

四种苯甲酰丙酮合铜和 1,1,1-三氟-3-(2-噻吩基)丙酮合铜的偶氮二吡啶长链配合物的热分析研究

陆振荣^{*1} 丁元晨¹ 徐颖¹ 李宝龙² 张勇²

(¹ 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

(² 苏州大学化学化工系, 苏州 215006)

摘要: 用热重法(TG)研究了4种苯甲酰丙酮合铜和1,1,1-三氟-3-(2-噻吩基)丙酮合铜的偶氮二吡啶一维长链聚合配位化合物在动态氮气气氛下的热行为,结合元素分析和能谱技术,确定了各步分解的组分,并讨论了其晶体结构与热性质的关系。应用新的非线性等转化率法,并结合其他方法考察了各步分解反应的属性,进行了动力学分析,并试对传统动力学方法的适用性进行了讨论。

关键词: 聚合配位化合物; 铜; 1,1,1-三氟-3-(2-噻吩基)丙酮; 苯甲酰丙酮; 偶氮二吡啶; 热分析; 热分解反应动力学

中图分类号: O614.121; O643.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0181-05

TA Study on Four One-Dimensional Chain Copper Complexes with Benzoylacetone or 1,1,1-Trifluoro-3-(2-thenoyl)-acetone Bridged through Azobispyridine Ligands

LU Zhen-Rong^{*1} DING Yuan-Chen¹ XU Ying¹ LI Bao-Long² ZHANG Yong²

(¹Testing and Analysis Center, Suzhou University, Suzhou 215006)

(²Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract: TA study on the four one-dimensional chain copper complexes with benzoylacetone or 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)-acetone bridged through azobispyridine ligands was carried out in a dynamic nitrogen atmosphere. Supplemented by using both elemental analysis and EDS techniques, their thermal behavior and the composition of their intermediate products were examined and discussed in connection with their crystal structure. Thermal decomposition kinetics was investigated employing a newly proposed non-linear isoconversional method, together with four other kinetic methods. The usability of conventional kinetic method was also discussed.

Key words: self-assembly of coordination polymer; copper; 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)-acetone; benzoylacetone; azobispyridine; TA; Thermal decomposition kinetics

自聚合配位化合物(self-assembly of coordination polymers) 由于其独特的多样结构和作为催化剂、特种性能(如磁学、光学和电子学)^[1-3]材料方面的潜在应用价值而引起了人们的广泛兴趣。在这些配合物中,由于金属的配位环境允许向一维、二维或三维的方向扩展,而其结构中又有一类刚性的、多方位的、起“间隔”(spacer)作用的有机配体存在,因此,配合

物的空间构型往往可被准确地预言。例如,一个具有两个空余的或是可被取代的活性位置的配合物,就可以由一个起桥梁作用的配体将配合物连接成为聚合度很大的一维长链式配位聚合物。4,4'-偶氮二吡啶(4,4'-AZPY)和3,3'-偶氮二吡啶(3,3'-AZPY)就是这类能起连接作用的有机配体^[4-6]。

我们^[7,8]曾合成和研究了以4,4'-AZPY和3,3'-

收稿日期:2004-07-05。收修改稿日期:2004-09-10。

*通讯联系人。E-mail: zrlu@suda.edu.cn

第一作者: 陆振荣, 男, 58岁, 教授; 研究方向: 物理化学, 热分析动力学。

AZPY作为链接配体,与苯甲酰丙酮(BZAC)合铜和 1,1,1-三氟-3-(2-噻吩基)丙酮(TTA)合铜分别形成的 4 种混合配位体系的一维长链式配位聚合物: $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 、 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ 和 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$,并研究了它们的晶体结构。鉴于人们研究该类特殊结构配合物的热性质和热行为的工作还鲜有报道,作为上述工作的扩展,在本文中,我们用 TG-DTG 技术观察了它们在氮气气氛中的热行为,研究了它们的热性质和结构之间的关系,并应用近年来国际热分析界推荐^[9,10]的由 Vyazovkin^[11,12]等提出的非线性等转化率法,以及其他方法研究了这些物质的热分解反应动力学。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

