

## 水杨醛-1H-苯并三唑乙酰胺与 RE(III)配合物的热化学\*

武望婷 杨锐 胡亭 彭科 何水祥 胡荣祖

(西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

**摘要** 在甲醇中, 合成了 6 种稀土与水杨醛-1H-苯并三唑乙酰胺( $C_{15}H_{12}N_5O_2$ , 简称 SBTH)的新配合物  $RE(HL)_2ClO_4$  ( $RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ;  $HL = C_{15}H_{12}N_5O_2$ ), 并对其进行了元素分析、摩尔电导率、IR 和  $^1H$  NMR 的测定, 确定了其组成. 通过 TG-DTG、DSC 研究了配合物的热分解过程, 得到了各配合物的分解焓, 利用 Kissinger 法及 Ozawa 法计算出各配合物主要分解阶段的表现活化能, 测量了该系列配合物在二甲基甲酰胺 (DMF) 中不同浓度时的溶解焓.

**关键词:** 水杨醛-1H-苯并三唑乙酰胺, 稀土配合物, 分解焓, 活化能, 溶解焓

**中图分类号:** O641.3 Q599

脲类化合物因具有优良的生物活性、强的配位能力和多样的配位形式, 在农药、医药及分析试剂方面的应用引起了人们广泛的关注<sup>[1]</sup>. 国外新农药研究报道了各种苯脲作为小麦叶锈病的铲除剂, 噻菌脲用于防治水稻的稻尾孢、稻长蠕孢和稻梨孢等病菌<sup>[2]</sup>. 国内亦有关于哒嗪酮酰脲生物活性的研究<sup>[3]</sup>. 三唑类杂环化合物是生物活性很强的广谱、内吸性杀菌剂. 含肽键(-CONH)的水杨醛-1H-苯并三唑乙酰胺 (SBTH) 是我国学者 1995 年合成的一种配体, 文献[4]报导了它与过渡金属 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 配合物的合成与表征. 稀土与其它脲类配合物的 TG-DTA、DSC 的探讨亦有一些文献<sup>[5-7]</sup>, 但 SBTH 与稀土的配合物只有关于  $La(C_{15}H_{12}N_5O_2) \cdot (C_{15}H_{12}N_5O_2) \cdot 2.5H_2O$  的合成及其热化学性质的报导<sup>[8]</sup>. 本文研究了 6 种新配合物  $RE(HL)_2ClO_4$  ( $RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ;  $HL = C_{15}H_{12}N_5O_2$ ; 结构见图 1) 的热分解过程, 测定了其溶解焓并求出其主要热分解阶段的活化能、分解焓等热化学性质, 为稀土配位化学的基础研究提供了信息.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$  为自制 (用纯度  $w = 99.95\%$  的氧化物和优级纯  $HClO_4$  制备); 其它试剂均为分

析纯.

实验用仪器: PE-2400 型元素分析仪; DDS-11A 型电导率仪; IR-440 型红外光谱仪; FX-90Q 傅里叶变换核磁共振仪; PE-DELTA 系列 TGA-7 型热重分析仪; PE-DELTA 系列 DSC-7 型差示扫描热量计; RD496-II 型微量热计 (西南电子工程研究所); XPSB800m-DELL 型计算机.

### 1.2 配体及配合物的合成

配体水杨醛-1H-苯并三唑乙酰胺的合成方法同文献[8]. 熔点为  $218 \sim 220$   $^{\circ}C$ , 与文献[4]的值 ( $220 \sim 221$   $^{\circ}C$ ) 相近.

配合物的合成过程是将 4 mmol 配体 SBTH 加入 100 mL 甲醇于  $70$   $^{\circ}C$  水浴中加热回流, 并加入一定量的去质子剂三乙胺, 约 0.5 h 全部溶解, 呈亮黄色溶液, 然后加入 2 mmol  $RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$  的 10 mL 甲醇溶液, 搅拌回流 3 h, 蒸出大部分溶剂, 冷却, 待出现沉淀后抽滤, 得黄色粉末状物质. 将该物质用硝基苯重结晶, 甲醇、乙醚依次充分洗涤, 在  $P_4O_{10}$  干燥器中恒重.

