

文章编号: 1006-9941(2014)03-0343-07

## 六苄基六氮杂异伍兹烷的晶体结构及分子结构

王民昌, 苏鹏飞, 胡 银, 徐 敏, 陈智群, 宁艳利, 张 皋, 潘 清, 王 明

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 用 X-射线单晶衍射仪和超导核磁共振仪研究了六苄基六氮杂异伍兹烷 (HBIW) 的晶体结构和分子结构特征。分别在氘代氯仿、氘代丙酮及氘代二甲基亚砜溶液中研究了 HBIW 的核磁谱图特征。用一维 ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{15}\text{N}$  NMR) 及二维 (gHSQC and gHMBC) NMR 技术进行了 HBIW NMR 信号的全归属。结果表明, HBIW 的晶体属于正交晶系, 空间群为  $Pca2(1)$ , 晶胞参数为:  $a = 0.10724(2)$  nm,  $b = 0.37001(7)$  nm,  $c = 0.20476(4)$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8.125(3) \times 10^3$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.159$  g  $\cdot$  cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 3024$ 。由高场到低场, HBIW 的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移依次归属为桥头 CH、六元环相连的  $\text{CH}_2$ 、五元环相连的  $\text{CH}_2$ 、六元环内 CH 和苯环 CH。 $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移依次归属为五元环相连的  $\text{CH}_2$ 、六元环相连的  $\text{CH}_2$ 、六元环内 CH、桥头 CH 和苯环 C。五元环和六元环中 N 的化学位移分别为  $-317.0$  和  $-297.1$ 。

**关键词:** 分析化学; 六苄基六氮杂异伍兹烷 (HBIW); 表征; 晶体结构; 核磁共振 (NMR)

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

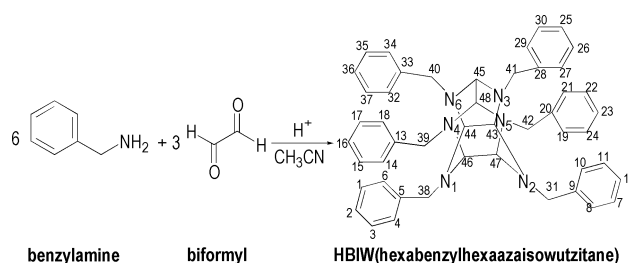
DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.013

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20, HNIW) 是迄今为止综合性能最好的高能量密度化合物, 它的合成与工艺研究是目前高能量密度材料领域的研究热点之一<sup>[1-8]</sup>。六苄基六氮杂异伍兹烷 (HBIW) 是制备 CL-20 的关键中间体, 由苄胺和乙二醛在酸催化下缩合得到<sup>[8]</sup> (Scheme 1)。由 HBIW 经氢解、硝化等步骤合成 CL-20 是目前含能材料领域的主要工艺途径<sup>[8]</sup>。对 HBIW 结构的研究可为其氢解、硝化等反应的深入研究提供技术手段与理论依据。尽管已有文献报道了其氢解产物及杂质的单晶结构<sup>[2]</sup>, 但 HBIW 自身的单晶结构数据却未见报道。另外在分子结构波谱表征方面, 已有文献<sup>[9-12]</sup>报道了 HBIW 的红外、质谱数据, 文献中也列举了其核磁氢谱<sup>[9-12]</sup>、碳谱数据<sup>[11]</sup>, 但由于早期仪器分辨率及核磁技术的限制, 核磁信号指认不完全, 且已归属的信号尚有商榷之处。为深入表征 HBIW 分子结构, 本研究首次利用单晶衍射技术对 HBIW 的晶体结构进行确认, 并采用 500 MHz 超导核磁共振波谱仪对 HBIW 的 NMR 信号首次进行全归属, 为该类化合物的深入研究提供基础数据与参考。

收稿日期: 2013-07-17; 修回日期: 2013-11-20

**作者简介:** 王民昌 (1980-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的分析测试及计量研究。e-mail: wmc204@163.com

Scheme 1<sup>[8]</sup>

## 2 实验

### 2.1 试剂与材料

**材料:** HBIW, 由北京理工大学提供, 西安近代化学研究所纯化, HPLC 归一化法纯度 99.8%, 元素分析 C、H、N 质量分数与理论值的误差不超过 0.3%。

**试剂:** 氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ , 99.8%)、氘代丙酮 ( $\text{Acetone-}d_6$ , 99.8%)、氘代二甲基亚砜 ( $\text{DMSO-}d_6$ , 99.8%), 美国 CIL 公司; 丙酮, 分析纯。

### 2.2 仪器与方法

**仪器:** 瑞士 Bruker 公司 AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪; 德国 BRUKER SMART APEX II CCD 型 X-射线单晶衍射仪。

**方法:** 一维实验。采用正向检测探头 (BBO 多核宽带探头),  $\Phi 5$  mm 样品管,  $^1\text{H}$  NMR 观测频率为 500.13 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR 的观测频率为 125.77 MHz,

