

NTO 及其铷盐水溶液光谱研究

夏树屏^{1,2}, 胡满成¹, 高世扬^{1,2}, 蒋育澄¹

1. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710063

2. 中国科学院盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043

摘要 用 Raman 光谱和 FTIR 光谱对 NTO 晶体和不同 pH 值的水溶液以及配合物 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液进行了研究。从已测定的单晶结构表明金属离子与 NTO^- 的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 基团和水分子中的氮、氧原子键合。Raman 和 FTIR 光谱特征的主强峰也表明是在 NTO^- 的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 基团的氧和氮原子与金属离子形成弱配位键。该配合物饱和水溶液的振动光谱峰与晶体的振动光谱峰基本上吻合。表明该配合物在水中键合未发生变化, 因而 NTO 的碱金属配合物在水溶液中的振动光谱峰归属可以用晶体中键的形成来说明。讨论了金属离子与 NTO 必需在碱性水中才能形成 NTO 的金属配合物机理。

主题词 NTO 溶液; $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液; Raman 光谱; FTIR 光谱; 形成机理

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)05-0734-05

NTO($\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_2$, 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的简称)是一种耐热、高能钝感炸药^[1]。NTO 金属盐是新型高能钝感炸药及含能催化剂。张同来研究了 NTO 金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温反应动力学^[2]。宋纪蓉对过渡金属、稀土金属、轻稀碱金属的 NTO 盐的单晶结构和热化学系列进行了研究和总结^[3]。近来 Singh 对 NTO 金属配合物的制备、热分析和应用等作了详细综述^[4]。作者已对重稀碱金属 Rb^+ 和 Cs^+ 与 NTO 形成配合物的合成、晶体结构、光谱特征和热行为进行了报道^[5-7]。

文献中尚未见到对于 NTO 配合物的水溶液光谱研究报道, 而 NTO 金属配合物大多数是在水溶液中进行反应制得。溶液中金属离子与配体之间成键基团难以直接测定, 研究它们的水溶液中光谱时, 应用固体的光谱特征来分析归属水溶液中光谱的振动频率, 对存在形式提供依据。本文采用激光 Raman 光谱和 FTIR 光谱对 NTO 晶体、NTO 不同 pH 值水溶液和 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液进行了研究, 获得了一些新结果。并探讨了 NTO 与金属离子形成配合物的机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: NTO 按文献报道^[3]的方法合成。灰白色结晶, 熔点为 238~241 °C。碳酸铷(江西锂厂生产), 测定 Rb_2CO_3 纯

度为 99% 以上。在 500 °C 煅烧 2 h 冷却后使用。所用试剂皆为分析纯试剂。

仪器: 美国 Nicolet 公司生产 Almega Dispersive Raman 激光散射光谱仪和美国 Nicolet 公司生产 Nexus 670 红外光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成及组成

将碳酸铷逐渐加入 NTO 的水溶液, 溶液从淡黄色变为柠檬黄色, 放出 CO_2 , 得到铷的 NTO 配合物结晶, 重结晶两次得到柠檬黄色针柱状晶体, 详细方法, 组成测定见文献 [5], 符合 $\text{Rb}(\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_4)$ 分子式, 按单晶测定结果可写为 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[6]。

1.2.2 NTO 晶体、NTO 水溶液及其铷盐水溶液的光谱

NTO 晶体: 将 NTO 晶体放在 Almega Dispersive Raman 激光光谱仪上的显微镜下, 对准一个晶粒(用 50 倍, 激光波长 532 nm, 曝光时间 4 s)进行 Raman 光谱测定, 重复 4 次(见图 1)。

NTO 水溶液: NTO 在纯水中 pH 值为 2.3~3.1。用 NaOH 溶液滴入 NTO 水溶液中调节 pH 值为 4.1 和 9.3。将水溶液分别放在石英管中, 置于样品仓内(激光发射波长 532 nm, 狭缝宽度为 25 μm , 曝光 1 s, 重复 4 次)进行 Raman 光谱测定(见图 2)。

