

非活性型氧载体〔Co(Salen)〕配合物的 制备和载氧作用

高朝明

提要:在合成双水杨叉乙二胺合钴(Ⅱ)的基础上,测定并计算了〔Co(Ⅰ)(Salen)〕在DMSO溶剂中,在室温下的载氧量,分析推断出其在该条件下的氧合方式,验证了配体或溶剂对钴(Ⅰ)配合物能否可逆载氧的影响。

引言

1 氧载体^[1]指的是某些能够与双氧(分子氧, O₂)可逆的结合而本身不会被不可逆地氧化的物质。在自然界的生物体中,存在着许多天然氧载体,如含铁(Ⅱ)的肌红蛋白(储存氧)、血红蛋白(输送氧),含铜(Ⅰ)的血蓝蛋白(输送氧)和含钒(Ⅲ)的血钒蛋白(输送氧)等。在一定条件下,它们能够吸收或放出氧气,以供机体生命活动的需要。由于天然氧载体都是一些化学结构十分复杂的金属蛋白,直接研究这些物质存在着一定的困难,但是在一些简单的金属配合物中也可以观察到可逆载氧的现象,因而这些金属配合物作为模拟化合物来模拟天然氧载体的可逆氧合作用。例如双水杨叉乙二胺合钴(Ⅱ),其结构式如图1。

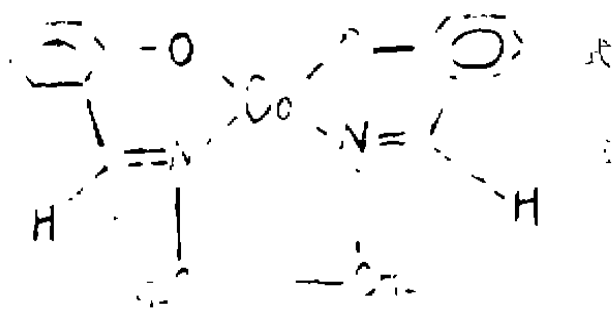
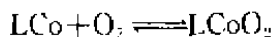


图1 双水杨叉乙二胺合钴(Ⅱ)

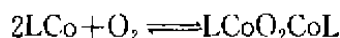
2 钴(Ⅱ)配合物和分子氧的作用方式

钴(Ⅱ)配合物和分子氧作用,存在着三种情况。

(1)形成1:1超氧配合物



(2)形成2:1μ-过氧配合物

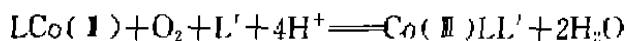


(3)氧化作用

想气体的准粒子系统,从而使低激发态的描述变得相当简单。

参考文献

- [1]Pines D Elementary Excitations in Solids, Benjamin, 1963.
- [2]Bohm, D. The Many Body Problem, J. Wiley and Sons New Ydyk(1959) P. 402.
- [3]Ruthemann G., Ann. Phys., 2, 113 (1948).
- [4]C·基泰尔, 固体物理导论(第五版), 北京:科学出版社, 1979.
- [5]李正中编, 固体理论, 北京:高等教育出版社(第四章), 1985.



其中(1)、(2)的作用为载氧作用^[2]。由于配体、温度、溶剂等条件的不同, O_2 和 Co 的摩尔数之比也不同。

3 $[Co(Salen)]$ 的结构与活性^[9] 由于合成 $[Co(I)(Salen)]$ 的条件不同, 可以得到两种固体产物。一种是暗红色的结晶, 在室温条件下不吸收氧气, 是非活性型产物, 结构如图 2。另一种产物在室温下能迅速吸收氧气, 是活性型产物, 为棕色粘状体, 结构如图 3。

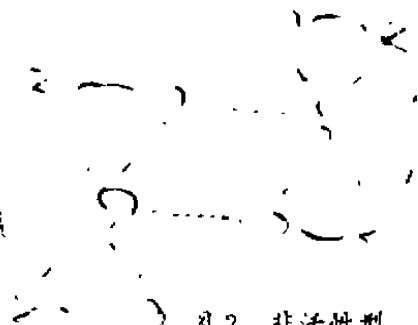


图 2 非活性型

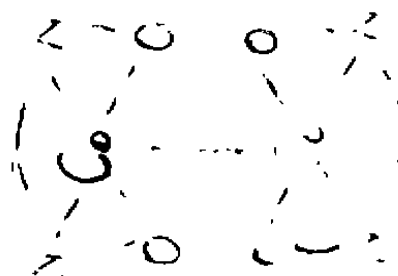


图 3 活性型

非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 为双聚体, 以 $Co-O$ 键结合在一起, 从而在结构上没有容纳分子氧的空隙。活性型同为双聚体, 但以 $Co-Co$ 键结合, 其在结构上有足以容纳分子氧的空间, 因而可以在室温下发生氧合反应, 在高温下释放氧气, 具有可逆载氧功能。

