

# 含能配合物 $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 合成、结构及燃烧催化性能

赵凤起<sup>1</sup>, 陈三平<sup>2</sup>, 范 广<sup>2</sup>, 谢 钢<sup>2</sup>, 焦宝娟<sup>3</sup>, 高胜利<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 西安 710065; 2. 西北大学化学系, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069; 3. 西安文理学院化学系, 西安 710065)

**摘要** 设计合成了含能配合物  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (**1**) ( $\text{AZTZ} = 5,5'$ -偶氮四唑阴离子,  $\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶), 用 X 射线单晶衍射法测定了其分子结构. 该晶体属三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群,  $a = 0.7341(6)$  nm,  $b = 1.0050(8)$  nm,  $c = 1.3367(1)$  nm,  $\alpha = 95.354(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.450(1)^\circ$ ,  $\gamma = 101.233(1)^\circ$ ,  $V = 0.8927(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $S = 1.030$ . 利用元素分析、红外光谱以及热重分析等手段对标题化合物进行了表征, 并研究了配合物 (**1**) 对固体双基推进剂的燃烧催化作用. 结果表明, 配合物 (**1**) 可以有效地提高固体双基推进剂的燃速.

**关键词** 含能配合物; 晶体结构; 含能催化剂

**中图分类号** O614.43\*3; O643.3

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)08-1519-04

近年来, 含能配合物已经成为含能材料研究领域中的一个重要发展方向<sup>[1-4]</sup>. 对含能配合物的设计合成, 主要是从分子设计观点出发, 选取合适的含能配体, 它们必须满足含碳氢量少而含氮量高的要求, 这样才会具有高的正生成焓, 由于分解后生成的气体产物主要是标准摩尔生成焓为零的氮气, 也有利于能量的释放<sup>[5]</sup>, 而且与普通的爆炸物相比, 单位质量放出的气体更多<sup>[6]</sup>. 5,5'-偶氮四唑阴离子就是这样一类非常好的含能配体, 含氮量为 85.36%, 高于四唑类含能杂环化合物, 两个四唑环上的 N 原子都有可能作为配位原子, 使得 5,5'-偶氮四唑阴离子具有多种配位模式, 有可能生成结构多变的含能配合物<sup>[6]</sup>.

Hammerl 等<sup>[7]</sup>研究了 5,5'-偶氮四唑阴离子与碱金属、碱土金属以及 Y, As 等离子形成的含能配合物的结构和性质, 结果表明, 上述含能配合物的脱水产物对摩擦和撞击特别敏感, 但对于 5,5'-偶氮四唑类金属配合物作为含能材料使用方面的研究则未见文献报道.

本文利用扩散法合成了一种 5,5'-偶氮四唑铅固态配合物, 并对配合物的结构、热稳定性及其对固体推进剂的燃烧催化作用进行了研究. 结果表明, 配合物 **1** 可以有效地提高固体双基推进剂的燃速.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯, 其中 2,2'-联吡啶购于 Alfa Aesar 公司, 使用前未进行纯化处理.

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪, NETZSCH STA 449C 型热分析仪, EQUINOX55 型红外光谱仪, Bruker Smart Ape 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪. 固体推进剂燃速测定采用靶线法在充氮调压式燃速仪中进行, 药条测试前用聚乙烯醇包覆.

### 1.2 5,5'-偶氮四唑钠盐的合成

五水合 5,5'-偶氮四唑钠盐 ( $\text{Na}_2\text{AZTZ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 参照文献<sup>[5]</sup>方法合成, 并经元素分析、红外光谱以及单晶 X 射线衍射法确证.

收稿日期: 2008-01-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20771089)和陕西省自然科学基金(批准号: 2007B02)资助.

联系人简介: 高胜利, 男, 教授, 主要从事配位化学与热化学研究. E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn

### 1.3 配合物 1 的合成

配合物 1 采用扩散法合成: 先将 0.1 mmol  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶于 10 mL 去离子水中, 注入试管底部, 再添加 5 mL 去离子水作为空白层, 最后将 10 mL 溶解有 0.1 mmol  $\text{Na}_2\text{AZTZ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 0.1 mmol bpy 的乙醇-水(体积比 1:1) 混合溶液缓慢地滴加到空白层的上部, 于室温下静置, 得到适合单晶 X 射线衍射测定的晶体. 配合物 1 的元素分析实测值(% , 括号内为计算值): C 24.41(24.79); H 2.12(2.43); N 28.57(28.90).

