

LaL₃(NO₃)₃·(H₂O)₂·(C₂H₅OH)₂ 的晶体结构和生成反应焓变

赵庆山 周惠良 毛菊林 胡奇林* 刘万毅

(宁夏大学化学化工学院, 银川 750021)

关键词: 水合硝酸镧; 对二甲氨基苯甲醛缩三氮唑; 晶体结构; 微量热法; 热化学

中图分类号: O614.33[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)06-1124-05

Crystal Structure and Enthalpy Change of Formation Reaction for LaL₃(NO₃)₃·(H₂O)₂·(C₂H₅OH)₂

ZHAO Qing-Shan ZHOU Hui-Liang MAO Ju-Lin HU Qi-Lin* LIU Wan-Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract: The solid complex of lanthanum nitrate hydrate LaL₃(NO₃)₃·(H₂O)₂·(C₂H₅OH)₂ with 4-(*p*-dimethylamino-benzaldehydeamino)-4H-1,2,4-triazole (L) was synthesized in dry N₂ atmosphere and absolute alcohol. The composition of the complex was determined by chemical and elemental analyses. The crystal structure showed that La³⁺ was coordinated by ten oxygen atoms with three nitrates, two waters and two alcohols. It crystallizes in a monoclinic system, space group *Cc* with *a*=8.464 9(12) nm, *b*=17.593 3(19) nm, *c*=33.902(3) nm, *β*=90.152(2)°, *Z*=4. The enthalpies of solution of lanthanum nitrate hydrate and L in absolute alcohol at 298.15 K and the enthalpy change of liquid-phase reaction of formation for complex LaL₃(NO₃)₃·(H₂O)₂·(C₂H₅OH)₂ were determined by a microcalorimeter as (−35.254±0.004), (−59.687±0.017) and (−6.926±0.015) kJ·mol^{−1}, respectively. The enthalpy change of the solid-phase reaction of formation was obtained through a thermochemical cycle. CCDC: 727762.

Key words: lanthanum nitrate hydrate; 4-(*p*-dimethylaminobenzaldehydeamino)-4H-1,2,4-triazole (L); crystal structure; microcalorimetric method; thermochemistry

0 引 言

稀土是一类具有特殊结构和性质的元素,稀土元素不仅大量用于工业,而且在农业和医学领域也有广泛应用^[1,2]。其中,镧系离子以其独特的光、电、磁、催化和分析等性能而受到人们的广泛关注,并进行了大量的研究。镧系离子本身发光效率低,目前,设计并合成含有稀土离子 La³⁺和 Eu³⁺的超分子配合物,作为发光分子器件和荧光探针成为稀土配

位化学,材料科学,超分子化学,分析化学和生物化学等研究领域的热点课题之一^[3-8]。但对它们的热化学行为的研究鲜见文献报道。

本文在氮气气氛中,以无水乙醇为溶剂,硝酸镧与 4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛(L)反应制得了配合物 LaL₃(NO₃)₃·(H₂O)₂·(C₂H₅OH)₂,测定了其晶体结构,并用微量热法测定了 298.15 K 下的液相反应焓变,计算了固相生成反应焓变,为此类配合物的深入研究和应用提供了热力学依据。

收稿日期:2008-10-14。收修改稿日期:2009-03-15。

国家 973 前期预研项目(No.2006CB708606)和宁夏自然科学基金(No.2004-ZD01)。

*通讯联系人。E-mail: huqilin@nxu.edu.cn

第一作者: 赵庆山,男,26岁,硕士研究生,研究方向:配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂及量热实验

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇均为 A.R. 级, 4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛自制^[9], 无水乙醇用前经除水处理。

量热实验在 RD496-2000 型微量热计^[10]上进行, 实验前用焦耳效应确定热量计在 298.15 K 的量热常数为 $(72.193 \pm 0.027) \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$ 。测定 298.15 K 下优级纯 KCl 在去离子水中的溶解焓为 $(17.236 \pm 0.013) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $(17.241 \pm 0.018) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11] 十分接近, 准确度为 0.02%, 精密度为 0.2%。量热实验采用固-液或液-液试样分开方式, 将样品填装在体积为 15 mL 的不锈钢试样池中^[12,13], 热平衡后, 推下试管, 使反应物混合, 记录量热曲线。

