

• 研究简报 •

多叠氮基三唑类高氮化合物的合成与晶体结构

李生华^a 庞思平^{*,b} 李小童^a 于永忠^a 赵信歧^a

(^a 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

(^b 北京理工大学生命科学与技术学院 北京 100081)

摘要 2,5,2'-三氯-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**1**)与叠氮化钠反应首次合成含有多叠氮和四氮烯(N—N=N—N)结构的高氮化合物 2,5,2'-三叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**3**)。在相同条件, 2,5,2',5'-四氯-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**2**)与叠氮化钠反应没有得到 2,5,2',5'-四叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**b**), 而是得到其分解产物 3,5-二叠氮基-1,2,4-三唑(**4**)。用 X 射线单晶衍射测定了化合物 **3** 和 **4** 的晶体结构。晶体 **2b** 通过分子间氢键的相互作用形成具有 9 元环的三聚体, 并由于三唑环共轭体系使氮上的 H 原子具有酸性, 从而导致互变现象发生。

关键词 三唑; 高氮化合物; 叠氮; 合成; 晶体结构

Synthesis and Crystal Structure of Novel Highly Nitrogen-Containing Compound of Polyazidotriazole

LI, Sheng-Hua^a PANG, Si-Ping^{*,b} LI, Xiao-Tong^a YU, Yong-Zhong^a ZHAO, Xin-Qi^a

(^a School of Material Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(^b School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract 2,5,2'-trichloro-1,1'-azo-1,3,4-triazole (**1**) was treated with sodium azide to afford a novel high nitrogen compound of polyazidotriazole involving a tetrazene (N—N=N—N) structure: 2,5,2'-triazido-1,1'-azo-1,3,4-triazole (**3**). Under the same condition, 2,5,2',5'-tetraazido-1,1'-azo-1,3,4-triazole (**b**) was not accomplished, whereas its decomposed product 3,5-diazido-1,2,4-triazole (**4**) has been obtained in an acceptable yield. The crystal structures of **3** and **4** have been determined by X-ray diffraction analysis. The crystal measurement of **4** showed that the annular tautomerism phenomenon was due to the NH acidity and the intermolecular hydrogen bonds leading to a trimer with a 9-membered cycle.

Keywords triazole; high nitrogen compound; azido; synthesis; crystal structure

高氮化合物具有高密度^[1,2]、高正生成焓^[3~5]、热稳定性好^[6~8]等一系列优良的性质, 因此受到人们的广泛关注。例如, 它们不仅能分解形成碳纳米球以及碳氮纳米管^[9~15], 而且还可以作为气体发生剂^[16]、固体推进剂燃料^[17,18]、烟火剂^[19,20]以及飞行器上的灭火剂^[21,22]。已报道很多的高氮化合物, 主要以氮杂环类为主, 例如噻啉^[15]、三唑^[23]、四唑^[24]、三嗪^[3,11,25]、四嗪^[1,9,26]、七嗪^[27]等。由于氮杂环骨架包含很多 C—N 和 N—N 键,

而它们的高正生成焓直接由本身所具有的 N—N 键和 C—N 键来提供。同时, 在氮杂环上每引入一个叠氮基其生成焓增加 87 kJ/mol 左右^[28], 因此高氮化合物的生成焓随着引入叠氮基数目的增加而增加。另外, 据文献^[3]报道在氮杂环的碳原子上引入偶氮键, 不但可以大大提高生成焓(增加 300~400 kJ/mol), 还可以降低感度, 并提高安定性。例如, Hiskey 等^[3]合成高氮化合物 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪(TAAZ)(如图 1), 含氮

* E-mail: pangsp@bit.edu.cn

Received May 31, 2007; revised September 11, 2007; accepted November 1, 2007.

