

## [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]的制备、分子结构和 热分解机理的研究

张同来\*\* 胡荣祖\* 李福平

郁 开 北

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

(中国科学院成都分院, 成都, 610041)

通过 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的钠盐水溶液与硝酸铅水溶液反应, 制备了标题配合物, 并用 TG-DTG、元素分析、<sup>13</sup>C NMR 分析和红外光谱对它进行了表征. 其结构用单晶分析法测定, 所得晶体学参数为:  $a=0.7284(2)$ ,  $b=1.2166(3)$ ,  $c=1.2310(3)\text{nm}$ ,  $\beta=90.36(2)^\circ$ ,  $V=1.0908(4)\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=156.40\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=888$ ; 晶体属单斜晶系, 空间群为  $P2_1/n$ , 最终偏离因子  $R$  为 0.0667. 根据 TG-DTG 和 FT-IR 技术得到的分析结果, 提出了线性升温条件下标题配合物的热分解机理.

**关键词:** NTO 铅盐, 制备, 分子结构, 热分解机理.

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)作为一种高能低感度含能材料受到了有关工作者的极大重视<sup>[1,2]</sup>. 其金属盐在火炸药方面也有很重要的用途, 因而引起了人们很大的兴趣<sup>[3~6]</sup>. 我们制备了 NTO 的铅配合物单晶, 测定了其结构, 并研究了它的热分解机理.

### 实 验

**仪器和试验条件** NTO 铅配合物的元素含量用 D1106 型元素分析仪器测定; NTO 铅配合物及其热分解凝聚相产物的红外光谱用 60SXR FT-IR 仪、KBr 压片法测试; <sup>13</sup>C NMR 谱用 FX-90Q NMR 核磁共振仪记录; TG-DTG 用 TGS2 热天平测定, 操作条件为: 样品量小于 1mg, 升温速率  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 气氛流动氮气为  $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (纯度: 99.0%). 晶体结构计算用 SHELXTL 程序 (Sheldrick 1985), 在 Eclipse S / 140 计算机上进行.

**单晶制备** 将  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NTO 分散于 4 倍体积的蒸馏水中. 在  $60^\circ\text{C}$  下, 边搅拌边用氢氧化钠的水溶液中和, 使 pH 值到 5~6 之间. 然后在搅拌下将该溶液在  $60^\circ\text{C}$  下逐渐滴加到硝酸铅水溶液中, 得黄色沉淀物. 将沉淀物溶于蒸馏水中, 在室温下培养, 得到用于 X 光结构测定的黄色单晶. 经 TG、元素分析、IR 和 <sup>13</sup>C NMR 分析, 推得该盐的分子式为  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_8\text{Pb}$  (计算值: C, 9.94, H, 0.83, N, 23.18, Pb, 42.87. 实测值: C, 9.66, H, 0.79, N, 23.07, Pb, 41.29).  $\nu_{\text{C}=\text{O}}=1699$ ,  $\nu_{\text{as}(\text{NO}_2)}=1509$ ,  $\nu_{\text{s}(\text{NO}_2)}=1310$ ,  $\nu_{\text{M}-\text{O}}=425$ ,  $\nu_{\text{M}-\text{N}}=258, 242\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{>\text{C}=\text{O}}=164.25$ ,  $\delta_{\text{C}-\text{NO}_2}=159.19\text{ppm}$ .

**晶体结构测定** 选用  $0.12\times 0.24\times 0.24\text{mm}^3$  的单晶, 在 Nicolet R3M / E 型四圆衍射仪上, 用 Mo  $K\alpha$  射线、石墨单色器、 $\lambda=0.071073\text{nm}$ , 在  $7.29^\circ<2\theta<22.48^\circ$  的范围内, 用

25 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数, 以  $\theta/2\theta$  方式扫描, 扫描速度:  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围:  $2^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ ,  $h$ : 0~12,  $k$ : 0~19,  $l$ : 19~19, 共收集独立衍射点 4412 个, 其中  $I > 3.0\sigma(I)$  者 2784 个用于结构测定和修正, 所得晶胞参数为:  $a=0.7284(2)$ ,  $b=1.2166(3)$ ,  $c=1.2310(3)\text{nm}$ ,  $\beta=90.36(2)^\circ$ ,  $V=1.0908(4)\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.96\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=156.40\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=888$ . 晶体属单斜晶系, 空间群为  $P2_1/n$ . 数据经  $Lp$  因子校正, 并经吸收修正.

