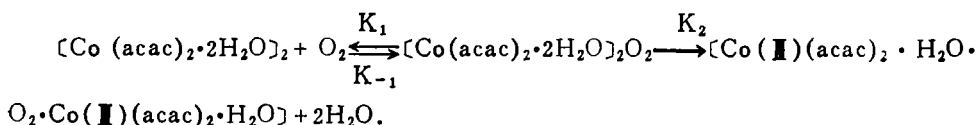


β 二酮类合钴(II)载氧体络合物 载氧动力学的研究

计亮年 黄锦汪 杨学强 夏敬谋
(化学系)

摘 要

研究了载氧体络合物二乙酰丙酮二水合钴(II)乙醇溶液的载氧反应过程,实验结果表明,这是一个不可逆的载氧过程,只有其第一步可能是可逆的:



推导了载氧动力学方程,计算了载氧反应表现速率常数及相应的活化能。

目前,对载氧体络合物的研究,已经成为生物无机化学最感兴趣的课题之一。

迄今报导的载氧体络合物的研究,大部份为气固相反应,液相反应不多。溶液中载氧体的研究更具有普遍意义,它与生物体内血红蛋白和肌红蛋白中氧的传递环境更为相似。 β 二酮类合钴(II)载氧体络合物的研究,文献报导不多,Cotton^[1]曾报导 $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 在某些溶剂中Co(II)的氧化现象,但未进行载氧机理的研究。

本文在前一段研究^[2,3]的基础上,初步研究了二乙酰丙酮二水合钴(II)载氧体络合物在乙醇溶液中的载氧动力学,根据实验结果提出了载氧反应历程,推导了载氧动力学方程,测定了载氧速率常数及相应的活化能。

实 验 部 分

本文所用的二乙酰丙酮二水合钴(II)载氧体络合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 及对照样品二噻吩甲酰三氟丙酮二水合钴(II)络合物 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的合成、纯化,样品的鉴定方法及结果如文[2]。

用Gouy法测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液在载氧前和载氧平衡后的有效磁矩。方法如文[3]。用气相渗透法测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液在载氧过程的聚合度。

1982年10月收到。本文曾在庆祝中国化学会成立五十周年学术报告会无机化学分组会上报告,并收入大会论文摘要集(1982.9)。

用MPS—5000近红外光谱仪测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇溶液中的近红外光谱。用国产751型分光光度计测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液在不同浓度和不同温度下载氧过程的电子光谱。此步骤是在恒温和通入纯氧的条件下进行的,每隔一小时在载氧平衡产物的特征吸收峰 $598\text{m}\mu$ 处测定溶液的光密度。

结果和讨论

1. 载气反应历程

(1) 载氧反应的反应物和产物

由表1知,往 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液通入氧气(24小时, 35°C)后,有效磁矩迅速降低,表明络合物在载氧后顺磁性 $\text{Co}(\text{II})$ 络合物变为 $\text{Co}(\text{III})$ 络合物。

表1 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇溶液($5 \times 10^{-3}\text{M}$)中的有效磁矩

条件	$T^\circ\text{K}$	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot 10^{-6}$	配位体反磁修正, 10^{-6}	$\mu_{eff}, \text{B.M.}$
载氧前	302.0	10145	-136	4.97
载氧后	302.6	2353	-136	2.40

前已报导^[3], $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液在空气中静置氧化48小时后,载氧反应基本达到平衡,在 $598\text{m}\mu$ 出现一个 $\text{Co}(\text{III})$ 荷移光谱新吸收峰,并确定其为: $\pi^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 。对此载氧过程进一步研究,发现通入纯氧后,在相同的条件下载氧反应经24小时即达平衡。 $598\text{m}\mu$ 吸收峰值与载氧产物浓度成正比。载氧平衡后,峰值不随时间而改变,说明反应的单一性。我们进行的载氧动力学试验就是测定不同温度和不同浓度下 $598\text{m}\mu$ 处光密度(D_{598})与时间(t)的关系。试验表明,载氧反应的平衡时间随温度升高而缩短,随 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 浓度降低而延长(图1);而载氧反应基本上符合化学计算量方程式,产物的特征吸收峰($598\text{m}\mu$)的摩尔消光系数的最大误差在9%左右(表2)。

