



新型三元配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)的合成、光谱特性和热化学性质

肖圣雄^{①②}, 蒋建宏^{①②}, 李旭^{①②}, 郑小芳^②, 熊维维^②, 李传华^{①②}, 叶丽娟^{①②},
李强国^{①②*}

① 湘南稀贵金属化合物及其应用湖南省重点实验室, 郴州 423043

② 湘南学院化学与生命科学系, 郴州 423043

*通讯作者, E-mail: liqiangguo@163.com

收稿日期: 2013-12-09; 接受日期: 2014-01-13; 网络版发表日期: 2014-05-14

doi: 10.1360/N032013-00067

摘要 采用均匀沉淀法, 在 20% 的乙醇水溶液中, 用水杨酸、维生素 B3 与稀土硝酸盐合成了一类新的稀土三元配合物. 通过元素分析、化学分析、摩尔电导、红外光谱、紫外光谱、热重-微分热重分析等手段对配合物的结构和性质进行表征, 确定了它们的组成通式为 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$). 维生素 B3 吡啶环上的 N 原子和水杨酸的酚羟基均未参与配位, 两种配体均是脱质子后以羧酸根与 RE^{3+} 离子配位, 且成键以离子性为主, 兼有部分共价性. 在 298.15 K, 用精密的溶解-反应热量计分别测量了配位反应相关各物质的溶解焓, 根据盖斯(Hess)定律求得合成反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 分别为: (180.61 ± 0.72) 、 (187.25 ± 0.68) 和 (185.61 ± 0.26) kJ/mol. 进而求出配合物的标准摩尔生成焓为: $\Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2493.9 \pm 2.9)$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus [\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2441.0 \pm 2.8)$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus [\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2463.1 \pm 2.9)$ kJ/mol.

关键词

均匀沉淀法
稀土配合物
芳香羧酸
光谱特性
标准摩尔生成焓

1 引言

稀土离子具有独特的生理、生化特性, 能引起多种生物效应和生物化学变化. 稀土离子对许多生物分子具有很强的亲合性, 能对生物体内的多种反应产生抑制作用, 从而影响酶的活性、脂肪代谢和核酸交换. 此外, 稀土在医药方面也具有广阔的应用前景. 例如, 其具有抗凝血作用, 可防止血栓疾病; 具有易清洗不污染皮肤的特性, 可作为烧伤药; 其抗菌能力强、毒副作用小, 可作为新的抗菌药剂; 同时, 大量

研究表明, 轻稀土元素具有抗癌防癌作用^[1-4]. 维生素 B3 (分子式: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 也称为烟酸或吡啶甲酸, 是人体必需的 13 种维生素之一. 作为少数存在于食物中相对稳定的维生素, 烟酸常作为医药中间体, 临床上常用于治疗头痛、偏头痛和耳鸣眩晕等病症. 维生素 B3 在人体内转化为烟酰胺, 烟酰胺是辅酶 I 和辅酶 II 的组成部分, 参与体内脂质代谢及糖类氧化分解过程^[5]. 水杨酸属于芳香羧酸类化合物, 广泛存在于自然界的柳树皮、白珠树叶及甜桦树中, 具有杀菌能力, 水杨酸及其衍生物长期以来一直作为临床上

的消炎和镇痛药物被广泛使用^[6-7]. 大量实验证实, 稀土维生素 B3 或水杨酸类配合物生物活性较原配体有很大程度的提高, 毒性作用减小, 且在体内未发现累积. 因此, 对此类配合物的研究, 将具有重要的现实意义.

稀土及其配合物在社会生活各个领域扮演的角色越来越重要, 其在冶金、石油、化工、轻纺、医药和农牧养殖等行业得到广泛应用. 对稀土的综合研究和利用已成为国际的热门课题. 对于稀土配合物的溶解性、稳定常数、合成方法、成键特征、红外、紫外、核磁、单晶培养、抗菌性能、热化学性质规律、动力学研究和应用已有大量报道^[8-11], 然而有关于稀土、维生素 B3 和水杨酸类二元、三元配合物体系的研究仍未见系统报道, 其热力学性质数据的缺乏限制了这类配合物的应用开发和相关理论研究工作的深入开展.

本文采用均匀沉淀法, 合成了 3 种稀土与维生素 B3 和水杨酸的三元配合物, 确定了其基本的物化性质和结构, 并通过测量稀土、维生素 B3、配合物及其相关物质的溶解焓, 确定了此类配合物的标准摩尔生成焓.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六水硝酸铜、六水硝酸铈和六水硝酸钕, 实验室用 4 mol/dm^3 硝酸与稀土氧化物(分析纯试剂, 含量大于 99%, 天津市津科精细化工研究所)反应制得, 再用丙酮二次重结晶, 置真空干燥器中干燥至恒重; 维生素 B3 (生化试剂, 含量大于 99.5%, 天津市光复精细化工研究所)和水杨酸(分析纯试剂, 含量大于 99%, 天津永大化学试剂开发中心)使用前经乙醇水溶液重结晶提纯; 二甲基亚砜、无水乙醇、氢氧化钠、浓盐酸和浓硝酸均为分析纯试剂; 溴化钾为光谱纯(含量大于 99.99%).