Pb 原子坐标由直接法解出, 其它原子坐标由差值 Fourier 合成法得到. 结构用 182 个参数, 由块矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各向同性热参数外, 其它原子均采用各向异性热参数, 最终偏离因子  $R=0.0667$ ,  $R_w=0.0632$ ,  $S=2.318$ ,  $(W=[\sigma^2(F)+\text{abs}(0.0002)F^2] \times \{1-\exp[-5(\sin\theta/\lambda)^2]\})$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.300$ , 最终差图上的最小高度为  $-4865\text{e}/\text{nm}^3$ , 最大高度为  $5554\text{e}/\text{nm}^3$  (由 Pb 原子起为  $0.046\text{nm}$ ).

## 结 果 和 讨 论

**[Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] 的结构描述** 所得原子的坐标及等效温度因子、键长、键角分别列于表 1、2 和 3, 该配合物的分子结构示于图 1.

由分析结果可知: 在 Pb 与 NTO 的配合物中, 一个中心铅原子与一个水分子的氧原子 O(7), 两个 NTO 负离子 O(1)C(1)N(1)N(2)C(2)N(3) 和 O(4C)C(3C)N(5C)N(6C)C(4C)N(7C) 中的羧基氧原子 [O(1), O(4C)], 两个 NTO 负离子 O(1a)C(1a)N(1a)N(2a)C(2a)N(3a) 和 O(4C)C(3)N(5)N(6)C(4)N(7) 中的脱去氢原子的氮原子 [N(3a), N(7)] 和一个 NTO 负离子 [O

表 1 部分原子的分数坐标和等效温度因子

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} (\times 10^{-3}\text{nm}^2)$
Pb	0.1492 (1)	0.5926 (1)	0.8086 (1)	0.020 (1)*
N(1)	0.1984 (29)	0.8648 (15)	0.9848 (12)	0.039 (5)*
N(2)	0.2299 (40)	0.9557 (15)	1.0395 (14)	0.058 (8)*
N(3)	0.2877 (23)	0.9862 (12)	0.8636 (12)	0.031 (4)*
N(4)	0.3208 (28)	1.1410 (14)	0.9916 (12)	0.039 (5)*
N(5)	-0.4412 (17)	0.4328 (12)	0.9013 (12)	0.028 (4)*
N(6)	-0.4990 (17)	0.5164 (13)	0.8355 (12)	0.028 (4)*
N(7)	-0.1892 (18)	0.5229 (12)	0.8570 (10)	0.023 (3)*
N(8)	-0.3399 (21)	0.6609 (11)	0.7432 (10)	0.025 (4)*
O(1)	0.2143 (24)	0.8092 (11)	0.8306 (10)	0.039 (4)*
O(2)	0.3355 (54)	1.1647 (20)	1.0843 (14)	0.109 (13)*
O(3)	0.3768 (22)	1.1943 (11)	0.9141 (12)	0.042 (4)*
O(4)	-0.1677 (21)	0.3669 (11)	0.9776 (12)	0.038 (4)*
O(5)	-0.4836 (19)	0.6918 (12)	0.7037 (11)	0.037 (4)*
O(6)	-0.1897 (17)	0.7046 (11)	0.7280 (10)	0.031 (3)*
O(7)	0.1684 (21)	0.4039 (11)	0.8796 (9)	0.035 (3)*
C(1)	0.2367 (30)	0.8806 (15)	0.8738 (15)	0.036 (5)*
C(2)	0.2729 (32)	1.0258 (15)	0.9669 (14)	0.036 (5)*
C(3)	-0.2507 (18)	0.4363 (12)	0.9168 (10)	0.017 (3)*
C(4)	-0.3390 (17)	0.5652 (13)	0.8178 (11)	0.019 (3)*

$$* U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

表 2 部分化学键键长 (nm)

