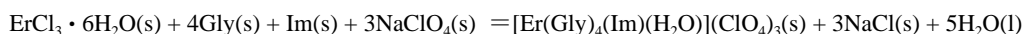


三元配合物 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 的合成及热化学研究

赵艳茹^{1,3} 宋力^{2,3} 刘义^{3*} 屈松生³

(¹许昌学院 河南许昌 461000 ²信阳师范学院 河南信阳 464000 ³武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘 要 合成了高氯酸铒甘氨酸咪唑三元配合物晶体 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$, 经热重分析、红外分析、化学分析、元素分析及与有关文献比对, 确认其组成。用溶解-反应量热法, 测定了以下反应的标准摩尔反应焓:



由此结果和其它数据, 推算出配合物 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 的标准摩尔生成焓为 $-3481.6 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$ 。

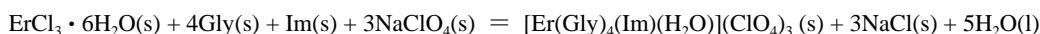
关键词 溶解-反应量热法 标准摩尔生成焓 高氯酸铒 甘氨酸 咪唑

Synthesis and Thermochemical Study of Ternary Complexes of $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$

Zhao Yanru^{1,3}, Song Li^{2,3}, Liu Yi^{3*}, Qu Songsheng³

(¹ Department of Chemistry, Xuchang College, Xuchang, Henan 461000; ² Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Teachers College, Xinyang, Henan 464000; ³ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The coordination compounds $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ from erbium-perchlorates, glycine and imidazole have been synthesized. The complex was characterized by chemical analysis, elemental analysis, TG, FT-IR, and compared with related literature. The standard molar enthalpies of reaction for the following reactions were determined by solution-reaction calorimetry:



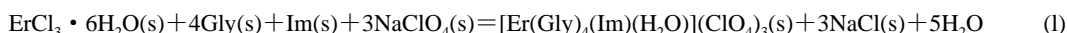
From the results and other auxiliary quantities, the standard molar enthalpies of formation of $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})$ were derived, $\Delta_f H_m^\ominus \{[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3, \text{s}\} = -3481.6 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$.

Key words Solution-reaction calorimetry, Standard enthalpy of formation, Erbium -perchlorates, Glycine, Imidazole

自 1975 年 Anghileri 首次报道 $\text{La}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 有抗肿瘤作用后^[1], 稀土氨基酸配合物的研究备受重视^[2], 人们陆续发现了某些稀土氨基酸配合物具有杀菌、消炎、降血糖、抗凝血等作用^[3~5]。咪唑类化合物是一种具有杀菌、抗炎能力的杂环化合物, 已证明稀土与氨基酸和咪唑形成的三元配合物抑菌、杀菌能力更强^[6]。显然, 研究稀土氨基酸咪唑三元配合物具有十分

赵艳茹 女, 49 岁, 副教授, 现主要从事物理化学教学与热分析和热化学研究工作。*联系人, E-mail: xcyz58@tom.com
国家自然科学基金资助项目(30170010)
2003-10-25 收稿, 2004-04-29 接受

重要的意义。稀土与氨基酸二元配合物的研究比较多^[7,8], 而稀土与氨基酸和咪唑形成的三元配合物研究得很少, 作为重要的基础热力学性质, 稀土氨基酸咪唑配合物热力学数据少见报道, 特别是该类配合物的标准摩尔生成焓从未见发表。配合物标准摩尔生成焓是进行一切反应热计算以及求算其它热力学量必不可少的数据, 为了对这类配合物进行深入的理论研究和开发它们的应用价值, 很有必要测定出稀土氨基酸咪唑三元配合物的标准摩尔生成焓。为此, 笔者以水作溶剂, 合成了未见报道的高氯酸铒和甘氨酸、咪唑三元配合物 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$, 对其组成进行了表征确认; 并用溶解-反应量热法, 测定了在 2.0mol/L HCl 中 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Gly、Im、 NaClO_4 、NaCl 及 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 的溶解焓, 再根据 Hess 定律设计出热化学循环, 计算出了下述反应的标准摩尔反应焓:



并进一步求出 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Er_2O_3 、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 HClO_4 、甘氨酸(Glycine, 简称为 Gly)、咪唑(Imidazole, 简称为 Im)、 NaClO_4 、NaCl、KCl 均为分析纯(中国医药(集团)上海化学试剂公司)。 Er_2O_3 高纯试剂, 含量>99.9%, 使用前在盛有 P_4O_{10} 的真空干燥器中恒重; KCl(热量计标准物质)纯度>99.99%, 使用前在 135℃干燥箱中干燥 12h 后置真空干燥器中备用; HClO_4 浓度为 70.00%~72.00%, 其它各固体物质使用前均在干燥箱中恒重; 所有实验用水均为二次蒸馏水。

