

国家自然科学基金重点项目 (50834002) | 资助
国家“十一五”科技支撑项目 (2008BAB36B10)

预防煤炭自燃 阻化机理

YUFANG MEITAN ZIRAN ZUHUA JILI

王继仁 著

煤炭工业出版社

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

Abstract

重点项 目 (50834002) 资 助
支撑项目 (2008BAB36B10)

预防煤炭自燃阻化机理

王继仁 著

煤 炭 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

预防煤炭自燃阻化机理/王继仁著. -- 北京: 煤炭工业出版社, 2011

ISBN 978-7-5020-3946-2

I. ①预… II. ①王… III. ①煤炭自燃-阻化剂-理论研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 218974 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*
开本 787mm×1092mm^{1/16} 印张 9^{1/2}
字数 160 千字 印数 1—2 000
2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷
社内编号 6767 定价 45.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

前 言

阻化、惰化防灭火技术很多,应用较广泛,并取得了一定的防火效果,而且人们对阻化剂的防火机理也做了大量的研究工作,但没有从理论方面做深入研究,尤其是根据不同煤种如何选择何种阻化剂、阻化剂的定量研究方面未见有过相关报导。本书针对煤炭自燃阻化技术的理论基础研究薄弱的问题,首次应用量子化学理论从微观上系统地研究了预防煤炭自燃阻化技术基础理论,研究了煤含氮、磷、硫的活性基团与阻化剂形成的配位化学键和配位体的过程,创立了预防煤炭自燃的阻化机理理论,其核心内容是煤有机大分子和低分子化合物中含氮、磷、硫、氧等活性基团与阻化剂中的金属离子形成配位化学键和配位体,惰化了煤中的活性基团与氧反应的活性,突破了传统认为的卤化物吸水隔氧的阻化机理。

本书共6章,第一章系统地介绍了研究背景和其他学者多年取得的研究成果;第二章概括了本书应用的量子化学理论及配位化学理论;第三章在实验的基础上建立了煤表面的化学活性特征结构模型并简化,计算了该模型的活性点;第四章分析了 Mg^{2+} 、 Na^{+} 与煤表面活性基团形成配位化学键及配位化合物的过程;第五章分析了煤的芳香性、氢键及溶剂化效应对阻化剂抑制煤自燃作用的影响;第六章应用热重分析法对煤与阻化剂的金属离子形成的配合物进行了表征。

本书是研究阻化剂预防煤自燃的专著,为阻化剂控制煤自燃的理论研究提供了一种新的思路和方法,本书所获结论能够为生产实践中的工程技术人员提供参考。书中难免有不当之处,请广大读者批评指正。

著 者

2011年11月

目 录

1	绪论	1
1.1	引言	1
1.2	预防煤炭自燃的阻化机理研究现状	2
1.3	金属离子与含 N、P、S 基团形成的配合物研究现状	4
	参考文献	9
2	应用的理论	14
2.1	煤炭自燃的量子化学理论	14
2.2	Schrödinger 方程及近似方程	15
2.3	分子轨道理论	16
2.4	电子相关与多体微扰理论	17
2.5	密度泛函理论	19
2.6	振动频率的计算	24
2.7	配位化学理论	26
	参考文献	32
3	煤表面的化学结构模型的建立	34
3.1	煤结构的红外光谱实验	34
3.2	煤表面活性基团的几何构型	37
3.3	小结	46
	参考文献	47
4	金属离子与煤活性基团形成的配合物	49
4.1	金属离子与含 N 活性基团形成的配合物	49
4.2	金属离子与含 P 活性基团形成的配合物	78

4.3	金属离子与含 S 活性基团形成的配合物·····	89
4.4	阻化效果比较·····	100
	参考文献·····	102
5	煤的芳香性及氢键对钙基阻化剂抑制煤自燃作用的理论分析·····	103
5.1	煤活性结构芳香性对钙基阻化剂与煤形成配合物的影响·····	103
5.2	氢键对钙基阻化剂与煤形成配合物作用·····	113
5.3	溶剂化效应对钙基阻化剂与煤形成配合物的影响·····	123
	参考文献·····	132
6	煤与阻化剂形成配合物的热重分析·····	134
6.1	实验原理·····	134
6.2	实验方法·····	135
6.3	实验结果分析·····	137
6.4	不同煤样选择阻化剂的效果分析·····	139

