

研究简报

邻苯二胺合钴氧合反应的研究
I 水溶液中配合物及其氧合配合物稳定常数的测定

岳凡 王吉德* 张翼 宋启军 李兴寿

(新疆大学化学系, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 氧载体 邻苯二胺 钴 氧合作用 配位常数

分类号: O614.81-Z

自1938年Tsumaki报道^[1]氧载体以来,这方面的研究已有很大进展^[2],只是理论研究居多。氧载体的氧合常数是氧载体研究中的一个重要参数,它的测定是氧载体研究中的一项重要内容,用pH电位法测定氧载体的氧合常数已有研究报道^[2-4],作者在研究中发现,邻苯二胺合钴(*o*-Phdn-Co)配合物在固相和水溶液中与O₂反应时表现出很大差异,其反应产物的组成比分别为液相配合物Co:O₂=2:1,而固相配合物Co:O₂=1:2,为究其成因和进行理论探讨,有必要先测定其氧合常数。

由于*o*-Phdn-Co配合物的配位常数也未见文献报道,因此本文用pH电位法测定了*o*-Phdn-Co体系的各配位常数和氧合常数的同时,用已知配位常数的*o*-Phdn-Cu体系的测定结果与文献值相对照来检验测定方法,并用分光光度法验证pH电位法的测定结果,测定结果非常吻合,证实了本文测定结果的可靠性和准确性。

1 试剂与仪器

WFZ-25紫外-可见分光光度计;501型超级恒温水浴;ZD-2型自动电位滴定仪;721型分光光度计;320型pH测定计;QF90型氧气量气仪。

EDTA溶液:0.02081mol·L⁻¹(锌标液标定);NaOH溶液:0.2716mol·L⁻¹(苯二甲酸氢钾标定);硝酸溶液:0.4848mol·L⁻¹(碳酸钠标定);邻苯二胺溶液0.1985mol·L⁻¹(95%乙醇,硝酸标定);硝酸

钴溶液:0.05026mol·L⁻¹(EDTA标定);硝酸铜溶液:0.05101mol·L⁻¹;NaNO₃溶液:2.5mol·L⁻¹;以上试剂均为分析纯。

2 实验部分

2.1 pH电位滴定法

在氮气或氧气气氛下用320型数显pH计测定平衡常数。采用甘汞与玻璃电极体系,介质的离子强度用0.100mol·L⁻¹NaNO₃溶液保持。反应容器用恒温水浴保持25.0±0.1℃,用含有0.100mol·L⁻¹NaNO₃的HCl和KOH标准溶液校准。用程序BEST^[5]从滴定数据中计算出配体的电离常数与配合物的稳定常数。对于金属:配体分别为1:1、1:2和1:3的体系(氮气气氛下),体系ML稳定常数首先采用1:1体系的滴定数据进行拟合。然后ML₂体系用ML的数据及1:2的滴定数据进行精确计算,同理,用前两组计算值和1:3的滴定数据拟合ML₃。重复拟合直到对于三个体系测定的pH与计算的pH之间的差值达到最小。对于氧合体系,固定所有的未氧合物种的稳定常数,仅用氧气气氛下的三组滴定数据按上述计算方法拟合氧合物种的稳定常数直到计算值与测定值的差值达到最小。计算所得平衡常数的log数值的偏差σ_n位于±0.04之间,即由所得各平衡常数拟合出的理论曲线与实验测定曲线之间的差值小于0.01pH。

2.2 光度法

收稿日期:2001-12-02。收修改稿日期:2002-02-05。

国家自然科学基金资助项目(No. 29962003)。

*通讯联系人。E-mail: awangjd@xju.edu.cn

第一作者:岳凡,男,27岁,讲师;研究方向:配位化学。

邻苯二胺-Co(II)有配位或氧合作用时体系有颜色变化,不同 pH 值下生成形态也不相同,因此可用分光光度计分别测定邻苯二胺-Co(II)配合物在惰性气氛中(通 N_2)和通 O_2 条件下不同 pH 值时吸光度 A ,得到 pH-A 图后,从图中确定稳定的吸光度变化 pH 范围,对应得到生成物稳定存在的区域,再用缓冲液控制特定的 pH 值,用摩尔比法测定此 pH 下的生成物的组成比,验证电位法的计算结果。

