

固相配位化学反应研究

LXX IV. 固相化学反应中的晶态-非晶态-晶态的变化

赖 芝 忻新泉*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

周衡南[†]

(南京大学物理系, 南京 210093)

本文用近室温固相化学反应方法合成了一个新化合物 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ (Hacac = 乙酰丙酮, bipy = 2,2'-联吡啶, 8-HQ = 8-羟基喹啉)。发现了化学反应中晶态-非晶态-晶态的变化过程, 用扩散-反应-成核及成长机理的三步过程阐明了固相化学反应机理。

关键词:

晶态

非晶态

扩散

成核及成长

固相反应

在物理学中, 从晶态向无定形状态转变的过程已被广泛研究^[1,2], 并提出了多种理论。这些工作集中在金属单质、合金及氧化物, 大都属于物理学上的相变过程。该类无定形化合物在 XRD 图谱上常显示一很宽的鼓包, 说明在小范围内仍存在短程有序排列, 未达到化学上的完全均一状态。当无定形状态中的小范围短程有序排列被破坏时, 就达到非晶态。

本实验室对低热固相化学反应已作过广泛的研究^[3,4]。本文研究了钴配合物和 8-羟基喹啉的反应, 报道了固相化学反应中存在的晶态-非晶态-晶态的变化过程, 运用扩散-反应-成核及成长机理对上述过程作了阐述, 并指出了利用固相化学反应得到非晶态化合物的条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的合成按文献^[5], 8-羟基喹啉为 A. R. 级试剂。

C、H、N 的含量由 PE-240 型自动元素分析仪测定, XRD 谱选用 Cu 靶在 Rigaku D/Max-RA 型 X 射线粉末衍射仪进行, 采用 Be 窗滤色器和石墨单色器, IR 谱由 Nicolet IR FT-170SX 型红外光谱仪测定, KBr 压片, DSC 谱采用 Perkin-Elmer 热分析仪测定, 升温速度约 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。TG-DTA 采用 TA 2960 热分析仪测定, 升温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

收稿日期: 1997-02-13。 收修改稿日期: 1997-04-29。
国家自然科学基金资助项目。

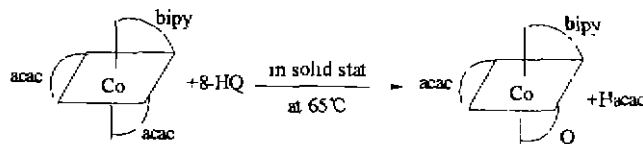
* 通讯联系人。

第一作者: 赖 芝, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固相配位化学反应研究。

1.2 固相合成 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$

将 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-羟基喹啉以 1:1 摩尔比混合均匀, 研磨 25 min 后, 放入烘箱中在 65 °C 下恒温 72 h, 将产物分别作 XRD、DSC、IR 和元素分析。元素分析结果: $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 计算值: C, 62.88; H, 4.62; N, 9.17; 实测值: C, 62.46; H, 4.85; N, 9.50。混合物的失重实验显示反应的重量损失为 17.5% (计算值: 17.7%), 与 1 摩尔 8-羟基喹啉取代 1 摩尔乙酰丙酮相对应。

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 的反应途径如下:



其中 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 均为外消旋体, 图中仅分别画出了一对映体。

1.3 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-羟基喹啉反应的

TG-DTA 研究

分别将 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 球磨过 100 目筛, 然后以 1:1 的摩尔比混合均匀, 测定 TG-DTA。反应的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。

1.4 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-羟基喹啉反应机理的 XRD 研究

分别将 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 球磨过 100 目筛, 然后以 1:1 的摩尔比混合, 研磨 10 min 后测定 XRD 谱, 再加热至 65 °C, 每隔 1 h 测定一次 XRD 谱。反应的 XRD 谱如图 2 所示, 其中衍射峰的 2θ 值及相对强度列于表 1。