国家自然科学基金(No. 20442004)、国家自然科学基金委与中国工程物理研究院联合基金(No. 10576002)资助项目。

量 79.55%, 正生成焓高达 2171 kJ/mol (6164 kJ/kg), 该生成热在所有已经报道的多硝基化合物、多叠氮基化合物、高氮化合物中是最高的. 但以偶氮键连接氮杂环的氮原子而形成四氮烯(N—N=N—N)结构的高氮化合物还未见文献报道. 与含有 C—N=N—C 的三唑类化合物^[30]相比, 含有四氮烯(N—N=N—N)的三唑类化合物易发生更多的取代(如图 2), 由此容易合成综合性能更好的高氮化合物. 例如 **b**, 采用 PM3 半经验分子轨道法估算其正生成焓为 2063 kJ/mol (6289 kJ/kg), 含氮量达到 85.37%.

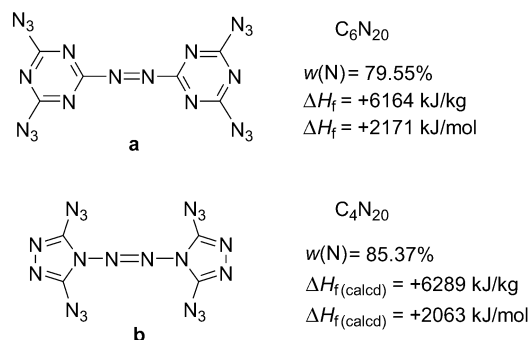


图 1 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪(**a**)和 2,5,2',5'-四叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**b**)的结构

Figure 1 Structures of 4,4',6,6'-tetraazido-2,2'-azo-1,3,5-triazine (**a**) and 2,5,2',5'-tetraazido-1,1'-azo-1,3,4-triazole (**b**)

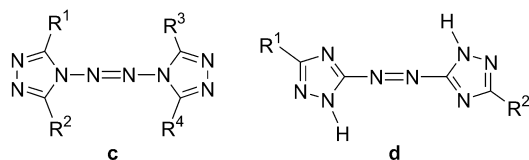


图 2 1,1'-偶氮-1,3,4-三唑衍生物(**c**)和 3,3'-偶氮-1,2,4-三唑衍生物(**d**)的结构

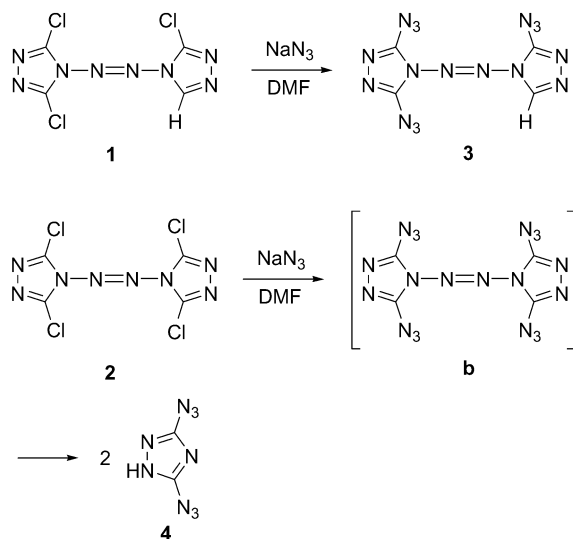
Figure 2 1,1'-azo-1,3,4-triazole derivatives (**c**) and 3,3'-azo-1,2,4-triazole derivatives (**d**)

在前期工作中^[29], 我们合成了含有四氮烯(N—N=N—N)结构的三唑类高氮化合物. 为了进一步提高含有四氮烯(N—N=N—N)结构的三唑类高氮化合物的生成焓和氮含量, 我们希望在三唑环上引入多叠氮基. 本文报道了两种多叠氮基三唑类的高氮化合物, 并利用 X 射线单晶衍射测定了这两种化合物的晶体结构, 合成路线如 Scheme 1.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

化合物 1,5,5'-三氯-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(**1**)和 1,1',5,5'-四氯-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(**2**)为自制, 合成方



Scheme 1

法参见文献[29]. 叠氮化钠为分析纯, 试剂均为市售分析纯, 溶剂在使用前按标准程序纯化.

