

文章编号: 1006-9941(2001)01-0037-03

苦味酸晶体及分子结构的研究

杨利¹, 张同来¹, 冯长根¹, 张建国¹, 郁开北²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 中科院成都有机所分析测试中心, 四川 成都 640041)

摘要: 采用蒸发法制备苦味酸的单晶。用 X 射线衍射、元素分析、红外光谱对其进行了结构表征。苦味酸晶体属正交晶系, Pca2(1) 空间群。晶体参数为: $a = 0.926\ 84(16)\ \text{nm}$, $b = 1.913\ 9(4)\ \text{nm}$, $c = 0.971\ 6(2)\ \text{nm}$, $V = 1.723\ 6(6)\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.766\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.66\ \text{cm}^{-1}$, $F(000) = 928$ 。最终偏离因子 $R = 0.045\ 4$, $R_w = 0.097\ 9$ 。

关键词: 苦味酸; 晶体结构; X 射线衍射; 元素分析; 红外光谱

中图分类号: O611.65

文献标识码: A

1 引言

2,4,6-三硝基酚(苦味酸)是硝基酚类化合物中的一种,它的重要特征是具有酸性,极易生成敏感苦味酸盐,以铅、钡、铁、镍等金属盐的撞击、摩擦和热感度大大高于苦味酸。苦味酸铅是一种重要的起爆药,同时它又具有良好的火焰感度,故它常与叠氮化铅混合或共用沉淀合成法,制得苦味酸铅与叠氮化铅共沉淀起爆药,装配火焰雷管。苦味酸钾是一种弱起爆药,由于它具有良好点火性能,故常用于延期药^[1,2]。另外,苦味酸还可以做为配体,与其他金属和有机物形成配合物^[3]。但是对于苦味酸的微观晶体结构还一直没有报道,因此,本文作者培养了苦味酸分子的单晶,并测定了分子结构。

2 单晶培养和晶体结构测定

2.1 苦味酸单晶的培养

将一定量的苦味酸分散于适量的蒸馏水中,加热至 60 °C,使苦味酸完全溶解,得到黄色透明溶液;冷却至室温、过滤,将滤液放置在培养皿中,置于 25 °C 的培养箱中,10 d 后可得到用于结构测定的黄色单晶。

2.2 晶体结构的测定

选取 0.40 mm × 0.40 mm × 0.22 mm 的单晶,在 Siemens P4 四圆衍射仪上,用 MoK_α 射线、石墨单色器, $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$,用 23 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。在 296(2) K 温度下,以 ω 扫描方式,扫描范围: $2.13 \sim 26.50^\circ$, $h: 0 \sim 11$, $k: -24 \sim 1$, $l: 0 \sim 12$ 。共收集衍射点 2 236 个,其中独立衍射点 1 902 个。选取 $I > 2\ \sigma(1)$ 的 903 个可观察点用于结构测定和修正。全部数据均经 L_p 因子和半经验吸收校正。

分析结果表明:该晶体属正交晶系, Pca2(1) 空间群。晶体学参数为: $a = 0.926\ 84(16)\ \text{nm}$, $b = 1.913\ 9(4)\ \text{nm}$, $c = 0.971\ 6(2)\ \text{nm}$, $V = 1.723\ 6(6)\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.766\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.66\ \text{cm}^{-1}$, $F(000) = 928$ 。

该晶体中的非氢原子坐标由直接法求得,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构由块对角矩阵最小二乘法优化,氢原子采用各向同性热参数法,其它原子均采用各向异性热参数修正,最终偏离因子 $R = 0.045\ 4$, $R_w = 0.097\ 9$, $\omega = [\sigma^2(F_0^2) + (0.058\ 3P)^2]^{-1}$, $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$, 差图上的最小高度(电子数密度)为 $-172\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 最大的高度为 $290\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。晶体结构的解析和结构优化分别使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成。所得原子坐标和等效温度因子列于表 1,部分键长和键角数据分别列于表 2。苦味酸的分子结构和分子堆积分别见图 1 和图 2。

