

^{15}N 标记的苯基五唑的合成、表征及分解反应机理

王民昌, 毕福强, 张 皋, 徐 敏, 葛忠学, 陈智群, 樊学忠, 许 诚, 齐珠钗
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以 ^{15}N 标记的亚硝酸钠和叠氮化钠为原料,低温下合成出 ^{15}N 标记的对甲氧基苯基五唑(*p*-MOPP)和对叔丁基苯基五唑(*p*-tBPP)。利用低温 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{15}N NMR 等一维核磁技术及 gHSQC 和 gHMBC 等二维核磁技术进行了 *p*-tBPP 的 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N NMR 谱化学位移全归属。通过变温 ^1H NMR 和 ^{15}N NMR 研究了五唑化合物的稳定性,推测了其分解反应机理。

关键词:分析化学;对甲氧基苯基五唑;对叔丁基苯基五唑; ^{15}N -标记;低温 NMR;分解机理

中图分类号:TJ55; TQ24

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)03-0056-05

Synthesis, Characterization and Decomposition Reaction Mechanism of ^{15}N -Labelled Phenylpentazoles

WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, XU Min, GE Zhong-xue,
CHEN Zhi-qun, FAN Xue-zhong, XU Cheng, QI Zhu-chai
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71065, China)

Abstract: *p*-Methoxyphenylpentazole (*p*-MOPP) and *p*-*tert*-butylphenylpentazole (*p*-tBPP) were synthesized at low temperature, using ^{15}N -labelled NaNO_2 and NaN_3 as starting materials. The chemical shifts of ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR spectra of *p*-tBPP were completely assigned by a combination of 1D (^1H NMR, ^{13}C NMR and ^{15}N NMR) and 2D (gHSQC and gHMBC) NMR techniques at low temperature. The stability of phenylpentazoles was studied by means of variable-temperature ^1H NMR and ^{15}N NMR. On the bases of the results of variable-temperature ^{15}N NMR, the decomposition reaction mechanism of phenylpentazoles was postulated.

Key words: analytical chemistry; *p*-methoxyphenylpentazole; *p*-*tert*-butylphenylpentazole; ^{15}N -labelled; low-temperature NMR; decomposition reaction mechanism

引 言

五唑化合物是最重要的全氮化合物前体,具有良好的应用前景^[1-2]。1956年国外首次在低温下合成并分离出苯基五唑化合物,随后多种带不同取代基的苯基五唑类化合物被成功合成和表征^[3-7],2006年国内报道了对二甲氨基苯基五唑的合成研究^[8]。由于五唑化合物稳定性较差,极易分解为叠氮化合物,为其合成与表征带来了极大的困难。因此,其稳定化技术是当前研究的难点。对五唑化合物分解机理的深入研究可为该类化合物的稳定化技术研究提供理论支持。

五唑化合物的分解过程涉及全氮五元环中氮氮键的断裂,因此以氮原子为分析对象的 ^{15}N NMR是研究五唑环分解过程最直观的技术手段^[9-16]。本研究在低温条件下合成出 ^{15}N 标记的对甲氧基苯基五唑(*p*-MOPP)和对叔丁基苯基五唑(*p*-tBPP)。并在低温下利用 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N NMR 等一维谱和 ^1H - ^{13}C gHSQC、 ^1H - ^{13}C gHMBC、 ^1H - ^{15}N gHMBC 等二维谱,对 *p*-MOPP 及 *p*-tBPP 的分子结构进行了表征,首次完成了 *p*-tBPP 的 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 化学位移全归属。在此基础上,以 *p*-MOPP 与 *p*-tBPP 为研究对象,通过变温 NMR 研究了苯基五唑的稳定性及分解机理,为五唑化合物的深入研究提供技术和理论参考。

收稿日期:2011-11-22; 修回日期:2011-12-30

作者简介:王民昌(1980—),男,工程师,从事含能材料的合成与表征研究。

1 实 验

1.1 仪器与材料

对叔丁基苯胺和对甲氧基苯胺, 化学纯, 北京世纪裕立化学有限公司; 浓盐酸, 分析纯, 西安三浦精细化工厂; 亚硝酸钠、叠氮化钠和甲醇均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氘代甲醇 (CD_3OD , 99.8%)、氘代乙腈 (CD_3CN , 99.8%)、 ^{15}N 标记的亚硝酸钠和 ^{15}N 标记的叠氮化钠, 分析纯, 美国 CIL 公司。

