

综合化学实验



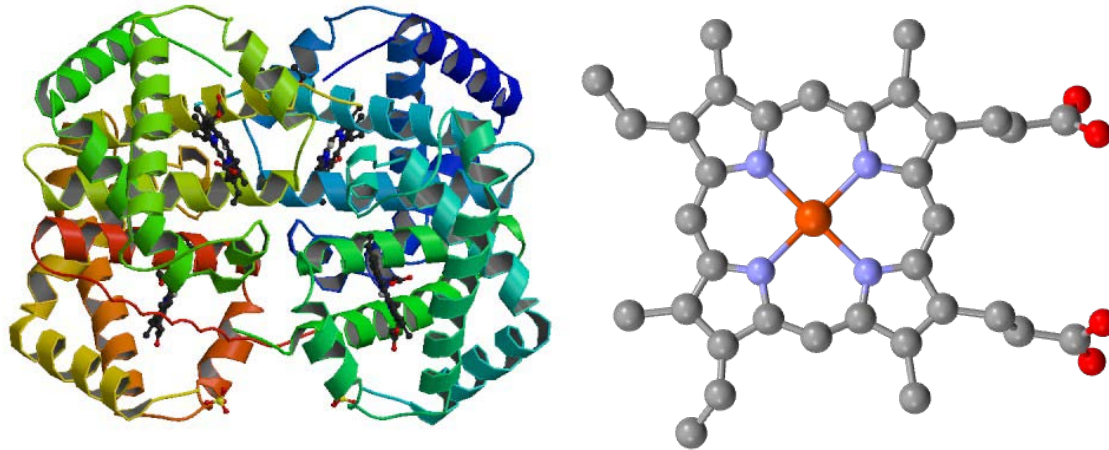
# 氧载模拟化合物的 制备、表征和载氧作用研究

浙江大学化学系

聂晶晶

# 背景知识

呼吸作用：将有机物氧化分解并产生能量



血红蛋白和血红素

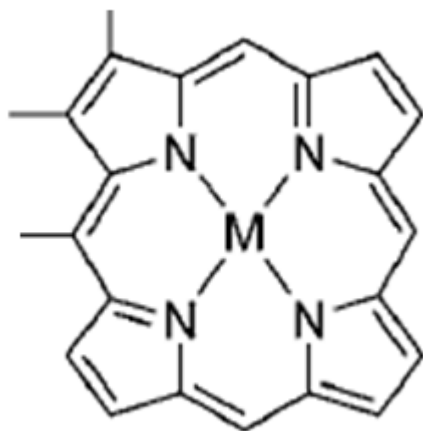
## 氧载模拟化合物

载：装载，运载 （储氢材料）

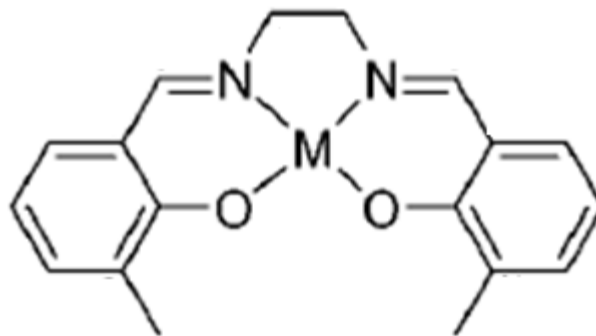
一定条件吸收和放出氧气无机配合物

# 背景知识

## 仿生模拟无机配合物



金属卟啉配合物

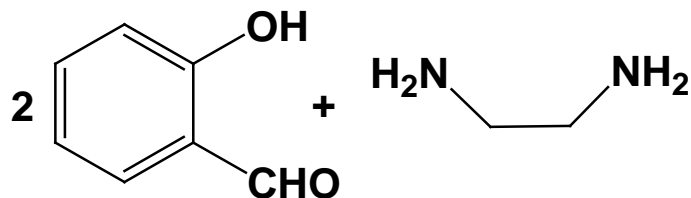


金属Salen配合物

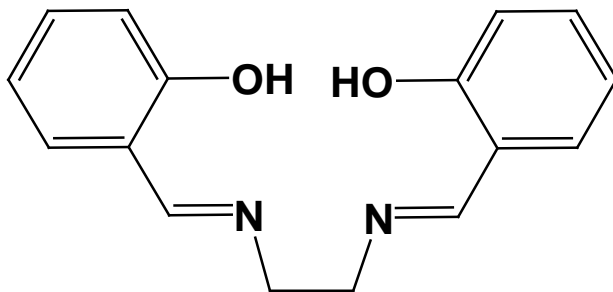
# 背景知识

## Salen配体

醛和氨缩合生成席夫（Schiff）碱类。  
如两个水杨醛分子和一个乙二胺分子缩合



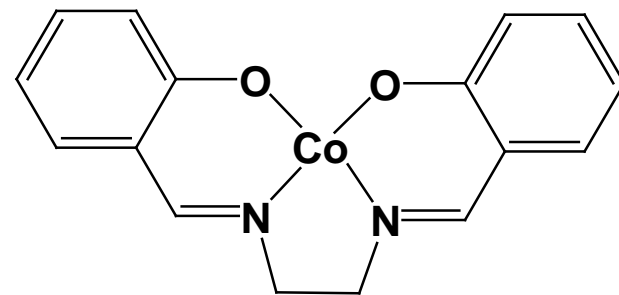
