

文章编号: 1006-9941(2001)02-0073-04

苦味酸氨基脲盐的制备与分子结构的研究

杨利¹, 张同来¹, 张建国¹, 邵兵¹, 冯长根¹, 郁开北²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 中国科学院成都分院分析测试中心, 四川 成都 610041)

摘要: 研究了苦味酸氨基脲盐的制备方法, 并用元素分析、IR、DSC 和 X 射线衍射对其进行了结构表征。其分子式为: $(\text{H}_2\text{NCONHNH}_3)^+ [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]^-$ 。晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 的空间群, 晶体学参数为: $a = 5.024(1) \text{ \AA}$, $b = 10.209(1) \text{ \AA}$, $c = 11.551(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 79.00(1)^\circ$, $\beta = 81.11(1)^\circ$, $\gamma = 82.47(1)^\circ$; $V = 571.42(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.162 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 312$, $R_1 = 0.0324$, $Rw_2 = 0.0874$ 。

关键词: 苦味酸氨基脲盐; 制备; 晶体结构; 分子结构

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

1 引言

2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸, PA), 是一种具有强酸性的硝基酚化合物。它与铅、钡、铁、镍等金属生成苦味酸金属盐, 也易与氨或胺形成相关的盐。其盐类在火炸药方面有很重要的用途, 因而引起了人们的关注^[1-3]。但是目前还没有见到苦味酸与氨基脲形成苦味酸氨基脲盐的报道, 为了研究苦味酸盐的结构和性能的关系, 我们制备了苦味酸氨基脲盐, 并培养了单晶, 分析了它的分子结构。

2 实验

2.1 试剂及仪器

试剂: PA 和氨基脲盐酸盐都是工业品重结晶后得到的。

仪器: Carlo Erba1106 型全自动微量有机元素分析仪; Perkin-Elmer683 型红外光谱仪; Siemens P4 型四圆衍射仪; PCT-2G 型热天平, CDR-1G 型差示扫描量热分析仪。

2.2 苦味酸氨基脲盐的制备

取 0.03 mol 的氨基脲盐酸盐, 加入 100 mL 的蒸馏水, 使之完全溶解。取适量的 NaOH, 加入到氨基脲盐酸盐的溶液中, 调节其 pH 值至 8 左右, 并在水浴中

加热至 60 °C, 赶走氯化氢气体。在反应液中加入相同计量比的苦味酸, 搅拌, 反应 10 min 后, 停止反应、冷却, 反应液中产生大量的黄色沉淀。抽滤、干燥, 即可得到黄色的苦味酸氨基脲盐。

2.3 苦味酸氨基脲盐单晶的培养

取适量的苦味酸氨基脲盐, 分散于适量的蒸馏水中, 加热至 50 °C, 使之充分溶解, 冷却后, 过滤, 将滤液放在 30 °C 的培养箱中, 5 d 后即可得到黄色的苦味酸氨基脲盐晶体。

2.4 单晶结构测定

选取尺寸为 0.48 mm × 0.44 mm × 0.40 mm 的单晶进行晶体结构测定。在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用 MoK_α 射线、石墨单色器, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 在 $4.09^\circ \leq \theta \leq 15.59^\circ$ 的范围内, 用 25 个衍射点精确测定晶胞参数和取向矩阵。在 296(2) K 下, 扫描范围: $1.81^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$, $h = 0 \sim 6$, $k = -12 \sim 12$, $l = -14 \sim 14$, 以 ω 扫描方式扫描, 共收集衍射点 2604 个, 其中独立衍射点 2244 个 ($R_{\text{int}} = 0.0079$)。选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 1920 个可观察点用于结构测定和修正。数据经 L_p 因子校正, 未经吸收校正。

该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。所得晶体学参数为: $a = 5.024(1) \text{ \AA}$, $b = 10.209(1) \text{ \AA}$, $c = 11.551(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 79.00(1)^\circ$, $\beta = 81.11(1)^\circ$, $\gamma = 82.47(1)^\circ$; $V = 571.42(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.162 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 312$ 。晶体结构测定中, 非氢原子坐标由直接法获得, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构由全矩阵最小二乘法优化, 氢原子

收稿日期: 2001-01-18; 修回日期: 2001-03-26

作者简介: 杨利(1972-), 女, 博士研究生, 从事材料化学及其应用的研究。

采用各向同性热参数,其它原子均采用各向异性热参数修正,最终偏离因子 $R_1 = 0.0324$, $Rw_2 = 0.0874$ 。
 $W = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0456P)^2 + 0.1864P]^{-1}$, 其中 $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ 。最终差值 Fourier 图上的最高峰: $(\Delta\rho)_{\max} = 0.358 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰: $(\Delta\rho)_{\min} = -0.285 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。所有的计算都是在 Eclips/140 计算机上进行的。晶体结构的解析和结构修正分别使用 SHELXS97 和 SHELXL97 程序完成。非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 键长和键角数据列于表 2, 氢原子坐标和等效温度因子列于表 3。苦味酸氨基脒盐的分子结构和晶胞堆积如图 1 和图 2 所示。

