

# 亚硝酰亚铁螯合物

## ——II. 用 Fourier 变换红外光谱法 研究一氧化氮与亚铁螯合 物在水溶液中的配位反应

邓援建 王淑琴 庄亚辉

(中国科学院环境化学研究所, 北京)

### 摘 要

本文报道了用 Fourier 变换红外光谱法研究水溶液中一氧化氮与亚铁氨基多磷酸和氨基多羧酸的配位反应。所用的多齿配体有: 氨基三甲叉磷酸 (NTMP), 乙二胺四甲叉磷酸 (EDTMP), 三乙烯四胺六乙酸 (TTHA), 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA), 反式-1,2-二胺六环四乙酸 (CyDTA), 乙二醇二乙醚二胺四乙酸 (EGTA) 和氨基三乙酸 (NTA)。根据  $^{15}\text{N}$  标记实验, 确认了亚硝酰配合物中 N—O 的特征振动频率。与水合配合物  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  相比, 螯合物中的 N—O 伸缩振动频率均有“红移”。借助于 FTIR 技术, 考察了亚硝酰配合物与亚硫酸盐或氧气的氧化还原反应。与亚硫酸反应的产物是氨基磺酸一类的化合物。与氧接触后, 亚硝酰配合物的 N—O 特征吸收峰逐渐消失。本文还对不同螯合物体系与 NO 配位时光谱变化的趋势进行了讨论。

一氧化氮与某些亚铁螯合物在水溶液中反应, 生成亚硝酰配合物<sup>[1]</sup>。由于该反应可能用于烟道气脱硝<sup>[2]</sup>以及它们特殊的键合、结构<sup>[3]</sup>和生物效应, 近年来引起人们的关注。水溶液中亚硝酰配合物方面的研究虽然已有报道<sup>[4,5]</sup>, 但大多数工作都集中于  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$  和  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NTA})$  与 NO 配位的动力学研究<sup>[6,7]</sup>。对其它的亚铁氨基多羧酸体系研究甚少<sup>[8]</sup>, 迄今还未见到亚铁氨基多磷酸螯合物和 NO 生成配合物的报道。我们选择了一些前人研究不多的亚硝酰亚铁螯合物进行系统研究。在文献[9]中, 我们报道了 NO 与一些亚铁氨基多磷酸和氨基多羧酸螯合物配位的热力学研究。本文的红外光谱结果证实了水溶液中确实生成了亚硝酰亚铁螯合物。

亚硝酰亚铁螯合物极易被空气中的氧所氧化, 只有极为谨慎的操作, 才能得到可靠的结果, 因而有关的红外光谱研究还不多见。与常规红外技术相比, Fourier 变换红外光谱法更适用于不稳定体系和强吸收的溶剂如水。因此, 用它来研究亚硝酰亚铁螯合物比较合适。我们还用连续扫描技术, 观察了亚硝酰配合物与亚硫酸或氧反应时 FTIR 光谱随时间的变化。

## 一、实验部分

**仪器** DIGILAB 公司的 FTS-20E 型 Fourier 变换红外光谱仪。样品池为可拆卸式, 溶液厚度为  $15\mu\text{m}$ , 窗片为 KRS-5。

**试剂** 氨基三甲叉膦酸(用 NTMP 表示)和乙二胺四甲叉膦酸(EDTMP)由上海桃浦化工厂技术科提供。使用前,按文献的方法<sup>[10,11]</sup>纯化。其它螯合剂为分析纯或化学纯。

为消除  $\text{H}_2\text{O}$  分子在  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  范围内的干扰,我们用重水  $\text{D}_2\text{O}$  作溶剂。重水系北京大学化学系提供,含  $\text{D}_2\text{O}$  99.95%。

$^{15}\text{N}$  标记的硝酸丰度为 98.27%, 是上海化工研究院的产品。

一氧化氮气体是根据文献[12]的方法,在氩气气氛下制得和纯化的,用氩气稀释后贮存在不锈钢瓶内。气体纯度用日本理研公司的 RS-325L 型化学发光  $\text{NO}_x$  分析仪测定,检测不出其中的二氧化氮。