### 1.3 配合物的热化学研究

TG-DTG 分析采用 PE-DELTA 系列 TGA-7 型热重分析仪, 数据及绘图采用该公司的 TADS-3700 计算机处理, 样品约 2 mg 左右. 升温速率分别为 5、10 和  $15$   $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ . 敞口铂坩锅, 以氮气作保护

2004-03-05 收到初稿, 2004-05-18 收到修改稿. 联系人: 何水祥 (E-mail: xdhysy@263.net; Tel: 13991927916; Fax: 029-88303798).

\*陕西省自然科学基金 (2002B05) 和陕西省教育厅专项基金 (03JK085) 资助项目

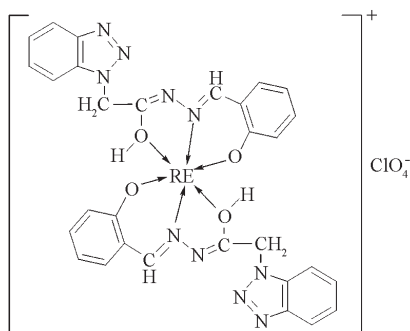


图 1 配合物的结构

Fig. 1 The structure of the RE complexes

气,其流速为  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

溶解焓的测定采用 RD496- II型微热量计,实验前将配合物反复研磨,使其粒度达到 160 目,溶剂为 DMF. 温度为  $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$ ,记录器量程为  $2.5 \text{ mV}$ ,记录纸走纸速率  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,自动积分打印时间  $100 \text{ s}$ . 将样品和溶剂分别装填在体积约  $8 \text{ mL}$  的玻璃管中,置于体积约  $15 \text{ mL}$  的不锈钢试样池,达到热平衡后,用快门线同时推开参考和测量单元的试样器,使溶剂和样品充分混合,并迅速按下自动打印键记录.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及物理性质

配体和配合物中 C、H、N 和  $\text{RE}^{3+}$  的含量及摩尔电导率均列于表 1,由表 1 可见各实测值与计算值符合较好. 配合物的组成符合  $\text{RE}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$ . 配合物不溶于水,难溶于醇、醚、酯、氯仿等有机溶剂,易溶于冰醋酸、DMF、DMSO 及硝基苯. 由配体及配合物在 DMF 中的摩尔电导率值和文献<sup>[9]</sup>可知,配体在 DMF 中为非电解质,配合物均为 1:1 型电解质,说明  $\text{ClO}_4^-$  在配合物的外界,其组成不同于文献[8].

### 2.2 配体及配合物的波谱分析

#### 2.2.1 IR 分析

配体及配合物的 IR 数据列于表 2, IR 光谱的指认主要依据文献[10]. 从表 2 可以看出,6 个配合物官能团的 IR 波数很相近,说明其组成相似.

