

# 苯氧乙酸嘧霉胺盐的低温热容和热力学性质研究

孙晓红<sup>1</sup>, 刘源发<sup>2</sup>, 谭志诚<sup>3</sup>, 贾婴琦<sup>2</sup>, 王美涵<sup>3</sup>

(1. 西北大学化学研究所, 2. 西北大学化学系, 西安 710069;  
3. 中国科学院大连化学物理研究所热化学研究室, 大连 116023)

**摘要** 用精密自动绝热量热计测定了苯氧乙酸嘧霉胺盐在 81~380 K 之间的低温热容. 结果表明, 该化合物在 81~328 K 之间无相变和热异常现象发生, 在 328~354 K 之间发生固-液熔化, 其熔化温度、摩尔熔化焓和摩尔熔化熵分别为  $(349.38 \pm 0.03)$  K,  $(34\,279 \pm 10)$  kJ/mol 和  $(98.13 \pm 0.05)$  J/(K·mol). 根据热力学函数关系式计算出苯氧乙酸嘧霉胺盐在 80~325 K 之间以标准状态(298.15 K)为基准的热力学函数值.

**关键词** 苯氧乙酸嘧霉胺盐; 热容; 热力学函数; 绝热量热法

**中图分类号** O642.3      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)06-1109-04

嘧啶类化合物及其衍生物是一类重要的生物活性物质, 被广泛应用于农药、医药领域和生物体内<sup>[1~3]</sup>. 杀菌剂嘧霉胺[化学名称 *N*-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺, 商品名称 Pyrimetnanil] 属嘧啶类化合物, 是防治灰霉病抗性菌株蔓延的主要特效品种<sup>[4,5]</sup>. 但由于其原药具有较高的蒸汽压 [ $2.2 \times 10^{-3}$  Pa(25 °C)], 施药后持效期短, 因而大大地限制了它的使用. David 等<sup>[6]</sup> 合成了 7 个嘧霉胺盐, 并证实了嘧霉胺与酸结合成盐后, 同样具有抑制和杀灭一些植物病菌的性能, 而且还表现出比嘧霉胺更优良的理化性质, 还报道了苯氧乙酸嘧霉胺盐的熔点和灰霉病菌的抑制活性. 我们曾合成了 9 个含有不同取代基的取代苯氧乙酸嘧霉胺盐, 初步测试了它们对 5 种植物病菌的室内毒力作用<sup>[7]</sup>, 结果表明, 其中大部分化合物具有很好的抑菌和杀菌效果, 开发前景较好. 迄今未见苯氧乙酸嘧霉胺盐的低温热容、熔化焓、熔化熵和热力学性质等热物性数据的文献报道. 我们用自己合成的苯氧乙酸嘧霉胺盐为样品, 通过精密自动绝热量热计直接测定了该化合物在(81~380 K)温区的低温热容. 在热容测量的基础上, 得到了它的熔点、熔化焓以及熔化熵等基础热力学数据.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SMP3 数字型熔点测定仪; EQUINOX-55 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片); Varian Unity INOVA-400 超导核磁共振仪; PE-2400 型元素分析仪. 苯氧乙酸分析纯, 嘧霉胺自制, m. p. 97.6 °C<sup>[4]</sup>.

### 1.2 苯氧乙酸嘧霉胺盐的制备

搅拌下向含有 0.02 mol 的苯氧乙酸的无水乙醇溶液中滴加含 0.02 mol (3.98 g) 的嘧霉胺的甲苯-乙醇溶液(体积比 1:4), 室温下反应 2 h. 析出固体, 放置, 过滤. 得产品 6.0 g, 收率 85%. 用甲苯-乙醇混合溶液重结晶 3 次, 得到纯品为白色颗粒状晶体, m. p. 76.1~76.6 °C(文献值<sup>[8]</sup> 76~78 °C), 元素分析实测值(%),  $C_{20}H_{21}N_3O_3$  计算值): C 68.27(68.38), H 5.83(5.98), N 11.95(11.97). IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2 671(N—H), 1 622(C=O), 1 067(C—O—C). <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.40(s, 6 H), 4.66(s, 2 H), 6.47(s, 1 H), 6.97~7.75(m, 10 H), 10.17(s, 1 H).

### 1.3 绝热量热实验

热容测量在小样品自动绝热量热装置上进行, 量热计的结构、原理及操作程序见文献[9]. 量热

收稿日期: 2005-05-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20073047)和陕西省自然科学基金(批准号: 2001H11)资助.