1.2 配合物的合成和分析

将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛(L)分别溶于尽量少的无水乙醇中。在充满干燥 N_2 气的三口瓶中, 先加入硝酸镧的醇溶液, 在磁力搅拌下慢慢滴加 L 的醇溶液, 滴完后继续搅拌反应 2 h。将析出的沉淀滤去, 滤液静置挥发至有晶体析出。过滤所得样品用无水乙醇洗涤后置于真空干燥器中恒重, 备用。

La^{3+} 含量用 EDTA 滴定法测定; C, H, N, O 含量

用德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪测定。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.49 \text{ mm} \times 0.43 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm}$ 的晶体用于结构测定。晶体结构在 Bruker Smart-1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上测定。采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射光源 ($\lambda = 0.71073 \text{ nm}$) 和 ω - 2θ 扫描方式, 共收集 12 886 个衍射点, 其中 6 677 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.0283$), 6 407 个为可观测点 [$I > 2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。结构由直接法解出, 部分非氢原子坐标通过数轮差值 Fourier 合成确定。最终 $R = 0.0283$, $wR = 0.0435$ 。晶体属单斜晶系, 空间群 Cc , $a = 8.4649(12) \text{ nm}$, $b = 17.5933(19) \text{ nm}$, $c = 33.902(3) \text{ nm}$, $\beta = 90.152(2)^\circ$, $V = 5.0488(10) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2256$, $M_r = 1098.90$, $D_c = 1.466 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.992 \text{ mm}^{-1}$ 。

CCDC: 727762。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和单晶结构分析

配合物元素分析计算值(%): La 13.07, C 41.81, H 4.84, N 23.72, O 16.56; 实测值(%): La 13.04, C 41.75, H 4.89, N 23.70, O 16.62。其化学组成符合 $\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ 。

配合物的部分键长和键角数据列于表 1, 其结构示于图 1, 晶胞堆积图示于图 2。

表 1 配合物的主要键长与键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

La-O13	0.248 0(5)	N5-C11	0.145 1(11)	N14-C25	0.127 5(10)
La-O12	0.253 6(5)	N5-C10	0.146 0(11)	N15-C29	0.138 6(11)
La-O10	0.255 8(5)	N6-C13	0.131 2(12)	N15-C33	0.144 4(13)
La-O7	0.256 9(6)	N6-N7	0.139 7(10)	N15-C32	0.145 3(12)
La-O1	0.260 4(6)	N7-C12	0.128 4(11)	N16-O3	0.122 0(8)
La-O2	0.260 9(6)	N8-C13	0.134 7(10)	N16-O2	0.127 0(9)
La-O11	0.261 4(6)	N8-C12	0.135 5(10)	N16-O1	0.127 6(9)
La-O5	0.267 5(6)	N8-N9	0.140 7(8)	N17-O6	0.123 3(10)
La-O4	0.269 5(7)	N9-C14	0.127 3(10)	N17-O4	0.124 5(10)
La-O8	0.276 1(7)	N10-C18	0.137 1(11)	N17-O5	0.127 2(10)
N1-C2	0.130 2(11)	N10-C22	0.144 6(13)	N18-O9	0.122 1(9)
N1-N2	0.137 5(9)	N10-C21	0.145 2(13)	N18-O8	0.126 4(8)
N2-C1	0.131 9(11)	N11-C24	0.129 0(11)	N18-O7	0.126 5(9)
N3-C2	0.134 6(10)	N11-N12	0.137 4(9)	O10-C34'	0.144(3)
N3-C1	0.135 5(10)	N12-C23	0.132 5(11)	O10-C34	0.145(4)
N3-N4	0.139 4(9)	N13-C23	0.134 5(11)	O11-C36	0.143 8(11)
N4-C3	0.127 9(10)	N13-C24	0.136 6(11)		
N5-C7	0.137 4(10)	N13-N14	0.140 7(9)		

