

羧酸钛(IV)配合物的合成和热分解反应

陈吉书 梅宁毅 罗裕基
(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 通过四氯化钛分别与草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸和己二酸反应, 制得 $Ti_2O_2(OH)_2L \cdot nH_2O$ ($L =$ 二元羧酸根, $n = 1.5 \sim 3$) 5 种新的固态配合物, 用元素分析、TG 和 IR 分析, 确定了产物的组成. 利用 TG, DSC, IR 和 X-射线衍射法对该配合物在空气气氛下热分解阶段及中间产物进行了确认. 计算机求解热分解反应各阶段的活化能 E^* , 焓变 ΔH 和熵变 ΔS .

关键词 二元羧酸钛(IV), 合成, 热分解
分类号 O 611.4

在功能陶瓷的制备过程中, 通常都选择象羧酸盐、碳酸盐这类化合物作为前驱体, 经低温热分解制备复合氧化物.

钛酸盐是很重要的一类功能材料. 由于 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 容易被氧化, Ti(IV) 极易水解, 因而不易制得它们的固态羧酸配合物, 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甚少^[1,2]. 本文在室温下首次合成了 5 个羧酸钛(IV) 固态配合物, 并对它们的热分解性质作了研究.

1 实验部分

1.1 配合物的合成

分别用草酸, 丙二酸与 $TiCl_4$ (用浓盐酸配制) 溶液作用, 加乙醇改变溶剂极性, $pH \approx 1$, 反应 30 min, 得到 2 种白色凝胶状沉淀; 用丁二酸铵, 戊二酸铵, 己二酸铵分别与 $TiCl_4$ 盐酸溶液作用, $pH \approx 2$, 反应 30 min, 制得 3 种白色凝胶状沉淀. 抽滤, 蒸馏水洗至无 Cl^- 离子, 产品 $50^\circ C$ 烘干.

1.2 产品鉴定和表征

用 240 C 型(美国)元素分析仪确定配合物中的 C, H; 用容量法测定钛; 用 170SX (美国) IR 光谱仪进行 IR 分析(KBr 压片); 用 TGS-2 型(美国)和 DTA-1700 型(美国)热分析仪进行热分析(参比物 $\alpha-Al_2O_3$, 空气气氛, 流速 $40\text{ cm}^3/\text{min}$, 升温速率 $10^\circ C/\text{min}$); 用 D/MAX-III A (日本) X-射线衍射分析仪进行 X-ray 分析($CuK\alpha$, 40 kV , 25 mA).

2 结果与讨论

2.1 元素分析

结果列于表 1. 实验值与计算值吻合, 表明合成产物的组成如化学式所示.

表 1 配合物的元素分析

Tab. 1 Elemental analytical date for the complexes $w/(\%)$

拟定配合物	分析值			计算值		
	Ti	C	H	Ti	C	H
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{A})$	31.21	8.39	2.52	31.52	7.90	2.63
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{B})$	32.10	11.31	2.76	31.63	11.89	2.64
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{C})$	29.97	15.56	2.92	30.52	15.30	3.19
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{D})$	30.08	19.25	2.99	30.12	18.82	3.45
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{E})$	28.91	22.13	3.29	28.78	21.63	3.91

2.2 IR 光谱分析

IR 光谱分析结果见表 2 (图略).

表 2 配合物的红外光谱特征频率

Tab. 2 Characteristic frequencies of IR spectra for the complexes ν/cm^{-1}

配合物	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$	$\nu(\text{Ti}-\text{O})$
A	3 177~3 294 vs	1 689 s	1 410 m	813 s	533 m
B	3 214 s	1 651 vs	1 427, 1 371 m	727 s	493 m
C	3 148~3 359 s	1 551 vs	1 403 vs	770 m	460 m
D	3 221 s	1 548 s	1 411 s	765 s	458 s
E	3 374 s	1 534 vs	1 428 vs	759 s	457 s

从自由丙二酸至己二酸的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 分别为 1 720, 1 715, 1 705, 1 700, 1 710 cm^{-1} , 对



比表 2 可看出配合物中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 双键向低频方向移动, 同时还出现 $\nu(\text{Ti}-\text{O})$ 峰, 说明羧基已配位到金属上, 图谱中还出现 $[-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-]_n$ 链吸收峰, 表明它们应是链状聚合物, 对它们进行 X-光粉末衍射, 结果为无定形体, 文献[2, 3]报道了二元羧酸及其衍生物的钛(IV)、锆(IV)配合物具有类似的结构.

2.3 配合物的热分解特性

配合物的 TG, DSC 曲线如图 1, 2 所示.

从 TG, DSC 曲线观察, 可知该类配合物热分解经历了 3 个阶段^[4, 5]: ①脱水, DSC 曲线出现吸热峰; 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 曲线有一宽峰, 这步产物为 $\text{TiO}_2 + \text{C}$; 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 TiO_2 .

