

②709-714

第6期  
1999年11月无机化学学报  
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 6  
Nov. , 1999三(O,O'-二异丙基二硫代磷酸酯)合钴(Ⅲ)和  
双(O,O'-二乙基二硫代磷酸酯)合镍(Ⅱ)及其  
吡啶加合物的热行为和热分解反应动力学陈恕华<sup>a\*</sup> 陆振荣<sup>b</sup> 朱多林<sup>a</sup> 俞运鹏<sup>a</sup> 孙建平<sup>b</sup><sup>a</sup> 镇江师范专科学校化学系, 镇江 212003; <sup>b</sup> 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006

用 TG-DTG-DSC 热分析技术研究了三(O,O'-二异丙基二硫代磷酸酯)合钴(Ⅲ)、双(O,O'-二乙基二硫代磷酸酯)合镍(Ⅱ)及其后者与吡啶或 4-甲基吡啶加合物在氮气气氛中的热行为; 用传统的微商法(A-B-S)和积分法(C-R 法)以及分别由 Malek、Dollimore 提出的两种新型的热分析动力学方法协同处理 TG 数据, 获得了四种配合物的热分解反应动力学参数  $E$  和  $A$ , 确定了反应机理。对它们的热行为和分子结构之间的关系进行了讨论; 并试就本文所用的几种数据处理方法作了比较。

关键词: O,O'-二烷基二硫代磷酸酯 钴、镍配合物 吡啶加合物  
TG-DTG-DSC 热分解反应动力学

分类号: O643.1

0614.812

0614.813

## 0 引言

二烷基二硫代磷酸酯类物质具有良好的配位性能, 可以作为萃取剂用于镍钴、钴锰的分离<sup>[1,2]</sup>, 它们与钴、镍所形成的配合物具有杀菌性能及抑制酶的水解作用等生物活性, 在非极性溶剂中溶解度较高, 可以用作石油添加剂、高聚物防老剂和抗氧化剂等<sup>[2,3]</sup>, 有广泛的用途。此外, 由于这些配合物中金属离子的配位能力未被饱和, 它们能作为电子受体与作为电子给予体的中性分子再形成加合物(adduct)<sup>[4]</sup>, 因此, 引起了人们的很大兴趣。前人曾对这些物质的合成、晶体和分子结构等进行了研究<sup>[2,4,5-7]</sup>, 但对它们的热行为研究仍属鲜见, 而其热分解反应动力学的研究则未见报道。热分析技术在配合物研究中是一种常用的表征手段, 但其提供的结果常于现象的描述, 其动力学分析结果也难免只有充实数据库的作用。为了尝试建立配合物的热行为与其分子结构之间的联系, 作者选择了标题所列的一组配合物:  $\text{Co}[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)\text{PS}_2]_3$  (简作  $\text{Co}(\text{dptp})_3$ ,  $\text{dptp}$ =二异丙基二硫代磷酸酯)和  $\text{Ni}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2$  (简作  $\text{Ni}(\text{detp})_2$ ,  $\text{detp}$ =二乙基二硫代磷酸酯), 以及后者分别与吡啶(Py)和 4-甲基吡啶(Mpy)所形成的加合物  $\text{Ni}(\text{detp})_2(\text{Py})_2$  和  $\text{Ni}(\text{detp})(\text{Mpy})_2$  作为研究对象, 因为它们在结构上有一定的可比性和代表性(如配位

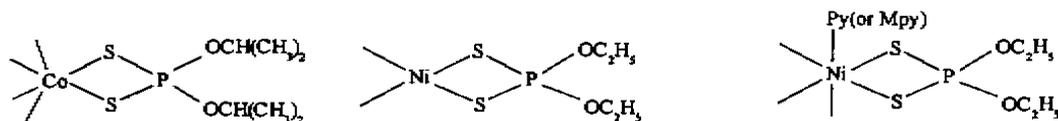
收稿日期: 1998-12-04。 收修改稿日期: 1999-02-24。

江苏省教育委员会自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 陈恕华, 男, 54 岁, 教授; 研究方向: 物理化学、反应动力学。

数、配位类型和配体中取代烷基构型等因素的不同):



Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (abbr. Co(dtppt)<sub>2</sub>)    Ni[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (abbr. Ni(detp)<sub>2</sub>)    Ni[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> (abbr. Ni(detp)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>)