原 子	键 长	原 子	键 长
Pb—N(7)	0.2677 (13)	N(1)—N(2)	0.1314 (25)
Pb—O(1)	0.2678 (14)	N(1)—C(1)	0.1409 (25)
Pb—O(7)	0.2460 (13)	N(2)—C(2)	0.1276 (26)
Pb—N(3a)	0.2529 (15)	N(3)—C(1)	0.1343 (24)
Pb—N(6b)	0.2743 (13)	N(3)—C(2)	0.1365 (23)
Pb—O(4c)	0.2680 (14)	N(3)—Pb(c)	0.2529 (15)
N(5)—C(3)	0.1400 (18)	N(4)—C(2)	0.1476 (25)
N(6)—C(4)	0.1327 (19)	N(4)—O(2)	0.1180 (23)
N(6)—N(5)	0.1365 (21)	N(4)—O(3)	0.1225 (22)
N(6)—Pb(a)	0.2743 (13)	O(1)—C(1)	0.1235 (23)
N(7)—C(4)	0.1297 (19)	N(8)—O(5)	0.1211 (20)
N(7)—C(3)	0.1362 (20)	N(8)—O(6)	0.1232 (20)
N(8)—C(4)	0.1483 (20)	O(4)—C(3)	0.1278 (20)
O(4)—Pb(c)	0.2680 (15)		

表 3 部分键角 (°)

原 子	键 角	原 子	键 角
O(1)—Pb—O(4c)	80.5 (4)	N(7)—Pb—O(7)	71.1 (5)
O(1)—Pb—O(7)	156.4 (4)	N(7)—Pb—N(3a)	101.3 (5)
O(1)—Pb—N(3a)	116.8 (4)	N(7)—Pb—O(1)	118.7 (5)
O(1)—Pb—N(6b)	99.8 (5)	N(7)—Pb—N(6b)	136.6 (4)
O(7)—Pb—N(6b)	65.8 (5)	N(7)—Pb—O(4c)	83.1 (4)
O(7)—Pb—N(3a)	79.0 (4)	C(1)—O(1)—Pb	134.3 (12)
O(7)—Pb—O(4c)	79.6 (4)	C(1)—N(3)—Pb(c)	128.3 (12)
O(2)—N(4)—O(3)	126.5 (21)	C(1)—N(3)—N(2)	103.1 (15)
O(2)—N(4)—C(2)	116.8 (18)	C(2)—N(4)—O(3)	114.9 (14)
N(1)—N(2)—C(2)	104.2 (16)	C(2)—N(3)—Pb(c)	128.1 (12)
N(1)—C(1)—N(3)	106.1 (16)	N(2)—N(1)—C(1)	110.0 (17)
N(1)—C(1)—O(1)	123.8 (17)	N(2)—C(2)—N(3)	116.0 (17)
N(3)—C(2)—N(4)	120.5 (16)	N(2)—C(2)—N(4)	123.3 (16)
N(3)—C(1)—O(1)	130.0 (18)	N(5)—N(6)—Pb(a)	127.4 (9)
N(6)—N(5)—C(3)	111.1 (13)	N(5)—N(6)—C(4)	99.4 (12)
N(6)—C(4)—N(8)	116.9 (13)	N(5)—C(3)—N(7)	106.2 (12)
N(6)—C(4)—N(7)	119.9 (15)	N(5)—C(3)—O(4)	121.6 (14)
Pb—N(7)—C(3)	132.2 (10)	O(6)—N(8)—C(4)	115.6 (13)
Pb—N(7)—C(4)	124.4 (10)	O(5)—N(8)—C(4)	119.5 (14)
C(3)—N(7)—C(4)	103.2 (12)	O(5)—N(8)—O(6)	124.9 (14)
C(3)—O(4)—Pb(c)	118.3 (10)	N(7)—C(3)—O(4)	312.2 (13)
C(4)—N(6)—Pb(a)	130.5 (11)	N(7)—C(4)—N(8)	122.8 (13)

