

文章编号: 1006-9941(2013)05-0688-03

2-偕二硝甲基-5-硝基四唑的合成与性能

张敏, 葛忠学, 毕福强, 许诚, 刘庆, 李陶琦

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 5-硝基四唑钠盐二水合物为原料, 经取代反应和硝化-水解反应两步合成出了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT), 总收率 51.89%, 采用核磁共振谱、红外光谱和元素分析对其结构进行了表征。为了研究 HDNMNT 的性能, 运用量子化学方法预估了 HDNMNT 的理论密度、固相生成焓和爆轰性能, 并利用差示扫描量热法 (DSC) 研究了其热稳定性。结果表明: HDNMNT 理论密度高达 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 固相标准生成焓为 $273.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆轰性能与 RDX 相当: 爆速为 $8.732 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 35.4 GPa , 但是热分解温度仅为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 热稳定性较差。

关键词: 应用化学; 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.026

1 引言

四唑类化合物具有高密度、高生成焓以及燃烧产物清洁等优点, 在含能材料研究领域备受关注, 其中 5-硝基四唑^[1]的爆速和爆压与 RDX 相当, 是一种典型含能结构单元, 可用于构建高能量密度材料。国内外的科研人员通过在 5-硝基四唑的 N2 位引入其他含能基团以期获得综合性能优异的 5-硝基四唑衍生物。李玉川等人^[2]将硝酸酯基引入 5-硝基四唑分子中, 合成出了一种具有较高能量水平的零氧平衡含能化合物: 2-硝酰氧甲基-5-硝基四唑。Semenov 等人^[3]则将偕二硝甲基引入 5-硝基四唑分子中, 合成出了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT), HDNMNT 结构中同时存在偕二硝甲基和 5-硝基四唑等含能单元, 具有致爆基团多和正氧平衡 (10.96%) 的特点, 有望作为含能氧化剂用于推进剂和混合炸药等领域, 然而, 关于该化合物的性能研究尚属空白。

本研究以 5-硝基四唑钠盐二水合物 ($\text{NaNT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 经取代反应和硝化-水解反应两步合成出 HDNMNT, 采用核磁共振谱、红外光谱和元素分析对其

结构进行了表征, 运用量子化学方法预估了 HDNMNT 的理论密度、固相生成焓和爆轰性能, 并利用差示扫描量热法 (DSC) 研究了其热稳定性。

2 实验部分

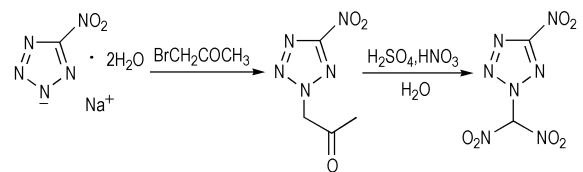
2.1 试剂与仪器

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型有机元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型 FTIR 型红外光谱仪; 瑞士 Bruker 公司 AV500 型 (500MHz) 超导核磁共振波谱仪; 美国 TA 公司 901 s 差示扫描量热仪。

5-硝基四唑钠盐二水合物按照文献方法制备^[2]; 溴丙酮按照文献方法制备^[4]; 浓硫酸, 分析纯, 西安福晨化学试剂有限公司; 浓硝酸, 工业纯, 兴平化肥厂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 三氟乙酸, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

2.2 实验过程

以 5-硝基四唑钠盐二水合物为原料合成 HDNMNT 的路线见 Scheme 1。



Scheme 1

具体步骤:

收稿日期: 2013-01-31; 修回日期: 2013-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助 (B09201100051)

作者简介: 张敏 (1990-), 女, 在读研究生, 主要从事含能材料的合成及性能研究。e-mail: 631520072@qq.com

通讯联系人: 毕福强 (1982-), 男, 工程师, 主要从事含能材料的合成及性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

向 25 mL 三口烧瓶中加入 5-硝基四唑钠盐二水合物 5.190 g (30 mmol), 用 10 mL DMF 溶解, 加入溴丙酮 6.118 g (45 mmol)。升温至 90 °C, 薄层色谱 (TLC) 监测反应结束后, 将反应液倒入 200 mL 水中, 经过滤、水洗, 得到白色固体 2-丙酮基-5-硝基四唑 (ANT) 3.796 g, 收率 74.02%。

向 25 mL 三口烧瓶中加入 ANT 1.515 g (8.86 mmol) 和 7.2 mL 浓硫酸, 冰盐浴下滴加 3 mL 水, 控制温度 < 10 °C, 再将 3 mL 浓硝酸滴加入反应液中, 控制温度在 10 °C 左右。待温度稳定后将其转移至 40 °C 水浴中反应 5 h, 过滤, 用 5 mL 三氟乙酸洗涤, 干燥得到白色固体 HDNMNT 1.360 g, 收率 70.10%。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): 11.16 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): 165.84, 131.41; IR (KBr, cm^{-1}): 3420, 1585, 1517, 1398, 1301, 1173, 843, 735; 元素分析 (%), $\text{C}_2\text{HN}_7\text{O}_6$: 实测值 (理论值) C 10.93 (10.97), H 0.43 (0.46), N 44.65 (44.76)。

3 HDNMNT 的合成与性能

以 $\text{NaNT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料, 利用四唑环上 N 原子的亲核特性, 与溴丙酮经取代反应合成出中间体 ANT, 研究发现, 该反应在乙腈、丙酮和 DMF 体系中均可进行, 但在 DMF 体系中反应时间较短且收率较高。ANT 分子中 N2 位亚甲基上的氢原子在四唑环和羰基的双重作用下具有较高的反应活性, 易于被硝酰阳