Perkin Elmer PE-2400 元素分析仪(美国), Netzsch STA449 F3 同步热分析仪(德国), 尼高力 Avatar360 红外光谱仪(KBr 压片, 美国), 日立 U-3010 紫外可见光谱仪(日本), 上海盛磁 DDS-11A 型数显电导率仪(中国), 上海物光阿贝折光率仪 WAY-2s

(上海), 上海天文婆梅氏密度计(上海), 武汉大学热化学实验室研制 SRC-100 溶解-反应热量计(控制和测定温度的精密度分别为 ± 0.001 和 $\pm 0.0001 \text{ K}$)^[12].

2.2 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (RE = La, Ce, Nd)三元配合物的合成

准确称取 $2 \times 10^{-3} \text{ mol RE}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RE = La, Ce, Nd)配成 $2 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3}$ 水溶液, 其水溶液的 pH 约为 5; 称取 $4 \times 10^{-3} \text{ mol C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ 与 $4 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ 混合溶解形成水杨酸钠溶液; 称取 $2 \times 10^{-3} \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 与 $2 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ 混合溶解形成烟酸钠溶液; 将烟酸钠溶液、水杨酸钠溶液与 $2 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3}$ 乙醇混合均匀, 总体积约 $8 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3}$, 调节 pH 5~6, 然后置于 50°C 水浴中, 边搅拌边滴加稀土硝酸盐, 得澄清透明溶液, 此时溶液 pH 为 5~6, 过滤, 静置, 1 h 后杯壁逐渐长出细长丝组成的放射性簇状物, 密度小, 有一定强度. 室温陈化 24 h, 抽滤, 滤饼用无水乙醇和 60°C 水交替洗涤 6 次, 50°C 烘至恒重.

2.3 溶液-反应恒温热量计及其标定

SRC-100 溶解-反应热量计是武汉大学参照英国伦敦大学皇家霍洛威和贝特福德学院 Finch 教授提供的原型机研制的具有恒温环境的半自动化精密热量计, 其原理、构造和标定方法见文献[12], 测试的温度为 298.15 K , 标定时量热基准物质 KCl 与水的物质的量之比为 1:1110. 经过 6 次测定, 所得溶解焓 $\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus [\text{KCl}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = (17596 \pm 16) \text{ J/mol}$, 与同等条件下的文献值 $((17536 \pm 9) \text{ J/mol})$ ^[12] 比较, 误差小于 0.5%, 说明该热量计可用.

2.4 溶解焓的测定

2.4.1 配合反应的热化学循环

根据盖斯定律设计配合反应的热化学循环(图 1), 并测定了溶液 C 和溶液 F 的紫外光谱及折光率. 实验结果表明, 它们的紫外光谱曲线基本重合, 折光率完全相同, 说明它们具有相同的热力学状态. 因此, 反应(1)的热化学循环可靠.

在图 1 中, 热化学循环是根据盖斯(Hess)定律和稀土三元配合物的配位反应设计的, 其配合物的配位反应通式如下:

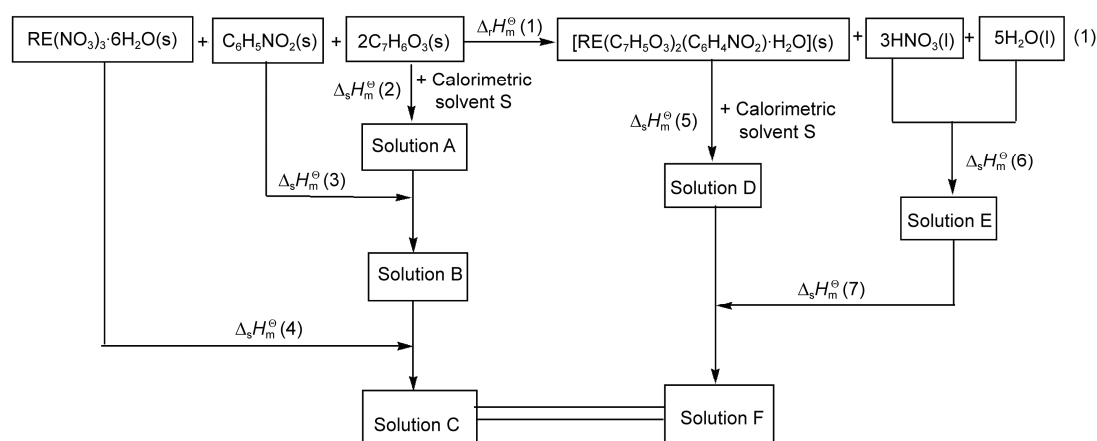
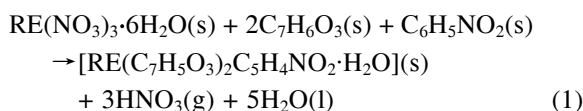