瑞士 Bruker 公司 AV500 型 (500MHz) 超导核磁共振仪。

1.2 实验条件

一维实验: 采用正向检测探头 (BBO 多核宽带探头), $\Phi 5\text{mm}$ 样品管, ^1H NMR 的观测频率为 500.13 MHz, ^{13}C NMR 的观测频率为 125.77 MHz, ^{15}N NMR 的观测频率为 50.69 MHz。 p -MOPP 的 ^1H 、 ^{13}C NMR 以氘代乙腈溶剂为内标 ($\delta_{\text{H}} 1.94$, $\delta_{\text{C}} 1.3$), ^{15}N NMR 以硝基甲烷 (CH_3NO_2) 为外标 ($\delta_{\text{N}} 0$), p -tBPP 的 ^1H 、 ^{13}C NMR 以氘代甲醇溶剂为内标 ($\delta_{\text{H}} 3.30$, $\delta_{\text{C}} 49.0$), ^{15}N NMR 以硝基甲烷 (CH_3NO_2) 为外标 ($\delta_{\text{N}} 0$)。

二维实验: 采用低温二维反向实验技术, 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, ^1H - ^{13}C gHSQC, ^1H - ^{13}C gHMBC 中 $D4 = 1\text{s}/(4J_{\text{CH}}) = 1.78\text{ms}$, $D2 = 1\text{s}/(2J_{\text{CH}}) = 3.57\text{ms}$, $D6 = 1\text{s}/(2 \times {}^nJ_{\text{CH}}) = 71.4\text{ms}$, ^1H - ^{15}N gHMBC 中 $D2 = 1\text{s}/(2J_{\text{NH}}) = 5.56\text{ms}$, $D6 = 1\text{s}/(2 \times {}^nJ_{\text{NH}}) = 100\text{ms}$ 。

1.3 ^{15}N 标记的 p -MOPP 的合成

^{15}N 标记的 p -MOPP 的合成路线如图 1 所示。

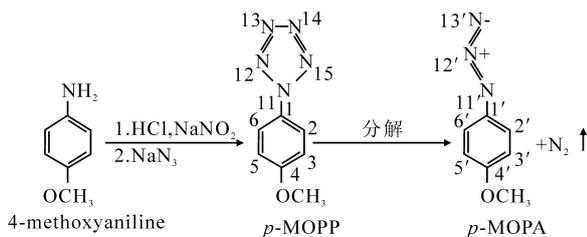


图 1 ^{15}N 标记的 p -MOPP 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of ^{15}N labelled p -MOPP

在 100 mL 圆底烧瓶中加入对甲氧基苯胺 (1.22 g, 10 mmol)、水 (10 mL) 及浓盐酸 (36%, 2.23 g, 22 mmol)。冰盐浴冷却反应液, 使溶液温度降至 -2°C , 滴加含亚硝酸钠 (0.76 g, 11 mmol) 的水溶液, 滴加完毕后搅拌 30 min。加入甲醇, 并用丙

酮/干冰浴冷却反应液, 待反应液温度降至 $-35 \sim -40^\circ\text{C}$ 时, 滴加含 ^{15}N 标记的 NaN_3 (0.73 g, 11 mmol) 溶液, 滴加完毕后在温度为 $-35 \sim -40^\circ\text{C}$ 条件下反应 40 min。经低温过滤、冷冻干燥后, 得 N-12、13 位 ^{15}N 标记的 p -MOPP 与 N-13' 位 ^{15}N 标记的对甲氧基叠氮苯 (p -MOPA) 的混合物, 于 -40°C 低温储藏。

p -MOPP: ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): 8.03 (2H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 7.17 (2H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 3.86 (3H, s); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): 127.4, 123.5, 115.8, 162.4, 56.3; ^{15}N NMR (50 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): 6.2, -24.7 。

p -MOPA: ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): 6.97 (2H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 6.91 (2H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 3.72 (3H, s); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): 132.5, 120.6, 115.6, 157.5, 55.7; ^{15}N NMR (50 MHz, CD_3CN , -30°C , δ): -147.8 。

