

## [ Cd( ATZ)<sub>4</sub>( H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ] ( PA)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的合成、 晶体结构和热分解机理研究

张建国<sup>\*</sup> 张同来

(北京理工大学八系八四教研室 北京 100081)

郁开北

(中国科学院成都分院分析测试中心 成都 610041)

**摘要** 合成了以 5 - 氨基四唑为配体的镉配合物 [ Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ] (PA)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 并对其进行了晶体结构测定. 测定结果表明, 该配合物分子具有中心对称性, 每个 Cd<sup>2+</sup> 分别与 2 个水分子中的氧原子和 4 个 5 - 氨基四唑(ATZ) 分子中的 4 - 位氮原子配位, 形成六配位畸变八面体结构; 在配合物分子间存在大量氢键, 增加了整个晶体结构的稳定性. 通过 DSC 和 TG- DTG 分析, 提出了标题化合物的热分解机理.

**关键词** 合成, 5 - 氨基四唑(ATZ), 镉配合物, 晶体结构, 热分解机理

## Studies on Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition Mechanism of Cadmium Complex [ Cd( ATZ)<sub>4</sub>( H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ] ( PA)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

ZHANG Jian - Guo<sup>\*</sup> ZHANG Tong - Lai

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

YU Kai - Bei

( Analysis and Measurement Center, Chengdu Branch of Chinese Science of Academy, Chengdu, 610041)

**Abstract** The cadmium complex containing 5 - aminotetrazole ligands, [ Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ] (PA)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, was synthesized and characterized by instrumental analysis and X - ray crystal structure determination. The results indicate that the title compound is centro - symmetrical and the cadmium ion is located at the symmetry center. Each cadmium ion is coordinated by two oxygen atoms of the coordination water molecules and four nitrogen atoms of 5 - aminotetrazole. The cadmium ion has a distorted octahedron configuration with hexa - coordination. There are lots of hydrogen bonds among molecules in the crystal so that it will enhance the stability of the whole crystal structure. Thermal decomposition mechanism of the title compound is proposed based on the DSC and TG- DTG analyses.

**Key words** synthesis, 5 - aminotetrazol (ATZ), cadmium complex, crystal structure, thermal decomposition mechanism

<sup>\*</sup> E - mail: s970831 @263. net

收稿日期: 2000 - 04 - 26, 修回日期: 2000 - 05 - 31, 定稿日期: 2000 - 07 - 20

(Received April 26, 2000. Revised May 31, 2000. Accepted July 20, 2000)

由于唑类杂环化合物具有含氮量高、结构致密等特点,其配合物或金属盐大都具有一定的爆炸性,近年来人们在寻求新型、高能、安全、钝感起爆药剂过程中,发现 5-硝基四唑汞<sup>[1]</sup>、二银氨基四唑高氯酸盐<sup>[2]</sup>和高氯酸 2-(5-氰基四唑)五氨合钴( )<sup>[3,4]</sup>等四唑类配合物具有良好的起爆性能,因此,以唑类杂环化合物为配体的配合物成为含能材料工作者的研究热点之一<sup>[5~13]</sup>。为进一步从微观分子水平认识 5-氨基四唑(ATZ)金属配合物的结构和性能的关系,我们制备了二水合二苦味酸二水四(5-氨基四唑)合镉( )单晶,对其进行了结构表征,测定了其晶体结构,提出了标题化合物的热分解机理。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

试剂:制备配体 5-氨基四唑(ATZ)所用的氮化钠、二聚氰胺和盐酸均为分析纯试剂。制备苦味酸镉所用的碳酸镉和苦味酸为分析纯试剂。

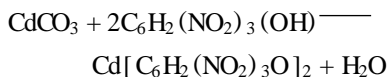
仪器:Carlo Erba 1106 型全自动微量有机元素分析仪,Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪,Siemens P4 自动四圆衍射仪,PCT-2 型热重天平,CDR-1 型差示扫描量热分析仪。

### 1.2 ATZ 的制备及其红外光谱表征

由于 5-氨基四唑(ATZ)不属于通用化学试剂、无商品出售,因此,我们选用二聚氰胺和氮化钠在酸性条件下进行化合的方法,首先制备出了 5-氨基四唑(ATZ),然后采用重结晶法进行提纯。 $\nu_{\text{NH-H}} = 3387\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NH-H}}^{\text{as}} = 3378\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-H}} = 3074\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{N-H}}^{\text{i}} = 1678\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{N-H}}^{\text{o.o.p.}} = 695\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1674\text{cm}^{-1}$ ,  $1064\text{cm}^{-1}$ ,  $741\text{cm}^{-1}$ ,  $537\text{cm}^{-1}$  为四唑环骨架振动吸收峰。