1 绪 论

1.1 引言

1.1.1 煤炭健康持续发展直接关系到国民经济健康稳定发展

煤炭是我国能源主体。国家《能源中长期发展规划纲要（2004—2020 年）》中已经确定，中国将“坚持以煤炭为主、电力为中心，油气和新能源全面发展的能源战略”。显然，煤炭工业是我国的基础产业，其健康、稳定、持续发展是关系到国家能源安全和保证人民正常生活的重大问题。在我国一次能源消费结构中，煤炭约占 67%，预计 2050 年仍将占 50% 以上。因此，煤炭在相当长一段时间内将一直是我国居支配地位的主要能源。

国民经济的快速发展对煤炭的需求日益增加。2007 年全国煤炭产量达 2.55 Gt，比 2002 年的 1.415 Gt 增长 80.21%，年均煤炭产量涨幅达 12.5%；煤炭在我国一次性能源生产和消费结构中的比重分别为 76% 和 69%，对保证全国 GDP 快速的生长起到了决定作用。“十一五”期间国民经济仍以 8% 左右的增长速度发展，煤炭产量也必将以相当的速度增加才能保证国家对煤炭的需求。因此，必须在煤矿安全理论支持下进行煤矿开采技术的开发，才能保证煤炭产量的持续增长。

1.1.2 煤炭自燃火灾已严重影响了煤炭工业的健康发展

我国具有自然发火危险的煤矿分布广泛，几乎在所有的产煤矿区都存在。兖州、神东、平顶山、开滦、阳泉、西山、大同、双鸭山、抚顺、阜新、铁法、徐州、铜川等矿区自然发火危险严重。还有 12 处露天矿属于自然发火危险矿井^[1]。在我国国有重点煤矿中，存在有煤炭自燃的矿井占矿井总数的 56%，煤炭自燃引起的火灾占矿井火灾总数的 90% ~ 94%^[2,3]。在新疆、宁夏、内蒙古、甘肃、青海、陕西、山西等 7 个省、自治区，煤田火区燃烧面积累计达 720 km²，每年燃烧煤炭 10 ~ 13.6 Mt，间接损失的优质煤炭有 0.2 Gt，据初步估算，煤田自燃每年至少造成 200 亿元的经济损失^[4]。煤炭在储存与运输过程中也易发生自燃，煤炭自然发火事故已造成严重的资源和经济损失。井下自燃火灾在发生发展过程

中逸出大量的有毒、有害气体，且随风流扩散蔓延，其烟雾常常造成井下人员中毒死亡。

煤炭自燃灾害不仅烧毁了宝贵资源，产生大量的有毒有害气体，危害作业人员的健康和生命，污染环境，而且还是诱发瓦斯煤尘爆炸事故的主要火源，严重影响煤矿安全生产^[5,6]。2004年11月28日陕西省铜川矿务局陈家山煤矿415采面造成166人遇难的特大瓦斯爆炸事故，就是由于采空区煤炭自燃引起的。煤自然发火仍是我国煤矿安全开采面临的主要问题之一。

煤炭自燃直接妨碍了煤矿的正常发展，阻碍了煤炭工业的可持续发展，加强煤炭自燃火灾防治是确保煤炭能源的稳定、可靠供应，促进国民经济全面、健康发展的重要保证。

1.1.3 突破有关预防煤炭自燃基础理论是有效防治煤炭自燃的基础和前提

造成我国煤矿自燃防治工作十分严峻的主要原因是煤炭自燃理论和预防技术基础理论研究薄弱，不能为预防新技术开发提供理论支撑，从而不能有效控制煤炭自燃灾害发生。人们对煤炭自燃的研究已有100多年历史，但还没有揭示其本质。自燃机理与防治技术基础研究是一个世界性的科学技术难题。煤是一个由有机物、无机物等成分组成的复杂的混合物，煤结构和组分的复杂性增大了预防基础理论研究的复杂性。多年来在预防煤炭自燃的阻化理论研究方面只停留在定性的描述水平上，没有从根本上揭示预防煤炭自燃的阻化机理。因此，加强预防煤炭自燃阻化机理理论研究显得尤为重要。只有理论上的重大突破，才有预防技术的创新，确保煤矿生产安全高效运行。

