

1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷的波谱解析

周 诚^① 周彦水 马亚南 霍 欢 毕福强 李文杰

(西安近代化学研究所 西安市雁塔区丈八东路 168 号 710065)

摘 要 在酸性条件下,用高锰酸钾氧化 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)时,得到一种非预期的新化合物。通过元素分析、红外、核磁和质谱等波谱分析数据,鉴定样品的结构为 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷,并对其裂解途径进行了推断。

关键词 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷;合成;结构表征;质谱;裂解途径

中图分类号:O657.61

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)02-0818-04

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种不敏感高能单质炸药,综合性能较好,有望成为不敏感弹药组分而备受关注^[1-4]。因此有关 FOX-7 合成方法^[5-8]的研究得到了大家的重视。但 FOX-7 分子是含有硝基、氨基和双键 3 种官能团的对称结构^[9],存在多种晶型的转变,可能会给配方应用带来一定的难题。因此本文设想对 FOX-7 的分子结构进行修饰,将氨基转换为偶氮基,获得偶氮类化合物。实验方法是在酸性介质中用高锰酸钾氧化 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯,反应完毕后,得到一种白色晶体。对样品进行红外、核磁和元素分析等结构表征后,发现并非偶氮类化合物。进一步对样品进行质谱分析后,借助于红外、核磁和元素分析等分析数据,鉴定其结构为 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷,并对其裂解途径进行了探讨。该化合物结构独特,为 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯发生亲电取代反应的产物。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC-MS-QP 2010 Plus 型质谱仪(日本岛津公司);Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);AV 500 型(500MHz)超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

FOX-7 为自制,纯度为 98.5%;盐酸、高锰酸钾、二氯甲烷、甲醇均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

2.2 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷的合成

在 100mL 四口烧瓶中,搅拌下将 1.50g(0.01mol) FOX-7 加入到 20mL(36%)盐酸中。用 10mL 水溶解 1.60g(0.01mol)高锰酸钾,于 20℃时缓慢滴加,加料完毕后,升温至 35℃反应 1h,降

① 联系人,电话:(029)88294197;E-mail:zhoucn@163.com

作者简介:周诚(1975—),男,湖北省广水市人,副研究员,主要从事含能材料合成研究工作。

收稿日期:2010-07-15;接受日期:2010-08-24

温至室温过滤, 蒸馏水洗涤两次, 在干燥箱中于 50°C 下干燥 1h。用二氯甲烷重结晶, 得到白色晶体 1.49g, 收率为 70%, *m. p.*: 90°C (毛细管法)。

3 结果与讨论

3.1 红外吸收光谱分析(IR)

图 1 为化合物的红外吸收光谱。从图中可以看出, 3435cm^{-1} 为 *N*-H 反对称伸缩振动, 3300cm^{-1} 为 *N*-H 对称伸缩振动, 是伯胺的两个明显的特征峰, 1604cm^{-1} 为 *N*-H 弯曲振动, 3210cm^{-1} 尖峰是 1604cm^{-1} 处的倍频形成的 Fermi 共振; 1647cm^{-1} 和 1299cm^{-1} 为硝基($-\text{NO}_2$) 的 $\text{N}=\text{O}$ 伸缩振动峰。

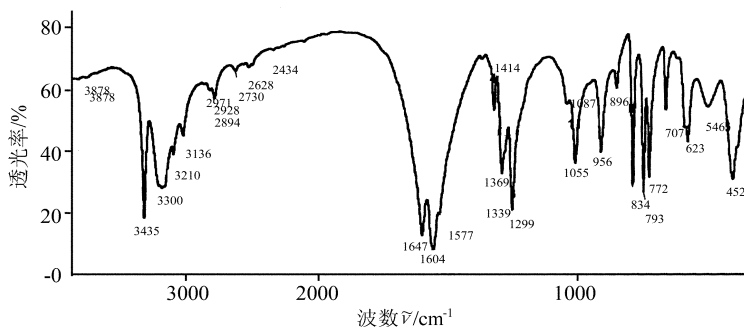


图 1 1-氯-1, 1-二硝基-2-(*N*-氯脒基) 乙烷的红外光谱图

3.2 核磁共振光谱分析(NMR)

