

水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脲与镧(III)配合物的制备、表征及热化学*

何水样 曹文凯 胡 亭 赵建设 张维平 薛岗林 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, 利用水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脲($C_{15}H_{13}N_5O_2$, 简称 SBTH)与高氯酸镧反应, 制得一新配合物, 经元素分析、化学分析并结合热分析确定了其组成为 $La(C_{15}H_{12}N_5O_2)(C_{15}H_{11}N_5O_2) \cdot 2.5H_2O$. 利用电导测定、红外光谱、 1H NMR 和 TG-DTG 等手段推测了配合物的结构. 用微热量计测定了配合物在不同浓度(b)时的溶解焓, 用计算机拟合求得该配合物的标准摩尔溶解焓($\Delta_{sol} H_m^\ominus = -135.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)及溶解焓($\Delta_{sol} H$)的经验公式($\Delta_{sol} H = -135.62 - 11633b + 3761.5b^{1/2}$), 并由此分别推导出配合物的相对表观摩尔焓(ϕL_i)、相对偏摩尔焓(L_i)以及配合物稀释焓($\Delta_{dil} H_{1,2}$)的经验公式: $\phi L_i = -11633b + 3761.5b^{1/2}$; $L_i = -23266b + 5642.2b^{1/2}$ 和 $\Delta_{dil} H_{1,2} = -11633(b_2^{1/2} - b_1^{1/2}) + 3761.5(b_2 - b_1)$. 还研究了配合物的热分解过程, 利用 Kissinger 公式计算了配合物主要分解阶段的表观活化能($E_a = 470.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

关键词: 水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脲, 稀土, 溶解焓, 热分解, 活化能

中图分类号: O642

多年来, 稀土在农业及医药方面的重要作用, 受到人们的极大关注^[1-2], 脲类化合物因其优良的生物活性和强的配位能力, 在农药、医药等方面的研究也受到了重视^[3]. 研究表明, 不但过渡金属脲类配合物具有抗肿瘤、抗病毒和防治某些霉菌生长的活性^[4], 稀土脲类配合物也具有类似的生物活性^[5], 因此人们对稀土脲类配合物也有所研究, 但研究内容多为制备、表征及 TG-DTA^[6-7]. 近年来关于稀土与氨基酸配合物的热化学研究已有一些报导^[8-9], 我们也曾对稀土氨基酸及唑类的三元配合物进行了溶解焓的测定^[10], 但有关稀土与脲类配合物的热化学基础研究还未见文献报导.

本文合成了水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脲和镧的配合物, 经过测定和分析得知其结构是 $La(C_{15}H_{12}N_5O_2)(C_{15}H_{11}N_5O_2) \cdot 2.5H_2O$. 通过微热量计测定了配合物在 DMF 中的溶解焓, 得到了其溶解焓与浓度关系的经验公式, 推导出其相对表观摩尔焓、相对偏摩尔焓及稀释焓的经验公式. 并利

用热重分析研究了该配合物的热分解过程, 得到了配合物主要分解阶段的表观活化能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯并三唑、水合肼、三乙胺、DMF、甲醇、乙醇、硝基苯、乙腈、聚乙二醇、水杨醛均为分析纯; 氯乙酸乙酯, 碳酸钾为化学纯; $La(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (纯度 99.95%) 自制.

P. E. 2400 型元素分析仪、IR-440 型红外光谱仪、INOVA-400 核磁共振仪、TGA-7 型热重分析仪、RD496- II 型微热热量计、DDS-11A 型电导率仪、81-2 型恒温电磁搅拌器.

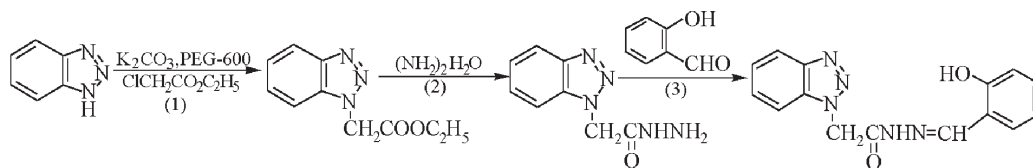
1.2 配体的合成

配体水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脲(SBTH)的合成路线分为三步, 具体如下(见下页 Scheme):

第一、二步的合成根据文献[11]进行, 第三步的合成是将 50 mmol 1H-苯并三唑-1-乙酰脲加入

2002-01-08 收到初稿, 2002-03-11 收到修改稿. 联系人: 何水样 (E-mail: xdhysy@263.net).