生成N,N'-bis(salicylidene)-ethylenediamine,  
简称Salen



把含具有这种结构的多齿配体都称为Salen配体

## 实验目的

- 通过[Co( II )Salen]配合物的制备掌握合成化学中的一些基本操作技术
- 通过[Co( II )Salen]配合物的吸氧测量了解某些金属配合物的载氧作用机制
- 通过[Co( II )Salen]配合物的表征掌握具有生物活性配合物的表征



# 综合化学实验

## 多层次的综合

- 综合教学内容
- 综合教学手段
- 综合教学环节

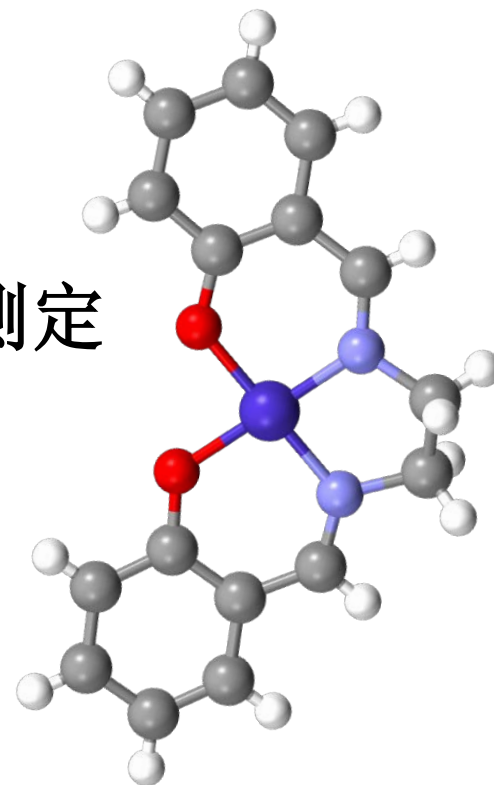
无机配合物的制备，兼具有机合成，分析等  
实验过程涉及制备/合成—表征/分析—性能测试  
主题结合现代仿生、催化等范畴

基础化学实验技能—中级化学分析实验—高级综合化学实验

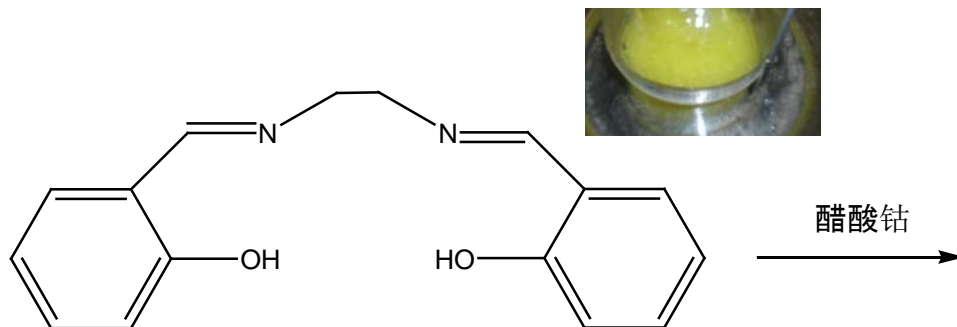
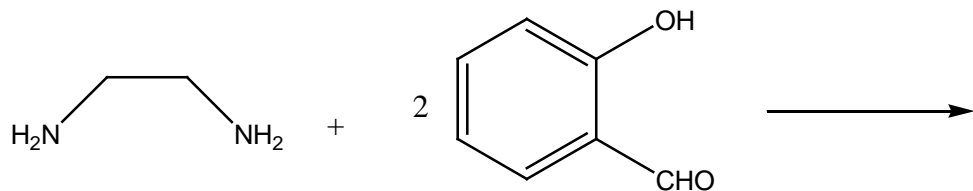
学科前沿课题的研究—仿生无机配合物

