

金属簇合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的热行为和热分解反应动力学

陆振荣^{*,1} 丁元晨¹ 徐颖¹ 刘泉² 朗建平²

(¹ 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

(² 苏州大学化学化工系, 苏州 215006)

用 TG-DTG-DTA 联用技术研究了金属簇合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在动态氮气气氛中的热行为和热性质, 通过对热分解过程中各步反应中间体的元素分析跟踪, 判断了相应的分解组分; 并结合其物质结构进行了讨论。对各步反应进行了动力学分析, 并通过活化能和反应进程的依赖关系探讨了反应的复杂性。

关键词: 银 钨 含硫金属簇合物 热分析 热分解反应动力学
分类号: O611.4 O614.122 O614.61*3

以四硫代酸根 $[\text{MX}_4]^{z-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Re}, \text{Nb}, \text{Tb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $z = 1 \sim 3$) 为合成子的含硫金属原子簇合物由于在多方面(如催化、仿生、材料等)的应用价值而成为金属原子簇化学中一个引人注目的领域^[1-4]。在这些化合物中, $\text{Mo}(\text{W})/\text{Ag}(\text{Cu})/\text{S}$ 是该家族中的一组新成员, 它们不但具有含硫混合金属簇合物的特殊结构, 而且具有某些优异的性能, 如较强的非线性光学性质(光限制性等)^[4], 因而引起了人们的兴趣。但是, 迄今为止, 有关该类物质的热性质报道仍属鲜见; 而这些性质对于这些物质的应用研究却是十分重要的。

热分析技术已被广泛地应用于研究物质(尤其是固体物质)的热行为和热性质; 近年来, 它被鼓励用于研究物质(如配合物)的热行为和物质结构之间的关系^[5]。前报^[6]报道了系列四核混合金属簇合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的合成及其晶体结构。在本文中, 我们应用 TG-DTG-DTA 热分析联用技术, 研究了它们的热稳定性、热行为和热分解反应动力学。同时, 希望找到一个对该化合物加工成膜(如用真空镀膜法)的适宜的温度条件和该化合物在加热过程中, 当有机物分解后, 可能出现稳定的 W-Ag-S 新相的条件, 为进一步开发该化合物的应用提供有益的信息。

1 实验部分

1.1 试剂

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的合成、元素分析、等离子体发射光谱和红外光谱表征, 见前报^[6]。在本文中用作热分析研究的样品质量均与 X 射线法测定结构的单晶样品相同。

1.2 热分析测定

热分析测定在美国 TA 仪器公司的 SDT-2960 型 TGA-DTA 同步热分析仪上进行。动态氮气气氛, 流量为 $100\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品在测定前用玛瑙研钵小心研磨, 以使试样粒度降低并均匀, 从而改善传热; 测量温度范围为室温到 560°C ; 升温速率分别为 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 和 $20.0\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

Carlo-Erba 公司的 EA1110 元素分析仪和 EDAX 公司的 PV9900 型能谱仪(EDS)被分别用于对热分解中间产物和最后残渣中的 C、H、N 等元素和金属元素进行分析。

