

3-羟基-1-金刚烷甲酸镉(II)配合物的合成、表征、 晶体结构和热分解动力学研究

赵国良^{*1,2} 赵 霞² 施 霞² 胡晓春² 孔黎春²

(¹ 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江师范大学物理化学研究所, 金华 321004)

(² 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

摘要: 以氧化镉, 邻菲咯啉(phen)和 3-羟基-1-金刚烷甲酸($C_{10}H_{15}(OH)COOH$)为原料, 水热合成配合物 $[Cd(C_{10}H_{15}(OH)COO)_2(phen)_2] \cdot C_{10}H_{15}(OH)COOH \cdot 5H_2O$ 。用元素分析、红外光谱、 1H NMR 核磁共振、热重分析以及单晶衍射等手段进行表征, 测定了它的晶体结构; 晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$ 。测定了配合物的热分解情况, 并用 TG-DTG 方法研究了热分解动力学机理。

关键词: 3-羟基-1-金刚烷甲酸; 镉(II)配合物; 晶体结构; 热分解动力学

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0731-06

Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Kinetics of Thermal Decomposition of Cadmium(II) Complex with 3-hydroxy-1-adamantanecarboxylic Acid

ZHAO Guo-Liang^{*1,2} ZHAO Xia² SHI Xia² HU Xiao-Chun² KONG Li-Chun²

(¹ Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry,

Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

(² College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: A Cadmium(II) complex $[Cd(C_{10}H_{15}(OH)COO)_2(phen)_2] \cdot C_{10}H_{15}(OH)COOH \cdot 5H_2O$ was synthesized by hydrothermal synthesis from cadmium oxide, phenanthroline and 3-hydroxy-1-adamantane acid ($C_{10}H_{15}(OH)COOH$). It was characterized by elemental analysis, IR and 1H NMR spectra, TG-DTG. Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex, $C_{57}H_{72}CdN_4O_{14}$, crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=1.258\ 22(6)$ nm, $b=1.309\ 36(6)$ nm, $c=1.858\ 61(8)$ nm, $\alpha=77.032(2)^\circ$, $\beta=81.745(2)^\circ$, $\gamma=62.109(2)^\circ$, $V=2.634\ 6(2)$ nm³, $Z=2$, $M_r=1\ 149.6$, $F(000)=1\ 204$, $D_c=1.449$ Mg $\cdot$ m⁻³, $\mu(Mo\ K\alpha)=0.487$ mm⁻¹. The kinetic parameters were obtained from the analysis of TG curve by integral and differential methods. The functions of thermal decomposition reaction mechanism are: $f(\alpha)=3/2(1-\alpha)^{4/3}[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$, $g(\alpha)=[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{1/2}$, kinetic compensation effect equation $\ln A_1=2.965\ 8E_1+17.72$; $\ln A_2=2.983\ 9E_2+2.359\ 5$. CCDC: 683030.

Key words: 3-hydroxy-1-adamantanecarboxylic acid; cadmium(II) complex; crystal structure; kinetic of thermal decomposition

0 引 言

金刚烷基是一种高度对称、非常稳定的笼状烃, 以其为原料可合成多种单取代或多取代衍生

物, 由于结构特殊、性能优异, 因而被誉为新一代精细化工原料^[1]。从现有的报道来看, 不同的金刚烷二取代衍生物也具有良好特性^[2]。以邻菲咯啉作为螯合配体的金属螯合物已有大量报道^[3]。近几十年

收稿日期: 2007-11-26。收修改稿日期: 2008-02-18。

浙江省科技计划资助项目(No.2006C31028)。

*通讯联系人。E-mail: sky53@zjnu.cn

第一作者: 赵国良, 男, 44 岁, 理学硕士, 教授; 研究方向: 功能配位化学和热分析。

来,以有机羧酸为主要配体的配位化学已引起了人们的极大研究兴趣,到目前为止,已有许多不同种类和结构的羧酸配体及配合物被合成出来。羧酸本身或与其他配体混配,可形成单核、双核、多核配合物或配位聚合物。由于 Cd(II)配合物可以形成一维或二维链、网状超分子的新奇结构,以及具有多孔性、发光和特殊的催化性能等性质而越来越受到人们的重视^[4]。迄今为止,有关金刚烷甲酸配合物的合成与晶体结构鲜有报道^[5-7],但未发现含有 3-羟基-金刚烷甲酸镉(II)配合物的合成报道。

