

## 二乙酸·二(4-氨基-1,2,4-三唑)合锌(II)配合物的制备、 晶体结构、比热容及热力学性质

李 丹<sup>1</sup> 任莹辉<sup>\*1</sup> 赵凤起<sup>2</sup> 仪建华<sup>2</sup> 宋纪蓉<sup>\*1,3</sup> 徐抗震<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 西北大学化工学院 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

(<sup>2</sup> 西安近代化学研究所, 西安 710065)

(<sup>3</sup> 故宫博物院文保科技部, 北京 100009)

**摘要:** 利用 4-氨基-1,2,4-三唑(4-ATZ)的乙醇溶液与乙酸锌的甲醇溶液合成了标题化合物  $\text{Zn}(\text{4-ATZ})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 并培养出单晶, 通过 X 射线单晶结构分析法测定晶体结构, 晶体属于正交晶系, 空间群为  $Aba2$ , 晶胞参数为:  $a=0.767\ 32(7)\ \text{nm}$ ,  $b=1.664\ 44(16)\ \text{nm}$ ,  $c=1.090\ 40(11)\ \text{nm}$ ,  $V=1.392\ 6(2)\ \text{nm}^3$ ,  $D_c=1.936\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $Z=4$ ,  $F(000)=720$ ,  $R_1=0.024\ 6$ ,  $wR_2=0.067\ 5$ 。运用 Micro-DSC III 微热仪测定配合物的比热容, 在 283~353 K 时, 比热容随温度呈二次方关系, 其关系式为:  $C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=-2.021\ 915+1.749\ 228\times 10^{-2}T-2.358\ 752\times 10^{-5}T^2$ , 298.15 K 时配合物的标准摩尔比热容为  $385.62\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

**关键词:** 锌配合物; 4-氨基-1,2,4-三唑; 晶体结构; 比热容; 热力学性质

中图分类号: O614.24<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0509-06

## Preparation, Crystal Structure, Specific Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Diacetatobis(4-Amino-1,2,4-triazole) Zinc

LI Dan<sup>1</sup> REN Ying-Hui<sup>\*1</sup> ZHAO Feng-Qi<sup>2</sup> YI Jian-Hua<sup>2</sup> SONG Ji-Rong<sup>\*1,3</sup> XU Kang-Zhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Physico-inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>2</sup>Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

(<sup>3</sup>Conservation Technology Department, The Palace Museum, Beijing 100009)

**Abstract:** The title complex has been synthesized with 4-amino-1,2,4-triazole ethanol solution and zinc acetate methanol solution. Single crystals suitable for X-ray measurement were obtained at room temperature. The crystal is rhombic system, space group  $Aba2$  with crystal parameters of  $a=0.767\ 32(7)\ \text{nm}$ ,  $b=1.664\ 44(16)\ \text{nm}$ ,  $c=1.090\ 40(11)\ \text{nm}$ ,  $V=1.392\ 6(2)\ \text{nm}^3$ ,  $D_c=1.936\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $Z=4$ ,  $F(000)=720$ ,  $R_1=0.024\ 6$ ,  $wR_2=0.067\ 5$ . The specific heat capacity of the complex was determined with continuous  $C_p$  mode of microcalorimeter (Micro-Dsc III). In the determining temperature range from 283 K to 353 K, the special heat capacity of the complex presents good quadratic relationship with temperature, the relationship between the specific heat capacity of the complex and the thermodynamic temperature was  $C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=-2.021\ 915+1.749\ 228\times 10^{-2}T-2.358\ 752\times 10^{-5}T^2$ , the standard mole specific heat capacity of the complex was  $385.62\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  in 298.15 K. CCDC: 729090.