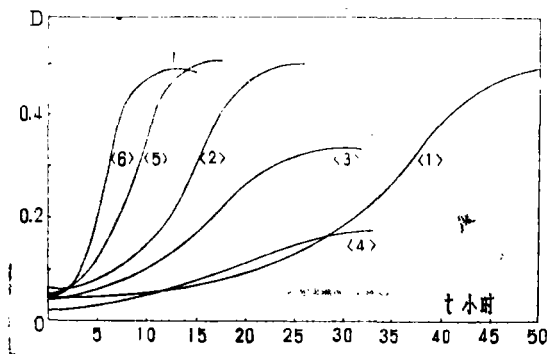


图1 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液载氧过程产物浓度(D_{598})随时间变化关系(比色槽一厘米)。

曲线 (1) $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (空气静置), 35°C
 (2) $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (通氧), 35°C
 (3) 3.5×10^{-3} (通氧), 35°C
 (4) $2 \times 10^{-3}\text{M}$ (通氧), 35°C
 (5) $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (通氧), 40°C
 (6) $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (通氧), 45°C

在紫外区对载氧平衡溶液研究,发现原反应物 $287\text{m}\mu$ 左右的吸收峰($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)消失,在 $233\text{m}\mu$, $259\text{m}\mu$ 处出现两个新吸收峰,并随产物浓度的增大而增长(图2)。根据有关分子轨道能级图分析,我们认为,由于载氧作用, t_{2g} 轨道分裂为 d_{xy} 和 d_{xz} 、 d_{yz} 两组, $233\text{m}\mu$ 吸

收峰应为 d_{xz} 、 $d_{yz} \rightarrow \pi^*$, 259m μ 吸收峰应为 $d_{xy} \rightarrow \pi^*$.如同598m μ 荷移吸收峰一样, 233m μ 、259m μ 吸收峰也是Co(Ⅲ)络合物的特征吸收峰。

表2 不同浓度和温度下[Co(acac)₂·2H₂O]载氧产物的摩尔消光系数

编号	1	2	3	4	5
浓度, M	5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
温度, °C	35	35	35	40	45
D	0.500	0.336	0.173	0.508	0.479
ϵ 升/摩尔·厘米	122.2	115.7	110.5	111.4	120.4
平衡时间, 小时	23	28	30	15	10

由此可见, [Co(acac)₂·2H₂O]乙醇溶液载氧反应中, 反应物为[Co(acac)₂·2H₂O]和O₂, 产物为Co(Ⅲ)络合物。

(2) 载氧反应中反应物及产物的聚合度

在文[2], 我们在研究[Co(acac)₂·2H₂O]乙醇溶液的近红外光谱时曾指出, 在浓度较高(10⁻³M)时 1939m μ (5155cm⁻¹) 和1953m μ (5120cm⁻¹) 两个吸收峰表明分子间以强氢键缔合, [Co(acac)₂·2H₂O]在乙醇中是以聚合状态存在的。在紫外区和可见光区以两种不同浓度的[Co(acac)₂·2H₂O]验证Beer定律, 也证明了这一点⁽⁸⁾。

我们以气相渗透法对[Co(acac)₂·2H₂O]乙醇溶液(5×10⁻³M)载氧过程聚合度进一步研究, 结果如表3(对样品[Co(TTA)₂·2H₂O]乙醇溶液浓度为3×10⁻³M)。数据表明, 对样品[Co(TTA)₂·2H₂O]聚合度随时间增长而降低, 48小时后基本上完全电离, 而载氧体络合物[Co(acac)₂·2H₂O]的聚合度却不随时间而变化, 在整个载氧过程中始终以二聚体存在。我们认为, 载氧前, [Co(acac)₂·2H₂O]通过其水分子间的氢键而缔合; 载氧后则可能生成以O₂为桥基的Co(Ⅲ)二聚物。

(3) 载氧反应的中间体

[Co(acac)₂·2H₂O]载氧体络合物乙醇溶液在空气中静置氧化时, 据目视变色及紫外光谱都可以推断, 载氧过程存在着某种中间体。

在载氧过程中, 我们可以清楚地看到, 在Co(Ⅲ)络合物的特征峰(598m μ)未出现前24小时, 溶液已由粉红色变为灰黑色(既非反应物也非产物)。

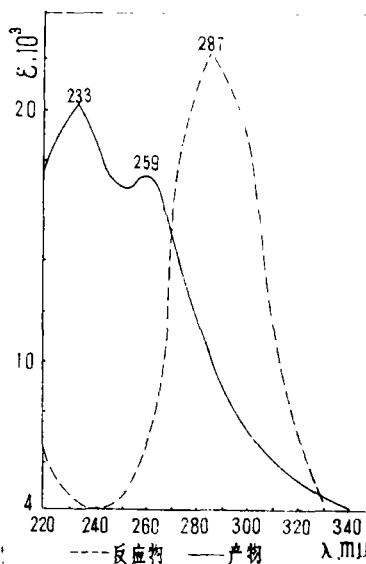


图2 载氧反应物和产物的紫外光谱

表3 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 载氧过程及对照样品 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的聚合度变化

