

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810243781.1

[51] Int. Cl.

*C07D 233/88 (2006.01)*

*C07F 19/00 (2006.01)*

*C06D 5/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年4月29日

[11] 公开号 CN 101417980A

[22] 申请日 2008.12.15

[21] 申请号 200810243781.1

[71] 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号

[72] 发明人 李战雄 曹雪琴 李伟文 金建锋  
陈国强

[74] 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限公司

代理人 陶海锋

权利要求书1页 说明书9页 附图3页

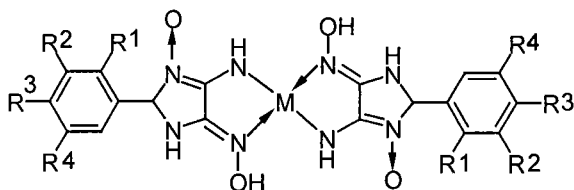
## [54] 发明名称

一种金属络合物及其合成与应用

## [57] 摘要

本发明公开了一种金属络合物及其合成与应用，产物可用作高氯酸铵的热分解催化剂，属于化学合成、推进剂应用技术领域。本发明的技术方案是以5(Z)-氨基-2-取代苯基-1H-咪唑-5(2H)-酮肟-3-氧和金属盐为原料，合成了一类金属络合物，它们对高氯酸铵热分解具有显著催化效应，产物可应用作推进剂燃速催化剂，且具有原材料易得，制备工艺易实现，有利于推广应用的优点。

1. 一种金属络合物，其特征在于它具有如下结构：



其中，M 为金属铜、镍、铬、铁或铅； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  选自 -H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-Cl、-Br 或 -OH。

2. 权利要求 1 所述金属络合物的合成方法，其特征在于：它以 5(Z)-氨基-2-取代苯基-1H-咪唑-5(2H)-酮肟-3-氧为配体，与金属盐进行金属离子交换反应后得到金属络合物。

3. 根据权利要求 2 所述的金属络合物的合成方法，其特征在于：所述的取代苯基上的取代基为氢、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、硝基、卤素或羟基。

4. 根据权利要求 2 所述的金属络合物的合成方法，其特征在于：所述的金属盐为铜、镍、铬、铁或铅金属的醋酸盐、硝酸盐或盐酸盐。

5. 权利要求 1 所述金属络合物作为高氯酸铵热分解反应的催化剂的应用。

## 一种金属络合物及其合成与应用

### 技术领域

本发明涉及一种金属络合物的结构、合成方法及其应用，产物可用作高氯酸铵的热分解催化剂，属于化学合成、推进剂应用技术领域。

### 背景技术

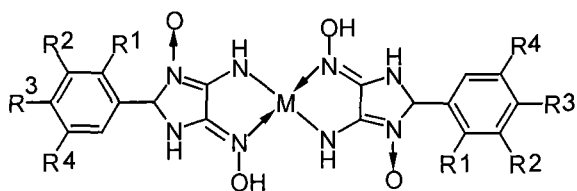
高氯酸铵( AP )是固体火箭推进剂中常用的组分氧化剂和高能组分，其特性对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响，固体推进剂的燃烧性能是直接影  
响火箭发动机弹道性能的重要因素，燃速的高低决定了发动机的工作时间，控制和调节推进剂的燃烧性能对火箭发动机十分重要。尤其是AP的热分解特性与推进剂的燃烧特性（燃速）密切相关。

除了 AP 的物理形态（如粒度、晶型）等影响 AP 的热分解性能以外，添加剂可加快或减慢 AP 的分解（如含氟阴离子络合物的铵盐  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{TiF}_6$  等对高氯酸铵热分解还具有抑制效应），以实现燃烧过程的控制。加入催化剂可使高氯酸铵分解产物的组成发生变化。一般说来，提高分解速度的催化剂都能抑制  $\text{Cl}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的生成。按催化剂的组成和结构来分，有效的催化剂归纳起来基本上有四类：（1）金属及其合金催化剂（Cu、Ni 和 Al 等）；（2）金属氧化物及其复合金属氧化物催化剂（过渡金属氧化物催化剂，如  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  等，复合金属氧化物催化剂  $\text{LaCoO}_3$ ）；（3）盐类催化剂如  $\text{LiF}$ ,  $\text{C}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CuNO}_3$ ；（4）金属配位化合物催化剂。