**Key words:** zinc(II) complex; 4-amino-1,2,4-triazole; crystal structure; specific heat capacity; thermodynamic properties

收稿日期: 2009-08-05。收修改稿日期: 2010-01-07。

国家自然科学基金(No.20803058)和 2008 年度装备预研重点基金项(No.9140A28020308BQ3402)。

\*通讯联系人。E-mail: renyinghui@sina.com.cn

第一作者: 李 丹, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 含能材料的研究。

4-氨基-1,2,4-三唑(4-ATZ)是一种具有广泛用途的高氮杂环化合物,它具有含氮量高、热焓高、结构致密等特点,且含有能配位的羰基 O、氨基 N 以及杂环 N,故可形成含能配合物。近年来,以高氮杂环化合物为配体的金属配合物<sup>[1-5]</sup>,有作为含能催化剂的潜质,因而引起了含能材料行业的极大关注<sup>[6-15]</sup>。为了更深入地研究 4-ATZ 金属配合物,在原子水平上认识这种配合物结构与性能的规律,本工作培养了二乙酸·二(4-氨基-1,2,4-三唑)合锌(II)的单晶,测定了其晶体结构,并研究了其比热容及热力学性质。

## 1 实验部分与计算方法

### 1.1 试剂和仪器

试剂:4-氨基-1,2,4-三唑自制<sup>[16]</sup>,二水乙酸锌(天津耀华化学试剂有限公司,分析纯),甲醇(天津巴斯夫化工有限公司,分析纯),无水乙醇(天津富宇精细化工有限公司,分析纯)。

仪器:北京泰克仪器公司 X-5 显微熔点测定仪(控温型);德国艾乐曼公司 VarioEL III 型元素分析仪;德国布鲁克公司 EQUINOX-55 型傅立叶红外光谱仪;单晶结构测定采用 Bruker SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射仪;比热容的测定采用(法国 SETARAM)Micro-DSC III 微量量热仪。

### 1.2 标题化合物 $\text{Zn}(\text{4-ATZ})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的合成及单晶的制备

在 60 °C 水浴条件下,将含有 1 mmol 乙酸锌的 10 mL 甲醇溶液缓慢滴加到含 3 mmol 4-ATZ 的 10

mL 乙醇溶液中,中速搅拌,溶液出现白色微混状态,滴加完毕后,继续反应 2 h 后静置,过滤,滤液在室温下静置 4 d 后,得到可用于 X 射线衍射的白色针状晶体。产率:40%,m.p.175~178 °C;IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3 320.65, 3 216.09, 3 107.96, 1 641.04, 1 588.78, 1 537.35, 1 437.21, 1 384.72, 1 210.54, 891.41, 680.65, 626.44。元素分析测定值(%)为: C 27.63, H 3.779, N 31.02;初步预测产物的化学组成为  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ , 计算值(%)为: C 27.31, H 3.982, N 31.86。

### 1.3 衍射数据的收集和晶体结构的测定

选取尺寸为 0.37 mm×0.29 mm×0.18 mm 的单晶。置于 Bruker SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射仪上,用  $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$  的 Mo  $K\alpha$  射线,石墨单色器,进行单晶结构分析。在 296(2) K 温度下,用  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式扫描,在  $2.45^\circ \leq \theta \leq 28.40^\circ$  范围内共收集 3 212 个衍射点,其中 1 129 个独立衍射点( $R_{\text{int}}=0.022\ 0$ ),1 095 个可观察衍射点 [ $I > 2\sigma(I)$ ] 用于结构分析和结构修正。全部数据经  $L_p$  因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正,终偏离因子为  $R_1=0.024\ 6$ ,  $wR_2=0.067\ 5$ ,  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ ,  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.058\ 0P)^2+0.000\ 0P]$ 。最终残余的最高峰为  $\Delta\rho_{\text{max}}=250\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ,最低峰  $\Delta\rho_{\text{min}}=-279\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。计算工作是在 PII350 计算机上用 Siemens SHELXTL 5.10 程序完成的。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:729090。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the title complex