图1 配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)反应的热化学循环

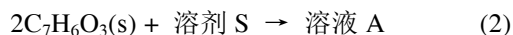


2.4.2 混合溶剂的选择及反应相关物质溶解焓的测定

筛选不同溶剂按照各种比例配制的混合溶剂, 得到3种最佳的混合溶剂S分别对镧、铈、钕配合物及其配体能够迅速彻底溶解, 它们的配比分别为: $V_{4\text{ mol/L HCl}}:V_{\text{EtOH}}:V_{\text{DMSO}} = 5:4:1$ 、 $V_{4\text{ mol/L HCl}}:V_{\text{EtOH}} = 1:1$ 和 $V_{4\text{ mol/L HCl}}:V_{\text{EtOH}} = 1:1$ (其中, EtOH表示无水乙醇, DMSO表示二甲亚砜)。

样品溶解焓的测定方法与量热仪标定的方法相同, 实验温度为298.15 K, 电标电流 I 为21.813 mA, 加热器的电阻 R 为1212.3 Ω 。例如, 对于镧的配合物及其合成反应相关物质溶解焓的测定:

准确称取0.1382 g (1×10^{-3} mol)水杨酸于样品池中, 将100 cm^3 量热剂S加入杜瓦瓶中, 调整量热剂的温度, 使之恒定在298.15 K, 测定下列反应的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(2)$ 。经过平行测定7次, 其结果列于表1。



将溶液A保持在杜瓦瓶中, 准确称取0.0616 g (5×10^{-4} mol)烟酸于样品池中, 调整溶液A的温度, 使之恒定在298.15 K, 测定下列反应的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(3)$ 。经过平行测定7次, 其结果列于表1。

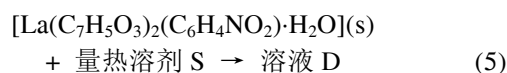


将溶液B保持在杜瓦瓶中, 准确称取0.2164 g (5×10^{-4} mol)六水硝酸镧于样品池中, 调整溶液B的温

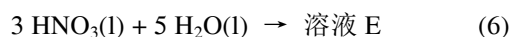
度, 使之恒定在298.15 K, 测定下列反应的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(4)$ 。经过平行测定7次, 其结果列于表1。



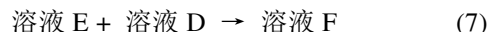
准确称取0.2766 g (5×10^{-4} mol) $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 于样品池中, 将100 cm^3 量热溶剂S加入杜瓦瓶中, 调整量热溶剂S的温度, 使之恒定在298.15 K, 测定下列反应的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus(5)$, 经过平行测定7次, 其结果列于表1。



将溶液D保持在杜瓦瓶中, 将 1.5×10^{-3} mol $\text{HNO}_3(\text{l})$ 溶解到 2.5×10^{-3} mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 中, 得溶液E:



将溶液E放入样品池中, 调节溶液D的温度, 使之恒定在298.15 K, 测定下列反应的 $\Delta_s H_m^\ominus(7)$ 。经过平行测定7次, 其结果列于表1。



按照同样的操作方法, 测得 $[\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 及反应相关物质的溶解焓, 其结果列于表2和3中。

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成及物理性质

三种稀土配合物(La、Ce和Nd)分别为白色、白色和淡紫色的细丝状固体, 质轻, 常温下在空气中稳定, 均不溶于水、四氢呋喃、乙醚和苯, 微溶于无水乙醇、乙酸乙酯, 易溶于丙酮、二甲亚砜(DMSO)和

表 1 289.15 K 时, 在量热溶剂 S 中测得的 $[2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})]$ 、 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 、 $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 和溶液 E 的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus$

样品	溶解焓(kJ/mol)				
	$2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{s})$	溶液 E
1	56.053	13.848	12.984	-9.565	-30.764
2	57.210	14.796	13.068	-9.494	-30.969
3	57.005	14.108	12.557	-10.029	-31.268
4	57.037	14.355	13.139	-9.267	-31.539
5	56.726	13.904	12.735	-9.248	-31.033
6	56.110	14.496	12.680	-9.691	-31.545
平均值	$56.690 \pm 0.497^{\text{a})}$	14.251 ± 0.366	12.861 ± 0.235	-9.548 ± 0.207	-31.186 ± 0.319

a) 标准偏差 s 是根据 Bessel 方程计算而得, 即: $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}$

表 2 289.15 K 时, 在量热溶剂 S 中测得的 $[2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})]$ 、 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 、 $[\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 和溶液 E 的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus$