### 1.3 标题化合物的制备与元素分析

反应步骤:



以  $w = 10\%$  的 5-氨基四唑(ATZ)水溶液为底液,并用苦味酸调节 pH 值到 4~5,用碳酸镉与苦味酸水溶液反应制得相应的苦味酸镉溶液做滴加液,在化合器中进行化合。反应温度控制在 65~70 ,

反应时间控制在 25~30min,加料完毕后,继续保温并搅拌 15min。自然降温过程中,析出黄色晶体,用真空抽滤法分离产物,并用水洗涤两次,乙醇洗涤两次得产品,在 50 烘干 2h 备用。产率为 78.5%。

取适量的上述黄色晶体,加热溶于二次蒸馏水中,室温过滤后将滤液放入培养皿中,在培养箱中培养 7d,即可得到 X 射线衍射分析用黄色单晶。Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CdN}_{26}\text{O}_{18}$  (C 19.59, H 2.44, N 34.25). Found: C 20.07, H 2.38, N 34.12)。

### 1.4 晶体结构分析

选取尺寸为 0.40mm × 0.40mm × 0.16mm 的单晶,在 Siemens P4 四圆衍射仪上,用 MoK 射线、石墨单色器,在 3.07°~14.89° 的范围内,用 29 个衍射点精确测定晶胞参数和取向矩阵。在 296(2) K 温度下,在扫描范围:2.66°~25.00°,  $h = -9 \sim 8$ ,  $k = -36 \sim 1$ ,  $l = 0 \sim 9$ ,以 扫描方式扫描,共收集衍射 3616 个,其中独立衍射 3047 个。选取  $I > 2(I)$  的 2225 个的可观察点用于结构的测定和修正,全部数据均经  $L_p$  因子和半经验吸收校正。该晶体属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群。所得晶体学参数:  $a = 0.7932(2)\text{nm}$ ,  $b = 3.0615(1)\text{nm}$ ,  $c = 0.7683(2)\text{nm}$ ,  $\beta = 112.06(2)^\circ$ ;  $V = 1.7291(4)\text{nm}^3$ ;  $D_c = 1.884\text{g/cm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $F(000) = 988$ ,  $\mu = 0.749\text{mm}^{-1}$ 。

中心  $\text{Cd}^{2+}$  坐标由直接法解出,  $\text{Cd}^{2+}$  位于对称中心;其它原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。对于氢原子采用各向同性热参数,对于非氢原子采用各向异性热参数,通过 294 个参数由块矩阵最小二乘法对其结构进行了优化。对于  $I > 2(I)$  数据的最终偏差因子  $R_1 = 0.0300$ ,  $wR_2 = 0.0640$ ;对于所有数据的偏差因子  $R_1 = 0.0490$ ,  $wR_2 = 0.0685$ ;  $s = 0.928$ , 消光系数为 0.0034(4),  $\mu = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0370p)^2]$ ,  $p = [\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]/3$ ; 末轮优化的最大参数位移  $(\Delta p)_{\max} = 0.001$ 。最终差值 Fourier 图上最高峰:  $(\Delta p)_{\max} = 507.0\text{e}/\text{nm}^3$ , 最低峰:  $(\Delta p)_{\min} = -308.1\text{e}/\text{nm}^3$ 。计算工作是在 Eclips/140 计算机上利用 Siemens SHLXTL 5.03 程序完成的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物性表征和外观分析

$[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是一种黄色短棒状晶体,具有较好的流散性,这与其宏观上表现出的机械感度较低是一致的。

### 2.2 标题化合物的红外光谱分析

IR 分析:在  $3484\text{cm}^{-1}$  表现为结晶水的伸缩振动吸收峰;在  $3321\text{cm}^{-1}$  和  $3398\text{cm}^{-1}$  处分别表现为伯胺的对称和不对称伸缩振动吸收峰;在  $3201\text{cm}^{-1}$  处表现为仲胺的伸缩振动吸收峰;在  $1674\text{cm}^{-1}$  处表现为  $\text{C}=\text{N}$  的伸缩振动吸收峰;在  $1678\text{cm}^{-1}$  处表现为伯胺的弯曲振动吸收峰;在  $1650\text{cm}^{-1}$  处表现为仲胺的弯曲振动吸收峰; $1064\text{cm}^{-1}$  ,  $741\text{cm}^{-1}$  和  $537\text{cm}^{-1}$  处