联系人简介: 孙晓红(1959 年出生), 女, 研究员, 主要从事有机化学研究. E-mail: xhsun888@sohu.com

装置的可靠性由国际量热学会推荐的热容标准物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  检测并与美国标准与技术研究院 (NIST)<sup>[10]</sup> 数据对比, 确定在 80 ~ 400 K 之间, 热容测试的精密度为  $\pm 0.2\%$ , 准确度为  $\pm 0.5\%$ . 热容测定所用样品量为 2.342 2 g, 即 6.665 mmol ( $M_w = 351.399\ 0\ \text{g/mol}$ ). 装入样品容器, 按文献[11]方法将样品容器安装到绝热量热计内, 进行热容测试, 升温间隔控制在 2 ~ 4 K/min, 在整个热容测量过程中, 温度和电能数据的采集、绝热控制及与实验相关的处理均由计算机系统在线自动完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 热 容

苯氧乙酸嘧啶胺盐的实验摩尔热容结果列于表 1,  $C_p \sim T$  曲线见图 1.

Table 1 Experimental molar heat capacities of pyrimethanil phenoxyacetate

$T/\text{K}$	$C_{p,m}/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$T/\text{K}$	$C_{p,m}/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$T/\text{K}$	$C_{p,m}/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$T/\text{K}$	$C_{p,m}/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
81.254	172.020	177.865	247.27	250.518	361.98	325.412	467.28
84.259	175.710	179.674	249.48	252.029	363.20	327.451	469.27
87.171	177.910	181.475	250.51	253.536	365.52	329.486	473.11
89.997	179.900	183.268	251.19	255.038	367.17	331.510	489.61
92.749	181.940	185.052	253.31	256.535	369.12	333.460	498.86
95.435	183.310	186.845	255.23	258.028	371.28	335.465	514.38
98.060	185.010	188.690	257.23	259.514	373.56	337.511	527.46
100.631	187.700	190.510	258.58	260.995	375.90	339.425	540.87
103.153	189.670	192.309	261.96	262.472	377.92	341.274	572.74
105.630	191.210	194.099	262.53	263.945	379.08	342.993	661.73
108.065	193.530	195.881	264.14	265.409	383.84	344.528	802.63
110.463	195.010	197.658	266.86	266.870	386.67	345.789	1 101.50
112.827	196.370	199.423	268.73	268.325	389.33	346.723	1 663.20
115.159	198.390	201.180	270.69	269.776	391.41	347.378	2 537.50
117.463	200.140	202.928	272.27	271.222	392.81	347.850	3 550.60
119.740	201.210	204.628	274.01	273.291	395.11	348.208	4 608.90
121.995	203.652	206.320	276.15	274.713	403.83	348.487	5 714.50
124.222	204.761	207.999	277.75	276.128	405.87	348.704	6 836.60
126.424	205.430	209.666	279.54	277.536	407.53	348.868	8 146.00
128.603	207.470	211.324	282.60	278.936	409.83	348.992	10 095.00
130.759	209.130	212.972	285.75	280.329	411.38	349.104	11 429.00
132.896	211.830	214.607	287.50	281.717	413.41	349.212	11 801.00
135.012	212.530	216.188	289.59	283.097	415.82	349.320	12 223.00
137.108	213.230	217.811	291.14	284.471	417.49	349.441	11 689.00
139.186	215.370	219.434	293.29	285.839	419.62	349.604	9 938.10
141.253	216.110	221.055	295.93	287.200	421.05	350.218	3 194.50
143.309	217.780	222.661	298.93	288.555	422.61	351.964	694.01
145.346	219.490	224.262	300.73	290.750	424.19	353.702	692.20
147.370	221.060	225.858	306.96	292.921	426.23	355.437	696.79
149.382	220.830	227.446	313.34	295.067	428.62	357.169	698.89
151.379	223.920	229.022	317.86	297.229	430.45	358.899	702.51
153.362	224.710	230.574	320.52	299.383	432.92	360.627	703.62
155.334	226.880	232.118	325.42	301.527	434.85	362.354	704.92
157.285	228.950	233.683	329.97	303.659	436.52	364.082	706.73
159.208	230.710	235.248	335.55	305.785	439.91	365.789	709.90
161.122	232.710	236.803	338.67	307.902	444.05	367.491	712.01
163.025	234.890	238.349	344.04	310.012	445.76	369.194	714.20
164.917	236.260	239.887	347.83	312.110	452.45	370.900	716.58
166.796	237.310	241.411	349.21	314.204	456.35	372.605	718.09
168.667	239.640	242.913	351.91	316.285	461.01	374.308	721.27
170.527	241.200	244.415	353.70	318.150	463.37	376.006	724.94
172.377	242.540	245.947	355.15	319.406	464.12	377.713	727.98
174.217	244.190	247.478	357.50	321.317	465.42	379.431	730.65
176.047	245.200	249.002	359.90	323.371	466.69		

