聚醋酸乙烯酯与铁(Ⅲ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)配合物的合成

吴之传* 陶庭先 汪学骞 曹 旭 毕松梅 冯 浩
(安徽工程科技学院生物化学工程系 芜湖 241000)

摘 要 以聚醋酸乙烯酯(PVAc)为配体,与 $CoCl_2$、$NiCl_2$、$FeCl_3$ 在四氢呋喃中进行配位反应,生成 PVAc-Co(Ⅱ)、PVAc-Ni(Ⅱ)和 PVAc-Fe(Ⅲ)配合物。合成反应在室温下进行,反应时间以 1 h 为宜。用电导率法得出 PVAc-Co(Ⅱ)、PVAc-Ni(Ⅱ)配合物中金属离子与 PVAc 链节单元[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]的摩尔比为 1:4,而在 PVAc-Fe(Ⅲ)中摩尔比可能有 1:3 至 1:6 多种。IR 和 PVAc-Fe(Ⅲ)配合物的 XPS 测试结果表明,PVAc 的 CH_3COO 中羰基氧提供孤对电子与金属离子形成配位键。TG-DTA 分析表明,形成配合物后,PVAc 的高分子链的热稳定性增加。推测了产物的可能结构。

关键词 聚醋酸乙烯酯,金属配合物,合成,Fe,Co,Ni
中图分类号:O641.4 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2004)04-0352-05

近年来在功能配合物的研究中,以高分子物质为配体的研究很活跃,它是将高分子材料的性能与金属配合物的性能有机的联系起来。有机高分子材料本身的热稳定性相对较低,而无机高分子虽然有较高的热稳定性,却常常有适应面窄和加工性能差等缺点,在某种程度上限制了它的应用。将高分子与金属相结合,可大为提高结构高分子材料的性能,拓宽其应用范围[1~3]。聚醋酸乙烯酯(PVAc)为无色透明材料,具有热塑性,是粘合剂、水性涂料漆、纤维等的原料。目前,对其研究的内容多是 PVAc 与其它高分子材料的共混或单体间的共聚,形成有机-有机的高分子,以改善和提高材料的性能[4~6],但以其为配体与金属离子形成络合物少见报道。PVAc 与金属离子的配合物属于有机-无机高分子复合材料,它的制备对拓宽 PVAc 材料的应用、提高其特殊功能将有着重要的意义。本文以聚醋酸乙烯酯为高分子配体,使其与金属离子 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 反应,制得新的高分子配合物 PVAc-Co(Ⅱ)、PVAc-Ni(Ⅱ)和 PVAc-Fe(Ⅲ)。并对产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PVAc(聚合度 1 900 左右)皖维集团提供;$CoCl_2$、$NiCl_2$、$FeCl_3$、THF 等均为分析纯试剂。

WQF-300 型红外分光光度计; DDS-11A 型电导率仪; VG ESCALAB MKII 型光电子能谱仪; Shimadzu DT-40 型差热分析仪。

1.2 PVAc-Co(Ⅱ)、PVAc-Ni(Ⅱ)和 PVAc-Fe(Ⅲ)配合物的合成

分别将 3.44 g(0.04 mol 链节) PVAc 和 1.30 g(0.01 mol) $CoCl_2$ 溶于 100 mL THF 中,依次加入带有搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中,搅拌反应 1 h,得深蓝色透明溶液,将溶液倒入培养皿中挥发溶剂再减压干燥,得粉红色半透明薄膜状固体 PVAc-Co(Ⅱ)(A 样品)。同样地用 0.01 mol $NiCl_2$、0.04 mol 链节 PVAc、100 mL THF 和 0.06 mol 链节 PVAc、0.01 mol $FeCl_3$、100 mL THF,用类似方法得到草绿色的 PVAc-Ni(Ⅱ)(B 样品)和深黄色 PVAc-Fe(Ⅲ)(C 样品)配合物。

