

文章编号: 1006-9941(2001)03-0122-04

$\{C_6H_2(NO_2)_3OK\}_n$ 的晶体和分子结构

邵兵¹, 张同来¹, 张建国¹, 杨永明¹, 杨利¹, 郁开北²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 中科院成都分院, 四川 成都 640041)

摘要: 通过 2,4,6-三硝基苯酚(PA)与氢氧化钾溶液反应,制备了 2,4,6-三硝基苯酚钾,并用 X 射线衍射仪测定了其晶体结构。晶体属正交晶系,空间群为 Ibca,晶体学参数为: $a = 0.7135(1)$ nm, $b = 1.3332(1)$ nm, $c = 1.9124(2)$ nm, $V = 1.819(3)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.951$ g·cm⁻³, $\mu = 13.4$ m⁻¹, $F(000) = 1072$ 。

关键词: 苦味酸钾; 制备; 晶体结构; 分子结构

中图分类号: O611.65

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,它与金属作用可以生成敏感的具爆炸性能的含能配合物。其中,2,4,6-三硝基苯酚钾是一种重要的含能材料,该配合物在短延期药和点火药中得到了应用^[1-3],但至今还没有该配合物的晶体结构的报道。因此,我们用 2,4,6-三硝基苯酚与氢氧化钾溶液作用制备出了苦味酸钾的单晶,测定了其分子结构,为研究这种配合物的结构与性能的关系提供基础数据。

2 实验部分

2.1 样品制备

将计量的苦味酸分散于适量的蒸馏水中,在 60℃ 下,边搅拌边滴加氢氧化钾溶液进行中和反应,体系中很快出现亮苦味酸钾的黄色结晶,继续滴加碱液,使反应液 pH 处于 6~7 之间,保温搅拌反应 15 min,冷却后过滤结晶体、用蒸馏水洗两次,用无水乙醇洗一次。然后,将得到的产品配成饱和水溶液、放入培养皿中,置于 25℃ 的恒温箱中培养 10 天后得到用于结构测定的黄色单晶。

2.2 晶体结构的测定

选取尺寸为 0.42 nm × 0.40 nm × 0.36 mm 的单

晶,在 Siemens P4 四圆衍射仪上,用 MoK_α 射线、石墨单色器, $\lambda = 0.071073$ nm,用 26 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数用 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 $3.06^\circ \leq \theta \leq 15.46^\circ$ 范围内共收集衍射点 1391 个,其中独立衍射点 1102 个, $I > 2(I)$ 的 892 个用于结构测定和修正, $h: 0 \sim 9$, $k: 0 \sim 17$, $l: -1 \sim 25$ 。数据经 L_p 校正和半经验吸收校正。所得晶体属正交晶系,空间群为 Ibca,晶体学数据为 $a = 0.7135(1)$ nm, $b = 1.3332(1)$ nm, $c = 1.9124(2)$ nm, $V = 1.819.1(3)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.951$ g·cm⁻³, $\mu = 13.4$ m⁻¹, $F(000) = 1072$ 。

由直接法求得包括 K 在内的全部非氢原子坐标,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,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修正,最终偏离因子 $R = 0.0274$, $R_w = 0.0750$, $w = [\sigma(F_0^2) + (0.0452P)^2]^{-1}$, $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$,最终差图上的最小高度为 -172 e·nm⁻³,最大高度为 285 e·nm⁻³。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构描述

所得原子坐标和等效温度因子、键长和键角如表 1、2、3 所示,标题化合物的分子结构如图 1 所示,分子在晶胞中的堆积如图 2 所示。由图 1 可知,在苦味酸钾分子中,一个中心钾原子与 PA 负离子 O(1)C(1)N(1)O(2)C(2)N(2)O(3)C(3)O(4)C(4) 酚羟基上的 O(1)和硝基上的 O(2)配位,与 PA(A)中的酚羟基上的 O(1A)和硝基上的 O(2A)配位,以及 PA(B)、

收稿日期: 2001-05-23; 修回日期: 2001-07-18

作者简介: 邵兵(1976-),男,硕士,研究方向为材料化学及其应用。

PA(C)、PA(E) 和 PA(F) 硝基上的 O(4B)、O(4C)、O(2E)、O(2F) 配位, O(2)、O(2F) 作为氧桥同时与两个钾原子配位。配位原子与钾原子的距离分别为 K-O(1)0.274 0(6) nm, K-O(2)0.279 1(12) nm, K-O(1A)0.274 0(6) nm, K-O(2A)0.279 1(12) nm, K-O(4B)0.287 5(14) nm, K-O(4C)0.287 5(14) nm, K-O(2E)0.279 1(12) nm, K-O(2F)0.279 1(12) nm, 以上键长均为理想的配位键键长。