配合物的合成和晶体结构均见前报^[7,8]。

1.2 热分析测定

热分析测定在 SDT-2960 型热分析仪(美国 TA 仪器公司)上进行。用流量为 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的动态氮气作为测定环境气氛。仪器在测定前用公司提供的标样进行温度和重量校正。升温速率($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)分别为 5, 10, 15 和 20, 测温范围为室温到 600°C 。EA1110 元素分析仪(Carlo-Erba 公司)和 PV9900 型能谱仪(EDS, EDAX 公司)被用来分别对热分解的中间产物和最后残渣中的有关元素进行分析^[13-15]。

2 热分析动力学方法

由国际热分析和量热学学会(ICTAC)组织的专题系列研究报告^[9,16-19]和一些综述^[20-22]都阐述了用热分析动力学方法研究固体反应的长处和不足。国际热分析界提倡应用建筑在多种加热速率之上的等转化率法来核实其他方法所获得的动力学参数。在这些方法中最为广泛使用的是 Flynn-Wall-Ozawa 法, Kissinger 法和 Friedman 法^[22]。但是,由于这类方法在导出时对“约化活化能”(X=E/RT)的数值适用范围都有各自的限制,因此往往在使用中不被注意而引入误差。为此,本文尝试引用了近年来国际上最为提倡的由 Vyazovkin 提出的非线性等转化率法^[11,12](“非线性”的提法用于表示与传统等转化率法都是线性形式的区别)进行 TG-DTG 数据的动力学分析和比较。简要介绍如下:

由不定温动力学方程的积分式

$$g(\alpha) = (A/\beta)I(E, T) \quad (1)$$

$$\text{式中}, I(E, T) = \int_0^T \exp(-E/RT) dT \quad (2)$$

则,在用不同加热速率法 $\beta_i (i=1, \dots, n)$ 所测得的一系列 TG 曲线上在相同的某个转化率 α 处,有

$$\begin{aligned} (A_\alpha/\beta_1)I(E_\alpha, T_{\alpha 1}) &= (A_\alpha/\beta_2)I(E_\alpha, T_{\alpha 2}) \\ &= \dots = (A_\alpha/\beta_n)I(E_\alpha, T_{\alpha n}) \end{aligned} \quad (3)$$

即

$$\sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n [I(E_\alpha, T_{\alpha i})\beta_j] / [I(E_\alpha, T_{\alpha j})\beta_i] = n(n-1) \quad (4)$$

在上述式中, $j=1, \dots, n$ 。由于(3)式中的 T_α 是总具有一定的实验误差的测定值,因此,(4)式可以下式的条件表示:

$$\ln(n-1) - \sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n [I(E_\alpha, T_{\alpha i})\beta_j] / [I(E_\alpha, T_{\alpha j})\beta_i] = R_{\min} \quad (5)$$

于是,选用一系列可能的 E 值进行尝试,能使上式得到最小值的 E 值,即为最可能的活化能数值。上式中的 $I(E, T)$ 积分可用 Senum-Yang^[23]近似计算。

在本文中所用的其他几种热分析动力学分析方法为 Flynn-Wall-Ozawa 法, Kissinger 法, Achar-Brindly-Sharp 法和 Coats-Redfern 法^[24]。

3 结果与讨论

3.1 热行为

图 1 汇总了 4 种标题配合物在氮气气氛下和升温速率为 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的失重曲线,表征它们热行为的特征温度(如每一步分解的起始温度 T_i 、终止温度 T_f 和相应的 DTG 曲线峰温 T_p)和失重百分率及可能分解的组分均列于表 1 中。为了更好地探讨化合物结构和热行为之间的关系,我们将以前报道的这些配合物的一些重要键长参数^[7,8]归纳在晶体结构示意图(图 2)中。

