

# 3,3-二硝基氮杂环丁烷的缩合反应研究

张教强 朱春华 张 泉

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要** 以3,3-二硝基氮杂环丁烷(DNAZ)含能单体分别与光气及草酰氯反应,制得了两种多硝基化合物。经元素分析及红外、核磁共振光谱鉴定了它们的结构,并用DSC法测定了它们的热分解的动力学参数。还用SCF-MO-AMI方法对二(3,3-二硝基氮杂环丁烷)酮进行了“量化”计算,求得了全优化几何构型和电子结构。

**关键词** 3,3-二硝基氮杂环丁烷 AMI方法 DSC 热分解 缩合反应

中图分类号 O621.259

## 1 引言

3,3-二硝基氮杂环丁烷(DNAZ)分子中氮原子上存在未共享电子对,是较强的亲核试剂,它能与活泼的含氯缩合剂进行反应<sup>[1]</sup>。我们以DNAZ为含能单体,通过与光气及草酰氯进行脱氯化氢缩合反应,合成了新型多硝基化合物,并研究了其热分解性能及结构的量化计算。

## 2 合成实验

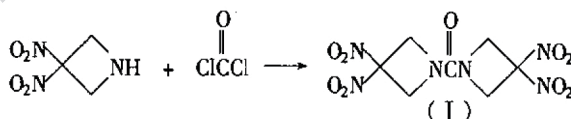
### 2.1 仪器和试剂

SP-100 红外分光光度仪; JNMC-90 <sup>1</sup>H 核磁共振仪; PE-2400 元素分析仪; CDR-1 热分析天平。

DNZA·HCl, 自制<sup>[2]</sup>; 光气按文献<sup>[3]</sup>自制; 草酰氯, 化学纯; 其它试剂均为化学纯。

### 2.2 二(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)酮的合成

合成反应式:



按文献<sup>[2]</sup>将0.4g(2.18mmol)DNZA·HCl经中和制成DNAZ,溶于20ml二氯甲烷后,加入0.3g(3.57mmol)NaHCO<sub>3</sub>,用冰水浴冷却,搅拌下通入适量光气,通完光气后缓慢升至室温,继续搅拌1h,再通入N<sub>2</sub>驱赶剩余的光气,静置,抽滤,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>洗涤滤渣,除去CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>后,用乙醇重结晶,得白色固体0.3g(59%),m.p.: 154~156℃。

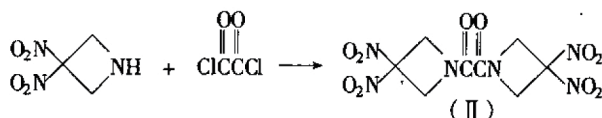
IR(KBr压片, cm<sup>-1</sup>): 1668(s)(>C=O); 1578(s), 1366(s)(-NO<sub>2</sub>)。

$^1\text{HNMR}$ (DMSO- $d_6$ , TMS,  $\delta$ /ppm): 5.29(s)。

元素分析(%):  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_6$  理论值 C, 26.24; H, 2.52; N, 26.25; 实测值 C, 26.01; H, 2.50; N, 26.20。

### 2.3 二(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)乙二酮的合成

合成反应式:



0.3g(1.6mmol)DNAZ·HCl 及 0.4g(4.8mmol)NaHCO<sub>3</sub> 悬浮于 15ml 二氯甲烷中,水浴冷却,搅拌下慢慢滴加 1.1g(8.7mmol)草酰氯,滴加完后,缓慢升至室温,继续搅拌 2h,除去 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 后,向残余物中加 30ml 丙酮,搅拌 30min,静置、抽滤,除去丙酮后,用乙醇洗涤,得白色固体 0.2g(71%)。m.p: 245℃(固化分解)。

IR(KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): 1644(s)(-CO-CO-), 1368(s)(-NO<sub>2</sub>)。

$^1\text{HNMR}$ (DMSO- $d_6$ , TMS,  $\delta$ /ppm): 5.31(s)。

元素分析(%):  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_6$  理论值 C, 27.60; H, 2.32; N, 24.14; 实测值 C, 27.30; H, 2.30; N, 24.07。

