

[Co(CHZ)₃](ClO₄)₂ 的制备、分子结构及爆炸性能研究

吕春华¹, 张同来¹, 任陵柏², 郁开北³, 陆 政¹, 蔡瑞娇¹

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081; 2. 陕西物理化学研究所, 陕西 西安 710061;
3. 中科院成都分院分析测试中心, 四川 成都 610064)

摘要: 报道了高氯酸三碳酰肼合钴(Ⅱ)的制备、分子结构及其爆炸性能。该配合物的分子式为:[Co(CHZ)₃](ClO₄)₂。其晶体属于单斜晶系,空间群为 P2₁/n,晶胞参数为: $a=10.0490(10)\times 10^{-10}\text{m}$, $b=8.5350(1)\times 10^{-10}\text{m}$, $c=21.430(4)\times 10^{-10}\text{m}$, $\beta=101.170(1)^\circ$ 。最终偏离因子 $R_1=0.0657$, $wR_2=0.1380$ 。在该配合物中,钴离子的配位数为 6,与之配合的碳酰肼分子为三个,每个碳酰肼分子都作为二齿配体,中心原子与它的六个配位原子形成畸变八面体结构。该配合物具有良好起爆能力,可作为起爆药用于雷管中。
关键词: 高氯酸三碳酰肼合钴(Ⅱ);配合物;起爆药;制备;分子结构;爆炸性能
中图分类号:TQ 560.7 文献标识码:A 文章编号:1007-7812(2000)01-0031-03

Preparation, Molecular Structure and Explosive Properties of [Co(CHZ)₃](ClO₄)₂
LU Chun-hua, ZHANG Tong-lai, REN Ling-bai

(The Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A new initiating explosive of coordination compound, [Co(CHZ)₃](ClO₄)₂, was synthesized and characterized. Its molecular structure and explosive properties were measured. The molecular formula of the title compound was determined as [Co(CHZ)₃](ClO₄)₂. The crystal belonged to monoclinic system with space group P2₁/n. The cell parameters are $a=10.0490(1)\times 10^{-10}\text{m}$, $b=8.5350(1)\times 10^{-10}\text{m}$, $c=21.430(4)\times 10^{-10}\text{m}$, $\beta=101.170(1)^\circ$. The final refinement $R_1=0.0989$, $wR_2=0.0750$. The coordination number of the central atom was six. The coordinate polyhedron was distorted octahedron. This coordinate compound shows a excellent initiating ability and it can be used as a primary explosive in various detonators.
Keywords: (Tricarbohydrazide) cobalt (Ⅱ) perchlorate; Coordination compound; Primary explosive; Preparation; Molecular structure; Explosive property

引 言

碳酰肼是一种新型含能配体,结构中含有富氮基团,它属于肼的衍生物,具有较强的配位能力^[1~4]。它的配合物类起爆药具有高能、钝感的优良性能。在这一类配合物中,外界为高氯酸根时,其爆炸性能尤其特殊,可用作敏感的猛炸药和钝感的起爆药。因此,我们对高氯酸三碳酰肼合钴(Ⅱ)的制备方法、分子结构和爆炸性能进行了研究,为这种配合物的进一步应用奠定基础。

1 实验部分

- 1) 原料及仪器:碳酸钴(分析纯)、70%高氯酸(分析纯)、碳酰肼(CHZ)按照文献[5]报道的方法制备并精制提纯。Carlo Erba 1106 型全自动微量有机元素分析仪;Siemens P4 全自动四圆衍射仪。
- 2) 目标配合物的制备:将计算量的碳酸钴分散于适量的蒸馏水中,加入计算量的高氯酸进行反应制得高氯酸钴溶液,待反应液中无气泡冒出后,将其过滤,收集滤液备用。
将计算量的碳酰肼溶于蒸馏水中配成溶液。在 60℃加热和强力搅拌条件下,将碳酰肼溶液滴加入上述高氯酸钴溶液中反应,加料完毕出现紫红色晶体,保温反应 15min。然后,将反应物过滤、洗涤、得目标配合物,将其干燥后备用。
- 3) 单晶培养:取少量上述产品溶于适量的二次蒸馏水中,过滤后将滤液放入培养皿中,置于 25℃

