

1737-382

# [Mn<sub>2</sub>(CHZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O 的制备和分子结构研究

吕春华 张开来\* 魏昭荣 蔡瑞娇

(北京理工大学机电工程系, 北京 100081)

郝开北

(中科院成都分院分析测试中心, 成都 610041)

0619.711  
Tas 60.1

本文论述了苦味酸(PA, 三硝基苯酚)锰与碳酰肼(CHZ, NH<sub>2</sub>NHCONHNH<sub>2</sub>)反应制备目标配合物的方法及该配合物的晶体结构。该配合物的结构式为[O, O'-μ-Mn<sub>2</sub>(CHZ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PA)<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O。晶体属三斜晶系, P $\bar{1}$ 空间群。晶体学参数为: a=0.8269(1) nm, b=1.2812(1) nm, c=1.5915(1) nm; α=109.58(1)°, β=95.19(1)°, γ=92.76(1)°, V=1.5765(2) nm<sup>3</sup>; Z=1, ρ<sub>c</sub>=1.580 g · cm<sup>-3</sup>, μ(Mo Kα)=520 m<sup>-1</sup>。晶体结构经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 R=0.0557。该化合物为具有中心对称的双核配合物, 以两个碳酰肼分子中羰基氧为桥原子将两个锰离子结合起来, 与锰离子形成配位键的原子是碳酰肼分子第一、五氮原子, 羰基氧原子和水分子中的氧原子, 锰离子的配位数为七。若味酸根作为外界离子以库伦力和氢键与内界离子结合成配合物分子。

关键词: 苦味酸锰 碳酰肼 制备 分子结构  
分类号: O614.7

锰配合物 含能材料

碳酰肼是肼的衍生物, 具有强还原性, 可用作含能材料的组分。近年来俄罗斯科技工作者研究了多种碳酰肼的配合物<sup>[1-3]</sup>。他们的研究表明碳酰肼与某些无机盐形成的配合物具有强烈的爆炸性能及良好的应用前景。因此, 我们将常用的含能材料苦味酸与碳酸盐反应制备水溶性苦味酸盐, 再与碳酰肼反应制备目标配合物, 以研究它们的结构与性能的关系, 为在这一领域研究和发新型含能材料奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

碳酸锰(分析纯)、苦味酸(PA, 化学纯)、碳酰肼(CHZ)按照文献<sup>[4]</sup>报道的方法制备, 用水合肼精制后用于合成。

Carlo Erba 1106 型全自动微量有机元素分析仪。Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪。Siemens P4 全自动四圆衍射仪。

### 1.2 目标配合物的合成

收稿日期: 1998-12-21. 收修改稿日期: 1999-02-09.

\* 通讯联系人。

第一作者: 吕春华, 女, 26岁, 博士研究生; 研究方向: 含能配合物制备与性能。



晶体结构的测定首先由 Patterson 函数定出 Mn 原子的坐标,再经差值 Fourier 合成得到所有的非氢原子坐标。使用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标和温度因子进行修正。最终偏差因子  $R_1 = 0.0577$ ,  $wR_2 = 0.1623$ 。晶体属三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群。晶体学参数如下:  $a = 0.8269(1)$  nm,  $b = 1.2812(1)$  nm,  $c = 1.5915(1)$  nm;  $\alpha = 109.58(1)^\circ$ ,  $\beta = 95.19(1)^\circ$ ,  $\gamma = 92.76(1)^\circ$ ,  $V = 1.5765(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_c = 1.580$  g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 767$ ,  $\mu = 520$  m<sup>-1</sup>,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0.059$ ,  $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1249P)^2]$ ,  $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$ , 其中,  $S = 1.008$ ,  $(\Delta P)_{\text{max}} = 913$  enm<sup>-3</sup>。配合物的分子结构和晶胞堆积分别见图 1 和图 2。非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 部分键角和键长数据分别列于表 2 和表 3。

