

高分子希夫碱金属配合物的研究进展^{*}

(I) 高分子担载希夫碱金属配合物的制备与性能

王荣民 王云普

(西北师范大学化学系, 兰州, 730070)

李树本

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州, 730000)

提要 综述了近十几年来有关高分子担载希夫碱金属配合物的研究进展。此类配合物所采用的合成方法主要有:(a) 含乙烯侧基的配体或金属配合物共聚;(b) 小分子配体或配合物锚连于高分子载体。其主要性能为结合分子氧和催化活性。

关键词 希夫碱配合物, 高分子担载配合物, 合成, 催化氧化作用, 吸附氧

希夫碱金属配合物代表着这一类重要且十分诱人的配位化合物。含多功能基的希夫碱配体不仅能制得稳定的过渡金属、非过渡金属、铜系金属及钨系金属配合物, 而且这些配体及其配合物在立体化学、结构学、异构现象、磁学、光谱学、动力学和反应机理、配位反应、分析化学、催化、稳定剂、染料和颜料、摄影、电光显示以及农业等领域有着重要的作用^[1,2]。salen 型希夫碱与金属离子易形成平面型 N, N, O, O -四配位的金属配合物, 中心结构与金属卟啉中的 N, N, N, N -金属配合物很相似, 因而, 在模拟血红素可逆吸附分子氧^[3]及模拟细胞色素 P-450 催化烯烃环氧化等领域^[4]也受到注意和研究。

希夫碱配合物与高分子相结合, 一方面, 可以改变高分子的性能, 如稳定性、磁性等, 另一方面, 易溶性的希夫碱配合物固载于不溶性的高分子骨架后, 可以增加配合物的稳定性, 使其易于分离和再利用。1983年 Wohrle^[5]对高分子希夫碱配合物进行过较为详细的综述。本文综述近十几年来有关高分子担载希夫碱金属配合物的制备和性能研究进展。

1 高分子担载希夫碱金属配合物的制备

希夫碱配合物担载于高分子骨架的方式主

要有两种, 一种方式为将含乙烯侧基的希夫碱配位体聚合, 然后进行配位反应; 另一种方式为先将希夫碱配体以共价键担载于高分子载体上, 再进行配位反应, 或直接将希夫碱配合物以离子键或配位键担载于高分子链。典型的制备方式如下(其中 PS 代表交联聚苯乙烯)。

