

## [K<sub>2</sub>(TNR)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> 的制备、分子结构和热分解机理

李玉锋<sup>1</sup> 张同来<sup>\*,1</sup> 张建国<sup>1</sup> 马桂霞<sup>1</sup> 宋江闯<sup>1</sup> 孙远华<sup>1</sup> 郁开北<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

(<sup>2</sup> 中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610041)

关键词: 2, 4, 6-三硝基间苯二酚 钾配合物 分子结构 热分解机理  
分类号: 0614.113

2, 4, 6-三硝基间苯二酚(斯蒂芬酸)及其盐类, 如斯蒂芬酸铅、斯蒂芬酸钡等是常用的含能材料<sup>[1]</sup>, 但斯蒂芬酸铅盐及钡盐在爆炸后产生重金属污染, 对使用人员的健康及环境都产生危害。同时, 斯蒂芬酸铅盐和钡盐存在一些缺陷, 如斯蒂芬酸铅对静电敏感、生产不安全等, 这就要求人们寻求新的产品来代替它们。近年来钾含能配合物以其低毒性、良好的安定性引起了火工药剂专家和研究人员的重视<sup>[2-9]</sup>, 成为了含能材料行业一个重要研究方向。因此, 我们选择了斯蒂芬酸与氢氧化钾反应制备了斯蒂芬酸钾, 并就其晶体结构及热分解机理进行了研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

Carlo Erba 1106 型全自动微量有机元素分析仪; Bruker EQUINOX 55 型红外光谱仪(KBr 压片); Siemens P4 型全自动四圆衍射仪; Perkin-Elmer Pyris 1 型热重分析仪(氮气气氛, 升温速率为 10°C · min<sup>-1</sup>); Perkin-Elmer Pyris 1 型差示扫描量热仪(氮气气氛, 升温速率为 10°C · min<sup>-1</sup>)。

2, 4, 6-三硝基间苯二酚(TNR)精制后用于合成, 氢氧化钾(分析纯)。

#### 1.2 配合物的制备与表征

将 5g TNR 分散于 100mL 蒸馏水中, 在 60°C 时, 边搅拌边滴加 KOH 溶液(4%) 50mL 进行反应, 反应液呈橙红色。加完后在快速搅拌条件下, 迅速冷却

至室温。出料、减压过滤、用去离子水洗两次、无水乙醇洗两次, 抽干后在 50°C 烘箱中烘干。产品为桔红色棒状晶体, 产率为 86%。

[K<sub>2</sub>(TNR)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> 的元素分析结果, 实测值(%): C, 21.63; H, 0.87; N, 12.42; 计算值(%): C, 21.24; H, 0.89; N, 12.38。

IR(cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N=O</sub> = 1516, 1328, ν<sub>OH</sub> = 3419, ν<sub>C-H</sub> = 2969, 2923, 2857, ν<sub>C=C(苯环)</sub> = 1594, 1472, δ<sub>C-H</sub> = 881。

#### 1.3 晶体结构表征

##### 1.3.1 单晶培养

取适量产品, 加入一定量的蒸馏水, 配成饱和水溶液, 过滤。将滤液置于 25°C 的恒温箱中培养。约 10d 后, 得到可用于测定的红色方形单晶。

##### 1.3.2 单晶结构测定

选取尺寸为 0.34 mm × 0.34 mm × 0.12 mm 的单晶置于 Siemens P4 型全自动四圆衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ = 0.071073 nm), 在 2.47° ≤ θ ≤ 25.24° 的范围内, 用 33 个衍射点以 ω 扫描方式于 293(2) K 下扫描, 在 h: 0~8; k: -9~9; l: -11~11 范围内共收集衍射点 2069 个, 其中独立衍射点 1838 个, 1528 个 I > 2σ(I) 的衍射点用于结构测定和修正。所得晶体属三斜晶系, P $\bar{1}$  空间群。晶体学参数: a = 0.6993(1) nm, b = 0.9474(2) nm, c = 0.9791(1) nm; α = 115.28(1)°, β = 107.86(1)°, γ = 95.94(1)°; V = 0.53717(15) nm<sup>3</sup>, Z = 2; D<sub>c</sub> = 2.098 g · cm<sup>-3</sup>, F(000) = 340。晶体结构由直接

