

二叠氮季戊二醇二硝酸酯的结构分析

王晓川 王照明 黄悦 李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)是一个新型含能化合物。Frankel 和王平等对它进行了合成研究。前者报道PDADN在常温下是一个无色的油状物,后者合成出的产品却是一个熔点为39.6~39.7℃的近乎白色的晶体。两篇报道中都没有精细的结构分析。我们利用傅立叶红外光谱法(FTIR),质谱法(MS),核磁共振波谱法(NMR)及元素分析等手段,对王平等合成的PDADN进行了详细的结构分析,证明它与Frankel报道的PDADN是同一个化合物。Frankel之所以认为它在常温下是油状物,看来是由于被鉴定的样品不纯(例如残留有未被完全硝酸酯化的一种硝酸酯)所致。

关键词 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN) 结构分析 含能化合物

1 前言

二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)分子中具有两个 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{N}_3$ 基团,是一个低熔点化合物,可望用作塑料粘结炸药的增塑剂。王平等采用与美国Frankel^[1]相似的方法合成了PDADN。Frankel报道该化合物在常温下(22.5℃)是油状液体,而王平等^[2]合成出的产物在常温下却是固体,经多次重结晶后,其熔点为39.6~39.7℃。利用元素分析和红外光谱分析,初步确定该产物的元素组成和活性基团与题称化合物相符。

为了更确切地验证王平等所得产物是否就是Frankel报道的PDADN,我们综合红外光谱(FTIR)、质谱(MS)、核磁共振谱(NMR)等分析手段,对该产物的多次重结晶样品进行了结构鉴定。

2 结果与讨论

2.1 傅立叶红外光谱(FTIR)分析

样品利用KBr压片,在Nicolet 800红外光学台上测定,波长范围4000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,获得PDADN的红外谱图(图1)。

2940 cm^{-1} 、2860 cm^{-1} 的吸收是亚甲基($-\text{CH}_2$)的反对称(ν'')和对称(ν')伸缩振动,且两个吸收峰频率强度相近,说明 $-\text{CH}_2$ 直接与O、N元素相连。

2111 cm^{-1} 处的强吸收是 $-\text{N}_3$ 的 ν'' 振动,此谱带对于共轭效应和取代基的电负性均不敏感。

1645 cm^{-1} 和1278 cm^{-1} 的频率归属于硝酸酯中 $-\text{NO}_2$ 的反对称和对称伸缩振动。

1731cm^{-1} 的频率归属于硝酸酯的吸收特征, 854cm^{-1} 的频率表明 $-\text{CH}_2-$ 与季碳原子相连。

以上数据说明所测试样品中只含有题称化合物中的几种特征基团。

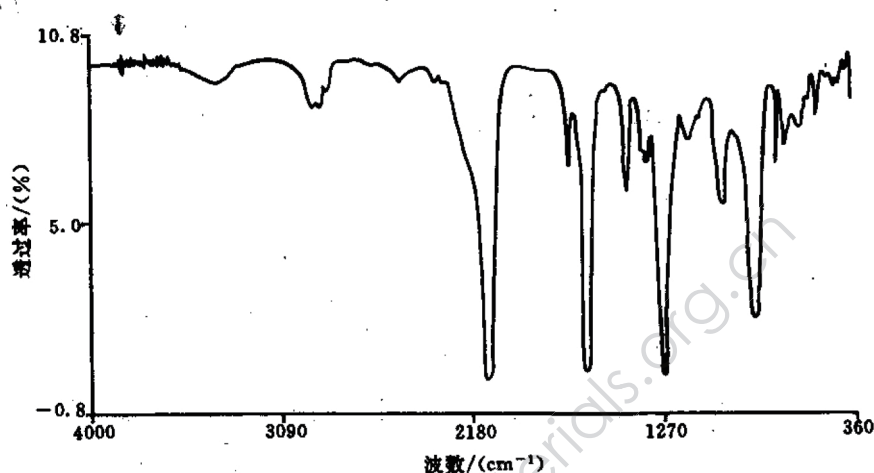


图1 PDADN 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of PDADN

2.2 质谱(MS)分析

从质谱图中可获得较丰富的结构信息。根据分子离子的质量和相对强度,可以推测分子的大小和稳定性的关系^[3],根据分子碎片的质量及相对丰度,可以获得碎片离子的稳定性。图2是该样品在70eV的电子能量轰击下产生的质谱图。