(4b)C(3b)N(5b)N(6b)C(4b)N(7b)]的叔氮原子 N(6b) 配位, 而与 Pb 配位的五个 NTO 负离子又分为两类, 第一类是同时与两个铅原子配位的 NTO 负离子 O(1)C(1)N(1)N(2)C(2)N(3) 和 O(1a)C(1a)N(1a)N(2a)C(2a)N(3a), 它们皆为二齿配体; 第二类是同时与三个铅原子配位的 NTO 负离子 O(4)C(3)N(5)N(6)C(4)N(7), O(4c)C(3c)N(5c)N(6c)C(4c)N(7c) 和 O(4b)N(5b)N(6b)C(4b)N(7b), 它们都是三齿配体. 在该配合物的一个晶胞中, 第一类 NTO 负离子有两个, 第二类 NTO 负离子有三个, 形成多核配合物. 虽然一个铅原子与五个 NTO 负离子配位, 而由于 NTO 负离子的共享, 在一个晶胞中铅与 NTO 负离子的比例却是 1:2, 一个晶胞中的比例即为整个晶体中铅与 NTO 负离子之比, 所以, 该配合物的分子式应表示

为:  $[\text{Pb}(\text{NTO})_{(2 \times 0.5 + 3 \times 1/3)}(\text{H}_2\text{O})]$ , 即:  $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

与铅原子配位的原子形成六配位的畸变八面体结构, 配位原子与铅原子的配位间距分别为:  $\text{Pb}-\text{N}(3\text{a})$  0.2529nm,  $\text{Pb}-\text{N}(6\text{b})$  0.2743nm,  $\text{Pb}-\text{N}(7)$  0.2677nm,  $\text{Pb}-\text{O}(1)$  0.2678nm,  $\text{Pb}-\text{O}(4\text{c})$  0.2680nm,  $\text{Pb}-\text{O}(7)$  0.2460nm, 这些键长是典型的配位键键长.

与铅原子配位的 NTO 负离子所处平面的平面方程为:

$$\begin{aligned} \text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{N}(3)\text{N}(4)\text{O}(1)\text{O}(2)\text{O}(3): & \quad 6.935x - 3.363y + 1.537z + 0.0099 = 0 \\ \text{C}(3)\text{C}(4)\text{N}(5)\text{N}(6)\text{N}(7)\text{N}(8)\text{O}(4)\text{O}(5)\text{O}(6): & \quad -0.970x + 7.213y + 9.786z - 12.3725 = 0 \\ \text{C}(1\text{a})\text{C}(2\text{a})\text{N}(1\text{a})\text{N}(2\text{a})\text{N}(3\text{a})\text{N}(4\text{a})\text{O}(1\text{a})\text{O}(2\text{a})\text{O}(3\text{a}): & \quad 6.935x + 3.363y + 1.538z - 4.1021 = 0 \\ \text{C}(3\text{b})\text{C}(4\text{b})\text{N}(5\text{b})\text{N}(6\text{b})\text{N}(7\text{b})\text{N}(8\text{b})\text{O}(4\text{b})\text{O}(5\text{b})\text{O}(6\text{b}): & \quad -0.970x + 7.213y + 9.786z - 11.4029 = 0 \\ \text{C}(3\text{c})\text{C}(4\text{c})\text{N}(5\text{c})\text{N}(6\text{c})\text{N}(7\text{c})\text{O}(8\text{c})\text{O}(4\text{c})\text{O}(5\text{c})\text{O}(6\text{c}): & \quad -0.970x + 7.213y + 9.786z - 14.4137 = 0 \end{aligned}$$