**亚硝酰配合物溶液的制备** 此处只给出一般的操作步骤,各配体体系不同,步骤略有差异。溶液是在氩气气氛下配制,靠注射器针头穿过反口塞的办法来转移。

配体称取后溶入蒸馏水或重水中,通氩气 20min 除去溶解氧。加入定量的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 并用硫酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值。在  $\text{D}_2\text{O}$  的情况下, pH 读数得加上 0.4 的校正<sup>[13]</sup>。进一步除氧 5min。鼓入一氧化氮,直至  $\text{NO}_x$  分析仪测得的出口浓度近似等于入口浓度时为止。然后用注射器将溶液转移至红外样品池。

$^{15}\text{N}$  标记的亚硝酰配合物溶液则用另一种方法制备。先在氩气气氛下,把  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  滴加到悬浮有铁粉的配体溶液中去。摇晃瓶子直至不再产生气泡为止。溶液静置一段时间后,用微量注射器吸取上清液,转移至红外池。实验表明,用这样的方法得到的亚硝酰配合物同直接与  $\text{NO}$  气体反应的产物相比,它们的  $\text{N—O}$  伸缩振动频率是一样的,可以用来判别同位素位移。当然,由于两种方法所用的原料不同,其它波段的光谱不尽相同,如图 2(a) 与图 1 中  $\text{B}_3$  (配体-DTPA) 以及图 2 (b) 与图 1 中  $\text{B}_4$  (配体-TTHA) 所示,但这并不影响同位素位移的结果讨论。

## 二、结果与讨论

### 1. 亚铁螯合物与 $\text{NO}$ 配位的 FTIR 光谱变化

图 1 表示 7 个配体体系与  $\text{NO}$  配位前后的红外光谱: 样品 A (亚铁螯合物+普通水), 样品 B (亚铁螯合物+ $\text{NO}$ +普通水), 样品 C (亚铁螯合物+重水) 和样品 D (亚铁螯合物+ $\text{NO}$ +重水)。所有这 7 个体系与  $\text{NO}$  配位后,在  $1755\text{--}1805\text{ cm}^{-1}$  的范围内均出现新的吸收峰。它们归属于  $\text{N—O}$  的伸缩振动吸收, 与水合亚铁亚硝酰配合物  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  的  $\text{N—O}$  伸缩振动频率  $1809\text{ cm}^{-1}$  相比,均向低频方向移动。正如所料,水合亚铁亚硝酰离子中的水合水被多齿配体取代后,  $\text{N—O}$  键或多或少有所削弱。

为了避免  $\text{H}_2\text{O}$  在  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  的干扰,用  $\text{D}_2\text{O}$  作了平行试验(样品 C 和 D)。在  $\text{NO}$  配位过程中,这个波段的光谱几乎没有变化。

TTHA 与亚铁离子能生成两种不同螯合比的螯合物:  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TTHA})$  和  $\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TTHA})^{[14]}$ 。实验表明  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TTHA})(\text{NO})$  和  $\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TTHA})_{\frac{1}{2}}(\text{NO})$  的  $\text{N—O}$  伸缩吸收峰在同一位置  $1782$