### 发明内容

本发明目的是提供一种对高氯酸铵热分解具有显著催化效应，产物原材料易得，制备工艺易实现的新型的金属络合物及其合成与应用。

为达到上述目的，本发明采用的技术方案是：一种金属络合物，具有如下结构：



其中，M 为金属铜、镍、铬、铁或铅； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  选自  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$  或  $-OH$ 。

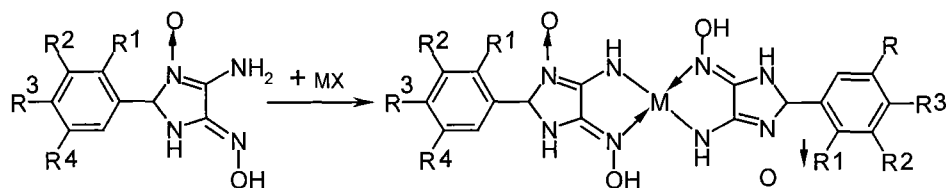
上述金属络合物的合成方法是，以 5(Z)-氨基-2-取代苯基-1H-咪唑-5(2H)-酮肟-3-氧为配体，与金属盐进行金属离子交换反应后得到金属络合物。

其中，所述的取代苯基上的取代基为氢、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、硝基、卤素或羟基。

所述的金属盐为铜、镍、铬、铁或铅金属的醋酸盐、硝酸盐或盐酸盐。

上述金属络合物可以被应用为高氯酸铵热分解反应的催化剂。

本发明合成的金属络合物反应式如下：



其中，MX 为金属盐，如金属铜、镍、铬、铁或铅的醋酸盐、硝酸盐或盐酸盐，则 M 为金属铜、镍、铬、铁或铅； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  为  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$  或  $-OH$ ，它们相同或不相同。

本发明的原理是：金属络合物本身与某些金属盐类化合物催化剂一样，是催化高氯酸铵热分解反应的前驱体，其分解产物才是高氯酸铵热分解反应的催化剂。因此，金属络合物本身的热分解行为对其催化性能具有决定性影响。

由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

本发明以 5(Z)-氨基-2-取代苯基-1H-咪唑-5(2H)-酮肟-3-氧和金属盐为原料，合成了一类金属络合物，对高氯酸铵热分解具有显著催化效应，产物可望应用作推进剂燃速催化剂，且具有原材料易得，制备工艺易实现，有利于推广应用的优点。

### 附图说明

图 1 是高氯酸铵的热失重-微分失重 (TG-DTG) 曲线图 (升温速率为 20 °C/min);

图 2 是按本发明实施例 1 技术方案制备的羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH 金属络合物受热快速分解的 TG-DTG 曲线图;

图 3 是按本发明实施例 1 技术方案制备的羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图;

图 4 是按本发明实施例 5 技术方案制备的苯基配位化合物 NiL-Ph 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图;

图 5 是按本发明实施例 9 技术方案制备的甲基取代苯基配位化合物 PbL-Me 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图。

### 具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步描述:

#### 实施例 1

羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.82g 5 (Z)-氨基-2-羟苯基-1H-咪唑-5 (2H)-酮肟-3-氧, 240 mL 甲醇, 升温至 50~60°C 溶解, 加入 0.40g 一水合醋酸铜, 反应液立即呈咖啡色浑浊, 反应 24h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.71g 咖啡色粉末块状固体羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH, 产率 58%。IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3320 (NH, OH), 1670 (C=N), 1570, 1460, 1340 (N=O), 1230 (C-N), 935 (N-O), 700  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 实施例 2

羟基取代苯基配位化合物 NiL-OH 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.82g 5 (Z)-氨基-2-羟苯基-1H-咪唑-5 (2H)-酮肟-3-氧, 240 mL 乙醇, 升温至 50~60°C 溶解, 加入 0.36g 醋酸镍, 反应液立即呈红棕色浑浊, 反应 24h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.70g 红棕色粉末状固体羟基取代苯基配位化合物 NiL-OH, 产率 60%。IR  $\nu_{\max}$  (KBr):

3320 (NH, OH), 1640 (C=N), 1560, 1450, 1340 (N=O), 1110 (C-N), 993 (N-O), 692  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 3

