

## تهیه، شناسایی و مطالعه رفتار حرارتی کمپلکس پراورشی مس (II) با لیگاند تریازولی

سید قربان حسینی<sup>\*</sup>، کیوان معینی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۲- دکتری دانشگاه پیام نور

(تاریخ وصول: ۹۷/۸/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۲۰)

### چکیده

در این کار پژوهشی کمپلکس جدید پراورشی مس با لیگاند ۵،۴-دی‌آمینو-۳-متیل-۱H-۴،۲،۱-تری‌آزول-۱-یوم کلرید ( $[Cu(\mu-DAMT)Cl_2]_2$ ) تهیه و با استفاده از روش‌های طیفی (FT-IR)، فیزیکی (هدایت‌سنجی و نقطه ذوب) و تجزیه عنصری شناسایی شد. بررسی داده‌های طیفی و خواص فیزیکی ترکیب حاصل اثبات‌کننده تشکیل یک کمپلکس دو هسته‌ای از مس (II) است. در ساختار پیشنهادی کمپلکس، اتم مس دارای عدد کثوردیناسیون چهار و هندسه مسطح مربعی است. رفتار حرارتی کمپلکس و لیگاند آزاد با استفاده از نمودار TGA/DSC مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی پراورشی بودن ماهیت کمپلکس را اثبات می‌کند. بر اساس این داده‌ها تخریب کمپلکس همراه با آزادسازی  $279.08 \text{ Jg}^{-1}$  انرژی است.

واژه‌های کلیدی: تری‌آزول، کمپلکس مس، رفتار حرارتی، کمپلکس پراورشی، شناسایی طیفی.

## Synthesis, Characterization and Thermal Study of a High Energetic Copper(II) Complex with Triazolic Ligand

S. G. Hosseini<sup>\*</sup>, K. Moeni

Malek-Ashtar University of Technology

(Received: 11/20/2018, Accepted: 6/10/2019)

### Abstract

A new high energetic copper(II) complex,  $[Cu(\mu-DAMT)Cl_2]_2$ , was prepared by the reaction of 4,5-diamino-3-methyl-4H-1,2,4-triazol-1-ium chloride (DAMT.HCl) with copper(II) nitrate and identified by elemental analysis, spectral characterization (FT-IR), melting point and molar conductivity. The spectral and physical characterizations of the product confirm the formation of a binuclear structure of copper(II). In the predicted structure of the complex, copper atom has a coordination number of four with a square planar geometry and  $CuN_2Cl_2$  environment. In the copper complex, the DAMT ligand acts as  $N_2$ -donor through its 2 and 3 triazolic  $sp^2$  nitrogen atoms. The amine nitrogen atoms do not participate in the coordination process. Thermal property of the ligand and complex was studied by TGA/DSC thermogram. These data reveals that although the salty ligand has an endothermic decomposition whilst after coordination to the copper atom, forms a high energetic complex with exothermic decomposition. This complex releases  $-279.08 \text{ Jg}^{-1}$  energy during the second step of decomposition in thermal range of 262-271 °C.

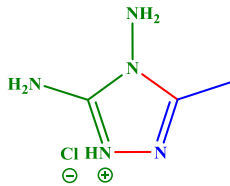
**Keywords:** Triazole, Copper Complex, Thermal Behavior, High Energetic Complex, Spectral Characterization.

\* Corresponding Author E-mail: hoseinitol@yahoo.com

## ۱- مقدمه

شده که با وارد کردن یون‌های فلزی به ساختار مواد منجره آلی (به‌عنوان مثال ترکیبات ۶،۴،۲-تری‌نیتروفنول) سرعت سوختن ترکیبات افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند مربوط به خاصیت کاتالیزوری یون‌های فلزی باشد [۱۸]. در برخی موارد، کئوردینه کردن ترکیب پراثری به یک یون فلزی باعث افزایش پایداری و کاهش حساسیت ماده منفجره می‌شود که این امر باعث افزایش ایمنی در حمل و نقل و فرآیند ریخته‌گری ترکیب می‌شود [۲۰]. از بین ترکیبات کئوردیناسیونی پراثری، به دلیل ویژگی‌هایی مانند، چگالی و سختی بالا، پایداری حرارتی و فیزیکی مناسب بسیار مورد توجه هستند [۲۶-۲۱]. ترکیبات MOFs دارای واحدهای ترازولی مانند ۴-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول [۲۱] و ۳-هیدرازینو-۴-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول [۲۷] تهیه شده و ماهیت پراثری بودن آن‌ها به اثبات رسیده است.

