

邻香兰素甘氨酸三吡啶合 Ni(II) 的合成、性质、 晶体结构及热分解动力学

崔学桂* 孙宏建 刘德信 李晓燕 李淑兰

(山东大学应用化学系, 济南, 250100)

本文报道了邻香兰素甘氨酸三吡啶合 Ni(II) 的合成、性质、晶体结构及热分解动力学。晶体的 X 射线分析结果表明, 该晶体为单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, $a=3.3549(6)$, $b=1.1396(4)$, $c=1.4555(5)$ nm, $\beta=113.96(3)^\circ$, $V=5.086$ nm³, $M_r=526.21$, $Z=8$, $D_o=1.37$ g·cm⁻³, $\mu=8.06$ cm⁻¹, $F(000)=2200$ 。对配合物第一步热分解过程进行了非等温动力学研究, 其机理为球对称的三维扩散。

动力学方程为: $da/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{3}{2} (1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ 。

关键词: 邻香兰素, 甘氨酸, 镍配合物, 晶体结构, 热分解动力学。

研究表明, schiff base 可以作为螯合剂、稳定剂、生物活性剂、分析试剂和催化剂等, 广泛地用于化工生产和科学研究^[1, 2]。邻香兰素甘氨酸是一种新型 schiff base, 其过渡金属配合物的研究首次报道。

氨基酸类 schiff base 金属配合物, 无论是作为抗癌药物^[3], 还是作为 Vitamin B₆ 转氨催化剂^[4], 氧载体^[5] 都具有十分重要的意义。

本文采用微分法和积分法相结合的方法, 对配合物的非等温动力学数据进行了分析, 推断了可能的热分解反应机理。

实 验

仪器 美国 Perkin-Elmer 公司的 TGS-2 型热重分析仪; X₄ 型熔点测定仪; 上海第二分析仪器厂生产的 DDS-11A 型电导率仪。

配合物的合成 称取邻香兰素 1.52 g (0.0101 mol) 溶于 20 mL 无水乙醇中, 另取 0.75 g (0.0101 mol) 甘氨酸(生化试剂)溶于水中, 滴加在邻香兰素的乙醇溶液中, 立即生成黄色沉淀。室温下搅拌 45 min, 少量沉淀溶解, 水浴(50~60°C)加热, 继续搅拌 2 h, 沉淀基本消失。

另称取 Ni(OH₃CO₂)₂·4H₂O 2.49 g 溶于 20 mL 水中, 滴加到上述配体溶液中, 于 80°C 回流 1.5 h, 颜色由黄色变成绿色, 继续回流 4 h, 有绿色沉淀生成。冷却, 静置过夜, 抽滤, 分别用蒸馏水及无水乙醇洗涤沉淀数次, 得绿色粉末状固体。在盛有 Mg(ClO₄)₂ 的干燥器中保存。产率 81.2%。m. p. > 220°C。配合物在 Py、DMF 和 DMSO 中全部溶解, 在无水乙醇、氯仿、丙酮中部分溶解, 在苯、四氯化碳中基本不溶解。(实验条件为: 30°C, 1.5 mL 溶剂, 20 mg 配合物)。

单晶培养 在 80°C 下将配合物溶于吡啶中成饱和溶液, 让溶剂自然蒸发, 7 天后得到红色透明晶体, 其组成为 $C_{26}H_{25}N_4NiO_4 \cdot 0.5 C_2H_5OH$.

晶体结构测定 取一粒直径为 $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm 的单晶用于 X 射线衍射实验. 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $MoK\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm), 在 $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 的范围内, 以 $\omega - 2\theta$ 扫描方式, 在室温 ($23 \pm 1^\circ C$) 下共收集到 4883 个独立反射点, 其中 1889 为可观察反射 [$I \geq 3\sigma(I)$]. 全部强度数据均经过 Lp 因子校正及经验吸收校正. 晶体结构由直接法 (MULTAN 82) 解出. 根据 E 图确定了 Ni 原子的位置. 其余的非氢原子坐标是在差值 Fourier 合成中确定的. 差值 Fourier 合成及最小二乘法修正的结果表明, 在对称中心 (0.5, 0.5, 0.5) 附近存在部分无序的溶剂分子 (C_2H_5OH), 将溶剂分子的占有率限制为 0.5 时, 最小二乘法修正中, 溶剂的碳和氧原子获得了合理的热振动参数. 乙醇中的碳和氧原子采用各向同性热参数, 其它非氢原子采用各向异性热参数, 进行全矩阵最小二乘修正, 最终的一致性因子为 $R = 0.076$, $R_w = 0.080$, 加权采用等权重方案. 最终的差值 Fourier 图上, 最高残余电子密度为 $7.1 \times 10^2 e/(\text{nm})^3$.