图 2 为化合物的 ^1H NMR 谱, 图 3 为质子宽带去耦 ^{13}C NMR 谱, 图 4 为 ^{15}N NMR 谱。通过对样品的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{15}N NMR 谱分析认为: ^1H NMR 图谱中显示有 1 个单峰 δ_{H} 8.412, 这表明样品只有 1 种氢; ^{13}C NMR 图谱中显示有 2 个峰, 分别为 δ_{C} 120.523、 δ_{C} 156.147, 这表明样品有 2 种碳; ^{15}N NMR 图谱中显示有 3 个峰, 分别为 δ_{N} 85.115、 δ_{N} 215.569 和 δ_{N} 357.277, 这表明样品有 3 种氮, 从化学位移判断, δ_{N} 85.115 为氨基上的氮信号; δ_{N} 215.569 为 $\text{C}=\text{N}$ 上的氮信号; δ_{N} 357.277 为硝基上的氮信号。 ^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱和 ^{15}N NMR 谱显示的 H、C、N 原子数和标题化合物分子是一致的。

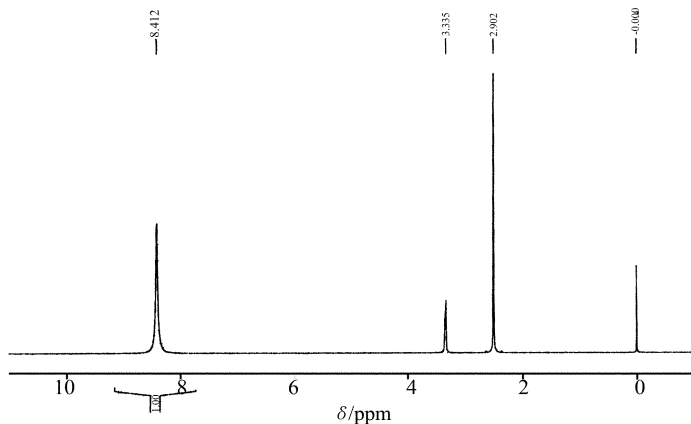


图 2 1-氯-1, 1-二硝基-2-(*N*-氯脒基) 乙烷的 ^1H NMR 图谱
(二甲基亚砜- d_6 , 25°C)

3.3 有机质谱分析(MS)

样品的质谱图见图 5 所示, 结合红外吸收光谱和 ^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱、 ^{15}N NMR 谱, 对其进行解析后初步确定样品的结构为 1-氯-1, 1-二硝基-2-(*N*-氯脒基) 乙烷。图 5 中最右边的组峰, 由于在其左边 3—14u 之间没有其他峰出现, 基本可以判断为分子离子峰 ($m/z = 216$)。根据“氮规则”^[10], 分子中应不含氮原子或含有偶数个氮原子。

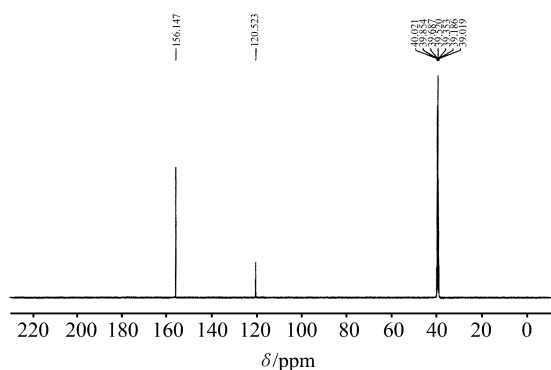


图 3 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯胺基)乙烷的
 ^{13}C NMR 图谱(二甲亚砜- d_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$)

