

## $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$ 的合成、结构表征和热分解机理

张建国 张同来

(北京理工大学八系八四教研室, 北京 100081)

关键词: 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO), 银配合物, 结构表征, 热分解机理  
学科代码: B031100

4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)作为一种富氮杂环化合物,可用作制备高能炸药的中间体,也可用于含能配合物的制备.近年来,以含氮杂环化合物为配体的配合物,引起了含能材料行业的很大关注<sup>[1-7]</sup>.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

制备 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)所用的原甲酸三乙酯为分析纯试剂,碳酰肼为浙江光华器材公司提供,制备高氯酸银所用的氧化银和高氯酸均为分析纯试剂.

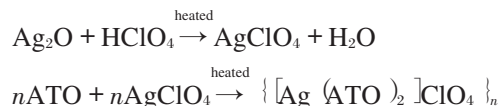
#### 1.2 仪器

Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪, Carlo Erba 1106 型全自动微量有机元素分析仪, D/max-RB 型粉末衍射分析仪, Siemens P4 全自动四圆衍射仪: PCT-2 型热重天平, CDR-1 型差示扫描量热分析仪.

#### 1.3 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)和 $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$ 的合成

4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)采用文献[8-10]报导的方法,以高纯碳酰肼和原甲酸三乙酯进行缩合关环反应来制备.产品为白色粉末状固体,产率为 85%,熔点为 187 °C.

$\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$  制备原理:



以 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)的 10% 水溶液为底液,并用高氯酸调节 pH 值到 5~6,用氧化银与 70% 高氯酸溶液反应制得相应的高氯酸银溶液做滴加液,在化合器中进行化合.反应温度控制在 60~65 °C,反应时间控制在 30~35 min,加料完毕后,继续保温并搅拌 10 min.自然降温过程中,析出白色晶体,出料后真空抽滤,产物用水洗涤两次,乙醇洗涤两次得白色晶体产品,产率为 74%,熔点为 232 °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物组成及有关性质

元素分析结果(%):C 11.69, H 1.95, N 27.65,基本上符合按化学式  $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$  的理论计算值:(C 11.79, H 1.98, N 27.50). 实验表明,该配合物易溶于水,微溶于乙醇、甲醇、丙酮等有机溶剂.

### 2.2 红外光谱分析

采用 KBr 压片,对  $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$  进行红外光谱分析,对其特征峰指认如下: $\nu_{\text{N-H}}^{\text{s}} = 3186 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{N-H}}^{\text{s}} = 1572 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta_{\text{N-H}}^{\text{a}} = 696 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-H}}^{\text{c}} = 2831 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-H}}^{\text{c}} = 1723 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-N}}^{\text{c}} = 1249 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-N}}^{\text{c}} = 1619, 943, 636$  和  $589 \text{ cm}^{-1}$  为三唑环骨架振动吸收峰. 1144、1115、1090 和  $628 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{ClO}_4^-$  的振动吸收峰. 所有基团的吸收峰位置均向高波数位置移动,这是由于配体 ATO 中氮原子与金属离子发生配位以及分子间氢键的减弱所致.

### 2.3 X 射线粉末衍射分析

4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)及其银配合物的 X 射线粉末衍射图示于图 1 和图 2,其最强的三条衍射线的位置和相对强度示于表 1. 图中数据分析可知,ATO 与其银配合物的衍射位置( $2\theta$ )和衍射相对强度显著不同,由此推断,ATO 与高氯酸银发生反应,生成了不同于反应物的新物相.

