

文章编号: 1006-9941(2001)04-0179-04

[Mg(H₂O)₆](TNR⁻)₂·2H₂O的制备 与分子结构研究

张建国¹, 张同来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. 中科院成都分院分析测试中心, 四川 成都 610041)

摘要: 通过斯蒂酚酸与氧化镁反应, 制备出标题化合物, 测定了二水合斯蒂酚酸六水合镁(II)的分子结构和晶体结构。该晶体属三斜晶系, Pi空间群。晶体学参数为: $a = 0.788\ 9(1)\ \text{nm}$, $b = 0.882\ 1(2)\ \text{nm}$, $c = 1.043\ 3(2)\ \text{nm}$; $\alpha = 77.47(1)^\circ$, $\beta = 70.96(2)^\circ$, $\gamma = 66.74(1)^\circ$; $V = 0.627\ 3(2)\ \text{nm}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.738\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.193\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 338$ 。

关键词: 斯蒂酚酸镁; 制备; 分子结构

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

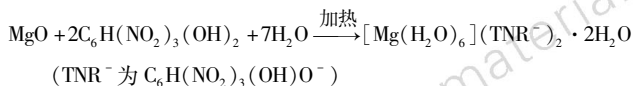
1 引言

斯蒂酚酸镁是制造常用起爆药斯蒂酚酸铅、斯蒂酚酸钡和铅钡共晶起爆药的中间原料, 以它为原料制得的斯蒂酚酸铅起爆药广泛应用于各种军用、民用火工品^[1,2]。因此, 我们制备了斯蒂酚酸镁单晶, 对其晶体结构和分子结构进行了分析, 为这种含能材料原料的进一步推广应用提供了基础性数据。

2 实验部分

2.1 样品制备

反应原理:



将 9.2 g 斯蒂酚酸 (0.037 mol, 精制品) 悬浮于 50 ml 蒸馏水中, 加热至 50 ℃, 在搅拌下缓慢份份加入 1.5 g 氧化镁 (0.034 4 mol, 分析纯), 反应完全, 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 ℃ 的培养箱中, 15 天便可得到用于结构分析的淡黄色单晶。

2.2 晶体结构测定

选取尺寸为 0.40 mm × 0.38 mm × 0.30 mm 的单

晶, 在 Siemens P4 四圆衍射仪, 用 $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ 的 MoK_α 射线、石墨单色器, 在 $3.09^\circ \leq \theta \leq 16.28^\circ$ 范围内, 用 26 个独立衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。在 298(2) K 温度下, 在扫描范围: $2.08^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$, $h: 0 \sim 9$, $k: -9 \sim 10$, $l: -11 \sim 12$, 以 ω 扫描方式扫描, 共收集衍射点 2 465 个, 其中独立衍射点 2 210 个。选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 1 710 个的可观察点用于结构的测定和修正, 全部数据均经 L_p 因子和半经验吸收校正。该晶体属三斜晶系, Pi 空间群。晶体学参数为: $a = 0.788\ 9(1)\ \text{nm}$, $b = 0.882\ 1(2)\ \text{nm}$, $c = 1.043\ 3(2)\ \text{nm}$; $\alpha = 77.47(1)^\circ$, $\beta = 70.96(2)^\circ$, $\gamma = 66.74(1)^\circ$; $V = 0.627\ 3(2)\ \text{nm}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.738\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.193\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 338$ 。

该晶体结构由 Patterson 直接法解出, 原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。结构用 232 个参数, 由块矩阵最小二乘法进行优化 (对于氢原子采用各向同性热参数, 对于非氢原子采用各向异性热参数)。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1 = 0.046\ 9$, $wR_2 = 0.129\ 2$; 对于所有数据的偏差因子 $R_1 = 0.060\ 5$, $wR_2 = 0.137\ 0$; $s = 1.069$, $\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.078\ 5p)^2 + 0.288\ 0p]$, $p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$; 末轮优化的最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ 。最终差值 Fourier 图上最高峰: $(\Delta\rho)_{\max} = 1.034\ \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰: $(\Delta\rho)_{\min} = -0.525\ \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。计算工作是在 Eclips/140 计算机上利用 Siemens SHELXTL 5.03 程序系统完成的。