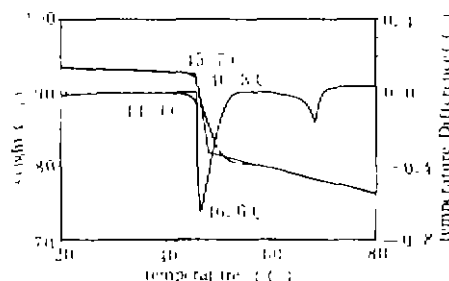


图 1 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 反应的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the reaction between $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ and 8-HQ

表 1 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 反应的 XRD 图谱的 2θ 值及相对强度
Table 1 2θ Value and Relative Intensity of Reaction between $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ and 8-HQ

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$	8-HQ	mixed	heated for 2 hours	heated for 12 hours	heated for 72 hours
hkl				7.54(3)	7.54(3)
	9.30(2)				
11.14(1)	10-1	11.08(1)			
11.84(2)	210	11.76(2)			
	12.22(5)			11.96(1)	11.96(1)
12.28(4)	200	12.20(4)			
				12.52(4)	12.52(4)
13.54(9)	21-1	13.48(9)			
	14.14(1)				
				14.38(5)	14.38(5)
14.80(6)	20-1	14.72(6)			
	22-1				

Co(acac) ₃ (bipy)	8-HQ	mixed	heated for 2 hours	heated for 12 hours	heated for 72 hours
		15.36(6)		15.96(7)	15.96(7)
				19.42(8)	19.42(8)
20.54(10)	002	20.46(10)			
	10-2				
	12-2				
21.28(5)	310	21.18(5)		21.56(2)	21.56(2)
	22-2			22.82(9)	22.82(9)
		23.04(9)			
		23.26(3)			
23.32(7)	240	23.26(7)		23.46(6)	23.46(6)
23.58(3)	410	23.48(3)			
	231				
24.80(8)	400	24.72(8)			
	43-1				
		25.50(7)		26.64(10)	26.64(10)
		27.96(4)			
		28.30(8)			
		28.52(10)			

2 结果与讨论

2.1 固相产物的表征

2.1.1 红外光谱(4000-400 cm⁻¹)

将自由配体和产物的谱图比较可以发现以下特征:①产物中乙酰丙酮的谱带分别位于 1599 和 1511 cm⁻¹[6],和 Co(acac)₃(bipy)中乙酰丙酮谱带的位置相同,显示乙酰丙酮以螯合方式与 Co 配位。②8-HQ 中 C=N 振动谱带分别位于 1507 cm⁻¹和 1409 cm⁻¹,而在 Co(acac)Q(bipy)中,1507 cm⁻¹谱带移至 1493 cm⁻¹,1409 cm⁻¹谱带移至 1423 cm⁻¹。该类谱带位移在其它喹啉金属化合物也曾被发现[7],表明产物中 8-羟基喹啉与 Co 配位。③8-HQ 中位于 700 和 850 cm⁻¹的平面外氢变形振动在配合物中发生分裂,④中心位于 3200 cm⁻¹的宽而强的 H-O 振动谱带由于 8-羟基喹啉配位后不再有质子而消失。

2.1.2 XRD 谱

产物和原料的 XRD 谱如图 2 所示。在产物的 XRD 谱中,我们发现 8-羟基喹啉和 Co(acac)₃(bipy)的衍射峰均消失,并有新峰产生,表明反应完全。产物元素分析结果显示分子式为 Co(acac)Q(bipy)。

2.1.3 DSC 谱

产物的 DSC 图谱显示仅在峰值为 560K 处出现一吸热峰,而对应于 8-羟基喹啉的分解点(349K)和 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的熔点(523K)均未出现吸热峰,新峰对应 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 的熔融和分解。