为四唑环骨架振动吸收峰.  $1334\text{cm}^{-1}$  和  $1563\text{cm}^{-1}$  处表现为硝基的对称和不对称伸缩振动吸收峰.  $1631\text{cm}^{-1}$  ,  $1274\text{cm}^{-1}$  ,  $1061\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为苦味酸根的伸缩振动所致.

2.3 标题化合物的晶体结构描述

非氢原子坐标和等效热参数示于表 1.

表 1 原子坐标和等效热参数

Table 1 Atomic coordinates and thermal parameter

原子	x	y	z	$U_{eq}/\text{nm}^2$
Cd	0.5000	0.0000	0.5000	3.1(1)
O(1)	0.7582(4)	0.04211(10)	0.5483(5)	6.3(1)
O(2)	0.2236(3)	0.17093(6)	0.9570(3)	4.4(1)
O(3)	- 0.0966(4)	0.13257(7)	0.7540(4)	6.2(1)
O(4)	- 0.2311(4)	0.16556(8)	0.4940(4)	6.5(1)
O(5)	- 0.2960(4)	0.32037(8)	0.5225(4)	6.4(1)
O(6)	- 0.0687(4)	0.35851(7)	0.6986(4)	6.5(1)
O(7)	0.4547(4)	0.28981(8)	1.1275(5)	8.2(1)
O(8)	0.4556(4)	0.22359(8)	1.2050(4)	6.9(1)
O(9w)	0.9290(4)	0.03851(11)	0.3071(4)	5.8(1)
N(1)	0.4163(3)	0.05575(8)	0.6568(4)	3.5(1)
N(2)	0.2617(4)	0.07844(9)	0.5581(4)	4.4(1)
N(3)	0.2646(4)	0.11673(9)	0.6248(4)	4.6(1)
N(4)	0.4248(4)	0.12012(8)	0.7712(4)	4.2(1)
N(5)	0.6776(4)	0.07431(8)	0.9252(4)	4.9(1)
N(6)	0.3623(4)	0.03993(7)	0.2238(4)	3.6(1)
N(7)	0.2249(4)	0.01941(8)	0.0826(4)	4.1(1)
N(8)	0.1293(4)	0.04684(8)	- 0.0404(4)	4.4(1)
N(9)	0.2034(4)	0.08642(8)	0.0192(4)	3.9(1)
N(10)	0.4502(4)	0.11514(9)	0.2721(4)	5.8(1)
N(11)	- 0.1280(3)	0.16541(8)	0.6571(4)	3.6(1)
N(12)	- 0.1438(4)	0.32333(9)	0.6446(4)	4.3(1)
N(13)	0.3852(3)	0.25391(8)	1.1039(4)	3.8(1)
C(1)	0.5180(4)	0.08290(9)	0.7927(4)	3.2(1)
C(2)	0.3455(4)	0.08196(9)	0.1785(5)	3.6(1)
C(3)	0.1387(4)	0.20521(9)	0.8902(4)	2.8(1)
C(4)	- 0.0372(4)	0.20648(9)	0.7374(4)	3.0(1)
C(5)	- 0.1278(4)	0.24371(10)	0.6566(4)	3.3(1)
C(6)	- 0.0476(4)	0.28365(9)	0.7253(4)	3.2(1)
C(7)	0.1193(4)	0.28629(9)	0.8709(4)	3.1(1)
C(8)	0.2093(4)	0.24885(9)	0.9500(4)	2.8(1)

标题化合物的分子结构和晶胞堆积分别见图 1,2. 由晶体结构测定结果可知 ,ATZ 苦味酸镉配合物的分子式应表达成  $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 整个配合物分子具有中心对称性 ,中心  $\text{Cd}^{2+}$

分别与 4 个 5 - 氨基四唑(ATZ)分子的 4 - 位氮原子和 2 个水分子的氧原子相配位 ,表现为六配位畸变八面体结构; $\text{Cd}^{2+}$  以  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道与配体成配位键 ,与通常表现是一致的. 其中四个 ATZ 分子的配