收稿日期: 2001-04-28; 修回日期: 2001-07-18

作者简介: 张建国 (1974 -), 男, 从事含能配合物结构与性能关系及新型火工药剂研究。

3 结果与讨论

3.1 标题化合物的物性表征和元素分析

其外观呈淡黄色粉末状固体,在水中溶解度不大,呈悬浮状态,其水溶液呈弱酸性,pH = 5 ~ 6。经结构测定和元素分析推得该标题化合物的经验式为: $C_{12}H_{20}MgN_6O_{24}$ 。元素分析实测值(%): C 21.69, H 2.95, N 12.82; 按化学式 $[Mg(H_2O)_6](TNR^-)_2 \cdot 2H_2O$ 计算值(%): C 21.93, H 3.05, N 12.79; 实测值与计算值基本相符。

3.2 标题化合物的结构分析

配合物的分子结构和晶胞堆积分别见图1和图2,原子坐标和等效温度因子数据见表1,部分键角和键长数据分别列于表2和表3中。

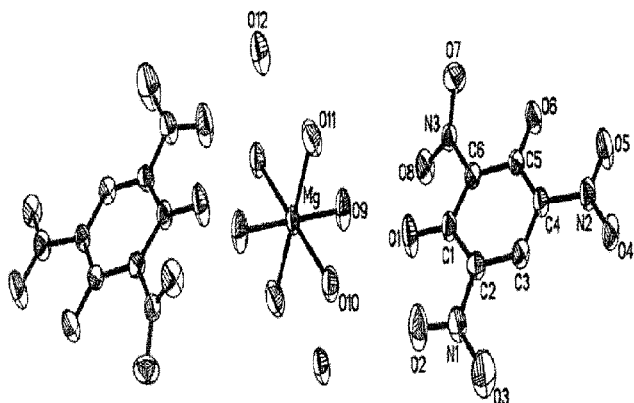


图1 $[Mg(H_2O)_6](TNR^-)_2 \cdot 2H_2O$ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of $[Mg(H_2O)_6](TNR^-)_2 \cdot 2H_2O$

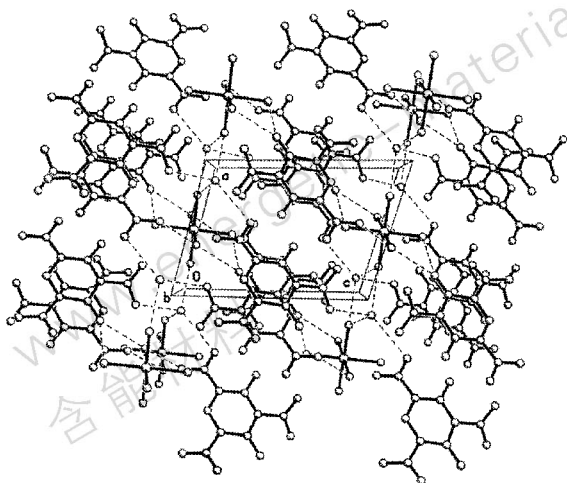


图2 $[Mg(H_2O)_6](TNR^-)_2 \cdot 2H_2O$ 分子的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of $[Mg(H_2O)_6](TNR^-)_2 \cdot 2H_2O$ in crystal

表1 原子坐标和等效温度因子

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

原子	x	y	z	$U_{eq}^{(1)}$
Mg	0.5000	0.5000	0.0000	3.1(1)
O(1)	0.1815(3)	0.7151(3)	0.3098(2)	5.6(1)
O(2)	0.2563(4)	0.4648(3)	0.5055(2)	7.4(1)
O(3)	0.1552(5)	0.5379(4)	0.7045(3)	10.1(1)
O(4)	-0.4415(3)	0.9534(3)	0.8416(2)	4.3(1)
O(5)	-0.5552(3)	1.1581(3)	0.6999(2)	5.1(1)
O(6)	-0.3836(3)	1.1704(2)	0.4477(2)	4.1(1)
O(7)	-0.2232(3)	1.0803(3)	0.1964(2)	5.6(1)
O(8)	0.0753(3)	1.0224(3)	0.1747(2)	4.6(1)
O(9)	0.3847(3)	0.7376(2)	0.0467(2)	4.7(1)
O(10)	0.4672(3)	0.4255(3)	0.2088(2)	4.9(1)
O(11)	0.2319(3)	0.4948(3)	0.0290(3)	5.6(1)
O(12)	0.1327(3)	0.2682(3)	-0.0582(2)	4.9(1)
N(1)	0.1477(4)	0.5598(3)	0.5857(2)	4.2(1)
N(2)	-0.4325(3)	1.0208(3)	0.7255(2)	3.5(1)
N(3)	-0.0834(3)	1.0199(3)	0.2415(2)	3.1(1)
C(1)	0.0423(4)	0.7835(3)	0.4029(2)	3.1(1)
C(2)	0.0102(4)	0.7155(3)	0.5445(3)	3.0(1)
C(3)	-0.1437(4)	0.7919(3)	0.6446(2)	3.0(1)
C(4)	-0.2797(4)	0.9439(3)	0.6150(2)	2.9(1)
C(5)	-0.2611(3)	1.0220(3)	0.4804(2)	2.7(1)
C(6)	-0.1038(3)	0.9406(3)	0.3800(2)	2.7(1)

