

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)根锰(II)盐 [Mn(H₂O)₆](NTO)₂·2H₂O 的制备和晶体结构

张同来^① 胡荣祖 李福平 陈里

(西安近代化学研究所)

郁开北

(中科院成都分院)

摘要 用3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的锂盐水溶液和硫酸锰水溶液反应制得[Mn(H₂O)₆](NTO)₂·2H₂O,对它进行了元素分析与红外表征。[Mn(H₂O)₆](NTO)₂·2H₂O的结构用单晶分析法测定,其空间群为C2/C,晶胞参数 $a=23.423(3)\text{Å}$, $b=6.5262(9)\text{Å}$, $c=19.412(3)\text{Å}$, $\alpha=90.00(0)^\circ$, $\beta=142.713(7)^\circ$, $\gamma=90.00(0)^\circ$, $V=1797.6(4)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_c=1.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=7.87\text{cm}^{-1}$, $F(000)=947.75$ 。

关键词 NTO 锰盐 制备 晶体结构

引言

NTO作为一种高能低感度含能材料受到了有关工作者的极大重视^[1,2],其盐类在火炸药方面也有很重要的用途,因而引起了人们的很大兴趣^[3-5]。本文报道了NTO锰(I)盐的制备和晶体结构。

1 实验部分

1.1 样品制备

将NTO分散于定量的蒸馏水中。在60℃下,边搅拌边用氢氧化锂水溶液中和,使pH值在6~7之间,然后将该溶液在60℃下滴加到硫酸锰水溶液中,得到黄色沉淀物。将沉淀物再溶于蒸馏水中,在室温下培养得到用于X光结构测定的黄色单晶。经TG、元素分析和IR分析,推得该盐的分子式为Mn(NTO)₂·8H₂O, MnC₄H₈O₁₄N₈[计算值(%): Mn, 12.02; C, 10.51; N, 24.51; H, 3.97。实测值(%): Mn, 12.00; C, 10.58; N, 24.86; H, 3.98]。IR: $\nu_{\text{C=O}}=1644\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N}_2}=1514\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2}=1310\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Mn-O}}=351\text{cm}^{-1}$ 。

^① 华东工学院博士研究生

本文于1992年9月30日收到

1.2 晶体结构测定

选取 $0.36 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm}$ 的单晶, 在 Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪上, 用 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 石墨单色器, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 在 $13.16^\circ \leq 2\theta \leq 23.76^\circ$ 范围内, 用 25 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。用 $\theta/2\theta$ 方式扫描, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, $h = 0 \sim 36$, $k = 0 \sim 10$, $l = 30 \sim 30$, 共收集独立衍射点 3601 个, 其中 $I > 3.0\sigma(I)$ 的 2005 个用于结构测定和修正, 所得晶胞参数为: $a = 23.423(3) \text{ \AA}$, $b = 6.5262(9) \text{ \AA}$, $c = 19.412(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 142.713(7)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1797.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 7.87 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 947.75$ 。晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/C$ 。数据经 L_p 校正, 但未经吸收校正, 对两个标准反射 $(-5, 1, 6)$ 和 $(5, 3, 0)$ 的强度监测表明强度变化小于 1.6%。

Mn 原子坐标由直接法解出, 其它原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构用 161 个参数, 由块矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各向同性热参数外, 其它原子均采用各向异性热参数, 最终偏离因子 $R = 0.0365$, $R_w = 0.0347$, $S = 1.062$, $(w = [\sigma^2(F) + \text{abs}(0.0001)F^2]^{-1} \times \{1 - \exp[-5(\sin \theta/\lambda)^2]\})$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.045$, 最终差图上的最小高度为 $-0.300 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最大高度为 $0.31 \text{ De} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (由 Mn 原子起为 0.74 \AA)。晶体结构计算用 SHELXTL 程序 (Sheldrick, 1985), 在 Eclipse S/140 计算机上进行。所得原子坐标及等效温度因子、键长和键角分别列于表 1、2 和 3, 该配合物的空间结构投影示于图 1, 晶胞中 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子堆积示于图 2。

2 结果讨论

由分析结果可知: NTO 锰盐的分子式应表达成 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 该分子是具有中心对称的分子, Mn 原子位于对称中心。Mn 原子与六个水分子配位形成八面体结构的水合锰离子, 然后与 NTO 负离子以电价结合形成盐, 而不是由 NTO 负离子与锰原子直接配位成盐。并且, 在形成结晶时带有两个结晶水。

