

③
16-20
羟基羧酸钛(Ⅲ)配合物的合成和热性质研究陈吉书^{*} 罗裕基[△] 梅宁毅^{*}

(中山大学化学系, 广州 510275)

0614.411

三氯化钛分别与苹果酸铵、酒石酸铵和柠檬酸铵反应, 制得三种新的固态配合物: 苹果酸羟基钛(Ⅲ)、酒石酸羟基钛(Ⅲ)和柠檬酸钛(Ⅲ)(化学式分别为 $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)。通过化学分析和元素分析确定了配合物的组成; 用磁化率、X 射线粉末衍射、IR 等对其结构进行了表征; 用 TG 和 DSC 研究了它们在空气氛下的热分解特性, 计算机求解热分解反应各阶段的活化能 E_a 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。

关键词:

羟基羧酸钛(Ⅲ)

合成

热分解

钛配合物

人们曾广泛利用金属羧酸盐的热分解特性在较低温度下合成金属的氧化物、复合氧化物、碳化物等^[1-3]。用此种方法合成出来的产物未经高温烧结, 是一种颗粒细小的微粉, 有特殊用途。

由于 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 容易被氧化, $\text{Ti}(\text{IV})$ 极易水解, 因而不易制得它们的固态配合物, 这类配合物的研究一般还停留在溶液中, 已知的固态羧酸钛为数不多^[4-5]。本文报道了三种新的羟基羧酸钛(Ⅲ)固态配合物的合成及结构表征和热分解反应研究。

1 实验部分

1.1 制备 TiCl_3 盐酸溶液

在 Ar 气保护下, 向 10 g 海绵钛中加入 200 ml (2:1) 盐酸, 小火加热, 待全部溶解后, 冷至室温, 避光保存待用, TiCl_3 浓度约为 1.3 mol/L。

1.2 配合物的合成

2.5 g 苹果酸溶于 100 ml 蒸馏水, 滴加浓氨水至 pH6~7, 在 Ar 气下取 10 ml TiCl_3 盐酸溶液加入到苹果酸铵溶液中, 搅拌 0.5 h, 加入 200 ml 乙醇得黄绿色沉淀; 4 g 酒石酸溶于 200 ml 蒸馏水, 滴加浓氨水至 pH6~7, 在 Ar 气下取 10 ml TiCl_3 盐酸溶液加入到酒石酸铵溶液中, 得黄绿色沉淀; 5 g 柠檬酸铵溶于 100 ml 蒸馏水, Ar 气下取 10 ml TiCl_3 盐酸溶液加入柠檬酸铵溶液中, 搅拌 0.5 h, 加入 250 ml 乙醇得黄绿色沉淀。继续在 Ar 气下将上述沉淀抽滤, 用乙醇洗至无 Cl^- 离子, 产品转入装有 P_2O_5 并用 Ar 气冲洗的干燥器, 抽真空至干。

1.3 产品鉴定和表征

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪测定配合物中的 C、H 含量; 容量法测定钛含量; 古埃磁天平(复旦大学)测定磁化率; D/max-ⅢA X 射线衍射分析仪($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 25 mA)进行 X 射

• 收稿日期: 1995-11-20, 收修改稿日期: 1996-09-23。

• 通讯联系人。

• 在云南省曲靖师专工作。

第一作者: 陈吉书, 男, 38 岁, 副教授, 研究方向: 无机合成化学, 主要从事羧酸钛的合成、热性质及应用研究。

线衍射分析;岛津 IR-450 S 红外光谱仪,采用石蜡溶样,制成糊状物测试;Perkin-Elmer TGS-2 型和 DTA-1700 型热分析仪上进行热分析(参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,空气气氛,流速 40 ml/min,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

结果列于表 1。

2.2 磁化率测定

苹果酸羟基钛(Ⅳ)的实验磁矩为 1.65 μB ,酒石酸羟基钛(Ⅳ)为 1.62 μB ,柠檬酸钛(Ⅳ)为 1.63 μB ,与 $\text{Ti}(\text{Ⅳ})$ 理论值 1.73 μB 接近。

