

## 基于甘氨酸根及邻菲咯啉的锌(II)配合物合成、表征、结构及热分解

解凤霞\* 张 丹 张欣欣 华 敏

(西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048)

**摘要:** 以甘氨酸和邻菲咯啉为配体合成了配合物 $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 并通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱、热重分析、荧光光谱等对配合物的结构进行表征。结构分析表明: 配合物属于三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群, 晶胞参数:  $a=1.171\ 63(9)\ \text{nm}$ ,  $b=1.280\ 22(10)\ \text{nm}$ ,  $c=1.348\ 49(10)\ \text{nm}$ ,  $\alpha=74.480\ 0^\circ$ ,  $\beta=85.424\ 0(10)^\circ$ ,  $\gamma=69.807\ 0^\circ$ ,  $V=1.828\ 9(2)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=2$ 。运用微分 Achar 法和积分 Coats-Redfern 法, 对配合物在不同阶段的热分解反应动力学参数  $E$ 、 $\ln A$  进行了计算。荧光光谱实验表明该化合物在 370 nm 处有强的荧光发射。

**关键词:** Zn(II)配合物; 晶体结构; 热分解; 荧光

中图分类号: O614.24<sup>†</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2162-07

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.320

## Synthesis, Characterization, Structure and Thermal Decomposition of a Zn(II) Complex Derived from Glycine Acid Cation and 1, 10-Phenanthroline

XIE Feng-Xia\* ZHANG Dan ZHANG Xin-Xin HUA Min

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** The new complex  $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (gly=Glycine acid cation, phen=1, 10-phenanthroline) has been synthesized and structurally characterized by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and fluorescence spectrum. The complex crystal data: triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a=1.171\ 63(9)\ \text{nm}$ ,  $b=1.280\ 22(10)\ \text{nm}$ ,  $c=1.348\ 49(10)\ \text{nm}$ ,  $\alpha=74.4800^\circ$ ,  $\beta=85.4240(10)^\circ$ ,  $\gamma=69.807\ 0^\circ$ ,  $V=1.828\ 9(2)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=2$ . The TG-DTG of the complex was analyzed, and the  $E$  and  $\ln A$  were figured out by Coats-Redfern method and Achar method. Fluorescence spectrum showed that the complex has very strong luminescence at 370 nm. CCDC: 876328.

**Key words:** Zn(II) complex; crystal structures; thermal decomposition; fluorescence

邻菲咯啉及其衍生物的金属配合物和含有邻菲咯啉的混配金属配合物的研究近年来受到广泛重视, 这些配合物已经广泛应用于分子识别、分子催化、自组装、抗肿瘤药物、核酸探针、材料化学等研究领域<sup>[1-5]</sup>。尽管目前关于邻菲咯啉的研究报道很多, 特别是 Cu、Co、Zn 配位聚合物较多, 但是由于邻菲咯啉配体自身的结构特征, 通过采用不同的合成方法,

改变反应条件和金属-配体间的配比, 引入其他配体或客体分子, 依旧有新的结构出现<sup>[6-10]</sup>。

氨基酸是构成生物体内蛋白质、酶等生物大分子的基本结构单元, 是同时具有氨基和羧基的双官能团生物小分子配体。由于人体内  $\alpha$ -氨基酸的含量大大高于  $\beta$ -氨基酸的含量, 人们对  $\alpha$ -氨基酸金属配合物的兴趣更为浓厚。 $\alpha$ -氨基酸常作为二齿配体, 利

收稿日期: 2013-02-16。收修改稿日期: 2013-05-30。

西安工程大学博士基金(No.BS0902)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: xiefengxia2010@163.com

用其  $\alpha$ -碳上的羧基和氨基作为配位基团同金属离子作用,形成较稳定的五元环螯合物。生物体中的金属元素往往不是以自由离子的形式存在,而是经常与蛋白质、核酸等生物大分子配体形成金属配合物。蛋白质的基本结构就是氨基酸,所以生命体是一个多金属离子、多生物配体的集合体。氨基酸金属配合物等小分子生物配体的配合物不仅具有重要的生物功能,也是金属蛋白、金属酶等生物大分子维持其结构和功能所必需的活性中心<sup>[11-13]</sup>。因此,研究以氨基酸为配体的金属配合物具有重要意义。本文以邻菲咯啉、甘氨酸(Hgly)为配体,采用溶剂扩散法,合成出了含有 2 个配位单元的配合物 $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,并对其进行结构和性质报道。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