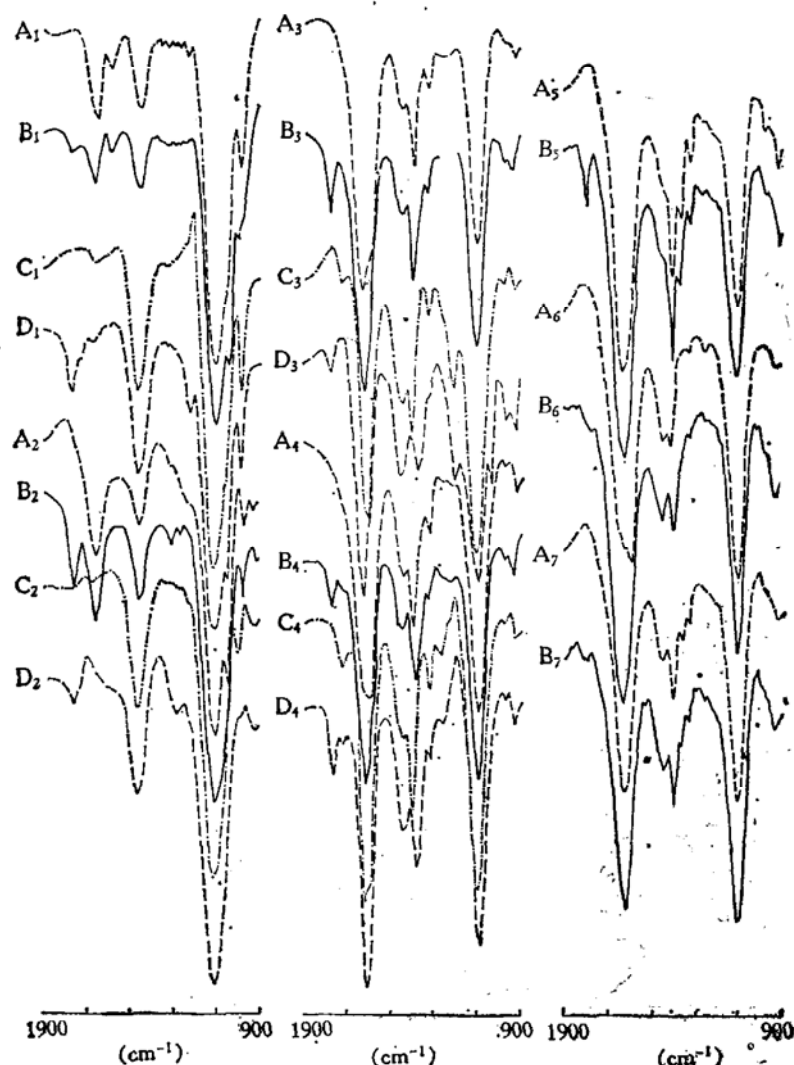


图 1 通入 NO 前后的吸收液的 FTIR 光谱

(A— $\text{FeSO}_4$  0.2mol 和配体 0.2mol/l  $\text{H}_2\text{O}$ , 吸收 NO 之前,B— $\text{FeSO}_4$  0.2mol 和配体 0.2mol/l  $\text{H}_2\text{O}$ , 吸收 NO 之后,C— $\text{FeSO}_4$  0.2mol 和配体 0.2mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 吸收 NO 之前,D— $\text{FeSO}_4$  0.2mol 和配体 0.2mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 吸收 NO 之后;

下标 1—NTMP, 下标 2—EDTMP, 下标 3—DTPA, 下标 4—TTHA,

下标 5—NTA, 下标 6—CyDTA, 下标 7—EGTA)

 $\text{cm}^{-1}$ .

EGTA 不仅含有氨基和羧基, 还含有“醚”氧基. 在 NO 与  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EGTA})$  配位时出现双峰  $1805\text{cm}^{-1}$  和  $1786\text{cm}^{-1}$ .

## 2. 同位素位移

用  $^{15}\text{N}$  标记的一氧化氮与亚铁螯合物配位, 观察到同位素位移现象, 如图 2 所示. DTPA 和 TTHA 体系的  $\nu_{\text{N-O}}$  分别从  $1778\text{cm}^{-1}$  和  $1782\text{cm}^{-1}$  位移至  $1744\text{cm}^{-1}$  和  $1744\text{cm}^{-1}$ . 同位素位移值为  $34\text{cm}^{-1}$  和  $38\text{cm}^{-1}$ , 与理论近似值  $32\text{cm}^{-1}$  接近.

## 3. 配位后的 NO 和 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 反应时的光谱变化

利用连续扫描技术, 观察了亚硝酰配合物与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  反应过程中的光谱变化. 从图 3 可看到,  $1778\text{cm}^{-1}$  或  $1782\text{cm}^{-1}$  处的 N—O 吸收峰, 在反应进程中, 逐渐减小直至最终消失. 同

