

文章编号: 1006-9941(2015)11-1095-04

1-氨基-3-硝基-5-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-1,2,4-三唑的合成及性能

易潜洪^{1,2}, 黄明², 谭碧生², 贺云¹, 屈延阳², 刘玉存¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621999)

摘要: 以5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)和1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(ADNT)为原料,设计、合成了一种新型C—N互连三唑化合物1-氨基-3-硝基-5-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-1,2,4-三唑(DANBT),采用IR、NMR、MS对其结构进行了表征,用差示扫描量热法研究了DANBT的热性能,确定了其熔点为221.8℃,分解峰温为291.8℃,热稳定性优于ADNT和ANTA。采用Kamlet-Jacobs方程预测DANBT的爆速与爆压分别为8.69 km·s⁻¹,33.91 GPa。

关键词: C—N互连三唑化合物; 合成; 热性能; 爆轰性能**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.011

1 引言

三唑类含能材料具有高致密性、高生成焓以及环境友好等特点,已成为炸药领域研究热点^[1-3]。3,5-二硝基-1,2,4-三唑衍生物作为一类典型的三唑类含能化合物,其5-C位硝基易于被亲核取代,通过对此结构修饰已合成了一系列新型C—N互连三唑化合物:如Pevzner等^[4]报道了一系列1-烷基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑与不同酸度的1,2,4-三唑基、吡唑基衍生物在二甲基亚砜、二甲基酰胺、丙酮等溶剂中的取代反应,得到了相应的C—N互连三唑化合物,并发现亲核试剂的酸度是影响取代反应得率的关键因素,当 $pK_a > 6$ 时,产物得率较高; $pK_a < 3$ 时,无产物生成。随后,Kofman等^[5]进一步报道了不同烷基3,5-二硝基-1,2,4-三唑衍生物与1,2,4-三唑类化合物的反应。

2003年Bottaro^[6]报道了1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(ADNT)的结构,但未给出合成路线。2012年,Thomas M. K报道了^[7]以3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐为原料,采用对甲苯磺酰羟胺(TSH)常温胺化合成了ADNT,理论计算了其爆轰性能,并测试了撞击感度。理论密度 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $8981 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆

压 38.2 GPa ,撞击感度 30 J (BAM),摩擦感度 240 N (BAM)。但该反应采用的胺化试剂TSH极不稳定,干燥情况下容易分解^[8]。为此,贺云^[9]对该反应进行了改进,采用稳定性好的三甲苯磺酰羟胺(MSH)作为胺化试剂,反应时间由48 h缩短至12 h。

5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)是一种撞击感度与TATB相当的钝感炸药,结构中具有1-NH及5-NH₂两个反应位点,利用1-N位易于进行亲核取代反应的特性,合成新型含能化合物以提高ANTA的输出能量已成为研究的热点^[10-11]。基于此,本研究根据ADNT与ANTA的结构特性,选取了ANTA作为亲核试剂,设计合成了一种新型多硝基、多氨基三唑含能化合物1-氨基-3-硝基-5-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-1,2,4-三唑(DANBT),测试了其热性能,并采用密度泛函理论(DFT)对DANBT进行了理论计算^[12],预测了其爆速与爆压。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2,4,6-三甲苯磺酰羟胺(MSH)^[13](自制)、5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑^[10](自制)、3,5-二硝基-1,2,4-三唑(98%,荣盛化学),丙酮、氢氧化钠、乙腈、乙酸乙酯等均为分析纯,购自荣盛化学。

仪器: 瑞士Büchi公司Büchi B-545熔点仪; 瑞士Bruker公司AV II-400 MHz核磁共振仪, TMS为内标; 美国PE仪器公司Spectrum One型傅里叶变换红外光谱仪, KBr压片; 日本SHIMADZU公司GCMS-

收稿日期: 2014-10-31; 修回日期: 2015-01-30

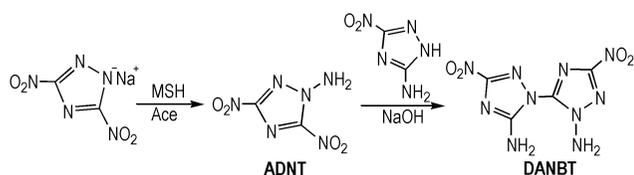
基金项目: 国家自然科学基金(U1330135)