根据配体及配合物红外光谱的差异可见,配体中 Amide I ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) 的  $1690 \text{ cm}^{-1}$  处的峰在配合物中红移到  $1640 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  处,且 Amide II 在配合物中消失,意味着配体酰胺基 ( $-\text{CONH}$ ) 的 NH 上的质子转移至酰基,使配体以烯醇式配位<sup>[11]</sup>;配合物在约  $580 \text{ cm}^{-1}$  处出现  $\nu_{\text{M}-\text{O}}$  峰,同样说明了这一点. 配体中 C-N(CONH) 在  $1625 \text{ cm}^{-1}$  处的肩峰在配合物中红移至  $1608 \sim 1605 \text{ cm}^{-1}$  处,它是  $\nu_{-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-}$  的特征吸收峰,说明羰基转化为烯醇式;配合物在  $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  处有一中强峰,结合  $^1\text{H NMR}$  可认为在配合物中出现烯醇结构. 配体中的  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  的吸收峰在配合物中红移约  $70 \text{ cm}^{-1}$ ,表明 C=N 中 N 参与了配位<sup>[12]</sup>,也表明 C=N 与烯醇式结构共轭使红移如此大. 自由配体中苯酚的  $\nu_{-\text{OH}}$  出现在  $3600 \text{ cm}^{-1}$  处,而 SBTH 中苯酚的  $\nu_{-\text{OH}}$  出现在  $3100 \text{ cm}^{-1}$  处,表明配体以非游离态存在,可能有分子间或分子内氢键<sup>[12]</sup>,才使得  $\nu_{-\text{OH}}$  向低波数大幅度移动,这与后面  $^1\text{H NMR}$  分析结果一致. 在配合物中,  $\nu_{-\text{OH}}$  向低波数位移  $100 \text{ cm}^{-1}$ ,出现在  $3000 \text{ cm}^{-1}$  附近,这可认为在合成配合物时由于三乙胺的作用,使酚羟基以去质子的氧参与配位,摩尔电导率的测定结果表明,配离子  $[\text{RE}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)_2]^+$  带一个单位的正电荷,而以上已说明  $-\text{CONH}-$  在配合物中以烯醇式 ( $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$ ) 与  $\text{RE}^{3+}$  配位,则配体  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)^-$  的负电荷只能由酚羟基失去质子所致,这一点也与  $^1\text{H NMR}$  中 d 位(参见图 2)质子失去后的酚羟基氧配位相吻合. 同时由于酚羟基氧原子与 RE(III) 配位,使得 C-O 键增强,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  紫移了  $10 \text{ cm}^{-1}$ . 在  $1080$ 、 $620 \text{ cm}^{-1}$  处有 2 个峰,表明有  $\text{ClO}_4^-$  存在,而且在  $620 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{ClO}_4^-$  的特征单峰在配合物中并未见分裂现象,表明  $\text{ClO}_4^-$  未参与配

表 1 配体及其稀土配合物的组成及摩尔电导率

Table 1 Composition and molar conductance data of the ligand and complexes

Sample	$10^5 c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Lambda_m / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	C(%)	H(%)	N(%)	RE(%)
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2 (\text{HL})$	1.42	4.2	61.32(61.02)	4.41(4.41)	23.32(23.72)	-
$\text{Pr}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2.61	158	43.20(43.46)	3.12(2.92)	17.33(16.90)	17.32(17.00)
$\text{Nd}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	1.80	166	43.42(43.29)	2.94(2.91)	16.60(16.83)	17.04(17.33)
$\text{Sm}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	3.10	113	42.42(42.97)	2.48(2.89)	17.03(16.71)	17.51(17.14)
$\text{Eu}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2.86	109	42.85(42.89)	3.31(2.88)	16.91(16.68)	18.11(18.09)
$\text{Gd}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2.60	151	42.60(42.62)	2.35(2.86)	16.99(16.57)	18.37(18.61)
$\text{Tb}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	3.04	116	42.89(42.54)	3.13(2.86)	17.01(16.59)	18.36(18.76)

The data in bracket are calculated values.

表 2 配体和配合物的 IR 数据 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Sample	$\nu_{\text{OH}}$	Amide I	Amide II	$\nu_{\text{C-N}(\text{CONH})}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Cl-O}}$	$\beta_{\text{-OH}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
$\text{H}_2\text{L}^*$	3100	1690	1580	1625	1618	—	1350	—
(—C=N—N=C—)								
$\text{Pr}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	3000	1640	—	1608	1545	1, 080, 620	1360	580
$\text{Nd}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2950	1640	—	1608	1545	1, 080, 620	1360	580
$\text{Sm}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2950	1650	—	1608	1548	1, 080, 620	1340	580
$\text{Eu}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2990	1645	—	1608	1545	1, 080, 620	1340	580
$\text{Gd}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	2990	1645	—	1605	1545	1, 080, 620	1340	580
$\text{Tb}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	3000	1650	—	1605	1545	1, 080, 620	1340	580