2.3 X 射线粉末衍射

结果表明,三个配合物均为非晶。

2.4 IR 光谱分析

结果见图 1、表 2,羧酸根阴离子配位到金属离子上有单齿配位、双齿配位和桥式配位三种配位形式。

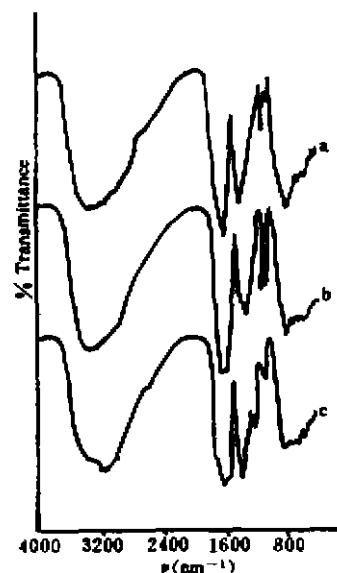


图 1 红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra

a. $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

b. $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

c. $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis Data of Complexes

complexes	found (%)			calculated (%)		
	Ti	C	H	Ti	C	H
$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	21.73	21.81	3.24	21.39	21.44	3.26
$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	20.13	19.99	3.16	19.96	20.01	2.92
$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	17.90	27.76	3.44	18.14	27.29	3.03

表 2 配合物的红外光谱特征频率 (cm^{-1})⁽⁸⁾

Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for Complexes (cm^{-1})

$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		assignment
3215	s	3183-3355	s	3142	s	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1598	vs	1634, 1590	vs	1635	vs	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1384	s	1350	s	1401	m	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1102	m	1127	m	—	—	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1046	w	1075	m	1073	w	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
783	s	820	s	816	m	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
626	m	645	m	622	m	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
549	m	550	m	548	m	$\nu(\text{Ti}-\text{O})$

note: w=weak, m=medium, s=strong, vs=very strong



文献[6]认为,单齿 Δ 值($\Delta = \nu_s - \nu_a$)与相应的游离 RCOO^- 的 Δ 值比增大;双齿配位后 Δ 小于游离 RCOO^- 的 Δ 值;桥式配位后 Δ 与游离 RCOO^- 的 Δ 值接近。苹果酸钠中 $\nu_{\text{a}(\text{C}=\text{O})}$ 为 $1610, 1564 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}$ 为 $1410, 1380 \text{ cm}^{-1}$, Δ 为 230 cm^{-1} ;酒石酸钠的 $\nu_{\text{a}(\text{C}=\text{O})}$ 为 1620 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}$ 为 $1415, 1380 \text{ cm}^{-1}$, Δ 为 240 cm^{-1} ;柠檬酸钠的 $\nu_{\text{a}(\text{C}=\text{O})}$ 为 1588 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}$ 为 $1418, 1392 \text{ cm}^{-1}$, Δ 为 196 cm^{-1} 。表2中苹果酸羟基钛(Ⅲ)的 Δ 为 214 cm^{-1} , 小于苹果酸钠的 Δ 值, 可认为苹果酸根双齿(螯合)配位于 Ti(Ⅲ) , 而酒石酸羟基钛(Ⅲ)、柠檬酸钛(Ⅲ)的 Δ 值分别为 284 和 234 cm^{-1} , 均大于它们各自钠盐的 Δ 值, 可认为酒石酸根、柠檬酸根都以单齿配位于 Ti(Ⅲ) 。三种钠盐中羟基 1100 cm^{-1} 左右的 $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ 特征峰在配合物中均减弱, 且向低频方向分别移至 1046 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} 和 1073 cm^{-1} , 这是由于醇羟基中氧原子与 Ti(Ⅲ) 配位后 $\text{C}-\text{OH}$ 键受到削弱的缘故。图谱中还出现 $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 峰, 证明配合物中含结构水, 这与化学组成分析结果相符。

