

含亚钴配合物高分子膜的表征及氧氮分离性能考察 *

潘光明 施孝通 孙社营

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

摘 要

本文叙述了三种亚钴配合物的合成并将它们均相分散于高分子材料 [如聚砜(PSu)、乙基纤维素(EC)、和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)] 中制备成膜, 采用红外(IR)、紫外-可见光-近红外(UV-Vis-NIR)、电子顺磁共振(EPR)及X射线光电子能谱法(XPS)等对亚钴配合物在膜中的存在形式进行了表征, 并考察了它们的气体透过行为。

关键词 气体分离膜、钴配合物、渗透性、膜的表征

某些金属配合物可以选择性地可逆配合某种气体, 将它们引入高分子膜, 不但可以提高膜的透气率, 亦可同时提高膜的分离系数, 所以近年来人们在这方面作了很大努力。

亚钴配合物对氧气的可逆选择吸附早已为人们所认识, 引入高分子膜中实现对氧气的促进输送, 国内外已开展了不少工作。引入亚钴配合物的方法有: 固定液膜^[1]、渗入法^[2]、与高分子链上的配体配位键合^[3]或与高分子链共价键合^[4]等, 目的是在求得亚钴离子较好稳定性的同时, 使其具有良好的可逆吸附能力。本文合成了三种有活性的亚钴配合物, 并将它们均相分散于高分子材料如聚砜(PSu)、乙基纤维素(EC)、和ABS中制备成膜, 采用IR、UV-VIS-NIR、EPR及XPS等对亚钴配合物在膜中的存在形式进行了表征, 并考察了它们的气体透过行为。

实 验 部 分

1. 亚钴配合物的合成(结构式如图1)

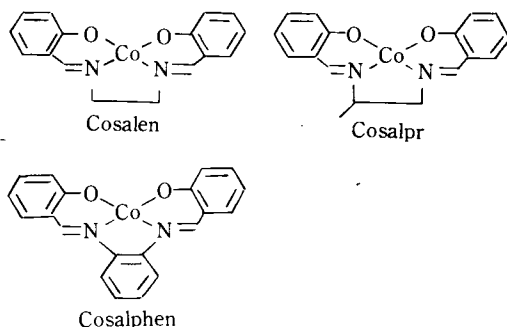


Fig.1 Structure of Cobalt complexes

* 1991年10月5日收到

(1) 二水杨叉乙二胺钴(CoSalen)和二亚水杨基-1,2-丙二胺钴(CoSalpr)^[5]

4.0g (1.5×10^{-2} mol) 二亚水杨基乙二胺(H_2 Salen)溶于 60ml 苯中, 在室温和剧烈搅拌下快速滴加含乙酰丙酮钴 1.5×10^{-2} mol 的 80 ml 苯溶液, 溶液变为棕色, 并很快有沉淀析出。滴加完毕后继续搅拌 5 分钟, 并快速地抽滤, 滤液由于氧化很快变为深绿色, 在浓硫酸存在下真空干燥 1 小时, 得棕色固体结晶即 CoSalen 4.0g, 产率 82.5%, 元素分析: C 57.28; H 4.26; N 8.07 (理论值: C 59.08; H 4.35; N 8.61)。配合物的特征红外光谱数据^[6]: $\nu_{C=N}$ 1535.4cm^{-1} 。

4.3g (1.5×10^{-2} mol)二亚水杨基-1,2-丙二胺(H_2 Salpr)溶于 60ml 苯中, 然后搅拌下快速滴加乙酰丙酮钴(1.5×10^{-2} mol)的苯溶液, 其余操作同上, 得棕红色结晶即 CoSalpr 3.0g, 产率 58%, 元素分析: C 60.89; H 4.87; N 8.29 (理论值: C 60.18; H 4.76; N 8.26)。红外光谱数据 $\nu_{C=N} = 1533.5\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 二亚水杨基邻苯二胺钴(CoSalphen)^[7]

