[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

新型镧三元配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成和热化学性质

吕雪川¹ 谭志诚^{2,3,*} 高肖汉¹

(¹ 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001; ² 中国科学院大连化学物理研究所, 热化学实验室, 辽宁 大连 116023; ³ 中国科学院大连化学物理研究所, 中国离子液体实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 合成了新型镧三元配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Glu, 谷氨酸; Im, 咪唑). 用高精度全自动绝热量热计测定了该配合物晶体 80–390 K 温区的热容, 利用实验热容数据, 建立了热容随温度变化的多项式方程; 根据焓、熵与热容的关系, 求出了配合物在 80–390 K 温区内相对于 298.15 K 的标准热力学函数($H_f-H_{298.15}$)和($S_f-S_{298.15}$). 绝热量热和差示扫描量热(DSC)分析均发现配合物在 216 和 246 K 附近存在玻璃态和晶型转变, 其机理可能是配合物中高氯酸根离子重取向运动. 用热重法(TG)检测了配合物的高温热稳定性并提出了可能的热分解机理.

关键词: 热容; $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 绝热量热法; 热力学函数; 相转变; 热稳定性
中图分类号: O642.3

Synthesis and Thermochemical Properties of New Ternary Lanthanum Complex $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

LÜ Xue-Chuan¹ TAN Zhi-Cheng^{2,3,*} GAO Xiao-Han¹

(¹School of Chemistry and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, P. R. China; ²Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ³China Ionic Liquid Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: A new ternary lanthanum complex, $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Glu: glutamic acid, Im: imidazole), was synthesized and its thermodynamic properties were studied. Heat capacities of the complex were measured with a high-precision automatic adiabatic calorimeter over a temperature range from 80 to 390 K and the thermodynamic functions ($H_f-H_{298.15}$) and ($S_f-S_{298.15}$) were derived from the heat capacity data with a temperature interval of 5 K. Glass and phase transitions of the new complex at around 216 and 246 K were observed both by adiabatic calorimetry and differential scanning calorimetry (DSC) analyses. Thermodynamic data of the phase transitions were calculated and the transition mechanism was determined to be a re-orientational process of the perchlorate ions in the complex. The thermal stability of the complex was tested by the thermogravimetric (TG) technique and a possible mechanism for its decomposition was proposed.

Key Words: Heat capacity; $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Adiabatic calorimetry; Thermodynamic function; Phase transition; Thermal stability

稀土离子具有独特的生理化学性质, 而氨基酸 并通过多种途径进入生物体内, 人们迫切希望了解
又是人体的基本结构单元, 随着稀土广泛进入环境, 稀土的生理作用, 以及稀土在生物体内的远期效

Received: May 13, 2009; Revised: June 23, 2009; Published on Web: August 10, 2009.

*Corresponding author. Email: tzc@dicp.ac.cn; Tel: +86-411-84379199.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20373072, 20753002).

国家自然科学基金(20373072, 20753002)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

应. 稀土氨基酸配合物的研究始于上个世纪初, 1928 年, Pfeiffer^[1]合成了第一个稀土氨基酸配合物 $\text{La}(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1975 年, Anghileri^[2]发现该化合物具有抗癌作用. 此后, 稀土氨基酸配合物的合成及其性质逐渐被认识^[2-5], 并在农业、医药和生物等领域获得广泛应用^[6-9]. 已合成的各类稀土氨基酸配合物有 200 多种, 对配合物各种基本性质的研究涉及到光学、电学、生物化学和热力学等广阔的领域^[10-12]. 但在所有配合物基本性质的报道中, 有关热力学性质的研究比较少, 更缺乏一些新型稀土氨基酸配合物热力学性质和重要的热力学数据, 如热容和标准热力学函数等. 这就在很大程度上限制了这类化合物新品种的开发和应用, 因此急需对新型稀土氨基酸配合物进行热化学研究.

本文合成了尚未见文献报道的镧、氨基酸配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 通过高精度全自动绝热量热仪测定其热力学函数, 并用绝热量热法、扫描量热法和热重分析法研究配合物的热力学性质和热稳定性.

1 实验部分

1.1 配合物合成

La_2O_3 : 上海化学试剂有限公司(分析纯); HClO_4 : 天津市光复精细化工研究所(分析纯); 谷氨酸(Glu): 北京奥博星生物技术责任有限公司(BR); 咪唑(Im): 天津市光复精细化工研究所(分析纯).

