Rb(NTO)·H_2O 的制备、晶体结构和热分解机理

胡满成① 高世扬①* 刘志宏① 宋纪蓉② 夏树屏① 郁开北③

(①陕西师范大学应用化学研究所, 西安 710062; ②西北大学化工系, 西安 710043; ③中国科学院成都分院, 成都 610041.
* 联系人, Email: gshy@ snnu.edu.cn)

摘要 通过 3-硝基-1, 2, 4 -三唑-5-酮(NTO)的水溶液与碳酸铷反应, 得到 Rb(NTO)·H_2O 晶体, 测定它的单晶结构. 该晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$. 晶体结构参数为: a = 0.633 0(1) nm, b = 0.824 1(2) nm, c = 1.296 4(3) nm; b = 97.90(1)°; V = 0.669 9(2) nm^3, Z = 4, D_c = 2.306 g/cm^3, μ = 7.365 mm^{-1}, F(000) = 448. 铷与氮和氧形成八配位的配合物, 该配合物通过配位键和氢键堆积为层状结构. 并对热行为进行了探讨.

关键词 铷-NTO 配合物 晶体结构 热分解

3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮(NTO)作为一种高能低感度含能材料是近年来国内外火炸药工作者的研究热点之一[1~3]. 文献中对过渡金属和一般碱金属及碱土金属离子与 NTO 形成的盐研究较多[4~6], 它们在火炸药方面具有重要用途. 对重稀碱金属与 NTO 的研究却未见报道. 本文采用 Rb_2CO_3 与 NTO 直接反应合成了 Rb(NTO)·H_2O 配合物, 培养出该配合物的单晶, 测定了它的结构, 对热分解机理进行了初步研究, 从原子水平上认识结构与性能的关系, 为设计这类新化合物提供了理论根据.

1 实验

(ⅰ) 试剂和仪器. 碳酸铷(Rb_2CO_3)江西锂厂生产, 经处理; 原子吸收光谱法测定纯度为 99.5%. 在 500℃煅烧 2 h, 冷后装瓶, 放在干燥器中备用. NTO 按文献[7]的方法合成. 所用其他试剂皆为分析纯试剂. 美国 PE 公司 2400 型全自动元素分析仪; Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪; Du Pont 1090 型热分析仪.

(ⅱ) 配合物单晶的制备. 将 14 g NTO 搅拌分散于 4 倍量的蒸馏水中, 在水浴上加热至 60℃, 边搅拌边加入 Rb_2CO_3 进行中和, 反应后溶液开始变为黄色. 继续加入 Rb_2CO_3 使溶液的 pH 值在 6~7 之间. 60℃搅拌下保温 30 min, 有晶体形成. 冷却, 过滤分离结晶, 用蒸馏水重结晶 2 次, 再将晶体放在 95%乙醇中浸洗 1 次, 所得结晶在空气中放 72 h. 将该黄色结晶溶于二次蒸馏水中, 配制成饱和溶液, 过滤后盛入培养皿中, 在室温或放在 28℃恒温培养箱中进行单晶培养. 大约经过 70 d 后, 得到粒径为 3~5 mm 结晶完好的黄色单晶, 对所得晶体进行组成测定, 用四苯硼化钠重量法测定铷[8], 用元素分析法进行 C, H, N 测定. $RbC_2H_3N_4O_4$ 的实测值: C, 9.59%(计算值 10.30%); H, 1.45%(1.30%); N, 23.21%(24.00%); Rb, 36.10%(36.70%). 实验测定结果与计算值基本符合, 即该配合物化学式为: Rb(NTO)·H_2O.

(ⅲ) 配合物晶体结构的测定. 选用 0.36 mm × 0.34 mm × 0.10 mm 单晶进行晶体结构测定. 在 Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪上, 用 MoKα 射线, 石墨单色器, l = 0.071 073 nm, 在 2.94° ≤ q ≤ 24.99° 的范围内, 以 q /2q 方式扫描, 扫描速度 8°/min, 扫描范围 2° ≤ 2q ≤ 65°, h: 0 ~7, k: 0~9, l: –15~15, 共收集衍射 1 445 个, 其中独立衍射点 1 079 个, 所得晶胞参数为: a = 0.633 0(1) nm, b = 0.824 1(2) nm, c = 1.296 4(3) nm, β = 97.900(10)°, V = 0.669 9(2) nm^3, Z = 4, D_c = 2.306

g/cm^3, μ = 7.365 mm^{-1}, F(000) = 448. 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$.

