

12-钨磷酸希土盐 DMF、DMSO 加合物的合成、性质及其热分解动力学常数研究

秦合法*

(上海石油化工研究院, 上海 201208)

朱思三 谢高阳 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

合成了 8 种钨磷酸希土盐 $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) 的 DMF、DMSO 加合物, 对加合物进行了组成分析, 通过 IR 光谱、TG-DTA 曲线对加合物进行了性质表征, 并着重研究了加合物热分解过程的动力学, 给出了热分解反应级数 n 和活化能 E 。

关键词: 加合物 希土 钨杂多酸盐

由于钨钼杂多酸(盐)同时具有酸性和氧化性, 因此在催化领域内得到了广泛的应用^[1], 有关杂多酸(盐)合成及性质的研究一直是一个活跃的研究领域。

钨钼杂多酸(盐)可以与富电子的有机试剂发生加合作用^[2], 生成的加合物在诸如催化性能、光敏性等方面与原杂多酸(盐)具有显著的差异^[3], 因而积极开展杂多酸(盐)有机加合物的研究, 将会为开辟新的杂多酸系列催化剂或光敏剂提供可能的途径, 同时也将为我们了解加合作用的机理以及杂多酸(盐)与含氧有机试剂发生萃取作用的萃取机理提供有益的启示。是一件既有理论意义、又有工业应用价值的工作。本文首先在强酸性条件下, 制得了 8 种钨磷酸希土盐, 并进一步制得了它们的 DMF、DMSO 共计十六种加合物, 对加合物进行了组成分析和性质表征, 研究了加合物热分解反应的动力学。

实 验 部 分

一. 希土盐的制备

按照文献^[4], 用乙醚萃取法制得 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{ca.}29\text{H}_2\text{O}$ 。

按化学计量称取稍过量的希土氧化物, 用 2mol/L HNO_3 加热煮沸使完全溶解, 然后将其加入到钨磷酸水溶液中。将混合溶液加热浓缩后冷却, 析出晶体, 颜色与希土氧化物相一致, 用 2mol/L HNO_3 重结晶一次。

二. 加合物的制备

将一定量的钨磷酸希土盐溶于水和乙腈 (体积比 2:5) 混合溶剂中, 然后滴加 DMF (或 DMSO), 即有沉淀产生, 至滴加 DMF (或 DMSO) 无新的沉淀产生为止, 抽滤, 用乙

本文于1992年1月18日收到。

* 通讯联系人。

腈洗涤数次, 烘干。

三. 实验仪器和分析方法

美国 Nicolet 5DX 红外光谱仪 ($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, KBr 压片); 美国 PE240C 型元素分析仪; 日本理学热分析仪。

辛可宁重量法测定钨, 磷酸铵重量法测定磷, 稀土离子用 DDTA 配位滴定法测定 (铬黑 T 为指示剂), C、H、N 含量由元素分析仪测定, 失重经 700°C 灼烧后计算。

结 果 和 讨 论

一. 稀土盐制备条件的选择

稀土离子在水中易水解, 因此要在强酸性条件下制备和重结晶, 浓缩过程如出现浑浊, 可滴加浓硝酸使溶液透明。稀土盐不宜用水洗涤, 否则会在表面出现粘稠状氢氧化物沉淀。稀土盐易溶于水而显示强的 Bronsted 酸性, 形成加合物后在水中仅有极小的溶解度而显示近中性, 这使得在 Bronsted 酸催化的 Friedel-Crafts 烷基化反应⁽⁵⁾中, 稀土盐具有明显的催化作用, 而加合物则不具有⁽³⁾。

二. 加合物的组成分析

表 1 中为加合物的组成分析结果和由此推得的加合物的化学式, 由于 P 的分析过程繁琐冗长, 消耗样品量大, 故仅测定了三个代表性稀土元素的加合物。

三. 加合物的红外光谱

从两种加合物的红外光谱可以看出: (1) 两种加合物的红外光谱中在 $1081\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{P-O}})$ 、 $980\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{W-Od}})$ 、 $896\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{W-Ob-W}})$ 和 $809\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{W-Oc-W}})$ 附近均出现 Keggin 结构特征吸收峰⁽⁶⁾, 表明钨磷酸稀土盐形成加合物后杂多阴离子骨架结构没有明显变化。(2) DMF 加合物中 $\nu_{\text{C=O}}$ 由游离 DMF 的 1680cm^{-1} 红移至 1650cm^{-1} 附近, 红移了约 30cm^{-1} ; DMSO 加合物中 $\nu_{\text{S=O}}$ 由游离 DMSO 的 1055cm^{-1} 红移至 1000cm^{-1} 附近, 红移了约 55cm^{-1} 。这表明加合物中 DMF 和 DMSO 是分别以 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{S}=\text{O}$ 键上的氧原子作为配位原子的, 红移值的大小反映了加合物中 $\text{M}-\text{O}$ 配位键的强弱。从红移值可以看出, DMSO 加合物中 $\text{M}-\text{O}$ 键强于 DMF 加合物中的 $\text{M}-\text{O}$ 键, 表明 DMSO 与稀土离子具有较 DMF 为强的加合作用。

