

对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III) 配合物的合成、表征及热分解反应动力学^①

刘 崢^② 王松梅 王 莉

(桂林理工大学化学与生物工程学院 广西桂林市建干路 12 号 541004)

摘 要 合成了对甲基苯磺酰化丝氨酸配体(L)和对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III) 配合物。通过元素分析、热分析、红外光谱、紫外光谱和摩尔电导等分析技术,确定配合物的组成为 NdL₃。用非等温热重分析方法研究了 Nd(III) 配合物的热分解反应动力学,分解反应一步进行,其分解的动力学方程为 $d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^2$, 并计算出了该步热分解的活化熵 ΔS^\ddagger 、活化吉布斯自由能 ΔG^\ddagger 和活化焓 ΔH^\ddagger 分别为 $-86.7674 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、 219.3884 kJ/mol 、 170.9938 kJ/mol 。

关键词 Nd(III) 配合物; 合成; 表征; 热分解反应动力学

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)04-4237-07

1 引言

20 世纪 60 年代以来,稀土氨基酸配合物及其配体的合成、结构与性质的研究引起人们极大的兴趣^[1]。一方面,稀土氨基酸配合物的研究对探索稀土在生物体内代谢、与体内大分子作用和生理效应有重要的理论意义;另一方面,稀土氨基酸配合物作为一种特效农药,具有重要的应用价值。大约有 200 种稀土氨基酸配合物已被制备,但是其中多数配合物未经过结构表征及其热稳定性和热分解动力学的研究。稀土氨基酸配合物的基础理论研究,包括热力学和动力学性质的研究对稀土化学,特别是生物医学效应的后续研究具有重要的意义。在稀土氨基酸配合物的热动力学方面,研究人员用热分析手段对部分稀土氨基酸配合物进行了非等温动力学研究,推断了它们的热分解机理,并得出了相应热分解反应的反应级数、动力学方程式、表观活化能以及指前因子等,展示了该领域的研究前景^[2]。

本文合成了对甲基苯磺酰化丝氨酸配体(L)和对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III) 配合物,研究了它们的组成和光谱性质,用 TG-DTG 技术研究了 Nd(III) 配合物在动态氮气气氛中的热分解情况,用微分 Achar 和积分 Coats-Redfern 法两种热分析动力学方法协同处理非等温 TG-DTG 数据,获得了配合物在非等温条件下的热分解动力学参数,提出了配合物热分解反应的可能机理。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

对甲基苯磺酰氯(化学纯);氧化钕(高纯试剂);丝氨酸(生化试剂);其余试剂均为分析纯。

DDS-11C 电导率仪(上海虹益仪器仪表有限公司);Vario ELIII 元素分析仪(德国 Elementar 公

① 广西自然科学基金项目(桂科基 0731015)

② 联系人,电话:(0773)5896453;E-mail:lisa4.6@163.com

作者简介:刘崢(1962—),女,江西省兴国县人,教授,博士,研究方向:应用有机合成。

收稿日期:2009-08-19;接受日期:2009-12-29

); FTIR-8400 红外光谱仪(美国尼高力公司); UV-2450 紫外可见分光光度计(苏州岛津仪器有限公司); 500MHz 超导核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司); STA-449 热重分析仪(德国耐驰公司)。

2.2 配体的合成

称取 0.93g *L*-丝氨酸溶于含有 1.20g NaOH 的 15mL 水溶液中, 加入 1.90g 对甲基苯磺酰氯(TosCl), 将混合溶液转移到圆底烧瓶中, 室温下磁力搅拌 12h, 过滤, 将滤液用 2.0mol/L 的 HCl 酸化至 pH=2, 有白色沉淀出现, 沉淀用甲醇进行重结晶, 真空干燥, 即得到对甲基苯磺酰化丝氨酸配体, 产率为 63%, m. p. 142—147°C。