با توجه به جایگاه مهم ترکیبات تری‌آزولی و کمپلکس‌های آن‌ها در بین مواد پراثری و ارزیابی دقیق محتوای انرژی و تأثیر کمپلکس شدن بر محتوای انرژی، در این کار پژوهشی یک کمپلکس جدید تری‌آزولی مس (II)،  $[Cu(\mu-DAMT)Cl_2]_2$ ، با لیگاند ۵،۴-دی‌آمینو-۳-متیل-۴H-۴،۲،۱-تری‌آزولیوم کلراید (DAMT-HCl، شکل ۱)، تهیه و با استفاده از روش‌های شناسایی طیفی (FT-IR)، هدایت‌سنجی و تجزیه عنصری مورد شناسایی قرار گرفت و سپس رفتار حرارتی آن بررسی شد.



شکل ۱- ساختار لیگاند  $[Cu(\mu-DAMT)Cl_2]_2$ .

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش ترکیب‌های مس (II) نیترات سه‌آبه و اتانول ساخت شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفتند. لیگاند DAMT.HCl بر اساس روش گزارش شده در منابع تهیه و مورد استفاده قرار گرفت [۲۸].

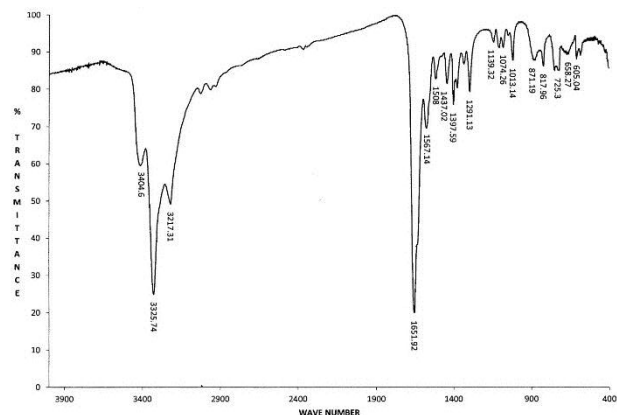
طیف‌های زیرقرمز ترکیبات به‌صورت قرص KBr، در بازه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه Nexus-670 ساخت شرکت Thermo Nicolet ثبت شدند. تعیین نقطه ذوب کمپلکس با استفاده از دستگاه Electrothermal 9100 انجام شد. هدایت محلول کمپلکس با غلظت  $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  در دستگاه هدایت‌سنج Herisau Metrohm مدل CH-9101 در حلال DMF و در دمای محیط ثبت شد. تجزیه عنصری ترکیب‌ها برای یافتن درصد عناصر کربن، نیتروژن و هیدروژن با استفاده از دستگاه Thermo Finnigan Flash Elemental Analyzer انجام شد. نمودارهای TGA/DSC ترکیبات با استفاده از دستگاه STA-780، با سرعت افزایش دمایی  $10\text{ K min}^{-1}$  و استفاده از گاز حامل آرگون با سرعت  $50\text{ mL min}^{-1}$  تهیه شدند.

تلاش‌های زیادی در زمینه‌ی تولید مواد پراثری کم‌حساس و پایدار حرارتی وجود دارد. این ترکیب‌ها بیشتر شامل مولکول‌های غنی از نیتروژن و یا اکسیژن هستند [۱]. تعیین محتوای انرژی این دسته از ترکیب‌ها از طریق محاسبه‌های رایانه‌ای به اندازه روش‌های آزمایشگاهی اهمیت دارد [۲ و ۳]. از طرفی تهیه مواد پراثری از پیش‌ماده‌های در دسترس و ارزان نیز یکی دیگر از شاخص‌های مهمی است که باید در طراحی فرمولاسیون مد نظر داشت [۴ و ۵]. در طراحی مواد پراثری باید به نقش گروه‌های عاملی مختلف توجه داشت به‌عنوان مثال وجود مشتق‌های بنزن در ساختار ترکیب‌های پراثری از ماهیت جذب رطوبت این ترکیب‌ها کاسته و همچنین باعث کاهش هزینه و حساسیت به فشار، شوک و اصطکاک در مواد منفجره می‌شود [۶ و ۷].

