

双[2-(2'-苯氧基)苯并噁唑]二吡啶合锰(II) 配合物的研究

周建华 李淑兰* 姜海辉 刘德信

(山东大学化学系 济南 250100)

杨兆荷

(山东大学晶体材料研究所 济南 250100)

摘要 X射线晶体结构分析结果表明,标题化合物晶体($C_{36}H_{26}MnN_4O_4$)属单斜晶系,空间群为 $P2_1/a$, $a=0.9833(3)$, $b=1.8646(3)$, $c=0.9449(1)$ nm, $Z=2$, 最终因子 $R_w=0.057$. 利用热重分析对配合物晶体两步热分解过程进行了非等温热力学研究,探讨了反应的可能机理,得到其相应的动力学参数. 第一步非等温动力学方程为: $da/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 2(1-\alpha)^{1/2}$, 第二步: $da/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 3/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$.

关键词 Schiff碱, 锰配合物, 晶体结构, 热分解动力学

锰在生物体中起着重要的作用^[1], 特别是锰的配合物在光合作用光系统中的作用, 引起了人们对锰配合物的研究兴趣^[2]. 近年来, 对锰 Schiff碱配合物的抗癌活性^[3]、催化活性^[4]及放氧^[5]等方面的研究报道较多, 但晶体结构报道较少. 本文合成了锰(II)与水杨醛邻氨基酚 Schiff碱配合物, 得到了其单晶, 测定了其晶体结构, 对两步热分解进行非等温动力学处理, 得到其可能的反应机理和非等温动力学方程.

1 标题化合物的合成、单晶结构解析与热重分析

1.1 配合物的合成

0.01 mol 水杨醛溶于 20 mL 乙醇, 0.01 mol 邻氨基酚溶于 30 mL 乙醇, 混和, 溶液变成红棕色. 水浴 50℃ 搅拌 0.5 h, 出现红棕色沉淀. 氮气保护下加入含有 0.01 mol $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 的 30 mL 乙醇溶液, 产生黄色沉淀. 氮气保护下 50℃ 水浴加热搅拌 5 h. 冷却, 过滤, 洗涤, 放入干燥器干燥.

1.2 单晶结构解析

取少量粉末溶于 20 mL 吡啶中, 室温下自然挥发至干得配合物单晶. 取一粒线径为 0.2 mm × 0.3 mm × 0.3 mm 的单晶, 置于 Enraf-Nonius CAD 4 四圆衍射仪上, 用单色化 $Mo K\alpha$ 射线, 在 $0^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 范围内, 以 $\omega-2\theta$ 扫描方式, 在室温 ($26 \pm 1^\circ C$) 下共收集到 1960 个独立衍射点, 其中 1217 个为可观测衍射 [$I \geq 3\sigma(I)$]. 晶体结构由直接法 E-图先导出锰原子位

* 女, 29 岁, 博士研究生
收稿日期: 1996-10-21

置,其余非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中确定.最终的一致性因子 $R=0.053$, $R_w=0.057$, 最高残余电子密度峰为 $280\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.01$, $s=1.58$.

1.3 热重分析

用 TGS-2 型热重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司),在升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,流动氮气气氛 $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,测定了配合物单晶的热分解反应.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

分子结构和原子标记如图 1 所示,晶胞排列如图 2 所示,非氢原子坐标及等效热参数 (B_{eq})列于表 1,键长和键角分别列于表 2,3.

晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/a$, $Z=2$; $a=0.9833(3)$, $b=1.8646(3)$, $c=0.9449(1)\text{nm}$; $\mu=4.811\text{cm}^{-1}$, $F(000)=654$, $\beta=113.62(1)^\circ$, $V=1.456(1)\text{nm}^3$, $D_c=1.445\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

分子结构图示出, $\text{Mn}(\text{II})$ 分别与两个 Schiff 碱配体和两个吡啶配位. Schiff 碱配体提供四个配位原子: $\text{N}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{N}(1a)$, $\text{O}(2a)$. 两个吡啶提供两个 $\text{N}[\text{N}(2)$ 与 $\text{N}(2a)]$ 配位. $\text{Mn}(\text{II})$ 周围形成畸变的八面体结构,六个配位键键长在 $0.20\sim0.24\text{nm}$ 范围内,分子结构中邻氨基酚上的 $\text{O}(1)$ 与水杨醛醛基碳 $\text{C}(27)$ 失去一分子氢而发生键合,形成了一个氮氧杂五元环.推测为重结晶过