本书的研究是为揭示预防煤炭自燃阻化机理与阻化过程提供科学依据，为研究有效预防煤炭自燃的技术和方法奠定理论基础。因而，对有效控制煤炭自燃火灾意义重大。通过本书的研究，能够揭示阻化剂预防煤炭自燃的本质规律，为开发有效的阻化产品和阻化技术提供理论基础和一种全新的方法，取得的理论研究成果与技术开发相结合，能够使煤炭自燃火灾预防技术水平上一个新的台阶，并达到有效预防和控制煤炭自燃火灾的目的，并为煤炭转化的相关科学和技术提供理论支持。

1.2 预防煤炭自燃的阻化机理研究现状

阻化、惰化防灭火技术很多，但没有从理论方面做深入研究。早期的阻化机理认为，氯化镁（ MgCl_2 ）、氯化钙（ CaCl_2 ）等无机盐的吸水隔氧降温，惰性气体冲淡空气中的氧气（ O_2 ），降低煤炭氧化反应的速率^[7]。根据不同煤种如何选

择何种阻化剂、阻化剂的定量研究方面未见有过相关报导。有机物与金属离子生成晶体配合物的研究是国内外最为活跃的研究领域之一^[8-12]，生成非晶体配合物的研究未见有过相关报导。

煤的自燃是一个非常复杂的物理化学变化过程，煤的自燃是煤与氧发生物理吸附、化学吸附进而发生化学反应的结果^[13]。由于煤自燃过程和矿井开采过程的复杂性，专家在煤自燃机理理论和有效预防技术方面进行了大量研究。针对煤炭自燃主要采取的防灭火措施有：黄泥灌浆、喷洒灌注阻化剂（针对不同煤质，灌注不同阻化剂）和易自燃空间灌注惰性气体。

对现有防灭火技术进行机理分析^[14,15]。黄泥灌浆的阻燃机理是，主要在于隔绝空气，阻止煤炭氧化和吸热升温，抑制氧化的发展；阻化剂的阻化机理，人们研究得已经很多，主要有吸水盐类的液膜隔氧降温学说、提高反应物之间活化能的负催化学说；灌注惰性气体〔二氧化碳（CO₂）、氮气（N₂）〕：灌注惰性气体阻止煤炭自然氧化的机理很简单，就是冲淡浮煤堆放空间的 O₂ 浓度，当 O₂ 浓度下降到一定程度（小于 7%）时，煤体表面的循环氧化自由基链式反应将会中止，从而起到阻止煤炭自燃的目的。

在喷洒灌注阻化剂方面，已经研究出了多种阻化剂或阻化材料，如 MgCl₂、CaCl₂、氯化钠（NaCl）等无机盐。吸水盐类阻化剂（如 CaCl₂）对煤样的阻化作用，主要是由于阻化剂起到了隔氧降温的作用。具体解释为无机盐吸水液阻化剂的阻化机理为：①物理作用。阻化剂水溶液吸附在煤表面以后，吸附了空气中的水分并能侵入到煤的裂隙中和覆盖在煤的表面，并将煤炭颗粒的空隙堵住，以此隔绝空气；同时这些吸水性很强的药剂，能使煤体长期处于含水潮湿状态，水在蒸发时的吸热降温作用使煤体在低温氧化时温度不能升高，从而抑制了煤的自热和自燃。②化学作用的负催化作用。有自燃倾向性的煤中，有一种易于被空气低温氧化的活性物质。在煤与氧化学反应中，反应进行的难易和快慢主要决定于反应物之间活化能的大小和活性分子之间的有效碰撞几率。煤内有阻化剂 CaCl₂ 和 MgCl₂ 等药剂存在时，阻化剂分子和煤表面的活性物质分子之间相互吸引，破坏了表面自由力场，促使氧原子恢复到分子状态，提高了反应的活化能，也减少了反应物分子之间的有效碰撞机会，使氧化反应速度受到抑制，起到了一种负催化作用。

目前的阻化防灭火技术很多，都没有从理论方面做深入研究。对于某些自燃煤，只是按经验确定阻化剂、喷洒量和喷洒法，没有根据不同煤种预防煤的自燃，有时阻化剂起不到阻化作用。

1.3 金属离子与含 N、P、S 基团形成的配合物研究现状

煤有机大分子与低分子化合物与金属离子形成配合物方面的研究,从现有的文献检索中还没有相关的报导。

金属离子与含 N、S、P 的有机物形成配合物国内外专家做了大量的研究^[16-57]。具体表现在以下几个方面。

1.3.1 金属离子与有机物中 N 形成的配合物

江洪流、王海华^[58]研究了改性 MgCl_2 负载 α -二亚胺镍催化乙烯聚合,制备了一种含有胺基官能团 α -二亚胺镍配合物,并将该配合物负载在改性 MgCl_2 载体 $\text{MgCl}_2/\text{AlRn}(\text{OEt})_3-n$ 上制备负载催化剂,不用昂贵的 MAO (甲基铝氧烷) 而用通用烷基铝作助催化剂,研究了其对乙烯的聚合性能。

