

2,4-二硝基咪唑铜配合物 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备和晶体结构

崔荣¹, 郑晓东¹, 毛治华², 张志忠¹, 封利民¹, 姚逸伦¹, 李洪丽¹, 姜俊¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 四川大学分析测试中心, 四川 成都 610041)

摘要:通过2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)钠盐的水溶液与硫酸铜的水溶液反应,制备出2,4-二硝基咪唑铜配合物;采用自然挥发法培养出了适于X光结构测定的单晶,X射线衍射测定结果显示,晶体属三斜晶系,空间群为P-1,晶体学参数为: $a=7.2560(10) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $b=7.762(2) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $c=16.685(3) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $\alpha=87.13(3)^\circ$, $\beta=83.81(3)^\circ$, $\gamma=62.25(3)^\circ$, $V=826.8(3) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.871 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu=1.411 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=470$,最终偏离因子 R 为0.0388。根据红外光谱、元素分析和X射线衍射分析结果,确定2,4-二硝基咪唑铜配合物的化学组成为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CuN}_8\text{O}_{13}$;分子结构式为 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词:结构化学;2,4-二硝基咪唑铜配合物;制备;晶体结构

中图分类号:TJ551;O627.42

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)05-0027-04

Preparation and Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

CUI Rong¹, ZHENG Xiao-dong¹, MAO Zhi-hua², ZHANG Zhi-zhong¹

FENG Li-min¹, YAO Yi-lun¹, LI Hong-li¹, JIANG Jun¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Analytical and Testing Centre of Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was prepared by the reaction of the aqueous solution of sodium 2,4-dinitroimidazolite and copper sulfate. The single crystal of $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suitable for X-ray determination was obtained by slow evaporation method. The single crystal structure of $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The crystal is triclinic, space group P-1 with crystal parameters of $a=7.2560(10) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $b=7.762(2) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $c=16.685(3) \times 10^{-1} \text{ nm}$, $\alpha=87.13(3)^\circ$, $\beta=83.81(3)^\circ$, $\gamma=62.25(3)^\circ$, $V=826.8(3) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.871 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu=1.411 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=470$. The final deviation factor R is 0.0388. According to the analytical results of IR, the elemental analyses and X-ray diffraction, the chemical component of the 2,4-DNI copper complex is $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CuN}_8\text{O}_{13}$ and its formula is $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Key words: structural chemistry; copper complex of 2,4-DNI; preparation; crystal structure

引言

20世纪末国外开始研究2,4-二硝基咪唑(简称2,4-DNI)在含能材料领域的应用^[1-2],研究发现,其能量是HMX能量的80%,比TATB高20%,接近RDX,摩擦感度和撞击感度与TATB相近,热稳定性良好,是一种高能、耐热、钝感炸药,亦可用作

推进剂组分。近年来,2,4-DNI金属配合物在推进剂方面的应用引起了有关工作者的极大兴趣,但是关于2,4-DNI金属配合物的研究报道较少,前苏联研究人员Barabanav V. P.等^[3-4]研究了2,4-DNI的钠、钾、银、铈、铈盐的红外光谱和电导性能;郑晓东等^[5]研究了2,4-二硝基咪唑铅盐的合成及性能。本实验研究了2,4-DNI铜(II)配合物的制备和晶体结构。

收稿日期:2007-03-09; 修回日期:2007-04-19

基金项目:兵器预研基金资助项目(42001060202)

作者简介:崔荣(1967—),男,硕士,工程师,从事应用化学及含能材料的合成及应用研究。

1 实验部分

1.1 仪器与实验条件

2,4-DNI 的铜配合物中碳、氮、氢元素含量用德国艾乐曼公司 Vario EL III 型 C、H、N、O、S 元素分析仪测定,铜元素含量用热重法(TGA)确定。2,4-DNI 铜配合物的红外光谱用美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型 FT-IR 光谱仪测定。晶体结构用荷兰 Enraf-Nonius 公司 CAD4 PDP11/44 型四圆单晶衍射仪测定,使用 NRCVAX、SHELX、SHELX-97 和 Ortep-3 for Windows 1.076 程序进行数据还原、约化,结构解析以及图形绘制。

1.2 主要原料

2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI),自制;蒸馏水,自制;其他原料为市售分析纯试剂,使用前未经处理。

1.3 单晶的制备和组成

将 2,4-DNI 分散于蒸馏水中,搅拌下用质量分数为 5% 的氢氧化钠水溶液中和,将反应液的 pH 值调节至 6.5~7.0,反应体系逐渐变为橙色透明溶液;加热至 60 °C,在搅拌下滴加硫酸铜溶液,反应液中出现蓝灰色沉淀,冷却后过滤,得蓝色固体,用蒸馏水精制两次,再用质量分数为 95% 的乙醇煮洗 1 次,产物于 40 °C 下真空干燥 24 h,得蓝色粉状固体;然后将其溶解于 2 次蒸馏水中,配制成饱和溶液,在室温下培养,得到用于 X 光结构测定的蓝色单晶。

