

文章编号: 1006-9941(2013)06-0717-04

5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱及其含能衍生物的合成

李祥志, 王伯周, 李亚南, 李辉, 周诚, 张叶高, 廉鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以呋咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-4,6-二氧化物(FTDO)为原料,经水解反应合成了新型富氮含能材料5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱(2),然后与氨气、水合肼、脒基脲盐酸盐、三氨基胍硝酸盐反应合成了[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱铵盐(3)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱胍盐(4)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱脒基脲盐(5)和[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱三氨基胍盐(6) 4种新的含能衍生物,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行了结构表征;探讨了水解反应的机理和条件,确定最佳条件为:80℃下反应5h,收率为76.92%;采用DSC热分析手段研究了化合物2、4、5和6的热性能,其初始分解峰温分别为173.23, 144.82, 172.81, 164.94℃。

关键词: 有机化学; 5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱; 含能衍生物; 表征; 合成; 热性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.005

1 引言

氮杂环类含能化合物因具有高生成焓、高密度、高氧平衡等优点,已经成为高能量密度材料领域的热点之一。与传统的含能材料相比,1,3-二氧化-1,2,3,4-四嗪环是一种新颖的含能结构单元^[1-6],具有氮含量高,燃烧产物清洁的特点^[4-8]。呋咱并[3,4-e]-4,6-二氧化-1,2,3,4-四嗪(FTDO)^[9]是典型的1,2,3,4-四嗪含能材料,其实测密度为 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[10],生成焓为 $672.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[11],计算爆速和爆压分别为 $9802\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 44.78 GPa 。FTDO是一种具有潜在应用价值的含能材料,既可作为火箭推进剂的氧化剂组分,又可作为燃气发生剂使用^[12]。实验发现FTDO安定性较差,特别是水解安定性较差。国外报道FTDO极易水解,在水介质中加热水解可以得到新型富氮含能材料5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱(2)^[13](Scheme 1),其氮含量高达63.06%,计算生成焓、爆速、爆压和爆热分别为 $904.89\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $8849\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 33.30 GPa 和 $10127\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱是一种弱的有

机酸, $\text{p}K_{\text{a}1}$, $\text{p}K_{\text{a}2}$ 分别为5.1,16.3^[13],这使该化合物的应用受到很大限制,但由于其分子中存在酸性H,因此也是一种重要的含能材料合成中间体。本文利用化合物2与氨气、水合肼、脒基脲盐酸盐、三氨基胍硝酸盐^[14]为原料,设计、合成了[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱铵盐(3)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱胍盐(4)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱脒基脲盐(5)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱三氨基胍盐(6)等4种未见文献报道的含能衍生物(Scheme 1),采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行了结构表征,采用DSC研究了5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱及其衍生物的热分解性能。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

Nexus 870 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); AV500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Vario EL III 元素分析仪(德国 Exementar 公司); ZF-II型三用紫外灯(上海安亭电子仪器厂); LC-2010A型高效液相色谱仪(日本岛津公司); Q-200型差示扫描量热仪(美国 TA 公司),动态氮气气氛,压力为0.1 MPa,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,试样量为0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘。

FTDO,自制;去离子水、氨气、水合肼(80%)、无水硫酸镁、氢氧化钠、碳酸氢钠、甲醇、四氢呋喃均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;无水乙醚,分析纯,西陇

收稿日期: 2012-09-14; 修回日期: 2012-12-03

基金项目: 国防基础科研项目(B0920110051)