2 热分析动力学原理

近两年来, 由国际热分析及量热学学会(ICTAC)专门组织的、由多国热分析工作者参与的动力学分析方法课题的系列研究报告^[5, 7-10]再次表

收稿日期: 2002-07-05。收修改稿日期: 2002-09-09。

* 通讯联系人。E-mail: zrlu@suda.edu.cn

第一作者: 陆振荣, 男, 56 岁, 教授; 研究方向: 物理化学, 热分析动力学。

明: 由于动力学补偿效应 (KCE) 的存在^[11-14], 对迄今为止被广泛应用的单个加热速率法获得的热分析数据, 通过微分或积分法进行动力学模式拟合的方法 (model fitting method), 尽管拟合达到的线性相关因子非常理想, 但是所得到的动力学结果还是不确定的 (例如, 对于碳酸钙的同一组热分解数据, 各国参与者用不同的数据处理方法分析, 所获得的活化能 E 和指前因子自然对数 $\ln A$ 的数值可分别达到 $58 \sim 262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3 \sim 36$ 的分散度^[5, 7, 15]), 往往不能客观反映固态反应的复杂本质; 为此, 国际热分析界呼吁^[5, 7-10] 应该采用多重加热速率为主的方法来测定 TA 数据, 并通过等转化率法 (isoconversional method) 研究活化能随着反应进程的变化情况, 揭示表面上是简单反应 (single step reaction)、而实际上常常是由多步反应 (multiple step reaction) 组合而成的复杂本质。因此, 考虑到本文研究的化学物质无论在分子结构、热分解形式和分解成分 (尤其是第二、三步分解) 上都有一定的复杂性, 在对它们的 TG-DTG 数据所作的动力学分析中, 首先采用了 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) 法求取了热分解各步反应的活化能 E , 然后通过考察每步反应中活化能与反应进度 (转化率 α) 之间的关系, 判别反应是简单反应还是多步反应。对于简单反应再用 Achar-Brindly-Sharp (A-B-S) 法和 Coats-Redfern (C-R) 法求取反应的指前因子 A 和确定其动力学机理函数 $f(\alpha)$ ^[16, 17]; 而对于多步反应, 除了上述工作外, 还试用 ICTAC 推荐的方法^[10, 11, 18] 判别其反应类型, 以便比较。

3 结果与讨论

3.1 热行为

在本文所用的较高升温速率下 (如 $\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 的 TG-DTG 曲线几乎没有显示可以分辨的热分解步骤, 而是以连续失重的形式完成整个热分解反应; 为了更好地提高反应各步之间的分辨率^[13], 将测定的最低升温速率设为 $\beta = 2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 此时所测定的 TG-DTG-DTA 曲线如图 1 所示。由图可见: 整个热分解过程分三步连续进行的方式完成, 中间没有形成能在某个温度区域保持相对稳定的中间产物; 有趣的是, 我们原来设想化合物的有机基团可能会最早失去, 但是 TG 曲线第一步的失重值 (6.92%) 与丁基铵离子

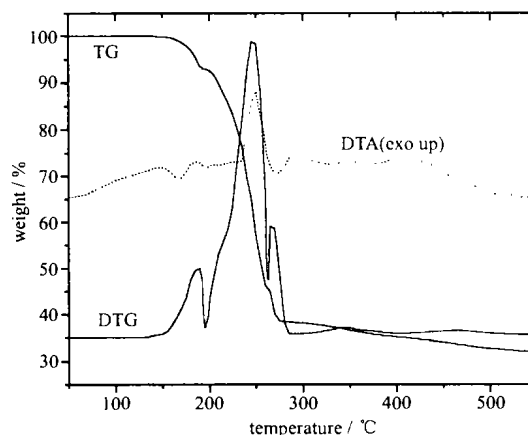


图 1 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 的 TG-DTG-DTA 曲线
Fig. 1 TG-DTG-DTA curve of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$

$(n\text{-Bu})_4\text{N}$ 的化学计量比例相差很大 (每个丁基铵离子应占 15.6%)。如所周知, 热分析只是一种表象性的技术^[13], 光是依赖测得的失重数据容易导致多种解释的结果; 为了确证第一步分解的化学成分, 对在加热至该步反应结束温度时的中间产物进行元素分析, 结果表明 C、H 和 N 元素均依然以完整的比例存在; 同时能谱仪的测定结果表明 Cl 元素已经失去, 这与三个 Cl 原子在化合物中的理论百分比 (6.97%) 与第一步的实测失重相当这个事实相符 (见表 1)。根据前报的单晶结构分析结果^[6], 化合物中的 $[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 离子, 是由一个 W 原子、三个 S 原子、一个 Br 原子和三个 Ag 原子所构成骨架的准立方体, 其中金属原子与非金属原子相间排列, 而且一个 W 原子和三个 Ag 原子的位置相互之间是可以置换的, 换言之, 每个金属原子位置上出现 W 的可能性是 $1/4$, 而 Ag 的可能性为 $3/4$; 而一个 Br 原子和三个 S 原子也是这种情况; 该离子中的另一个 S 原子和三个 X 原子 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 则位于立方体之外。由于这一原因, 在 $[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 离子中几乎所有的键长都明显地趋向于平均化; 但是处在立方体骨架之外的三个 X 原子 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 与其键联的原子之间的结合却相对减弱, 从而很容易为更强的配体, 如 PPh_3 所取代^[6], 这也说明了为什么当它们被加热时, 三个 X 原子 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 会首先失去。

化合物第二步分解的失重与失去三个丁基铵离子的理论计算值基本相符 (见表 1), 能谱分析的结果也证实了这一点。而在接踵而至的第三步分解中, 立方体骨架崩溃, 三个 S 和一个 Br 原子几乎同时失