用 TG-DTG 和 DSC 法观察了它们在氮气气氛中的热行为,并用传统的和近年来国际上提出的两种新型的热分析动力学方法协同处理 TG 数据,得到了这些配合物在非等温条件下热分解反应动力学参数和反应机理;并就热行为和结构之间的关系进行了讨论,对几种热分析动力学方法作了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 配合物的合成及鉴定

Ni(detp)<sub>2</sub> 按文献<sup>[2,6]</sup>制备, Ni(detp)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub> 和 Ni(detp)(MPy)<sub>2</sub> 的合成则如文献<sup>[7]</sup>所述, Co(dtppt)<sub>2</sub> 的制备同文献<sup>[6]</sup>。上述配合物的元素分析和光谱表征等结果均见有关的研究报告<sup>[6,7]</sup>,本文中用作热分析的样品纯度均与 X 射线法测定结构的单晶样品相同。

### 1.2 热分析

热分析在美国 P-E 公司生产的 Delta 系列 TGA-7 和 DSC-7 型热重分析仪和差示扫描量热仪上进行;样品预先压碎,用量为 3~5 mg,气氛条件为动态高纯氮,流量为 30 mL·min<sup>-1</sup>, TGA 分析中所用升温速率分别为 2.5、5.0、7.5、10.0 和 15.0 °C·min<sup>-1</sup>, DSC 分析中为 5.0 °C·min<sup>-1</sup>,测定的温度范围均为 30~600 °C。

## 2 动力学分析的数据处理方法

在用非等温热分析法研究非均相体系(固态)的反应动力学中,由于反应体系本身的复杂性及 Arrhenius 参数 *E* 和 *A* 之间的内在协变性(动力学补偿效应, KCE),依赖单一 TA 曲线数据得到的动力学结果常常是不确定的<sup>[9]</sup>。为此,在本文中协同采用了传统的和新型的动力学数据处理方法。

### 2.1 微商法和积分法

本文选用传统的微商法中的 Achar-Brindley-Sharp 法和积分法中的 Coats-Redfern 法,分别用 15 种常见的动力学机理函数代入,根据所得二个方程的线性优劣比较和 *E* 值的协调性来判断最可能的活化能 *E* 值和反应机理函数 *f*(*α*) 或 *g*(*α*) 的形式,作为初步结论。

### 2.2 Malek 法<sup>[8,10]</sup>

对在不同加热速率 *β* 下测得的多条 TA 曲线数据用非机理函数型方法(又称等转化率法或多重扫描速率法)进行处理获得 *E* 值是近年来提倡的方法<sup>[8]</sup>。基于我们以往的工作体会<sup>[11]</sup>,作者采用了近年来由 Malek 等人提出的方法。其中,在求取活化能的步骤中应用了 Ozawa 法和 Kissinger 法。在该法中得到的全部动力学结果, *E*、*A* 和 *f*(*α*) 可与 2.1 中的结果相比较。值得注意的是在 Malek 法中也考虑了由 Sestak-Berggren 提出的经验动力学机理函数 S-B 模式在内<sup>[8]</sup>。

### 2.3 Dollimore 法<sup>[10,12]</sup>

最近, Dollimore 等人提出了一个不从 Arrhenius 速率常数公式导出的方法, 其中的机理函数判断要结合 TG 曲线的形状、反应始终温度在曲线上的特点、DTG 曲线的半峰宽和最大反应速率处的转化率  $\alpha_{\max}$  值。作者试用此法对反应动力学机理函数作了进一步的探讨。

限于篇幅, 对以上方法不作赘述, 在参考文献中也略去熟知的部分方法出处, 只列有关综述, 原文可跟踪检索而得。

## 3 结果和讨论

### 3.1 配合物的热行为

所有配合物在  $\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时测得的热分解行为数据均列于表 1, 部分 TG-DTG 和 DSC 曲线见图 1 和图 2。

