

文章编号: 1006-9941(2016)05-0444-07

## 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)的新型铅配合物: 制备、晶体结构及热分解性质

唐望, 常佩, 郑晓东, 李洪丽, 秦明娜, 姜俊, 黄晓川, 邱少君

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)为配体,采用溶剂挥发法合成出了一种新型铅配合物:  $\{[\text{PbL}_2(\text{DMF})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2(\text{DMF})\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) (L=4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸根, DMF=N,N-二甲基甲酰胺)。用 X-射线单晶衍射仪测定了它的单晶结构。用 TG-DSC 测定了其热分解过程。在不同升温速率下测试了配合物 **1** 与 RDX(质量比 1:1)混合物的 DSC 曲线。计算了该混合物热分解反应的动力学参数。结果表明,该配合物属于单斜晶系,  $P2(1)/c$  空间群,晶体参数为:  $a = 6.900(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.162(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 34.866(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.261(4)^\circ$ ,  $V = 4597(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ 。以 Pb(II) 为桥联离子与 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸根配位形成一维配位聚合物链。配合物 **1** 的热分解主要经历四个阶段。第一阶段发生在 58~84 °C, 主要失去结晶态、配位态水分子及部分结晶状态的 DMF。第二阶段为 84~231 °C, 主要是剩余 DMF 分子的失去。231~320 °C 和 320~415 °C 为第三和第四阶段, 主要是有机含能配体  $\text{TABA}^{2-}$  的放热分解, 在 296 °C 及 335 °C 出现放热峰。配合物 **1** 可促进了 RDX 的热分解。

**关键词:** 配合物; 燃烧催化剂; X-射线单晶衍射; 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA); 热分析

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.005

### 1 引言

配合物及配位聚合物是通过配位键以中心金属离子连接体形成的无机化合物,如金属有机骨架化合物(MOFs)等。这类材料通常具备常规无机材料、有机材料所不具备的气体吸收-储存、荧光、磁性、催化等多种性质,是材料领域研究的重点之一<sup>[1-2]</sup>。羧酸根可有多种方式与金属离子配位,从而形成零维、一维、二维及三维的配合物、配位聚合物,常被用来构建 MOFs 等超分子结构<sup>[3-10]</sup>。有机含能燃烧催化剂是一类特殊的配合物或配位聚合物,由带有含能基团的有机物与金属离子通过配位键形成,将其应用在推进剂中,不但达到调节固体推进剂燃烧性能的目的,同时在一定程度上解决了惰性催化剂加入时引起的能量降低的问题,是固体推进剂用燃烧催化剂的主要发展方向之一<sup>[11-12]</sup>。含能燃烧催化剂如 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮、2,4-二硝基咪唑等的金属盐在推进剂中应用研究

得到了较好的结果<sup>[13-14]</sup>。含能有机羧酸带有硝基等含能基团,其羧基失去质子形成羧酸根离子后易于与金属离子通过羧基配位方式形成结构不同的配合物,因而成为含能燃烧催化剂研究的热点,如 3,5-二硝基水杨酸铅<sup>[15]</sup>、5-(2,4-硝基苯胺基)水杨酸铅<sup>[16]</sup>、3-硝基邻苯二甲酸铅等<sup>[17]</sup>,但以羧酸根形成的含能燃烧催化剂的晶体结构报道较少。推测其原因可能是由于羧酸根上的氧配位形式多样,易形成配位聚合物,造成其金属盐特别是然催化剂中常用的铜、铅、铋等盐的溶解性差,迅速从水溶液中沉淀析出,难以形成单晶结构。

4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)作为一种含能羧酸,是含能催化剂研究的热点之一。Palai<sup>[18]</sup>报道了的 TABA 铅铜盐的合成方法、性能和热力学特性; Nair<sup>[19]</sup> 合成出了 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸的过渡金属盐: 铁盐( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ), 钴盐, 镍盐, 并进行了性能研究, 结果表明 TABA 的金属盐是一类很有应用潜力的含能燃烧催化剂; 常佩<sup>[20]</sup> 等改进了 TABA 的制备方法, 并制备了 TABA 的铅、铜盐, 研究了铅、铜盐本身的热分解性质; 2007 年, Smith<sup>[21]</sup> 报道了 TABA 的单晶结构数据, 但是关于 TABA 金属配合物的单晶结构报道至今未见。

选用 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)作为含

收稿日期: 2015-06-16; 修回日期: 2015-08-02

作者简介: 唐望(1982-),男,助理研究员,主要从事含能材料及无机材料制备研究。e-mail: tangwang1982@163.com

通信联系人: 邱少君(1971-),男,研究员,主要从事含能材料及无机材料制备研究。e-mail: qiu\_shaojun@163.com

能羧酸与配位形式多样的二价铅离子<sup>[22-23]</sup>为研究对象,采用沉淀法合成出4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸的铅盐,用强溶剂DMF将其溶解,挥发溶剂后首次合成了TABA的一种铅配合物 $\{[\text{PbL}_2(\text{DMF})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2(\text{DMF})\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)( $L=4-(2,4,6\text{-三硝基苯胺基})\text{苯甲酸根}$ , $\text{DMF}=\text{N,N-二甲基甲酰胺}$ )的单晶(CCDC: 1403420),测定了结构,采用TG-DSC联用和变温原位池/红外光谱联用研究了配合物**1**的热分解性质,采用DSC研究了其对RDX热分解的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