表 1 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的热行为数据 ($\beta = 2.5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)Table 1 Thermal Behavior of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) at a Heating rate of $2.5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

| compounds ^a | | DTA (temp. / $^{\circ}\text{C}$) | | TG-DTG (temp. / $^{\circ}\text{C}$) | | mass loss /% | | probably expelled composition |
|------------------------|-----------|-----------------------------------|--|--------------------------------------|---------|--------------|--------|-------------------------------|
| | | range | | range | T_p^b | TG | theory | |
| -Cl- | stage I | 149 ~ 186 (endo) | | 151 ~ 192 | 188 | 6.92 | 6.87 | 3Cl |
| | stage II | 234 ~ 259 (exo) | | 192 ~ 261 | 246 | 46.3 | 46.9 | $3(n\text{-Bu})_4\text{N}$ |
| | stage III | 259 ~ 287 (endo) | | 261 ~ 548 | 268 | 13.8 | 13.4 | 4S, 1Br |
| -Br- | stage I | 142 ~ 187 (endo) | | 148 ~ 183 | 176 | 13.9 | 14.3 | 3Br |
| | stage II | 213 ~ 247 (exo) | | 183 ~ 258 | 238 | 44.5 | 43.2 | $3(n\text{-Bu})_4\text{N}$ |
| | stage III | 249 ~ 275 (endo) | | 258 ~ 532 | 271 | 12.1 | 12.4 | 4S, 1Br |
| -I- | stage I | 139 ~ 187 (endo) | | 142 ~ 181 | 172 | 20.3 | 20.9 | 3I |
| | stage II | 206 ~ 239 (exo) | | 181 ~ 248 | 229 | 40.3 | 39.8 | $3(n\text{-Bu})_4\text{N}$ |
| | stage III | 245 ~ 276 (endo) | | 248 ~ 536 | 268 | 11.8 | 11.4 | 4S, 1Br |

a: $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$. -Cl-, $\text{X} = \text{Cl}$; -Br-, $\text{X} = \text{Br}$; -I-, $\text{X} = \text{I}$; b: peak temperature of DTG curve; endo: endothermic; exo: exothermic

去, 这可能是与立方体骨架内键长的平均化有关; 进一步的元素分析表明: 即使在这种情况下, 实际上 Br 和 S 的分解是略有先后的, 对在该步反应过程之中的中间产物进行能谱分析, 发现还有 S 的存在 (见图 2)。

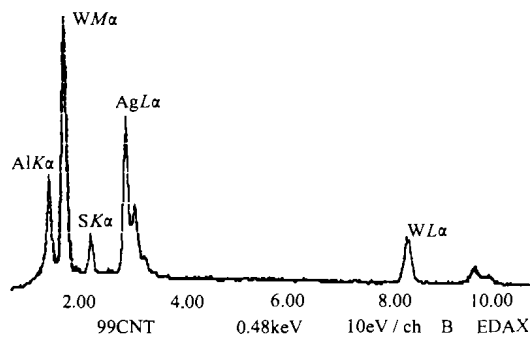


图 2 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 热分析过程中某中间产物的能谱图

Fig. 2 EDS analysis for an intermediate of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ during its decomposition (Note: The element Al is from the sample pan)

化合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 的整个热分解到 550°C 左右结束, 从失重数据可见剩余残渣为金属 W 和 Ag, 该结论亦为能谱分析的结果所证实 (见图 3)。

DTA 曲线表明这三步反应分别对应于吸热、放热和吸热的过程, 其中尤以第二步的热效应最为显著。其它两种化合物, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Br}_4]$ 和 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}]$ 的热行为与 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 基本相似, 有关数据请参见表 1。