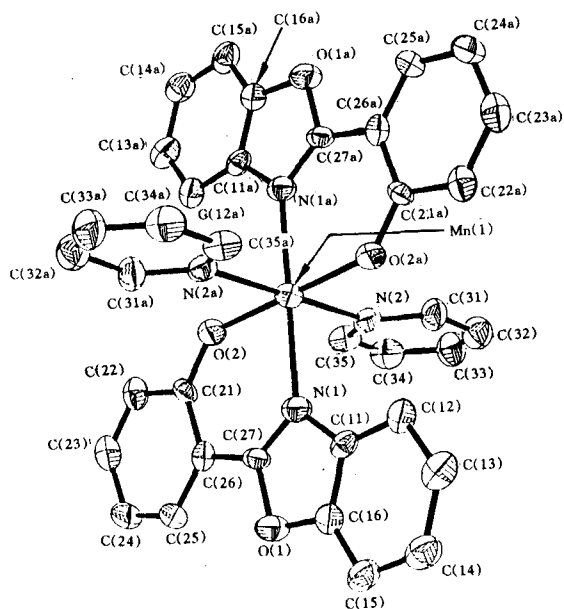


图 1 配合物分子结构和原子标记

程中空气氧化所致,在合成上具有一定意义.

2.2 热重分析结果

配合物 TG,DTG 曲线如图 3 所示,配合物晶体有两个失重台阶,起始与终止分解温度分别为 $51,470^\circ\text{C}$. 由失重百分率推测,配合物单晶第一步从 $51\sim171^\circ\text{C}$ 失去一个 Schiff 碱配体(配位氧原子不失去),实测值 30.57% ,理论值 30.62% ;第二步从 $316\sim470^\circ\text{C}$ 失去除两个氧原子外的全部配体,实测值 55.55% ,理论值 55.67% ;最后剩余 MnO_2 ,实测值 13.88% ,理论值 13.71% . 根据配合物的 TG,DTG 曲线,对配合物前两步热分解过程进行非等温动力学处理,求得热分解非等温动力学基础数据 α_i , T_i , $(d\alpha/dt)_i$ (表 4,5).