2 结果与讨论

2.1 反应时间和温度对配合物合成的影响

分别在室温和回流(65 ℃)的条件下,每隔一定时间测量一次反应液的电导率,所得结果见图 1。

2003-08-25 收稿,2003-12-18 修回
国家自然科学基金(20271001) 和安徽省自然科学基金(00047419)资助项目
通讯联系人:吴之传,女,1963 年生,硕士,副教授; E-mail:tw3@auts.edu.cn; 研究方向:配位化合物的合成及应用

由图 1 可见,无论在室温还是回流条件下,随着反应的进行,反应体系的电导率总的趋势是逐渐增加,但初期显示不均衡,随着时间的增加,不均衡性减弱,当反应达到 1 h 后,电导率趋于稳定值。反应初期,金属离子在 PVAc 溶液中分散不均,导致测量的电导率值忽高忽低。随着反应时间的延长,溶液中金属离子与 PVAc 分子中 O 原子配位,金属离子在体系中分散均匀性变好,电导率值均衡性变好。当反应完全后,电导率趋于稳定值。由此得出反应时间以 1 h 为宜。

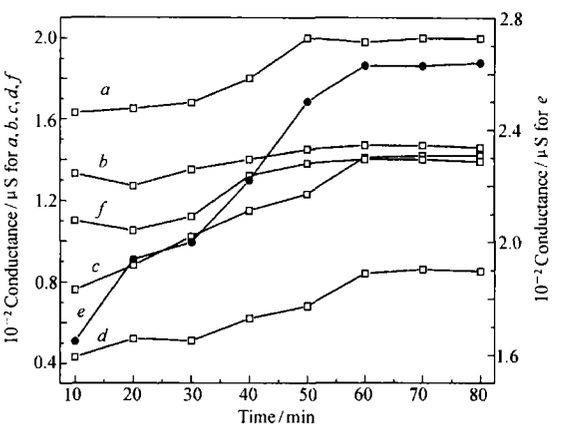


图 1　反应液的电导率随反应时间的变化曲线

Fig. 1　Dependence of conductance of the solution on the reaction time

a. PVAc-Co(Ⅱ)(r. t.); *b*. PVAc-Co(Ⅱ)(reflux); *c*. PVAc-Ni(Ⅱ)(r. t.); *d*. PVAc-Ni(Ⅱ)(reflux); *e*. PVAc-Fe(Ⅲ)(r. t.); *f*. PVAc-Fe(Ⅲ)(reflux)

分别在室温和回流的条件下,每隔 10 min 取出少量反应液,倒入培养皿中,使溶剂自然挥发成膜。结果显示,反应时间从 10 min 至 60 min,所成的膜依次由不规则的网状、花斑状、小斑点、不均匀膜到完全均匀膜,反应 60 min 以上所成的膜均为完全均匀膜。即无论在室温还是回流条件下,随着反应时间的增加,反应后溶液体系的成膜性逐渐变好。当反应超过 1 h 后,所成的膜均匀,半透明,在 400 倍显微镜下观察无异相区域,说明金属离子与 PVAc 之间发生了反应,反应时间以 1 h 为宜,这与根据电导率得出的结果一致。另外,电导率和成膜性的结果都表明,反应温度对配位反应影响不大,所以,取室温为反应温度。室温即宜反应,是 PVAc 链节[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]中的 O 易与金属离子形成配位键的结果。反应体系电导率随时间的变化,也说明 PVAc 与金属离子进行化学反应,而不是物理混合。