粗称 10 g 的 La_2O_3 , 溶于 1:1(体积比)的高氯酸, 使 La_2O_3 稍微过量, 在 60 °C 水浴中搅拌 3 h, 然后过滤, 用 50 mL 容量瓶定容, 二甲酚橙 XO 作指示剂, 六次甲基四胺为缓冲液, 用乙二胺四乙酸(EDTA) ($0.0111 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 平行滴定三次, 确定其中稀土离子的浓度. 根据 La^{3+} 浓度, 取一定体积溶液, 按 $n_{\text{La}^{3+}}:n_{\text{Glu}}:n_{\text{Im}}=1:1:1$ 的比例, 称取相应量的谷氨酸和咪唑放入三角烧瓶, 置 60 °C 水浴中反应 5 h 后, 再在 80 °C 水浴上浓缩 5 h, 最后放冰箱内控制温度为 -4 °C, 静置一个月左右得到配合物晶体.

1.2 配合物表征

配合物中 La^{3+} 的质量分数用 EDTA 滴定; C, H, N 质量分数采用 PE-2400II 元素分析仪分析. 结果如下(括号中为理论值): C, 18.363%(18.883%); H, 2.736%(2.805%); N, 12.964%(12.452%); La^{3+} , 9.423%(9.507%). 通过计算确定化学式为 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

用 Bruker 公司 Equinox 55 型红外光谱仪(KBr 压片)测定配合物的红外光谱. 合成的配合物与两种配体相比, 某些特征峰发生了明显位移, 强度也有很大改变, 说明 La^{3+} 与 Glu 以及 Im 均发生了配位作用. Glu 和配合物中羧基的对称和非对称伸缩振动 ($\nu_s(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$) 在 1600–1590 cm^{-1} 范围内引起的强谱带以及在 1425–1395 cm^{-1} 范围内引起的弱谱带都有位移, 说明 La^{3+} 离子与谷氨酸羧基形成配合物. 且 $\Delta\nu=\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)$ 降低, 说明羧基在配合物中离子化更完全, La^{3+} 与羧基形成化学键共价成分很少. 配合物在 540–550 cm^{-1} 的吸收属于 $\text{La}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 进一步证明 La^{3+} 离子和氧原子发生配位作用. Im 的 $-\text{C}=\text{N}-$ 伸缩振动峰 1670 cm^{-1} 红移了 30–60 cm^{-1} , 固态 Im 中由于分子氢键, 在 2400–3300 cm^{-1} 出现较宽范围的 $\nu(-\text{NH}-)$ 吸收带, 在配合物中发生了紫移, 位移数值较大, 说明 Im 的 3 位 N 参与了配位作用. 配合物在 3400 cm^{-1} 附近宽而强的吸收峰是水的一 OH 伸缩振动, 说明配合物中有水分子的存在.

1.3 量热及热分析

绝热量热法是获取物质热容和热力学数据最可靠的实验方法^[13-16], 样品低温热容测定和相关低温热力学性质研究, 是用中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室建立的精密自动绝热量热装置^[17,18]进行的. 量热实验所用样品量为 1.23975 g.

差示扫描量热使用法国 Setaram 公司 Setaram DSC 141 型热分析仪, 实验温区为 180–300 K, 保护气为高纯氮气(99.999%), 气体流速为 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

热重分析使用日本岛津公司 DT-20B 型热重分析仪, 实验温区为 300–850 K, 保护气为高纯氮气(99.999%), 气体流速为 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的低热容及相转变

配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 实验摩尔热容随温度变化曲线如图 1 所示. 由图 1 可见, 在 80–212 K 热容曲线平滑上升, 216.14 K 处出现一微小转折. 根据实验结果以及相关文献报道资料^[18-20]推测, 转折可能是配合物的玻璃态转变. 237–250 K 之间出现一尖锐的吸热峰, 峰温 $T_{\text{m}}=245.49$

图1 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容随温度变化曲线

Fig.1 Experimental molar heat capacity of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a function of temperature

Inset figure refers to experimental molar heat capacities of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the temperature range from 200 to 225 K

K, $\Delta H_{\text{tran}}=11.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tran}}=45.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 推测可能是配合物的晶型转变. 346–375 K 之间出现一小的吸热峰, 峰温 $T_{\text{tran}}=370.73 \text{ K}$. 根据实验结束后样品的状态和峰形特点, 推测此吸热峰为配合物脱结晶水所引起.

