

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)铈配合物 [Eu(NTO)₃ · (H₂O)₅] · 5H₂O 的制备和 晶体结构

宋纪蓉

(西北大学化工系, 西安 710069)

胡荣祖 李福平

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

毛治华 周宗华 洪洲

(四川大学化学系及分析测试中心, 成都 610064)

摘要 通过3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的锂盐水溶液与Eu₂O₃的稀硝酸溶液反应,制备了NTO的铈配合物,用X射线分析法测定了它的单晶结构,所得晶体学参数如下: $a=18.720(2)\text{Å}$, $b=6.548(3)\text{Å}$, $c=19.323(3)\text{Å}$, $\beta=95.33(1)^\circ$, $V=2358.3(5)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_c=2.026\text{g/cm}^3$, $\mu=27.678\text{cm}^{-1}$, $F(000)=1432$, 晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$, 最终偏离因子 R 为 0.0233。

关键词 NTO 铈配合物 制备 晶体结构

1 引言

NTO作为一种高能低感度含能材料受到了广泛的重视^[1,2],其盐类在火炸药方面也有很重要的用途^[3~7]。为了深入地了解NTO金属盐的结构与性能的关系,揭示组成这类配合物的原子或离子的空间排列情况,了解分子中原子的化学结合方式、分子的立体构型、构象、电荷分布、热振动情况及精确的键长、键角和扭角等结构数据,为在原子水平上认识物质结构及其规律性提供依据,我们制备了NTO铈配合物的单晶,用四圆衍射仪测定了晶体结构。

2 样品的制备及单晶的培养

将NTO分散于蒸馏水中($M:V=1:4$),在60℃下,边搅拌边用氢氧化锂的水溶液中和至pH值6~7,然后将制得的溶液在60℃下逐渐滴加到Eu₂O₃的稀硝酸溶液中,滴加完锂盐溶液后继续保温并搅拌30min后降温。由于产物易溶于水,需将反应液冷却放置较长一段时间才能得到沉淀物,滤出后用蒸馏水精制一次,乙醇煮洗一次,产物在30℃

时真空干燥。将干燥后的产物溶于二次蒸馏水中,在室温下培养得到用于X射线衍射法测定的黄色单晶。经TG和元素分析,推得该配合物的分子式为C₆H₂₃O₁₉N₁₂Eu[计算值(%):C,10.02;H,3.22;N,23.37;Eu,21.13。实测值(%):C,10.11;H,3.28;N,23.51;Eu,21.04]。

3 晶体结构的测定

选取尺寸为0.15mm×0.18mm×0.22mm的单晶,在CAD4PDP11/44型四圆衍射仪上,用石墨单色器、MoK α 射线($\lambda=0.71073\text{ \AA}$),用高角度的25个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 $2^\circ\leq\theta\leq 25^\circ$ 范围内, $h=0\sim 22,k=0\sim 7,l=-25\sim 23$,共收集独立衍射点4692个,其中 $I>3\sigma(I)$ 的3896个用于结构测定和修正。晶体属单斜晶系,空间群为 P_{21}/n ,所得晶体学参数为: $a=18.720(2)\text{ \AA}$, $b=6.548(3)\text{ \AA}$, $c=19.323(3)\text{ \AA}$, $\beta=95.33(1)^\circ$, $V=2358.3(5)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=2.026\text{ g/cm}^3$, $F(000)=1432$, $\mu=27.678\text{ cm}^{-1}$, $Mr=719.2$ 。数据经 L_p 吸收和校正。

Eu原子坐标由Patterson法解出,其余非氢原子和氢原子坐标由差值Fourier合成法得到。非氢原子由块对角矩阵最小二乘法修正数轮后,采用各向异性热参数,氢原子采用各向同性热参数。所有氢原子均采用Riding技术,使其“骑”在相应的非氢原子上,用全矩阵最小二乘法优化其结构,最终偏离因子 $R=0.023$, $R_w=0.023$ (单位权重)。末轮修正的最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.23$,图上残留最高峰 $(\Delta\rho)_{\max}=0.862\text{ e/\AA}^3$ 。