收稿日期: 2003-09-23, 修订日期: 2004-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(2000H09, 20271051)资助项目

作者简介: 夏树屏, 女, 1932 年生, 陕西师范大学化学与材料科学学院研究员

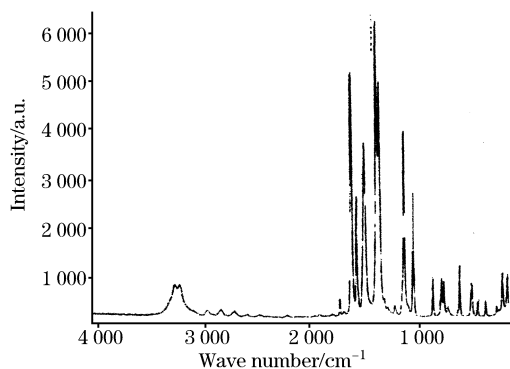


Fig. 1 Raman spectrum of NTO crystal

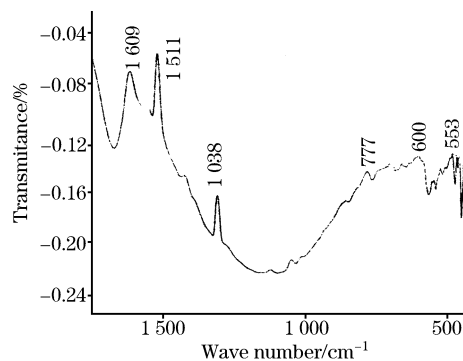
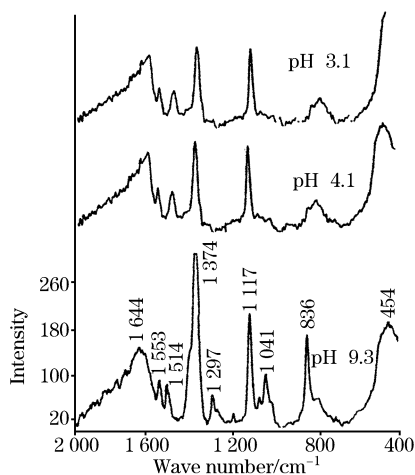
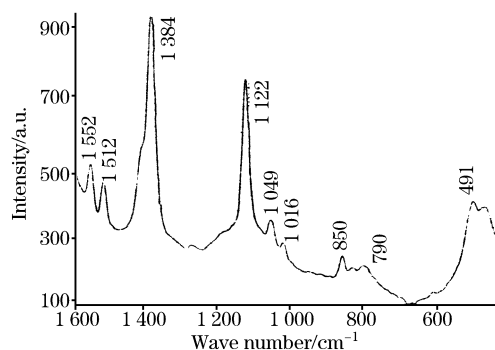
Fig. 4 FTIR spectrum of saturated solution of $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Fig. 2 Raman spectra of different pH solution of NTO

$\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液: 将 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体在室温下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 溶解配成饱和水溶液 (浓度为 $9.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 NTO 水溶液测定方法相同 (见图 3)。

Fig. 3 Raman spectrum of saturated solution of $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

1.2.3 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液的 FTIR 光谱

将 $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的饱和水溶液样 (浓度为 $9.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和纯水分别滴在锗片上, 在相同条件下记录它们的红外光谱, 样品水溶液的红外光谱扣除纯水峰 (见图 4)。