由图 1 和表 1 可见,4 种配合物在实验条件下分别以 3 种不同的形式发生热分解。 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 首先失去 1 个 H_2O 分子,经过一个比较稳定的温度区域后,再失去作为连接一维长链的“桥梁”配体分子 AZPY;然后再接着一个比较缓慢的分解过程,失去 2 个 BZAC 分子,最后残余物为金属铜粉。 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 和 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ 则均遵循两步分解模式,先失去 AZPY,然后分别是两个 BZAC 或 TTA 分子。而 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 则基本上只显示了一步分解模式——两个 TTA 分子与一个 AZPY 几乎不分先后地同时分解。

表 1 在氮气气氛下, $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$, $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ 和 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 的热分解数据 ($\beta=5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)Table 1 Thermal decomposition data for $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$, $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ and $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ under an Atmosphere of dynamic nitrogen ($\beta=5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Complex ^a	Stagy	TG-DTG temp. / °C			Loss of mass/%		Probable composition of expelled groups
		T_i	T_f	T_p	TG	calc.	
$[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	98	105	103	0.030 60	0.030 50	H_2O
	II	143	205	176	0.312 8	0.312 1	4,4'-AZPY
	III	213	543	352	0.54 84	0.549 6	2BZAC
$[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$	I	115	201	184	0.322 4	0.321 9	3,3'-AZPY
	II	215	552	364	0.566 2	0.561 9	2BZAC
$[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$	I	124	216	191	0.265 7	0.265 3	4,4'-AZPY
	II	218	564	369	0.642 7	0.643 1	2TTA
$[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$	I	162	583	—	0.908 4	0.907 5	2TTA + 3,3'-AZPY

Note: ^a BZAC, benzoylacetone, AZPY, azobispyridine, TTA, 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)-acetone.

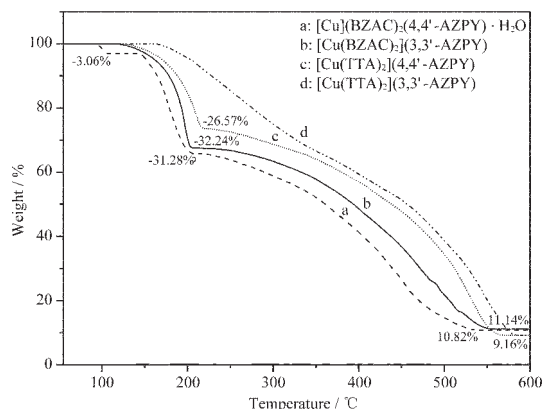


图 1 标题配合物的 TG 曲线

Fig.1 TG curves of $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$, $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$, $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$

上述热行为的假设不但为 TG 的失重百分数所提示,而且也作为对相应温度中间体的元素分析所证实:前面三种配合物在对应于 AZPY 分解步骤结束后的中间体中都没有检测到 N 元素的存在。

有意思的是,前三种配合物失去 AZPY 的起始温度次序从低到高依次为 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$, $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ 和 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(4,4'\text{-AZPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$,与这三种配合物中 Cu-N 配位键的键长递减次序 ($0.2496 \text{ nm} > 0.2428 \text{ nm} > 0.2286 \text{ nm}$) 相吻合(见图 2),说明键长在一定程度上反映了键的强弱,从而说明了热稳定性的差异。至于这 3 种配合物中,同样作为配体分子,却先后离去的事实可试作这样解释:一则 AZPY 分子是以 N 原子与 Cu 配位,而

