

§ 研究简报 §
§ §

用非等温 TG、DTG 曲线研究由邻香兰素衍生的 Cu(II)希夫碱配合物的热分解反应动力学

李淑兰 王 红 刘德信 康永军

(山东大学化学系, 济南 250100)

杨兆荷

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

关键词: 希夫碱 Cu(II)配和物 热分解反应动力学

研究表明, 许多过渡金属配合物具有抗癌抑菌性能^[1,2]。我们在以前工作基础上^[3]又合成了三种由邻香兰素衍生的新型希夫碱 Cu(II)配合物, 对他们进行了非等温热重分析, 并采用积分法和微分法相结合的方法, 推断出了它们的热分解反应机理。

实 验 部 分

三种配合物邻香兰素邻氨基苯甲酸合 Cu(II)(cp1), 邻香兰素白氨酸合 Cu(II)(cp2), 邻香兰素邻氨基苯酚合 Cu(II)(cp3)的合成方法参照文献[4], 得到紫黑色的 cp1, 绿色的 cp2 和 cp3 沉淀, 产率分别为: 80.7%, 83.2%和 80.7%。

主要测试仪器有: FT-IR 5DX 型红外分光光度计, 以 KBr 压片法测定配合物红外光谱; 用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGS-2 型热重分析仪测定了配合物的 TG 曲线。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成:

配合物的元素分析结果见表 1。

表 1 元素分析结果(括号内为理论计算值)

Table 1 Results of Elemental Analysis of Complexes

complex	C%	H%	N%	Cu%
cp1	49.47	3.91	3.75	17.98
	(50.02)	(3.89)	(3.89)	(17.65)
cp2	51.80	4.60	3.54	17.16
	(52.17)	(4.89)	(3.80)	(17.39)
cp3	55.34	3.35	4.01	20.88
	(55.08)	(3.61)	(4.59)	(20.82)

从以上数据可以看出,测定结果与理论计算值基本吻合,三种配合物的组成可推测为:

cp1: $\{\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})](\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其晶体结构见文献[4];
cp2: $\text{Cu}\{[(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}$; cp3: $\text{Cu}_2[(\text{CH}_3\text{O})(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})]_2$.

二. 配合物的红外光谱

在配合物红外光谱图中, γ_{asCOO^-} 、 $\gamma_{\text{C}=\text{N}}$ 较其配体有一定的紫移, γ_{asCOO^-} 、 $\gamma_{\text{C}-\text{O}^-}$ 也向低波数方向移动, 表明 $\text{C}=\text{N}$ 中的 N 原子, $\text{C}-\text{O}^-$ 、 COO^- 中的氧原子均与金属离子处于配位状态。同时, cp1 光谱出现宽而强的水峰, 考虑到配体为三齿配体, 因而水参加了配位, 这与元素分析结果也是吻合的。