作者简介: 易潜洪(1989-),男,研究生,主要从事不敏感含能材料合成研究。e-mail: yiqianhong@163.com

通信联系人: 黄明(1969-),男,研究员,主要从事含能材料合成与结晶研究。e-mail: jy_hm@163.com

QP2010 Plus 质谱仪。

2.2 合成路线



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 ADNT 的制备

在三口瓶中加入 3,5-二硝基-1,2,4-三唑钠盐 1.81 g (0.01 mol) 与 100 mL 乙腈, 搅拌溶解, 0 °C 条件下将 3.22 g (0.015 mol) MSH 溶到 10 mL 乙腈中, 将其滴加到上述溶液中, 常温反应 12 h。静置一段时间过滤, 滤液减压蒸馏除去乙腈, 然后加入乙酸乙酯, 过滤出 MSH 钠盐, 滤液浓缩, 静置至固体析出, 用丙酮重结晶, 得到 1.15 g 淡黄色固体, 收率 66%。m. p. 125 ~ 128 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 6.7 (NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ: 153.27 (s 1C), 146.0 (s 1C); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3334 (—NH₂), 3278, 1593, 1566 (—NO₂), 1515, 1426, 1342 (triazole), 1322, 1133, 859。MS (ESI, *m/z*): 173.03 [M-H]⁻。

2.3.2 DANBT 的制备

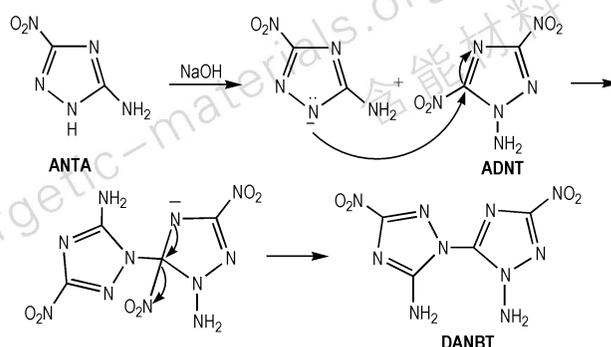
将 0.87 g (5 mmol) ADNT 溶于 45 mL 丙酮, 搅拌溶解, 缓慢升温至 50 °C。然后将 0.65 g (5 mmol) ANTA 溶于 5 mL NaOH (1 mol/L) 的溶液, 搅拌完全溶解后, 缓慢滴加到 ADNT 的丙酮溶液中, 在 50 °C 下反应 3 h, 冷却至固体析出, 过滤、干燥, 用乙酸乙酯重结晶, 得到 0.24 g 亮棕色固体, 收率为 18%。m. p.: 218 ~ 220 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 7.98, 7.34 (—NH₂), ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ: 162.33, 158.43, 157.24, 139.55; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3397 (—NH₂), 3249, 1661, 1561 (—NO₂), 1529, 1487, 1403, 1310 (triazole), 1044, 839。MS (ESI, *m/z*): 255.06 [M-H]⁻。

3 结果与讨论

3.1 反应机理

ANTA 由于硝基的吸电子作用, 表现出酸性, 在 OH⁻ 的作用下, ANTA 上的质子被夺去, 此时 1 位上的

氮表现出富电子, 而 ADNT 由于 5 位硝基的吸电子作用, 导致了三唑环 5 位的碳缺电子, 由此 ANTA 上 1 位富电子的氮与 ADNT 上 5 位的硝基发生了亲核取代反应, 可能的反应机理见 Scheme 2。



Scheme 2 Reaction mechanism from ANTA and ADNT to DANBT

3.2 热性能

在 N₂ 流速为 30 mL · min⁻¹, 升温速率为 10.0 °C · min⁻¹, 温度范围为 50 ~ 400 °C 条件下获得了 DANBT、ADNT、ANTA 的 DSC 曲线, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, DANBT 在 221.8 °C 有吸热熔化峰, 在 270 ~ 300 °C 之间有放热峰, 峰值温度为 291.8 °C。与 ADNT、ANTA 相比, 分解温度分别提高了 75.1 °C 和 43.5 °C; 同 ADNT 相比, DANBT 的初始分解温度提高了 86.05 °C。表明了 DANBT 的热稳定性更好。

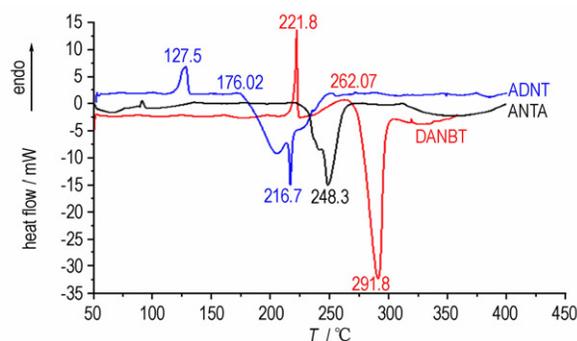


图 1 DANBT、ANTA 与 ANTA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DANBT, ANTA and ADNT