1.4 ^{15}N 标记的 p -tBPP 的合成

^{15}N 标记的 p -tBPP 的合成路线如图 2 所示。

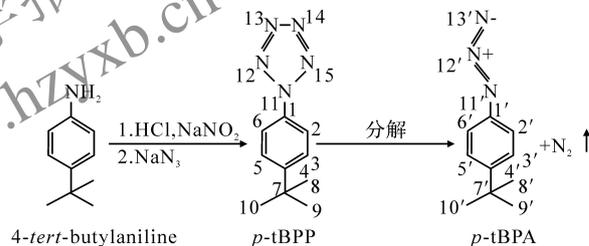


图 2 ^{15}N 标记的 p -tBPP 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of ^{15}N labelled p -tBPP

在 100 mL 圆底烧瓶中加入对叔丁基苯胺 (1.59 mL, 10 mmol)、水 (10 mL) 及浓盐酸 (36%, 2.23 g, 22 mmol)。冰盐浴冷却反应液, 使溶液温度降至 -2°C , 滴加含 ^{15}N 标记的亚硝酸钠 (0.77 g, 11 mmol) 的水溶液, 滴加完毕后搅拌反应 30 min。加入甲醇, 并用丙酮/干冰浴冷却反应液, 反应液温度降至 $-35 \sim -40^\circ\text{C}$ 时, 滴加含 NaN_3 (0.71 g, 11 mmol) 溶液, 滴加完毕后在 $-35 \sim -40^\circ\text{C}$ 反应 30 min。经低温过滤、冷冻干燥后, 得 N-12 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 和 N-12' 位 ^{15}N 标记的对叔丁基叠氮苯 (p -tBPA) 混合物, 于 -40°C 低温储藏。

以 ^{15}N 标记的 NaN_3 (0.73 g, 11 mmol) 为原料, 按照上述反应过程, 可得 N-12、13 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 与 N-13' 位 ^{15}N 标记的 p -tBPA 的混合物。

p -tBPP: ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD , -40°C , δ): 8.12 (2H, d, $J = 8.6\text{Hz}$), 7.77 (2H, d, $J = 8.6\text{Hz}$), 1.39 (9H, s); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD ,

-40°C , δ): 156.3, 132.8, 128.5, 121.7, 36.1, 31.4; ^{15}N NMR (50 MHz, CD_3OD , -40°C , δ): 8.2, -24.3 。

p-tBPA: ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD , -40°C , δ): 7.42 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 6.98 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 1.30 (9H, s); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD , -40°C , δ): 149.0, 138.3, 128.0, 119.5, 35.6, 31.7; ^{15}N NMR (50 MHz, CD_3OD , -40°C , δ): -137.0 , -148.0 。

2 结果与讨论

2.1 苯基五唑结构的表征

在低温条件下,用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{15}N NMR 对 *p*-MOPP 进行分析,获得其核磁图谱数据,与文献值^[7,13,15]一致,经 ^1H - ^{13}C gHSQC、 ^1H - ^{13}C gHMBC、 ^1H - ^{15}N gHMBC 等二维谱进一步确认合成出的化合物结构为对甲氧基苯基五唑。文献[7]

报道了 *p*-tBPP 的合成和表征,但谱图数据不完整。

2.1.1 *p*-tBPP 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱及归属

低温条件下用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DEPT、gHSQC 和 gHMBC 等对其结构进行表征,结果见表 1。

氢谱中,芳环部分存在 δ_{H} 8.12、 δ_{H} 7.77 两组强峰及 δ_{H} 7.42、 δ_{H} 6.98 两组弱峰,甲基区也有 δ_{H} 1.39 和 δ_{H} 1.30 一强一弱两组峰,较强的三组峰属于 *p*-tBPP,而较弱的三组峰属于副产物 *p*-tBPA。在 *p*-tBPP 中,由于五唑环具有强的吸电子效应,邻位质子所受到的屏蔽效应减小,故 δ_{H} 8.12 为 H-2/6 的信号峰, δ_{H} 7.77 为 H-3/5 的信号峰。副产物 *p*-tBPA 分子中,叠氮基表现出给电子效应,使 H-2'/6' 质子所受屏蔽增大,化学位移变小,因此较低场的 δ_{H} 7.42 为 H-3'/5' 的信号峰,较高场的 δ_{H} 6.98 为 H-2'/6' 的信号峰。