2.2　PVAc 中链节[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]与金属离子配比的确定

取[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]与金属离子的摩尔比(以下简称摩尔比)为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1 的反应体系 10 份,加 THF 至相同体积,室温反应 1 h,测量各体系的电导率值(Fe 系列的量纲为 10^3 μS,Co 和 Ni 系列的量纲为 10^2 μS),所得结果如图 2。由图可以看出,各系列中电导率随着摩尔比的增大而减小,但减小的值不均衡。[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]对 Co 和 Ni 摩尔比由 1:1 增大到 4:1 的各体系,电导率值下降大,而 Co 和 Ni 摩尔比为 4:1 到 10:1 的各体系,电导率值下降很小,即电导率随配比变化的曲线在其摩尔比为 4:1 处出现斜率变化很大的折点,这一点应该为 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 与[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]链节的配比。因为 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 与 PVAc 反应后,受 PVAc 链束缚,即 PVAc 与金属离子之间形成了配位结构使 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 由离子态变为结合态,导致 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 在电场中的迁移速度降低,宏观上表现为其电导率的下降。当摩尔比小于配比时,即[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]链节少,体系中与 PVAc 配位的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 少,自由 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 过剩,电导率较大。随摩尔比的增加,体系中 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 与 PVAc 反应,过剩的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度减少,所以这时的电导率减少幅度大,当摩尔比大于配比后,Co^{2+} 和 Ni^{2+} 与 PVAc 完全反应,过剩的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度几近为零,只是 PVAc 含量更大,使体系的电导率下降,但下降幅度小,所以,Co^{2+}、Ni^{2+} 与 PVAc 分子中链节[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]的摩尔比为 1:4。而 Fe 系列的电导

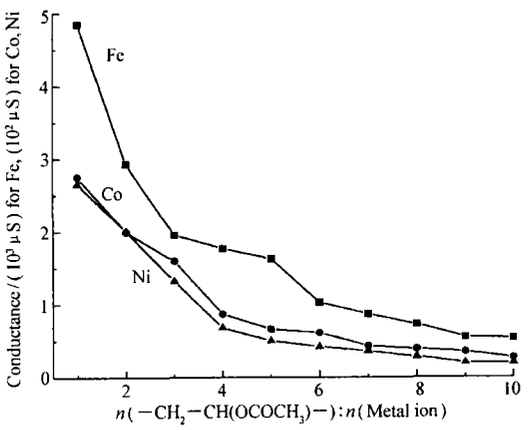


图 2　电导率与不同 PVAc 链节单元与金属离子摩尔比的关系

Fig. 2　The relationship between conductance and mole ratio of [—CH_2—CH($OCOCH_3$)—] to metal ion

率随摩尔比的变化曲线中在1:3和1:6处出现2个拐点，这可能是Fe^{3+}与[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]可形成摩尔比为1:3至1:6等多种可能的配合物。Fe^{3+}的配位数一般为6，PVAc-Fe(Ⅲ)配合物可能为{Fe[—CH_2—CH($OCOCH_3$)—]$_{6-n}Cl_n$}($n \leqslant 3$)。

各系列配比中电导率随配比的变化斜率的改变，同样也说明PVAc与金属离子进行了配位化学反应，而不是物理混合。

2.3 IR分析

将纯PVAc和A(摩尔比为1:4)、B(摩尔比为1:4)、C(摩尔比为1:6)样品分别制成薄膜，波数扫描范围为4 000~400 cm^{-1}，得各个IR谱图，主要吸收峰在2 000~400 cm^{-1}范围，如图3。图中可见，主要吸收峰归属指认参考文献[7]。纯PVAc中$\nu_{C=O}$为1 730 cm^{-1}，而形成配合物后分别移至1 726 cm^{-1}(A样品)、1 722 cm^{-1}(B样品)和1 707 cm^{-1}(C样品)处，向低波数方向移动了4~23 cm^{-1}；纯PVAc中ν_{C-O-C}为1 229 cm^{-1}，而形成配合物后分别移至1 235 cm^{-1}(A样品)、1 238 cm^{-1}(B样品)和1 245 cm^{-1}(C样品)，向高波数方向移动6~16 cm^{-1}。可以认为，PVAc链节单元中C—O^2—C=O^1羰基O^1上的孤对电子向金属离子转移，形成配位键，由于中介效应，O^2上的孤对电子沿O^2—C=O^1向右偏移，与羰基C=O^1的π电子发生重叠，使它们的电子云密度平均化，导致C=O^1的键力常数减小，吸收频率向低波数方向位移；O^2—C的电子云增加，键力常数增加，吸收频率向高波数方向位移。PVAc分子中羰基C=O上的O提供孤对电子，与金属离子形成配位键合，属化学键合，形成配位化合物。且在扫描范围内，A样和B样并未出现493 cm^{-1}和521 cm^{-1}的Co—Cl和Ni—Cl的特征吸收峰[8]，也说明了Co^{2+}、Ni^{2+}与其它基团成键。一般Co^{2+}和Ni^{2+}的配合物为四配位，结合2.2中电导率分析，A样品和B样品中Cl^-在外界。