热分析 实验条件为升温速率 $10^\circ C/\text{min}$, 流动 N_2 气氛, $40 \text{ mL}/\text{min}$.

结果和讨论

摩尔电导 配合物在 DMF 中的摩尔电导率为 $20.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 DMSO 中为 $6.58 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. 从这些数据可以看出, 配合物基本上为分子型的.

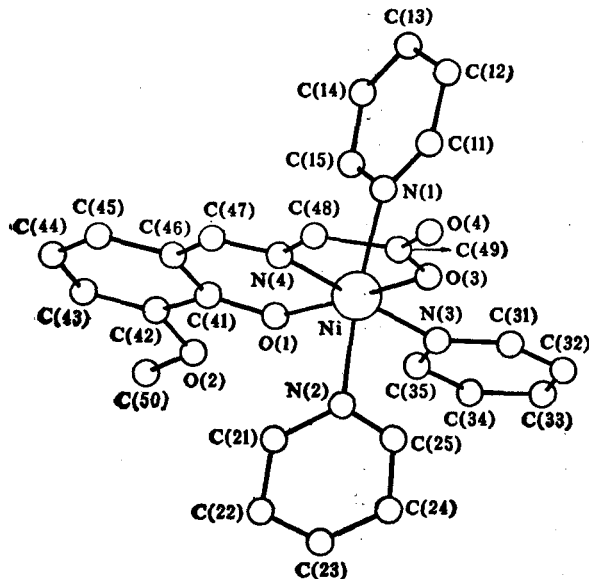


图 1 配合物的分子结构

Ni(II) 配位形成一个拉长的八面体. 这可由键长键角数据来证实. 键长 $Ni-O(1)$, $Ni-O(3)$, $Ni-N(3)$, $Ni-N(4)$, $Ni-N(1)$, $Ni-N(2)$ 分别为 $0.2024(3)$, $0.2080(3)$, $0.2080(4)$, $0.2030(4)$, $0.2172(4)$, $0.2146(4)$ nm. 在 Ni(II) 周围的六个配位原子与 Ni(II) 形成的键角 $O(1)-Ni-O(3)$, $N(1)-Ni-N(2)$, $N(3)-Ni-N(4)$ 分别为 170.9 , 173.5 , 178.6° , 均接近 180° , 而其余所形成的键角数据均在 $82.6 \sim 97.3^\circ$, 即接近 90° , 故此配位构型为扭曲的八面体结构. 该晶体结构与我们以前合成的水杨醛甘氨酸三吡啶合 Ni(II) 很相似^[6], 但由于

晶体结构和分子结构 X 射线衍射分析结果表明, 该晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数为 $a = 3.3549(6)$, $b = 1.1396(4)$, $c = 1.4555(5)$ nm, $\beta = 113.96(3)^\circ$, $V = 5.086 \text{ nm}^3$, $M_r = 526.21$, $Z = 8$, $D_c = 1.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 8.06 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2200$. 晶体中原子坐标. 热参数列于表 1. 分子结构如图 1 所示.

由分子结构图可知, 中心离子 Ni(II) 是六配位的, 与配体的 N, O, O 三个原子和三个吡啶分子中三个 N 原子配位, 形成扭曲的八面体结构. 其中 $Ni-O(1)-N(3)-O(3)-N(4)$ 基本上处于同一平面, 轴向上下各有一个吡啶与

