2,5-二氯苯甲酸与5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶稀土钬配合物的晶体结构、热分解反应动力学及热力学

武小慧^{1,2}, 何书美¹, 任宁³, 张建军^{1,2*}

1. 河北师范大学分析测试中心, 石家庄 050024

2. 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024

3. 邯郸学院化学化工与材料学院, 邯郸 056005

*通讯作者, E-mail: jjzhang6@126.com

收稿日期: 2018-10-09; 接受日期: 2018-11-09; 网络版发表日期: 2019-02-27

国家自然科学基金(编号: 21473049, 21803016)和河北省自然科学基金(编号: B2016205207)资助项目

摘要 本文通过常规溶剂挥发法, 合成了钬的三元配合物: $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$ (2,5-DCIBA=2,5-二氯苯甲酸根; 5,5'-DM-2,2'-bipy=5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶). 通过EDTA络合滴定分析、元素分析、红外光谱以及X射线粉末衍射等手段对配合物进行了表征, 利用X射线单晶衍射仪测定了钬配合物的单晶结构. 晶体结构分析表明, 该晶体是一个双核分子, 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群. 每个双核分子包含两个Ho(III)离子、6个2,5-二氯苯甲酸根配体和两个5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体. 相邻的双核单元通过C-H $\cdots$ Cl氢键以及Cl- π 作用组装成一维和二维超分子结构. 利用TG-DTG/FTIR技术研究了钬配合物的热分解机理. 用非线性等转化率法得到钬配合物第二步分解反应的活化能 E 随转化率 α 的变化关系, 结果表明该步是一个简单反应, 因此, 进一步采用改进的双等双步法来确定钬配合物第二步分解反应的机理函数. 通过计算得到了钬配合物的动力学参数(活化能 E 和指前因子 A)和热力学参数($\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$). 利用差示扫描量热(DSC)技术对钬配合物的摩尔热容值进行了测定. 将所得的平均摩尔热容值与折合温度利用最小二乘法进行拟合得到了多项式方程. 将多项式方程结合热力学方程进行计算得到了配合物的舒平摩尔热容值以及焓变、熵变等热力学函数值.

关键词 2,5-二氯苯甲酸, 镧系配合物, 晶体结构, 热分解机理, 热力学性质

1 引言

稀土配合物由于多样的结构和其在发光^[1]、生物医学^[2]、磁性^[3]、催化^[4,5]、气体存储^[6]、荧光探针^[7,8]、热化学^[9]等领域的潜在应用而成为越来越多科学工作者研究的热点. 因此, 设计合成结构新颖和性能

独特的稀土配合物已成为科研工作者的研究目标. 由软硬酸碱规则可知, 稀土离子属于硬酸, 因而易于同氧、氮这类硬碱成键^[10-13]. 有机羧酸中不仅含有易与稀土离子配位的氧原子, 且其配位方式多种多样, 包括单齿配位、双齿桥联、螯合双齿、螯合桥联三齿等, 因此可以得到多样化结构的稀土有机羧酸配合

引用格式: Wu X, He S, Ren N, Zhang J. Crystal structures, thermal decomposition kinetics and thermodynamic properties of lanthanide Ho(III) complex with 2,5-dichlorobenzoic acid and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 978–989, doi: [10.1360/N032018-00222](https://doi.org/10.1360/N032018-00222)

物^[14]。同时为满足稀土离子配位数高的要求, 常常会引入第二配体来减少溶剂分子与稀土离子配位。吡啶类配体^[15]如1,10-邻菲罗啉、2,2':6',2''-三联吡啶、2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶、5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶等不但能提供易与稀土离子配位的氮原子, 而且其本身属于共轭分子, 与稀土金属中心配位后能增强稀土离子的荧光性能, 因此常被用作协同配体^[16]。本课题组一直致力于稀土羧酸配合物的合成及其性能的研究。2015年, 宗广才^[17]以2-溴-5-甲氧基苯甲酸和1,10-邻菲罗啉为配体与稀土离子合成了系列稀土配合物, 并对其中Ho(III)和Er(III)配合物进行了磁性研究。2017年, 申盼盼^[18]通过使用有机羧酸和5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶合成了系列稀土配合物, 并进行了抑菌活性测试, 结果显示此类配合物对白色念珠菌具有很好的抑制作用。2017年, 赵青青^[19]合成了Pr(III)和Dy(III)两种稀土配合物, 利用差示扫描量热技术测定了配合物的摩尔热容值。结果显示不同温度处配合物的平均摩尔热容值几乎一致, 说明两者的分子振动能相近, 进一步证明这两个配合物具有相同的晶体结构。