Rigaku RAXIS IP 四圆衍射仪; 瑞士 Bruker 公司 ARX400 型核磁共振仪; 美国 Nicolet Magna IR 560 型红外光谱仪; 英国 VG 公司 ZAB-HS 质谱仪.

1.2 化合物 3 和 4 的合成

1.2.1 2,5,2'-三叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**3**)的合成

2,5,2'-三氯-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**1**) (0.53 g, 2 mmol) 溶于 15 mL DMF, 再加入 NaN₃ (0.45 g, 8 mmol), 常温下搅拌 12 h, 蒸干 DMF, 丙酮溶解, 过滤, 滤液蒸干得粗产物, 在丙酮中重结晶得黄色晶体 **3** (0.47 g), 产率 70%, m.p. 136 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.21 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 134.63, 144.84, 147.53; IR (KBr) ν : 2917, 2363, 2145 (N₃), 1521 (N=N), 1410, 1231, 1185, 1126, 711 cm⁻¹.

1.2.2 3,5-二叠氮基-1,2,4-三唑(**4**)的合成

实验步骤同上, 产率 40%, 白色固体. ¹³C NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 154.34; IR (KBr) ν : 2359, 2136 (N₃), 1654, 1566, 1510, 1398, 1200, 1136, 1045, 833, 733 cm⁻¹. 光谱数据与文献值^[23,31]相同.

1.3 化合物 3 和 4 单晶培养与测定

取少量化合物 **3** 和 **4** 分别溶于丙酮, 在室温下静置一周后得长方体晶体, 选取大小合适的单晶进行解析. Rigaku RAXIS RAPID IP 单晶衍射仪上于 143(2) K 下使用经石墨单色化的 Mo K α ($\lambda = 0.071031 \text{ nm}$) 收集衍射强度数据, 采用 θ 和 ω 扫描方式, 全部强度数据进行了 Lp 因子和经验吸收校正. 晶体结构用原子法解出 (SHELXS97).

2 结果与讨论

2.1 合成

多叠氮类衍生物不仅可以通过卤代衍生物与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ 反应得到^[15,27a], 还可以通过首先卤代衍生物与水合肼发生亲核取代反应, 然后重氮化得到^[3,26b]. 但与以上两种方法相比, 本文使用的 NaN_3 与 2,5,2'-三氯-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**1**)反应得到 2,5,2'-三叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**3**), 具有反应条件温和、操作简便等特点.

在相同的条件下, 2,5,2',5'-四氯-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**2**)与叠氮化钠反应得到的化合物, 经核磁共振碳谱、红外光谱分析初步确定其为 3,5-二叠氮基-1,2,4-三唑(**3**), 而不是 2,5,2',5'-四叠氮-1,1'-偶氮-1,3,4-三唑(**b**). 然后我们通过 X 射线衍射分析对 **4** 的结构进一步确认. 初步推断 **d** 分子可能与文献[32]中四氮烯衍生物具有相同的分解方式, 在四氮烯的两个 N—N 单键中间断裂, 分解形成两分子 **4**.

2.2 化合物 3 和 4 的谱学分析

化合物 **3** 和 **4** 由于它们有爆炸的危险, 没有进行元素分析. 从红外光谱看, 化合物 **3** 的 2145 cm^{-1} 和化合物 **4** 的 2136 cm^{-1} 归属于叠氮基的特征吸收峰. 从碳谱看, **4** 只有一个峰说明 **4** 的两个碳原子是相互对称.

2.3 化合物 3 和 4 的晶体结构分析

3 的晶体结构属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数: $a=0.66604(2)\text{ nm}$, $b=0.6703(2)\text{ nm}$, $c=1.2916(3)\text{ nm}$, $\alpha=98.13(3)^\circ$, $\beta=95.56(3)^\circ$, $\gamma=106.48(3)^\circ$, $V=0.5417(18)\text{ nm}^3$, $Z=2$. **4** 的晶体结构属于单斜晶系, 空间群为 Cc , 晶胞参数: $a=1.2124(2)\text{ nm}$, $b=2.3424(5)\text{ nm}$,

$c=0.8047(2)\text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=125.56(3)^\circ$, $V=1.8593(6)\text{ nm}^3$, $Z=4$.