将 2.0g 水杨醛与 0.9g 邻苯二胺混合, 搅拌 10 分钟, 加热后变粘稠, 放置 15 分钟, 然后剧烈搅拌下倒入 40ml 95% 乙醇, 过滤后将固体产物 50℃ 空气干燥 6 小时, 乙醇重结晶得黄色针状结晶即二亚水杨基邻苯二胺 (H_2 Salphen) 1.36g, m.p. 167—8℃ (文献 [7] 167—8℃), 元素分析: C 75.87; H 4.29; N 8.85 (理论值: C 75.92; H 4.31; N 8.86)。

1.5g 二亚水杨基邻苯二胺 (H_2 Salphen)和 1.25g $\text{Co}(\text{OAC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合并在 400ml 甲醇中回流 1 小时, 冷却后过滤, 用甲醇和乙醚洗涤后, 真空 100℃ 干燥得棕色固体(二亚水杨基邻苯二胺钴, CoSalphen) 1.32g, 产率 74%, 元素分析: C 64.68; H 3.73; N 7.51 (理论值: C 64.35; H 3.79; N 7.51)。红外光谱数据 $\nu_{C=N} = 1518.1\text{cm}^{-1}$ 。

2. 含亚钴配合物高分子膜的制备

将亚钴配合物全溶于氯仿中, 并与含高分子材料的氯仿溶液混合, 成为胶液, 静置片刻, 在平整、干净的玻璃板上或聚酯薄膜上流延成膜, 空气干燥后为棕红色薄膜, 测试前真空干燥 6—8 小时。

3. 膜的气体透过性能测试

含亚钴配合物高分子膜的透气性测试采用高真空压力法联用计算机进行^[8]。

4. 亚钴配合物及膜的表征手段

(1) 红外光谱采用美国尼高莱特公司 FT-IR 10DX 型傅利叶红外光谱仪。

(2) 元素分析用意大利卡劳-尔巴 1106 元素分析仪。

(3) 电子光谱采用日本岛津公司 UV-3000 型(UV-VIS-NIR)紫外分光光度计。

(4) 电子自旋共振谱是在美国维林公司 E-115 型电子顺磁共振仪上测定的。

(5) 膜样品的 XPS 图采用美国波金-埃尔墨物理电子部 PHI-550 型多功能电子能谱仪测定, 以 C_{1s} 的电子结合能为内标。

结 果 与 讨 论

1. 膜的表征

(1) 高分子亚钴配合物膜的红外光谱

亚钴配合物匀相分散在 高分子膜中之后, 高分子官能团的红外光谱吸收峰发生了位移. 对于乙基纤维素膜(表 1), 不但醚键振动的吸收峰向高波数位移, 而且出现一个空白膜所没有的 $754-758\text{cm}^{-1}$ 的峰, 此可能是醚氧原子与亚钴配合物形成的 $\text{Co}-\text{O}$ 键振动吸收. ABS 的亚钴配合物膜与空白膜相比(表 2), 有两个变化: ① 出现了较强的 800cm^{-1} 左右的一个峰, 可能为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 与 Co 形成的配位键的振动吸收($\nu_{\text{N}-\text{Co}}$); ② $466-470\text{cm}^{-1}$ 之间也出现了一个较强的吸收峰, 可能是亚钴配合物吸附 O_2 后产生的 $\text{Co}-\text{O}_2$ 键振动吸收($\nu_{\text{Co}-\text{O}_2}$).