### 1.4 晶体结构的测定

挑选尺寸为 0.14 mm × 0.10 mm × 0.08 mm 的单晶, 用 Bruker Smart Apex 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪, 在 293(2) K 下用经石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ )、以  $\omega$ - $\varphi$  扫描方式, 在  $2.21^\circ \leq \theta \leq 26.50^\circ$  范围内收集衍射数据. 对所得数据进行 LP 因子及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 所有非氢原子通过差值 Fourier 合成找出, 并利用基于  $F^2$  的全矩阵最小二乘法进行精修, 有机配体上的氢原子由理论加氢方式产生, 水分子中的氢原子通过差值 Fourier 合成找出.

解析结果表明, 该配合物属于三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群,  $a = 0.7341(6) \text{ nm}$ ,  $b = 1.0050(8) \text{ nm}$ ,  $c = 1.3367(1) \text{ nm}$ ,  $\alpha = 95.354(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.450(1)^\circ$ ,  $\gamma = 101.233(1)^\circ$ ,  $V = 0.8927(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $S = 1.030$ , 最终残差因子 [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R_1 = 0.0301$ ,  $wR_2 = 0.0605$ , 对于全部数据  $R_1 = 0.0351$ ,  $wR_2 = 0.0630$ . 该配合物的部分键长和键角列于表 1.

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

Pb1—O1	0.2577(5)	Pb1—N1	0.2553(5)	Pb1—N2	0.2581(6)
Pb1—N3	0.2556(5)	Pb1—N6	0.2826(5)		
N1—Pb1—N3	76.66(16)	N1—Pb1—O1	80.59(18)	N3—Pb1—O1	77.54(16)
N1—Pb1—N2	63.48(17)	N3—Pb1—N2	85.74(18)	O1—Pb1—N2	143.07(17)

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的结构分析

配合物 1 的分子结构中有 1 个晶体学独立的  $\text{Pb}(\text{II})$  原子, 1 个双齿螯合配位的 bpy 基团, 1 个 5,5'-偶氮四唑阴离子桥连配体, 1 个配位水以及 2 个结晶水分子.  $\text{Pb}(\text{II})$  原子处于五配位的配位环境中, 分别与 4 个 N 原子和 1 个 O 原子配位, 其中 2 个 N 原子来自 bpy 螯合配体, 2 个 N 原子来自两个不同的 5,5'-偶氮四唑阴离子配体, O 原子来自配位水分子, 构成了一个畸变的四角锥几何构型.

在配合物 1 中, 5,5'-偶氮四唑配体通过同一个四唑环上的 N3 和 N6 原子与 Pb 配位, 起到了桥连配体的作用, 将  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$  结构单元连接成为一维聚合链(见图 1). 在配合物 1 中, 5,5'-偶氮四唑呈现了一种尚未见文献报道的桥连方式, 两个配位原子来自于同一个四唑环, 不同于 Hammerl 等<sup>[7]</sup>发现的配位原子分别来自两个四唑环的“Z”字型桥连方式.

从图 1 可以看出, 在一维聚合链  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$  中, 所有 bpy 基团的取向都是相同的, 全部的 5,5'-偶氮四唑配体也都朝着同一方向, 而且 bpy 基团处于相互平行的位置, 通过两条相邻一维链上的 bpy 基团之间的错位面对面  $\pi$ - $\pi$  堆积作用(bpy 平面之间的距离约 0.37 nm)<sup>[8]</sup>, 形成了一维带状结构, 而且每两条相邻的一维带状结构通过 5,5'-偶氮四唑配体中的四唑环之间的错位面对面  $\pi$ - $\pi$

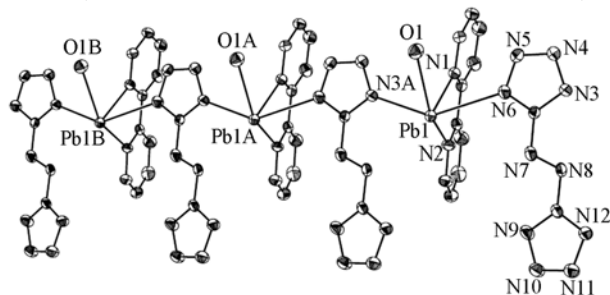


Fig. 1 1D chain structure in complex 1

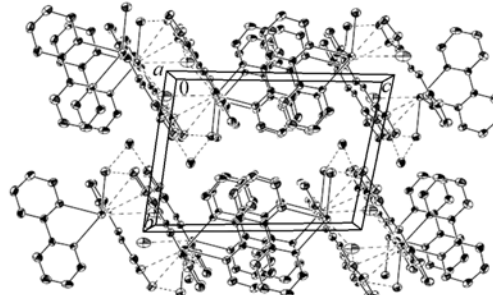


Fig. 2 Packing diagram for complex 1 along a axis

堆积作用(bpy 平面之间的距离约 0.35 nm)<sup>[8]</sup>, 进一步将一维带状结构连接成为一个二维超分子层, 最后通过水分子和超分子层之间的氢键作用形成了三维空间结构(见图 2). 详细的氢键键长和键角列于表 2.