化合物 **3** 和 **4** 的部分键长和键角分别见表 1 和表 2, 他们的晶体结构分别见图 3 和图 4.

从表 1 可知, 在化合物 **3** 中四氮烯结构中的 N—N 键长分别为 N(1)—N(4) 0.1380 nm 和 N(5)—N(6) 0.1382 nm , 短于 $\text{H}_2\text{N—N=N—NH}_2$ (N_4H_4)^[33] 化合物中 N—N 键长(0.1429 nm). 而四氮烯结构中的 N=N 键长[N(4)—N(5)] 0.1262 nm , 长于在 N_4H_4 中 N=N 键长 0.1205 nm , 表明与 N_4H_4 中偶氮键相比, 化合物 **1a** 中偶氮的 π 键具有更强离域作用. 另外, 由图 3 可知, [N(11), N(10), N(9), C(1), N(3), N(2), C(2), N(12), N(1)]这 9 个原子在同一个平面, 而由[N(1), N(4), N(5), N(6), C(3), N(15), N(16), N(17), N(7), N(8), C(4), H]这 12 原子组成另一个平面. 这两个平面之间的二面角[C(2)—N(1)—N(4)—N(5)]为 $13.7(3)^\circ$. 分子中的 C—N 单键都比正常的 C—N 单键(0.147 nm)^[34]短, 这由于受分子中形成多电子共轭 π 键离域作用的影响.

从表 2 可知, 在化合物 **4** 分子三唑环内 C—N 的键长在 0.1316 到 0.1352 nm 之间, 明显短于正常 C—N 的键长(0.147 nm), 而长于 C=N 双键的键长(0.127 nm), 说明环内含有的 C=N 双键与环内氮的孤对电子产生 $p-\pi$ 共轭, 有助于结构的稳定. 化合物中存在着分子间的氢键相互作用. 例如, N(3)—H(3B)⋯N(20)形成分子间氢键, N(3)—H(3B)⋯N(20)间距离为 $0.2827(4)\text{ nm}$, N(3)—H(3B)的距离为 $0.0877(3)\text{ nm}$, H(3B)⋯N(20)的距离为 $0.1977(3)\text{ nm}$, N(3)—H(3B)⋯N(20)= $163.0(2)^\circ$, 每个分子都有一个氢键受体与一个氢键给体, 三个分子通

表 1 化合物 3 的部分键长(nm)与键角($^\circ$)

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for **3**

N(1)—N(4)	0.1380(2)	N(1)—C(1)	0.1394(3)	N(1)—C(2)	0.1410(2)
N(2)—C(2)	0.1297(3)	N(2)—N(3)	0.1427(2)	N(3)—C(1)	0.1294(3)
N(4)—N(5)	0.1262(2)	N(5)—N(6)	0.1382(2)	N(6)—C(3)	0.1385(3)
N(6)—C(4)	0.1397(2)	N(7)—C(3)	0.1306(2)	N(7)—N(8)	0.1426(2)
N(8)—C(4)	0.1298(3)	N(9)—N(10)	0.1270(2)	N(9)—C(1)	0.1407(3)
N(10)—N(11)	0.1129(2)	N(12)—N(13)	0.1282(2)	N(12)—C(2)	0.1409(3)
N(13)—N(14)	0.1128(2)	N(15)—N(16)	0.1271(2)	N(15)—C(3)	0.1398(2)
N(16)—N(17)	0.1127(2)	C(4)—H(4)	0.100(2)		
N(4)—N(1)—C(1)	121.11(16)	N(4)—N(1)—C(2)	134.99(17)	C(1)—N(1)—C(2)	103.86(16)
C(2)—N(2)—N(3)	108.34(16)	C(1)—N(3)—N(2)	106.70(16)	N(5)—N(4)—N(1)	111.34(16)
N(4)—N(5)—N(6)	110.21(16)	N(5)—N(6)—C(3)	121.92(16)	N(5)—N(6)—C(4)	132.87(17)
C(3)—N(6)—C(4)	105.10(16)	C(3)—N(7)—N(8)	106.25(15)	C(4)—N(8)—N(7)	108.75(16)
N(10)—N(9)—C(1)	112.43(17)	N(11)—N(10)—N(9)	172.4(2)		