四. 加合物的热稳定性

DMF 加合物的热分解过程 (以 $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMF}$ 为例) 示于图 1。在 200°C 以前, 加合物分两步共失去 1.5 个 DMF 分子, 伴随着两个吸热峰; 在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间加合物失去另外 5.5 个 DMF 分子, 在 378.5°C 和 472.0°C 出现 DMF 燃烧放热峰。Keggin 结构解体出现在

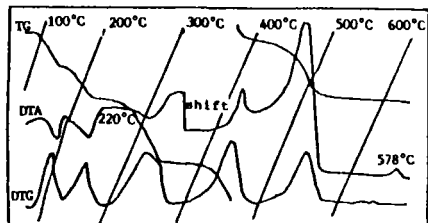


图 1 $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$ 的 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curve of $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$

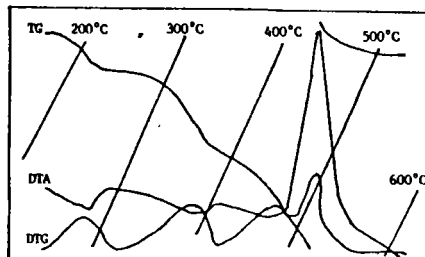


图 2 $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$ 的 TG-DTA 曲线
Fig.2 TG-DTA curve of $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$

578℃, 此时无失重。

DMSO 加合物的热分解过程 (以 $\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$ 为例) 示于图 2。在 350℃ 以前加合物分两个阶段共失去三个 DMSO 分子伴随着两个吸热峰; 在 350~480℃ 之间, 加合物失去另外四个 DMSO 分子, 在 430.8℃ 出现强放热峰对应于 DMSO 的燃烧。Keggin 结构解体温度为 579℃ (图中略去)。

表 1 加合物的组成分析(%)^a

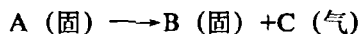
Table 1 Elementary Analysis of Adducts(%)^a

adducts	Ln	P	W	C	H	N	TG
$\text{YPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMF}$	2.50 (2.56)	0.86 (0.89)	63.21 (63.45)	7.30 (7.25)	1.30 (1.26)	2.65 (2.82)	15.03 (14.70)
$\text{YPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	2.48 (2.53)	0.86 (0.88)	63.35 (62.82)	4.83 (4.78)	1.09 (1.20)	— (—)	15.18 (15.32)
$\text{LaPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMF}$	3.90 (3.94)	— (0.88)	62.74 (62.55)	7.23 (7.15)	1.28 (1.39)	2.57 (2.78)	14.62 (14.49)
$\text{LaPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMSO}$	3.80 (3.82)	— (0.85)	60.20 (60.61)	5.15 (5.27)	1.15 (1.32)	— (—)	16.79 (17.14)
$\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$	4.02 (4.00)	— (0.86)	60.38 (61.19)	7.85 (7.99)	1.39 (1.55)	3.02 (3.11)	15.87 (16.17)
$\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	4.05 (4.04)	— (0.87)	60.13 (61.34)	4.71 (4.71)	1.06 (1.18)	— (—)	15.32 (15.32)
$\text{SmPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$	4.33 (4.16)	— (0.86)	60.41 (61.09)	8.01 (7.97)	1.49 (1.55)	2.99 (3.10)	15.86 (16.17)
$\text{SmPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	4.21 (4.25)	— (0.88)	62.04 (62.33)	4.96 (4.75)	1.11 (1.19)	— (—)	15.47 (15.28)
$\text{GdPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMF}$	4.43 (4.44)	0.82 (0.87)	62.04 (62.23)	7.48 (7.10)	1.47 (1.38)	2.85 (2.76)	14.52 (14.41)
$\text{GdPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMSO}$	4.27 (4.30)	0.79 (0.85)	59.47 (60.30)	5.34 (5.25)	1.30 (1.31)	— (—)	16.52 (17.06)
$\text{DyPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$	4.47 (4.48)	— (0.86)	60.51 (60.88)	8.01 (7.95)	1.43 (1.55)	2.99 (3.09)	15.56 (16.12)
$\text{DyPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	4.54 (4.58)	— (0.87)	62.11 (62.13)	4.73 (4.73)	1.07 (1.18)	— (—)	14.88 (15.23)
$\text{HoPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{DMF}$	4.50 (4.55)	— (0.87)	60.12 (60.84)	8.06 (7.94)	1.48 (1.54)	3.03 (3.09)	15.19 (16.11)
$\text{HoPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	4.54 (4.60)	— (0.86)	60.76 (61.48)	4.70 (4.68)	1.06 (1.17)	— (—)	14.57 (15.22)
$\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMF}$	4.80 (4.86)	0.82 (0.87)	61.40 (61.95)	6.92 (7.08)	1.30 (1.38)	2.62 (2.75)	14.37 (14.35)
$\text{YbPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{DMSO}$	4.76 (4.81)	0.83 (0.86)	61.02 (61.35)	4.75 (4.68)	1.14 (1.16)	— (—)	14.68 (15.18)

a. Calculated data are given in brackets.