|                                                   |                                                        |                                                                 |                                                            |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Chemical formula                                  | $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ | $\mu / \text{mm}^{-1}$                                          | 1.794                                                      |
| Formula weight                                    | 351.64                                                 | $F(000)$                                                        | 720                                                        |
| Temperature / K                                   | 296(2)                                                 | $\theta$ range / ( $^\circ$ )                                   | 2.45 to 28.40                                              |
| Crystal system                                    | Orthorhombic                                           | Index ranges                                                    | $-9 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 19, -12 \leq l \leq 12$ |
| Space group                                       | $Aba2$                                                 | Reflections collected                                           | 3 212                                                      |
| $a / \text{nm}$                                   | 0.767 32(7)                                            | Reflections unique                                              | 1 129                                                      |
| $b / \text{nm}$                                   | 1.664 44(16)                                           | Goodness-of-fit on $F^2$                                        | 0.994                                                      |
| $c / \text{nm}$                                   | 1.090 40(11)                                           | Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                          | $R_1=0.024\ 6, wR_2=0.067\ 5$                              |
| Crystal size / mm                                 | 0.37×0.29×0.18                                         | $R$ indices (all data)                                          | $R_1=0.025\ 2, wR_2=0.068\ 3$                              |
| Volume / $\text{nm}^3$                            | 1.392 6(2)                                             | Wavelength / nm                                                 | 0.071 073                                                  |
| $Z$                                               | 4                                                      | Largest diff. peak and hole / ( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ) | 250 and -279                                               |
| $D_{\text{calc}} / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 1.936                                                  |                                                                 |                                                            |

### 1.4 比热容的测定方法

比热容的测定采用(法国 SETARAM)Micro-DSC

III 微热仪,实验条件为:在 20~80 °C。 $\text{N}_2$  保护的条件下,样品量为 359.63 mg,以  $0.15\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速

率按照连续比热容的模式分析测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的红外光谱

在配体 4-ATZ 的 IR<sup>[17]</sup>中,3 500~3 100 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰归属于  $\nu(\text{NH}_2)$  的伸缩振动,1 643.87 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归属于  $\nu(\text{C}=\text{N})$  伸缩振动。在标题配合物中,3 500~3 100 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰同样可归属于  $\nu(\text{NH}_2)$  伸缩振动,而二者均在 2 600 cm<sup>-1</sup> 处没有吸收峰,说明配体没有失去质子而是以中性形式与金属配位。另外,配合物在 1 588.78 cm<sup>-1</sup> 处为  $\nu(\text{C}=\text{N})$  伸缩振动,与配体相比向低波数移动了 46 cm<sup>-1</sup>,说明配体通过亚胺 N 原子与金属配位。通常,自由乙酸离子的  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  分别出现在 1 560

和 1 416 cm<sup>-1</sup>,而以单齿形式配位后导致  $\nu(\text{C}=\text{O})$  伸缩振动较  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  向高频区移动, $\nu(\text{C}-\text{O})$  则较  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  向低频区移动<sup>[18]</sup>。因此,在配合物红外光谱中,在 1 640.04 和 1 384.72 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可分别归属于  $\nu(\text{C}=\text{O})$  和  $\nu(\text{C}-\text{O})$  伸缩振动峰,说明在配合物中羧酸根离子参与了配位,这与 X 射线衍射结果一致。

### 2.2 晶体结构分析

化合物的非氢原子坐标和等效温度因子见表 2,部分键长和键角数据列于表 3,氢键数据见表 4,分子结构如图 1。

由图 1 可见,配合物  $\text{Zn}(\text{4-ATZ})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  是一个电中性配合物,配合物分子中的中心原子为 Zn(II),其配位数为 4。该配合物中只存在两种配体,一种是乙酸根,另一种为带负电的 4-氨基-1,2,4-三

表 2 原子的分数坐标( $\times 10^4$ )和等效温度因子( $\times 10 \text{ nm}^2$ )

Table 2 Atomic coordinates( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement

| Atom  | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i>  | <i>U</i> (eq) <sup>a</sup> | Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> (eq) <sup>a</sup> |
|-------|----------|----------|-----------|----------------------------|------|----------|----------|----------|----------------------------|
| Zn(1) | 10 000   | 5 000    | 7 517(1)  | 32.6(2)                    | O(2) | 7 153(2) | 4 091(1) | 8 127(1) | 46.9(5)                    |
| N(1)  | 8 568(2) | 5 867(1) | 8 316(2)  | 34.2(3)                    | C(1) | 7 356(2) | 5 825(1) | 9 138(2) | 32.4(4)                    |
| N(2)  | 8 660(2) | 6 657(1) | 7 889(2)  | 41.2(4)                    | C(2) | 7 473(3) | 7 043(1) | 8 490(2) | 39.7(5)                    |
| N(3)  | 6 628(2) | 6 559(1) | 9 282(1)  | 31.8(4)                    | C(3) | 7 110(3) | 4 153(1) | 6 998(2) | 34.6(5)                    |
| N(4)  | 5 225(3) | 6 786(2) | 10 033(3) | 42.7(6)                    | C(4) | 5 627(4) | 3 808(2) | 6 289(3) | 66.2(8)                    |
| O(1)  | 8 270(2) | 4 524(1) | 6 379(1)  | 39.1(4)                    |      |          |          |          |                            |

<sup>a</sup> *U* eq is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*<sub>ij</sub> tensor.