邻菲咯啉,甘氨酸,七水合硫酸锌,氢氧化钠以及其它试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。VarioELIII 型元素分析仪;Shimadzu FTIR-8400 型红外光谱仪(KBr 压片,测量范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ );Bruker APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪;f-4500 型荧光分光光度计;TGA/SDTA851° 型热重/差热同步热分析仪。

### 1.2 配合物 $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取邻菲咯啉 (1 mmol, 0.198 7 g)、甘氨酸(1 mmol, 0.075 9 g)、七水合硫酸锌(1 mmol, 0.287 4 g)溶于 10 mL 蒸馏水;氢氧化钠(0.5 mmol, 0.021 8 g)溶于 5 mL 蒸馏水;在搅拌下将两者混合。用磁力搅拌器将混合液加热至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  并搅拌,1 h 后,停止加热,自然冷却至室温。放置 2 个月之后,得出适于进行单晶结构分析的无色透明晶体,产率约为 31%。元素分析按  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{SZn}_2$  计算,实测值(括号内为计算值)(%):C, 36.75 (36.73);H, 4.93 (4.84);N, 9.16 (9.18)。溶解性测试结果显示:配合物易溶于水、乙醚;微溶于热甲醇、吡啶、苯、丙酮;不溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇、二甲基亚砷。

### 1.3 晶体结构的测定

选用尺寸为  $0.30\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 0.21\text{ mm}$  配合物单晶,用 Bruker APEX-II CCD 衍射仪进行衍射实验,在 296 K 下用 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )辐射为光源,以  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式收集衍射数据,并用 SADABS 方法进行半经验吸收校正,在  $2.335\text{ }^\circ \leq$

$\theta \leq 28.246\text{ }^\circ$  收集 24352 个衍射点,其中独立衍射点 6 412 个( $R_{\text{int}}=0.027\,0$ ),5 679 个  $I>2\sigma(I)$  的可观察衍射点用于结构分析和结构修正。晶体结构解析分别使用 SHELXS-97<sup>[14]</sup>、SHELXL-97 程序<sup>[15]</sup>完成。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用全矩阵最小二乘法进行结构修正,精修采用 SHELXL-97 程序<sup>[14]</sup>完成。最后偏离因子  $R_1=0.0421$  和  $wR_2=0.1082$ ,  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0519P)^2+5.8854P]$ ,其中  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。结构解析表明:配合物属三斜晶系,空间群  $P\bar{1}$ 。其晶胞参数为: $a=1.171\,63\,(9)\text{ nm}$ ,  $b=1.280\,22\,(10)\text{ nm}$ ,  $c=1.348\,49\,(10)\text{ nm}$ ,  $\alpha=74.480\,0^\circ$ ,  $\beta=85.424\,0^\circ$ ,  $\gamma=69.807\,0^\circ$ ,  $V=1.828\,9\,(2)\text{ nm}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1.661\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.455\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=946$ 。配合物的部分键长和键角见表 1。

CCDC: 876328.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的红外光谱

用 KBr 压片法测定标题配合物  $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  在  $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱。红外光谱显示:自由邻菲咯啉有 C-H 面外弯曲,振动位于  $734, 860\text{ cm}^{-1}$ ,形成配合物后分别移至  $727.8, 852.9\text{ cm}^{-1}$ ,面内弯曲振动由  $1\,470$  移至  $1\,427.1\text{ cm}^{-1}$ ,邻菲咯啉的环伸缩振动由  $1\,561$  移至  $1\,518.5\text{ cm}^{-1}$ ,这些变化都可认为是邻菲咯啉的氮原子与 Zn(II)配位引起的。在配合物的谱图中没有发现质子化羧基的特征峰,说明配合物中甘氨酸配体中的羧酸质子已经完全被脱去,这与配合物的单晶结构相一致, $1\,622.1\text{ cm}^{-1}$  为配合物中游离水的特征吸收。 $1\,210 \sim 1\,040\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为硫酸根的吸收。 $3\,343.94\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰属于 -OH、 $\text{H}_2\text{O}$  和甘氨酸氨基上的 N-H 的吸收。 $616.3\text{ cm}^{-1}$  为酰胺的弯曲振动吸收。