4 结构描述和讨论

结构解析所得原子坐标及等效温度因子、有关键长、键角分别列于表1、表2和表3,配合物的分子结构及晶胞中分子的堆积如图1和图2所示。

由图1及表1数据可知,Eu和三个NTO的羰基氧原子及五个水分子配位,其中三个羰基氧的配位键长则在2.305~2.346 \AA 之间,与五个水分子的配位键长则介于2.410~2.506 \AA 之间,两类配位键长明显不等,使Eu与八个配位氧原子形成畸变的十二面体配位构型。由于NTO环的共轭效应,导致共轭 π 电子离域,因而在Eu³⁺的诱导下,使Eu³⁺-O_{*i*}($i=1,2,3$)间的电子云密度大于无共轭效应的水分子中的氧原子与Eu³⁺间的电子云密度,从而使Eu³⁺与配位氧原子间的距离前者小于后者。

平面方程计算表明,与Eu³⁺配位的三个NTO环的共面性很好,三个NTO环的平面方程分别为:

$$\text{C}(11)\text{C}(12)\text{N}(11)\text{N}(12)\text{N}(13): -0.0347x-0.9989y-0.0323z+1.7251=0 \quad (\text{I})$$

$$\text{C}(21)\text{C}(22)\text{N}(21)\text{N}(22)\text{N}(23): 0.0084x+0.9995y-0.0300z-1.5310=0 \quad (\text{II})$$

$$\text{C}(31)\text{C}(32)\text{N}(31)\text{N}(32)\text{N}(33): -0.0198x-0.9753y-0.2198z+1.5762=0 \quad (\text{III})$$

三平面间的二面角分别为: I与II为176.13°, I与III为10.88°, II与III为165.57°,三个平面间只是微微斜交。Eu原子与三平面距离依次为:1.021 \AA , -1.025 \AA 和0.057 \AA 。由此可知,Eu³⁺与平面III共面,Eu³⁺与平面III间的诱导作用更强,Eu³⁺-O(31)间的电子云比Eu³⁺-O(*j*1)($j=1,2$)间的电子云更加密集,使Eu³⁺-O(31)间的配位键长

(2.305 Å) 小于 Eu^{3+} 与另两个羧基氧原子间的配位键长(2.345 Å 和 2.346 Å)。

结构解析还表明,除五个配位水分子外,配合物中尚有五个结晶水分子的氢原子(或氧原子),通过与配位的 NTO 环上的氧原子和氮原子,或通过与已配位水分子的氧原子和氢原子形成氢键,与 $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$ 结合,形成标题配合物 $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