仪器: Bruker APEX-II CCD单晶衍射仪; NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪; VARIO-EL 3型元素分析仪; NETZSCH STA 449C型TG-DSC联用仪; 2910 MDSC V4.4E型差示扫描量热仪。

试剂: 实验中所用TABA按文献方法合成<sup>[20, 24]</sup>;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; NaOH, 分析纯, 西安富力化学厂; DMF, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

### 2.2 配合物**1**的制备

在70℃下, NaOH和TABA按照摩尔比1:1在100 mL中反应0.5 h得到深红色溶液; 向该溶液中滴加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 滴加完毕后在75℃反应2 h, 所得产物过滤用水和无水乙醇洗涤数次, 60℃真空干燥得到桔黄色固体; 将上述产物溶解于DMF中, 过滤, 将滤液静止挥发, 两周后得到暗红色棒状晶体。

IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3421 (b), 3320 (m), 3082(m), 2930(m), 1664  $\text{cm}^{-1}$ (s), 1654  $\text{cm}^{-1}$ (s), 1622(s), 1594(s), 1537(s), 1393(s), 1335(s); 元素分析(%), 理论值(实测值): C 36.33(36.08), H 3.37(3.53), N 13.32(13.46)。

### 2.3 配合物**1**的单晶测试

选取大小为0.30 mm×0.24 mm×0.15 mm配合物**1**的单晶, 于Bruker APEX-II CCD单晶衍射仪上, 采用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ (0.71073 Å)射线, 在296 K下, 用 $\omega$ -扫描方式收集晶体数据。全部强度数据进行 $L_p$ 因子校正和半经验吸收校正, 用最小二乘法对结构进行修正。晶体结构由直接法解出(SHELXL-97)<sup>[25-26]</sup>, 并用全矩阵最小二乘法进行修正(SHELXL-97)。全部非氢原子由直接法给出, 氢原子位置按理论模型计算。晶体学数据及结构修正见表1。

表1 数据处理和精修

Table 1 Crystal data and refinement

compound	1
empirical formula	$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{O}_{21}\text{Pb}$
formula mass	1156
temperature/K	296 (2)
crystal system	monoclinic
space group	$P2(1)/c$
$a/\text{Å}$	6.900(2)
$b/\text{Å}$	19.162(6)
$c/\text{Å}$	34.866(11)
$B/\text{Å}^3$	94.261(4)
$Z$	4
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.669
absorption coefficient/ $\text{mm}^{-1}$	1.960
$F(000)$	2296
crystal size/mm	0.30×0.24×0.15
$\theta$ range for data collection	$2.43^\circ < \theta < 22.70^\circ$
limiting indices	$-7 \leq h \leq 8, -17 \leq k \leq 22, -41 \leq l \leq 41$
reflections collected/unique	8158/6188
goodness-of-fit on $F^2$	1.198
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0318, wR_2 = 0.0492$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.0525$
largest diff. peak and hole $/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.607 and -0.544

### 2.4 配合物**1**变温反应池/红外光谱联用测试

#### 2.4.1 样品制备

将0.7 mg待测样品粉碎成粉末状, 加入干燥细腻的溴化钾粉末150 mg, 充分研磨后压片, 即可获得直径13 mm, 厚约1 mm的透明或均匀半透明的盐片, 放入变温池中, 待测。变温池为敞口无窗片型。

#### 2.4.2 原位变温反应池升温条件

原位变温反应池升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 检测温度范围25~465℃, 红外光谱分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描速率 $7.5\text{ files} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $8\text{ scans} \cdot \text{file}^{-1}$ 。检测器类型, DTGS型。

### 2.5 热分解性能测试

#### 2.5.1 配合物**1**热分解性能测试

NETZSCH STA 449C型TG-DSC联用仪, 样品用量0.62 mg, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 测试温度范围40~500℃,  $\text{N}_2$ 气氛 $10\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 2.5.2 配合物**1**与RDX 1:1混合物热分解性能测试

2910 MDSC V4.4E型差示扫描量热仪, 升温速率分别为5, 10, 15, 20  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 样品用量分别为0.65, 0.77, 0.78, 0.80 mg, 测试温度范围40~

400 °C, N<sub>2</sub>气氛 50 mL · min<sup>-1</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 配合物 1 的晶体结构