$^{15}\text{N}$  NMR 的观测频率为 50.69 MHz。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 以四甲基硅烷为内标 ( $\delta_0$ ),  $^{15}\text{N}$  NMR 以硝基甲烷 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) 为外标 ( $\delta_{\text{N}0}$ ); 二维实验: 采样点阵  $t_2 \times t_1 = 1024 \times 512$ , FT 变换数据点阵  $F_2 \times F_1 = 1024 \times 1024$ , NS=8,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  gHSQC (gradient Heteronuclear Singular Quantum Coherence, 梯度异核单量子相干),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  gHMBC (gradient Heteronuclear Multiple Bond Coherence, 梯度异核多键相干) 中  $D_4 = 1\text{s}/(4J_{\text{CH}}) = 1.78\text{ ms}$ ,  $D_2 = 1\text{s}/(2J_{\text{CH}}) = 3.57\text{ ms}$ ,  $D_6 = 1\text{s}/(2 \times^n J_{\text{CH}}) = 71.4\text{ ms}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gHMBC 中  $D_2 = 1\text{s}/(2J_{\text{NH}}) = 5.56\text{ ms}$ ,  $D_6 = 1\text{s}/(2 \times^n J_{\text{NH}}) = 100\text{ ms}$ 。

### 2.3 单晶样品制备及晶体结构测定

取少量纯化的 HBIW 固体溶于适量的丙酮中, 缓慢挥发 2 周后得到单晶。选取 0.12 mm × 0.11 mm × 0.11 mm 晶体置于 X 射线单晶衍射仪上, 用单色化的  $\text{MoK}_\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) 为光源, 以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 室温 296(2) K, 收集衍射点, 所有计算用 Shelxtl-97 程序包解出, 非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 HBIW 的单晶结构

晶体结构分析表明, HBIW 分子式为  $\text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{N}_{12}$ , 分子量为 1417.85, 为 2 个 HBIW 分子结构信息。化合物晶体属正交晶系, 空间群为  $Pca2(1)$ , 晶胞参数:

$a = 0.10724(2)\text{ nm}$ ,  $b = 0.37001(7)\text{ nm}$ ,  $c = 0.20476(4)\text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8.125(3) \times 10^3\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.159\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 3024$ ,  $R_1 = 0.0554$ ,  $wR_2 = 0.1249$ , 最终差值电子云密度的最高峰为  $219\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ , 最低峰为  $-159\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。HBIW 的分子单晶结构和晶胞堆积图见图 1, 部分键长、键角和二面角数据见表 1 和表 2。

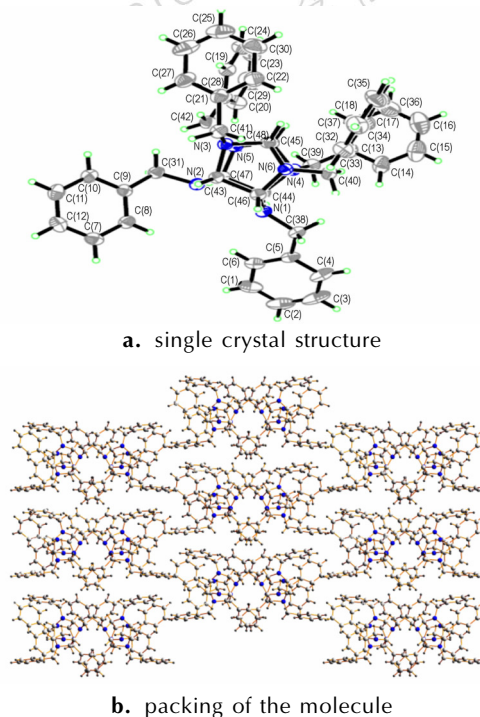


图 1 HBIW 的单晶结构和堆积图

Fig. 1 Single crystal structure and packing of the molecule of HBIW

表 1 HBIW 的部分键长与键角

Table 1 Selected bond lengths and bond angles of HBIW

bond	length/nm	bond	length/nm	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
C(1)—C(2)	0.1367(5)	C(43)—N(3)	0.1496(3)	C(2)—C(1)—C(6)	120.4(3)	N(2)—C(43)—N(3)	111.08(17)
C(1)—C(6)	0.1393(4)	C(43)—N(2)	0.1454(3)	C(3)—C(2)—C(1)	119.3(3)	N(2)—C(43)—C(44)	110.64(16)
C(2)—C(3)	0.1367(5)	C(43)—C(44)	0.1569(3)	C(2)—C(3)—C(4)	121.2(3)	N(3)—C(43)—C(44)	106.68(16)
C(3)—C(4)	0.1389(5)	C(44)—N(6)	0.1456(3)	C(3)—C(4)—C(5)	120.0(3)	N(6)—C(44)—N(1)	119.86(17)
C(4)—C(5)	0.1399(4)	C(44)—N(1)	0.1464(3)	C(6)—C(5)—C(4)	118.0(2)	N(6)—C(44)—C(43)	100.80(16)
C(5)—C(6)	0.1378(4)	C(45)—N(6)	0.1461(3)	C(6)—C(5)—C(38)	123.2(2)	N(1)—C(44)—C(43)	109.10(16)
C(5)—C(38)	0.1519(3)	C(45)—N(3)	0.1468(3)	C(4)—C(5)—C(38)	118.8(2)	N(6)—C(45)—N(3)	101.99(16)
C(32)—C(33)	0.1394(4)	C(45)—C(48)	0.1588(3)	C(4)—C(5)—C(1)	121.2(3)	N(6)—C(45)—C(48)	115.14(17)
C(33)—C(34)	0.1381(3)	C(46)—N(1)	0.1451(3)	C(34)—C(33)—C(32)	117.5(2)	N(3)—C(45)—C(48)	110.71(17)
C(33)—C(40)	0.1513(3)	C(46)—N(4)	0.1486(3)	C(34)—C(33)—C(40)	122.2(2)	N(1)—C(46)—N(4)	111.97(17)
C(34)—C(35)	0.1390(4)	C(46)—C(47)	0.1564(3)	C(32)—C(33)—C(40)	120.2(2)	N(1)—C(46)—C(47)	110.18(17)
C(35)—C(36)	0.1369(5)	C(47)—N(5)	0.1455(3)	C(33)—C(34)—C(35)	120.7(3)	N(4)—C(46)—C(47)	107.22(16)
C(36)—C(37)	0.1370(4)	C(47)—N(2)	0.1466(3)	C(36)—C(35)—C(34)	120.5(3)	N(5)—C(47)—N(2)	119.68(17)
C(38)—N(1)	0.1450(3)	C(48)—N(5)	0.1457(3)	N(1)—C(38)—C(5)	112.22(19)	N(5)—C(47)—C(46)	100.63(16)
C(40)—N(6)	0.1453(3)	C(48)—N(4)	0.1467(3)	N(6)—C(40)—C(33)	109.64(18)	N(2)—C(47)—C(46)	109.76(17)
				N(5)—C(48)—N(4)	102.41(16)	N(5)—C(48)—C(45)	115.63(17)
				N(4)—C(48)—C(45)	109.49(16)		