表 1 配合物的热行为数据  
Table 1 Thermal Behavior of the Studies Complexes

complex <sup>a</sup>	DSC(temp. / $^\circ\text{C}$ )	TG-DTG(temp. / $^\circ\text{C}$ )		mass loss/%		probably expelled composition
	$T_p^b$	range	$T_p$	TG	theory	
Ni(detp) <sub>2</sub>	82, 105(endo), 231(exo)	157~510	231	87.25	86.43	2detp
Ni(detp) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	112(endo)	Stage I: 60~134	109	26.73	26.25	2Py
	210(exo)	Stage I: 134~506	214	64.08	63.74	2detp
Ni(detp) <sub>2</sub> (MPy) <sub>2</sub>	126(endo)	Stage I: 58~139	120	30.70	30.25	2MPy
	199(exo)	Stage I: 139~524	203	59.88	60.20	2detp
Co(detp) <sub>3</sub>	143(endo), 219(exo)	106~592	184	90.89	91.56	3dtp

a: detp=O, O'-diethylthiophosphate, dtp=O, O'-diisopropylthiophosphate, Py=pyridine, MPy=4-methylpyridine

b:  $T_p$ : peak temperature; endo: endothermic, exo: exothermic

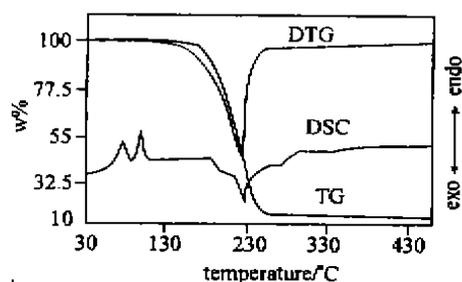


图 1 Ni(detp)<sub>2</sub> 的 TG-DTG-DSC 曲线  
Fig. 1 TG-DTG-DSC curve of complex Ni(detp)<sub>2</sub>

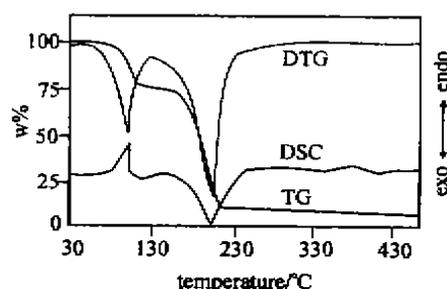


图 2 Ni(detp)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub> 的 TG-DTG-DSC 曲线  
Fig. 2 TG-DTG-DSC curve for complex Ni(detp)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>

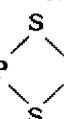
#### 3.1.1 热分解形式

二种单纯的二烷基二硫代磷酸酯配合物均以一步分解的形式同时失去全部配体分子, 余下金属单质, 而二种配合物的加合物则均以较明显的两步分解形式, 先同时失去二个吡啶(Py)或 4-甲基吡啶(MPy)分子, 然后再失去配体分子。与文献<sup>[2]</sup>不同, 即使从不同加热速率  $\beta$  测定的 TG-DTG 曲线上, 均未见到有明显的二个吡啶分子分步失去, 形成一个不稳定中间物

Ni(detp)<sub>2</sub>Py 的迹象(一般来说,利用不同的  $\beta$  可有助于揭示部分交盖的反应步骤<sup>[8]</sup>)。DSC 曲线显示,在 Ni 配合物中,加合物分子吡啶(或甲基吡啶)的失去伴随有一个中等强度的吸热峰,而配体分子二烷基二硫代磷酸酯的失去则伴随有一个较强的放热峰,且其峰温均大致上与 DTG 相符。有趣的是在 Ni(detp)<sub>2</sub> 的 DSC 曲线中,在低温区有二个小而敏锐的吸热峰,而在其 TG-DTG 曲线上未见有相应的失重现象,这可能是配合物在热分解前发生了某些物相变化或熔融所致<sup>[13]</sup>。Co(dptp)<sub>3</sub> 的 DSC 曲线上也分别出现了一个吸热峰和一个放热峰,但吸热峰的位置在热分解开始之后。由于该吸热峰很弱,且 Co(dptp)<sub>3</sub> 的配体是单纯的 dptp,加上 TG 和 DTG 曲线均未有任分步分解的迹象,因此并不影响其一步分解的结论。

### 3.1.2 热稳定性

单纯配合物的热稳定性要较之加合物好,后者的吡啶(或甲基吡啶)分子在 60℃ 左右即开始解离,这说明作为加合物分子尽管它们和二烷基二硫代磷酸酯一样以配位形式与金属离子