X 射线单晶衍射表明配合物 1 属于单斜晶系,  $P2(1)/c$ 空间群。如图 1, 非对称单元由一个 Pb(II), 两个 TABA<sup>2-</sup>配体, 一个配位水分子、一个配位 DMF 分子和一个结晶水分子两个结晶 DMF 分子。配合物 1 的主要键长及键角列于表 2 及表 3。

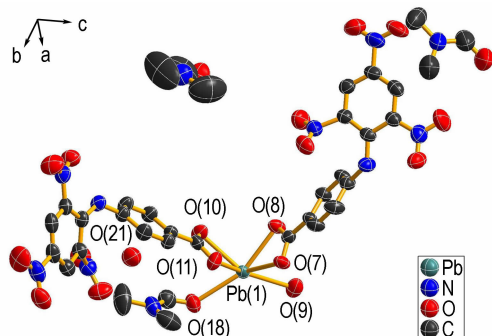


图 1 配合物 1 的不对称单元热共振图(30% 概率, 略去氢原子)

Fig. 1 ORTEP diagram of the unsymmetrical unit of complex 1 (30% probability, hydrogen atoms are omitted for clarity)

表 2 配合物 1 的主要键长数据

Table 2 Selected bond-lengths of complex 1

atoms	bond length/Å	atoms	bond length/Å
Pb(1)—O(11)	2.542(3)	Pb(1)—O(8) <sup>ii</sup>	2.604(3)
Pb(1)—O(7) <sup>i</sup>	2.571(3)	Pb(1)—O(10)	2.665(3)
Pb(1)—O(8)	2.589(3)	Pb(1)—O(18)	2.681(3)
Pb(1)—O(7)	2.603(3)	Pb(1)—O(9)	2.735(4)

Note: Symmetrical operations: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) -x, 2-y, 1-z.

如图 2 所示, 配合物 1 中 Pb(II) 为八配位结构, 分别是来自四个 TABA<sup>2-</sup>配体的六个羧基氧和一个配位水分子、一个配位 DMF 分子中的氧。有趣的是, 配合物中 TABA<sup>2-</sup>配体表现出两种不同的配位方式: 一种是 TABA<sup>2-</sup>的羧基双齿配位、螯合一个 Pb(II) 形成配位键; 另一种是 TABA<sup>2-</sup>配体的羧基四齿配位, 既螯合一个 Pb(II) 又分别桥联临近的两个 Pb(II) 离子, 在 TABA<sup>2-</sup>配体的这种桥联作用下, 形成了一维链状配位聚合物; 两分子结晶溶剂态的 DMF 分子通过 C=O 基与结晶水分子形成氢键, 结晶水分子又与 TABA<sup>2-</sup>配体的一NH—形成氢键, 从而使结晶溶剂分子与配位聚合物主体连接在一起。图 3 是配合物 1 的

堆积结构。配合物 1 中的一维链沿 a 轴平行排列, 之间通过堆积和分子间作用等形成三维结构。

表 3 配合物 1 的主要键角数据

Table 3 Selected bond angles of complex 1

atoms	angle/(°)
O(11)—Pb(1)—O(7) <sup>i</sup>	95.81(11)
O(8) <sup>ii</sup> —Pb(1)—O(10)	83.26(10)
O(11)—Pb(1)—O(8)	90.29(11)
O(11)—Pb(1)—O(18)	79.10(11)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(8)	120.02(10)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(18)	79.23(11)
O(11)—Pb(1)—O(7)	72.4(1)
O(8)—Pb(1)—O(18)	159.16(12)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(7)	75.58(11)
O(7)—Pb(1)—O(18)	139.37(10)
O(8)—Pb(1)—O(7)	49.92(9)
O(8) <sup>ii</sup> —Pb(1)—O(18)	99.61(10)
O(11)—Pb(1)—O(8) <sup>ii</sup>	132.40(11)
O(10)—Pb(1)—O(18)	76.26(11)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(8) <sup>ii</sup>	131.09(11)
O(11)—Pb(1)—O(9)	149.59(13)
O(8)—Pb(1)—O8 <sup>ii</sup>	74.33(11)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(9)	68.15(12)
O(7)—Pb(1)—O(8) <sup>ii</sup>	120.98(9)
O(8)—Pb(1)—O(9)	77.23(13)
O(11)—Pb(1)—O(10)	49.85(11)
O(7)—Pb(1)—O(9)	78.47(13)
O(7) <sup>i</sup> —Pb(1)—O(10)	140.81(9)
O(8) <sup>ii</sup> —Pb(1)—O(9)	71.08(12)
O(8)—Pb(1)—O(10)	83.18(11)
O(10)—Pb(1)—O(9)	151.03(12)
O(7)—Pb(1)—O(10)	104.80(11)
O(18)—Pb(1)—O(9)	120.29(13)

Note: Symmetrical operations: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) -x, 2-y, 1-z.

