

$\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、分子结构和热分解机理

张同来* 吕春华 张建国 张志刚

(北京理工大学机电工程系, 北京 100081)

郁开北

(中科院成都分院, 成都 610041)

通过 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)镉与碳酰肼($\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$, CHZ)反应制备出了新型配合物 $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, 研究了其分子结构和热分解机理。该配合物的晶体属正交晶系, $Pbca$ 空间群, 晶体学参数: $a = 0.8623(1) \text{ nm}$, $b = 1.8259(4) \text{ nm}$, $c = 1.9997(3) \text{ nm}$, $Z = 8$ 。晶体结构经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 $R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.0655$ 。中心 Cd 离子为六配位、畸变的八面体构型, NTO^- 作为二齿配体同时与 2 个镉离子形成配位键, 三齿配体 CHZ 的 2 个配位原子与一个镉离子形成五元螯合环, 另 1 个配位原子与第二个镉离子形成配位键, 依次无限延伸, 形成三维网状结构的配合物。

关键词: 碳酰肼 镉配合物 分子结构 热分解机理
分类号: O623.75 TQ563.9

碳酰肼(CHZ)是一种富氮型化合物, 在军事领域有着良好的应用前景^[1-11]。为了开发新型含能材料, 我们以碳酰肼为配体与 NTO 镉反应制备出了新型含能材料 $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, 并对其分子结构和热分解机理进行了研究。结构分析结果证明了 CHZ 可以作三齿配体与中心离子形成三维网状结构配合物, 这与已报导的研究结果^[7-12]是不同的。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

碳酸镉(分析纯)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮是按照文献^[13]自制, 碳酰肼由浙江光华器材公司提供, 精制后用于合成。

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 型全自动四圆衍射仪; Du Pont 1090 型热分析仪, 升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 配合物的合成与表征

将 0.4 mol 的 NTO 分散于适量的蒸馏水中加热至 60°C 备用, 在搅拌条件下、将 0.2 mol 的碳酸镉粉末加入上述 NTO 溶液中反应制备 NTO 镉溶液, 待

反应至无气泡产生后过滤, 留取滤液备用。将 0.3 mol 的碳酰肼溶于适量蒸馏水中、并加热至 60°C 、在强力搅拌下、将碳酰肼水溶液滴加到 NTO 镉溶液中反应制备目标产物。加料完毕、搅拌反应 15 min 后得到黄色沉淀物, 抽滤分离出黄色晶体状产物, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤产物后烘干、得最终产品, 得率为 85%。取适量产品溶于蒸馏水中制成饱和溶液, 置于 25°C 的恒温箱中培养 3 天、即可得到用于结构测定的黄色单晶。

配合物 $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的元素分析结果(计算值): C, 12.08; H, 2.42; N, 33.83。实测值: C, 12.16; H, 2.11; N, 34.51%。

IR: $\nu_{\text{NO}}/\text{cm}^{-1} = 1519, 1318$, $\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1} = 1611$, $\nu_{\text{N-H}}/\text{cm}^{-1} = 3316$ 。

1.3 分子结构的测定

选取尺寸为 $0.50 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ 的单晶进行晶体结构测定。在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线、石墨单色器、 $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$, 290 K 条件下, 在 $3.83^\circ < \theta < 15.54^\circ$ 范围内, 用 28 个独立衍射点测定取向矩阵和晶胞参数。用 ω 方式扫描, 在 $2.04^\circ \leq \theta \leq 27.00^\circ$ 的范围内, 共收集衍射点 3627 个, 其中独立衍射点 3434 个, $I > 2\sigma(I)$ 的

收稿日期: 2001-04-11。收修改稿日期: 2001-08-20。

* 通讯联系人。E-mail: ztlbit@public.bta.cn

第一作者: 张同来, 男, 41 岁, 教授、博导; 研究方向: 含能配合物结构与性能关系。

2349 个用于结构测定和修正, $h: 0 \sim 11$, $k: 0 \sim 23$, $l: -1 \sim 25$ 。所得晶体属正交晶系, $Pbca$ 空间群。晶体学参数为: $a = 0.8623(1) \text{ nm}$, $b = 1.8259(4) \text{ nm}$, $c = 1.9997(3) \text{ nm}$, $V = 3.1485(9) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 2.096 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.467 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1968$ 。晶体结构由直接法解出, 全部 H 原子均由差值 Fourier 合成得到, H 原子参与坐标及各向同性热参数修正。最终偏离因子 $R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.0655$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0320P)^2]^{-1}$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0.002$ 。