本文以氧化镉,邻菲咯啉(phen)和 3-羟基-1-金刚烷甲酸($C_{10}H_{15}(OH)COOH$)为原料,水热合成配合物 $[Cd(C_{10}H_{15}(OH)COO)_2(phen)_2] \cdot C_{10}H_{15}(OH)COOH \cdot 5H_2O$ 。用元素分析、红外光谱、核磁共振、热重分析以及单晶衍射等手段进行表征,确定了它的晶体结构;用 TG-DTG 方法测定了配合物的热分解动力学机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

氧化镉为化学纯,邻菲咯啉为分析纯,3-羟基-1-金刚烷甲酸自制,使用前在无水乙醇中进行重结晶提纯。

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型 C、H、N 自动元素分析仪;美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),KBr 压片,测定范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;瑞士 Bruker 公司 Bruker-400 型核

磁共振仪;瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA851^e 型热分析仪;德国 Bruker 公司 APEXII CCD 单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成

在 25 mL 反应釜中加入 1 mmol 氧化镉,2 mmol 邻菲咯啉和 2 mmol 3-羟基-1-金刚烷甲酸,然后加水至反应釜填充度为 70%~80%,混合均匀。调烘箱温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 48 h。冷却至室温,将滤液放置 60 d 后有大量黄色晶体产生。晶体经过滤,用水洗 3~4 次,干燥。

1.3 晶体结构测定及结构解析

选用大小为 $0.46\text{ mm} \times 0.15\text{ mm} \times 0.07\text{ mm}$ 的标题化合物单晶,在德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上上进行衍射实验。用辐射 $Mo\ K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在设定的 2θ 角范围内收集衍射数据。衍射数据经 L_p 因子校正。晶体结构由直接法解出。所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。除水上的氢原子外,其余氢原子均为理论加氢。水上的氢原子通过差值 Fourier 合成得到,并对键长和键角加以限制($d(O-H)=0.085\text{ nm}$, $d(H-H)=0.138\text{ nm}$),配合物的最后一致性因子 $R_1=0.053\,8$, $wR_2=0.158\,7$ 。晶体结构分析工作在 Pentium PC 计算机上用 SHELX-97 程序完成。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角分别列于表 2。

CCDC:683030。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the complex

Empirical formula	$C_{57}H_{72}CdN_4O_{14}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.487
Formula weight	1 149.6	$F(000)$	1 204
Temperature / K	296(2)	Crystal size / mm	$0.46 \times 0.15 \times 0.07$
Wavelength / nm	0.0710 73	θ range for data collection / ($^{\circ}$)	1.79 to 27.61
Crystal system	Triclinic	Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -24 \leq l \leq 23$
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected / unique	36 457 / 11 878
a / nm	1.258 22(6)	Completeness (θ to 27.61°) / %	97.1
b / nm	1.309 36(6)	μ_{max} and μ_{min} transmission / mm^{-1}	0.966, 0.916
c / nm	1.858 61(8)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
α / ($^{\circ}$)	77.032(2)	Data / restraints / parameters	11 878 / 19 / 721
β / ($^{\circ}$)	81.745(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.009
γ / ($^{\circ}$)	62.109(2)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.053\,8$, $wR_2=0.145\,3$
Volume / nm^3	2.634 6(2)	R indices (all data)	$R_1=0.071\,5$, $wR_2=0.158\,7$
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 700 and -708
Calculated density / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.449		

