

文章编号: 1006-9941(2006)02-0159-02

芳香羧酸类配位聚合物在含能材料中的应用研究

吴瑞凤^{1,2}, 张同来¹, 张建国¹, 乔小晶¹, 于文广¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

过渡金属-羧酸类配位聚合物由于具有一定的微孔结构, 并可以通过人为设计合成特定的功能材料, 在选择性客体吸附, 气体贮存, 离子交换和异相催化等方面存在潜在应用价值, 近年来受到广泛的关注, 但其作为含能材料方面的应用研究鲜见报道。由金属离子形成的配合物在分解、燃烧时形成对反应体系有催化作用的金属氧化物, 能够加快分解速度, 使配合物的能量更集中释放, 提高了其作为含能材料的猛度和作功能力。金属-有机配位聚合物的多孔结构有利于提高贮气能力, 晶体微孔中贮存大量的气体分子后, 在一定条件下引爆后使其贮存的气体燃烧、爆炸, 其二次燃烧和爆炸释放出大量的能量对外作功, 产生巨大的毁伤和破坏效能, 实现微孔贮气材料的含能化。

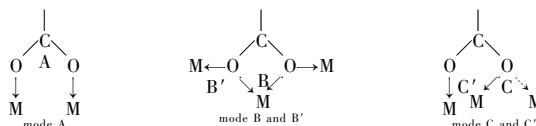
有机羧酸类配体本身既可以作为抗衡阴离子, 又可以作为桥联配体, 是构建配位聚合物的良好配体之一。我们课题组以含硝基和不含硝基的单苯环二元和三元羧酸为配体, 合成了过渡金属-有机配位聚合物, 并获得了单晶, 对其结构和热力学性质进行了表征。最近我们又以含双苯环的 1,4-萘二酸(1,4-H₂napdc)通过扩散法和水热合成法得到了两个配位聚合物单晶 Pb(1,4-napdc)(DMF)(I) 和 Na₂Co(1,4-napdc)₂(DMF)₂(II), 并对其结构和热力学性质进行了表征。

扩散法: 用 0.242 g (1 mmol) 1,4-H₂napdc 溶解在 10 ml DMF 中, 加入 0.33 g (1 mmol) Pb(NO₃)₂。5 ml 试管中加入 0.4 ml 三乙胺, 再加入 4 ml DMF, 放入上述混合液中, 密封放置一个月, 制得无色针状配合物 I 晶体。

水热法: 用 0.242 g (1 mmol) 1,4-H₂napdc 溶解在 15 ml DMF 中, 溶液中加入 0.08 g (2 mmol) NaOH, 并加入 5 ml 水和 0.291 g (0.1 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O 混合完全溶解, 放入聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 程

序升温至 160 °C, 保持 72 h, 再程序降温, 经过滤, DMF 洗涤, 空气中晾干, 得粉红色块状配合物 II 晶体。

结构分析表明, 合成的配合物中羧基主要以螯合和桥连方式配位, 羧基螯合配位的氧原子能进一步与另一个甚至两个金属离子配位, 形成螯合加上顺-反式桥连, 形成如图所示的双齿-螯合混合配位形式, 在新近合成的一些金属蛋白质活性部位的模型配合物中发现了类似的配位形式。



其中配合物 I 主要以顺顺双齿(方式 A)及双齿-螯合混合配位形式(方式 B 和 B')配位, 而化合物 II 则主要以双齿-螯合混合配位形式(方式 B 和 B')及双齿加单原子桥(方式 C 和 C')配位。配合物 I 中的 Pb²⁺ 是七配位, 形成扭曲的五角双锥结构, 七个配位原子分别来自五个萘二酸配体和一个端基 DMF。配合物 II 结构由两个对称性独立的 Na⁺, 一个 Co²⁺, 两个萘二酸配体和两个端基 DMF 组成。其中 Co²⁺ 是六配位, 形成变形的八面体结构, 其配位原子均来自于配体萘二酸中的羧基氧。而两个 Na⁺ 均为五配位, 五个配位原子氧分别来自四个羧基和一个端基 DMF。萘二酸配体与一个 Co²⁺ 和两个 Na⁺ 形成异三核金属离子的 M—O—C 形式的二级结构单元(SUB), 这类 SUB 顶点以羧基氧将金属离子固定在一定位置上而显示出足够的稳定性, 形成电中性的多孔网络结构。配合物 I 和配合物 II 分别沿 a 和 c 方向形成 1.158 nm × 1.158 nm 和 1.105 nm × 1.105 nm 的四方格子的多孔网络结构, 由于配合物 II 形成多核金属离子的 SUB, 所以它的网络结构更加复杂。