元素分析(C₆H₁₀O₁₂N₈Cu, %): 计算值, C 15.47, H 2.165, N 24.07, Cu 13.65; 实测值, C 15.67, H 2.256, N 24.12, Cu 13.46。

红外光谱图(KBr 压片)见图 1。从图 1 可看出, 3140 cm⁻¹ 为咪唑芳香环的 CH 伸缩振动吸收峰, 755、654 cm⁻¹ 为咪唑芳香环的 CH 弯曲振动吸收峰, 1626、1521、1491、1461 cm⁻¹ 为咪唑芳香环的环骨

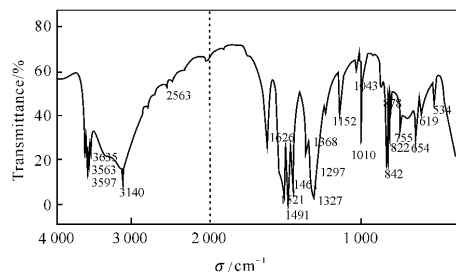


图 1 [Cu(DNI)₂(H₂O)₂] · 3H₂O 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of [Cu(DNI)₂(H₂O)₂] · 3H₂O

架振动吸收峰, 1327 cm⁻¹ 和 1491 cm⁻¹ 分别为 NO₂ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 842、822 cm⁻¹ 为 NO₂ 的弯曲震动吸收峰, 3597、1626 cm⁻¹ (OH) 处的尖锐红外吸收为分子内结晶水的特征吸收峰。

1.4 晶体结构测定

选取 0.4 mm × 0.3 mm × 0.3 mm 的单晶, 在 NONIUS CAD4 型四圆单晶衍射仪上, 用数据收集程序 CAD4 (Enraf-Nonius)、MoK_α X 射线 (λ = 7.1073 × 10⁻² nm)、石墨单色器, 在 10° ≤ θ ≤ 20° 范围内, 用 25 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数, 以 ω/2θ 方式扫描, 扫描速度为 4.5°/min, 扫描范围 10.96° ≤ 2θ ≤ 49.94°, h 为 0~8, k 为 -8~9, l 为 -19~19, 共收集独立衍射点 2869 个, 其中 I > 2σ(I) 的 2647 个可观察点用于结构解析和修正。经分析, 晶体属三斜晶系, 空间群为 P-1, 晶胞参数为: a = 7.2560(10) × 10⁻¹ nm, b = 7.762(2) × 10⁻¹ nm, c = 16.685(3) × 10⁻¹ nm, α = 87.13(3), β = 83.81(3), γ = 62.25(3), V = 826.8(3) × 10⁻³ nm³, Z = 2, D_c = 1.871 g/cm³, μ = 1.411 mm⁻¹, F(000) = 470。衍射强度数据经 LP 因子校正及经验吸收修正。

用 MOLEN PC、SHELX-97 和 SIEMENS SHELXTL PC 程序进行数据还原、约化, 结构解析和图形绘制。所有非氢原子由直接法和差值 Fourier 合成法定出, 氢原子由差值 Fourier 合成法确定。

用块对角矩阵最小二乘法修正数轮后, 非氢原子用各向同性热参数、氢原子用各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修。最终的偏离因子为 R₁ = 0.0388, wR₂ = 0.1073, 最终的差值 Fourier 合成图上电子密度峰的最小高度为 -0.839 × 10³ e/nm³, 最大高度为 0.641 × 10³ e/nm³。所得原子坐标参数及等效各向同性热因子、键长、键角分别列于表 1~3 中, 该配合物的晶体结构及其在晶胞中分子的堆积图见图 2 和图 3。

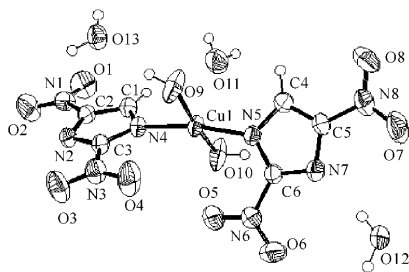


图 2 [Cu(DNI)₂(H₂O)₂] · 3H₂O 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of [Cu(DNI)₂(H₂O)₂] · 3H₂O