配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的低温(180–300 K)DSC 曲线如图 2 所示. 从图中可以看出在 180–300 K 温度范围内, 配合物的 DSC 曲线上存在两个吸热峰, 这与绝热量热实验结果相一致, 第一个峰的峰温为 217.83 K, 在热容曲线上表现为一个阶梯, $\Delta H_{\text{tran}}=3.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tran}}=15.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 第二个峰的峰温为 246.94 K, $\Delta H_{\text{tran}}=10.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tran}}=40.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

图2 180–300 K 温区 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the temperature range from 180 to 300 K

2.2 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的低温相变机理

Chang 等^[19]报道了金刚烷 5–350 K 的热容和热力学性质, 发现有规则结构物质晶体在低温区会发生相转变, 在热容曲线上出现相变峰, 这与晶格的微小变化以及分子自由度有关. Anna 等^[20]报道了 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ 在 150.6 K 的相转变, 实验表明相变与晶体结构变化有关. 高氯酸根离子(ClO_4^-)在结构重取向(re-orientation)过程中运动速度的改变, 导致低温下升温过程中配合物晶体结构的转变. Yukawa 等^[21]通过热容测量发现了 $(\text{TMA})[\text{Sm}\{\text{Ni}(\text{pro})_2\}_6](\text{ClO}_4)_4$ 和 $(\text{TMA})_2[\text{Sr}\{\text{Ni}(\text{pro})_2\}_6](\text{ClO}_4)_4$ 两种配合物晶体在低温下的玻璃态转变和晶型转变都与高氯酸根离子有关, 并通过晶体结构测定结果分析了这两种转变的微观机制. 认为玻璃态转变是由于 ClO_4^- 重取向运动由“冻结”到“开始”引起的, 而随后的晶型转变, 则是由于 ClO_4^- 重取向运动由“有序”到“无序”. 从微观结构考虑, 在常温下 ClO_4^- 的取向是无序的, 对于每个 ClO_4^- 至少有 6 个不同的取向. 这种有序/无序的取向运动实质是离子之间氢键的相互作用过程. 他们还提出, 晶体中离子的位置, 通常被认为是固定的, 但实际上是处于一种在允许的稳定性范围内重取向运动的无序态, 重取向过程比离子移动振动的时间长, 在低温下即引起玻璃态转变.

在绝热量热实验和差式扫描量热实验中都发现配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在 216 和 246 K 附近具有能量变化过程. 根据配合物结构特点, 实验结果以及相关文献报道资料推测, 热容曲线在 216.14 K 的转折可能是配合物的玻璃态转变, 由配合物的 ClO_4^- 重取向运动从“冻结”到“开始”的过程引起; 根据峰的位置在 273 K 以下, 峰形高而尖锐, 最高点与最低点的差值约有一个数量级的突跃, 推测 245.49 K 的热容峰可能是配合物的晶型转变, 为 ClO_4^- 由“有序”到“无序”的重取向运动所引起.

2.3 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的低温热容和热力学函数

配合物的实验摩尔热容数据见表 1.

采用最小二乘法, 将热容曲线上两峰以外的三段平滑区的实验摩尔热容对折合温度进行拟合, 得到各温度区间的多项式方程如下:

$$C_{p,m}=1077.3+332.14x-32.115x^2+146.67x^3+$$

$$156.34x^4-116.7x^5-83.148x^6 \quad (T=80-212 \text{ K})$$

上式中 x 为折合温度, $x=(T-146)/66$, T 是实验温度,

表 1 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容
Table 1 Experimental molar heat capacities of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T/K	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
80.82	771.21	186.39	1308.1	287.39	1875.9
84.95	746.50	189.45	1338.4	290.34	1895.5
87.67	769.39	192.47	1360.4	293.18	1914.2
90.52	789.31	195.48	1377.6	296.10	1965.7
93.47	804.33	198.46	1401.6	299.07	1951.7
96.54	816.34	198.46	1401.6	301.99	1973.3
99.52	827.97	198.46	1401.6	304.90	1961.9
102.44	840.49	201.42	1418.9	307.81	1989.4
105.30	854.22	204.36	1436.6	310.70	2015.2
108.28	871.00	207.30	1456.4	313.68	2055.0
111.36	886.91	210.22	1474.5	316.74	2092.8
114.38	903.41	213.13	1496.8	319.79	2129.1
117.36	920.93	216.14	1561.8	322.82	2164.4
120.28	937.89	219.24	1605.3	325.84	2206.6
123.16	952.17	222.32	1648.9	328.85	2249.6
126.15	971.40	225.36	1691.6	331.85	2294.5
129.26	989.14	228.33	1734.3	334.83	2343.3
132.32	1004.8	231.33	1776.2	337.80	2391.0
135.35	1022.6	234.44	1806.6	340.75	2439.6
138.35	1034.8	237.46	1879.0	343.69	2496.6
141.31	1052.2	240.42	2111.6	346.60	2531.2
144.24	1070.0	243.35	2690.3	349.58	2639.0
147.14	1083.4	245.48	13312.8	352.67	2685.4
150.16	1103.0	249.81	1899.9	355.73	2697.6
153.28	1114.9	254.85	1701.5	358.77	2762.6
156.37	1131.6	257.71	1684.6	361.79	2847.5
159.44	1148.1	260.47	1745.5	364.78	2954.1
162.47	1159.2	263.31	1717.4	367.74	3099.6
165.47	1177.1	266.31	1703.4	370.73	3338.7
168.44	1196.7	269.31	1700.2	373.89	2574.9
171.39	1211.5	272.32	1717.4	377.08	2561.9
174.31	1224.9	275.41	1736.2	380.17	2576.2
177.20	1242.1	278.44	1762.3	383.25	2591.1
180.21	1262.6	281.41	1797.1	386.34	2604.3
183.31	1282.7	284.41	1811.6		