Tab. 1 Infrared spectral data for EC and EC-Cobalt complex membrane (cm^{-1})

	EC	EC-Co (Salen)	EC-Co (Salpr)	EC-Co (Salphen)
$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$	1047.4	1062.8	1053.2	1049.3
$\nu_{\text{Co}-\text{O}}$		758.1	756.2	754.2

Tab. 2 Infrared Spectral Data for ABS and ABS-Co complex membrane (cm^{-1})

	ABS	ABS-Co (Salen)	ABS-Co (Salpr)	ABS-Co (Salphen)
$\nu_{\text{Co}-\text{N}}$	/	792.8	800.5	808.2
$\nu_{\text{Co}-\text{O}_2}$	/	470.7	466.8	466.8

(2) 亚钴配合物及其高分子膜的电子吸收光谱

在氯仿溶液中测定了所合成的三种希夫碱及其亚钴配合物的紫外-可见-近红外光谱, 如图 2 所示. 希夫碱主要有两个吸收峰: 325nm 附近的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰, 产生于 $\text{C}=\text{N}$ 生色团. 另一个在 260nm 左右, 产生于电子空穴对的跃迁分裂, 与水杨醛部份的苯环 π 轨道有关($\pi\rightarrow\pi^*$). 另外, 还出现了 410nm 左右的一个峰, 此应为 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 是 $\text{C}=\text{N}$ 基团 N 原子上的孤对电子向反键 π^* 轨道的跃迁. 亚钴配合物的电子吸收光谱受溶剂的影响较大, 原因是溶剂极性或配位能力的差异会程度不同地影响配合物的结构. 由于在氯仿溶剂中此类配合物不具吸氧能力并仍可保持活性形式(即使已经吸附氧气, 氯仿亦可使其离解放出)^[9]. 作为惰性溶剂, 氯仿可使亚钴配合物成为游离的四配位结构. 配合物的电子光谱可分两个区域, 其中出现在 500nm 以下的峰非常强, 产生于配体内的跃迁或者配体与负离子之间的电荷转移, 出现在高波长区的强度较弱的峰可能是晶体场的跃迁.

游离的希夫碱在 325nm 附近的吸收峰形成配合物后红移至 350nm 左右, 410nm 处的吸收峰形成配合物后强度大大增加, 说明不仅存在配体的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 而且更程度地存在着亚钴配合物的 $d-d$ 跃迁(电荷转移带). 另外, 近红外区 1210nm 左右发现有一强度较弱的吸收峰, 也是亚钴配合物的 $d-d$ 跃迁吸收($d_{yz}\rightarrow d_z^2$), 此为活性亚钴配合物的特征峰^[10]. 故三种配合物都具有活性的能级结构. 对于 500nm 处的肩峰, 强度亦较弱, 很可能是金属和配体的 π 轨道杂化后而产生的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁.