2.5 配合物的热分解特性

配合物的 TG、DSC 曲线如图2、图3所示。

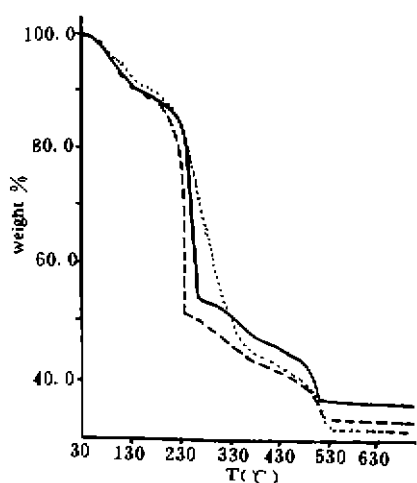


图2 配合物的TG图

Fig. 2 TG curves of complexes

$\text{Ti(OH)(C}_6\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (—); $\text{Ti(OH)(C}_6\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (---); $\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (····)

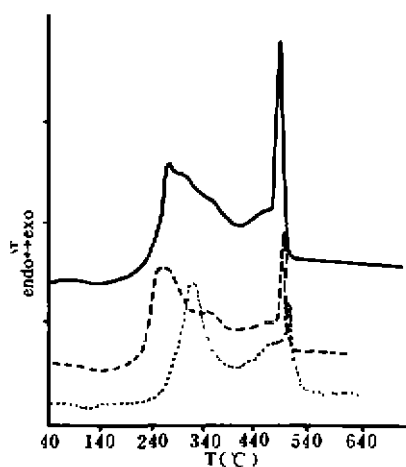


图3 配合物的DSC图

Fig. 3 DSC curves of complexes

$\text{Ti(OH)(C}_6\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (—); $\text{Ti(OH)(C}_6\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (---); $\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (····)

由图知,该类配合物在空气氛下热分解经历了三个阶段^[7]:

(1)脱水。DSC 曲线出现一吸热峰,三个配合物的吸热峰温(123、130、117℃)较低,可认为脱去的水为结构水。

(2)碳链断裂伴随部分氧化。这步先吸热,紧接着放出大量热,DSC 曲线有一宽的放热峰。经 IR、元素分析和 X 光粉末衍射验证这一阶段的产物为锐钛型 $\text{TiO}_2 + \text{C}$,不存在 CO_3^{2-} 。

(3)残余碳燃烧。DSC 曲线出现尖峰,表明达到一定温度,残余碳立刻燃烧,最终产物为锐钛型 TiO_2 (表 3)。

表 3 产物与标准锐钛型 TiO_2 的 d 值和相对强度比较

Table 3 Comparison of the d Values and Intensity between the Product and TiO_2 (Anatase)

found	d/nm	0.3534	0.2379	0.1889	0.1704	0.1699	0.1484
	I/I_0	100	19	23	14	14	10
ASTM	d/nm	0.3520	0.2378	0.1859	0.1699	0.1665	0.1481
	I/I_0	100	20	35	20	20	14

从图中还可看出,配合物热分解第二阶段的 DSC 峰温是苹果酸羟基钛(Ⅱ) 258℃。酒石酸羟基钛(Ⅱ) 246℃,两者较接近,而柠檬酸钛(Ⅱ)较高(311℃),这与柠檬酸为三元羟基羧酸,三个羧基同时参与配位成键增加稳定性有关。

由 TG 曲线,采用 Coats-Redfern 法^[8]对配合物热分解各阶段作动力学研究,计算机处理,在逼近精度 ≥ 0.999 时求得活化能 E_a 。由 DSC 曲线峰面积计算机积分,求出焓变 $\Delta_r H$,对于峰面积相重叠的分步反应,用数格子分峰求取各步 $\Delta_r H$,根据 $\Delta_r S = \frac{\Delta_r H^{[9]}}{T_m}$ 关系式求出对应的熵变,其中 T_m 是 DSC 曲线对应的峰温。热分析结果列于表 4。