收稿日期: 2000-09-18; 修回日期: 2000-11-13

作者简介: 杨利(1972-),女,博士,从事新型含能材料的研究工作。

表1 原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效温度因子 ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$)and equivalent isotropic thermal parameters ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
O(1)	5238(6)	4306(2)	8588(5)	73(1)
O(2)	3613(5)	3250(2)	8992(5)	80(1)
O(3)	3367(6)	2474(2)	7411(6)	108(2)
O(4)	4898(7)	2886(3)	2818(6)	112(2)
O(5)	6220(7)	3793(3)	2339(6)	134(3)
O(6)	7058(9)	5522(3)	5735(7)	158(4)
O(7)	6954(6)	5287(2)	7817(6)	98(2)
O(8)	-2857(5)	1119(3)	7453(7)	114(2)
O(9)	-1889(6)	420(4)	9516(7)	139(3)
O(10)	0(9)	-132(3)	9191(7)	137(3)
O(11)	3789(5)	869(3)	6592(7)	118(2)
O(12)	3285(5)	1549(3)	4891(6)	87(2)
O(13)	-1485(6)	2437(3)	4343(7)	112(2)
O(14)	-3235(6)	2042(3)	5539(8)	136(3)
N(1)	3804(6)	3035(3)	7803(7)	69(2)
N(2)	5526(7)	3421(4)	3138(6)	85(2)
N(3)	6722(6)	5139(3)	6640(6)	70(2)
N(4)	-810(7)	313(4)	8894(6)	76(2)
N(5)	2951(6)	1207(3)	5898(6)	69(2)
N(6)	-1952(8)	2068(3)	5250(9)	96(2)
C(1)	5282(6)	4081(3)	7294(7)	54(2)
C(2)	4605(6)	3466(3)	6833(6)	47(1)
C(3)	4677(6)	3256(3)	5493(7)	55(2)
C(4)	5422(6)	3650(3)	4580(7)	56(2)
C(5)	6088(6)	4264(3)	4955(6)	55(2)
C(6)	6005(6)	4477(3)	6295(6)	51(2)
C(7)	-1441(6)	1176(3)	7060(7)	67(2)
C(8)	-409(6)	779(3)	7726(6)	56(2)
C(9)	1005(6)	774(3)	7349(7)	54(2)
C(10)	1434(6)	1208(3)	6294(6)	50(1)
C(11)	502(6)	1628(3)	5603(6)	57(2)
C(12)	-928(6)	1613(3)	5988(7)	59(2)

表2 部分化学键键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles

原子	键长/nm	原子	键角/(°)
O(1) - C(1)	0.1330(8)	O(3) - N(1) - O(2)	122.7(6)
O(2) - N(1)	0.1238(7)	O(3) - N(1) - C(2)	118.0(6)
O(3) - N(1)	0.1209(6)	O(2) - N(1) - C(2)	119.3(5)
O(4) - N(2)	0.1219(7)	O(4) - N(2) - O(5)	125.0(6)
O(5) - N(2)	0.1235(7)	O(4) - N(2) - C(4)	117.6(7)
O(6) - N(3)	0.1185(7)	O(5) - N(2) - C(4)	117.4(6)
O(7) - N(3)	0.1198(7)	O(1) - C(1) - C(6)	119.6(5)
N(1) - C(2)	0.1456(7)	O(1) - C(1) - C(2)	123.9(6)
N(2) - C(4)	0.1471(8)	C(6) - C(1) - C(2)	116.4(5)
N(3) - C(6)	0.1468(7)	C(3) - C(2) - C(1)	121.9(5)
C(1) - C(6)	0.1402(8)	C(3) - C(2) - N(1)	118.4(5)
C(1) - C(2)	0.1408(7)	C(1) - C(2) - N(1)	119.7(5)
C(2) - C(3)	0.1364(8)	C(4) - C(3) - C(2)	119.1(6)
C(3) - C(4)	0.1355(8)	C(3) - C(4) - C(5)	122.1(6)
C(4) - C(5)	0.1376(7)	C(6) - C(5) - C(4)	118.8(6)
C(5) - C(6)	0.1367(9)	C(5) - C(6) - C(1)	121.7(5)