拟合相关系数 $R^2=0.9995$;

$$C_{p,m}=1959.9+319.37x+16.123x^2+349.25x^3+163.14x^4-278.09x^5 \quad (T=256-346 \text{ K})$$

上式中 $x=(T-301)/45$, $R^2=0.9945$;

$$C_{p,m}=2580.3+29.196x-0.0436x^2-2.7265x^3 \quad (T=375-387 \text{ K})$$

上式中 $x=(T-381)/6$, $R^2=0.9999$.

利用以上三个多项式方程可以计算出该配合物在 80–387 K 温区的舒平热容值, 根据热容和热力学函数的基本关系式, 将该配合物的热容随温度变化的多项式方程进行数值积分, 并考虑到 216.14、245.49 和 370.73 K 附近的转变过程的焓变和熵变,

计算出该配合物相对于 $T=298.15 \text{ K}$ 的标准热力学函数值($H_T-H_{298.15}$)和($S_T-S_{298.15}$), 在 80–387 K 温度区间每隔 5 K 的热容和标准热力学函数值列于表 2.

2.4 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性

配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线(300–720 K)见图 3. 从图中可见配合物存在两个热流峰, 第一个为吸热峰, 峰温 485 K; 第二个为放热峰, 峰温 560 K, 峰宽在 550–600 K 之间. 结合 TG 曲线(图 4)分析, 推断第一个小峰是由于配合物中氨基酸分解吸热所致, 第二个大峰则是由于高氯酸根分解放出大量热引起.

表 2 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的标准热力学函数值
Table 2 Standard thermodynamic function data of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T K	$C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15})$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	T K	$C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15})$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
80	756.27	-230.39	-1496.1	205	1444.1	-99.705	-543.89
85	768.05	-227.59	-1449.9	210	1472.0	-92.431	-508.76
90	784.10	-224.35	-1405.6	215-255	transition	-	-
95	803.99	-220.77	-1362.7	260	1705.2	-58.421	-245.14
100	827.10	-216.93	-1320.9	265	1693.9	-52.718	-212.80
105	852.72	-212.86	-1280.0	270	1713.2	-46.469	-180.97
110	880.06	-208.59	-1239.7	275	1749.5	-39.571	-149.21
115	908.40	-204.15	-1199.9	280	1792.8	-32.012	-117.32
120	937.07	-199.55	-1160.6	285	1836.9	-23.841	-85.221
125	965.54	-194.80	-1121.8	290	1878.5	-15.133	-52.925
130	993.43	-189.90	-1083.3	295	1916.8	-5.9730	-20.485
135	1020.5	-184.87	-1045.3	298.15	1939.7	0.0000	0.000
140	1046.7	-179.70	-1007.8	300	1952.8	3.5752	12.043
145	1072.3	-174.40	-970.62	305	1988.7	13.483	44.630
150	1097.3	-168.98	-933.86	310	2027.4	23.775	77.287
155	1122.4	-163.43	-897.49	315	2072.1	34.546	110.08
160	1148.0	-157.75	-861.46	320	2125.4	45.969	143.11
165	1174.5	-151.95	-825.74	325	2189.0	58.304	176.53
170	1202.7	-146.00	-790.25	330	2263.1	71.905	210.49
175	1232.8	-139.91	-754.95	335	2345.7	87.222	245.13
180	1265.2	-133.66	-719.75	340	2432.2	104.80	280.52
185	1299.7	-127.24	-684.61	350-370	transition	-	-
190	1336.1	-120.63	-649.47	375	2553.8	299.81	1287.5
195	1373.5	-113.83	-614.30	380	2575.4	312.63	1321.5
200	1410.2	-106.85	-579.10	385	2598.9	325.57	1355.3

配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线(300–830 K)见图 4。从图中可见配合物热分解过程分三个步骤,根据失重百分率和所处的温度区间分析配合物可能的热分解机理如下:

图 3 300–720 K 温区 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the temperature range from 300 to 720 K

图 4 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线
Fig.4 TG curve of $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

是热分解过程对应的实际失重质量分数和理论失重质量分数.