2.5 苦味酸氨基脒盐的组成

元素分析结果, 实测值(%): N 27.45, C 27.20, H 2.28; 计算值(%): N 27.61, C 27.61, H 2.60。

DSC: 该盐的熔化峰温度为: 180.1 °C, 放热分解峰温度为: 196.9 °C。

IR: 1646 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动峰, 2913 ~ 3019 cm^{-1} 之间的宽带是由于 NH_3^+ 基中不对称的伸缩振动引起的; 1554, 1434 cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收峰; 3437, 3325, 3175 cm^{-1} 为 N—H 伸缩振动吸收峰; 1490, 1330 cm^{-1} 为 NO_2 的伸缩振动吸收峰^[4]。

表 1 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 与等效温度因子 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

原子	x	y	z	U_{eq}^1
O(1)	2270(2)	9876(1)	3468(1)	32(1)
O(2)	-2454(2)	11502(1)	3660(1)	46(1)
O(3)	-1625(3)	13579(1)	3207(1)	61(1)
O(4)	3228(3)	14615(1)	-845(1)	49(1)
O(5)	7185(3)	13518(1)	-1110(1)	44(1)
O(6)	9250(2)	9313(1)	1405(1)	47(1)
O(7)	5807(2)	8233(1)	2159(1)	42(1)
O(8)	2135(2)	13885(1)	5490(1)	31(1)
N(1)	-1090(3)	12393(1)	3106(1)	35(1)
N(2)	4899(3)	13676(1)	-545(1)	34(1)
N(3)	6828(2)	9277(1)	1751(1)	29(1)
N(4)	2288(3)	11674(1)	5389(1)	38(1)
N(5)	-1635(3)	12813(1)	6065(1)	32(1)
N(6)	-3047(2)	14008(1)	6386(1)	29(1)
C(1)	2790(3)	10718(1)	2549(1)	26(1)
C(2)	1288(3)	12033(2)	2287(1)	29(1)
C(3)	1945(3)	12987(2)	1306(1)	31(1)
C(4)	4202(3)	12707(2)	508(1)	30(1)
C(5)	5829(3)	11497(2)	684(1)	28(1)
C(6)	5091(3)	10542(1)	1645(1)	26(1)
C(7)	1035(3)	12827(1)	5644(1)	25(1)

注: 1) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

表 2 部分键键长和键角

Table 2 Select bond lengths and angles

键	键长/ \AA	原子	键角/ $(^\circ)$
O(1) - C(1)	1.2480(17)	O(3) - N(1) - O(2)	123.35(14)
O(2) - N(1)	1.2303(18)	O(3) - N(1) - C(2)	117.95(14)
O(3) - N(1)	1.2289(18)	O(2) - N(1) - C(2)	118.71(13)
O(4) - N(2)	1.2236(18)	O(4) - N(2) - O(5)	122.59(13)
O(5) - N(2)	1.2378(18)	O(4) - N(2) - C(4)	119.30(14)
O(6) - N(3)	1.2237(17)	O(5) - N(2) - C(4)	118.11(13)
O(7) - N(3)	1.2247(16)	O(6) - N(3) - O(7)	123.10(13)
O(8) - C(7)	1.2481(17)	O(6) - N(3) - C(6)	117.88(12)
N(1) - C(2)	1.4576(19)	O(7) - N(3) - C(6)	119.00(12)
N(2) - C(4)	1.4416(19)	C(7) - N(5) - N(6)	117.52(12)
N(3) - C(6)	1.4562(18)	O(1) - C(1) - C(6)	124.02(13)
N(4) - C(7)	1.3222(19)	O(1) - C(1) - C(2)	124.55(13)
N(5) - C(7)	1.3554(19)	C(6) - C(1) - C(2)	111.30(12)
N(5) - N(6)	1.4115(17)	C(3) - C(2) - C(1)	124.55(13)
C(1) - C(6)	1.450(2)	C(3) - C(2) - N(1)	116.41(13)
C(1) - C(2)	1.454(2)	C(1) - C(2) - N(1)	119.04(13)
C(2) - C(3)	1.375(2)	C(2) - C(3) - C(4)	118.90(14)
C(3) - C(4)	1.382(2)	C(3) - C(4) - C(5)	121.55(13)
C(4) - C(5)	1.388(2)	C(3) - C(4) - N(2)	120.05(14)
C(5) - C(6)	1.370(2)	C(5) - C(4) - N(2)	118.40(13)
		C(6) - C(5) - C(4)	118.69(13)
		C(5) - C(6) - C(1)	124.93(13)
		C(5) - C(6) - N(3)	115.82(12)
		C(1) - C(6) - N(3)	119.24(12)
		O(8) - C(7) - N(4)	124.33(13)
		O(8) - C(7) - N(5)	120.33(13)
		N(4) - C(7) - N(5)	115.32(13)