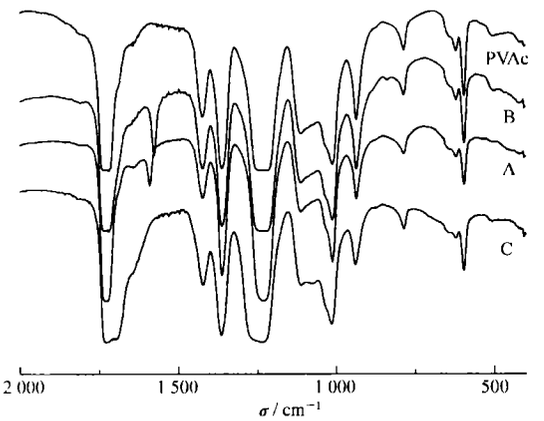


图3 PVAc及各配合物的红外光谱图

Fig. 3 The IR spectra of PVAc and complexes

A. PVAc-Co(Ⅱ); B. PVAc-Ni(Ⅱ); C. PVAc-Fe(Ⅲ)

从IR分析结果看，形成配合物后，PVAc-Fe(Ⅲ)$\nu_{C=O}$向低波数位移大(23 cm^{-1})，而PVAc-Ni(Ⅱ)和PVAc-Co(Ⅱ)的位移小(分别为8 cm^{-1}和4 cm^{-1})，说明PVAc与Fe^{3+}的配位比Ni^{2+}、Co^{2+}的强。同一种配体，金属离子的荷径比越大，形成的配合物就越稳定。Fe^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}的荷径比分别为3/67、2/78、2/82；3种配合物的稳定性为：PVAc-Co(Ⅱ)<PVAc-Ni(Ⅱ)<PVAc-Fe(Ⅲ)。酯基是个弱配体，但PVAc可以高分子链上多个酯基与金属离子进行多齿配位，形成螯合物，因而能形成较为稳定的配合物。

2.4 XPS分析

将PVAc-Fe(Ⅲ)(摩尔比为1:6)的膜状固体样品进行XPS测试，PVAc的酯基中(O²—C=O^1)O_{1s}分别在532.16 eV(O^1)和533.39 eV(O^2)处出现2个峰[9]，而PVAc-Fe(Ⅲ)中O_{1s}分别在531.9 eV(O^1)和532.8 eV(O^2)处出现2个峰，与PVAc中O_{1s}的结合能相比略有下降，变化不大，但IR谱上$\nu_{C=O}$和ν_{C-O-C}明显发生位移，表明了羰基O与Fe^{3+}配位，这可能是因为O→Fe^{3+}的配位键上有较多的d电子反馈成分，导致O配位后价电子密度变大。PVAc-Fe(Ⅲ)中Fe_{2p}在710.3 eV处只出现1个峰，说明PVAc-Fe(Ⅲ)中只有1种化学环境的Fe，且与$FeCl_3$中Fe_{2p} 711.30 eV[10]的结合能相比变低。所以，PVAc-Fe(Ⅲ)中Fe^{3+}不再以$FeCl_3$形式存在，而有新的电子给予体参予配位，形成新的配位键，这从另一方面验证了PVAc中O的配位作用。