表 2 HBIW 的部分扭角数据

Table 2 Selected torsion angles for HBIW

bond	torsion angles/(°)	bond	torsion angles/(°)
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-1.1(5)	N(3)—C(43)—N(2)—C(47)	61.4(2)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	1.1(5)	C(44)—C(43)—N(2)—C(47)	-56.9(2)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	0.3(5)	C(9)—C(31)—N(2)—C(43)	-75.0(2)
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-1.6(4)	C(9)—C(31)—N(2)—C(47)	155.20(18)
C(3)—C(4)—C(5)—C(38)	177.2(3)	N(5)—C(47)—N(2)—C(43)	-59.6(2)
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	1.6(4)	C(46)—C(47)—N(2)—C(43)	55.9(2)
C(38)—C(5)—C(6)—C(1)	-177.1(2)	N(5)—C(47)—N(2)—C(31)	70.7(2)
C(2)—C(1)—C(6)—C(5)	-0.3(4)	C(46)—C(47)—N(2)—C(31)	-173.86(17)
C(18)—C(13)—C(14)—C(15)	0.2(5)	N(6)—C(45)—N(3)—C(41)	78.8(2)
C(39)—C(13)—C(14)—C(15)	-178.7(3)	C(48)—C(45)—N(3)—C(41)	-158.23(18)
C(13)—C(14)—C(15)—C(16)	-1.2(6)	N(6)—C(45)—N(3)—C(43)	-41.33(18)
C(14)—C(15)—C(16)—C(17)	1.7(6)	C(48)—C(45)—N(3)—C(43)	81.67(19)
C(15)—C(16)—C(17)—C(18)	-1.3(6)	C(28)—C(41)—N(3)—C(45)	78.3(2)
C(14)—C(13)—C(18)—C(17)	0.3(5)	C(28)—C(41)—N(3)—C(43)	-167.55(19)
C(39)—C(13)—C(18)—C(17)	179.1(3)	N(2)—C(43)—N(3)—C(45)	-98.90(18)
C(16)—C(17)—C(18)—C(13)	0.3(6)	C(44)—C(43)—N(3)—C(45)	21.76(19)
C(6)—C(5)—C(38)—N(1)	-14.0(3)	N(2)—C(43)—N(3)—C(41)	141.93(18)
C(4)—C(5)—C(38)—N(1)	167.2(2)	C(44)—C(43)—N(3)—C(41)	-97.42(19)
C(18)—C(13)—C(39)—N(4)	-104.9(3)	N(5)—C(48)—N(4)—C(39)	81.6(2)
C(14)—C(13)—C(39)—N(4)	73.9(3)	C(45)—C(48)—N(4)—C(39)	-155.20(18)
C(34)—C(33)—C(40)—N(6)	-100.7(3)	N(5)—C(48)—N(4)—C(46)	-40.71(18)
N(2)—C(43)—C(44)—N(6)	126.91(17)	C(45)—C(48)—N(4)—C(46)	82.50(19)
N(3)—C(43)—C(44)—N(6)	5.98(19)	C(13)—C(39)—N(4)—C(48)	82.9(2)
N(2)—C(43)—C(44)—N(1)	-0.1(2)	C(13)—C(39)—N(4)—C(46)	-161.45(19)
N(3)—C(43)—C(44)—N(1)	-121.06(17)	N(1)—C(46)—N(4)—C(48)	-100.25(19)
N(1)—C(46)—C(47)—N(5)	128.96(17)	C(47)—C(46)—N(4)—C(48)	20.72(19)
N(4)—C(46)—C(47)—N(5)	6.9(2)	N(1)—C(46)—N(4)—C(39)	138.40(19)
N(1)—C(46)—C(47)—N(2)	1.9(2)	C(47)—C(46)—N(4)—C(39)	-100.6(2)
N(4)—C(46)—C(47)—N(2)	-120.19(17)	N(2)—C(47)—N(5)—C(48)	87.5(2)
N(6)—C(45)—C(48)—N(5)	112.3(2)	C(46)—C(47)—N(5)—C(48)	-32.7(2)
N(3)—C(45)—C(48)—N(5)	-2.7(2)	N(2)—C(47)—N(5)—C(42)	-56.7(3)
N(6)—C(45)—C(48)—N(4)	-2.7(3)	C(46)—C(47)—N(5)—C(42)	-176.89(19)
N(3)—C(45)—C(48)—N(4)	-117.69(18)	N(4)—C(48)—N(5)—C(47)	47.79(19)
C(5)—C(38)—N(1)—C(46)	-75.0(2)	C(45)—C(48)—N(5)—C(47)	-71.2(2)
C(5)—C(38)—N(1)—C(44)	154.10(18)	N(4)—C(48)—N(5)—C(42)	-167.73(18)
N(4)—C(46)—N(1)—C(38)	-73.0(2)	C(45)—C(48)—N(5)—C(42)	73.3(2)
C(47)—C(46)—N(1)—C(38)	167.81(18)	N(1)—C(44)—N(6)—C(40)	-59.2(3)
N(4)—C(46)—N(1)—C(44)	59.9(2)	C(43)—C(44)—N(6)—C(40)	-178.83(18)
C(47)—C(46)—N(1)—C(44)	-59.4(2)	N(1)—C(44)—N(6)—C(45)	87.3(2)
N(6)—C(44)—N(1)—C(38)	74.8(2)	C(43)—C(44)—N(6)—C(45)	-32.28(19)
C(43)—C(44)—N(1)—C(38)	-169.92(18)	N(3)—C(45)—N(6)—C(40)	-164.81(17)
N(6)—C(44)—N(1)—C(46)	-57.1(2)	C(48)—C(45)—N(6)—C(40)	75.3(2)
C(43)—C(44)—N(1)—C(46)	58.2(2)	N(3)—C(45)—N(6)—C(44)	47.87(19)
N(3)—C(43)—N(2)—C(31)	-69.7(2)	C(48)—C(45)—N(6)—C(44)	-72.1(2)
C(44)—C(43)—N(2)—C(31)	172.06(17)		