3.2 热分解反应动力学

用 Kissinger 法和 F-W-O 法处理在 5 种不同扫

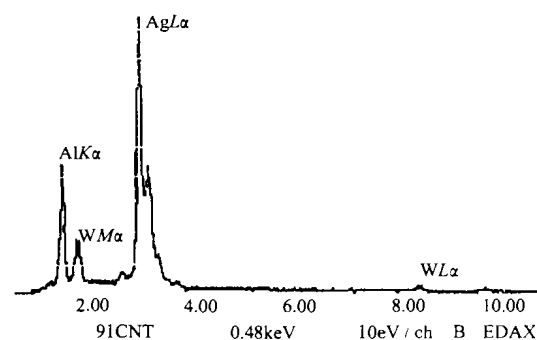


图 3 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 热分析最终残余物的能谱图

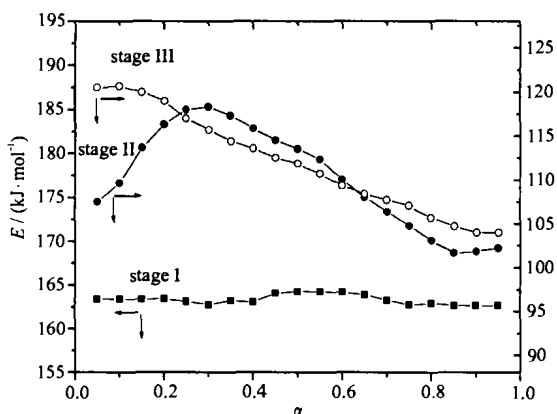
Fig. 3 EDS analysis for the residue of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ at the end of decomposition (Note: The element Al is from the sample pan)

描速率下得到的三种化合物的 TG-TDG 数据, 所获得的反应活化能 E 和指前因子 A 列于表 2 中, 三种化合物的 E 和 $\lg A$ 值相差不大。同时, 我们用 F-W-O 法考察了在各步反应中活化能随着反应进度 (转化率 α) 的变化情况, 发现在这些化合物的第一步反应过程中, 活化能 E 基本上保持常数, 因此, 我们认为这是一步简单反应, 并用微分法 Achar-Bridley-Sharp 方程和积分法 Coats-Redfern 方程对 TG 数据继续进行了动力学分析, 结果表明它们都遵循 D3, 即三维扩散模式, $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}/2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$; (见表 2), 而且所获得的 E 和 A 值与多重扫描速率法接近。但是, 第二、三步分解反应的活化能随着反应进度 (转化率 α) 的变化却颇大, 而且变化形式并不一样, 图 4 例示了 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 各步反应中, E 与 α 之间的关系; 这说明这两步反应实际上各自是由多种简单反应组合

表 2 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的热分解反应动力学结果Table 2 Thermal Decomposition Kinetics of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

| stage | $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | | | | | | $\lg A(\text{Kissiger})$ | | | kinetic model | | |
|-------|---------------------------------------|------------------|-----------------|--------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|------------------------|------|-----|
| | Kissiger | | | F-W-O* | | | -Cl- | -Br- | -I- | -Cl- | -Br- | -I- |
| | -Cl ^b | -Br ^b | -I ^b | -Cl- | -Br- | -I- | | | | | | |
| I | 164.8 | 153.6 | 150.3 | 164.4 | 151.9 | 148.8 | 15.78 | 16.77 | 14.16 | D3 | D3 | D3 |
| II | 112.5 | 111.8 | 112.1 | 112.9 | 112.4 | 112.5 | 9.214 | 8.949 | 8.836 | multiple step reaction | | |
| III | 112.4 | 114.1 | 113.5 | 115.4 | 112.4 | 116.9 | 8.539 | 8.483 | 8.496 | multiple step reaction | | |

a: Flynn-Wall-Ozawa method; b: The same as the note a to Table 1.

图 4 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$ 的 $E-\alpha$ 曲线Fig. 4 $E-\alpha$ curves for $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$

而成的多步反应;事实上,这与这两步反应分解的成分也有一定的关系:第二步四丁基铵的分解,必然同时伴随有 C-N 和 C-H 键的裂解等,因此可能属于复杂反应中的平行反应(parallel reaction);而第三步的 S、Br 的失去已被能谱分析证明有可能是属于前后部分重叠的反应(partly overlapping reaction)^[11]。在这两种情况下,尽管用建立在单个扫描速率法之上的微分法和积分法处理数据时,在确保良好的线性,并在结合参考多重扫描速率法所获得的 E 、 $\lg A$ 的条件下,获得了它们的机理函数分别为 D2(二维扩散)和 A3(三维成核和生长),但是其意义是有限的;即使是多重升温速率法得到的 E 和 A 值也仅有整个反应过程平均值的参考价值。因为在复杂反应的情况下,反应的动力学信息(活化能、指前因子和反应机理)实际上只能是其中包括的各“子反应”相应信息在反应进程 α 上的综合表现体现了^[7,8,11,18]。