样品	溶解焓(kJ/mol)				
	$2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$[\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{s})$	溶液 E
1	55.366	16.058	17.604	-9.933	-31.878
2	54.716	16.445	18.167	-9.382	-31.666
3	55.719	15.893	18.223	-9.577	-31.834
4	56.062	16.464	17.949	-9.541	-32.511
5	55.503	15.870	18.374	-10.009	-31.342
6	54.975	15.868	17.075	-9.633	-32.416
平均值	55.390 ± 0.219	16.100 ± 0.284	18.066 ± 0.267	-9.679 ± 0.239	-31.941 ± 0.447

表 3 289.15 K 时, 在量热溶剂 S 中测得的 $[2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})]$ 、 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 、 $[\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 和溶液 E 的溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus$

样品	溶解焓(kJ/mol)				
	$2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$[\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{s})$	溶液 E
1	54.911	15.809	16.180	7.651	34.614
2	55.531	16.046	16.263	7.807	33.857
3	55.608	15.957	16.568	7.348	33.966
4	55.508	16.068	16.444	7.718	34.256
5	55.364	16.034	16.261	7.747	34.236
6	55.717	15.687	15.865	7.498	34.756
7	54.036	16.514	15.585	8.085	34.785
平均值	55.239 ± 0.590	16.016 ± 0.260	16.167 ± 0.338	7.693 ± 0.171	34.353 ± 0.373

N,N -二甲基甲酰胺(DMF). 用纯 DMSO 溶解稀土配合物, 测得配合物的摩尔电导率 Λ_m (表 4), 可知配合物在 DMSO 中以非电解质形式存在.

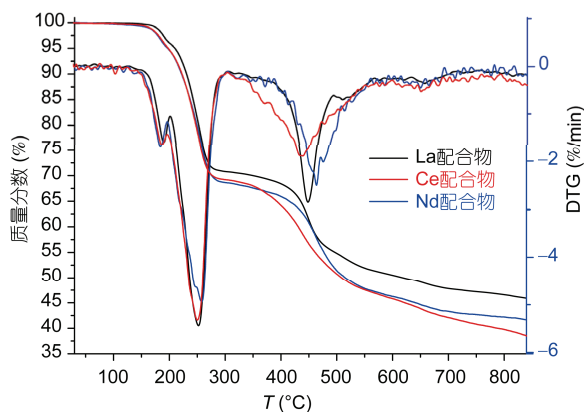
配合物中稀土离子含量(采用 EDTA 滴定法测定)和 C、H、N 元素分析的测定结果见表 4. 结合紫外光谱、红外光谱和 TG-DTG 分析等测试, 推测出配合物组成通式为 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}$ 、 Ce 、 Nd).

3.2 配合物的热重-微分热重分析

在流动的氮气氛围中, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 室温~ 935°C 范围内配合物的热分解过程如图 2 所示. 由图可以看出, 配合物的热分解分为三个阶段: 第一阶段为配合物的失水过程; 第二阶段为配合物中水杨酸根配体分解过程; 第三阶段为配合物中烟酸根分解过程, 最终残留物为 RE_2O_3 . La 、 Ce 和 Nd 三类配合物的分解过程类似, 以镧配合物为代表进行具体说明.

表4 三种配合物的元素分析结果

样品	实验值(理论值)				
	C (%)	H (%)	N (%)	RE (%)	A_m ($\text{S cm}^2/\text{mol}$)
$[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	43.56 (43.38)	3.30 (3.44)	2.15 (2.39)	25.24 (25.11)	39.01
$[\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	43.46 (43.32)	2.88 (2.91)	2.49 (2.53)	25.41 (25.27)	39.75
$[\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	43.18 (43.00)	2.78 (2.89)	2.36 (2.51)	25.63 (25.82)	13.20

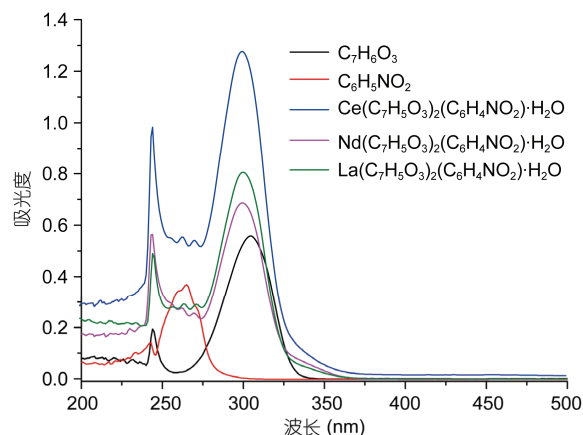
图2 配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)的热重(TG-DTG)图谱

对于镧配合物, 第一阶段分解温度范围为 $123\sim 202^\circ\text{C}$, 失重率为 4.06% (理论值为 3.25%), 相当于失去了配合物中的 1 mol 配位水; 第二阶段分解温度范围为 $202\sim 302^\circ\text{C}$, 失重率为 46.70% (理论值为 46.67%), 对应于配合物中 2 mol 水杨酸根配体的失去; 第三阶段分解温度为 $302\sim 600^\circ\text{C}$, 失重率为 17.84% , 对应 1 mol 烟酸根的脱去, 测量值比理论值 (20.63%)小, 说明配合物尚未完全分解. 总的来讲, 配合物具有良好的热稳定性.