从单晶结构分析可知, HBIW 分子基本为对称结构, 五元氮杂环上除桥头 C 原子外的其他 4 个原子基本在同一平面, 桥头 C 原子偏离该平面 0.065 nm, 与 N 原子直接相连的 4 个苄基均指向环外, 相邻较近的

N(3) 与 N(6) 所连两个苄基苯环平面夹角大约呈 86°, 几乎相互垂直。骨架中相距较远的 2 个苯环则有小的夹角, 大约为 12°, 接近于平行。六元氮杂环则为船式构型, 两端夹角分别为 53.67° 与 51.43°。骨架

外六元环 N(1) 与 N(2) 所连的苯环也存在稍小夹角, 大约为  $57.5^\circ$ 。因异伍兹烷环张力较大, 苄基团相对拥挤而使 6 个苯环稍有扭曲, 五元氮杂环上 4 个苯环具有较大的扭角, 最大扭角可达  $2.3^\circ$ 。从键长分析看, 异伍兹烷骨架上的键长在  $0.145 \sim 0.160 \text{ nm}$  之间, 其中以 C(45)—C(48) 桥键键长值 ( $0.1588(3) \text{ nm}$ ) 最大, 稍长于普通 C—C 键长 ( $0.154 \text{ nm}$ ), 接近于 CL-20 分子中相应键长 ( $0.159 \text{ nm}$ )。另外, 五元氮杂环所连 4 个苄基 N—C 键长稍长于环外的 2 个苄基 N—C 键长, 这就使得其可能更容易脱去。

### 3.2 HBIW 的 NMR 表征

#### 3.2.1 不同氘代试剂溶液中 HBIW 的谱图特征

常温下, HBIW 在氘代氯仿、氘代丙酮、氘代二甲基亚砜中的溶解度不同, 在  $0.6 \text{ mL}$  的氘代丙酮和氘代二甲基亚砜中仅能溶解  $10 \text{ mg}$  左右的样品, 使得碳谱检测所需时间较长, 而氮谱检测则难以实现。而在  $0.6 \text{ mL}$  氘代氯仿中可溶解约  $100 \text{ mg}$  的样品, 溶解度较大, 可方便地进行全面的核磁分析。

分别在三种氘代试剂中对 HBIW 进行了 NMR 研究, 三种试剂的溶剂效应使得图谱分辨率有所不同, 在氢谱 (图 2a) 中, 除去芳环区存在  $\delta 7.50 \sim 7.00$  (m, 30H) 多重峰及相应的残余溶剂信号外, 烷基区明显呈两簇峰, 一簇为  $\delta 3.50$  (s, 2H) 附近的单峰, 另

一簇峰为  $\delta 4.30 \sim 3.90$  (m, 16H) 的多重谱线。在氘代氯仿溶液中, 该多重谱线为 6 条谱线, 而氘代丙酮与氘代二甲基亚砜溶液中为 3 条谱线。其中, 氘代氯仿中两端低中间高的 4 条谱线, 为典型的 AB 自旋裂分特征, 应为五元环氮上的苄基旋转受阻引起的偕位氢不等价所致。而在其他两种溶剂中则化学位移重合使其不可分辨, 从而表现为 1 条谱线 (单峰)。