表 1 *p*-tBPP 及 *p*-tBPA 的 ^1H 、 ^{13}C NMR 数据(CD_3OD , -40°C)

Table 1 ^1H 、 ^{13}C NMR data of *p*-tBPP and *p*-tBPA (CD_3OD , -40°C)

| No. | <i>p</i> -tBPP | | | | No. | <i>p</i> -tBPA | | | |
|--------|---------------------|--------------------------------------|---------------|------------------------|-----------|---------------------|--------------------------------------|---------------|------------------------|
| | δ_{C} | ^1H - ^{13}C gHMBC | DEPT | δ_{H} | | δ_{C} | ^1H - ^{13}C gHMBC | DEPT | δ_{H} |
| 1 | 132.8 | H-2/6, H-3/5 | * C | | 1 | 138.3 | H-3'/5' | * C | |
| 2/6 | 121.7 | H-3/5 | CH | 8.12(d, $J=8.6$ Hz) | 2'/6' | 119.5 | H-3'/5' | CH | 6.98(d, $J=8.5$ Hz) |
| 3/5 | 128.5 | H-2/6 | CH | 7.77(d, $J=8.6$ Hz) | 3'/5' | 128.0 | H-2'/6' | CH | 7.42(d, $J=8.5$ Hz) |
| 4 | 156.3 | H-2/6, H-8/9/10 | * C | | 4' | 149.1 | H-2'/6', H-8'/9'/10' | * C | |
| 7 | 36.1 | H-3/5, H-8/9/10 | * C | | 7' | 35.6 | H-3'/5', H-8'/9'/10' | * C | |
| 8/9/10 | 31.4 | H-9/10/8 | CH_3 | 1.39(s) | 8'/9'/10' | 31.7 | H-9'/10'/8' | CH_3 | 1.30(s) |

注:s,d 分别表示单峰和双峰;* C 表示季碳;表中的原子编号与图 2 中一致。

碳谱有 12 条谱线,分别属于 *p*-tBPP 与 *p*-tBPA,通过 DEPT 分析可区分碳的杂化类型,gHSQC 则将直接相连的碳与氢的信号一一对应,根据已知的氢的位移可确定如下归属: δ_{C} 121.7 (C-2/6)、 δ_{C} 128.5 (C-3/5)、 δ_{C} 31.4 (C-8/9/10)、 δ_{C} 128.0 (C-3'/5')、 δ_{C} 119.5 (C-2'/6')、 δ_{C} 31.7 (C-8'/9'/10')。

^1H - ^{13}C gHMBC 谱内, δ_{C} 36.1 与 δ_{H} 7.77 (H-3/5)、 δ_{H} 1.39 (H-8/9/10) 相关,故 δ_{C} 36.1 为 *p*-tBPP 的叔丁基的 C-7 信号; δ_{C} 156.3 与 δ_{H} 8.12 (H-2/6)、 δ_{H} 1.39 (H-8/9/10) 相关,故 δ_{C} 156.3 为 *p*-tBPP 的苯环季碳 C-4 信号; δ_{C} 132.8 与 δ_{H} 8.12 (H-2/6)、 δ_{H} 7.77 (H-3/5) 相关,为苯环季碳 C-1 信号。相应的,在 *p*-tBPA 中, δ_{C} 35.6 为叔丁基 C-7' 信号, δ_{C}

149.1 为 C-4' 信号, δ_{C} 138.3 为 C-1' 信号。

2.1.2 *p*-tBPP 的 ^{15}N NMR 图谱及归属

低温下用一维及二维 ^{15}N NMR 对 ^{15}N 标记的化合物进行结构分析,结果见表 2。

N-12、13 位 ^{15}N 标记的 *p*-tBPP 与 N-13' 位 ^{15}N 标记的 *p*-tBPA 的混合物一维 ^{15}N NMR 显示 δ_{N} 8.20、 δ_{N} -24.3 二强和 δ_{N} -137.0 、 δ_{N} -148.0 二弱信号,N-11 与 N-11' 的信号难以测出。同理,N-12 位 ^{15}N 标记的 *p*-tBPP 与 *p*-tBPA 混合物显示 δ_{N} -24.3 一强与 δ_{N} -137.0 一弱信号。