实验部分

试剂: 水杨醛, 乙二胺, 95% 乙醇, 氯仿, 四水合醋酸钴, 二甲基亚砷 (DMSO), 甲苯等。均系分析纯试剂。

1 非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 的合成

(1) 合成装置(略)

(2) 合成 取 1.66ml 水杨醛, 100ml 95% 乙醇, 加入 250ml 三颈瓶中, 混合摇匀, 再加 0.55ml 乙二胺, 搅拌 5 分钟, 此时生成黄色片状结晶双水杨叉乙二胺。然后, 打开活塞通入 N_2 , 调节氮气流至每 5 秒一个气泡, 在 $70^\circ C - 80^\circ C$ 温度下使黄色片状晶体全部溶解, 将 1.92 克四水合醋酸钴(II)溶于 15ml 热水中, 溶解后, 立刻转移到三颈瓶中, 与配体双水杨叉乙二胺混合, 最初生成棕色粘状沉淀, 继续加热, 搅拌 1 小时后, 沉淀全部转变成暗红色结晶。冷却至室温, 并掉氮气, 减压过滤, 结晶分别用 5ml 蒸馏水洗三次, 最后用 95% 乙醇洗涤数次, 抽干, 产物同漏斗一起放在真空干燥箱中干燥, 称量。合成产物非活性 $[Co(I)(Salen)]$ 2.2 克, 此产物未进行结构鉴定。

2 非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 载氧作用和吸氧量测定

(1) 测定装置(略)

(2) 测量方法 首先打开三通活塞使装置与大气相通, 往量气管中加水至满刻度, 并赶尽附于量气管和胶管壁的气泡。检查装置的气密性。称取 0.2404 克合成的非活性型 $[Co(I)(Salen)]$, 放入干燥的反应器中, 量取 15ml DMSO, 加入分液漏斗中, 通入氧气使其饱和。用氧气流冲洗装置, 最后使整个装置都充满氧气, 关闭氧气, 调节水准瓶和量气管中液面, 使二者保持同一水平, 记录液面位置。将 DMSO 加入反应瓶, 搅拌, 每隔 5 分钟读一次量气管中液面位置。一直到液面不再发生变化为止。以甲苯代替 DMSO 重复做一次。

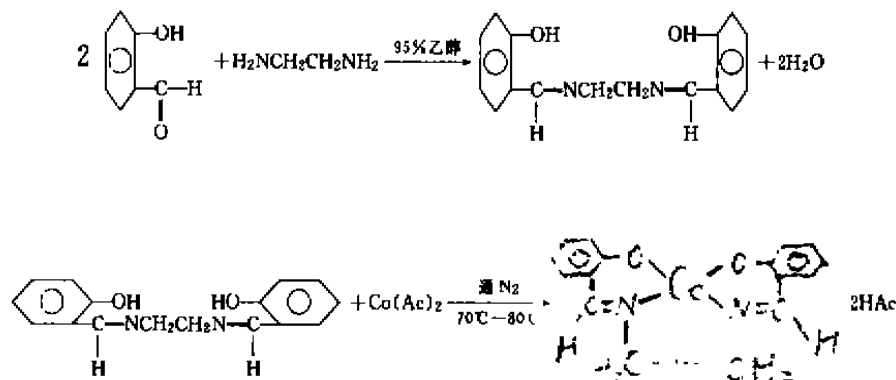
3 $[Co(I)(Salen)(DMSO)]_2O_2$ 的脱氧反应

将实验 2 最后生成的氧加合物 $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$ 转移至离心试管中,离心分离 10—15 分钟,小心倾去上层清液,然后沿管壁向试管中的沉淀物上加氯仿,静置,可观察到试管内发生火山爆发状的现象,以甲苯代替 DMSO 的产物,则没有此现象。

结果与讨论

1 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 的产率

(1) 合成非活性型 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 的有关反应方程式:



(2) 产率计算: 1.92 克四水合醋钴理论合成 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 为 $\frac{1.92 \times 177}{249} \times \frac{325}{177} =$

2.5(g)

实际产量为 2.2 克,产率为 88%

2 非活性型 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 在溶剂 DMSO 中吸氧量的计算

表 1 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 在 DMSO 中吸氧量随时间的变化

(28.4°C, $94.8 \times 10^3 \text{Pa}$)

编号	1	2	3	4	5	6	n
时间(min)	0	5	10	15	20	25	30
量气管液面(ml)	23.00	14.64	13.60	13.29	13.11	12.96	12.82
吸氧体积(ml)	0	8.36	9.40	9.71	9.89	10.04	10.18

