

铜(II)、锰(II)、镍(II)高分子配合物的合成、表征与催化性质研究

高丰琴 王 博* 马红竹 闫小宁

(陕西师范大学大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062)

摘要: 合成出以乙二胺为核, 马来酸酐为支化结构单元的马来酰胺树枝状高分子、高分子配体及其铜、锰、镍配合物, 通过凝胶渗透色谱、红外光谱、紫外光谱、X-射线光电子能谱等对产物进行了结构表征, 并就金属配合物对催化分解双氧水反应进行了研究。

关键词: 树枝状高分子; 合成; 表征; 催化性能

中图分类号: O614.121; O614.7⁺11; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1460-05

Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Cu(II), Mn(II), Ni(II) Dendritic Complexes

GAO Feng-Qin WANG Bo* MA Hong-Zhu YAN Xiao-Ning

(Key Laboratory of Macromolecular Science of Shaanxi Province, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Using ethylenediamine as core and maleic anhydride as branched units, a type of dendritic polymers ligand and its copper(II), manganese(II) and nickel(II) complexes have been prepared. The dendrimers were characterized by Gel Permeation Chromatography, IR, UV and XPS spectroscopy. The catalysis of dendritic complexes for decomposition of hydrogen peroxide was also studied.

Key words: dendritic polymers; synthesis; characterization; catalytic properties

从 1985 年世界上合成的第一个树枝状高分子聚酰胺-胺(PAMAM)以来,树枝状高分子已成为高分子研究领域的热点之一。由于这类新型功能高分子的合成过程可以在分子水平上进行严格的设计和控制在^[1],因而引起了人们的极大兴趣。以“发散式”和“收敛式”为典型代表的合成方法^[2],可以合成许多结构特殊的树枝型聚合物,因而很多化学家预言其可被应用于很多方面^[2,3]。而树枝状高分子金属配合物的催化性能研究也是该类合成高分子研究中的一大热点^[4,5]。

本文以乙二胺和马来酸酐为原料,通过收敛法合成了一种新型树枝状高分子,用小分子化合物修饰外部的官能团使其得以功能化形成大分子配体,

然后与某些小分子金属盐作用得到树枝状高分子金属配合物,并考察了这些金属配合物催化分解双氧水的反应性能。研究表明,它们对于催化分解双氧水反应均表现出良好的催化活性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲醇、乙二胺、马来酸酐、CuCl₂·2H₂O、MnCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、水杨醛、高锰酸钾、双氧水均为分析纯试剂,未经处理直接使用。

凝胶渗透色谱分析:美国 Waters 公司 ALC/244/GPC 仪,6000A 型泵,RI 检测器,810 GPC 色谱工作站,色谱柱:Ultrapuragel 250 型与 500 型双柱串联,

收稿日期:2005-03-06。收修改稿日期:2005-05-30。

*通讯联系人。E-mail: wangbo@snnu.edu.cn

第一作者:高丰琴,女,27岁,硕士研究生;研究方向:功能配合物。

标样:Shodex standard, Pullulan, 流动相为氢氧化钠溶液(pH=12);红外光谱分析:Nicolet AVATAR 360 FTIR 红外分光光度计(KBr 压片), 400~4 000 cm^{-1} 范围摄谱;紫外光谱分析:上海 UV-75 型紫外-可见分光光度计, 200~500 nm 范围内扫描;X-射线光电子能谱(XPS)分析:美国 PE 公司 PHI-5400 型(激发源