相结合,但其键能 N-Ni 毕竟较之形成螯合环的  Ni 差,这与 Shunichiro Ooi 在结构分析

中得出的 Ni-N 间键长为 2.11(1) Å,而无任何双键成份的结论比较一致<sup>[4]</sup>。至于吡啶分子中取代甲基的存在则对整个配合物的热行为未有明显影响。另一方面,同样的配体分子 detp 的分解温度在单纯的配合物和加合物中也不一样,这除掉实验误差的原因外,分子结构因素可能也起了一定的影响:在单纯的配合物中 Ni-S 键的键长为 2.21 Å,而在有吡啶分子存在的加合物中,由于 Ni 离子净正电荷的减少,而导致 Ni-S 之间的净电作用减少,使键长增加 2.49 Å,从而键能削弱之故<sup>[7]</sup>。对同为单纯配合物的 Ni(detp)<sub>2</sub> 和 Co(dptp)<sub>3</sub> 而言,前者较之后者稳定。这一方面可能是由于金属离子不同,另一方面配位数不同导致的空间效应也不同。而且在后者的配体分子中,取代烷基为异丙基,前者则为乙基,由于取代基的不同,尤其是支链型的异丙基

通过自身的空间效应导致了 P 四面体夹角的增大,使  M-P 螯合环张力增大,从而使 S 原子与金属离子间的键能下降<sup>[2]</sup>,这可从该类物质结构分析中得出的键长数据获得证明(Ni-S, 2.21 Å; Co-S, 2.32 Å)<sup>[4,6,7]</sup>。

### 3.2 热分解反应动力学

用各种方法处理 TG 数据后获得的动力学结果如表 2 所示。其中列于 Malek 法下的  $E$  是 Ozawa 法和 Kissinger 法的平均值。由表中不难看出,加合体 Py(或 MPy)的分解活化能较小,而 Co 配合物的  $E$  值较高。由于每一步反应的四个活化能数值均较接近,因此有相当的可靠性。在动力学机理函数的确定,二烷基二硫代磷酸酯在单纯的 Ni、Co 配合物中的解离四种方法得到的结果完全一致,分别为二维扩散的 D2 和三维扩散的 D3 模式,即  $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^1$  和  $f(\alpha) = (3/2)[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$ 。在加合物中 detp 的分解也基本上判断为 D2 模式(只是 A-B-S 法中发现 D2 和 D3 的线性几乎一样)。吡啶(或 4-甲基吡啶)的分解模式的四种结果则各不相同,这说明它们的分解反应比较复杂,偏离由理想状态下导出的传统机理函数较大,因而用依赖单一 TG 曲线数据进行分析的 A-B-S 法和 C-R 法不能得到一致的结论<sup>[8]</sup>,而 Dollimore 法的优点是无需将各种机理函数逐一代入尝试,但有时的结果只能提供一个浓缩的可能范围<sup>[10,12]</sup>,本文即为此种情况。Malek 法得到的结果为 S-B 模式,即  $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$ ,由于

这是一种考虑了现实反应状况与理想模式的偏离,用二个参数  $m$  和  $n$  调节后使之尽量拟合实测 TA 曲线的经验模式,因此也许更能反映比较复杂过程的机理<sup>[8,10]</sup>。用 Malek 法所得的吡啶分解的 S-B 模式中,  $m=0.3577$ ,  $n=0.6892$ ; 而 4-甲基吡啶的分解则是:  $m=0.2506$ ,  $n=0.7254$ 。

表 2 配合物热分解反应动力学分析结果  
Table 2 Thermal Decomposition Kinetics of the Studied Complexes

complex	A-B-S method <sup>a</sup>		C-R method <sup>a</sup>		malek method			doillmore method
	$E/(kJ \cdot min^{-1})$	KM <sup>b</sup>	$E/(kJ \cdot min^{-1})$	KM	$E/(kJ \cdot min^{-1})$	$\ln A$	KM	KM
Ni(detp) <sub>2</sub>	94.64	D2	96.58	D2	100.46	28.58	D2	D2
Ni(detp) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>								
Stage I	81.46	R2	84.37	D4	79.34	23.35	SB <sup>c</sup>	R2,D4
Stage I	93.37	D2,D3	96.01	D2	95.68	26.49	D2	D2
Ni(detp) <sub>2</sub> (MPy) <sub>2</sub>								
Stage I	82.21	R2	80.65	D4	80.65	24.07	SB	R2,D4
Stage I	92.44	D2,D3	94.88	D2	97.35	25.83	D2	D2
Co(dtp) <sub>2</sub>	118.8	D3	115.6	D3	125.3	29.42	D3	D3