位氮原子与中心  $\text{Cd}^{2+}$  共面,其平面方程为:  $3.169x + 8.174y + 1.196z = 4.6424$ ,偏差为  $2.9 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 。所形成的配位阳离子再与外界苦味酸根以电价结合形成盐;除了两个配位水分子外,配合物在形成结晶时,还带有两个结晶水,且结晶水与配合物内界通过库仑力和氢键结合在一起。

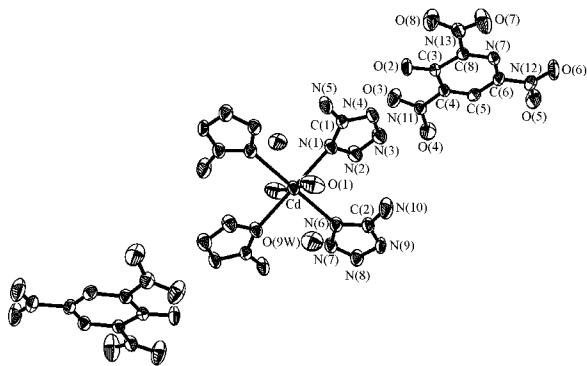


图 1  $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的分子结构

**Fig. 1** Molecular structure of  $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

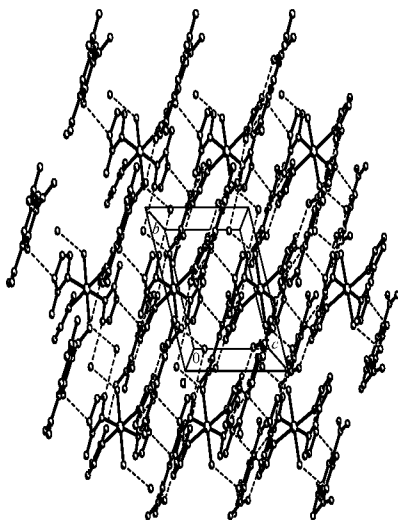


图 2  $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的晶胞堆积图

**Fig. 2** Crystal packing of  $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

由结构分析可知,每1个5-氨基四唑(ATZ)分子配体都具有很好的共面性,且4个五元环所在的平面相互之间所成的夹角均介于 $25^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 之间.其中一个配体5-氨基四唑(ATZ)分子中的C(1),N(1),N(2),N(3),N(4)形成一五元环,与其氨基氮N(5)共平面,其平面方程( )为: $-5.706x - 10.589y + 6.365z = 1.2221$ ,偏差为 $9.4 \times 10^{-4}$  nm;另一配体5-氨基四唑(ATZ)分子中的C(2),N(6),

N(7), N(8), N(9) 形成一五元环, 与其氨基氮 N(10) 共平面, 其平面方程 ( ) 为:  $-6.747x + 3.794y + 6.093z = -0.9353$ , 偏差为  $5.9 \times 10^{-4} \text{ nm}$ ; 此二平面的夹角为  $28.7^\circ$ 。

[Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 键角和键长数据分别列于表 2,3. 从表 2 的键长数据可以明显看出:参与配位的四个 5-氨基四唑(ATZ)分子的 4-位氮原子和水分子的氧原子与中心 Cd<sup>2+</sup> 间距离分别为 0.2334nm,0.2225nm,0.2325nm,与正八面体结构相比稍有畸变.由于两个结晶水分子和外界两个苦味酸根的影响,四个配位氮原子所处的化学环境并非完全相同,因此它们不完全等价.由于配体 5-氨基四唑分子大  $\pi$  键的形成、共轭效应的存在,导致整个分子中平均 C—N, N—N 键长 0.1333nm, 0.1278nm,比常规 C—N, N—N 键长 0.1270nm, 0.1252nm 要长些,而 N—N, C—N 键长 0.1340nm, 0.1334nm 比常规 N—N, C—N 键长 0.1450nm, 0.1470nm 要短些;N—N, C—N, C—N, N=N 的键长趋于平均化<sup>[14]</sup>.从表 3 的键角数据可知, N(1)—Cd—N(1) #, N(6)—Cd—N(6) #, O(1)—Cd—O(1) # 所成键角均为 180°,具有很好的共线性.配体 5-氨基四唑分子的五元环各内角值均很接近正五边形的平均内角 108°,最大偏差也不超过 4.0°,这时,由于 5-位氮原子与五元环的 p-共轭效应有利于体系能量的降低,使整个配合物分子更趋于稳定.