为 $\text{Mg K}\alpha$ 靶, X 射线源功率为 400 W)。

1.2 合成

树枝状高分子、高分子配体及其配合物的合成反应均在常温无催化剂的条件下进行。综合反应条件, 合成路线如图 1 所示(以第 2 代产物合成为例)。

1.2.1 树枝状高分子的合成

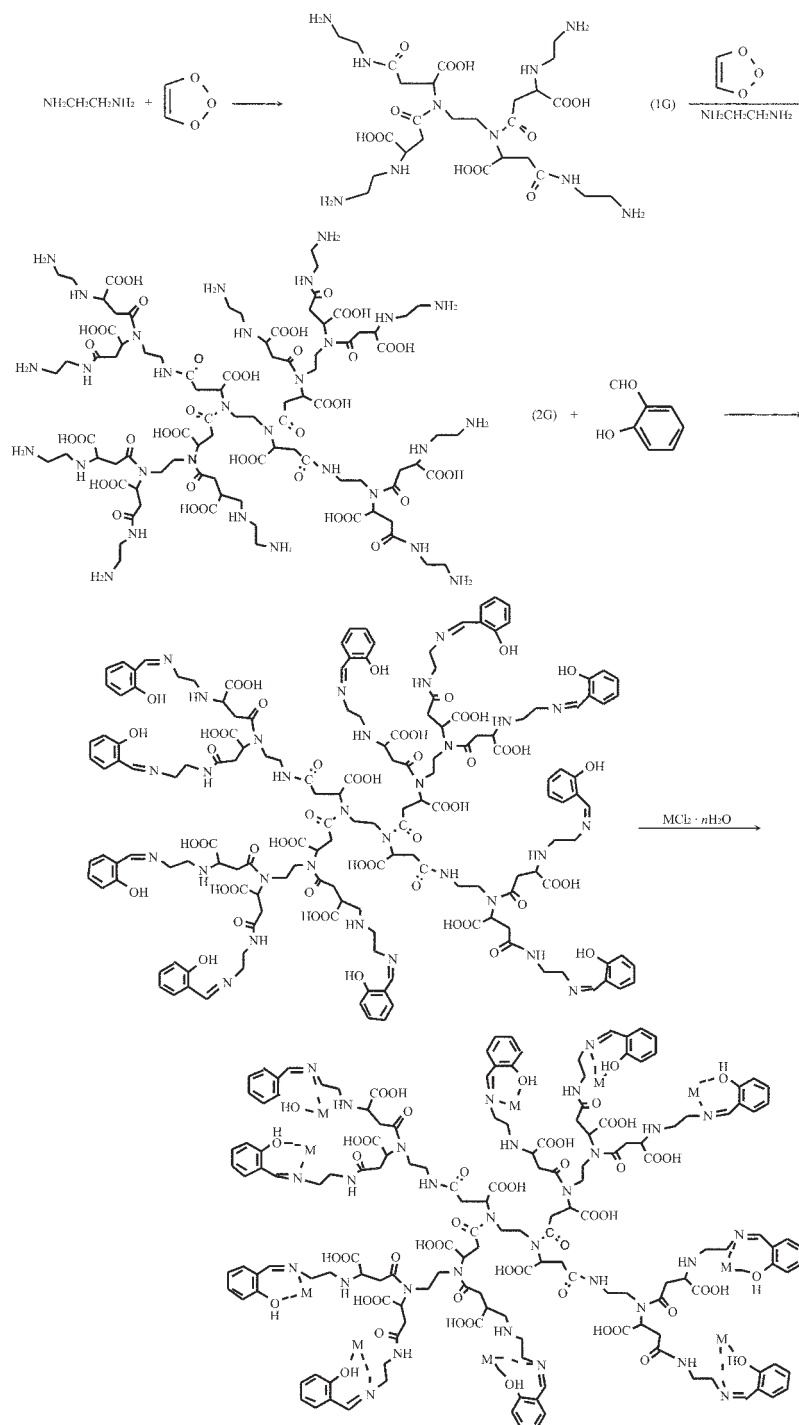


图 1 第二代(2G)树枝状高分子、高分子配体及其金属配合物的合成

Fig.1 Synthesis of the 2G dendritic polyester, ligand and metal complexes

将马来酸酐 10 g (102 mmol) 和甲醇 16 g (0.5 mol) 加入到带有磁力搅拌子和温度计的三口烧瓶中, 25 °C 下搅拌使马来酸酐溶解。然后用恒压漏斗向其中缓慢滴加 9.0 g (150 mmol) 乙二胺, 反应进行 24 h, 即可得到第一代(1G)新型树枝状高分子。参照文献^[1], 重复上述实验步骤, 14 次后得到其 14 代高分子(14G Dendrimers, **a**)。得到的 14 代高分子为淡黄色粘稠状液体。其中每一代分子产物末端基团为 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。在整个胺解的过程中, 乙二胺的用量都是稍过量的, 以保证胺解反应进行完全。

1.2.2 树枝状高分子配体的合成

将所得树枝状高分子溶解于蒸馏水与乙醇 (体积比为 5:1) 的混合溶剂中, 在搅拌下滴加过量的水杨醛, 立即生成黄色簇状沉淀。维持反应体系温度在 25 °C 左右, 搅拌 2 h 并静置过夜。沉淀经抽滤除去溶液, 分别用少量蒸馏水、乙醇洗涤, 得到树枝状席夫碱型 14 代高分子配体(14G dendritic Ligand, **b**)。

1.2.3 树枝状高分子金属配合物的合成

取以上所得的树枝状高分子配体分别将其浸湿于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 搅拌下反应 2 h, 抽滤, 产物用蒸馏水分别洗涤至洗液变为无色。收集固体, 真空干燥过夜, 得到含有不同金属离子的 14 代树枝状高分子 Cu(II) 配合物 (Cu(II) complex, **c**)、Mn(II) 配合物 (Mn(II) complex, **d**) 和 Ni(II) 配合物 (Ni(II) complex, **e**)。