收稿日期 2003-01-02。收修改稿日期: 2003-03-15。

\* 通讯联系人。E-mail: ztlbit@public.bta.net.cn

第一作者: 李玉锋, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 含能材料的结构与性能关系。

法解出,全部非氢原子经差值 Fourier 合成得到,差值电子密度函数修正、全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子由块矩阵最小二乘法优化修正至收敛。对于  $I > 2\sigma(I)$  的数据的最终偏离因子  $R_1 = 0.0263$ ,  $wR_2 = 0.0640$ ; 对于所有数据的最终偏差因子  $R_1 = 0.0342$ ,  $wR_2 = 0.0665$ ;  $s = 1.043$ ,  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0381P)^2 + 0.0033P]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , 消光系数为 0.021 (3), 最终差值 Fourier 图上  $\Delta\rho_{\max} = 286.0e \cdot \text{nm}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\min} = -184.0e \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

整个计算工作用 Siemens SHELXTL97 程序包完成。晶体的部分键长和键角列于表 1 中,分子结构图和晶胞堆积图分别如图 1、图 2 所示。

CCDC: 204441。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

由图 1、图 2 可知,配合物为三维网状结构,在一个晶胞中,钾原子、TNR 负离子和配位水的比例为 2:1:1,所以该配合物的分子式可表示为:  $[\text{K}_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 。在钾的配合物中,当钾的配位数达到 8 个及 8 个以上时, K-O 的距离可达 0.3090 nm<sup>[10]</sup>。因此, K-O 的距离大于此值时,可认为 K 原子与 O 原子不能形成配位键。标题配合物中, O 原子与 K(1) 的距离在 0.2638nm 至 0.3088nm 之间,平均值 0.2896nm; 与 K(2) 的距离在 0.2657nm 至 0.3063nm 之间,平均值 0.2847nm。这与一些超分子化合物中的 K-O 的距离相似,如二苯并 30-冠-10-KI 配位化合物<sup>[10]</sup>中, K-O 的距离在 0.2850nm 至 0.2931nm 之间,平均 0.2881nm; 而钾与非活菌素形成的配合物<sup>[11]</sup>中, K-O 的距离在 0.2750nm 至 0.2831nm 之间,平均 0.2798nm。K(1) 与 K(2) 的距离为 0.3886 nm,二者不成键。每个结构单元中, K<sup>+</sup> 分别表现为八配位和九配位。K(2) 与不同的酚羟基及硝基上的氧原子配位,即 O(1)、O(2)、O(6)#9、O(6)#8、O(9)#7、O(3)#4、O(7)#2 及 O(8)#2, 为八配位; 而 K(1) 除与不同的酚羟基及硝基上的氧原子配位外,还与配位水中的 O 配位,分别为 O(1)、O(2)#4、O(3)#4、O(7)#2、O(9)、O(4)#1、O(5)#1、O(5)#3 及 O(8), 为九配位。可以看出,酚羟基上的氧原子 O1 作为氧桥使相邻的 K<sup>+</sup> 连接起来。

K<sup>+</sup> 与不同的 O、C 及 N 原子形成了四个六

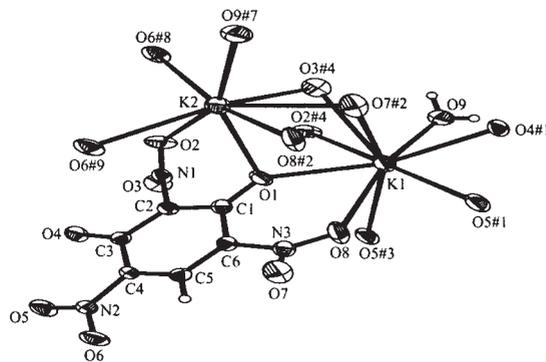


图 1  $[\text{K}_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$  的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of  $[\text{K}_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$