表 3 化合物部分键长及键角

Table 3 Selected bond length and angles for the title compound

|                   |            |                 |            |                |            |
|-------------------|------------|-----------------|------------|----------------|------------|
| Zn(1)-N(1)        | 0.201 2(2) | N(1)-C(1)       | 0.129 5(1) | O(1)-C(3)      | 0.127 6(1) |
| Zn(1)-N(1Aa)      | 0.201 2(2) | N(2)-C(2)       | 0.129 3(1) | O(2)-C(3)      | 0.123 6(1) |
| Zn(1)-O(1)        | 0.198 2(1) | N(3)-N(4)       | 0.140 4(3) | C(1)-H(1)      | 0.093      |
| Zn(1)-O(1A)       | 0.198 2(1) | N(3)-C(1)       | 0.135 2(2) | C(2)-H(2)      | 0.093      |
| N(1)-N(2)         | 0.139 5(4) | N(3)-C(2)       | 0.134 8(1) | C(3)-C(4)      | 0.149 1(1) |
| N(1)-Zn(1)-O(1)   | 101.09(7)  | Zn(1)-N(1)-C(1) | 130.77(15) | N(1)-C(1)-N(3) | 109.13(19) |
| N(1A)-Zn(1)-O(1A) | 101.09(7)  | N(2)-N(1)-C(1)  | 108.60(18) | N(2)-C(2)-N(3) | 111.45(19) |
| N(1)-Zn(1)-N(1A)  | 128.72(13) | N(1)-N(2)-C(2)  | 105.30(18) | O(1)-C(3)-O(2) | 123.25(22) |
| N(1A)-Zn(1)-O(1)  | 110.47(7)  | N(4)-N(3)-C(1)  | 128.83(21) | O(1)-C(3)-C(4) | 116.42(22) |
| N(1)-Zn(1)-O(1A)  | 110.47(7)  | N(4)-N(3)-C(2)  | 125.56(21) | O(2)-C(3)-C(4) | 120.30(25) |
| O(1)-Zn(1)-O(1A)  | 102.45(11) | C(1)-N(3)-C(2)  | 105.52(18) |                |            |
| Zn(1)-N(1)-N(2)   | 120.24(15) | Zn(1)-O(1)-C(3) | 109.21(14) |                |            |

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: *x*-1/2, -*y*+1, *z*+1/2.

表 4 标题化合物的氢键<sup>a</sup>

Table 4 Hydrogen bonds of the title compound

| D-H...A           | <i>d</i> (D-H) / nm | <i>d</i> (H...A) / nm | <i>d</i> (D...A) / nm | ∠ DHA / (°) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| N(4)-H(4B)...O(1) | 0.086               | 0.218 1               | 0.302 7               | 167.49      |