1.3 催化分解双氧水性能测试

分别称取 0.1 g 金属盐、配体及金属配合物, 加入 30% 的 H_2O_2 5 mL, 于 20 °C 下放置 24 h, 然后用

标准的 KMnO_4 溶液滴定其浓度, 计算不同化合物催化双氧水分解的百分率。

2 结构与表征

2.1 凝胶渗透色谱分析

用水溶性凝胶渗透色谱测定高分子分子量, 设计实验选取高分子 5 代、10 代及 14 代数据作对比, 得到对应数据分别为 43 510、5 274 810、262 582 200。结果发现所得分子量比理论值偏小, 但它们的分散系数却相同。由于测定水溶性的高分子化合物分子量时, 常常发生吸附现象, 而且高分子化合物代数越大分子缺陷程度越大。因此可以认定, 该结果在误差范围内与理论分子量基本一致, 说明 14 代高分子化合物已经形成。

2.2 IR 光谱分析

由表 1 可见, 在 1610 cm^{-1} 附近出现与苯环共轭的 $-\text{C}=\text{N}$ 基团的伸缩振动吸收峰, 表明所生成的配体中确实存在 $-\text{C}=\text{N}$ 基团, 证实了席夫碱的生成。配体及其配合物在 1498 cm^{-1} 、750 cm^{-1} 附近出现苯环吸收信号, 在 3440 cm^{-1} 处有酚羟基吸收峰。当配体与金属离子配位后, 3 种配合物的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收峰向蓝位移, 同时在 570 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 这表明配体中的亚胺基氮原子参与了配位, 形成了 M-N 键。谱图上配体在 3442 cm^{-1} 处苯环上 $-\text{OH}$ 的吸收峰在生成配合物后发生红移, 表明 $-\text{OH}$ 参与了配位, 在 400 cm^{-1} 附近出现 M-O 吸收峰, 进一步说明了高分子配合物已经形成。

表 1 高分子、高分子配体及其配合物的红外分析数据

Table 1 Some important IR frequencies of the ligand and the complexes

Compound	$\nu_{\text{O-H}}$	ν_{CONH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\delta_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
a		3 075.31	1 570.01					
b	3 442.28	3 016.49	1 578.28	1 611.29	1 498.30	750.56		
c	3 430.07	3 016.34	1 531.23	1 637.95	1 453.63	745.28	573.37	401.23
d	3 433.53	3 015.83	1 542.96	1 629.74	1 453.53	760.72	571.10	400.14
e	3 434.25	3 015.27	1 533.84	1 622.11	1 454.68	743.18	568.48	407.29

a: 14G Dendrimers, **b**: 14G dendritic Ligand, **c**: Cu(II) complex, **d**: Mn(II) complex, **e**: Ni(II) complex.

2.3 紫外分析

以 DMF 为溶剂, 测得了配体及其配合物的紫外光谱。从表 2 可知, 272 nm 处为 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 在 222 nm 处出现的吸收峰可归属为由于配体生成而引入的苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 314 nm 处是与苯环共轭的 $-\text{C}=\text{N}$ 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰, 表明 Schiff 碱

的生成。镍、锰、铜 3 种配合物在 222 nm 和 272 nm 处出现吸收峰, 与配体相比未发生变化, 而在 314 nm 处的吸收峰则蓝移, 表明 $\text{C}=\text{N}$ 中 N 原子与金属进行了配位, 给出电子后使其共轭性降低。与红外光谱分析结果基本相符。

表 2 高分子配体及其配合物的紫外分析数据

Table 2 Data of UV spectra of the ligand and the complexes

Compound	λ / nm (lg ϵ)		
b	222(2.5)	272(1.0)	314(1.7)
c	222(2.5)	272(0.9)	303(1.6)
d	222(2.5)	272(0.8)	299(1.8)
e	222(2.5)	272(0.9)	293(1.8)

b: 14G dendritic Ligand, **c**: Cu(II) complex,

d: Mn(II) complex, **e**: Ni(II) complex.

2.4 XPS 光谱分析

高分子配体及金属配合物的 XPS 光谱数据列于表 3 和图 2。

根据表中数据,配体与金属盐形成配合物后,金属离子 $M2p_{3/2}$ 的电子结合能均小于配位前氯化盐的结合能。配体和配合物的 N1s 呈现 2 种峰,表明这 2 种氮原子处于不同的化学环境,位于高结合能的峰为 N1s(amine),另一峰为 N1s(imine)^[6]。配位后 N1s(amine) 结合能基本不变,表明其未配位,而 N1s(imine)则变化 0.6~1.4 eV,表明 -C=N 基团中氮原子与金属离子配位,氮原子提供电子给金属离子,故而结合能增大。配体中氧有 3 种,530.3 eV 处为 -OH 键,533.8 eV 处归属为 -C=O 键,在形成配合物后几