在二维 ^1H - ^{15}N gHMBC 中,出现了 δ_{N} -82.5 与 H-2/6、H-3/5 的相关峰,为未 ^{15}N 标记的 N-11 与苯环氢的三键、四键的远程相关信号。 δ_{N} -24.3 也与 H-2/6、H-3/5 相关,分析认为是与苯

环较接近的 N-12/15 信号。一维 ^{15}N NMR 中 δ_{N} 8.20 处的信号, 在二维 $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ gHMBC 中未见与苯环氢的相关信号, 应为远离苯环的 N-13/14

的信号。同理, 可归属 p -tBPA 信号, $\delta_{\text{N}}-137.0$ 为 N-12', $\delta_{\text{N}}-291.5$ 为 N-11', $\delta_{\text{N}}-148.0$ 为 N-13' 信号。

表 2 p -tBPP 及 p -tBPA 的 ^{15}N NMR 数据表(CD_3OD , $-40\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 2 ^{15}N NMR data of p -tBPP and p -tBPA(CD_3OD , $-40\text{ }^\circ\text{C}$)

| No. | p -tBPP | | No. | p -tBPA | |
|---------|---------------------|----------------------------------|-------|---------------------|----------------------------------|
| | δ_{N} | $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ gHMBC | | δ_{N} | $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ gHMBC |
| N-11 | -82.5 | H-2/6, H-3/5 | N-11' | -291.5 | H-2'/6' |
| N-12/15 | -24.3 | H-2/6, H-3/5 | N-12' | -137.0 | H-3'/5' |
| N-13/14 | 8.20 | | N-13' | -148.0 | |

2.2 苯基五唑的稳定性

在 243 K 温度下, 连续分析 10 h 后, ^1H NMR 谱中 p -MOPP 与 p -tBPP 的信号强度基本不变, 表明在该温度下两种苯基五唑相对稳定, 可长时间保存。在由 253 K 到 293 K 的变温 ^1H NMR 分析中发现, 随着温度的升高, 五唑化合物的相对含量下降, 同时叠氮化合物的相对含量增加, 证实后者为前者的分解产物(图 3)。在 293 K 温度下, 图谱中仅出现叠氮化合物的特征信号, 表明室温下五唑化合物的稳定性较差, 较短时间内即分解完全, 因此, 对于苯基五唑类化合物的分析和后续反应研究必须在低温下进行, 具有低温控制功能的低温核磁、低温拉曼及低温红外等仪器较适合五唑化合物的分析研究。

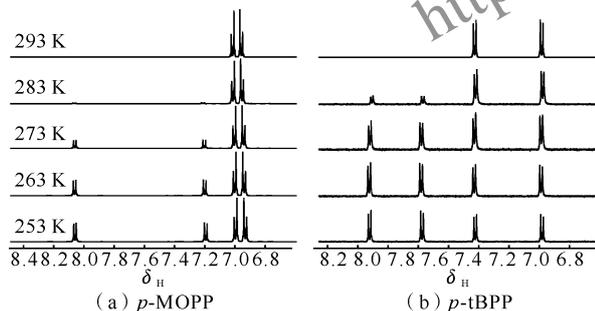


图 3 p -MOPP(a) 及 p -tBPP(b) 的变温 ^1H NMR 谱

Fig. 3 Variable-temperature ^1H NMR spectra of p -MOPP(a) and p -tBPP(b)

2.3 五唑分解机理的 ^{15}N NMR 研究

分别以 N-12 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 和 N-12、13 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 为研究对象, 进行变温 ^{15}N NMR 分析, 采集了 233 K 和 298 K 时的 ^{15}N 信号。研究发现, 在 233 K 时, N-12 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 与 N-12' 位 ^{15}N -标记的 p -tBPA 各表现出一个 N 信号。直接升高温度促使其分解, 再次进行分析时发现, 表征五唑结构的 N-12/N-15 信号消失, 同时, 在 $\delta_{\text{N}}-71$ 处出现一较强的信号, 与文献报道的氮气的