حلقه‌های هتروسیکلی پنج‌عضوی آزولی به دلیل غنی بودن از نیتروژن جزو مواد پراثری محسوب می‌شوند [۸ و ۹]. در نتیجه این ترکیب‌ها در طول تاریخ همواره برای کاربردهای نظامی و غیر نظامی مانند، پیش‌رانه راکت و موشک، سوخت‌های پیروروشی بدون دود و خاموش‌کننده‌های آتش استفاده می‌شدند [۱۰ و ۱۱]. ترکیب‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول به‌عنوان مواد منفجره با کارایی بالا به دلیل داشتن گرمای تشکیل مثبت با مقدار زیاد مورد توجه هستند. این گرمای تشکیل زیاد ناشی از پیوندهای نیتروژن - نیتروژن و کربن - نیتروژن حلقه تحت فشار است [۱۲ و ۱۳]. وجود آروماتیسیته در حلقه باعث ایجاد پایداری گرمایی برای این دسته از ترکیب‌ها می‌شود. متأسفانه، دو خاصیت قدرت بالای انفجار و حساسیت کم در جهت عکس هم در یک ماده منفجره رفتار می‌کنند، یعنی معمولاً موادی که قدرت و کارایی بالای انفجاری دارند دارای حساسیت زیاد و پایداری کم بوده و در نتیجه برای حمل مطمئن و بی‌خطر مناسب نیستند در حالی که در مواد پایدار با حساسیت کم، قدرت انفجار کاهش می‌یابد [۱۴ و ۱۵]. بالا بودن چگالی و تعادل اکسیژن در تری‌آزول‌ها از شاخص‌های مهمی است که باعث بهبود عملکرد انفجار در این ترکیب‌ها می‌شود. به این منظور می‌توان با وارد کردن گروه‌های نیترو به ساختار ترکیب، باعث افزایش تعادل اکسیژن و چگالی شد [۱۶ و ۱۷].

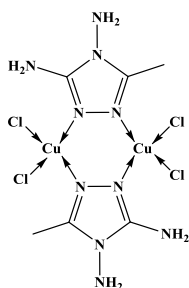
وارد کردن اتم فلزی به ساختار ترکیبات پراثری و همچنین جایگاه آن‌ها در ترکیب (یون مخالف، محل اتصال ترکیب آلی به اتم فلزی)، باعث ایجاد تغییرات زیادی در شاخص‌های انفجاری آن‌ها می‌شود [۱۸]. به‌عنوان مثال با افزودن فلزات پتاسیم، روی و سرب به ۶،۴،۲-تری‌نیتروتری‌فنول سرعت احتراق این ترکیب در فشار ۲ MPa از  $16/9\text{ gr/s.cm}^2$  (سرب) افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. استفاده از مکمل‌های سوخت دارای ترکیبات فلزی در مهمات نظامی به منظور افزایش کارایی آن‌ها بسیار رایج است [۱۹]. مواد پراثری دارای اتم فلزی در ساختار خود به دو دسته کلی نمک‌های ترکیبات آلی و ترکیبات کئوردیناسیونی تقسیم می‌شوند [۱۸]. مشاهده

نزدیک به  $2960 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی C-H گروه متیل حلقه تری آزولی را نشان می‌دهد. نوار موجود در فرکانس  $1652 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی گروه ایمین حلقه تری آزولی نسبت داد که مقدار این فرکانس نشان دهنده وجود رزونانس در حلقه تری آزولی است. همچنین ارتعاشات مربوط به پیوند N-N در فرکانس  $1074 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است.



شکل ۲- طیف FT-IR کمپلکس  $[\text{Cu}(\mu\text{-DAMT})\text{Cl}_2]_2$

افزون بر داده‌های طیفی جهت پیشنهاد ساختار کمپلکس، هدایت مولی آن مورد بررسی قرار گرفت و مولکولی بودن آن تأیید شد. تجزیه عنصری نسبت لیگاند به فلز را به صورت ۱:۱ نشان می‌دهد. بررسی داده‌های CSD [۲۹] نشان می‌دهد که دو اتم نیتروژن ایمینی حلقه فعال تر از سایر اتم‌های نیتروژن بوده و احتمال کئوردیناسیون آن‌ها بالاتر است. همچنین امکان کئوردینه شدن هم‌زمان آن‌ها به یک مرکز فلزی به دلیل ناپایداری کیلیت سه‌عضوی وجود ندارد در نتیجه می‌توان یک کمپلکس دوهسته‌ای را برای آن در نظر گرفت. به این ترتیب ساختاری برای این کمپلکس پیشنهاد می‌شود که در آن اتم مس دارای عدد کئوردیناسیون چهار است (شکل (۳)).