晶体结构测定结果表明:由于结晶水和配位水的存在,对于 ATZ 苦味酸铜配合物结构中同时存在两类相对较弱的氢键,键长和键角数据见表 4. 其一为结晶水中的  $O(9w) - H(9w)$  (a) 与相应分子的 5 - 氨基四唑中的 3 - 位氮原子  $N(2)$  间形成的分子内氢键;其二为配位水中的  $O(1) - H(1)$  (b) 与相邻分子的结晶水中的氧原子  $O(9w)$  间形成的分子间氢键,其强度与前者相比更弱. 由于结晶水分子既可提供  $O-H$  键与相邻分子的配位水形成分子间氢键,又可靠电负性较大的氧原子与相应的 5 - 氨基四唑形成分子内氢键;这样每个配合物分子均可通过其由结晶水形成的氢键桥与其两个相邻配合物分子形成长链状结构,由无数条这样的长链靠分子间作用力构成了整个配合物体系. 这样的链状结构,明显地提高了化合物的熔点,势必增加整个配合物分子的稳定性;宏观上表现为此配合物的机械感度较低、具有良好的安定性.

表 2 [Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths of [Cd(ATZ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](PA) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O					
化学键	键长/ nm	化学键	键长/ nm	化学键	键长/ nm
Cd—N(1)	0. 2325 (2)	N(1)—N(2)	0. 1365 (3)	N(10)—C(2)	0. 1338 (4)
Cd—O(1)	0. 2329 (3)	N(2)—N(3)	0. 1276 (4)	N(11)—C(4)	0. 1465 (4)
Cd—N(6)	0. 2334 (3)	N(3)—N(4)	0. 1348 (4)	N(12)—C(6)	0. 1445 (4)
O(2)—C(3)	0. 1248 (3)	N(4)—C(1)	0. 1334 (4)	N(13)—C(8)	0. 1459 (4)
O(3)—N(11)	0. 1219 (3)	N(5)—C(1)	0. 1319 (4)	C(3)—C(4)	0. 1448 (4)
O(4)—N(11)	0. 1212 (3)	N(6)—C(2)	0. 1327 (4)	C(3)—C(8)	0. 1455 (4)
O(5)—N(12)	0. 1223 (3)	N(6)—N(7)	0. 1368 (3)	C(4)—C(5)	0. 1366 (4)
O(6)—N(12)	0. 1225 (3)	N(7)—N(8)	0. 1279 (4)	C(5)—C(6)	0. 1388 (4)
O(7)—N(13)	0. 1212 (3)	N(8)—N(9)	0. 1350 (3)	C(6)—C(7)	0. 1378 (4)
O(8)—N(13)	0. 1205 (3)	N(9)—C(3)	0. 1323 (4)	C(7)—C(8)	0. 1366 (4)
N(1)—C(1)	0. 1341 (4)				