三. 配合物的热稳定性

三种配合物的 TG、DTG 曲线如图 1~3 所示。

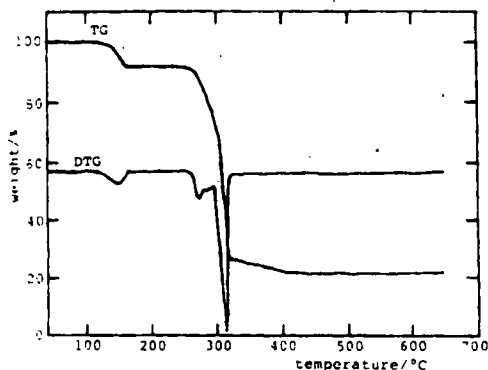


图 1 cp1 的 TG、DTG 曲线

Fig 1 TG and DTG curves of cp1

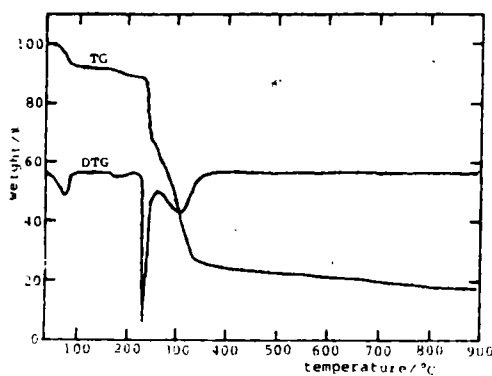


图 2 cp2 的 TG、DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of cp2

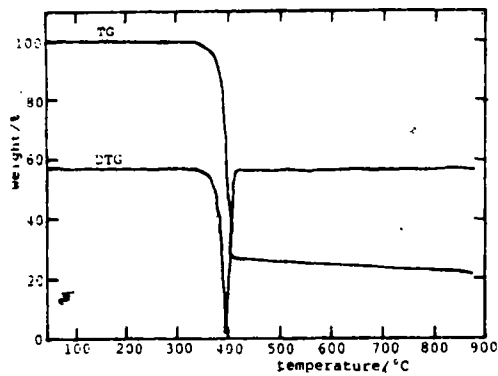


图 3 cp3 的 TG、DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of cp3

cp1、cp2 皆有两个失重峰。第一个峰, cp1 为失水峰。cp2 为失乙醇峰; 第二个峰皆为失希夫碱配体峰。cp3 只有一个失希夫碱配体峰, 证实了其两个中心离子是以金属键相连, 而非桥联。三种配合物失重峰对应的分解温度及失重率(%) (括号内为理论计算值) 分别为: cp1, 107~164°C, 7.64(7.50); 257~321°C, 69.44(70.39)。cp2: 40~90°C, 11.11(12.02);

185–347℃, 72.64(70.88). cp3: 345–431℃, 77.92(79.14).

四. 配合物的热分解反应机理

根据三种配合物的 TG、DTG 曲线, 对他们的第一步热分解反应分别进行非等温动力学处理. 求得基础数据 α_i , T_i , $(da/dt)_i$; 选择文献[5]中的微分和积分形式的动力学函数和机理 (No.7 除外), 用 Achar 法⁽⁶⁾ 和 Coats–Redfern 法⁽⁷⁾ 求得不同机理的动力学参数 E 、 A 的值及相关系数 r . 比较两种方法所得结果, 当两种方法求得的 E 、 A 最为接近, 相关系数也较好, 且基本符合固体化合物热分解反应的 E 值一般在 80–250 kJ/mol. $\ln A$ 在 16.91–69.01 S^{-1} 范围内的规律, 这时所对应的机理即为配合物的热分解反应机理, 然后求出活化能 E 和补偿效应数学表达式, 以上数据均列在表 2.

表 2 三种配合物的热分解反应机理, 活化能及动力学补偿效应表达式

Table 2 Mechanism, Functions, Activity Energies and Compensation
Effects of Thermal Decomposition of cpl, 2, 3

name	No.	mechanism	functions	E (kJ/mol)	compensation effects
cp1	14	contraction geometry shape	$f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$	176.05	$\ln A = 0.2858E + 0.4045$
cp2	19	2-order chemical reaction	$f(\alpha) = (1-\alpha)^2$	135.32	$\ln A = 0.3492E + 0.7722$
cp3	15	mampel power law	$f(\alpha) = 1$	244.30	$\ln A = 0.0931E + 0.9493$

五. 影响配合物热稳定性的因素

从热分解温度可以看出, cp1 较 cp2 的第一步失重温度要高, 并且反应活化能也大, 这是由于 cp1 参与配位的是水分子, 而 cp2 为乙醇分子, 乙醇分子体积比水分子大, 存在体积效应, 较难配位, 因而它与 Cu(II) 的结合不如 cp1 中水与 Cu(II) 的结合牢固. 三种配合物中, cp3 失希夫碱配体的温度最高, 这是由于 cp3 的希夫碱配体碱性要比 cp1, cp2 强, 一般碱性愈强配合物愈稳定; 同时, cp1 比 cp2 失希夫碱配体温度高的原因要归结于 cp1 配体比 cp2 的共轭程度高, 因而增加了 cp1 的稳定性.

参 考 文 献

- [1] 吴自慎、严振寰等, 无机化学, 2(1), 108(1986).
[2] Sudha Goyal et al, *J. Indian Chem. Soc.*, 66(1989).
[3] Liu Dexin et al, *Chem. J. of Chinese Univ.*, 9(3), 194(1993).
[4] 王 红、李淑兰、刘德信等, 高等学校化学学报, 15(4), 485(1994).
[5] 李余增, 热分析, 清华大学出版社, 北京, 94(1987).
[6] Achar, B. N., *Proc. Int. Clay Conf. (Jerusalem)*, 67, 1(1966).
[7] Coats, A. W. et al, *Nature(London)*, 68, 201(1964).

STUDIES ON KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF
SCHIFF BASE COMPLEXES WITH Cu(II) WHICH DERIVED FROM
o-VANILLIN BY USING TG AND DTG CURVES

Li Shulan Wang Hong Liu Dexin Kang Yongjun

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Yang Zhaohe

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

In this paper, three kinds of Schiff base complexes with Cu(II) which derived from o-vanillin were synthesized. The thermoanalysis of the complexes were studied. Kinetic parameters were obtained from analysis of TG, DTG curves by integral and differential methods. The possible reaction mechanisms were suggested by comparison of the kinetic parameters. The kinetic equations may be expressed as:

$$\text{cp1, } d\alpha / dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot 3(1-\alpha)^{2/3};$$

$$\text{cp2, } d\alpha / dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^2;$$

$$\text{cp3, } d\alpha / dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot 1$$

Keywords: Schiff base copper(II) complex kinetics of thermal decomposition