表2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex

Cd(1)-O(8)	0.231 3(2)	C(25)-O(6)	0.143 0(5)	Cd(1)-N(3)	0.236 6(3)
C(33)-O(4)	0.125 0(4)	Cd(1)-N(2)	0.238 6(3)	C(33)-O(5)	0.126 7(4)
Cd(1)-O(5)	0.240 2(2)	C(34)-N(4)	0.131 2(5)	Cd(1)-N(1)	0.244 0(3)
C(43)-N(3)	0.132 8(4)	Cd(1)-O(4)	0.252 0(3)	C(44)-N(3)	0.135 0(4)
Cd(1)-N(4)	0.252 1(3)	C(45)-N(4)	0.136 1(4)	C(17)-O(9)	0.143 5(6)
C(46)-N(1)	0.132 0(5)	C(22)-O(7)	0.122 9(4)	C(55)-N(2)	0.131 7(5)
C(22)-O(8)	0.128 4(4)	C(56)-N(2)	0.136 1(4)		
O(8)-Cd(1)-N(3)	97.24(10)	O(4)-Cd(1)-N(4)	162.11(9)	O(8)-Cd(1)-N(2)	86.58(10)
O(1)-C(11)-O(2)	121.4(4)	N(3)-Cd(1)-N(2)	152.62(10)	O(7)-C(22)-O(8)	123.2(3)
O(8)-Cd(1)-O(5)	119.23(9)	O(4)-C(33)-O(5)	121.3(3)	N(3)-Cd(1)-O(5)	83.14(9)
O(5)-Cd(1)-O(4)	52.82(8)	N(2)-Cd(1)-O(5)	118.59(9)	O(4)-Cd(1)-C(33)	26.40(9)
O(8)-Cd(1)-N(1)	152.38(10)	N(4)-Cd(1)-C(33)	171.48(10)	N(3)-Cd(1)-N(1)	99.26(10)
N(2)-Cd(1)-N(4)	85.32(10)	N(2)-Cd(1)-N(1)	68.8(1)	N(4)-C(34)-C(35)	123.4(4)
O(5)-Cd(1)-N(1)	84.75(9)	N(1)-Cd(1)-N(4)	80.68(9)	O(8)-Cd(1)-O(4)	83.37(9)
O(5)-Cd(1)-N(4)	144.93(9)	N(3)-Cd(1)-O(4)	126.98(9)	O(8)-Cd(1)-N(4)	85.16(9)
N(2)-Cd(1)-O(4)	80.36(9)	N(1)-Cd(1)-O(4)	103.75(9)	N(3)-Cd(1)-N(4)	68.12(10)

1.4 热分析

测试温度为 30~900 $^{\circ}\text{C}$, 氮气流量为 30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和 ^1H NMR 谱

配合物的红外光谱图中, 在 2907, 2852 cm^{-1} 处有强吸收峰, 是金刚烷环中的 CH 和 CH_2 的振动峰。1691 cm^{-1} 是游离羧酸中羰基的振动峰, 1622 和 1344 cm^{-1} 是单齿配位羧基的 C=O 和 C-O 的振动峰, 1543 和 1452 cm^{-1} 是双齿配位羧基的 C=O 和 C-O 的振动峰^[8]。另外 phen 的振动峰出现在 1515 cm^{-1} 处, ~3400 cm^{-1} 处的宽峰说明配合物中有水。

配合物的 ^1H NMR 谱, 邻菲咯啉: δ : 9.06(s, 2H); δ : 8.64(s, 2H); δ : 8.09(s, 2H); δ : 7.90(s, 2H)。3-羟基-1-金刚烷甲酸: δ : 4.31(s, 1.5H, -OH); δ : 2.04(s, 3H); δ : 1.56(s, 9H); δ : 1.48(s, 6H); δ : 1.43(s, 3H)。