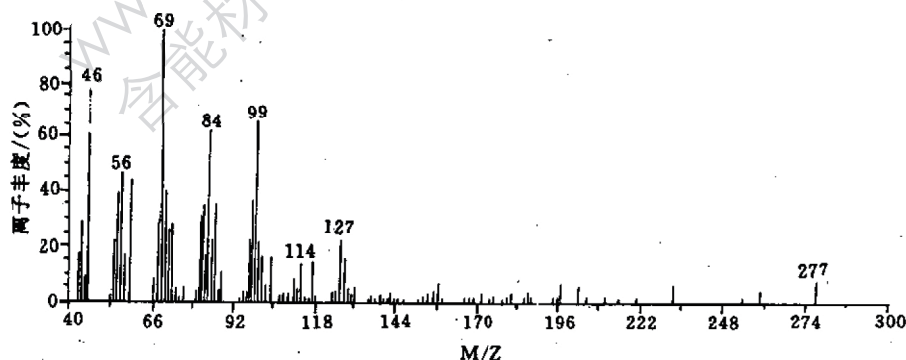


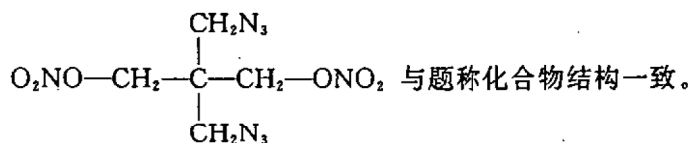
图2 PDADN 的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of PDADN

最大分子离子的 M/Z 是 277, 根据“氮规则”原理, 其分子离子的质量是 276, 这与

PDADN 的质量数一致,由于其相对丰度很低,说明该化合物在电子轰击条件下极不稳定;而产生较多的碎片离子。相对丰度较强的峰 M/Z 46、 M/Z 56、 M/Z 69 等碎片离子存在,说明该化合物化学键的断裂,产生 $^+NO_2$ 、 $^+CH_2N_3$,并重排产生 $CH_2=C^+-N_3$,说明分子中有 $-NO_2$ 、 $-CH_2N_3$ 和 $-C-CH_2N_3$ 结构,碎片离子 M/Z 84、 M/Z 99 说明分子中含有 $-CH_2-O-$ 结构。

经过 FITR 测定官能团,MS 测定分子离子和碎片离子,可以判断该样品的结构为:



2.3 核磁共振波谱(NMR)分析

为了进一步证明上述的判断,我们在 300MHz 核磁共振仪上测定该样品的 NMR 谱,图 3 和图 4 是该样品的 1H 谱和 ^{13}C 谱,溶剂是氘代氯仿($CDCl_3$)。

