

对甲苯基烷基亚砷与钼(II)配合物的合成及热分析研究

陆振荣* 杨立

(苏州大学中心实验室, 苏州 215006)

郭松山 曹正白 王汉章 姜士型

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

关键词: 钼 亚砷 热分析 活化能

对甲苯基烷基亚砷(RSOPhCH_3)对钼的萃取研究及其与钼(II)的固体配合物的合成迄今尚未见报道。本文首次制备了五种不同取代烷基的系列配体的钼(II)配合物($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{13} , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 采用元素分析、红外光谱等方法鉴定其组成。由于研究该系列配合物的性质, 如热稳定性等能有助于对它们萃取机理的进一步探索, 因此, 本文应用热重分析法(TG-DTG)研究了配合物的热分解过程, 分别应用 Freeman-Carroll, Coats-Redfern 和 Kissinger 方程获得了它们的热分解活化能, 并讨论了配合物的热分解行为与配合物配体中取代烷基之间的关系。

实 验 部 分

一. 试剂: 对甲苯磺酰氯, 红磷为化学纯, 其余试剂为分析纯。钼(II)溶液是由分析纯的氯化钼(II)溶于 0.1mol/dm^3 的盐酸中配制而成。

二. 配体与配合物的制备:

(1) 配体的制备: 亚砷系列 R-SO-PhCH_3 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{13} , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) 按文献^[1,2]报道的方法制备。所得产物的沸点(或熔点)、红外光谱与所报道的文献值一致, 其元素结果亦与理论值相符。

(2) 配合物的制备: 将 R-SOPhCH_3 溶于 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 的石油醚中作为有机相, 反复萃取钼(II)的水溶液, 直至有机相饱和, 有桔红色的沉淀生成, 过滤, 分别用去离子水及石油醚洗涤沉淀各三次, 抽干后再于石油醚中重结晶, 并经真空干燥。

三. 仪器及分析:

元素分析采用意大利 Carlo Erba MOD-1106 型元素分析仪; 红外光谱使用美国 Muttson 公司的 Alpha Centaura 红外光谱仪, KBr 压片; 热重分析采用美国 Perkin-Elmer 公司的

本文于1991年3月11日收到。

* 通信联系人。

DELTA 系列 TGA-7 型热重分析仪 (配有 3700 数据站), 用标准物质作温度校正, 测定在动态高纯氮气气氛中进行。流速为 20ml/min, 试样重量 5mg 左右。扫描速率除了在 Kissinger 法中分别用 2.5℃, 5.0℃, 10℃, 15℃, 20℃/min 外, 均为 5.0℃/min。测试的温度范围约为 50-700℃。

四. 数据处理方法: 在配合物的热分解研究中, 同时采用 Freeman-Carroll 法⁽³⁾, Coats-Redfern 法⁽⁴⁾ 和 Kissinger^(5,6) 法来计算热分解反应活化能, 其基本方程分别为:

Freeman-Carroll 法:

$$-\frac{\Delta \log(\frac{dw}{dt})}{\Delta \log W_r} = \frac{(E/2.303R) \cdot \Delta(T^{-1})}{\Delta \log W_r} - n \quad (1)$$

Coats-Redfern 法:

$$\log\left\{\frac{[1 - (1 - \alpha)^{1-n}]}{T^2(1-n)}\right\} = \log\left\{\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right\} - E/2.303RT \quad (2)$$

(当 $n \neq 1$ 时)

$$\log\left[-\frac{\log(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \log\left\{\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right\} - E/2.303RT \quad (3)$$

(当 $n = 1$ 时)

Kissinger 法:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_m^2)]}{d(1/T_m)} = -E/R \quad (4)$$

上述方程中各符号的意义均请参考所引的有关文献。在数据处理中, 本文采用了最小二乘回归分析法⁽⁷⁾, 而在 Coats-Redfern 法处理过程中还用了反复迭代法求取最佳的 n 值。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成分析: 配合物的元素数据列于表 1 内, 由表可知, 它们的组成为 PdL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{RSOPhCH}_3$), 红外光谱的位移表明配体分子通过硫原子与钯(II)配位, 五种化合物的结构均相似。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of the Complexes

complex	analytical		data	
	calc.(%)		found(%)	
	C	H	C	H
$\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SOPhCH}_3)_2\text{Cl}_2$	46.34	5.66	45.88	5.65
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SOPhCH}_3)_2\text{Cl}_2$	49.86	6.44	48.37	6.48
$\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SOPhCH}_3)_2\text{Cl}_2$	52.80	7.10	52.36	7.13
$\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SOPhCH}_3)_2\text{Cl}_2$	55.29	7.65	55.32	7.70
$\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SOPhCH}_3)_2\text{Cl}_2$	57.44	8.13	57.40	8.24

二. 配合物的热分解: 五种配合物的起始分解失重温度相接近, 均在 155℃左右, 至 650℃时分解完毕, 它们的 DTG 曲线的峰顶温度有随着配体中烷基的增大而增大的趋势。此外, 由测定