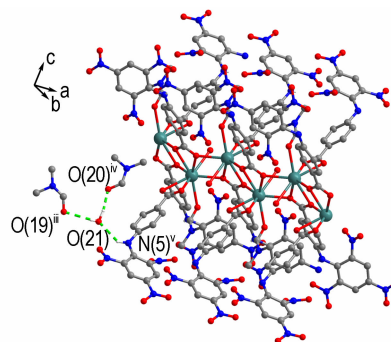


图 2 配合物 1 中 Pb(II) 的配位环境及其形成的 1D 链及结晶溶剂分子与配体间的分子间氢键, 对称操作: (iii) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z; (v) 1+x, y, z.

Fig. 2 Coordination environment of Pb(II) and 1D chain of complex 1 and the intermolecular hydrogen bonds among crystallized solvent molecules and ligand, symmetrical operations: (iii) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z; (v) 1+x, y, z.

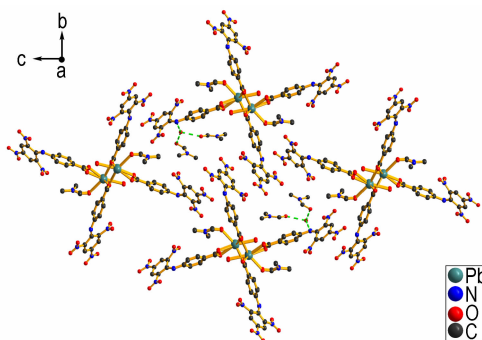


图3 配合物1的堆积结构(沿a轴观察)

Fig. 3 Packing mode of 1 (view along a axis)

表4 配合物1的氢键参数

Table 4 Hydrogen bonds parameters of complex 1

bond (D—H...A)	length (H...A)/Å	length (D...A)/Å	angle (D—H...A)/(°)
N(5)—H(5)...O(21)	2.2735(62)	2.9855(71)	140.249
O(21)—H(102)...O(19)	2.2987(554)	2.8927(73)	157.583
O(21)—H(202)...O(20)	1.8271(761)	2.7221(78)	154.538

### 3.2 配合物1热分解过程研究

#### 3.2.1 配合物1的TG-DSC分析

从图4可以看出58~84℃,TG曲线上出现了一个明显的失重台阶,失重约14.19%,对应DSC曲线上在该温度范围内69℃的吸热峰;84~231℃,TG曲线出现失重约为7.86%的台阶,对应DSC曲线在该温度范围内出现的一个持续向下的趋势,该过程是一个缓慢吸热的过程;231~320℃,TG曲线上出现失重约为14.28%的失重台阶,对应DSC曲线上296℃的放热峰,320~415℃,TG曲线上出现失重约为20.50%的失重台阶,对应DSC曲线上335℃的放热峰;415℃以后,TG曲线上出现了一个约为25.46%的失重台阶,最终残留约为18.84%。

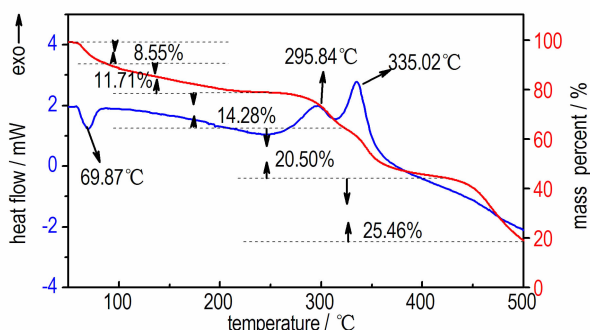
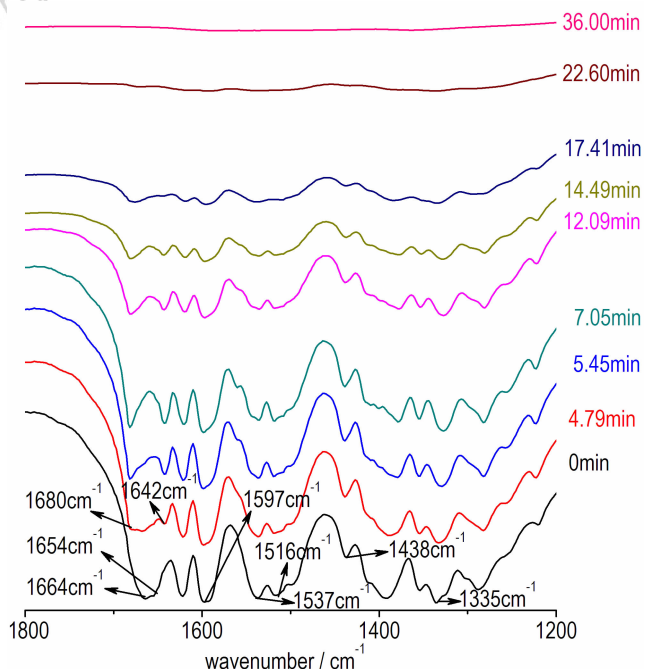


