

文章编号: 1006-9941(2017)05-0437-04

1-三硝甲基-3-硝基-1,2,4-三唑的晶体结构及性能预估

殷欣¹, 马卿², 王军², 王树民¹

(1. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了获得1-三硝甲基-3-硝基-1,2,4-三唑(TNMNT)的晶体结构并对其性能进行预估,以3-硝基-1,2,4-三唑为原料,通过取代、硝化反应合成出了TNMNT,收率为62%,以无水乙醇为溶剂,用溶剂蒸发法培养得到纯的TNMNT单晶,并采用核磁共振谱、红外光谱与X-射线单晶衍射仪进行了结构表征。用DSC-TG法分析了热稳定性。用Gaussian 09 and EXPLO5(V6.02)程序分别计算了生成焓和爆轰参数。结果表明:TNMNT晶体属于单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶体参数为 $a=6.643(3)\text{Å}$, $b=20.494(7)\text{Å}$, $c=6.698(3)\text{Å}$, $\beta=94.225(9)^\circ$, $V=909.4(6)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_c=1.922\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.190\text{mm}^{-1}$, $F(000)=528.0$ 。5℃·min⁻¹升温速率下,TNMNT的热分解峰温为158.3℃。它的标准生成焓为210.9 kJ·mol⁻¹,爆速为9023 m·s⁻¹,爆压为35.5 GPa。大量分子间和分子内氢键作用的存在使TNMNT分子稳定存在,硝仿基团的引入使TNMNT分子的能量提高。

关键词: 1-三硝甲基-3-硝基-1,2,4-三唑(TNMNT); 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.014

1 引言

以氮杂环为结构单元的新型含能化合物一直是含能材料领域研究的热点,目前许多有前景的高能量密度含能材料都至少含有一个氮杂环结构单元。由于分子中存在大量的N—N键、C—N键以及环张力,使它们具有高的正生成焓,分子中高氮、低碳含量使它们易达到氧平衡,而且单位质量的产气量高。所以含有氮杂环的化合物通常具有高的密度、高的生成焓、燃烧产物毒性小等优点,在含能材料领域具有良好的应用前景^[1-5]。三唑作为含氮量很高的一种氮杂环结构单元,其分子内及分子间易形成氢键,提高了化合物的稳定性;由于环张力较小,环骨架为平面结构,使得分子的热稳定性增强。在氮杂环结构中引入三硝甲基对化合物的氧平衡和能量性能可以产生重要的影响^[6-8]。Kofman等^[9-10]合成了一系列以三唑为结构单元的三

硝甲基取代的含能化合物,但在合成过程中使用了成本相对较高的有机碱三乙胺和100%硝酸作为反应试剂,并且对于它们的晶体结构及其它理化性能也未曾报道。

本研究以3-硝基-1,2,4-三唑为原料,参考文献[9]方法合成了1-丙酮基-3-硝基-1,2,4-三唑,利用发烟硝酸和浓硫酸体系对其进行硝化,合成出了目标化合物,培养了该化合物的单晶,利用X-射线单晶衍射仪对其晶体结构进行了分析;采用差示扫描量热-热重(DSC-TG)联用仪分析了其热性质,对其标准生成焓和爆炸性质进行了理论预测,为其进一步研究和应用提供参考。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

3-硝基-1,2,4-三唑,分析纯,西亚试剂;溴丙酮,分析纯,成都科龙试剂有限公司;浓硫酸、发烟硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:瑞士Bruker公司600 MHz(Bruker AVANCE III 600)核磁共振仪,Me4Si为内标;瑞士Mettler Toledo公司差示扫描量热-热重联用仪(TGA/DSC1);XRD单晶衍射采用Bruker SMART APEX II CCD面探X射线单晶衍射仪。

收稿日期: 2016-12-30; 修回日期: 2017-02-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(11402237); 中国工程物理研究院科学技术发展基金项目(2015B0302055)

作者简介: 殷欣(1990-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: 1812212981@qq.com

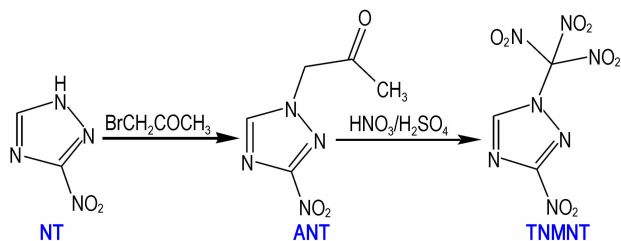
通信联系人: 王树民(1974-),男,副教授,主要从事含能材料的合成与表征研究。e-mail: 727849335@qq.com

