

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Sm(Val)Cl₃·6H₂O 低温热容及热化学性质张景楠^{1,3} 谭志诚^{1,*} 刘北平² 史全¹ 童波¹¹中国科学院大连化学物理研究所材料热化学实验室, 辽宁 大连 116023;²湖南文理学院化学化工系, 湖南 常德 415000; ³中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用精密绝热量热计测定了稀土氨基酸配合物[Sm(Val)Cl₃·6H₂O]在 80–376 K 温区的热容, 从实验热容值计算出了热力学函数($H_T-H_{298.15}$ 和 $S_T-S_{298.15}$). 在 308 K 附近, 配合物的热容出现一个大的跳跃, 可能是其玻璃化转变所致. 对该配合物进行热重测试, 得到了其可能的分解机理.

关键词: 稀土配合物; Sm(Val)Cl₃·6H₂O; 低温热容; 热力学函数; 热重分析
中图分类号: O642

Low-Temperature Heat Capacities and Thermochemistry Properties of Sm(Val)Cl₃·6H₂O

ZHANG Jing-Nan^{1,3} TAN Zhi-Cheng^{1,*} LIU Bei-Ping² SHI Quan¹ TONG Bo¹

¹Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ²Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, Hunan Province, P. R. China; ³Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

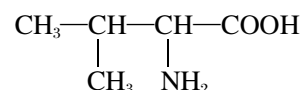
Abstract: Heat capacities of the complex of rare-earth element with valine [Sm(Val)Cl₃·6H₂O] were measured with a high-precision automatic adiabatic calorimeter over the temperature range from 80 to 376 K, and the thermodynamic unctions ($H_T-H_{298.15}$ and $S_T-S_{298.15}$) were calculated. A large step in heat capacity was detected around 308 K and this may be attributed to a glass transition corresponding to freezing of structural disorder. Thermal decomposition of this complex as studied by thermogravimetric (TG) technique and a possible mechanism for the decomposition was suggested.

Key Words: Rare-earth complex; Sm(Val)Cl₃·6H₂O; Low-temperature heat capacity; Thermodynamic functions; TG analysis

稀土离子具有独特的生理化学性质, 而 α -氨基酸又是人体蛋白质等与生命有关的单元物质, 1928年 Pfeiffer 合成了第一种稀土氨基酸配合物 La(Gly)₃Cl₃·3H₂O, 1975 年 Anghileri^[1] 发现了该化合物具有抗癌作用. 近二十年来, 稀土氨基酸配合物的合成及性质已经逐渐被人们认识并利用. 目前, 稀土氨基酸配合物已在农业、医药和生物等很多领域获得广泛应用^[2,3], 并且取得了不可估量的经济和社会效益, 因此对稀土氨基酸配合物的基础理论研究, 特别是热化

学性质的研究^[4,5], 具有很重要的现实意义.

人体所需的二十多种 α -氨基酸大部分都是单羧基的氨基酸, 缬氨酸(Val = Valine)就是其中的一种, 其分子式为



对于稀土缬氨酸配合物 Sm(Val)Cl₃·6H₂O, 我国研究者已经在合成、晶体结构、稳定常数以及热分解动力学^[6]等方面做了深入研究. 马爱增等人^[7]在水溶液

Received: March 4, 2008; Revised: March 19, 2008; Published on Web: June 6, 2008.

*Corresponding author. Email: tzc@dicp.ac.cn; Tel: +86411-84379199.

国家自然科学基金(20373072、20753002)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

中合成了 RE(Val)Cl₃·6H₂O(RE=La, Nd, Sm, Gd, Er), 测定了配合物的红外光谱, 对其主要红外吸收带进行了归属. 红外光谱结果表明, 缬氨酸以内盐的形式存在于配合物中, 并通过羧基与稀土离子配位, 6 个水分子也参与了配位. 研究者推测, La 和 Nd 配合物具有一维无限长链结构, 而 Sm、Gd 和 Er 配合物为双核配合物. 刘北平等人^[8]采用 pH 电位法测定了 RE(Val)Cl₃·6H₂O(RE=La, Nd, Sm, Gd, Er) 的逐级稳定常数. 实验结果表明, 氯化稀土缬氨酸配合物的第一级稳定常数(pK₁)远大于第二级稳定常数(pK₂), 且其稳定性随稀土原子序数的增加而增大; 实验也从另一个方面验证了氯化稀土缬氨酸配合物中稀土金属离子与缬氨酸的配位比为 1:1.