与锰原子配位的水分子中, $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_4, \text{O}_5, \text{Mn}$ 处于同一平面 (I), $\text{O}_3, \text{O}_6, \text{O}_8, \text{O}_9, \text{Mn}$ 处于同一平面 (II), 而 $\text{O}_7, \text{O}_{10}, \text{O}_{11}, \text{O}_{12}, \text{Mn}$ 处于同一平面 (III)。但是, 这三个平面并非相互垂直, 它们之间的二面角分别为: 平面 I 和 II 间为 88.2° , 平面 I 和 III 间为 85.4° , 平面 II 和 III 间为 92.2° 。由此可见, 六配位的锰原子所形成的八面体略有畸变, 这主要是由于水分子与 NTO 负离子间的静电场作用所致。

NTO 负离子中所有原子都处于同一平面内, 并且共面性很好, 两个 NTO 负离子的平面方程分别为:

$$\text{O}_1, \text{O}_2, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4, \text{C}_1, \text{C}_2: 0.241x + 6.525y - 0.017z - 3.2124 = 0$$

$$\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4, \text{C}_1, \text{C}_2: 0.241x + 6.525y - 0.017z - 3.3129 = 0$$

由此可见, 这两个 NTO 负离子所处的平面相互平行。NTO 负离子五元环的原子间距趋于均化: $\text{C}(1) - \text{N}(1)$, $\text{C}(1) - \text{N}(3)$, $\text{N}(1) - \text{N}(2)$ 和 $\text{C}(2) - \text{N}(3)$ 的键长基本一致; $\text{C}(2) - \text{N}(2)$ 键略短, 更接近于双键的键长; 而 $\text{C}(2) - \text{N}(4)$ 键略长, 为 NTO 负离子中最长的键。该测得结果与 NTO 的铵盐^[6,7], 乙二胺盐^[8] 中 NTO 负离子的结构数据及量子化学计算结果^[9] 基本一致。

表1 部分原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Selected atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

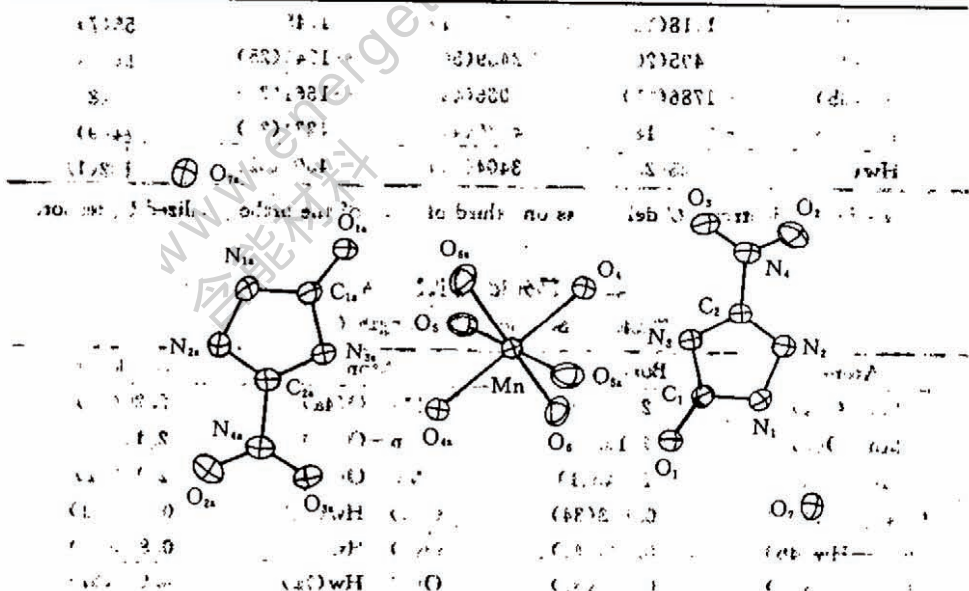
Atoms	x	y	z	U_{eq}
Mn	5000	0	0	28(1) ¹⁾
O(1)	-2948(1)	4998(3)	-2337(1)	34(1) ¹⁾
O(2)	-2163(1)	4952(3)	1260(1)	58(1) ¹⁾
O(3)	-955(1)	5003(4)	1746(1)	58(1) ¹⁾
O(4)	-222(1)	4577(3)	901(1)	39(1) ¹⁾
O(5)	730(1)	2111(2)	609(1)	45(1) ¹⁾
O(6)	1348(1)	3554(3)	-1409(1)	46(1) ¹⁾
O(7)	-5496(1)	4846(3)	-4169(1)	40(1) ¹⁾
N(1)	-3619(1)	5079(3)	-1889(1)	35(1) ¹⁾
N(2)	-3323(1)	5071(3)	-935(1)	37(1) ¹⁾
N(3)	-2072(1)	4990(3)	-463(1)	32(1) ¹⁾
N(4)	-1803(1)	4988(3)	1036(1)	38(1) ¹⁾
C(1)	-2873(1)	5018(3)	-1615(1)	29(1) ¹⁾
C(2)	-2414(1)	5015(4)	-150(1)	30(1) ¹⁾
Hn(1)	-4180(18)	5089(39)	-2542(22)	43(6)
Hw(4a)	143(19)	4894(39)	1549(23)	45(6)
Hw(4b)	-784(22)	4863(43)	528(24)	58(7)
Hw(5a)	724(19)	1496(43)	252(23)	61(7)
Hw(5b)	1118(18)	1567(41)	1245(22)	55(7)
Hw(6a)	-1495(20)	2489(50)	-1743(25)	64(9)
Hw(6b)	-1786(21)	4066(49)	-1661(24)	58(8)
Hw(7a)	-5934(18)	4970(49)	-4231(26)	74(9)
Hw(7b)	-5523(28)	3404(31)	-4306(32)	102(12)

