Vol. 14, No. 3 Sept., 1998

0614.81

0614.121

新型大分子席夫碱配合物的合成和表征

林 沁 谌东中 余学海" (南京大学化学化工学院,南京 210093)

本文用胺基封端聚四氢呋喃(Mn=862)与水杨醛反应,生成新型席夫碱遥爪配体,再与金属离 子(Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺)反应,得到新型大分子席夫碱配合物。用 IR、ESR、UV、循环伏安法、拉伸和动 态粘弹谱等表征手段对配合物进行了研究。证明所得配合物的配位结构与血红蛋白分子的功能片 段的配位结构相似,钻配合物具有与血红蛋白分子相近的可逆化学吸附功能。



0 前 言

.

1998年9月

大分子配合物是无机化学与高分子科学相交叉的产物。在各类大分子配合物中,具有平面 特性的席夫碱配合物大分子化引起人们广泛的兴趣,许多研究小组用不同的方法合成了不同 结构的该类大分子配合物,并对其载氧性^[1]、光、电、磁特性和光化学^[2]特性进行了广泛的研 究,取得了一定的进展。本文首次不通过小分子配合物单体,直接用新型席夫碱遥爪配体与金 属离子配位,得到新型大分子席夫碱配合物,对样品的结构和功能进行了研究,证明该合成路 径切实可行。

1 实验和表征

1.1 主要药品

Polamine-650、胺基封端基聚四氢呋喃,分子量 862, Air Products and Chemicals, Int.,水杨 醛,A.R.,上海化学试剂厂。

1.2 合成

Polamine-650 的甲苯溶液加入水杨醛回流分水,生成橙色席夫碱遥爪配体,蒸去甲苯和多余的水杨醛,得到红色粘稠液体。氨气保护下加入等摩尔的金属盐(Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺)与 DMF, 50 C反应 72 小时,反应方程如下:

CH2CH2CH2CH2O $-NH_2 + 2HC$

收稿日期,1997-05-26、 收修改稿日期:1997-07-04。

^{*} 通讯联系人。

第一作者:林 沁,男、26岁,硕士研究生;研究方向;高分子化学。



反应液倒入聚四氢氟乙烯盘内,置于 50 C 真空烘箱内烘干 96 小时,把温度升到 120 C,烘 干 72 小时,得到固态配合物膜。

1.3 仪器

IR 由 Nicolet 5DX 测定,样品在溴化钠盐片上成膜。UV 用日本岛津 UV-240 测。动态粘弹 谱在 Rheovibron DDV-I-C 上测,频率为110 HZ,升温速为2 K/MIN,温度-150 C到150 C。电 化学分析用三电极系统,饱和甘汞电极为参比电极,在 EG&G M-273 上进行伏安循环扫描。电 子自旋共振(ESR)用 FE1XG 型电子自旋共振谱仪测。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

本文采用新的合成路径,直接生成大分子配合物。由于大分子配合物的分子链很长,无法 得到聚合物单晶,只能根据其它光谱来推断产品的结构。

固态配合物为深色膜,具有较好的力学性能(见表 1),能成膜和具有一定的力学性能是有 较高分子量的表现,说明反应是基本上按成链反应进行。把膜用甲苯浸泡 5 小时,浸泡液无紫 外吸收,证明基本上无同一配体两遥爪与同一金属离子配合的成环产物产生。

Table T Alexandra Tropercia of Samples			
sample	modulus(MPa)	Ult. STR (MPa)	Uit. STN(%)
P-Co	159.6	10. 4B	46.62
P-Cu	189.50	6. 47	1 B. 4 6
P-Fe	13. 425	4.006	60.93

表 1 样品的力学性能

在自由配体 IR 谱中 3000 cm⁻¹以上有明显的酚基伸缩振动峰,在配合物的 IR 谱上 3000 cm⁻¹以上无强的峰,同时 C-O 的伸缩振动峰由 1326 cm⁻¹高移至 1370 cm⁻¹都说明酚基脱质 子配位。亚氨基的伸缩振动峰由 1602 cm⁻¹高移至 1623 cm⁻¹说明亚氨基上的氮原子与金属离 子成键。