续表 1

O13-La-O12	164.1(2)	O13-La-O11	72.91(17)	O10-La-O4	92.7(2)
O13-La-O10	85.5(2)	O12-La-O11	120.0(2)	O7-La-O4	131.11(19)
O12-La-O10	78.6(2)	O10-La-O11	141.02(18)	O1-La-O4	91.2(2)
O13-La-O7	112.40(18)	O7-La-O11	138.0(2)	O2-La-O4	131.0(2)
O12-La-O7	65.27(18)	O1-La-O11	70.90(19)	O11-La-O4	69.2(2)
O10-La-O7	80.0(2)	O2-La-O11	70.67(19)	O5-La-O4	47.7(2)
O13-La-O1	122.66(18)	O13-La-O5	70.49(19)	O13-La-O8	65.66(17)
O12-La-O1	72.52(18)	O12-La-O5	104.04(18)	O12-La-O8	108.49(17)
O10-La-O1	146.21(18)	O10-La-O5	72.80(19)	O10-La-O8	70.4(2)
O7-La-O1	72.3(2)	O7-La-O5	152.4(2)	O7-La-O8	47.19(17)
O13-La-O2	77.53(18)	O1-La-O5	130.9(2)	O1-La-O8	102.4(2)
O12-La-O2	114.48(18)	O2-La-O5	134.5(2)	O2-La-O8	65.9(2)
O10-La-O2	136.3(2)	O11-La-O5	69.55(19)	O11-La-O8	124.60(18)
O7-La-O2	70.3(2)	O13-La-O4	115.10(19)	O5-La-O8	123.8(2)
O1-La-O2	49.18(18)	O12-La-O4	65.89(19)	O4-La-O8	163.12(19)

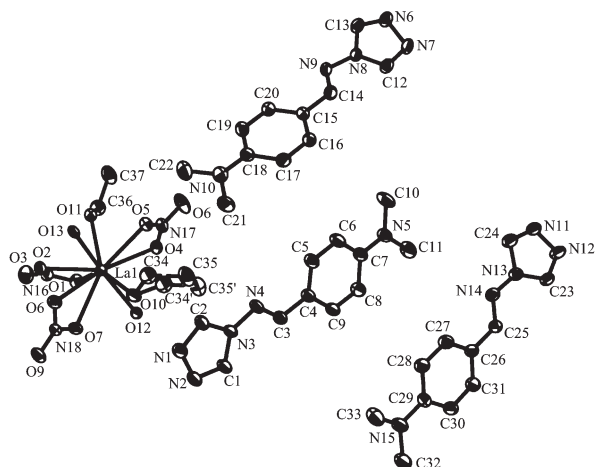


图 1 标题配合物的结构

Fig.1 Structure of the title complex

由图 1 可以看出,3 个硝酸根各通过 2 个氧原子、2 分子的乙醇和 2 分子水各通过 1 个氧原子与 La^{3+} 离子配位, La^{3+} 离子的配位数为 10, 参与配位的乙醇分子中有一个为二重无序, 在每个位置的占有率为 50%, 由于乙醇分子的位置无序导致晶体对称性的降低。La-O 的平均键长为 0.263 62 nm, 大于 La^{3+} 离子 O^{2-} 离子半径之和(约 0.246 nm), 故可认为在该配合物中, 镧与氧之间的化学结合并非以离子键结合, 而是以配位键相结合。从图 2 可看出, $\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ 中的 N12, N11, N7, N1, N6 和 N2 分别与 O10, O11, O12, O12, O13 和 O13 形成较弱的氢键, 氢键 O10-H10 $\cdots$ N12, O11-H11 $\cdots$ N11, O12-H12A $\cdots$ N7, O12-H12B $\cdots$ N1, O13-H13A $\cdots$ N6 和 O13-H13B $\cdots$ N2 中, H $\cdots$ N 的距离分

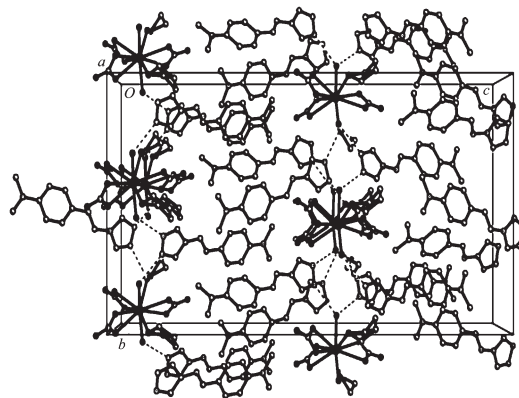


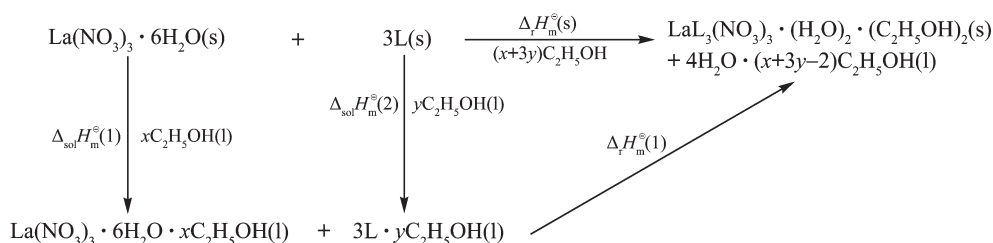
图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