单晶结构解析和结构优化分别使用 SHELXS86 和 SHELXL93 程序完成。所得非氢原子坐标和热参数、键长和键角分别列于表 1、表 2 和表 3 中, 该分子结构如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 配合物的分子结构

由图 1 可以看出, 在该配合物分子中, CHZ 分

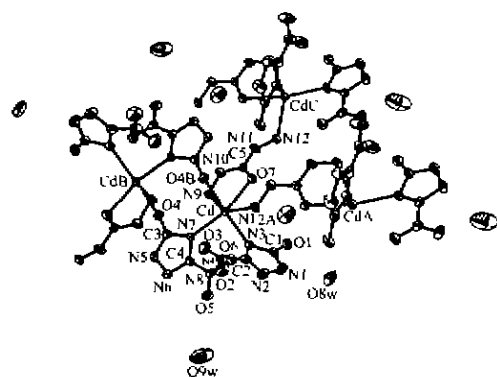


图 1 $[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单体的分子结构

Fig. 1 Molecular Structure of $[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

子作为三齿配体与中心镉离子配位, 其中, CHZ 分子的羧基氧原子 O7 和端位氮原子 N9 与中心镉离子配位, 形成五元螯合环; 同时, CHZ 分子的另一个端位氮原子 N12 与另一个镉离子形成配位键。参与配位的 NTO 负离子共分为两类, 其中, 一类 NTO 负离子作为单齿配体, 仅以 4-位氮原子 N3 参与配位;

表 1 非氢原子坐标和等效温度因子

Table 1 Non-hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\times 10^3 \text{ nm}^2$)

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
Cd	1300(1)	1028(1)	9461(1)	21(1)	N(5)	1800(4)	-1304(2)	9063(2)	29(1)
O(1)	4211(3)	2271(1)	8858(1)	12(1)	N(6)	3343(3)	-1153(2)	8997(2)	28(1)
O(2)	873(4)	556(2)	7012(2)	53(1)	N(7)	2016(4)	-165(1)	9394(1)	20(1)
O(3)	638(4)	227(2)	8045(2)	48(1)	N(8)	4814(3)	-75(2)	9224(1)	22(1)
O(4)	-442(3)	-719(1)	9417(1)	26(1)	N(9)	-1302(4)	883(2)	9078(2)	25(1)
O(5)	6006(3)	-399(1)	9083(1)	33(1)	N(10)	-2266(4)	1466(2)	9279(2)	28(1)
O(6)	4757(3)	568(1)	9396(1)	30(1)	N(11)	-2494(4)	2671(2)	9570(2)	29(1)
O(7)	-1531(3)	2119(1)	9605(1)	27(1)	N(12)	-1932(4)	3291(2)	9911(2)	25(1)
O(8w)	4769(4)	3308(2)	7103(2)	54(1)	C(1)	3560(4)	1921(2)	8395(2)	26(1)
O(9w)	8119(4)	-1120(3)	8057(2)	106(1)	C(2)	2225(4)	1195(2)	7807(2)	26(1)
N(1)	3812(5)	2026(2)	7728(2)	37(1)	C(3)	981(4)	-724(2)	9300(2)	21(1)
N(2)	2957(4)	1559(2)	7348(2)	36(1)	C(4)	3366(4)	-469(2)	9198(2)	21(1)
N(3)	2492(4)	1371(2)	8450(1)	23(1)	C(5)	-1558(4)	2090(2)	9479(2)	19(1)
N(4)	1191(4)	617(2)	7605(2)	34(1)					