宋春梅、薛海丽^[59]等,设计合成了一种端氨基聚(醚—氨酯) $\text{PEU}-((\text{CH}_2)_6\text{NH}_2)_2$ (II),以 II 为原料制备端氨基聚(醚—氨酯—酰胺) PEU/DTPA 共聚物造影剂配体(III)。大分子配体 III 与 Gd^{3+} 络合制备了相应的 Gd^{3+} 配合物(IV),研究了 IV 的弛豫性能,磁共振成像(MRI)结果表明,合成的造影剂 IV 纵向弛豫速率(R1)与医用造影剂钆喷酸葡胺 Gd-DTPA 相比提高了 38.40%,在裸鼠肝脏内信号增强率在 0.1 h、6 h、12 h、24 h 分别是 Gd-DTPA 最大信号增强的 1.5 倍、3 倍、1.8 倍和 1.3 倍,在体内的半衰期明显延长。用 IR、NMR、GPC、官能团滴定、ICP 等方法表征产物。

廖强强、李义久^[60]等,研究了胺化 D-葡萄糖的 FTIR, $^1\text{H-NMR}$ 特性及其与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成配合物的 UV 光谱。与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成配合物后,在 236 nm 附近出现最大吸收峰。在胺化葡萄糖— $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中, Cu^{2+} 与胺化葡萄糖的络合比接近于 1:1,该配合物稳定常数 $6.8 \times 10^7 \text{ L/mol}$ 。

黄丰良、胡峥勇^[61]等,通过 Ullmann 反应和 Negishi 偶联反应,合成了一种含三芳胺功能基的吡啶—2—甲酸衍生物;并以此为辅助配体、1-苯基异喹啉为环金属配体,设计合成了一种新型环金属铱配合物。该配合物的二氯甲烷溶液在 391~461 nm 范围呈现了强烈的金属—配体电荷转移 (MLCT) 电子跃迁吸收带;其最大发光波长为 609 nm。与传统的二(1-苯基异喹啉)(吡啶—2—甲酸)合铱配合物相比,设计的环金属铱配合物具有增强的 MLCT 电子跃迁吸收和低的氧化电位。

郭航鸣、赵国良^[62]等,合成了邻香兰素缩对甲苯胺 Schiff 碱 $\text{HL}(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2)$ 与锰(II),锌(II)的配合物 $[\text{Mn}(\text{HL})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_1\text{O}_4)_2$ 。

用元素分析、红外光谱、紫外—可见光谱、HNMR核磁共振、摩尔电导等手段进行表征,用单晶 X 射线衍射方法测定了配合物的晶体结构,配合物的中心金属离子与 Schiff 碱配体中的酚羟基氧及甲氧基氧发生配位,锰(Ⅱ)的配位数为 7,而锌(Ⅱ)的配位数为 6。测定了配体和配合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌的抗菌活性。

周春生、范广^[63]等,以 N, N'—二(5—四唑基)胺为含能配体设计合成了一个含能配合物 $[\text{Mn}(\text{BTA})(\text{phen})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (1) $[\text{BTA} = \text{N}, \text{N}'\text{—二}(5\text{—四唑基})\text{胺}, \text{phen} = 1, 10\text{—phenanthroline}]$, 利用元素分析, X 射线单晶衍射, 红外光谱以及热重分析等手段进行了表征, 并研究了配合物 1 对固体推进剂主要组分 HMX 热分解行为的影响, 配合物 1 可以降低 HMX 的分解峰温。晶体学数据, 单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群, $a = 1.0752(6) \text{ nm}$, $b = 2.6913(14) \text{ nm}$, $c = 1.0965(6) \text{ nm}$, $\beta = 107.953^\circ$, $V = 3.019(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $S = 1.010$, 最终残差因子 $[I > 2\sigma(I)] R1 = 0.0420$, $wR2 = 0.1084$, 对于全部数据 $R1 = 0.0608$, $wR2 = 0.1207$ 。