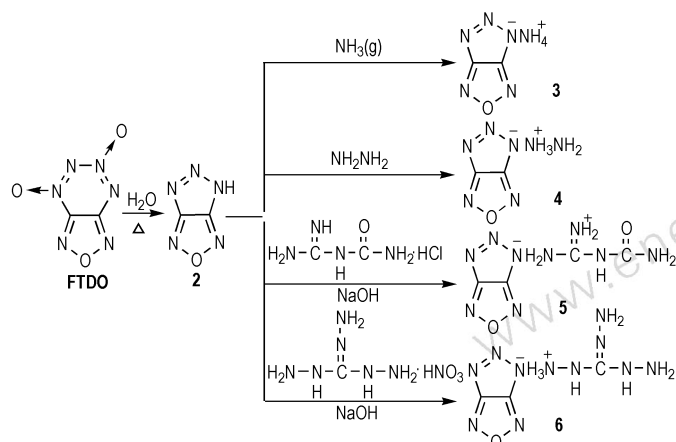
作者简介: 李祥志(1988-),男,助理工程师,主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: 2006294032@163.com

通讯联系人: 王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: wbz600@163.com

化工股份有限公司; 脒基脒盐酸盐和三氨基胍硝酸盐均为工业级, 上海翔立化工助剂有限公司。

2.2 实验原理

实验原理见 Scheme 1。



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]咪唑(2)的合成

搅拌下, 在 20~30 °C, 将 1.56 g (10 mmol) FTDO 加入 150 mL 去离子水中, 升温至 80 °C 反应 5 h。然后冷却至 15 °C, 用 50 × 5 mL 的乙醚萃取, 水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥, 蒸馏除去溶剂得到黄色固体(2) 0.854 g, 收率为 76.92%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 14.40 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 163.18; ¹⁴N NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) 265.00 ($\nu_{1/2}$ = 1500 Hz), 408.53 ($\nu_{1/2}$ = 3750 Hz), ¹⁵N NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) 266.66 (N—N—N), 393.50 (N—N—C), 432.85 (O—N—C); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3251, 1444 (NH), 1602 (C=N), 1525 (N=N); Anal. Calcd for C₆H₁₁N₅O₂: C 21.63, H 0.91, N 63.06; Found: C 21.05, H 1.15, N 62.73。

2.3.2 [1,2,3]三唑并[4,5-c]咪唑铵盐(3)的合成

将化合物(2) 330 mg (3 mmol)溶于 25 mL 四氢呋喃-甲醇溶液(1:1)中, 搅拌下, 在 20~30 °C, 向该溶液中通入氨气, 持续通氨气并保持此温度反应 2 h, 然后将反应液倒入冰水中, 过滤, 水洗, 干燥得到褐色固体 125.4 mg, 收率为 33.04%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 4.21 (s, 4H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 154.46, 136.50; IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3186 (NH₄⁺), 1635 (C=N), 1534 (N=N); Anal. Calcd for C₆H₁₁N₅O₂: C 18.75, H 3.15, N 65.61; Found: C 19.78, H 3.25, N 64.79。

2.3.3 [1,2,3]三唑并[4,5-c]咪唑胍盐(4)的合成

将化合物(2) 330 mg (3 mmol)溶于 25 mL 四氢呋喃-甲醇溶液(1:1)中, 搅拌下, 在 20~30 °C, 向该溶液中缓慢滴加 80% 的水合脒, 滴加完毕, 保持此温度反应 2 h, 然后将反应液倒入冰水中, 过滤, 水洗, 干燥得到黄色固体 160 mg, 收率为 37.78%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 6.74 (s, 5H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 154.60, 135.98; IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3331 (NH₂), 3187, 1619 (C=N), 1524 (N=N); Anal. Calcd for C₆H₁₁N₅O₂: C 19.51, H 4.91, N 62.58; Found: C 19.95, H 4.39, N 61.92。

2.3.4 [1,2,3]三唑并[4,5-c]咪唑脒基脒盐(5)的合成

将化合物(2) 330 mg (3 mmol)溶于 25 mL 四氢呋喃-甲醇溶液(1:1)中, 搅拌下, 在 60 °C, 向该溶液中缓慢滴加 1 mL 20% 的氢氧化钠溶液(5 mmol), 滴加完毕, 保持此温度反应 0.5 h, 然后分批加入 0.55 g (3 mmol)脒基脒盐酸盐, 继续反应 3 h, 完毕将反应液冷却到冰点, 过滤, 水洗, 干燥得到红褐色固体 240 mg, 收率为 38.10%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 6.87 (s, 6H), δ : 7.1 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 154.64, 139.00; IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3469 (NH₂), 3349 (NH), 3178, 1721 (C=O), 1638 (C=N), 1513; Anal. Calcd for C₆H₁₁N₅O₂: C 22.54, H 3.31, N 59.14; Found: C 23.36, H 3.75, N 58.47。

