

文章编号: 0253-9950(2004)01-0056-05

2-羟基-1-萘醛缩-4-氨基安替比林与钆(Ⅲ) 配合物的合成、表征及热分解动力学

范玉华^{1,2}, 毕彩丰², 李金英¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003

摘要:合成了一种新的希夫碱配合物 $[\text{Gd}(\text{HL})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ (HL 表示 2-羟基-1-萘醛缩-4-氨基安替比林)。通过元素分析、IR、UV 和摩尔电导分析等手段对合成的配合物进行了表征, 用非等温热重法研究了钆配合物的热分解反应动力学, 推断出第一步和第三步的热分解动力学方程。

关键词:钆(Ⅲ)配合物; 希夫碱; 热分解反应动力学

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A

某些金属的希夫碱配合物具有抑菌、杀菌、抗肿瘤等生物活性^[1,2], 在催化、分析化学、光致变色等领域也有广泛的应用^[3~5], 越来越受到人们的重视。近年来, 有关水杨醛和邻香草醛二胺类金属配合物的研究有不少报道^[6~9]。为了研究稀土离子与萘酚醛缩安替比林类希夫碱的配位能力, 本文在无水体系中合成硝酸钆与 2-羟基-1-萘醛缩-4-氨基安替比林的固体配合物, 研究其组成及有关性质, 并对所合成的配合物进行非等温热重分析, 采用积分法和微分法相结合的方法, 以推断它的热分解反应机理。由于铜系元素多数半衰期长, 毒性极大, 铜系元素配合物的研究可以为铜系元素的研究提供有价值的支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

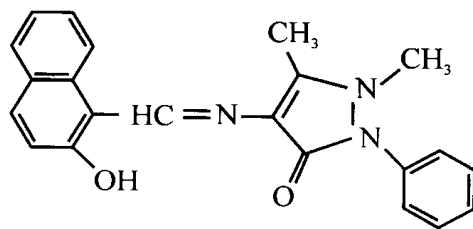
Gd_2O_3 , 纯度高于 99.9%, 上海跃龙有色金属有限公司产品; 4-氨基安替比林, AR, 中国化学试剂二厂产品; 2-羟基-1-萘醛, CP, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 由 Gd_2O_3 与硝酸反应制得; 其余试剂均为分析纯。

PE-2400(Ⅱ)型元素分析仪, TGA-7 型热重分析仪, 均为美国 Perkin-Elmer 公司产品; FTS 165 型红外光谱仪, KBr 压片, 美国 Bio-Rad 公司

产品; UV-3000 双光束二波长分光光度计, 日本岛津公司产品; DDS-11A 型电导率仪, 上海第二分析仪器厂产品。

1.2 配体的合成

在加热回流的条件下, 将 30 mL 含 4.066 g (20 mmol) 4-氨基安替比林的丁醇溶液缓慢滴加到 60 mL 含 3.446 g (20 mmol) 2-羟基-1-萘醛的无水乙醇溶液中。当有亮黄色沉淀析出时, 继续搅拌回流 3 h。趁热抽滤, 用无水乙醇洗涤多次, 得亮黄色希夫碱配体。产率为 75.2%, 熔点为 211.3~211.8 °C。元素分析结果与按化学式 $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ 的计算值相符, $w_{\text{mea}}/\%$: C, 74.17; H, 5.46; N, 11.52; $w_{\text{cal}}/\%$: C, 73.93; H, 5.36; N, 11.76。结构式为:



1.3 配合物的合成

称取 1.026 g (3.0 mmol) 配体于三口瓶中,

收稿日期: 2003-05-26; 修订日期: 2003-07-30

作者简介: 范玉华(1959—), 女, 山东乐陵人, 教授, 博士研究生, 主要从事配合物研究。

加入适量二甲苯,加热搅拌至完全溶解。在加热回流下,将含 1.354 g (3.0 mmol) 硝酸钆的无水乙醇溶液逐滴加入到配体溶液中,溶液很快由浅黄色变为橙黄色,伴有沉淀生成。继续回流搅拌 4 h,抽滤,沉淀用无水乙醇洗涤多次,得到黄色粉末状产物,室温干燥保存。产率为 63 %。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成和摩尔电导率

配合物中 C, H, N 元素含量用元素分析仪测定,钆含量用 EDTA 容量法测定。配合物的元素分析结果与按化学式 $[\text{Gd}(\text{HL})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ 的计算值相符。 $w_{\text{mea}}/\%$: C, 36.61; H, 3.78; N, 10.58; Gd, 20.32; $w_{\text{cal}}/\%$: C, 36.82; H, 3.73; N, 10.74; Gd, 20.09。

25 °C 在二甲亚砷溶液中测得配合物的摩尔电导率为 $213 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, 可以认为配合物为 1:3 型电解质^[10], 3 个 NO_3^- 均处于配合物外界。