配合物与配体的紫外光谱相比,峰位置发生位移。配体在 391 nm 处的吸收峰在加入金属 离子后高移至 420 nm 左右,说明席夫碱与金属离子之间有配位键生成,吸收峰红移,是由于配 体中的氧原子和氮原子与金属离子配位后,使电子离域程度增大,导致配合物中π电子活动范 围更大,实现π-π 跃迁所需的能量降低。通过以上光谱分析与小分子配合物研究结果^[6],我们

维普资讯 http://www.cqvip.com

可以认为反应是按反应方程式所示进行,席夫碱基与金属离子生成平面四方配位。

从键结构上看,配合物为一典型的软硬相 间的嵌段共聚物。席夫碱基与金属离子生成的 刚性配位片段为硬段,橡胶态的聚四氢呋喃为 软段。在一般情况下,由于软硬段具有不同的 性质,共聚物会发生微观相分离。软硬段之间 相互作用越小,相分离程度就越大,在动态粘 弹谱上转变峰就越尖锐且越接近单一组分的 转变温度。图1为配合物膜的动态粘弹谱,该 谱反映出配合物为一典型的软硬相相容聚合 物,聚四氢呋喃软段的玻璃化转变峰宽大而不 明显,玻璃化转变温度由通常的一40℃左右高 移至 50 C 附近,这说明聚四氢呋喃软段与金属 离子之间存在强的相互作用,即聚四氢呋喃软 段上氧原子占据席夫碱与金属离子配位平面 上的轴向空位而发生交联,阻止了嵌段聚合物 的性质不同的软硬相分离,交联可能的几种结 构如图2所示:

从样品的动态粘弹谐提供的有关聚合物 微观相行为的信息可以推断样品高分子链参 与轴向配位,从图 2 可知存在两种高分子链轴 向配位形式,n=1的五配位和 n=2的六配位。 两种不同的配位形式将使样品具有不同的性 质,n=1的五配位具有与血蛋白功能片段相似 的结构。由 Nielsen 公式^[4]:

 $T_{\rm ss} - T_{\rm so} = 39000/Mc$

Mc 为交联点间有效数均分子量;T_{so}为与交联 聚合物同组分的未交联的聚合物的玻璃化转



图 1 样品的动态粘弹谱





Fig. 2 Model of cross-linking

变温度;T_u为交联的聚合物的玻璃化转变温度。由上式可以估算出 Mc 大于 400,所以交联结 构与 n=1 相近。

配合物的 ESR 信号的峰位置与中心离子的配位情况有很大的关系, 钴配合物在 10℃氮气 环境下的 ESR 信号为一单峰, g=2.2654 与报道的五配位配合物的 g=2.3 相接近^[1], 可以认 为钴配合物在该环境下为高分子链占据一个轴向空位的五配位结构。

钴配合物的颜色在 10℃左右随湿度变化发生改变。在高湿度(75%)时为红色,低湿度 (50%)时样品为绿色,变化为可逆,在更高温度(20℃)下,配合物在高湿度环境下变红后颜色 不随湿度改变,需经真空干燥才能恢复为绿色。配合物的颜色与其配位结构有密切的关系,在 二价钴的配合物中,通常情况下,八面体六配位的水合物为红色。二价钴离子外层电子结构为 3d⁷,在强场低自旋时就有形成四方锥构形的五配位的倾向。钴配合物应为四方锥构形的五配 位,在高湿度时吸水成为八面体六配位水合物显红色,低温下由于高位阻使第六位配位反应为 一平衡反应,从而使膜具可逆吸水特性。

综合以上光谱分析,可以看出配合物片段处于高分子链中,本身已具有相当大的位阻,在 固体膜样品中,参与轴向第五配位的配体也是高分子链,大的位阻使高分子链难以参与第六配 位,剩下一轴向空位可能由小分子(H2O,O2)参与。由于高位阻使小分子的第六配位为平衡反 应、从而使膜样品显示出可逆的化学吸附,具有与血蛋白相似的功能。本文的钻配合物能可逆 地吸水,说明第六配位活性太大、今后应对单体进行修饰,增加位阻,使该位只能吸附线型小分 子。