2.3.5 [1,2,3]三唑并[4,5-c]咪唑三氨基胍盐(6)的合成

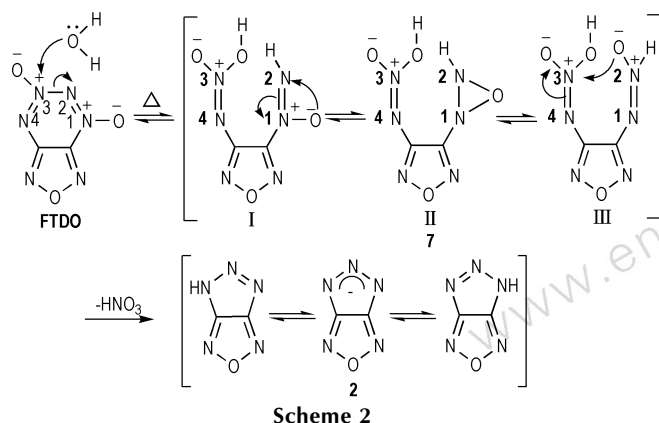
将化合物(2) 330 mg (3 mmol)溶于 25 mL 四氢呋喃-甲醇溶液(1:1)中, 搅拌下, 室温, 向该溶液缓慢滴加 1 mL 20% 氢氧化钠溶液(5 mmol), 滴加完毕, 保持此温度反应 0.5 h, 然后分批加入 0.50 g (3 mmol)三氨基胍硝酸盐, 继续反应 3 h, 完毕将反应液冷却到冰点, 过滤, 水洗, 干燥得到棕黄色固体 310 mg, 收率为 48.49%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 4.49 (s, 3H), δ : 8.63 (s, 6H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 159.48; IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3355 (NH₂), 3319 (NH), 3212 (NH₃⁺), 1688 (C=N), 1635 (C=N), 1525 (N=N); Anal. Calcd for C₆H₁₁N₅O₂: C 16.75, H 4.22, N 71.60; Found: C 15.98, H 3.95, N 69.99。

3 结果与讨论

3.1 水解机理探讨

FTDO 中, N3 由于带有配位氧且旁边与两个 N 原子相连, 所以电子密度较低, 因此水分子优先进攻 N3 生成

中间体 7, 中间体 7 存在三种共振结构式(I, II, III), 共振结构 III 中 N2 的配位氧进攻 N3, 导致 N3, N4 的双键断裂, 同时脱去一分子的 HNO₃, 生成化合物 2, 其中化合物 2 以三种共振结构存在^[1], 水解机理如 Scheme 2。



3.2 水解反应

3.2.1 NaHCO₃ 用量对水解反应的影响

通过上述机理, 可以看出水分子作为碱进攻 FTDO, 但是随着水解反应的进行, 生成的 HNO₃ 会使反应体系呈酸性, 必然导致水分子活性下降, 从而使反应体系向左移动。设定反应温度为 80 °C, FTDO 为 0.78 g (5 mmol), 考察反应体系中加入 NaHCO₃ 对水解反应的影响, 结果见表 1。由表 1 可见, 反应体系中加入等摩尔比的 NaHCO₃ 时, 反应 2 h 原料 FTDO 点消失(用 TLC 薄层析色谱监测, 甲醇: 氯仿 = 1: 5 为展开体系, R_f = 0.7); 反应体系中加入两倍摩尔比的 NaHCO₃ 时, 反应 1.5 h 原料点消失(用 TLC 监测)。由此可得, 反应体系中加入适量的碱时, 反应速率变快, 但纯度和产率有所降低; 可以证明体系中加入适量碱时, 可以中和反应生成的 HNO₃, 促进反应向右移动。