شکل ۳- ساختار کمپلکس  $[\text{Cu}(\mu\text{-DAMT})\text{Cl}_2]_2$

با توجه به اینکه هندسه غالب برای یون مس(II) با عدد کئوردیناسیون چهار به صورت مسطح مربعی تعیین شده است [۳۰]، به همین دلیل این ساختار برای کمپلکس پیشنهاد می‌شود. البته باید توجه داشت که به دلیل توانایی پل شدن یون‌های کلرید بین مراکز فلزی، احتمال تشکیل ساختارهای پلیمری و یا چند هسته‌ای نیز وجود دارد.

## ۲-۲- روش تهیه لیگاند ۵،۴-دی‌آمینو-۳-متیل-۴H-۱،۲،۴-تری آزول-۱-یوم کلرید، (DAMT.HCl)

۶/۲۵ گرم (۰/۰۵ مول) از ۳،۱-دی‌آمینوگوانیدین هیدروکلرید به ۸ میلی‌لیتر اسید استیک گلاسیال اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  رفلکس شد. پس از سرد شدن رسوبات سفید رنگی به دست آمدند که با افزودن اتانول به مخلوط واکنش مقدار آن‌ها افزایش پیدا کرد و سپس صاف شدند. با استفاده از متانول، رسوبات تبلور مجدد شدند. با تبخیر آهسته حلال، بلورهای بی‌رنگ لیگاند تشکیل و صاف شدند.

## ۳-۲- روش تهیه کمپلکس بیس(II)-۵-متیل-۴H-۱،۲،۴-تری آزول-۴،۳-دی‌آمین(دی‌کلرومس(II))، $[\text{Cu}(\mu\text{-DAMT})\text{Cl}_2]_2$

۰/۵۰ گرم (۳/۳۴ میلی‌مول) لیگاند DAMT.HCl در ۱۵ میلی‌لیتر مخلوط آب/اتانول ۲:۱ حل شد و به محلول ۰/۸۱ گرم (۳/۳۴ میلی‌مول) مس(II) نیترات سه‌آبه در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  رفلکس شد و یک رسوب سبز روشن در محلول تشکیل شد. بعد از سرد شدن محلول این رسوبات صاف و سپس در دمای محیط خشک شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند. بازده برابر با ۳۸٪ (۰/۳۱ گرم)، نقطه تخریب برابر با  $276^\circ\text{C}$ ، تجزیه عنصری برای  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{10}$  (کربن برابر با ۱۴/۲۳ (۱۴/۵۵)، هیدروژن برابر با ۲/۷۸ (۲/۸۵) و نیتروژن برابر با ۲۸/۴۴ (۲۸/۲۹) تعیین شد (مقادیر نظری در داخل پارانتر آورده شده‌اند). نوارهای مهم طیف FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۳۲۶ ( $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$ ), ۳۲۱۷ ( $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$ ), ۲۹۶۱ ( $\nu \text{CH}$ ), ۱۶۵۲ ( $\nu \text{C=N}$ ), ۱۵۶۷ ( $\delta_{\text{as}} \text{NH}_2$ ), ۱۴۳۷ ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ ), ۱۳۹۸ ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$ ), ۱۰۷۴ ( $\nu \text{NN}$ ). هدایت مولی در حلال DMF و غلظت  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 9.37 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ .

## ۳- نتایج و بحث

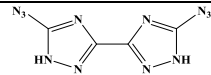
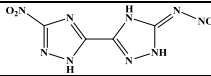
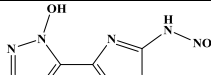
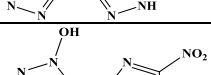
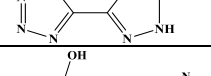
از واکنش لیگاند ۵،۴-دی‌آمینو-۳-متیل-۴H-۱،۲،۴-تری آزول-۱-یوم کلرید با محلول آب/اتانولی مس(II) نیترات با نسبت مولی ۱:۱ کمپلکس سبز رنگ به دست آمد.

### ۳-۱- تفسیر داده‌های طیفی

وجود دو پیک در طیف FT-IR کمپلکس (شکل (۲)) در محدوده  $3200-3300 \text{ cm}^{-1}$  وجود گروه آمینی نوع اول را اثبات می‌کند که به ترتیب می‌توان به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن این گروه نسبت داد. این پیک‌ها نسبت به طیف لیگاند آزاد [۲۸] به ترتیب در حدود ۹۵ و  $47 \text{ cm}^{-1}$  به سمت فرکانس‌های بالاتر جابه‌جا شده‌اند. این جابه‌جایی می‌تواند به دلیل کاهش توتومری آمین-ایمین [۲۸] در اثر اتصال اتم نیتروژن حلقه تری آزولی به اتم مس صورت گرفته باشد. علاوه بر ارتعاشات کششی گروه آمینی، ارتعاشات خمشی این گروه در فرکانس  $1567 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. یک نوار ضعیف در ناحیه