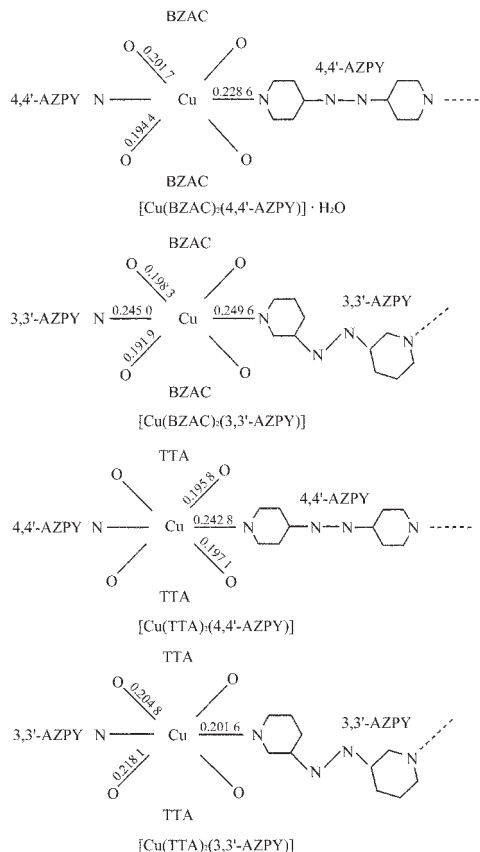


图 2 标题配合物的晶体结构示意图

Fig.2 Schematic drawing of title complexes (unit: nm)

BZAC 或 TTA 则均以 O 原子配位,前者的电负性明显小于后者,相应的 Cu-N 键 ($0.2286 \sim 0.2496 \text{ nm}$) 也明显大于 Cu-O 键的键长 ($0.1919 \sim 0.2017 \text{ nm}$),因而 Cu-N 的键能也弱于 Cu-O 键;二则 BZAC 和 TTA 都

是以 2 个 O 原子同时与 Cu 配位, 形成螯合环, 因而就显得更稳定。所以它不但后于 AZPY 分解, 而且分解的过程也远比 AZPY 长。至于配合物[Cu(TTA)₂(3,3'-AZPY)] 中两种配体的几乎同时分解可能是由于它的 Cu-O 键 (0.204 8 nm, 0.218 1 nm) 和 Cu-N (0.201 6 nm) 的键长趋于平均化。这也说明了即使是同一种键, 由于在不同的化学环境中, 其键长和键能也不尽相同, 从而在它们的热行为中也有了相应的反映。

3.2 热分解反应动力学

表 2 列出了在 4 种不同升温速率(β)下, 配合物中各种配体分解步骤的 DTG 峰温 T_p 。用多重扫描速率法 (multiple scanning method), Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa(F-W-O)法处理这些数据, 获得相应的活化能 E 和指前因子 A 。

由表 3 可知: 用两种多重扫描速率法所获得的活化能 E 值非常接近, 而且线性系数和标准偏差的

数值都表明实验数据代入的方程具有良好的线性。但是具体各步反应的属性, 即究竟是简单的一步反应还是混合的多步反应则尚未可知(如果是后者, 则再用单一扫描速率法, A-B-S 或 C-R 法进行动力学分析是没有意义的)。为此, 我们根据近年来 ICTAC 建议的采用等转化率法考察 E 值是否会随着转化率 α 变化, 来判定相应反应的属性^[25,26]。结果表明, 在 [Cu(BZAC)₂(3,3'-AZPY)] 的第一步分解(失去 3,3'-AZPY)、[Cu(BZAC)₂(4,4'-AZPY)]·H₂O 的第三步分解(失去 BZAC)和[Cu(TTA)₂(4,4'-AZPY)]的第二步分解(失去 TTA)反应中, 在分解步骤的后阶段, E 值均随着 α 有较为明显的变化(图 3 选择其中的两个步骤作为例子)。为了进一步探索这是由于反应的实际复杂性(即表观上是一步反应, 实际上是由多步反应混合而成), 还是由其他原因所致, 我们应用式(5), 在多重扫描速率法所获 E 值的基础上, 选用在其附近的不同数值进行尝试。结果发现, 即使在这些反应的后