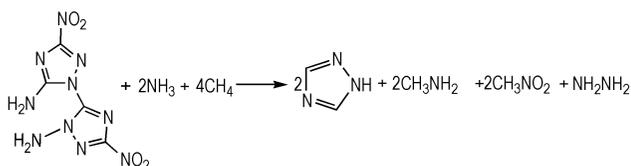
3.3 DANBT 的爆速与爆压

Kamlet-Jacobs 方程^[14]是估算 C, H, O, N 体系高能化合物爆速与爆压最常用的方法, 而在估算之前, 必须得到 DANBT 的固相生成焓与密度。

(1) 固相生成焓

由于在等键反应过程中体系的各种类型键的数目

和电子对数目保持不变,反应物和产物电子环境相近,因此由电子相关能造成的误差可相互抵消,被广泛用于化合物气相生成焓的计算^[15]。为减少计算误差,设计等键反应如 Scheme 3。运用 Gaussain03 程序^[16],采用 B3LYP/6-311++G(d,p) 密度泛函理论方法^[12]对 Scheme 3 中相关物质进行分子几何构型优化计算,得到它们各自的分子总能量(E_0)、零点能(ZPE)、热修正焓(H_T)如表 1 所示。根据 Scheme 3 和表 1,计算 DANBT 的气相生成焓为 $\Delta H_{f(\text{DANBT}),g} = 571.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据 Politzer 计算升华焓的经验公式^[17-19]可得到 $\Delta H_{\text{DANBT},\text{sub}} = 99.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律: $\Delta H_{f,\text{solid}} = \Delta H_{f,\text{gas}} - \Delta H_{\text{sub}}$ 最终得到 DANBT 的固相生成焓为 $\Delta H_{f(\text{DANBT}),\text{solid}} = 471.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



Scheme 3

表 1 DANBT 的分子总能量(E_0)、零点能(ZPE)、热修正焓(H_T)和相关物质的气相生成焓($\Delta H_{f(g)}$)

Table 1 Total energy (E_0), zero-point energy (ZPE), thermal correction to enthalpy (H_T) of DANBT and enthalpy of formation ($\Delta H_{f(g)}$) for reference compounds

compd.	E_0 /a. u.	ZPE /kJ · mol ⁻¹	H_T /kJ · mol ⁻¹	$\Delta H_{f(g)}$ ^[17-19] /kJ · mol ⁻¹
1,2,4-triazole	-242.320444	156.5	11.84	192.88
CH ₃ NO ₂	-245.091654	130.3	13.94	-80.75
CH ₃ NH ₂	-95.893889	167.46	11.51	-23.01
NH ₂ NH ₂	-111.905614	137.91	10.25	95.35
CH ₄	-40.533963	116.99	10.01	-74.85
NH ₃	-56.582203	91.62	10.11	-45.94
DANBT	-1003.24597	360.10	41.55	-

(2) 密度

在 B3LYP/6-311++G(d,p) 基础上,用 Monte-Carlo 法^[12,16]基于 $0.001e/\text{Bohr}^3$ 等电子密度面所包围的体积空间求得 DANBT 的平均摩尔体积 $V = 134.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和密度 $\rho = 1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(3) 爆速与爆压

依据 Kamlet-Jacobs 方程^[14]预测出 DANBT 的爆速与爆压。

$$D = 1.01(\overline{NM}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30\rho) \quad (1)$$

$$\rho = 1.558 \overline{NM}^{1/2} Q^{1/2} \quad (2)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为爆压, GPa ; ρ 为炸药的装药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; N 为每克炸药爆轰生成气体的量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; M 为气体产物的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为单位质量炸药的最大爆热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据文献^[21]得出 $N = 0.03125 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $M = 27.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q = 1539.30 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 将其代入(1)式和(2)式即得爆速为 $D = 8.69 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 33.91 \text{ GPa}$ 。

4 结论

(1) 利用 ADNT 5-C 位硝基易被亲核试剂取代的特性,设计并合成了一种新型 C—N 互联三唑化合物 DANBT,产率 18%,利用 IR、NMR、MS 等表征了其结构。

(2) 采用差示扫描量热法分析了 DANBT 的热性能,其热分解峰温 $291.8 \text{ }^\circ\text{C}$,表明 DANBT 热稳定性较好。预测了其爆速与爆压分别为 $D = 8.69 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 33.91 \text{ GPa}$ 。

致谢:感谢中国工程物理研究院化工材料研究所范桂娟、蒋涛及中北大学化工与环境学院游敏等提供帮助的老师和同学!