络合物	恒温($26 \pm 1^\circ\text{C}$) 放置时间, 小时	重量浓度 g/kg	表观均分子量 M_e	聚合度 P
$[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (分子量293.24)	0	1.898	621.1	2.12
		1.864	626.0	2.13
		1.881	630.4	2.15
	24	1.864	607.0	2.07
		1.889	571.8	1.95
	48	1.864	580.6	1.98
$[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (分子量573.38)	0	2.046	1085.5	2.02
		2.128	1064.0	1.98
	24	2.128	849.1	1.58
		2.128	854.4	1.59
	48	2.061	693.2	1.29

从光谱上看, 在 $598\text{m}\mu$ 特征峰未出现前24小时, 溶液的光谱发生了一系列变化: 在载氧开始后3小时左右, 原反应物 $287\text{m}\mu t_{2g} \rightarrow \pi^*$ 吸收峰逐渐往短波方向移动且逐渐加宽(图2), $400-490\text{m}\mu$ 吸收逐渐增大⁽³⁾; 在24小时左右原反应物 $491\text{m}\mu^4 T_{3g} \rightarrow ^4 B_{3g}$ 吸收峰全部被掩盖; 此后, $598\text{m}\mu$ 吸收峰($\pi^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$)才开始上升, 同时, $233\text{m}\mu$ ($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow \pi^*$)和 $259\text{m}\mu$ ($d_{xy} \rightarrow \pi^*$)吸收峰也随着形成并上升。这些表明, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 载氧体络合物在开始载氧后相当一段时间内, 并未氧化为载氧后的产物, 而只形成某一中间体。

(4) 载氧过程的可逆与不可逆性

把载氧平衡后的 $5 \times 10^{-3} M$ 、 $5 \times 10^{-4} M$ $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液分别密封七个月后再进行紫外和可见光谱的测定, 其特征吸收峰都没有发现明显的下降; 将 $5 \times 10^{-4} M$ 溶液稀释至 $5 \times 10^{-5} M$, 其 $233\text{m}\mu$ 、 $259\text{m}\mu$ 吸收峰不因此而消失, 也并不受加热、降温等影响。因此可推测从中间体到载氧产物这步反应的不可逆性。

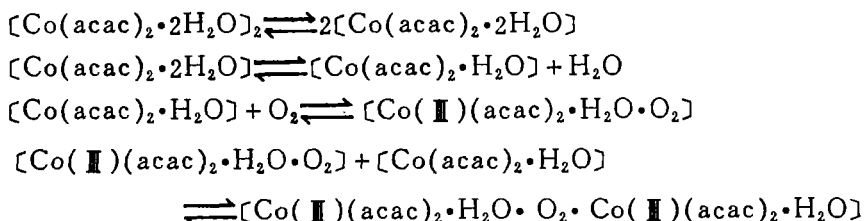
直接配制的浓度较低的例如 $5 \times 10^{-5} M$ $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液, 长期在空气中氧化也找不到载氧最后产物的特征峰(如 $233\text{m}\mu$ 吸收峰), 只能发现其具有中间体的某些特征, 如在 $400-490\text{m}\mu$ 区间的吸收逐渐增大。而不同浓度和温度下的载氧动力学试验, 其载氧最后产物均能达到某“近近平衡值”(表2), 表明当反应物浓度消耗到某一较低浓度时, 反应物转化为载氧最后产物的能力已甚低微。根据这些事实, 我们推测, 由反应物到中间体的反应是可逆的。

看来, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液的载氧历程与先是可逆随后又不可逆的酶的催化历程⁽⁴⁾有类似之处。

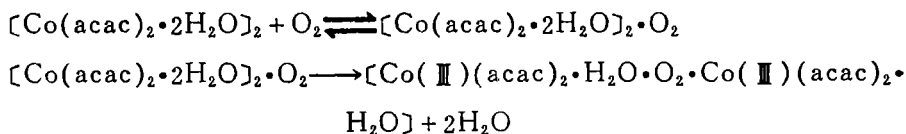
(5) 载氧反应历程

我们曾推测过 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液的两种载氧反应历程。

第一种:



第二种:

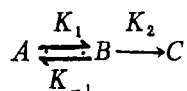


这两种反应历程,反应物和产物相同,都存在着中间体。由于目前我们尚未能确定中间体的结构,故只能根据实验事实加以确定。根据以上实验事实,我们认为,在浓度较高时(10⁻³M以上),载氧反应是以第二种反应历程进行的。事实上,反应可能常介于两种历程之间,只是随反应物浓度的不同,某种可能处于较主要地位。当浓度在5×10⁻³M时,反应物主要为二聚体,按第二种历程反应活化能就较低;若浓度较稀时,二聚合的反应物易离解,无疑第一种历程会变得重要,但由于活化能会更大,反应会更慢。

与实验事实相符的第二种反应历程,开始时O₂没有进入金属离子M的配位内界,只在外界与载氧体络合物相互结合,生成这样的中间体后再进一步进行配位体的交换,并进行内壳层电子的转移,使Co(Ⅱ)变成Co(Ⅲ)。据历程看,第一步反应本应为二级反应,当供氧充足时,仍可视为一级反应。故推测前后两步均为一级反应。

2. 载氧动力学方程

在供氧充足的条件下,如把反应物、中间体和载氧产物分别以A、B、C表示,反应方程可写成:



载氧速率方程为:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -K_1[A] + K_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= K_1[A] - K_{-1}[B] - K_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= K_2[B] \end{aligned}$$

根据此速率方程就可确定相应的动力学方程。

实验证明这个载氧历程是前慢快后的,用通常的中间体B的稳定态简化处理就不够恰当。且实验中A的浓度随时间的变化无法测定(A之d-d特征吸收峰在载氧过程中为t_{2g}→π*荷移光谱所掩盖,其摩尔消光系数较低)。因此我们从载氧历程的具体情况出发进行了载氧动力学方程的推导^[5]。结果是:

$$[C] = a_0 \left(1 - \frac{K_2^*}{K_2^* - K_1^*} e^{-K_1^* t} + \frac{K_1^*}{K_2^* - K_1^*} e^{-K_2^* t} \right)$$

式中:

a_0 为 $t=0$ 时的 $[A]$;

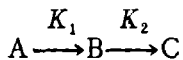
$$K_1^* = \frac{1}{2}(E - F), \quad K_2^* = \frac{1}{2}(E + F);$$

$$E = K_1 + K_{-1} + K_2, \quad F = \sqrt{(K_1 + K_{-1} + K_2)^2 - 4K_1K_2}.$$

3. 载氧反应的表现速率常数及相应活化能

根据以上推导所得的动力学方程, 由载氧动力学试验所得到的不同时间 t 的载氧产物 C 的浓度 (以光密度表示) 的实验数据, 用迭代渐近法可求得较精确的 K_1^* 与 K_2^* 的数值, 由此进一步求得 K_1 、 K_2 的乘积值以及 K_{-1} 、 K_1 、 K_2 的加和值。但由于目前实验技术的限制, 还无法测得第一步的热力学稳定常数 ($K = \frac{K_1}{K_{-1}}$), 因而无法确定 K_{-1} 、 K_1 、 K_2 的数值。

由于第二步为不可逆过程, 作为近似, 我们可将第一步也当作不可逆处理。此时,



因为 $K_{-1} \approx 0$, 可求得:

$$K_1^* = K_1, \quad K_2^* = K_2$$

故作近似处理后的前后均不可逆过程的 C 的动力学方程为:

$$[C] = a_0 \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \right)$$

此动力学方程与文献[6]的结果完全相同, 再次证明我们前面推导的前不可逆后可逆的过程的动力学方程是正确的。

由载氧动力学试验数据, 根据近似处理后的 C 的动力学方程用迭代渐近法计算, 得到表现速率常数 K_1 、 K_2 (如表4)。以 $\ln\left(\frac{C}{a_0} - 1 - \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t}\right)$ 对 t 作图可得一直线。

用阿累尼乌斯公式作 $\lg K_i \sim \frac{1}{T}$ 图, 分别求得 $5 \times 10^{-3} \text{M} [\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液载氧反应的第一步及第二步反应的活化能 E_1 、 E_2 (表4)。

由表4可见, 当载氧体络合物浓度相同时, 载氧过程的表现速率常数随温度的升高而显著增大, 这与载氧动力学试验的结果是一致的, 即浓度相同时平衡时间随温度的升高而缩短 (图1、表3)。这就说明载氧反应必须越过一个位垒。反应的活化能 ($E = E_1 + E_2$) 较高 (约37.9千卡), 这大概是因为络合物与 O_2 的结合需要较高的能量, 而 $\text{Co}(\text{I})$ 与配位的 H_2O 断裂也需要较高的能量之故。