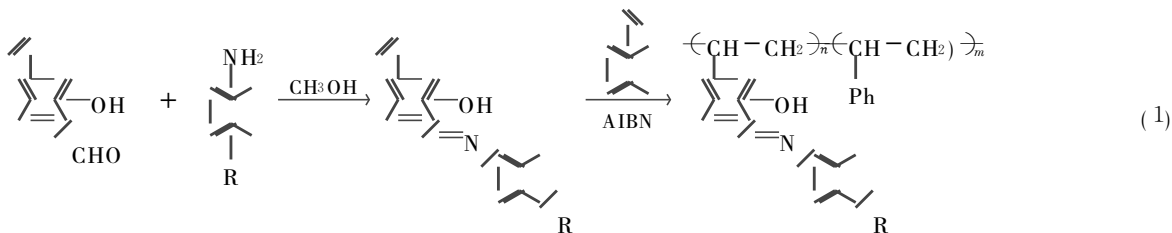
1.1 希夫碱单体共聚

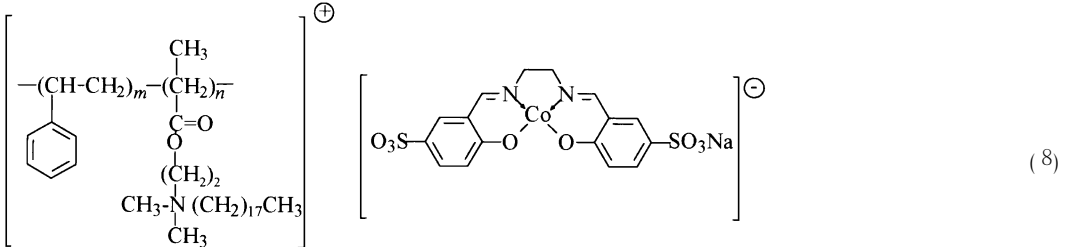
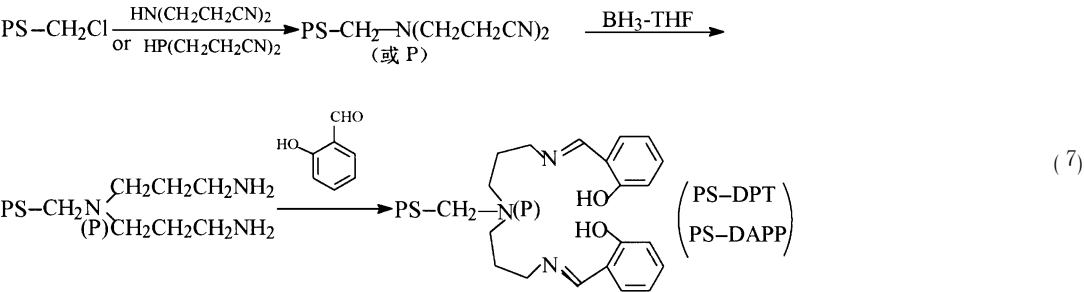
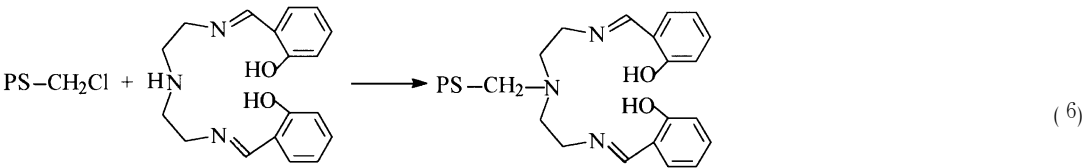
如果含乙烯基的 N, N, O, O -四配位的希夫碱单体是对称的, 在一个分子中不可避免会有两个乙烯基, 与其它单体如苯乙烯、4-乙烯基吡啶及甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)的共聚时得到交联高分子。如果单体是非对称的希夫碱单体, 即只含有一个乙烯侧基, 则聚合可得线性高分子, 其溶解性能好。



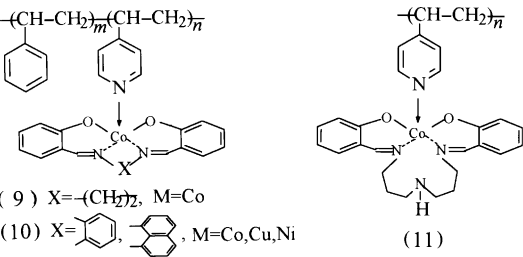
王荣民 男, 生于1966年10月, 1991年毕业于西北师范大学化学系, 获得硕士学位, 并留校工作, 主要从事功能高分子的研究, 现为化学系副教授。1995年起于中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室攻读博士学位。导师: 李树本、王云普, 主要从事高分子类卟啉金属络合物的制备与性能研究。

^{*} 本工作为国家自然科学基金资助项目。





1 4 希夫碱金属配合物以配位键担载^[9~11]



由于小分子希夫碱配合物是平面四配位的,作为第五配位基的高分子只能从轴向成键。若高分子配体是线型分子,则所得高分子配合物有一定的溶解性。

共价键担载的希夫碱金属配合物详见表1。

2 性能

利用希夫碱配体易与过渡金属离子发生配位反应的性质,Oikawa 等^[17,18]发现担载希夫碱的聚烯丙胺基膜(15)可用于分离 NaCl 和 Co-

Cl₂。陈行琦、吴耀勋^[19]发现大孔聚苯乙烯(PS 树脂)担载水杨醛希夫碱(16)可用于从废水中回收微量铜。利用其对铜、镍离子吸附容量的不同而用于从光亮镀镍溶液中除去微量铜(见表2)。