*陕西省自然科学基金(98H010)资助项目、陕西省教委专项基金资助项目和稀土材料化学及应用国家重点实验室开放课题



Scheme

200 mL 无水乙醇中, 水浴加热回流使其溶解, 再加入 50 mmol 水杨醛搅拌回流, 2 h 后趁热抽滤, 得白色固体. 用 DMF 和无水乙醇的混合溶剂重结晶得配体水杨醛-1H-苯并三唑-1-乙酰脒(SBTH).

1.3 配合物的合成

将 4 mmol 配体 SBTH 和 100 mL 甲醇加入 250 mL 烧瓶中, 于 70 °C 水浴中加热回流, 并加入 4 mmol 三乙胺, 约 0.5 h 全部溶解, 呈亮黄色溶液, 然后加入 2 mmol $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 甲醇溶液. 搅拌回流 3 h 后, 蒸出大部分溶剂(约 80 mL), 冷却. 待出现沉淀后抽滤, 得粉末状固体配合物, 用硝基苯将其重结晶.

1.4 配合物的热化学研究

TG-DTG 分析采用 Perkin-Elmer 公司 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 °C · min⁻¹, 并用标准物质进行了校正. 敞口铂坩锅, 以氮气作保护气, 其流速为 100 mL · min⁻¹.

溶解焓的测定采用西南电子工程研究所生产的 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. 实验温度为 (298.15 ± 0.01) K, 记录器量程为 2.5 mV, 记录纸

走纸速率 0.5 mm · min⁻¹, 自动积分打印时间 100 s. 将样品和溶剂分别装填在体积约 8 mL 的玻璃管中, 置于体积约 15 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数据.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及结构分析

2.1.1 配合物的元素分析及摩尔电导率的测定

配体和配合物的元素分析结果及室温时在 DMF 中的摩尔电导率数据参见表 1. 配体的组成与 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ (SBTH) 相符合, 配合物的组成符合 $\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. 从摩尔电导率数据可以看出, 配体和配合物均为非电解质^[12], 这样可推知两个配体分子均处于内界, 与镧离子发生配位.

配合物不溶于水, 难溶于醇、醚、酯、氯仿等一般有机溶剂, 易溶于冰醋酸、硝基苯、DMF、DMSO. 测定配合物熔点时观察不到熔化过程, 在 290 °C 时, 配合物颜色加深, 320 °C 时呈褐色, 这与 DSC 图谱中无熔化峰而只有脱水和分解峰是一致的.

2.1.2 配合物的红外光谱

表 1 配体和配合物的元素分析及摩尔电导率

Table 1 Analytical results and molar electrical conductivity of the ligand and the complex

Sample	$10^{-5} b$ mol · L ⁻¹	Λ_m S · cm ² · mol ⁻¹	Color	C (%)		H (%)		N (%)		La (%)	
				found	caclcd.	found	caclcd.	found	caclcd.	found	caclcd.
				Ligand	1.42	4.2	white	60.98	61.02	4.30	4.44
Complex	1.72	18.4	buff	46.51	46.70	3.73	3.65	17.82	18.16	18.34	18.00

表 2 配体及配合物的 IR 数据 (cm⁻¹)Table 2 IR frequencies (cm⁻¹) of the ligand and the complex

Sample	$\nu(\text{O}-\text{H})$ phenolic	Amide I	Amide II	$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenolic	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{H})\text{H}_2\text{O}$
Ligand	3100	1685	1575	1285	1618	-	-
Complex	3070	1620(C=N-N=C)	-	1310	1568	580	3250