结合元素分析的结果, 确定试样的化学组成通式为: $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$.

3.3 配合物的紫外光谱

以 10% 二甲亚砜的乙醇溶液为溶剂, 分别配制浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ 的配合物、水杨酸和烟酸溶液, 测其紫外光谱如图3所示. 在紫外光谱图中, 烟酸溶液在 263 nm 处有最大吸收, 这是羧基与芳杂环共轭的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的特征峰. 水杨酸溶液在 $280\sim 320\text{ nm}$ 处有一强而宽的峰, 这是酚羟基氧与苯环 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁的特征吸收; 另外, 246 nm 处还有一较弱的峰, 这是苯环 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的特征吸收. 配合物的紫外吸收带宽($250\sim 360\text{ nm}$), 完全覆盖了烟酸和水杨酸两者的吸

图3 配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 的紫外光谱图

收范围, 具有明显的叠加特征, 这是由于配合物中芳环数目增多, π 键共轭程度增大, 形成了离域的大共轭体系.

3.4 配合物的红外光谱

用KBr压片法, 测得了 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 的红外光谱(图4), 三种配合物的特征吸收峰基本一致, 说明配合物的组成结构类似.

水杨酸有5个特征吸收峰: 缔合的 O-H 伸缩振动吸收带 $\nu_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ ($3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$, s), 含分子内氢键吸收(3237 cm^{-1})和分子间氢键吸收(2857 cm^{-1}); $\nu_{\text{C=O}}$ (COOH , 1663 cm^{-1} , vs), $\delta_{\text{ip}}^{\text{O-H}}$ (COOH , 1441 cm^{-1} , s), $\delta_{\text{oop}}^{\text{O-H}}$ (COOH , 892 cm^{-1} , s)和 $\delta_{\text{ip}}^{\text{O-H}}$ (phenol, 1387 cm^{-1} , s). 形成配合物后, 除酚羟基的面内摇摆振动峰保留外, 羧基相关的4个特征吸收峰全部消失, 同时在 $1405\sim 1410$ 和 $1582\sim 1603\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了羧基的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰, 说明水杨酸脱质子后以羧酸根与 RE^{3+} 配位, 而酚羟基没有参与配位.

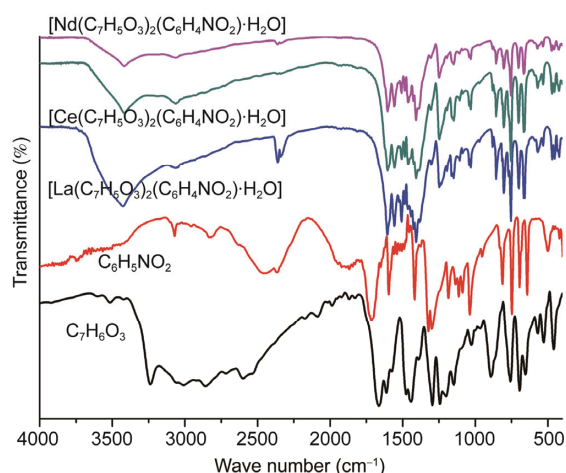


图 4 配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 的红外光谱图

游离的烟酸有 4 个特征吸收峰: 二聚体的 O—H 伸缩振动峰 $\nu_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (分子间氢键, 2446 cm^{-1} , s), $\nu_{\text{C=O}}$ (COOH , 1715 cm^{-1} , vs), $\delta_{\text{ip}}^{\text{O-H}}$ (COOH , 1417 cm^{-1} , ms), $\delta_{\text{oop}}^{\text{O-H}}$ (COOH , 951 cm^{-1} , vs). 形成配合物后其特征峰全部消失, 同时出现了羧酸根的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰, 表明烟酸也是以羧酸根参与配位.

仔细干燥后的配合物在 3400 cm^{-1} 处均有一宽峰, 可靠地指示配合物中含有 H_2O . 考虑到 H_2O 在 $123\sim 202^\circ\text{C}$ 才失去, 推断它是与稀土离子结合的配位水. 进一步对比了水杨酸钠、稀土水杨酸化合物与水杨酸铜的 IR 图谱, 以及烟酸钠、稀土烟酸化合物与烟酸铜的 IR 图, 不仅进一步明确水杨酸和烟酸与 RE^{3+} 的配位方式, 而且根据 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 依次增大、 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 依次减小的规律, 证实了稀土与氧配位介于典型的离子化合物与典型的共价化合物之间, 以离子性为主, 兼有部分共价性^[13].