在研究稀土配合物的结构和性能时, 往往会运用热分析手段对配合物的热分解机理进行研究。通过研究配合物的热分解机理, 可以了解配合物的热稳定性从而为制备热稳定性高的功能材料提供理论依据。此外, 对配合物热力学性质的研究也成为应用开发热稳定性高的材料必不可少的一部分。通过对配合物摩尔热容的测定, 可以计算其热力学函数值, 如焓、熵以及吉布斯自由能变等热力学数据。为此, 本文选用2,5-二氯苯甲酸和5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶两种配体与 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应合成了一种双核的三元配合物, 并通过元素分析、EDTA络合滴定分析、红外光谱、X射线粉末衍射以及X射线单晶衍射对配合物进行了一系列表征。通过TG-DTG/FTIR技术研究了配合物的热分解机理, 利用非线性等转化率法和改进的双等双步法得到了钬配合物第二步热分解反应的机理函数、动力学参数以及热力学参数。此外利用量热技术测定了配合物的摩尔热容值, 利用最小二乘法将得到的平均摩尔热容值与折合温度进行拟合, 得到多项式方程。同时通过多项式方程和热力学方程计算求得了配合物的热力学函数值。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验中所用的试剂由供应商提供, 均为分析纯试剂, 未经进一步纯化而直接使用。 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购于北京伊诺凯科技有限公司(中国), 纯度为99.9%。2,5-二氯苯甲酸(2,5-DCIHBA)购于Alfa Aesar有限公司(美国), 纯度为98%。5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶(5,5'-DM-2,2'-bipy)购于Alfa Aesar有限公司, 纯度为99.5%。

实验中所用仪器: 配合物中C、H、N元素的百分含量利用Vario-EL II型元素分析仪测定, 配合物中Ho离子的含量由EDTA络合滴定法测得; 红外光谱: 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围, 通过使用BRUKER TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪测得(KBr压片, 德国); X射线粉末衍射: 使用Bruker D8 Advance型X射线粉末衍射仪(德国), 以Cu-K α 为辐射源测得; 晶体结构: 利用Smart-1000 (Bruker AXS)型单晶衍射仪, 在298(2) K的温度下, 经石墨单色化的Mo-K α 射线采集数据得到; TG-DTG/FTIR: 在模拟动态空气气氛下, 以 12 K min^{-1} 的线性升温速率, 利用NETZSCH STA 449 F3型同步热分析仪(德国)与BRUKER TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪联用技术测定。此外利用NETZSCH STA 449 F3型同步热分析仪, 分别以5、7、12、15 K min^{-1} 为线性升温速率(模拟空气气氛)对配合物进行加热, 分析得到了配合物第二步热分解过程的动力学; 摩尔热容: 在动态氮气气氛下, 以 10 K min^{-1} 为线性升温速率采用NETZSCH DSC 200 F3型差示扫描量热仪测定。

2.2 配合物的合成

按1:3:1的比例分别称取0.2 mmol $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.6 mmol 2,5-二氯苯甲酸和0.2 mmol 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体。稀土硝酸盐溶于3 mL蒸馏水中, 将称量好的2,5-二氯苯甲酸和5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶混合后溶于6 mL 95%的乙醇溶液中, 不断搅拌, 直至两配体溶液完全溶解。然后向溶解完全的配体溶液中滴加 1 mol L^{-1} 的NaOH溶液, 调节其pH为6~7。然后, 将调好pH的配体混合溶液逐滴加入到稀土硝酸盐溶液中, 边滴加边搅拌, 滴加完毕后继续搅拌6 h, 静置12 h有沉淀析出, 抽滤后洗涤沉淀、烘干即为钬配合物固体粉末。滤液静置一周后得到淡粉色晶体。

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成

各元素含量的实验值和理论值列于表1, 由表可以看出实验值与理论值相符, 说明得到的配合物是目标产物。

3.2 红外吸收光谱

图1是配体及其配合物的红外光谱图。由图可以看出, 2,5-二氯苯甲酸在 1704 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰在形成配合物后消失, 而在 1659 和 1370 cm^{-1} 附近分别出现了羧酸阴离子的 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 特征吸收峰, 并且在 421 cm^{-1} 处还观察到了 $\nu_{(\text{Ho-O})}$ 特征吸收峰。以上说明2,5-二氯苯甲酸根配体中的氧原子与稀土Ho(III)离子进行配位^[20]。配体5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶在 1467 cm^{-1} 处的吸收峰为C=N伸缩振动吸收峰, 在配合物中相对于配体红移了 49 cm^{-1} , 说明中性配体上的N原子参与了配位^[21]。

3.3 晶体结构

晶体结构数据列于表2, 稀土离子与配位原子的主要键长列于表3。配合物属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群。钛配合物的晶体结构和中心金属离子的配位环境如图2所示。

表1 配合物的元素含量

Table 1 Elemental analysis for complex

配合物	C (%) (理论值)	H (%) (理论值)	N (%) (理论值)	Ho ³⁺ (%) (理论值)
[Ho(2,5-DCIBA) ₃ (5,5'-DM-2,2'-bipy)] ₂	43.04 (43.12)	2.26 (2.30)	2.97 (3.05)	17.85 (17.94)

图2 (a) 配合物的晶体结构; (b) 钛离子的配位环境(网络版彩图)

Figure 2 (a) Crystal structure of complex; (b) coordination geometry of Ho(III) ion (color online).