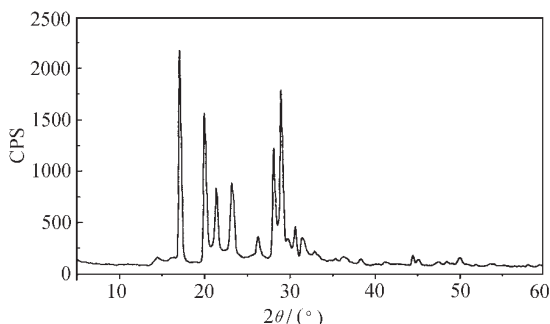


图 1 ATO 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffractogram of ATO

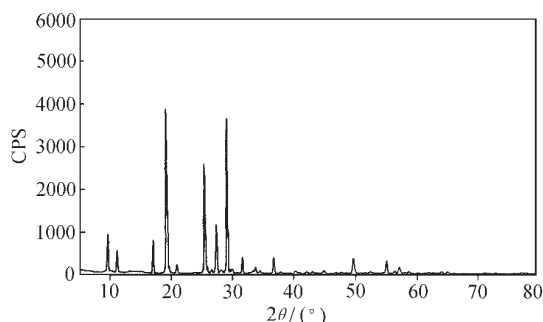


图 2  $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$  的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 X-ray powder diffractogram of  $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$

表 1 ATO 及其银配合物的 X 射线粉末衍射强峰数据

Table 1 X-ray powder diffraction data of ATO and its silver complex

Samples	No.	$2\theta / (^\circ)$	Width of apices	D value	I(%)
ATO	1	17.420	0.390	5.0906	10.0
	2	20.280	0.420	4.3787	5.8
	3	29.260	0.420	3.0521	6.7
$\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$	1	16.940	0.180	5.2388	1.4
	2	29.060	0.240	3.0727	4.3
	3	19.180	0.240	4.6273	10.0

### 2.4 X 射线单晶结构分析

取上述白色晶体适量,加热溶于二次蒸馏水中,冷却、过滤后将滤液放入培养皿中,在培养

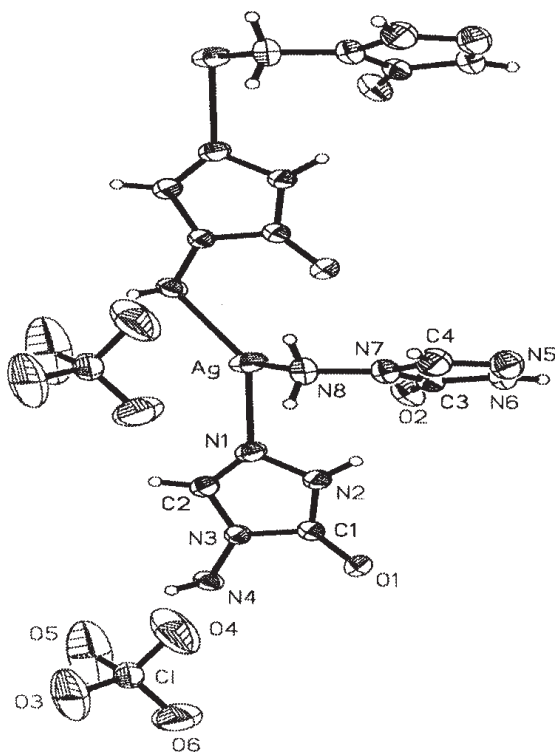


图3  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$  分子结构图

Fig. 3 Molecular structure of  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$

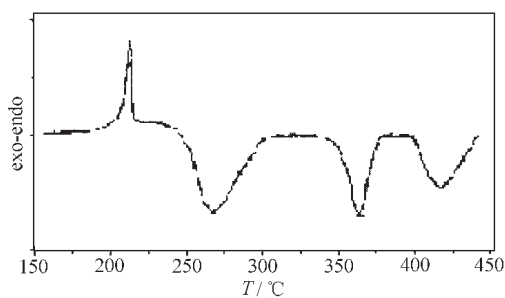


图4  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$  的典型 DSC 曲线

Fig. 4 Typical DSC curve of  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$

箱中室温成长 5 d, 即得到可用于 X 射线衍射分析用白色单晶. 选取尺寸为  $0.40 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm}$  用于晶体结构和分子结构测定, 结果<sup>[11]</sup>表明, 该晶体属三斜晶系,  $P1$  空间群.