以 Britton-Robinson 缓冲液为缓冲体系,配制 pH 值从 5 至 12 一系列缓冲液,加入硝酸钴及 5 倍量的邻苯二胺溶液(保证配位饱和),分别测定它们在充氮和充氧下的紫外-可见光谱,绘制 pH-A 曲线。

用摩尔比法测定了邻苯二胺合钴氧合形式的配位组成比,同样采用 Britton-Robinson 缓冲体系,由 pH-A 实验结果及电位法计算结果,本文选用 pH = 5.5, pH = 7.0 及 pH = 10.0、11.0 四个点测定其配合物组成,测定波长为 450nm。

2.3 量气法

为了测定 $Co:O_2$ 之值和研究其在应用方面的可能性,用 QF90 型氧气量气仪测定了邻苯二胺合钴的氧合反应。称取 1mmol 左右的醋酸钴溶于水,再加入 4mmol 量的邻苯二胺乙醇溶液置于反应容器中,迅速用石油醚将其表面与空气隔绝,测量其气体体积随时间的变化。

3 结果与讨论

用 pH 电位法测定邻苯二胺合钴体系所得的滴定曲线中,由于配位反应和氧合反应的进行,曲线依次右移,通过设定各反应体系可能的生成物和相应的平衡反应,调整和优化各种参数,用计算机程序 BEST^[5]处理 ml-pH 数据,计算得到各体系各化学平衡的配位和氧合常数,由于邻苯二胺合钴配合物的配位常数尚未见文献报道,本文先测定计算了有文献参考的相似体系邻苯二胺铜。

表 1 列出了邻苯二胺铜计算值并与文献值进行了比较,邻苯二胺是二元碱,但以往由于计算精度不够,而邻苯二胺的二级电离非常弱,文献只报道了它 K_{a1} 的准确值和 $K_{a2} < 1.8$,本文用 BEST 程序处理所得到的 $pK_2 = 1.42$,ML 和 ML_2 的测定值与文献值接近,加入 ML_2H_1 和 ML_2H_2 两种配位形态后,与试验结果拟合得更好。由于计算值与已知文献值非常

接近,说明了此法的适用性,用此法计算了邻苯二胺合钴体系的各配位形态及相应常数值,此体系中未氧合配合物有四种形态,氧合配合物有两种形态,表 2 列出了邻苯二胺合钴体系的计算值。由上述常数计算了 pH 百分组成图。

表 1 邻苯二胺-铜体系各常数的计算与文献值^[6]的比较

Table 1 Comparison of Calculated Constants of *o*-Phdn-Cu Complexes with Those in Ref. 6

	HL	H ₂ L	ML	ML ₂	ML ₂ H ₁	ML ₂ H ₂
calc. (log β)	4.74	6.16	4.45	7.77	-0.259	-8.394
ref. 6(log β)	4.72	*	4.55	7.72	*	*

表 2 邻苯二胺-钴体系各常数的计算值

Table 2 Calculated Stability Constants of *o*-Phdn-Co Complexes

	ML	ML ₂	ML ₂ H	ML ₂ H ₁	M ₂ L ₄ O ₂	M ₂ L ₆ O ₂ H ₂
calc. (log β)	3.43	6.206	12.03	1.044	17.644	5.658

由图 1b 可见, pH = 2 时配位反应即发生, pH = 4 时以 ML_2 为主,但已有氧合物产生, pH 为 6.5 ~ 8 时,氧合物 $M_2L_4O_2$ 达到最大为 85%, pH = 9.5 以后,