## 实验步骤

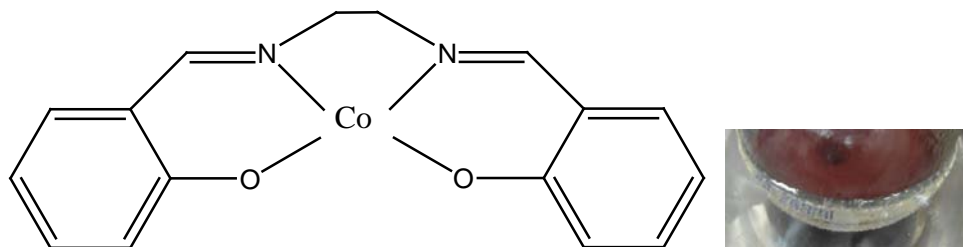
1. [Co(II)Salen]配合物的制备
2. [Co(II)Salen]配合物的吸氧测定
3. [Co(II)Salen]配合物的表征



# [Co(II)Salen]配合物的制备



亮黄色 双水杨醛缩乙二胺



暗红色 [Co(II)Salen] 配合物

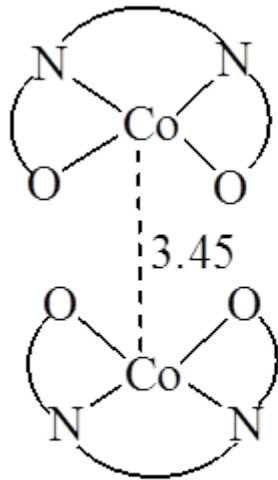




## [Co(II)Salen]配合物的制备

- 三口瓶中加入80ml 95%乙醇和1.6ml水杨醛，在搅拌下加入0.7ml 70%乙二胺，反应4~5min，生成亮黄色的双水杨醛缩乙二胺片状晶体。
- 通氮气，调节气流使速度稳定在每秒1个气泡，通冷却水，加热水浴使温度保持在70~80℃，使亮黄色片状晶体全部溶解。
- 将1.9g醋酸钴于15ml热水中，滴入三口瓶中，生成棕色胶状沉淀，在70~80℃搅拌1h直至沉淀转为暗红色晶体，冷水冷却反应瓶再终止氮气流。
- 过滤晶体，并用5ml水洗涤三次，5ml 95%乙醇洗涤一次。最后在红外干燥箱中干燥，称重并计算产率。

# [Co(II)Salen]配合物的制备

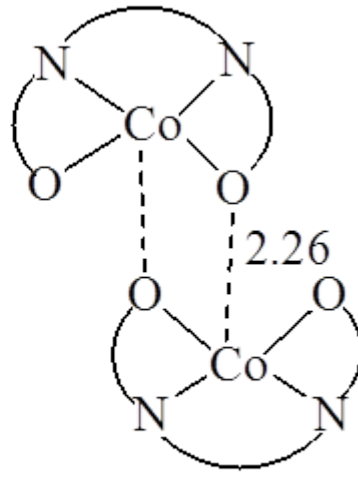


活性型

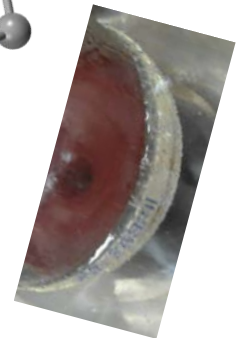
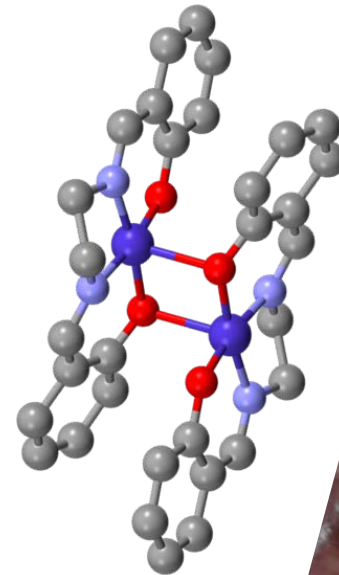