王军(1970-),男,研究员,主要从事含能材料的合成与性能研究。

e-mail: wj19701023@sina.com

2.2 实验步骤

以 3-硝基-1,2,4-三唑为原料,参考文献[9]制备出 1-丙酮基-3-硝基-1,2,4-三唑,再通过硝化反应制备出 TNMNT,合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of TNMNT

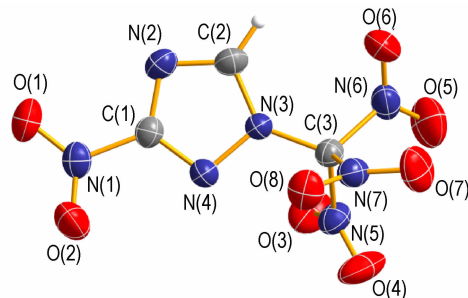
在室温条件下,将 0.57 g (5 mmol) 3-硝基-1,2,4-三唑、0.24 g (6 mmol) NaOH、7 mL 水加入反应瓶中,搅拌滴加 0.42 mL 溴丙酮和 12 mL 丙酮溶液,滴加完毕后继续搅拌 24 h,过滤干燥得 1-丙酮基-3-硝基-1,2,4-三唑 0.64 g,收率为 76%。在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,将 0.34 g (2 mmol) 1-丙酮基-3-硝基-1,2,4-三唑加入到 4 mL 发烟硝酸和 8 mL 浓硫酸的混酸中,升至室温,继续搅拌 48 h,将反应液倒入冰水中,用 CH_2Cl_2 萃取 (20 mL \times 3) 后,用蒸馏水洗至中性,旋蒸至干得白色固体 TNMNT 0.286 g,收率为 62%。 ^1H NMR (Acetone- d_6 , 600 MHz): $\delta = 9.7$ (1H); ^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 150 MHz): $\delta = 29.8, 152.5, 205.0$; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 798, 837, 877, 939, 1057, 1237, 1276, 1302, 1348, 1377, 1441, 1524, 1574, 1621, 2922, 3151, 3435。

3 结果与讨论

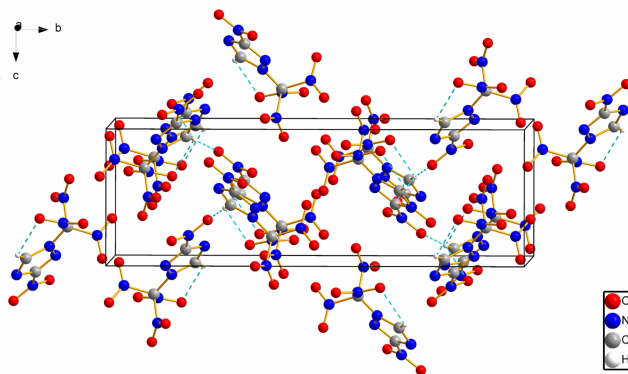
3.1 TNMNT 的晶体结构

取适量 TNMNT 样品,用无水乙醇溶解,过滤后于室温下静置 2 d,自然挥发溶剂,析出淡黄色透明长条状晶体,用于单晶衍射分析。X-射线单晶衍射分析结果表明,化合物 3-硝基-1-三硝基甲基-1,2,4-三唑属于单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶胞参数: $a = 6.643(3)\text{ \AA}$, $b = 20.494(7)\text{ \AA}$, $c = 6.698(3)\text{ \AA}$, $\beta = 94.225(9)^\circ$, $V = 909.4(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.922\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.190\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 528.0$ 。最终偏差因子 $R_1 = 0.0609$, $wR_2 = 0.1295$ 。单晶结构如图 1 所示。由图 1 可看出,分子结构中五元环的组成原子 C(1)、N(2)、C(2)、N(3)、N(4)在同一平面上,三唑环的键长都在 1.3 \AA 左右,说明键长趋于平均化,与三唑的芳