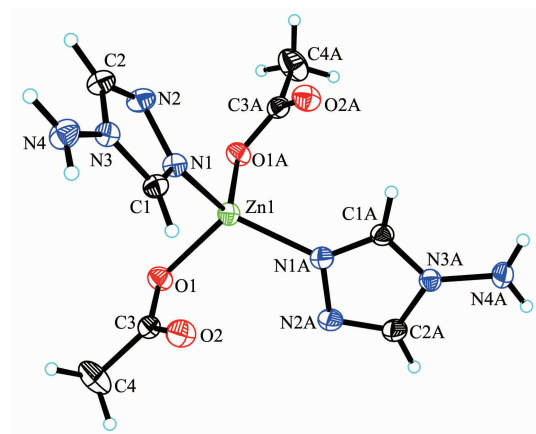


图 1 标题化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title compound

唑单齿配体。 $\text{Zn}^{2+}$ 的 4 个配位原子分别来自 2 个 4-氨基-1,2,4-三唑的 2 个氮原子及 2 个乙酸根的 2 个羧基氧原子,其键长分别是  $\text{Zn(1)-N(1)}$  和  $\text{Zn(1)-N(1A)}$  的键长为 0.201 2 nm,  $\text{Zn(1)-O(1)}$  和  $\text{Zn(1)-O(1A)}$  的键长为 0.198 2 nm;所有的  $\text{Zn-N}$  键的键长都在正常的范围内,与文献报道的相符<sup>[19-20]</sup>,说明 4-ATZ 作为配体与锌原子形成的配合物稳定性较好,这与晶体测试结果一致。在配体 4-氨基 1,2,4-三唑(4ATZ)分子中,分子中的平均  $\text{N-N}$ ,  $\text{C-N}$  键长 0.139 9 nm, 0.135 0 nm 比常规的  $\text{N-N}$ ,  $\text{C-N}$  键长 0.145 0 nm 和 0.147 0 nm 短,而平均的  $\text{C=N}$  键长 0.129 4 nm 比常规  $\text{C=N}$  键长 0.127 0 nm 长<sup>[21]</sup>,整个环状分子中, $\text{C=N}$ ,  $\text{N-N}$  及  $\text{C-N}$  的键长趋于平均化,这正是三唑环共轭效应的结果。

由表 3 可见,相应的键角分别是  $\text{N(1)-Zn(1)-O(1)}$  的键角为  $101.09(7)^\circ$ ,  $\text{N(1A)-Zn(1)-O(1A)}$  的键角为  $101.09(7)^\circ$ ,  $\text{N(1)-Zn(1)-N(1A)}$  的键角为  $128.72(13)^\circ$ ,  $\text{N(1A)-Zn(1)-O(1)}$  的键角为  $110.47(7)^\circ$ ,  $\text{N(1)-Zn(1)-O(1A)}$  的键角为  $110.47(7)^\circ$ ,  $\text{O(1)-Zn(1)-O(1A)}$  的键角为  $102.45(11)^\circ$ ,平均值为  $109.05^\circ$ ,与正四面体的夹角  $109.47^\circ$ 相比差别不大,说明其配位构型近似为正四面体(由图 2 可知)。同时可以看出  $\text{C(3)}$ 、 $\text{O(1)}$ 、 $\text{Zn(1)}$  和  $\text{O(1A)}$  原子处于同一平面上,其平面方程为  $-4.026x + 14.169y + 0.072z = 3.0988$ ,它们到平面的距离分别为  $-0.0259$ 、 $0.0279$ 、 $0.0141$ 、 $-0.0161$  和  $0.0466$  nm;所有原子到平面的平均距离为 0.021 0 nm。在标题化合物中, $\text{N(4)-N(3)-C(1)}$ ,  $\text{N(4)-N(3)-C(2)}$  和  $\text{C(1)-N(3)-C(2)}$  的键角分别为  $128.83(21)^\circ$ ,  $125.56(21)^\circ$  和  $105.52(18)^\circ$ ,其中只有一个接近  $120^\circ$ ,但这些键角之和为  $359.91^\circ$ (几乎等于  $360^\circ$ ),表明