图4 配合物1的TG-DSC曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of complex 1

#### 3.2.2 配合物1的变温反应池/红外光谱分析

图5是配合物1原位变温反应池/红外光谱联用测试结果,图中截取了升温过程中变化明显的1200~1800 $\text{cm}^{-1}$ 波数范围、几个有代表性时间点的红外光谱,该波数范围内集中了DMF分子的C=O键吸收峰(1664 $\text{cm}^{-1}$ 及1654 $\text{cm}^{-1}$ )、配体TABA<sup>2-</sup>的羧酸根吸收峰(桥联:1597 $\text{cm}^{-1}$ 及1411 $\text{cm}^{-1}$ , $\Delta=186\text{cm}^{-1}$ ;螯合:1516 $\text{cm}^{-1}$ 及1438 $\text{cm}^{-1}$ , $\Delta=78\text{cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>以及硝基(1537 $\text{cm}^{-1}$ 及1335 $\text{cm}^{-1}$ )的吸收峰。

图5 用原位变温反应池/红外光谱得到的测试结果(1200~1800 $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内)Fig. 5 Test results obtained by in situ variable temperature reaction cell/infrared spectrometry (wave number from 1200 $\text{cm}^{-1}$  to 1800 $\text{cm}^{-1}$ )

根据单晶结构,配合物1中存在两种状态的DMF分子:一类为结晶溶剂态,与配合物中的结晶水形成氢键;另一类为配位态DMF,通过C=O基与金属离子 $\text{Pb}^{2+}$ 形成配位键。DMF标准红外图谱中C=O基应在1680 $\text{cm}^{-1}$ 处出现红外吸收峰,而变温反应池红外光谱测试结果中 $t=0\text{min}$ 即25℃时,图谱上存在1664 $\text{cm}^{-1}$ 及1654 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,以上两个吸收峰是配合物1中不同状态的两类DMF分子的C=O键吸收峰,与游离态DMF的C=O键吸收峰相比均发生红移,分析其原因应是处于结晶溶剂态的DMF通过C=O基上的氧原子与结晶水分子形成氢键



$C=O \cdots H-O-H$ , 降低了  $C=O$  基的电子云密度, 减弱了 DMF 分子中  $C=O$  键的强度, 使结晶溶剂态 DMF 的  $C=O$  键吸收峰红移; 而配位状态的 DMF 通过羰基氧形成配位键  $C=O \rightarrow Pb^{2+}$ , 降低了  $C=O$  基上的电子云密度, 由于配位键的作用强度大于氢键, 红移更为明显。因此  $1654\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰应是金属离子  $Pb^{2+}$  处于配位状态 DMF 的  $C=O$  基吸收峰,  $1664\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰应是结晶溶剂态的 DMF 的  $C=O$  基吸收峰。

升温开始后, 首先是配合物中结晶水和配位水分子的解离、脱除。  $t=4.79\text{ min}$  时, 红外图谱上出现了  $1681\text{ cm}^{-1}$  及  $1642\text{ cm}^{-1}$  两个新的吸收峰, 原来的  $1664\text{ cm}^{-1}$  及  $1654\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰明显减弱。这是因为结晶水的失去使处于结晶态的 DMF 失去了氢键作用, 变为游离状态, 因此  $C=O$  基红外吸收峰出现在  $1681\text{ cm}^{-1}$  处; 配位水分子的失去使  $Pb^{2+}$  对与其处于配位状态的 DMF 分子中氧原子的电子的吸引变得更强, 因此减弱了 DMF 分子  $C=O$  键的强度, 使原处于  $1654\text{ cm}^{-1}$  的  $C=O$  键吸收峰红移至  $1642\text{ cm}^{-1}$ ;  $t=7.05\text{ min}$ ,  $1664\text{ cm}^{-1}$  及  $1654\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰已基本消失;  $t=17.41\text{ min}$  时,  $1642\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰基本消失, 说明配位状态的 DMF 分子已经基本解离;  $t=22.60\text{ min}$  时,  $1681\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也基本消失, DMF 已脱除;  $t=22.60\text{ min}$  至  $t=36.00\text{ min}$  之间, 配体  $TABA^{2-}$  官能团的特征吸收峰逐渐减弱、消失。

### 3.3 配合物 1 热分解过程分析

根据 TG-DSC 以及原位变温池/红外光谱数据, 配合物 1 分解的第一阶段主要是结晶水、配位水分子及部分结晶 DMF 分子的脱除, 对应的 DSC 曲线上  $58 \sim 84\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度范围内出现了峰温为  $69\text{ }^{\circ}\text{C}$  的吸热峰, TG 曲线上在此温度范围出现了  $14.28\%$  的质量损失台阶, 原位变温池红外光谱  $t=0\text{ min}$  时, DMF 的  $C=O$  键的  $1664\text{ cm}^{-1}$  及  $1654\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰分别在  $t=7.05\text{ min}$  变化至  $1681\text{ cm}^{-1}$ 、 $1642\text{ cm}^{-1}$  处, 说明此阶段配合物中的水全部脱除; 热分解第二阶段是配位 DMF 的解离以及 DMF 的脱除, 对应的 DSC 曲线上  $84 \sim 231\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度范围内出现了持续向下的趋势, TG 曲线上出现了  $7.86\%$  的质量损失台阶, 原位变温池红外光谱  $t=17.41\text{ min}$  时,  $1642\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰基本消失, 说明配位 DMF 完全解离,  $t=22.60\text{ min}$  时,  $1681\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也基本消失, 说明此时 DMF 已从配合物中基本脱除; 热分解第三阶段主要是配合物的含能配体  $TABA^{2-}$  的分解,  $231 \sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , TG 曲线上