2.3 配合物的合成

将 NdCl₃ 水溶液与对甲基苯磺酰化丝氨酸配体水溶液按 1:2 的物质的量比例混合, 在 60°C 下水浴加热, 用 1.0mol/L NaOH 溶液调至 pH=5, 搅拌反应 10—12h, 过滤, 得淡紫色固体, 用甲醇重结晶, 产品置于真空干燥箱中干燥至恒重, 产率为 78%。

3 结果与讨论

3.1 元素分析

配体及其配合物中的 C、H、N、S 含量由元素分析仪测定, 金属离子的含量用 EDTA 滴定法测定。配体及配合物的元素分析数据及其推定组成列于表 1。

表 1 配体及配合物的元素分析数据 (%)

配体或配合物	C	H	N	S	M
配体(L)	46.45 (46.32)	5.14 (5.05)	5.38 (5.40)	12.39 (12.37)	— —
配合物[NdL ₃]	39.23 (39.21)	3.98 (3.95)	4.48 (4.57)	15.32 (15.69)	10.46 (10.47)

注: 括号内为计算值。

3.2 红外光谱和紫外光谱分析

配体与 Nd(III) 配合物的红外光谱见图 1 和图 2, 主要红外吸收频率列于表 2。

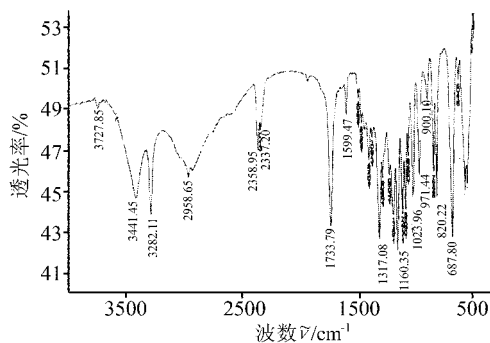


图 1 配体(L) 的红外光谱

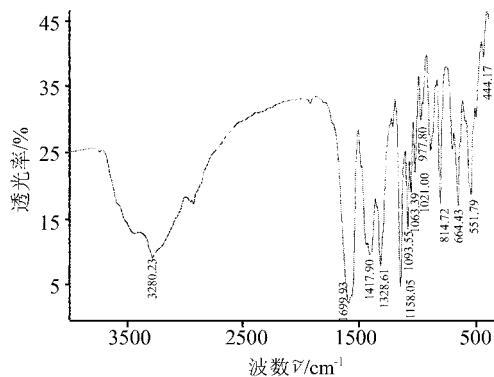


图 2 Nd(III) 配合物的红外光谱

表 2 配体及配合物的主要红外光谱数据 (cm⁻¹)

配体或配合物	ν_{N-H}	ν_{as} (-SO ₂)	ν_s (-SO ₂)	ν_{as} (-COOH)	ν_s (-COOH)
配体 L	3282.11	1405.54	1194.31	1733.79	1599.47
配合物[NdL ₃]	3280.23	1328.61	1158.05	1599.93	1417.90

将配体(L)与Nd(III)配合物的红外光谱相比较,配合物的一COOH基团振动带的吸收强度和位置与配体的相应谱带相比发生了变化。对甲基苯磺酰化丝氨酸配体的一COOH基团有3个特征吸收峰: $\nu_{\text{C=O}}$ 1733.79 cm^{-1} (vs)、 $\nu_{\text{C-OH}}$ 1599.47 cm^{-1} (m)和 $\delta_{\text{O-H}}$ 1160.35 cm^{-1} (w)。在形成配合物后,一COOH基团的振动带发生了红移,在1599.93 cm^{-1} (vs)、1417.90 cm^{-1} (s)附近出现强吸收峰,归属于它的不对称伸缩振动和对称振动,表明配体中一COOH参与稀土离子的配位。配合物在3280.23、1328.61、1158.05 cm^{-1} 附近都有强吸收峰,分别对应一NH基团的伸缩振动、一SO₂—基团的不对称伸缩振动和对称振动。一NH基团的伸缩振动峰的存在说明配体对甲基苯磺酰化丝氨酸上的氨基氮没有去质子,从而证明了N没有参与配位,配体只以羧基氧参与配位。这与文献[3—5]中指出在pH=4—7时,质子化的氨基不能离去H⁺而使N不能参与配位是一致的。