2.5 差热-热重分析

对纯 PVAc、PVAc-Co(Ⅱ)、PVAc-Ni(Ⅱ)和 PVAc-Fe(Ⅲ)膜状固体进行 TG 和 DTA 测试,结果列于表1。

表1 配体及配合物的 TG 和 DTA 数据

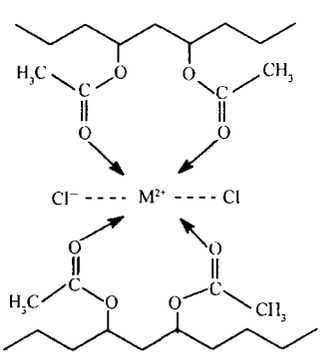
Table 1 The TG and DTA data for PVAc and complexes

	PVAc		PVAc-Co(Ⅱ)		PVAc-Ni(Ⅱ)		PVAc-Fe(Ⅲ)	
T_g/℃	300.9~381.2		15.8~207.9	207.9~410.0	19.9~147.9	287.6~425.9	14.0~129.9	129.9~431.9
Mass loss/%	75.5		20.9	52.0	14.6	53.3	8.8	53.5
DTA/℃	98	324	120	310	70	314	135	>300*

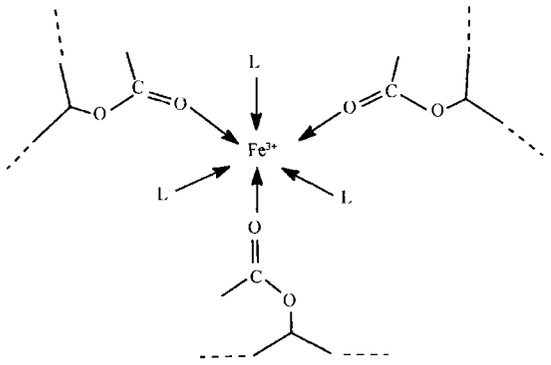
* unpromiment peak.

从表1可知,PVAc 在 300 ℃以前无失重现象,而 DTA 却在室温至 98 ℃,ΔT 值下降很大,这是 PVAc 的软化吸热,324 ℃出现吸热峰,这是 PVAc 的高分子链分解吸热,在 300.9~381.2 ℃质量损失为 75.2%。而3个配合物均在低于 200 ℃以前出现失重吸热峰(分别在 15.8~207 ℃、19.9~147.9 ℃和 14.0~129.9 ℃),这可能是溶剂分子包裹在聚合物中而引起的。另外,3个配合物的热分解起始温度(207.9、287.6 和 129.9 ℃)低于配体的 300.9 ℃,DTA 上吸热峰前移(310、314 和 >300 ℃),这可能是金属与配体以及金属与 Cl^- 等的配位键受热断裂引起。在 410.0、425.9 和 431.9 ℃应该分别是配合物中高分子链的吸热分解失重的结果,比配体链的吸热分解温度 381.2 ℃要高,说明 PVAc 与 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 配位后,稳定性提高。三者之间热稳定性为 PVAc-Co(Ⅱ) < PVAc-Ni(Ⅱ) < PVAc-Fe(Ⅲ)。

综上分析,配合物的可能结构为:



a. M denotes Co or Ni



b. L denotes [$-CH_2-CH(OCOCH_3)-$] or Cl^-

参 考 文 献

1 WANG Ge-Hui(王格慧),SONG Zhan-Qian(宋湛谦). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001,**18**(10):831

2 LEI Fu-Hou(雷福厚),HUANG Zai-Yin(黄在银),SHI Xiao-Hong(石晓红). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001,**18**(11):881

3 WANG Xian-Bao(王贤保),CHEN Zheng-Guo(陈正国),CHENG Shi-Yuan(程时远). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J],2000,**16**(4):8

4 Sivalingam G,Karthink R,Madras G. *Ind Eng Chem Research*[J],2003,**42**(16):3 647

5 He J,Sun Y,Yang J, *et al*. *Chem Mater*[J],2003,**15**(20):3 894

6 Martins T D,Yanaki S B,Pardo E A. *J Photochemistry Photobiology A:Chem*[J],2003,**156**(1~3):91

7 Dudley H. Williams I F, Auths(著). WANG Jian-Bo(王剑波),SHI Wei-Feng(施卫峰), Trans(译). TANG Hui-Tong(唐恢同) Proof(校). Spectroscopic Methods in Organic Chemistry(有机化学中的光谱方法),5th Edn(第5版)[M]. Beijing(北京):Beijing University Press(北京大学出版社),2001:23