综上所述, 推测配合物结构如图 5 所示.

3.5 配合物溶解焓的测定

在 298.15 K 时, 利用溶解-反应恒温热量计, 测得了三种配合物及相关物质在最佳量热溶剂中的溶解焓, 每组物质平行测定 6~7 次, 其数据见表 2~4.

3.6 $\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(6)$ 的计算

$\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(6)$ 是将 $1.5 \times 10^{-3}\text{ mol HNO}_3(\text{l})$ 溶解到

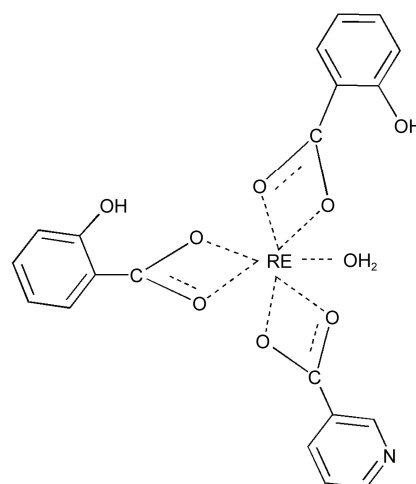
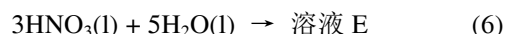


图 5 配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) 的结构式

$2.5 \times 10^{-3}\text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 时形成的溶液 E (质量摩尔浓度 $m = 33.33\text{ mol/kg}$) 的焓变.



根据焓变与稀释焓($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^\ominus$)的关系及文献数据^[14]可知:

$$\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(\text{浓}) - \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(\text{稀})$$

所以,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(6) &= 3 \times [\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) - \Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^\ominus \\ &\quad (m = 33.33\text{ mol/kg})] \\ &= 3 \times [-33.28 - (-14.59)]\text{ kJ/mol} \\ &= -56.07\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

3.7 配位反应焓 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus$ 的计算

根据 Hess 定律, 合成 La 配合物的标准摩尔反应焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus(1) &= \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(2) + \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(3) + \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(4) \\ &\quad - \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(5) - \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(6) - \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^\ominus(7) \\ &= [55.69 + 14.25 + 12.86 - (-9.55) - (-56.07) \\ &\quad - (-31.19)] \\ &\quad \pm \sqrt{0.50^2 + 0.37^2 + 0.24^2 + 0.021^2 + 0.32^2} \\ &= (180.61 \pm 0.72)\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

同理, 298.15 K 时, 配合物 $\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的合成反应焓 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus = (187.25 \pm 0.68)\text{ kJ/mol}$; 配合物 $\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的合成

反应焓 $\Delta_f H_m^\ominus = (185.54 \pm 0.76) \text{ kJ/mol}$.

3.8 $\Delta_f H_m^\ominus [\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}]$ 的计算

以 La 配合物生成焓计算为例, 根据 Hess 定律:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus (1) = & \Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), \\ & 298.15 \text{ K}] + 3 \Delta_f H_m^\ominus [\text{HNO}_3(\text{l}), 298.15 \text{ K}] \\ & + 5 \Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298.15 \text{ K}] \\ & - \Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ & - 2 \Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ & - \Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \end{aligned}$$

由文献[15~17]可知:

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{HNO}_3(\text{l}), 298.15 \text{ K}] = -174.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298.15 \text{ K}] = -(285.83 \pm 0.04) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(592.1 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ = -(344.81 \pm 0.92) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -3097.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -3050.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus [\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -3071.7 \text{ kJ/mol}$$

所以:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ = [180.61 - 3 \times (-174.10) - 5 \times (-285.83) + (-3097.0) \\ + 2 \times (-592.10) + (-344.81)] \\ \pm \sqrt{0.72^2 + (5 \times 0.04)^2 + (2 \times 1.3)^2 + 0.92^2} \\ = -(2493.9 \pm 2.9) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

同理, 求得:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus [\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ = -(2441.0 \pm 2.8) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus [\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] \\ = -(2463.1 \pm 2.9) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

4 讨论

(1) 本文在量热实验方面做了改进, 即采用稀土硝酸盐替换稀土氯化盐, 浓 HNO_3 替换浓 HCl , 改进了热化学循环. 循环中溶液 E 为 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 3:5$, 计算其 HNO_3 的理论质量分数为 67.74%, 而优级纯浓硝酸的质量分数约为 68%, 可用高精度密度计控