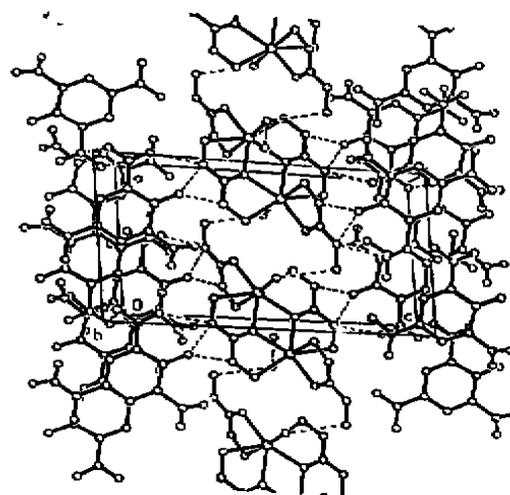


图 2  $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of  $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  crystal cell

表 1 原子坐标和等效温度因子

Table 1 Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{nm}^2 \times 10$ )

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
Mn	8051(1)	-4697(1)	-4544(1)	32(1)	N(9)	20820(5)	332(3)	-1813(3)	49(1)
O(1)	6123(3)	-3864(2)	-3802(2)	37(1)	N(10)	20098(5)	2328(3)	1284(3)	54(1)
O(2)	9464(3)	-4819(2)	-5686(2)	37(1)	N(11)	15310(4)	515(3)	-765(3)	49(1)
O(3)	7004(5)	-6371(3)	-5152(2)	54(1)	N(12)	15506(5)	2903(3)	-2034(3)	49(1)
O(4)	17433(4)	-169(3)	-2179(2)	53(1)	N(13)	15091(5)	4002(3)	1173(3)	51(1)
O(5)	20680(5)	-633(3)	-2314(3)	85(1)	N(14)	10213(4)	3857(3)	-794(2)	46(1)
O(6)	21846(5)	1017(3)	-1848(3)	66(1)	C(1)	6424(5)	-2844(3)	-3364(2)	36(1)
O(7)	21559(5)	2561(4)	1418(2)	84(1)	C(2)	8965(5)	-4511(3)	-6326(3)	35(1)
O(8)	19169(5)	2679(3)	1874(2)	71(1)	C(3)	1800(5)	347(3)	-1379(3)	40(1)
O(9)	14517(4)	1121(3)	-218(2)	60(1)	C(4)	19732(5)	661(3)	-1124(3)	41(1)
O(10)	14686(4)	-276(3)	-1403(2)	69(1)	C(5)	20404(5)	1298(3)	-274(3)	43(1)
O(11)	12122(4)	3213(3)	-2287(2)	47(1)	C(6)	19402(5)	1636(3)	395(3)	41(1)
O(12)	15281(5)	3210(4)	-2675(2)	72(1)	C(7)	17745(5)	1388(3)	222(3)	41(1)
O(13)	16536(5)	2273(3)	-1968(3)	77(1)	C(8)	17076(5)	756(3)	-634(3)	41(1)
O(14)	16541(5)	3854(4)	1264(2)	78(1)	C(9)	12795(5)	3411(3)	-1502(3)	37(1)
O(15)	14280(5)	4316(4)	1807(2)	72(1)	C(10)	14496(5)	3282(3)	-1291(3)	38(1)
O(16)	9434(4)	3741(3)	-201(2)	55(1)	C(11)	15236(5)	3460(3)	-445(3)	41(1)
O(17)	9584(4)	4087(4)	-1431(2)	68(1)	C(12)	14328(5)	3799(3)	263(3)	40(1)
N(1)	9091(4)	-2910(3)	-3779(2)	43(1)	C(13)	12689(5)	3931(3)	138(3)	39(1)
N(2)	7838(4)	-2295(3)	-3367(3)	49(1)	C(14)	11965(5)	3737(3)	-709(3)	38(1)
N(3)	5373(4)	-2252(3)	-2870(3)	53(1)	O(18W)	5924(26)	-1719(9)	-5240(6)	205(9)
N(4)	3770(5)	-2722(4)	-2923(3)	49(1)	O(19W)	8880(14)	-8020(8)	-5035(7)	109(3)
N(5)	6505(4)	-4205(3)	-5716(2)	43(1)	O(20W)	9243(12)	1811(9)	-3262(7)	110(3)
N(6)	7464(4)	-4191(3)	-6395(2)	47(1)	O(21W)	6077(24)	214(9)	3769(6)	182(8)
N(7)	9913(4)	-4505(4)	-6961(2)	51(1)	O(22W)	3081(42)	45(21)	88(13)	198(16)
N(8)	11503(4)	-4824(4)	-6865(2)	48(1)					