汪信等^[22,23]研究了交联聚苯乙烯树脂负载的希夫碱金属配合物对 H₂O₂ 分解的催化作用,发现配合物(19)和(20)中不同金属的催化活性顺序为:Co²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺。增加溶液的 pH 值,有利于催化反应;加入有机配体(如吡啶、咪唑)则对反应有所抑制。反应 320min 后钴配合物(19)催化 H₂O₂ 分解率为 73.0%。

Nishide^[33]发现将 N, N'-双水杨酰亚甲基乙二胺钴[Co(salen)](N, N'-Bissalicylideneethylenediaminocobalt)负载于聚甲基丙烯酸辛酯后所得含(10~30)% Co(salen)(质量分数)柔韧膜可逆吸附 O₂ 达100次以上,其寿命比晶体Co(salen)长得多。德国的 Wohrle

续表1

编号	高分子希夫碱配合物	配位金属离子 参考文献
(19)		$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ [22]
(20)		$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ [23]
(21)	 $(X = -, -\text{CH}_2-)$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ [7, 24]
(22)		$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ [7, 24]
(23)	 $(R = -\text{Ph}, -\text{Et}, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$	$\text{Cu}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$, [25]
(24)	(24a) (24b) (24c)	$\text{MoOCl}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, [26, 27] $\text{MoO}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}$, $\text{FeCl}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$, [28, 29] $\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$
(25)	 $(L = \text{OAc}, \text{acac})$	$\text{MoO}_2^{2+}, \text{FeCl}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Co}^{2+}$, [30] $\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ MoOCl^{2+}

续表1

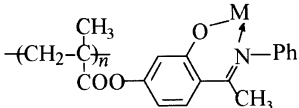
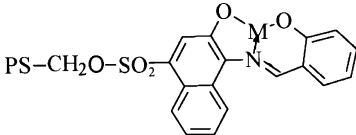
编号	高分子希夫碱配合物	配位金属离子 参考文献
(26)		$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, [31]
(27)		$\text{MoO}_2^{2+}, \text{FeCl}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Co}^{2+}$, [32] $\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$

表2 PSVA 树脂对光亮镀镍溶液的处理效果

金属离子	原始溶液离子浓度	经 PSVA 处理后的浓度	备注
Cu^{2+}	$99.41 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$	$1.340 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$	除铜率98.6%
Ni^{2+}	0.0825 g/mL	0.0822 g/mL	镍损失率0.41%

等人^[9]的系列研究表明低分子的 salen 型希夫碱配合物在吸附分子氧时易形成双核络合物,即一分子的 O₂与两分子的配合物形成 μ-过氧络合物:LM←O—O→ML(L 为希夫碱配体),分子氧与中心金属的摩尔比(O₂/M)为0.5。而共价键或配位键担载于聚合物的希夫碱配合物,其环境与血红素有相似之处,由于高分子链的固定作用,抑制了配合物中心之间的结合,因而只形成单核超氧络合物 LM←O—O, O₂/M≈1(见表3)。与高分子担载金属卟啉相对应, O₂配合物易放出 O₂而再生,因此,高分子担载希夫碱配合物在空气中贮存而不失活性。

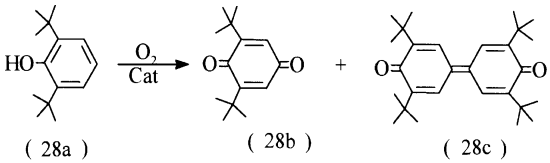
表3 不同希夫碱配合物对 O₂的吸附能力

配合物	溶剂(配合物浓度)	最大吸附时间	O ₂ /Co 摩尔比
Ca(salen)	DMF(10mmol/L)	30min	0.51
	Py/Tol(5mmol/L)	20min	0.48
	固体状态	15min	0.46
Co-(13a)	DMF(1mmol/L)	30min	0.92
Co-(13a')*	DMF(1mmol/L)	300min	1.1
Co-(9)	Tol(10mmol/L)	60min	1.1