出现失重约为  $14.28\%$  的质量损失台阶, 对应 DSC 曲线上  $296\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放热峰,  $320 \sim 415\text{ }^{\circ}\text{C}$ , TG 曲线上出现失重约为  $20.50\%$  的质量损失台阶, 对应 DSC 曲线上  $335\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放热峰, 原位变温池红外光谱  $t=22.60 \sim 36.00\text{ min}$  之间, 图谱上配合物配体  $TABA^{2-}$  的特征吸收峰逐渐减弱、消失; 热分解第四阶段  $415\text{ }^{\circ}\text{C}$  以后, TG 曲线上出现了一个约为  $25.46\%$  的质量损失台阶, 原位变温池红外光谱  $t=41.60\text{ min}$  后图谱基本无变化, 该阶段应是热分解残余化合物的分解、挥发过程, 最终残留约为  $18.84\%$ 。如最终残留物为  $PbO$ , 其理论比例应为  $19.29\%$ , 因此推测分解的最终产物主要为  $PbO$ 。

### 3.4 配合物 1 对 RDX 热分解过程的影响

在  $5$ 、 $10$ 、 $15$  和  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  各不同升温速率下测试了配位聚合物 1 与 RDX 质量比  $1:1$  混合物的 DSC 曲线。单纯 RDX 在  $5$ 、 $10$ 、 $15$  和  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下热分解峰温分别为  $231.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $240.23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $244.80\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $247.29\text{ }^{\circ}\text{C}$  [28-29]。如图 6 所示, 配合物 1 与 RDX 质量比  $1:1$  混合物在各升温速率下热分解的峰温与单纯 RDX 相比均有所提前, 说明配合物 1 促进了 RDX 的热分解。

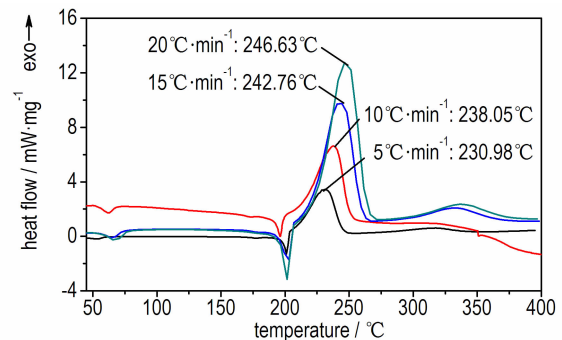


图 6 不同升温速率下配合物 1 与 RDX (质量比 1:1) 混合物的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of the mixture of complex 1 and RDX (mass ratio 1:1) at different heating rates

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_a R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta_i + b\beta_i^2 + c\beta_i^3 \quad (2)$$

$$A = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1\right) \quad (3)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

为进一步研究混合物热分解过程的热力学参数, 通过 Kissinger 法动力学方程: 等式(1) [30] 进行热分解活化能及指前因子计算, 其中  $\beta_i$  为升温速率,  $T_{pi}$  为

不同升温速率下热分解峰值温度,  $E_a$  为热分解反应活化能,  $A$  为指前因子。另外, 根据不同升温速率下热分解峰温和热分解活化能  $E_a$ , 通过等式(2)可求出升温速率  $\beta$  趋近于 0 时的起始热分解峰温度  $T_{p0}$ 。

在升温速率  $\beta$  趋近于 0 时,  $E = E_a$ ,  $A = A_a$ ,  $T = T_{p0}$  热分解的活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓 ( $\Delta H^\ddagger$ ) 及活化吉布斯自由能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 可由式(3-5)<sup>[25]</sup> 计算得到, 其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $h$  为 Plank 常数。结果见表 5。

表 5 配合物 1 与 RDX (质量比 1 : 1) 混合物分解过程的热力学数据

Table 5 Thermodynamic parameters of the decomposition process for the mixture 1 and RDX (mass ratio: 1 : 1)

$\beta$ /°C · min <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	$E_a$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\lg(A_a / s^{-1})$	$T_{p0}$ /°C	$\Delta S^\ddagger$ /J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
5	230.98						
10	238.05						
15	242.76	195.53	30.75	219.89	330.80	191.43	28.34
20	246.63						

Note:  $\beta$  is heating rate,  $T_p$  is thermal decomposition peak temperature.