1.3.2 金属离子与有机物中 S 形成的配合物

周科、阎锁田^[64]等,采用密度泛函理论(B3LYP),在 SDD 和 6—311G(d)混合基组水平上,研究二硫代氨基甲酸锡配合物的从头计算,算出两种几何异构体,进而比较了两种几何异构体的结构、能量、原子电荷布居规律,一些前沿分子轨道组成,以及化合物的振动光谱。从结构上看计算数据与实验数据符合较好,从振动频率来看,均未出现虚频,说明两种结构都稳定。有意义的是两种配合物的能量几乎相等,两种结构配合物都可以在实验室合成,然而实验报道的仅是后一种结构的配合物。

杜世海、仲剑初^[65]等,应用二硫化碳、二甲基甲酰胺(DMF)、金属钠、3—溴丙腈和三氟甲基磺酸银等合成了 4,5—二腈基乙硫基—1,3—二硫代环戊烯—2—硫酮(bcdt)(1)及其 Ag(I)配位聚合物 $[\text{Ag}_4(\text{bcdt})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{acetone}$ (2),并使用溶剂扩散法得到了它们的单晶。通过元素分析、红外光谱和 X 射线单晶衍射分析等对配体和配合物的组成和结构进行了表征。X 射线单晶衍射分析表明,配体 1 通过 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用形成了一维的链状结构;配位聚合物 2 则借助配位键构建出一个新颖的三维网络结构,分子内存在着广泛的面对面和肩并肩的 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用。

谢木标、范军^[66]等,应用溶剂热法合成新的 N, N—二苄基二硫代氨基甲酸镍(Ⅱ)配合物 $\text{Ni}(\text{DBTC})_2$ ($\text{DBTC} = \text{N}, \text{N}\text{—二苄基二硫代氨基甲酸}$),通过

X 射线晶体结构分析、红外光谱和热分析等研究配合物的结构及稳定性,在晶体结构中, Ni (II) 离子处在由 4 个配位硫原子形成的平面四方形的中心。

王秀玲、袁若^[67]等,以水杨醛缩 DL—甲硫氨基酸合铜 (II) [Cu (II)—HBMT] 为中性载体,制备了一种对碘离子 (I⁻) 具有优良的电位响应特性并呈现出反 Hofmeister 选择性行为的离子电极,选择性次序为 I⁻ > Sal⁻ > SCN⁻ > ClO⁴⁻ > SO²⁻ > NO³⁻ > NO²⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > H₂PO⁴⁻。该电极在 pH 值 2.0 的磷酸盐缓冲体系中具有最佳的电位响应,在 5.0 × 10⁻⁶ ~ 0.1 mol/L I⁻ 浓度范围呈近能斯特响应,斜率为 -57.5 mV/p I⁻ (25 ℃), 检出限为 1.6 μmol/L。采用交流阻抗和紫外光谱分析技术研究了配合物中心金属离子以及配合物本身的结构对电极电位响应行为的作用机理。

胡同亮、卜显和^[68]等研究了 1 个含硫多吡啶配体 5, 5'—二 (2—吡啶硫) 甲基—2, 2'—联吡啶 (L) 及其 3 个过渡金属配合物 { [AgL] (ClO₄) } ∞ (1), [CuLCl₂] (2) 和 [Mn (L)₃] (ClO₄)₂ (H₂O)_{0.5} (3) 的合成及结构表征,并探讨了部分金属离子对配合物结构的影响。

张恭孝、杨荣华^[69]选用头孢类医药中间体 2—甲基氨基硫脲与水杨醛反应,合成了水杨醛缩 2—甲基氨基硫脲 Schiff 配体,然后与二价过渡金属离子反应合成了新型水杨醛缩甲基氨基硫脲 Schiff 碱配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱及摩尔电导分析等手段,对配体和配合物进行了表征,并对其抑菌活性进行了研究。

侯向阳、王潇^[70]利用硫代羟基二乙酸配体 [thiodiglycolic acid = H₂tda] 和 TbCl₃·nH₂O 合成了新型稀土配合物 [Tb₂ (tda)₃ (H₂O)₂]。单晶结构表明,配合物是以共边多面体 Tb₂O₁₆ 为基本单元构筑的二维结构,并通过弱相互作用拓展为三维超分子体系。中心原子铽与氧原子的配位数是 8 和 9,分别形成了单帽反四棱柱和三帽三角棱柱构型的空间配位多面体。

