



六次甲基四胺与氯化钴室温固相反应机制的研究

蒋呈奎 唐新村* 潘春跃 金 乐

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

关键词: 室温固相反应; 冷熔融机理; 冷溶解机理; 紫外-可见漫反射; 反应动力学

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)09-1631-04

Mechanism of Room-temperature Solid State Reaction of Hexamethylene Tetramine with Cobaltous Chloride

JIANG Cheng-Kui TANG Xin-Cun* PAN Chun-Yue JIN Le

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The cold-melting mechanism and the cold-dissolving-melting mechanism were further studied by TG/DSC and *in situ* micro-photographs techniques with the mixture of hexamethylene tetramine and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the sample for the model reaction. The method of UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopy was theoretically and experimentally proposed to investigate the initial kinetic characters of the solid state reaction with the mixture of the above mentioned model reaction sample. The results indicate that the reactive rates are varied non-linearly with the change of reaction time. The fastest reaction rate can be reasonably explained by the formation of the cold-melting layer or cold-dissolving-melting layer.

Key words: room-temperature solid state reaction; cold-melting mechanism; cold-dissolving-melting; UV-Vis DRS; reaction kinetics

室温固相反应作为一种高效、绿色的合成方法,在配位化合物、纳米材料、金属簇合物以及复合金属氧化物的合成中已经得到了广泛的应用^[1-6]。然而,到目前为止人们对室温固相反应的微观机制尚处于初步探索阶段,尤其是室温或近室温条件下反应物分子之间的固相扩散机制问题^[7,8]。按照传统的固相反应理论,固体之间要发生反应,固体表面首先必须相互接触,反应粒子穿过固体之间的界面,然后在固体内进行扩散-反应-成核-生长,随着产物层的生成,还要穿过反应物与产物之间的界面,在产物层内扩散,在室温或近室温的条件下固态反应物粒子在固相物质中的扩散系数是很小的(大约为 $10^{-8} \sim 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),这说明纯粹的固相反应是极慢的。然

而,许多在室温或近室温下的固相反应反应的反应速率相当之快且有很高的转化率。Andrew 等^[9]讨论了固相反应反应速率发生较快的原因,认为固相反应在反应过程中有暂时的或局部的熔融或液态的反应中间态的参与。Rothenberg 等^[10]研究了 19 个不同的有机固相反应体系,发现在反应中有液相或熔融相的出现,导致反应极快的发生。

冷熔融(或冷溶解)机理的核心思想即室温固相反应经历了一个非固相的过程,扩散和反应主要在反应物颗粒表面形成的微熔融区或微溶解区中进行,从而对室温或近室温条件下固相物质间的快速反应在动力学方面给予合理的解释^[8]。本工作以六次甲基四胺和氯化钴的室温反应为模板,通过对由

收稿日期:2007-03-05。收修改稿日期:2007-05-28。

国家自然科学基金青年基金项目(No.20406024)。

*通讯联系人。E-mail: tangxincun@163.com

第一作者: 蒋呈奎, 男, 24 岁硕士研究生; 研究方向: 材料化学与物理。

结晶水释放而形成表面微溶熔层过程中热效应的观察以及利用光学显微镜对反应过程的直接观察,为室温固相反应的冷熔融(或冷溶解)机理提供了有力的证据。此外,利用反应物与产物之间的颜色差异,通过粉末紫外-可见漫反射光谱对反应初期产物生成量的变化进行测定,从而研究了其反应动力学。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合氯化钴(分析纯,河南焦作化工三厂),六次甲基四胺(分析纯,长沙市有机试剂厂)。

1.2 分析表征

所有测试前,先将反应物在玛瑙研钵中单独研磨约 20 min,按六次甲基四胺和氯化钴物质的量之比为 2:1 称量后,在玻璃表面皿上将其混匀,立即进行测试。

产物由研磨粗产物经乙醇洗涤、干燥后而得,C、N、H、O 等元素采用德国 Vario EL 型元素分析仪分析,钴(II)含量采用 EDTA 法测得,Cl 元素含量采用电位滴定法测得;TG/DSC 分析采用 NETZSCH-STA449C 型热分析仪,氩气气氛,氧化铝参比,升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,室温 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$;显微摄像跟踪是将数码相机(OLOYMPUS C-5000ZOOM,500 万像素)装配到显微熔点仪(放大倍数 40 倍)上进行室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;粉末紫外-可见漫反射光谱采用 HITACHU-3310 分光光度计测定,测试以光谱级 Al_2O_3 作为基线校正,室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 产物的组成分析

产物的组成分析结果为: w (理论值)/%:Co 12.24, C 29.88, H 6.64, O 13.28, N 23.24, Cl 14.72; w (实测值)/%:Co 12.10, C 29.95, H 6.38, O 13.14, N 23.58, Cl 14.85。知其化学组成为: $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 TG/DSC 分析

白色的主体分子六次甲基四胺与红色的客体分子 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应生成绿色的结晶水包结物 $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,反应方程式如下^[1]:

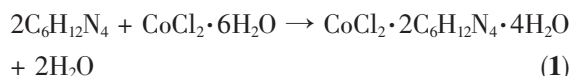


图 1 为六次甲基四胺与六水合氯化钴粉末混合物的 TG/DSC 曲线。由图 1 可见,在 $17\sim 45.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范

围内存在 1 个吸热峰并开始出现 1 个失重平台,失重率为 7.12%,这是由于发生反应失去 2 个结晶水分子所致。值得注意的是,在此温度范围内,吸热峰从 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 便已开始,而失重却是从 $23.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才开始。推测在此反应的机制,反应可分为如下几步:(1) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与六次甲基四胺之间相互作用,导致 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶水释放,形成表面微溶熔层,表现为吸热、不失重;(2) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与六次甲基四胺发生化学反应,表现为吸热、不失重;(3)在反应发生的同时,表面微溶熔层中的 2 个水分子从反应混合物中析出,表现为吸热、失重;(4)部分释放的结晶水重新与反应中间产物结合,形成 $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,表现为放热、不失重;(5)产物的成核生长,表现为放热、不失重。在 $17\sim 23.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,主要是发生(1)与(2)的阶段,由于(2)的吸热效应大于(1)的放热效应,反应总体表现为吸热、不失重;而在 $23.71\sim 45.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内则是(1)~(4)共同发生的阶段,由于(1)与(3)的吸热量之和大于(2)与(4)的放热效应之和,所以反应总体表现为吸热、失重。

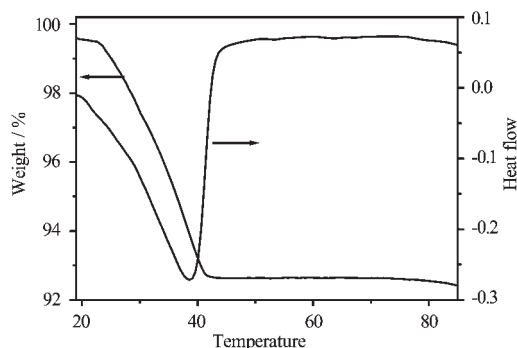


图 1 六次甲基四胺与氯化钴粉末物质的量之比 2:1 的混合物的 TG/DSC 曲线

Fig.1 TG/DSC curves of the powder mixture of hexamethylene tetramine and $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the molar ratio of 2:1

2.3 光学显微镜分析

利用放大 40 倍的光学显微镜对六次甲基四胺与六水合氯化钴的室温反应过程进行了原位观察,见图 2。图 2 所示的 4 幅图象分别为反应混合物在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同研磨时间的显微照片,基本上反映了固相反应过程的典型特征。在研磨初期,红色的六水合氯化钴和白色的六次甲基四胺混合使混合物的颜色为粉红色(图 2a)。反应混合物稍经研磨,结晶水释放,马上便有蓝色中间产物生成(图 2b),结晶水的释放使得反应物表面形成冷熔融层,混合物变得粘稠,

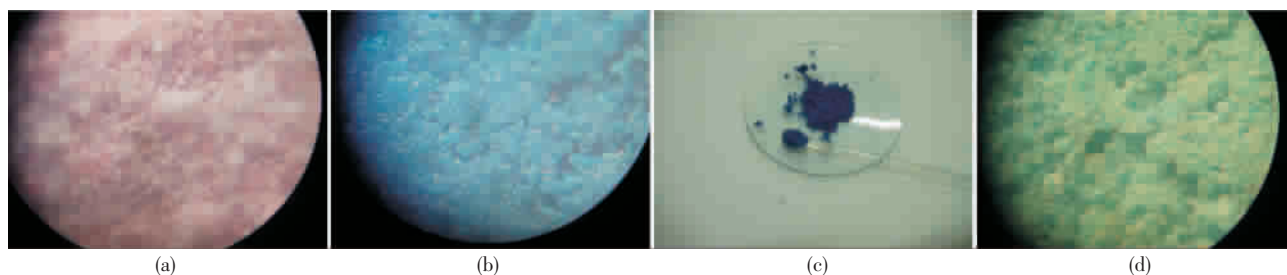
图2 六次甲基四胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应过程中的显微摄影照片($\times 40$ 倍)

Fig.2 Micro-photographs ($\times 40$) of mixture of hexamethylene tetramine and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ taken in the reactive process for: (a) reactants just mixed; (b) ground for 3 min; (c) ground for 3 min at normal visual field; (d) ground for 30 min

甚至可以轻松的黏附在玻璃棒上(图 2b~c)。随着研磨的继续进行,一部分结晶水蒸发,另一部分结晶水与中间产物结合生成粉末状的绿色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 2d)。这证明了 TG/DSC 分析中关于反应机制的分析的正确性。

2.4 固相反应的动力学研究

对于如下固-固反应体系:



其反应速率可通过某一产物的生成速率或某一反应物的消耗速率来表示。可以选择反应体系中某种具有明显颜色特征的物质,通过紫外-可见漫反射光谱对固-固反应的速率进行表征^[12]:

$$v = -\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \pm \frac{1}{K_A} d \left(\ln \frac{D_{M,\infty} - D_M}{D_{M,\infty} - D_{M,0}} \right) / dt \quad (3)$$

式中, v 为反应速率, t 为反应时间, D_M 为反应混合物在 t 时间的吸光密度, $D_{M,0}$ 为反应混合物的起始吸光密度, $D_{M,\infty}$ 为反应混合物的饱和吸光密度, n_B 、 n_C 为光斑在一定厚度中 B、C 物质的物质的量,在单色光和固体介质表面确定的情况下, K_A 为常数。

在六次甲基四胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的室温固相反应中,反应物与产物之间有明显的颜色差异,且在 640 nm 左右有个反差非常大的吸收区,选取 640 nm 处的吸光度随时间的变化研究了六次甲基四胺与氯化钴的固相反应体系的反应动力学。

图 3 为 25 °C 时反应混合物的吸光度随时间的变化关系图。由图 3 可得到 $\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]$ 和 $d\{\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]\} / dt$ 对时间的曲线,如图 4 所示。根据公式(3),可从图 4 得到六次甲基四胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在初期反应速率的变化。由图可看出,反应物一经混合,立即发生反应,反应速率在 1 min 时间内立即达到最大值,按照室温固相反应的冷溶熔机理(适用于含结晶水的固相反应体系),反应快

速进行需要形成表面微溶熔层的引发过程。此时,固相反应类似于熔融态或溶液态下的反应,从而避开了固相扩散的障碍,使反应速率大大加快。

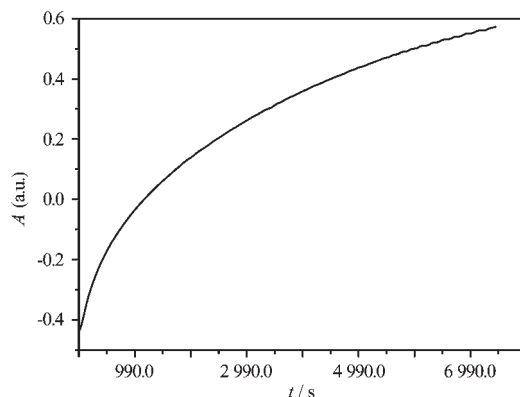
图3 六次甲基四胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物的吸光度随时间的变化关系

Fig.3 Dependence of absorbance on time for the solid-solid reactions between hexamethylene tetramine and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, determined at 640 nm

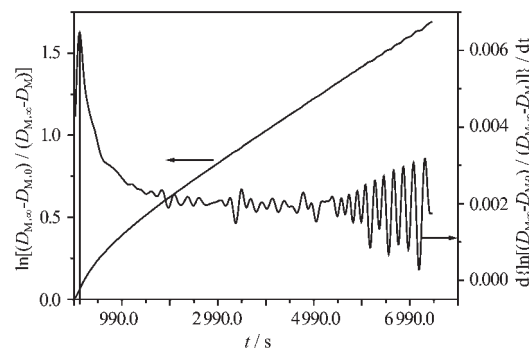
图4 六次甲基四胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物的 $\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]$ 及 $d\{\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]\} / dt$ 随时间的变化关系

Fig.4 Dependence of $\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]$ on time t and $d\{\ln[(D_{M,\infty} - D_{M,0}) / (D_{M,\infty} - D_M)]\} / dt$ on time for the reactions between hexamethylene tetramine and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

参考文献:

- [1] Xin X, Zheng L. *J. Solid State Chem.*, **1993**,**106**:451~454
- [2] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIA Xi(夏熙). *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, **1998**,**43**:172~175
- [3] Tang X C, Jiang C K, Pan C Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**:1100~1109
- [4] TIAN Lai-Jin(田来进), DING Yang-Jun(丁养军), ZHAO Bin(赵斌), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(5):783~787
- [5] Ohtani T, Shohno M. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, **117**(11):3886-3890
- [6] ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎), YIN Zhou-Lan(尹周澜), WANG Zhi-Xin(王志兴), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(2):295~297
- [7] Kaupp G, Schmeyers J. *Chemosphere*, **2001**,**43**:55~61
- [8] TANG Xin-Cun(唐新村), HUANG Bo-Yun(黄伯云), HE Yue-Hui(贺跃辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(7):795~800
- [9] Andrew K, Galway. *Thermochimica Acta*, **1995**,**260/270**:621~630
- [10] Rothenberg G, Andrew P D, Colin L R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:8701~8708
- [11] LI Bao-Long(李宝龙). *Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structural Chemistry)*, **1998**,**17**(3):209~212
- [12] TANG Xin-Cun(唐新村), HUANG Bo-Yun(黄伯云), HE Yue-Hui(贺跃辉). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2006**,**27**(8):1558~1560