表4 各种条件下的载氧速率常数及反应活化能

No.	浓度, M	温度, °C	K ₁ , 小时 ⁻¹	K ₂ , 小时 ⁻¹	E ₂ , 千卡/摩尔	E ₁ , 千卡/摩尔
1	2 × 10 ⁻³	35	0.082	0.087	18.98	18.93
2	3.5 × 10 ⁻³	35	0.106	0.120		
3	5 × 10 ⁻³	35	0.128	0.140		
4	5 × 10 ⁻³	30	0.080	0.082		
5	5 × 10 ⁻³	40	0.218	0.224		
6	5 × 10 ⁻³	45	0.350	0.360		

温度相同时的K₁和K₂值, 浓度越低, 偏差越大(K值偏低)。我们认为, 一方面这是由于在浓度较低时, 第一种历程(先离解后载氧)的倾向可能增加; 另一方面, 此时进行光密度测量时光密度数值变化幅度减少而引起测量误差增大。

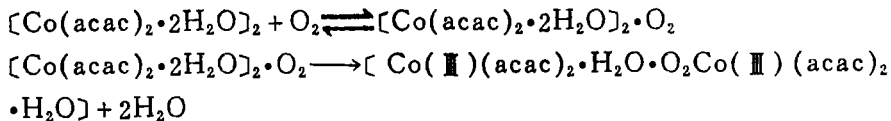
阿累尼乌斯公式适用于基元反应和某些复杂反应。我们根据此公式对K₁、K₂分别作lgK_i ~ 1/T图, 都得到一条令人满意的直线。这就从另一角度为我们提出的两步反应的载氧历程提供了依据。

根据实验现象, 载氧过程是一个前慢后快的历程。现在计算所得的K₁与K₂较接近, 主要可能是因为将第一步可逆过程当作不可逆过程之故。

结 论

1. [Co(acac)₂·2H₂O]载氧体络合物在载氧后磁化率显著下降, 且在598mμ生成一个强烈的π*—d_{x²-y²}荷移吸收峰, 表明相当部分的Co(II)络合物已被氧化为Co(III)络合物。

2. [Co(acac)₂·2H₂O]乙醇溶液的载氧反应可能有两种不同的历程。在浓度较高时, 以下历程与实验事实较为相符:



这是一个不可逆的载氧过程, 只有其第一步可能是可逆的。

3. 在供氧充足的条件下, 载氧反应前后两步均可视为一级反应。用实验数据计算所得的K₁、K₂和相应活化能与推测的载氧历程和动力学方程基本上是吻合的。

参 考 文 献

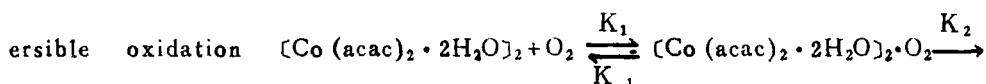
- [1] F. A. Cotton et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 2979.
 [2] 计亮年、杨学强、黄锦注, 应用配位场理论研究 β -二酮类合钴(II)络合物电子光谱能级和分子构型, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 4, 8.
 [3] 同上, 钴(II)络合物氧化过程之研究, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 1, 93.
 [4] M. J. Pilling (陈愉生等译), 反应动力学, 科学出版社, (1975), 131.
 [5] 计亮年等, 广东省化学年会论文集, I-2(1982).
 [6] 吉林大学等校编, 物理化学基本原理(上册), 人民教育出版社, 1975, 311页.

A Study on the Kinetics of Carrying Oxygen for the Complexes of Cobalt(II) with β -Diketones

*Ji Liangnian Huang JinWang
Yang Xuejiang Xia Jingmao*

Abstract

The mechanisms of oxygen-carrying kinetics of complex compounds of Cobalt(II) with acetylacetonate in ethanol solution have been deduced. It seems that the reversible oxygenation takes place only in the first step of the irreversible oxidation



$[\text{Co}(\text{III})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{II})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 2\text{H}_2\text{O}$. The oxidation rate constants K_1 and K_2 as well as activation energies E_1 and E_2 have been obtained. Up to now, there have been no these investigations reported in the literatures. The results of the preliminary study are encouraging. However, a definite conclusion could not be reached without a more detailed investigation.