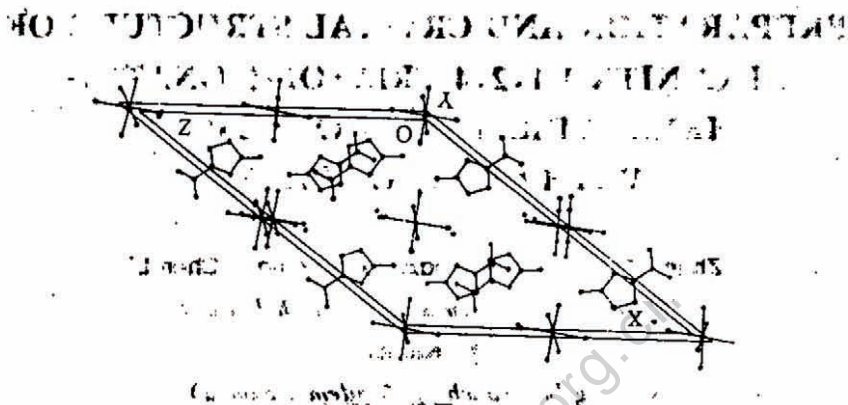
1) equivalent isotropic U defined as one third of trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.表2 部分化学键键长(\AA)Table 2 Selected bond lengths (\AA)

Atoms	Bond length	Atoms	Bond length
Mn—O(4)	2.204(3)	Mn—O(4a)	2.204(3)
Mn—O(5)	2.159(2)	Mn—O(5a)	2.159(2)
Mn—O(6)	2.145(1)	Mn—O(6a)	2.145(1)
O(4)—Hw(4a)	0.803(34)	O(5)—Hw(5a)	0.790(51)
O(4)—Hw(4b)	0.880(46)	O(5)—Hw(5b)	0.832(29)
O(6)—Hw(6a)	0.816(37)	O(7)—Hw(7a)	0.935(57)
O(6)—Hw(6b)	0.776(47)	O(7)—Hw(7b)	0.967(27)
C(1)—O(1)	1.265(4)	N(4)—O(2)	1.218(5)
C(1)—N(1)	1.363(4)	N(4)—O(3)	1.220(2)
C(1)—N(3)	1.359(2)	N(4)—C(2)	1.451(3)
C(2)—N(2)	1.301(2)	N(1)—Hn(1)	0.827(21)
C(2)—N(3)	1.338(4)	N(1)—N(2)	1.368(4)

表3 部分键角(°) (续)