羟基取代苯基配位化合物 PbL-OH 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.82g 5 (Z) -氨基-2-羟苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧, 240 mL 的水, 升温至 50~60℃ 溶解, 加入 0.56g 醋酸铅, 反应液立即呈土黄色色浑浊, 反应 24h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.80g 土黄色粉末块状固体羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH, 产率 60%。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3320 (NH, OH), 1640 (C=N), 1560, 1450, 1340 (N=O), 1110 (C-N), 993 (N-O), 692  $\text{cm}^{-1}$ 。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3420 (NH, OH), 1618 (C=N), 1560, 1400, 1335 (N=O), 1230 (C-N), 1010 (N-O), 889, 714  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 4

苯基配位化合物 CuL-Ph 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.85g 5 (Z) -氨基-2-苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧, 240mL 甲醇, 升温至 47℃ 溶解, 加入 0.40g 一水合醋酸铜, 反应液立即呈黄绿色浑浊再变至咖啡色浑浊, 反应 50h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.50g 棕色粉末小块状固体产物, 产率 40%。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3430, 3330 (NH), 3243, 3157 (OH), 1643, 1617 (C=N), 1580, , 1530, 1440, 1320 (N=O), 1150 (C-N), 1020 (N-O)  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 5

苯基配位化合物 NiL-Ph 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.85g 5 (Z) -氨基-2-苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧, 240mL 乙醇, 升温至 47℃ 溶解, 加入 0.36g 醋酸镍, 反应液立即呈黄绿色浑浊再变至深棕色, 反应 50h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.33g 深棕色粉末状固体, 产率 24%。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3410, 3353 (NH), 3259, 3120 (OH), 1668, 1640 (C=N), 1608, 1470, 1318 (N=O), 1164 (C-N), 1060 (N-O)

$\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 6

苯基配位化合物 PbL-Ph 的合成：

在 500 mL 三颈瓶中，加入 0.85g 5 (Z) -氨基-2-苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧，240mL 水，升温至 47℃ 溶解，加入 0.56g 醋酸铅，反应液立即呈淡棕红色，反应 50h 后，过滤，用甲醇洗涤数次，得到 0.36g 棕红色粉末状固体，产率 22%。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3470 (NH), 3360, 3328 (OH), 1677, 1610 (C=N), 1557, 1470, 1330 (N=O), 1240 (C-N), 1020 (N-O)  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 7

甲基取代苯基配位化合物 CuL-Me 的合成：

在 500 mL 三颈瓶中，加入 0.89g 5 (Z) -氨基-2-甲基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧，275mL 甲醇，升温至 57℃ 溶解，加入 0.40g 一水合醋酸铜，反应液立即呈灰绿色浑浊再慢慢变至淡咖啡色浑浊，在 44℃ 下反应 17h 后，过滤，用甲醇洗涤数次，得到淡土黄色粉末块状固体 CuL<sup>4</sup>，0.60g，产率 47%，IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3388 (NH), 3320, 3230 (OH), 1720, 1670 (C=N), 1660, 1450, 1360 (N=O), 1230 (C-N), 933 (N-O), 827, 729  $\text{cm}^{-1}$ 。Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu: C 47.66; H 4.80; N 22.23. Found: C 47.48; H 4.60; N 22.03。

### 实施例 8

甲基取代苯基配位化合物 NiL-Me 的合成：

在 500 mL 三颈瓶中，加入 0.89g 5 (Z) -氨基-2-甲基-1*H*-咪唑-5 (2*H*) -酮肟-3-氧，275mL 乙醇，升温至 57℃ 溶解，加入 0.36g 醋酸镍，反应液立即呈砖红色，在 44℃ 下反应 17h 后，过滤，用甲醇洗涤数次，得到 0.28g 砖红色粉末，产率 20%。IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3450, 3396 (NH), 3330 (OH), 1720, 1609 (C=N), 1585, 1540, 1430, 1250 (N=O), 1140 (C-N), 1052 (N-O), 858, 816  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 9

甲基取代苯基配位化合物 PbL-Me 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.89g5 (Z)-氨基-2-甲基苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*)-酮肟-3-氧, 275mL 水, 升温至 57℃ 溶解, 加入 0.56g 醋酸铅, 反应液立即呈砖红色, 在 44℃ 下反应 17h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.15g 红棕色粉末团状固体, 产率 9%。IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3360 (NH), 3260, 3190 (OH), 1720, 1643 (C=N), 1608, 1560, 1410, 1335 (N=O), 1230 (C-N), 928 (N-O), 825, 742 ( $\delta_{\text{N-H}}$  面外)  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 10