表 3 [Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 部分键角

Table 3 Selected bond angles of [Cd(ATZ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](PA) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O					
化学键	键角/ °	化学键	键角/ °	化学键	键角/ °
N(1) # —Cd—N(1)	180. 00(8)	N(7)—N(6)—Cd	116. 22(17)	N(9)—C(2)—N(10)	124. 1(3)
N(1) # —Cd—O(1)	94. 82(10)	N(8)—N(7)—N(6)	111. 1(2)	(6)—C(2)—N(10)	127. 9(3)
N(1)—Cd—O(1)	85. 18(10)	N(7)—N(8)—N(9)	106. 1(2)	O(2)—C(3)—C(4)	124. 2(3)
O(1)—Cd—O(1) #	180. 00(13)	C(2)—N(9)—N(8)	109. 4(2)	O(2)—C(3)—C(8)	123. 9(3)
N(1) # —Cd—N(6)	92. 33(9)	O(4)—N(11)—O(3)	122. 5(3)	C(4)—C(3)—C(8)	111. 8(3)
N(1)—Cd—N(6)	87. 67(9)	O(4)—N(11)—C(4)	117. 8(3)	C(5)—C(4)—C(3)	125. 0(3)
O(1)—Cd—N(6)	86. 47(11)	O(3)—N(11)—C(4)	119. 7(3)	C(5)—C(4)—N(11)	115. 7(3)
O(1) # —Cd—N(6)	93. 53(11)	O(5)—N(12)—O(6)	122. 6(3)	C(3)—C(4)—N(11)	119. 3(3)
N(6) # —Cd—N(6)	180. 0	O(5)—N(12)—C(6)	118. 5(3)	C(4)—C(5)—C(6)	118. 3(3)
C(1)—N(1)—N(2)	105. 6(2)	O(6)—N(12)—C(6)	118. 8(3)	C(7)—C(6)—C(5)	121. 6(3)
C(1)—N(1)—Cd	130. 8(2)	O(8)—N(13)—O(7)	121. 9(3)	C(7)—C(6)—N(12)	119. 4(3)
N(2)—N(1)—Cd	117. 24(18)	O(8)—N(13)—C(8)	120. 7(3)	C(5)—C(6)—N(12)	119. 0(3)
N(2)—N(3)—N(4)	106. 0(2)	O(7)—N(13)—C(8)	117. 4(3)	C(8)—C(7)—C(6)	119. 6(3)
C(1)—N(4)—N(3)	110. 0(3)	N(5)—C(1)—N(4)	126. 3(3)	C(7)—C(8)—C(3)	123. 7(3)
C(2)—N(6)—N(7)	105. 4(2)	N(4)—C(1)—N(1)	106. 8(3)	C(7)—C(8)—N(13)	116. 9(3)
C(2)—N(6)—Cd	35. 5(2)	N(9)—C(2)—N(6)	108. 0(3)	C(3)—C(8)—N(13)	119. 4(2)

表 4 [Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 部分氢键的键长和键角

Table 4 Selected bond lengths and bond angles of hydrogen bond of [Cd(ATZ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](PA) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O						
原子 D	原子 H	原子 A	D - H/ nm	H .. A/ nm	D .. A/ nm	D - H .. A/ °
O(9w)	H(9w) (a)	N(2)	0. 0813	0. 2094	0. 2890	166. 3
O(1)	H(1) (b)	O(9w) #	0. 0810	0. 1868	0. 2677	177. 4

2.5 标题化合物的热分解机理

在等速升温条件下,[Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的典型 DSC 和典型 TG - DTG 曲线见图 3 , 分解过程由两个吸热过程和三个放热过程四个阶段组成. 4 所示. DSC 分析表明 , 标题化合物在 25 ~ 550 的热

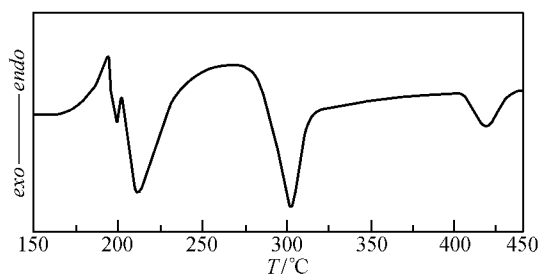


图3 标题化合物的典型 DSC 曲线

Fig.3 The DSC curve of titled Compound

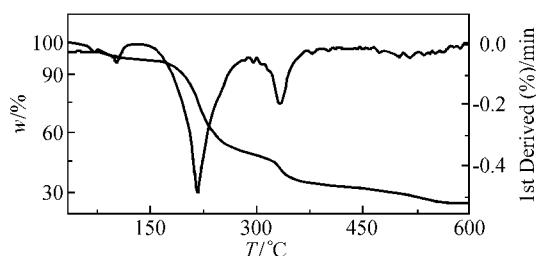


图4 标题化合物的典型 TG- DTG 曲线

Fig.4 The TG- DTG curve of titled compound

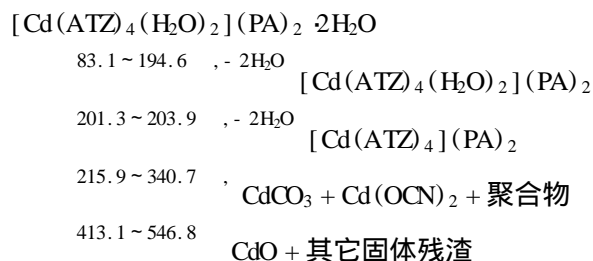
第一阶段为一缓慢吸热过程,起始分解温度为 83.1 ,缓慢升至峰顶温度 191.4 ,终点温度为 194.6 ;无论从其峰形外观,还是 TG 分析结果均表明此过程为受热脱去结晶水的过程,两个结晶水是一步脱去的. TG- DTG 曲线显示该过程在 78.5 ~ 194.0 间的失重量为 3.69 % ,与同时失去两个水分子的理论值 3.67 % 能够较好地吻合. 由其 205 的红外光谱分析可知,在 3484cm<sup>-1</sup>处的结晶水振动吸收峰已完全消失,进一步证实此过程确为一失水过程;由 Kissinger 法求得的该脱水过程表观活化能为 120.3 kJ/mol.