* 收文日期:1999-05-24

的恒温箱内,三个月后得到可用于结构测定的梭形紫红色单晶。

4) 晶体结构测定:选取尺寸为 $0.42\text{mm} \times 0.32\text{mm} \times 0.22\text{mm}$ 的单晶,在 Siemens P4 型全自动四圆衍射仪上,采用石墨单色器、 $\text{MoK}\alpha$ 射线、 $\lambda = 0.71073 \times 10^{-10}\text{m}$,在 292K 、 $2.68^\circ < \theta < 15.72^\circ$ 范围内,用 28 个独立的衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。用 ω 方式扫描,在 $1.94^\circ \leq \theta \leq 25.98^\circ$ 范围内,共收集衍射点 4154 个,其中独立衍射点 3547 个, $I > 4\sigma(F_0)$ 的 2680 个用于结构测定和修正, $h: 0 \sim 12$, $k: 0 \sim 10$, $l: -26 \sim 25$ 。所得晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1n$,晶胞参数为: $a = 10.0490(10) \times 10^{-10}\text{m}$, $b = 8.5350(10) \times 10^{-10}\text{m}$, $c = 21.430(4) \times 10^{-10}\text{m}$, $\beta = 101.170(10)^\circ$, $V = 1803.2(4) \times 10^{-30}\text{m}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.945\text{mg}/\text{m}^3$, $\mu(\text{Mo}, K_\alpha) = 1.332\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 1076$,最终偏离因子 $R_1 = 0.0657$, $wR_2 = 0.1380$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0862P)^2]^{-1}$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = -0.001$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。结构由直接法得到。最终差图上的最小高度为 $-0.495e\text{\AA}^{-3}$,最大高度为 $0.602e\text{\AA}^{-3}$ 。

所有的计算是在 PC 486 计算机上进行。解析程序和结构优化程序分别使用 SHELXS86 和 SHELXL93 程序完成。利用所得非氢原子坐标和热参数、键长和键角得到该分子结构和分子堆积(见图 1、图 2)。

2 结果与讨论^[6]

2.1 配合物的组成

目标配合物元素分析结果为: N 32.46%, C 7.42%, H 3.43%, 按化学式 $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的理论计算值为: N 31.81%, C 6.82%, H 3.41%, 二者基本相符。

2.2 结构描述

由图 1、图 2 可以看出,该目标配合物的分子式应表述如下: $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 。

在 $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 分子中,中心 Co 离子的配位数为 6。碳酰肼分子作为双齿配体,分别通过一个端位 N 原子和羰基 O 原子与中心原子配位,中心 Co 离子与三个这样的碳酰肼分子发生配位,由此形成三个稳定的五员螯合环。由于配位原子空间位阻所致,中心原子与其六个配位原子形成的八面体结构略有畸变。目标配合物的外界是两个高氯酸根离子,与内界通过静电引力结合在一起。

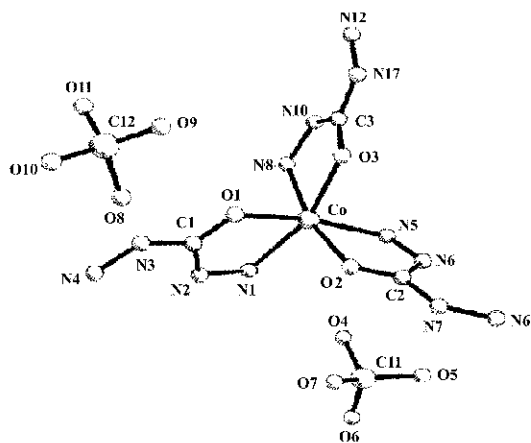


图 1 目标配合物的分子结构

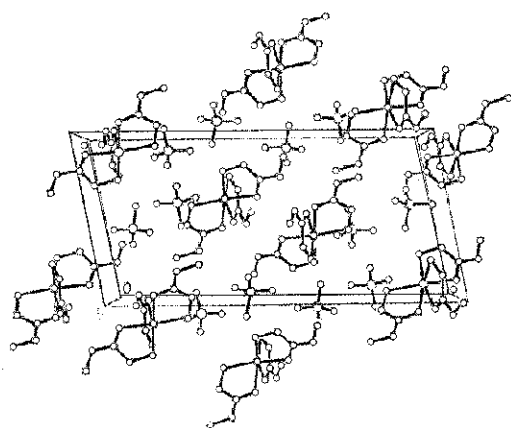


图 2 目标配合物分子的晶胞堆积

六个配位原子与 Co 原子的配位间距分别为: $\text{Co}-\text{O}(3) 2.057 \times 10^{-10}\text{m}$, $\text{Co}-\text{O}(1) 2.112 \times 10^{-10}\text{m}$, $\text{Co}-\text{O}(2) 2.064 \times 10^{-10}\text{m}$, $\text{Co}-\text{N}(5) 2.168 \times 10^{-10}\text{m}$, $\text{Co}-\text{N}(1) 2.155 \times 10^{-10}\text{m}$, $\text{Co}-\text{N}(9) 2.175 \times 10^{-10}\text{m}$, 这些键长都是典型的配位键键长。

结构分析结果表明, Co 、 $\text{O}1$ 、 $\text{N}1$ 、 $\text{N}2$ 、 $\text{C}1$; Co 、 $\text{O}2$ 、 $\text{N}5$ 、 $\text{N}6$ 、 $\text{C}2$ 和 Co 、 $\text{O}3$ 、 $\text{N}9$ 、 $\text{N}10$ 、 $\text{C}3$ 分别组成三个五员环,这三个五员环平面的平均偏差分别为: 0.0259° , 0.0513° 和 0.0496° ,表明每个环都具有良