### 2.4 DSC 实验

该实验在上海天平仪器厂生产的 CDR-1 热分析天平上进行。采用 Ni/Cr-Ni/Si 热电偶,静态空气,以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为参比物,样品池为铝池,样品量约为 0.60mg。进行五种不同升温速率(1、2、5、10、20℃·min<sup>-1</sup>)实验。

按 Kissinger 方法<sup>[4]</sup>计算化合物的热分解动力学参数(表观活化能  $E$  及指前因子  $A$ )。实验数据及结果见表 1。

表 1 化合物 I 和 II 的 DSC 实验数据  
Table 1 DSC results of compound I and II

化合物	升温速率/℃·min <sup>-1</sup>	峰顶温度/K	活化能 $E$ 及指前因子 $A$
I	1.0	517.15	$E_k = 166.8\text{kJ/mol}$ $A = 10^{14.0}\text{s}^{-1}$ $E_0 = 167.2\text{kJ/mol}$
	2.0	525.40	
	5.3	539.50	
	10.5	548.15	
	21.7	558.65	
II	1.0	515.55	$E_k = 120.4\text{kJ/mol}$ $A = 10^{9.2}\text{s}^{-1}$ $E_0 = 123.1\text{kJ/mol}$
	2.1	526.55	
	5.2	542.85	
	10.6	556.40	
	21.6	574.65	

注:  $E_k$  和  $E_0$  分别为 Kissinger 方法及 Ozawa 方法计算出的表观活化能。

从表 1 的数据可知,化合物 I 和 II 的  $E$  值分别为 166.8、120.4kJ/mol;  $A$  值分别为  $10^{14.0}\text{s}^{-1}$  及  $10^{9.2}\text{s}^{-1}$ 。采用 Ozawa 方法<sup>[5]</sup>求得的  $E$  值分别为 167.2kJ/mol 及 123.1kJ/mol。

### 3 二(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)酮的量化计算

为了进一步揭示该类化合物结构与性能关系,我们运用量子化学分子轨道(MO)方

法,对化合物 I 进行计算。采用 MOPAC6.0 程序包中的 AM1<sup>[6]</sup>法用能量梯度法全优化分子几何构型,通过 SCF 计算求得化合物的电子结构。图 1 为化合物的原子编号,表 2、表 3 列出化合物的全优化几何构型,表 4、表 5 分别给出原子上净电荷和相邻原子间的键级。

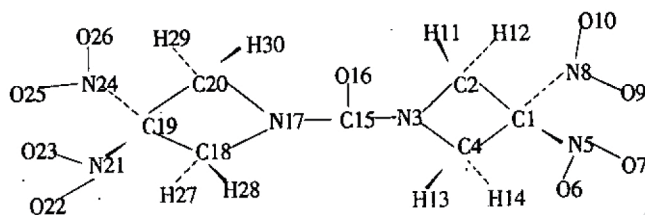


图 1 化合物 I 的原子编号

Fig.1 Atomic number of compound I

表 2 化合物 I 的 AM1 全优化几何构型(键长)

Table 2 AM1 optimal geometries of compound I (bond length)

Table 2 AM1 optimal geometries of compound I (bond length)				Å	
原子-原子	键长	原子-原子	键长	原子-原子	键长
C1 - C2	1.583	C2 - N3	1.480	N3 - C4	1.490
C1 - C4	1.580	N5 - O6	1.198	N5 - O7	1.192
N8 - O9	1.193	N8 - O10	1.193	C2 - H11	1.119
C4 - H13	1.121	C4 - H14	1.120	N5 - C15	1.414
C15 - N17	1.438	N17 - C18	1.540	C18 - C19	1.510
C19 - N21	1.537	N21 - O22	1.200	N21 - O23	1.191
N24 - O25	1.193	N24 - O26	1.193	C18 - H27	1.120
C20 - H29	1.118	C20 - H30	1.210	C18 - H28	1.118

表 3 化合物 I 的 AM1 全优化几何构型(键角)

Table 3 AM1 optimal geometries of compound I (bond angle)