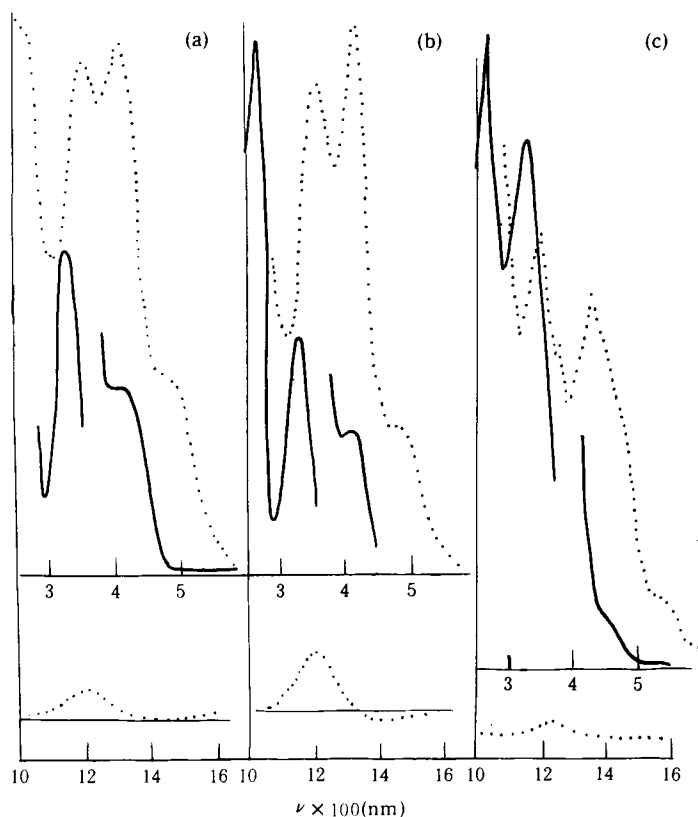


Fig. 2 Electronic spectra of schiff bases and their Cobalt complexes in CHCl_3 solution
 (a) Cosalen and H_2 salen (b) Cosalpr and H_2 salpr (c) Cosalphen and H_2 salphen
 — Schiff bases; Cobalt complexes

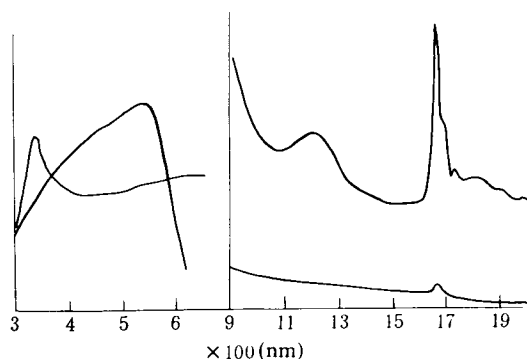


Fig. 3 Electronic spectra of polysulfone
 (a) and polysulfone-Cobalt
 complex (Cosalen) (b) membrane

高分子亚钴配合物膜的电子吸收光谱均在 500 — 600nm 间有一吸收峰(以聚砜膜为例,谱图如3 所示),此应为高分子亚钴配合物吸附一分子氧后所产生的吸收,亚钴离子具有六配位结构^[3].

近红外光谱也表明,在 1210nm 附近均出现了亚钴配合物的活性吸收峰,说明配合物引入膜中保持了其活性的能级结构,从而为此类膜用来选择性地结合氧提供了基础.

(3) 高分子亚钴配合物膜的 EPR 表征

电子顺磁共振谱对于低自旋亚钴离子和超氧化钴(CoO_2)中心的存在是十分敏感的,故常据以推测亚钴离子的存在状态.本文对有关的亚钴配合物及其高分子膜均作了 EPR 谱测定,部份结果如图 4、5 所示.亚钴配合物出现一个很宽的较难分辨的弱信号,此与文献 [11] 所报道的活性亚钴配合物的 EPR 信号相符.各种高分子亚钴配合物膜均在 g

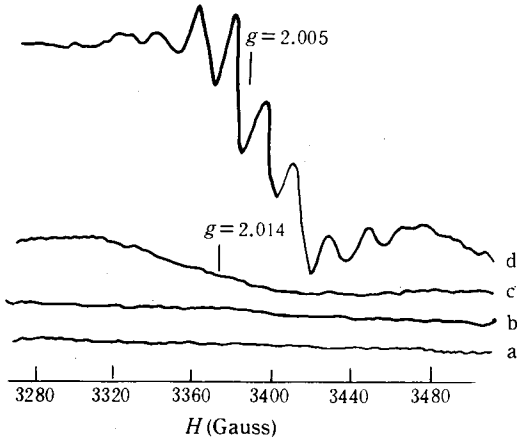


Fig. 4 EPR spectra of PSu-H₂ salpr membrane (a) H₂ salpr (b), Cosalpr (c), PSu-Cosalpr membrane (d)