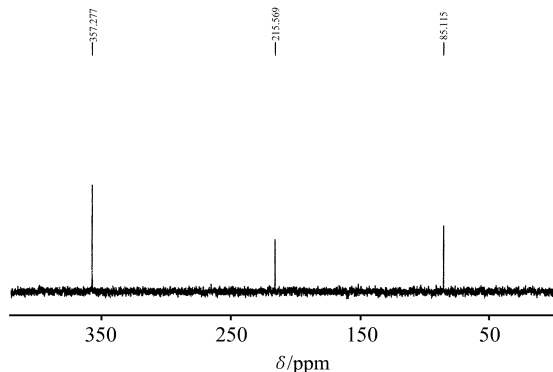


图 4 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯胺基)乙烷的
 ^{15}N NMR 图谱(丙酮- d_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$)

从图 5 中可以看出, 离子峰(M^+) $m/Z = 216$ 相对丰度为 22.5, $\text{M} + 2 = 218$ 和 $\text{M} + 4 = 220$ 同位素峰的相对丰度分别为 14.6 和 2.2, 丰度比接近 9:6:1, 根据同位素规则可以确定该分子中含有 2 个氯原子。

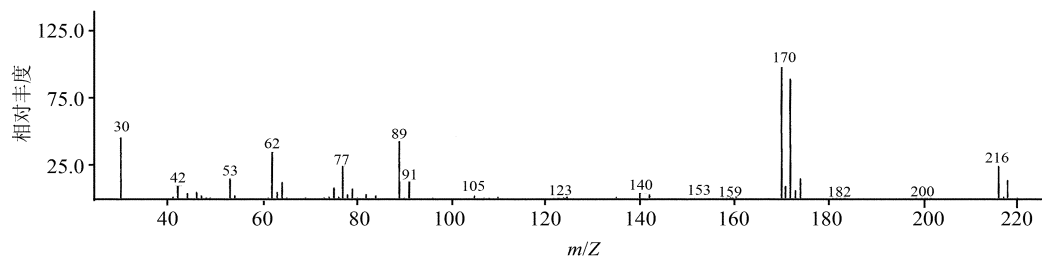


图 5 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯胺基)乙烷的质谱图

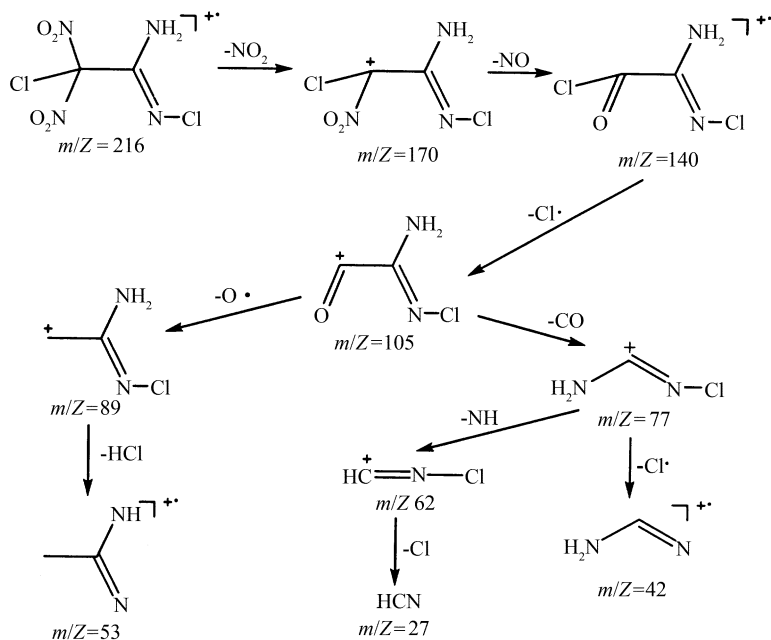


图 6 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯胺基)乙烷的裂解途径

$m/Z = 216$ 和 $m/Z = 170$ 、 $m/Z = 140$ 3 组峰有相同的同位素比例, 由此可以推断 $m/Z = 170$ 为分子离子峰 $m/Z = 216$ 失去一个 NO_2 后形成的碎片离子, 这主要是因为偕二硝基化合物的 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键较弱, 易断裂生成 $\text{NO}_2^{[11]}$, 同时在偕二硝基的碳上还连有 1 个体积较大的氯原子, 更降低了其稳定性。 $m/Z = 170$ 随后继续失去中性碎片 NO 而生成 $m/Z = 140$ 离子峰。