مرحله تجزیه (محدوده ۸۰۰-۵۳۰) کاهش وزن معادل با ۲۶/۴۶٪ را نشان می‌دهد که برابر با درصد وزنی اتم‌های کلرید موجود در کمپلکس است (۲۸/۶۴٪). با افزایش دما به بالاتر از ۸۰۰ درجه سلسیوس کاهش در جرم صورت نمی‌گیرد. جرم باقیمانده در این محدوده برابر با ۲۶/۳۰ درصد است که معادل با جرم دو اتم مس ترکیب است (۲۵/۶۷٪ محاسبه شده) که مطابقت درصد عملی و نظری تشکیل مس عنصری را تأیید می‌کند. بررسی منابع نشان می‌دهد که مقدار انرژی آزاد شده از تجزیه کمپلکس مس ( $-279/08 \text{ Jg}^{-1}$ ) در مقایسه با ترکیبات مشابه (جدول (۱)) پایین است در حالی که بازه دمایی تجزیه کمپلکس مس نسبت به این ترکیبات کم است ( $9^\circ\text{C}$ ) که باعث تیز شدن نوار مربوطه در طیف DSC ترکیب شده است و نشان دهنده آزاد شدن سریع انرژی تجزیه این ترکیب است. یکی دیگر از ویژگی‌های کمپلکس مس نسبت به ترکیبات جدول (۱) بالا بودن دمای تجزیه آن است که ایمنی فرآیند تهیه آن را افزایش می‌دهد.

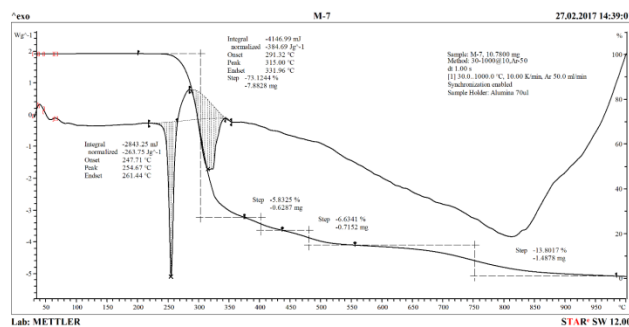
**جدول ۱- ویژگی‌های حرارتی و محتوی انرژی برخی از ترکیبات تری‌آزولی.**

مرجع	Endset (°C)	Onset (°C)	انرژی تجزیه ( $\text{Jg}^{-1}$ )	ساختار ترکیب
[۳۲]	۲۲۳	۲۰۱	۴۵۳۲	
[۳۳]	۱۶۸	۱۵۰	۱۵۷۷	
[۳۴]	۱۳۲	۱۱۶	۲۵۰۲	
[۳۴]	۲۳۷	۱۵۲	۲۳۳۵	
[۳۴]	۲۰۳	۱۴۴	۴۱۸۰	

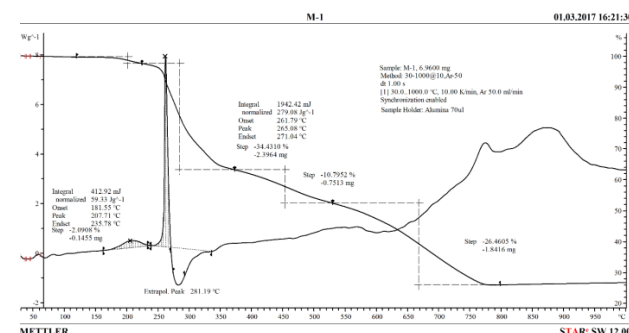
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کمپلکس جدید بیس ( $\mu$ -(۵-متیل-۴H-تری‌آزول-۳،۴-دی‌آمین)دی‌کلرومس(II))،  $[\text{Cu}(\mu\text{-DAMT})\text{Cl}_2]_2$ ، تهیه و با استفاده از داده‌های طیفی (FT-IR)، فیزیکی (هدایت‌سنجی، نقطه ذوب) و تجزیه عنصری شناسایی شدند. همچنین رفتار حرارتی (TGA/DSC) این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. بررسی داده‌ها نشان می‌دهد که لیگاند کاتیونی در طی فرآیند کنوردینه شدن به صورت خنثی تبدیل می‌شود. همچنین ساختار هندسی اطراف اتم مس به صورت یک ساختار مسطح مربعی تعیین شد. نمودارهای حرارتی کمپلکس پایداری حرارتی آن را تا دمای  $182^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد و پراثری بودن ماهیت این ترکیب را اثبات می‌کنند. مقایسه نمودار TGA/DSC کمپلکس با لیگاند آزاد نشان می‌دهد که لیگاند ماهیت