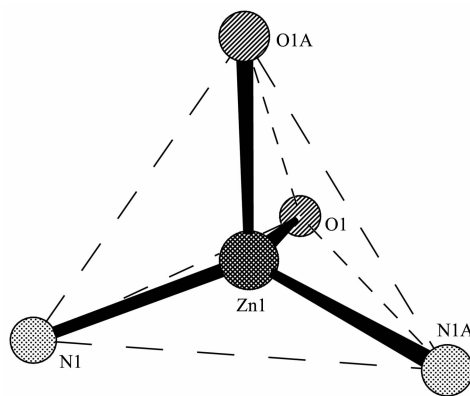


图 2 锌原子的四面体结构图

Fig.2 Tetrahedral structure of zinc atom

$\text{N(4)}$ 、 $\text{C(2)}$  及  $\text{N(1)}$  原子也具有较好的共面性; $\text{Zn(1)-N(1)-N(2)}$ ,  $\text{Zn(1)-N(1)-C(1)}$  和  $\text{N(2)-N(1)-C(1)}$  的键角分别为  $120.24(15)^\circ$ ,  $130.77(15)^\circ$  和  $108.60(18)^\circ$ ,其中只有一个是  $120^\circ$ ,但这些键角之和为  $359.61^\circ$ (几乎等于  $360^\circ$ ),表明  $\text{Zn(1)}$ 、 $\text{N(2)}$  和  $\text{C(1)}$  原子共面性较好,由分子结构解析可知,2 个 4-ATZ 分子中的三唑环及其氨基 N 原子共平面;同时,2 个乙酸锌原子中  $\text{C(3)}$ 、 $\text{O(1)}$ 、 $\text{Zn(1)}$ 、 $\text{O(1A)}$  和  $\text{C(3A)}$  原子共平面,2 个 4-ATZ 分子分别位居此平面的两侧,但不对称。

由表 4 可知,在配合物  $\text{Zn(4-ATZ)}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  中,只存在分子间氢键:4-ATZ 中的  $\text{N(4)-H(4B)}$  与一个羧基上 O 原子  $\text{O(1)}$  形成氢键,此氢键的存在使得配合物分子沿一个方向形成一维带状结构(如图 3 所示)。

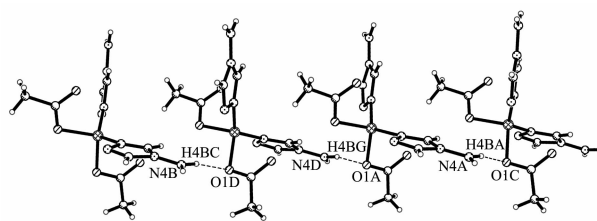


图 3 标题化合物的一维结构图

Fig.3 One-dimensional monolayer structure of the title compound

### 2.3 配合物的比热容和热力学函数

按照实验程序进行标题化合物的连续比热容测定,结果如图 4 所示。在测定温度范围内,比热容随温度呈“二次方关系”,其比热容方程拟合为:

$$C_p / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -2.021915 + 1.749228 \times 10^{-2} T - 2.358752 \times 10^{-5} T^2 \quad (283 \text{ K} < T < 353 \text{ K}) \quad (1)$$

在 298.15 K 时,标题化合物的标准摩尔比热容为  $385.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由热流的微分曲线可知,除了

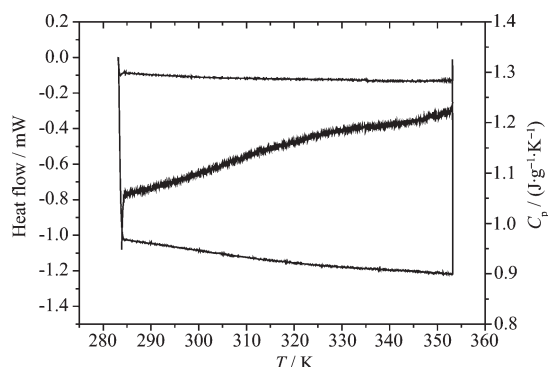


图 4 标题化合物的连续比热容测定

Fig.4 Determination results of the continuous specific  
heat capacity of the title compound

始末位置,微分曲线呈水平直线,其值接近于 0,即在整个测定过程中热流变化十分稳定,也进一步表明测定仪器的稳定性与可靠性。尽管本微量热系统

所测比热容的温度范围仅有 70 K,但其样品用量大(几百毫克至几克),与其他测定系统相比可以减少误差,提高准确度,同时得到的是一个稳定的连续方程。配合物在热分解前没有任何相变和熔化过程,将其扩展为更宽的温度范围提供基础和帮助。

利用化合物热容随温度变化的方程式,根据热容与热力学函数关系式(2)~(4),计算出各化合物以标准状态 298.15 K 为基准的热力学函数在 283~353 K 温区的焓、熵和吉布斯自由能函数值。计算结构如表 5 所示。

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT \quad (2)$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p \cdot T^{-1} dT \quad (3)$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT - T \int_{298.15}^T C_p \cdot T^{-1} dT \quad (4)$$