\*  $\text{H}_2\text{L}$ : ligand(SBTH)表 3 配体与配合物的  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  值Table 3  $^1\text{H NMR}$  data ( $\delta$ ) of the ligand and the complex

Sample	a	b	c	d	e
$\text{H}_2\text{L}$	6.07(s)	10.09, 10.96	5.67(s)	11.84, 12.25	6.85 ~ 8.48(m)
$\text{Sm}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$	6.10(s)	—	6.00(s)	—	7.01 ~ 7.97(m)

位<sup>[10]</sup>, 这与摩尔电导率测定结果一致. 因此推测从 Pr 至 Tb 的 6 个配合物的结构见图 1.

### 2.2.2 $^1\text{H NMR}$

配体的结构式及其质子标识如图 2, 配体及其与 RE 生成的代表配合物的化学位移值列于表 3.

以配合物与配体的  $^1\text{H NMR}$  相比, 首先是 b 位和 d 位活泼氢的 4 个单峰全部消失, 说明在配合物中配体以酚羟基去质子配位, 且  $-\text{NH}$  上质子发生转移至酰基, 使酰脲改变结构以烯醇式配位. a、c 位质子各单峰的  $\delta$  值及苯环上的 e 位质子多峰的  $\delta$  值均有一定程度改变, a 位质子的  $\delta$  值变化较小, c 位质子  $\delta$  向低场移动较大, 这说明  $-\text{N}=\text{CH}-$  的 N 参与了配位<sup>[13]</sup>.

综上所述, 在 Pr 到 Tb 的配合物中, 配体的羰基是以烯醇式配位, 连同酚羟基氧和亚氨基氮与稀土配位, 使每个配体以负一价形式与稀土离子以一个五元环和一个六元环形成稳定的三齿配位结构.

### 2.3 配体及配合物的热分解

通过 TG-DTG 对 6 个配合物进行了三个升温速率 (5、10、15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 的热分解过程研究, 6 个

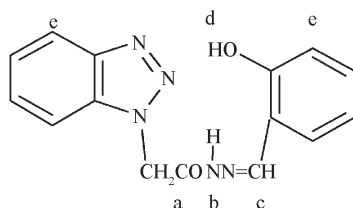
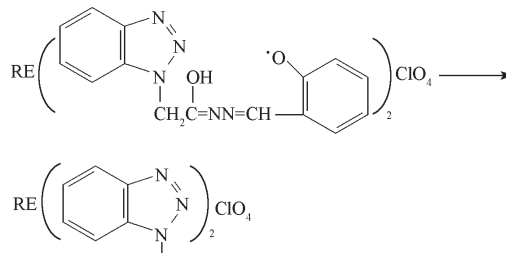


图 2 配体的标识  
Fig. 2 Marking in the ligand

配合物的热分解过程均相似. 据实验推测, 分解过程为一步:



以 Sm 配合物为例, 在升温速率为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  时它的 TG-DTG、DSC 曲线见图 3、图 4. 由图 3 可知, 配合物只有一个分解过程, 分解温度范围为  $593 \sim 615.6 \sim 682 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相应的失重率为 41.09% (残留率 58.91%), 与理论值相符, 这一失重过程对应 DSC 图 (图 4) 上表现为放热, 相应的分解焓  $\Delta_d H$  为  $-837.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 配合物分解的最终温度达  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  时也未得到稀土氧化物的稳定产物, 结合