^{15}N NMR 信号相符^[9,13,15]。在 233 K 时, N-12、13 位 ^{15}N 标记的 p -tBPP 和 N-13' 位 ^{15}N 标记的 p -tBPA 图谱中表现为 N-13/14 和 N-12/15 等强度信号及较弱的叠氮 N-13' 信号。当温度升高到 298 K 时, 表征五唑结构的两个 N(N-12/15 及 N-13/14) 信号完全消失, 而叠氮的 N-12', N-13' 信号明显增强, 同时出现氮气的信号峰。

为深入研究五唑化合物的分解机理, 以 N-12、13 位 ^{15}N 标记的 p -MOPP 与 N-13' 位 ^{15}N -标记的 p -MOPA 混合物为研究对象, 进行详细的变温 ^{15}N NMR 分析。通过采集 243~293 K 不同温度点的 ^{15}N 信号, 获得了一系列 ^{15}N NMR 谱(见图 4)。

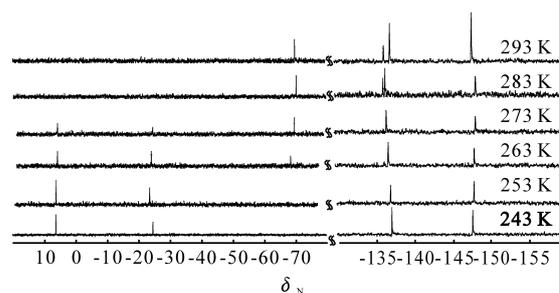


图 4 ^{15}N 标记的 p -MOPP 变温 ^{15}N NMR 谱(CD_3CN)

Fig. 4 Variable-temperature ^{15}N NMR spectra of ^{15}N -labelled p -MOPP(CD_3CN)

由图 4 可见, 在 243 K 时除去溶剂(乙腈)的谱峰 $\delta_{\text{N}}-137$, 获得的 ^{15}N 信号为三组峰, 化学位移由大到小分别为 p -MOPP 的 N-13/14、N-12/15 与 p -MOPA 的 N-13' 信号^[13,15]。当温度升至 253 K 时, 未见新的 N 信号出现, 说明在 243~253 K, p -MOPP 的稳定性较好, 分解速度较慢。当温度升至 263 K 时, 在 $\delta_{\text{N}}-71$ 附近出现新的氮气的 N 信号峰。在温度升至 283 K 时, δ_{N} 在 -136 处出现 N 信号峰, 其位移值和文献报道的 p -MOPA 中 N-12' 一致^[13,15], 同时, 表征五唑环结构的两个 N 信号完全消失, 氮气和 N-12' 的信号峰明显增强, 当温度升至