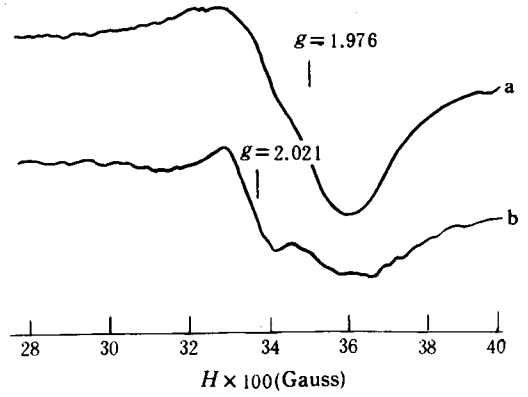


Fig.5 EPR spectra of ABS-Cosalpr (a), EC-Cosalpr (b) membrane

2.0 左右出现了比较强的 EPR 信号, 说明存在超氧化钴基团^[10,11] 或轴向上碱性基团的配位^[12], 很可能二者是共存的, 即高分子膜中亚钴离子具有六配位结构, 其中结合一分子氧. 以 PSu-Co (Salpr) 膜为例, 同时与 Co (Salpr), H₂Salpr, PSu-H₂Salpr 膜比较(见图 4), 证实信号确为亚钴离子所产生, 并且出现了异常清晰的超精细结构(超精细分裂常数 $A = 18$ Gauss), 说明亚钴配合物不但被高度分散在分子基体内, 同时与聚砜官能团之间亦存在着比较强的相互作用, 尤其是 $\text{S}=\text{O}$ 基团与 Co^{2+} 呈配位结合状态, 致使 Co^{2+} 核与其单电子的耦合效应得以清晰地显示, 出现了 8 条谱线的超精细结构($I = 7/2$, $N = 8$). g 因子和 A 常数均与文献[13]报道的此类六配位结构配合物吻合($g = 1.997$, $A = 17.9$ Gauss). ABS 和乙基纤维素膜与聚砜膜的情况类似(如图 5 所示), 部分膜也出现了比较明显的超精细结构.

(4) 高分子及其亚钴配合物膜的 XPS 表征

为了进一步了解亚钴配合物与高分子官能团之间的配位形式, 我们以二亚水杨基-1, 2-丙二胺钴为例, 探讨了它与乙基纤维素和聚砜官能团的相互作用情况. 图 6 为乙基纤维素及其亚钴配合物膜的 O_{1s} XPS 谱图, 根据标准谱图可知, 结合能为 532.5eV 的氧峰对应于醚氧原子, 与亚钴配合物配位后, 位移至 533.7eV, 增加了 1.2eV, 这表明醚氧原子将孤对电子给了亚钴离子的空 d 轨道形成了 σ 配键, 这样氧原子上的电子云密度降低, 导致了其 $1s$ 电子结合能的升高. 图 7 为聚砜及其亚钴配合物膜的 O_{1s} XPS 谱

图. 参考标准谱图可知, 结合能为 531.7eV 处的氧峰对应于砜基团上的氧($\text{S}=\text{O}$),

533.1eV 处的氧峰对应于聚砜中的醚氧原子, 与亚钴配合物配位后, 前者升高为 532.0eV 后者升高为 534.0eV, 表明二者均与亚钴离子有配位作用, 它们可能的结合形式如图 8 所