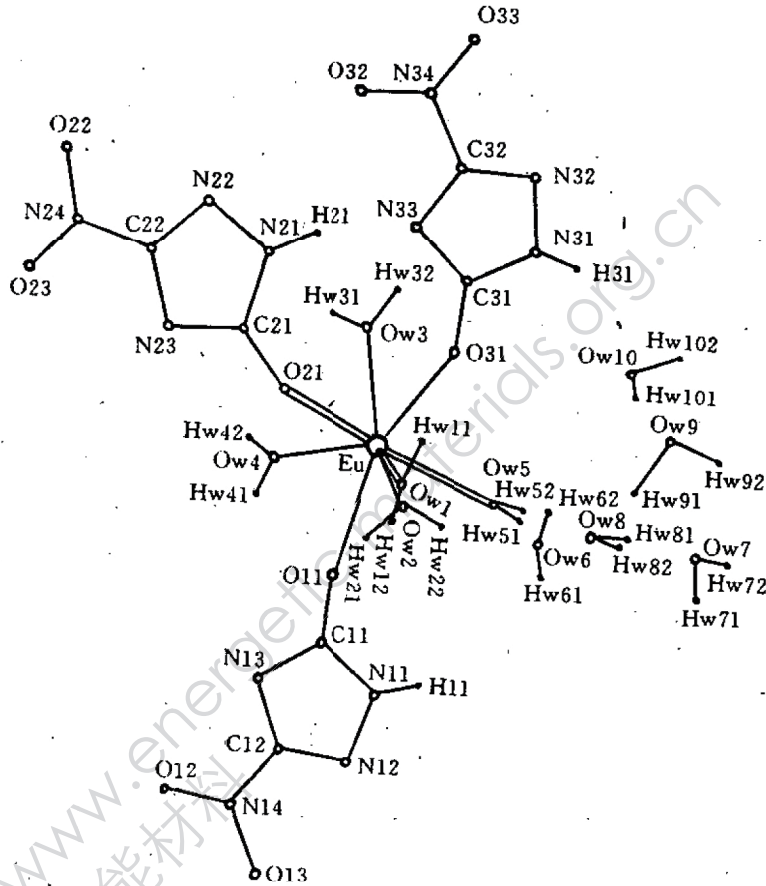


图 1 $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

表 1 部分原子的分数坐标和等效温度因子 ($B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$)
 Table 1 Selected atom coordinates and isotropic thermal parameters (\AA^2)

原子	x	y	z	B_{eq}	原子	x	y	z	B_{eq}
Eu	-0.11163(1)	0.09987(2)	0.22014(1)	1.562(2)	N33	-0.0890(1)	0.2410(5)	0.0168(1)	2.55(5)
Ow1	-0.0826(2)	0.4588(4)	0.2218(1)	3.62(6)	N34	-0.0727(2)	0.3224(5)	-0.1042(2)	3.30(6)
Ow2	-0.0885(1)	-0.1854(4)	0.3054(1)	2.62(4)	C11	-0.1559(2)	0.2465(5)	0.3848(2)	1.99(6)
Ow3	-0.1314(1)	-0.1831(4)	0.1359(1)	2.83(5)	C12	-0.1956(2)	0.2419(5)	0.4822(2)	2.11(6)
Ow4	-0.2216(1)	-0.0755(5)	0.2427(1)	3.53(5)	C21	-0.2483(2)	0.2482(5)	0.0957(2)	1.85(5)
Ow5	0.0077(1)	0.1250(5)	0.2782(2)	6.02(7)	C22	-0.3372(2)	0.2433(5)	0.0218(2)	2.34(6)
Ow6	0.4459(1)	0.2880(5)	0.1460(1)	4.05(6)	C31	-0.0299(2)	0.2015(5)	0.0699(2)	2.35(6)
Ow7	0.2106(2)	0.2300(6)	0.3300(2)	5.76(8)	C32	-0.0403(2)	0.2731(5)	-0.0361(2)	2.31(6)
Ow8	0.1020(2)	0.4750(7)	0.2785(2)	6.29(9)	Hw11	-0.0652	0.5058	0.1801	4
Ow9	0.3146(2)	0.3799(9)	0.2485(2)	7.3(1)	H11	-0.0591	0.2482	0.4297	4
Ow10	0.3623(2)	0.6854(8)	0.3401(2)	7.1(1)	Hw12	-0.0890	0.5215	0.2495	4
O11	-0.1482(1)	0.2539(4)	0.3206(1)	2.90(5)	H21	-0.1779	0.2156	0.0166	4
O12	-0.3090(1)	0.2474(6)	0.5151(1)	4.69(7)	Hw21	-0.1215	-0.2103	0.3366	4
O13	-0.2210(2)	0.2412(6)	0.5950(1)	5.19(8)	Hw22	-0.0453	-0.1967	0.3295	4
O21	-0.2062(1)	0.2545(4)	0.1511(1)	2.77(5)	Hw31	-0.1708	-0.2059	0.1222	4
O22	-0.4228(2)	0.2378(6)	-0.0710(1)	5.25(8)	H31	0.0774	0.1666	0.0659	4
O23	-0.4576(1)	0.2535(7)	0.0312(2)	5.43(8)	Hw32	-0.1046	-0.1830	0.1019	4
O31	-0.0395(1)	0.1589(4)	0.1319(1)	3.22(5)	Hw41	-0.2372	-0.0833	0.2773	4
O32	-0.1372(2)	0.3485(6)	-0.1113(2)	5.47(8)	Hw42	-0.2462	-0.0886	0.2232	4
O33	-0.0337(2)	0.3395(6)	-0.1510(1)	5.39(8)	Hw51	0.0336	0.2511	0.2821	4
N11	-0.1015(1)	0.2364(5)	0.4363(1)	2.48(5)	Hw52	0.0347	0.0208	0.2977	4
N12	-0.1264(1)	0.2338(5)	0.4995(1)	2.74(6)	Hw61	0.4401	0.3087	0.1168	4
N13	-0.2183(1)	0.2501(4)	0.4141(1)	2.02(5)	Hw62	0.4356	0.1677	0.1651	4
N14	-0.2451(2)	0.2437(5)	0.5349(1)	3.10(6)	Hw71	0.2130	0.2170	0.3671	4
N21	-0.2270(1)	0.2423(5)	0.0314(1)	2.46(5)	Hw72	0.2371	0.3565	0.3216	4
N22	-0.2848(1)	0.2396(5)	-0.0172(1)	2.72(6)	Hw81	0.1366	0.5501	0.2742	4
N23	-0.3206(1)	0.2506(4)	0.0912(1)	2.10(5)	Hw82	0.1306	0.4103	0.2946	4
N24	-0.4106(2)	0.2435(5)	-0.0078(2)	3.13(6)	Hw91	0.3495	0.3781	0.1988	4
N31	0.0352(1)	0.2166(5)	0.0450(1)	2.33(5)	Hw92	0.2655	0.4601	0.2320	4
N32	0.0296(1)	0.2598(4)	-0.0239(1)	2.30(5)	Hw101	0.3548	0.5307	0.3044	4
					Hw102	0.1827	0.1978	0.1488	4