在碳谱 (图 2b) 中, 氘代氯仿与氘代丙酮中的谱图分辨率较好, 可发现有清晰可辨的 12 条谱线 (文献 [11] 仅发现 9 条谱线), 且基本呈 1 高 1 低, 对应于异伍兹烷环中两类碳 (环内与桥头碳) 信号及两类苄基 (五元环所连 4 个苄基与六元环所连 2 个苄基) 信号。而二甲基亚砜中的芳环部分信号重合较为严重,  $\delta 128$  附近的三条谱线, 位移差小于  $0.05$ , 需要较高分辨率的仪器才能使其信号分离。

综上, HBIW 在氘代氯仿溶液中可获得完整且分辨率较好的核磁图谱, 因此, 在氘代氯仿中开展了 HBIW 的 NMR 研究。

#### 3.2.2 $^1\text{H}$ NMR 和 $^{13}\text{C}$ NMR 归属

氢谱中, 设置  $\delta 3.58$  (s) 积分面积为 2, 则图谱中氢原子总个数为 48, 与预定结构一致。其中, 芳环区存在  $\delta 7.50 \sim 7.00$  (m, 30H, 文献 [11, 12] 为  $\delta 7.20 \sim 7.24$ ) 多重峰, 从峰形及积分面积上分析, 为典型的单取代苯环特征, 归属为 HBIW 中 6 个苄基团中苯基。烷基区中明显呈两簇峰,  $\delta 3.58$  (s, 2H, 文献 [11, 12] 为  $\delta 3.59$ ) 为骨架中桥头碳氢, 另一组峰  $\delta 4.25 \sim 3.95$  (m, 16H) 为苄基中的 6 个  $\text{CH}_2$  与异伍兹烷骨架中的 4 个 CH。放大该区域, 可观察到 6 条谱线, 除去  $\delta 4.16$  (s, 4H) 与  $\delta 4.03$  (s, 4H) 信号, 中间  $\delta 4.13 \sim 4.04$  (m, 8H) 为两边低中间高的 4 条谱线, 属典型的 AB 裂分, 依据其化学位移  $\delta 4.13$ ,  $\delta 4.10$ ,  $\delta 4.07$ ,  $\delta 4.04$ , 计算得其两个氢化学位移分别为  $\delta_a 4.11$ ,  $\delta_b 4.05$ , 偶合常数为  $13.0 \text{ Hz}$ , 为典型的同碳偕位偶合常数, 与其结构一致, 对应于五元环所连四个苄基中的亚甲基。鉴于文献 [11] 中该信号为  $\delta 4.09$  (s, 8H), 故升高  $5^\circ\text{C}$ , 按文献条件 ( $30^\circ\text{C}$ ) 进行测试, 结果显示谱峰受温度影响变化较小, 该峰仍未变为单峰, 可见文献结果 [11-12] 与实验事实不符。 $\delta 4.16$  (s, 4H) 与  $\delta 4.03$  (s, 4H) 均为单峰, 化学位移也较为接近, 单凭经验推断可能会得出错误的归属, 故需要结合 DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, 不失真的极化转移增强) 及 gHSQC 技术作进一步确认。

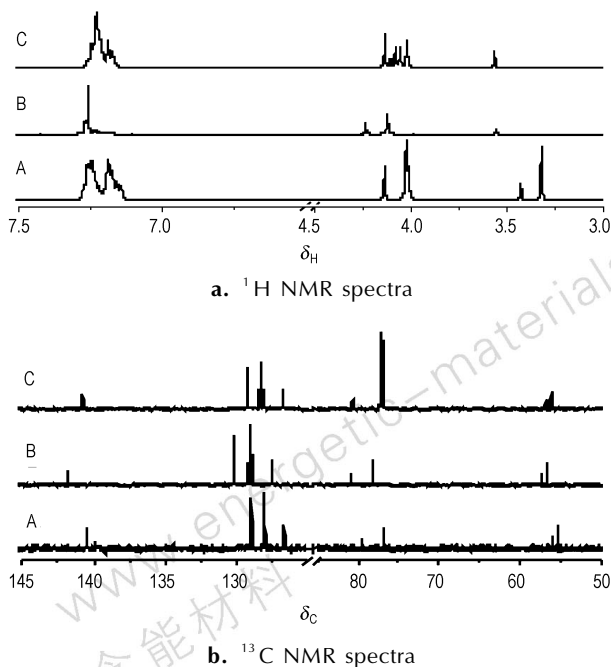


图 2 HBIW 在氘代二甲基亚砜 (A)、氘代丙酮 (B)、氘代氯仿 (C) 溶液中的  $^1\text{H}$  NMR 谱 (a) 及  $^{13}\text{C}$  NMR 谱 (b)

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of HBIW in  $\text{DMSO}-d_6$  (A),  $\text{Acetone}-d_6$  (B) and  $\text{CDCl}_3$  (C)