铷原子坐标由直接法解出, 其他原子坐标由差值合成法得到, 结构用 111 个参数, 由块矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各向同性参数外, 其他原子均采用各向异性热参数, 最终偏离因子 R = 0.054 9, R_W = 0.075 0, 最终差图上的最小高度为–332 e/nm^3, 最大高度为 429 e/nm^3.

所测得各原子的坐标及等效温度因子、键长分别列于表 1 和 2. 图 1 为该配合物的分子结构,

表 1 原子坐标和等效温度因子

原子	x	y	z	$U_{eq} \times 10^{-3}$/nm^2
Rb	–0.252 7(1)	0.465 7(1)	–0.121 4(1)	0.42(1)
O(1)	–0.335 1(6)	0.496 1(4)	–0.755 8(3)	0.37(1)
O(2)	–0.168 1(6)	0.320 0(5)	–0.333 3(3)	0.48(1)
O(3)	–0.217 2(6)	0.574 8(4)	–0.364 8(3)	0.43(1)
O(4)	–0.148 8(6)	0.358 2(4)	0.085 7(3)	0.47(1)
N(1)	–0.260 7(7)	0.278 0(5)	–0.642 0(3)	0.32(1)
N(2)	–0.220 9(6)	0.252 6(4)	–0.537 1(3)	0.31(1)
N(3)	–0.281 8(6)	0.520 6(5)	–0.574 2(3)	0.29(1)
N(4)	–0.205 7(6)	0.434 1(5)	–0.393 2(3)	0.32(1)
C(1)	–0.295 2(7)	0.439 0(5)	–0.664 6(4)	0.28(1)
C(2)	–0.236 2(7)	0.400 8(5)	–0.504 4(4)	0.27(1)

