左右,脱附气中的 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 比约为 $62/38$ ,在 $80^\circ\text{C}$ 左右,约为 $48/52$ ,升温至 $100^\circ\text{C}$ 以上,约为 $15/85$ 。由于分子筛的其他小孔隙是优先吸附极性 $\text{N}_2$ 分子的,随着脱附温度的升高,这部分 $\text{N}_2$ 分子也脱附出来,所以含 $\text{N}_2$ 量反而比空气中的还高。若要收集富氧气体,脱附温度以低于 $80^\circ\text{C}$ 为宜。配离子与 $\text{O}_2$ 分子形成加合物的化学计量关系一般是一比一。如果要提高脱附气中的含氧量,可将装有 $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_n]^{2+}\text{Y}$ 的吸附塔串联,使第一塔中出来的脱附气经第二塔再吸附,这样第二塔的热脱气中的 $\text{O}_2$ 含量可达 $80\%$ 以上。用这种方法制备的富氧气体比用A型分子筛富氧有一定的优越性,一是脱附气中含氧量高,二是分子筛用量小,可节省动力和能耗。

$[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_n]^{2+}\text{Y}$ 比较稳定,在一定的温度范围内重复使用,与 $\text{O}_2$ 的加合能力未见下降;在空气中放置一段时间,只要使用前进行脱附活化,仍可恢复与 $\text{O}_2$ 加合能力,所以在制备小型的富氧装置、进行氧氮分离和食品保鲜等方面有较好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Lunsford, J. H., *Rev. Inorg. Chem.*, **9**(1), 1(1987).
- [2] Klier, K., Kellermann, R., Hutta, P. J., *J. Chem. Phys.*, **61**, 4224 (1974).
- [3] Michalik, J., Narayana, M., Kevan, L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5236 (1984).
- [4] Liu, H., Shen, W. et al, *Inorg. Chem.*, **23**, 4553 (1984).
- [5] Chao, C. C., Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **76**, 1546 (1972).

## STUDY ON THE SYNTHESIS AND THE APPLICATION OF $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ COMPLEXES IN Y-TYPE ZEOLITE

Shen Wenxia Ding Xiaobin Yan Yichun Yue Ying Ding Yingru  
(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
Nanjing University, Nanjing 210093)

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  complexes with ethylenediamine were synthesized in super cages of Y-type zeolite by methods of gas-solid reaction and solid-liquid exchanging. The composition and the stability of complexes were investigated by IR and ESR spectroscopies. The  $\text{Co}^{2+}$  complex with single core can absorb  $\text{O}_2$  and form adducts reversibly in room temperature. This property of the complex can be widely applied in oxygen concentrating, separating  $\text{O}_2$  from the air, keeping fresh for foods and so on.

**Keywords:**  $\text{Co}^{2+}$  complex Y-zeolite  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  separation