碳谱有 12 条谱线,证明分子具有对称结构。通过 DEPT 分析可区分碳的杂化类型,分子中有两种亚甲基 ( $\delta 56.89, \delta 56.22$ )、八种次甲基 ( $\delta 129.18, \delta 128.33, \delta 128.14, \delta 128.05, \delta 126.72, \delta 126.62, \delta 80.66, \delta 76.92$ )、两种季碳 ( $\delta 140.75, \delta 140.72$ ),与分子结构一致。依据谱线强度分析, $\delta 140.75$  一高与  $\delta 140.72$  一低两种季碳信号分别归属为 C—13/20/28/33 与 C—5/9。同理, $\delta 56.22$  与  $\delta 56.89$  分别归属为五元环所连四个苄基中的亚甲基及剩余的两个亚甲基。 $\delta 76.92$  与  $\delta 80.66$  分别归属为五元环内次甲基及桥头次甲基。苯环区  $\delta 131.00 \sim \delta 125.00$  三高三低 6 个 CH 信号,分别属于五元环上所连 4 个苯环与五元环外 2 个苯环的 CH 信号,根据强度可指认  $126.72$  与  $126.62$  分别为 C—16/23/25/36 与 C—2/12。其他碳具体归属还需要结合二维核磁进行分析。

$^1\text{H}-^{13}\text{C}$  gHSQC 则将直接相连的碳与氢的信号一一对应,根据已知的碳的位移可确定如下归属:如  $\delta 3.58$  (s,4H) 与  $\delta 80.66$  (C—45/48) 有相关信号,故可确定  $\delta 3.58$  为 H—45/48,相应的, $\delta 4.16$  (s,4H) 与  $\delta 76.92$  (C—43/44/46/47) 有相关信号,证实其应为次甲基 H—43/44/46/47,而  $\delta 4.03$  (s,4H) 与  $\delta 56.89$  (C—31/38) 有相关信号,证实其应为亚甲基 C—31/

38 上的氢。Nielsen 等<sup>[11-12]</sup>将  $\delta 4.16$  (s,4H) 指认为亚甲基上的氢,将  $\delta 4.03$  (s,4H) 指认为次甲基上的氢,与本实验事实不符,显然是错误的。由于芳环氢信号较为拥挤,难以直接辨认,可由芳环碳信号(下文归属)所对应的 gHSQC 相关信号中间接获得。

$^1\text{H}-^{13}\text{C}$  gHMBC 谱可检测到碳与氢的远程相关信号(通常为二、三键),如  $\delta 56.22$  (C—39/40/41/42)、 $\delta 56.89$  (C—31/38) 分别与  $\delta 3.58$  (H—45/48)、 $\delta 4.16$  (H—43/44/46/47) 相关,同时还与芳环有相关信号,证实 6 个苄基与异伍兹烷相连,进一步证实了结构。另外,芳环次甲基  $\delta 128.33, \delta 129.18$  分别与烷基区的亚甲基 H—31/38、H—39/40/41/42 有相关信号,归属  $\delta 128.33, \delta 129.18$  分别为 C—4/6/8/10 与 C—14/18/19/21/27/29/32/34,从而  $\delta 128.14, \delta 128.05$  应分别为 C—15/17/22/24/25/27/32/34 与 C—1/3/7/11。从谱图中还可观测到芳环碳与间位氢的较强相关信号,符合芳环氢碳远程偶合三键强于二键的规律,与其结构一致。

至此,通过 1D NMR 和 2D NMR 的测试和谱图解析,对 HBIW 的  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 信号进行了完全归属,确证了该结构与 Scheme 1 相符。有关 NMR 详细数据归属见表 3。

表 3 HBIW 的  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  NMR 数据 ( $\text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$ )

Table 3 Data of  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR for HBIW ( $\text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$ )

No.	DEPT	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	gHSQC	gHMBC
1/3/7/11	CH	128.05	7.24 (m,4H) <sup>1)</sup>	+	H—2/12 <sup>2)</sup> ; H—4/6/8/10 <sup>2)</sup>
2/12	CH	126.62	7.21 (m,2H) <sup>1)</sup>	+	H—4/6/8/10
4/6/ 8/10	CH	128.33	7.19 (m,4H) <sup>1)</sup>	+	H—2/12; H—31/38
5/9	C	140.72	—	—	H—31/38; H—1/3/7/11
13/20/28/33	C	140.75	—	—	H—39/40/41/42; H—15/17/22/24/26/30/35/37
14/18/19/21/27/29/32/34	CH	129.18	7.23 (m,8H) <sup>1)</sup>	+	H—16/23/25/36; H—39/40/41/42
15/17/22/24/26/30/35/37	CH	128.14	7.24 (m,8H) <sup>1)</sup>	+	H—14/18/19/21/27/29/32/34 <sup>2)</sup> ; H—16/23/25/36 <sup>2)</sup>
16/23/25/36	CH	126.72	7.23 (m,4H) <sup>1)</sup>	+	H—14/18/19/21/27/29/32/34
31/38	CH <sub>2</sub>	56.89	4.03 (s,4H)	+	H—43/44/46/47; H—4/6/8/10
39/40/41/42	CH <sub>2</sub>	56.22	4.11 (d, J=13.0Hz,4H) 4.05 (d, J=13.0 Hz,4H)	+	H—45/48; H—43/44/46/47; H—14/18/19/21/27/29/32/34
43/44/46/47	CH	76.92	4.16 (s,4H)	+	H—39/40/41/42; H—31/38; H—45/48
45/48	CH	80.66	3.58 (s,2H)	+	H—43/44/46/47; H—39/40/41/42

Note: 1) from gHSQC; 2) weak signals.