采用UV-2450紫外可见分光光度计,室温下在DMF溶液中测定了配体与配合物的紫外光谱,紫外光谱图见图3,紫外光谱数据列于表3。

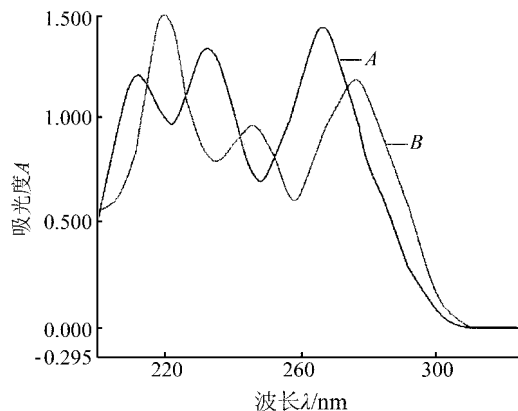


图3 Nd(III)配合物(B)及配体(A)的紫外吸收光谱

表3 配体及配合物的紫外光谱数据

配体或配合物	E_2 (nm)	B(nm)
配体L	208	266
配合物[NdL ₃]	218	278

将配体L与配合物[NdL₃]的紫外光谱相比较,通常苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁会引起3个特征吸收峰(E_1 带180nm、 E_2 带204nm、B带255nm)。文献表明当苯环上连有取代基时,苯的3个特征峰都将发生显著变化,其中影响较大的是 E_2 带和B带。配合物在218nm和276nm处有吸收峰,归属为 E_2 带和B带吸收峰,较配体在208nm和266nm的吸收峰均发生红移,这与文献报道的相符^[3-5](由于实验使用的紫外光度计测量范围为200—1000nm,故 E_1 带无法判定其位移情况)。配体235nm处的强吸收峰可归属为结构中的S=O键的 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,当配体与稀土金属配位后导致S=O键的吸收峰也发生红移。

3.3 配合物的一般性质及摩尔电导率

由表4可知,各配体、配合物在溶剂DMF、甲醇中的摩尔电导率数值均较小,可以认为这些配体、配合物在溶剂DMF、甲醇中为非电解质^[1]。

表4 配体及配合物的一般性质及摩尔电导率

编号	外观	可溶性	熔点(°C)	摩尔电导率 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
配体(L)	白色粉末	甲醇、DMF	142—147	9.3(DMF)
配合物[NdL ₃]	淡紫色粉末	甲醇、DMF	138—139	14.2(DMF)

3.4 配体和配合物的热重分析

利用STA-449热重分析仪对配体和配合物进行热重-微分热分析(TG-DTG),结果见图4和图5。1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.c>