Sm(Val)Cl₃·6H₂O 的低温热容测定尚未见报道. 本文采用精密绝热量热计测定了 Sm(Val)Cl₃·6H₂O 在 80–376 K 温区的热容, 通过 TG 分析推测了该稀土氨基酸配合物的热分解机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Sm₂O₃ 纯度为 99.99% (湖南省稀土研究所), 缬氨酸(Val)为生化试剂, 实验所用 EDTA、NaOH、HCl 等均为分析纯试剂(沈阳化学试剂厂), 实验用水均为二次蒸馏水. 主要仪器有: PE-2400 II 型元素分析仪(PE 公司, USA)、80–400 K 温区的精密自动绝热量热计(中国科学院大连化学物理研究所)、ZRY-2P 型综合热分析仪(上海精密仪器公司).

1.2 配合物的合成

由稀土氧化物(Sm₂O₃, 纯度 99.99%)与盐酸反应制备稀土氯化物(SmCl₃·nH₂O). 将稀土氯化物与缬氨酸按摩尔比为 1:1 混合在适量的蒸馏水中, 在 85–95 °C 水浴上加热搅拌至固体物质完全溶解. 降低水浴温度至 75–80 °C, 继续反应 5–8 h, 加热浓缩至溶液呈粘稠状. 将浓缩液放置在盛有五氧化二磷的干燥器中缓慢挥发溶剂, 5–6 周后析出大量的固体. 用少量无水乙醇洗涤固体数次, 置于盛有硅胶的干燥器中至恒重.

用 EDTA 滴定法确定配合物中稀土离子含量, 莫尔法确定配合物中氯含量, 用 PE-2400 II 型元素分析仪测定 C、H、N 元素含量. 结果表明, 样品的纯度大于 99.90%, 可以满足低温量热研究以及其他实验测试要求.

1.3 低温热容测定

实验中, 使用中国科学院大连化学物理研究所量热实验室自行研制的精密自动绝热量热计^[9]测量该配合物的热容. 该量热计由样品池、内外二层绝热屏、两组示差热电偶和高真空室组成, 使用液氮作为冷媒, 样品池为内容积约 6 cm³ 的紫铜镀金容器. 在测试时真空室内保持 1×10⁻³ Pa 的真空度, 以消除对流传热.

实验前, 绝热量热计用标准物质 α-Al₂O₃ 标定, 在 78–400 K 温区内, 实验值与舒平值的偏差小于 ±0.2%, 与美国标准与技术研究院(NIST)的推荐值^[10]比较, 不确定度小于 ±0.3%.

绝热量热装置采用间歇式通入电能并随后测定平衡温度的方法, 加入能量与测定平衡温度交替进行. 每次加入能量的时间约 10 min, 每个热容测试点的温升约为 3 K. 温度平衡期控制样品池温度变化小于 5×10⁻³ K·min⁻¹.

热容测定实验中所用的 Sm(Val)Cl₃·6H₂O 样品质量为 4.26010 g.

1.4 热重分析

用 ZRY-2P 型综合热分析仪进行热重分析. 测试条件为: 在高纯氮(99.999%)气氛中进行, N₂ 流速为 120 mL·min⁻¹, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 样品质量为 9.25 mg.

2 结果与讨论

2.1 低温热容的测定

实验测得的摩尔热容见表 1. 将表 1 中摩尔热容 C_{p,m} 对绝对温度 T 作图, 见图 1. 摩尔热容 C_{p,m} 与绝对温度 T 的关系, 用最小二乘法拟合成如(1)和(2)多项式表示.

T 从 80 K 到 306 K:

$$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})=402.16729+183.06725x-45.62648x^2-6.39116x^3+11.98699x^4 \quad (1)$$

其中, x 为折合温度, $x=(T-193)/113$, T 是实验温度, 拟合曲线相关系数 R²=0.9991.

T 从 310 K 到 374 K:

$$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})=610.94947+48.06961x+8.96128x^2-0.88221x^3-2.39215x^4 \quad (2)$$

其中, $x=(T-342)/32$, 拟合曲线相关系数 R²=0.9985.