2.2 晶体结构

配合物的晶体结构由 $[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{OH})\text{COO})_2(\text{phen})_2]$ 、游离的 3-羟基金刚烷甲酸和结晶水组成 (见图 1), 3-羟基金刚烷甲酸在其中呈 3 种形式: 单齿配位、双齿配位(螯合角 52.85(8) $^{\circ}$)和游离酸形式。Cd(II)与 2 个邻菲咯啉中的 4 个 N 原子、1 个 3-羟基金刚烷甲酸中的单齿配位氧原子和另 1 个 3-羟基金刚烷甲酸中的 2 个螯合配位的氧原子相连, 其中, N2,

N4, N3, O5, O4 处于赤道平面位置, O5 偏离平面较大, 其余 4 个原子基本处于平面上, N1 和 O8 处于轴向位置, N1-Cd1-O8 的轴向键角为 152.38(10) $^{\circ}$, 因此该配合物为畸变的五角双锥结构。Cd1-O5, Cd1-O4 的键长分别为 0.240 2(2) nm, 0.252 0(3) nm, 长于单齿配位的 Cd1-O8 键长(0.231 3(2) nm)。Cd-N 键的平均键长为 0.242 85 nm, 略短于相似的镉七配位化合物 $\text{CdCl}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)(\text{phen})_2$ ^[9], $[\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{bmal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[10]中对应的 Cd-N 平均键长, 长于 $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_2(\text{phen})_2$ ^[11]和 $\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ ^[12]中对应的 Cd-N 平均键长。

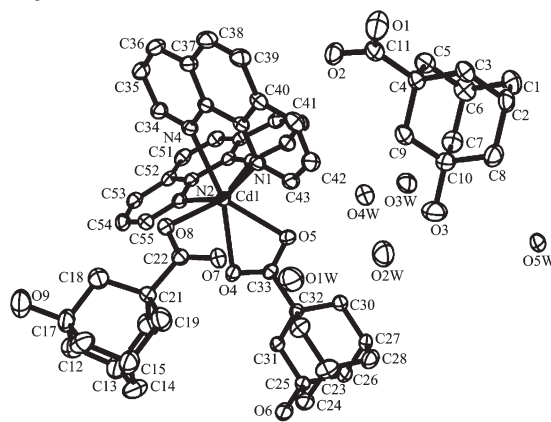


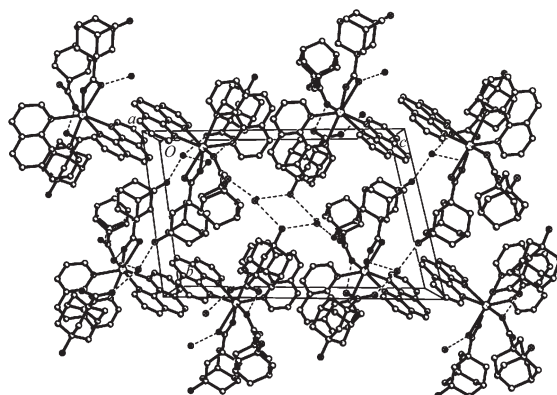
图1 配合物的分子结构图(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with thermal ellipse at the 30% probability

分子内 2 个邻菲咯啉环平面之间的二面角是

83.231(52)°, 每个 phen 配体均显示良好的共面性, 配合物分子通过对称的 phen 环之间的错位面对面方式反向堆积, phen 至 phen 面间距离交替为 0.348 70 nm 和 0.338 04 nm, 形成沿 *c* 轴方向的长链, 同时链与链的分子间存在氢键作用, 正是由于 π - π 堆积弱作用和这些氢键的存在, 使得各分子有序地连接成与 *bc* 面平行的二维网状的超分子结构(见图 2)。晶体结构中的 5 个自由水分子和 1 个游离的 3-羟基金刚烷甲酸分子之间大体形成了 4 种不同类型的氢键作用: 一是 3-羟基金刚烷甲酸分子上 OH 提供 H 原子与 O(W) 形成氢键($d(\text{O}\cdots\text{O})$ 0.278 2(6)~0.282 8(5) nm), 二是羧基氧原子 O2 提供氢与羧基氧原子 O8 形成氢键($d(\text{O}\cdots\text{O})$ 0.263 0(4) nm), 三是 H_2O 分子提供氢原子与 3-羟基金刚烷甲酸中羟基氧原子和羧基氧原子形成氢键($d(\text{O}\cdots\text{O})$ 0.202 9(4)~0.284 2(4) nm), 最后氢键存在于水分子之间($d(\text{O}\cdots$