表 2 部分键长

Table 2 Selected Bond Lengths

nm × 10<sup>-1</sup>

bond	distance	bond	distance	bond	distance	bond	distance
Mn-O(3)	2.137(3)	O(7)-N(10)	1.213(5)	N(3)-C(1)	1.317(5)	C(3)-C(8)	1.436(6)
Mn-O(1)	2.176(3)	O(8)-N(10)	1.247(5)	N(3)-N(4)	1.413(6)	C(3)-C(4)	1.446(6)
Mn-O(2)#1	2.209(3)	O(9)-N(11)	1.221(5)	N(5)-N(6)	1.401(5)	C(4)-C(5)	1.372(6)
Mn-O(2)	2.215(3)	O(10)-N(11)	1.221(5)	N(6)-C(2)	1.332(5)	C(5)-C(6)	1.376(6)
Mn-N(1)	2.284(3)	O(11)-C(9)	1.259(5)	N(7)-C(2)	1.336(5)	C(6)-C(7)	1.373(6)
Mn-N(5)	2.438(3)	O(12)-N(12)	1.213(5)	N(7)-N(8)	1.406(5)	C(7)-C(8)	1.378(6)
Mn-N(8)#1	2.516(3)	O(13)-N(12)	1.223(5)	N(8)-Mn#1	2.515(3)	C(9)-C(14)	1.438(6)
O(1)-C(1)	1.257(5)	O(14)-N(13)	1.226(5)	N(9)-C(4)	1.448(6)	C(9)-C(10)	1.445(6)
O(2)-C(2)	1.254(5)	O(15)-N(13)	1.227(5)	N(10)-C(6)	1.442(6)	C(10)-C(11)	1.368(6)
O(2)-Mn#1	2.209(3)	O(16)-N(14)	1.233(5)	N(11)-C(8)	1.459(5)	C(11)-C(12)	1.370(6)
O(4)-C(3)	1.256(5)	O(17)-N(14)	1.227(5)	N(12)-C(10)	1.472(5)	C(12)-C(13)	1.379(6)
O(5)-N(9)	1.220(5)	N(1)-N(2)	1.407(5)	N(13)-C(12)	1.460(5)	C(13)-C(14)	1.361(6)
O(6)-N(9)	1.209(5)	N(2)-C(1)	1.336(5)	N(14)-C(14)	1.463(5)		