日本岛津 DT-20B 型热重分析仪; 意大利 1106 型元素分析仪; Nicolet 60SXB 红外光谱仪; 日本岛津 UV-16 型紫外可见光谱仪; 上海光学仪器厂 WZS-1 型阿贝折光仪; 武汉大学参照英国皇家霍洛威和贝特福德学院提供的仪器改进的具有精密恒温环境的溶解-反应量热计。

1.2 样品制备和测定

制备和净化按参考文献[9]和[10]进行。取 Er_2O_3 与 6 倍量的 HClO_4 反应, 然后依次加入化学计算量的甘氨酸和咪唑溶液, 在 340K 反应 7~8h(pH = 6.5~7), 过滤、浓缩后, 置于盛有 70% 浓硫酸的干燥器中室温下析出晶体。过滤出晶体并用无水乙醚洗涤三次, 用二次水重结晶, 晶体在 310K 下的 P_4O_{10} 真空干燥器中干燥至恒重。

EDTA 络合滴定分析配合物中的 RE^{3+} 含量, 元素分析仪测定 C、H、N 的相对含量, 结果见表 1; 用 KBr 压片, 于 4000~400 cm^{-1} 范围记录甘氨酸、咪唑、配合物的红外光谱, 数据见表 2。由表 2 可看出: 配合物与甘氨酸和咪唑相比, 某些特征吸收峰都发生了明显的位移。甘氨酸在 3130 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_3^+$ 反对称伸缩振动峰, 在 1590 cm^{-1} 、1403 cm^{-1} 处分别出现 $-\text{COO}^-$ 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 在配合物中这些峰分别都发生了紫移; 咪唑在 3115 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰, 在配合物中这一特征峰发生紫移, 在 1669 cm^{-1} 、1542 cm^{-1} 处分别出现 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ —伸缩振动峰, 在配合物中这些峰分别发生红移, 这些结果说明 Er^{3+} 与甘氨酸、咪唑发生了配合作用。以二次水为溶剂, 测定浓度为 10⁻⁴mol/L 的高氯酸铒、甘氨酸、咪唑及配合物溶液的紫外光谱, 在 190~300nm 区间最大吸收波长依次为 195.2、192.2、209.1、205.8nm, 紫外光谱显示产物应为一新物质。进一步用 DT-20B 型热重分析仪对样品进行热重分析, 发现配合物热分解分为三个阶段: 第一阶段 112~157 , 剩余物 97.41%(97.89%), 为配合物失去配

水；第二阶段在 157~323 ， 剩余物 54.29%(54.65%)，为配合物失去有机物；第三阶段 322~497 ， 剩余物 29.91%(30.20%)，为高氯酸盐热分解(括弧内为理论值)，其结果与文献[11]比对基本吻合。从而确定产物结构式应为 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 。该配合物无固定熔点。

表 1 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 的元素分析实验值(计算值)Tab.1 Experimental (exp.) and calculated (calc.) values of elemental analysis for $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$

元素	RE	C	N	H
实测值(计算值)/%	19.49(19.63)	15.53(15.49)	9.73(9.86)	2.98(3.05)

表 2 甘氨酸、咪唑及配合物的红外光谱特征值

Tab.2 Infrared data for Gly, Im, $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$

化合物	IR, ν / cm^{-1}			
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(-\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{s}}(-\text{NH}_3^+)$
Gly	1590	1403	3130	1505
$[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$	1629	1411	3156	1488
	$\nu(-\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C}-)$	$\nu(\text{HO}-)$
Im	3115	1669	1542	
$[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$	3156	1630~1620	1490~1450	3415

1.3 热量计的标定

溶解焓的测定是在武汉大学热化学实验室改进的具有恒温环境的反应量热计中进行。热量计的原理、构造及标定方法见文献[12]；该仪器精密度为 $\pm 1 \times 10^{-3} \text{K}$ ，测温灵敏度为 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{K}$ ，实验前用高纯度 KCl 在恒温 298.15K 时对热量计进行标定，误差小于 0.5%，确认本量热计的准确度与精确度均符合要求。反应物和产物的溶解终态通过阿贝折光仪和紫外光谱仪测定进行比较。