香性一致;三唑环的各键角接近 108° ,说明三唑环上各原子共平面。C(1) 位的硝基与三唑环呈 122.25° ($\varphi_{\text{N}_2-\text{C}_1-\text{N}_1}$) 和 119.41° ($\varphi_{\text{N}_4-\text{C}_1-\text{N}_1}$), N(3) 位的硝仿基团与三唑环呈 134.01° ($\varphi_{\text{C}_2-\text{N}_3-\text{C}_3}$) 和 116.05° ($\varphi_{\text{N}_4-\text{N}_3-\text{C}_3}$)。C—N 键长为 $1.297 \sim 1.549\text{ \AA}$,其中硝仿基团中的 C—N 键在所有 C、N 单键和双键中最长, N(5)—C(3)、N(6)—C(3)、N(7)—C(3) 分别为 1.542 \AA 、 1.523 \AA 、 1.549 \AA ,因此硝仿基团中的 C—N 断裂所需的能量也是所有 C—N 键中最小的。这说明在热分解过程中,硝仿基团中 C(3) 所连的硝基最先离去,其次为 C(1) 位所连的硝基,其 C(1)—N(1) 键长为 1.406 \AA ,这也是硝仿基团高能但敏感的原因。由晶胞堆积图可看出,该分子内氢键主要是 N 和 H 与邻近的 N 原子之间的氢键作用,而分子间氢键主要为 O 和 H 与邻近的 O 之间的氢键作用。分子内和分子间的氢键作用降低了因硝仿基团的引入对分子稳定性和安全性的影响。使得此类化合物的晶体密度增大,能量提高,感度降低^[11]。



a. crystal structure of TNMNT



b. hydrogen-bond interaction of TNMNT

图 1 TNMNT 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of TNMNT

3.2 TNMNT 的热稳定性

采用 DSC-TG 联用仪 TNMNT 的热稳定性进行了分析,其 DSC-TG 曲线如图 2 所示。由图 2 中的 DSC 曲线可知, TNMNT 在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的程序升温过程中

呈现一个明显的吸热峰和一个明显的放热峰,第一个吸热峰的峰值 102.5 °C,是 TNMNT 的熔化峰,峰形尖而窄,说明该熔化过程快速剧烈,其熔点较原料 3-硝基-1,2,4-三唑的熔点(210 °C)明显降低。第二个放热峰是 TNMNT 的分解峰,分解温度为 158.3 °C,表明该化合物在经过一个熔化过程,在 158.3 °C 下发生了放热分解反应。由 TG 曲线可知,该化合物经过三个质量损失阶段,第一阶段为 80 ~ 160 °C,质量损失 77.4%,在此阶段中该化合物先熔化吸热,然后分解放热。第二阶段为 160 ~ 210 °C,失重 16.09%,第三阶段为 210 °C 以后,失重 6.51%,这两个阶段为分解残余物继续发生缓慢分解。从 DSC-TG 曲线图可推测,虽然 *N*-硝仿基的能量较高,但其热稳定性比 *C*-硝基弱,反映在初始分解及失重阶段上,首先应为 *N*-硝仿基的分解,其次才是 *C*-硝基和唑类骨架的分解。

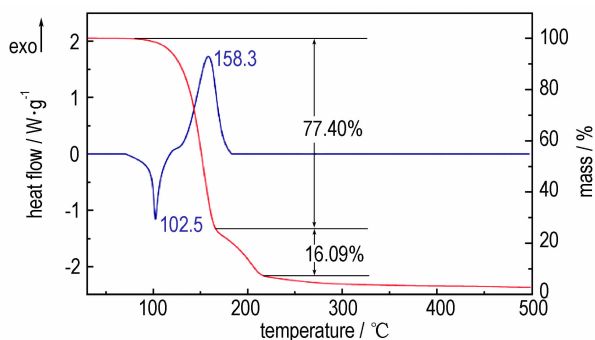


图 2 TNMNT 的 DSC-TG 曲线

Fig. 2 DSC-TG curve of TNMNT

3.3 TNMNT 的爆轰性能

为了研究 TNMNT 的爆轰性能,在 B3LYP/6-31+G** // MP2/6-311++G** 水平下,运用 Gaussian 09 程序^[12],对其标准摩尔生成焓进行了计算,进一步采用 EXPLO5 程序^[13]对其爆轰性能进行了预测,结果见表 1。由表 1 可见,TNMNT 的固相生成焓为 210.9 kJ·mol⁻¹,高于 RDX 和 FOX-12;用 EXPLO5 程序对 TNMNT 的预估爆速为 9023 m·s⁻¹,爆压为 35.5 GPa;高于 RDX 和 FOX-12。

表 1 TNMNT 和其它炸药的能量特性

Table 1 Energy properties of TNMNT as well as other explosives

compd.	ρ /g·cm ⁻³	$\Delta H_{f, \text{solid}}$ /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	p /GPa
TNMNT	1.922	210.9	9023	35.5
FOX-12 ^[14]	1.75	-355.0	8323	26.5
RDX ^[14]	1.81	80.0	8872	34.7