表 2 部分键长

Table 2 Selected Bond Lengths (nm)

atoms	bond length	atoms	bond length	atoms	bond length	atoms	bond length
Cd-N(7)	0.2269(3)	N(1)-N(2)	0.1360(5)	N(11)-N(12)	0.1407(4)	N(1)-C(1)	0.1365(4)
Cd-N(3)	0.2352(3)	N(2)-C(2)	0.1297(5)	O(1)-C(1)	0.1257(4)	N(3)-C(2)	0.1345(4)
Cd-N(9)	0.2386(3)	N(3)-C(1)	0.1368(4)	O(3)-N(4)	0.1228(4)	N(4)-C(2)	0.1440(5)
Cd-O(7)	0.2371(2)	N(5)-C(3)	0.1358(4)	O(6)-N(8)	0.1225(4)	N(5)-N(6)	0.1365(4)
Cd-N(12)**	0.2333(3)	N(6)-C(4)	0.1312(4)	O(2)-N(4)	0.1222(4)	N(7)-C(4)	0.1348(4)
Cd-O(4)**	0.2429(3)	N(7)-C(3)	0.1369(4)	O(4)-C(3)	0.1249(4)	N(8)-C(4)	0.1441(4)
Cd**O(4)	0.2429(3)	N(9)-N(10)	0.1409(4)	O(5)-N(8)	0.1218(4)	N(10)-C(5)	0.1354(4)
Cd**N(12)	0.2333(3)	N(11)-C(5)	0.1345(4)	O(7)-C(5)	0.1238(4)		

Symmetry operation: 1#: $x+1/2, y+1/2, -z+2$; 2#: $-x, -y, -z+2$; 3#: $x-1/2, -y+1/2, -z+2$

表 3 部分键角

Table 2 Selected Bond Angles(°)

atoms	bond angle	atoms	bond angle	atoms	bond angle
N(7)-Cd-N(12)¹ ^a	111.46(1)	C(5)-N(10)-N(9)	117.0(3)	N(2)-N(1)-C(1)	111.8(3)
N(12)¹ ^a -Cd-N(3)	92.03(1)	N(11)-N(12)-Cd¹ ^a	117.7(2)	C(2)-N(3)-C(1)	102.3(3)
N(12)¹ ^a -Cd-O(7)	80.35(1)	O(11)-C(1)-N(3)	127.9(3)	C(1)-N(3)-Cd	124.0(2)
N(7)-Cd-N(9)	97.45(1)	N(21)-C(2)-N(3)	118.1(3)	O(2)-N(4)-C(2)	118.5(3)
N(3)-Cd-N(9)	99.46(1)	N(3)-C(2)-N(4)	123.3(3)	C(3)-N(5)-N(6)	112.6(3)
N(7)-Cd-O(4)² ^a	85.04(9)	O(41)-C(3)-N(7)	127.5(3)	C(4)-N(7)-C(3)	102.5(3)
N(3)-Cd-O(4)² ^a	171.36(9)	N(6)-C(4)-N(7)	117.9(3)	C(3)-N(7)-Cd	123.2(2)
N(9)-Cd-O(4)² ^a	89.10(1)	N(7)-C(4)-N(8)	122.2(3)	O(5)-N(8)-C(4)	118.7(3)
C(5)-O(7)-Cd	117.2(2)	O(7)-C(5)-N(10)	122.5(3)	N(10)-N(9)-Cd	112.3(2)
C(2)-N(2)-N(1)	100.9(3)	N(7)-Cd-N(3)	94.91(1)	C(5)-N(11)-N(12)	119.5(3)
C(2)-N(3)-Cd	133.1(2)	N(7)-Cd-O(7)	163.32(9)	O(1)-C(1)-N(1)	125.3(4)
O(2)-N(4)-O(3)	123.8(4)	N(3)-Cd-O(7)	96.42(9)	N(1)-C(1)-N(3)	106.8(3)
O(3)-N(4)-C(2)	117.6(3)	N(12)¹ ^a -Cd-N(9)	147.83(1)	N(2)-C(2)-N(4)	118.5(3)
C(4)-N(6)-N(5)	100.2(3)	O(7)-Cd-N(9)	68.62(9)	O(4)-C(3)-N(5)	125.6(3)
C(4)-N(7)-Cd	130.3(2)	N(12)¹ ^a -Cd-O(4)² ^a	80.00(1)	N(5)-C(3)-N(7)	106.8(3)
O(5)-N(8)-O(6)	124.3(3)	O(7)-Cd-O(4)² ^a	85.58(9)	N(6)-C(4)-N(8)	119.9(3)
O(6)-N(8)-C(4)	117.0(3)	C(3)-O(4)-Cd² ^a	118.0(2)	O(7)-C(5)-N(11)	121.8(3)
N(11)-C(5)-N(10)	115.7(3)				