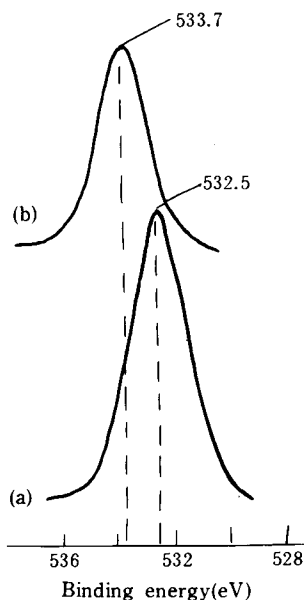


Fig. 6 O_{1s} XPS spectra of EC (a) and EC-Cosalpr (b) membrane

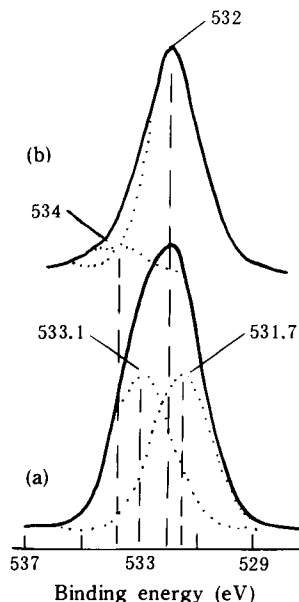


Fig. 7 O_{1s} XPS spectra of PSu (a) and PSu-Cosalpr (b) membrane

示。砷基团上的氧原子以孤对电子与钴原子配位，形成 σ 键，使得氧原子上的电子云密度降低， $1s$ 电子结合能升高。但钴原子 d 轨道的孤对电子可与砷氧基团上的 $(d-p)\pi^*$ 轨道重叠，形成反馈 π 键，这种反馈 π 键不仅加强了 $Co-O$ 键，而且也将 d 电子转移至砷基团的区域，

这又使氧原子上的电子云密度升高， O_{1s} 电子结合能降低。结果，砷基团上氧原子的 $1s$ 电子结合能略有升高(0.3eV)，说明氧对钴的配位较钴原子的反馈效应略占优势。对于醚氧原子与钴的相互作用，由于氧原子上的—对孤对电子可与相邻的两个苯环发生共轭，形成大 π 键，钴原子的反馈效应也可能存在，但与氧原子孤电子对向钴的施与配位相比就小得多了，所以 O_{1s} 的电子结合能升高较多(0.9 eV)。另外，从相对强度上看，配位

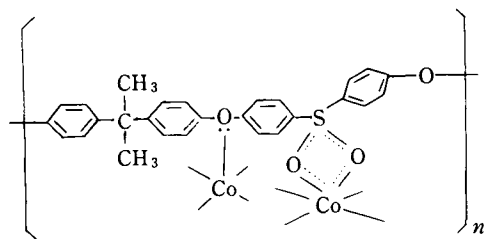


Fig. 8 Proposed structure of polysulfone-Cobalt complex membrane

后的醚氧原子占比例较小，说明仅有少量的醚氧原子与亚钴离子配位，主要原因可被认为是：一方面是醚氧原子的配位能力不及砷氧原子，另一方面亚钴配合物与其配位受到的空间位阻影响。

2. 高分子亚钴配合物膜的氧氮透过行为

各种添加亚钴配合物的高分子膜(PSu、EC、ABS)的氧氮透过性能采用高真空压力法测得的结果如表3所示。可以看出，添加亚钴配合物后，高分子膜的透气系数未能

得到明显地提高, 大多数反而有所降低, 但选择性均得到不同程度的改善. 亚钴配合物分散在膜中, 占据了高分子链段间的自由体积, 同时也使链段的活动受到阻碍, 从而使气体的透过速率有所下降, 但氮气更大程度地受到抑制, 结果是 O_2/N_2 的选择比得到了提高. 另一个因素是亚钴配合物均相地分布在膜中, 并且固定在一定的位置上, 此时氧气存在着两种吸附方式, 即聚合物上的亨利吸附和存在于其中的亚钴配合物上的朗格缪尔吸附, 并且两种吸附之间的局部平衡可以很快建立, 这样氧的渗透行为直接受两种吸附的叠加影响. 当吸附键强时, 吸附量增加, 吸附态稳定, 以致于气体分子在膜表面不易脱附下来, 使得渗透速率降低, 透过系数下降. 而当吸附键强弱适中时, 则吸附态就有可能起着促进输送作用. 此时亚钴配合物的存在对选择透过氧气是有益的.