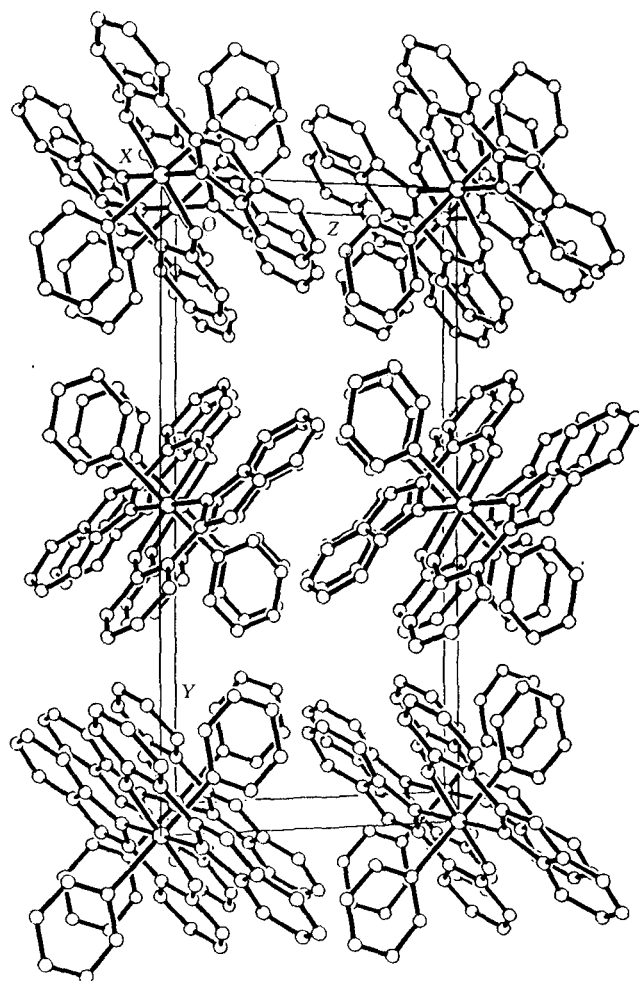


图2 配合物晶胞排列

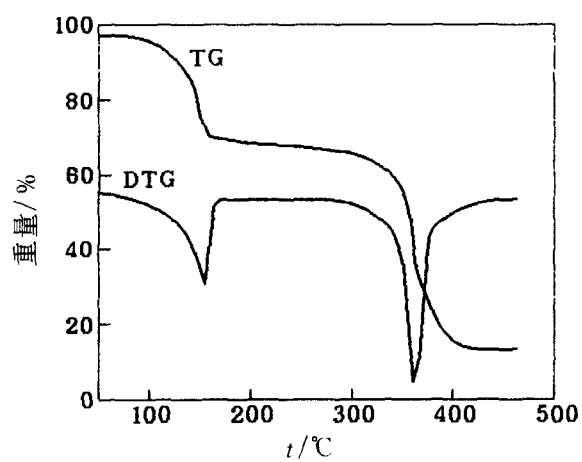


图3 配合物的 TG,DTG 曲线

表 1 非氢原子坐标及等效热参数

原子	x	y	z	$B_{eq}(10^{-2}\text{nm}^2)$
Mn(1)	0.000	0.000	0.000	3.97(3)
O(1)	0.5317(5)	-0.0189(3)	0.2317(6)	5.1(1)
O(2)	0.0695(5)	-0.0821(3)	-0.1069(6)	4.8(1)
N(1)	0.2663(6)	0.0073(3)	0.1442(6)	4.1(1)
N(2)	0.0356(6)	0.0827(3)	-0.1682(7)	4.4(2)
C(11)	0.3534(8)	0.0533(4)	0.2686(8)	33.8(2)
C(12)	0.3019(8)	0.1074(4)	0.3365(9)	4.6(2)
C(13)	0.4212(9)	0.1403(4)	0.4615(9)	5.5(2)
C(14)	0.5819(9)	0.1220(5)	0.5123(9)	5.6(2)
C(15)	0.6303(8)	0.0692(4)	0.444(1)	5.2(2)
C(16)	0.5137(8)	0.0369(4)	0.3229(8)	4.2(2)
C(21)	0.2069(7)	-0.1127(4)	-0.0903(8)	3.6(2)
C(22)	0.2058(8)	-0.1696(4)	-0.1878(8)	4.5(2)
C(23)	0.3458(9)	-0.2024(4)	-0.1776(9)	5.5(2)
C(24)	0.4955(9)	-0.1794(4)	-0.072(1)	5.6(2)
C(25)	0.4964(9)	-0.1256(4)	0.0252(9)	4.7(2)
C(26)	0.3594(8)	-0.0916(4)	0.0185(8)	4.0(2)
C(27)	0.3745(8)	-0.0347(4)	0.1265(8)	4.2(2)
C(31)	0.0318(9)	0.1523(4)	-0.1462(9)	5.4(2)
C(32)	0.063(1)	0.2024(4)	-0.239(1)	6.3(2)
C(33)	0.089(1)	0.1789(5)	-0.3609(9)	6.5(2)
C(34)	0.0925(9)	0.1082(5)	-0.3855(9)	5.7(2)
C(35)	0.0649(8)	0.0609(4)	-0.2875(9)	4.6(2)

表 2 部分键长(10^{-1}nm)

原子—原子	键长	原子—原子	键长
Mn(1)—O(2)	2.066(4)	C(12)—C(13)	1.383(8)
Mn(1)—O(2a)	2.066(4)	C(13)—C(14)	1.374(8)
Mn(1)—N(1)	2.241(4)	C(14)—C(15)	1.343(9)
Mn(1)—N(1a)	2.241(4)	C(15)—C(16)	1.346(9)
Mn(1)—N(2)	2.326(5)	C(21)—C(22)	1.404(8)
Mn(1)—N(2a)	2.326(5)	C(21)—C(26)	1.403(7)
O(1)—C(16)	1.401(7)	C(22)—C(23)	1.371(8)
O(1)—C(27)	1.398(6)	C(23)—C(24)	1.386(9)
O(2)—C(21)	1.315(6)	C(24)—C(25)	1.360(9)
N(1)—C(11)	1.413(7)	C(25)—C(26)	1.367(8)
N(1)—C(27)	1.312(7)	C(26)—C(27)	1.440(8)
N(2)—C(31)	1.318(8)	C(31)—C(32)	1.385(9)
N(2)—C(35)	1.321(8)	C(32)—C(33)	1.34(1)
C(11)—C(12)	1.373(9)	C(33)—C(34)	1.341(9)
C(11)—C(16)	1.360(8)	C(34)—C(35)	1.372(9)