注: $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab \cos \gamma \cdot B(1,2) + a \cos \beta \cdot B(1,3) + b \cos \alpha \cdot B(2,3)]$

表 2 部分化学键长 (Å)

Table 2 Selected bond distances (Å)

原子-原子	键长	原子-原子	键长	原子-原子	键长
Eu-Ow1	2.411(3)	N13-C11	1.345(4)	Ow3-Hw32	0.861(2)
Eu-Ow2	2.506(2)	N13-C12	1.345(4)	Ow4-Hw41	0.756(2)
Eu-Ow3	2.472(2)	N14-C12	1.440(4)	Ow4-Hw42	0.575(2)
Eu-Ow4	2.432(2)	N21-N22	1.366(4)	Ow5-Hw51	0.957(3)
Eu-Ow5	2.410(3)	N21-C21	1.341(4)	Ow5-Hw52	0.911(3)
Eu-O11	2.347(2)	N22-C22	1.291(4)	Ow6-Hw61	0.579(3)
Eu-O21	2.345(2)	N23-C21	1.348(4)	Ow6-Hw62	0.899(4)
Eu-O31	2.305(2)	N23-C22	1.349(4)	Ow7-Hw71	0.720(3)
O11-C11	1.262(4)	N24-C22	1.439(5)	Ow7-Hw72	0.987(5)
O12-N14	1.220(4)	N31-N32	1.356(4)	Ow8-Hw81	0.825(4)
O13-N14	1.207(4)	N31-C31	1.354(4)	Ow8-Hw82	0.731(4)
O21-C21	1.270(3)	N32-C32	1.311(4)	Ow9-Hw91	1.208(5)
O22-N24	1.223(4)	N33-C31	1.350(4)	Ow9-Hw92	1.081(4)
O23-N24	1.211(4)	N33-C32	1.334(4)	Ow10-Hw101	1.226(5)
O31-C31	1.258(4)	N34-C32	1.434(4)	Ow10-Hw102	0.893(4)
O32-N34	1.213(4)	Ow1-Hw11	0.947(3)	N11-H11	0.818(3)
O33-N34	1.218(4)	Ow1-Hw12	0.696(3)	N21-H21	1.001(3)
N11-N12	1.347(4)	Ow2-Hw21	0.947(2)	N31-H31	0.914(3)
N11-C11	1.359(4)	Ow2-Hw22	0.865(2)		
N12-C12	1.307(4)	Ow3-Hw31	0.774(2)		