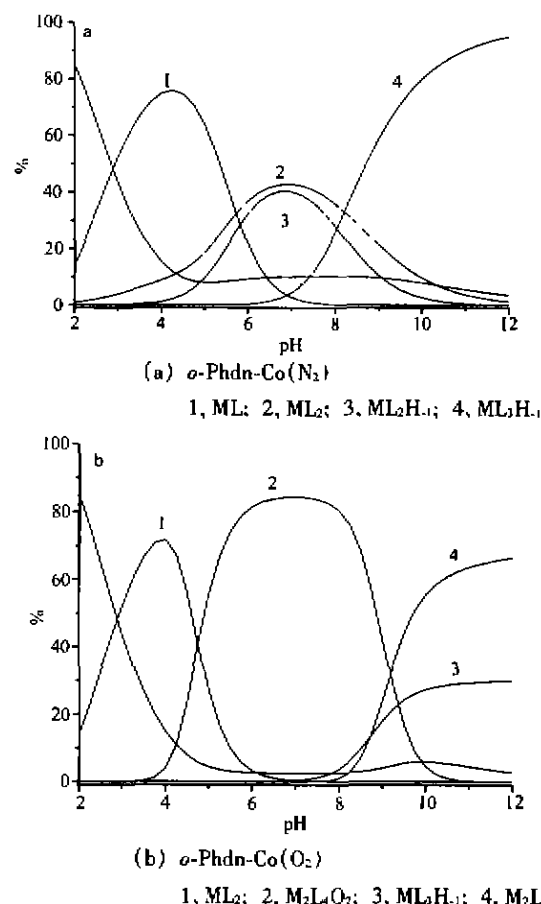


图 1 邻苯二胺-钴体系的 pH-百分组成图

Fig. 1 pH-percentage curves of *o*-Phdn-Co complexes

氧合物以 $M_2L_6O_2$ 为主, 占 78%, 尚有部分 ML_3H_1 存在。

紫外-可见光谱结果见图 2。测定浓度为 $C_{Co} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 图 2 中曲线 1 为 $\text{pH} = 7.5$ 时邻苯二胺合钴氧合后的紫外-可见光谱, 曲线 2 为 $\text{pH} = 7.5$ 时的邻苯二胺合钴的紫外-可见光谱。邻苯二胺合钴氧合后, 吸光度明显加大, 415nm 处吸光度从 $A = 0.14$ 增大到 $A = 1.06$, 波峰也有明显的位移, 曲线 2 中 286nm 处的波峰位移到 256nm, 由于氧合后 256nm 处的吸光度太高 ($A = 2.88$), 故在图中不能将其完全表示出来, 氧合后所表现出来的这些性质, 一是因为配体与金属离子配合后, 体系共轭性增强, 另外是由于金属离子的 d 电子跃迁在氧合后变得更容易的缘故^[2]。 $\text{pH} > 10$ 后的紫外-可见光谱基本不再发生改变, 可认为 $\text{pH} > 10$ 后, 溶液中邻苯二胺合钴的存在形态不再发生改变。这与图 1 的结果相符。

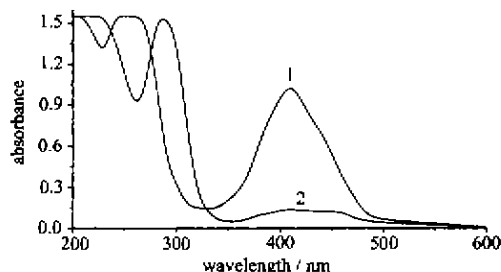


图 2 $\text{pH} = 7.5$ 时邻苯二胺合钴紫外-可见光谱
Fig. 2 UV-Vis spectra of o-Phdn-Co Complexes at $\text{pH} = 7.5$
1: Oxygenated o-Phdn-Co; 2: Unoxxygenated o-Phdn-Co

由 $\text{pH}-A$ 实验结果(图 3)可见, 在 pH 为 4.5 到 6 之间(溶液呈黄色), 有一平台, 表明有一稳定配合物存在, 由计算曲线可见, 此配合物为未氧合的 CoL_2 , 在 pH 为 6.5~8 之间, 有一稳定配合物存在(溶液为很浅的绿色), 结合电位滴定结果, 这一区域

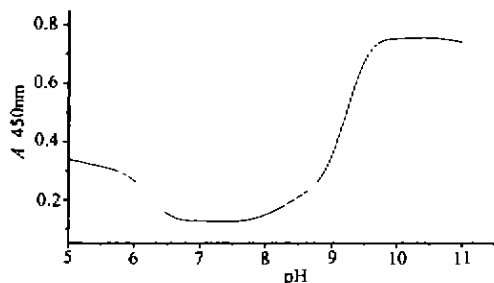


图 3 邻苯二胺合钴氧气氛下的 $A-\text{pH}$ 图
Fig. 3 $A-\text{pH}$ curve of o-Phdn-Co complexes in oxygen ambience (450nm)

的配合物主要以 $\text{Co}_2\text{L}_4\text{O}_2$ 为主, $\text{pH} > 10$ 后, 配合物配位形式趋于稳定(溶液颜色加深, 为暗绿色), 计算结果表明其配位形式为 $\text{Co}_2\text{L}_4\text{O}_2\text{H}_2$, 这些结果与计算结果得出的 pH -百分组成图的结果完全相同, 其组成形式在摩尔比法中得到进一步的证实。