3 结 论

合成了新型镧三元配合物 $\text{La}(\text{Glu})(\text{Im})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 用高精度全自动绝热量热仪和热分析方法研究了该配合物的热力学性质. 发现该配合物在 216 和 246 K 附近存在玻璃态和晶型转变, 可能是配合物中高氯酸根离子重取向运动所引起.

References

- 1 Pfeiffer, L. Z. *Phys. Chem.*, **1928**, **22**: 133
- 2 Anghileri, L. J. *Arzneimittelforschung*, **1975**, **25**: 793
- 3 Guo, B. S. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1985**, **3**: 89 [郭伯生. 中国稀土学报, **1985**, **3**: 89]
- 4 Olczak-Kobza, M. *Thermochim. Acta*, **2004**, **419**: 67
- 5 Ma, A. Z.; Li, L. M.; Xi, S. Q. *Chin. J. Appl. Chem.*, **1995**, **12**: 48 [马爱增, 李来明, 席时权. 应用化学, **1995**, **12**: 48]
- 6 He, S. Y.; Song, D. S.; Guo, A. L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1995**, **13**: 368 [何水样, 宋迪生, 郭爱莲. 中国稀土学报, **1995**, **13**: 368]
- 7 Li, Z. C.; Liu, C. Q.; Tan, K. J.; Ren, S. G. *Chin. J. Med. Chem.*, **1999**, **9**: 13 [黎植昌, 刘焯清, 谭克俊, 任绍光. 中国药物化学杂志, **1999**, **9**: 13]
- 8 Gao, S. L.; Yang, X. W.; Ji, M.; Liu, J. R.; Shi, Q. Z. *Thermochim. Acta*, **1998**, **323**: 13
- 9 Wu, X. M.; Liu, Y.; Qu, S. S.; Zhang, D. S.; Liu, P.; Wang, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**: 956 [吴新民, 刘义, 屈松生, 张大顺, 刘平, 王春艳. 物理化学学报, **2001**, **17**: 956]
- 10 Wu, X. M.; Liu, J. H.; Li, W.; Qi, C. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 942 [吴新民, 刘建华, 李巍, 戚传松. 物理化学学报, **2006**, **22**: 942]
- 11 Yang, R.; He, S. Y.; Gu, A. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 610 [杨锐, 何水样, 顾爱萍. 物理化学学报, **2003**, **19**: 610]
- 12 Liu, B. P.; Tan, Z. C.; Lu, J. L.; Lan, X. Z.; Sun, L. X.; Xu, F.; Yu, P.; Xing, J. *Thermochim. Acta*, **2003**, **397**: 67
- 13 Gurevich, V. M.; Gavrichiev, K. S.; Polyakov, V. B.; Clayton, R. N.; Mineev, S. D.; Hu, G.; Gorbunov, V. E.; Golushina, L. N. *Thermochim. Acta*, **2004**, **421**: 179
- 14 Schnelle, W.; Gmelin, E. *Thermochim. Acta*, **2002**, **391**: 41
- 15 Suga, H. *Thermochim. Acta*, **2000**, **355**: 69
- 16 Jeong, Y. H. *Thermochim. Acta*, **2001**, **377**: 1
- 17 Tan, Z. C.; Shi, Q.; Liu, B. P.; Zhong, H. T. *J. Therm. Ana. Cal.*, **2008**, **92**: 367
- 18 Tan, Z. C.; Liu, B. P.; Yan, J. B.; Sun, L. X. *J. Comput. Appl. Chem.*, **2003**, **20**: 265 [谭志诚, 刘北平, 颜君彪, 孙立贤. 计算机与应用化学, **2003**, **20**: 265]
- 19 Chang, S. S.; Westrum, E. F. *Thermodynamic Properties of Globular Molecules*, **1960**, **64**: 1547
- 20 Anna, M. M.; Edward, M.; Hetmanczyk, T.; Natkaniec, I.; Sciesinska, E.; Sciesinski, J.; Wrobel, S. *Chem. Phys.*, **2005**, **317**: 188
- 21 Yukawa, Y.; Igarashi, S.; Masuda, Y.; Oguni, M. *J. Mol. Struct.*, **2002**, **605**: 277