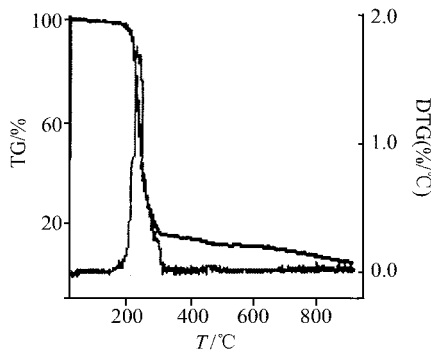


图 4 配体 L 的 TG-DTG 曲线

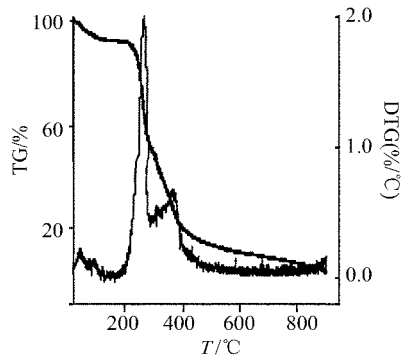


图 5 钕(III)配合物的 TG-DTG 曲线

对甲基苯磺酰化丝氨酸配体(L)的热分解曲线(图 4)表明,配体(L)的热分解过程为一步。分解温度在 210°C 至 290°C 时,失重率为 90%,可归属分子骨架断裂、分解,此后配体分解产物继续缓慢分解,直至完全。对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III)配合物的热分解曲线(图 5)表明,钕(III)配合物的热分解过程为一步。21°C 至 92°C,为样品吸附水失重。配合物分解温度区间为 225°C 至 900°C,DTG 曲线上出现了很强的失重峰,样品残重率接近 30%,由于热分解残余物为 Nd_2O_3 时的理论残重率 20.45%,说明配合物未能完全分解,TG 曲线仍未达到平台也恰好说明了这一点。

3.5 非等温热分解反应动力学研究

本文采用两种热分析动力学方法——微分 Achar 法和积分 Coats-Redfern 法对非等温的 TG-DTG 曲线进行处理,所用两种方法的数学表达式为:

Achar 方程:

$$\ln[(d\alpha/dt)]/f(\alpha) = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

Coats-Redfern 方程:

$$\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln(AR/E_a\beta) - E_a/RT \quad (2)$$

式中: α ——温度为 T 时的分解率(即失重率); t ——反应时间; β ——线性升温速率; R ——摩尔气体常数; E_a ——表观活化能; A ——指前因子; $d\alpha/dt$ ——分解反应速率; $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ ——分别为微分和积分形式的机理函数。用微分法和积分法相结合对比的基础上,确立热分解动力学机理函数。

常见的固相热分解机理函数的数学表达式见表 5。本文对配合物的非等温热分解动力学进行了研究,根据微分法和积分法动力学机理函数,用 Achar 微分法和 Coats-Redfern 积分法在计算机上求出各种机理函数的动力学参数 E 、 $\ln A$ 值及相关系数 r 。比较两种方法所得的结果,当两种方法所求得的 E 、 $\ln A$ 值最为接近, E 值在 80 至 250 kJ/mol, $\ln A$ 值在 16.91s^{-1} 至 69.09s^{-1} ,且相关系数也较好时,所对应的机理即为配合物的热分解反应机理^[6]。

将 A 、 E 分别代入方程式中,可计算得到活化焓变 ΔS^\ddagger 和吉布斯自由能变 ΔG^\ddagger ^[7-9]。

$$A = kT_s/h \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad (3)$$

$$A e^{-E/RT} = kT_s/h \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_s \Delta S^\ddagger \quad (5)$$

式中: T_s ——峰温; k ——玻尔兹曼常数; h ——普朗克常数。

将对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III)配合物的热分解过程进行了非等温动力学分析,从 TG-DTG 曲线上取得的热分析基础数据 T_s 、 α 、 $d\alpha/dt$ 列于表 6。

表 5 固相热分解机理函数的数学表达式^[10]

编号	机理代号	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	D ₁	$1/(2\alpha)$	α^2
2	D ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
3	D ₃	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
4	D ₄	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
5	D ₅	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
6	D ₆	$1.5(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$\{[1/(1-\alpha)^{1/3}]-1\}^2$
7	A ₁	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
8	A _{1.5}	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
9	A ₂	$2(1-\alpha)[1-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
10	A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
11	A ₄	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
12	R ₁	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
13	R ₂	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
14	P ₁	1	α
15	P ₂	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
16	P ₃	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
17	P ₄	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
18	C ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
19	C _{1.5}	$2(1-\alpha)^{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$
20	C ₃	$0.5(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2} - 1$