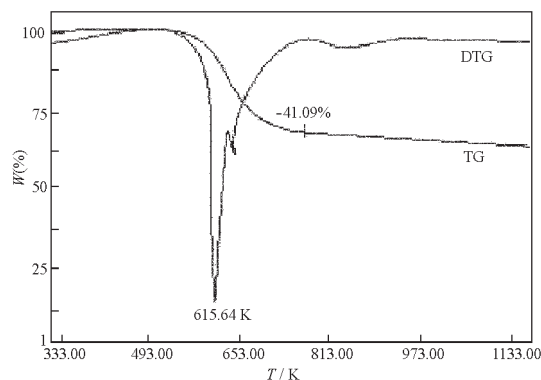


图 3  $\text{Sm}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$  配合物的 TG-DTG 曲线  
Fig. 3 The TG-DTG curves of  $\text{Sm}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$

表 4 配合物主要分解阶段的分解温度范围、残留率、表观活化能及分解焓

Table 4 The temperature range, remainder ratio  $w$ , decomposition apparent activation energy ( $E_a$ ) and decomposition enthalpy ( $\Delta_d H$ ) of the main decomposition stage for the complexes

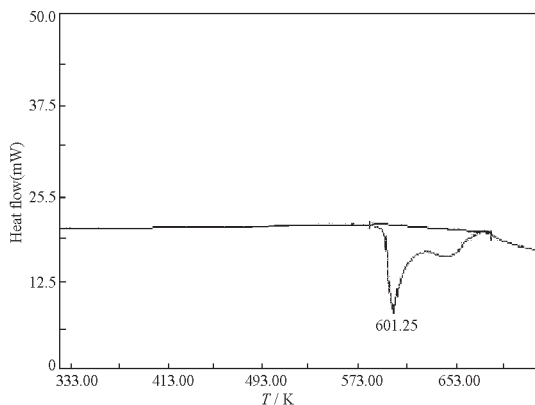
Complex	$T/K$	$w(\%)$	$\beta$ $K \cdot \min^{-1}$	$T_p/K$	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$		$\lg A$ $K^*$	$r$		SD		$\Delta_d H/kJ \cdot mol^{-1}$			
					$K^*$	$O^*$		$K^*$	$O^*$	$K^*$	$O^*$				
Pr(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	594 ~ 925 (57.51)*	57.50	15	625.63	299.3	294.4	23.34	0.9985	0.9986	$4.1 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	-791.94			
													10	621.97	614.41
													5	614.41	
Nd(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	533 ~ 687 (57.67)	57.5	15	627.32	107.6	112.0	6.88	0.9997	0.9997	$1.8 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-3}$	-551.09			
													10	615.64	598.14
													5	598.14	
Sm(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	593 ~ 682 (57.99)	58.91	15	628.14	150.0	152.4	10.56	0.9668	0.9708	0.19	$8.2 \times 10^{-2}$	-837.24			
													10	615.64	606.9
													5	606.9	
Eu(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	585 ~ 652 (58.07)	57.68	15	621.89	175.2	176.3	12.82	0.9883	0.9850	0.14	$5.9 \times 10^{-2}$	-703.26			
													10	618.14	604.4
													5	604.4	
Gd(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	592 ~ 676 (58.33)	57.99	15	633.14	173.3	174.6	12.39	0.9921	0.9929	$9.3 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-2}$	-823.27			
													10	628.14	614.41
													5	614.41	
Tb(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	559 ~ 616 (58.41)	58.19	15	620.64	153.3	155.4	10.95	0.9889	0.9902	0.11	$4.8 \times 10^{-2}$	-535.92			
													10	615.69	600.65
													5	600.65	

The data in bracket are calculated values.  $K^*$  is Kissinger's method,  $O^*$  is Ozawa's method.