图1 配体及其配合物的红外光谱图(网络版彩图)

Figure 1 IR spectra of complex and ligands (color online).

示。CCDC号为1870463。配合物是一个双核分子(图2(a)), 每个分子由两个金属Ho(III)离子与两个5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体和6个2,5-二氯苯甲酸根配体构成。其中6个2,5-二氯苯甲酸根采用桥联双齿和双齿螯合模式与金属离子配位。两个中心金属Ho(III)离子具有相同的配位环境和配位数(图2(b))。中心金属离子周围有8个原子, 其配位环境表现为一个扭曲的四方反棱柱型。其中4个氧原子(O1、O2、O3和O4)分别来自于4个桥联双齿配位的2,5-二氯苯甲酸根配体; 两个氧原子

表 2 配合物 $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$ 的晶体数据**Table 2** Crystallographic data for complex $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$

实验式	$\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{Cl}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ho}_2$
分子量	1838.30
温度 (K)	298(2)
波长 (Å)	0.71073
晶系	三斜晶系
空间群	<i>P</i> 1
晶胞参数	
(Å)	11.333(5)
<i>b</i> (Å)	12.537(6)
<i>c</i> (Å)	12.886(6)
α (°)	109.855(5)
β (°)	96.400(5)
γ (°)	91.097(6)
晶胞体积 (Å ³)	1708.1(13)
晶胞中分子数量	1
晶胞密度 (mg cm ⁻³)	1.787
吸收校正系数 (mm ⁻¹)	2.833
参数晶胞中电子数 <i>F</i> (000)	900
晶粒大小 (mm)	0.18×0.11×0.10
数据收集 θ 角范围 (°)	2.32~25.02
限制指数	$-11 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$
衍射总点数/独立点数	8776/5960 [<i>R</i> (int)=0.0249]
$\theta=25.02^\circ$ 完全衍射角 (%)	98.6%
最大和最小透过率	0.7648和0.6296
数据/限制/参数	5960/0/433
基于 F^2 的Goof值	1.064
可观测的 <i>R</i> 值 [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	$R_1=0.0341$ $wR_2=0.0590$
对全部衍射点的 <i>R</i> 值	$R_1=0.0446$ $wR_2=0.0617$
电子密度峰值和最大洞值 (e Å ⁻³)	1.126和-0.755

(O5和O6)来自于一个双齿螯合配位的2,5-二氯苯甲酸根配体; 剩余的两个氮原子(N1和N2)来自于一个5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体。Ho1与桥联双齿配位的羧酸中的4个氧原子(O1、O2、O3和O4)之间的键长分别为2.324(3)、2.321(3)、2.324(3)和2.273(3) Å, 与双齿螯合配位的羧酸中的O5和O6之间的键长为2.422(3) Å

表 3 配合物 $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$ 的主要键长**Table 3** The main bond lengths for the complex $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$

化学键	键长 (Å)
Ho(1)–O(4)	2.273(3)
Ho(1)–O(2)	2.321(3)
Ho(1)–O(3)	2.324(3)
Ho(1)–O(1)	2.324(3)
Ho(1)–O(6)	2.422(3)
Ho(1)–O(5)	2.422(3)
Ho(1)–N(1)	2.531(3)
Ho(1)–N(2)	2.578(4)

(Ho1–O5)和2.422(3) Å (Ho1–O6)。其中Ho1–O键的平均键长(2.348 Å)比Ho1–N的平均键长(2.555 Å)短, 说明氧原子与金属离子的配位能力比氮原子强, 从而可以推断出, 配合物在加热过程中Ho1–N键会先于Ho1–O键断裂。这个推断在后面的热分解实验中得到了证实。

如图3(a)所示, 配合物的双核结构单元之间通过微弱的C–H…Cl氢键^[22]相互作用, 在沿晶体学*a*轴方向形成一维链状结构。该氢键作用是由双齿螯合配位的羧酸中的Cl5与相邻结构单元的5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体中C39H39形成, 其氢键作用距离为3.260 Å。无限的一维链状结构之间又通过Cl– π 作用^[23]连接, 在*ab*面上形成了二维面状结构(图3(b)), 使配合物的结构更加稳定。Cl… π 作用距离为3.594 Å, 是由2,5-二氯苯甲酸根中的Cl3与相邻的另一分子2,5-二氯苯甲酸根中的C12所形成。

3.4 X射线粉末衍射

在室温下, 对两种配体及其配合物粉末进行了X射线粉末衍射测试, 同时还对配合物的单晶CIF文件进行了拟合。如图4所示, 配合物粉末衍射峰的峰型和软件模拟的图峰吻合得较好, 且与两种配体的衍射峰存在较大差异。说明得到了新的物相, 而且合成的配合物粉末与其单晶具有相同的晶体学结构。

3.5 配合物的热分解机理

在模拟空气气氛中, 以12 K min⁻¹的线性升温速率研究了配合物在300~1200 K范围内的热稳定性。配合

图3 (a) 双核结构通过氢键作用沿晶体学 a 轴方向形成一维链状结构; (b) 结构单元通过 $\text{Cl}\cdots\pi$ 作用在 ab 面上形成的二维面状结构(网络版彩图)

Figure 3 (a) The 1D chain structure of complex along the a axis via weaker hydrogen bonding interactions; (b) 2D sheet was connected by $\text{Cl}\cdots\pi$ interactions in ab plane (color online).

