

三烟酰胺铬(Ⅲ)配合物的合成及其 热分解非等温动力学研究

周保学* 仲维科** 黄萍 贾元江 王大庆

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

合成了铬(Ⅲ)的一个新配合物 $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nica 表示烟酰胺), 并对其进行了热分解非等温动力学研究。通过摩尔电导、紫外可见光谱、红外光谱、X-射线粉末衍射等, 对其结构进行了表征。运用 Achar 法与 Coats-Redfern 法, 对非等温动力学数据进行分析, 推断第二步热分解反应按动力学方程 $d\alpha/dt = A e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{3}{2} (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} [(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$ 进行, 同时给出了热力学补偿效应表达式。

关键词: 铬(Ⅲ)配合物 烟酰胺 热分解 非等温动力学

早在 1966 年, Nordmeyer 和 Taube^[1,2] 就发现, Co(Ⅱ) 与 Cr(Ⅲ) 配合物的氧化还原反应产物中, 存在着烟酰胺铬(Ⅲ)的配合物, 而文献对烟酰胺铬(Ⅲ)配合物的合成工作及其性质的研究则极少涉及, 配体烟酰胺以及烟酸还是维生素 PP 的二种不同的存在形式, 在生物体内与许多酶的生物活性有关, 参与体内的生物氧化过程。已知烟酸铬(Ⅲ)配合物存在于葡萄糖耐量因子中^[3], 而羧基酰胺化后对葡萄糖耐量因子的结构和性质是否有影响至今尚不清楚。显然, 研究铬(Ⅲ)烟酰胺配合物具有十分重要的意义。本文报道了一种新的烟酰胺铬(Ⅲ)配合物的合成及结构表征和热分解非等温动力学研究。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

红外光谱用美国 PE 公司 983 型光谱仪测定(4000 ~ 400 cm^{-1} KBr 压片, 400 ~ 200 cm^{-1} 固体石蜡压片); 热重分析用美国 PE 公司 TGA-7 热重分析仪; 紫外可见光谱用日本岛津 UV-265 型分光光度计测定; 电导率用 DDS-11A 型电导仪测定; X-射线衍射用丹东产 Y-4Q X 射线衍射仪测定。烟酰胺, 生化试剂(上海试剂二厂), 其他试剂均为分析纯。

二. 配合物的合成

6.0 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 5.6 g 烟酰胺分别溶于 40 ml 无水乙醇中, 混合于 250 ml 烧瓶

* 收稿日期: 1995-01-28。

在山东省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 在山东省环保监测中心站工作。

第一作者: 周保学, 男, 31 岁, 讲师。研究方向: 生物无机化学, 主要从事葡萄糖耐量因子的研究。

中,加热回流四小时,析出兰灰色沉淀,冷却过夜,抽滤,用无水乙醇洗涤数次,室温真空干燥,得产物 $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3$ 。计算值: C: 31.95%, H: 3.85%, N: 18.64%, Cr: 7.69%。实验值: C: 32.36%, H: 3.63%, N: 19.26%, Cr: 7.95%。

三. 组成分析方法

铬含量采用碱性条件下 H_2O_2 氧化, 372 nm 下分光光度计测定。C、H、N 元素分析由山东省化学研究所分析室完成。

四. 热分析

实验条件: TG 样品重 2.570 mg, 升温速度 10 /min, 流动氮气气氛 40 ml/min。

五. X-射线衍射数据的收集

样品压片后,收集 2θ 在 10~60 范围内的衍射数据, X-射线管电压为 35 kV, 电流为 30mA, Cu $K\alpha$ 辐射(Ni 滤波片), 用硅作外标校正全部的衍射数据, 由微机联机系统记录了衍射强度数据(表 1)。

表 1 X-射线粉末衍射数据

Table 1 Data of X-Ray Powder Diffraction

No.	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	No.	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
1	11.238	7.8730	21.1	7	22.507	3.9502	22.6
2	13.997	6.3271	41.5	8	25.333	3.5157	69.6
3	16.649	5.3244	51.1	9	27.692	3.2212	49.8
4	17.720	5.0051	100.0	10	28.242	3.1592	35.2
5	19.277	4.6043	17.8	11	33.113	2.7053	15.8
6	19.880	4.4659	14.4	12	38.387	2.3448	19.2

