



固相反应合成丙二胺合钴氧合性能的研究

杨红伟 岳 凡 陈 玲 封 顺 王吉德* 刘爱华 陈华梅

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 固相反应 氧载体 丙二胺 钴
分类号: O614

0 引言

氧载体是一类能够可逆吸收分子氧的特殊金属配合物。由于它在贮氧、除氧上有潜在的应用价值及对探索生命科学的重要意义,使得氧载体的研究得以广泛的展开^[1-3],目前对氧载体氧合性能的影响因素研究局限于溶剂、温度、配体等因素的研究^[4-6],而不同金属盐对氧载体氧合性能影响的探讨很少见于报道。作者在实验中发现,当使用不同阴离子的钴盐进行固相合成氧载体时,所得氧载体吸收分子氧的性能有明显差异。为探讨固相反应中不同钴盐对钴配合物氧合性能的影响,本文以丙二胺为配体,与四种不同钴盐分别发生液-固反应和气-固反应,再通过氧合合成出八种多胺钴氧合配合物,初步探讨了当其它条件相同时,具有不同阴离子金属盐对配合物的氧合性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-2400CHN 型元素分析仪;BRUKER E-QUINOX55 型 IR 光谱仪;NETZCH 490C 型热系统分析仪;MAC M18-XCE 型 X 射线衍射仪,Cu 靶;手套箱,BRAUN 公司。

丙二胺(99%);六水合氯化钴(化学纯);七水合硫酸钴(化学纯);四水合乙酸钴(分析纯);六水合硝酸钴(分析纯);层析用中性三氧化二铝; O_2 (99%); N_2 (99.99%)。

1.2 配合物的合成

1.2.1 液-固反应合成氧合配合物

由于实验中所用配体为液体,单独和 $Co(II)$ 盐进行固相研磨容易造成板结,氧合时不利于 O_2 的扩散,故选择层析用中性 Al_2O_3 作为固相反应的载体^[7,8]。

在手套箱中,将 3 mmol 的 $Co(II)$ 盐和 3 g Al_2O_3 在玛瑙研钵中混合均匀,把 1.0 mL 丙二胺加入到研钵中研磨,直至颜色不再改变。六水合氯化钴由红色变成浅棕色;七水合硫酸钴由红色变成浅粉色;四水合乙酸钴由紫红色变成土黄色;六水合硝酸钴由红色变成浅棕色颜色。上述产物颜色均逐渐加深为棕色。

这四种化合物在空气和氧气下都不能稳定存在,会发生吸氧反应而容易变色。所以在手套箱中控制无氧无水环境,将这四种产物分别转移至带塞支形试管中,再迅速安装到事先充氧的量气管上测量吸氧体积随时间的变化。至吸氧饱和后,将产物用适当的溶剂提纯、干燥,得到了四种多胺合钴氧合配合物,分别标记为 CopnCl-ls、CopnS-ls、CopnA-ls、CopnN-ls (其中 Co 代表钴离子,pn 代表丙二胺,Cl 代表氯离子,S 代表硫酸根,A 代表醋酸根,N 代表硝酸根,ls 代表液-固反应)。

1.2.2 气-固反应合成氧合物配合物

将 50 mL 丙二胺加入一个 100 mL 小烧杯中,置于真空干燥器中,分别称取 1 mmol 的六水合氯化钴、七水合硫酸钴、四水合乙酸钴、六水合硝酸钴(为

收稿日期:2004-02-16。收修改稿日期:2004-08-19。

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:杨红伟,女,24 岁,硕士研究生;研究方向:氧合配合物。

使反应更加迅速、完全,所用钴盐均事先在玛瑙研钵中研磨至粉状)若干份,装入小药瓶内放置在小烧杯周围;立即将干燥器抽真空后,静置于室温干燥环境中。反应完全后,六水合氯化钴由红色变为棕色;七水合硫酸钴颜色变化不明显;四水合乙酸钴由紫红色变为红棕色;六水合硝酸钴由红色变为深棕色,且变得很潮湿。在手套箱中,将这四种产物分别转移至吸氧试管中,再迅速安装到事先充氧的量气管上,至吸氧饱和后,将产物提纯、干燥,得到了四种多胺合钴氧合配合物,分别标记为 CopnCl-gs、CopnS-gs、CopnA-gs、CopnN-gs(其中 gs 代表气-固反应)。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

表 1 列出两种固相反应生成的八种多胺钴氧合配合物的元素分析结果及可能组成。由表可见,液-固反应产物氧合后都生成 $\text{Co}:\text{O}_2=1:1$ 的化合物,气-固反应产物氧合后,除 CopnCl-gs 生成 $\text{Co}:\text{O}_2=1:1$ 产物以外,其它都生成 $\text{Co}:\text{O}_2=2:1$ 的化合物,与图 2、3 测试结果基本吻合。