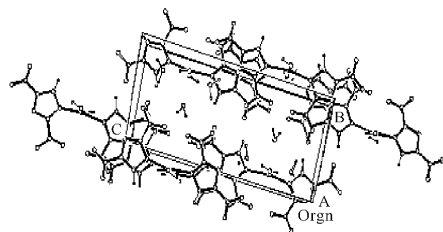
图3 晶胞中 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的分子堆积图

Fig. 3 Packing of the molecular

 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the crystal lattice

表1 原子坐标和各向同性温度因子

Table 1 Selected atom coordinates and isotropic thermal parameters

Atom	$x/10^4$	$y/10^4$	$z/10^4$	$U_{\text{eq}}/(10\text{nm}^2)$
Cu	6815(1)	1371(1)	2500(1)	35(1)
O3	10815(5)	-3310(4)	280(1)	70(1)
O4	9923(5)	-2291(4)	3089(1)	77(1)
O5	7364(6)	-2287(4)	1912(1)	79(1)
O6	7486(6)	-3307(4)	720(1)	71(1)
O9	9402(4)	1585(5)	2467(1)	67(1)
O10	4013(4)	1588(5)	2533(1)	66(1)
O11	5091(5)	4832(4)	2502(1)	68(1)
O12	8260(4)	-2493(3)	-1262(1)	47(1)
O13	10781(4)	2489(3)	3737(1)	46(1)
N1	4937(5)	2638(4)	5732(1)	47(1)
N2	7632(4)	-32(3)	4937(1)	36(1)
N3	9711(4)	-2093(4)	3816(1)	49(1)
N4	6743(4)	1109(3)	3687(1)	35(1)
N5	7151(4)	1107(3)	1313(1)	35(1)
C1	5367(4)	2464(4)	4225(1)	37(1)
C2	5946(4)	1735(4)	4974(1)	34(1)
C3	8019(4)	-314(4)	4151(1)	34(1)
H9A	9538	1881	2933	80
H10A	3583	1884	2066	80

表2 部分键长

Table 2 Selected bond length

Bond	Bond length/ (10^{-1}nm)	Bond	Bond length/ (10^{-1}nm)
C1-H1a	0.960	H12a-O12	0.876
C1-N4	1.354	H12b-O12	0.815
C1-C2	1.372	H13a-O13	0.837
C2-N2	1.345	H13b-O13	0.855
C2-N1	1.428	N3-O4	1.214
C3-N2	1.319	N3-O3	1.221
C3-N4	1.339	N6-O6	1.215
C3-N3	1.441	N6-O5	1.218
C4-H4a	0.960	O3-N3	1.221

Bond	Bond length/ (10^{-1}nm)	Bond	Bond length/ (10^{-1}nm)
C4-N5	1.356	O4-N3	1.214
C4-C5	1.372	O5-N6	1.218
C5-N7	1.339	O6-N6	1.215
C5-N8	1.434	C6-N5	1.339
C6-N7	1.319	Cu1-O9	1.955
C6-N6	1.440	Cu1-O10	1.955
H9a-O9	0.850	Cu1-N4	1.977
H10a-O10	0.850	Cu1-N5	1.978

表3 部分键角

Table 3 Selected angles

Bond	Bond angles/ ($^{\circ}$)	Bond	Bond angles/ ($^{\circ}$)
H1a-C1-N4	126.90	O3-N3-C3	118.04
H1a-C1-C2	126.75	C3-N4-C1	103.61
N4-C1-C2	106.35	C3-N4-Cu1	130.62
N2-C2-C1	112.32	C1-N4-Cu1	125.68
N2-C2-N1	120.87	C6-N-5C4	103.67
C1-C2-N1	126.80	C6-N5-Cu1	130.65
N2-C3-N4	116.79	C4-N5-Cu1	125.59
N2-C3-N3	121.06	O6-N6-O5	124.61
N4-C3-N3	122.14	O6-N6-C6	118.10
H4a-C4-N5	127.02	O5-N6-C6	117.27
H4a-C4-C5	126.92	C6-N7-C5	101.03
N5-C4-C5	106.06	H9a-O9-Cu1	109.38
N7-C5-C4	112.57	H10a-O10-Cu1	109.35
N7-C5-N8	121.04	H12b-O12-H12a	117.29
C4-C5-N8	126.38	H13a-O13-H13b	110.04
N7-C6-N5	116.67	O9-Cu1-O10	171.29
N7-C6-N6	121.16	O9-Cu1-N4	90.08
N5-C6-N6	122.15	O9-Cu1-N5	90.65
C3-N2-C2	100.93	O10-Cu1-N4	90.75
O4-N3-O3	124.37	O1-Cu1-N5	90.10
O4-N3-C3	117.58	N4-Cu1-N5	169.52