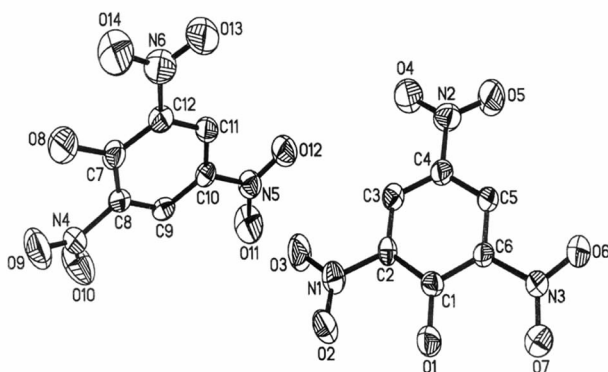


图1 苦味酸的分子结构

Fig. 1 Molecule structure of picric acid

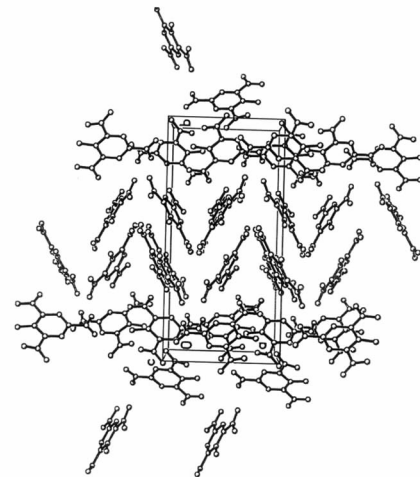


图2 苦味酸的分子堆积图

Fig. 2 Molecule packing of picric acid

3 苦味酸的元素分析和红外光谱分析

采用 Carlo Erba 1106 型全自动微量元素分析仪对苦味酸进行了元素分析(%)：N 18.02, C 31.45, H 1.50；理论计算值(%)：N 18.34, C 31.44, H 1.31；二者基本相符。

采用 Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪进行红外测试。在其红外光谱(图3)中, 3450 cm^{-1} 为 O—H 的伸缩振动吸收峰； 3106 cm^{-1} 、 732 cm^{-1} 为芳环的 C—H

键伸缩振动吸收带; $1\,532\text{ cm}^{-1}$ 为芳香族硝基化合物 NO_2 的不对称伸缩振动吸收峰; $1\,344\text{ cm}^{-1}$ 为芳香族硝基化合物 NO_2 的对称伸缩振动吸收峰^[4]。这与 X 射线单晶衍射法测定的结果相一致。

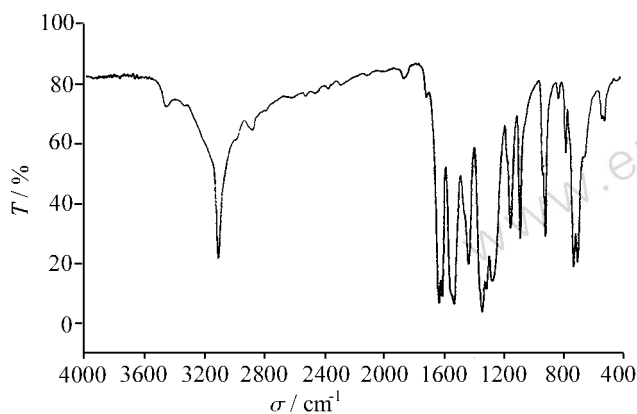


图3 苦味酸的红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of picric acid

4 结论

(1) 苦味酸晶体属正交晶系, $\text{Pca}2(1)$ 空间群。晶体所属晶系由特征对称元素所决定, 非晶胞形状决定。在该特征元素中有 2 个互相垂直的对称面或三个互相垂直的二重对称轴^[5]。

(2) 每一个苦味酸分子都具有很好的共面性。一个苦味酸分子中的 $\text{C}(1) - \text{C}(6)$ 与其氨基氮 $\text{N}(1) - \text{N}(3)$ 、羟基氧 $\text{O}(1) - \text{O}(7)$ 共平面, 其平面方程为: $7.800x - 9.584y + 1.968z = 1.6251$ 偏差为 0.00633 nm 。另一个苦味酸分子中的 $\text{C}(7) - \text{C}(12)$ 与其氨基氮 $\text{N}(4) - \text{N}(8)$ 、羟基氧 $\text{O}(8) - \text{O}(14)$ 共平面, 其平面方程为: $678x + 14.189y + 6.279z = 5.8918$ 偏差为 0.00736 nm 。二平面夹角为 95.0° , 近似于垂直。

参考文献:

- [1] 劳允亮. 起爆药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [2] 孙荣康, 任特生, 高怀琳, 等. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [3] 吕春华, 张同来, 魏昭荣, 等. $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的制备和分子结构研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 377-382.
- [4] 西北师院, 陕西师大. 有机分析教程[M]. 陕西: 陕西师范大学出版社, 1987.
- [5] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.

Study on Crystal and Molecular Structure of Picric Acid

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

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Chengdu Branch of the Chinese Academy of Science, Chengdu 610064, China)

Abstract: The crystal of picric acid is obtained by the method of evaporation. It is characterized by using element analysis and FTIR. The crystal structure of PA is determined by single crystal diffraction analysis. The crystal is orthorhombic. Its space group is $\text{Pca}2(1)$ with crystal parameters of $a = 0.92684(16)\text{ nm}$, $b = 1.9139(4)\text{ nm}$, $c = 0.9716(2)\text{ nm}$, $V = 1.7236(6)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.766\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.66\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 928$. The final R is 0.0454 , R_w , 0.0979 .

Key words: picric acid; crystal structure; X-ray diffraction; element analysis; FTIR