从图1可以看出, Sm(Val)Cl₃·6H₂O 在 80–306 K 和 310–374 K 两个温度区间, 热容曲线平滑上升, 这表明在以上两个温区, 样品是稳定的, 没有相变和热异常现象. 但在 308 K 左右处, C_{p,m}-T 曲线有一个较

表 1 $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容
Table 1 Experimental molar heat capacities of $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
80.40	187.05	157.25	334.47	230.03	462.61	306.47	549.91
83.55	193.55	160.19	338.85	233.04	465.26	309.63	568.59
86.60	200.27	163.15	343.92	236.09	469.32	312.57	573.60
89.55	207.09	166.13	350.57	239.15	470.91	315.50	577.28
92.49	215.25	169.09	356.52	242.73	475.85	318.50	579.87
95.34	223.53	172.06	363.15	246.27	478.08	321.56	584.91
98.13	229.96	175.05	370.97	249.24	480.35	324.61	590.21
100.84	235.99	178.00	378.14	252.21	483.05	327.66	592.91
104.51	242.97	180.97	383.84	255.16	487.33	330.69	596.80
108.28	250.29	183.96	388.31	258.10	490.40	333.72	599.01
111.20	256.46	186.92	393.32	261.12	491.88	336.74	601.80
114.14	262.10	189.92	399.51	264.19	497.14	339.75	607.69
117.12	265.76	192.93	403.92	267.25	501.59	342.76	612.00
120.07	271.11	195.92	407.79	270.29	505.94	345.75	617.50
123.02	276.84	198.89	414.45	273.32	507.74	348.73	624.09
126.00	282.11	202.54	420.38	276.34	510.60	351.77	628.93
128.97	287.92	206.16	426.01	279.34	514.24	354.88	631.87
131.94	293.01	209.10	427.17	282.34	517.38	357.97	636.78
134.90	297.07	212.09	433.24	285.31	521.70	361.05	641.76
137.86	302.13	215.05	438.95	288.27	524.18	364.12	647.71
140.82	305.34	218.00	443.68	291.21	528.24	367.18	652.91
143.78	313.44	220.99	446.42	297.29	536.56	370.23	658.33
146.74	317.48	224.03	449.46	300.36	541.54	373.28	663.90
149.69	322.04	227.06	456.42	303.42	545.74		
153.48	327.50						

$$M=481.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

大的跳跃. 这可能是配合物晶体结构发生玻璃化转变所致, 其它一些稀土氨基酸配合物的低温热容报道^[11-13]也出现过类似现象. 一些研究者^[14,15]认为, 玻璃化转变是由于一些物质晶体中特殊离子或基团重取向运动(reorientational motion)的“冻结”和“恢复”引起的. 在冷却过程中, 重取向运动被“冻结”, 晶体呈现取向“有序”(orientational order); 而在热容测定时, 温度逐渐升高, 当达到某一温度时, 晶体快速进

入取向“无序”(orientational disorder)状态. 从“有序”进入“无序”, 由于产生重取向熵, 使熵值迅速增大, 这就导致热容在此温度附近出现一个较大的跳跃. 同时, 这一热容异常现象也符合物质熵值与热容的关系:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad (3)$$

目前, 文献报道中^[11,13,15], 低温热容测定出现玻璃化转变的稀土氨基酸配合物多含有高氯酸根(ClO_4^-), 研究者^[15,16]对其产生机理也提出了比较合理的解释. 但本文研究的氯化稀土缬氨酸配合物的热容异常现象未见文献报道, 产生机理也不十分明确, 对其它一些氯化稀土缬氨酸配合物 $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Er}$) 进行低温热容测定时, 也发现类似的热容异常现象. 对于 $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热容异常现象的分析, 主要也是根据含有高氯酸根的稀土氨基酸配合物的玻璃化转变机理推测出的, 但两者还有一些不同之处. 首先, 含有高氯酸根的稀土氨基酸配合物的玻璃化转变温度比较低, 一般在 200 K 以下, 而氯化稀土缬氨酸配合物的玻璃化转变温度一般在 300 K 左