Atoms	Bond angle	Atoms	Bond angle
O(4)-Mn-O(4a)	180.0(1)	O(5)-Mn-O(4a)	87.7(1)
O(4)-Mn-O(5)	92.3(1)	O(5)-Mn-O(5a)	180.0(1)
O(4)-Mn-O(5a)	87.7(1)	O(5)-Mn-O(6)	92.0(1)
O(4)-Mn-O(6)	85.4(1)	O(5)-Mn-O(6a)	88.0(1)
O(4)-Mn-O(6a)	94.6(1)	O(6)-Mn-O(6a)	180.0(1)
O(6)-Mn-O(4a)	94.6(1)	O(6)-Mn-O(5a)	88.0(1)
Mn-O(4)-Hw(4a)	125.5(38)	Mn-O(5)-Hw(5b)	129.7(28)
Mn-O(4)-Hw(4b)	117.6(34)	Mn-O(5)-Hw(5a)	120.7(19)
Mn-O(6)-Hw(6a)	130.5(28)	Mn-O(6)-Hw(6b)	118.7(21)
N(2)-N(1)-C(1)	111.2(1)	O(2)-N(4)-C(2)	118.5(2)
N(2)-N(1)-Hn(1)	123.4(38)	O(2)-N(4)-C(3)	124.3(2)
C(1)-N(1)-Hn(1)	125.4(38)	O(3)-N(4)-C(2)	117.2(3)
O(1)-C(1)-N(1)	124.1(1)	N(2)-C(2)-N(4)	119.3(3)
O(1)-C(1)-N(3)	128.1(2)	N(3)-C(2)-N(4)	121.9(2)
N(1)-C(1)-N(3)	107.8(2)	N(2)-C(2)-N(3)	118.8(2)
N(1)-N(2)-C(2)	100.3(2)	C(1)-N(3)-C(2)	101.9(2)
Hw(4a)-O(4)-Hw(4b)	105.5(46)	Hw(5a)-O(5)-Hw(5b)	108.8(36)
Hw(6a)-O(6)-Hw(6b)	110.8(36)	Hw(7a)-O(7)-Hw(7b)	103.0(50)

图1 $[Mn(H_2O)_6](NTO)_2 \cdot 2H_2O$ 的分子结构Fig. 1 Molecular structure of $[Mn(H_2O)_6](NTO)_2 \cdot 2H_2O$

图2 晶胞中 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子堆积Fig. 2 Packing of molecular $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in crystallattice

参 考 文 献

- 1 Lee K Y, Chapman L B and Coburn M D. J. Energetic Mater., 1987, 5: 27~33
- 2 Lee K Y. LA-10303-MS. 1985.
- 3 Xie Yi, Hu Rongzu, Wang Xiyou, Fu Xiayun and Zhu Chunhua. Thermochim. Acta, 1991, 189: 283~296
- 4 Lee K Y and Stinecipher M M. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14: 241~244
- 5 Redman L D and Spear R J. AD-A220 339, 1990.
- 6 Cromer D T, Hall J H, Lee K Y and Ryan R R. Acta Cryst., 1988, C44: 2206~2208
- 7 Li Jiarong, Chen Boren and Ou Yuxiang. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 145~146
- 8 Cromer D T, Hall J H, Lee K Y and Ryan R R. Acta Cryst., 1988, C44: 1144~1147
- 9 Ritchie J P. J. Org. Chem., 1989, 54: 3553~3560

PREPARATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF DI-(3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ONATE)- HEXAHYDRATE MANGANESE (I) WITH CRYSTAL WATER

Zhang Tonglai · Hu Rongzu · Li Fuping · Chen Li

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

Yu Kaibei

(Chengdu Branch of Academia Sinica)

ABSTRACT The salt of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared by mixing the aqueous solution of lithium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate and manganese (I) sulfate. It was characterized by thermal analysis, elemental analysis and IR measurement. The crystal structure of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined by a single crystal diffraction analysis. The crystal belongs to space group $C2/C$ with crystal parameters of $a = 23.423(3) \text{ \AA}$, $b = 6.5262(9) \text{ \AA}$, $c = 19.412(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 142.713(7)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1797.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 7.87 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 947.75$.

KEY WORDS salt of NTO, preparation, crystal structure.

简讯

四项国军标送审稿在蓉通过审查

由中国工程物理研究院化工材料研究所编制的《炸药试验方法 平面飞片速度的测定》、《炸药试验方法 50mm 圆筒试验》、《炸药试验方法 拉伸应力—应变曲线测定》、《炸药试验方法 压缩应力—应变曲线测定》四项国军标(送审稿)审查会于一九九二年十二月十六日至十八日在四川成都召开。参加会议的有军代表刘永昌、中国工程物理研究院副总工程师张寿齐、太原机械学院教授叶毓鹏、西安近代化学研究所副研究员王润周、北京理工大学副教授黄正平等三十名专家。与会专家根据国军标编写有关规定,发扬技术民主,认真讨论,逐条审查并一致通过了四项国军标送审稿。编制组根据审查会意见已整理出报批稿上报。上述四项国军标的制定,对含能材料的研究,将起到一定的促进作用。

冯坤岭