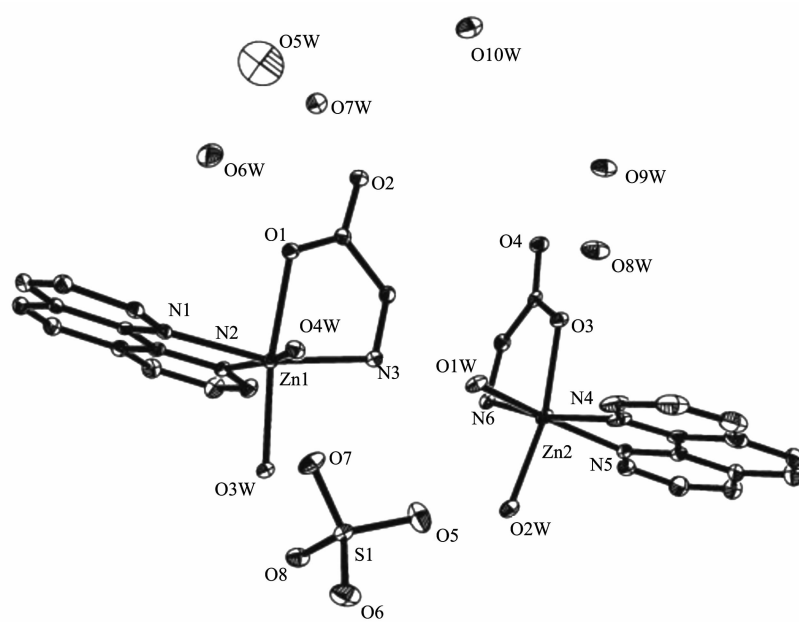
### 2.2 晶体结构描述

图 1 给出了配合物 $[\text{Zn}(\text{gly})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的晶体结构配位环境图,晶体结构表明配合物为二聚体,二聚体结构中包含 2 个配位单元,2 个配位单元的配位环境、配位方式是一致的。以 Zn(1)中心原子来分析,Zn(II)分别与 1 个邻菲咯啉分子中的 2 个氮原子(N(1)、N(2))、1 个甘氨酸根分子中 N(3)、O(1)以及 2 个水分子中氧原子(O(3W)、O(4W))配位,形成 1 个 6 配位的畸变八面体配位构型,其中 N(1)、N(2)、N(3)、O(4W)处于八面体的赤道位置,

表 1 配合物的部分键长和键角

Table1 Selected bond lengths (nm) and bond angles(°) of the complex

|                   |            |                   |            |                  |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|------------------|------------|
| N(1)-Zn(1)        | 0.213 4(3) | N(2)-Zn(1)        | 0.219 0(3) | N(3)-Zn(1)       | 0.211 6(3) |
| N(4)-Zn(2)        | 0.212 6(3) | N(5)-Zn(2)        | 0.218 7(3) | N(6)-Zn(2)       | 0.211 6(3) |
| O(1)-Zn(1)        | 0.215 5(2) | O(3)-Zn(2)        | 0.211 3(2) | O(1W)-Zn(2)      | 0.213 7(3) |
| O(2W)-Zn(2)       | 0.208 8(3) | O(3W)-Zn(1)       | 0.208 4(2) | O(4W)-Zn(1)      | 0.212 6(2) |
| O(3W)-Zn(1)-N(3)  | 94.91(10)  | O(3W)-Zn(1)-O(4W) | 91.84(9)   | N(3)-Zn(1)-O(4W) | 95.50(11)  |
| O(3W)-Zn(1)-N(1)  | 101.71(10) | N(3)-Zn(1)-N(1)   | 162.60(11) | O(4W)-Zn(1)-N(1) | 89.12(10)  |
| O(3W)-Zn(1)-O(1)  | 172.34(9)  | N(3)-Zn(1)-O(1)   | 77.62(10)  | O(4W)-Zn(1)-O(1) | 87.29(9)   |
| N(1)-Zn(1)-O(1)   | 85.88(10)  | O(3W)-Zn(1)-N(2)  | 88.67(10)  | N(3)-Zn(1)-N(2)  | 97.99(11)  |
| O(4W)-Zn(1)-N(1)  | 89.11(10)  | N(1)-Zn(1)-N(2)   | 77.48(10)  | O(1)-Zn(1)-N(2)  | 93.96(10)  |
| O(2W)-Zn(2)-O(3)  | 167.91(10) | O(2W)-Zn(2)-N(6)  | 93.13(11)  | O(3)-Zn(2)-N(6)  | 79.67(10)  |
| O(2W)-Zn(2)-N(4)  | 97.66(12)  | O(3)-Zn(2)-N(4)   | 90.62(11)  | N(6)-Zn(2)-N(4)  | 167.76(14) |
| O(2W)-Zn(2)-O(1W) | 87.66(10)  | O(3)-Zn(2)-O(1W)  | 83.43(10)  | N(6)-Zn(2)-O(1W) | 95.59(10)  |
| N(4)-Zn(2)-O(1W)  | 90.63(13)  | O(2W)-Zn(2)-N(5)  | 92.49(11)  | O(3)-Zn(2)-N(5)  | 97.96(11)  |
| N(6)-Zn(2)-N(5)   | 96.74(12)  | N(4)-Zn(2)-N(5)   | 77.10(15)  | O(1W)-Zn(2)-N(5) | 167.65(12) |