制硝酸的浓度(波美度 41.5). 选用浓硝酸代替浓盐酸进行测量, 效果显著, 实验测量数据很接近, 算得的实验误差较小, 解决了因浓盐酸挥发造成数据不稳定的问题, 提高了实验数据的精确性和准确性; (2) 配位反应的反应物和产物均能溶解在所选择的溶剂中, 通过紫外-可见光谱和折光率测定的结果证实, 反应物溶解得到的溶液 C 和产物溶解得到的溶液 F 具有相同的热力学状态, 从而验证了所设计热化学循环的可靠性; (3) 配位反应焓变是较大的正值, 为吸热反应, 该类配合物的固相反应在常温常压下应是非自发反应, 这与实验事实一致, 即该类配合物的固相反应在常温常压下几乎不能发生. 虽然焓变不利于反应进行, 但由于反应后微粒数增多, 体系混乱度增大, 因此, 该反应是熵驱动过程. 而配合物的标准摩尔生成焓是绝对值很大的负值, 与构成它的游离配体相比, 由于形成了离域的大共轭体系, 能量更低, 结构更稳定. 对比 La、Ce 和 Nd 配合物的生成焓、配位反应焓及其六水硝酸盐的生成焓(图 6), 结果发现, 它们呈同步变化趋势, 表现出相同的变化规律, 即它们所对应的热焓值不随稀土原子序数单调变化, Ce 化合物的热焓变化均大于 La 和 Nd 化合物的热焓变化.

5 结论

综上所述, 在三种新颖配合物 $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)中, 水杨酸和烟酸均是脱去质子后以羧酸根与稀土离子配位, 烟酸

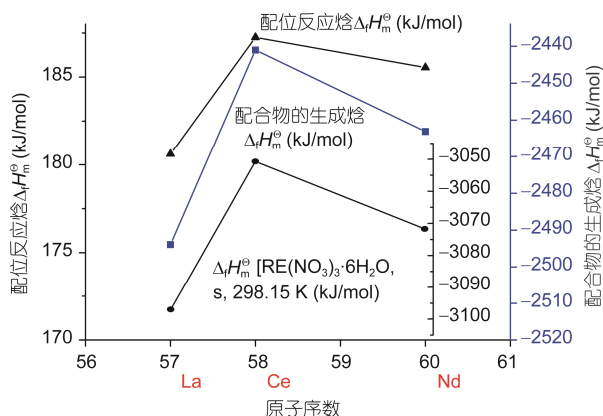


图6 三元配合物生成焓与相应配位反应焓、六水稀土硝酸盐生成焓的比较

吡啶环上的氮原子和水杨酸的羟基均没有参与配位. 配合物具有良好的热稳定性, 作为典型的 Lewis 硬酸, 稀土离子与配阴离子的成键以离子型为主, 兼有部分共价性. 在改进的恒温体系中, 测得配合物的溶解焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为: $-(9.548 \pm 0.207)$ 、 $-(9.679 \pm 0.239)$ 和