2.2 红外光谱和紫外光谱分析

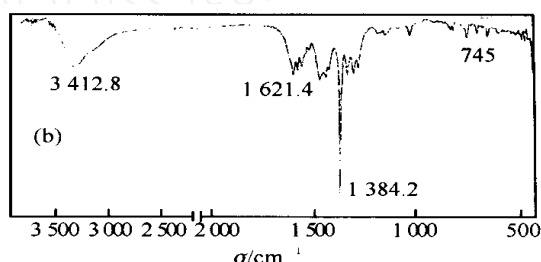
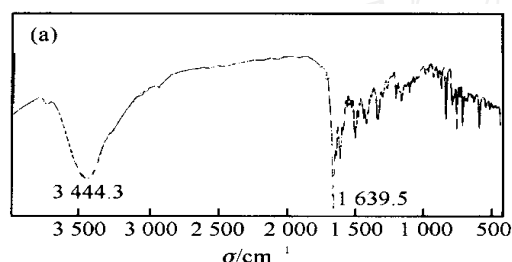


图1 配体及配合物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of the ligand and its complex

(a) — 配体的红外光谱图 (IR spectra of the ligand),

(b) — 配合物的红外光谱图 (IR spectra of the complex)

2.3 配合物的热重分析

在升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, N_2 气流速为 40 mL/min 条件下,对配合物进行了热重分析,其 TGD TG 曲线示于图 2。由图 2 看出,配合物的热分解是分步进行的。第一步热分解的温度区间为 140~205 °C,失重率为 5.0 %,与失去 2 分子水(4.6 %)的计算值基本相符,由于失重温度较高,可认为是失去配位水;第二步的失重温度区间为 208~276 °C,失重率为 6.2 %,与失去 1 分子乙醇(5.9 %)相符,由于失乙醇温度较高,可以认为是失去配位乙醇;第三步失重温度区间为 290~382 °C,失重率为 23.7 %,与计算值 23.9 %

配体和配合物的红外光谱图示于图 1。从图 1 看出,配合物中的 $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动带重叠在一起。配合物中的 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动带由配体的 1639.5 cm^{-1} 移至 1621.4 cm^{-1} ,说明配体中 $\text{C}=\text{N}$ 上的氮原子及羰基氧原子与三价钆离子发生了配位作用。配体在 3444.3 cm^{-1} 处有很强的吸收,形成配合物后此峰移至 3412.8 cm^{-1} ,同时配合物的碳氧伸缩振动带 $\sigma(\text{C}-\text{O})$ 也向低波数发生移动,说明配体萘环上酚羟基氧与金属离子发生了配位作用。 745 cm^{-1} 处振动峰的出现,说明配合物中含有配位水^[11]。配合物在 1384.2 cm^{-1} 处出现振动峰,表明配合物中存在自由的 NO_3^- ^[11,12]。

在二甲亚砷溶液中测得了配体及配合物的紫外光谱。实验表明,配体和配合物在紫外区均出现两个吸收峰,与配体(267 nm, 328 nm)比较,配合物吸收峰位置(270 nm, 333 nm)变化不大,但摩尔吸光系数有所增加,说明配合物主要呈现配体的吸收。

基本相符。390~820 °C 热分解是配合物的最后分解过程,残余物为 Gd_2O_3 , 其残重率与计算值基本相符。

根据配合物的 TGD TG 曲线,对配合物的第一步和第三步热分解反应进行非等温动力学处理,求得基础数据 a_i , T_i , $(da/dt)_i$ 并列入表 1 和表 2。 T_i 为第一步或第三步热分解失重温度区间内热重曲线上某一点 i 所对应的温度, a_i 为温度 T_i 时的热分解反应失重率, $(da/dt)_i$ 为温度 T_i 时的热分解反应速率,可用下式表示:

$$(da/dt)_i = \beta (dm/dT)_i / (m_0 - m_1)。$$

式中, m_0 为某步热分解的起始质量, m_1 为

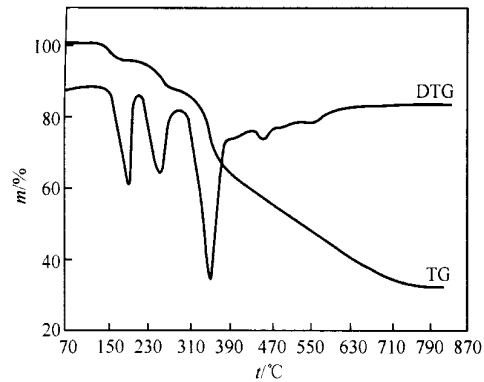


图 2 2-羟基-1-萘醛缩-4-氨基安替比林
与 Gd(Ⅲ)配合物的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG curves of the Gd(Ⅲ) complex