H atoms are omitted for clarity

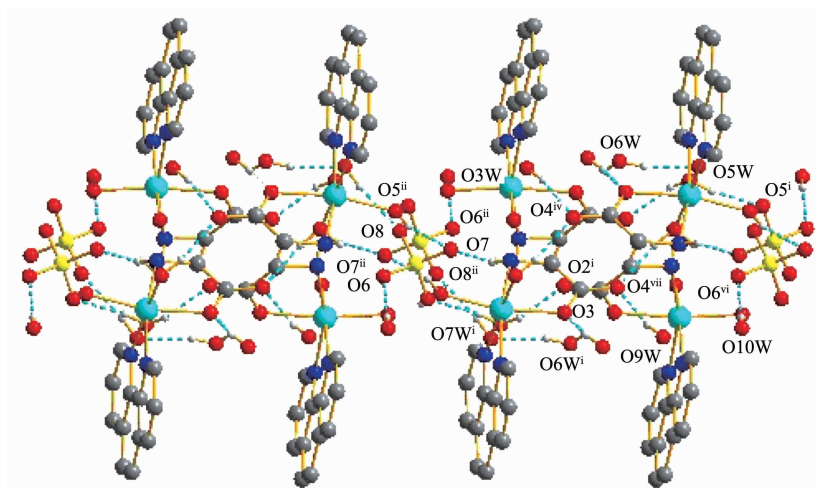
图 1 椭球几率为 30%配合物的分子结构

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

O(3W)、O(1)处于轴向位置。N(1)-Zn(1)-O(4W)、N(3)-Zn(1)-N(2)、N(3)-Zn(1)-O(4W)和 N(1)-Zn(1)-N(2)的键角分别为 89.11(10)°、97.99(11)°、95.50(11)°、77.48(10)°，键角总和为 360.09°，接近 360°，表明 N(1)、N(2)、N(3)、O(4W)组成一个近似平面。轴向位置的 O(3W)与处于赤道位置的原子之间的键角为：O(3W)-Zn(1)-N(1)、O(3W)-Zn(1)-N(2)、O(3W)-Zn(1)-N(3)和 O(3W)-Zn(1)-

O(4W)分别为 101.71(10)°、88.67(10)°、94.91(10)°和 91.84(9)，它们稍偏离 90°。处于轴向位置的 O(3W)、O(1)和八面体中心 Zn(II)的夹角 O(3W)-Zn(1)-O(1)为 172.34(9)，偏离 180°。

Zn-O 键长在 0.2084 (2)~0.2155 (2) nm 范围内，Zn-N 键长在 0.211 6(3)~0.219 0(3) nm 范围内。来自邻菲咯啉的 2 个氮原子 N(1)、N(2)与 Zn(1)的键长



Symmetry code (i)  $x+1, -y+1, -z+1$ , (ii)  $x, -y+1, -z+1$ , (iii)  $x, y, z-1$ , (iv)  $x+1, -y+1, -z$ , (v)  $x-1, y, z-1$ , (vi)  $x+1, y, z$ , (vii)  $x, y, z+1$ ; H atoms are omitted for clarity