表1 原子坐标及其等效热参数 $B_{eq} (\times 10^{-2} \text{nm})$. O, C(1), C(2) 采用各向同性热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Ni	0.6225(4)	-0.7348(1)	0.2411(1)	3.23(2)
O(1)	0.6602(2)	-0.9305(6)	0.2745(5)	3.5(2)
O(2)	0.6924(2)	-1.1405(6)	0.3016(6)	3.9(2)
O(3)	0.5930(2)	-0.6205(6)	0.2111(6)	4.6(2)
O(4)	0.6077(3)	-0.4313(7)	0.2241(7)	6.2(2)
N(1)	0.6173(2)	-0.7795(8)	0.3850(6)	3.1(2)
N(2)	0.6218(3)	-0.7758(9)	0.0931(7)	4.6(2)
N(3)	0.5657(3)	-0.8846(8)	0.1865(7)	3.6(2)
N(4)	0.6779(3)	-0.6872(6)	0.2977(6)	4.0(2)
C(11)	0.6006(4)	-0.6872(9)	0.4130(8)	4.3(3)
C(12)	0.5976(4)	-0.682(1)	0.5067(8)	5.1(3)
C(13)	0.6172(3)	-0.7707(9)	0.5781(8)	4.4(3)
C(14)	0.6329(4)	-0.868(1)	0.5472(8)	4.3(3)
C(15)	0.6334(4)	-0.867(1)	0.4525(8)	4.5(3)
C(21)	0.6557(4)	-0.827(1)	0.077(1)	5.1(3)
C(22)	0.6573(4)	-0.822(1)	-0.0197(9)	5.8(3)
C(23)	0.6239(4)	-0.764(1)	-0.094(1)	6.3(4)
C(24)	0.5897(4)	-0.713(2)	-0.081(1)	7.6(4)
C(25)	0.5923(4)	-0.726(1)	0.0196(9)	5.5(3)
C(31)	0.5259(3)	-0.839(1)	0.1496(9)	4.7(3)
C(32)	0.4883(4)	-0.903(1)	0.116(1)	5.8(4)
C(33)	0.491(3)	-1.022(1)	0.118(1)	5.8(4)
C(34)	0.5307(4)	-1.072(1)	0.154(1)	5.5(3)
C(35)	0.5682(3)	-1.0052(1)	0.1881(9)	4.3(3)
C(41)	0.7010(3)	-0.9359(9)	0.3237(8)	2.9(2)
C(42)	0.7227(3)	-1.0524(9)	0.3455(8)	3.5(3)
C(43)	0.7661(3)	-1.0372(1)	0.3967(9)	4.2(3)
C(44)	0.7933(4)	-0.973(1)	0.433(1)	5.4(4)
C(45)	0.7752(3)	-0.860(1)	0.4178(9)	4.5(3)
C(46)	0.7306(3)	-0.8422(9)	0.3641(8)	3.4(3)
C(47)	0.7164(3)	-0.717(1)	0.3458(8)	3.5(2)
C(48)	0.6675(4)	-0.5562(9)	0.2811(9)	5.2(3)
C(49)	0.6178(4)	-0.5363(8)	0.2341(9)	4.3(3)
C(50)	0.7108(4)	-1.2608(9)	0.317(1)	5.6(3)
O	0.5191(8)	0.392(3)	0.668(2)	11.0(8)
C(1)	0.509(2)	0.499(7)	0.551(4)	17.0(2)
C(2)	0.512(1)	0.421(4)	0.587(3)	11.0(1)

邻香兰素的芳香环上多了一个甲氧基,增加了空间位阻,故 Ni(II) 与配体所形成的配位键就比较长. 水杨醛甘氨酸三吡啶合 Ni(II) 中 Ni(II) 与配体的 N, O, O 三个配位原子所形成的配位键较短,键长分别为 0.2006(7), 0.2048(7), 0.1980(6) nm.

热分析 配合物的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示.

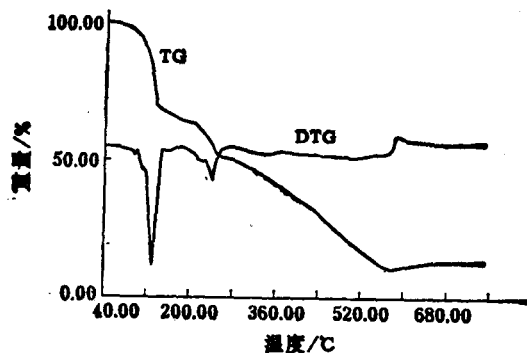
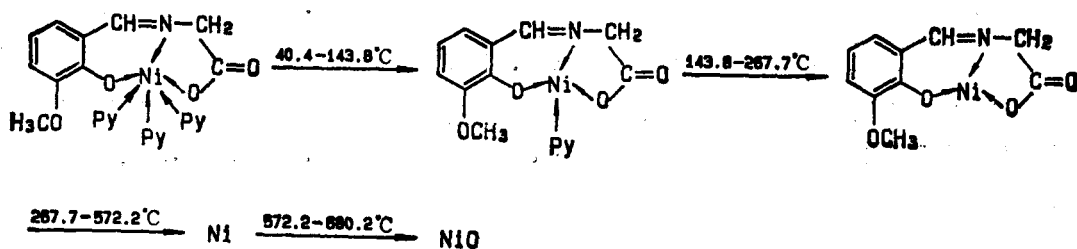


图2 配合物的TG、DTG曲线

由图2可推断出配合物可能的热分解过程为:



本文采用微分法中的ACHAR法及积分法中的COATS-REDFERN法, 通过对比19种不同机理^[7]时的动力学参数, 推断出第一步热分解反应机理。

ACHAR法^[8]:

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln A - E/RT \quad (1)$$

COATS-REDFERN法^[9]:

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

表2 从TG、DTG曲线上取得的配合物第一步热分解过程的基础数据

序号	α_i	T_i/K	$(d\alpha/dt)_i/\text{min}^{-1}$
1	0.09203	363	0.4289
2	0.1115	368	0.6128
3	0.1286	373	0.8885
4	0.1557	378	1.149
5	0.1953	383	1.5933
6	0.2468	388	2.1755
7	0.3138	393	4.1979
8	0.4829	398	9.0082
9	0.7200	403	8.7631
10	0.9007	408	4.4428
11	0.9616	413	0.6128
12	0.9753	418	0.3371

$W=4.23 \text{ mg}$, $\beta=10^\circ\text{C/min}$.