摩尔比法(空气气氛)结果如图 4a, b 所示, 图 4a 为 $\text{pH} = 7$ 时, 于波长等于 450nm 处测定所得结果(图 4a)可见在 $L:\text{Co} = 2:1$ 处有一个拐点。

图 4b 为 $\text{pH} = 10$ 时所测得摩尔比法的结果, 由图可知, $\text{pH} = 10$ 时配合物组成为 $L:\text{Co} = 3:1$ 。当 $\text{pH} = 11$ 时, 所得结果相同。

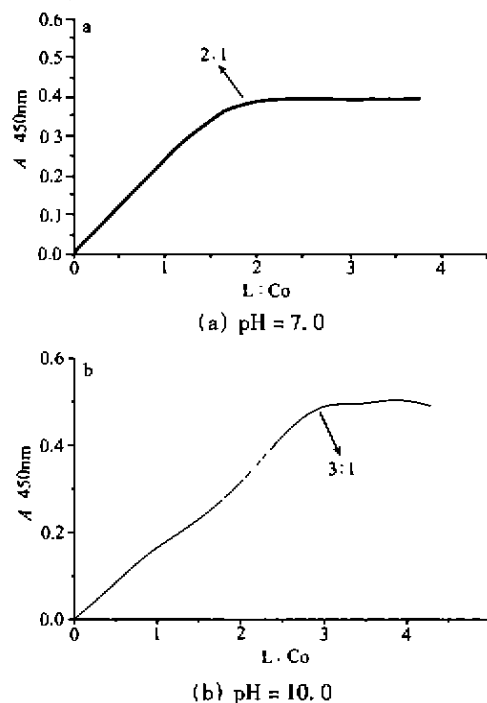


图 4 摩尔比法测定邻苯二胺合钴配位比

Fig. 4 o-Phdn-Co complexes composition determination with mole ratio method (450nm)

综合摩尔比法、 $A-\text{pH}$ 及 pH 电位法计算的结果可知, 在 $\text{pH} = 4.5 \sim 6.0$ 之间, 溶液中配合物的形式以 CoL_2 为主, 氧气氛下, 在 $\text{pH} = 6.5 \sim 8.0$ 之间, 溶液中配合物开始存在氧合形态, 其形式为 $\text{Co}_2\text{L}_4\text{O}_2$, 在 $\text{pH} > 9.5$ 以后, 溶液中配合物的配位形式为 $\text{Co}_2\text{L}_4\text{O}_2\text{H}_2$ 。三者之间存在良好的对应关系, 说明结果的可靠性。

量气法结果表明, 1mmol 邻苯二胺合钴可吸氧 9mL 左右, 组成为 $\text{Co}:\text{O}_2 = 2:1$, 说明邻苯二胺合钴的氧合形式为文献中常见的双核桥联配合物。

通过以上实验最终可确定多胺合钴配合物其氧

合形式为双核配合物,但其固相反应的产物中 Co:
O₂ = 1:2, 研究结果将另文发表。

参 考 文 献

- [1] Tsumaki T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1938**, **13**, 252.
- [2] Niederhoffer E. C., Timmons J. T., Martell A. E. *Chem. Rev.*, **1984**, **84**, 138.
- [3] WANG Ji-De, Collange E., Aymes D. et al *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, **131**, 30.
- [4] WANG Ji-De(王吉德), WANG Yao(王 瑶), ZHANG Yi(张 翼) et al *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **1998**, **15**(2), 97
- [5] Martell A. E., Motekaitis R. J. *The Determination and Use of Stability Constants, Second Ed.* VCH, New York, **1992**.
- [6] Kina K., Toei K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, **44**, 1289.

The Study on Oxygenation of *o*-Phenylenediamine Cobalt Complexes

I Determination of the Stability Constants of Complexes and Oxygenated Complexes in Aqueous Solution

YUE Fan WANG Ji-De* ZHANG Yi SONG Qi-Jun LI Xing-Shou

(Department of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

In this paper, the stability constants of the *o*-Phdn-Co complexes and oxygenated complexes were determined by pH potentiometry for the first time. The determined method was verified with the known *o*-Phdn-Cu system by comprising the stability constants obtained from experiment results with those in literatures. The calculated results of oxygenated complexes were confirmed by spectrophotometry. All the results are agreed very well, which show the correctness of the determination.

Keywords: oxygen-carrier *o*-phenylenediamine cobalt oxygenation coordination-constants