图4 配体及其配合物的PXRD图(x: 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶; y: 2,5-二氯苯甲酸) (网络版彩图)

Figure 4 The PXRD patterns of complex and ligands (x: 5,5'-DM-2,2'-DIPY; y: 2,5-DCIHBA) (color online).

物的TG-DTG/DSC曲线示于图5, 热分解过程中逸出气体的三维红外堆积图示于图6. 配合物详细的热分解数据列于表4, 图7是从三维红外堆积图中解出的配合物

图5 配合物的TG-DTG-DSC曲线

Figure 5 TG-DTG-DSC curves of complex.

图6 配合物逸出气体的三维红外图(网络版彩图)

Figure 6 Stacked plot of the FTIR spectra of the evolved gases for complex (color online).

在不同温度下的二维红外光谱图. 从 $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})_2]$ 配合物的DTG曲线可以看出, 其热分解过程主要包含三个步骤. 第一步分解发生在461.15~606.15 K范围内, 失重率为19.96%, 与失去两个5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体的理论失重率(20.04%)一致. 由晶体数据可知, Ho-N 比 Ho-O 的键长长, 因此第一步失去的是两个5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体. 同时, 对这一分解过程中逸出气体进行分析. 如图7所示, 在541.27 K时逸出气体的红外吸收光谱对应于配合物的第一步失重. 从图中观察到有机环上 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1469 cm^{-1}), $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ($1218, 1133\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ($1599, 1563, 1553\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($2819\sim 3090\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收峰, 由此证实第一步分解的确实是5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶配体. 由TG曲线可以看到第二、三步是连续的失重, 对应的是2,5-二氯苯甲酸根配体的热分解过程. 第二步失重在606.15~799.15 K范围内, 失重速率较快, 失重

表 4 配合物的热分解数据

Table 4 Thermal decomposition data for the complex

配合物	步骤	温度范围 (K)	DTG峰值 (K)	失重百分比 (%)		可能失去的基团	中间体和最终产物
				实际值	理论值		
[Ho(2,5-DCIBA) ₃ (5,5'-DM-2,2'-bipy)] ₂	I	461.15~606.15	539.55	19.96	20.04	2 (5,5'-DM-2,2'-bipy)	[Ho ₂ (2,5-DCIBA) ₆]
	II	606.15~799.15	781.95	39.95		x 2,5-DCIBA	[Ho ₂ (2,5-DCIBA) _{6-x}]
	III	799.15~1188.15	831.15	19.29	59.40 ^{a)}	(6-x) 2,5-DCIBA	Ho ₂ O ₃
				79.20 ^{b)}	79.44 ^{b)}		

a) 失去六个2,5-二氯苯甲酸根配体的理论值; b) 总失重量

图 7 配合物在不同温度处逸出气体红外谱图(网络版彩图)
Figure 7 FTIR spectra of the evolved gases of the complex at different temperatures (color online).

量为39.95%。第三步失重的温度区间为799.15~1188.15 K, 失重曲线变得平缓, 失重为19.29%。如图7所示, 在三维红外谱图上有两个强烈的吸收峰, 对应着热分解过程的第二和第三步热分解过程, 分别在776.63和824.43 K处解得三维图谱的最强两个信号峰, 并对其二维红外光谱图进行详细的分析。在776.63 K处的红外光谱图中主要观察到了无机小分子(CO₂ (2231~2405, 669 cm⁻¹), CO (2181, 2109 cm⁻¹), H₂O (3534~3812 cm⁻¹))和有机分子ν_{C=C} (1580 cm⁻¹)以及ν_{C=O} (1476 cm⁻¹)的特征吸收。由第二步分解的气态产物可以推断出2,5-二氯苯甲酸根配体开始发生分解。在824.43 K处的红外光谱图中可以观察到无机小分子CO₂、CO和H₂O的吸收峰, 表明2,5-二氯苯甲酸根配体分解完全。这两步实验总失重59.24%与理论失去6个2,5-二氯苯甲酸根配体符合(理论失重为59.40%)。最终剩余的物质质量为20.80%, 与氧化物Ho₂O₃的理论值

(20.56%)接近, 说明稀土配合物经过加热分解以后最终剩余物为稀土氧化物。配合物可能的热分解过程如下:
[Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂→[Ho(2,5-DCIBA)₃]₂→[Ho₂(2,5-DCIBA)_{6-x}]₂→Ho₂O₃