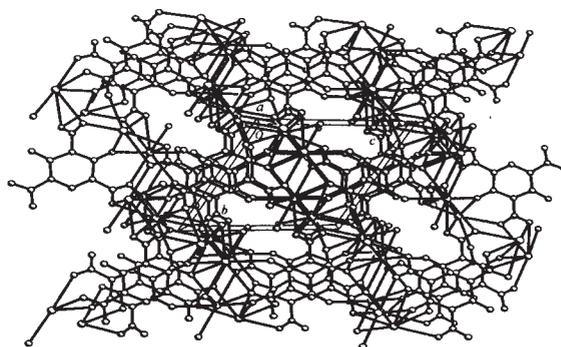


图 2  $[\text{K}_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$  的分子堆积图

Fig. 2 Molecular packing arrangement of  $[\text{K}_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$

元环,但  $\angle \text{OKO}$  基本相等,如  $\angle \text{O}(1)\text{K}(1)\text{O}(8)$  为  $57.73^\circ$ ,  $\angle \text{O}(1)\text{K}(2)\text{O}(2)$  为  $61.17^\circ$ 。六元环的六个原子并不在同一平面上。例如, K1、O1、C1、C6、N3 及 O8 形成的六元环中,苯环和羟基氧原子共面,所在平面方程为:  $6.833x - 2.715y - 1.255z = 0.3556$ 。与羟基相邻的两个硝基,由于羟基与硝基的排斥作用使得两个硝基与苯环不在一个平面内,它们所在的平面的方程分别为:  $-5.000x - 1.849y + 8.624z = -1.6707$ ;  $-5.258x + 6.814y - 1.773z = -1.6717$ , 与苯环所在的平面的夹角分别为:  $54.4^\circ$  和  $29.7^\circ$ 。O(1)、K(1)、O(8) 所在平面与苯环不共面,其夹角为  $28.2^\circ$ , 平面方程:  $5.442x - 4.333y + 3.457z = 0.6164$ ; 与之相对应的 K2、O1、C1、C2、N1 及 O2 形成的六元环中, O(1)、K(2)、O(2) 所在的平面与苯环也不共面,其夹角为  $59.9^\circ$ , 平面方程:  $4.174x + 6.237y - 6.139z = 1.5092$ 。O(1)、K(1)、O(8) 所在平面与 O(1)、K(2)、O(2) 所在的平面的夹角为  $78.6^\circ$ , 它们分别指向苯环的两侧,这样有利于

表 1 部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Distances(nm) and Angles( $^{\circ}$ )

atoms	bond distance	atoms	bond distance	atoms	bond distance
K(1)-O(1)	0.2638(15)	K(1)-O(8)	0.2967(18)	K(2)-O(8)#2	0.3063(18)
K(1)-O(2)#4	0.3088(17)	K(2)-O(1)	0.2657(16)	K(1)...K(2)#6	0.3886(10)
K(1)-O(3)#4	0.3047(17)	K(2)-O(2)	0.2844(17)	O(2)-N(1)	0.1227(2)
K(1)-O(7)#2	0.2938(19)	K(2)-O(6)#9	0.2941(17)	O(6)-N(2)	0.1244(2)
K(1)-O(9)	0.2937(2)	K(2)-O(6)#8	0.2754(17)	O(7)-N(3)	0.1241(2)
K(1)-O(4)#1	0.2674(15)	K(2)-O(9)#7	0.2721(19)	N(3)-C(6)	0.1436(2)
K(1)-O(5)#1	0.2831(17)	K(2)-O(3)#4	0.2932(16)		
K(1)-O(5)#3	0.2946(18)	K(2)-O(7)#2	0.2867(16)		
atoms	angle	atoms	angle	atoms	angle
O(1)-K(1)-O(4)#1	152.13(5)	O(5)#1-K(1)-O(7)#2	85.11(5)	O(1)-K(2)-O(9)#7	146.98(5)
O(1)-K(1)-O(5)#1	116.27(5)	O(9)-K(1)-O(7)#2	107.18(5)	O(1)-K(2)-O(6)#8	121.99(5)
O(4)#1-K(1)-O(5)#1	58.52(5)	O(1)-K(1)-O(8)	57.73(4)	O(9)#7-K(2)-O(2)	151.35(5)
O(1)-K(1)-O(9)	129.29(5)	O(1)-K(1)-O(5)#3	78.24(5)	O(1)-K(2)-O(7)#2	78.87(5)
O(4)#1-K(1)-O(9)	63.71(5)	O(7)#2-K(2)-O(8)#2	42.37(4)	O(9)#7-K(2)-O(3)#4	97.68(5)
O(5)#1-K(1)-O(9)	114.44(5)	O(6)#9-K(2)-O(8)#2	93.37(5)	K(1)-O(1)-K(2)	100.73(5)
O(1)-K(1)-O(7)#2	77.86(5)	O(9)#7-K(2)-O(5)#9	96.05(5)		
O(4)#1-K(1)-O(5)#3	127.11(5)	O(1)-K(2)-O(2)	61.17(5)		