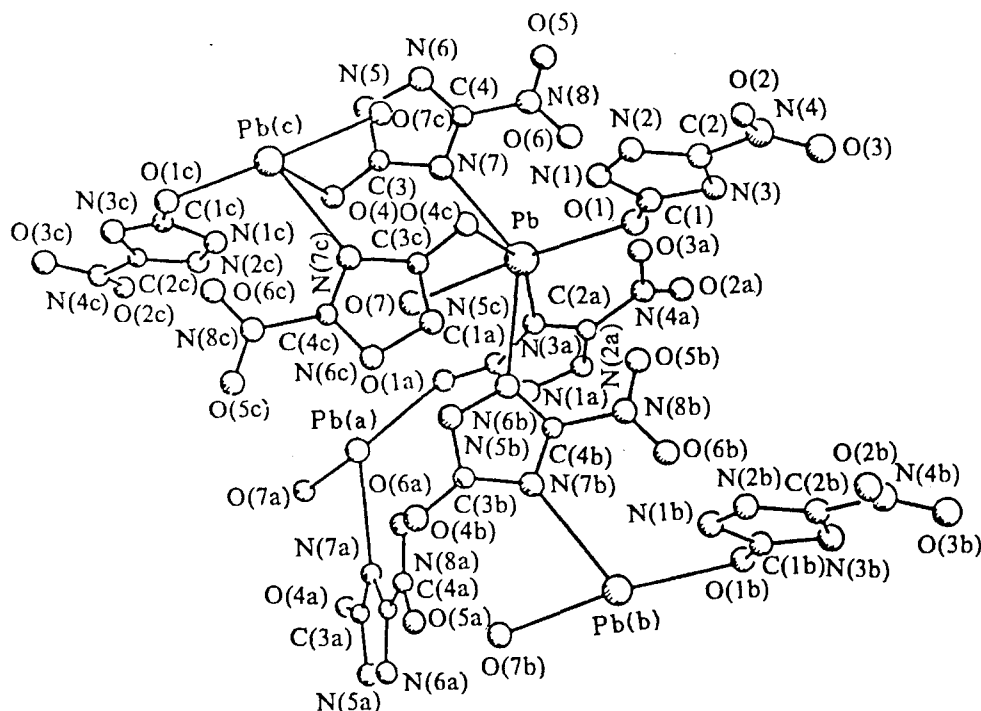


图1  $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 的晶体结构

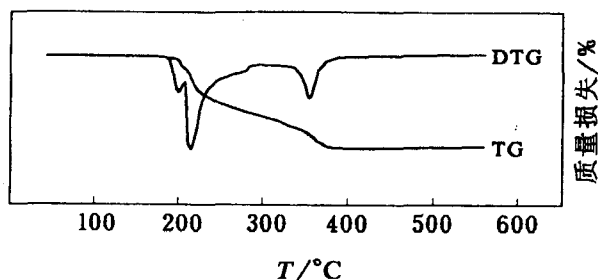


图2 线性升温条件下 $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 热分解的TG-DTG曲线

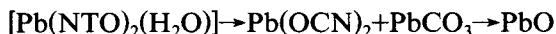
在铅配合物中, 为了有利于与铅离子配位, NTO 负离子所处的平面有所扭曲, TO 环中原子的共面性不如铜配合物<sup>[5]</sup>和锰盐<sup>[6]</sup>中的好, 原子偏离平面的最大角度可达  $9^\circ$ , 而硝基与 TO 环的扭曲角达  $7.2^\circ$ . 由此可见: 在与铅原子配位时, TO 五元环的共面性不好. 并且其键长的区分也很明显,  $\text{C}(2)$ 和 $\text{N}(2)$ 间为典型的  $\text{C}=\text{N}$  双键,  $\text{C}(1)$ 和 $\text{O}(1)$ 间为典型的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 键, 而其余的键为典型的  $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{N}-\text{N}$  单键. 由于 NTO

由于 NTO

负离子可以提供三个不同的原子与不同的铅原子配位, 所以, 配位键可以在整个晶体空间内无限延伸成网状结构, 使得晶体密度较高.