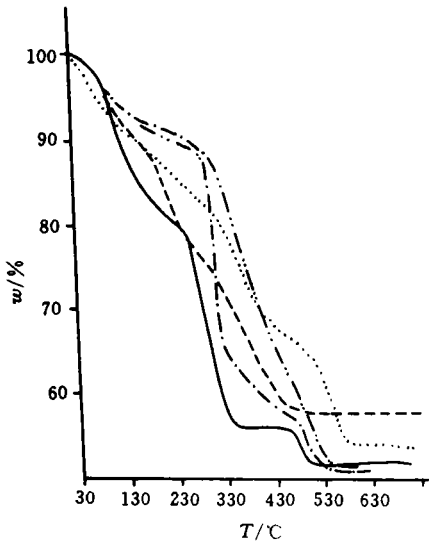


图 1 配合物的 TG 图

Fig. 1 TG curves of the complexes

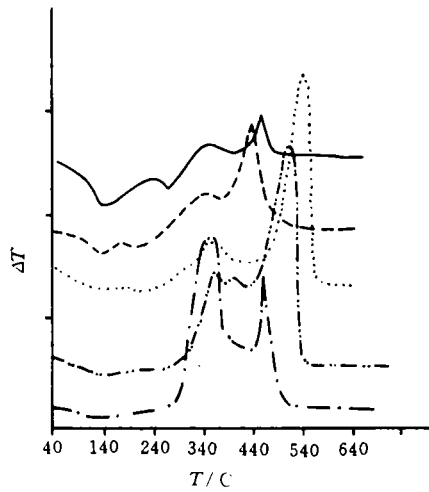


图 2 配合物的 DSC 图

Fig. 2 DSC curves of the complexes

拟定配合物 A(——), B(---), C(.....), D(———), E(-·-·-)

从图中还可看出,5个配合物的脱水峰温均在 $140^{\circ}C$ 左右,碳链断裂伴随部分氧化阶段的峰温均在 $360^{\circ}C$ 左右,表明配体对热分解第一、二阶段影响不大,这与我们确定它们为链状聚合物密切相关,在链状化合物中羧基与金属离子的结合力与配体碳链的长短关系不大,对配合物的热分解温度也就影响不大.配体对氧化反应热效应即反应焓变 $\Delta_r H$ 有影响,随配体碳原子数增多,放热峰面积从草酸钛(IV)到己二酸钛(IV)依次增大.

以草酸 $Ti(IV)$ 配合物(A)为例详述其热分解过程的研究结果.

2.3.1 脱水 温度在 $40\sim 206^{\circ}C$,峰温 $147^{\circ}C$,脱水失重率为 17.77% ,计算脱 $3H_2O$ 的失重率为 17.78 .从相应的 DSC 曲线上看脱水为一吸热过程.为了进一步考察中间产物的组成,取 0.5 g 样品,在 $160^{\circ}C$ 恒温 2 h ,取出后经红外分析(图3a)看出, $3177\sim 3294\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰消失,说明 H_2O 失去,配合物上其它峰保留.

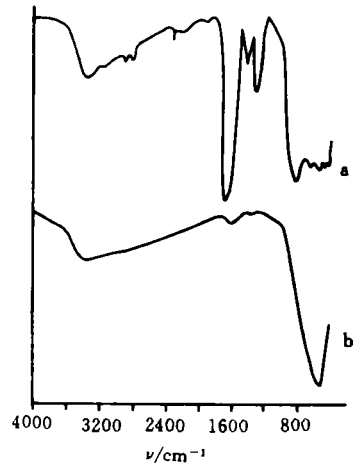


图 3 A 热分解中间产物 IR 光谱图

Fig. 3 IR absorption spectra of the intermediates of A

表3 A热分解中间产物与锐钛型TiO₂的d值比较Tab. 3 Comparison of the d values of the intermediates of A and TiO₂(Anatase)

实验值	d/nm	0.353 4	0.238 0	0.189 9	0.170 4	0.170 0
	I/I ₀	100	19	23	14	14
ASTM 值	d/nm	0.352 0	0.237 8	0.185 9	0.169 9	0.166 5
	I/I ₀	100	20	35	20	20

2.3.2 草酸根的裂解伴随部分氧化阶段 温度范围206~404℃, 峰温272, 356℃, 产物为2TiO₂+C, 实重26.13%, 计算失重25.68%。取试样在380℃恒温2 h, 产物用IR, X-光粉末衍射表征(图3b, 表3)。从谱图知原配合物的ν_{as}(C=O), ν_s(C=O)以及-O-Ti-O-等特征峰消失, 也没有出现CO₃²⁻的特征峰(1 516, 1 450, 1 362, 1 080, 872, 844 cm⁻¹), 剩499 cm⁻¹峰是TiO₂的ν(Ti-O)振动吸收。X-光粉末衍射数据进一步证实该步中间产物为锐钛型TiO₂。取少量产物加稀盐酸, 不产生气泡, 也排除产物含有CO₃²⁻离子。