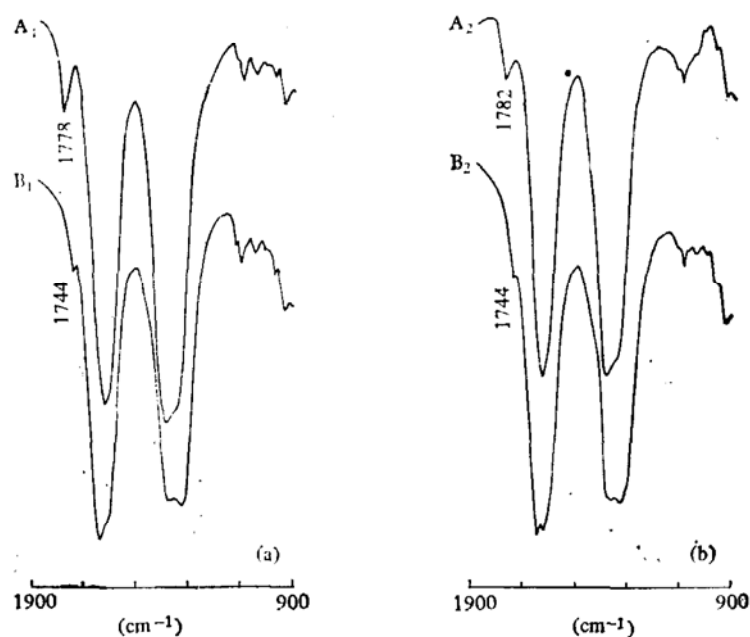


图2  $^{14}\text{NO}$  与  $^{15}\text{NO}$  配位后吸收液的 FTIR 光谱  
(A——配体 0.2 mol/l  $\text{H}_2\text{O}$ , 吸收  $^{14}\text{NO}$  之后, B——配体 0.2 mol/l  $\text{H}_2\text{O}$ , 吸收  $^{15}\text{NO}$  之后; (a)——DTPA, (b)——TTHA)

时在  $1215\text{cm}^{-1}$  (DTPA 体系) 或  $1218\text{cm}^{-1}$  (TTHA) 出现新的吸收峰, 其强度随时间而增加。其余的峰没有变化。这表明配位的 NO 与亚硫酸发生了反应, 并有氨基磺酸一类的化合物生成, 因为后者在  $1260\text{—}1230\text{cm}^{-1}$  有吸收峰<sup>[15]</sup>。

#### 4. 亚硝酰配合物被空气氧化时的光谱变化

将亚硝酰配合物置于空气中, 其 N—O 特征吸收峰消失, 即使再通入一氧化氮, 该峰也不复出现(图 4 的 C 和 D)。亚铁螯合物暴露于空气后, 不再与 NO 生成配合物(图 4 A 和 B)。为了考察这两种情况下氧化产物是什么, 我们试用高铁螯合物与 NO 反应。结果没有亚硝酰配合物形成(图 4 E 和 F)。因此我们认为亚硝酰亚铁配合物在空气中被氧化成高铁螯合物, 同时, 原已配位的 NO 被解离出来。

高铁螯合物与相应的亚铁螯合物中羧酸吸收峰相比, 有两点差别。首先, 由于高铁离子极易水解, 只在强酸性溶液中 ( $\text{pH} = 2$ ) 才能生成稳定的螯合物。因而这时出现了未电离的羧基 COOH 的吸收峰  $1717\text{—}1728\text{cm}^{-1}$ 。其次, 参与配位的羧基的非对称和对称伸缩振动分别移至  $1634\text{cm}^{-1}$  和  $1373\text{—}1383\text{cm}^{-1}$ 。

#### 5. 亚硝酰基的电子构型问题

亚硝酰基既能作为电荷受体, 也能成为电荷给体。人们常定性用 N—O 伸缩振动频率来判断电荷转移方向及 M—N—O 这部分的键合构型<sup>[16]</sup>。一般说来,  $2300\text{—}1700\text{cm}^{-1}$  的高频区为端基直线型 M—N—O (表观上以  $\text{NO}^+$  表示), 而  $1690\text{—}1530\text{cm}^{-1}$  的低频区属弯曲型亚硝酰基 (以  $\text{NO}^-$  表示)。N—O 振动频率在  $1525\text{—}1380\text{cm}^{-1}$  之间的则是“桥式” NO, 即 NO 与两个或更多个金属原子配位。由表 1 可见, 实测的吸收峰 ( $1755\text{—}1809\text{cm}^{-1}$ ) 落在直线型 M—N—O 的范围内。应当注意的是, 由于其它配体的影响不同, 振动频率与键合构型之间的关系并不完全准确。水合配合物  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  被认为是直线型构型, 与之比较, 这 7