结 果 与 讨 论

一. 电导率测定

$\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物易溶于水, 微溶于乙醇、甲醇和 DMF。在 25 下, 将上述配合物配成 1.0×10^{-3} mol/l 的水溶液, 其摩尔电导为 $422 \pm 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (五次实验平均值, 水为二次蒸馏水), 推断该配合物为 1-3 型电解质, 即有三个 NO_3^- 处于配合物外界, 具有 $[\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的组成形式(结晶水分析见五)。

二. IR 光谱

配合物 $[\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱与配体烟酰胺的红外光谱有明显的差异, 但酰胺基团的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰没有明显的红移 ($1681 \sim 1679 \text{ cm}^{-1}$), 且酰胺基团的 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰没有发生紫移 ($1396 \sim 1384 \text{ cm}^{-1}$), 可排除烟酰胺以酰胺羰基氧与铬()直接配位的可能^[4]。烟酰胺的吡啶环骨架振动吸收峰 $\text{C} \cdots \text{C}$ 、 $\text{C} \cdots \text{N}$ 发生了紫移 ($1593 \sim 1598 \text{ cm}^{-1}$, $1485 \sim 1495 \text{ cm}^{-1}$), 这可能是烟酰胺以吡啶氮与铬()配位所致。配合物在远红外区出现吸收峰 298 cm^{-1} 可归属为烟酰胺中的吡啶氮与铬()形成了配位键 $\nu_{\text{Cr-N}}$ 的吸收。配合物在 1384 cm^{-1} 、 882 cm^{-1} 、 726 cm^{-1} 增加的三个吸收峰可归属于自由的 NO_3^- 离子^[5], 而配位的 NO_3^- 特征吸收峰均未观测到, 可推断三个 NO_3^- 均处于配合物的外界。

三. UV 谱

紫外可见光谱研究表明, 配合物溶于水后出现了三个吸收峰(262 nm, 418 nm, 569 nm), 前一峰系由配体烟酰胺产生的, 后二峰是由 Cr() *d-d* 跃迁产生, 对应于 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ 的吸收峰, 而 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 相应的吸收峰(406 nm, 574 nm) 与配合物明显不同, 说明其溶于水后, 配体仍与金属离子配位。

四. X-射线衍射分析

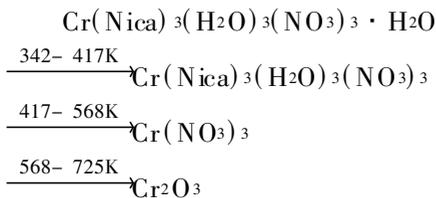
本文采用 $\text{TReor}(4)$ 粉末晶体 X-射线衍射指标化计算机程序, 成功地指标化了未知晶系化合物 $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的粉末晶体 X-射线衍射数据。该晶体属于正交晶系, 晶胞参数是:

$$a = 15.7657(40) \text{ \AA} \quad b = 10.5633(60) \text{ \AA} \quad c = 6.7112(84) \text{ \AA} \\ V = 1117.69 \text{ \AA}^3 \quad \alpha = 90.00^\circ \quad \beta = 90.00^\circ \quad \gamma = 90.00^\circ$$

五. 热分析

$\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分析曲线如图 1。由图 1 可见: 配合物的起始分解温度为 342 K, 终止分解温度为 725 K, 其分解过程明显地分为三步, 根据 TG 曲线出现的平台及失重百分数, 推断该配合物热分解的第一步是失去一分子水, 生成中间产物 $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3$, 这一阶段的失重率为 2.71% (理论值为 2.66%), 结合电导率的测定结果, 此水分子可归属为一个结晶水。第二步分解过程与失去三分子烟酰胺和三个水分子相当, 生成中间产物 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 这一阶段失重率为 62.03% (理论值为 62.13%)。第三步分解过程为 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 分解成 Cr_2O_3 的过程, 这一阶段的失重率为 24.45% (理论值为 23.96%)。