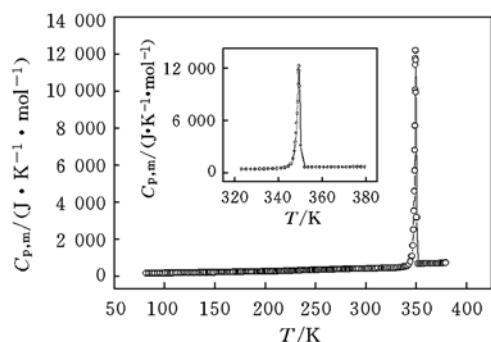


Fig. 1 The experimental molar heat-capacities ( $C_{p,m}$ ) of pyrimethanil phenoxyacetate plotted against the temperature ( $T$ )

$$C_{p,m} = 710.8714 + 15.9020X + 5.4007X^2 + 3.3213X^3 - 3.8272X^4 \quad (2)$$

式(2)适用于 354 ~ 380 K 温区, 其中  $X$  为折合温度,  $X = (T - 367)/13$ , 拟合曲线的相关系数  $R^2 = 1.0000$ . 除个别实验点外, 摩尔热容拟合值与实验值的相对偏差为  $\pm 0.2\%$ .

## 2.2 熔点、熔化焓及熔化熵

在该化合物的熔化区, 以 15 K/min (氮气快速冷却) 和 0.5 K/min (自然冷却) 将样品从液态冷却到室温以下, 然后进行重复的热容测定. 结果表明, 该化合物的固液相变表现出良好的可逆性和重现性, 不同的冷却速率不影响其熔点、熔化焓及熔化的测定结果. 用分步加热逐次逼近法<sup>[11]</sup> 得到该化合物的熔点为 349.38 K, 并利用公式<sup>[12]</sup> 计算了摩尔熔化焓  $\Delta H_m$  和摩尔熔化熵  $\Delta S_m$ , 结果列于表 2 中.

Table 2 The results of phase transition obtained from three series of repeated experiments of pyrimethanil phenoxyacetate

Thermodynamic property	Series 1	Series 2	Series 3	Mean value	Standard deviation
$T_{fus}/K$	349.41	349.41	349.32	349.38	0.03
$\Delta_{fus}H_m/(J \cdot mol^{-1})$	34 260.00	34 291.00	34 286.00	34 279.00	10.00
$\Delta_{fus}S_m/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	98.05	98.14	98.21	98.13	0.05

## 2.3 热力学函数

利用实验摩尔热容随温度变化的多项式方程(1)和(2), 并根据其与热力学函数的关系式<sup>[12]</sup>:

$$H_T - H_{298.15K} = \int_{298.15}^T C_{p(s)} \cdot dT \quad (3)$$

$$S_T - S_{298.15K} = \int_{298.15}^T C_{p(s)} \cdot T^{-1} \cdot dT \quad (4)$$

可以计算出该化合物以标准状态(298.15 K)为基准的热力学函数. 在 80 ~ 325 K 之间每隔 5 K 的热容、焓和熵等热力学函数值列于表 3 中.

Table 3 Calculated thermodynamic function data of pyrimethanil phenoxyacetate ( $C_{20}H_{21}N_3O_3$ )

$T/K$	$C_{p,m}/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$(H_T - H_{298.15})/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$(S_T - S_{298.15})/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$T/K$	$C_{p,m}/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$(H_T - H_{298.15})/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$(S_T - S_{298.15})/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
80	169.22	-60.836	-331.90	210	286.79	-31.982	-125.71
85	174.86	-59.975	-321.33	215	294.46	-30.529	-118.92
90	179.91	-59.088	-311.18	220	302.44	-29.036	-112.11
95	184.43	-58.177	-301.39	225	310.71	-27.504	-105.26
100	188.53	-57.244	-291.91	230	319.23	-25.929	-98.35
105	192.28	-56.292	-282.71	235	327.99	-24.311	-91.40
110	195.75	-55.322	-273.75	240	336.94	-22.649	-84.38
115	199.03	-54.335	-265.03	245	346.04	-20.941	-77.31
120	202.17	-53.332	-256.51	250	355.25	-19.188	-70.18
125	205.24	-52.314	-248.19	255	364.52	-17.389	-62.99
130	208.29	-51.280	-240.05	260	373.80	-15.543	-55.76
135	211.39	-50.230	-232.08	265	383.02	-13.651	-48.49
140	214.58	-49.166	-224.28	270	392.13	-11.713	-41.19