图 2 配合物的氢键图

Fig.2 Hydrogen bonds of the complex

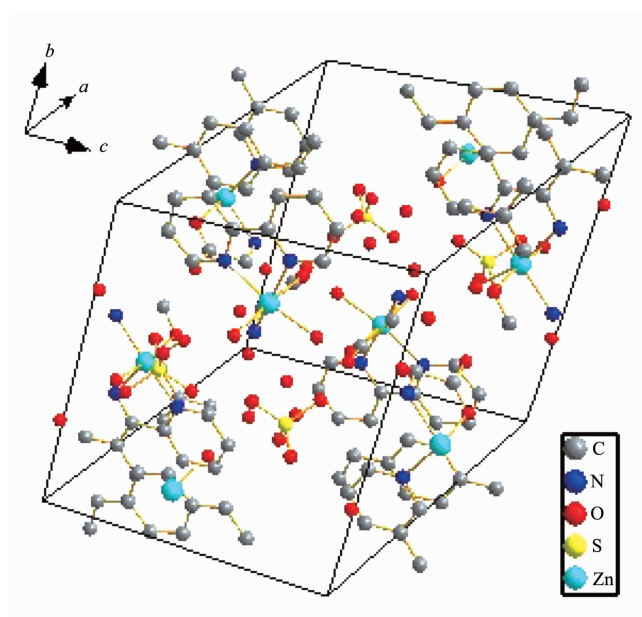


图 3 配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Cell packing diagram of the complex

(0.213 4(3)、0.219 0(3) nm)大于来自于甘氨酸的 N(3)-Zn(1)的键长(0.2116(3) nm)甘氨酸中的氨基氧与 Zn(1)离子的键长(O(1)-Zn(1) 0.215 5(2) nm)比来自配位水中氧的距离(O(3W)-Zn(1)0.208 4(2)nm;O(4W)-Zn(1) 0.212 6(2) nm)键长大。晶体结构中还包含 2 个游离的水分子和 1 个含有负电荷的抗衡阴离子硫酸根离子,这样,2 个配位单元分子间通过羧基氧与游离水,硫酸根中的氧与配位水及游离水中氧之间的氢键形成 1 个二聚体。

在晶体中,存在着丰富的 O-H...O、N-H...O 型氢键,主要的氢键数据列于表 2。参与氢键的原子主要有:配体甘氨酸上羧基氧原子、氢氧根中的羟基氧原子、水上的氧原子游离水和配位水中的羟基氧原子以及硫酸根中的氧原子。形成氢键的类型:游离水之间、游离水与配位水、羧基氧原子与游离水、羧基氧原子与配位水、羟基氧原子与羧基氧原子、羟基氧原子与游离水、硫酸根与游离水、硫酸根与配位水,这些丰富的氢键将相邻的配位单元连接起来形成三

表 2 配合物的主要氢键数据

Table 2 Hydrogen-bonding parameter for the complex

| D-H...A                            | <i>d</i> (D-H) / nm | <i>d</i> (H...A) / nm | <i>d</i> (D...A) / nm | ∠DHA / (°) |
|------------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| N(3)-H(3A)···O(7w) <sup>i</sup>    | 0.09                | 0.247 6               | 0.337 1               | 173.05     |
| N(3)-H(3B)···O(8) <sup>ii</sup>    | 0.09                | 0.242 7               | 0.315 4               | 138.02     |
| N(6)-H(6A)···O(7) <sup>iii</sup>   | 0.09                | 0.2417                | 0.303 1               | 167        |
| N(6)-H(6B)···O(9w) <sup>iv</sup>   | 0.09                | 0.243                 | 0.326 9               | 155.1      |
| O(1w)-H(1w)···O(4) <sup>iv</sup>   | 0.085               | 0.190 9               | 0.274 8               | 168.9      |
| O(1w)-H(2w)···O(6) <sup>ii</sup>   | 0.085               | 0.183 5               | 0.268 4               | 176.99     |
| O(2w)-H(3w)···O(7) <sup>ii</sup>   | 0.085               | 0.237 1               | 0.319 7               | 164.45     |
| O(2w)-H(3w)···O(6) <sup>ii</sup>   | 0.085               | 0.242 5               | 0.305 7               | 131.64     |
| O(2w)-H(4w)···O(10w) <sup>v</sup>  | 0.085               | 0.179 5               | 0.264                 | 172.3      |
| O(3w)-H(6w)···O(5) <sup>ii</sup>   | 0.085               | 0.187 3               | 0.271 6               | 171.27     |
| O(4w)-H(7w)···O(7)                 | 0.085               | 0.189 5               | 0.273 8               | 170.73     |
| O(4w)-H(8w)···O(2) <sup>i</sup>    | 0.085               | 0.183 3               | 0.272 9               | 173.4      |
| O(6w)-H(11w)···O(5w)               | 0.085               | 0.181 6               | 0.262 9               | 159.53     |
| O(6w)-H(11w)···O(7w)               | 0.085               | 0.258 7               | 0.330 6               | 142.96     |
| O(7w)-H(13w)···O(2)                | 0.085               | 0.188 8               | 0.267 6               | 153.53     |
| O(7w)-H(14w)···O(5) <sup>i</sup>   | 0.085               | 0.197 8               | 0.281 8               | 169.3      |
| O(8w)-H(15w)···O(6w) <sup>i</sup>  | 0.085               | 0.203 8               | 0.288                 | 170.59     |
| O(8w)-H(16w)···O(3)                | 0.085               | 0.205 9               | 0.2876                | 160.94     |
| O(9w)-H(18w)···O(4) <sup>iii</sup> | 0.085               | 0.188 7               | 0.2721                | 166.47     |
| O(10w)-H(20w)···O(6) <sup>vi</sup> | 0.085               | 0.193 3               | 0.2747                | 160.1      |