甲氧基取代苯基配位化合物 CuL-OMe 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.94g5 (Z)-氨基-2-甲氧苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*)-酮肟-3-氧, 200 mL 甲醇, 升温至 40℃ 溶解, 加入 0.40g 一水合醋酸铜, 反应液立即呈灰绿色浑浊再慢慢变至深棕色浑浊, 在 50℃ 下反应 46h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.18g 黑色发亮粉末, 产率 13%, IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3379 (NH), 3310 (OH), 2832 ( $\text{CH}_3$ ), 1702 (C=N), 1600, 1566, 1514, 1340 (N=O), 1250 (C-N), 1112 (Ar-O-C), 1020 (N-O), 756  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 11

甲氧基取代苯基配位化合物 NiL-OMe 的合成:

在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.94g5 (Z)-氨基-2-甲氧苯基-1*H*-咪唑-5 (2*H*)-酮肟-3-氧, 200 mL 甲醇, 升温至 40℃ 溶解, 加入 0.36g 醋酸镍, 反应液立即呈大红色浑浊, 在 50℃ 下反应 46h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.91g 大红色粉末, 产率 63%。IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3470, 3413 (NH), 3340 (OH), 2830 ( $\text{CH}_3$ ), 1617, 1608 (C=N), 1591, 1550, 1460, 1309 (N=O), 1260 (C-N), 1130 (Ar-O-C), 1030 (N-O), 858, 750  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 12

甲氧基取代苯基配位化合物 PbL-OMe 的合成:



在 500 mL 三颈瓶中, 加入 0.94g 5(Z)-氨基-2-甲氧苯基-1*H*-咪唑-5(2*H*)-酮肟-3-氧, 200 mL 甲醇, 升温至 40℃ 溶解, 加入 0.56g 醋酸铅, 反应液立即呈黄绿色浑浊, 在 50℃ 下反应 46h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到 0.19g 黄绿色粉末, 产率 11。IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3388, 3234 (NH), 3050 (OH), 2832 (CH<sub>3</sub>), 1690, 1608 (C=N), 1560, 1489, 1410, 1330 (N=O), 1240 (C-N), 1190 (Ar-O-C), 1050 (N-O), 951, 754 cm<sup>-1</sup>。

### 实施例 13

硝基取代苯基配位化合物 CuL-NO<sub>2</sub> 的合成:

在 1000 mL 三颈瓶中, 加入 1.00g 5(Z)-氨基-2-硝基苯基-1*H*-咪唑-5(2*H*)-酮肟-3-氧, 790 mL 甲醇, 升温至 60℃ 溶解, 加入 0.4g 一水合醋酸铜, 反应液立即呈灰绿色浑浊再慢慢变至淡咖啡色浑浊, 在 50℃ 下反应 23h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到淡咖啡色粉末块状固体 CuL<sup>6</sup>, 0.7248g, 产率 52%, IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3430, 3290 (NH), 3130 (OH), 1711, 1670 (C=N), 1530, 1340 (N=O), 1326 (NO<sub>2</sub>), 1190 (C-N), 947, 791, 708 cm<sup>-1</sup>。

### 实施例 14

硝基取代苯基配位化合物 NiL-NO<sub>2</sub> 的合成:

在 1000 mL 三颈瓶中, 加入 1.00g 5(Z)-氨基-2-硝基苯基-1*H*-咪唑-5(2*H*)-酮肟-3-氧, 790 mL 甲醇, 升温至 60℃ 溶解, 加入 0.36g 醋酸镍, 反应液立即呈咖啡色浑浊, 在 50℃ 下反应 23h 后, 过滤, 用甲醇洗涤数次, 得到咖啡色粉末块状固体 0.06g, 产率 4%。IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3422 (NH), 3330 (OH), 1630 (C=N), 1574, 1530, 1350 (N=O), 1326 (NO<sub>2</sub>), 1147 (C-N), 1080 (N-O), 787 cm<sup>-1</sup>。

### 实施例 15

金属络合物作为催化剂应用于高氯酸铵的热分解反应中:

分别应用由实施例 1、实施例 5 和实施例 9 所合成的羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH、苯基配位化合物 NiL-Ph 和甲基取代苯基配位化合物 PbL-Me