1.4 热化学循环的设计

为求出样品的标准生成焓，根据 Hess 定律，将反应设计以下热化学循环：

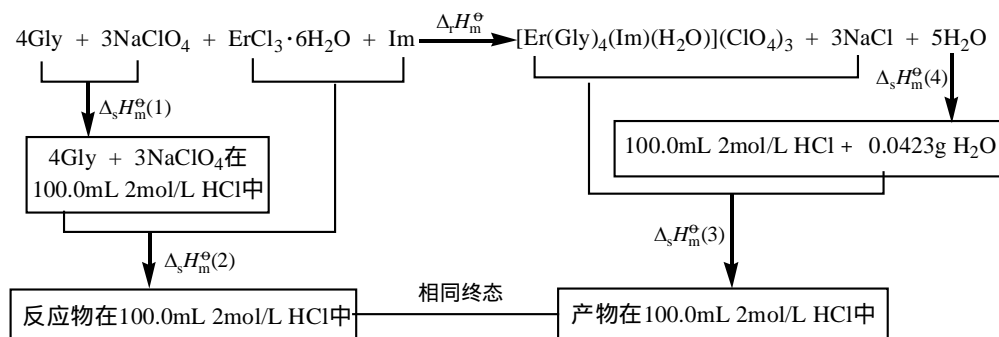


图 1 反应的热化学循环

Fig.1 Thermochemical cycle for measuring the molar enthalpy of reaction for the reaction

1.5 溶解焓的测定

将待测所有物质分别在玛瑙研钵内仔细研碎备用。因所有物质都易溶于 2.0mol/L HCl 中，故选 2.0mol/L HCl 为溶剂。

1.5.1 溶解焓 $\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 的测定 取已研细的 Gly(s) 0.1410g(1.8782mmol)， $\text{NaClO}_4(\text{s})$ 0.1678g(1.3703mmol)置于热量计的样品池中，取 100.0 mL 2.0mol/L HCl 溶液置于反应池中，调

整好热量计待温度恒定在 298.15K 后, 测试常压下其溶解焓。经 5 次测量, 结果列于表 3 中(设为反应物 A)。

1.5.2 溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(2)$ 的测定 取已研细的 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 0.1792g(0.4696mmol), $\text{Im}(\text{s})$ 0.0320g(0.4700mmol)置于热量计的样品池中, 取 100.0mL 2.0mol/L $\text{HCl} + 1.8782\text{mmol Gly}(\text{s}) + 1.3703\text{mmol NaClO}_4(\text{s})$ 置于反应池中。同上, 在常压、298.15K 下测其溶解焓, 经 5 次测量, 结果列于表 3 中(设为反应物 B)。

1.5.3 溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(3)$ 的测定 取已研细的 $[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})$ 0.4000g (0.4695mmol), $\text{NaCl}(\text{s})$ 0.0823g (1.4234mmol)置于热量计的样品池中, 取 100.0mL 2.0mol/L $\text{HCl} + 0.0423\text{g}$ (2.3487mmol) H_2O 置于反应池中。同上, 在常压、298.15K 下测其溶解焓, 经 5 次测量, 结果列于表 3 中(设为产物 C)。

表 3 反应物 A、B 和产物 C 的平均溶解焓及标准误差

Tab.3 The molar enthalpy of dissolution of every kind of material in reactants

	序号	t/s	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	$\Delta_s H_m^\ominus/(\text{kJ/mol})$
反应物 A	1	271.1	10.2241	10.2357	73.1737
	2	257.0	10.1242	9.6047	73.0023
	3	264.3	10.2005	9.9843	73.7067
	4	270.0	10.1599	9.9283	73.5130
	5	268.7	10.1535	10.0039	73.3057
	$\overline{\Delta_s H_m^\ominus}$				73.340 \pm 0.277
反应物 B	1	239.5	8.1949	8.9776	-57.3084
	2	228.9	8.4540	8.9203	-56.8665
	3	232.1	8.1244	8.6655	-57.0433
	4	231.8	9.2268	9.7986	-56.8148
	5	230.7	8.1052	8.6289	-56.8052
	$\overline{\Delta_s H_m^\ominus}$				-56.967 \pm 0.213
产物 C	1	234.7	10.3011	8.8103	72.0267
	2	227.8	9.3318	7.7292	72.1890
	3	222.5	9.1638	7.4767	71.5784
	4	214.6	9.2354	7.2142	72.1081
	5	227.3	10.0161	8.2708	72.2500
	$\overline{\Delta_s H_m^\ominus}$				72.030 \pm 0.266