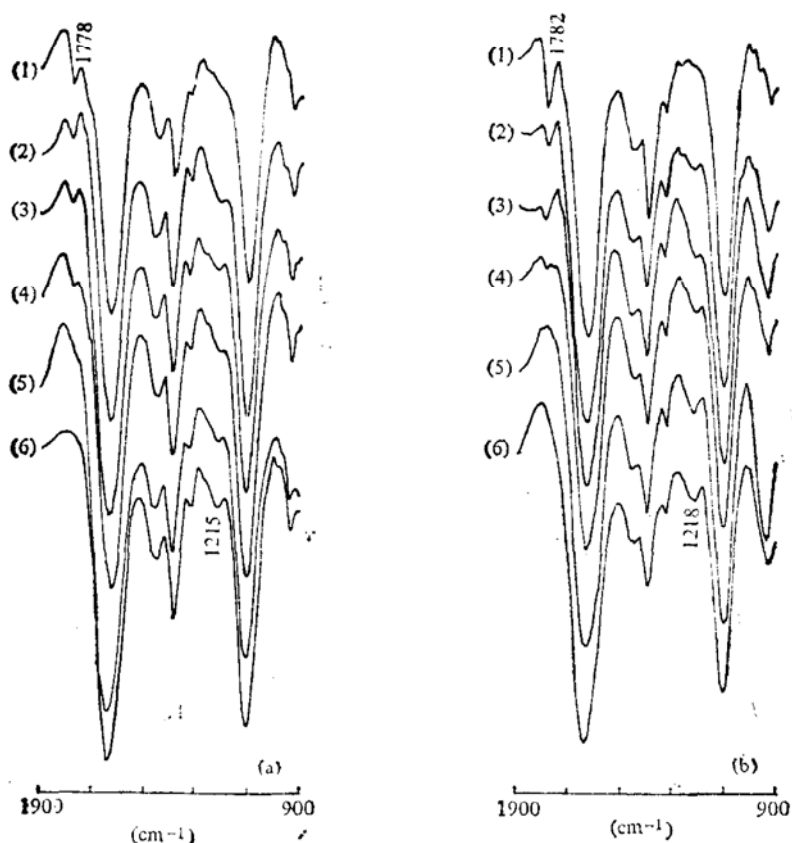


图 3 配位后的 NO 与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  反应时的光谱变化

((a)—— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和 DTPA 0.2 mol/l  $\text{H}_2\text{O}$  吸收 NO 之后, 再加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.2mol/l $\text{H}_2\text{O}$ , (1)  $t = 0\text{min}$ , (2)  $t = 5\text{min}$ , (3)  $t = 12\text{min}$ , (4)  $t = 21\text{min}$ , (5)  $t = 1\text{h}$ , (6)  $t = 4\text{h}$ ; (b)—— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和 TTHA 0.2mol/l  $\text{H}_2\text{O}$  吸收 NO 之后, 再加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.2mol/l  $\text{H}_2\text{O}$ , (1)–(4)同(a), (5)  $t = 1.5\text{h}$ , (6)  $t = 2\text{h}$ )

个体系的 N—O 振动吸收峰最多也只降低了  $54\text{ cm}^{-1}$ , 因而不大可能产生弯曲型 M—N—O。为了获得这些亚硝酰配合物的键合构型, 还有待用  $^{15}\text{N}$  核磁共振作进一步研究。

表 1 将亚硝酰配合物的生成常数  $K_{\text{eq}}$  和 N—O 伸缩振动频率列在一起。可以看出,  $\nu_{\text{N-O}}$  和  $K_{\text{eq}}$  之间没有明显的相关。不难理解, 这是由于 NO 配位键和配位体本身性质的差异造成的。

### 6. 羧基和膦酰基振动模式浅释

我们的解释是根据前人对于非亚铁金属螯合物所作的结论<sup>[16,17]</sup>。Nakamoto 书中援引 Sawyer 的研究<sup>[16]</sup>, 认为氨基多羧酸中 COO 的非对称伸缩振动有四种类型: 未电离和未配位的羧基 ( $1730\text{—}1700\text{ cm}^{-1}$ ), 未配位的羧酸铵盐“两性离子” ( $1630\text{—}1620\text{ cm}^{-1}$ ), 电离和参与配位的羧酸金属盐 (对锌、钴、锰等而言,  $1650\text{—}1590\text{ cm}^{-1}$ ) 以及自由的电离羧基 ( $1595\text{—}1575\text{ cm}^{-1}$ )。由表 1 可见,  $1624\text{—}1632\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可能是未配位的两性离子,  $1597\text{—}1605\text{ cm}^{-1}$  和  $1381\text{—}1415\text{ cm}^{-1}$  可能分别归属于电离、配位的羧基和对称伸缩振动。因为所研究的配合物溶液呈中性或弱酸性, 所以未观察到未电离、未配位的羧酸和自由的电离型羧基。

未见到过有关本文所用膦酸的红外研究报道。我们根据庄瑞舫等人<sup>[17]</sup>的结果, 试作了膦酰基 ( $\text{PO}_2$ ) 的归属, 参见表 1。