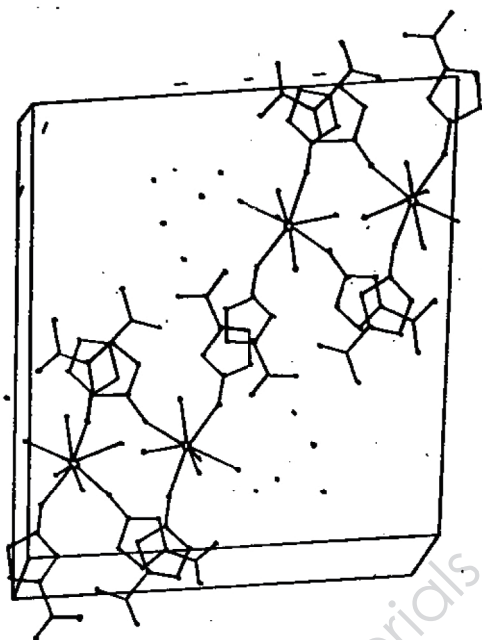


图 2 晶胞中 $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的分子堆积
 Fig. 2 Packing of molecule $[\text{Eu}(\text{NTO})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 in crystal lattice

表3 部分键角(°)

Table 3 Selected bond angles(deg.)

原子—原子—原子	键角	原子—原子—原子	键角	原子—原子—原子	键角
Ow1—Eu—Ow2	133.59(8)	O11—Eu—O21	91.27(8)	N12—C12—N14	120.5(3)
Ow1—Eu—Ow3	139.39(8)	O11—Eu—O31	140.98(9)	N13—C12—N14	121.7(3)
Ow1—Eu—Ow4	130.62(9)	O21—Eu—O31	88.25(8)	O21—C21—N21	124.5(3)
Ow1—Eu—Ow5	74.4(2)	N21—N11—C11	111.5(2)	O21—C21—N23	126.6(3)
Ow1—Eu—O11	69.69(9)	N11—N12—C12	100.7(2)	N21—C21—N23	108.9(2)
Ow1—Eu—O21	75.17(9)	C11—N13—C12	101.7(2)	N22—C22—N23	117.6(3)
Ow1—Eu—O31	72.53(9)	O12—N14—O13	124.8(4)	N22—C22—N24	121.2(3)
Ow2—Eu—Ow3	83.20(8)	O12—N14—C12	117.1(3)	N23—C22—N24	121.2(3)
Ow2—Eu—Ow4	68.93(8)	O13—N14—C12	118.1(3)	O31—C31—N31	124.5(3)
Ow2—Eu—Ow5	68.6(1)	N22—N21—C21	110.6(2)	O31—C31—N33	128.0(4)
Ow2—Eu—O11	80.10(8)	N21—N22—C22	101.3(2)	N31—C31—N33	107.6(3)
Ow2—Eu—O21	141.40(8)	C21—N23—C22	101.6(2)	N32—C32—N33	117.9(3)
Ow2—Eu—O31	121.63(8)	O22—N24—O23	123.1(3)	N32—C32—N34	120.7(3)
Ow3—Eu—Ow4	71.73(8)	O22—N24—C22	118.6(3)	N33—C32—N34	121.4(4)
Ow3—Eu—Ow5	115.7(1)	O23—N24—C22	118.4(3)	Hw11—Ow1—Hw12	124.1(4)
Ow3—Eu—O11	146.08(8)	N32—N31—C31	111.9(2)	Hw21—Ow2—Hw22	106.1(2)
Ow3—Eu—O21	83.66(9)	N31—N32—C32	100.1(2)	Hw31—Ow3—Hw32	110.2(2)
Ow3—Eu—O31	72.58(8)	C31—N33—C32	102.5(3)	Hw41—Ow4—Hw42	102.4(3)
Ow4—Eu—Ow5	135.4(1)	O32—N34—O33	124.2(3)	Hw51—Ow5—Hw52	110.8(3)
Ow4—Eu—O11	74.76(9)	O32—N34—C32	117.8(4)	Hw61—Ow6—Hw62	125.4(4)
Ow4—Eu—O21	72.50(8)	O33—N34—C32	118.0(3)	Hw71—Ow7—Hw72	106.0(4)
Ow4—Eu—O31	140.90(8)	O11—C11—N11	125.1(3)	Hw81—Ow8—Hw82	80.4(3)
Ow5—Eu—O11	85.1(1)	O11—C11—N13	126.6(3)	Hw91—Ow9—Hw92	106.3(4)
Ow5—Eu—O21	148.6(2)	N11—C11—N13	108.3(3)	Hw101—Ow10—Hw102	98.6(4)
Ow5—Eu—O31	75.7(1)	N12—C12—N13	117.9(3)		