Table 2 Hydrogen bonding interactions in complex 1\*

D—H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})/^\circ$	D—H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})/^\circ$
O1—H1A...N11#1	0.197(3)	0.2815(8)	157(7)	O1—H1B...O2	0.185(2)	0.2733(8)	169(8)
O1—H1A...N12#1	0.258(6)	0.3246(7)	132(6)	O2—H2B...N9#3	0.224(7)	0.3023(9)	146(11)
O2—H2A...N10#2	0.193(2)	0.2814(7)	169(9)	O3—H3B...N12#4	0.200(6)	0.2826(8)	151(11)
O3—H3A...N9#3	0.214(2)	0.3032(8)	170(8)				

\* Symmetry code: #1  $-x, -y, -z$ ; #2  $-x+1, -y, -z$ ; #3  $x, y+1, z$ ; #4  $x+1, y+1, z$ .

## 2.2 红外光谱与热稳定性

在配合物 1 的红外光谱中, 3496  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可指认为水分子的伸缩振动, 1410  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 5,5'-偶氮四唑配体中四唑环的伸缩振动<sup>[5]</sup>, 同时在 1620, 1585, 1510 以及 1425  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 bpy 的特征吸收峰<sup>[9]</sup>, 表明在形成配合物后, 5,5'-偶氮四唑配体以及 bpy 配体都参与了成键, 这与单晶 X 射线衍射分析的结果一致.

利用 NETZSCH STA 449C 型热分析仪, 以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率, 在 25 ~ 500  $^\circ\text{C}$  范围内和静态空气条件下对配合物 1 进行了热稳定性研究(图 3). 结果表明, 配合物 1 的热分解分为两个阶段进行, 先在 66 ~ 128  $^\circ\text{C}$  温度范围内失去 3 个水分子, 生成  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})]$ , 失重率为 9.94%, 与理论失重率 9.30% 相吻合; 当温度升高到 150  $^\circ\text{C}$  时, 脱水产物进一步分解, 到 330  $^\circ\text{C}$  分解完全, X 射线粉末衍射结果证明最终产物为 PbO, 残留率为 39.20%, 与理论失重率 38.38% 相吻合.

## 2.3 配合物在固体推进剂中的应用研究

本实验所选择的基础配方: (1) 固体双基推进剂 NC/NG(硝化棉/硝化甘油)占 89% (质量分数, 下同), 其它助剂占 11%; (2) 改进的固体双基推进剂 NC/NG(硝化棉/硝化甘油)占 66%, RDX(黑索今)占 26%, 其它助剂占 8%. 两个基础配方均按 500 g 配料. 含能配合物 1 的添加量均为 3%.

对所选择的固体双基推进剂配方(1)和(2)以及添加了含能配合物 1 的配方在 2 ~ 22 MPa 压力下的燃速进行了测定, 图 4 和图 5 分别为两个配方的燃速-压力关系曲线. 从图 4 和 5 中可以看出, 在所测压强范围内, 含能配合物 1 均提高了所选固体双基推进剂配方的燃速, 降低了所选固体双基推进剂配方的燃烧压强指数. 例如在 2 MPa 压强下, 添加了含能配合物 1 的固体双基推进剂配方 1 的燃速从

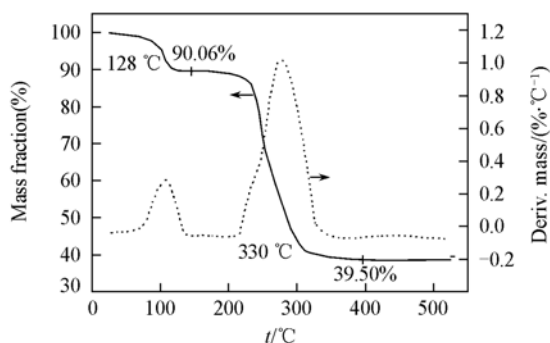


Fig. 3 TG-DTG curves for complex 1

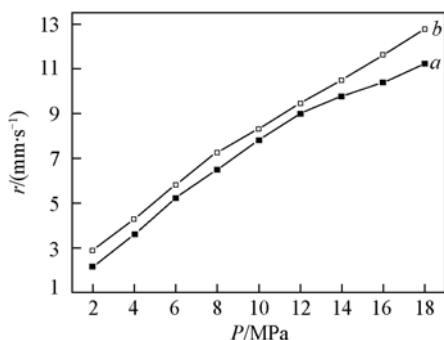


Fig. 4  $r$ - $P$  curves for selected solid double-based propellant (1)

a. Without complex 1; b. with 3% complex 1 added.