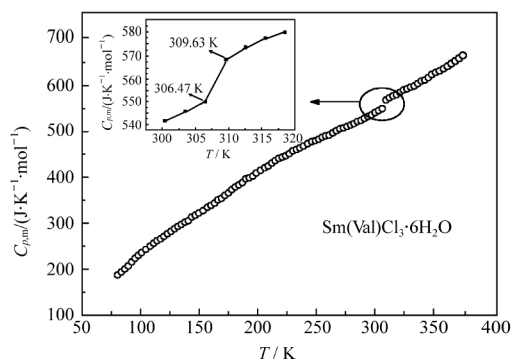


图 1 $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容随温度变化曲线
Fig.1 Experimental molar heat capacities of $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a function of temperature

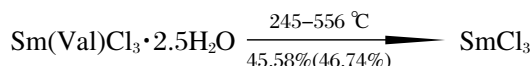
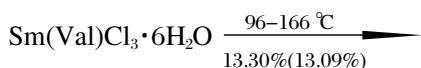
表 2 Sm(Val)Cl₃·6H₂O 的热力学函数
Table 2 The thermodynamic functions of Sm(Val)Cl₃·6H₂O

T/K	C _{p,m} /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	(H _T -H _{298.15})/kJ·mol ⁻¹	(S _T -S _{298.15})/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	T/K	C _{p,m} /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	(H _T -H _{298.15})/kJ·mol ⁻¹	(S _T -S _{298.15})/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
80	191.85	-83.73	-454.26	200	413.33	-47.04	-189.75
85	201.10	-82.74	-442.35	205	421.09	-44.96	-179.45
90	210.51	-81.72	-430.59	210	428.66	-42.83	-169.21
95	220.03	-80.64	-418.96	215	436.05	-40.67	-159.04
100	229.66	-79.52	-407.43	220	443.26	-38.48	-148.94
105	239.36	-78.34	-395.99	225	450.28	-36.24	-138.90
110	249.11	-77.12	-384.63	230	457.13	-33.97	-128.93
115	258.89	-75.85	-373.34	235	463.81	-31.67	-119.03
120	268.67	-74.53	-362.12	240	470.32	-29.34	-109.20
125	278.45	-73.17	-350.96	245	476.66	-26.97	-99.44
130	288.19	-71.75	-339.85	250	482.86	-24.57	-89.75
135	297.88	-70.28	-328.79	255	488.91	-22.14	-80.13
140	307.51	-68.77	-317.78	260	494.82	-19.69	-70.58
145	317.05	-67.21	-306.83	265	500.61	-17.20	-61.10
150	326.50	-65.60	-295.92	270	506.29	-14.68	-51.70
155	335.84	-63.95	-285.07	275	511.87	-12.14	-42.36
160	345.06	-62.24	-274.26	280	517.36	-9.56	-33.09
165	354.15	-60.50	-263.50	285	522.79	-6.96	-23.89
170	363.09	-58.70	-252.80	290	528.16	-4.34	-14.75
175	371.88	-56.87	-242.15	295	533.50	-1.69	-5.68
180	380.51	-54.99	-231.55	298.15	536.85	0.00	0.00
185	388.98	-53.06	-221.01	300	538.81	0.99	3.33
190	397.28	-51.10	-210.53	305	544.14	3.70	12.27
195	405.39	-49.09	-200.11				

右. 第二, 含有高氯酸根稀土氨基酸配合物在玻璃化转变之后, 往往出现固-固相变, 而在本文进行的氯化稀土缬氨酸配合物低温热容测试过程中, 未出现固-固相变. 这些不同可能与稀土氨基酸配体及结构有关, 但由于目前对氯化稀土缬氨酸配合物的研究还不充分, 所以对其玻璃化转变机理有待进一步深入研究.

2.2 配合物的热重测试及结果分析

图2给出了配合物Sm(Val)Cl₃·6H₂O的TG/DTG曲线. 从曲线上可以看出, TG曲线有两个明显的失重台阶; 与此相对应, 表示失重速率的DTG曲线(微商热重曲线)也出现了两个失重峰, 所以此种稀土氨基酸配合物在 29-1000 °C有两个明显的失重过程. 从每步失重的百分率分析, 推测此配合物可能的热分解机理如下:



其中箭头上方的两个温度数值分别为每步失重对应的起始及终止温度. 箭头下方的两个数值, 分别表示热分解过程对应的实际失重率及理论失重率(括号内数值).