其最终产物的 IR 分析有苯并三唑基团存在, 说明了推测该分解过程的合理性及配合物的稳定性。

本文 6 个 RE 配合物的分解过程相似, 但不同于文献 [8] 报道的 La 配合物的分解过程, 这可能与二者的组成和结构不同有关。

利用 Kissinger<sup>[14]</sup>法, 将不同升温速率  $\beta(5、10、15 K \cdot \min^{-1})$  及相应的 DTG 曲线上的峰温  $T_p$  代入公式:  $\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + C$ , 以  $\ln(\beta/T_p^2)$

图 4 Sm(HL)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> 配合物的 DSC 曲线Fig. 4 The DSC curves of Sm(HL)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

对  $1/T_p$  作图, 直线斜率为  $-E_a/R$ , 用 Excel 软件对数据进行线性拟合, 求得了该分解过程的表观活化能, 同时, 利用 Ozawa<sup>[15]</sup>法也计算了该阶段的表观活化能。根据配合物的 DSC 曲线求得反应的分解焓。配合物分解过程的温度范围、残留率、分解表观活化能及分解焓  $\Delta_d H$  见表 4。

由表 4 可知, 通过 Kissinger 法和 Ozawa 法计算所得的 6 个配合物的表观活化能值非常接近, 相互佐证, 大部分线性相关系数  $r$  值较好, 表观活化能  $E$  和指前因子  $A$  值基本都在合理的范围内<sup>[16]</sup>。

#### 2.4 配合物溶解焓的测定

为考核量热系统的可靠性, 在  $(298.15 \pm 0.01) K$  测量了纯度为 99.999% 的基准 KCl 在去离子水中的溶解焓, 实验次数不少于 6 次。实验结果  $\Delta_{sol} H_m = (17.241 \pm 0.022) kJ \cdot mol^{-1}$ , 与相同条件下文献 [17] 的值  $17.234 kJ \cdot mol^{-1}$  十分接近, 说明量热系统的可靠性。在 298.15 K 测定了配合物在 DMF 中不同浓度的溶解焓, 数据列于表 5。

量热实验后在溶液中未检测到固体残渣; 6 个配合物在所测试的 6 个浓度下, 溶解热十分接近,

表 5 配合物在 DMF 中的溶解焓数据  
Table 5 The dissolution enthalpy of the complexes in DMF

Complex	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$r$	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Complex	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$r$	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pr(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	5.94	3606.5	62.11	Eu(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	6.64	3269.3	49.21
	9.90	2163.9	62.08		6.99	3105.6	49.74
	10.30	2079.8	62.32		8.97	2420.1	50.18
	10.51	2038.3	62.01		9.27	2341.8	49.83
	11.51	1861.2	62.69		11.29	1922.8	50.30
	14.97	1431.0	62.90		13.28	1622.4	50.04
Nd(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	4.33	4967.1	21.20	Gd(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	4.72	4627.9	52.10
	5.17	4160.1	21.36		6.37	3429.1	51.41
	5.84	3682.8	20.98		8.05	2397.8	52.74
	6.49	3314.0	21.44		9.11	2397.8	51.39
	8.17	2632.5	21.80		10.25	2131.4	50.90
	17.03	1262.9	21.84		11.67	7817.8	52.17
Sm(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	4.88	4439.6	48.92	Tb(HL) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	4.96	4412.6	35.90
	5.80	3735.4	48.60		6.38	3430.5	35.78
	6.78	2195.5	48.79		6.49	3372.3	35.43
	7.02	3086.2	48.91		9.35	2340.8	36.33
	8.24	2629.3	48.82		10.93	2002.4	35.34
	9.24	2344.7	48.88		12.06	1814.8	36.08

$$r = n(\text{DMF}) / n(\text{RE}(\text{HL})_2\text{ClO}_4)$$

说明 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 的值与浓度几乎无关,其溶剂 DMF 与溶质配合物的摩尔比  $r$  值均很大,即配合物的浓度很小,稀释热小,因此表 5 中的平均值 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 可以视为在无限稀释条件下的标准摩尔溶解焓值<sup>[18]</sup>.

### 3 结论

综上所述,在 6 种新配合物 RE(HL)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>(RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb; HL = C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) 中,配体的羰基是以烯醇式配位,连同酚羟基氧和亚氨基氮与稀土配位,使每个配体以负一价形式与稀土离子以一个五元环和一个六元环形成稳定的三齿配位结构.通过对 6 个配合物的热分解过程的 TG-DTG 及 DSC 测定,探讨了其热分解过程,获得了该系列配合物溶解焓、主要热分解阶段的活化能及分解焓.