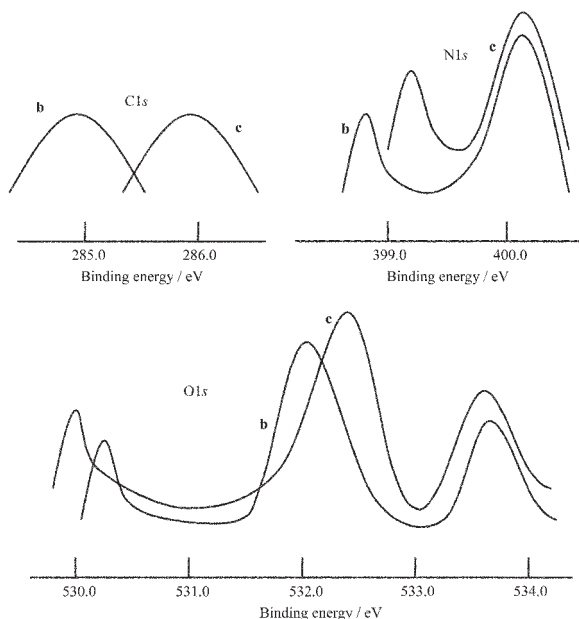


图 2 高分子配体(**b**)及其铜配合物(**c**)的 X-射线光电子能谱(XPS)

Fig.2 XPS spectra of ligand (**b**) and its Cu(II) complex (**c**)

乎未变化,表明其未与金属离子配位,532.2 eV 处为 -C-O-键,配位前后的变化表明其与金属离子形成配位键,从而结合能增大,但在红外分析中没有明显特征,因此其配位情况有待进一步肯定。

表 3 配体及其配合物的 XPS 分析数据

Table 3 Data of XPS spectra of the ligand and its complexes (BE, eV)

Compound	C1s	O1s	N1s	$M2p_{3/2}$
b	285.0	530.3, 532.2, 533.8	398.80, 400.23	
c	286.2	530.2, 532.7, 533.9	399.41, 400.30	934.0
d	285.9	530.1, 532.5, 533.8	400.21, 400.20	642.2
e	286.0	530.1, 532.5, 533.8	400.16, 400.23	854.3

b: 14G dendritic Ligand, **c**: Cu(II) complex, **d**: Mn(II) complex, **e**: Ni(II) complex.

3 催化双氧水分解性能

不同化合物催化分解双氧水的百分率数值如下表 4 所示。这些数据显示,14 代高分子配体不具有催化双氧水分解的性质;金属盐及金属配合物对双氧水分解均起到了良好的催化作用,但金属配合物在作为该反应的催化剂时呈固体形态出现,这一点与金属盐催化剂不同。另外,在相同量的催化剂中,金属配合物中金属离子的百分含量相对低得多。

尽管这类高分子配合物在结构上并不完美,但其金属配合物作为催化剂来讲却有着广阔的研究前景。在本实验中,金属配合物对双氧水的催化分解百

表 4 不同化合物催化双氧水分解性能

Table 4 Decomposition properties of hydrogen peroxide of the compounds

Compound	Decomposition percent of H_2O_2 / %
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	99.9
$MnCl_2 \cdot 6H_2O$	99.3
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	99.0
b	0.02
c	99.8
d	98.2
e	99.5

b: 14G dendritic Ligand, **c**: Cu(II) complex,

d: Mn(II) complex, **e**: Ni(II) complex.

分率均表现出了良好的催化性能。此外,用廉价的镍、钴等的有机高分子配合物,有望作为某些固相化反应的均相催化剂^[7]。

参考文献:

- [1] Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**,**29**:138~175
- [2] Stoddart F J, Welton T. *Polyhedron.*, **1999**,**18**:3575~3591
- [3] LI Yu-Fei(李于飞). *Gaofenzi Tongbao(Polymer Bulletin)*, **1993**,**3**:155~164
- [4] LEI Zi-Qiang, YANG Zhi-Wang, HAN Qiao-Rong, et al. *Chinese Chemical Letters*, **2002**,**6**:491~494
- [5] WANG Jin-Feng(王金凤), JIA Xin-Ru(贾欣茹), JIN Zhong(金 钟), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**,**4**:709~711
- [6] LIU Shi-Hong(刘世宏), WANG Dang-Han(王当慈), PAN Cheng-Huang(潘承璜). *X-photo Electron Spectrometric Analysis(X 射线光电子能谱分析)*. Beijing: Science Press, **1988**.
- [7] ZHANG Lai-Xin(张来新), YANG Qiong(杨 琼). *Baoji Wenli Xueyuan Xuebao(J. Baoji College of Arts and Science)*, **1997**,**4**:45~48