293 K 后,在增加扫描次数的条件下,仅检测到氮气和 *p*-MOPA 的信号峰,说明五唑环已分解完全。五唑的分解机理见图 5。

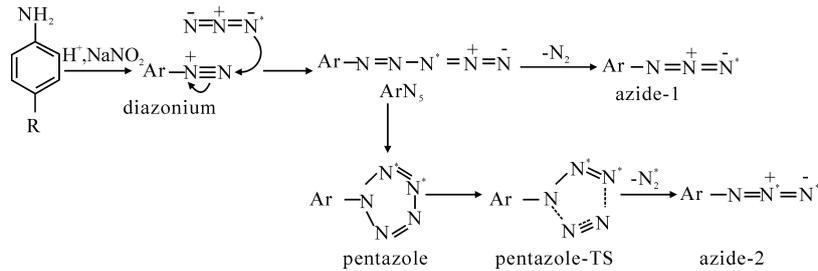


图 5 五唑的分解机理

Fig. 5 Decomposition reaction mechanism of phenylpentazoles

综上可推测五唑化合物的分解机理:在以¹⁵N 标记的叠氮化钠为原料进行五唑的合成时,通过不稳定的链状中间体(ArN₅),一部分直接分解为末端标记(N-13')的叠氮化合物(azide-1),另一部分环合成为 N-12、13 位¹⁵N 标记的五唑化合物(pentazole),由于叠氮化合物与五唑化合物分离较困难,因此分析样品为五唑与叠氮的混合物,表现为¹⁵N NMR 中同时出现三组峰。随着温度的升高,五唑化合物经过渡态(pentazole-TS)分解为叠氮化合物(azide-2),由于五唑结构的对称性及分解时的无选择性,因此 azide-2 为 N-12'与 N-13'位标记的叠氮化合物,同时释放出¹⁵N 标记的氮气分子,在图 4 中表现为新出现的 δ_N-71(氮气)和 δ_N-136(N-12'位标记的叠氮)处的两个峰。在室温下,五唑化合物完全分解为叠氮化合物,在¹⁵N NMR 图谱中表现出 N-12'和 N-13'的两个信号,由于 N-13'的信号一部分来自于合成过程中的分解产物 azide-1,另一部分来自于五唑化合物的分解产物 azide-2,因此其信号强度明显高于 N-12'。

3 结 论

(1)以¹⁵N 标记的亚硝酸钠和叠氮化钠为原料,合成出了¹⁵N 标记的对甲氧基苯基五唑和对叔丁基苯基五唑。

(2)通过低温¹H NMR、¹³C NMR、¹⁵N NMR 二维及 gHMBC 等二维 NMR 技术,表征了对叔丁基苯基五唑的结构,确认其五唑环的¹⁵N 位移分别为 δ_N-82.5(N-11),δ_N-24.3(N-12/15),δ_N 8.20(N-13/14),为该类化合物的结构指认提供分析依据和参考。

(3)基于五唑和叠氮化合物中¹⁵N 标记 N 原子的变温¹⁵N NMR 分析数据,推测出苯基重氮盐与

叠氮离子首先生成链状中间体(ArN₅),一部分直接分解为叠氮化合物 azide-1,另一部分环化生成五唑化合物,随着温度的升高,五唑经过渡态(pentazole-TS)分解为叠氮化合物(azide-2),同时释放出氮气。

参考文献:

- [1] 廉鹏,来蔚鹏,王伯周,等. N₅⁺、N₅⁻、N₈、N₁₀ 结构与稳定性的密度泛函理论[J]. 火炸药学报,2007,30(5):28-31.
LIAN Peng, LAI Wei-peng, WANG Bo-zhou, et al. Structures and stabilities of N₅⁺, N₅⁻, N₈, N₁₀ by density functional theory (DFT) method[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(5): 28-31.
- [2] 刘晓建,张慧娟,林秋汉,等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. 火炸药学报,2010,33(1):6-10.
LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIN Qiu-han, et al. Progress of study on the synthesis of azole energetic ionic compounds[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(1): 6-10.
- [3] Huisgen R, Ugi I. Zur lösung eines klassischen problems der organischen stickstoff-chemie[J]. Angew Chem, 1956, 68:705-706.
- [4] Butler R N, Collier S, Fleming A F M. Pentazoles: proton and carbon-13 NMR spectra of some 1-arylpentazoles: kinetics and mechanism of degradation of the arylpentazole system[J]. J Chem Soc, Perkin Trans, 2, 1996:801-803.
- [5] Benin V, Kaszynski P, Radziszewski J G. Arylpentazoles revisited: experimental and theoretical studies of 4-hydroxyphenylpentazole and 4-oxophenylpentazole anion [J]. J Org Chem, 2002, 67:1354-1358.
- [6] Biesemeier F, Haems K, Müller U. 1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl) butane, 1-*p*-azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenylbutane and 1,4-bis(*p*-azidophenyl) butane [J]. Z Naturforsch, 2004, 59b:716-720.