نمودار TGA/DSC مربوط به لیگاند (شکل (۴)) پایداری حرارتی آن را تا دمای  $291^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. قبل از تخریب لیگاند، ذوب شدن در محدوده  $248-261^\circ\text{C}$  صورت می‌گیرد و مقدار انرژی لازم برای ذوب شدن،  $263/75 \text{ Jg}^{-1}$  است. نمودار تجزیه لیگاند شامل چهار مرحله تجزیه است که قسمت عمده ترکیب (۷۳٪) در مرحله اول و بازه دمایی  $291-332^\circ\text{C}$  تخریب می‌شود. بررسی منابع نشان می‌دهد که یکی از محتمل‌ترین واکنش‌های تجزیه لیگاند مربوط به شکستن پیوندهای C-N و N-N (پیوندهای قرمز رنگ در شکل (۱)) است [۳۱]. در اثر این تجزیه دو واحد مجزا تشکیل می‌شود که جرم بزرگ‌ترین واحد برابر با ۷۳٪ از جرم کل لیگاند است که با نتایج حاصل از نمودار TGA مطابقت می‌کند. این مرحله از تخریب گرماگیر بوده و با جذب انرژی برابر با  $384/69 \text{ Jg}^{-1}$  همراه است. تخریب کامل لیگاند با افزایش دمای تا  $1000^\circ\text{C}$  به اتمام می‌رسد. نمودار TGA/DSC مربوط به کمپلکس (شکل (۵)) پایداری حرارتی آن را تا دما  $182^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار TGA/DSC لیگاند DAMT.HCl



شکل ۵- نمودار TGA/DSC کمپلکس  $[\text{Cu}(\mu\text{-DAMT})\text{Cl}_2]_2$

این نمودار شامل چهار مرحله تجزیه است. در مرحله اول، جرم بسیار کمی (۲/۰۹٪) از ترکیب همراه با آزادسازی انرژی ( $-59/33 \text{ Jg}^{-1}$ ) تجزیه می‌شود که می‌تواند مربوط به مقدار ناچیز حلال اتانول جذب شده توسط محصول باشد. مرحله دوم (محدوده  $271-262^\circ\text{C}$ ) تجزیه همراه با آزادسازی انرژی است ( $-279/08 \text{ Jg}^{-1}$ ). این مشاهده پراثری بودن این کمپلکس را اثبات می‌کند. مجموع جرم‌های از دست رفته مراحل ۲ و ۳ برابر با ۴۵/۲۳٪ است که معادل با جرم دو مول لیگاند موجود در کمپلکس دوهسته‌ای مس است (۴۵/۶۴٪ محاسبه شده) که نشان می‌دهد لیگاند DAMT طی دو مرحله تجزیه می‌شود. آخرین