边贺东、李春英^[71]合成并表征了吡啶—3—甲醛缩氨基硫脲 (HL) 合镍 (II)、锌 (II) 配合物。在配合物 [NiL₂] (1) 中,镍 (II) 离子与来自 2 个脱氢配体的 2 个氮原子和 2 个硫原子配位,形成四配位的平面正方形构型。在配合物 [Zn (HL)₂ (C₂H₅OH)₂ (H₂O)₂] (NO₃)₂ (2) 中,锌 (II) 离子与 2 个中性配体、2 个乙醇分子和 2 个水分子配位,配位原子在锌 (II) 离子周围形成畸变的八面体构型。通过荧光吸收法研究了配合物 1、2 与小牛胸腺 DNA 的作用机理。结果表明,这 2 个配合物均以插入形式进入 DNA 的碱基对。此外,还研究了配体及 2 个配合物对金黄色葡萄球菌、乙型溶血性链球菌、肺炎链球菌、

炭疽杆菌的抗菌活性。

邓玉恒、刘娟^[72]等,在甲醇溶液中合成了一系列ⅡB过渡金属Zn(Ⅱ),Cd(Ⅱ)的二羟乙基二硫代氨基甲酸 $[(\text{EtOH})_2\text{dtc}]$ 的配合物,并对配合物联吡啶进行了红外光谱、元素分析、热重分析表征工作。

1.3.3 金属离子与有机物中P形成的配合物

王崇太、华英杰^[73]等,利用 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})^-$ 取代磷钨杂多配合物 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{Ⅲ}}(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ 的内球电子转移特性,通过与反应活性中心 $\text{Cr}^{\text{Ⅲ}}(\text{H}_2\text{O})$ 第六配位水分子的交换反应,将4—甲基吡啶分子络合修饰到该活性中心上进行阳极催化氧化。

宾晓蓓、董丽娟^[74]等,在合成不同钒掺量磷钼杂多酸基础上,用降解法合成了3种Keggin结构的镧钼钒磷杂多配合物,并以之为催化剂,分别用双氧水、过氧乙酸作氧化剂,甲醇、乙二胺作为萃取剂进行了柴油氧化脱硫实验。实验结果表明:以掺有2个钒原子的镧钼钒磷杂多配合物为催化剂、过氧乙酸为氧化剂、乙二胺为萃取剂可将市售柴油的硫含量由 $1815.8\text{ }\mu\text{g/g}$ 降低至 $102.6\text{ }\mu\text{g/g}$,脱硫率达到了94.35%。

贾小静、王来来^[75]等,合成了四个从葡萄糖及半乳糖衍生的手性芳基双膦配体,制备了手性双膦—铈(Ⅰ)配合物催化剂,并将其用于苯乙烯不对称氢甲酰化反应中。结果表明,葡萄糖骨架手性中心与联萘基之间有协同作用,对映体过量值和转化率受配体C—4骨架立体中心的绝对构型影响,而产物的绝对构型则主要由联萘单元控制;配体4—双 $\{[(\text{S})-1,1'-\text{联萘基}-2,2'-\text{双基}]-\text{磷}\}-\text{苯基}-3,6-\text{脱水}-\beta-\text{D}-\text{葡萄糖的吡喃糖苷基和联萘基的匹配组合}$,给出41%的对映体选择性和74:26(异构/正构)区域选择性。

张俊峰、甘欣^[76]等,通过亲核取代反应,在2,2'-联苯二酚氧基环氯磷腈母体 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_2\text{C}_{12}$ (1)和 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C}_{14}$ (2)上引入2—醛基吡啶与对胺基苯酚形成的席夫碱侧基,合成了两种新型环磷腈化合物 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{p}-\text{O}-\text{Ph}-\text{N}=\text{C}-\text{Py})_2$ (3)和 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{p}-\text{O}-\text{Ph}-\text{N}=\text{C}-\text{Py})_4$ (4),这些化合物是一类能形成配合物的多齿配体。通过元素分析,IR、 ^1H NMR、 ^{31}P NMR和TOFMS确定其结构,研究了它们的吸收光谱和荧光光谱。

潘清江、郭元茹^[77]等,采用MP2和CIS方法分别优化双核Au(Ⅰ)磷硫配合物、 $[\text{Au}_2(\text{SHCH}_2\text{SH})_2]^{2+}$ (1)、 $[\text{Au}_2(\text{SHCH}_2\text{SH})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)]^{2+}$ (2)、 $[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (3)、 $[\text{Au}_2(\text{SHCH}_2\text{SH})(\text{SCH}_2\text{S})]$ (4)、 $[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{SCH}_2\text{S})]$ (5)和 $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{S})_2]^{2-}$ (6),基态和激发态的结