Symmetry operation: 1#: $x+1/2, y+1/2, -z+2$; 2#: $-x, -y, -z+2$; 3#: $x-1/2, -y+1/2, -z+2$

另一类 NTO 负离子则表现为双齿配体, 以 4- 位氮原子 N7 与中心镉离子配位, 而以羰基氧原子 O4 与另一个镉离子配位的。1 个中心镉离子同时与 3 个 NTO 负离子和 2 个 CHZ 分子配位, 其中, 1 个 NTO 负离子为单齿配体, 而另外的 2 个 NTO 负离子和 2 个 CHZ 分子同时又与其它的镉离子配位, 这两种配体和中心离子以 NTO 负离子和碳酰肼分子为双齿配体桥无限链接, 形成三维网状结构。

在该配合物分子中, 中心 Cd 离子为六配位, 配位多面体为畸变的八面体构型。Cd²⁺ 以 $d^8 sp^3$ 杂化轨道与配体形成配位键, 与通常表现是一致的。1 个 Cd 离子同时与 3 个 NTO 负离子 (其中两个为二齿配体) 和 2 个 CHZ 分子 (均为三齿配体) 之间形成了配位键, Cd²⁺、NTO⁻ 和 CHZ 分子的比例是 1:2:1。同时, 由于分子中存在较大的空隙, 导致结构中嵌入有较多的水分子, Cd²⁺ 与结晶水分子的比例为 1:2。因此, 由结构上分析, 配合物的化学式表示为: $[[Cd(NTO)_2(CHZ)] \cdot 2H_2O]_n$ 。

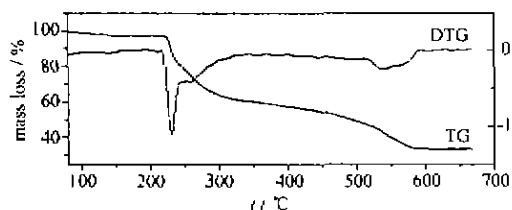
在配合物分子中, NTO⁻ 配体主要是以 4 位 N 原子形成配位键, 这是由于 4 位 N 原子失去 H 原子后, 电子云密度升高, 配位能力增强。

印度学者^[10]曾在 80 年代利用红外光谱对 CHZ 配合物进行了研究, 认为 CHZ 只能作为二齿配体, 并且羰基 O 原子不能参与配位。但是, 对

$[[Cd(NTO)_2(CHZ)] \cdot 2H_2O]_n$ 的晶体结构分析结果证实, CHZ 的羰基 O 原子可以参与配位, 它在配合物中是以三齿配体存在的。

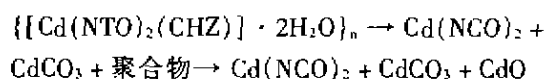
2.2 配合物的热分解机理

在氮气气氛、等速升温条件下, $[[Cd(NTO)_2(CHZ)] \cdot 2H_2O]_n$ 的 DSC 分析结果表明, 该配合物的热分解由两个放热过程组成, 第一个放热分解过程始于 219.2℃, 峰顶温度为 229.6℃, 结束于 244.0℃。TG-DTG 分析结果 (见图 2) 表明, 该过程的质量损失为 37.43%。250.0℃ 时分解残渣的红外光谱图表明, 水分子在 $3478cm^{-1}$ 处的吸收峰已消失, 同时, 在 2181 和 $1181cm^{-1}$ 处出现的新的吸收峰表明, 这个分解过程的产物中有 Cd(NCO)₂ 生成^[11], 在 $1678 \sim 1347cm^{-1}$ 范围内, 以 $1627cm^{-1}$ 为峰顶的宽峰的出现表明了 CdCO₃ 的存在, 在 3381、1627、1551 和 $1319cm^{-1}$ 处的吸收峰表明有含 -CO-NH- 基团的

图 2 $[[Cd(NTO)_2(CHZ)] \cdot 2H_2O]_n$ 的 TG-DTG 曲线Fig. 2 TG-DTG curves of $[[Cd(NTO)_2(CHZ)] \cdot 2H_2O]_n$.