温度:293K;Py—吡啶;Tol—甲苯;*(13a)与(13a')代表高分子中的络合物比例不同。

分子氧氧化2,6-位取代苯酚的反应(见式28),氧化产物为取代苯醌(式28b)和取代二苯醌(式28c),与小分子配合物 Co(salen)相比,共价键担载的 Co(salen)催化氧化反应速度较慢^[9,34,35],但随反应时间延长,二者产率最终相同,而且高分子担载 Co(salen)对苯醌(式28b)的选择性很高^[24],可达到100%,并能循环使用10次以上。离子键担载磺酸基取代的 Co(salen)(式8),对苯醌或二苯醌的选择并不高^[8],分别为60%和40%。共价键担载希夫碱钴配合物(21),可用于催化分子氧氧化2,4,6-三叔丁基酚或 α-苯酚^[36],虽然反应时间长,但具有选择性高和稳定性好的优点。

近年来,出现了3篇有关催化烯烃环氧化的报道或论文^[14,16,37]。固载催化剂(13b),由于高分子骨架的隔离作用,使其选择性较好(见表



(28)

4), 可循环使用5次以上, 转化数最大为30。Fujii 等^[37]发现高分子负载 Mn-salen 配合物催化环己烯环氧化时(PhIO 作氧化剂), 反应速度与单体催化时的反应速度相同, 但总转化数高达170, 比单体高13倍。Salphen 体系的寿命比salen 体系的寿命长。

表4 高分子负载 Mn-salen 配合物催化烯烃环氧化

烯烃(加入量: mmol)	环氧化物收率	副产物收率	转化数
苯乙烯(1.92)	90%	8%(PhCHO)	30
(E)- β 甲基苯乙烯(1.0)	90%	痕量	22
反-1,2-二苯乙烯(1.46)	57%		14
蒎(2.15)	51%		18
2,3-环乙烯缩酮(1.75)	62%		11
1,2-二氢萘(1.53)	60%		20

氧化剂: PhIO; 溶剂: 乙腈; 反应温度: 25℃; 时间: 24h。

总之, 高分子负载希夫碱金属配合的合成方法已逐渐成熟, 以往的性能研究主要集中在可逆吸附分子氧和以分子氧为氧化剂时其催化苯酚(或烷基取代苯酚) 氧化活性和选择性。作为烯烃环氧化催化剂的研究在近年来才受到注意, 预计将会进一步的突破。