式中, α 为温度 T 时的反应分解率, $f(\alpha)$ 、 $g(\alpha)$ 为不同机理时的微分和积分形式的动力学函数, β 为升温速率, R 为气体常数, E 为表观活化能, A 为指前因子. 从 TG、DTG 曲线上求得配合物的热分解非等温动力学基础数据 α_i , T_i , $(d\alpha/dt)_i$, 列于表 2. 将 19 种机理时的函数 $f(\alpha)$, $g(\alpha)$ 分别代入 (1) 和 (2) 式, 以 $\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right]$ 及 $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$ 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. 利用此方法, 当两种方法求得的动力学参数最为接近时, 相应的动力学函数即为配合物的机理函数, 此时的动力学参数即为配合物第一步热分解的动力学参数. 比较两种方法所得结果, 发现当 $f(\alpha) = \frac{3}{2} \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$, $g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 时, 符合较好, 微分法和积分法求得的 E ; $\ln A$ 值分别为 151.3, 154.76 kJ·mol⁻¹; 42.87, 46.53 s⁻¹. 且基本在固体化合物热分解反应的热力学参数范围内^[10], E , 80~250 kJ·mol⁻¹, $\ln A$, 16.91~69.09 s⁻¹. 因此, 可推断出第一步热分解反应机理为 Jander 方程, 三维扩散, 3D(球对称). 其非等温动力学方程为: $d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{3}{2} (1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$. 由于 E 、 A 值受实验因素影响, 根据动力学补偿效应表达式^[11], $\ln A = aE + b$, a 、 b 为补偿参数. 利用 19 种机理求得 E 、 $\ln A$ 数据, 以 $\ln A$ - E 用最小二乘法进行线性拟合, 求得 $a=0.306$, $b=-1.047$, $r=0.995$. 因而动力学补偿效应关系式为: $\ln A = 0.306E - 1.047$.

参 考 文 献

- [1] Dey, K., *J. Scient. Ind. Res.*, **1974**, 33, 79.
- [2] Durga, N. D., *J. Scient. Ind. Res.*, **1982**, 41, 501.
- [3] 吴自慎, 华中师范学院学报, **1983**, 1, 61.
- [4] Wroblewski, J. T.; Long, G. J., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2752.
- [5] Basolo, F., *Coordination Chem.*, **1980**, 20, 15.
- [6] 崔学桂, 高等学校化学学报, 待发表.
- [7] 李余增, “热分析”, 清华大学出版社, 北京, **1987**, 第 94 页.
- [8] Achar, B. N., *Proc., Int. Clay Conf. (Jerusalem)*, **1966**, 1, 67.
- [9] Coats, A. W.; Redfern, J. P., *Nature (London)*, **1964**, 201, 68.
- [10] Hu, R. Z.; Yang, Z. Q.; Liang, Y. J., *Thermochim. Acta*, **1988**, 123, 135.
- [11] Zsako J., *J. Therm Anal.*, **1976**, 9, 101.

The Synthesis, Crystal Structure, Properties and Thermoanalysis of *o*-Vanillin Glycine Tripyridine Nickel (II)

Oui, Xue-Gui* Sun, Hong-Jian Liu, De-Xin Li, Xiao-Yan Li, Shu-Lan

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract

In this paper, the synthesis, crystal structure, properties and thermoanalysis of *o*-vanillin glycine tripyridine Nickel(II) were reported. The complex is monoclinic system, space group is $C2/c$, with cell parameters $a=3.3549(6)$, $b=1.1396(4)$, $c=1.4555(5)$ nm, $\beta=113.96(3)^\circ$, $V=5.086$ nm³, $M_r=526.21$, $Z=8$, $D_c=1.37$ g/cm³, $\mu=8.06$ cm⁻¹, $F(000)=2200$. The kinetics of thermal decomposition of the complex was studied also under non-isothermal condition by TG, DTG curves. The mechanism is three-dimension diffusion, 3D (sphere symmetry). The kinetic equation is expressed as: $d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot 3/2 \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$.