3.6 第二步热分解的非等温动力学

在模拟动态空气气氛下, 分别以5、7、12、15 K min⁻¹为线性升温速率对配合物进行TG-DTG实验。通过非线性等转化率法(NL-INT)^[24]得到了配合物在第二步分解过程中不同转化率α下的活化能E。配合物的活化能E随转化率α的变化基本一致(图8), 说明第二步热分解过程是一个简单反应^[25]。通过采用本课题组^[26]改进的双等双步法确定了钬配合物第二步热分解反应的非等温动力学。所使用的方程如下:

$$\ln \frac{\beta}{H(x)} = \left\{ \ln \left[\frac{0.0048AE}{R} \right] - \ln G(\alpha) \right\} - 1.0516 \frac{E}{RT}$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)}{0.0048 \exp(-1.0516x)} h(x) \quad (1)$$

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$

将方程(1)进行转化得到方程(2):

$$\ln G(\alpha) = \ln \left(\frac{0.0048AEH(x)}{R} \right) - 1.0516 \frac{E}{RT} - \ln \beta$$

$$= a + b \ln \beta \quad (2)$$

其中G(α)为积分形式的机理函数, E为活化能, A为指前因子, R为气体常数, T为温度, β为升温速率(K min⁻¹)。

首先确定机理函数的f(α)和G(α)。将钬配合物的4条TG曲线的同一温度处的α值列于表5。

将表5中基础的α、β、T数据及41种机理函数^[27]

表 5 配合物[Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂第二步热分解过程同一温度处不同升温速率下的转化率

Table 5 Conversion degrees measured at the same temperatures given on four curves of [Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂ at different heating rates for the second step

<i>T</i> (K)	α			
	$\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 7 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 12 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 15 \text{ K min}^{-1}$
767.45	0.78477	0.45998	0.18250	0.12838
770.25	0.89975	0.60598	0.21258	0.15148
772.55	0.95076	0.72923	0.25796	0.17407
773.15	0.95939	0.75991	0.27150	0.17879
775.35	0.97563	0.86193	0.33693	0.20512

图 8 配合物在第二步热分解的活化能*E*随转化率 α 的变化曲线

Figure 8 The relationship between *E* and α for the second decomposition stage of complex.

代入方程(2)中, 以 $\ln G(a)$ 对 $\ln \beta$ 用最小二乘法进行线性回归, 得到了不同温度下直线的相关系数 r 、斜率 b 以及截距 a . 将得到的部分结果列于表6. 由表6可以看出函数序号为12的机理函数相关系数较好, 且斜率更接近于-1, 则钛配合物第二步热分解过程的机理函数为

$$G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{5}},$$
$$f(\alpha) = \frac{5}{2}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{3}{5}}.$$

其次, 确定活化能*E*和指前因子*A*的值. 分别将钛配合物的4条TG曲线同一转化率处的温度列于表7中. 将表7中的基础数据 a 、 β 、 T 及确定的机理函数代入方程(1)中, 以 $\ln(\beta/H(x))$ 对 $1/T$ 用最小二乘法进行线性回归, 得到不同 a 下直线的相关系数 r 、斜率 b 、截距 a . 由斜率和截距分别求出*E*和*A*值. 将计算结果列于表8中. 此活化能*E*值与前面用非线性等转化率法得到的活化能的值几乎一致. 同时, 利用以下方程对配合物的热力

学参数进行了计算.

$$A \exp(-E / RT) = n \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (3)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (4)$$

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

其中 ν 为爱因斯坦振动频率, $\Delta G^\ddagger$ 为活化自由能, $\Delta H^\ddagger$ 为活化焓, $\Delta S^\ddagger$ 为活化熵. 又根据方程(3)~(5), 对峰温处的 $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 以及 $\Delta S^\ddagger$ 的值进行了计算, 将其结果列于表9中.

3.7 配合物的摩尔热容及热力学函数值的计算

根据配合物的分解温度和仪器的低温限制, 选择261.15~421.15 K的温度范围测定配合物的摩尔热容值. 在升温速率为10 K min⁻¹的动态氮气气氛下, 使用NETZSCH DSC 200 F3设备对[Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂配合物的摩尔热容进行测定. 为确保测量结果的准确性, 首先测定了Sn、In、CsCl、Bi、Hg、Zn 6种物质的熔点, 对仪器的温度和灵敏度值进行了校正. 为进一步评估装置的性能, 还测量了 α -Al₂O₃的热容量, 并与推荐的参考值进行比较, 误差在±5%以内, 说明仪器的准确性良好, 可以进行下一步测试. 图9是平均摩尔热容随温度的变化曲线. 由图可知, 平均摩尔热容与温度之间存在线性关系, 平均摩尔热容随温度的升高而逐渐增加, 并且在此温度区间没有热分解及相变等热异常现象发生. 利用最小二乘法将求得的平均摩尔热容值与折合温度 x 进行拟合, 得到了配合物的多项式方程. 其中折合温度^[28] $x = [T - (T_{\max} + T_{\min})/2] / [(T_{\max} - T_{\min})/2]$, $T_{\max}$ 和 $T_{\min}$ 分别为实验最高和最低温度.