Table 3 AM1 optimal geometries of compound I (bond angle)				(°)	
原子-原子-原子	键角	原子-原子-原子	键角	原子-原子-原子	键角
C2 - C3 - N3	88.37	C2 - N3 - C4	95.16	C2 - C1 - N5	113.64
C1 - N5 - O6	116.16	C1 - N5 - O7	119.72	C2 - C1 - N8	114.08
C1 - N8 - O9	117.68	C1 - N8 - O10	117.75	C1 - C2 - H11	114.99
C1 - C2 - H12	114.09	C1 - C4 - N3	89.11	C4 - C1 - C2	87.25
N3 - C4 - H13	112.77	N3 - C4 - H14	116.56	C2 - N3 - C15	119.63
N3 - C15 - O16	118.75	O16 - C15 - N17	118.90	C4 - N3 - C2 - C1	-1.99
N17 - C20 - C19	78.67	C19 - C18 - N17	90.37	N5 - C1 - C2 - N3	116.36
C20 - C19 - C18	75.82	C18 - N17 - C20	86.98	O6 - N5 - C1 - C2	-69.68
C15 - N17 - C18	121.32	N17 - C18 - C19	89.11	O7 - N5 - C1 - C2	108.78
C15 - N17 - C20	120.01	C18 - C19 - N21	114.46	N17 - C15 - O16 - N3	172.5
C19 - N21 - O22	116.36	N17 - C20 - H30	111.12	C19 - C18 - N17 - C15	133.02
C19 - N21 - O23	119.41	C18 - C19 - N24	113.45	N24 - C19 - C18 - C20	115.32
O25 - N24 - C19	117.34	O26 - N24 - C19	117.70	O25 - N24 - C19 - C18	63.30
H27 - C18 - N17	110.91	H28 - C20 - N17	116.89		

表 4 化合物 I 的 AM1 计算原子上净电荷

Table 4 AM1 computed atomic charges of compound I

原子	净电荷	原子	净电荷	原子	净电荷	原子	净电荷
C1	-0.137	O9	-0.305	N17	-0.261	N24	0.550
C2	-0.024	O10	-0.306	C18	-0.047	O25	-0.307
N3	-0.332	H11	0.151	C19	-0.142	O26	-0.301
C4	-0.032	H12	0.163	C20	-0.044	H27	0.162
N5	0.541	H13	0.162	N21	0.539	H28	0.140
O6	-0.332	H14	0.147	H29	0.134	H30	0.176
O7	-0.293	C15	0.357	O22	-0.357		
N8	0.547	O16	-0.263	O23	-0.284		

表 5 化合物 I 的 AM1 计算原子间键级

Table 5 AM1 computed atomic bond order of compound I

原子-原子	键 级	原子-原子	键 级	原子-原子	键 级	原子-原子	键 级
C1 - C2	0.931	C2 - N3	0.945	N3 - C4	0.937	C1 - N5	0.789
N5 - O6	1.462	N5 - O7	1.503	C1 - N8	0.791	N8 - O9	1.488
N8 - O10	1.486	C2 - H11	0.942	C2 - H12	0.938	C4 - H13	0.936
N3 - C15	0.970	C15 - O16	1.850	C15 - N17	0.915	N17 - C18	0.956
C18 - C19	0.936	N17 - C20	0.955	C19 - N21	0.791	N21 - O22	1.443
N21 - O23	1.516	C19 - N24	0.790	N24 - O25	1.490	N24 - O26	1.486
C18 - H27	0.939	C18 - H28	0.940	C20 - H29	0.946	C20 - H30	0.934
C1 - C4	0.942	C19 - C20	0.932				

## 4 讨论

4.1 在缩合反应中,由于 DNAZ 本身是弱碱性,反应中放出的氯化氢立即与之反应生成 DNAZ·HCl,从而阻止反应进行。作为脱卤化氢的碱性助剂可以采用有机或无机碱,实验证明,三乙胺作为碱性助剂时,会产生许多难以鉴别的杂质,故三乙胺不宜用作该反应的碱性物质,采用无机碱较为合适。

4.2 从 DSC 实验可知,升温速率为  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时,化合物 I 于  $156.25^{\circ}\text{C}$  下熔化,  $200.75^{\circ}\text{C}$  开始放热分解,  $288.5^{\circ}\text{C}$  分解结束,峰顶温度为  $275.00^{\circ}\text{C}$ ; 而化合物 II 在  $254.7^{\circ}\text{C}$  下熔化,熔化后立即放热分解,  $301.75^{\circ}\text{C}$  热分解结束,峰顶温度为  $283.25^{\circ}\text{C}$ 。相同实验条件下,1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(熔点:  $99\sim 100^{\circ}\text{C}$ ),热分解峰顶温度为  $244.2^{\circ}\text{C}$ ,表明化合物 I 和 II 的热安定性优于 TNAZ。