2.2 反应机理

2.2.1 TG-DTA 谱

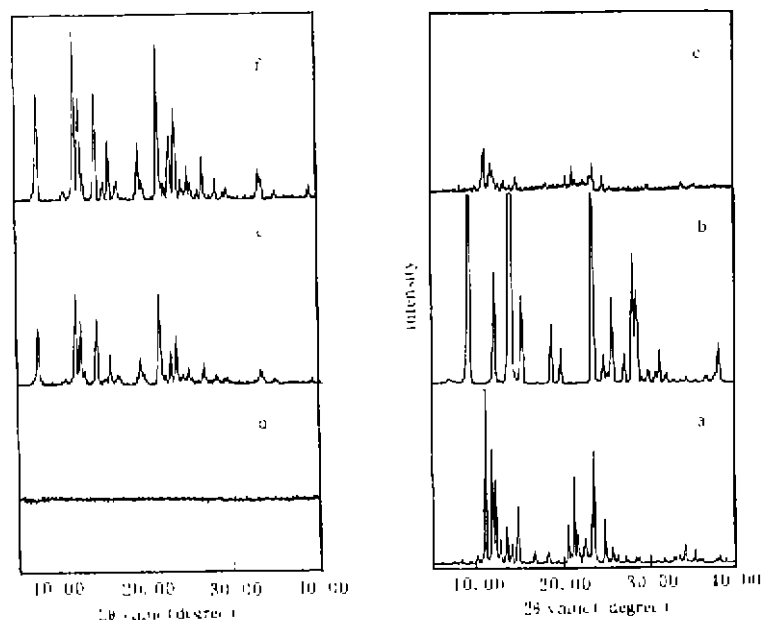
从图 1 可以得到以下三点:(1)在 46.6℃ 前后出现一较大的吸热峰,起始位置在 44.9℃,峰值为 46.6℃,同时在失重曲线相应位置出现一失重台阶,起始位置在 45.7℃,结束位置为 48.2℃,此吸热峰代表反应中放出的乙酰丙酮的挥发,此时反应已基本完成。(2)TG-DTA 失重曲线上速率最大点为 46.3℃,在热量曲线上吸热峰最大值在 46.6℃,两者符合较好,(3)在峰值为 68.4℃ 处出现另一吸热峰,该峰的起始位置在 65.1℃,同时在失重曲线相应位置未观察到重量损失,该峰显示一相变过程。

2.2.2 XRD 谱

根据图 2 及表 1,我们发现 100 目过筛的 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 在 XRD 谱中都显示强衍射峰,并且 8-HQ 的衍射峰强度大大超过 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的衍射峰强度。研磨 10 min 后, XRD 谱中 8-HQ 的衍射峰完全消失,而 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 仍维持着较强的衍射峰强度,同时 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的衍射峰向高角度方向稍有移动,但相对强度仍维持不变。如果在相同条件下研磨纯的 8-HQ 晶体和 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$,衍射峰强度不发生明显变化,说明 8-HQ 在混合及研磨后以分子形态扩散进入 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 晶格中。当把混合物置于 65℃ 下加热,图 2 显示 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的衍射峰强度逐渐降低,2 小时后 XRD 图谱中 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的衍射峰完全消失,无新峰出现,此时测定反应的失重值为 17.5%,表明 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-HQ 基本反应完全,生成 $\text{Co}(\text{acac})_2\text{Q}(\text{bipy})$,产物以非晶态存在。当加热至 12 小时,图谱出现一组新峰,继续加热,新峰逐渐增强,72 小时后,峰强度基本不变,产物为 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 。

固相化学反应一般经历三个阶段:(1)晶格间的扩散;(2)反应;(3)产物的成核与成长。第一阶段中,由于 8-HQ 和 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 都是分子晶体,结构比较松散,固体间的扩散比较容易,其中 8-HQ 的分子量较小,熔点低,分子间束缚弱,因此 8-HQ 首先向 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 晶格扩散,在 XRD 图中表现为 8-HQ 的衍射峰强度迅速减弱,并很快消失,同时使 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的晶格发生变化,衍射峰位置移动。从整个反应过程看,扩散速度较快,所需能量较小。该过程在混合及研磨后即已完成。

第二阶段, $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 8-羟基喹啉反应生成 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$,这时 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 以非晶态存在。由于 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 和 $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ 都是六配位八面体,反应前后分子构型未发生较大变化,同时 8-HQ 的酸性比乙酰丙酮强,平衡偏向产物,因此反应速度较快。随着反应的进行, $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ 的衍射峰强度逐渐降低,当反应完全时,XRD 谱无任何衍射峰。原化合物晶格完全解体,新化合物晶格尚未形成,整个物相处于非晶态。