从表 4 数据可以看出:(1)配合物的脱水活化能是苹果酸羟基钛(Ⅱ)~酒石酸羟基钛(Ⅱ) > 柠檬酸钛(Ⅱ),这可能与前两种配合物中非羧酸根上的羟基与结构水形成氢键,增加结构水的稳定性有关。(2)配体对氧化反应热效应 $\Delta_r H$ 有影响,其 $\Delta_r H$ 值是柠檬酸钛(Ⅱ) >

表 4 配合物热分解反应

Table 4 Decomposition Reaction of Complexes

thermolysis process	temp. range (°C)	% mass loss		E_a kJ/mol	$\Delta_r H$ kJ/mol	$\Delta_r S$ J/K · mol
		found	calcd.			
1. $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)$	75~168(123)	11.15	12.03	38.9	17.8	44.9
$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{C}$	168~420(258)	42.52	41.54	84.4	673.5	1280.5
$\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiO}_2$	420~561(487)	9.55	10.72	192.7	297.0	390.8
2. $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$	62~174(130)	11.23	11.26	38.4	29.8	73.9
$\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{C}$	174~386(246)	45.50	45.44	109.5	701.7	1352.0
$\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiO}_2$	386~598(489)	9.56	10.01	109.9	278.3	365.2
3. $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	71~176(117)	10.26	10.23	24.5	25.6	65.6
$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \rightarrow \text{TiO}_2 + 3\text{C}$	176~403(311)	45.00	44.34	70.2	852.9	1460.4
$\text{TiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{TiO}_2$	403~575(502)	11.88	13.64	117.5	461.0	594.8

* Data in brackets are peak values of DSC.

苹果酸羟基钛(Ⅱ)~酒石酸羟基钛(Ⅱ),这是因为碳链越长可氧化的碳越多,放出的热量也就越多^[1]。

参 考 文 献

- [1] Patil, K. C.; Chandrashekhar, G. V.; George, M. V.; Rao, C. N. R. *Canadian Journal of Chemistry*, 1988, 46, 257-265.
- [2] Anderton, D. J.; Sale, F. R. *Power Metallurgy*, 1979, (1), 14-21.
- [3] 罗裕基、郑臣谋、黄坤耀, 中山大学学报(自), 1988, (1), 115-119.
- [4] Eve, D. J.; Fowles, G. W. *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1183-1184.
- [5] Ramesh Kapoor; Balbir Kumar Bahl; Pratibha Kapoor *Indian J. Chem.*, 1986, 25(A), 271-274.
- [6] [日]中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第一版), 北京: 化学工业出版社, 1986, 231-244 页.
- [7] 庄豪仁等, 无机材料学报, 1988, 3(1), 27.
- [8] 陈镜泓、李传儒编著, 热分析及其应用, 北京: 科学出版社, 1985, 126, 262 页.
- [9] Saha, H. L.; Mitra, S. *Thermochimica Acta*, 1987, 109, 331-342.

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND THERMAL DECOMPOSITION REACTIONS OF TITANIUM(Ⅱ) HYDROCARBOXYLATE

Chen Jishu Luo Yuji Mei Ningyi

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The title compounds, $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by the reaction of titanium trichloride with ammonium malate, ammonium tartrate, ammonium citrate respectively. The composition of these products was determined by the methods of chemical, elemental analyses. Its coordination structure was assigned on the basis of magnetic susceptibility, IR and X-ray diffraction. They were not yet reported. The thermal decomposition reaction of titanium(Ⅱ) hydrocarboxylate in air were studied. The activity energy E_a , enthalpy change ΔH and entropy change ΔS were determined from TG and DSC curves.

Keywords: titanium(Ⅱ) hydrocarboxylate synthesis thermal decomposition