表 1 水溶液中亚硝酸盐亚铁螯合物的特征吸收峰和它们的生成常数

| 体 系                                                                                                                                                        | NO (cm <sup>-1</sup> ) | PO <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> ) |                  | COO (cm <sup>-1</sup> )                                                                |                                  | $K_{eq}^{*[\nu]}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
|                                                                                                                                                            | $\nu_{NO}$             | $\nu_{as}$                          | $\nu_s$          | $\nu_{as}$                                                                             | $\nu_s$                          |                   |
| Fe <sup>II</sup> + NTMP + NO, pD = 6.8<br>Fe <sup>II</sup> + NTMP, pD = 6.8                                                                                | 1771s                  | 1115vs<br>1107vs                    | 1042w<br>1045w   |                                                                                        |                                  | $3.8 \times 10^4$ |
| Fe <sup>II</sup> + EDTMP + NO, pD = 4.4<br>Fe <sup>II</sup> + EDTMP, pD = 4.2                                                                              | 1755s                  | 1099vs<br>1096s                     | 1042sh<br>1045sh |                                                                                        |                                  | $1.7 \times 10^4$ |
| Fe <sup>II</sup> + CyDTA + NO, pH = 3.8<br>Fe <sup>II</sup> + CyDTA, pH = 3.4                                                                              | 1767w                  |                                     |                  | 1624w<br>1597m<br>1624s<br>1597sh                                                      | 1400s<br>1415s                   | $< 10^3$          |
| Fe <sup>II</sup> + DTPA + NO, pD = 3.5<br>Fe <sup>II</sup> + DTPA + NO, pH = 2.8<br>Fe <sup>II</sup> + DTPA, pD = 3.6<br>Fe <sup>II</sup> + DTPA, pH = 3.0 | 1778s<br>1778s         |                                     |                  | 1624vs<br>1624vs<br>1624s<br>1605vw<br>1624vs                                          | 1397s<br>1389s<br>1400s<br>1400s | $3.5 \times 10^3$ |
| Fe <sup>II</sup> + TTHA + NO, pD = 2.9<br>Fe <sup>II</sup> + TTHA + NO, pH = 5.6<br>Fe <sup>II</sup> + TTHA, pD = 3.0<br>Fe <sup>II</sup> + TTHA, pH = 5.6 | 1782s<br>1782s         |                                     |                  | 1632s<br>1632s<br>1605s<br>1632s                                                       | 1381s<br>1397s<br>1404s<br>1400s | $9.1 \times 10^3$ |
| Fe <sup>II</sup> + NTA + NO, pH = 4.5<br>Fe <sup>II</sup> + NTA, pH = 4.4                                                                                  | 1798s                  |                                     |                  | 1624vs<br>1624vs                                                                       | 1404s<br>1404s                   | $2.1 \times 10^4$ |
| Fe <sup>II</sup> + EGTA + NO, pH = 3.6<br>Fe <sup>II</sup> + EGTA, pH = 3.3                                                                                | 1786w<br>1805vw        |                                     |                  | 1624vs<br>1624vs                                                                       | 1400s<br>1400s                   | $< 10^3$          |
| Fe <sup>II</sup> (aq) + NO, pH = 4.2                                                                                                                       | 1809w                  |                                     |                  |                                                                                        |                                  | $4.5 \times 10^3$ |
| Fe <sup>III</sup> + DTPA + NO, pD = 2.0<br>Fe <sup>III</sup> + DTPA, pD = 2.2                                                                              |                        |                                     |                  | 1717 <sub>m</sub> <sup>**</sup><br>1634vs<br>1717 <sub>m</sub> <sup>**</sup><br>1634vs | 1381s<br>1383s                   |                   |
| Fe <sup>III</sup> + TTHA + NO, pD = 2.2<br>Fe <sup>III</sup> + TTHA, pD = 2.4                                                                              |                        |                                     |                  | 1728 <sub>m</sub> <sup>**</sup><br>1634vs<br>1728 <sub>m</sub> <sup>**</sup><br>1634vs | 1400w<br>1377m<br>1400w<br>1373m |                   |

\*  $K_{eq} = [Fe^{II} \cdot L \cdot (NO)] / [Fe^{II} \cdot L] \cdot [NO]$ , 式中 L 代表配体。