$m/Z = 140$ 离子峰中 $\text{C}-\text{Cl}$ 的断裂而失去 1 个氯自由基($\text{Cl} \cdot$) 后生成 $m/Z = 105$ 碎片离子, 其再失去中性碎片 CO 而生成 $m/Z = 77$ 离子峰。

$m/Z = 89$ 和 $m/Z = 77$ 、 $m/Z = 62$ 3 组离子峰中同位素比例均为 $M : (M + 2) \approx 3 : 1$, 说明分子中有 1 个氯原子。 $m/Z = 89$ 碎片离子峰应来源于 $m/Z = 105$ 失去氧自由基($\text{O} \cdot$), 其继续失去中性碎片 HCl 而生成 $m/Z = 53$ 碎片离子峰。

根据以上 MS 谱图, 推断 1-氯-1, 1-二硝基-2-(*N*-氯脒基) 乙烷的裂解途径如图 6 所示。

3.4 元素分析(EA)

化合物的元素分析结果为($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClN}_4\text{O}_4$, %): 计算值, C 11.07, H 0.929, N 25.82; 实测值: C 11.10, H 0.932, N 25.72。 实测值与计算值基本一致, C、H、N 的分析数据均在误差范围之内。

4 结论

通过对样品红外吸收光谱、核磁共振光谱(^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱、 ^{15}N NMR 谱) 和有机质谱等光谱数据的解析, 结合元素分析结果, 确证所得到的新化合物的结构为 1-氯-1, 1-二硝基-2-(*N*-氯脒基) 乙烷, 并推断了其裂解途径。

参考文献

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A *et al.* Synthesis and Reaction of 1, 1-Diamino-2, 2-Dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, **54**: 11525—11536.
- [2] Oestmark H, Langlet A, Bergman H *et al.* FOX-7—A New Explosive with Low Sensitivity and High Performance[C]. Snow mass Village (co): 11th International Symposium on Detonations, 1998. 807—812.
- [3] Oestmark H, Bergman H, Bemm U *et al.* 2, 2-Dinitro-Ethane 1, 1-diamine (FOX-7) —Properties, Analysis and Scale-Up [C]. Karlsruhe, Germany: 32nd International Annual Conference of ICT, 2001. 1—21.
- [4] Matyushin Y N, Afanasev G T, Lebedev V P *et al.* TATB and FOX-7: Thermochemistry, Performance, Detonability, Sensitivity [C]. Karlsruhe, Germany: 34th ICT International Annual Conference of ICT, 2003. 1—7.
- [5] 蔡华强, 郁卫飞, 田野等. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成研究[J]. 含能材料, 2003, **11**(1): 1—3.
- [6] 周诚, 周彦水, 黄新萍等. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成和性能[J]. 火炸药学报, 2005, **28**(2): 65—67.
- [7] 王锡杰, 周诚, 王伯周等. 高收率合成 FOX-7 的新方法[J]. 火炸药学报, 2005, **28**(1): 61—62.
- [8] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚等. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. 有机化学, 2006, **26**(10): 1409—1413.
- [9] 周诚, 黄新萍, 周彦水等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007, **30**(1): 60—63.
- [10] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政等. 基础有机化学[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1994. 512—521.
- [11] 刘子如著. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. 121—129.

Identification of 1-Chloro-1, 1-Dinitro-2-(*N*-Chloroamidino) -Ethane by Spectrometry

ZHOU Cheng ZHOU Yan-Shui MA Ya-Nan HUO Huan Bi Fu-Qiang LI Wen-Jie
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, P. R. China)

Abstract In acid condition, 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) was oxidized by potassium permanganate, and a new unexpected compound 1-chloro-1, 1-dinitro-2-(*N*-chloroamidino)-ethane was obtained. The structure of the compound was identified by elemental analysis, IR, NMR, and MS. The fragmentation pathway of MS spectra was discussed as well.

Key words 1-Chloro-1, 1-Dinitro-2-(*N*-Chloroamidino) -Ethane; Synthesis; Structural Characterization; MS; Fragmentation Pathway