五. 加合物热分解动力学常数的测定

设加合物的热分解反应具有固体热解反应的一般方程式的形式, 即



通常由热重分析式测得的典型热重曲线如图 3 所示。图中 ΔW_{∞} 为总失重量, ΔW 为温度

为 T 时的失重量, 则变化率 $\alpha = \frac{\Delta W}{\Delta W_{\infty}}$, 分解速度 $\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$, 将 $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ 代入并设取 $f(\alpha)$

具有一般形式: $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (其中 n 为反应级数), 从而可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (\text{在恒定程序升温条件下, } \Phi = \frac{dT}{dt})$$

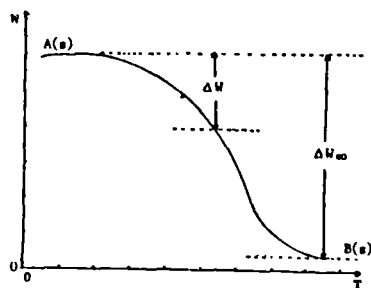


图3 例: 一般的 TG 曲线

Fig.3 Common TG curve taken for example

直接采用 Coats 积分法⁽⁷⁾ 处理可以得到:

$$\text{当 } n=1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{AR}{\Phi E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

$\lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] \sim \frac{1}{T}$ 作图, 从所得直线斜率可求得 E 。

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \lg \frac{AR}{\Phi E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

选择不同的 n , 使 $\lg \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] \sim \frac{1}{T}$ 作图所得直线最佳, 从直线斜率可求得 E 。

几种加合物的热分解动力学常数列于表 2。

表 2 几种加合物的热分解反应动力学常数^a

Table 2 Thermo-Dissociation Dynamic Constants of Some Adducts^a

adducts	parameters	temperature ranges (°C)	reaction orders (n)	activated energies (kJ/mol)	linear relative coefficient (v)
SmPW ₁₂ O ₄₀ · 8DMF		91~165	1	98.4	0.9951
DyPW ₁₂ O ₄₀ · 8DMF		82~162	1	106.4	0.9967
HoPW ₁₂ O ₄₀ · 8DMF		82~161	1	103.9	0.9987
HoPW ₁₂ O ₄₀ · 7DMSO		105~253	1	108.9	0.9981
YbPW ₁₂ O ₄₀ · 7DMSO		94~226	1	129.0	0.9990

a. The data given are referred to the first thermo-dissociation step in which one adductive organic molecule is given up, while the rate of heating is 10°C/min.

从表 2 数据可以看出: (1) 在 DMF 加合物中, 活化能 $E_{\text{Sm}} < E_{\text{Dy}} \approx E_{\text{Ho}}$; 在 DMSO 加合物中, $E_{\text{Ho}} < E_{\text{Yb}}$ 。这是由于在同一周期中, 从左至右, 离子半径 r^+ 越来越小, 即 $\frac{Z^{3+}}{r^+}$ 越来越大, 因而与有机分子配位能力也越来越强的缘故 (Dy 和 Ho 在周期表中紧相连, 数据接近。DMF 加合物中, E_{Ho} 略小于 E_{Dy} , 可能是由于实验误差造成的)。(2) 在钨磷酸钬的两种加合物中, $E_{\text{DMSO}} > E_{\text{DMF}}$, 表明 DMSO 与 Ho^{3+} 具有较 DMF 为强的配位作用, 这和从两种加合

物红外光谱中由 $\Delta\gamma_{C=O}$ 和 $\Delta\gamma_{S=O}$ 大小来判断加合作用强弱得出的结论是一致的。

参 考 文 献

- [1] a, Kozhevnikov, I.V., Matveev, K.I., *Russian Chem. Rev.*, **51**(11), 1075(1982).
b, 胥 勃、吴 越, 化学通报, **4**, 34(1985).
- [2] 丁建平, 复旦大学博士论文, 钨钼杂多酸(盐)与简单含氧有机试剂加合物的合成、性质及结构研究, 1987 年.
- [3] 秦合法, 复旦大学博士论文, 钨钼杂多酸(盐) 和其有机加合物的合成、性质及其在有机反应中的应用研究, 1991 年 6 月.
- [4] Booth, B.S., *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill Press, **1**, 132(1939).
- [5] Kenji Nomiya, Yoshio Sugaya, Sadayoshi Sasa, Makoto Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2089(1980).
- [6] 顾翼东、丁建平, 高等学校化学学报, **11**(2), 115(1990).
- [7] Coats, A.W., Redfern, J.D., *Nature*(London), **201**, 68(1964).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMOANALYSIS OF THE DMF, DMSO ADDUCTS OF $\text{LnPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$)

Qin Hefa

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

Xie Gaoyang Zhu Sisan Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Eight kinds of rare earth metal salts of 12-tungstophosphoric acid and their sixteen kinds of DMF or DMSO adducts were synthesized. The adducts were characterized through IR and TG-DTA curves. The thermo-dissociation reaction orders and energy of activation of the adducts were given.

Keywords: adduct rare earth heteropoly tungstate