**[Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]的热分解机理** 在等速升温条件下, [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]热分解的典型 TG-DTG 曲线见图 2. 由图中 DTG 曲线可见, 该配合物的热分解过程分三个阶段进行: 192.0~209.0℃ 间为第一阶段, 失重量为 3.8%, 与 [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] 失去一个水分子的理论失重量 3.7% 相符合, 由此推断: 该失重过程是由脱去配位水引起的. 209.0~240.0℃ 间为第二阶段, 该阶段首先是 -NO<sub>2</sub> 断裂离去, 随即三唑环破裂, 该阶段的 DTG 峰后残渣的红外光谱在 2197 和 1172cm<sup>-1</sup> 处, 及 1461 和 772cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰表明, 产物中有 Pb(OCN)<sub>2</sub> 和 PbCO<sub>2</sub> 存在, 由此推断: 该阶段的主要产物为 Pb(OCN)<sub>2</sub> 和 PbCO<sub>2</sub> 的混合物. 322.0~406.0℃ 为第三阶段, 该阶段的 DTG 峰后产物的红外光谱在 430cm<sup>-1</sup> 处有强吸收峰, 证实产物为 PbO. 从 [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] 转变成 PbO 的理论残余量为 46.2%, 实测值与之基本相符. 由此可见, 在 330~600℃ 范围内, [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] 的最终分解产物为 PbO, 这就生成了对火药、推进剂的燃烧有催化作用的活性物质, 从而起到了含能催化剂的作用.

根据上述实验事实和理论计算的结果, [Pb(NTO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] 的热分解过程可表达为:



### 参 考 文 献

- [1] Lee, K. Y.; Chapman, L. B.; Coburn, M. D., *J. Energetic Mater.*, **1987**, 5, 27.
- [2] Rothgery, E. F.; Audette, D. E.; Wedlich, R. C.; Csejka, D. A., *Thermochim. Acta*, **1991**, 185, 235.
- [3] Redman, L. D.; Spear, R. J., "An Evaluation of Metal Salts of NTO as Potential Primary Explosives", **1990**, AD-A220339.
- [4] Xie Yi; Hu Rongzu; Wang Xiyu; Fu Xiayun; Zhu Chunhua, *Thermochim. Acta*, **1991**, 189, 283.
- [5] 张同来, 胡荣祖, 李福平, 陈 里, 郁开北, 科学通报, **1993**, 38, 502.
- [6] 张同来, 胡荣祖, 李福平, 陈 里, 郁开北, 含能材料, **1993**, 1, 37.

## Preparation, Molecular Structure and Thermal Decomposition Mechanism of $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Zhang, Tong-Lai   Hu, Rong-Zu\*   Li, Fu-Ping

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

Yu, Kai-Bei

(Chengdu Branch of Academia Sinica, Chengdu, 610041)

### Absattract

$[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  was prepared by mixing the aqueous solution of sodium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate and lead nitrate. It was characterized by thermal analysis, elemental analysis,  $^{13}\text{C}$  NMR and IR measurement. The crystal structure of  $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  was determined by single crystal diffraction analysis. The crystal belongs to space group  $P2_1/n$  with crystal parameters of  $a=0.7284(2)$ ,  $b=1.2166(3)$ ,  $c=1.2310(3)\text{nm}$ ,  $\beta=90.36(2)^\circ$ ,  $V=1.0908(4)\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=156.40\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=888$ . The final  $R$  is 0.0667. Based on the thermal analysis, the thermal decomposition mechanism of  $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  has been derived.