4.3 从“量化”计算结果看, N3 - C15, N17 - C15 键长分别为  $1.414\text{ \AA}$  和  $1.438\text{ \AA}$ , 比正常 C - N 键 ( $1.47\text{ \AA}$ ) 分别短  $0.056\text{ \AA}$ 、 $0.032\text{ \AA}$ , 表明该键有加强的趋势。C15 - C16 的键长为  $1.240\text{ \AA}$ , 比一般的 C = O 键 ( $1.203\text{ \AA}$ ) 长  $0.037\text{ \AA}$ , 表明该键比一般的酮中的 C = O 键弱。与 C1 和 C19 相邻的两个硝基彼此近似垂直。两个胺基氮原子 N3 和 N17 空间上是三角形,两个四员母体环是非平面的,呈“扭曲”形态,二面角 C4 - N3 - C2 - C1 为  $-1.99^{\circ}$ 。

由表 3 可见,硝基中氮原子带较多正电荷 ( $0.54\sim 0.55e$ ),氧原子带较多负电荷,四员母体环中,氮原子和 C 均具负电荷。

从表 4 相邻原子间的 Wiberg 键级可见,硝基中 N-O 键级在 1.5 左右,表明介于单和双键之间; C15 - O16 的键级值为 1.850,很接近双键。连接偕二硝基的四个 C - N (C1 - N5,

C1 - N8, C19 - N21, C19 - C24, 其键级分别为 0.789, 0.791, 0.790) 比四员母体环上 C - N (N3 - C2, N3 - C4, C17 - C20, C17 - C18, 其键级分别为 0.945, 0.937, 0.955, 0.956) 及环外 C - N 键 (C3 - C15, C15 - N17, 其键级分别为 0.970, 0.915) 小得多, 是该化合物所有键级中最小的, 说明该键相对较弱, 故受热时该键可能首先断裂引发热分解。

## 5 结 论

5.1: DNAZ 与光气及草酰氯反应, 制得了两种新型多硝基化合物, 经元素分析、红外和核磁共振光谱鉴定了结构。

5.2 化合物 I 和 II 热分解的表观活化能 (Kissinger 法) 分别为 166.8 kJ/mol 及 120.4 kJ/mol, 指前因子分别为  $10^{14.0} \text{ s}^{-1}$  及  $10^{9.2} \text{ s}^{-1}$ 。用 Ozawa 法计算得的活化能分别为 167.2 kJ/mol 及 123.1 kJ/mol。

5.3 经“量化”计算, 推断化合物 I 受热时可能首先断裂的化学键是 C1 - N8, C1 - N5, C19 - N21, C19 - C24。

## 参 考 文 献

- 1 张教强, 朱春华, 张皋. 火炸药, 1997(待发表).
- 2 张教强, 王伯周, 朱春华, 龙秋和. 3,3-二硝基氮杂环丁烷及其复盐的合成. 含能材料, 1997, 5(1): 23~25
- 3 李述文. 范如霖编译. 实用有机化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- 4 Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702
- 5 Ozawa T. Bull. Chem. Soc. Japan. 1965, 38: 1881
- 6 Dewar M J, Zoebisch S, Healy E F, et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 3902

## A STUDY ON CONDENSATION REACTION OF 3,3-DINITROAZETIDINE

Zhang Jiaoqiàng Zhu Chunhua Zhang Gao  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

**ABSTRACT** By condensation reaction of 3,3-dinitroazetidine with phosgene and oxalyl chloride, two polynitrocompounds were obtained. Their thermal kinetic parameters were determined by DSC experiment and structure were identified by IR spectrum, NMR analysis. Quantum chemistry calculation for bis(3',3'-dinitroazetidine)one was made by using SCF-MO-AM1 code and the optimal geometric configuration and electronic structure were obtained therefrom.

**KEYWORDS** 3,3-dinitroazetidine, AM1 method, condensation reaction, DSC, thermal decomposition.