2.2 红外光谱分析

CopnCl-ls 的红外谱图中,由于分子中含有甲醇分子,在 3420.18 cm^{-1} 处出现了羟基的伸缩振动峰,在 3090.17 cm^{-1} 处有较宽的 $-\text{NH}$ 键的伸缩振动峰,

在 1588.78 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 $-\text{NH}_2$ 的变形振动峰,在 518.74 cm^{-1} 波数处可见到 Co-N 键的振动吸收。

CopnS-gs 的红外谱图中,由于配合物中含有水分子,羟基的氢原子与氨的氮原子形成氢键从而产生峰的宽化,从而在 3346.73 cm^{-1} 出现了较宽较强的 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 的缔合吸收峰。Co-N 键的振动吸收峰出现在 611 cm^{-1} 处。

表 2 为产物的红外光谱,从结果总的来看,多数产物中可在 3300 cm^{-1} 附近见到羟基强的振动吸收峰,与元素分析中含水的推测相吻合,有些羟基峰与氨峰由于氢键缔合从而产生宽化。在 520 cm^{-1} 及 650 cm^{-1} 处可见到 Co-N 与 Co-O 键的振动吸收^[9]。

2.3 粉晶 XRD

钴盐、液-固反应氧合配合物和气-固产物的 XRD 图谱如图 1 所示。可以明显看出,无论液-固反应氧合配合物还是气-固反应氧合配合物与钴盐相比,主要衍射峰的相对强度和衍射角均有明显差异,而且配合物中出现了一些新的衍射峰,说明结构已发生了质的变化,不是金属盐与配位体的机械混合物,证实配合物确已生成,固相反应进行较完全^[9]。因为采用两种不同的反应途径合成的钴配合物的晶形构象不同,氧合性能有差异,最终形成不同的氧合配合物,如图 1a 中 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 体系的 XRD 所示。

表 1 多胺钴氧合配合物的元素分析结果
Table 1 Element Analysis of Cobalt Complexes

symbol	composition		C / %	H / %	N / %
CopnCl-ls	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{O}_2]\text{Cl}_2\cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$	Found	25.88	7.27	18.39
		Calc	25.34	6.54	18.18
CopnCl-gs	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{O}_2]\text{Cl}_2\cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Found	29.42	7.94	21.39
		Calc	29.49	8.17	20.64
CopnS-ls	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{O}_2]\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	Found	21.09	6.84	15.60
		Calc	20.40	6.28	15.86
CopnS-gs	$[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{O}_2](\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Found	11.65	4.78	9.34
		Calc	12.04	5.39	9.36
CopnA-ls	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{O}_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Found	33.31	7.45	16.69
		Calc	33.62	7.34	15.68
CopnA-gs	$[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_6\text{O}_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Found	36.57	9.11	19.50
		Calc	36.03	8.84	19.39
CopnN-ls	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{O}_2](\text{NO}_3)_2$	Found	27.60	6.93	27.39
		Calc	28.18	7.88	27.38
CopnN-gs	$[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_6\text{O}_2](\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Found	23.27	7.49	24.92
		Calc	23.64	7.49	24.50

表 2 多胺钴氧合配合物红外光谱的主要特征吸收峰
Table 2 Selected IR Absorb Peaks of Cobalt Complexes (cm⁻¹)

symbol	ν_{OH}	$\nu_{\text{N-H}}$	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
CopnCl-ls	3 420	3 090	1 588	—	518
CopnCl-gs	—	3 094	1 594	—	519
CopnS-ls	3 212	—	1 604	612	541
CopnS-gs	3 346 cm ⁻¹ is assigned to association absorption peak of -NH and -OH		1 626	—	611
CopnA-ls	—	3 247, 3 201	1 570	649	542
CopnA-gs	3 194 cm ⁻¹ is assigned to association absorption peak of -NH and -OH		1 556	647	—
CopnN-ls	3 229	—	1 579	679	538
CopnN-gs	3 236 cm ⁻¹ is assigned to association absorption peak of -NH and -OH		1 598	—	522

对于 CoCl₂·6H₂O 体系(图 1b),氧合配合物均为无定形产物,虽然其组成不同,但其氧合性能相近,说明配合物的晶体结构对其氧合性能影响很大。无定形产物晶体结构松散,与完整晶体比较,氧气分子能更为容易地扩散进入配合物分子间并形成氧合配合物。