由于脱水后的物质不稳定,受热即进一步分解. 第二阶段由一个尖锐吸热峰的和一个连续的强放热峰组成,该吸热峰为失去配位水所致,其起始分解温度为 201.3 ,急速升至峰顶温度 203.9 ;与之相连续的强放热峰峰顶温度为 215.9 ,终点温度为 260.6 ;在 TG- DTG 图上对应于该温度区间有一剧烈的热失重过程. 第三阶段表现为一剧烈的放热过程,此放热峰为主放热峰,由 Kissinger 法求得的该放热过程表观活化能为 208.5 kJ/mol. 起始分解温度为 293.5 ,急速升至峰顶温度 340.7 ,终点温度为 375.6 . 从 400.0 分解残渣的红外光谱图分析表明,在 1464cm<sup>-1</sup>和 765cm<sup>-1</sup>处出现了 CdCO<sub>3</sub> 的新吸收峰,在 3316cm<sup>-1</sup>处呈现了新的聚合物的吸收峰,在 2167cm<sup>-1</sup>处出现的新吸收峰表明热分解过程中有金

属 Mn(NCO)<sub>2</sub> 生成;由于分解产物为混合物,所以无法对其进行定量计算.

第四阶段为一缓慢的放热过程,起始分解温度为 413.1 ,缓慢升至峰顶温度 497.4 ,终点温度为 546.8 . 通过对其 580.0 的分解残渣的红外光谱分析可知,出现在 3316cm<sup>-1</sup>处的聚合物吸收峰已基本消失,这说明这一放热分解过程很可能是由于聚合物的受热分解所引起的. 在 1444cm<sup>-1</sup>和 625cm<sup>-1</sup>处呈现出了 CdO 的特征峰. 而从最终产物含量 24.55 % 推断可知,最后分解产物不只是 CdO,还存在其它固体残渣.

根据上述实验事实和理论分析结果表明,标题化合物 [Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的结晶水失去过程是一步完成的,其热分解机理可表示为:



### 3 结论

首次制备出了一种新型的镉配合物 [Cd(ATZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,通过仪器分析方法,研究了该化合物的红外光谱和热分解机理,并进行了晶体结构分析,确定了分子的结构参数,为进一步从微观分子水平认识这种新型含能配合物建立了理论基础.

### References

- Farncomb, R. "Process Scale - up for Mercuric - 5 - Nitrotetrazole ", AD - A - 042058, 1977.
- Charles, T. R. ; Gendale, A. USP 3 663 553, 1972 [ Chem. Abstr. , 1973, 78, 602351 ].
- Searcy, J. Q. ; Shanhan, K. L. " Thermal Decomposition of the New Explosive 2 - ( 5 - Cyanotetrazolato ) Penta - Amine Cobalt ( III ) Perchlorate ", SAND - 78 - 0466, 1978.
- Pickard J. M. ; Shanhar, K. L. " Kinetics and Topo - Chemistry of the Endothermic Solid - State Reaction of 2 - ( 5 - Cyanotetrazolato ) Pentaamine Cobalt ( III ) Perchlorate ", DE 82 008 793, 1982.
- Zhang, J. - G. ; Zhang, T. - L. ; Wei, Z. - R. ; Yu, K. - B. , " Proceedings of the 26th International Pyrotechnics Seminar ", The publishing house of Nanjing university of science and technology, Nanjing, 1999, p. 592.
- Zhang J. - G. ; Zhang, T. - L. ; Wei, Z. - R. ; Zhang, Z. - G. , " Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics ", Sichuan Publishing House of Science and

Technology ,Chengdu ,1999 ,p. 40.