根据上述推断, 该配合物的分解过程大致可分为以下阶段:



六. $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解反应的力学

依据 TG-DTG 曲线, 对于第二个分解过程取基础数据 α , T 和 $d\alpha/dt$ 列于表 2(第一步分解反应失重百分数比较小, 取基础数据时易引起较大的相对误差, 在此不作处理)。选取文献^[6] 报道的 31 种不同机理函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$, 采用微分法中的 Achar 法^[7] 和积分法中简化的 Coats-Redfern 法^[8], 通过比较各种不同机理函数的动力学参数, 推断出配合物第二步分解反应的可能机理, 使用方程如下:

$$\text{Achar 法方程式: } \ln\left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right] = \ln A - \frac{E}{RT}$$

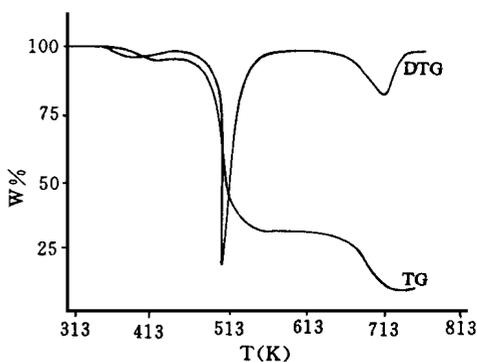


图 1 配合物 $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex

表 2 第二步热分解过程 TG 和 DTG 数据

Table 2 Data for Thermal Decomposition Process by TG and DTG at Second Step

No.	T	α	$d\alpha/dt$	No.	T	α	$d\alpha/dt$
1	467.55	0.0760	0.1035	8	488.75	0.3131	0.5826
2	470.19	0.0876	0.1350	9	491.41	0.4029	0.7781
3	473.50	0.1074	0.1645	10	494.72	0.5157	1.0002
4	476.16	0.1272	0.2011	11	496.70	0.6185	1.1851
5	479.47	0.1575	0.2549	12	497.37	0.6454	1.1343
6	482.79	0.1960	0.3339	13	500.68	0.7637	1.0812
7	485.43	0.2477	0.4377	14	503.33	0.8901	0.9498

Coats-Redfern 法方程式: $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$

式中 α 为温度 T (K) 时的反应分解率, β 为线性升温速率, R 为气体常数, E 、 A 分别为表观活化能和指前因子。

分别以 $\ln\left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right]$ 及 $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $1/T$ 用 IBM 计算机采用自编程序对该步热分解反应过程的数据进行线性回归, 求得不同机理函数时的动力学参数 E 、 $\ln A$ 及相关系数 r , 计算结果列于表 3。

比较两种方法所得结果, 发现对于第二步热分解过程来说, 当 $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$, $g(\alpha) = [(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$ (函数序号为 6) 时, 两种方法求得的 E 、 A 值最为接近, 相关系数也较好, 故推断第二步脱水反应的非等温动力学方程为:

$$d\alpha/dt = A e^{-E/RT} \cdot \frac{3}{2}(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$$

根据动力学补偿效应表达式^[9], $\ln A = aE + b$ (其中 a 、 b 为补偿参数), 以 $\ln A$ 对 E 用最小二乘法分别对表 3 的动力学参数数据进行直接拟合, 求得补偿参数 a 、 b 和相关系数 r , 由此得出第二步热分解反应动力学补偿效应表达式为:

$$\ln A = 0.2444E - 0.7063 \quad r = 0.9986$$

由于补偿参数不受实验因素的影响, 因此用补偿参数 a 、 b 描述热分解过程的特征, 更能说明热分解反应 E 与 A 之间的内在关系^[9]。

表 3 第二步热分解过程的动力学参数

Table 3 Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition Process at Second Step