Continued

$T/K$	$C_{p,m}/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$(H_T - H_{298.15})/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$(S_T - S_{298.15})/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$T/K$	$C_{p,m}/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$(H_T - H_{298.15})/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$(S_T - S_{298.15})/$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
145	217.91	-48.085	-216.62	275	401.07	-97.298	-33.870
150	221.45	-46.986	-209.10	280	409.76	-7.703	-26.530
155	225.14	-45.870	-201.72	285	418.12	-5.633	-19.200
160	229.12	-44.734	-194.45	290	426.08	-3.522	-11.880
165	233.37	-43.578	-187.30	295	433.56	-1.373	-4.584
170	237.93	-42.400	-180.24	298.15	437.98	0.000	0.000
175	242.80	-41.199	-173.27	300	440.47	0.813	2.687
180	248.02	-39.972	-166.37	305	446.71	3.031	9.927
185	253.59	-38.718	-159.53	310	452.19	5.278	17.140
190	259.57	-37.435	-152.73	315	456.81	7.551	24.330
195	265.80	-36.122	-145.97	320	460.47	9.845	31.530
200	272.45	-34.777	-139.21	325	463.05	12.154	38.740
205	279.45	-33.397	-132.47				

## 参 考 文 献

- [1] SHA Jia-Jun(沙家骏), ZHANG Min-Heng(张敏恒), JIANG Ya-Jun(姜雅君). The Handbook of the Pesticides of the Abroad(国外新农药品种手册)[M], Beijing: Chemical Industrial Press, 1993: 480—493
- [2] LIU Xue-Jun(刘学军), CHEN Ru-Yu(陈茹玉), YANG Yuan-Yuan(杨缓缓). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(7): 1299—1303
- [3] Xu L. Z., Zhang S. S., Chen X. *et al.*. Chemical Research in Chinese Universities[J], 2003, **19**(3): 306—309
- [4] LIU Chang-Ling(刘长令). The Handbook of the Pesticides of the Abroad(国外农药品种手册, 增补本)[M], Shenyang: Pesticide Industry Information Station of China: 2000: 180—184
- [5] Dubos B., Roudet J., Lagouarde P.. Phytoma[J], 1996, **483**: 47—50
- [6] David S., Briggs G. G., Simpson D. J.. WO. 9740682[P], 1997
- [7] WANG Hui-Fang(王慧芳). Ph. D. Thesis[D], Xi'an: Northwest University, 1995
- [8] David S., Geoffrey G. B., Donald J. S.. U. S. Pat. 6030977[P], 2000
- [9] Tan Z. C., Sun G. Y., Sun Y.. J. Therm. Anal. [J], 1995, **45**: 59—67
- [10] Ditmars D. A., Chang S. S., Bernstein G. *et al.*. J. Res. Natl. Bur. Stand. [J], 1982, **87**: 159—163
- [11] TAN Zhi-Cheng(谭志诚), ZHANG Ji-Biao(张际标), MENG Shuang-He(孟霜鹤) *et al.*. Science in China(Series B)(中国科学, B辑)[J], 1999, **42**(4): 382—390
- [12] SUN Xiao-Hong, LIU Yuan-Fa, TAN Zhi-Cheng *et al.*. Chin. J. Chem. [J], 2005, **23**: 501—505

## Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Crystalline Pyrimethanil Phenoxyacetate ( $C_{20}H_{21}N_3O_3$ )

SUN Xiao-Hong<sup>1\*</sup>, LIU Yuan-Fa<sup>2</sup>, TAN Zhi-Cheng<sup>3</sup>, JIA Ying-Qi<sup>2</sup>, WANG Mei-Han<sup>3</sup>

(1. Chemical Research Institute, Northwest University, 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** Low-temperature heat capacities of Pyrimethanil phenoxyacetate ( $C_{20}H_{21}N_3O_3$ ) were precisely measured with a high-precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range between 81 to 380 K. The compound was observed to melt at  $(349.38 \pm 0.04)$  K. The molar enthalpy  $\Delta_{fus}H_m$ , and entropy of fusion,  $\Delta_{fus}S_m$  of the compound were determined to be  $(34\,279 \pm 10)$  J/mol,  $(98.13 \pm 0.05)$  J/(mol · K), respectively. The thermodynamic function data relative to the reference temperature(298.15 K) were calculated based on the heat capacities measurements in the temperature range from 80 K to 325 K.

**Keywords** Pyrimethanil phenoxyacetate; Heat capacity; Thermodynamic function; Adiabatic calorimetry

(Ed.: S, I)