3.2.2 水解反应温度的影响

设定反应时间为 5 h, 考察反应温度对化合物 2 收率的影响, 结果见表 2。由表 2 可见, 反应温度 60 °C 时, FTDO 并未反应(用 TLC 监测), 只有温度高于 70 °C 时, 水分子活性才足够强, 促使反应顺利进行; 进一步提高温度至 80 °C 时, 收率为 76.92%; 反应温度进一步升高时, 收率反而下降, 其原因可能是反应温度太高, 反应过程中化合物 2 部分分解所致。因此, 反应最佳温度为 80 °C。

3.2.3 水解反应时间的影响

设定反应温度为 80 °C, 考察了反应时间对化合物 2 收率的影响, 结果见表 3。由表 3 可见, 反应时间为 2 h 和 3 h 时, FTDO 并未反应(用 TLC 监测); 反

应 4 h 以上原料才能完全反应; 但是反应时间太长, 收率又有所降低, 其原因可能是高温下反应时间太长化合物 2 分解所致, 故反应的最佳时间为 5 h。

表 1 NaHCO₃ 用量对水解反应的影响

Table 1 Effect of sodium bicarbonate on the hydrolytic reaction

NaHCO ₃ /mmol	reaction time/h	purity/%	yield/%
0	5	98.5	76.92
5	2	85.67	63.49
10	1.5	84.53	59.58

表 2 反应温度对化合物 2 产率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of compound 2

temperature/°C	60	70	80	90
yield/%	—	59.56	76.92	60.49

表 3 反应时间对化合物 2 产率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of compound 2

time/h	2	3	4	5	6
yield/%	—	—	68.20	76.92	65.39

3.3 热分解特性

化合物 2, 4, 5 和 6 的 DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 四种化合物在没有达到分解温度前, 比较稳定; 四种化合物热分解过程不经过吸热熔化的相变过程, 而是固相直接分解。化合物 2 和 4 在 173.23, 144.82 °C 时分别有一个明显吸热放热峰, 表明化合物 2 和 4 在该温度下发生了剧烈的放热分解反应; 化合物 5 在 172.81, 215.33, 295.36 °C 时有三个吸热放热峰, 其中 215.33 °C 处峰型较为尖锐; 化合物 6 在 164.94, 307.49 °C 时有两个吸热放热峰, 其中 164.94 °C 处峰型较为尖锐; 化合物 2, 4 和 6 放热峰型尖锐, 温度跨度较小, 表明这三种物质具有显著起爆药放热特征, 可用于起爆药。

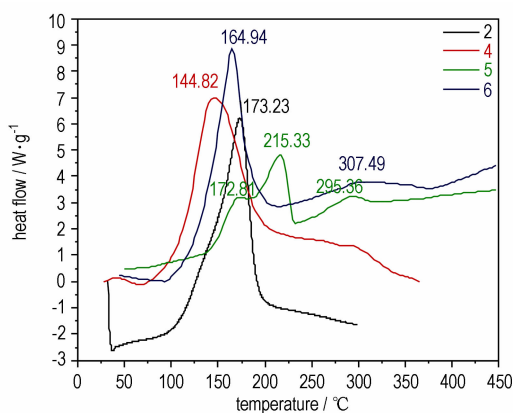


图 1 化合物 2, 4, 5 和 6 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of compounds 2, 4, 5 and 6

4 结 论

(1) 富氮含能材料 FTDO 极易水解, 在 80 °C 下反应 5 h 即可获得新型含能材料 5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑, 收率为 76.92%。探讨了 FTDO 反应机理, 实验发现: 反应体系中加入适量 NaHCO₃, 可中和水解产物硝酸, 促进水解反应的进行。