$-(7.693 \pm 0.171)$ kJ/mol; 进而估算其标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 分别为: (180.61 ± 0.72) 、 (187.25 ± 0.68) 和 (185.54 ± 0.76) kJ/mol; 三元配合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为: $-(2493.9 \pm 2.9)$ 、 $-(2441.0 \pm 2.8)$ 和 $-(2463.1 \pm 2.9)$ kJ/mol.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21273190)、湖南省科技计划项目(2012TP4021-6)、“湘南稀贵金属配合物及其应用”湖南省重点实验室开放课题重点项目(2012XGJSZD03)、“应用化学”湖南省重点学科、湖南省普通高校“十二五”专业综合改革试点项目(湘教通[2012]266 号)和湖南省普通高校实践教学建设项目(湘教通[2013]295 号)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Zhou J, Wang LF, Wang JY, Tang N. Synthesis, characterization, antioxidative and antitumor activities of solid quercetin rare earth(III) complexes. *Inorg Biochem*, 2001, 83: 41–48
- 2 Liu JY, Ren N, Zhang JJ, Zhang CY. Preparation, thermodynamic property and antimicrobial activity of some rare-earth(III) complexes with 3-bromo-5-iodobenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Thermochim Acta*, 2013, 570: 51–58
- 3 Li X, Li QG, Zhang H, Hu JL, Yao FH, Yang DJ, Xiao SX, Ye LJ, Huang Y, Guo DC. Synthesis and bioactive studies of complex 8-hydroxyquinolino-bis-(salicylato) yttrium(III). *Biol Trace Elem Res*, 2012, 147: 366–373
- 4 陈芳, 陆江林, 邓真丽. 稀土水杨醛氨基酸 Schiff 碱配合物的合成及抑菌作用. *化学世界*, 2011, 52: 705–707
- 5 Xiao SX, Jiang JH, Li X, Zheng XF, Xiao HY, Ye LJ, Li QG. Synthesis, characterization, and thermochemical study on complexes of praseodymium(III) with niacin or 8-hydroxyquinoline. *Chem Eng Data*, 2013, 58: 2868–2874
- 6 Xiao SX, Li AT, Jiang JH, Huang S, Xu XY, Li QG. Thermochemical analysis on rare earth complex of gadolinium with salicylic acid and 8-hydroxyquinoline. *Thermochim Acta*, 2012, 548: 33–37
- 7 李强国, 杨德俊, 李旭, 叶丽娟, 魏得良, 肖圣雄. RE(Hsal)₂·(tch)·2H₂O 配合物与大肠杆菌作用的热力学研究. *化学学报*, 2008, 66: 2686–2692
- 8 Hakin AW, Liu JL, Erickson K, Munoz JV. Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of Pr(ClO₄)₃(aq), Gd(ClO₄)₃(aq), Ho(ClO₄)₃(aq), Tm(ClO₄)₃(aq) at $T = (288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15)$ K and $p = 0.1$ MPa. *J Chem Thermodyn*, 2004, 36: 773–786
- 9 Liu BP, Tan ZC, Yu HG, Lan XZ, Zhang DS, Liu P, Sun LX. Thermodynamic properties of [Ho₂(Ala)₄(H₂O)₈]Cl₆ (Ala = alanine). *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19: 445–449
- 10 Di YY, Tan ZC. Low-temperature heat capacities and thermochemistry on the complex of erbium perchlorate with L- α -glycine [Er₂(L-Gly)₂(H₂O)₁₂](ClO₄)₆·4H₂O(s). *Acta Chim Slov*, 2007, 54: 761–768
- 11 Liu JY, Ren N, Zhang JJ, He SM, Wang SP. Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2,4-dichlorobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 6156–6163
- 12 Yu HG, Liu Y, Tan ZC, Dong JX, Zou TJ, Huang XM, Qu SS. A solution-reaction isoperibol calorimeter and standard molar enthalpies of formation of Ln(hq)₂Ac (Ln = La, Pr). *Thermochim Acta*, 2003, 401: 217–224
- 13 肖圣雄, 肖航英, 舒健, 郑小芳. 维生素 B3 与水杨酸镧三元配合物的合成和表征. *稀土*, 2013, 34: 90–94
- 14 Weast RC. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 69th Ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 1988–1989
- 15 Cox JD, Wagman DD, Medvedev VA. *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1984
- 16 Sato-Toshima T, Kamaguchi A, Nishiyama K, Sakiyama M, Seki S. Enthalpies of combustion of organic compounds. IV. Acetaneilide and nicotinic acid. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, 56: 51–54
- 17 Sabbah R, Le THD. Etude thermodynamique des trois isomeres de l'acide hydroxybenzolque. *Can J Chem*, 1993, 71: 1378–1383

Synthesis, spectral and thermochemical properties of three novel ternary complexes $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)

XIAO ShengXiong^{1,2}, JIANG JianHong^{1,2}, LI Xu^{1,2}, ZHENG XiaoFang², XIONG WeiWei², LI ChuanHua^{1,2}, YE LiJuan^{1,2}, LI QiangGuo^{1,2*}

1 Hunan Provincial Key Laboratory of Xiangnan Rare-Precious Metals Compounds Research and Application, Chenzhou 423043, China

2 Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan University, Chenzhou 423043, China

*Corresponding author (email: liqiangguo@163.com)

Abstract: A new class of ternary rare earth complexes, $[\text{RE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), were synthesized from salicylic acid, vitamin B3 with rare earth nitrate by homogeneous precipitation method in a 20% aqueous ethanol. Their compositions and structures were characterized by elemental analysis, chemical analysis, molar conductance, UV spectra, IR spectra and thermogravimetric analysis. Two ligands of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ and $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ were bidentate-coordinated with RE^{3+} ion by removing the proton from the hydroxyl group, the coordination of rare earth was priority to the ionic bond, both part of covalency. The nitrogen atom of pyridine ring and the phenolic hydroxyl oxygen were not involved in coordination. At a constant temperature of 298.15 K, the dissolution enthalpies of the reactants and products of the RE^{3+} coordination reactions in the optimal calorimetric solvent were determined by an advanced solution-reaction isoperibol microcalorimeter. According to Hess's law, the thermochemical cycle was designed and the standard molar enthalpies of reaction of the RE^{3+} complexes were determined to be: (180.61 ± 0.72) , (187.25 ± 0.68) , (185.54 ± 0.76) kJ/mol. And then, the standard molar enthalpies of formation of the RE^{3+} complexes were calculated to be: $\Delta_f H_m^\ominus [\text{La}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2493.9 \pm 2.9)$, $\Delta_f H_m^\ominus [\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2441.0 \pm 2.8)$, $\Delta_f H_m^\ominus [\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}] = -(2463.1 \pm 2.9)$ kJ/mol.

Keywords: homogeneous precipitation method, rare earth complexes, aromatic carboxylic acid, spectral characteristics, standard molar enthalpies of formation