配合物[Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂ ($T =$

表 6 配合物第二步分解过程在不同温度下线性回归的部分结果

Table 6 The results from the linear squares method at different temperatures for the second stage of the complex

$T(K)$	函数序号	a	b	r
767.45	11	-1.6920	-0.7280	-0.9970
	12	-2.0304	-0.8736	-0.9970
	24	-2.1803	-0.8304	-0.9999
770.25	11	-1.7547	-0.8118	-0.9980
	12	-2.1056	-0.9742	-0.9980
	24	-2.1065	-0.8396	-0.9961
772.55	11	-1.7506	-0.8526	-0.9991
	12	-2.1007	-1.0231	-0.9991
	24	-1.9670	-0.8036	-0.9895
773.15	11	-1.7508	-0.8631	-0.9992
	12	-2.1009	-1.0358	-0.9992
	24	-1.9332	-0.7946	-0.9870
775.35	11	-1.6828	-0.8663	-0.9968
	12	-2.0194	-1.0396	-0.9968
	24	-1.7497	-0.7309	-0.9746

表 7 配合物第二步热分解过程在不同升温速率下同一转化率处的温度

Table 7 Temperatures corresponding to the same degree of conversion at different heating rates for the complex

α	$T(K)$			
	$\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 7 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 12 \text{ K min}^{-1}$	$\beta = 15 \text{ K min}^{-1}$
0.15	748.05	755.25	764.05	770.05
0.2	752.95	759.55	769.15	775.05
0.25	755.55	761.75	772.25	777.45
0.3	757.15	763.55	774.25	779.35
0.35	758.55	764.95	775.75	780.95
0.4	759.75	766.15	777.05	782.15
0.45	760.95	767.25	778.25	783.35
0.5	761.95	768.25	779.35	784.35
0.55	762.95	769.25	780.35	785.35
0.6	763.95	770.15	781.45	786.25
0.65	764.85	771.05	782.45	787.25
0.7	765.75	772.05	783.35	788.25
0.75	766.75	772.95	784.45	789.25
0.8	767.75	773.95	785.45	790.25
0.85	768.85	775.05	786.55	791.35
0.9	770.25	776.45	787.95	792.65

261.15~421.15 K)

 $C_{p,m}(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$

$$= 1668.0303 + 253.07426x - 86.39435x^2 \\ + 174.14439x^3 + 68.7503x^4 - 241.18281x^5 \\ - 6.79711x^6 + 114.87876x^7 - 9.01428x^8$$

$$R^2 = 0.99999, SD = 0.65237 \quad (6)$$

其中 R^2 是相关系数, SD是标准偏差.

3.8 配合物热力学函数的计算

根据上述求得的配合物的多项式方程和以下列出

表 8 用改进的双等双步法^[26]计算配合物第二步热分解反应的动力学参数的值

Table 8 The values of the kinetics parameters computed by the Flynn-Wall-Ozawa method [26]

α	E (kJ mol ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹) ^{a)}	$A \times 10^{13}$ (min ⁻¹)	$A \times 10^{13}$ (min ⁻¹) ^{a)}	r
0.15	234.88	232.12	5.34	3.08	-0.9974
0.20	234.30		4.31		-0.9980
0.25	233.80		3.87		-0.9992
0.30	231.38		2.61		-0.9996
0.35	230.28		2.19		-0.9998
0.40	230.73		2.38		-1.0002
0.45	230.88		2.44		-0.9998
0.50	231.13		2.57		-1.0000
0.55	231.76		2.86		-1.0000
0.60	232.02		3.01		-0.9994
0.65	231.41		2.75		-0.9996
0.70	231.53		2.83		-0.9996
0.75	231.35		2.77		-0.9997
0.80	231.81		3.01		-0.9994
0.85	231.56		3.43		-0.9996
0.90	234.13		4.45		-0.9994

a) 平均值

表 9 配合物的热力学参数

Table 9 Thermodynamic parameters for complex

β (K min ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T_p (K)
5	227.94	225.77	-2.84	764.15
7	227.95	225.72	-2.90	770.35
12	227.99	225.62	-3.03	781.95
15	228.00	225.58	-3.08	786.55

图 9 配合物的平均摩尔热容随温度的变化曲线

Figure 9 The curve of the molar heat capacities vary with the temperature of the complex.

的热力学方程^[29], 以298.15 K为标准参考温度, 计算了[Ho(2,5-DCIBA)₃(5,5'-DM-2,2'-bipy)]₂配合物的舒平摩尔热容及热力学函数值. 表10为以每隔5 K取得的舒平摩尔热容和热力学函数值.