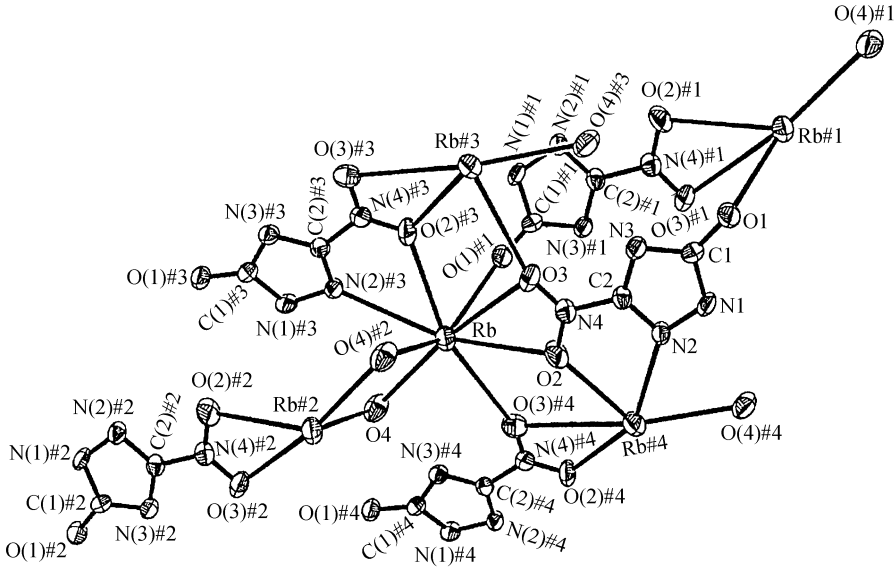

图 1 Rb(NTO)·H_2O 的分子结构

表 2 配合物 Rb(NTO)·H_2O 的键长

成键原子	键长/nm	成键原子	键长/nm
Rb —O(4)	0.281 7(4)	O(2) —N(4)	0.122 2(5)
Rb —O(1) #1	0.288 1(4)	Rb —O(4) #2	0.290 8(4)
Rb —O(2) #3	0.300 7(4)	Rb —O(2)	0.311 2(4)
Rb —N(2) #3	0.315 1(4)	N(1) —N(2)	0.136 5(5)
Rb —O(3) #4	0.323 0(4)	N(1) —C(1)	0.137 0(6)
Rb —O(3)	0.331 9(4)	N(2) —C(2)	0.130 1(6)
Rb —N(4)	0.358 7(4)	Rb —Rb#2	0.420 60(13)
Rb —Rb#4	0.530 56(12)	N(3) —C(1)	0.134 4(7)
O(1) —C(1)	0.126 6(6)	N(4) —C(2)	0.145 4(6)
O(3) —N(4)	0.122 3(5)	N(3) —C(2)	0.134 3(6)

反映了配合物的配位情况. 图 2 反映 Rb(NTO)·H_2O 中 Rb^+ 的配位 12 面体结构. 图 3 为 Rb(NTO)·H_2O 晶胞中的分子堆积.

(ⅳ) 热分析. Rb(NTO)·H_2O 晶体的 TG, DTG 和 DTA 热分析谱图是在 DuPont 1090 型热分析仪上进行记录的. 升温速率 10℃/min, 热分析结果见图 4 和 5. 两个谱图都是极为典型的. 从图 4 DTA 热谱可见, Rb(NTO)·H_2O 有一个吸热峰和一个尖锐的放热峰. 图 5 TG, DTG 谱图表明, DTG 曲线上的第 1 个吸热峰 143.8℃与 DTA 曲线上的反应温度 152.2℃基本一致. 在 DTG 曲线上 256.1℃处有一个尖锐峰与 DTA 曲线上 265.3℃基本上一致.