构。计算结果表明基态时 1~6 中存在 Au(I)—Au(I) 弱吸引作用, 激发态时 1~5 的金属间相互作用明显增强而 6 则减弱, 这与实验研究结果一致。单激发组态相互作用计算揭示: 磷硫配体的更替使得 Au(I) 配合物跃迁性质呈现 MC→MMLCT→MLCT 的规律性变化 (MC 为金属中心; MMLCT 为金属到配体电荷转移; MLCT 为金属到配体电荷转移)。

张学骞、吴文健^[78]等, 利用蒸发诱导自组装的方法, 以十六烷基三甲基溴化铵为结构导向剂, 正硅酸乙酯和 3-氨丙基三乙氧基硅烷为硅源, 在酸性条件下制备出二维六方结构的氨基功能化的有机/无机杂化介孔二氧化硅薄膜, 然后利用后植入方式将 Keggin 结构的磷钼酸组装进入介孔薄膜的孔道中, 制备出磷钼酸/二氧化硅介孔复合薄膜。X 射线衍射 (XRD)、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 结果表明, 磷钼酸很好地分散在介孔薄膜的孔道中, 并依然保持 Keggin 结构。

汪东风、耿娟^[79]等, 合成了苯丙氨酸镁配合物, 并就该配合物对磷酸酯键的水解作用进行了研究。

韦堃、于阿娟^[80]等, 采用电喷雾离子阱质谱法 (ESI-MS) 对两种环钪化二茂铁亚胺-膦配合物的质谱特征进行了研究, 获得了它们的结构碎片信息, 对其质谱裂解途径进行了解析。结果表明: 在正离子检测方式下可以得到强的准分子离子峰 $[M-Cl]^+$ 和 $[M-I]^+$ 簇, 它们的 (+) ESI-MS_n ($n=1\sim4$) 质谱主要产生碳-膦键断裂的碎片, 同时也能观察到钪-膦键的断裂。

崔元臣、赵晓伟^[81]等, 制备了结构简单、氮配位的无磷钯配合物聚氯乙烯-一二乙烯三胺钯, 利用 XPS、T、DTA 和 TEM 等手段对其进行了表征。热分析表明 PVC-DETA-Pd 在室温至 220 °C 范围内有很好的热稳定性; TEM 分析证实, 钯在 PVC-DETA-Pd 中分布比较均匀, 钯颗粒呈球形, 粒径在 15 nm 左右, 并测定了在不同温度、时间、溶剂和底物等条件下对 Suzuki 反应的催化性能及重复使用性能。

韩巧凤、王瑛^[82]等, 合成并通过 IR、UV、¹HNMR、TGA 及单晶 X 射线衍射研究了正丁基黄原酸铜与三苯基膦配合物的结构和性能。该配合物属单斜晶系, 中心铜原子与来自正丁基黄原酸根的两个硫原子及三苯基膦的两个磷原子配位, 呈扭曲的四面体构型。IR、UV 及 ¹HNMR 分析结果与晶体结构一致。热重分析研究表明该配合物从 110 °C 开始分解, 到 295 °C 分解完全, 留下 CuS。

何忠义、熊丽萍^[83]等合成了一种新型无磷三正辛氧基取代三嗪衍生物 (TONT), 利用四球摩擦磨损试验机考察了单剂 TONT、磷酸三甲酚酯 (TCP)

以及含不同质量分数的 TONT 和 TCP 的复合添加剂在菜籽油中的摩擦磨损性能; 用扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱仪观察分析了磨损表面形貌和元素化学形态。