图2 $\text{Co}(\text{acac})_3(\text{bipy})$ 和8-HQ反应的XRD图谱Fig. 2 XRD patterns of the reaction between $\text{Co}(\text{acac})_3(\text{bipy})$ and 8-HQa: $\text{Co}(\text{acac})_3(\text{bipy})$ b: 8-HQ c: mixed and ground for 10 min
d: heated at 65°C for 2 hours e: 12 hours f: 72 hours

在第三阶段,固相反应经历成核与成长阶段,当产物的晶体颗粒直径很小时,不能看作一独立的相,只能作为缺陷形式存在,只有当直径超过某一临界值时,才能成为一完整的相。成为一完整的相。成核反应需要两个条件^[6]:(1)成核温度 T_n :当温度低于 T_n 时,成核反应不能发生。只有当温度高于 T_n 时,缺陷间发生大规模缔合,导致成核反应的发生。(2)成核活化能:成核反应需要能量,必须越过一定的势垒,才能生成新相,该势垒即成核活化能。在TG-DTA图谱中, 68.4°C 处的吸热峰代表固相成核反应。我们发现当反应温度低于 50°C 时,产物由非晶态向晶态转变的过程极其缓慢,通常需要几个星期才能完成,当温度高于 60°C 时,此转变过程大大加快。说明在此反应中,产物 $\text{Co}(\text{acac})_3\text{Q}(\text{bipy})$ 的成核与成长需要较高的温度和活化能。

综上所述,在 $\text{Co}(\text{acac})_3(\text{bipy})$ 和8-HQ的反应中,扩散和反应都较快,而产物的成核及成长速度较慢。虽然反应物能很快反应完全生成非晶态的产物,由于非晶态继续向晶态转变需要一定的温度和成核活化能,转变较慢,因此在本体系中能观察到典型的晶态-非晶态-晶态变化,并能得到以非晶态存在的产物。当固相化学反应中产物的成核及成长速度较快时,反应常受扩散控制,这时晶态反应物和晶态产物两相将同时存在,所以只能观察到晶态-晶态的变化。至于由三阶段中其它步骤控制的固相化学反应将在以后报道。

致谢:本课题工作得到国家自然科学基金的资助。特此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] Guo, W. *J. Mat. Sci.*, **1990**, **26**, 6190.
- [2] Fecht, H. J. *J. Appl. Phys.*, **1990**, **67**(4), 1744.
- [3] Xin X. Q.; Zheng L. M. *J. Solid State Chem.*, **1993**, **106**, 451.
- [4] Yao, X. B.; Zheng, L. M.; Xin, X. Q. *J. Solid State Chem.* **1995**, **117**, 333
- [5] Hashagan, J. T.; Fackler, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **67**, 2821.
- [6] Birdy, R. B.; Goodgame, M. *Inorg. Chem. Acta*, **1976**, **36**, 281.
- [7] Tachett, J. E.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.*, **1964**, **3**(4), 692.
- [8] Munster, A. *Statistical Thermodynamics*, Springer Verlag, 1989.

STUDIES ON THE SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

LXX N. CRYSTAL-AMORPHOUS-CRYSTAL SOLID STATE TRANSITION

Lai Zhi Xin Xinquan

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Zhou Hengnan

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

A new coordination compound $\text{Co}(\text{acac})\text{Q}(\text{bipy})$ (Hacac = acetylacetone, HQ = 8-hydroxyquanoline, bipy = 2,2'-bipyridine) has been synthesized through solid state reaction at slightly-elevated temperature. XRD and TG-DTA methods were used to investigate the reaction process of $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bipy})$ and 8-hydroxyquanoline, and crystal-amorphous-crystal solid state transition was discovered. A diffusion-reaction-nucleation and growth theory was put forward to satisfy the above process.

Keywords: crystal noncrystal diffusion nucleation and growth
solid state reaction