三种金属络合物，按质量比金属络合物与高氯酸铵为 50:50，在高氯酸铵中分别加入金属络合物，用玛瑙研钵充分研磨 5min，得到高氯酸铵与金属络合物的混合物。

利用 Diamond TG/DTA 热分析仪分别对样品进行热分析测试，根据热分解峰顶温度的变化判断金属络合物对高氯酸铵的热分解催化效果。测试时样品量为 5mg 左右，升温速度为 10℃/min，气氛为高纯氮，气体流量 100ml/min，测试温度范围为 40~500℃，样品盘为氧化铝坩埚。

参见附图 1，它是高氯酸铵（AP）的热失重-微分失重（TG-DTG）曲线图（升温速率为 20℃/min），由图 1 可见，高氯酸铵受热表现为两段分解，第一段分解峰顶温度出现在 316.4℃，第二段分解峰顶温度出现在 453.0℃，270℃为即将开始分解的温度。

参见附图 2，它是由本发明实施例 1 技术方案制备的羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH 金属络合物受热快速分解的 TG-DTG 曲线图，DTG 曲线显示，最大分解速率甚至达 656.0%/min，属瞬间快速分解的材料。由本发明提供的金属络合物的热失重情况分析测试结果表明，它们在 270℃时，已部分分解或完全分解生成新的化合物，对这些金属络合物的热分解过程及其产物分析比较可知，这些络合物的热分解过程仅有一个分解峰，其分解产物比较稳定，在以后的升温过程中未发现有明显的失重。

参见附图 3，它是按本发明实施例 1 技术方案制备的羟基取代苯基配位化合物 CuL-OH 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图；由图 3 可知，CuL-OH 作为含铜金属络合物加入 AP 后，混合物的 DTG 曲线上只有一个分解峰（346.03℃），DTA 曲线上就对应着有一个 350.55℃的尖锐的放热峰，分解峰提前了 105.47℃。

参见附图 4，它是按本发明实施例 5 技术方案制备的苯基配位化合物 NiL-Ph 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图；由图 4 可知，苯基配位化合物 NiL-Ph 作为含镍金属络合物加入 AP 后，混合物的 DTG 曲线上也只有一个分解峰（387.68℃），分解峰提前了 66.27℃。

参见附图 5，它是按本发明实施例 9 技术方案制备的甲基取代苯基配位化合物 PbL-Me 催化 AP 的 TG-DTG 曲线图；由图 5 可知，甲基取代苯基配位化

合物 PbL-Me 作为含铅金属络合物加入 AP 后，混合物的热分解低温分解峰向低温端移动 21.31℃，同时高温分解峰也向低温端移动了 32.52℃。

由此可见，本发明所提供的金属络合物为瞬间快速分解材料，其对高氯酸铵热分解具有显著的催化效应。

本发明通过将金属络合物与高氯酸铵的混合物作热分析，研究高氯酸铵加入金属络合物前后的热分解行为变化，

比较不同金属元素如铜、镍和铅金属络合物及相同金属元素不同有机配体金属络合物对高氯酸铵热分解的影响，应用热分析方法（TG 和 DTG）对高氯酸铵的催化热分解进行研究，由此筛选出对高氯酸铵热分解具有显著催化效应的金属络合物，结果表明，不同金属络合物中含铜金属络合物的催化活性最高，镍络合物次之，铅络合物稍差；本发明提供的几种具有高催化活性的含铜金属络合物和含镍金属络合物，可作为推进剂燃速催化剂应用。