function No.	Achar			Coats-Redfern		
	lnA	E(kJ/mol)	r	lnA	E(kJ/mol)	r
1	7.92	36.98	0.8004	4.43	27.21	0.9960
2	11.01	48.75	0.8692	7.59	38.99	0.9969
3	17.02	72.28	0.9331	13.67	62.52	0.9970
4	34.54	142.88	0.9803	31.25	133.10	0.9974
5	51.76	215.47	0.9900	48.49	203.70	0.9976
6	58.45	252.05	0.9914	57.60	251.98	0.9983
7	42.37	172.38	0.9876	26.40	111.76	0.9880
8	34.85	142.42	0.9870	18.84	81.78	0.9873
9	27.20	112.47	0.9861	11.15	51.83	0.9860
10	23.29	97.49	0.9853	7.18	36.85	0.9845
12	101.40	412.02	0.9888	85.47	351.37	0.9889
13	145.25	591.75	0.9890	129.33	531.11	0.9891
14	77.14	188.99	0.9894	71.08	173.07	0.9892
15	45.21	187.58	0.9958	35.20	150.87	0.9946
16	48.59	202.48	0.9944	36.52	157.46	0.9930
17	68.87	286.07	0.9935	65.61	274.29	0.9976
18	77.98	322.61	0.9966	70.59	296.26	0.9963
19	88.02	368.01	0.9943	75.97	322.97	0.9933
20	80.44	338.21	0.9964	71.36	305.08	0.9954
21	57.26	232.29	0.9882	41.31	171.65	0.9984
22	79.99	321.70	0.9639	54.48	222.51	0.9666
23	103.40	411.12	0.9440	71.04	284.09	0.9403
24	52.97	209.94	0.9932	37.11	160.86	0.9920
25	67.93	277.00	0.9759	7.68	36.63	0.7985
26	97.49	405.27	0.9897	91.29	382.58	0.9830
27	28.53	119.72	0.9939	16.40	74.68	0.9922
28	25.78	108.11	0.9936	15.72	71.39	0.9940
29	12.51	53.46	0.5533	24.59	105.25	0.9954
30	- 9.80	- 35.94	0.2570	19.58	84.93	0.9878
31	- 32.24	- 125.35	0.5503	15.72	69.61	0.9768

* The function forms of No. 6 refer to No. 5 of reference[9].

参 考 文 献

- [1] Nordmeyer, F. R., Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1162(1968).
 [2] Nordmeyer, F. R., Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4295(1966).
 [3] 周保学等, 高等学校化学学报, **15**, 492(1994).
 [4] Kedzia, B. B. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 849(1968).
 [5] 臧 焰等, 无机化学, **3**(1), 66(1987).
 [6] Gao, X. et al., *Thermochem. Acta*, **47**, 215(1993).
 [7] Achar, B. N. et al., *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem, **1**, 7(1966).
 [8] Coats, A. W., Redfern, J. P., *Nature(London)*, **201**, 68(1964).
 [9] 李余增, 热分析, 清华大学出版社, 北京, 107, 94(1987).

**SYNTHESIS AND STUDIES ON THE NON-ISOTHERMAL
 KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF CHROMIUM()
 TRINICOTINAMIDE COMPLEX**

Zhou Baoxue Zhong Weike Huang Ping Jia Yuanjiang Wang Daqing
 (Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

A new complex $\text{Cr}(\text{Nica})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nica denotes nicotinamide) was prepared, and its kinetics of thermal decomposition was studied under non-isothermal condition. Its coordination structure was assigned on the basis of molar conductance, IR, UV, and X-ray. The non-isothermal kinetic data were analyzed by the Achar method and the Coats-Redfern method. The possible reaction mechanism at 2nd step is suggested by comparison of the kinetic parameters. The kinetic equation may be expressed as

$$d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot 3/2(1+\alpha)^{2/3} [(1+\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}.$$

The mathematical expression of the kinetic compensation effect of the thermal decomposition reaction have also been obtained.

Keywords: **Cr() complex** **nicotinamide** **thermal decomposition**
 non-isothermal kinetics