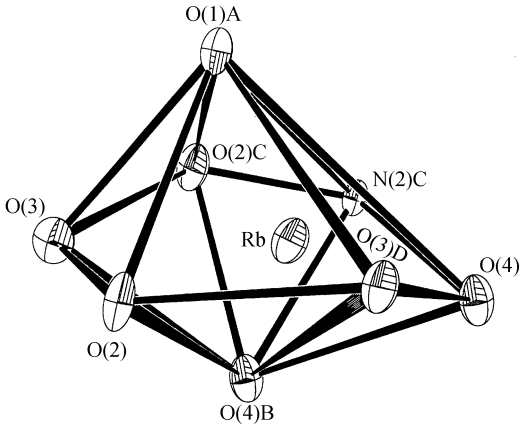

图 2　Rb(NTO)·H_2O 中 Rb^+ 的配位 12 面体结构

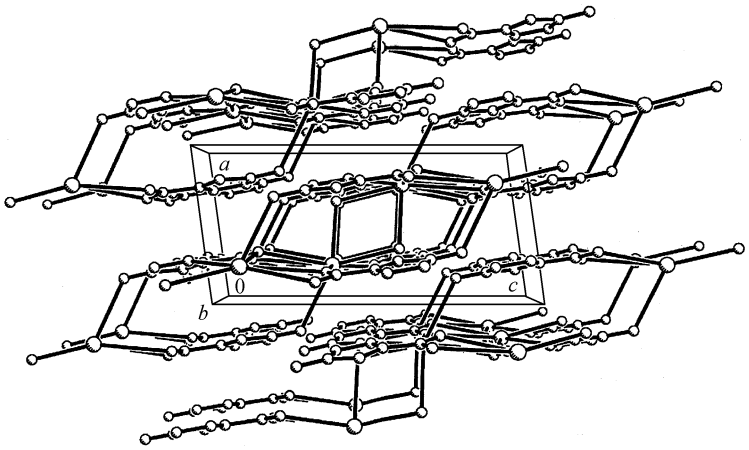

图 3　Rb(NTO)·H_2O 晶体中分子的堆积

2　结果与讨论

2.1　Rb(NTO)·H_2O 的结构描述

由图 1 可知, Rb(NTO)·H_2O 晶体是由 Rb^+ 离子, NTO^- 离子及 H_2O 分子组成, 各个原子的编号如图 1 所示. Rb^+ 和周围 8 个原子配位, 它们是: 两个水分子的氧原子[O(4), O(4) #2]、一个 NTO 负离子中硝基上的氧原子[O(2),O(3)], NTO(#4) 负离子中硝基上的氧原子 O(3)#4, NTO(#3)负离子中的叔氮原子 N(2)#3 和硝基上的氧原子 O(2) #3 以及 NTO(#1)负离子中的羰基氧原子 O(1) #1 配位. 水分子中的氧原子同时与另一个铷原子配位.

铷与 H_2O 分子、NTO 负离子中的氮和氧形成八配位的十二面体, 它为一变形的六方双锥, 如图 2 所示. 配位原子与铷原子的距离列于表 2 中. Rb^+ 离子半径为 0.147 nm, O 原子半径为 0.066 nm, N 原子半径为 0.070 nm, Rb^+ 与 O 和 N 原子之间的键长为 0.30 nm 左右是合理的, 由于空间位阻的影响, 不是每个 NTO 负离子都能提供两个配位键与 Rb^+ 相配位.

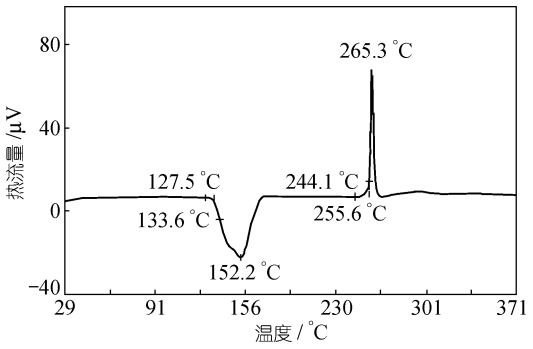

图 4 Rb(NTO)·(H_2O) 配合物的 DTA 热分析图

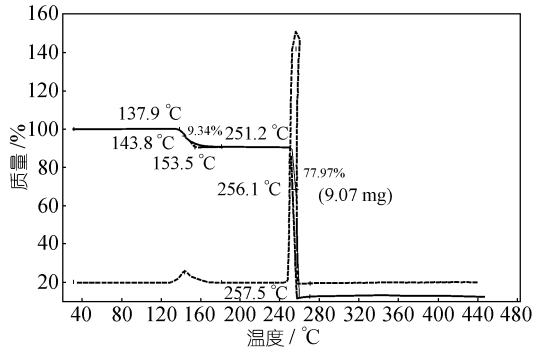

图 5 Rb(NTO)·(H_2O)配合物的 TG, DTG 热分析图谱

图 3 表示 Rb(NTO)·H_2O 晶体中分子的堆积图, 通过配位键和氢键形成三维层网状无限层状结构. 这种结构会在应用上有特殊意义. 由图 1~3 可以看出, 所有 NTO 负离子均为四齿配体, 虽然一个铷原子同时与两个水分子和 4 个 NTO 负离子配位, 但由于水分子和 NTO 负离子是与相联系的铷原子共享. 所以在晶胞中铷与水和 NTO 负离子的比例却仍是 1:1:1. 该配合物的化学式应表示为 $Rb(NTO)_{4\times1/4}(H_2O)_{2\times1/2}$, 即 Rb(NTO) ($H_2O$).

在铷配合物中, 尽管 NTO 环中原子的共面性较好, 但为了有利于铷离子配位, 硝基与 NTO 环仍有一定程度的扭曲角. 在铷原子配位时, NTO 五元环的键长区分很明显, N(2)–C(2) 键长 0.130 1(6)nm 为典型的 C N 双键, O(1)–C(1) 键长 0.126 6(6) nm 为典型的羰基(C O)键, 而其余的键为典型的 C—N 和 N—N 单键. 由于 NTO 负离子可以提供 4 个不同的原子与不同的铷原子配位, 所以配位键可以在整个晶体空间内无限延伸成三维层状结构.