- [15] Mazur, L.; Koziol, A. E.; Modzelewska-Banachiewicz, B. "4-(4-Methylphenyl)-3-(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazole"; *Acta Crystallogr.* 2007, E63, o3455.
- [16] Hitotsuyanagi, Y.; Motegi, S.; Fukaya, H.; Takeya, K. "A cis Amide Bond Surrogate Incorporating 1,2,4-Triazole"; *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3266-3271.
- [17] Ikee, Y.; Hashimoto, K.; Kamino, M.; Nakashima, M.; Hayashi, K.; Sano, S.; Shiro, M.; Nagao, Y. "Synthesis of New Quinolone Antibiotics Utilizing Azetidine Derivatives Obtained from 1-Azabicyclo[1.1.0]butane"; *Chem. Pharm. Bull.* 2008, 56, 346-356.
- [18] Fogelzang, A.; Serushkin, V.; Sinditskii, V.; Egorshv, V.; Shchipin, Y.; Tropynin, V. "Combustion and Properties of Energetic Materials Database - The Second Issue"; 36<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1998, AIAA-98-0451
- [19] Gottfried, J. L. "Laser-Induced Air Shock From Energetic Materials (LASEM) Method for Estimating Detonation Performance: Challenges, Successes and Limitations"; *AIP Conf. Proc.* 2018, 1979, 100014.
- [20] Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. "Synthesis and Characterization of 3,3'-Bis(Dinitromethyl)-5,5'-Azo-1H-1,2,4-Triazole"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1453-1457.
- [21] Wu, B. D.; Zhang, T. L.; Li, Y. L.; Tong, W. C.; Zhou, Z. N.; Zhang, J. G.; Yang, L. "Energetic Compounds Based on 4-Amino-1, 2, 4-Triazole (ATZ) and Picrate (PA): [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](PA)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O and [Zn(ATZ)<sub>3</sub>](PA)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 2209-2215.
- [22] Yang, Q.; Lu, J. Y. "A New Tri-Nuclear Ag(I)-MOF as Potential Energetic Materials Constructed Using (1e)-N'-Hydroxy-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl) Ethanimidamide and Nitrates"; *Inorg. Chem. Commun.* 2017, 84, 33-35.
- [23] Zhang, Q.; Shreeve, J. N. M. "Metal-Organic Frameworks as High Explosives: A New Concept for Energetic Materials"; *Angew. Chem.* 2014, 53, 2540-2542.
- [24] Li, W.; Wang, K.; Qi, X.; Jin, Y.; Zhang, Q. "Construction of a Thermally Stable and Highly Energetic Metal-Organic Framework as Lead-Free Primary Explosives"; *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 1896-1902.
- [25] Shang, Y.; Jin, B.; Peng, R.; Liu, Q.; Tan, B.; Guo, Z.; Zhao, J.; Zhang, Q. "A Novel 3D Energetic MOF of High Energy Content: Synthesis and Superior Explosive Performance of a Pb(II) Compound with 5,5'-Bistetrazole-1,1'-Diolate"; *Dalton Trans.* 2016, 45, 13881-13887.
- [26] Wu, Q.; Kou, B.; Zhang, Z.; Hang, Z.; Zhu, W. "The Search for New Powerful Energetic Transition Metal Complexes Based on 3,3'-Dinitro-5,5'-Bis-1,2,4-Triazole-1,1'-Diolate Anion: a DFT Study"; *J. Mol. Model.* 2017, 23, 254.
- [27] Xu, C.-X.; Yin, X.; Jin, X.; He, P.; Qin, J.; Zhang, J.-G.; Jiao, J.-S. "Two Coordination Polymers with 3-Hydrazino-4-Amino-1,2,4-triazole as Ligand: Synthesis, Crystal Structures, and Non-Isothermal Kinetic Analysis"; *J. Coord. Chem.* 2014, 67, 2004-2015.
- [28] Hakimi, M.; Maeder, M.; Lawrence, G. A. "Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of a Tricadmium Complex of 3,4-Diamino-5-Methyl-1,2,4-triazole"; *J. Coord. Chem.* 2011, 64, 105-114.
- [29] Allen, F. H. "The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising"; *Acta Crystallogr.* 2002, B58, 380-388.
- [30] Moeini, K. "Template-Direct Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Macrocyclic Copper(II) Complexes and Synthesis of Copper(II) and Silver(I) Complexes with 2-Hydroxybenzamide-Based Ligands and Preparation of Nano
- پیرازولی ندارد ولی در اثر کثوردینه شدن به مس(II) می تواند یک ترکیب پیرازولی را ایجاد کند.
- ### مراجع
- [1] Stam, C. H.; Van-Der-Plas, H. C. "4-Amino-3-(2-Aminophenyl)-4H-1,2,4-Triazole"; *Acta Crystallogr.* 1976, B32, 1288-1290.
- [2] Salgado-Zamora, H.; Reyes, A.; Terrón, O.; Campos, M. E.; Jiménez, R.; Jiménez, H. "An Unexpected Preferred Crowded Conformation in 1-Aryl-2-(3-Methyl-1,2,4-Triazol-4-Yl)Ethanol Derivatives"; *Heterocycl. Commun.* 2002, 8, 553-558.