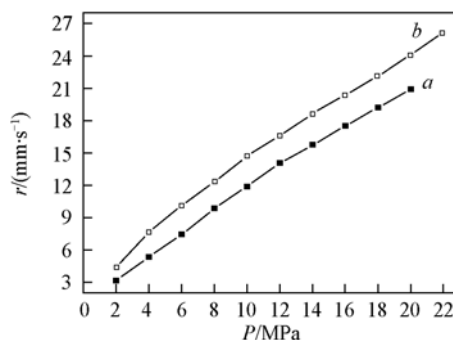


Fig. 5  $r$ - $P$  curves for selected solid double-based propellant (2)

a. Without complex 1; b. with 3% complex 1 added.

2. 15 mm/s 提高到 2.86 mm/s, 提高了 33%, 而添加含能配合物 **1** 的固体双基推进剂配方 (2) 的燃速从 3.09 mm/s 提高到 4.96 mm/s, 提高了 60.5%, 说明含能配合物 **1** 对所选固体双基推进剂配方 (1) 和 (2) 均具有较好的催化燃烧作用。

### 参 考 文 献

- [1] Dutta R. L., Sarkar A. K. . J. Inorg. Nucl. Chem. [J], 1981, **43**(10): 2557—2559
- [2] CHEN Pei(陈沛), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), LUO Yang(罗阳), *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 1999, **57**(11): 1233—1238
- [3] HONG Wei-Liang(洪伟良), LIU Jian-Hong(刘剑洪), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2005, **63**(3): 249—253
- [4] GUAN Da-Lin(关大林), YU Hong-Jian(蔚红建), SHAN Wen-Gang(单文刚), *et al.* . Energetic Material(含能材料)[J], 1999, **7**(1): 16—19
- [5] Singh G., Prajapati R., Frohlich R. . J. Hazard Mater. [J], 2005, **A118**: 75—78
- [6] Hiskey M. A., Goldman N., Stine J. R. . J. Energ. Mater. [J], 1998, **16**: 119—126
- [7] Hammerl A., Holl G., Thomas M. K. . Eur. J. Inorg. Chem. [J], 2002, **4**: 834—845
- [8] Janiak C. . Dalton[J], 2000, **21**: 3885—3896
- [9] Nakamoto K.; Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机与配位化合物的红外和拉曼光谱)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 228—234

## Synthesis, Crystal Structure and Combustion Catalytic Activity of a Novel Energetic Complex $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

ZHAO Feng-Qi<sup>1</sup>, CHEN San-Ping<sup>2</sup>, FAN Guang<sup>2</sup>, XIE Gang<sup>2</sup>, JIAO Bao-Juan<sup>3</sup>, GAO Sheng-Li<sup>2\*</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Department of Chemistry, Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China;

3. Department of Chemistry, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China)

**Abstract** A novel energetic complex with a formula of  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (**1**) (AZTZ = 5,5'-azotetrazole dianion, bpy = 2,2' bipyridine) was synthesized and its structure was characterized by elemental analysis, IR, thermalgravimetric analysis and single crystal X-ray diffraction method. Crystal data: triclinic system, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 0.7341(6)$  nm,  $b = 1.0050(8)$  nm,  $c = 1.3367(1)$  nm,  $\alpha = 95.354(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.450(1)^\circ$ ,  $\gamma = 101.233(1)^\circ$ ,  $V = 0.8927(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $S = 1.030$ , final  $R$  indices  $[I > 2\sigma(I)]$ ,  $R_1 = 0.0301$ ,  $wR_2 = 0.0605$ , for all reflections  $R_1 = 0.0351$ ,  $wR_2 = 0.0630$ . In addition, the catalytic performance of complex **1** on the combustion of solid double-based propellant is presented, which shows that complex **1** can enhance the burning-rate of solid double-based propellant.

**Keywords** Energetic complex; Crystal structure; Energetic catalyst

(Ed.: M, G)