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT \quad (7)$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (8)$$

4 结论

本文以2,5-二氯苯甲酸和5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶

表 10 配合物的舒平摩尔热容和热力学函数值

Table 10 Smoothed molar heat capacities and thermodynamic functions of complex

T (K)	$C_{p,m}$ ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$H_T-H_{298.15}$ ($KJ \text{ mol}^{-1}$)	$S_T-S_{298.15}$ ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
261.15	1333.66	-52.286	-187.01
266.15	1356.01	-45.561	-161.50
271.15	1376.53	-38.729	-136.07
276.15	1396.81	-31.796	-110.74
281.15	1417.70	-24.760	-85.49
286.15	1439.51	-17.618	-60.30
291.15	1462.19	-10.364	-35.17
296.15	1485.46	-2.995	-10.08
301.15	1508.92	4.521	15.09
306.15	1532.16	12.124	40.12
311.15	1554.80	19.842	65.13
316.15	1576.53	27.670	90.09
321.15	1597.14	35.605	114.99
326.15	1616.53	43.640	139.82
331.15	1634.73	51.769	164.55
336.15	1651.83	59.986	189.18
341.15	1668.03	68.286	213.69
346.15	1683.55	76.665	238.07
351.15	1698.66	85.121	262.32
356.15	1713.62	93.651	286.44
361.15	1728.66	102.257	310.44
366.15	1743.96	110.939	334.31
371.15	1759.64	119.698	358.07
376.15	1775.74	128.536	381.72
381.15	1792.25	137.456	405.28
386.15	1809.09	146.459	428.75
391.15	1826.12	155.547	452.13
396.15	1843.26	164.721	475.43
401.15	1860.45	173.980	498.66
406.15	1877.77	183.326	521.81
411.15	1895.55	192.759	544.90
416.15	1914.42	202.283	567.92
421.15	1935.49	211.907	590.91

为配体与 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应得到了稀土配合物: $[\text{Ho}(2,5\text{-DCIBA})_3(5,5'\text{-DM-2,2'-bipy})_2]$, 并对其进行了元素分析、红外光谱、X射线粉末衍射以及X射线单晶衍射等一系列表征。结果表明, 该配合物是一个双核分子, 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。每个中心金属 $\text{Ho}(\text{III})$ 离

子的配位数都是8, 配位环境为一个扭曲的四方反棱柱型。双核分子通过 $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ 氢键作用形成了在沿晶体学 a 方向上的一维链结构, 双核分子一维链又通过 $\text{Cl}-\pi$ 作用组装成了二维面状超分子结构。在模拟空气气氛下, 利用TG-DTG/FTIR技术研究了钬配合物的热分解

机理. 在461.15 K时配合物开始分解, 整个分解过程分三步进行, 第一步失去中性配体, 第二和第三步失去羧酸配体, 最终分解产物为钛的氧化物(Ho_2O_3). 在模拟动态空气气氛下, 利用非线性等转化率法和改进的双等双步法研究了配合物第二步热分解过程的非等温动力学. 其机理函数为

$$G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^2, f(\alpha) = \frac{5}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^3,$$

同时还得到了钛配合物第二步热分解反应的动力学参

数和热力学参数. 此外又采用DSC技术对钛配合物的摩尔热容值进行了测定. 在所测试的温度区间, 平均摩尔热容与温度之间存在线性关系. 将求得的平均摩尔热容值与折合温度利用最小二乘法拟合, 得到了配合物的多项式方程. 将多项式方程结合热力学方程进行计算得到了配合物的舒平摩尔热容值以及焓变、熵变等热力学函数值. 研究结果为该类配合物在功能材料领域的开发和应用提供了重要的实验数据.