2.2 电化学分析

血红蛋白运载气体和催化过程涉及到氧 化还原反应,所以配合物在水溶液中的电化学 性质和电化学催化一直是人们感兴趣的课题。

在铂电极上成配合物膜,将膜电极迅速插入电解液进行快速扫描。图 3 为钴膜电极在 pH=1.5 的氮气饱和四氟乙酸水溶液中的伏 安循环谱,图上可见一对准逆氧化还原峰。一般认为该峰对应电极反应为;

 $LCo^{3-}+e \longrightarrow LCo^{2+}$

Ea = 0.21V, Ec = 0.32V, $E_{1/2} = 0.26V$

由于高分子链阻碍了电子迁移而造成可 逆性降低。样品的电位与强氧化剂水合三价结 离子 *E*=1.95V 相比有很大的降低,三价结离 子的稳定性提高,大大有利于一些通过杂价态 电子传递完成的导电和催化。铜和铁配合物的 膜电极在水溶液扫描范围内无明显信号。水溶 液对膜有强的破坏作用,随浸泡时间增加,重 复扫描时峰电流会降低以至消失,该膜电极不 适合用于水溶液电催化。

2.3 氧合实验

很早就有钴配合物与氧气在低温下可逆 配合的报道^[5],尤其是钴配合物大分子化后, 高位阻可以提高使用温度,而有望用作人造血 液,人造肺与富氧分离膜。

图 4 为钴配合物 膜的石英基片于-10C、 10⁵Pa 纯氧气氛中冷冻 24 小时,迅速取出测和

同一样品室温空气下测的紫外图谱。可以看到,冷冻处理以后的配合物在 420 nm 的特征峰减弱,518 nm 的特征峰明显,膜在 15℃空气放置五分钟后紫外光谱回到冷冻前形状,样品的紫外光谱变化与文献报道的相似材料的可逆氧化还原相似^[1,3],说明样品有一定的载氧性,进一步研究仍在进行。载氧反应方程如下:





图 3 P-Co的伏安循环谱

Fig. 3 Cyclic voltammogram of P-Co coated electrode

 $pH = 1.5, 30 \text{ mV/S}, N_2$

(---) background response



图 4 P-Co 载氧实验紫外光谱 Fig. 4 UV of P-Co (--) 15℃, air (---) 10℃, 10⁵Pa O₂

· 291 ·



图 5 载氧反应 Fig. 5 Reaction of oxygen carrying

钻配合物在溶液中时,高分子链活动性大于固态,且轴向为 DMF 配位,位阻小,易发生二 聚,可以观察到钻配合物溶液在空气中氧化变质过程,溶液由绿色变为棕色,现象与血液在空 气中氧化相似,反应速度随温度升高而加快,一般认为发生以下二聚反应[1];

 $BCo^{2+}O_2 + BCo^{2+} \longrightarrow BCo^{3+} - O - O - Co^{3+}B$

膜的稳定性相对较高,在干燥环境内,较高温度(20℃)以上才开始缓慢变色。

参考文献

[1] Eishun, T. J. Macromol. Sci. Chem., 1979, A13(4), 545-571.

[2] Narayanan, V.; Nataraya, P. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30, 1475.

[3] Yang, J. M. : Hsiue, G. H. Macromolecules 1991, 24, 4010-4018.

[4] 何曼君、陈维孝、董西侠,高分子物理,复旦大学出版社,1990,255.

[5] 金斗满、朱文祥,配位化学研究方法,科学出版社,1995,第 367 页.

[6] 沈斐凤、陈慧兰、余宝源,现代无机化学,上海科技出版社,第 230 页。

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SCHIFF-BASE COORDINATION POLYMERS

Lin Oin Chen Dongzhong Yu Xuehai (College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Polamine (Mn = 862), which is 4.4'-Diamino Polytetrametylene Oxide Bengoate, reacted with O-Hydroxy Benzaldehyde to form novel ligand of schiff-base, and then complexed with ion (Fe³⁺, Co^{2+} , Cu^{2+}) to form new coordination polymers which have structure similar with the function segment of Hb (hemoglobin) and were characterized by IR, UV, ESR, dynamic mechanical testing, stain-stress and cyclic voltammogram. The sample which coordinated with Co²⁺ have similar function to Hb.

Keywords;

coordination polymers

Schiff-base Hb(hemoglobin)