O) 0.282 8(6)~0.295 6(7) nm)(见表 3)。



Symmetry code: A: $-x, -y, 1-z$; B: $1-x, 1-y, 1-z$; C: $-1+x, y, z$; D: $1-x, -y, 1-z$; E: $1-x, 1-y, -z$; F: $1+x, y, z$; G: $-x, 1-y, -z$

图 2 配合物中氢键连接的二维平面图(氢键用虚线表示)

Fig.2 Dlayer formed by hydrogen bonds in complex, with hydrogen bonds indicated by dashed lines

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond distances and angles in the complex 2

D-H $\cdots$ A	D-H / nm	H $\cdots$ A / nm	D $\cdots$ A / nm	D-H $\cdots$ A / (°)
O1W-H1WA-O2W	0.086(5)	0.226(6)	0.283 4(6)	124(6)
O2-H2-O8 ⁱ	0.085(8)	0.179(4)	0.263 0(4)	168(5)
O1W-H1WB-O3 ⁱⁱ	0.086(3)	0.224(6)	0.278 9(5)	121(6)
O3-H3-O1W ⁱⁱ	0.086(7)	0.238(6)	0.278 9(5)	110(5)
O2W-H2WA-O1W	0.085(8)	0.215(4)	0.283 4(6)	138(5)
O2W-H2WB-O9 ⁱⁱⁱ	0.085(6)	0.239(5)	0.279 4(6)	110(4)
O5W-H5WA-O4 ⁱⁱⁱ	0.085(4)	0.200(5)	0.284 2(4)	170(5)
O3W-H3WA-O1 ^{iv}	0.086(6)	0.203(3)	0.281 4(5)	151(5)
O6-H6-O3W ^v	0.085(3)	0.215(5)	0.282 8(5)	137(6)
O3W-H3WB-O4W	0.086(6)	0.198(6)	0.282 8(6)	169(7)
O4W-H4WA-O5	0.085(6)	0.199(6)	0.282 9(4)	170(6)
O4W-H4WB-O3W	0.085(4)	0.208(3)	0.282 8(6)	146(5)
O9-H9-O4W ^{vi}	0.086(6)	0.196(3)	0.278 2(6)	161.(7)
O5W-H5WB-O5W ^{vii}	0.085(3)	0.212 5(19)	0.295 6(7)	167(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $2-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $-1+x, y, z$; ^{iv} $1-x, -y, 1-z$;

^v $1-x, 1-y, -z$; ^{vi} $1+x, y, z$; ^{vii} $-x, 1-y, -z$.

2.3 热分析

图 3 为配合物的 TG 和 DTG 曲线, 由图 3 可见, 该配合物的分解分 3 步进行: 在 30~144.05 °C 之间有 1 个失重台阶, 质量损失为 7.62%, 与理论失 5 个水(7.40%)相对应。在 144.05~376.81 °C 之间为第 2 个失重台阶, 质量损失为 32.41%, 与理论失 2 个 phen(31.35%)相对应; 在 376.81~655.57 °C 之间为第 3 个失重台阶, 质量损失为 48.67%, 与理论失 3 个 3-羟基-1-金刚烷甲酸 (49.64%) 相对应, 残留量为