聚合物出现, 分解产物是混合物。可以判断, 该配合物在这个放热分解过程中, 失去两个水分子, 同时发生分解反应, 因此, 在 TG-DTG 图中只出现 1 个分解质量损失过程, 未出现单独的脱水质量损失过程。

第二阶段也是由一个分解放热过程组成。该过程始于 369.8℃、峰顶温度为 538.6℃, 结束于 596.0℃。TG-DTG 图表明, 这个过程的质量损失为 26.80%。620℃ 时分解残渣的红外光谱图中, $\text{Cd}(\text{NCO})_2$ 和 CdCO_3 的吸收峰仍然存在, 在 723cm^{-1} 处的吸收峰表明有 CdO 生成。根据上述分析结果, $[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 化合物可能的热分解过程为:



参 考 文 献

- [1] Tor O., Hakon H. *Acta Cryst.*, **1979**, **B35**, 373.
- [2] Sinditskii V. P., Serushdin V. V. *Defence Science Journal*, **1996**, **46**, 371.
- [3] Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Dutov M. D. *Zh. Neorg. Khim.* (Russ. *J. Inorg. Chem.*), **1986**, **31**, 1759.
- [4] Lvanov M. G., Kaitinichenko I. I. *Koord Khim.*, **1985**, **11**, 45.
- [5] Lee K. Y., Coburn M. D. LA-10302-MS, Los Alamos Laboratory, NM, **1985**.
- [6] LU Chun-Hua (吕春华), ZHANG Tong-Lai (张同来), WEI Zhao-Rong (魏昭荣), CAI Rui-Jiao (蔡瑞娇), YU Kai-Bei (郁开北) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**, **15**(3), 377.
- [7] WEI Zhao-Rong (魏昭荣), ZHANG Tong-Lai (张同来), LU Chun-Hua (吕春华), YU Kai-Bei (郁开北) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**, **15**(4), 482.
- [8] LU Chun-Hua (吕春华), ZHANG Tong-Lai (张同来), ZHANG Jian-Guo (张建国), CAI Rui-Jiao (蔡瑞娇), YU Kai-Bei (郁开北) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2000**, **21**(7), 1005.
- [9] ZHANG Tong-Lai (张同来), LU Chun-Hua (吕春华), QIAO Xiao-Jing (乔小晶), CAI Rui-Jiao (蔡瑞娇), YU Kai-Bei (郁开北) *Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structural Chemistry)*, **1999**, **6**, 432.
- [10] Dutta R. L., Sarkar A. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, **43**, 2557.
- [11] Boudadian M. M., Fidler D. A. *USP* 4 927 940, **1990**.
- [12] Brill T. B., Zhang T. L., Tappan B. C. *Combustion and Flame*, **2000**, **21**, 662.
- [13] Lee K. Y., Chapman L. B., Coburn M. D. *Journal of Energetic Materials*, **1987**, **5**, 27.

Preparation, Crystal Structure and Thermal Decomposition Mechanisms of $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

ZHANG Tong-Lai* LU Chun-Hua ZHANG Jian-Guo ZHANG Zhi-Gang

(*Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

YU Kai-Bei

(*Chengdu Branch, Chinese Science Academy, Chengdu 610064*)

The coordination compound of $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ was prepared by the reaction of cadmium salt of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) with carbohydrazide (CHZ) in solution. The crystal structure of $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ was determined by X-ray diffraction analysis. Thermal decomposition mechanism of the compound was studied using TG-DTG, DSC and IR techniques. The crystals belong to orthorhombic with space group *Pbca*. The unit cell parameters are as follows: $a = 0.8623(1)\text{nm}$, $b = 1.8259(4)\text{nm}$, $c = 1.9997(3)\text{nm}$, $Z = 8$, $R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.0655$. The coordination number of the cadmium cation is six and the Cd^{2+} ion shows a distorted octahedral geometry. The NTO serves as a bridging bidentate ligand, coordinated to two cadmium cations with its carbonyl oxygen atom and the nitrogen atom of 4-position. The CHZ serves as a tri-dentate ligand, coordinated to a cadmium cation with its carbonyl oxygen atom and one of the two nitrogen atoms. At the same time, it is coordinated to the second cadmium cation using other end nitrogen atom. The results demonstrate that the three-dimensional infinite super-molecular network is constructed.

Keywords: carbohydrazide cadmium coordination compound molecular structure
thermal decomposition mechanisms