参 考 文 献

- 1 Lee K Y, Chapman L B, and Coburn M D. J. Energetic Mater. 1987, 5(1): 27~33
- 2 Rothgery E F, et al. Thermochim. Acta, 1991, 185: 235~243
- 3 Redman L D, Spear R J. AD-A220 339, 1990.
- 4 Xie Yi, Hu Rongzu, Wang Xiyong, Fu Xiayun and Zhu Chunhua. Thermochim. Acta, 1991, 189(2): 283~296
- 5 张同来, 胡荣祖, 李福平, 陈里, 郁开北. 科学通报, 1993, 38(6): 523~526
- 6 张同来, 胡荣祖, 李福平, 陈里, 郁开北. 含能材料, 1993, 1(1): 37~42

7 张同来,胡荣祖,李福平,郝开北.化学学报,1994,52(6):545~550

PREPARATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF [Eu(NTO)₃ · (H₂O)₅] · 5H₂O

Song Jirong

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

Hu Rongzu Li Fuping

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Mao Zhihua Zhou Zonghua Hong Zhou

(Department of Chemistry, Testing and Analytical Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

ABSTRACT [Eu(NTO)₃ · (H₂O)₅] · 5H₂O was prepared by mixing the aqueous solution of lithium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate and the dilute nitric acid solution of europium oxide. The single crystal structure has been determined by a four-circle X-ray diffractometer. The crystal is monoclinic, space group P_{21}/n with crystal parameters of $a = 18.720(2)$, $b = 6.548(3)$, $c = 19.323(3)$ Å, $\beta = 95.33(1)^\circ$, $V = 2358.3(5)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 2.026$ g/cm³, $\mu = 27.678$ cm⁻¹, $F(000) = 1432$. The final R is 0.0233.

KEYWORDS crystal structure, europium complex of NTO, preparation.



作者简介 宋纪蓉(Song Jirong), 1982年毕业于西北大学化学系, 留校任教, 1993年晋升为副教授。出版著作两部; 在《科学通报》、《色谱》、《理化检验》、《分析实验室》等期刊上发表论文20余篇; 已完成通过鉴定的成果七项; 有四项获省部级奖。1994年考入南京理工大学, 攻读博士学位。