Rb(NTO)·H_2O 与 K(NTO)·H_2O 的结构十分相似, K-NTO 也是形成八配位的配合物[9], 但 K-NTO 没有 Rb-NTO 形成层状结构明显.

2.2 热分解机理初探

在热重曲线上, 第 1 个失重过程是在 137.9~153.5℃之间, 失重率为 9.43%, 比配合物失去一个配位水的失重量 7.74%为高. 表明脱去了配合物中一个水分子形成无水 Rb(NTO). 在 153.5~230℃之间出现一个水平平台. 表明这时候形成热稳定性的无水 Rb(NTO) 盐. 第 2 个热失重峰出现在 251.2~257.5℃之间, 在 2 min 内很快完成反应, 失重为 77.84%. 表明该反应是瞬间发生并完成的爆炸燃烧反应. 接着, 在 260~440℃之间的热重曲线上的基线保持水平稳定. 残渣剩余率仅 12.63%, 这比最终生成物为 Rb_2O 的理论值 59.8%小得多. Prabb 等人[10]的研究表明, 在 210℃下加热 NTO, 分解后残渣为 17%, 在 240℃放出气体为 CO_2, NO_2, N_2O. Rb(NTO) 盐对 NTO 产生爆炸反应的同时不仅本身 NTO 发生了分解, 而且还有催化作用. 这是一项非常有意义的结果. Rb(NTO)·H_2O 的热行为与稀土和过渡金属 NTO 配合物的热行为明显不同, 稀土配合物一般加热到 600℃, 剩余的是氧化物[11]. 而 Rb(NTO) 具有催化爆炸作用, 致使分解温度一般在 270℃以下就能够进行, 它要比其他的稀土和过渡金属的 NTO 盐分解温度低得多.

致谢 本工作为教育部科学技术研究重点项目(批准号: 99111).

参 考 文 献

1 Rethgery E F, Audette R C, Wedlich D C, et al. The study of the thermal decomposition of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one(NTO) by DSC, TG-AMS and ARC. Thermochim Acta, 1991, (2): 235

2 Spear R J, Louey C N, Wolfson M G, et al. A Preliminary Assessment of 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-one(NTO) as an Insensitive High Explosive. MRL-Tb-89-18. Maribyrnong,Vic: Materials Research Laboratory, 1989

3 Li Jiarong, Chen Boren. Crystal structure of ammonium 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-onate. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1991, 16: 145

4 宋纪蓉，胡荣祖，李福平，等. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮锶配合物的制备、晶体结构和热力学性质研究. 化学学报, 2000, 58(2)：222~228

5 张同来，胡荣祖，李福平，等. $[Cu(NTO)_2 \cdot (H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ 的制备、分子结构和热分解机理. 科学通报, 1993, 38(6)：523 ~ 526

6 宋纪蓉，陈兆旭，肖鹤鸣，等. $[Li(NTO) \cdot (H_2O)_2]$的制备、晶体结构和量子化学研究. 科学通报, 1998, 43(15): 1624 ~ 1628

7 Hu Rongzu, Song Jirong, Li Fuping. Preparation, crystal structure, thermal decomposition mechanism and thermodynamical properties of $[Dy(NTO)_2(H_2O)_6] \cdot NTO \cdot 4H_2O$. Thermochimica Acta, 1997, 299: 87 ~ 93

8 Geilonann W, Gebauhr W. Zur Fallung der alkalimetalle als etraphenylborverbindungen. Z Anal Chem, 1953, 139: 161 ~ 181

9 宋纪蓉. NTO 金属配合物的研究. 北京：化学工业出版社, 1998. 1 ~ 3

10 Prabb K V, Naidu S R. XRD spectroscope and thermal analysis studies on NTO. Thermochim Acta, 1994, 241: 199 ~ 212

11 宋纪蓉，陈北旭. K-NTO 配合物的制备、晶体结构和量子化学研究. 化学学报, 1998, 56(3): 270 ~ 277

(1999-12-16 收稿，2000-04-20 收修改稿)