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

表2 部分键长

Table 2 Selected bond lengths

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Mg - O(9)	0.2026(2)	O(7) - N(3)	0.1219(3)
Mg - O(9)#1	0.2026(2)	O(8) - N(3)	0.1225(3)
Mg - O(11)#1	0.2054(2)	N(1) - C(2)	0.1456(3)
Mg - O(11)	0.2054(2)	N(2) - C(4)	0.1425(3)
Mg - O(10)	0.2095(2)	N(3) - C(6)	0.1450(3)
Mg - O(10)#1	0.2095(2)	C(1) - C(6)	0.1442(4)
O(1) - C(1)	0.1244(3)	C(1) - C(2)	0.1448(3)
O(2) - N(1)	0.1185(3)	C(2) - C(3)	0.1361(4)
O(3) - N(1)	0.1229(4)	C(3) - C(4)	0.1394(4)
O(4) - N(2)	0.1221(3)	C(4) - C(5)	0.1412(3)
O(5) - N(2)	0.1256(3)	C(5) - C(6)	0.1388(3)
O(6) - C(5)	0.1337(3)		

注: 对称变换为#1 -x+1, -y+1, -z。

表3 部分键角

Table 3 Selected bond angles

化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O(9) - Mg - O(9) #1	180.0	O(5) - N(2) - C(4)	118.4(2)
O(9) - Mg - O(11) #1	89.29(10)	O(7) - N(3) - O(8)	122.9(2)
O(9) #1 - Mg - O(11) #1	90.71(10)	O(7) - N(3) - C(6)	119.2(2)
O(9) - Mg - O(11)	90.71(10)	O(8) - N(3) - C(6)	117.9(2)
O(9) #1 - Mg - O(11)	89.29(10)	O(1) - C(1) - C(6)	123.0(2)
O(11) #1 - Mg - O(11)	180.0	O(1) - C(1) - C(2)	124.0(2)
O(9) - Mg - O(10)	87.66(8)	C(6) - C(1) - C(2)	113.1(2)
O(9) #1 - Mg - O(10)	92.34(8)	C(3) - C(2) - C(1)	123.1(2)
O(11) #1 - Mg - O(10)	92.63(10)	C(3) - C(2) - N(1)	116.9(2)
O(11) - Mg - O(10)	87.37(10)	C(1) - C(2) - N(1)	120.1(2)
O(9) - Mg - O(10) #1	92.34(8)	C(2) - C(3) - C(4)	120.8(2)
O(9) #1 - Mg - O(10) #1	87.66(8)	C(3) - C(4) - C(5)	120.8(2)
O(11) #1 - Mg - O(10) #1	87.37(10)	C(3) - C(4) - N(2)	117.9(2)
O(11) - Mg - O(10) #1	92.63(10)	C(5) - C(4) - N(2)	121.2(2)
O(10) - Mg - O(10) #1	180.00(4)	O(6) - C(5) - C(6)	119.7(2)
O(2) - N(1) - O(3)	121.9(3)	O(6) - C(5) - C(4)	123.0(2)
O(2) - N(1) - C(2)	121.1(2)	C(6) - C(5) - C(4)	117.3(2)
O(3) - N(1) - C(2)	116.8(2)	C(5) - C(6) - C(1)	125.0(2)
O(4) - N(2) - O(5)	121.7(2)	C(5) - C(6) - N(3)	117.7(2)
O(4) - N(2) - C(4)	120.0(2)	C(1) - C(6) - N(3)	117.3(2)