TG-DTG 和 DSC 分析表明, 配合物 I 由一个吸热过程和一个放热过程组成。吸热过程发生在 200 ~ 300 °C 范围内, 峰顶温度为 260 °C, 失重 14.26%, 归属于失去一个配位的 DMF 分子(理论计算为 14.78%),

收稿日期: 2006-03-02; 修回日期: 2006-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20471008)和北京理工大学基础研究基金资助项目(BIT-UBF-200502B4221)

作者简介: 吴瑞凤, 女, 博士, 讲师, 从事含能材料研究。

通讯联系人: 张同来, e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

吸热焓变为 $53.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。进一步的分解放热过程发生在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,放热焓变为 $637.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,对应的 DSC 和 TG-DTG 曲线均显示峰顶温度为 $402 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该温度范围内失重 40.49% ,配合物发生完全分解(理论计算为 40.08%),分解残渣为 PbO ,实验值和理论值基本吻合,另外残渣的红外光谱图也可以证明这一点。

配合物 II 的热分解由两个放热过程组成,第一个放热过程发生在 $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,峰顶温度为 $333 \text{ }^{\circ}\text{C}$,失重 3.78% ,放热焓变为 $59.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。紧接着又发生剧烈的分解放热反应, $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完

全,峰顶温度为 $423 \text{ }^{\circ}\text{C}$,失重 49.79% ,放热焓变为 $328.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。分解剩余残渣质量百分比为 46.43% ,为 Na_2O 和 Co_3O_4 的混合物(理论计算为 44.70%)。配合物 II 比 I 有更好的稳定性,可能与配合物 II 具有由异三核金属构成的稳定的 SUB 结构有关。

该类配合物在热分解过程中能够急剧地放热做功,具有炸药的分解放热特性,而且由于其结构稳定,热力学稳定性也较高,可望作耐热含能材料使用。

关键词:有机化学;芳香羧酸类配位聚合物;晶体结构;热力学稳定性;耐热含能材料

中图分类号:TJ55;O625.55



关于 2006 年《钝感弹药研究论文专辑》的征稿启事

高能钝(低)感弹药一直以来是含能材料领域研究重点之一,为促进高能钝(低)感弹药在火炸药、推进剂等领域的应用研究,本刊将于 2006 年 10 月(第 5 期)组织出版《钝感弹药研究论文专辑》。专辑内容涉及高能钝(低)感弹药的合成、配方、性能测试与表征、工艺与相关技术研究及其应用和发展方向。

欢迎科研工作者来稿,来稿请注明“钝感弹药研究论文专辑”。

关于 2007 年《推进剂研究论文专辑》的征稿启事

推进剂是战术导弹、战略火箭和航天飞行的动力能源,是军用含能材料研究中最活跃的部分,科技水平发展最快的一个学科,受到含能材料工作者密切地关注。为使有关研究成果得到更好的交流,促进推进剂技术的发展,本刊将于 2007 年组织出版《推进剂研究论文专辑》。

专辑内容包括:固体(液体)推进剂的配方、性能、工艺技术、安全特性等理论研究、实验设计,新材料在推进剂中的应用、推进剂的发展前景与发展方向。本专辑特别欢迎与高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质(HEDM,如 GAP、CL-20)推进剂、无毒或低毒绿色推进剂、金属化胶体推进剂、高密度碳氢燃料、吸热型碳氢燃料等有关内容的学术论文。

请各位作者积极撰稿,来稿请注明“推进剂研究论文专辑”。

关于《含能材料》研究快报的征稿启事

为快速反映含能材料领域的最新研究成果,《含能材料》设立了研究快报栏目。

快报应突出科研工作的创新点,应反映科研工作的新理论、新观点、新方法。快报的内容包括工作目的、研究方法、成果和结论。

快报须简明扼要地表达出科研工作的核心,力求语言精炼、层次分明、重点突出。快报中公式或图表不宜过多,以论点、论据、评述和结论等文字叙述为主体内容。除内容之前冠以标题外,不宜在快报中出现其它类型的标题。快报字数应控制在 $1500 \sim 2500$ 字,在结束页注明 $3 \sim 7$ 个关键词。快报中要严格执行 GB3100~3102-93 有关量和单位的规定。单位名称的书写,应采用国际通用符号,不要与中文名称混用。快报以英文撰写为佳。

《含能材料》编辑部对于研究快报的审查与刊出将以“快”为准则。一经发表,酌致稿酬。作者投稿至本刊的快报,不影响其论文正文投稿其它刊社。热忱欢迎您的来稿!