参考文献:

- [1] Rajendra P S, Hai xiang Gao, Dayal T M. Nitrogen-rich heterocycles[J]. *Struct Bond*, 2007, 125:35-83.
- [2] Alexander A D, Thomas M K, Franz A M, et al. Nitramino-azoles based on ANTA-a comprehensive study of structural and energetic properties[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012: 2429-2443.
- [3] 李加荣. 唑系含能化合物的特征[J]. 火炸药学报, 1998(1): 56-57.
- [4] Li Jia-rong. Properties of azoles energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998(1): 56-57.
- [5] Pevzner M S, Kofman T P, Kibasova E N, et al. Reaction of 1-substituted 3,5-dinitro-1,2,4-triazoles with anions of heterocyclic acids[J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1980(2): 257-261.
- [6] Kofman T P. Heterylation of 3-R1-5-R-1,2,4-triazoles with derivatives of 3,5-dinitro-1,2,4-triazole[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(8): 1158-1168.
- [7] Bottaro J C, Petric M A, Penwell P E, et al. NANO/HEDM technology: late stage exploratory effort[R]. Report No. A466714, 2003.
- [8] Klapötke T M, Piercy D G, Stierstorfer J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 9451-9459.
- [9] Edward E G, Kenneth T R. N-amination and subsequent oxidation of some fused imidazoles and triazo-les[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1976, 4: 367-371.
- [10] 贺云, 范桂娟, 张光全, 等. 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的合成工艺改进及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 182-185.
- [11] HE Yun, FAN Gui-juan, ZHANG Guang-quan, et al. Synthesis

- improvement and properties of 1-amino-3,5-dinitro-1,2,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 182-185.
- [10] Lee K, Storm C, Hiskey M, et al. An improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), A useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9(5): 425-428.
- [11] 贺云, 黄明. 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑的合成及反应性研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 715-720.
HE Yun, HUANG Ming, et al. Study on the synthesis and reactivity of 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 715-720.
- [12] ZHOU Hua, MA Zhong-liang, WANG Jian-long, et al. Theoretical study of an energetic material di-1H-1,3,4-triazole derivatives[J]. *Defence Technology*, 2014(10): 384-392.
- [13] 马卿, 王军, 张晓玉. 2,4,6-三甲苯磺酰肼的合成与性能[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 133-134.
MA Qin, WANG Jun, ZHANG Xiao-yu. Synthesis and performance of O-mesitylenesulfonyl hydroxylamine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 133-134.
- [14] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation. I. a simple method for calculating detonation properties of C, H, N, O explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23-35.
- [15] 廉鹏, 来蔚鹏, 王伯周, 等. 新型高能量密度化合物 3,6-双(3,5-二硝基-1,2,4-三唑-1)-1,2,4,5-四唑-1,4-二氧化物的性能预估及合成路线设计[J]. 化学学报, 2009, 67(20): 2343-2348.
LIAN Peng, LAI Wei-peng, WANG Bo-zhou, et al. Design of synthetic route and prediction of properties for a novel high energetic density compound 3,6-bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(20): 2343-2348.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP] Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [17] ZHANG Rui-zhou, LI Xiao-hong, ZHANG Xian-zhou. Theoretical studies on a series of 1,2,4-triazoles derivatives as potential high energy density compounds[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 124(5): 995-1006.
- [18] Bulat F A, Toro-Labbé A, Brinck T. Quantitative analysis of molecular surfaces: areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies[J]. *J Mol Model*, 2010, 16(11): 1679-1691.
- [19] Politzer P, Murray J S. Relationships between lattice energies and surface electrostatic potentials and areas of anions[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(5): 1018-1020.
- [20] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 19-38.
XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. Theoretical design of high energy density materials[M]. Beijing: Chinese Science Press, 2008: 19-38.

Synthesis and Performance of 1-Amino-3-nitro-5-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole-1-yl)-1,2,4-triazole

YI Qian-hong^{1,2}, HUANG Ming², TAN Bi-sheng², HE Yun¹, QU Yan-yang², LIU Yu-cun¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: A new C—N bitriazoles compound 1-amino-3-nitro-5-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole-1-yl)-1,2,4-triazole (DANBT) was synthesized with 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) and 1-amino-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (ADNT) as starting materials, and its structure and thermal performance were characterized by IR, MS, NMR and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. Results show that the melting point and decomposition peak temperature are 221.8 °C and 291.8 °C, indicating that DANBT has better thermal stability than ANTA and ADNT. The detonation velocity and detonation pressure calculated with the Kamlet-Jacobs equation of DANBT are 8.69 km · s⁻¹ and 33.91 GPa, respectively.

Key words: C—N bitriazoles compound; synthesis; thermal performances; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.011