\*\* 自由羧基 COOH 的伸缩振动频率。

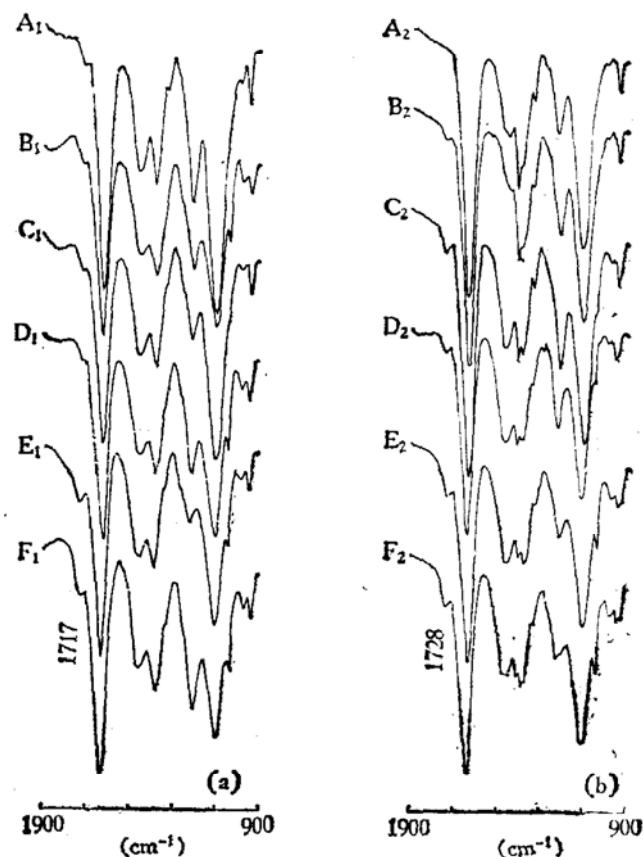


图 4 亚硝酰配合物暴露于空气后的光谱

- (A— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 暴露 24h 以后,  
 B— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 暴露 24h 以后, 通入  $\text{NO}$ ,  
 C— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 吸收  $\text{NO}$  后, 暴露 24h,  
 D— $\text{FeSO}_4$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 吸收  $\text{NO}$  后, 暴露 24h, 再通入  $\text{NO}$ ,  
 E— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ ,  
 F— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0.2 mol 和配体 0.2 mol/l  $\text{D}_2\text{O}$ , 通入  $\text{NO}$  之后;  
 (a)—DTPA, (b)—TTHA)

$\text{NO}$  配位前后羧基和膦酰基的光谱变化很小, 这与我们的推测是一致的。

作者对北京大学吴瑾光教授对本文提出有益的建议和意见, 程祖良和沈迪新对本工作的支持和帮助, 张文彬和徐维屏为光谱实验提供方便, 英国 Port Sunlight Lab. 的 D. Cummins 博士热情提供 EDTMP 晶体; 上海桃浦化工厂技术科提供磷酸型螯合剂, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] McCleverty, J. A., *Chem. Rev.*, 79(1979), 53.
- [2] Chang, S. G., Toosi, R. and Novakov, T., *Atmos. Environ.*, 15(1981), 1287.
- [3] Hoffmann, R. et al., *Inorg. Chem.*, 13 (1974), 2666.
- [4] Hino, M. et al., *Nenryo Kyokai Shi*, 59(1980), 382.
- [5] Uchiyama, S. and Muto, G., *J. Electroanal. Chem.*, 127(1981), 275.
- [6] Little John, D. and Chang, S. G., *J. Phys. Chem.*, 86 (1982), 537.
- [7] Miyadera, T. et al., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 1818.
- [8] Ogura, K. and Watanabe, M., *Electrochim. Acta*, 27(1982), 111.

- [9] 庄亚辉、邓援建, 环境科学学报, 5(1985), 347.
- [10] Moedritzer, K. and Irani, R. R., *J. Org. Chem.*, 31(1966), 1603.
- [11] Westerback, S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(1965), 2567.
- [12] Brauer, G., Ed., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, 1954, Stuttgart.
- [13] Mikkelsen, K. and Nielson, S. O., *J. Phys. Chem.*, 64(1960), 632.
- [14] Schrøder, K. H., *Acta Chem. Scand.*, 19(1965), 1797.
- [15] Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, 1980, 115.
- [16] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 1978, 295 and refs. therein.
- [17] 庄瑞舫等, 高等学校化学学报, 4(1983), 401.