2 结果与讨论

2.1 NTO 晶体和水溶液的 Raman 光谱特征

测得的 NTO 晶体和 NTO 水溶液不同 pH 值时的激光 Raman 光谱如图 1 和图 2 所示, 数据列于表 1 中。

根据 Prahakaran^[8]对 NTO 的 FTIR 光谱谱峰分析以及朱准武^[9]和沈德言^[10]对有机基团红外光谱频率特征分析比较 Raman 光谱和 FTIR 光谱特征并进行归属。NTO 晶体的 Raman 光谱 (表 1, 第 2 列) 与文献^[9]中 FTIR 光谱 (表 1, 第 1 列) 相比较, 在 3200 cm^{-1} 处分裂为两个宽峰 3239 和 3195 cm^{-1} 归属为是氢和氮原子间伸缩振动频率 $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$; 在 $3000 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 间出现的有 3 个弱峰 2941 , 2821 和 2697 cm^{-1} 归属为 $\nu_{(\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{H})}$ 的原子间伸缩振动频率。FTIR 光谱 1560 cm^{-1} , 在 Raman 光谱中分裂为 1593 , 1546 和 1479 cm^{-1} 三个强峰, FTIR 光谱的 1311 cm^{-1} 强峰在 Raman 光谱中升高至 1331 cm^{-1} 。Raman 的 1286 和 1189 cm^{-1} 与 FTIR 的 1280 , 1190 cm^{-1} 之间频率仅差几个波数。在 Raman 光谱中 1103 和 1018 cm^{-1} 两个强峰, 在 FTIR 光谱中没有出现。在 $830 \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ 之间 Raman 和 FTIR 光谱各峰值基本一致。从上述结果表明 NTO 中 $\text{NO}_2-\text{C}=\text{N}-$ 上的 NO_2 基团的对称振动, 非对称振动和诱导变形都具有强的 Raman 活性, 并使频率有所移动。

NTO 的水溶液 pK_a 为 3.67 是酸性^[4]。由表 1 看出, 当 pH 值为 $2.3 \sim 3.0$ NTO 的水溶液的 Raman 光谱的中强峰 1593 cm^{-1} 与 NTO 晶体的 Raman 光谱中强峰 1593 cm^{-1} 相一致, 是 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 非称振动频率。最强峰 1372 cm^{-1} 是 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 对称振动频率和 1119 cm^{-1} 与 NTO 晶体不同, 这是 $\text{C}=\text{N}$ (4)H 上的 H 原子离解的原因。而 3 种水溶液的特征的振动频率在 1119 和 1117 cm^{-1} 是相同的, pH 值增至 4.1 和 9.3 后, 主强峰 $1372 \sim 1379 \text{ cm}^{-1}$ 强度明显增加。表明水溶液中 pH 值影响形成的 NTO^- 浓度。通过对 NTO 水溶液的 Raman 光谱研究表明, 在强电解质水中分子有离解、诱导和变形等的影响。致使振动频率稍有位移。了解 NTO 水溶液中的基团特征, 为配合物在溶液中的键合提供证明。

Table 1 The Raman and FTIR spectra of crystal and solution of NTO at different pH value

FTIR/cm ⁻¹	Raman/cm ⁻¹				Assignment
	Crystal	solution(pH)			
		Crystal	2. 3-3. 0	4. 1	
3 546 sh-					
	3 239 sb				$\nu(\text{N-H})$
3 200 s	3 195 sb				
	2 941 w				$\nu(\text{N}=\text{N-H})$
	2 821 w				
	2 697 w				
1 720 s					$\nu(\text{C}=\text{O})$
1 700 sh	1 702 m				$\nu(\text{C-N-})$
			1 635 m	1 644 s	$\nu(\text{CO-NH}) \text{ I}$
	1 593 vs	1 596 m	1 553 m		$\nu(\text{CO-NH}) \text{ II}$
1 560 s	1 546 s	1 560 s	1 545 m	1 514 m	$\nu(\text{C-NO}_2) \text{ asym}$
1 470 m	1 479 vs				
1 360 s		1 372 vs	1 379 vs	1 374 vs	$\nu(\text{C-NO}_2) \text{ sym}$
1 311	1 331 vs				
1 280 w	1 286 w		1 299 m	1 293 s	ν amide 1
1 190 m	1 189 w		1 193 m	1 197 m	$\nu(\text{N-N}) \text{ ring}$
1 020 m	1 103 vs	1 119 vs	1 119 vs	1 117 vs	$\nu(\text{C-N})$
				1 068 w	
1 010 m	1 018 s		1 043 m	1 041 s	
			1 004 m		
830 m	829 m		847 sb	836 vs	NO_2 deforma
790 m	790 m	788 m	790 m		
760 m	750 m				
740 m	728 m				
690 m	690 w				
610 m	584 m				
	472 m	454 vb	454 vb	454 vb	ν amid 2, 4
	417 w				