表 3 氢原子坐标 ($\times 10^4$) 与等效温度因子 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 3 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

原子	x	y	z	U_{eq}
H(4A)	3973	11621	5098	4.5
H(4B)	1418	10978	5515	4.5
H(5N)	-2439	12103	6135	3.9
H(6A)	-2928	14021	7144	3.5
H(6B)	-4780	14046	6288	3.5
H(6C)	-2322	14711	5927	3.5
H(3)	888	13808	1181	3.8
H(5)	7390	11338	160	3.4

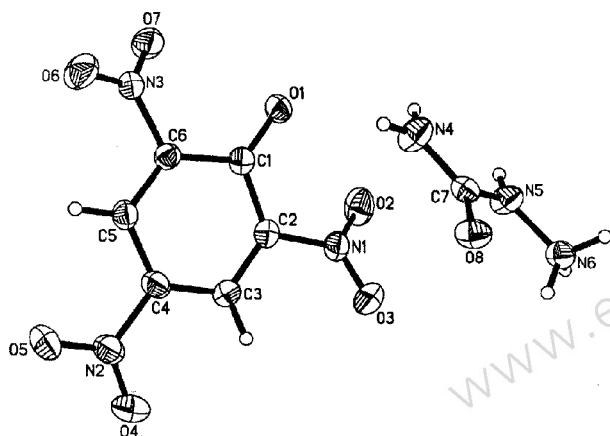


图1 苦味酸氨基脒盐的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of semicarbazide picric

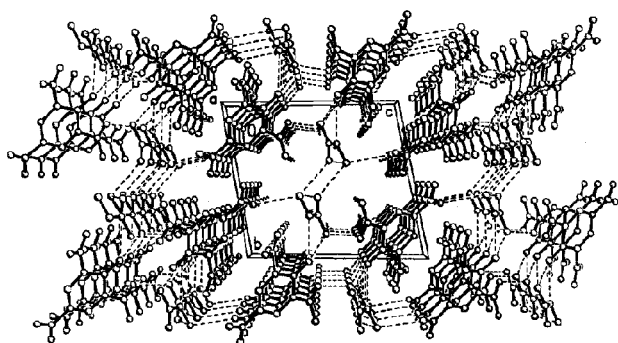


图2 苦味酸氨基脒盐的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of semicarbazide picric in crystal lattice

3 结构描述与讨论

由测试结果可知,苦味酸氨基脒盐的分子式应为: $(\text{H}_2\text{NCONHNH}_3)^+ [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]^-$, 其分子量为: 304.19。从图1和表2中看出,苦味酸氨基脒盐是由一个氨基脒正离子与一个苦味酸负离子相结合而成的离子型化合物。苦味酸在反应中失去了一个羟基的氢离子,形成苦味酸一价负离子。氨基脒盐酸盐在反应中,脱去了 Cl^- ,以氨基脒正离子的形式存在。由于氨基脒正离子中胂基 N5 的电负性比碳原子 C7 强,即增加了 N6 原子上的电子云密度,从而增强了 N6 原子结合质子的能力,将氢离子结合在 N6 基上,形成了 $-\text{NH}_3^+$ 型的氨基脒正离子,再与苦味酸负离子通过静电引力作用形成稳定的苦味酸氨基脒盐。同时在反应中伴有 HCl 气体被排放掉。

从图2中可以看出,由于不同形式氢键的作用,使

分子堆积成二维层状网络。晶胞中氢键参数如表4所示。

表4 分子间氢键的键长和键角
Table 4 Bond lengths and angles
of hydrogen bond between molecules

原子 D	原子 H	原子 A	D-H / (Å)	H...A / (Å)	D...A / (Å)	D-H...A / (°)
N4	H4B	O1	0.86	2.22	2.9511(18)	142.6
N4	H4A	O2	0.86	2.26	3.0625(18)	156.0
N5	H5N	O1	0.86	1.98	2.7463(16)	148.1
N6	H6A	O5	0.89	1.99	2.8583(18)	164.1
N6	H6B	O8	0.89	1.96	2.8015(17)	157.0
N6	H6C	O8	0.89	1.96	2.7754(16)	152.0