棕色粘状物

室温下能迅速吸收氧气



非活性型



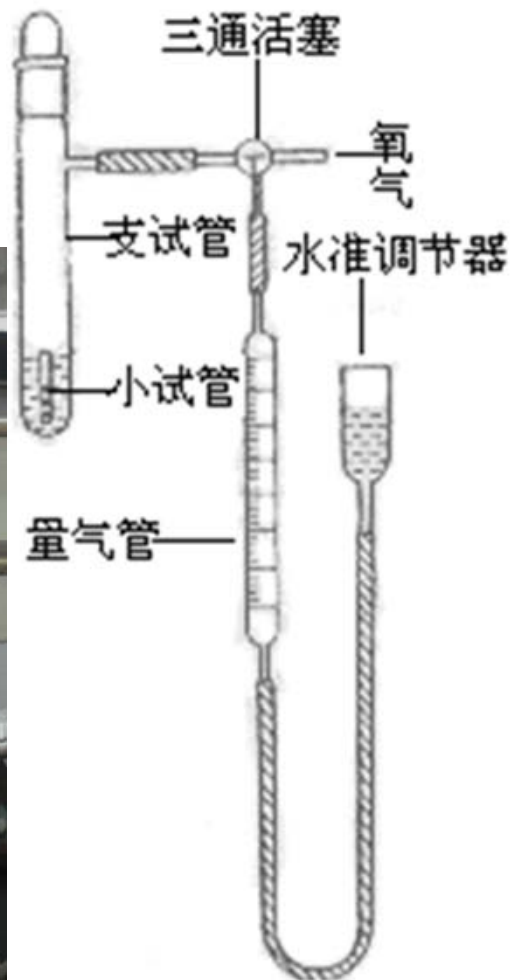
暗红色晶体

室温下稳定不吸收氧气

两者都是二聚体配合物

活性配合物在70~80℃无氧条件下搅拌1小时变为非活性的  
非活性在DMF、DMSO、Py等溶剂中能与溶剂配位而成活性型

# [Co(II)Salen]配合物的吸氧测定



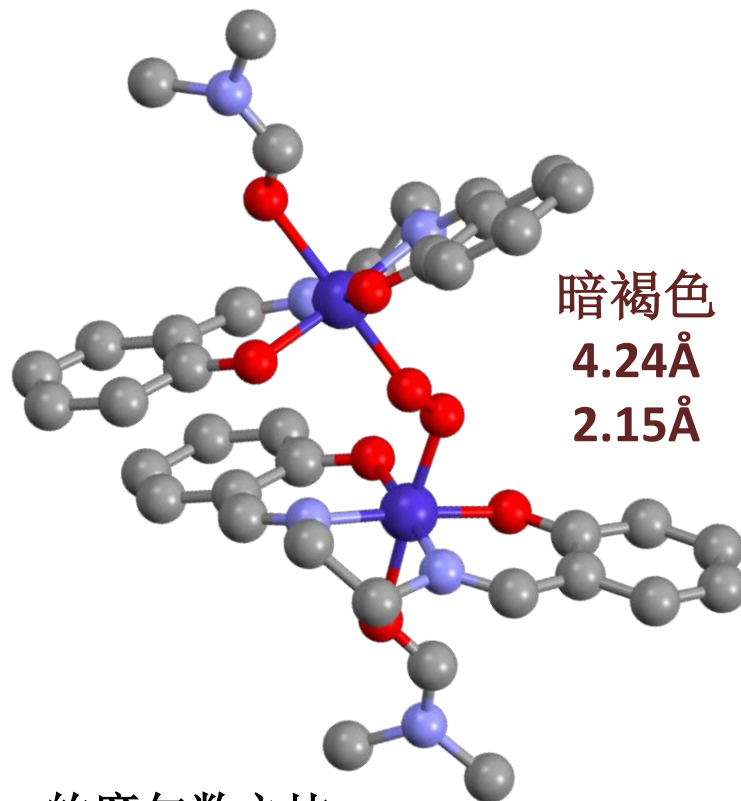
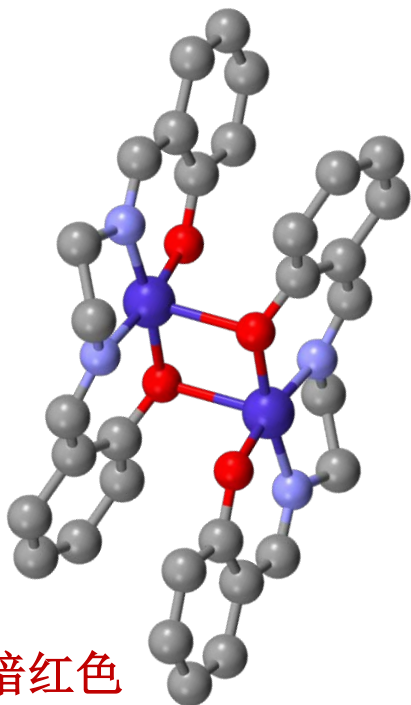
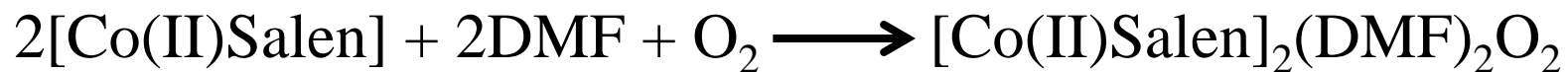
## [Co(II)Salen]配合物的吸氧测定