表3 部分键角(°)

原子—原子—原子	键角	原子—原子—原子	键角
O(2)—Mn(1)—O(2a)	180.1(9)	C(24)—C(25)—C(26)	123.4(6)
O(2)—Mn(1)—N(1)	83.2(2)	C(21)—C(26)—C(25)	120.4(6)
O(2)—Mn(1)—N(1a)	96.8(2)	C(21)—C(26)—C(27)	120.8(5)
O(2)—Mn(1)—N(2)	90.3(2)	C(25)—C(26)—C(27)	118.8(6)
O(2)—Mn(1)—N(2a)	89.7(2)	O(1)—C(27)—N(1)	112.2(5)
O(2a)—Mn(1)—N(1)	96.8(2)	O(1)—C(27)—C(26)	116.1(5)
O(2a)—Mn(1)—N(1a)	83.2(2)	N(1)—C(27)—C(26)	131.8(5)
O(2a)—Mn(1)—N(2)	89.7(2)	N(2)—C(31)—C(32)	122.7(7)
O(2a)—Mn(1)—N(2a)	90.3(2)	C(12)—C(11)—C(16)	119.8(6)
N(1)—Mn(1)—N(1a)	180.1(9)	C(11)—C(12)—C(13)	115.6(6)
N(1)—Mn(1)—N(2)	88.1(2)	C(12)—C(13)—C(14)	122.6(7)
N(1)—Mn(1)—N(2a)	91.9(2)	C(13)—C(14)—C(15)	120.9(6)
N(1a)—Mn(1)—N(2)	91.9(2)	C(14)—C(15)—C(16)	116.3(6)
N(1a)—Mn(1)—N(2a)	88.1(2)	O(1)—C(16)—C(11)	107.6(5)
N(2)—Mn(1)—N(2a)	180.1(5)	O(1)—C(16)—C(15)	127.6(6)
C(16)—O(1)—C(27)	105.0(5)	C(11)—C(16)—C(15)	124.7(7)
Mn(1)—O(2)—C(21)	136.0(4)	O(2)—C(21)—C(22)	119.4(5)
Mn(1)—N(1)—C(11)	130.3(4)	O(2)—C(21)—C(26)	124.4(5)
Mn(1)—N(1)—C(27)	123.8(4)	C(22)—C(21)—C(26)	116.2(5)
C(11)—N(1)—C(27)	105.9(5)	C(21)—C(22)—C(23)	121.8(6)
Mn(1)—N(2)—C(31)	121.7(5)	C(22)—C(23)—C(24)	121.2(6)
Mn(1)—N(2)—C(35)	120.6(4)	C(31)—C(32)—C(33)	118.3(7)
C(31)—N(2)—C(35)	117.7(6)	C(32)—C(33)—C(34)	119.7(8)
N(1)—C(11)—C(12)	131.0(5)	C(33)—C(34)—C(35)	119.6(7)
N(1)—C(11)—C(16)	109.2(5)	N(2)—C(35)—C(34)	122.0(6)
C(23)—C(24)—C(25)	117.0(6)		

表4 第一步热分解非等温动力学基础数据

序号	α_i	$T_i(K)$	$(d\alpha/dt)_i(s^{-1})$
1	0.1203	403	2.699
2	0.2714	413	6.469
3	0.3352	416	7.938
4	0.3820	418	8.771
5	0.4658	421	10.28
6	0.5290	423	11.13
7	0.6278	426	12.64
8	0.6996	428	13.59
9	0.8152	431	13.87
10	0.8870	433	11.57
11	0.9214	434	10.07
12	0.9428	435	7.977
13	0.9798	437	3.889

表5 第二步热分解非等温动力学基础数据

序号	α_i	$T_i(K)$	$(d\alpha/dt)_i(s^{-1})$
1	0.1345	627	1.911
2	0.2382	633	4.192
3	0.3033	635	5.265
4	0.4038	638	7.398
5	0.4486	639	7.731
6	0.5321	641	7.781
7	0.6133	643	7.546
8	0.7343	646	7.004
9	0.8016	648	6.807
10	0.9267	653	1.361