配体和配合物的 IR 数据列于表 2. 自由配体中苯酚的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 出现在 3100 cm^{-1} 处, 表明配体以非游离态存在, 可能存在分子间或分子内氢键, 而当酚羟基氢键存在时, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 向低波数位移幅度更大^[13], 所以可判断配体中存在酚羟基氢键, 这与后面 $^1\text{H NMR}$ 分析结果一致. 配位时, 两分子配体与一铜离子配位, 配合物中 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 仍然存在, 但其吸收强度明显减弱, 表明配位时酚羟基氢键打开, 氧原子与铜离子配位, 这时一部分配体的酚羟基脱氢, 另一部分未脱氢, 故配合物中仍存在 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 由于酚羟基氧的配位, 使 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 向低波数位移, 出现在 3070 cm^{-1} 处. 自由配体的 Amide I 与 Amide II 在配合物中消失, 而在 1620 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ 基团的特征吸收, 说明羰基消失, 配体以烯醇方式参与配位^[14]. 配体苯酚基团的 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 在配合物中紫移 25 cm^{-1} , 表明其参与了配位^[15]. 自由配体中 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 在配合物中红移 50 cm^{-1} , 表明 $\text{C}=\text{N}$ 参与了配位^[16], 同时 $\text{C}=\text{N}$ 与烯醇式这部分共轭使红移较大. 配合物在 580 cm^{-1} 处出现 $\nu(\text{M}-\text{O})$ 峰, 由于仪器只能测试 $4500\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 故 $\nu(\text{M}-\text{N})$ 数据未能给出. 在 3250 cm^{-1} 处出现一新吸收峰, 指认为水分子 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的吸收峰, 另外在 860 和 580 cm^{-1} 附近也有小峰出现, 可能分别是水分子的面内和面外摇摆振动, 这表明配合物中可能含有配位水^[17]. 配合物中在 1100 cm^{-1} 附近未出现强峰, 表明配合物中不含 ClO_4^- .

2.1.3 配合物的 $^1\text{H NMR}$

以氘代 DMSO 为溶剂, 利用 INOVA-400 核磁共振仪测试了配体和配合物的 $^1\text{H NMR}$, 数据列于表 3. 配体中 CH_2 和 CH 的化学位移分别为 5.637 和 8.397 , 均为单峰; 苯环的质子信号出现在 $6.859\sim 8.371$, 为多峰; NH 的化学位移为 8.504 , 为单峰; OH 质子信号出现在 12.233 处, 为单峰, 由此可以推知形成了酚羟基内氢键^[13], 其形式如图 1 所示. 配合物中 CH_2 和 CH 的化学位移分别为 5.370

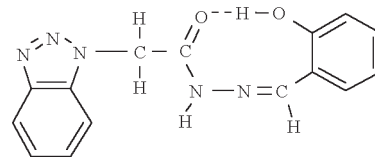


图 1 形成内氢键的配体结构图

Fig. 1 The structure of the ligand showing intra-hydrogen bonding as a broken line

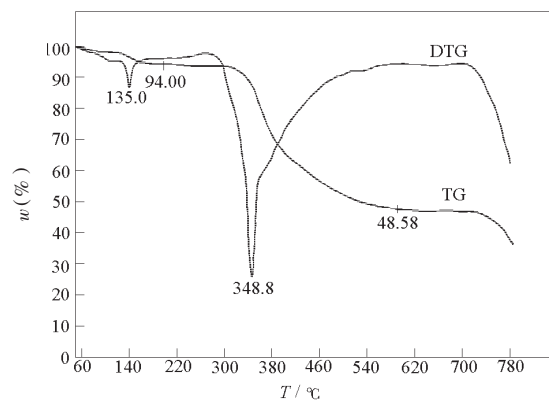


图 2 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of the complex

和 8.410 , 均为单峰; 苯环的质子信号出现在 $6.877\sim 8.384$, 为多峰; 原配体中 8.504 处的 NH 质子信号消失, 表明配位时酰胺上的 H 脱去; 原配体中 12.233 处的 OH 质子信号消失, 表明配位时酚羟基内氢键断裂, 而在 6.390 处出现一峰, 此为未失去酚羟基上 H 的配体的质子信号峰.

2.2 配合物的热化学研究

2.2.1 配合物的热分解过程

配合物在升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的热分解曲线如图 2 所示, 热分解数据列于表 4.