该步热分解的最终质量, β 为升温速率, $(dm/dT)_i$ 为 DTG 曲线上的峰高。根据文献[13]中的微分和积分形式的动力学函数和机理, 用 Achar 法^[14]和 Coats-Redfern 法^[15]求出各种机理的动力学参数 E, A 值及相关系数 r 。配合物第一步热分解的计算结果列入表 3。由表 3 中数据可知, 当函数序号为 4 时, 两种方法所得的 E, A 值最接近, 相关系数也较好。可判定配合物的第一步热分解反应机理为三维扩散方程, 其动力学方程为:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{3}{2}(1-a)^{2/3} [1 - (1-a)^{1/3}]^{-1}。$$

用同样的方法可推断出配合物第三步热分解的动力学方程为:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{1}{2}(1-a) [-\ln(1-a)]^{-1}。$$

表 1 Gd(Ⅲ)配合物的第一步热分解数据

Table 1 Data for step (1) of thermodecomposition of the complex obtained from TG and DTG curves

$T_i/^\circ\text{K}$	a_i	$(da/dt)_i/^\circ\text{s}^{-1}$
439	0.147 8	0.277 8
442	0.264 5	0.422 2
446	0.303 5	0.480 9
448	0.373 2	0.6357
451	0.410 2	0.674 6
453	0.477 7	0.751 5
455	0.598 2	0.760 3
456	0.677 2	0.747 6
457	0.710 7	0.728 5
459	0.728 8	0.690 4
462	0.869 8	0.639 6
466	0.924 5	0.412 7
470	0.971 5	0.206 3

表 2 Gd(Ⅲ)配合物的第三步热分解数据

Table 2 Data for step (3) of thermodecomposition of the complex obtained from TG and DTG curves

$T_i/^\circ\text{K}$	a_i	$(da/dt)_i/^\circ\text{s}^{-1}$
604	0.174 7	0.057 9
609	0.210 5	0.128 3
611	0.345 2	0.182 8
613	0.399 2	0.232 6
615	0.449 1	0.286 7
617	0.500 4	0.294 4
618	0.534 2	0.297 2
621	0.553 3	0.296 5
625	0.636 6	0.278 2
631	0.711 5	0.248 3
636	0.819 2	0.204 9
641	0.897 1	0.158 2
647	0.949 8	0.115 9

表 3 配合物第一步热分解动力学处理结果

Table 3 Results of analysis of the data for step (1)
by Achar differential method and Coats-Redfern integral method

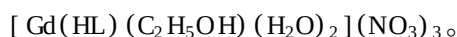
No.	Achar 法			Coats-Redfern 法		
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A/^\circ\text{s}^{-1})$	r	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A/^\circ\text{s}^{-1})$	r
1	63.31	18.69	0.434 7	196.1	38.54	0.943 2
2	141.7	39.35	0.787 1	231.9	47.66	0.961 7
3	182.4	48.78	0.883 9	249.6	50.97	0.969 6
4	275.1	68.63	0.990 5	287.3	61.24	0.981 4
5	29.57	7.076	0.228 6	172.3	29.67	0.935 4
6	474.2	129.1	0.991 3	433.5	100.9	0.992 7

续表

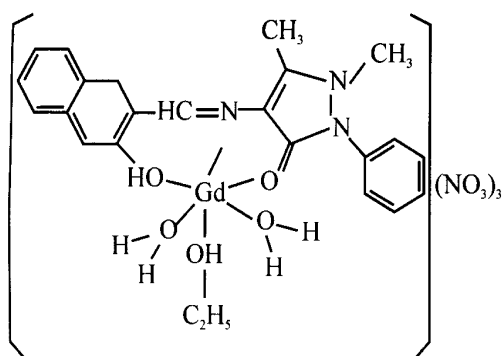
No.	Achar 法			Coats-Redfern 法		
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r
7	180.6	51.14	0.985 2	172.6	33.50	0.991 5
8	120.6	34.81	0.980 2	112.6	17.59	0.990 1
9	91.57	26.57	0.974 0	82.57	9.642	0.989 6
10	60.53	18.21	0.958 5	52.53	1.625	0.988 6
11	45.51	13.94	0.939 1	37.51	-2.306	0.987 4
12	71.08	20.68	0.770 2	126.24	20.18	0.972 2
13	107.6	30.19	0.915 9	139.92	23.52	0.980 3
14	-38.53	-8.395	0.364 6	94.29	12.15	0.938 9
15	-89.45	-22.28	0.734 8	43.37	-1.045	0.928 7
16	-106.4	-27.57	0.808 7	26.40	-5.447	0.915 8
17	-114.9	-29.57	0.837 8	18.91	-7.648	0.899 5
18	399.8	110.6	0.978 0	313.5	71.68	0.981 1
19	290.2	80.21	0.986 9	102.0	15.53	0.921 0
20	-72.48	-17.59	0.636 7	30.34	3.368	0.934 0
21	360.9	99.57	0.988 9	352.9	81.25	0.990 9
22	541.1	147.7	0.989 9	533.1	128.9	0.991 1
23	721.3	195.7	0.990 3	713.3	176.7	0.991 1
24	619.1	170.8	0.964 8	430.88	104.8	0.928 0
25	125.8	34.87	0.948 7	147.41	25.25	0.983 7
26	-257.7	-67.23	0.816 0	56.88	2.541	0.857 8
27	-476.9	-126.3	0.871 6	36.71	-2.698	0.775 3
28	-696.1	-186.5	0.891 2	24.43	-5.882	0.691 8
29	33.88	10.32	0.699 1	66.18	4.636	0.978 0
30	45.62	13.39	0.669 5	59.35	2.979	0.968 6