表 6 由 TG-DTG 曲线上取得的热分析基础数据

t (min)	T (°C)	α	$d\alpha/dt$
24.65	230.0251	0.079663	0.35642
24.925	232.628	0.083753	0.41288
25.2	235.2317	0.088769	0.49823
25.45	237.5993	0.094186	0.57802
25.725	240.222	0.101281	0.73027
25.975	242.596	0.108768	0.82536
26.25	245.2273	0.119021	1.05416
26.5	247.6226	0.130234	1.22077
26.75	250.0163	0.143464	1.46141
27.025	252.6262	0.160336	1.70659
27.3	255.2386	0.179307	1.84315
27.55	257.6281	0.197239	1.91334
27.8	260.014	0.215689	1.94128

用热分解动力学数据处理方法, 将 20 个机理函数代入各自的微分和积分方程中, 经最小二乘法线性拟合得到不同的动力学参数, 其表现活化能、指前因子、相关系数见表 7。

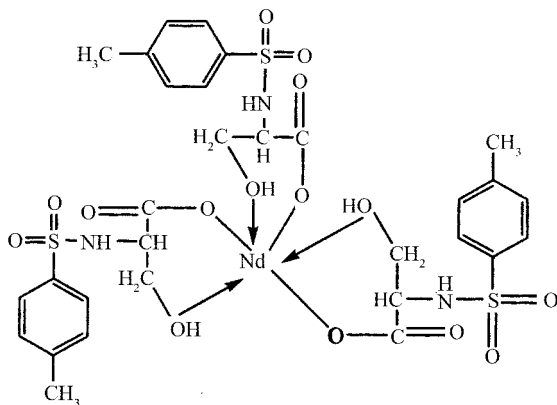
表 7 铈() 配合物热分解动力学处理结果

	$f(\alpha)$			$g(\alpha)$		
	E (kJ/mol)	$\ln A$ (s ⁻¹)	r	E (kJ/mol)	$\ln A$ (s ⁻¹)	r
1	462.3872	21.578	0.9977	291.455	15.823	0.9854
2	474.8664	21.576	0.9980	299.5501	16.094	0.9848
3	479.1684	20.31	0.9980	302.3497	17.453	0.9846
4	487.7068	20.783	0.9981	307.9407	17.161	0.9843
5	442.9541	18.289	0.9972	278.2451	18.715	0.9862
6	513.3138	22.261	0.9983	325.0175	16.27	0.9832
7	322.2015	16.132	0.9941	138.1333	20.556	0.9793
8	262.7857	13.439	0.9876	78.71091	22.281	0.9726
9	311.1015	14.82	0.9928	48.99892	22.951	0.9619
10	235.9554	12.126	0.9942	30.87535	23.073	0.9872
11	347.8167	17.55	0.9964	151.2693	17.459	0.9775
12	309.4021	14.729	0.9924	131.8116	21.553	0.9802
13	313.6713	14.56	0.9930	133.9051	21.858	0.9798
14	296.5945	14.714	0.9904	125.6623	21.153	0.9810
15	213.6981	10.935	0.9727	42.76179	23.161	0.9624
16	186.0632	9.5009	0.9598	20.33535	23.193	0.9582
17	208.7721	10.568	0.9892	11.52027	22.904	0.9892
18	169.6211	18.262	0.9926	172.3665	21.033	0.9951
19	335.0091	16.148	0.9954	-27.3303	25.089	0.9929
20	377.7667	19.857	0.9970	113.298	16.371	0.9833

均较为接近, E 值在 80 至 250 kJ/mol, $\ln A$ 值在 16.91s^{-1} 至 69.09s^{-1} , 其相关系数也较好。据此判断, 对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III) 配合物热分解机理为二级化学反应, 其动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^2$, 用以上两种方法求得分解反应表观活化能的平均值为 170.9938 kJ/mol; $\ln A$ 的平均值为 19.6475s^{-1} 。 $\Delta S^\ddagger = -86.7674\text{J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta G^\ddagger = 219.3884\text{kJ/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 170.9938\text{kJ/mol}$ 。