7

Zhang J. , - G. ; Zhang , T. - L. ; Lu , Z. ; Yu , K. - B. *Acta Chimica Sinica* ,1999 ,57 (11) ,1233 (in Chinese) .

8

Zhang , T. - L. ; Zhang , J. - G. ; Lu , Z. ; Yu , K. - B. *Acta Chimica Sinica* ,2000 ,58 (5) ,533 (in Chinese) .

9

Zhang J. - G. ; Zhang , T. - L. ; Wei , Z. - R. ; Zhang , Z. - G. *Huaxue Tongbao Chemistry Online* ,1999 ,13 ,99100 (in Chinese) .

10

Hu , R. - Z. ; Song , J. - R. ; Li , F. - P. ; Kang , B. ; Mao , Z. - H. ; Zhou , Z. - H. ; Hong , Z. *Thermochimica Acta* ,1997 ,299 ,87.

11

Brubaker , C. H. *J. Am. Chem. Soc.* ,1960 ,82 ,82.

12

Daugherty , N. D. ; Brubaker , C. H. *J. Am. Chem. Soc.* ,1961 ,83 ,3779.

13

Daugherty , N. A. ; Brubaker , C. H. *J. Inorg. & Nuclear Chem.* ,1961 ,22 ,193.

14

Harmony , M. D. ; Laurie , V. W. ; Kuczkowski , R. L. *J. Physics & Chem. Ref. Data* ,1979 ,8 ,619.

(Ed. SHEN Hong)  
(DONG Hua - Zhen)

《科学出版社》化学类最新书目摘要(1)

书 名	著者	年份	定价(元)
英汉生物化学词典	冯宋明	97 年	58.00
英汉化学化工词汇 (第三版)	王宝频	99 年	68.00
英汉 - 汉英生物化学词汇	沈昭文	98 年	25.00
英汉生物学词汇	科学出版社 名词室	97 年	88.00
天然产物化学	徐任生主编	97 年	98.00
精细化工工艺学	李和平等	98 年	58.00
稀土配位化学	黄春辉	97 年	58.00
聚酰亚胺新型材料	丁孟贤等	98 年	40.00
有机硅高分子化学	李光亮	98 年	35.00
烯烃双烯烃配位聚合进展	黄葆同等	98 年	35.00
高聚物的表面与界面	吴人洁等	98 年	40.00
液晶高分子	周其凤等	99 年	36.00
催化化学 (上册)	吴 越	98 年	42.00
催化化学 (下册)	吴 越	98 年	56.00
气相色谱新技术	周良模等	98 年	31.00
分光光度分析	罗庆尧等	98 年	38.00
气相色谱法	李浩春等	98 年	25.00
高效液相色谱法	邹汉法等	98 年	42.00
分析化学中的离子平衡	周性尧等	98 年	42.00
化学文献及查阅方法 (第二版)	余向春	98 年	29.00
生物化学习题集	张来群等	98 年	18.00
高聚物的结构与性能	马德柱等	99 年	41.00
高分子化学	林尚安等	98 年	60.00
生物大分子的液相色谱	师治贤等	99 年	25.00
多肽药物化学	彭师奇	97 年	13.60
化学的今天和明天 [美]	尺 布里斯罗著	98 年	30.00
天然食品乳化剂和乳状液	焦学瞬 ,薛 毅等	99 年	22.00
大学化学新体系实验	吴 泳	99 年	24.00
生化生产工艺学	梅乐和等	99 年	38.00
微波化学	金钦汉等	99 年	42.00
细胞信号转导 (第二版)	孙大业等	1999 年	35.00
核酸序列测定	叶寅 ,王苏燕	1997 年	58.00
免疫检测技术	符宜为	1997 年	42.00
分子克隆实验指南	萨姆布鲁克	1998 年	95.00
化学分析层理	张锡瑜等主编	2000 年	35.00
电化学原理等方法	张祖训等者	2000 年	45.00
不对称催化反应进展	殷元骥等主编	2000 年	48.00
无机及分析化学	董元彦等编	2000 年	28.00
紫外光谱在有机化学中的应用 (上册)	黄 量等编	2000 年	40.00
紫外光谱在有机化学中的应用 (下册)	黄 量等编	2000 年	80.00

邮购地址 :上海枫林路 278 号科学出版社上海科学书店 ,邮编 :200032 ,电话 :64042123  
欲购者请汇款 (另加 15 % 邮资) ,款到即发货