## 4 结 论

(1) 首次合成了 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)铅配合物的单晶, X-射线单晶衍射结果表明配合物中的 Pb(II) 在 TABA<sup>2-</sup> 的连接下形成一维链状结构。

(2) 通过结构分析以及原位变温池/红外光谱证明了氢键、配位键对 DMF 分子的 C=O 红外吸收峰位置的影响: 在氢键、配位键作用下 DMF 分子的 C=O 红外吸收峰均发生红移, 配位键的红移作用更为明显。

(3) 配合物 1 的热分解主要经历四个阶段: 第一阶段发生在 58 ~ 84 °C, 配合物主要失去结晶及配位水分子及部分结晶状态的 DMF, 配合物中结晶态和配位状态的 DMF 分子的 C=O 吸收峰在失去水分子后有明显变化; 第二阶段为 84 ~ 231 °C, 配合物在此阶段主要是结晶态和配位状态的 DMF 分子的失去, 原位变温池/红外光谱上此阶段结束后 DMF 分子的 C=O 吸收峰完全消失; 第三和第四阶段 231 ~ 320 °C 和 320 ~ 415 °C 主要是有机含能配体 TABA<sup>2-</sup> 的放热分解, 残留约为 18.84%, 据残留物质量分数推测分解的最终产物主要为 PbO。

### 参考文献:

- [1] Odoh, S O., Cramer C J., Truhlar D G., et al. Quantum-chemical characterization of the properties and reactivities of metal-organic frameworks [J]. *Chem Rev*, 2015, DOI: 10.1021/cr500551h.
- [2] Hong M C. Inorganic-organic hybrid coordination polymers: a new frontier for materials research [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(1): 10-14.
- [3] Wang T C., Bury W., Gómez-Gualdrón D A., et al. Ultrahigh surface area zirconium MOFs and insights into the applicability of the BET theory [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(10): 3585-3591.
- [4] Jiang H L., Feng D W., Wang K., et al. An exceptionally stable, porphyrinic Zr metal-organic framework exhibiting pH-dependent fluorescence [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(37): 13934-13938.
- [5] Xue D X., Cairns A J., Belmabkhout Y., et al. Tunable rare-earth fcu-MOFs: a platform for systematic enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption energetics and uptake [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(20): 7660-7667.
- [6] Falaise C., Charles J S., Volkringer C., et al. Thorium terephthalates coordination polymers synthesized in solvothermal DMF/H<sub>2</sub>O [J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(5): 2235-2242.
- [7] Karagiari O., Vermeulen N A., Klet R C., et al. Functionalized defects through solvent-assisted linker exchange: synthesis, characterization, and partial postsynthesis elaboration of a metal-organic framework containing free carboxylic acid moieties [J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(4): 1785-1790.
- [8] Rao C N R., Natarajan S., Vaidhyanathan R. Metal carboxylates with open architectures [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1466-1496.
- [9] 赵灿, 张优, 谢梦淋, 等. 基于三羧酸构筑的两个金属-有机骨架(MOFs): 合成、晶体结构和性质 [J]. *无机化学学报*, 2015, 31(4): 781-788.  
ZHAO Can, ZHANG You, XIE Meng-lin, et al. Two metal-organic frameworks based on tricarboxylic acid: syntheses, structure and fluorescent properties [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2015, 31(4): 781-788.
- [10] 范会涛, 李波, 赵强, 等. 基于 3-氧醚乙酸-邻苯二酸和 N-辅助配体的锌和镉配合物的合成、晶体结构和荧光性质 [J]. *无机化学学报*, 2015, 31(4): 848-856.  
FAN Hui-tao, LI Bo, ZHAO Qiang, et al. Zinc and cadmium coordination polymers based on 3-(carboxymethoxy) benzene-1,2-dioic acid and N-donor ancillary ligands: syntheses, crystal structures and luminescent properties [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2015, 31(4): 848-856.
- [11] 王雅乐, 卫之贤, 康丽. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展 [J]. *含能材料*, 20015, 23(1): 89-98.  
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [12] 汪营磊, 赵凤起, 仪建华. 固体火箭推进剂用燃烧催化剂研究新进展 [J]. *火炸药学报*, 2012, 35(5): 1-8.  
WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. New progress of