3.6 配合物的结构

综上所述, 对甲基苯磺酰化丝氨酸 Nd(III) 配合物组成为 NdL_3 , 配合物可能的结构如下图所示。



参考文献

- [1] 祈燕玲, 余坚, 黄丹等. 钕吡啶羧酸配合物 $[\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征及其结构[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 523—526.
- [2] 范玉华, 邹彦娜, 毕彩丰等. 糠醛缩-4-氨基安替比林与 Ln(III) 配合物的合成、表征和热分解反应动力学[J]. 应用化学, 2006, 23(4): 392—398.
- [3] Antolini L, Battaglia L P, Gavioli G A *et al.* The Role of the Tosyl Group in the Coordination Ability of *N*-Protected Amino Acids. 2. Behavior of the Copper(II) Ion-*N*-Tosylglycinate System in Aqueous Solution[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 3239—4237.
- [4] Giovanna B G, Marco B, Ledi M *et al.* Ternary Copper(II) Complexes with 2, 2'-Bipyridine and *N*-Tosyl-Substituted Amino Acids. I: Polarographic and pH-Metric Study[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 97—101.
- [5] Antolini L, Menabuel L, Pellacani G C *et al.* Solid State and Ethanolic Solution Behaviour of *N*-Tosylglycinate-Copper(II) Complexes. Crystal and Molecular[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1687—1690.
- [6] 张建军, 王瑞芬, 王淑萍等. 双核钕-苯甲酸-邻菲咯啉三元络合物非等温热分解动力学研究[J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1371—1374.
- [7] 陆振荣, 丁元晨, 徐颖等. 四种苯甲酰丙酮合铜和 1, 1, 1-三氟-3-(2-噻吩基)丙酮合铜的偶氮二吡啶长链配合物的热分析研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 181—186.
- [8] Straszko J, Olstak-Humienik M, M ozejko J. Kinetics of Thermal Decomposition of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 292(1—2): 145—150.
- [9] Olstak-Humienik M, M ozejko J. Thermodynamic Functions of Activated Complexes created in Thermal Decomposition Processes of Sulphates[J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 344(1—2): 73—79.

[10] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 91.

Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of 4-Methylphenylsulfonamido and Its Nd (III) Complex

LIU Zheng WANG Song-Mei WANG Li

(College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, P.R. China)

Abstract 4-Methylphenylsulfonamido ligand(L) and its Nd (III) complex were synthesized. The Nd (III) complex were researched by elemental analysis, IR, UV, TG-DTG and molar conductivity analysis. The compositionns of the complexes were confirmed to be [NdL₃]. The thermal decomposition kinetics of the complexes was studied under non-isothermal condition by TG and DTG methods. The kinetic equation may be expressed as $d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^2$. The activation entropy ΔS^\ddagger , activation free energy ΔG^\ddagger and activation change of enthalpy ΔH^\ddagger were obtained, namely - 86.7674 J/mol · K, 219.3884kJ/mol, 170.9938 kJ/mol.

Key words Nd(III) Complex; Synthesis; Characterization; Thermal Decomposition Kinetics

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊 名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 的平均 售价(元)	单篇论文平 均售价高低 的排序 ^①
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
福建分析测试	季	大 16	80	6	20	0.30	1
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
光谱实验室	双月	16	400	50	90	0.56	7
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

① 排序越前者, 售价较低。

2010 年《光谱实验室》 征订启事和声明

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 400 页, 发表论文 90 篇, 单月 25 日出版。单价: 50 元; 年价: 300 元。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)高低的排序为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@263.net)与本编辑部联系直接订阅。但不要走其他非正规渠道订阅, 否则由此引起的损失自负。

《光谱实验室》编辑部