s-:strong, v-:very, m-middle, w-:weak, b-broad, sh-shoulder

2.2 Rb(NTO) · H₂O 饱和水溶液的 Raman 和 FTIR 光谱

Rb(NTO) · H₂O 饱和水溶液的 Raman 光谱如图 3 和 FTIR 光谱如图 4 所示, 光谱数据和归属列于表 2 中。

Rb(NTO) · H₂O 饱和水溶液的 Raman 光谱, 主强峰有 1 384, 1 122 和 1 048 cm⁻¹ 与 NTO⁻ 水溶液强峰 1 397, 1 119 和 1 048 cm⁻¹ 相近。1 552(1 542), 1 513 s(1 496), 1 384 (1 374), 1 016(1 019), 850(844), 790(794) 和 491 cm⁻¹ (488 cm⁻¹) (括弧中标注是晶体的 Raman 光谱峰值)。溶液与晶体的 Raman 光谱仅相差 3~20 cm⁻¹。Rb(NTO) · H₂O 饱和水溶液的差示 FTIR 光谱强峰有 1 609, 1 514, 1 308 和 777 cm⁻¹。中强峰有 697, 599, 524 cm⁻¹, 与水溶液 Raman 光谱和晶体的 FTIR 光谱比较多数峰值是相近的, 表明在水溶液中离解为 NTO⁻ 与 Rb⁺ (Rb⁺ 没有峰)。同时表征在不同对称基团和不对称基团上氧、氮原子和不同 —C=N— 和水分子的氧原子和 Rb⁺ 成键。在水溶液中形成各种键还有作用, 包括 NTO⁻ 与金属离子成键作用, 和水溶液中水分子引力等, 但没有影响原来键合。1 546~844 cm⁻¹ 之间红外和拉曼光谱都没有明显的响应。该配合物饱和水溶液的振动光谱峰与晶体的振动光谱峰基本上吻合。表明该配合物在水中键合未发生变化, 因而 NTO 的碱金属配合物在水溶液中的振

动光谱可以用晶体中键的形成来说明光谱峰归属。

对其他金属 NTO 配合物水溶液中振动光谱研究, 可以研究 NTO 配合物是否发生水解和金属离子与配体间的不同的键合情况。

2.3 拉曼光谱和红外光谱是研究溶液的结构表征的好方法

溶液不像固体单晶能够直接进行结构测定, 人们通常是以研究溶液的光谱表征与已经测得的固体基团的成键来对光谱归属, 根据我们已经测定 Rb(NTO) · H₂O 的空间结构晶体结构^[5] 表明了 Rb⁺ 与 NTO⁻ 是通过氮和氧原子成键。我们由 Rb(NTO) · H₂O 饱和水溶液的 Raman 和 FTIR 光谱研究表明, 在 3 000~400 cm⁻¹ 两种光谱都有响应。819~632 cm⁻¹ 之间, 红外光谱峰明显而拉曼光谱不明显。从而可见, Rb⁺ 与 NTO⁻ 成键对红外光谱与拉曼光谱有不同的活性反应, 由于红外光谱与振动中偶极矩变化有关, 而拉曼光谱与振动中变化有关, 对称性高基团在拉曼活性产生较强的谱带, 而对称性低的振动在红外光谱中产生较强的吸收谱带, 因此同时采用 FTIR 和 Raman 光谱研究物质中不同对称性分子的成键, 表 2 的结果说明 Rb(NTO) · H₂O 配合物是 NTO 分子中出现 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C-N} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C-NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$, 等多