4 结 论

(1) 以 3-硝基-1,2,4-三唑为原料,通过取代、硝化反应合成出了 TNMNT,总收率为 62%。

(2) 培养了 TNMNT 的单晶,293(2) K 下的晶体密度为 1.922 g·cm⁻³,属于单斜晶系,空间群 $P2_1/c$, $a=6.643(3) \text{ \AA}$, $b=20.494(7) \text{ \AA}$, $c=6.698(3) \text{ \AA}$, $\beta=94.225(9)^\circ$, $V=909.4(6) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $\mu=0.190 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=528.0$ 。晶体内存在分子内和分子间氢键作用,提高了分子密度和稳定性。

(3) TNMNT 的熔点(102.5 °C)较 3-硝基-1,2,4-三唑(210 °C)低,标准生成焓(210.9 kJ·mol⁻¹)、爆速(9023 m·s⁻¹)和爆压(35.5 GPa)均明显高于 RDX,在低熔点弹药中有应用前景。

参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [2] Kerth J, LObbecke S. Synthesis and characterization of 3,3-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT-a new Promising nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(3): 111-118.
- [3] Huynh Dr M H V, Hiskey Dr M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo-and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [4] Zhou G, Zhang J L, Wong N B, et al. Computational studies on a kind of novel energetic materials tetrahydrazide and nitro derivatives[J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 2004, 668(2-3): 189-195.
- [5] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA)-a new nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.
- [6] Thotempudi V, Gao H, Shreeve J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1,2,4-triazoles: synthesis, characterization, and energetic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 6464-6471.
- [7] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Novel highly energetic pyrazoles: *N*-trinitromethyl-substituted nitropyrazoles[J]. *Chemistry an Asian Journal*, 2015, 10(9): 1987-1996.
- [8] 肖啸,姚二岗,刘庆,等. 5-硝基-3-三硝甲基-1*H*-1,2,4-三唑和 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑的合成与理论研究[J]. *含能材料*, 2016, 24(1): 45-52.
XIAO Xiao, YAO Er-gang, LIU Qing, et al. Synthesis and theoretical studies of 5-nitro-3-trinitromethyl-1*H*-1,2,4-triazole and 5,5'-bis(trinitromethyl)-3,3'-azo-1*H*-1,2,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 45-52.
- [9] Kofman T P, Kartseva G Y, Glazkova E Y, et al. Nitration of triazolyl-substituted ketones[J]. *Russian Journal of Organic Chem-*

- istry, 2005, 41(5): 753–757.
- [10] Kofman T P, Kartseva G Y, Glazkova E Y. 5-substituted 3-nitro-1-trinitromethyl-1,2,4-triazoles[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, 44(6): 870–873.
- [11] 尹磊, 张至斌, 张建国, 等. 3,4-二硝基吡唑的晶体结构[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 965–968.
YIN Lei, ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jan-guo, et al. The crystal structure of 3,4-dinitropyroazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 965–968.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian [CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [13] Sucecka M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [14] Klapotke T M, Schmid P C, Schnell S, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,30-bi-1,2,4-triazolium cation[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2658–2668.

Crystal Structure and Property Prediction of 1-Trinitromethyl-3-nitro-1,2,4-triazole

YIN Xin¹, MA Qing², WANG Jun², WANG Shu-min¹

(1. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: To get the crystal structure of 1-trinitromethyl-3-nitro-1,2,4-triazole(TNMNT) and estimate its properties, using 3-nitro-1,2,4-triazole as starting material, TNMNT was synthesized via substitution reaction and nitration reaction with total yield of 62%. The pure single crystal of TNMNT was cultured and obtained by solvent evaporation method using absolute ethyl alcohol as solvent. Its structure was characterized by NMR spectrometry, IR spectrometry, and single crystal X-ray diffractometer. The thermal stability was analyzed by the DSC-TG method. The enthalpy of formation and detonation parameters were calculated with Gaussian 09 and EXPLO5 (V6.02) program, respectively. Results show that the crystal of TNMNT belongs to monoclinic system, space group is $P21/c$ with crystal parameters of $a=6.643(3)\text{Å}$, $b=20.494(7)\text{Å}$, $c=6.698(3)\text{Å}$, $\beta=94.225(9)^\circ$, $V=909.4(6)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_c=1.922\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.190\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=528.0$. The thermal decomposition peak temperature of TNMNT at a heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ is $158.3\text{ }^\circ\text{C}$. Its standard enthalpy of formation is $210.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, detonation velocity $9023\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, and detonation pressure 35.5 GPa . The existence of numerous intermolecular and intramolecular hydrogen bonds makes the TNMNT molecule stably exist, and the introduction of the trinitromethyl moiety makes the energy of TNMNT molecule enhance.

Key words: 1-trinitromethyl-3-nitro-1,2,4-triazole(TNMNT); synthesis; crystal structure; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.014