对于有机物与金属离子生成非晶体配合物的研究未见有过相关报导。

参 考 文 献

- [1] 范维唐, 卢鉴章, 申宝宏. 煤矿灾害防治的技术与对策 [M]. 中国矿业大学出版社, 2007.
- [2] 王德明, 李增华, 秦波涛, 等. 一种防治矿井火灾的绿色环保新材料的研制 [J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33 (2): 205 - 208.
- [3] 李学诚. 中国煤矿安全大全 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1998.
- [4] 胡社荣, 蒋大成, 李泽光, 等. 煤田煤矿区火灾与环境效应及其防治对策 [J]. 地质灾害与环境保护, 2001 (1): 12, 21 - 23.
- [5] 王继仁, 邓存宝, 洪林. 氧在散体煤中的分形反应动力学研究 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (5): 585 - 588.
- [6] 陆伟, 胡千庭, 等. 煤自燃逐步自活化反应理论 [J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36 (1): 111 - 115.
- [7] 石小松, 杜翠凤. 吸湿性新型煤堆抑尘阻化剂的实验研究 [J]. 工业安全与环保, 2007, 33 (3): 28 - 29.
- [8] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MODs and their application in methane storage [J]. Science, 2002, 295 (5554): 469 - 472.
- [9] Chae H K, Siberio - Pérez D Y, Kim J, et al. Route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 2004, 427 (6974): 523 - 527.
- [10] Prins L J, Reinhoudt D N, Timmerman P. Noncovalent synthesis using hydrogen bonding [J]. Angew Chem IntEd, 2001, 40: 2382 - 2426.
- [11] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids [J]. Chem Rev, 2001, 101: 1629 - 1658.
- [12] Li H L, Eddaoudi M, Yaghi O M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal - organic framework [J]. Nature, 1999, 402 (6759): 276 - 279.
- [13] 王继仁, 邓存宝. 煤微观结构与组分量质差异自燃理论 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (12): 1291 - 1296.
- [14] 梁晓瑜, 王德明. 水分对煤炭自燃的影响 [J]. 辽宁工程技术大学学报, 2003, 8,

22 (4): 472.

- [15] 舒新前. 煤炭自燃的热分析研究 [J]. 中国煤田地质, 1994, 25 (2): 25.
- [16] Liang M, Tao Z J, Chen J. Sensitizers of dye - sensitized solar cell [J]. Chemistry Online, 2005, 12: 889 - 896.
- [17] Ito S, Murakami T, Gratzel M, et al. Fabrication of thin film dye - sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% [J]. Thin Solid Films, 2008, 516 (14): 4613 - 4619.
- [18] Zeng L Y, Dai S Y, Wang K J, et al. The research progress of nano - porous TiO_2 film in dye sensitized solar cell [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2005, 26 (4): 589 - 596.
- [19] Ren Y J, Zhang L. Photocurrent enhancement by TiCl_4 post - treatment for TiO_2 Nanoporous film electrodes [J]. Electrochemistry, 2002, 8 (1): 5 - 8.
- [20] Arnold M, Brown D A, Deeg O, W, Hasse W, Herlihy K, Kemp T J, H, Werner R. Inorg. Chem., 1998, 37, 2920.
- [21] Yamaguchi K, Koshino S, Akagi F, Suzuki M, Uehara A, Suzuki S J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 5752.
- [22] Arnold M, Brown D A, Deeg O, Errington W, Haase W, Herlihy K, Kemp T J, Nimir H, Werner R. Inorg. Chem., 1998, 37, 2920.
- [23] Barrios A M, Lippard S J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 11751.
- [24] Brown D A, Errington W, Glass W K, Haase W, Kemp T J, Nimir H, Ostrovsky S M, Werner R. Inorg. Chem., 2001, 40, 5962.
- [25] Kryatov S V, Rybak - Akimova E V, Meyer F, Pritz - kow H. Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 8, 1581.
- [26] Domasevitch K V, Sieler J, Rusanov E B, Chernega A N. Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, 628, 51.
- [27] Fang Y Y, Liu H, Du M, Guo Y M, Bu X H. J. Mol. Struct., 2002, 608, 229.
- [28] Tse W C, Boger D L. Acc. Chem. Res., 2004, 34, 61.
- [29] Chaviara A T, Cox P J, Repana K H, Pantazaki A A, Papazisis K T, Kortsaris A H, Kyriakidis D A, Niko - lov G S, Bolos C A J. Inorg. Biochem., 2005, 99, 467.
- [30] Chouai A, Wicke S E, Turro C, Bacsa J, Dunbar K D, Wang D, Thummel R P. Inorg. Chem., 2005, 44, 5996.
- [31] Sundberg R J, Martin R B. Chem. Rev., 1974, 74, 471.
- [32] Teng M K, Usman N, Frederick C A, Wang A H. J. Nucleic Acids Res., 1988, 16, 2671.
- [33] Aymami J, Nunn C M, Neidle S. Nucleic Acids Res., 1999, 27, 2691.
- [34] Parkinson J A, Barber J, Douglas K T, Rosamond J, Sharples D. Biochemistry, 1990, 29, 10181.