2.4 配合物的结构

综上所述,硝酸钪可与 2-羟基-1-萘醛缩-4-氨基安替比林形成配合物,其组成为:



配合物可能的结构如下:



参考文献:

- [1] 毕思玮,高恩庆,田君廉,等. N-亚水杨基氨基酸 3d 金属配合物的合成、表征和抑菌活性[J]. 应用化学,1995,12(6):13~16.
- [2] 杨正银,王 流,呈集贵,等. 2-羧基丙酸(吡啶-4-甲酰基)脲稀土双核配合物的合成、表征及抗肿瘤活性[J]. 应用化学,1992,9(3):31~34.
- [3] 王长风,宋世栋,杨光明,等. 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 Schiff 碱配合物的合成与催化性能[J]. 石油化工,1998,27(12):869~872.
- [4] 洪朝辉,俞 英. 新试剂糠醛缩 7-氨基-8-羟基喹啉-5-磺酸催化荧光法测定痕量银[J]. 冶金分析,1997,17(6):9~11.
- [5] 赵建章,赵 冰,徐蔚青,等. Schiff 碱 N,N'-双水氧醛缩 1,6-己二胺的光致变色光谱的研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(6):971~975.
- [6] FAN Yur-hua, BI Cair-feng, LI Jing-ying. Synthesis and Characterization of $\text{UO}_2(\text{II})$ and $\text{Th}(\text{IV})$ Binuclear Complexes With σ -Vanillylidene Anthranilic Acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002,254(3):641~644.
- [7] Patal K M, Patal K N, Patal N H, et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Some Transition Metal Complexes With a Tridentate Dibasic Schiff Base and Bidentate 2,2'-bipyridylamine[J]. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2001,31(2):239~246.

- [8] BI Cai-feng, FAN Yu-hua, SUN Guo-xin, et al. Synthesis and Characterization of Ln(III) Complexes With N, N'-p-phenylenebis(σ -vanillylideneimine) [J]. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2001, 31(2): 219~225.
- [9] 范玉华, 毕彩丰. 铈酰的双希夫碱配合物的合成与表征[J]. 应用化学, 1996, 13(2): 101~103.
- [10] Geary W J. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds[J]. Coord Chem Rev, 1971, 7: 81~122.
- [11] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪庆仁译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 10.
- [12] Curtis N F, Curtis Y M. Some Nitrate-amine Nickel(II) Compounds With Monodentate and Bidentate Nitrate Ions[J]. Inorg Chem, 1965, 4: 804~807.
- [13] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 94.
- [14] Achar B N. Proceeding International Clay Conference Book 1[M]. Jerusalem: [s. n.]. 1966, 67~69.
- [15] Coats A W, Redfern J P. Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data[J]. Nature, 1964, 201: 68~69.

Synthesis, Characterization and Thermodecomposition Kinetics of Gd(III) Complex With 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-4-Aminoantipyrine

FAN Yu-hua^{1,2}, BI Cai-feng², LI Jin-ying¹

1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China

Abstract: A new solid complex of Gd(III) with Schiff base (HL) derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 4-aminoantipyrine is synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV and molar conductivity analysis. The composition of the complex is confirmed to be [Gd(HL)(C₂H₅OH)(H₂O)₂](NO₃)₃. The thermodecomposition kinetics of the complex for the first stage and third stage is studied under non-isothermal condition by TG and DTG methods. The kinetic equations may be expressed as:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= A \cdot e^{-E/RT} \cdot 3/2(1-a)^{2/3} [1 - (1-a)^{1/3}]^{-1}, \\ \frac{da}{dt} &= A \cdot e^{-E/RT} \cdot 1/2(1-a) [-\ln(1-a)]^{-1}. \end{aligned}$$

Key words: Schiff base; Gd(III) complex; thermodecomposition kinetics