由图 2 可知, 配合物的分解分为两大步进行. 第一步为配合物的脱水过程, 第二步为配合物中配体分子的分解过程. 第一步分解温度范围为 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, 相应的残留率为 94.00% , 相当于失去配合物中的 2.5 个水分子 (理论残留率为 94.17%), 另

表 3 配体及配合物 $^1\text{H NMR}$ 的化学位移 (δ)

Table 3 $^1\text{H NMR}$ chemical shifts (δ) of the ligand and the complex

Sample	CH_2	CH	OH	NH	Aromatic ring
Ligand	$5.637(\text{s}, 2\text{H})$	$8.397(\text{s}, \text{H})$	$12.233(\text{s}, \text{H})$	$8.504(\text{s}, \text{H})$	$6.859\sim 8.371(\text{m}, 4\text{H})$
Complex	$5.370(\text{s}, 2\text{H})$	$8.410(\text{s}, \text{H})$	$6.390(\text{s}, \text{H})$	-	$6.877\sim 8.384(\text{m}, 4\text{H})$

Note: s, singlet; m, multiplet

表 4 配合物热分解 TG-DTG 数据

Table 4 Thermal decomposition data for the complex from TG-DTG analysis

Stage	Temp. range (°C)	DTG peak temp. (°C)	Percentage of retention (w, %)		Probable comp. of expelled groups	Intermediate
			TG	theory		
I	50 ~ 250	135.0	94.00	94.17	H ₂ O	La(SBTH-H)(SBTH-2H)
II	268 ~ 591	348.8	48.58	48.63	CH ₂ C(O) = N - N = CH - C ₆ H ₅ -OH	La(C ₆ H ₄ N ₃) ₂

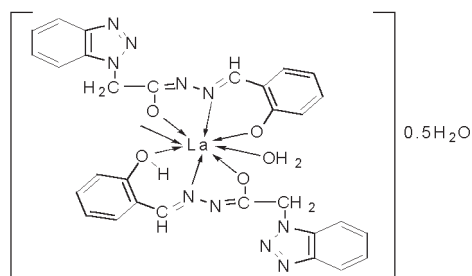
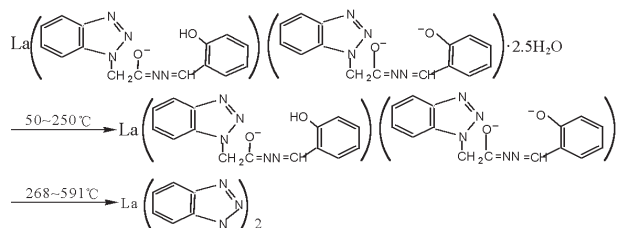
图 3 配合物 $\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的结构式

Fig. 3 The structure of the complex

此外分解阶段的 DTG 曲线显示, 在 92 °C 处出现一个很小的峰, 其失重基本上对应 0.5 个水分子的失去, 接着在 135.0 °C 处出现一较大峰, 此段失重对应 2 个水分子的失去, 根据脱水温度范围判断, 所失 0.5 个水应为结晶水, 所失的 2 个水应为配位水, 由于两者分解温度接近, 所以在 TG 曲线上并无明显的分界. 结合红外光谱, 配合物在 3 250 cm^{-1} 处出现了水分子的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 吸收峰, 且在 860 和 580 cm^{-1} 附近又出现配位水的吸收峰, 可进一步确定配合物中含有配位水和结晶水. 综合以上分析结果, 可推测配合物的结构式如图 3 所示. 配合物第二步分解温度范围为 268 ~ 591 °C, 相应的残留率为 48.58%, 此段是配合物中配体分子的分解, 失去了 2 分子 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) = \text{N} - \text{N} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ (理论残留率为 48.63%), 从 TG 曲线可看出这是一个缓慢的分解过程, 但从 DTG 曲线上发现, 在 400 °C 附近有一很小的拐点, 计算这点所对应的失重率, 正好与



失去 2 分子 $\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ 相符, 接着脱去 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) = \text{N} - \text{N} -$. 从 760 °C 起, 苯并三唑开始分解, 直到 800 °C 仍未分解完全. 据此, 配合物的主要热分解过程可表示为左下方的反应式.

2.2.2 配合物主要分解阶段表观活化能的计算

分别在三个升温速率 (15、10 和 5 °C · min⁻¹) 下对配合物的主要分解阶段 (第二阶段) 进行了 TG-DTG 分析, 得到了每个速率下分解过程的 DTG 峰温 T_p , 利用 Kissinger 方法^[18], 将不同升温速率 β 及相应 DTG 曲线上峰温 T_p 代入公式: $\text{dln}(\beta/T_p^2)/\text{d}(1/T_p) = -E_a/R$ 即 $\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + C$, 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 直线斜率即为 $-E_a/R$, 据此可求得该分解阶段的活化能 E_a . 在计算机上使用 GT 软件对数据进行了线性拟合. 配合物的分解峰温 T_p , 斜率 $-E_a/R$ 和该分解阶段的表观活化能 E_a 列于表 5.