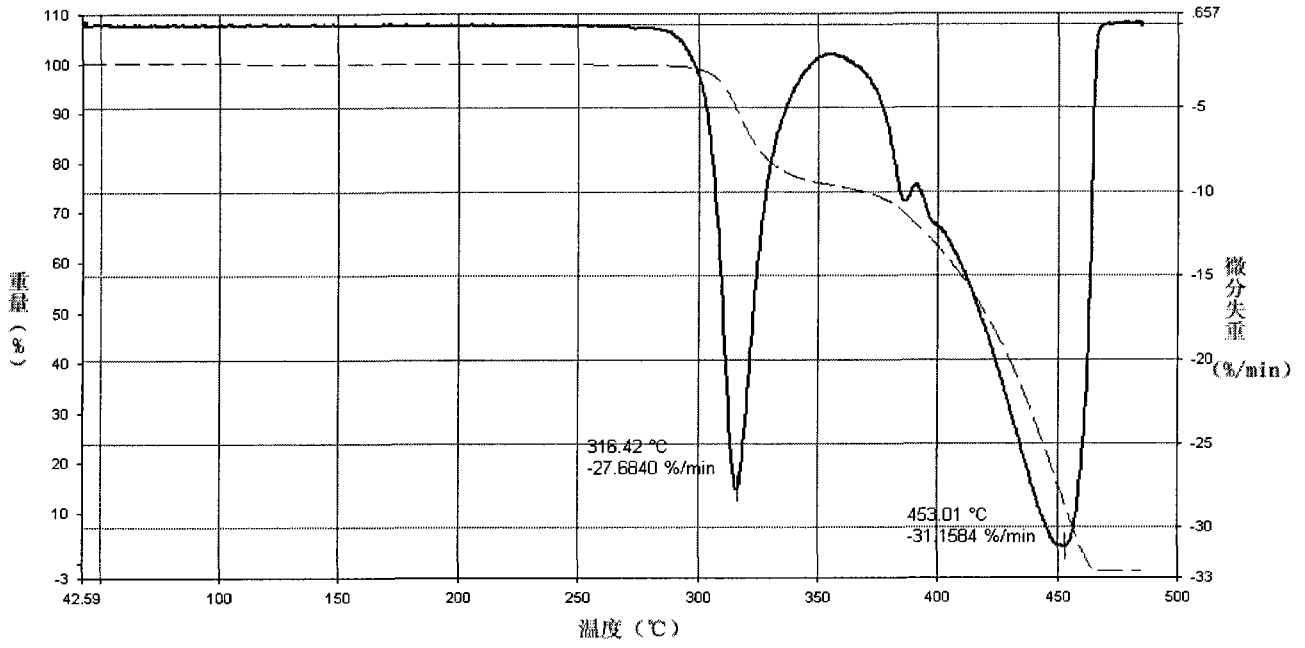


图 1

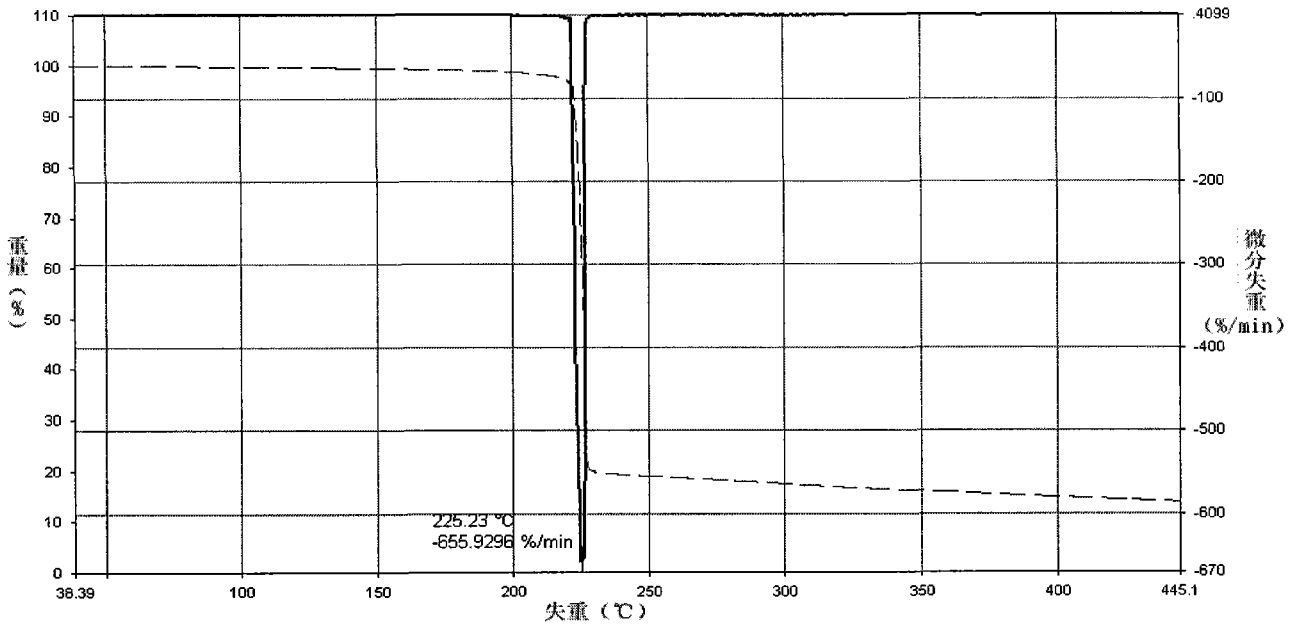