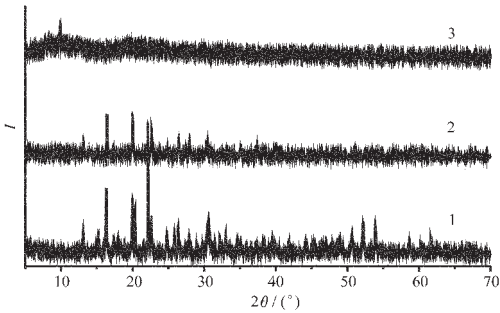


图 1a CoSO₄·7H₂O 体系的 XRD
Fig.1a XRD figure of CoSO₄·7H₂O series
1: CoSO₄·7H₂O; 2: CopnS-gs; 3: CopnS-ls

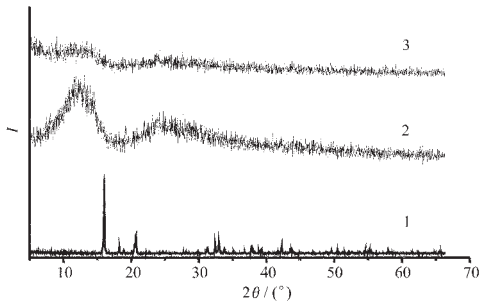


图 1b CoCl₂·6H₂O 体系的 XRD
Fig.1b XRD figure of CoCl₂·6H₂O series
1: CoCl₂·6H₂O; 2: CopnCl-gs; 3: CopnCl-ls

2.4 配合物的热稳定性

对最终产物进行了热分析测试,结果表明基本上都有三个失重峰:第一部分为失水、失氧、失溶剂,

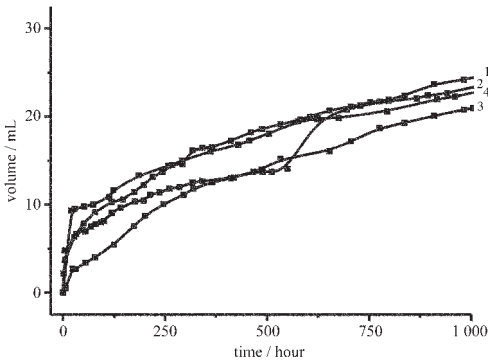


图 2 液-固反应配合物氧合曲线
Fig.2 Oxygenation curves of complexes synthesized by liquid-solid reaction
1: CopnCl-ls; 2: CopnS-ls; 3: CopnA-ls; 4: CopnN-ls

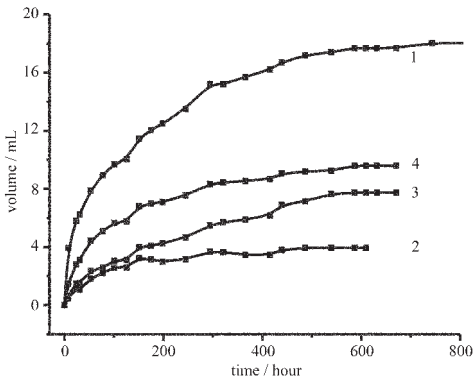


图 3 气-固反应配合物氧合曲线
Fig.3 Oxygenation curves of complexes synthesized by gas-solid reaction
1: CopnCl-gs; 2: CopnS-gs; 3: CopnA-gs; 4: CopnN-gs

一般在 40~200 ℃范围内;第二部分为失胺,一般在 200~500 ℃范围内;第三部分为失酸根,一般在 300~700 ℃范围内。

表 3 配合物的吸氧量
Table 3 Oxygen-absorption Quantities of Complexes

complex synthesized by liquid-solid reaction	CopnCl-ls	CopnS-ls	CopnA-ls	CopnN-ls
the saturated oxygen-absorption quantity for 1 mmol of complex	26.6 mL	23.7 mL	21.0 mL	28.5 mL
Co:O ₂	1:1	1:1	1:1	1:1
complex synthesized by gas-solid reaction	CopnCl-gs	CopnS-gs	CopnA-gs	CopnN-gs
the saturated oxygen-absorption quantity for 1 mmol of complex	18.1 mL	4.0 mL	7.7 mL	9.6 mL
Co:O ₂	1:1	4:1	~2:1	2:1