表 5 配合物主要分解阶段的峰温及表观活化能

Table 5 The decomposition peak temperature and apparent activation energy of the second-stage decomposition reaction for the complex

Sample	$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p/K	E_a/R	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Complex	15	629.4	56.56	470.24
	10	625.6		
	5	622.0		

2.2.3 配合物溶解焓 ($\Delta_{\text{sol}}H_m$) 的测定及有关计算

为考核量热系统的可靠性, 我们在 (298.15 ± 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 $\Delta_{\text{sol}}H_m = (17.241 \pm 0.022) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相同条件下文献 [19] 的 $\Delta_{\text{sol}}H_m$ 值为 17.234 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者非常接近, 说明量热系统可靠. 在 DMF 中测定了配合物不同浓度的溶解焓, 所得数据列于表 6.

从表 6 所列数据可见, 配合物的溶解焓随浓度

表 6 配合物在 DMF 中的溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_m$ (298.15 K)

Table 6 Enthalpy of solution in DMF for the complex (298.15 K)

Sample	$10^3 b$ mol · kg ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H$ kJ · mol ⁻¹		ϕL_i kJ · mol ⁻¹	L_i kJ · mol ⁻¹
		calcd.	found		
	0.00	-	-135.62	0.00	0.00
	4.06	56.73	56.56	192.18	265.05
	4.31	60.97	61.14	196.76	270.14
Complex	4.60	66.25	66.02	201.64	275.65
	5.01	72.39	72.50	208.12	282.80
	5.40	77.44	78.26	213.88	288.98
	5.45	78.55	78.61	214.23	289.73

增大而变大. 将配合物在 DMF 中不同浓度的溶解焓 ($\Delta_{\text{sol}}H$) 数据和相应的配合物浓度 (b) 代入计算溶解焓的经验公式: $\Delta_{\text{sol}}H = A + Bb + Cb^{1/2}$ ^[20], 利用 GT 软件在计算机上进行多项式拟合, 得到该配合物溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H(b=b)$ 的经验公式以及标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_m^\ominus(b=0)$ 的数据:

$$\Delta_{\text{sol}}H = -135.62 - 11633b + 3761.5b^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_m^\ominus = -135.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据相对表观摩尔焓 ϕL_i 与有关量的关系式: $\phi L_i = \Delta_{\text{sol}}H(b=b) - \Delta_{\text{sol}}H(b=0)$ ^[20], 得到配合物相对表观摩尔焓 ϕL_i 的经验公式:

$$\phi L_i = -11633b + 3761.5b^{1/2} \quad (2)$$

根据相对偏摩尔焓 L_i 与有关量的关系式:

$L_i = b \left[\frac{\partial \Delta_{\text{sol}}H}{\partial b} \right] + \phi L_i$ ^[20], 得到配合物的相对偏摩尔焓 L_i 的经验公式:

$$L_i = -23266b + 5642.2b^{1/2} \quad (3)$$

据稀释焓的经验公式: $\Delta_{\text{dil}}H_{1,2} = \sum_1^2 A_i [(b_2^{1/2})^i - (b_1^{1/2})^i]$ ^[20], 其中 $A_1 = -11633$, $A_2 = 3761.5$, 得到配合物稀释焓 $\Delta_{\text{dil}}H_{1,2}$ 的经验公式:

$$\Delta_{\text{dil}}H_{1,2} = -11633(b_2^{1/2} - b_1^{1/2}) + 3761.5(b_2 - b_1) \quad (4)$$

3 结论

在 $\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2) \cdot 2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配合物中, 配体 SBTH 脲以负一价的烯醇式和负二价的酮式混合配位, 显示了脲类配体的多样化配位形式, 每个配体以三齿配位与稀土离子形成了一个五

元环和一个六元环, 说明了该配合物的稳定性; 所进行的热分解机理和溶解焓测定, 丰富了稀土配合物的热化学基础研究信息.