- study on combustion catalysts used for solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 1-8
- [13] 樊学忠, 李吉祯, 张腊莹, 等. NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 316-319. FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La-ying, et al. Influence of lead(II) and copper(II) salts of NTO on the combustion characteristics and thermal decomposition on AP-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 316-319.
- [14] 郑晓东, 崔荣, 李洪丽, 等. 2,4-DNI 铅盐的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 23-26. ZHENG Xiao-dong, CUI Rong, LI Hong-li, et al. Synthesis and properties of 2, 4-dinitroimidazole lead salt[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 29(6): 23-26.
- [15] 赵风起, 张衡, 安亭, 等. 3,5-二硝基水杨酸铅的制备、热分解机理及其燃烧催化作用[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 635-640. ZHAO Feng-qi, ZHANG Heng, AN Ting, et al. Preparation, Thermal decomposition mechanism and combustion catalytic activity of zirconium 3,5-dinitrosalicylate( DNS-Zr) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 635-640.
- [16] 宋秀铎, 赵风起, 王江宁, 等. 5-(2,4-硝基苯胺基)水杨酸铅的合成及其对双基推进剂的催化作用[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 310-312. SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Synthesis of lead 5-(2,4-dinitroanilino)-salicylate and its effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 310-312.
- [17] 张衡, 赵风起, 张晓宏, 等. 3-硝基邻苯二甲酸铅的制备及其对双基系推进剂的催化作用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 1-4. ZHANG Heng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Xiao-hong, et al. Preparation of zirconium 3-nitrophthalate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 1-4.
- [18] Palaiah R S, Bulakh N R, Talawar M B, et al. Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid[J]. *J Energ Mater*, 2000, 18: 207-218.
- [19] Nair J K, Talawar M B, Mukundan T, et al. Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid-potential energetic ballistic modifiers for propellants[J]. *J Energ Mater*, 2001, 19: 155-162.
- [20] 常佩, 黄新萍, 郑晓东, 等. 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)及铅、铜盐合成与表征[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 380-383. CHANG Pei, HUANG Xin-ping, ZHENG Xiao-dong, et al. Synthesis and characterization of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid and its lead and copper Salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 380-383.
- [21] Smith G, Urs D Wermuth, White J M. 4-(2,4,6-Trinitroanilino) benzoic acid[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2007, E63: o4803.
- [22] Ruven L Davidovicha, Vitalie Stavilab, Dmitry V Marinin, et al. Stereochemistry of lead(II) complexes with oxygen donor ligands[J]. *Coord Chem Rev*, 2009, 253(9-10): 1316-1352.
- [23] Mao-Lin Hua, Ali Morsalib, Leila Aboutorabib. Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: coordination modes, structures and nano-structures aspects[J]. *Coord Chem Rev*, 2011, 255(23-24): 2821-2859.
- [24] Bagno A, Dorigo F, McCrae P, et al. Solvent effect on relative N- and O-acidity: inversion of the deprotonation site of 2- and 4-[(2,4,6-trinitrophenyl) amino] benzoic acids[J]. *J Chem Soc Perkin Trans. 2*, 1996, 10: 2163-2168.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, 1997.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, 1997.
- [27] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1986: 257.
- [28] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 73-77.
- [29] 李艳春, 闫石, 成一. RDX 热分解的 TG-DSC-QMS-FTIR 同步动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 32-35. LI Yan-chun, YAN Shi, CHENG Yi. Thermal decomposition kinetics of RDX by TG-DSC-QMS-FTIR[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 32-35.
- [30] 胡荣祖, 高胜利, 赵风起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 79-80, 290-291, 295-296.

## Noval Lead Complex of 4-(2,4,6-Trinitroanilino) benzoic Acid (TABA): Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition Properties

TANG Wang, CHANG Pei, ZHENG Xiao-dong, LI Hong-li, QIN Ming-na, JIANG Jun, HUANG Xiao-chuan, QIU Shao-jun  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Using 4-(2,4,6-trinitroanilino)benzoic acid (TABA) as the ligand, a noval lead complex,  $\{[\text{Pb}_2(\text{DMF})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{H}_2\text{O}\}_n(\mathbf{1})$  (L=4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoate, DMF=N,N'-dimethylformamide), was synthesized by a solvent evaporation method. Its structure was determined by a X-ray single crystal diffractometer. Its thermal decomposition process was determined by TG-DSC. DSC curves of the 50/50-complex  $\mathbf{1}$ /RDX mixture at different heating rate were determined and the kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of the mixture were calculated. Results show that the crystal is monoclinic, its space group is  $P2(1)/c$  with crystal parameters  $a=6.900(2)\text{Å}$ ,  $b=19.162(6)\text{Å}$ ,  $c=34.866(11)\text{Å}$ ,  $\beta=94.261(4)^\circ$ ,  $V=4597(3)\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ . Pb(II) ions are connected by 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoate and 1-D coordination polymer chains are formed. The thermal decomposition of complex  $\mathbf{1}$  mainly undergoes four stages. The first stage occurs between 58 °C to 84 °C and complex  $\mathbf{1}$  mainly loses its crystallized and coordinated water molecules and part of crystallized DMF molecules. The temperature range of 84 °C to 231 °C is the second thermal decomposition stage with complete loss of the rest DMF molecules. The energetic organic ligand TABA<sup>2-</sup> decomposes mainly at stages 3 and 4 of the process and exothermal peaks appear at 296 °C and 335 °C, respectively. The thermal decomposition of RDX was accelerated by complex  $\mathbf{1}$ .

**Key words:** complex; combustion catalysts; single crystal X-ray diffraction; 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid (TABA); thermal analysis

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.005