在该配合物中, 钾离子同时与 8 个原子配合。苦味酸根负离子可以提供三个氧原子与不同的钾原子配位、表现为三齿配体, 由于 KO(2)K(OF) 和 KO(2F)K(OF) 氧桥的作用、以及苦味酸根多齿配体的作用, 整个晶体空间内形成了无限延伸成三维网状结构。但是, 由于原子共享, 苦味酸钾单体的分子式应表示为 $C_6H_2(NO_2)_3OK$, 而该配合物的结构式应表示为 $\{C_6H_2(NO_2)_3OK\}_n$ 。

表 1 非氢原子坐标和等效温度因子 ($nm^2 \times 10^4$)

Table 1 Atom coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($nm^2 \times 10^4$)

原子	x	y	z	U_{eq}
K	0.2500	0.3830(1)	0	3.0(1)
O(1)	0.5000	0.2500	-0.569(1)	3.5(1)
O(2)	0.5841(2)	0.4455(1)	-0.719(1)	4.4(1)
O(3)	0.7525(2)	0.4736(1)	-0.1633(1)	4.5(1)
O(4)	0.5711(2)	0.3212(1)	-0.3776(1)	5.2(1)
N(1)	0.6378(2)	0.4235(1)	-0.1307(1)	3.0(1)
N(2)	0.5000	0.2500	-0.3470(1)	3.1(1)
C(1)	0.5000	0.2500	-0.1220(1)	2.4(1)
C(2)	0.5630(2)	0.3336(1)	-0.1647(1)	2.4(1)
C(3)	0.5670(2)	0.3335(1)	-0.2365(1)	2.5(1)
C(4)	0.5000	0.2500	-0.2715(1)	2.4(1)

表 2 部分化学键键长

Table 2 Selected bond lengths

原子	键长/nm	原子	键长/nm
K-O(1)	0.2740(6)	O(1)-C(1)	0.1245(2)
K-O(2)	0.2875(1)	N(1)-C(2)	0.1463(2)
K-O(2E)	0.2919(1)	N(2)-C(4)	0.1444(3)
K-O(4B)	0.2791(1)	C(1)-C(2)	0.1452(2)
O(2)-N(1)	0.1223(2)	C(2)-C(3)	0.1373(2)
O(3)-N(1)	0.1227(2)	C(3)-C(4)	0.1385(2)

表 3 部分键角

Table 3 Selected bond angles

原子	键角/(°)	原子	键角/(°)
O(1)-K-O(1A)	99.37(2)	O(1)-K-K(OF)	86.32(8)
O(1)-K-O(4B)	76.92(4)	O(1A)-K-K(OF)	156.34(3)
O(1)-K-O(4C)	81.04(4)	O(4B)-K-K(OF)	122.59(3)
O(1)-K-O(2)	57.18(3)	O(4C)-K-K(OF)	81.38(3)
O(1)-K-O(2A)	156.50(3)	O(2)-K-K(OF)	35.43(2)
O(1)-K-O(2E)	115.45(3)	O(2A)-K-K(OF)	115.67(3)
O(1)-K-O(2F)	125.72(4)	O(2E)-K-K(OF)	34.81(3)
O(2)-K-O(1A)	156.50(3)	O(2F)-K-K(OF)	77.85(3)
O(2)-K-O(2A)	146.30(5)	O(1)-C(1)-K	47.15(3)
O(2)-K-O(4B)	93.64(4)	O(1)-C(1)-C(2)	124.19(8)
O(2)-K-O(4C)	96.18(4)	C(2)-C(1)-C(6)	111.63(2)
O(2)-K-O(2F)	83.33(3)	O(1)-C(1)-C(6)	124.19(8)
O(2)-K-O(2E)	70.24(4)	C(1)-O(1)-K	113.39(3)
O(4C)-K-O(2E)	69.55(4)	K-O(2)-K(OF)	109.76(4)
O(4B)-K-O(2E)	144.28(4)	N(1)-O(2)-K(OF)	119.60(1)
O(4B)-K-O(4C)	145.66(6)	N(1)-O(2)-K	129.01(1)
O(2E)-K-O(2F)	76.87(5)	O(2)-N(1)-O(3)	123.00(1)
O(1)-K-C(1)	19.46(4)	O(2)-N(1)-C(2)	119.38(1)
O(1A)-K-C(1)	105.91(2)	O(3)-N(1)-C(2)	117.62(1)
O(4B)-K-C(1)	60.97(4)	O(4)-N(2)-C(4)	118.49(1)
O(4C)-K-C(1)	100.38(4)	C(3)-C(2)-C(1)	124.57(1)
O(2)-K-C(1)	52.66(2)	C(1)-C(2)-N(1)	119.41(1)
O(2A)-K-C(1)	154.98(3)	C(3)-C(2)-N(1)	115.93(1)
O(2E)-K-C(1)	120.95(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118.55(1)
O(2F)-K-C(1)	107.18(3)	C(3)-C(4)-N(2)	118.98(9)