- 先检查装置的**气密性**。先使支试管只与量气管相通，把水准调节器下移一定距离，并固定在一定的位置。量气管中的液面仅在开始稍有下降，以后即一段时间内维持恒定，表明装置不漏气。
- 然后把7mlDMF放进支试管中，在小试管中加入准确称取0.05-0.1g的[Co(II)Salen]配合物，小心入进支试管中。使氧气进入支试管，使整个装置充满氧气，关闭活塞。调节水准调节器的液面，使与量气管内的液面在同一水平。读出量气管中液面的刻度。再小心倒转支试管让DMF进入小试管，摇动支试管，直到量气管中液面不再明显变化为止。记录不同**时间量气管的读数**，平行测定两只样品。同时，记录室温和大气压。

时间/min	0	5	10	15	...
量气管读数/mL					...
吸收氧体积/mL					...

## [Co(II)Salen]配合物的吸氧测定

在DMF中形成氧加合物的反应为



计算载氧配合物中Co和O<sub>2</sub>的摩尔数之比

## [Co(II)Salen]配合物的载氧观测

将上面气体测量后的载氧化合物，转移在两个离心管中，使这两个离心管保持重量平衡，然后离心分离，使沉淀沉积在离心管底部，用滴管小心除去上层溶液，保留离心管底部得到暗褐色的载氧化合物固体。沿管壁注入5ml氯仿，不要摇动，细心观察管内发生的现象。解释并用反应方程式表示氯仿中的观测到现象。

可以看到**离心得暗褐色固体**，注入**氯仿**后，有沉淀逐渐浮到水面，暗褐色沉淀将慢慢溶解，在沉淀表面放出细小的**气泡**，同时溶液逐渐呈暗红色。这是因为在氯仿发生如下反应：



# [Co(II)Salen]配合物的表征

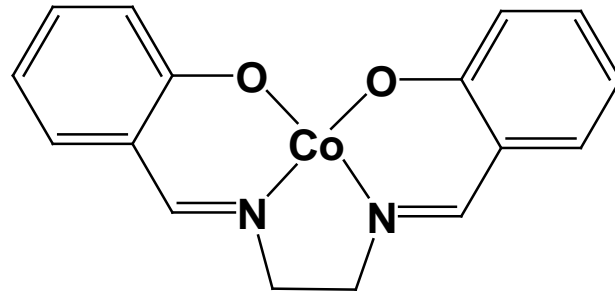
## ◆ 红外IR

C=N、C-O 等基团

## ◆ 紫外UV

## ◆ 电导率

## ◆ 元素分析 (C、H、N)



## 后记---第二阶段的研究性实验

### Salen类仿生催化剂的制备及催化研究

模拟细胞色素P450氧化酶

细胞色素P450?