### 3.2.3 $^{15}\text{N}$ NMR 归属

为了进一步确认其结构,利用  $^{15}\text{N}$  NMR 及二维  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$  gHMBC 对化合物 HBIW 进行了结构分析,结果见表 4。 $^{15}\text{N}$  NMR 中发现 2 个氮信号,分别为  $\delta -317.0$  与  $\delta -297.1$ ,在二维  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$  gHMBC(图 3)中, $\delta -317.0$  与

五元环内 CH 有相关峰,同时还与六元环苄基亚甲基有较弱的相关信号,归属为 N—1/2 与相邻碳上氢的二键相关信号。 $\delta -297.1$  也与五元环内 CH 信号相关,同时还与异伍兹烷桥头 CH 信号相关,分析其应为五元氮环上的 N—3/4/5/6 信号。数据列入表 4。

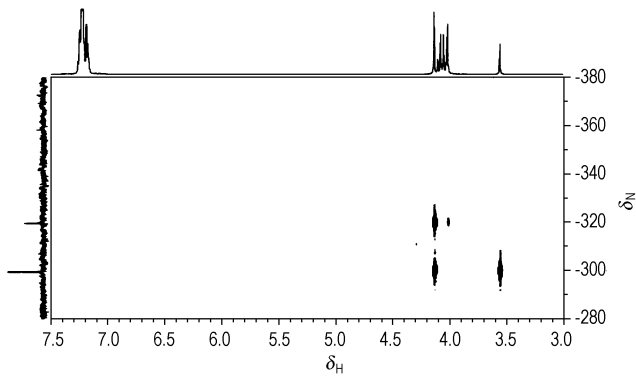


图3  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gHMBC of HBIW ( $\text{CDCl}_3$ )

Fig.3 HBIW 的 $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gHMBC NMR 谱

表4 HBIW 的 $^{15}\text{N}$  NMR 数据 ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)

Table 4  $^{15}\text{N}$  NMR data for HBIW ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)

No.	$\delta_{\text{N}}$	$^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ gHMBC
N-1/2	-297.1	H-43/44/46/47
N-3/4/5/6	-317.0	H-45/48; H-43/44/46/47

## 4 结 论

采用单晶衍射技术分析了在丙酮溶液中培养的 HBIW 单晶结构, 获得了其晶体结构参数。采用一维及二维 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  NMR 技术, 分别在氘代氯仿、氘代丙酮、氘代二甲基亚砜溶液中, 对 HBIW 的结构进行了表征, 讨论了在三种溶液中的 NMR 信号特征, 修正了文献中的错误, 完成了 HBIW 的核磁信号全归属。

(1) 通过单晶衍射确认了 HBIW 的化学结构及晶体结构, 由于较大的环张力, 苯环与五元环有一定扭曲, 五元氮杂环所连 4 个苄基 N—C 键长稍长于环外的 2 个苄基 N—C 键长。

(2) HBIW 在氯仿溶液中具有最佳图谱特征, 通过 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{15}\text{N}$  NMR 一维及二维 NMR 技术, 完成 HBIW 的核磁全归属, 确认其 $^1\text{H}$  位移  $\delta$ 4.16 (s, 4H) 和  $\delta$ 4.03 (s, 4H) 分别为六元环上 CH 及六元环所连苄基上的  $\text{CH}_2$ ,  $^{15}\text{N}$  位移分别为  $\delta$ -317.0 (六元环) 和  $\delta$ -297.1 (五元环)。

### 参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [2] 刘进全, 王建龙, 韩伟荣, 等. 六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW) 氢解反应及产物晶体结构 [J]. 含能材料, 2003, 11(1): 4-7.

LIU Jin-quan, WANG Jian-long, HAN wei-rong, et al. Study on hydrogenolysis of HBIW and crystal structures of the reaction products [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 4-7.

- [3] 赵信岐, 施倪承.  $\epsilon$ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构 [J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158-2160.
- [4] 方涛, 孙成辉, 赵信岐. 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征 [J]. 含能材料, 2004, 12(5): 291-293. FANG Tao, SUN Chen-hui, ZHAO Xin-qi. Synthesis and Characterization of Teraacetyl dinitrohexaazaisowurtzitanes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 291-293.
- [5] 孙成辉, 方涛, 杨宗云, 等. 硝-硫混酸硝化四乙酰基六氮杂异伍兹烷制备 CL-20 反应机理 [J]. 含能材料, 2009, 17(2): 161-164. SUN Chen-hui, FANG Tao, YANG Zong-yun, et al. Reaction mechanism of preparation CL-20 from tetraacetylhexaazaisowurtzitanes nitrated by Mixture of nitric Acid and sulfuric Acid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 161-164.
- [6] 赵信岐, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展 [J]. 兵工学报, 2004, 25(3): 354-358. ZHAO Xin-Qi, FANG Tao, SUN Chen-hui. Research and development of HNIW synthesis [J]. *Acta Armentarii*, 2004, 25(3): 354-358.
- [7] 王昕, 彭翠枝. 国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 45-48. WANG Xin, PENG Cui-zhi. Development of hexanitrohexaazaisowurtzitanes at abroad [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 45-48.
- [8] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 的合成和制备工艺进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(6): 762-768. OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Advance in high energy density compound CL-20-developments of synthesis route and production technologies of CL-20 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(6): 762-768.
- [9] 欧育湘, 徐永江, 刘利华, 等. 乙腈法与乙醇法合成六苄基六氮杂异伍兹烷的比较 [J]. 含能材料, 1999, 7(4): 152-156. OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, LIU Li-hua, et al. Comparison of acetonitrile process with ethanol process for synthesis of hexabenzylhexaazaisowurtzitanes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(4): 152-156.
- [10] 郑福平, 欧育湘, 陈江涛, 等. 有机酸催化合成 2,4,6,8,10,12-六苄基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷 [J]. 精细化工, 2000, 17(1): 27-29. ZHENG Fu-ping, OU Yu-xiang, CHEN Jiang-tao, et al. Preparation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitanes catalyzed by organic acids [J]. *Fine Chemicals*, 2000, 17(1): 27-29.
- [11] Nielsen A T, Nissan R A, Venderah D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05, 9.03, 11] dodecafnreosm glyoxal and benzylamines [J]. *Org Chem*, 1990, 55: 1459-1466.
- [12] Sikder A K, Sikder Nirmala, Gandhe B R, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitanes or CL-20 in India: synthesis and characterization [J]. *Defence Science Journal*, 2002, 52(2): 135-146.