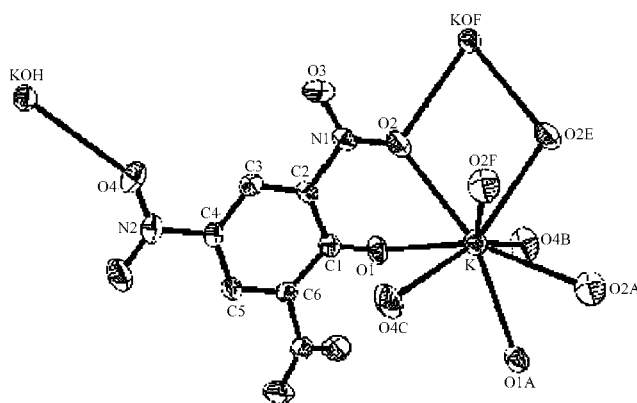


图 1 苦味酸钾的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of $C_6H_2(NO_2)_3OK$

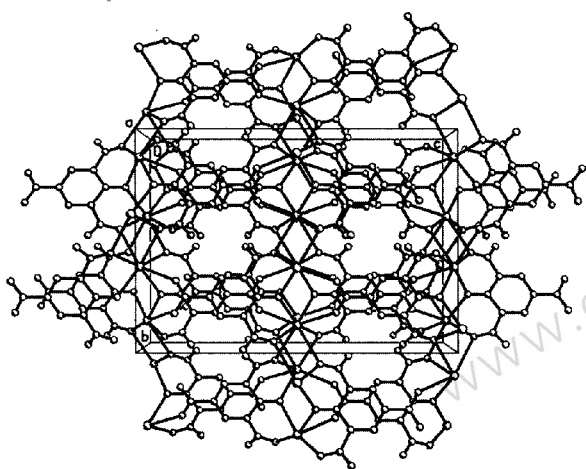


图2 苦味酸钾的分子堆积

Fig. 2 Packing of molecular $C_6H_2(NO_2)_3OK$

分析结果证明,该配合物分子中不含配位水和结晶水,所以其耐热性能较好, DSC 分析结果表明,在升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其初始分解温度和最大分解温度为 $308\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $342\text{ }^\circ\text{C}$,是一种良好的耐高温炸药。

3.2 分子结构描述

苦味酸钾分子体系中苯环上的各碳原子所连的基团不同,受到的诱导效应和共轭效应的强弱也不相同,但是,苯环上的六个碳原子与羟基氧原子处于同一平面内,其平均偏差仅有 0.0004 nm ,其平面方程为:

$$6.587x - 5.122y + 0.068z = 1.9995$$

由于取代后硝基的强诱导效应,使苯环的各内角不能保持 120° 的几何构型,苦味酸钾的结构发生畸变。

而与苯环相连的硝基,由于电子云的排斥作用,与羟基相邻的两个硝基与苯环所处的平面呈现较大的偏离,该硝基所处的平面方程为:

$$5.299x - 7.212y + 7.547z = -0.6603$$

该平面与苯环所处平面之间的二面角为 26.5° ,以利于体系的势能降低。而与羟基呈对位的硝基,由于它们之间的静电排斥作用很小,而与相邻的两个硝基又都处于间位,其相互间的排斥作用也较弱,故该硝基与苯环所处的平面近似于平行。该硝基所处的平面方程为:

$$6.292x - 6.287y = 1.5743$$

该平面与苯环所处平面的二面角仅为 5.5° ,而与上述硝基所处平面间的二面角为 24.5° 。

3.2.1 键角 $C2-C1-C6$

形成苯环的碳原子都是以 sp^2 杂化轨道成键,苯环中 $C-C$ 键的内角均为 120° 。而在苦味酸分子中,由于羟基的供电效应,与其相连的碳原子两侧的键角变为 115° ,而在图 1 所示的苦味酸钾分子中, $C2-C1-C6$ 键角为 111.83° 。三者之间数值相差较大。这是由于苦味酸分子中,羟基的氧原子为 sp^2 杂化,以两个未成对的 sp^2 杂化轨道上的电子分别与碳原子和氢原子配对形成两个 σ 键,而未参与杂化的 p 轨道上的一对电子与苯环发生 $p-\pi$ 共轭。由于此共轭体系的存在,羟基表现出较强的供电子效应,这种供电效应使得碳原子和氧原子之间的 σ 键成键电子向苯环碳原子转移,导致碳原子上的电子云密度增大,与 C 原子上其余 sp^2 杂化轨道上两对电子发生排斥作用,其结果使该碳原子与两侧碳原子的键角小于 120° ,资料报道为 115° [4]。