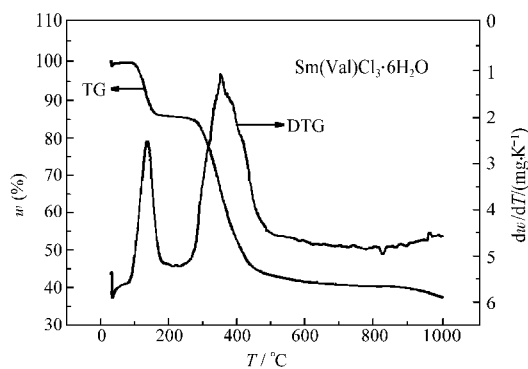


图 2 Sm(Val)Cl₃·6H₂O 的 TG/DTG 曲线
Fig.2 TG/DTG curves of Sm(Val)Cl₃·6H₂O

3 结 论

(1) 采用精密自动绝热量热计测定了稀土氨基酸配合物[Sm(Val)Cl₃·6H₂O]在80–376 K温区的热容. 在80–306 K和310–374 K两个温度区间, 热容曲线为平滑的上升曲线, 没有相转变和其他热异常现象发生, 因此, 在这两段温度区间内, 样品是稳定的.

(2) 在 308 K 左右处, 样品的热容曲线有一个较大的跳跃. 这可能是配合物晶体在快速降温过程中结构发生变化所致——玻璃化转变.

(3) 计算得到了稀土氨基酸配合物[Sm(Val)Cl₃·6H₂O]的热力学函数($H_T - H_{298.15}$ and $S_T - S_{298.15}$).

(4) 通过热重测试, 得到了该配合物可能的分解机理.

References

- Anghileri, L. *J. Arzneim-Forsch*, **1975**, **25**: 793
- He, S. Y.; Song, D. S.; Guo, A. L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1995**, **13**(4): 368 [何水祥, 宋迪生, 郭爱莲. 中国稀土学报, **1995**, **13**(4): 368]
- Li, Z. C.; Liu, C. Q.; Tan, K. J.; Ren, S. G. *Chem. J. Med. Chem.*, **1999**, **9**(1): 13 [黎植昌, 刘焯清, 谭克俊, 任绍光. 中国药物化学杂志, **1999**, **9**(1): 13]
- Lan, X. Z.; Tan, Z. C.; Liu, B. P.; Nan, Z. D.; Sun, L. X. *Thermochim. Acta*, **2003**, **402**: 183
- 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
- Wu, X. M.; Liu, J. H.; Li, W.; Qi, C. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(8): 942 [吴新民, 刘建华, 李巍, 戚传松. 物理化学学报, **2006**, **22**(8): 942]
- Ma, A. Z.; Li, L. M.; Xi, S. Q. *Chin. J. Appl. Chem.*, **1995**, **12**(3): 48 [马爱增, 李来明, 席时权. 应用化学, **1995**, **12**(3): 48]
- Liu, B. P.; Xiao, Z. G.; Zhang, D. S.; Li, L. *J. Hunan City Univ. (Natural Science Edition)*, **2004**, **13**(4): 50 [刘北平, 肖自光, 张大顺, 李琳. 湖南城市学院学报(自然科学版), **2004**, **13**(4): 50]
- Tan, Z. C.; Zhou, L. X.; Chen, S. X.; Yin, A. X.; Ye, J. C. *Science in China B*, **1983**, **26**(10): 1014 [谭志诚, 周立幸, 陈淑霞, 叶锦春. 中国科学 B, **1983**, **26**(10): 1014]
- Archer, D. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1993**, **22**: 1441
- Wu, X. M.; Tan, Z. C.; Lü, X. C.; Qu, S. S. *Thermochim. Acta*, **2006**, **441**(2): 199
- Lan, X. Z.; Tan, Z. C.; Liu, B. P.; Nan, Z. D.; Sun, L. X.; Xu, F. *Thermochim. Acta*, **2004**, **416**: 55.
- Lü, X. C. Ph. D. Dissertation. Dalian: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2006 [吕雪川. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2006]
- Tan, Z. C.; Nakazawa, Y.; Saito, K.; Sorai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, **74**: 1221
- Yukawa, Y.; Igarashi, S.; Masuda, Y.; Oguni, M. *J. Molecular Structure*, **2002**, **605**: 277
- Anna, M. M.; Edward, M.; Lukasz, H.; Ireneusz, N.; Ewa, S.; Jacek, S.; Stanislaw, W. *Chem. Phys.*, **2005**, **317**: 188