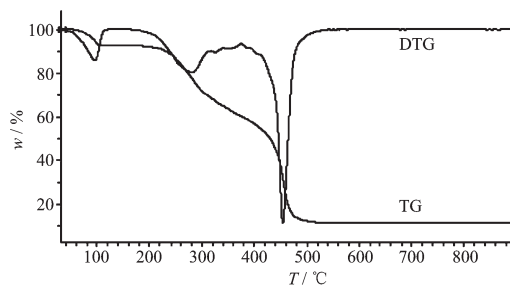


图 3 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG of the complex

11.30%,与CdO(理论值11.17%)相符。对它的第一步热分解反应做了机理研究。

2.3.1 实验原理

本文分别采用非等温 ACHAR 法^[13]

$$\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

和非等温 COATS-REDFERN 法^[15]

$$\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, α 为配合物的质量分解率, T 为绝对温度(分解率和温度的关系见图4), $f(\alpha)$, $g(\alpha)$ 分别是微分和积分函数, E 为表观活化能, A 为指前因子, R 为气体常数(单位是 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), β 为升温速率,利用文献^[14]中可能的 $f(\alpha)$, $g(\alpha)$ 形式(表4,Valensi-Carter 方程除

外),将配合物的 TG、DTG 曲线求得的热分解非等温动力学基础数据 α_i , T_i , $(d\alpha/dt)_i$ (见表5)代入公式(1)、(2),以 $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ 及 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 分别对 $1/T$ 用最小二乘法进行线性回归分析,得动力学参数(E , A)及相关系数 r ^[15]。

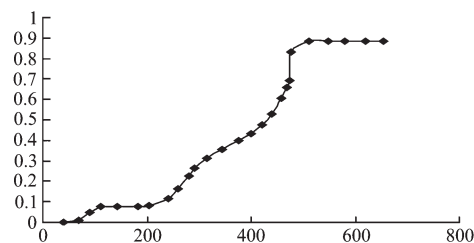


图4 配合物的分解率和温度的关系

Fig.4 Relationship curve of decomposition and temperature of the complex

表4 部分积分和微分动力学函数

Table 4 Some integral and differential coefficient kinetic function

Symbol	Integral kinetic function	Differential coefficient kinetic function	Mechanism
D1	α^2	$1/(2\alpha)$	One-dimensional diffusion
1D3	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (cylindrical symmetry)
2D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (spherical symmetry)
3D3	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
4D3	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{1/2}$	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
A1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	Random nucleation and nuclei growth ($n=1$)
A1.5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Random nucleation and nuclei growth ($n=1.5$)
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Random nucleation and nuclei growth ($n=2$)
R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Contractingsphere (spherical symmetry)
P1	α	1	Exponential nucleation
P2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Exponential nucleation
P3	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Exponential nucleation
P4	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Exponential nucleation
C2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$	Chemical reaction
C1.5	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$	Chemical reaction

表5 配合物的热分解非等温动力学数据

Table 5 Non-isothermal kinetic data of thermal decomposition of the complex

Data No.	α_i	T_i
1	0.390 855	83.24
2	0.494 126	87.12
3	0.609 16	91.01
4	0.734 653	94.92
5	0.853 608	98.91
6	0.942 499	103.01
7	0.983 024	107.33

2.3.2 数据处理

根据分解百分数 $a=(M_0-M)/(M_0-M_f)$

式中 M_0 :分解前的样品量, M_f :分解完毕的样品量, M :分解过程中的样品量。

从表6中的相关系数可知,该配合物第一步分解反应机理函数为: $f(\alpha)=(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$, $g(\alpha)=[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{1/2}$,所以该配合物的第一步脱水热分解机理为4D3。

利用补偿效应表达式^[14] $\ln A=aE+b$ (a , b 为补偿参数)和表中的微分动力学和积分动力学参数,以 $\ln A-E$ 关系用最小二乘法进行线性拟合,分别得: $a_1=2.965\ 8$, $b_1=17.93$, $r=0.997\ 2$; $a_2=2.983\ 9$, $b_2=2.359\ 5$, $r=0.999\ 2$,因此得到微分动力学和积分动力学补偿效应数学表达式分别为: $\ln A_1=2.965\ 8E_1+17.72$;