其中 i 为 TG, DTG 曲线上任意一点, T_i 是 i 点时温度, α_i 为 T_i 时的热失重率 $(d\alpha/dt)_i = \beta(W_o - W_\infty)^{-1}(dW/dT)_i$, $(dW/dT)_i$ 为 DTG 曲线上的峰高, β 为升温速率. 利用文献[6]中所列出的十九种目前常用的微分和积分形式的动力学函数和机理, 用微分法中的 Achar 法[7]和积分法中的 Coats - Redfern 法[8], 求得十九种机理的动力学参数 E, A 值及相关系数 r , 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热分解的机理函数, 此时的动力学参数即为配合物热分解动力学参数, 比较两种方法所得结果, 发现第一步反应当 $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$ 时, 求得的动力学参数符合得最好, 且在固体化合物热分解反应的动力学参数范围内[9] [$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: 80~250; $\ln(A/\text{s}^{-1})$: 16.91~69.09]. 因此可推断出晶体第一步热分解反应机理为收缩的几何形状(圆柱形对称), 其非等温动力学方程为:

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 2(1 - \alpha)^{1/2}$$

微分法和积分法的活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(A/\text{s}^{-1})$, 相关系数 $|r|$ 分别为 107.22, 32.54, 0.9796; 106.21, 28.7, 30.62.

同理, 第二步反应 $f(\alpha) = 3/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$, 反应机理为 Avrami - Erofeev 方程, 成核和生长 ($n = 1.5$), 其非等温动力学方程为:

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 3/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$$

微分法和积分法的活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(A/\text{s}^{-1})$, 相关系数 $|r|$ 分别为 196.27, 39.12, 0.7852; 248.36, 46.07, 0.9989.

由热重分析得知, 吡啶上的氮[N(2)与 N(2a)]与 Mn(II)的配位键比较牢固, 这与键长数据是一致的. 这两个配位键的键长和其它四个配位键相差不大.

References

- 1 D. Lawence, D.T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 27, 173.
- 2 J. Ames, *Biochim. Biophys. Acta*, **1983**, 726, 1.
- 3 GUI Zi-Qi, YAN Zhen-Huan, WU Zi-Shen, *Journal of Huazhong Normal University(Natural Science Edition)*, **1989**, 3(23), 351(in Chinese).
- 4 M. T. Bhavna, K. B. Pabitra, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 109, 75.
- 5 SONG Lu-Lin, CHEN Ke, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1991**, 5(12), 569(in Chinese).
- 6 H. G. Liu, J. H. Zhang, B. G. Jiang, Z. H. Yang, *Thermochimica Acta*, **1992**, 197, 9.
- 7 B. N. Narahari Achar, G. W. Bridley, J. H. Sharp, *Proc. Int. Clay Conf.*, 1st, **1966**, p. 67.
- 8 A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature(London)*, **1964**, 68, 201.
- 9 R. Z. Hu, Z. Q. Yang, Y. J. Liang, *Thermochim. Acta*, **1988**, 123, 135.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition of Bis[2 - (2' - phenoxy) - benzoxazole] - di - pyridine Manganese(II)

ZHOU Jian - Hua LI Shu - Lan * JIANG Hai - Hui LIU De - Xin

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

YANG Zhao - He

(Institute of Crystal Material, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The title complex $C_{36}H_{26}MnN_4O_4$ was synthesized and its structure was determined by single crystal X - ray diffraction method. The crystal is monoclinic system, space group $P2_1/a$, $a = 0.9833(3)$, $b = 1.8646(3)$, $c = 0.9449(1)$ nm, $Z = 2$, final $R_w = 0.057$ for 1217 observed reflections [$I \geq 3\sigma(I)$]. The kinetics of thermal decomposition reaction of the title complex was studied under non - isothermal condition by TG. The kinetic parameters were obtained from the analysis of TG, DTG curves by integral and differential methods. The kinetic expressions of thermal decomposition reaction are:

first step $da/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 2(1 - \alpha)^{1/2}$

second step $da/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 3/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$.

Keywords Schiff base, manganese complex, crystal structure, thermal decomposition kinetics