### References

- Katyal, M.; Dutt, Y. *Talanta*, **1975**, **22**(2): 151
- Sha, J. J.; Zhang, M. H.; Jiang, Y. J. The handbook of new breed pesticide of overseas. Beijing: Chemical Industry Press, 1993 [沙家骏, 张敏恒, 姜雅君. 国外新农药品种手册. 北京: 化学工业出版社, 1993]
- Zou, X. J.; Jin, G. Y. *Chin. J. Org. Chem.*, **2003**, **23**(1): 62 [邹霞娟, 金桂玉. 有机化学 (*Youji Huaxue*), **2003**, **23**(1): 62]
- Hu, Y. H.; Zhang, Y. L.; Wu, S. Z. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1995**, **25**(3): 451
- Shen, X.; Xie, Y. Y.; Jiang, H. L. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1995**, **25**(4): 511
- Singh, B.; Singh, P. K. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1989**, **19**(7): 651
- Deng, R. W.; Wu, J. G.; Chen, Z. N. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1992**, **22**(9): 1295
- He, S. Y.; Cao, W. K.; Hu, T.; Zhao, J. S.; Zhang, W. P.; Hu, R. Z. *Acta. Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(10): 865 [何水祥, 曹文凯, 胡 亭, 赵建设, 张维平, 胡荣祖. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(10): 865]
- Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**: 81
- Meng, L. Z.; He, Y. B. Analysis of organic spectrum. Wuchang: Wuhan University Press, 1997: 199 [孟令芝, 何永炳. 有机波谱分析. 武昌: 武汉大学出版社, 1997, 199]
- El-Gayel, E.; Iskander, M. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, **33**: 107
- Nagano, K.; Kihoshita, H.; Hirakawa, A. *Chem. Pharm. Bull.*, **1964**, **12**: 1198
- Genda, S.; Shastry, P. S. S. J.; Lonibala, R. K.; Rao, T. R. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1992**, **22**(7): 1041
- Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, **1957**, **29**(11): 1702
- Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, **38**(11): 1881
- Hu, R. Z.; Yang, Z. Y.; Liang, Y. J. *Thermochimica Acta*, **1988**, **123**: 135
- Weast, R. C. CRC handbook of chemistry and physics, 66th



ed. Florida: CRC Press INC, 1989, D-122  
18 Hu, R. Z.; Song, J. R.; Li, F. P. Kang, B.; Kuang, Y. H.;

Mao, Z. H.; Zhou, Z. H.; Hong, Z. *Thermochimica Acta*,  
1997, 299: 87

## Thermochemistry of Salicylaldehyde-1H-benzotriazol Acetyl Hydrazone Complexes with RE(III)\*

Wu Wang-Ting      Yang Rui      Hu Ting      Peng Ke      He Shui-Yang      Hu Rong-Zu  
( Department of Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069 )

**Abstract** Six new rare earth complexes of salicylaldehyde-1H-benzotriazol acetyl hydrazone ( $C_{15}H_{13}N_5O_2$ , SBTH) have been synthesized in methanol. The formulae  $RE(HL)_2ClO_4$  ( $RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ;  $HL = C_{15}H_{12}N_5O_2$ ) were determined by elemental analysis and EDTA volumetric analysis, molar conductivity, IR and  $^1H$  NMR. The TG-DTG, DSC were carried out to study the thermodecomposition process and the decomposition enthalpies of the main steps of the complexes were obtained. The apparent activation energies of the main steps were calculated by the Kissinger's method and Ozawa's method. The dissolution enthalpies of the complexes were measured in DMF.

**Keywords:** Salicylaldehyde-1H-benzotriazol acetyl hydrazone, Rare earth complexes, Decomposition enthalpy, Activation energies, Enthalpy of dissolution