2 讨论

从图2、表2和表3可知,标题化合物的金属原子Cu与两个水分子的氧原子O9、O10和两个DNI环上的氮原子N4和N5配位,其键长分别为: $1.955(6) \times 10^{-1}\text{nm}$ 、 $1.955(3) \times 10^{-1}\text{nm}$ 、 $1.977(4) \times 10^{-1}\text{nm}$ 、 $1.978(5) \times 10^{-1}\text{nm}$,这些键长是典型的配位键键长;各配位原子与中心Cu原子的6个键角分别为: 171.29° 、 90.08° 、 90.65° 、 90.75° 、 90.10° 、 169.52° ,介于 90.08 与 171.29 之间,该配合物为四配体的畸变平面四边形配位构型,如图2所示。因此,该

配合物的分子式应为 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 空间构型为四配体的平面构型。

分子中与中心铜原子配位的两个 DNI 所处平面的平面方程为:

$$\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)\text{N}(2)\text{N}(4)\text{N}(3)\text{O}(2)\text{O}(3)\text{N}(1)\text{O}(2)\text{O}(1)\text{Cu}(1);$$

$$6.5420x + 6.2194y + 1.0163z = 5.4741 \quad (\text{I})$$

$$\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{N}(5)\text{N}(7)\text{N}(6)\text{O}(5)\text{O}(6)\text{N}(8)\text{O}(7)\text{O}(8)\text{Cu}(1);$$

$$6.5423x + 0.2986y + 1.0112z = 4.8456 \quad (\text{II})$$

由晶体结构分析程序 SHELX-97 计算得到平面

I 与平面 II 之间的夹角为 51.06° 。

3 结 论

(1) 通过 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)的钠盐水溶液与硫酸铜的水溶液反应,制备了 2,4-二硝基咪唑铜配合物。

(2) 采用自然挥发法培养出适于 X 光结构测定的单晶;X 光衍射测定结果表明,该晶体属三斜晶系,空间群为 P-1。

(3) 根据红外光谱、元素分析和 X 射线衍射分析结果,确定了 2,4-二硝基咪唑铜(II)配合物的化学组成为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CuN}_8\text{O}_{13}$, 分子式为 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 空间构型为四配体的平面构型。

(4) 确定了 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分子中与中心铜原子配位的两个 DNI 环所处的平面夹

角为 51.06° 。

参考文献:

- [1] Damavarapu R, Jayasuriya K, Vladimiroff J. 2,4-Dinitroimidazole—a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole; US,5387297[P]. 1995.
- [2] Doherty R M, Simpson R L. A comparative evaluation of several insensitive high explosives. Combustion and Detonation[C]// 28th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe; ICT, 1997: 17-19.
- [3] Epishina L V, Slovetskii V I, Osipov V G, et al. Infrared spectra and structure of salts of nitroimidzoles [J]. Khim Geterotsikl Soedin, 1967 (4):716-723.
- [4] Barabanov V P, Tret Y A Y, Sharnin G P, et al. Lithium salt, potassium salt, rubidium salt, silver (I) salt, sodium salt studies of nitroimidzoles. IV Electric conductivity of metallic salts of nitro and halonito derivatives of imidazole in dimethylformamide [J]. Zh Obshch Khim, 1980, 50 (10):2318-2322.
- [5] 郑晓东,崔荣,李洪丽,等. 2,4-二硝基咪唑铅盐的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6):23-26. ZHENG Xiao-dong, CUI Rong, LI Hong-li, et al. Synthesis and properties of 2,4-dinitroimidazole lead salt [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(6):23-26.

(上接第 26 页)

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. WANG Xu-guang. Emulsion Explosives[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.
- [2] Cook M A. 工业炸药学[M]. 陈正衡,孙皎花,译. 北京: 煤炭工业出版社, 1987:152-193. Cook M A. The Science of Industrial Explosives[M]. Translated by Chen Zheng-heng, Sun Jiao-hua. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1987: 152-193.
- [3] 曹欣茂. 世界爆破器材手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1999:1110-1112. CAO Xin-mao. World Explosive Materials Manual [M]. Beijing: Ordnance Industry Publishing House, 1999:1110-1112.
- [4] 郑孟菊,俞统昌,张银亮. 炸药的性能及测试技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 237-257. ZHENG Meng-ju, YU Tong-chang, ZHANG Yin-liang. Property and Test Technology of Explosives [M]. Beijing: Ordnance Industry Publishing House, 1990:237-257.
- [5] Muhamed S. Test Methods for Explosives[M]. New York: Springer, 1995:168-170.
- [6] 炸药作功能力试验方法. GB12436-1990[S]. 1990. Explosive Test Method-Power Determination-Lead Block Method. GB12436-90[S]. 1990.