References

- Huo MY, Xiao JM. Research on the Rare Earth Theory and Application in China. Beijing: Higher Education Press, 1992: 368 [霍明远, 肖纪美. 中国稀土理论与应用研究. 北京: 高等教育出版社, 1992: 368]
- He SY, Hu T, Li HY, Song DS, Wen YZ. *Chemistry*, **1999**, **62**(8): 34 [何水样, 胡亭, 李焕勇, 宋迪生, 文耀忠. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1999**, **62**(8): 34]
- Mohan Katyal, Yag Dutt. *Talanta*, **1975**, **22**(2): 151
- Narang K K, Singh V P. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1993**, **23**: 607
- Xu Shen, Yuyuan Xie, Hualiang Jiang. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1995**, **25**(4): 511
- Zhao Gang, Ma Yongxiang. *Polyhedron*, **1991**, **10**(18): 2185
- Ma Yongxiang, Zhao Gang. *Polyhedron*, **1988**, **7**(12): 1101
- Wu XM, Liu Y, Qu SS, Zhang DS, Liu P, Wang CY. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(10): 956 [吴新明, 刘义, 屈松生, 张大顺, 刘平, 王春艳. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(10): 956]
- Xue GL, Li QD, Hu SM, Xu H, Ren DH, Zhang QZ. *Acta Chim. Sinica*, **1996**, **54**: 568 [薛刚林, 李谦定, 胡少明, 徐宏, 任德厚, 张泉珍. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1996**, **54**: 568]
- He SY, Liu XR, Song DS, Hu RZ. *Chinese Journal of Chemistry*, **2001**, **19**(11): 1042
- Wei TB, Chen JC, Zhang YP. *Chemistry*, **1995**, **58**(1): 19 [魏太保, 陈继畴, 张有朋. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1995**, **58**(1): 19]
- Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**: 81
- Meng LZ, He YB. Analysis of Organic Spectrum. Wuchang: Wuhan University Press, 1997: 19 [孟令芝, 何永炳. 有机波谱分析. 武昌: 武汉大学出版社, 1997: 19]
- El-Gayel E, Iskander M F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, **33**: 107
- Genda Singh P S, Shastry S J, Lonibala R K. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1992**, **22**(7): 1041
- Nagano K, Kinoshita H, Hirakawa A. *Chem. Pharm. Bull.*, **1964**, **12**: 1198
- Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Trans.: Huang DR., Wang RQ. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 199 [无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 199]
- Kissinger H E. *Anal. Chem.*, **1957**, **29**(11): 1702
- Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 66th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press INC, 1989: D-122

20 Klotz I M, Rosenberg R M. Chemical Thermodynamics. Trans. : 力学. 鲍银堂译. 北京: 人民教育出版社, 1982: 309]
Bao YT. Beijing: People's Education Press, 1982: 309 [化学热

Synthesis, Characterization and Thermochemical Properties of La(III) with Salicylaldehyde-1H-benzotriazol-1-acylhydrazone*

He Shui-Yang Cao Wen-Kai Hu Ting Zhao Jian-She Zhang Wei-Ping Xue Gang-Lin Hu Rong-Zu

(Department of Chemistry, Northwest University, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

Abstract A new rare earth complex $\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized. Attempts have been made to ascertain its probable structure on the basis of elemental analyzes, molar conductivities, IR, ^1H NMR and TG-DTG. It is suggested that the complex has a eight-coordinated configuration. The enthalpies of solution in DMF for the complex were measured by means of a microcalorimeter. The data of standard molar enthalpy of solution ($\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus = -135.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and the empirical formulae of enthalpy of solution ($\Delta_{\text{sol}} H = -135.62 - 11633b + 3761.5b^{1/2}$) for the complex at different concentration b ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) were obtained. And relative apparent molar enthalpy (ϕL_i), relative partial molar enthalpy (L_i) and enthalpy of dilution ($\Delta_{\text{dil}} H_{1,2}$) were drawn up respectively by the data of enthalpies of solution of the complex: $\phi L_i = -11633b + 2761.5b^{1/2}$, $L_i = -23266b + 5642.2b^{1/2}$ and $\Delta_{\text{dil}} H_{1,2} = -11633(b_2^{1/2} - b_1^{1/2}) + 3761.5(b_2 - b_1)$. The second-stage decomposition reaction for the complex was studied and the apparent activation energy was obtained by the Kissinger's formulae.

Keywords: Salicylaldehyde-1H-benzotriazol-1-acylhydrazone, Rare earth, Enthalpy of solution, Thermal decomposition, Activation energy