表 6 用积分法和微分法求得的配合物第一阶段热分解反应动力学参数

Table 6 Fitted data for the first stage thermal decomposition of the complex

No.	Integral kinetic			Integral kinetic differential coefficient kinetic		
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	r	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	r
D1	-58.040 9	-17.697	0.4825	82.400 89	21.876 6	0.951 2
1D3	34.023 38	9.868 7	0.549 2	118.599 2	32.404 75	0.9858
2D3	87.953 81	27.267	0.9721	145.503 3	41.733 2	0.996 7
3D3	-69.54	-26.346	0.653 3	69.458 48	14.902 23	0.944 1
4D3	249.735 9	81.893	0.972 1	253.360 8	78.705 81	0.987 6
A1	66.064 71	22.156	0.968 2	93.557 44	26.736 58	0.998 1
A1.5	32.837 81	10.785	0.905 9	60.332 2	15.332 77	0.998
A2	37.201 82	11.586	0.956 5	43.718 34	9.5281 68	0.997 8
R3	12.137 61	2.848 2	0.556 3	72.905 47	18.382 16	0.999 8
P1	-95.719 1	-32.471	0.825 1	44.202 21	9.1823 75	0.978 4
P2	-117.851	-40.205	0.899 1	19.057 35	0.3012 53	0.970 8
P3	-125.225	-42.597	0.915 9	10.676 01	-2.958 2	0.958 5
P4	-128.917	-44.148	0.923 2	6.4851 69	-4.797 18	0.937 3
C2	227.8452	76.782	0.9289	172.357 5	54.022 57	0.965 8
C1.5	146.958 3	48.776	0.941	57.991 81	15.114 1	0.898 9

$\ln A_2 = 2.9839E_2 + 2.3595$ 。

参考文献:

- [1] TAN Jing-Ming(谭镜明), GUO Jian-Wei(郭建维), LIU Sa(刘卅). *Advances in Fine Petrochemicals*, **2003**,9(4):46~50
- [2] HU Xiao-Chun(胡晓春), KONG Li-Chun(孔黎春), FENG Yun-Long(冯云龙), et al. *Journal of Zhejiang Normal University(Nat. Sci.)*, **2004**,27(2):152~154
- [3] DEGE Jihu(德格吉乎), HUANG Ru-Dan(黄如丹), LI Yang-Guang(李阳光), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,25(2):212~215
- [4] SHAO Yun(邵允), LI Chun-Xia(李春霞), ZHU Dong-Sheng(朱东升). *Journal of Northeast Normal University*, **2005**,37(3):45~48
- [5] Markus G, Bernhard K K. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**,265:271~274
- [6] FENG Yun-Long(冯云龙), HU Xiao-Chun(胡晓春), KONG Li-Chun(孔黎春). *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2002**,19(11):1109~1111
- [7] ZHU Zhi-Li(祝智力), FENG Yun-Long(冯云龙), LIN Hong(林鸿). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2005**,23(5):641~644
- [8] Nakamoto K(Huang D R, Wang R Q Translation). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industrial Press, **1986**.235~238
- [9] Cai T J, Jiang W J, Peng Z S, et al. *Kristallogr. NCS*, **2006**,221:231~232
- [10] SUN Ya-Guang(孙亚光), GAO En-Jun(高恩君), WEI De-Zhou(魏德洲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,21:897~899
- [11] Sen S, Saha M K, Kundu P, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**,288:118~121
- [12] Shi X, Zhu G S, Fang Q R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:185~191
- [13] CHEN Jing-Hong(陈镜泓), LI Chuan-Ru(李传儒). *Thermal Analysis and Application*(热分析及其应用). Beijing: Science Press, **1985**.177~181
- [14] LI Yu-Zeng(李余增). *Thermal Analysis*(热分析). Beijing: Tsinghua University Press, **1987**.91~107.
- [15] Hu R Z, Yang Z Q, Liang Y J. *Thermochim. Acta*, **1988**,123:135~151