2.5 氧合性能

固相反应配合物均能很快地发生氧合反应,但采用不同的钴盐生成的配合物,液-固反应和气-固反应产物氧合反应的能力有明显差异。从图中可以看出:液-固反应产物的阴离子对吸氧配位反应的影响较小,从吸氧数据(表 3)来看,均形成了 Co:O₂=1:1 的超氧化合物,只是吸氧速率略有差异;而气-固反应产物的钴盐不同时,其吸氧速度及吸氧量均有较明显的差异,除丙二胺合氯化钴与 O₂ 形成超氧化合物外,其它体系倾向于形成 Co:O₂=2:1 的 μ -过氧化合物^[2]。Calvin 等人在研究水杨醛席夫碱型氧载体时发现,固态氧载体的载氧能力在很大程度上取决于配合物的晶格形式^[10]。在固相反应中,所用钴盐不同,晶格形式不同,当有机配体以分子形式进入固态金属盐发生配位、成核过程时,气-固反应所得配合物晶格形态会受金属盐的晶格影响而生成不同晶形的配合物,对氧气分子的扩散进入影响也不同,造成了它们吸氧性能的差异。而在液固反应中由于胺以液态形式进入,对钴盐有一定的溶解作用,使最终产物的晶格排列相似,而使不同钴盐对吸氧配位反应的影响较小。说明气-固反应中,采用初始钴盐的不同对最终产物的晶形影响较大,受固相反应的本身的特点,即反应物本身的晶形对反应过程与成核有决定性影响所制约。

参 考 文 献

[1] Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F. *Chem. Rev.*, **1979**,**79**,139.
[2] Niederhoffer E. C., Timmons J. H., Arthur E. *Martell. Chem. Rev.*, **1984**,**84**,137.
[3] Busch D. H., Nathaniel W. *Alcock. Chem. Rev.*, **1994**,**94**, 585.
[4] LI Shu-Lan(李淑兰), MENG Fan-Qin(孟凡芹), LIU De-Xin(刘德信), YANG Zhao-He(杨兆荷) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1998**,**56**,478.
[5] SUN Bin(孙 斌), CHEN Jun-Ru(陈骏如), HU Jia-Yuan(胡家元), LI Xian-Jun(李贤均) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2002**,**60**,1613.
[6] LI Xiao-Yan(李晓燕), SUN Hong-Jian(孙宏建), LI Shu-Lan(李淑兰), CUI Xue-Gui(崔学桂), LIU De-Xin(刘德信) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**,**10**(3),311.
[7] CAO Yan-Xia(曹艳霞), WANG Ji-De(王吉德), YUE Fan(岳凡), CHI Yao-Ling(迟姚玲) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2001**,**64**(12),789.
[8] CAO Yan-Xia(曹艳霞), YUE Fan(岳 凡), WANG Ji-De(王吉德), CHI Yao-Ling(迟姚玲) et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chem. Sin)*, **2002**,**18**(4),364.
[9] JIN Dou-Man(金斗满), ZHU Wen-Xiang(朱文祥) *Research Methods of Coordination Chemistry(配位化学研究方法)*, Beijing: Science Press, **1996**.
[10] Calvin M., Barkelew C. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**,**68**,2254.

Oxygenation of Propane Diamine Cobalt(II) Complexes Synthesized via Solid State Reaction

YANG Hong-Wei YUE Fan CHEN Ling FENG Shun WANG Ji-De* LIU Ai-Hua CHEN Hua-Mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Ulumqi 830046)

Eight Complexes were synthesized with propane diamine and cobalt with four different ions under the reaction of liquid-solid and solid-gas, respectively. After reacted with O₂, they are characterized with elemental analysis, IR, XRD, thermogravimetric analysis. Their ability to bind O₂ was studied with gas volumetry. As a result, it is found that the ability to bind O₂ was related to cobalt salt with different ions, and the types of synthesize methods due to different reaction mechanism.

Keywords: solid-state synthesis oxygen carrier propane diamine cobalt

《无机化学学报》网上投稿说明

《无机化学学报》网站(<http://wjhxxb.nju.edu.cn>)现在开通网上投稿、网上审稿、全文上网(暂不收费)。

网上投稿流程:

(1) 作者注册

作者进入无机化学学报网站后,点击“作者注册”链接,按提示要求一步步填写相关信息(除用户名外其他信息请如实填写),最后完成注册,进入“投稿”页面。

“投稿”页面有“作者信息修改”、“最新稿件投稿”、“修改稿件投稿”、“稿件状态查询”4个链接,它们的作用分别为:

作者信息修改:修改前一次填写的作者相关信息,按“确认”按钮则修改成功;

最新稿件投稿:作者投新稿件时的登记页面;

修改稿件投稿:作者按审稿人和编辑意见将稿件的修改稿投出的页面;

稿件状态查询:作者通过此页面可以看到自己投出稿件目前所处的处理状态。

(2) 作者登陆

前面完成注册的作者下次进入时不需再重新注册,只需点击“作者登陆”链接,填入正确的用户名和密码,即可进入“投稿”页面。

(3) 网络投稿的同时,请邮寄单位证明和评审费(80元)。

《无机化学学报》编辑部