表 2 在各种加热速率下配合物 DTG 曲线的峰温

Table 2 Peak temperature T_p of DTG curves at various heating rates β

Complex ^a	Stage	$T_p / ^\circ\text{C}$			
		$\beta=5$	$\beta=10$	$\beta=15$	$\beta=20$
[Cu(BZAC) ₂ (4,4'-AZPY)]·H ₂ O	II	176	186	193	197
	III	352	363	371	377
[Cu(BZAC) ₂ (3,3'-AZPY)]	I	184	196	205	210
	II	364	375	383	388
[Cu(TTA) ₂ (4,4'-AZPY)]	I	191	202	210	216
	II	369	381	389	395

^a The same as notation to Table 1, ^b heating rate / (K·min⁻¹).

表 3 用多重扫描速率法获得的热分解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition obtained using multiple scanning methods

Complex ^a	Stage	Method ^b	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A^c$	r^c	SD ^d
[Cu(BZAC) ₂ (4,4'-AZPY)]·H ₂ O	II	Kissinger	106.9	10.16	0.999 4	0.024 34
		F-W-O	108.9		0.999 5	0.010 55
	III	Kissinger	176.8	12.44	0.998 2	0.041 17
		F-W-O	178.2		0.998 5	0.017 78
[Cu(BZAC) ₂ (3,3'-AZPY)]	I	Kissinger	88.72	7.772	0.998 9	0.032 00
		F-W-O	91.8		0.999 1	0.013 82
	II	Kissinger	190.0	13.25	0.9991	0.028 93
		F-W-O	190.9		0.999 2	0.012 50
[Cu(TTA) ₂ (4,4'-AZPY)]	I	Kissinger	96.77	8.555	0.998 4	0.038 58
		F-W-O	99.55		0.998 7	0.016 57
	II	Kissinger	179.6	12.26	0.999 4	0.023 80
		F-W-O	181.2		0.999 5	0.010 23

^a The same as notation to Table 1, ^b F-W-O, Flynn-Wall-Ozawa equation, ^c r , linear coefficient, ^d SD, standard deviation, ^e the unit of A is s⁻¹.

阶段,能使式(5)保持最小值的基本上还是由多重扫描速率法所获得的数值(图3)。这就说明,这些反应还是属于简单的一步反应。我们认为,其高温端的 E 值偏离是由于所用F-W-O方程的适用局限性造成的:由于F-W-O法是建立在对积分型动力学方程的温度积分的Doyle近似之上的,其适用范围仅为 $28 < X < 50(X=E/RT)^{[27]}$ 。而上述反应的 E 值在同类反应中显得较低,和相应温度 T 的组合已经接近了(在高温端则超出了)该范围的临界状态,因此在反应的后阶段,即高温端出现了 E 值表观上的偏离。

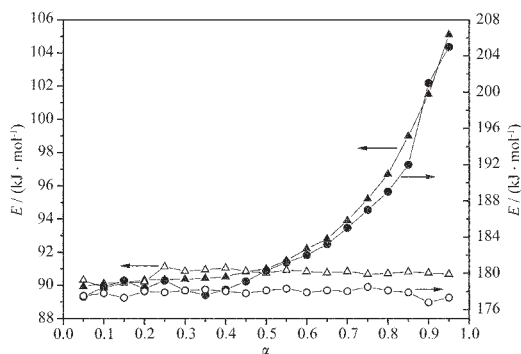


图3 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 和
 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$ 的 E - α 曲线

Fig.3 E - α curves

▲,△: the release stage of 3,3'-AZPY of
 $[\text{Cu}(\text{BZAC})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ by F-W-O and
Vyazovkin methods, respectively;
●,○: TTA of $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(4,4'\text{-AZPY})]$.