通过分子结构图解析可知,由 C7、N4 ~ N6、O8 组成的氨基脒正离子具有共面性,其平面方程为:

$$1.826x - 0.447y + 10.884z = 5.7527 \text{ (偏差为 } 0.0120 \text{ Å)}$$

由 C1 ~ C6、N1 ~ N3、O1 ~ O7 所组成的苦味酸负离子也具有共面性,其平面方程为:

$$3.546x + 5.616y + 8.217z = 9.0691 \text{ (偏差为 } 0.2047 \text{ Å)}$$

二者之间的夹角为 44.6° 。

从分析结果可以看出,苦味酸氨基脒盐具有稳定的分子结构,可以保证生产、运输和使用等过程的安全。其分子结构中具有强氧化基团,可用作起爆药、点火药或延期药,具有一定的应用前景。在产气剂方面,目前国内外都在寻找新型的非叠氮化物,它们都含有有机碳化合物及有机氮化合物^[5],用于取代叠氮化钠。苦味酸氨基脒盐中含有丰富的氮,且为有机碳化合物,但其使用性能还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 艾鲁群. 国外火工品手册[M]. 北京: 国家机械工业委员会兵器标准化研究所, 1988.
- [2] 刘自汤. 起爆药学实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1994.
- [3] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. A less sensitive explosive, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one[J]. Journal of Energetic Materials, 1987, 5(1): 27-33.
- [4] 西尔弗斯坦. 有机化合物光谱鉴定[M]. 姚海文, 译. 北京: 科学出版社, 1988.
- [5] 雷德克尔 K, 维乌特尔 W, 布赖 U. 产生气体的混合物[P]. CN 1183758A, 1998.

Preparation and Molecular Structure of Semicarbazide Picric

YANG Li¹, ZHANG Tong-lai¹, ZHANG Jian-guo¹, SHAO Bing¹, FENG Chang-gen¹, YU Kai-bei²

(1. Department of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Analysis and Measurement Center, Chengdu Branch of the Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The preparation method and structure analysis results were obtained for the salt made from semicarbazide and picric acid. The molecular structure was characterized by elemental analysis, IR and DSC. Its crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction method with a four-circle diffractometer. The results show that the crystal is of triclinic system. Space group is $P\bar{1}$ with crystal parameters of $a = 5.024(1) \text{ \AA}$, $b = 10.209(1) \text{ \AA}$, $c = 11.551(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 79.00(1)^\circ$, $\beta = 81.11(1)^\circ$, $\gamma = 82.47(1)^\circ$; $V = 571.42(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.162 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 312$, $R_1 = 0.0324$, $Rw_2 = 0.0874$.

Key words: semicarbazide picric; preparation; crystal structure; molecular structure

征 稿 启 事

1 征稿内容:

- * 炸药的合成与应用; 装药、成型、加工及探伤技术;
- * 推进剂、火工药剂、枪炮药技术、烟火剂和烟火技术;
- * 含能材料用聚合物、增塑剂及其相关物的合成与应用;
- * 复合含能材料的配方研制及相关科学技术;
- * 含能材料的理化分析和检测; 安定性、相容性以及储存寿命研究;
- * 含能材料的安全性能及对外界刺激的响应;
- * 炸药的爆轰性能和爆轰过程的研究;
- * 含能材料的环境适应性和力学性能;
- * 含能材料的热化学和反应动力学;
- * 与含能材料有关的安全防护和环境保护技术; 爆炸技术及其应用;
- * 与本刊学科、专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道性文章。

2 征稿要求:

- * 论点明确,数据真实可靠。稿件一式两份,均为打印稿,最好能同时提供软盘,格式为*.TXT。每篇文章(包括图表、公式、表格和文献等)以不超过6000字为宜,研究简报最好不要超过3000字。
- * 来稿请一律附上中、英文摘要,研究论文的英文摘要可稍加详细点明主要结果和结论;插图图名和文字标注以及表格的题目请用中、英文对照标注;列出3~8个关键词及其英文译文。
- * 使用法定计量单位,所用的量和单位的符号一律以GB3100~GB3102-93为准;参考文献书写格式遵照GB7714-87《文后参考文献著录规则》执行。

3 来稿凡属省、部级以上科学基金资助项目和国家重点攻关项目者,请在首页处加上脚注并注明项目编号,并附上基金项目批准书的复印件。课题曾获奖者请附上获奖证明复印件。为防止稿件涉及本单位秘密,请附单位审查证明。

4 来稿请提供中图分类号(根据《中国图书馆分类法》第四版)。

5 来稿请附作者简介,格式如下:姓名(出生年-),性别(民族),籍贯,职称,学位,研究方向及论文篇数。请勿一稿两投。

6 来稿请寄“四川省绵阳市919信箱301分箱《含能材料》编辑部”,邮政编码621900,电话:(0816)2485362。