2.3.3 残余碳燃烧 温度范围404~560℃, 峰温460℃, 失重4.32%, 计算失重3.95%。该步有一尖锐的放热峰, 是残余碳燃烧所致, 最终产物为锐钛型TiO₂。

由TG曲线, 采用Coats-Readorn法^[6]对配合物热分解各阶段作动力学处理, 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Δ_rH, 对于峰面积相重叠的分步反应, 用数格子分峰求取各步Δ_rH, 根据ΔS_r=ΔH_r/T_m^[7]关系式求出对应的熵变, 其中T_m是DSC曲线对应的峰温。热分析结果见表4。

表4 配合物脱水和热分解反应

Tab. 4 Dehydration and decomposition reaction of the complexes

热分解过程	温度范围/℃	失重百分数/(%)		E _a * / kJ·mol ⁻¹	Δ _r H/ kJ·mol ⁻¹	ΔS _r /J· K ⁻¹ ·mol ⁻¹
		实验值	计算值			
A→Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₂ O ₄	40~206(147)	17.77	17.78	50.2	119.2	283.8
Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₂ O ₄ →2TiO ₂ +C	206~404(272, 356)	26.13	25.68	117.5	65.4	
2TiO ₂ +C→2TiO ₂	404~560(460)	4.32	3.95	526.7	48.4	66.0
B→Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₃ H ₂ O ₄	46~193(142)	11.86	11.89	55.2	39.0	87.6
Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₃ H ₂ O ₄ →Ti ₂ O ₂ C ₃ O ₄	193~283(212)	11.74	11.89	134.6	14.7	30.3
Ti ₂ O ₂ C ₃ O ₄ →2TiO ₂ +2C	283~400(358)	13.25	15.52	108.3	112.9	178.9
2TiO ₂ +2C→2TiO ₂	400~575(441)	6.92	7.93	111.6	393.2	550.7
C→Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₄ H ₄ O ₄	56~184(132)	11.09	11.47	38.37	49.3	121.7
Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₄ H ₄ O ₄ →2TiO ₂ +4C	184~469(217, 363)	22.6	22.31	61.03	112.1	
2TiO ₂ +4C→2TiO ₂	469~750(546)	14.12	15.30	133.76	437.8	446.2
D→Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₅ H ₆ O ₄	63~192(139)	8.52	8.47	41.38	21.9	53.2
Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₅ H ₆ O ₄ →2TiO ₂ +3C	192~458(368)	29.48	30.12	123.7	295.7	546.6
2TiO ₂ +3C→2TiO ₂	458~560(517)	10.39	11.29	106.6	449.4	568.9
E→Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₆ H ₈ O ₄	57~203(137)	8.17	8.11	39.6	23.8	58.0
Ti ₂ O ₂ (OH) ₂ C ₆ H ₈ O ₄ →2TiO ₂ +3C	203~422(355)	32.9	33.06	185.6	622.3	1 009.2
2TiO ₂ +3C→2TiO ₂	422~560(466)	8.85	10.82	476.5	261.6	354.0

参 考 文 献

- 1 Eve D J, Fowles G W. Oxalate complexes of tervalent titanium. *J Chem Soc (A)*, 1966, 1183~1184
- 2 Ramesh Kapoor, Balbir Kumar Banl, Pratibna Kapoor. Reactions of titanium (IV) chloride with carboxylic acids. *Indian J Chem*, 1986 25A: 271~274
- 3 Gangadevi T, Subba Rao M, Narayanan Kutty T R. Thermal decomposition of zirconyl oxalates. Part I. *Indian J Chem*, 1980, 19A: 303~308
- 4 Hirako Yokobayashi, Keneo Nayase. The thermal decomposition reactions of bivalent metal Succinates in the solid state. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, 48 (10): 2789~2792
- 5 庄豪仁. PLZT 柠檬酸盐前驱体的热分解. *无机材料学报*, 1988, (3): 27
- 6 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985. 125~127, 262
- 7 Saha H L, Mitra S. Thermal decomposition reactions of metal carboxylate complexes in the solid state. I. *Thermochimica Acta*, 1987, 109: 331~342

Studies on the Synthesis and Thermal Decomposition Reactions of Titanium (IV) Dicarboxylates

Chen Jishu Mei Ningyi* Luo Yuji

Abstract Five new solid complexes of Ti (IV) dicarboxylate were prepared by the reaction of titanium tetrachloride with oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, and adipic acid, respectively. The general formula of these complexes is $Ti_2O_2(OH)_2L \cdot nH_2O$ (L =dicarboxylate, $n=1.5\sim 3$). The composition of complexes were determined by elemental, TG and IR analyses. The thermal decomposition stages and the intermediates of the complexes were examined using TG, DSC, IR and X-ray diffraction. The activation energy E_a^* , enthalpy change $\Delta_r H$ and entropy change $\Delta_r S$ were determined from TG and DSC curves.

Keywords titanium (IV) dicarboxylate, synthesis, thermal decomposition

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275