4 结论

(1) 三种标题化合物的热稳定性、热行为和热分解反应动力学基本相同,即分子立方体骨架结构

之外的卤素原子的改变并未对这些结果产生明显的影响。

(2) 标题化合物在加热过程中以三步分解的形式完成了整个热分解反应。其中,第一步对应于化合物立方体骨架结构外三个卤素原子的失去,属于简单分解反应,遵循三维扩散模式;第二、三步则分别对应于三个正丁基铵离子和四个 S、一个 Br 原子的失去。用传统的单重和多重扫描速率法相结合处理,后两步反应分别属于二维扩散和三维成核和生长模式;但是用等转化率法研究发现它们的反应活化能 E 随着反应进度 α 的变化较大,这说明了这两步过程的复杂性:在本质上分别可能有平行和部分交盖的子反应组成。

(3) 用 ICTAC 推荐的等转化率法考察活化能随着反应进度(或温度)的变化情况,可有助于进一步揭示反应的复杂性。尽管 $E-\alpha$ 的依赖关系尚不能直接导致反应机理函数的判断(因此还是目前国际上热分析动力学讨论的热点),但是,至少它能提醒对于一些表面简单,而实质上是多步子反应所构成的反应步骤,用传统的方法所获得的动力学三因子(kinetic triplet^[13])的意义是很有限的。

(4) 由于标题化合物在整个加热过程中,未能获得相对稳定的中间体,因此估计很难形成只有 W、Ag 和 S 组成的新相;此外,也由于这些化合物没有在分解前出现熔融等相变过程,因此,用真空镀膜法(CVD)加工的方法也缺乏可行性。

参 考 文 献

- [1] Muller A., Diemann E., Jostes R., Boggge H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 934.
- [2] Muller A., Boggge H. et al *Monatsh. Chem.*, **1989**, *120*, 367.
- [3] Jeannin Y., Secheresse F., Bernes S., Roberd F. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *198-200*, 493.

- [4] LANG Jian-Ping (朗建平), XU Qing-Feng (徐庆锋), JI Shun-Jun (纪顺俊) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(5), 609.
- [5] Brown M. E., Maciezewski M., Vyazovkin S. et al *Thermochim. Acta*, **2000**, *355*, 125.
- [6] LANG Jian-Ping, XIN Xin-Quan, CAI Jin-Hua et al *Chinese J. Chem.*, **1993**, *11*(5), 418.
- [7] Maciejewski M. *Thermochim. Acta*, **2000**, *355*, 145.
- [8] Vyazovkin S. *Thermochim. Acta*, **2000**, *355*, 155.
- [9] Burnham A. K. *Thermochim. Acta*, **2000**, *355*, 165.
- [10] Roduit B. *Thermochim. Acta*, **2000**, *355*, 171.
- [11] Vyazovkin S. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, **2000**, *19*, 45.
- [12] Wilburn F. W. *Thermochim. Acta*, **1999**, *340 ~ 341*, 77.
- [13] LU Zhen-Rong (陆振荣) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, *14*(2), 119.
- [14] Brown M. E., Galwey A. K. *Thermochim. Acta*, **2002**, *387*, 173.
- [15] L'vov B. V., Polzik L. K., Ugolkov V. L. *Thermochim. Acta*, **2002**, *390*, 5.
- [16] Lu Zhenrong, Chen Shuhua, Yu Yunpeng et al *J. Therm. Anal. Calor.*, **1999**, *55*, 197.
- [17] HU Rong-Zu (胡荣祖), SHI Qi-Zhen (史启祯) *Thermal Analysis Kinetics (热分析动力学)*, Beijing: Science Press, **2001**, p48, p50, p65, p99.
- [18] Vyazovkin S., Wight C. A. *Thermochim. Acta*, **1999**, *340 ~ 341*, 53.

Thermal Behavior and Decomposition Kinetics of Metallic Cluster $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

LU Zhen-Rong^{*·1} DING Yuan-Chen¹ XU Ying¹ LIU Quan² LANG Jian-Ping²

⁽¹⁾ Testing and Analysis Center, Suzhou University, Suzhou 215006)

⁽²⁾ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

The thermal behavior and properties of metal cluster compounds $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{X}_3\text{Br}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in a dynamic nitrogen atmosphere were studied by simultaneous TG-DTG-DTA technique. The probably expelled compositions in all the reaction stages were determined with help of elemental analysis for the intermediates during the processes; their thermal behaviors, meanwhile, were discussed in light of the chemical structure themselves. The thermal decomposition kinetics was investigated and the complexities of these processes were estimated based on the dependence of activation energy on extent of reaction.

Keywords: silver tungsten sulfur-containing metallic cluster thermal analysis
thermal analysis kinetics