所得晶体学参数为:  $a = 0.7534(1) \text{ nm}$ ,  $\alpha = 69.47(1)^\circ$ ;  $b = 0.8505(1) \text{ nm}$ ,  $\beta = 72.69(1)^\circ$ ;  $c = 1.0251(1) \text{ nm}$ ,  $\gamma = 86.00(1)^\circ$ ;  $V = 0.58718(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 2.305 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 19.89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 400$ . 该配合物的分子结构见图 3.

### 3 $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$ 的热分解机理

在等速升温下,  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$  的典型 DSC 和 TG-DTG 曲线见图 4、图 5. 其试样用量均为  $1 \text{ mg}$ , 升温速率均为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . 由图中 DSC 曲线可见, 该配合物在  $30 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内的热分解过程由四个阶段组成<sup>[12]</sup>, 其中第一阶段为一吸热过程, 第二阶段紧随其后, 为剧烈放热过程; 第三阶段、第四阶段为两个缓慢放热过程.

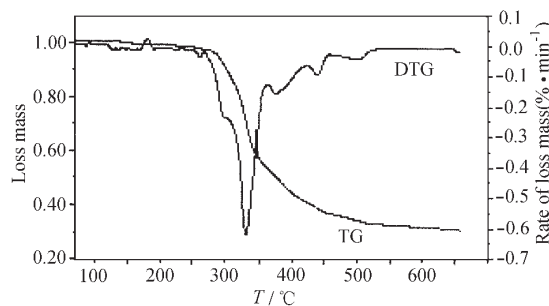


图5  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$  的典型 TG-DTG 曲线

Fig. 5 Typical TG-DTG curve of  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$

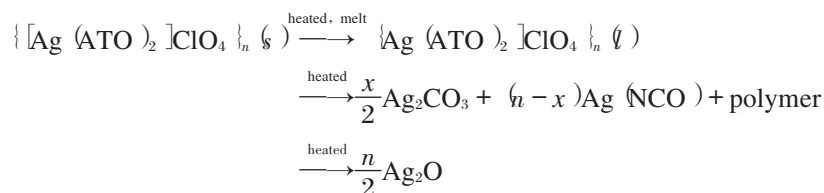
第一阶段: DSC 曲线显示该阶段为较缓慢的吸热过程, 起始温度  $T_i = 212.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 外推起始温度  $T_c = 225.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 终了温度  $T_f$  为  $248.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 峰顶温度  $T_p$  为  $232.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . 第二阶段: 紧随其后, 为一急剧的放热过程, 呈现出一个尖而强的放热峰,  $T_i = 256.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 272.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 302.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_p = 280.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . 在 TG-DTG 曲线上, 对应的  $30.3 \sim 315.4 \text{ }^\circ\text{C}$  温度区间内, 有明显的热失重,  $T_i = 30.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , 最大失重速率  $9.88\% \cdot \text{min}^{-1}$  出现在  $283.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 313.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其相应失重质量分数为  $0.53$ . 从  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4$  在  $305 \text{ }^\circ\text{C}$  分解残渣的红外光谱图表明,  $\text{C}=\text{O}$  在  $1712 \text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动吸收峰,  $\text{ClO}_4^-$  在  $1144$ 、 $1115$ 、 $1090$  和  $628 \text{ cm}^{-1}$  处的振动吸收峰及  $942$ 、 $636$  和

589  $\text{cm}^{-1}$  处的三唑环骨架振动吸收峰均已全部消失, 这充分表明三唑酮母体环状结构已受热分解, 生成了新的分解产物. 而在 1495  $\text{cm}^{-1}$  和 799  $\text{cm}^{-1}$  处出现的新吸收峰表明产物中含有  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 在 3350  $\text{cm}^{-1}$ 、1615  $\text{cm}^{-1}$  处呈现出了聚酰胺基 [CO-NH] 的特征吸收峰, 在 2163  $\text{cm}^{-1}$ 、1143  $\text{cm}^{-1}$  处呈现的吸收峰表明分解产物中有  $\text{Ag}(\text{NCO})$  生成.

