

14) 433-436

第4期  
1997年12月无机化学学报  
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4  
Dec., 1997

研究简报

1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)  
丁二酮-(1,4)合双铜(II)配合物的合成、表征、非等  
温热分解反应动力学及电化学性质

0614.121

单纯 贾殿赠<sup>\*</sup> 夏熙

(新疆大学化学系, 乌鲁木齐 830046)

关键词: β-二酮 双核配合物 非等温热分解 电化学性质

铜配合物

## 0 前言

4-酰代吡唑酮是近几年才合成的一类新型双β-二酮螯合剂,它具有多个配位氧原子,可以与希土金属形成单核或双核配合物<sup>[1]</sup>,引起了人们极大兴趣。过渡金属蛋白质和蛋白酶广泛存在于自然界中,而金属离子之间的相互作用往往是其化合物生物功能的主要因素之一。因此,合成一系列的过渡金属配合物对于人们了解金属蛋白和金属酶的生理活性提供了合适的模型。本文报道了1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-(1,4)合双铜配合物的热分解反应动力学及电化学性质。采用微分法和积分法相结合的方案,对该配合物非等温热分解反应动力学数据进行了处理。推断非等温分解过程为一维扩散反应机理。其动力学方程: $da/dt = Ae^{-E/RT} 1/2a$ ,动力学补偿效应表达式: $\ln A = 0.1794E + 0.1689$ 。另外,利用粉末微电极技术<sup>[2]</sup>对标题配合物的氧化还原性质进行了研究,推测了其可能的机理。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂

PMBP:1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5,化学纯。BPMPBD:双β-二酮1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮(1,4)(L),参照文献<sup>[3]</sup>方法合成,其它试剂均为分析纯。

## 1.2 仪器及测试方法

C、H、N含量由美国PE-240C型元素分析仪测定,红外光谱由美国Nicolet-170X付立叶变换红外光谱仪测定,KBr压片,热重分析用美国PE-TGA7型热重分析仪测定,流动N<sub>2</sub>气氛,升温速率10℃/min。循环伏安法用美国Model 660 Electrochemical Workstation作测试。

收稿日期:1996-10-29。 收修改稿日期:1997-05-05。

\* 通讯联系人。

第一作者:单纯,男,24岁,硕士研究生,研究方向:配位化学。

### 1.3 配合物的合成

#### 1.3.1 双核 $\text{Cu}_2\text{L}_2$ 的制备

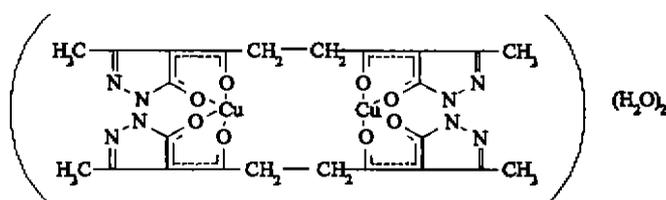
取 BPMPBD 0.25 mmol 溶于含有 0.50 mmol KOH 的 40 ml 无水乙醇溶液中,在 60 °C 加热和搅拌下滴加 20 ml 0.50 mmol  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液,立即有少量黄绿色沉淀生成,继续反应 3 小时,生成大量黄绿色沉淀,冷却,放置过夜,抽滤,分别用蒸馏水及无水乙醇各洗涤沉淀三次,真空 60 °C 干燥。产率 86%。分子式:  $\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  元素分析结果:实验值(%): C, 56.70; H, 4.28; N, 10.86。计算值(%): C, 56.53; H, 4.32; N, 10.99。

1.3.2 单核  $\text{Cu}(\text{PMBP})_2$  的制备参照文献<sup>[1]</sup>合成。产率 92%。分子式:  $\text{CuC}_9\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  元素分析结果:实验值(%): C, 66.34; H, 4.60; N, 8.75。计算值(%): C, 66.07; H, 4.21; N, 9.06。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及有关性质

由元素分析结果可知,配合物符合化学式  $\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 实测元素分析结果与理论计算值基本吻合,推测配合物结构可能为:



这一配位形式被红外光谱及热重分析所证实,另外该配合物不溶于水,也不溶于乙醇、甲醇、丙酮、苯、氯仿、四氢呋喃、乙腈等有机溶剂。

### 2.2 配合物的红外光谱

在自由配体 BPMPBD 的 IR 谱中,分别在  $1613 \text{ cm}^{-1}$  和  $1555.2 \text{ cm}^{-1}$  处出现两个强的共振吸收峰,这是由于 BPMPBD 中羰基的共轭作用引起的。形成金属配合物后,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  分别移至  $1608 \text{ cm}^{-1}$  和  $1538 \text{ cm}^{-1}$  处,峰吸收的强度大大减弱,这是由于羰基上的氧与金属离子发生配位,共轭体系上的电子向 M-O 键上转移的结果<sup>[5]</sup>。另外在低波数区出现了  $\nu_{\text{M}-\text{O}}$  的新吸收峰,这些新吸收带的位置分别是:  $515.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $479.6 \text{ cm}^{-1}$ , 由此表明  $=\text{C}-\text{O}^-$  和金属离子发生配位。同时在 IR 中  $3429 \text{ cm}^{-1}$  处出现一宽而强的水峰,这与热重分析配合物有 2 个结晶水相吻合。

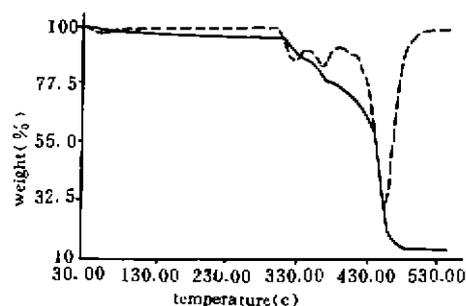


图 1 配合物  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  的 TG、DTG 曲线  
Fig. 1 TG and DTG curves of the complex

### 2.3 配合物的热分解过程及热分解动力学机理

配合物的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示,配合物的热分解过程分为四个阶段(见下)。

step	decomposition process	mass loss(%)
1	$\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{63^\circ\text{C} \sim 296^\circ\text{C}} \text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	3.01(3.53)
2	$\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8 \xrightarrow{296^\circ\text{C} \sim 344^\circ\text{C}} \text{Cu}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_8 + 4\text{CH}_2 + 4\text{CH}_3$	10.24(11.38)
3	$\text{Cu}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_8 \xrightarrow{344^\circ\text{C} \sim 388^\circ\text{C}} \text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4 + 4\text{CO}$	10.17(10.99)
4	$\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4 \xrightarrow{388^\circ\text{C} \sim 515^\circ\text{C}} 2\text{CuO}$	60.00(58.60)

\* Values in parenthesis are calculated values.

依据 TG、DTG 曲线,对配合物第四步热分解过程进行了非等温动力学研究,从 TG 和 DTG 曲线上分别取基础数据,分解百分数  $\alpha$ , 温度  $T$  和  $(d\alpha/dt)$ , 列于表 1。

表 1 从 TG 和 DTG 曲线上取得的第四步分解反应的基础数据

Table 1 Data for Step 4 of Decomposition of the Complexes Obtained from the TG and DTG Curves

No	$\alpha$	$T_i/K$	$da_i/dt$	No	$\alpha$	$T_i/K$	$da_i/dt$	No	$\alpha$	$T_i/K$	$da_i/dt$
1	0.2454	689.0	10.21	9	0.5105	715.4	24.350	17	0.7704	727.5	33.28
2	0.2696	693.4	11.43	10	0.5526	717.6	27.010	18	0.7949	728.6	33.44
3	0.2910	696.7	12.59	11	0.6212	720.9	29.620	19	0.8190	729.7	33.46
4	0.3152	700.0	13.69	12	0.6455	722.0	30.750	20	0.8426	730.8	33.91
5	0.3432	703.3	15.00	13	0.6702	723.1	31.330	21	0.8650	731.9	32.70
6	0.3772	706.6	18.85	14	0.6952	724.2	32.070	22	0.8900	733.0	30.91
7	0.4960	709.9	19.74	15	0.7204	725.3	32.650	23	0.9169	735.2	27.90
8	0.4710	712.2	21.99	16	0.7455	726.4	33.230				

sample mass: 3.798 mg; scanning rate: 10°C/min

采用微分法中的 Achar 法和积分法中的 Coats-Redfern 法,通过对比 19 种不同机理<sup>[6]</sup>时的动力学参数,推断热分解的反应机理。

$$\text{Achar 法}^{[7]} \ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = \ln A - E/RT \quad (1)$$

$$\text{Coats-Redfern 法}^{[8]} \ln[g(\alpha)/t^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT \quad (2)$$