ΔE_s 为试样溶解时的热电动势变化; ΔE_e 为电表时的热电动势变化; t 为电表时间; $\Delta_s H_m^\ominus$ 为溶解焓; 热量计工作条件: 298.15K, $R=1350.3\ \Omega$, $I=9.548\text{mA}$

2 结果与讨论

2.1 反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 计算

由 Hess 定律可知: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus(1) + \Delta_s H_m^\ominus(2) - \Delta_s H_m^\ominus(3) - \Delta_s H_m^\ominus(4)$

$\Delta_s H_m^\ominus(4)$ 的处理: 因为 $[\text{Er}(\text{GLY})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})$ 和 $\text{NaCl}(\text{s})$ 浓度很小, 它们溶解在 2.0mol/L HCl 后再加入 2.3487mmol H_2O 所引起的稀释焓, 相对其它各物质的溶解焓来说都非常小, 在实验允许误差范围之内, 可以忽略不计。即 $\Delta_s H_m^\ominus(4) = 0$ 。

故

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(1) + \Delta_f H_m^\ominus(2) - \Delta_f H_m^\ominus(3) = 73.340 + (-56.967) - 72.030 \\ = -55.657 \pm 0.254 \text{ kJ/mol}$$

2.2 样品标准生成焓计算

根据文献查得 298.15K $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Gly}(\text{s})$ 、 $\text{Im}(\text{s})$ 、 $\text{NaCl}(\text{s})$ 、 $\text{NaClO}_4(\text{s})$ 标准生成焓列于表 4 中, 利用求出的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及所查出的数据, 得:

$$\Delta_f H_m^\ominus \{[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})\} \\ = \Delta_f H_m^\ominus + \Delta_f H_m^\ominus(\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{Gly}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Im}, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaClO}_4, \text{s}) - \\ 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}, \text{s}) - 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ = -55.657 - 2874.41 + 4(-528.5) + 49.8 + 3(-383.30) - 3(-411.153) - 5(-285.830) \\ = -3481.6 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$$

表 4 各物质的标准摩尔生成焓

Tab.4 Ancillary data

化合物	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ/mol}$	文献
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.830 ± 0.042	[13]
$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2874.41	[13]
Imidazole(s)	49.8 ± 0.6	[14]
$\text{NaClO}_4(\text{s})$	-383.30	[14]
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.153	[14]
Glycine (s)	-528.5 ± 0.4	[15]

2.3 终态相同的确定

用紫外可见光谱仪和折光仪测定 $\{\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{Gly} + \text{Im} + 3\text{NaClO}_4\}$ 和 $\{[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 + 3\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}\}$ 在 100.0mL 2.0mol/L HCl 中的溶解产物的光谱及折射率, 发现二者的吸收曲线完全重叠, 折射率也完全相同($n_D^{15}=1.3531$), 表明二者具有相同的热力学状态。由此认定通过溶解-量热法所求 $\{[\text{Er}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3(\text{s})\}$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 是可靠的。

参考文献

- [1] L J Anghileri. Areneim-Forsch, 1975, 25: 793~798.
- [2] 周立人. 湖北教育学院学报, 2001, 18(5): 16~22.
- [3] T Julia, K Carlos, K Eduardo et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002: 4035~4041.
- [4] 王则民. 稀土, 1992, 13(3): 39~43.
- [5] 邓汝温, 张仲生. 稀土, 1987, 8(3): 36~47.
- [6] 何水样, 陈军利, 张维平等. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 80~84.
- [7] W S Chen, Y Lui, C P Zhou et al. J. Therm. Anal. Cal., 2001, (66): 463~468.
- [8] 高胜利, 陈三平, 李焕勇等. 中国稀土学报, 2001, 19(5): 385~392.
- [9] 曹惠民, 包文瀚, 安家驹译. 无机化合物合成手册. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1988: 258.
- [10] 刘向荣, 何水样, 宋迪生. 西北大学学报, 1998, 28(6): 498~502.
- [11] 刘向荣. 西安科技学院学报, 2001, 21(4): 352~355.
- [12] H G Yu, Y Liu, Z C Tan, et al. Thermochimica Acta, 2002, 401: 217~224.
- [13] R C Weast. CRC Handbook of chemistry and physics. 69th Edition, CRC Press, Florida: 1988~1989.
- [14] J B Pedley et al. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd Edition, Chapman and Hall: London, 1992: 174.
- [15] D D Wagmon, et al. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data (Suppl. 2), 1982: 11.