8 Kazuo Nakamoto Auths(著). HUANG De-Ru(黄德如),WANG Ren-Qing(汪仁庆) Trans(译). LIAO Dai-Wei(廖代伟) Proof(校). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉

曼光谱),4th Edn (第4版)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1991:121
9 Beamson G,Briggs D. High Resolution XPS Organic Polymers[M]. The Scienta ESCA 300,Database,1992
10 WANG Jian-Qi(王建祺),WU Wen-Hui(吴文辉),FENG Da-Ming(冯大明). Introduction of Electronic Energy Spectrum(XPS/XAES/UPS)(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论)[M]. Beijing(北京):National Defensa Industry Press(国防工业出版社),1992

Synthesis of Polyvinyl Acetate Complexes with Fe(Ⅲ) Co(Ⅱ) and Ni(Ⅱ)

WU Zhi-Chuan*, TAO Ting-Xian, WANG Xue-Qian, CAO Xu, BI Song-Mei, FENG Hao
(*Anhui University of Tecnology and Science*, *Wuhu* 241000)

Abstract Three polyvinyl acetate(PVAc) complexes with Fe(Ⅲ), Co(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) have been synthesized by the reaction of polyvinyl acetate, respectively, with $CoCl_2$, $NiCl_2$ and $FeCl_3$ in THF at room tempreture and one hour was appropriate for reaction. The mole ratio of metal ion to [—CH_2—CH($OCOCH_3$)—] segment as found by conductivity measurement was 1:4 in complexes PVAc-Co(Ⅱ) and PVAc-Ni(Ⅱ), but it was 1:3 to 1:6 and more in complex PVAc-Fe(Ⅲ). IR spectra and XPS showed the complex PVAc-Fe(Ⅲ) is formed by non-paired electrons from oxygen atom of CH_3COO group in PVAc with metal ions. TG-DTA revealed the heat stability of complexes was higher than that of PVAc. The proposed structures of the complexes were given.

Keywords polyvinyl acetate, metal complex, Fe, Co, Ni

第13届全国分子光谱学学术会议征文通知

中国化学学会物理化学委员会和中国光学会光谱委员会联合主办、厦门大学承办的第13届全国分子光谱学术会议,定于2004年11月在厦门召开,会议将邀请国内外著名学者到会作报告,同时进行专题讨论和报告交流。

1. 征文范围:分子光谱理论研究;红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、荧光光谱等在化学化工、轻工、医药卫生、环境保护、地质矿物、农业、林业等领域的应用研究和基础研究的创造性论文。已正式发表或在全国性或国际会议上报告过的论文不予受理。

2. 征文要求:提交论文的中文详细摘要(1 500~1 800字)2份,用A4复印纸激光打印,版芯规格为245 mm×165 mm。摘要内容应包括(按下列顺序编排):文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、联系电话和电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。应征者需向会议提供摘要磁盘(请用中文Word软件录入并生成".doc"文件)和单位介绍信,并注明联系人及电话、传真、电子邮址。稿件也可通过E-mail以附件形式传送,但需另附中文全文,英文(不小于800字符)摘要。

3. 收稿地址及联系人:福建厦门思明南路422号,厦门大学化学化工学院(邮编:361005),姜艳霞收。信封上请注明"第13届全国分子光谱学学术会议征文"字样。

联系电话:0592-2180181;传真:0592-2180181;E-mail:yxjiang@xmu.edu.cn

4. 截稿日期:2004年4月30日,以邮戳为凭。

筹备组将邀请和组织国内有关专家对应征论文进行评审,并争取在2004年7月前将处理意见告知论文作者。会议召开的具体时间及其他有关事宜将在2004年7月第2轮通知中公告。为开好本次会议欢迎各方同行指导。

中国化学学会物理化学委员会 中国光学会光谱委员会 厦门大学