离子 (NO_2^+) 取代, 生成的偕二硝甲基使邻位的羰基碳原子的正电性增强, 易于被水分子中氧原子的孤对电子进攻而水解, 因此在硝磺混酸体系中加入适量的水可促使 ANT 经硝化-水解反应生成 HDNMNT, 两步反应总收率为 51.89%。同时, 由于 HDNMNT 的 pK_a 值为 $-1.7^{[3]}$, 偕二硝甲基上的 H 原子表现出较强的酸性, 故 HDNMNT 可与多种碱性高氮含能单元反应, 有望制备出性能较好的含能盐。

为了研究 HDNMNT 的爆轰性能, 利用高斯 09 程序, 以密度泛函理论的 B3LYP 方法^[5] 在 6-31G** 基组水平上对 HDNMNT 的结构进行了全优化, 经振动分析发现无虚频, 表明优化结构为势能面上的极小点。采用 Monte-Carlo 法计算了 HDNMNT 的理论体积, 进而求得理论密度 ($=M/V_m$) 为 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。采用原子化方案^[6], 利用完全基组方法 (CBS-4M)^[7] 计算了分子的气相生成焓, 对 HDNMNT 的静电势参数进行统计计算, 采用 Politzer 等人^[8] 提出的公式计算了分子的升华焓, 并获得固相生成焓为 $273.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。进而运用 Kamlet-Jacobs 公式^[9] 计算得 HDNMNT 的爆速和爆压分别为 $8.732 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 35.4 GPa。表 1 中列出了 HDNMNT 与 RDX 的性能数据, 由表 1 可见, HDNMNT 的爆轰性能与 RDX 相当。

同时, 采用 DSC 技术研究了 HDNMNT 的热稳定性, 在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温条件下, HDNMNT 无明显吸热峰, 在 120 °C 处有一尖锐放热峰, 表明 HDNMNT 不经熔化过程直接剧烈分解。

表 1 HDNMNT 的性能及与 RDX 的对比

Table 1 The properties of HDNMNT and RDX

Compd.	$N^{1)}/\%$	$OB^{2)}/\%$	$T_{\text{dec}}^{3)}/^\circ\text{C}$	$\rho^{4)}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H^\theta$ (solid, 298 K) ⁵⁾ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D^{6)}/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$p^{7)}/\text{GPa}$
HDNMNT	44.76	10.95	120	1.88	273.0	8.732	35.4
RDX ^[10]	37.80	-21.60	230	1.82	92.6	8.977	35.2

Note: 1) nitrogen content; 2) oxygen balance; 3) decomposition temperature; 4) density; 5) enthalpy of formation; 6) detonation velocity; 7) detonation pressure.

4 结论

以 5-硝基四唑钠盐二水合物为原料, 经取代反应和硝化-水解反应两步合成出了 HDNMNT, 总收率 51.89%, 采用核磁共振谱、红外光谱和元素分析对其结构进行了表征。理论计算结果表明, HDNMNT 的密度为 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 固相生成焓为 $273.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 爆速为 $8.732 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 35.4 GPa, 爆轰性能与

高能炸药 RDX 相当; DSC 分析表明, HDNMNT 的热稳定性较差, 热分解温度仅为 120 °C。但利用其较强的酸性 ($\text{pK}_a = -1.7$) 有望制得热稳定性得以改善的含能盐。

参考文献:

- [1] Klapötke T M, Sabaté C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution [J]. *New J Chem*, 2009, 33: 136-147.
- [2] Li Y, Liu W, Pang S. Synthesis and characterization of 5-nitro-2-

- nitratomethyl-1,2,3,4-tetrazole: a high nitrogen energetic compound with good oxygen balance[J]. *Molecules*, 2012, 17: 5040–5049.
- [3] Semenov V V, Kanishev M I, Shevelev S A, et al. Thermal ring-opening reaction of *N*-polynitromethyl tetrazoles; facile generation of nitrilimines and their reactivity[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65: 3441–3445.
- [4] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992.
- [5] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [6] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation[J]. *J Chem Phys*, 1997, 106(3): 1063.
- [7] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms[J]. *J Chem Phys*, 1996, 104: 2598.
- [8] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Mol Phys*, 1997, 91: 923.
- [9] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23–35.
- [10] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11904–11905.

Synthesis and Performance of 2-Dinitromethyl-5-nitrotetrazole

ZHANG Min, GE Zhong-xue, BI Fu-qiang, XU Cheng, LIU Qing, LI Tao-qi

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

Abstract: Using sodium 5-nitrotetrazolate dihydrate as starting material, 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole (HDNMNT) was synthesized via the reactions of substitution and nitration-hydrolysis with a total yield of 51.89%. The structure of HDNMNT was characterized by means of ^1H NMR, ^{13}C NMR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and elemental analysis. In order to study the performance of HDNMNT, the density, enthalpy of formation and detonation parameters were calculated theoretically, the thermal stability was analyzed by the differential scanning calorimetry (DSC) method. Results show that the density of HDNMNT is up to $1.880\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, the enthalpy of formation is $273.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the detonation velocity and detonation pressure are $8.732\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ and 35.4 GPa , respectively, which can be comparative with RDX. However, the decomposition temperature of HDNMNT is only $120\text{ }^\circ\text{C}$, showing a relatively poor thermal stability.

Key words: applied chemistry, 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole, synthesis, performance

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.026