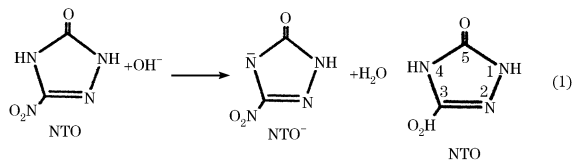
种不同形式成键的结果。我们在已经报道了 Cs(NTO) · H₂O 饱和水溶液的 Raman 和 FTIR 光谱研究也得到满意的结果^[11]。

现在的新型 Almega Dispersive Raman 激光散射光谱仪, 在光源波长的选择、灵敏度和软件处理等都与红外光谱相媲美。液体而且不受水峰的影响, 能很方便、快速地测定固体, 红外光谱又可用差示方法消除水峰的影响。这两种方法可以相互补充。所以人们确定溶液中金属离子与配体的成键形式, 可以用特征光谱峰来归属。

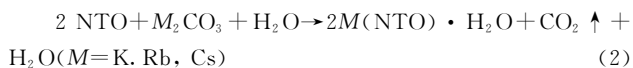
2.4 NTO 与金属离子形成配合物的机理

近来 Singh 在文献[12]中提到 NTO 的 N(1)和 N(4)位置上有两个可以离解的氢原子。Cromer^[13]认为 NTO 与 OH⁻作用, 它的第 4 个氮上的氢原子反应后形成 NTO⁻后, 所有原子都是共平面的, 成为一个大 π 键体系。这时三唑环的共平面性变好, 使环的稳定性增强, 与金属离子形成盐的撞击感度降低。碱溶液与 N(4)H 上一个氢原子作用 pH 为 4.1~7.0 时溶液变为柠檬黄色形成 NTO⁻继续加碱 pH 为 9.3 时与另外 N(1)H 上的另一个氢原子作用溶液呈橘红色, 形成 NTO²⁻。

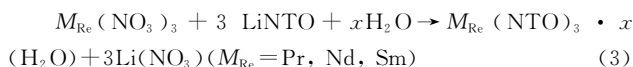
NTO 金属盐的制备, 一般用金属氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐或先制成 NTO 锂盐再与稀土硝酸盐作用。大多数是: 碱金属和碱土金属盐与 NTO 的碱性水溶液进行反应时, 溶液由淡黄色变为柠檬黄色, 经蒸发制得相应的 NTO 金属盐。现在人们已获得 Li, Na, K, Rb 和 Cs 的 NTO 碱金属金属盐; Mg, Ca, Sr 和 Ba 的 NTO 碱土金属盐; 过渡金属 Fe, Co, Ni, Cu, Cr 和 Zn; 稀土 Pr, Nd, Sm 等 NTO 金属配合物以及 NH₄ 和脂肪胺等的 NTO 盐。从已测定的单晶结构表明金属离子与 NTO⁻的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 基团和水分子中的氮、氧原子键合。Raman 和 FTIR 光谱的主强峰也是表明是在 NTO⁻的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 基团原子与金属离子成键是氧和氮原子形成弱配位键。从而可以认为金属 NTO 配合物。



NTO 与碱金属反应



NTO 与稀土金属反应



NTO 与过渡金属反应

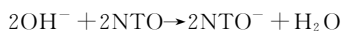
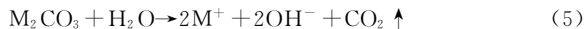
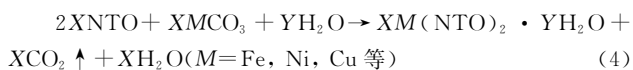