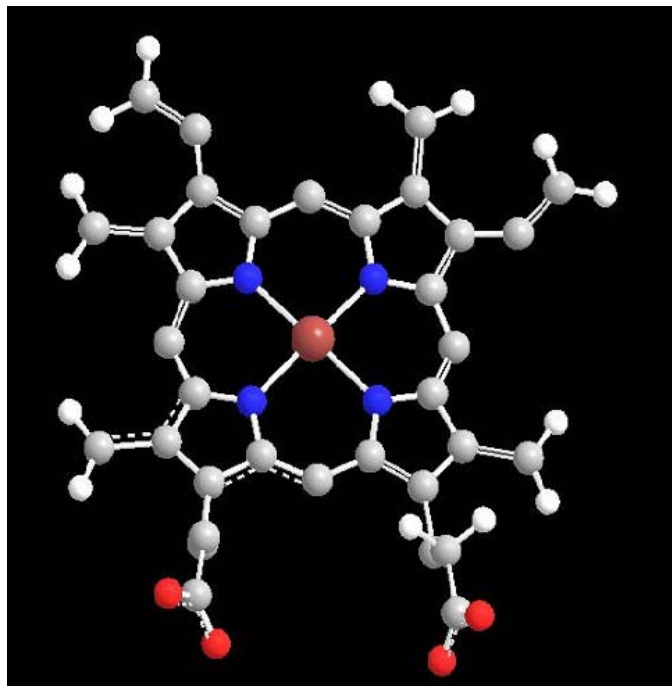
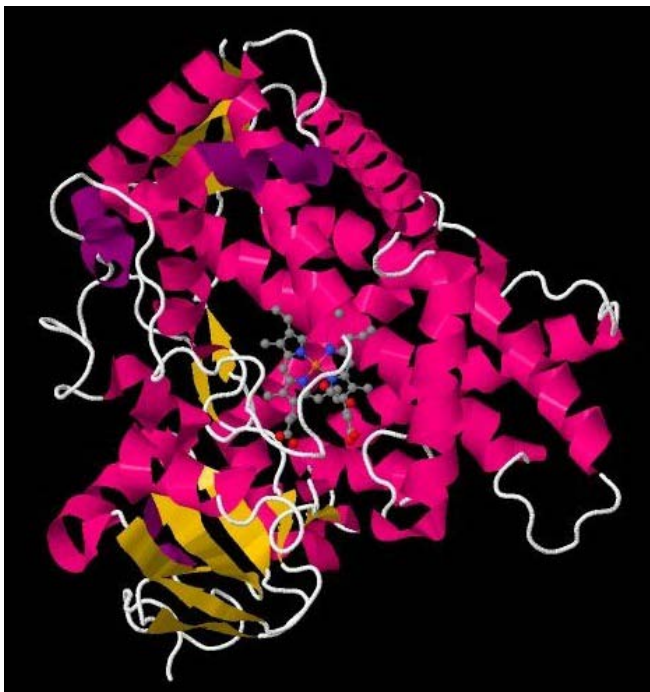
发现并催化氧化生命体内的不寻常分子