Symmetry code: (i)  $x+1, -y+1, -z+1$ , (ii)  $x, -y+1, -z+1$ , (iii)  $x, y, z-1$ , (iv)  $x+1, -y+1, -z$ , (v)  $x-1, y, z-1$ , (vi)  $x+1, y, z$ , (vii)  $x, y, z+1$

维网状结构。

### 2.3 配合物的荧光光谱分析

Zn<sup>2+</sup>离子为  $d^{10}$  电子组态, 不会发生  $d-d$  电子转移, 因此 Zn<sup>2+</sup>离子经常和一些具有共轭结构的有机配体形成很好的发光材料<sup>[16-17]</sup>。在温度为 293 K 条件下, 用荧光分光光度计记录了配体和配合物的浓度均为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液的发射光谱。以 300 nm 为

激发波长, 测得邻菲咯啉配体和配合物在 300~550 nm 的发射光谱(图 4)。

从图 4 看出在激发波长  $\lambda=300 \text{ nm}$  时配合物在 370 nm 处出现强的宽的吸收峰, 这种光谱被称为电荷转移光谱, 属于 LMCT 光谱带<sup>[18-19]</sup>。和配体的吸收光谱相比较发现: 甘氨酸本身是没有荧光性的; 邻菲咯啉在 370 nm 左右有吸收峰, 强度为 260; 而配合物吸收峰的强度很大, 达到了 3000, 说明没有荧光性质的甘氨酸在与锌(II)发生配位作用以后形成的五元环加强了配体邻菲咯啉的共轭度, 从而使配合物的结构刚性增强, 荧光强度显著增强。

### 2.4 配合物的热重分析

在氮气流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、升温速度为  $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的实验条件下测定了配合物的热重曲线。

#### 2.4.1 热解特性

图 5 为配合物的 TG-DTG 曲线。TG 曲线上的 3 个失重台阶表明配合物的分解经过的 3 个阶段: 第一步分解发生在 80~130  $^{\circ}\text{C}$  范围内, 失重率 5.65%, 根据失重率推测应该为结晶水的失去 (理论失重率 5.79%); 在 179~330  $^{\circ}\text{C}$  之间配合物经历第二步分解,

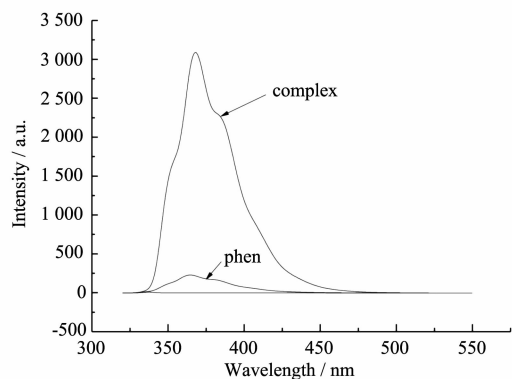


图 4 配体及配合物的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence emission spectra of the complex and ligand

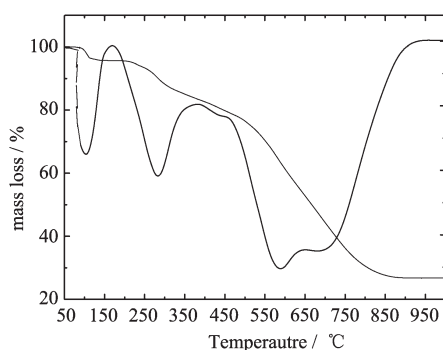


图 5 配合物的 TG、DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves of the complex