## Crystal Structure and Molecular Structure of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane

WANG Min-chang, SU Peng-fei, HU Yin, XU Min, CHEN Zhi-qun, NING Yan-li, ZHANG Gao, PAN Qing, WANG Ming  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

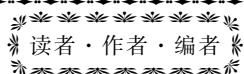
**Abstract:** The single crystal structure of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) was determined by X-ray single crystal diffractometer, the characteristics of NMR spectra of HBIW were studied in  $\text{CDCl}_3$ , acetone- $d_6$  and DMSO- $d_6$ , respectively, and the molecular structure of HBIW was identified by a combination of 1D ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{15}\text{N}$  NMR) and 2D (gHSQC and gHMBC) NMR techniques. Results show that the crystal belongs to orthorhombic system with space group  $Pca2(1)$  and the unit cell parameters  $a=0.10724(2)$  nm,  $b=0.37001(7)$  nm,  $c=0.20476(4)$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=8.125(3)\times 10^3$  nm $^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.159$  g $\cdot$ cm $^{-3}$ ,  $F(000)=3024$ . The chemical shifts of H atoms from high field to low field are assigned to CH on the bridge head,  $\text{CH}_2$  bonded to six-membered ring,  $\text{CH}_2$  bonded to five-membered ring, CH in six-membered ring and CH in benzene, respectively, while the chemical shifts of C atoms from high field to low field are assigned to  $\text{CH}_2$  bonded to five-membered ring,  $\text{CH}_2$  bonded to six-membered ring, CH in six-membered ring, CH on the bridge head, and C in benzene. The chemical shifts of N atoms in five-membered ring and six-membered ring were found at  $\delta=-317.0$  and  $\delta=-297.1$ , respectively.

**Key words:** analytical chemistry; hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW); characterization; crystal structure; NMR

CLC number: Tj55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.013



(上接 336 页)

### 5. 热力计算

г. Химки. Ацетам как новое перспективное горючее ЖРД. ОАО «НПО Энергомаш» имени академика В. П. Глушко»等文章中,已进行了详细计算,比本文详细。

### 6. “1950年, Winternitz等[5]”

参考文献[5] ЛихванцевА. ААЦЕТАМ :новооеракетногорючее[ Ж]. труды НПО Энергомаш ,2012, T29, 132-134

正文是1950年,参考文献是2012年,相差甚远。

这篇文章的作者有7名之多。如果每位作者校对一遍,不至于出现这些差错。看来,很多作者是挂名的。挂名作者得到了“名”,但是影响了刊物的“名”。

审稿人也不够负责任。

### 二、高浓度过氧化氢分解用 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂(文章编号:1006-9941(2014)02-0148-07)

“肼单组元推进剂有毒,能致癌”。

根据国家职业卫生标准 GBZ 2.1-2007“工作场所所有害因素职业接触限值 化学有害因素”,无水肼是人体可疑致癌物质。现在国内外职业卫生部门都没有确认无水肼能致癌。

根据 ICSC(International Chemical Safety Cards) 0281 hydrazine (November 25, 2009 Validated) “Suspected of causing cancer”。

### 三、硝酸酯液体推进剂长时储存性能(文章编号:1006-9941(2014)02-0165-05)

#### 1. “长时”宜改为“长期”。

“储存”应改为“贮存”。短期,叫“储存”;长期,叫“贮存”。“长时”和“储存”组配在一起,不妥。

##### (1) 储存

GB 17914-2013 易燃易爆性商品储存养护技术条件

GB 17915-2013 腐蚀性商品储存养护技术条件

GB 17916-2013 毒害性商品储存养护技术条件

商品要流通,所以叫“储存”。

##### (2) “贮存”

沈伟等. 长期贮存固体火箭发动机安全性评估. 航空动力学报 2013, 28(4)

罗俊等. 半导体器件的长期贮存失效机理及加速模型. 微电子学 2013, 43(4)

#### 2. 稳定性预测方法

北大西洋公约组织有标准可供参考

NATO STANAG 4582: EXPLOSIVES, NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS, STABILITY TEST PROCEDURE AND REQUIREMENTS USING HEAT FLOW CALORIMETRY