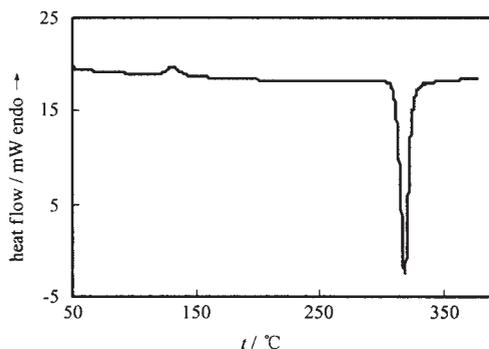
Symmetry operation: #1:  $x, y, z+1$ ; #2:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3:  $-x, -y+1, -z$ ; #4:  $-x, -y, -z$ ;

#5:  $-x, -y+1, -z+1$ ; #6:  $x-1, y, z$ ; #7:  $x+1, y, z$ ; #8:  $x, y-1, z$ ; #9:  $-x+1, -y+1, -z$ .

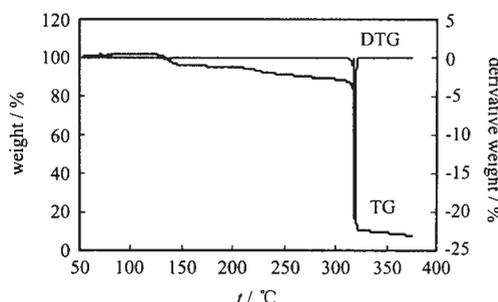
最大限度的利用空间,从而有利于  $K^+$  八配位及九配位配合物的形成。

## 2.2 热分解机理

在氮气气氛、线性升温条件下,  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$  的 DSC 分析结果(见图 3)表明,该配合物的热分解由一个吸热过程和一个放热过程组成。

图 3  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$  DSC 曲线Fig. 3 DSC curve of  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$ 

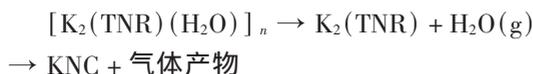
吸热过程始于  $123.1^{\circ}\text{C}$ , 峰顶温度为  $131.8^{\circ}\text{C}$ , 结束于  $142.1^{\circ}\text{C}$ 。TG-DTG 分析结果(见图 4)表明,该过程的质量损失为  $5.01\%$ , 与从  $K_2(TNR)(H_2O)$  中失去一分子水的质量损失  $5.31\%$  相当,可见此过程配位水失去。但  $150.0^{\circ}\text{C}$  时分解残渣的红外光谱图表明,水分子在  $3556\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰并没有消失,这可能由于红外测试过程中残渣吸水所致,从而

图 4  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$  的 TG-DTG 曲线Fig. 4 TG-DTG curves of  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$ 