Table 2 Raman and FTIR spectra of Rb(NTO) · H₂O saturated solution

FTIR σ/cm^{-1}	Raman σ/cm^{-1}	Assignment
	3 359 s	
	3 254 s	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	3 114 s	
	3 000 s	
	2 913 m	
	2 746 m	$\nu(\text{N}=\text{N}-\text{H})$
	2 784 m	
	2 674 m	
1 609 vs	2 412 w	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1 550 w	1 552 s	$\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ asy
1 514 vs	1 513 s	
1 423 sh	1 384 vs	$\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ sy
1 308 vs	1 270 w	$\nu(\text{C}-\text{N})$ amide
1 122 w	1 122 vs	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1 047 w	1 048 s	
	1 016 w	
852 w	850 m	NNO_2 deforma
777 vs	821 w	
697 m	790 w	
658 w		
599 m	599 w	
553 w		
546 w		
524 m		
507 w	491 w	4 Nnamid 2,
484 w		
442 w		

s-: strong, v-: very, m-: middle, w-: weak, b-: broad, sh-: shoulder

参 考 文 献

- [1] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. *J. Energetic Materials*, 1987, 5: 27.
- [2] ZHANG Tong-lai(张同来). Preparation, Structure Characterization, Thermal Decomposition Mechanisms and Reaction Non-Isothermal Dynamics of Metal Salts of NTO(NTO 金属盐的制备, 结构表征, 热分解机理和非等温反应动力学研究). PH. D Thesis of Nanjing University of Technology(南京理工大学博士学位论文), 1993.
- [3] SONG Ji-rong(宋纪蓉). Study on Metal Coordination Compounds of NTO(NTO 金属配合物的研究). Beijing: Chemistry Industry Publishing Company(北京: 化学工业出版社), 1998.
- [4] Singh Gurdip, Felu Pren. *J. Hazardous Materials*, 2002, A90: 1.
- [5] HU Man-chang, GAO Shi-yang, LIU Zhi-hong et al. *Chinica Sinica Buttetin*, 2001, 46(1): 45.
- [6] HU Man-chang, GAO Shi-yang, LIU Zhi-hong, XIA Shu-ping(胡满成, 高世扬, 刘志宏, 夏树屏). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 197.
- [7] Gao Shiyang, Hu Manchang, Xia Shuping et al. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 664(1-3): 181.
- [8] Prabhakaran K V, Naidu S R et al. *Thermo Chimica Acta*, 1994, 241: 199.
- [9] ZHU Zhun-wu(朱准武). *Organic Spectral Analysis*(有机光谱分析). Guiyang: Guizhou Education Press(贵阳: 贵州教育出版社), 1997. 67.
- [10] SHENG De-yan(沈德言). *Infrared Spectral Analysis in the Application of Study for Macromolecular Chemistry*(红外光谱法在高分子研究中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982. 300, 382.
- [11] XIA Shu-ping, HU Man-cheng, GAO Shi-yang et al(夏树屏, 胡满成, 高世扬等). *Journal of Fudan University • Natural Science*(复旦大学学报 • 自然科学版), 2003, 42(6): 851.
- [12] Gurdip Singh, Kapoor I P S. *J. Hazardous Materials*, 1999, A68: 155.
- [13] Cromer D T, Hall J H, Lee K Y et al. *Acta Cryst.*, 1988, C44: 1144.

Study on the Spectra of NTO and Its Rubidium Salt in Aqueous Solution

XIA Shu-ping^{1, 2}, HU Man-cheng¹, GAO Shi-yang^{1, 2}, JIANG Yu-cheng¹

1. College of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710063, China

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China

Abstract In this paper, the Raman and difference FTIR spectra of NTO crystal, NTO solutions at different pH and saturated aqueous solution of $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been studied. The determined structure of crystal suggests that the metal ion with oxygen and nitrogen atoms of $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ and H_2O formed bonds. The highest characterization peaks of Raman and FTIR spectra show that $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ and $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagdown \end{array}$ of NTO^- formed week coordination bonds. The vibration spectra of saturation solution basically accord with those of the crystal. The bonds of saturation solution of the coordination compound have not changed. Therefore, the different vibration spectra of the saturation water solution of $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be explicated by the formation of the bonds in crystal. The coordination compound formation mechanism of metal ion with NTO in alkali aqueous solution is discussed.

Keywords NTO aqueous solution; $\text{Rb}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution; Raman spectra; FTIR spectra; Formation mechanism

(Received Sep. 23, 2003; accepted Apr. 5, 2004)