(2) 自主设计并合成了 [1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑铵盐(3)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑胍盐(4)、[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑脒基脒盐(5)和[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑三氨基胍盐(6)等 4 种未见文献报道的 5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋唑含能衍生物, 并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行了结构表征, 并采用 DSC 热分析手段研究了化合物 2、4、5 和 6 的热性能, 其初始热分解峰分别为 173.23, 144.82, 172.81, 164.94 °C, 其中化合物 2、4 和 6 放热峰型尖锐, 温度跨度较小, 表明这三种物质具有显著起爆药放热特征, 可用于起爆药。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004 (增刊): 1-11.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2004 (supplement): 1-11.
- [2] 黄明, 李洪珍, 董海山, 等. 呋唑类含能材料合成进展 2004 全国含能材料发展与应用学术研讨会[C]//中国厦门, 2004: 73-78.
- [3] 李加荣. 呋唑系列含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 56-60.
LI Jia-rong. Progress of the furazan energetic material[J]. *Chinese Journal of Explos Propellants* 1998, 21(3): 56-90.

- [4] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [C] // Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar. USA Colorado: 2000: 3-14.
- [5] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds: DE 776133 [P]. 2001.
- [6] 伍越寰. 有机化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002.
- [7] 岳守体. 高氮含能化合物的合成及其应用相关性研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.
YUE Shou-ti. Synthesis and application of high-nitrogen energetic compound [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003.
- [8] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
XU Song-lin. Magnify synthesis and explosives of high-nitrogen energetic compound [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [9] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovsky V A, et al. Synthesis of [1,2,5]oxadiazole[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide [J]. *Mendeleev Commun*, 1995, 5(6): 227-228.
- [10] Lempert D B, Nechiporenko G N, Soglasnova S I, et al. Specific momentum of rocket propellants containing oxidizers based on C, N, and O atoms versus the enthalpy of formation and elementary composition of the oxidizer [J]. *Khim, Fiz*, 2004, 23(5): 75-81.
- [11] Pepekin V I, Matyushin Yu N, T V Gubina. Enthalpy of formation and explosive properties of 5,6-(3,4-furazano)-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide [J]. *Russina Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 5(1): 97-100.
- [12] Kalmykov P I, Burtsev Yu A, Kuznetsova N P, et al. Phase state and features of formation of the structure of eutectic alloys based on DF-2 [C] // Proc. 3th All-Russian Conf. Energetic Condensed Systems (Chernogolovka), Yaunus, Moscow, 2004: 64-66.
- [13] Zelenov V P, Lobanova A A. Behavior of [1,2,5] oxadiazole [3,4-e][1,2,3,4] tetrazine 4,6-di-N-oxide in various media [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2008, 57(7): 1384-1389.
- [14] WANG Bo-zhou, ZHANG Guo-fang, HUO Huan, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of energetic compounds derived from 3-amino-4-(tetrazol-5-yl) furazan [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, 29: 2421-2427

Synthesis of 5H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole and Its Energetic Derivatives

LI Xiang-zhi, WANG Bo-zhou, LI Ya-nan, LI Hui, ZHOU Cheng, ZHANG Ye-gao, LIAN Peng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A novel nitrogen-rich energetic material 5H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole(2) was prepared via hydrolytic reaction using [1,2,5]oxadiazole [3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide(FTDO) as raw material. Four new energetic derivatives, ammonium [1,2,3]triazolo [4,5-c][1,2,5]oxdiazole(3), hydrazinium [1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole(4), guanylureaium [1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole(5) and triaminoguanidinium [1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole(6) were designed and synthesized via reactions of compound 2 with ammonia gas, hydrazine hydrate, amidinothiourea hydrochloride and triaminoguanidine nitrate, respectively. Their structures were characterized by IR, NMR and elemental analysis. The mechanism and conditions of hydrolytic reaction were analyzed. The optimal reaction conditions were determined as: the reaction time 5 h and reaction temperature 80 °C with a yield of 76.92%. The thermal properties of compounds, 2,4,5 and 6, were analyzed by DSC. Results show that their peak temperatures of initial decomposition reaction are 173.23, 144.82, 172.81, 164.94 °C, respectively.

Key words: organic chemistry; 5H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxdiazole; energetic derivatives; characterization; synthesis; thermal property

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.005