- 10 Ritter, S. *Chem. Eng. News* **2004**, 82, 24.
- 11 Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Archuleta, J. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 737.
- 12 Gillan, E. G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3906.
- 13 Sato, T.; Narazaki, A.; Kawaguchi, Y.; Niino, H. *Appl. Phys.* **2004**, 79, 1477.
- 14 Miller, D. R.; Swenson, D. C.; Gillan, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5372.
- 15 Ye, C. F.; Gao, H. X.; Boatz, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7262.
- 16 Jadhav, H. S.; Dhavale, D. D.; Krishnamurthy, V. N. *Theor. Pract. Energ. Mater.* **2001**, 4, 493.
- 17 Ali, A. N.; Son, S. F.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *J. Propul. Power* **2004**, 20, 120.
- 18 Son, S. F.; Berghout, H. L.; Bolme, C. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Hiskey, M. A. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 919.
- 19 Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *J. Pyrotech.* **1999**, 10, 17.
- 20 Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *J. Pyrotech.* **1998**, 7, 11.
- 21 Bennett, G.; Kolleck, M. L.; Bennett, J. M. *Fire in the Air, Military Aerospace Technology*, Dec. 31, **2003**.
- 22 Fallis, S.; Reed, R.; Lu, Y.-C. F.; Wierenga, P. H.; Holland, G. F. *Proceedings of Halon Options Technical Working Conference*, Albuquerque, NM, **2000**, p. 361.
- 23 Xue, H.; Gao, Y.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 191.
- 24 (a) Hammerl, A. T.; Klapötke, M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 906.
(b) Hammerl, A.; Klapötke, T. M.; Nolth, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3570.
(c) Hammerl, A. T.; Klapötke, M.; Mayer, P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, 30, 17.
- 25 (a) Kebenich, E.; Klapötke, T. M.; Knizek, J.; Noth, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013.
(b) Gillan, E. G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3906.
- 26 (a) Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Archuleta, J. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 116, 5776.
(b) Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Chavez, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12537.
(c) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889.
(d) Li, X. T.; Pang, S. P.; Yu, Y. Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 971 (in Chinese).
(李小童, 庞思平, 于永忠, 化学学报, **2007**, 65, 971.)
- 27 (a) Miller, D. R.; Swenson, D. C.; Gillan, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5372.
(b) Miller, D. R.; Swenson, D. C.; Gillan, E. G. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2767.
- 28 Petrie, M. A.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A.; Rasul, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8802.
- 29 Li, S. H.; Pang, S. P.; Li, X. T.; Yu, Y. Z. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, 18, 1176.
- 30 Naud, D. L.; Hiskey, M. A.; Harry, H. H. *J. Energ. Mater.* **2003**, 21, 57.
- 31 Pevzner, M. S.; Martynova, M. N. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1974**, 9, 1288.
- 32 Sadchikova, E. V.; Kureneva, E. A.; Shtokareva, E. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, 40, 1470.
- 33 (a) Wiberg, N.; Bachhuber, H.; Bayer, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, 14, 177.
(b) Kroner, J.; Wiberg, N.; Bayer, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, 14, 178.
- 34 Wang, J. G.; Ma, N.; Wang, B. L.; Wang, S. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 648 (in Chinese).
(王建国, 马 宁, 王宝雷, 王素华, 有机化学, **2006**, 26, 648.)
- 35 Claramunt, R. M.; López, C. *Tetrahedron* **2006**, 62, 11704.

(Y0705311 ZHU, H. F.; FAN, Y. Y.)