然后,应用微商法Achar-Brindly-Sharp(A-B-S)法和积分法Coats-Redfern(C-R)法处理TG曲线数据,结合43种常用的固体反应动力学机理函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)^{[24]}$,根据线性优劣和标准偏差大小,微商法与积分法结果的一致性,并以经过Vyazovkin法核实校正后的多重扫描速率法所得的结果作为依据,获得了整个的“动力学三因子”(kinetic triplet)— E , A 和 $f(\alpha)$, $g(\alpha)$ 。结果表明,在标题配合物中(由于 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(3,3'\text{-AZPY})]$ 呈现明显的配体分解相互覆盖的情况,因此未作动力学分析),AZPY的分解基本上都遵循 $R_n(n=2/3)$ 的模式,其活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)分别为90,98和108,数值的大小次序与其分解温度和键长相符合(亦即同一种键,其键长越短,键能越大,分解温度越高,其分解反应的表现活化能也就越大,见表1、3和图2);BZAC和TTA的分解分别为D3和D2模式,其活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)分别为177,190和180(见表3)。

参考文献:

- [1] Abrahams B F, Hoskins B F, Michael D M, et al. *Nature*, **1994**,**369**:727~729
- [2] Yaghi Q M, Li G. *Nature*, **1995**,**378**:703~706
- [3] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999**,**283**:1148~1150
- [4] Li B L, Liu H B, Chen J T, et al. *Chem. Lett.*, **2001**:902~903
- [5] Li B L, Liu H B, Xu Y, et al. *Chem. Lett.*, **2001**:214~215
- [6] Li B L, Liu H B, Xu Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2001**,**597**:21~30
- [7] Li B L, Zhu L M, Wang S W, et al. *J. Coord. Chem.*, **2003**, **56**:933~941
- [8] Li B L, Lang J P, Chen J, et al. *Chin. J. Chem.*, **2003**,**21**: 520~524
- [9] Maciejewski M. *Thermochim. Acta*, **2000**,**355**:145~154
- [10] Sbirrazzuoli N, Vincent L, Vyazovkin S. *Chem. Int. Lab. Syst.*, **2000**,**54**:53~60
- [11] Vyazovkin S. *J. Comput. Chem.*, **1997**,**18**:393~402;**2001**,**22**: 178~183
- [12] Vyazovkin S, Dollimore D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, **36**:42~45
- [13] Lu Z, Ding Y, Xu Y, et al. *J. Therm. Anal. Calor.*, **2002**,**70**: 985~994
- [14] LU Zhen-Rong(陆振荣), DING Yuan-Chen(丁元晨), XU Ying(徐颖), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(11):1107~1111
- [15] LU Zhen-Rong(陆振荣), DING Yuan-Chen(丁元晨), XU Ying(徐颖) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(9):920~924
- [16] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. *Thermochim. Acta*, **2000**,**355**:125~143
- [17] Vyazovkin S. *Thermochim. Acta*, **2000**,**355**:155~163
- [18] Burnham A K. *Thermochim. Acta*, **2000**,**355**:165~170
- [19] Roduit B. *Thermochim. Acta*, **2000**,**355**:171~180
- [20] Ortega A. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2001**,**33**:343~353;**2002**,**34**: 193~208;**2002**,**34**:223~236
- [21] Galwey A K. *Thermochim. Acta*, **2003**,**399**:1~29
- [22] LU Zhen-Rong(陆振荣) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**,**14**(2):119~126
- [23] Senum G I, Yang R T. *J. Therm. Anal.*, **1979**,**11**:445~447
- [24] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯) *Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)*, Beijing: Science Press, **2001**. 47,50,65,99,127~131
- [25] Vyazovkin S. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**,**19**:45~60
- [26] Vyazovkin S, Wight C A. *Thermochim. Acta*, **1999**, **340**~**341**: 53~68
- [27] Flynn J H. *Thermochim. Acta*, **1997**,**300**:83~92