注: 对称变换为 #1 -x+1, -y+1, -z。

标题化合物分子具有中心对称性, 镁离子位于对称中心, 六个水分子的氧原子分别参与配位, 由于受到结晶水和体积较大的外界斯蒂酚酸根离子的影响, 整个配位阳离子表现为畸变的八面体结构。从键长数据上分析, 中心镁离子与其周围六个配体氧原子间的距离最大差值仅为 0.006 9 nm。在该配合物分子中, 外界斯蒂酚酸根离子表现为一价离子, 并非二价离子, 靠静电引力和氢键与配位阳离子结合在一起。另外, 在整个晶体结构中, 还存在两个结晶水分子, 靠大量的氢键作用与配合物分子相结合。

在整个配合物晶体结构中存在大量分子内和分子间氢键, 其氢键键长和键角数据如表 4 所示。其中, 分

子内氢键有: 一价斯蒂酚酸根非脱氢羟基氧原子 O6 与相应位置的硝基氧 O5 间形成较强的氢键 O6 - H6...O5; 配位水的 O9、O10 与一价斯蒂酚酸根脱氢羟基氧原子 O1 间形成的氢键 O9 - H9A...O1、O10 - H10A...O1; 配位水的 O11 与结晶水的 O12 间形成的氢键 O11 - H11A...O12、O11 - H11B...O12。分子间氢键有: 结晶水的 O12 与相应位置的相邻配合物分子硝基氧 O8# 和 O5# 间形成较弱的分子间氢键 O12 - H12A...O8#、O12 - H12B...O5#; 配位水的 O9 与相应位置的相邻配合物分子硝基氧 O4# 间形成较弱的分子间氢键 O9 - H9B...O4#。配合物晶体结构中大量氢键的存在, 增强了整个配合物结构的稳定性^[3,4]。

表4 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的部分氢键键长和键角Table 4 Selected H-bond lengths and angles of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

原子 D	原子 H	原子 A	D - H/nm	H...A/nm	D...A/nm	D - H...A/(°)
O9	H9A	O1	0.0854(10)	0.1908(18)	0.2700(3)	154(4)
O10	H10A	O1	0.0856(10)	0.2004(19)	0.2791(3)	152(4)
O11	H11A	O12	0.0867(10)	0.1934(16)	0.2774(3)	163(3)
O11	H11B	O12	0.0865(10)	0.1954(12)	0.2816(3)	174(4)
O6	H6	O5	0.0862(10)	0.1750(2)	0.2537(3)	150(3)
O12	H12A	O8#	0.0855(10)	0.2105(13)	0.2930(3)	162(3)
O12	H12B	O5#	0.0855(10)	0.2064(12)	0.2914(3)	173(4)
O9	H9B	O4#	0.0853(10)	0.2250(4)	0.2909(3)	134(4)

通过对斯蒂酚酸镁的晶体结构的测定,对其分子结构进行了分析,确定了其结构参数,为进一步从微观分子水平认识这种重要含能材料原料奠定了理论基础。

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. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1994.

[3] 邢其毅,徐瑞秋,周政,等. 基础有机化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社,1994.

[4] 王庆文,杨玉桓,高鸿宾. 有机化学中的氢键问题[M]. 天津: 天津大学出版社,1993.

Study on Preparation and Molecular Structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

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

2. Analysis and Measurement Center, Chengdu Branch of China Science Academy, Chengdu 610041, China)

Abstract: In this paper, the coordination compound $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is prepared by the reaction between styphnic acid and magnesia. Its molecular structure and crystal structure are determined by X-ray diffraction. The crystalline is in triclinic with space group $P\bar{1}$. The crystal parameters of the title compound are as follows: $a = 0.7889(1) \text{ nm}$, $b = 0.8821(2) \text{ nm}$, $c = 1.0433(2) \text{ nm}$; $\alpha = 77.47(1)^\circ$, $\beta = 70.96(2)^\circ$, $\gamma = 66.74(1)^\circ$; $V = 0.6273(2) \text{ nm}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.193 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 338$.

Key words: magnesium styphnate; preparation; molecular structure

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,其作者著作权使用费交中国版权保护中心统一分配。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。