而苦味酸钾中的 $C2-C1-C6$ 键角,由于这时的羟基已成为氧负离子,只有该负电荷得到充分分散,才能使整个体系保持稳定,所以苦味酸钾中的氧负离子与苯环的 $p-\pi$ 共轭效应更趋强烈,共振式数目增多,使得与氧负离子相连的 C 原子上的电子云密度比苦味酸中相同位置的 C 原子上的电子云密度更高,产生的电子对的静电排斥作用更强,导致 $C2-C1-C6$ 键角变得更小,实测结果为 111.63° 。

3.2.2 $C1-C2-C3$ 键角

硝基内部存在三中心四电子的大 π 键,与苯环上的 π 键形成 $\pi-\pi$ 共轭体系,同时 N 原子的电负性比 C 原子的大,为吸电子的诱导效应。电子效应综合作用的结果为, $C-N$ 键的偶极矩变大,其方向指向硝基,硝基表现为较强的吸电子效应,同时与硝基相连的 C 原子的电子云密度降低,使得 $C1-C2-C3$ 键角大于 120° ,实验测定为 124.57° ,与理论分析结果一致。

3.2.3 $C1-O1$ 键

氧负离子与苯环的 $p-\pi$ 共轭效应的存在,使得 $C2-O1$ 键已经不是一个单纯的单键,它已经具有了双键的某些性质,实测键长为 0.1245 nm ,比正常的 $C-O$ 单键的 0.1430 nm 短了许多,而与 $C=O$ 双键的 0.1220 nm 较为接近 [4]。

测得数据显示,苯环上的其余键角、键长与其对称键角、键长保持一致。所测得结果与预测结果基本一致。

参考文献:

- [1] M CHAN R. Improvement in primary explosive compositions and their manufacture[A]. Proceedings of the 10th Symposium on Explosives and Pyrotechnics[C], 1979.
- [2] Jenkins J M. Improvement in delay and priming compositions[R]. AD - A028457, 1989.
- [3] Dineger R H. Ignition and initiation of potassium picrate and potassium picrate explosive mixtures[R], Los Angeles Scientific. Lab. NM. LAUR - 78 - 1062, 1978.
- [4] 蒋硕键, 丁有骏, 李明谦. 有机化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1996.

Crystal Structure and Molecular Structure of $\{C_6H_2(NO_2)_3OK\}_n$

SHAO Bing¹, ZHANG Tong-lai¹, ZHANG Jian-guo¹, YANG Yong-ming¹, YANG Li¹, YU Kai-bei²

(1. Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

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

Abstract: Potassium picrate was prepared from picric acid. Potassium hydrate and its crystal structure was determined by a X-ray diffractometer. The results show that the crystal is of orthorhombic system. Space group is Ibca with crystal parameters of $a = 0.7135(1)$ nm, $b = 1.3332(1)$ nm, $c = 1.9124(2)$ nm, $V = 1819.1(3)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.951$ g · cm⁻³, $\mu = 13.4$ m⁻¹, $F(000) = 1072$.

Key words: potassium picrate; preparation; crystal structure; molecular structure

· 欢迎订阅 · 欢迎邮购 ·

《含能材料》

《含能材料》自1993年创刊以来,以其良好的质量受到国内外有关方面的好评,在国内外已经享有一定声誉。美国《化学文摘》、《工程索引》、俄罗斯《化学文摘》、国内《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中国化学文献数据库》已经大量收录本刊,并已提供Internet网上服务。从1997年开始,本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)·理工B》。

《含能材料》由中国工程物理研究院主办,其办刊宗旨是为从事高级炸药、推进剂和火药、烟火剂和火工品研究的科技人员服务。

《含能材料》的内容包括:关于含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章。

本刊为季刊,每季末月出版,向国内外公开发行。本刊单价4.00元,全年订价16.00元。

邮发代号: 62-31

联系电话: (0816) 2485362

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱

邮 编: 621900

凡未赶上邮局订阅者,请向编辑部邮购。请在汇款单上用正楷写清您的详细地址、邮编、姓名及欲购品种、数量。现供邮购的有: ①本刊各期: 第1~9卷各期(1993~2001年)4.50元/本。②合订本: 第1~3卷(1993~1995年)精装合订本,第4~6卷(1996~1998年)精装合订本60.00元/本。上述价目包括邮费。