Tab. 2 Permeability of membrane of Cobalt complex coordinated polymer (20 ℃)

Membrane	P_{O_2}	P_{N_2}	α_{O_2} / N_2
EC	109.5	33.4	3.28
EC-Co (salen)	114.0	32.6	3.50
EC-Co (salpr)	103.5	24.5	4.23
EC-Co (salphen)	93.0	24.8	3.75
PSu	5.7	1.6	3.56
PSu-Co (salen)	4.9	0.9	5.44
PSu-Co (salpr)	5.3	0.75	7.07
PSu-Co (salphen)	8.3	1.6	5.19
ABS	18.3	10.2	1.79
ABS-Co (salen)	19.8	5.6	3.54
ABS-Co (salpr)	16.1	3.6	4.47
ABS-Co (salphen)	10.8	3.5	3.09

Unit of P , $10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$
Cobalt complex: 4.76 (wt %)

不同结构的亚钴配合物掺入高分子膜后表现出对氧的选择透过程度有所差异. CoSalen、CoSalpr、CoSalphen (结构见图1)三者相比以 CoSalpr 为最好, 各种含亚钴配合物高分子膜表面上吸附氧的表面键强弱, 决定了膜的透过选择性, 它与亚钴配合物的结构以及所处的化学环境有很大关系. 存在于膜中的亚钴配合物, 分散在 高分子链的缠绕之中, 其结合氧气的的能力直接与高分子官能团的亚钴离子的配位程度大小有关系. 轴向上碱基团的配位才使亚钴有较大的给电子能力, 与 O_2 结合(如图 9 所示). 单独的四配位结构的亚钴配合物一般是不具有吸氧能力的^[10]. 因此含亚钴配合物的高分子膜其

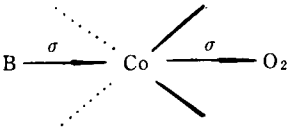


Fig. 9 Structure of "Base-bound" dioxygen adduct of Cobalt complex

高分子 官能团与亚钴配合物的配位结合, 使膜表面形成不同强弱的吸氧表面键, 这种表面键的存在为该膜促进输送氧气提供了必要条件.

参 考 文 献

- [1] Johnson, B. M., Baker, R. W., Matson, S. L., Smith, K. L., Roman, I. C., Tuttle, M. E., Lonsdale, H. K., *J. Membr. Sci.*, **1987**, 31, 31
- [2] Nishide, H., Ohyanagi, M., Okada, O., Tsuchida, E., *Macromolecules*, **1986**, 19, 494
- [3] Tsuchida, E., Nishide, H., Ohyanagi, M., Kawakami, H., *Macromolecules*, **1987**, 20, 1907
- [4] Delaney, M. S., Deddy, D., Wessling, R., *J. Membr. Sci.*, **1990**, 49 (1), 15
- [5] Aymes, D. J., Paris, M. R., *J. Chem. Educ.*, **1989**, 66 (10), 854
- [6] Sugie, K., a. *Chem. Abstr.* 111, 98614; b. *Eur. Pat. Appl. Ep* 304, 818
- [7] Chen, D., Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26 (7), 1026
- [8] 黄黎明、陈珊妹、华 曼、李秀梅, 膜科学与技术 **1987**, 7(1), 18
- [9] Appleton, T. G., *J. Chem. Educ.*, **1977**, 54 (7), 443
- [10] Busetto, C., Cariati, F., Fusi, A., Gullotti, M., Morazzoni, F., Pasini, A., Ugo, R., Valenti, V., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1754
- [11] Murray, K. S., Yan den Bergen, A., Kennedy, B. J., West, B. D., Bruce, O., *Aust. J. Chem.*, **1986**, 39(9), 1479
- [12] Sakurada, M., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **1980**, 58(2), 140
- [13] Diemente, D., Hoffman, B. M., Basolo, F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, (8), 467

CHARACTERIZATION AND GAS (O_2 , N_2) PERMSELECTIVITIES OF MEMBRANE OF COBALT COMPLEX COORDINATED POLYMER

PAN Guangming, SHI Xiaoyu, SUN Sheying

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou, 730000)

ABSTRACT

Three active membrane of Cobalt complex Coordinated polymer were fabricated and well characterized by IR, UV-Vis-NIR, EPR and XPS. Permeation properties of O_2 , N_2 were investigated.

Key words Gas separation membrane, Cobalt complex, Permselectivities, Characterization