(下转第 70 页)

- LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. Synthesis and properties of Al-based composite applied to solid propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010, 33(5): 545-548.
- [3] 陈超, 王英红, 张放利. 铝粉粒径对高铝含量富燃料推进剂一次燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(6): 670-674.
- CHEN Chao, WANG Ying-hong, ZHANG Fang-li. Effect on primary combustion performance of aluminum particle size in fuel-rich propellant with high aluminum content[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010, 33(6): 670-674.
- [4] Jayaraman K, Anand K V, Chakravarthy S R, et al. Effect of nano-aluminum in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion[J]. Combustion and Flame, 2009, 156, 156(8): 1662-1673.
- [5] Mota J M, Abenojar J, Martinez M A. Effect of the addition of mechanically alloyed Fe-B (wt50%) on the high energy composite propellants, born based sintered [C]//34th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe; ICT, 2003; 164/1-164/10.
- [6] Dreizin E L, Keil D G, Felder W. Phase changes in boron ligation and combustion [J]. Combustion and Flame, 1999, 119: 272-290.
- [7] Shoshin Y, Mudryy R, Dreizin E. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders[J]. Combustion and Flame, 2002, 128: 259-269.
- [8] 谈玲华, 李勤华, 杭祖圣, 等. 纳米 NiO/MgO 的制备及其对 AP 热分解催化性能影响[J]. 固体火箭技术, 2011(2): 214-218.
- TAN Ling-hua, LI Qin-hua, HANG Zu-sheng, et al. Preparation of nanometer NiO/MgO and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011(2): 214-218.
- [9] 谈玲华, 李勤华, 杭祖圣, 等. 负载型纳米 NiO 催化高氯酸铵热分解的 DSC/TG-MS 研究[J]. 功能材料, 2011, 42(3): 564-567.
- TAN Ling-hua, LI Qin-hua, HANG Zu-sheng, et al. Catalytic effect support nanometer NiO on the thermal decomposition of ammonium perchlorate by DSC/TG-MS[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(3): 564-567.
- [10] Wei W X, Jiang X H, Lu L D, et al. Study on the catalytic effect of NiO nanoparticles on the thermal decomposition of PEGDN/NC propellant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168: 838-842.
- (上接第 60 页)
- [7] Sara W, Henric Ö, Tore B, et al. High energy density materials efforts to synthesize the pentazole anion: part 1, FOI-R-1602-SE[R]. Stockholm; FOI, 2005.
- [8] 张佳利, 庞思平, 李玉川, 等. 1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 355-357.
- ZHANG Jia-li, PANG Si-ping, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-(*p*-dimethylaminophenyl) pentazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(5): 355-357.
- [9] Muller R, Wallis J D, Philipsborn W. Direct structural proof for the pentazole ring system in solution by ¹⁵N-NMR spectroscopy [J]. Angew Chem Int, Ed, Engl, 1985, 24(6): 513-515.
- [10] Butler R N, Fox A, Collier S, et al. Pentazole chemistry: the mechanism of the reaction of aryldiazonium chlorides with azide ion at -80 °C; concerted versus stepwise formation of arylpentazoles, detection of a pentazene intermediate, a combined ¹H and ¹⁵N NMR experimental and ab initio theoretical study[J]. J Chem Soc, Perkin Trans, 1998, 2: 2243-2247.
- [11] Burke L A, Butler R N, Stephens J C. Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. calculated and experimental ¹⁵N shifts of aryldiazonium-, -azide and -pentazole systems[J]. J Chem Soc, Perkin Trans, 2001, 2: 1679-1684.
- [12] Hammerl A, Klapötke T M. Tetrazolypentazoles; Nitrogen-rich compounds [J]. Inorg Chem, 2002, 41: 906-912.
- [13] Butler R N, Stephens J C, Burke L A. First generation of pentazole (HN₅, pentazolic acid), the final azole, and a zinc pentazolate salt in solution; a new N-dearylation of 1-(*p*-methoxyphenyl) pyrazoles, a 2-(*p*-methoxyphenyl) tetrazole and application of the methodology to 1-(*p*-methoxyphenyl) pentazole [J]. Chem Commun, 2003: 1016-1017.
- [14] Butler R N, Stephens J C, Hanniffy J M. First reversible protonation of the all-nitrogen 1-aryl pentazole ring [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45: 1977-1999.
- [15] Schroer T, Haiges R, Schneider S, et al. The race for the first generation of the pentazolate anion in solution is far from over [J]. The Royal Society of Chemistry Chem Commun, 2005: 1607-1609.
- [16] Perera S A, Gregušová A, Bartlett R J. First calculations of ¹⁵N-¹⁵N J values and new calculations of chemical shifts for high nitrogen systems: a comment on the long search for HN₅ and its pentazole anion [J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 3197-3201.