人体中对化学异物的第一道防线

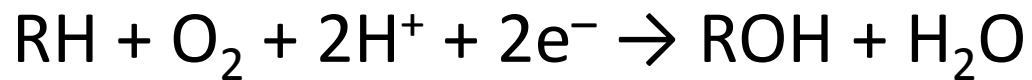
涉及药物代谢与生物激活作用的主要酶类

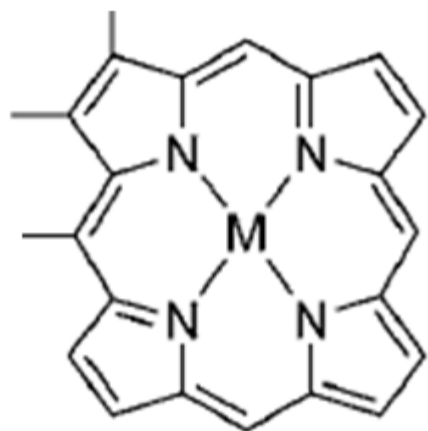


## 人体微粒体中的P450和其活性中心

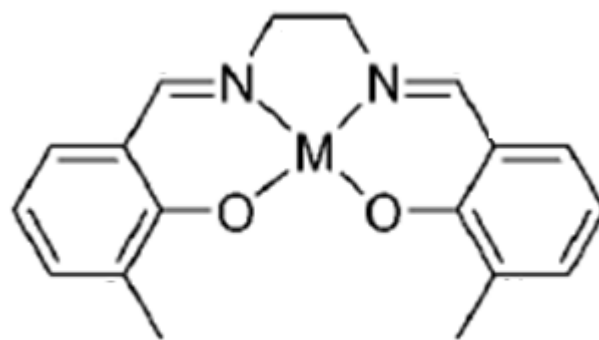


将氧气中的一个氧原子插入到有机底物（RH表示）中

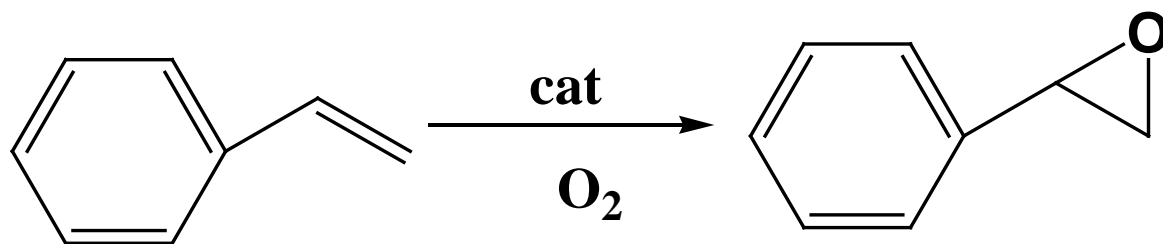
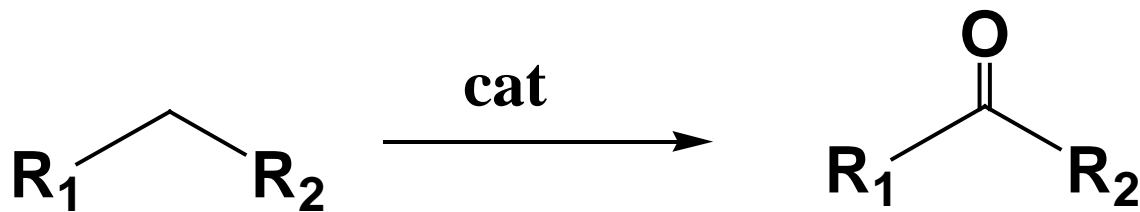




金属卟啉配合物



金属Salen配合物



# Salen类仿生催化剂的制备及催化研究

## 研究方案的设计

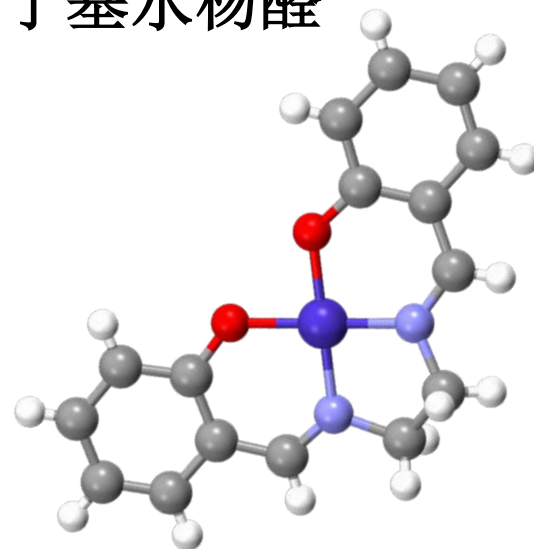
- 改变不同的Salen催化剂（新催化剂）
- 改变不同的催化底物（底物拓展）
- 改变不同的实验条件（条件优化）
- ...

◆ 制备不同的Salen催化剂

水杨醛的衍生物，如3, 5-二叔丁基水杨醛

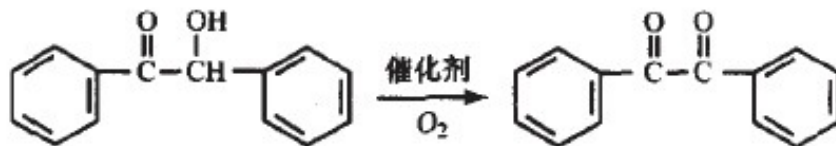
乙二胺的衍生物，如邻苯二胺

不同金属离子Co、Mn、Cu



◆ 对不同的底物催化

如苯乙烯、安息香、大豆油等



# 小小的劝告

- 要独立思考完成，学习实验阶段结论重于结果
- 注意实验安全和卫生

如水杨醛、乙二胺有气味和腐蚀性，请通风橱中取用，忌接触皮肤。

谢谢！