的 TG-DTG 曲线可知, 这些化合物基本上按一步分解的方式失去两个氯原子和两个配体分子, 但随着 R 的增大, 现象已基本可见。图 1 和图 2 分别为配体中 $R = C_8H_{17}$ 和 $R = C_{10}H_{21}$ 时的两个配合物的 TG-DTG 曲线。热重数据 (见表 2) 表明, 在趋向于两步分解的情况下, 配体首先失去, 然后立即失去氯原子, 关于该一现象的解释有待于进一步探讨。

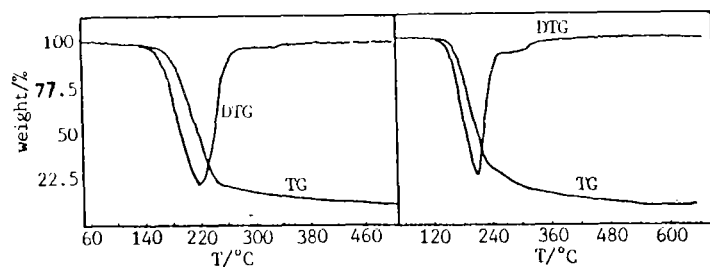
图 1 $Pd(C_8H_{17}SOPhCH_3)_2Cl_2$ 的 TG-DTG 曲线Fig.1 TG-DTG curve of $Pd(C_8H_{17}SOPhCH_3)_2Cl_2$ 图 2 $Pd(C_{10}H_{21}SOPhCH_3)_2Cl_2$ 的 TG-DTG 曲线Fig.2 TG-DTG curve of $Pd(C_{10}H_{21}SOPhCH_3)_2Cl_2$

表 2 配合物的分解温度范围和分解过程表观活化能

Table 2 Temperature Ranges and the Activation Energies of Decomposition

Processes of the Complexes									
complex	temperature range(℃)		T(℃) (onset)	residue(%)		activation energy (kJ / mol)			reaction order <i>n</i>
	TG	DTG *		calc.	found	F-C	Kissin- ger	C-R	
Pd(C ₄ H ₉ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	152-625	152-180.7-625	138.06	18.68	18.91	47.75	44.55	43.10	n = 0.25
Pd(C ₆ H ₁₃ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	154-630	154-187.9-630	153.66	17.00	16.75	50.21	46.27	46.02	
Pd(C ₈ H ₁₇ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	157-630	157-196.5-630	176.99	15.61	16.16	59.78	56.05	53.63	
Pd(C ₁₀ H ₂₁ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	stage I		173.26	24.03 *	24.92	71.11	70.52	70.06	
	160-264.4	160-207.9-264.4							
Pd(C ₁₂ H ₂₅ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	stage II		184.82	22.33 *	23.19	76.34	72.31	71.10	
	264.4-640	264.4-640							
	stage I								
	166-283.6	166-228.1-283.6							
Pd(C ₁₂ H ₂₅ SOPhCH ₃) ₂ Cl ₂	stage II		307.16	13.40	14.38	-	-	-	n = 0.25
	283.6-650	283.6-650							

* The medians are peak values.

** The value calculated based on release of L from the complex in stage I.

三. 配合物的热分解反应的活化能:

对所有样品的 TG-DTG 曲线用上述三种方法处理, 每组数据在进行最小二乘回归法计算时的线性因子均达 98.5% 以上, 所得结果列于表 2。

参 考 文 献

- [1] 袁承业、龙海燕、马恩新等, 中国科学 B 辑, 3, 193(1984).
[2] 邵品西、桂明德、陈敬堂等, 化学试剂, 5(1), 39(1983).
[3] Freeman, E.S., Carroll, B., *J. Phys. Chem.*, 62, 394(1958).
[4] Coats, A.W., Redfern, J.P., *Nature*, 201, 68(1964).
[5] Kissinger, H.E., *Anal. Chem.*, 29, 1702(1957).
[6] 高胜利等, 科学通报, 35, 808(1990).
[7] Shorter, J., *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford(1973).

STUDIES ON SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERIZATION
OF COMPLEXES OF PALLADIUM(II) CHLORIDE WITH
p-METHYL PHENYL ALKYL SULPHOXIDE

Lu Zhenrong

Yang Li

(The Central Laboratory, Suzhou University, Suzhou 215006)

Guo Songshan

Cao Zhengbai

Wang Hanzhang

Jiang Shixing

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

Five solid complexes of palladium(II) chloride with *p*-methyl phenyl alkyl sulphoxide have first been synthesized and studied by means of TG-DTG techniques. The activation energies of the processes of thermal decomposition of the complexes were calculated by Freeman-Carroll, Kissinger, and Coats-Redfern methods respectively. The results obtained with the three methods may be considered to be consistent.

Keywords: palladium sulphoxide thermal analysis activation energy