表 5 标题化合物的热力学函数

Table 5 Thermodynamic functions of the title compound

| $T / K$ | $H_T - H_{298.15} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $S_T - S_{298.15} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | $G_T - G_{298.15} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 283     | -5.693 9                                               | -0.019 6                                                                   | -0.148 5                                               |
| 288     | -3.848 8                                               | -0.013 1                                                                   | -0.066 6                                               |
| 293     | -1.969 5                                               | -0.006 7                                                                   | -0.017 2                                               |
| 298     | -0.057 8                                               | -0.000 2                                                                   | -0.000 0                                               |
| 303     | 1.884 0                                                | 0.006 3                                                                    | -0.015 2                                               |
| 308     | 3.853 9                                                | 0.012 7                                                                    | -0.062 7                                               |
| 313     | 5.849 9                                                | 0.019 1                                                                    | -0.142 3                                               |
| 318     | 7.869 9                                                | 0.025 5                                                                    | -0.254 1                                               |
| 323     | 9.911 7                                                | 0.031 9                                                                    | -0.397 8                                               |
| 328     | 11.973 4                                               | 0.038 3                                                                    | -0.573 2                                               |
| 333     | 14.052 8                                               | 0.044 5                                                                    | -0.780 2                                               |
| 338     | 16.147 9                                               | 0.050 8                                                                    | -1.018 6                                               |
| 343     | 18.256 6                                               | 0.057 0                                                                    | -1.288 0                                               |
| 348     | 20.376 9                                               | 0.063 1                                                                    | -1.588 3                                               |
| 353     | 22.506 5                                               | 0.069 2                                                                    | -1.919 1                                               |

## 参考文献:

- [1] Haasnoot J G. *Coordination Chemistry Review*, **2000**,**200**-**202**:131-185
- [2] Matulková I, Němec I, Čísařová I, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2007**,**834-836**:328-335
- [3] Liu J J, He X, Shao M, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2009**,**919**:189-195
- [4] Yi L, Du J Y, Liu S, et al. *Journal of Chemical Research*, **2004**,**1**:29-31
- [5] Refat M S, De F, Robson F. *Journal of the Serbian Chemical*

*Society*, **2006**,**71**(12):1289-1300

- [6] Billes F, Endredi H, Keresztury G. *Journal of Molecular Structure(Theochem.)*, **2000**,**530**:83-200
- [7] Gutowski K E, Rogers R D, Dixon D A. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111**:4788-4800
- [8] Meng J, Kung P P. *Tetrahedron Letters*, **2009**,**50**:1667-1670
- [9] ZHANG Jian-Guo (张建国), ZHANG Tong-Lai (张同来), ZHANG Zhi-Gang (张志刚), et al. *Energetic Matrrials (Hanneng Cailiao)*, **2001**,**9**(2):90-93
- [10] ZHANG Jian-Guo (张建国), ZHANG Tong-Lai (张同来). *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao*

- Xuebao*), **2001**,**2**:19-
- [11]Xue H, Gao Y, Brendan T, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(1): 191-198
- [12]Wang R H, Gao H X, Ye C F, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(2):144-152
- [13]Xue H, Gao H X, Brendan T, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(7):1731-1739
- [14]Gamézo V N, Odier S, Blain M, et al. *Journal of Molecular Structure(Theochem.)*, **1995**,**337**(2):189-197
- [15]Oxley J C, Smith J L, Zhou Z L, et al. *Phys. Chem.*, **1995**, 99:10383-10387
- [16]SHI Yi-Qiang(史益强), YU Ying(于颖), GUAN Qi(关琦), et al. *Chem. Ind. Times(Huagong Shikan)*, **2003**,**17**(9): 30-32
- [17]LU Yong-Quan(卢涌泉), DENG Zhen-Hua(邓振华). *Practical Infrared Spectroscopy Analysis*(实用红外光谱解析). Beijing: Publishing House of Electronics Industry, **1989**.
- [18]West D X, Swearingen J K, Jesús V M, et al. *Polyhedron*, **1999**,**18**(22):2919-2929
- [19]Roszak A W, Milne P, Weaver D F. *Acta Cryst.*, **1995**,**C51**: 1297-1300
- [20]MA Wei-Xing(马卫兴), QIAN Bao-Hua(钱保华), LI San-Zhong(李善忠), et al. *Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1925-1928
- [21]Harmony M D, Laurie V W, Kuczkoeski R L, et al. *Phys. Chem. Ref. Data*, **1979**,**8**:619-623