失重率 10.17%; 在 340~860 °C 之间有一个大的失重台阶, 失重率 55.79%, 这是由于配合物的主体骨架结构发生分解; 860 °C 以后, 样品质量趋于平衡, 配合物的分解过程结束, 根据样品剩余质量为 25.39%, 推测出标题配合物在氮气气氛中最终分解为碳酸锌和氢氧化锌的混合物 (理论值 24.55%), 分解产物通过红外光谱实验得到进一步验证。

### 2.5.2 动力学分析

对 30 个不同的机理函数  $f(\alpha)$ , 运用微分 Achar 法和积分 Coats-Redfern 法, 对其不同阶段的热分解反应动力学参数  $E$ 、 $\ln A$  进行了计算。两种方法中以

表 4 配合物第三步热分解 Achar 法和 Coats-Redfern 法计算结果

Table 4 Results between the calculation results of Achar method and Coats-Redfern method for the third decomposition step the complex

| Function number | Achar method                            |                        |         | Coats-Redfern method                    |                        |         |
|-----------------|-----------------------------------------|------------------------|---------|-----------------------------------------|------------------------|---------|
|                 | $E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\ln(A/\text{s}^{-1})$ | $R$     | $E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\ln(A/\text{s}^{-1})$ | $R$     |
| 1               | 54.89                                   | 3.146                  | 0.825 6 | 78.547                                  | 6.59                   | 0.945 6 |
| 2               | 70.15                                   | 5.063                  | 0.949 4 | 86.029                                  | 7.285                  | 0.966 4 |
| 3               | 77.651                                  | 5.635                  | 0.979 8 | 89.42                                   | 6.4                    | 0.974 1 |
| 4               | 91.334                                  | 7.138                  | 0.99    | 96.638                                  | 7.71                   | 0.984 7 |
| 5               | 8.503                                   | -2.889                 | 0.363   | 13.809                                  | -2.877                 | 0.938 1 |
| 6               | 2.976                                   | -3.619                 | 0.089 8 | 12.493                                  | -2.999                 | 0.903 6 |
| 7               | 45.712                                  | -0.715                 | 0.748 1 | 72.13                                   | 3.147                  | 0.928 5 |
| 8               | 132.385                                 | 14.083                 | 0.922 1 | 66.164                                  | 1.978                  | 0.907 9 |
| 9               | 49.797                                  | 4.098                  | 0.878   | 47.597                                  | 3.389                  | 0.983 9 |
| 10              | 29.329                                  | 1.056                  | 0.725 9 | 27.131                                  | 0.191                  | 0.977 9 |
| 11              | 19.095                                  | -0.55                  | 0.534   | 16.899                                  | -1.601                 | 0.967 6 |
| 12              | 8.861                                   | -2.274                 | 0.2     | 6.666                                   | -3.849                 | 0.905 5 |
| 13              | 234.01                                  | 29.212                 | 0.988 7 | 231.786                                 | 28.696                 | 0.988 8 |
| 14              | 3.744                                   | -3.221                 | 0.042 7 | 1.55                                    | -5.967                 | 0.445 9 |
| 15              | 111.201                                 | 12.7                   | 0.964 5 | 108.993                                 | 12.126                 | 0.987 5 |
| 16              | 172.606                                 | 21.015                 | 0.978 9 | 170.39                                  | 20.481                 | 0.988 4 |
| 17              | 29.272                                  | -0.068                 | 0.927 8 | 38.787                                  | 0.992                  | 0.965 9 |
| 18              | -73.356                                 | -15.636                | 0.427 6 | 19.22                                   | -1.591                 | 0.641 3 |
| 19              | -32.305                                 | -9.098                 | 0.283   | 23.8                                    | -0.723                 | 0.780 5 |
| 20              | -114.407                                | -9.098                 | 0.482 6 | 14.21                                   | -2.293                 | 0.508 9 |
| 21              | 36.114                                  | 0.684                  | 0.931 3 | 41.419                                  | 1.102                  | 0.977   |
| 22              | 39.534                                  | 0.975                  | 0.920 7 | 42.847                                  | 1.092                  | 0.980 9 |
| 23              | 8.719                                   | -2.851                 | 0.175   | 32.373                                  | 0.399                  | 0.914 3 |
| 24              | 31.805                                  | 0.207                  | 0.679 5 | 55.46                                   | 3.59                   | 0.937   |
| 25              | -14.366                                 | -6.196                 | 0.425 5 | 9.286                                   | -3.502                 | 0.737 5 |
| 26              | -22.062                                 | -7.485                 | 0.650 8 | 1.591                                   | -6.15                  | 0.137 8 |
| 27              | -25.909                                 | -8.215                 | 0.725 5 | -2.257                                  | —                      | 0.326 8 |
| 28              | 90.848                                  | 11.042                 | 0.7601  | 27.22                                   | 1.862                  | 0.408 3 |
| 29              | 90.848                                  | 11.042                 | 0.7601  | 73.401                                  | 8.159                  | 0.879 2 |
| 30              | 70.323                                  | 6.877                  | 0.806   | 6.71                                    | -3.008                 | 0.150 5 |