别为 0.199 4, 0.202 1, 0.202 1, 0.203 5, 0.194 3 和 0.203 3 nm, N $\cdots$ O 的距离分别为 0.280 2, 0.283 4, 0.292 5, 0.278 0, 0.273 4 和 0.282 4 nm, 键角分别为 168.15°, 171.33°, 147.12°, 145.79°, 154.21° 和 154.52°。

2.2 标题配合物固相生成反应焓变计算

标题配合物的生成反应在无水乙醇中进行。先将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对 4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛(L)分别溶解在无水乙醇中得其标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 和 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$, 使醇合物按物质的量之比为 1:3 反应, 测得的热量即为液相反应焓变 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 。因此, 标题配合物固相反应焓变 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{s})$ 可按如下设计的热化学循环计算:



收集液相反应产物,并将其离心处理,目标物经滴定分析和元素分析,实验结果与理论计算结果相同。离心液经 ICP-AES 检测, La^{3+} 的残留浓度为 $2.9 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 即液相中几乎无 La^{3+} 存在。说明该液相反应是 100% 进行的。也就是说上述热化学循环是成立的, 所以有 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{s}) = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1) + 3\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2) + \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 。实验测得的 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$, $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$ 和 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 值分别列于表 2 和表 3。因此, 标题物的固相生成

反应焓变为 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{s}) = [(-35.254 \pm 0.004) + 3(-59.687 \pm 0.017) + (-6.926 \pm 0.015)] = (-221.241 \pm 0.070) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

综上所述, 标题固态配合物 $\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ 完全可以在无水乙醇中, 通过 4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛(L)与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应制得, 反应进行得很彻底。所得配合物标准摩尔生成焓说明该固态配合物有相当的稳定性, 其反应参数可为该配合物的可能大量生产提供必要的工艺参数。

表 2 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 和 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$ 的实验数据

Table 2 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ and $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2)$ experimental values

No.	M / mg	Q / mJ	$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	M / mg	Q / mJ	$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(2) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	5.97	-485.997	-35.249	1.43	-396.469	-59.681
2	6.03	-491.006	-35.258	1.39	-385.527	-59.704
3	6.08	-495.106	-35.260	1.50	-415.695	-59.655
4	6.07	-494.193	-35.253	1.44	-399.188	-59.673
5	6.13	-498.979	-35.246	1.53	-424.457	-59.718
6	5.98	-486.894	-35.255	1.57	-435.350	-59.690
Mean $\pm$ SD			-35.254 $\pm$ 0.004			-59.687 $\pm$ 0.017

表 3 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ 的实验数据

Table 3 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1)$ experimental value

No.	Q / mJ	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(1) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	-57.893	-6.936
2	-58.009	-6.950
3	-57.542	-6.894
4	-57.776	-6.922
5	-57.901	-6.937
6	-57.751	-6.919
Mean $\pm$ SD	-57.812 $\pm$ 0.122	-6.926 $\pm$ 0.015

参考文献:

- [1] GUO Bo-Sheng(郭伯生). *Rare Earths(Xitu)*, **1999**, **20**(1):64~67
- [2] Anghileri L J, Zenim-Forsch A. *Drug Res.*, **1973**, **25**(5):793~795
- [3] Richardson F S. *Chem. Rev.*, **1982**, **82**:541~552
- [4] Yoshioka N, Nishide H, Tsuchida E. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, **128**(1):135~138
- [5] Parker D, Dickins R S, Puschmann H, et al. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**:1977~2010

- [6] Zhu X J, Wang X L, Jiang C Q. *Anal. Biochem.*, **2005**,**341**: 299~307
- [7] Wang Y S, Feng L, Jiang C Q. *Spectrochim. Acta Part A*, **2005**,**61**:2909~2914
- [8] Bian W W, Jiang C Q. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**,**305**:861~865
- [9] Occhipinti G, Jensen V R, Bjorsvik H R. *J. Org. Chem.*, **2007**, **72**:3561~3564
- [10] Ji M, Liu M Y, Gao S L, et al. *Instrumentation Sci. Technol.*, **2001**,**29**:53~57
- [11] Marthada V K. *J. Res. NBS Standards*, **1980**,**85**:467~469
- [12] Ji M, Liu M Y, Gao S L. *Instrumentation Sci. & Technol.*, **2001**,**29**(1):53~57
- [13] GAO Sheng-Li(高胜利), CHEN San-Ping(陈三平), HU Rong-Zu(胡荣祖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(4):361~366