将 19 种机理时的函数  $f(\alpha)$ ,  $g(\alpha)$  分别代入(1)和(2)式,以  $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$  及  $\ln[g(\alpha)/t^2] \cdot g(\alpha)$  分别对  $1/T$  用最小二乘法进行线性回归分析,求得不同机理函数时的动力学参数  $E$ 、 $A$  值及相关系数  $r$  值。比较两种方法所得结果发现,当  $f(\alpha) = 1/(2\alpha)$ ,  $g(\alpha) = \alpha^2$  时,微分法和积分法求得值  $E$ 、 $\ln A$ 、 $r$  符合较好。 $E = 248.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln A = 42.49$ ,  $r = 0.9936$ 。此结果和 Kissinger 法计算得到的  $E = 244.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  基本一致。因此可推断第四步热分解反应机理为一维扩散机理。其非等温动力学方程为:  $d\alpha/dt = Ae^{-E/RT} \cdot 1/(2\alpha)$ 。由于  $E$ 、 $A$  值受实验条件的影响,根据动力补偿效应表达式  $\ln A = aE + b$ , 利用 19 种机理求得的  $E$ 、 $\ln A$  数据,以  $\ln A - E$  用最小二乘法进行线性拟合,求得动力学补偿效应关系式为:  $\ln A = 0.1794E + 0.1689$ 。

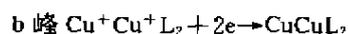
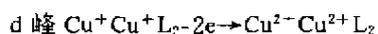
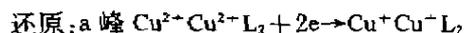
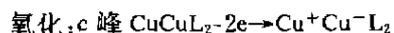
### 2.4 固体配合物的循环伏安法研究

单核  $\text{Cu}(\text{PMBP})_2$  的 CV 图,有一对 Redox 峰,阳极  $E_{pa} = 0.1891 \text{ V}$ , 阴极  $E_{pc} = -1.0441 \text{ V}$ ,  $E_{pa} - E_{pc} > 56.5/n$ ,  $I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ , 初步判断此过程为不可逆的氧化还原。增加扫描速度, 阴极峰

的间距增大,这进一步证明氧化还原过程为不可逆。推测氧化还原机理为一步单电子转移:



双核  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  的 CV 图,在 1~1.6 的扫描范围内,有二个还原峰(a 峰)  $E_{pc1}=0.1136\text{V}$ , (b 峰)  $E_{pc2}=-0.815\text{V}$ ,两个氧化峰  $E_{pa1}=-0.5594\text{V}$ (c 峰),  $E_{pa2}=0.2269\text{V}$ (d 峰),注意到 b、c 两峰的分离程度  $E_{pa1}-E_{pc2}>56.5/\text{nmV}$ ,增加扫描速度,b 峰向负方向移动,c 峰向正方向移动,说明此过程为不可逆。通过和单核  $\text{Cu}(\text{PMBP})_2$  作比较,判断 b、c 可能是一步双电子的氧化还原机理。同理,  $E_{pa2}-E_{pc1}=0.1133\text{V}>56/\text{nmV}$ ,说明 a、d 氧化还原过程也为不可逆,分别用峰电流对扫描速度的平方根作图,均为直线关系,这说明氧化过程为扩散控制。判断机理为:



### 参 考 文 献

- [1] 邢雅成、李小静、闫 兰、杨汝栋,高等学校化学学报,1992,13(1),14.  
 [2] Cha, C. S.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Liu, P. F. J. *Electroanal. Chem.*, 1994, 368(1,2), 47.  
 [3] 董学畅、刘复初、赵雁来,化学学报,1983, 41,848.  
 [4] Madai, S. K.; Nag, K. *Inorg. Chem.*, 1963, 22, 2567.  
 [5] 中本一雄,黄德如、汪仁庆译,无机和配位化合物红外和拉曼光谱,北京:化学工业出版社,1986,237.  
 [6] 李余增,热分析,北京:清华大学出版社,1987,44.  
 [7] Narahtri, B. N.; Achar; Bridley, G. W.; Sharp J. H. *Proc. Int. clay conf. Jersalem*, 1966, 1, 67.  
 [8] Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature*, 1964, 201, 68.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, NON-ISOTHERMAL KINETIC OF THE THERMAL DECOMPOSITION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 1,4-BIS-(1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-PYRAZOLONE-4')-1,4-BUTANEDIONE COPPER( I ) BINUCLEAR COORDINATION COMPOUND

Shan Chun Jia Dianzen Xia Xi

(Department of Chemistry, Xuzhou University, Wuzhenqiang 830046)

The paper reported the synthetic procedure and character of Copper( I ) binuclear coordination compound of 1,4-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,4-butanedione. The non-isothermal kinetic of the thermal decomposition of the complex has been studied from the TG-DTG curves by means of the Achar et al and Coats-Redfern methods. The electrochemical characterization of the complex were studied by means of powder microelectrodes technique.

Keywords: Cu( I ) binuclear coordination compound non-isothermal thermal decomposition  
 electrochemical property  $\beta$ -dione