表 5 配合物的热分解过程的动力学参数  
Table 5 pyrolysis kinetic parameters of complex

|                                         | 1st step                                                 | 2nd step                      | 3th step                                        |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| $E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 104.175                                                  | 125.794                       | 232.898                                         |
| $\ln(A/\text{s}^{-1})$                  | 30.361                                                   | 27.483                        | 28.954                                          |
| $G(\alpha)$                             | $G(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$                       | $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ | $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^4$                  |
| $f(\alpha)$                             | $f(\alpha)=3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ | $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$      | $f(\alpha)=1/4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$ |

计算得到  $E$ 、 $\ln A$  值接近且相关系数均较大的  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  为该反应可能的机理函数的机理函数以及机理函数的积分式<sup>[20]</sup>。

Achar 方程:

$$\ln \frac{d\alpha}{f(\alpha)dT} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

Coats-Redfern 方程:

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中:  $f(\alpha)$ , 微分机理函数;  $G(\alpha)$ , 积分机理函数;  $T$ , 温度;  $E$ , 活化能;  $A$ , 指前因子;  $R$ , 气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $\beta$ , 线性升温速率 ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

为了简便起见, 表 4 仅给出第 3 步分解过程的计算结果。分析表 4 实验结果, 发现用两种方法处理第 13 个函数得到的  $E$ 、 $\ln A$  值接近且相关系数  $R$  均大于 0.988, 因此判断第 13 个函数  $f(\alpha)=1/4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$  为第三步分解过程的机理函数, 相应的机理函数积分式  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^4$ 。标题配合物在不同阶段热分解的动力学参数见表 5。

#### 参考文献:

- [1] Jin V X, Ranford J D. *Inorg. Chem. Acta*, **2000**, **304**:38-44
- [2] Ye B H, Tong M L, Chen X M, et al. *Coord. Chem., Rev.*, **2005**, **249**:545-565
- [3] Zhang Q L, Liu J G, Chao H, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, **83**:49-55
- [4] Wan Y H, Zhang L, Jin L P, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42** (16):4985-4994
- [5] Zheng S L, Zhang J P, Wong W T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(23):6882-6883
- [6] LIU Jian-Feng(刘建凤), CHEN Ji-Fei(陈吉妃), ZHAO Guo-Liang(赵国良). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(1):100-106
- [7] HE Qi-Zhuang(何其庄), YU Hui(郁慧), ZHOU Mei-Feng(周美峰). *Journal of the Chinese Rare Earth Society (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**, **25**(2):150-156.
- [6] TIAN Li(田俐), CHEN Lin(陈琳), ZHANG Xin(张馨), et al. *Chemical Research (Huaxue Yanjiu)*, **2006**, **17**(3):13-15
- [9] WANG Qian-Qian(王倩倩), LIU Chun-Bo(刘春波), LI Xiu-Ying(李秀颖). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(3):619-625
- [10] Yokoyama K, Wakabayashi A, Noguchi K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**(3):807-814
- [11] GAOSHENG-Li(高胜利), YANG Xu-Wu(杨旭武), CHEN San-Ping(陈三平), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(2):195-199
- [12] ZHANG Xin(张欣), DU Cong(杜聪), CHEN Dan(陈丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3):489-494
- [13] XIE Hai-Quan(谢海泉), DANG Yuan-Lin(党元林), ZHUO Li-Hong(卓立宏), et al. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (Hecheng Huaxue)*, **2007**, **15**(3):362-364
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1330-1352
- [17] Fang Q R, Zhu G S, Xue M, et al. *Dalton Trans.* **2004**, **14**: 2202-2207
- [18] Bordiga S, Lamberti C, Ricchiardi G, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, (20):2300-2301
- [19] Cheng J K, Yin P X, Li Z J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**(7):808-810
- [20] HU Rong-Zu(胡荣祖), GAO Sheng-Li(高胜利), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), et al. *Thermal Analysis Kinetics. 2nd Ed (热分析动力学. 2 版)*. Beijing: Science Press, **2008**:54-117