3 参考文献

1 Calligaris M, Randaccio L. Comprehensive Coordination Chemistry (Ed by Sir G Wilkinson) · Vol 2. Pergamon Press, 1987

2 Syamal A, Maura M A. Coord Chem Rev, 1989, 95: 183

3 Jones R D, Summerville D A, Basolo F. Chem Rev, 1979, 79: 139

4 Samale E G, Srinivasan K, Kochi J K. J Am Chem Soc, 1985, 107: 7606

5 Wohrl D. Adv Polym Sci, 1983, 50: 45

6 Suzuki T M, Yokoyama T. Polyhedron, 1983, 2(2) : 127

7 Drago R S, Gaul J, Zombeck A, Stmub D K. J Am Chem Soc, 1980, 102: 1033

8 Hassanein M, Abdel-Hay F I, El-Esawy T E H. Eur Polm

J, 1994, 30(3) : 335

9 Wohrle D, Bohlen H, Aringer C, Pohl D. Makromol Chem, 1984, 185: 669

10 Maeda Y, Miyamoto M, Takashima Y. Inorg Chem Acta, 1993, 204: 231

11 Choi Y K, Chjo K H, Park J D, Sim W J. J Korean Chem Soc, 1994, 38(2) : 136

12 Akelah A, Masoud M S, Kandil S S. Indian J Chem, 1986, 25A: 918

13 Akelah A, Abbasi M M, Awad M K H. Indian J Chem, 1986, 25A: 923

14 a) De B B, Lohray B B, Sivaram S. Dhal P K. Macromolecules, 1994, 27: 1291

b) De B B, Lohray B B, Dhal P K. Tetrahedron Lett, 1993, 34(14) : 2371

15 Wohrle D, Bohlen H. Makromol Chem, 1983, 184: 763

16 杜向东, [学位论文]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 1995

17 Oikawa E, Yahata K. Polym Bull, 1987, 17: 315

18 Oikawa E, Soyama M, Aoki T. Polym, 1994: 2153

19 陈行绮, 吴耀勋. 应用化学, 1989, 6(1) : 13

20 Syamal A, Singh M M. Indian J Chem, 1994, 33A: 58

21 Syamal A, Singh M M. React Polym, 1994, 24: 27

22 顾蔚江, 汪信, 陆路德, 王瑛. 无机化学学报, 1992, 8(4) : 362

23 Wang X, Gu W H, Lu L D, Chen Z J, Stovens J G. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 993

24 Bied-Charreton C, Frostin-Rio M, Pujol D, Gaudemer A. J Mol Catal, 1982, 16: 335

25 Varghese A, Padmanadham M. Polym Sci, 1994, 1: 216

26 Topich J. Inorg Chem, 1982, 21: 2079

27 Syamal A, Singh M M. React Polym, 1993, 21: 45

28 ibid. Indian J Chem, 1993, 32A: 42

29 ibid. Indian J Chem, 1992, 31A: 110

30 ibid. Indian J Chem, 1992, 32A: 433

31 Thamizharasi S, Reddy A V R. Eur Polym J, 1992, 28(2) : 119

32 Syamal A, Singh M M. React Polym, 1993, 21: 149

33 Nishide H. IUPAC 6th International Symposium on Macromolecule Metal Complexes. Guangzhou: 1995, 11. 60

34 Wohrl D, Bohlen G, Meyer. Polym Bull, 1984, 11: 151

35 ibid. Polym Bull, 1984, 11: 143

36 Frostin-Rio M, Pujol D, Bied-Charreton C, Perree-Fauvet M, Gaudemer A. J Chem Soc, Perkin Transl, 1984: 1971

37 Fujii Y, Ebina Y, Yanagisawa M Z, Matsuoka H, Kato T. J Inorg Organomet Polym, 1994, 4: 273

Advanced in Studying of Polymer Complexes of Schiff Base

(1) Synthesis and Evaluation of Polymer Bound Schiff Base Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

Li Shuben

(*OSSO Key State Laboratory, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000*)

Summary The topic of this review concentrates on polymer bound Schiff base complexes during the last decade with 38 references. The synthetic procedures so far adopted include: (a) Polymerization of ligand or metal complexed monomer moieties; (b) Anchoring of small molecules ligand or metal complexes on preformed polymers. Binding of dioxygen and catalytic activity are the promising properties.

Key words Schiff base complex, Polymer bound complex, Synthesis, Catalytic oxidation, Adsorbed oxygen

(上接第58页)

Fluorescence of Polymers Containing Rare Earth Metals

Ling Qidan, Zhang Wengong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teacher's University, Fuzhou 350007*)

Summary In this paper, the studies over the decades on polymers containing rare earth metal are reviewed on the basis of spectroscopy. The discussion focuses on how to improve fluorescence property of this kind of polymer. So the relationship between the fluorescent intensity and preparing method, structure of polymer is investigated in details.

Key words Rare earth, Fluorescence, Polymer

(上接第83页)

Development of Conductivity of the Polyether-Inorganic Salt Complex

Zhai Xiaowen

(*Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100081*)

Wu Rongrui

(*Research and Development Department of High Polymer Materials, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029*)

Summary Study on polyether-Inorganic salt complex has been presented. The effect of salt concentration and structure on conductivity of polyether-salt complex is described. Methods to improve the conductivity of polyether-salt complex are also reviewed.

Key Words Complex, Ion transportation