第三阶段: DSC 曲线显示该阶段为一缓慢的放热过程,  $T_i = 307.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 315.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 363.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_p = 336.8\text{ }^\circ\text{C}$ . 在此温度区间的 TG-DTG 曲线上表现为一弱失重现象. 第四阶段: DSC 曲线显示该阶段为较缓慢的放热过程,  $T_i = 370.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 384.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 440.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_p = 392.8\text{ }^\circ\text{C}$ . TG-DTG 曲线上在 315.4 ~ 606.9  $^\circ\text{C}$  温度区间, 表现为三段连续的缓慢热失重过程. 三个最大失重速率分别为 2.669  $\% \cdot \text{min}^{-1}$  出现在 327.3  $^\circ\text{C}$ , 1.505  $\% \cdot \text{min}^{-1}$  出现在 390.7  $^\circ\text{C}$ , 0.732  $\% \cdot \text{min}^{-1}$  出现在 448.6  $^\circ\text{C}$ . 三段的总失重质量分数为 0.23, 最终残渣质量分数为 0.31, 与分解产物氧化银计算的理论残余量质量分数为 0.28 比较吻合. 从红外光谱图上看, 600  $^\circ\text{C}$  的分解残渣与氧化银的标准图谱的特征峰基本上可以对应, 这也证实了最终分解产物残渣的确是氧化银.

## 4 结论

制备了标题配合物, 并通过各种仪器分析方法对其进行了结构表征, 提出了  $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$  的热分解机理, 为进一步研究其在含能材料中的应用奠定了基础. 其热分解机理可表示为:



## 参 考 文 献

- 1 Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, *et al.* Proceedings of the 26th International Pyrotechnics Seminar, Nanjing: 1999, 592p
- 2 Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, *et al.* Proceedings of the third International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Sichuan Publishing House of Science of Technology, Chengdu: 1999, 40p
- 3 Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**(11): 1233  
[张建国, 张同来, 魏昭荣等. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1999**, **57**(11): 1233]
- 4 Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, *et al.* *Chemistry Online*, **1999**, **13**: 99100  
[张建国, 张同来, 魏昭荣等. 化学通报网络版 (*Huaxue Tongbao Wangluoban*), **1999**, **13**: 99100]
- 5 Hu Rongzu, Song Jirong, Li Fuping, *et al.* *Thermochimica Acta*, **1997**, **299**: 87
- 6 Zhang Tonglai, Hu Rongzu, Li Fuping, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, **1994**, **52**(6): 545  
[张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北等. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1994**, **52**(6): 545]

- 7 Song Jirong, Hu Rongzu, Li Fuping, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, **1996**, **41**(21): 1953  
[宋纪蓉,胡荣祖,李福平等. 科学通报(*Kexue Tongbao*), **1996**, **41**(21): 1953]
- 8 Carl K, Lothar H, Manfred M. *Chem. Ber.*, **1965**, **98**(9): 3025
- 9 Odenthal K K, Dusseldorf K H M, Wuppertal L R. US 5034 538, 1991
- 10 Odenthal K K, Dusseldorf K H M, Wuppertal L R. US 5 153 326, 1992
- 11 Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Lu Zheng, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **58**(5): 533  
[张建国,张同来,陆政等,化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2000**, **58**(5): 533]
- 12 Zhang Jianguo. M. Thesis. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000  
[张建国. 硕士学位论文. 北京:北京理工大学, 2000]

## Synthesis, Structural Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of {[Ag(ATO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub>

Zhang Jianguo Zhang Tonglai

(The 84 Laboratory, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** A new supermolecule coordination compound of perchlorate di(4-amino-1, 2, 4-triazole-5-one) silver(I) was synthesized. It was characterized by element analysis, FT-IR, X-ray crystallogram and single crystal diffraction. The titled complex was also studied by means of TG-DTG and DSC under conditions of linear temperature increase. The thermal decomposition remainders were determined by infrared spectroscopic analysis. Thermal decomposition mechanism of the title coordination compound was suggested.

**Keywords:** Silver complex, Structural characterization, 4-amino-1, 2, 4-triazol-5-one (ATO), Thermal decomposition mechanisms