图 2

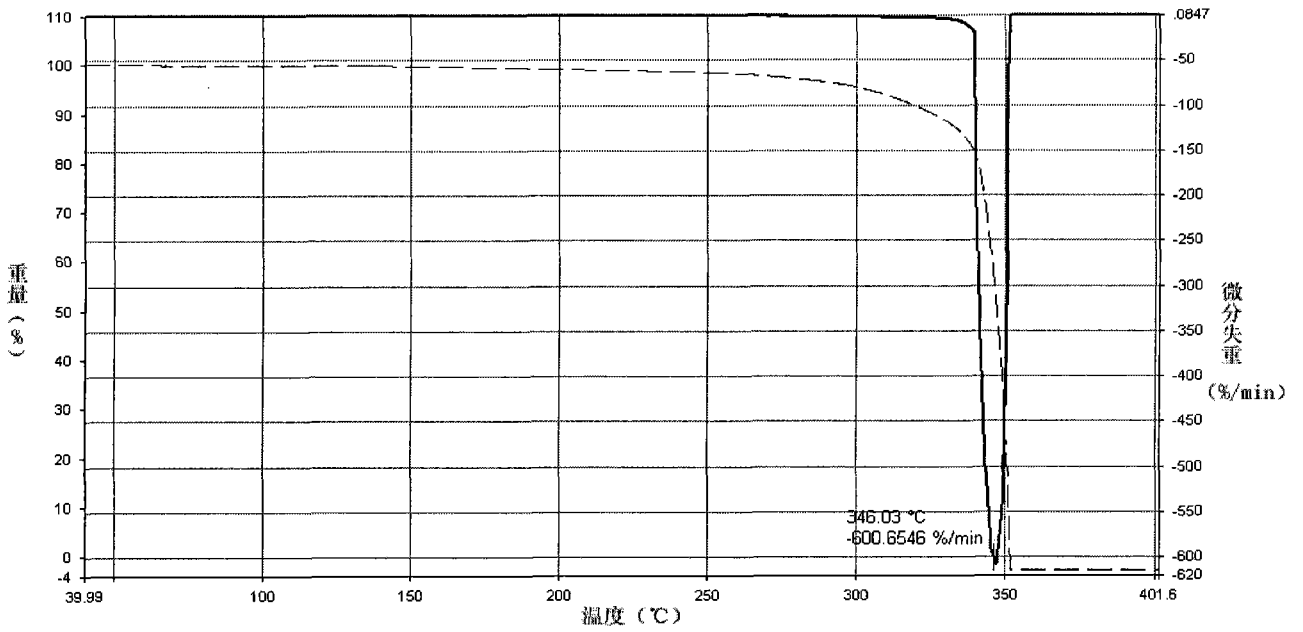


图 3