表 3 部分键角

Table 3 Selected Bond Angle

angles	(°)	angles	(°)	angles	(°)
O(3)-Mn-O(1)	102.76(13)	N(6)-N(5)-Mn	111.3(2)	O(4)-C(3)-C(8)	125.8(4)
O(3)-Mn-O(2)#1	94.18(13)	C(2)-N(6)-N(5)	116.7(3)	O(4)-C(3)-C(4)	122.0(4)
O(1)-Mn-O(2)#1	140.56(10)	C(2)-N(7)-N(8)	117.2(3)	C(8)-C(13)-C(4)	112.1(4)
O(3)-Mn-O(2)	92.40(13)	N(7)-N(8)-Mn#1	109.7(2)	C(5)-C(4)-C(3)	124.2(4)
O(1)-Mn-O(2)	144.47(10)	O(6)-N(9)-O(5)	123.4(4)	C(5)-C(4)-N(9)	117.4(4)
O(2)#1-Mn-O(2)	68.12(10)	O(6)-N(9)-C(4)	118.6(4)	C(3)-C(4)-N(9)	118.3(4)
O(3)-Mn-N(1)	175.01(14)	O(5)-N(9)-C(4)	118.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.0(4)
O(1)-Mn-N(1)	73.83(1)	O(7)-N(10)-O(8)	122.9(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.4(4)
O(2)#1-Mn-N(1)	86.50(12)	O(7)-N(10)-C(6)	118.4(4)	C(7)-C(6)-N(10)	119.3(4)
O(2)-Mn-N(1)	92.44(2)	O(8)-N(10)-C(6)	118.6(4)	C(5)-C(6)-N(10)	119.1(4)
O(3)-Mn-N(5)	89.32(14)	O(9)-N(11)-O(10)	122.7(4)	C(6)-C(7)-C(8)	119.4(4)
O(1)-Mn-N(5)	80.15(1)	O(9)-N(11)-C(8)	117.7(4)	C(7)-C(8)-C(3)	123.9(4)
O(2)#1-Mn-N(5)	136.02(10)	O(10)-N(11)-C(8)	119.6(4)	C(7)-C(8)-N(11)	116.3(4)
O(2)-Mn-N(5)	67.94(10)	O(12)-N(12)-O(13)	123.5(4)	C(3)-C(8)-N(11)	119.8(4)
N(1)-Mn-N(5)	93.63(14)	O(12)-N(12)-C(10)	119.8(4)	O(11)-C(9)-C(14)	124.7(4)
O(3)-Mn-N(8)#1	85.12(14)	O(13)-N(12)-C(10)	116.8(4)	O(11)-C(9)-C(10)	123.8(4)
O(1)-Mn-N(8)#1	78.83(11)	O(14)-N(13)-O(15)	123.1(4)	O(14)-C(9)-C(10)	111.5(3)
O(2)#1-Mn-N(8)#1	67.32(10)	O(14)-N(13)-C(12)	117.3(4)	C(11)-C(10)-C(9)	124.6(4)
O(2)-Mn-N(8)#1	135.04(10)	O(15)-N(13)-C(12)	119.6(4)	C(11)-C(10)-N(12)	117.0(4)
N(1)-Mn-N(8)#1	90.59(14)	O(17)-N(14)-O(16)	122.8(4)	C(9)-C(10)-N(12)	118.1(3)
N(5)-Mn-N(8)#1	156.46(11)	O(17)-N(14)-C(14)	119.6(4)	C(10)-C(11)-C(12)	118.7(4)
C(1)-O(1)-Mn	116.4(2)	O(16)-N(14)-C(14)	117.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	121.6(4)
C(2)-O(2)-Mn#1	124.6(2)	O(1)-C(1)-N(3)	122.3(4)	C(11)-C(12)-N(13)	119.8(4)
C(2)-O(2)-Mn	122.9(2)	O(1)-C(1)-N(2)	121.9(4)	C(13)-C(12)-N(13)	118.6(4)
Mn#1-O(2)-Mn	111.88(10)	N(3)-C(1)-N(2)	115.8(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.1(4)
N(3)-N(1)-Mn	108.7(2)	O(2)-C(2)-N(6)	120.7(4)	C(13)-C(14)-C(9)	124.6(4)
C(11)-N(2)-N(1)	118.4(3)	O(2)-C(2)-N(7)	121.1(4)	C(13)-C(14)-N(14)	116.0(4)
C(1)-N(3)-N(4)	119.6(3)	N(6)-C(2)-N(7)	118.3(4)	C(9)-C(14)-N(14)	119.4(4)

symmetry operator: #1: -x+2 -y-, -z-1

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成和红外光谱

配合物元素分析结果为: N, 24.28%; C, 20.80%; H, 2.98%; 与按化学式  $\text{Mn}_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的理论计算值: N, 26.04%; C, 22.40%; H, 3.00%, 基本相符。

红外光谱略中,  $1633.9\text{ cm}^{-1}$  为 C=O 吸收峰;  $3508.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $3270.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $3158.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $3086.5\text{ cm}^{-1}$  为 N-H 的吸收峰;  $2931.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600.87\text{ cm}^{-1}$ ,  $1270.31\text{ cm}^{-1}$ ,  $937.53\text{ cm}^{-1}$  为苦味酸的吸收峰。

### 2.2 配合物的晶体结构<sup>[5,6]</sup>

由图 1 和图 2 可以看出该配合物复合离子具有对称中心。Mn 和 Mn(A) 离子之间是由两个羧基氧做桥连接起来, 形成桥连双核配合物。除了与碳酰肼的羧基氧和端位氮原子形成配位键, 另有体积较小的水分子中的氧原子与锰原子配位, 每个锰离子结合有一个配位水分子, 两个锰离子的配位数均为 7, 为五角双锥构型。