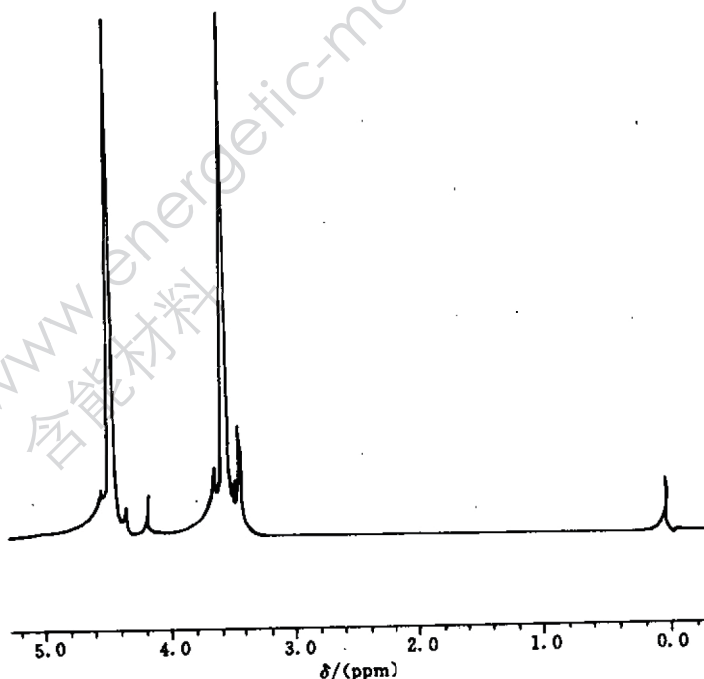


图3 PDADN 的 1H 核磁共振谱

Fig.3 1H NMR spectrum of PDADN

谱图 3 表明只有两种类型的 H 存在,化学位移 $\delta = 3.52ppm$ 的组峰归属于

$\text{—C—CH}_2\text{—ONO}_2$ 的 ^1H 谱, $\delta=4.43\text{ppm}$ 的组峰归属于 $\text{—C—CH}_2\text{—N}_3$ 的 ^1H 谱。

谱图 4 表明该化合物中有三种类型的 ^{13}C 存在, $\delta=42.35\text{ppm}$ 的单峰, 说明季碳离子存在, $\delta=50.29\text{ppm}$ 的三重峰, 归属于 $\text{—CH}_2\text{—ONO}_2$ 的 ^{13}C 谱, $\delta=68.83\text{ppm}$ 的四重峰, 归属于 $\text{—CH}_2\text{N}_3$ 的 ^{13}C 谱。由 NMR 谱图的数据推测其结构与 FTIR 和 MS 的分析结果一致。

3 结 论

经过 FTIR、MS、NMR 以及元素分析结果^[2]的综合分析, 可以肯定王平等报道的 PDADN 晶体的结构与题称化合物一致。而 Frankel 报道该化合物在常温下 (22.5°C) 是油状液体, 我们认为所测试样品纯度不高的缘故。

致谢: 王平等为本实验提供了纯度很高的样品, 特此感谢。

参 考 文 献

- 1 Frankel M B, et al. Azido Derivatives of Pentaerythritol. USP 4 683 086, 1987.
- 2 王平等. 含能材料, 1994, 2(3): 29~35
- 3 McLafferty F M 著, 王光辉等译. 质谱解析(第三版). 北京: 化学工业出版社, 1990.

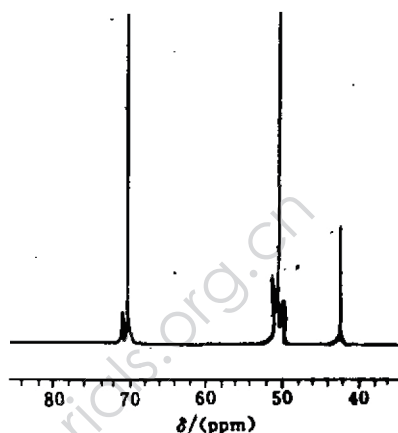


图 4 PDADN 的 ^{13}C 核磁共振谱
Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of PDADN

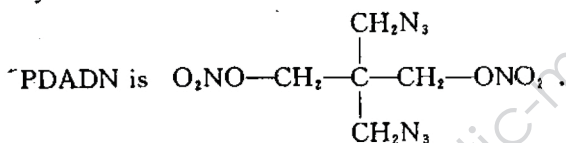
STRUCTURE STUDY OF PENTAERYTHRITOL DIAZIDO DINITRATE

Wang Xiaochuan Wang Zhaoming

Huang Yue Li Changqing

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT Pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN) is a new energetic compound. Frankel reported PDADN is a nearly colorless oil at ambient temperature (22.5°C), but Wang Ping argued that this compound is a crystalline with m. p. 39.6~39.7°C. To identify this disagreement, we studied the structure of PDADN, Wang Ping provided, by means of FTIR, MS and NMR. The results show that the structure of crystalline



KEYWORDS pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN), structure analysis, energetic compound.