- [3] Carpy, A.; Saux, M.; Montagut, M. "Structure of 3-(2,6-Dichlorobenzylidenehydrazino)-1,2,4-triazol-4-amine: Nebidrazine (FLA-136), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>"; *Acta Crystallogr.* 1984, C40, 1265-1267.
- [4] Tardito, S.; Bussolati, O.; Maffini, M.; Tegoni, M.; Giannetto, M.; Dall'asta, V.; Franchi-Gazzola, R.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Mucchino, C.; Mori, G.; Marchiò, L. "Thioamido Coordination in a Thioxo-1,2,4-Triazole Copper(II) Complex Enhances Nonapoptotic Programmed Cell Death Associated with Copper Accumulation and Oxidative Stress in Human Cancer Cells"; *J. Med. Chem.* 2007, 50, 1916-1924.
- [5] Li, S. H.; Shi, H. G.; Sun, C. H.; Li, X. T.; Pang, S. P.; Yu, Y. Z.; Zhao, X. Q. "Synthesis and Crystal Structure of Nitrogen-rich Compound: 2,5,2'-Triazido-1,1'-Azo-1,3,4-Triazole"; *J. Chem. Crystallogr.* 2009, 39, 13-16.
- [6] Jiang, Y. L.; Wang, Y. L.; Lin, J. X.; Liu, Q. Y.; Lu, Z. H.; Zhang, N.; Jia Jia, W.; Li, L. Q. "Syntheses, Structures and Properties of Coordination Polymers of Cadmium(II) with 4-Methyl-1,2,4-Triazole-3-Thiol Ligand"; *Cryst. Eng. Comm.* 2011, 13, 1697-1706.
- [7] Guin, S.; Rout, S. K.; Gogoi, A.; Nandi, S.; Ghara, K. K.; Patel, B. K. "Desulfurization Strategy in the Construction of Azoles Possessing Additional Nitrogen, Oxygen or Sulfur Using a Copper(I) Catalyst"; *Adv. Synth. Catal.* 2012, 354, 2757-2770.
- [8] Maliszewska-Guz, A.; Wujec, M.; Pitucha, M.; Dobosz, M.; Chodkowska, A.; Jagiełło-Wójtcz, E.; Mazur, L.; Koziol, A. E. "Cyclization of 1-[[[4-Methyl-4H-1,2,4-Triazol-3-yl]Sulfanyl]Acetyl]Thiosemicarbazides to 1,2,4-Triazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives and Their Pharmacological Properties"; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2005, 70, 51-62.
- [9] Graf, H.; Klebe, G. "3-Aroyl-1-aryl-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazole, Untersuchung des Bildungswegs durch Röntgenstrukturanalyse und Molecular Modelling"; *Chem. Ber.* 1987, 120, 965-977.
- [10] Guin, S.; Rout, S. K.; Khatun, N.; Ghosh, T.; Patel, B. K. "Tandem Synthesis of [1,2,4]-Triazoles Mediated by Iodine- A Regioselective Approach"; *Tetrahedron* 2012, 68, 5066-5074.
- [11] Lässig, D.; Lincke, J.; Gerhardt, R.; Krautscheid, H. "Solid-State Syntheses of Coordination Polymers by Thermal Conversion of Molecular Building Blocks and Polymeric Precursors"; *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6180-6189.
- [12] Mazur, L.; Koziol, A. E.; Modzelewska-Banachiewicz, B. "C-H...N Contacts in 4-Phenyl-3-(4-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazole"; *Acta Crystallogr.* 2004, E60, o2287-o2289.
- [13] Xu, C. X.; Zhang, J. G.; Yin, X.; Jin, X.; Li, T.; Zhang, T. L.; Zhou, Z. N. "Cd(II) Complexes with Different Nuclearity and Dimensionality Based on 3-Hydrazino-4-Amino-1,2,4-Triazole"; *J. Solid State Chem.* 2015, 226, 59-65.
- [14] Lincke, J.; Lässig, D.; Kobalz, M.; Bergmann, J.; Handke, M.; Möllmer, J.; Lange, M.; Roth, C.; Möller, A.; Staudt, R.; Krautscheid, H. "An Isomorphous Series of Cubic, Copper-Based Triazolyl Isophthalate MOFs: Linker Substitution and Adsorption Properties"; *Inorg. Chem.* 2012, 51, 7579-7586.

- [33] Dippold, A. A.; Klapötke, T. M.; Oswald, M. "Asymmetrically Substituted 5,5'-Bistriazoles - Nitrogen-Rich Materials with Various Energetic Functionalities"; Dalton Trans. 2013, 42, 11136-11145.
- [34] Dippold, A. A.; Izsák, D.; Klapötke, T. M. "A Study of 5-(1,2,4-Triazol-C-yl)tetrazol-1-ols: Combining the Benefits of Different Heterocycles for the Design of Energetic Materials"; Chem. Eur. J. 2013, 19, 12042-12051.
- Particles Containing Copper and Silver by Solvothermal Method"; Payame Noor Univ., Mashhad, 2015.
- [31] Kowhakul, W.; Inoue, D.; Nakagawa, Y.; Masamoto, H.; Shigematsu, M. "Thermal Decomposition Mechanisms of 1H-1,2,4-Triazole Derivatives: A Theoretical Study"; J. Loss. Prevent. Proc. 2017, 50, 37-54.
- [32] Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. "Nitrogen-Rich Bis-1,2,4-Triazoles - A Comparative Study of Structural and Energetic Properties"; Chem. Eur. J. 2012, 18, 16742-16753.