在配合物分子中, 碳酰肼的配位情况分为两类, 第一类碳酰肼的分子(N5、N6、C2、O2、N7 和 N8; N5A、N6A、C2A、O2A、N7A 和 N8A) 作为三齿配体。它们以羧基氧作桥将两个锰离子连接起来, 而肼基的端位氮原子分别与两个锰离子配位, 由锰离子、羧基氧和碳原子及肼基的两个氮分别形成两个五员环, 配合物分子中共有四个这样的五员环。第二类碳酰肼的分子(N1、N2、C2、O2、N3 和 N4; N1A、N2A、C2A、O2A、N3A 和 N4A) 作为二齿配体, 它们分别以羧基氧原子和一个肼基端位氮原子与锰离子配位, 形成一个五员环, 分子中共有二个这样的五员环。由于配合物分子中具有多个稳定的五员环结构, 使得该配合物的性质比较稳定。

第一类碳酰肼分子的平面方程为:  $2.018x + 10.201y + 3.242z = -4.8408$

该平面方程的平均偏差为  $0.00358\text{ nm}$ 。

第二类碳酰肼分子的平面方程为:  $2.214x - 6.894y + 14.486z = -1.4891$

该平面方程的平均偏差为  $0.00083\text{ nm}$ , 这个平面与第一类碳酰肼分子所处平面的二面角为  $85.9^\circ$ 。上述结果表明这两类碳酰肼分子都具有良好的共面性。

苦味酸根作为外界离子与中心配位离子以库伦力和氢键结合, 分子中共有四个苦味酸根离子。同时, 由于晶体结构中空穴较多, 晶体中含有较多的结晶水。

### 参 考 文 献

- [1] Fogelzang A. E. et al *Mater. Res. Symp. Proc.*, 1998, 418.
- [2] Ivanov M. Gi. et al *Koord. Khim.*, 1985, 11(1), 45.
- [3] Sinditskii V. P. et al *Zh. Neorg. Khim.*, 1990, 35(3), 685.
- [4] Bansho. Takashi. et al *JP. P.*, 1992, 04343358.
- [5] XU Guang-Xian(徐光宪) et al *Chemistry of the structure*, 2nd Ed(物质结构, 第二版), Beijing: High Education Press, 1992.
- [6] DA1 An-Bang(戴安邦) et al *Coordination Chemistry(配位化学)*, Beijing: Science and Technique Publishing House, 1987.

## A STUDY OF PREPARATION AND MOLECULAR STRUCTURE OF



LU Chun-Hua ZHANG Tong-Lai WEI Zhao-Rong CAI Rui-Jiao

*(Department of Mechanic-electric Engineering Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)*

YU Kai-Bei

*(Analysis and Measurement Center, Chengde Branch of China Science Academy, Chengde 610041)*

The preparation method and structure analysis results were reported for the coordinate compound of manganese picrate and carbohydrazide X-ray diffraction method with a fourcircle diffractometer. The coordination compounds could be expressed in the formula of  $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . The crystalline is in triclinic with space group  $P\bar{1}$ . The unit cell parameters are as follows:  $a = 0.8269(1) \text{ nm}$ ,  $b = 1.2812(1) \text{ nm}$ ,  $c = 1.5915(1) \text{ nm}$ ;  $\alpha = 109.58(1)^\circ$ ,  $\beta = 95.19(1)^\circ$ ,  $\gamma = 92.76(1)^\circ$ ,  $V = 1.5765(2) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 1$ ,  $D_c = 1.580 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . With the method of full-matrix least-squared on F2, the final R is 0.0557. The complex is binuclear compound. The two manganese cations are linked by oxolation of carbohydrazide. The coordinate atom are N atom and O atom provided by the ligands of carbohydrazide and water. The coordination number is seven. As outer sphere, picrate anions are combined with inner by hydrogen bond and static electricity.

**Keywords:** manganese picrate carbohydrazide preparation molecular structure