在红外谱图上又出现了  $H_2O$  的吸收峰。

放热过程始于  $312.0^{\circ}\text{C}$ , 峰顶温度为  $319.0^{\circ}\text{C}$ , 结束于  $325.1^{\circ}\text{C}$ 。TG-DTG 分析结果(见图 4)表明,该过程的质量损失为  $83.37\%$ , 而残渣量仅占总质量的  $11.62\%$ , 与  $K(NTO)(H_2O)^{[12]}$  及  $KPA^{[12]}$  的热分解残渣量相当,这与  $KDNBF$  分解残渣量达  $40\%^{[9]}$  相比非常少。 $336.3^{\circ}\text{C}$  时,残渣的红外谱图表明,在  $2169\text{cm}^{-1}$  处出现异腈根( $-N=C$ )的对称伸缩振动吸收峰<sup>[12]</sup>,这表明残渣中有  $KNC$  存在。

因此,  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$  的热分解过程可表示如下:



## 参 考 文 献

- [1] LAO Yun-Liang (劳允亮) *Chemistry and Technology of Primary Explosives* (起爆药化学与工艺学), Beijing: Beijing Institute of Technology Press, **1997**.
- [2] Terrier F., Lelievre J., Chatrousse A. P., Boubaker T., Bachet B., Cousson A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1992**, 361.
- [3] Mehilal S. A. K., Pawar S., Sikder N. *J. Hazardous Mater.*, **2002**, **A90**, 221.
- [4] Cmoch P., Wiench J. W., Stefaniak L., Webb G. A. *Spectrochimica Acta, Part A*, **1999**, **55**(11), 2207.
- [5] Norris W. P. *US Patent No.* 5, 039, 812, **1991**.
- [6] 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 J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(4), 482.
- [7] 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 J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(3), 377.
- [8] ZHANG Tong-Lai (张同来), LU Chun-Hua (吕春华), ZHANG Jian-Guo (张建国), ZHANG Zhi-Gang (张志刚), YU Kai-Bei (郁开北) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(2), 138.
- [9] Jones D. E. G., Lightfoot P. D., Fouchard R. C., Kwok Q., Turcotte A. -M., Ridley W. *Thermochimica Acta*, **2002**, **384**, 57.
- [10] Bush M. A., Truter M. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1972**, 345.
- [11] Dobler M., Dunitz J. D., Kilbourn B. T. *Helv. Chim. Acta*, **1969**, **52**, 2573.
- [12] Brill T. B., Zhang T. L., Tappan B. C. *Combustion and Flame*, **2000**, **121**, 662.

### Preparation, Molecular Structure and Thermal Decomposition Mechanism of $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$

LI Yu-Feng<sup>1</sup> ZHANG Tong-Lai<sup>\*1</sup> ZHANG Jian-Guo<sup>1</sup> MA Gui-Xia<sup>1</sup>  
SONG Jiang-Chuang<sup>1</sup> SUN Yuan-Hua<sup>1</sup> YU Kai-Bei<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(<sup>2</sup> Chengdu Branch, China Academy of Science, Chengdu 610041)

The new complex,  $[K_2(TNR)(H_2O)]_n$ , was prepared by reacting 2, 4, 6-trinitroresorcinol with potassium hydroxide. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction analysis. The crystalline belongs to triclinic with space group  $P\bar{1}$ . Its unit cell parameters are as follows:  $a = 0.6993(1)$  nm,  $b = 0.9474(2)$  nm,  $c = 0.9791(1)$  nm,  $\alpha = 115.28(1)^\circ$ ,  $\beta = 107.86(1)^\circ$ ,  $\gamma = 95.94(1)^\circ$ ,  $V = 0.53717(15)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 2.098$  g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 340$ . The two potassium ions have different coordination numbers of which are 8 and 9, respectively. The thermal decomposition mechanism of the complex was studied by using DSC, TG-GTG and FT-IR techniques. The existence of KNC in the residue is shown in FT-IR. CCDC: 204441.

**Keywords:** 2, 4, 6-trinitroresorcinate potassium complex molecular structure  
thermal decomposition mechanism