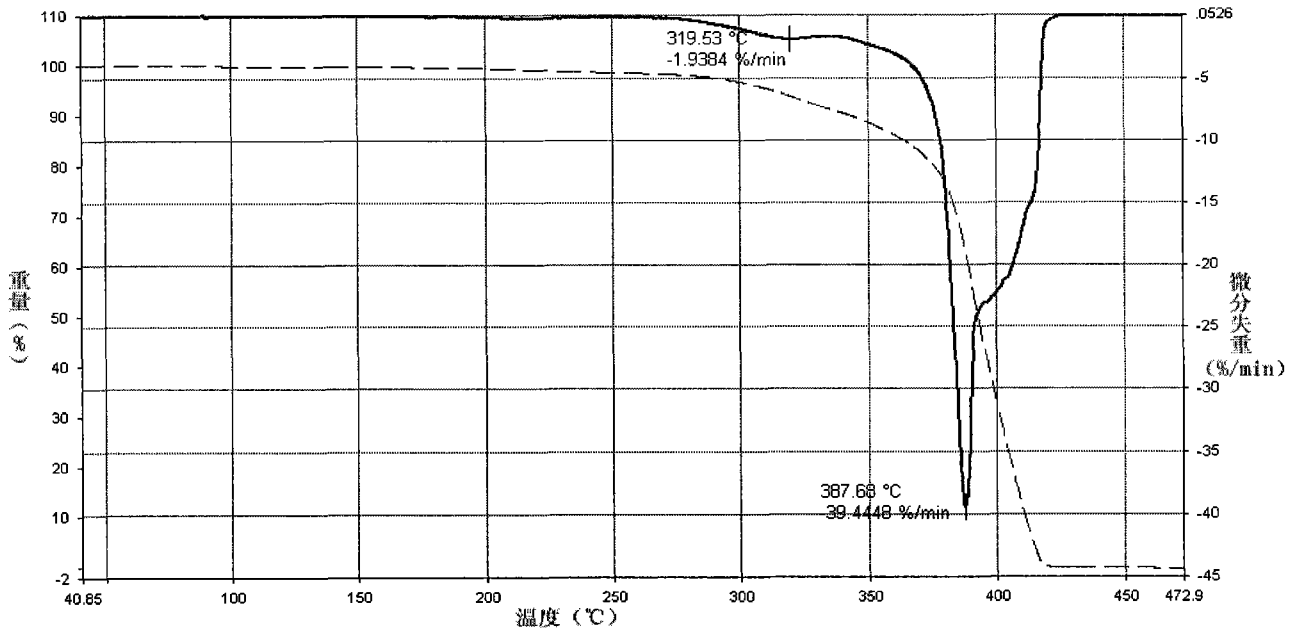


图 4

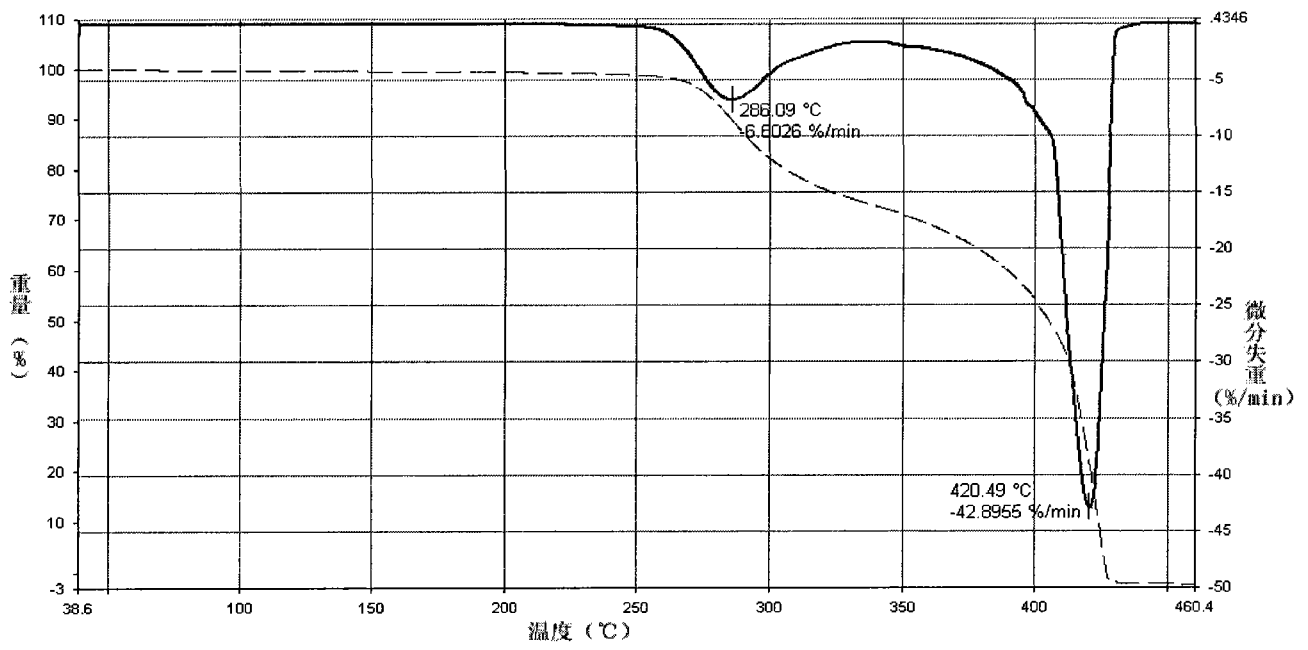


图 5