由表 1 可知,0.2404 克 $[\text{Co}(\text{I})(\text{Salen})]$ 吸氧量为 10.18ml。

由理想气体方程: $PV = nRT$

$$\text{得: } n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{RT} \quad \text{①}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{②}$$

$$P_{\text{atm}} = 94.8 \times 10^3 \text{Pa}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.78 \times 10^3 \text{Pa (查表得)}$$

$$V_{\text{O}_2} = 10.18 \text{ml}$$

$$T = 273 + 28.4(K)$$

将数据代入①②得： $n_{O_2} = 3.70 \times 10^{-4}(\text{mol})$

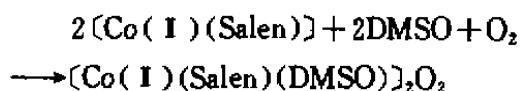
由 $n_{[Co(I)(Salen)]} = 7.37 \times 10^{-4}(\text{mol})$

则： $n_{[Co(I)(Salen)]} : n_{O_2} = 2 : 1$

因此得知在氧加合物中 $[Co(I)(Salen)]$ 与 O_2 分子数之比为2:1。

3 通过测定和计算 $[Co(I)(Salen)]$ 与 O_2 分子数之比,说明非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 配合物在DMSO溶剂中,在室温下能发生载氧作用,并以2:1的分子比与氧气氧合,最后生成 μ -过氧配合物,其结构如图4所示。

氧合反应方程式:



若以甲苯作溶剂,在室温及其他条件相同情况下,而非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 没有载氧能力。前一种情况是,溶剂DMSO分子作了配体,使溶于其中的非活性型 $[Co(I)(Salen)]$ 形成了五配位的配合物 $[Co(I)(Salen)(DMSO)]$,衍生为具有活性的物质,从而能迅速吸收氧气形成2:1的 μ -过氧配合物。后者,溶剂甲苯分子不能作配体, $[Co(I)(Salen)]$ 仍以非活性型存在于溶剂中。由此可见,钴(I)配合物能否载氧,是受到配体或溶剂的影响的⁽²⁾。

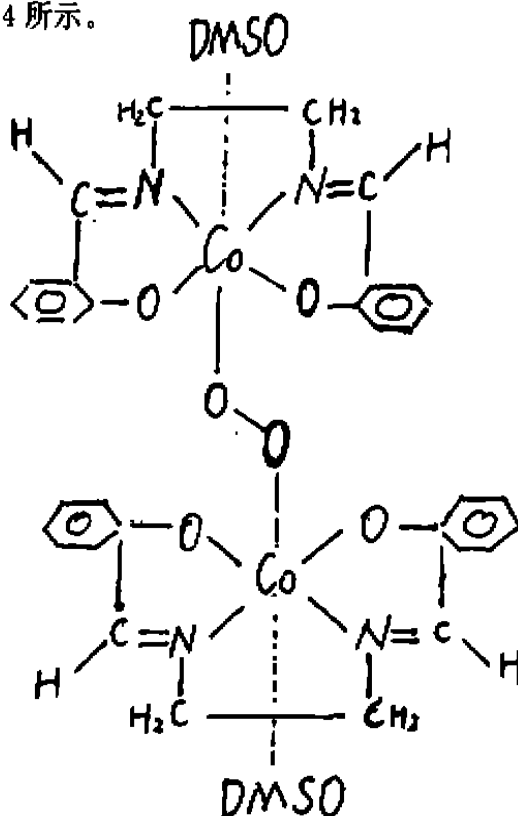
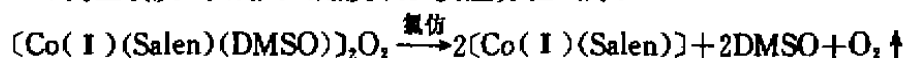


图4 $[Co(I)(Salen)(DMSO)]_2O_2$ 结构

4 氧加合物 $[Co(I)(Salen)(DMSO)]_2O_2$ 在室温下溶于氯仿,释放出全部氧气。氧气流带动还原的 $[Co(I)(Salen)]$ 向上喷发,形成火山爆发状。反应方程式为:



由此可知, $[Co(I)(Salen)]$ 配合物的载氧是可逆的。

钴(I)配合物能否载氧及其载氧方式、载氧可逆与否,将受到配体性质、溶剂等因素的影响。

参 考 文 献

- (1)王夔等,生物无机化学,北京:清华大学出版社,1988;90.
- (2)郭德威,生物无机化学概要,天津:天津科学技术出版社,1990;162,168.
- (3)房喻,生物无机化学实验,西安:陕西师大化学系,1987;32,35.