好的共面性,其平面方程分别如下:

$$\text{Co O1N1N2C1 环平面方程: } -6.612x + 6.740y + 2.127z = 0.5502 \quad (1)$$

$$\text{Co O2N5N6C2 环平面方程: } -0.933x - 2.339y + 20.511z = -0.3456 \quad (2)$$

$$\text{Co O3N9N10C3 环平面方程: } 5.834x + 6.617y + 2.819z = 11.2079 \quad (3)$$

平面 I 与平面 II、平面 I 与平面 III、平面 II 与平面 III 的两面角分别为: 100.3° 、 75.4° 和 91.6° , 未参与配位的胍基自由伸展于空间。

从目标配合物的结构上看,三个碳酰胍分子与中心原子形成了三个稳定的五员环。因此,这种配合物具有一定的稳定性,如耐热性好。除此之外,更为重要的是每个碳酰胍分子的非配位端的 N 原子伸出整个分子,如长链状,使得分子具有一定的弹性,宏观表现为该配合物的机械感度较低。

2.3 目标配合物的爆炸性能研究

为了考查该配合物作为起爆药使用的可能性,对其机械感和起爆能力进行了初步测试,所得结果如下所述。

1) 摩擦感度。摆角为 70° 、压力为 1.23MPa ,在室温 20°C 、相对湿度为 32% 时的测试结果表明,该配合物的发火率为 73% ,比目前使用的叠氮化铅起爆药感度低^[7]。

2) 撞击感度。选用小落锤,在温度为 22°C 、相对湿度为 30% 的条件进行测试。得到的测试结果为:该配合物 50% 发火高度为 11.9cm 。该结果表明,撞击感度低于目前使用的叠氮化铅、斯蒂酚酸起爆药^[7]。

3) 火焰感度试验:将该配合物压装在小试验孟内,用标准黑药柱进行点火,观察该配合物在黑药柱火焰作用下的发火情况。测试结果为,该配合物不能被标准黑火药柱产生的火焰点燃,表明这种配合物的火焰感度较低。

4) 起爆威力。用该配合物装配成雷管进行起爆威力试验,用 100mg 配合物装于工程雷管中,组装成电雷管进行起爆试验,就能可靠地使雷管装药实现完全爆轰。该试验结果表明,这种配合物具有良好的起爆能力,可作为起爆药使用。

[参 考 文 献]

- [1] A E Fogelzang, et al. Mater Res Symp Proc, 1996, 418
- [2] M Gi Ivanov, et al. [J]. Koord Khim. 1985, 11(1):45—48.
- [3] V P Sinditskii, et al. [J]. Zh Neorg Khim, 1990, 35(3):685—69.
- [4] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[P]. 北京:北京理工大学出版社, 1997
- [5] Bansho Takashi, et al. [P]. JP 04, 343, 359, 1992.
- [6] 戴安邦. 配位化学[M]. 北京:科学出版社, 1987.

[Co(CHZ)3](ClO4)2的制备、分子结构及爆炸性能研究

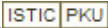
作者:

吕春华, 张同来, 任陵柏, 郁开北, 陆政, 蔡瑞娇

作者单位:

吕春华,张同来,陆政,蔡瑞娇(北京理工大学机电工程学院,北京,100081), 任陵柏(陕西物理化学研究所,陕西,西安,710061), 郁开北(中科院成都分院分析测试中心,四川,成都,610064)

刊名:

火炸药学报 

英文刊名:

CHINESE JOURNAL OF EXPLOSIVES & PROPELLANTS

年, 卷(期):

2000, 23 (1)

被引用次数:

3次

参考文献(6条)

1. [戴安邦](#) [配位化学](#) 1987
2. [Bansho Takashi](#) [查看详情](#) 1992
3. [劳允亮](#) [起爆药化学与工艺学](#) 1997
4. [V P Sinditskii](#) [查看详情](#) 1990 (03)
5. [M Gi Ivanov](#) [查看详情](#) 1985 (01)
6. [A E Fogelzang](#) [查看详情](#) 1996

引证文献(3条)

1. [蒋琪英](#), [沈娟](#), [钟国清](#), [李金山](#) [含能配合物的研究进展](#) [期刊论文]-[现代化工](#) 2006 (4)
2. [张建国](#), [张同来](#), [魏昭荣](#) [起爆药结构与感度关系及新型起爆药的发展方向](#) [期刊论文]-[爆破器材](#) 2001 (3)
3. [张建国](#), [张同来](#), [杨利](#) [起爆药的结晶控制技术与单晶培养](#) [期刊论文]-[火工品](#) 2001 (1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hzyxb200001010.aspx