a: A-B-S method, Achar-Brindley-Sharp method; C-R method; Coats-Redfern method

b: KM; kinetic model c: SB; Sestak-Berggren model

### 参 考 文 献

- [1] Sabot J. L. et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, 40(6), 1129.
- [2] Livingstone S. E., Minkelson A. E. *Inorg. Chem.*, 1970, 9(11), 2545.
- [3] Gupta A. K. S. et al *Can. J. Chem.*, 1987, 45, 2993.
- [4] Shun'ichiro Ooi, Quintus Fernando *Inorg. Chem.*, 1987, 6(8), 1558.
- [5] Charmberlain C. S., Drago R. S. *Inorg. Chem. Acta.*, 1979, 32, 75.
- [6] XU Zheng (徐正), YU Yun-Peng (俞运鹏) et al *Gaodeng Xueyao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1988, 9(5), 432.
- [7] LIU Shi-Xiong (刘世雄), LIN Chi-Chang (林焯昌) et al *Youji Huaxue (Chinese Organ. Chem.)*, 1987, 5, 396.
- [8] LU Zhen-Rong (陆振荣) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 14(2), 119.
- [9] Malek J. *Thermochim. Acta*, 1991, 188, 153; 1992, 200, 257.
- [10] LU Zhen-Rong (陆振荣) *Xuandai Kexue Yiqi (Chinese Modern Scientific Instruments)*, 1998, 5, 27.
- [11] LU Zhenrong et al *Thermochim. Acta*, 1995, 255, 281; 1992, 210, 205.
- [12] Dollimore D et al *Thermochim. Acta*, 1998, 282~283, 13; 290, 73.
- [13] Lu Zhenrong, Yang Li *Thermochim. Acta*, 1991, 188, 135.

**THERMAL BEHAVIOR AND DECOMPOSITION KINETICS OF  
TRI(O, O'-DIISOPROPYLDITHIOPHOSPHATE) COBALT ( II ) AND  
BIS(O, O'-DIETHYLDITHIOPHOSPHATE) NICKEL ( I ) AND ITS  
ADDUCTS WITH PYRIDINE**

CHEN Shu-Hua<sup>a</sup> LU Zhen-Rong<sup>b</sup> ZHU Duo-Lin<sup>a</sup> YU Yun-Peng<sup>a</sup> Sun Jian-Ping<sup>b</sup>

<sup>(<sup>a</sup>Department of Chemistry, Zhenjiang Teacher's College, Zhenjiang 212003)</sup>

<sup>(<sup>b</sup>The Testing and Analysis Centre, Suzhou University 215006)</sup>

Thermal behavior of tri(O, O'-diisopropylidithiophosphate) cobalt ( II ),  $\text{Co}(\text{dptp})_3$  and bis(O, O'-diethyldithiophosphate) nickel ( I ),  $\text{Ni}(\text{detp})_2$  and its adducts with pyridine  $\text{Ni}(\text{detp})_2(\text{Py})_2$ , or 4-methylpyridine,  $\text{Ni}(\text{detp})_2(\text{MPy})_2$  in a dynamic nitrogen atmosphere was investigated by TG-DTG and DSC techniques. Some conventional kinetic methods: differential method (Achar-Brindley-Sharp method) and integral method (Coats-Redfern method), and two newly proposed kinetic methods by Malek and Dollimore respectively were jointly used to process the TG data to obtain the thermal decomposition kinetic parameters, E and A to determine the kinetic model functions for all title complexes. In addition, their thermal behavior and decomposition patterns were discussed and interpreted in terms of their structural features. Finally, the four kinetic methods used in the present paper were compared.

**Keywords:** O, O'-dialkyldithiophosphate cobalt, nickel complex pyridine adduct  
TG-DTG-DSC thermal decomposition kinetics