参考文献

- 1 Suo Q, Lu F, Shi J, Hong H, Luo J. *J Rare Earths*, 2009, 27: 28–32
- 2 Wang ZN, Xu XT, Lv X, Bai FY, Liu SQ, Xing YH. *RSC Adv*, 2015, 5: 104263–104274
- 3 Carter KP, Thomas KE, Pope SJA, Holmberg RJ, Butcher RJ, Murugesu M, Cahill CL. *Inorg Chem*, 2016, 55: 6902–6915
- 4 Zhou SB, Wang XF, Du CC, Wang DZ, Jia D. *CrystEngComm*, 2017, 19: 3124–3137
- 5 Wang C, Huang L, Lu M, Zhao B, Wang Y, Zhang Y, Shen Q, Yao Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 94768–94775
- 6 Decadt R, Van Hecke K, Depla D, Leus K, Weinberger D, Van Driessche I, Van Der Voort P, Van Deun R. *Inorg Chem*, 2012, 51: 11623–11634
- 7 Azab HA, El-Korashy SA, Anwar ZM, Hussein BHM, Khairy GM. *Spectrochim Acta Part A*, 2010, 75: 21–27
- 8 Gao B, Fang L, Zhang R, Men J. *Synth Met*, 2012, 162: 503–510
- 9 Jin C, Wang Y, Su S, Zhang J. *Acta Phys-chim Sin*, 2016, 32: 2232–2240 (in Chinese) [靳成伟, 王叶, 宿素玲, 张建军. 物理化学学报, 2016, 32: 2232–2240]
- 10 Liu X, Hu Y, Wang B, Su Z. *Synth Met*, 2009, 159: 1557–1562
- 11 Deng ZP, Kang W, Huo LH, Zhao H, Gao S. *Dalton Trans*, 2010, 39: 6276–6284
- 12 Su S, Wang S, Song X, Song S, Qin C, Zhu M, Hao Z, Zhao S, Zhang H. *Dalton Trans*, 2012, 41: 4772–4779
- 13 Wang YW, Zhang YL, Dou W, Zhang AJ, Qin WW, Liu WS. *Dalton Trans*, 2010, 39: 9013–9021
- 14 Wu XH, Ren N, Zhang JJ, Wang DQ. *J Chem Thermodyn*, 2018, 123: 99–106
- 15 Zhao QQ, Ren N, Zhang JJ, Geng LN, Wang SP, Shi SK. *Polyhedron*, 2017, 132: 78–89
- 16 Yan B, Zhou B. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2005, 171: 181–186
- 17 Zong GC, Huo JX, Ren N, Zhang JJ, Qi XX, Gao J, Geng LN, Wang SP, Shi SK. *Dalton Trans*, 2015, 44: 14877–14886
- 18 Shen PP, Zhu MM, Ren N, Zhang JJ, Wang SP. *Appl Organometal Chem*, 2017, 31: e3886
- 19 Zhao QQ, Wu XH, Ren N, Zhang JJ, Geng LN. *J Chem Thermodyn*, 2017, 113: 124–131
- 20 Wang AL, Zhou D, Wei XY, Wang ZX, Qu YR, Zhang HX, Chen YN, Li JJ, Chu HB, Zhao YL. *J Lumin*, 2015, 160: 238–244
- 21 Shen CQ, Yan TL, Wang YT, Ye ZJ, Xu CJ, Zhou WJ. *J Lumin*, 2017, 184: 48–54
- 22 Hua Y, Flood AH. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1262–1271
- 23 Wang Y, Zhao QQ, Ren N, Zhang JJ, Geng LN, Wang SP. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126: 1703–1712
- 24 Starink MJ. *Thermochim Acta*, 2003, 404: 163–176
- 25 Zhang HY, Wu KZ, Zhang JJ, Xu SL, Ren N, Bai JH, Tian L. *Synth Met*, 2008, 158: 157–164
- 26 Tian L, Ren N, Zhang JJ, Liu HM, Bai JH, Ye HM, Sun SJ. *Inorg Chim Acta*, 2009, 362: 3388–3394
- 27 Hu RZ, Gao SL, Zhao FQ, Shi QZ, Zhang TL, Zhang JJ. *Thermal Analysis Kinetics* (the second edition). Beijing: Science Press, 2008. 151
- 28 He DH, Di YY, Tan ZC, Yi FF, Dan WY, Liu YP. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 2897–2906
- 29 Di YY, Zhang YH, Kong YX, Zhou CS. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 124: 1545–1553

Crystal structures, thermal decomposition kinetics and thermodynamic properties of lanthanide Ho(III) complex with 2,5-dichlorobenzoic acid and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine

Xiaohui Wu^{1,2}, Shumei He¹, Ning Ren³, Jianjun Zhang^{1,2*}

¹ Testing and Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

² College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

³ College of Chemical Engineering & Material, Handan University, Handan 056005, China

*Corresponding author (email: jjzhang6@126.com)

Abstract: The ternary lanthanide Ho(III) complex, $[\text{Ho}(\text{2,5-DCIBA})_3(\text{5,5'-DM-2,2'-bipy})]_2$ (2,5-DCIBA=2,5-dichlorobenzoate; 5,5'-DM-2,2'-bipy=5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) has been successfully synthesized via conventional solution method at room temperature. The complex is characterized by coordination titration analysis, elemental analysis, Infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction. In addition, the structure of the complex was characterized by single crystal X-ray diffraction. The results reveal that complex is a binuclear molecular, crystallizing in the triclinic system *P* $\bar{1}$ space group. Each binuclear unit contains two crystallographically independent Ho(III), six 2,5-DCIBA and two 5,5'-DM-2,2'-bipy ligands. The binuclear units are assembled into 1D and 2D supramolecular structures by C–H $\cdots$ Cl hydrogen bond and Cl- π interactions. Thermal behavior of the complex was determined by TG-DSC/FTIR techniques. The second thermal decomposition step for complex was calculated by integral iso-conversional nonlinear (NL-INT) method. The value of activation energy *E* varies slightly with α , indicating that the second decomposition stage of the title complex is single step reaction. Therefore, the improved double equal-double steps method is used to determine the mechanism function of the second thermal decomposition step of the complex. At the same time, the thermodynamic parameters ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$) and kinetic parameters (activation energy *E* and the pre-exponential factor *A*) of the complex were also calculated. Heat capacity of the complex was measured by a DSC instrument. The experimental molar heat capacity can be fitted to the polynomial equation with the reduced temperature by the means of least square method. Based on the fitted polynomial and thermodynamic equations, the smoothed heat capacity, enthalpy and entropy were calculated.

Keywords: 2,5-dichlorobenzoate, Lanthanide complex, crystal structure, thermal decomposition mechanism, thermodynamic property

doi: [10.1360/N032018-00222](https://doi.org/10.1360/N032018-00222)