

文章编号: 1006-9941(1999)01-0011-05

3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 盐的研究概述

李加荣

(北京理工大学化工与材料学院,北京 100081)

摘要: 概述了3-硝基-1,2,4-三唑酮-5(NTO)盐的制备方法、结构、性能和应用。

关键词: 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5(NTO); NTO盐; 结构; 爆炸性质

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

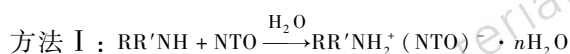
1 引言

3-硝基-1,2,4-三唑酮-5(NTO)是一种低感度高能量密度化合物,对其结构、性能和应用已进行了广泛的研究^[1]。尽管NTO的性能优越,制备工艺不复杂,生产成本也较低,但其高酸性($pK_a = 3.67$ ^[2])和吸湿性限制了它的应用。随着人们对NTO认识的深入,改性NTO盐的合成和应用研究已成为含能材料领域的一个分支,美国Los Alamos科学实验室的Lee K Y等和本文作者相继对NTO盐进行了研究^[3-9],李福平等人对此也做了大量工作^[7-15]。本文系统地介绍了NTO盐的制备、结构、性能和应用。

2 NTO盐的制备

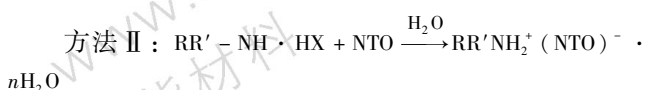
2.1 NTO有机胺盐的制备

一般情况下,NTO可与水溶性的游离有机胺反应制得水溶性的NTO有机胺盐。即:



式中,R = 烷基、HOR" - (R" = 低碳链烃)、OH、唑基、脲基等; R' = H 或 R; n = 0, 1 等。

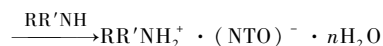
如果有机胺游离态不稳定或是可形成水溶性无机盐时,大多采用有机胺的无机盐与NTO直接反应制得。即:



式中,X = Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻等; R, R', n 同上。

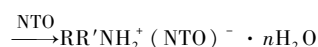
另一种有效的制备方法是先将NTO与碱金属的氢氧化物制成NTO碱金属水溶液,再与有机胺(盐)反

应制得。即:



式中,M⁺ = Na⁺、K⁺等; R, R', n 同上。

也可用强碱使有机胺从盐中游离出来再与NTO反应制得。即:



式中,HX为与有机胺成盐的各种酸,其它与前文相同。

目前已制备出来的NTO有机胺盐及性能列于表1。

表1 NTO胺盐的制备方法及其性能

Table 1 Synthesis methods and properties of NTO amine salts

| 有机胺 | 结晶水数目 | 颜色 | 熔化解点/℃ (DTA) | 制备方法 | 参考文献 |
|--------|-------|----|--------------|---------|------|
| 乙二胺 | 0 | 黄色 | 190 | I | [5] |
| 胍 | 1 | 黄色 | 250 | II | [5] |
| 氨基胍 | 0 | 黄色 | 200 | II | [5] |
| 二氨基胍 | 0 | 黄色 | 190 | II | [5] |
| 三氨基胍 | 0 | 黄色 | 170 | II | [5] |
| 氨基三唑 | 0 | 黄色 | 246 | I | [16] |
| 甲基胍 | 0 | 黄色 | 157-8 | III, IV | [10] |
| 二乙基胍 | 0 | 黄色 | 108-10 | IV | [10] |
| β-叠氮乙胺 | 0 | 黄色 | - | I | [14] |

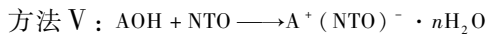
2.2 NTO无机盐制备方法

NTO无机盐的制备比较复杂,对待不同的金属离子要采用不同的制备方法。

2.2.1 一价金属盐

NTO的一价金属盐大都采用氢氧化物与NTO的

水溶液反应制得。即：

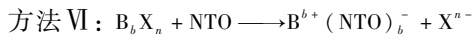


式中, A = Li、Na、K、NH₃、NH₂NH₂ 等; n = 1, 2, 3 等。

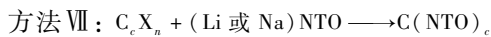
需要指出的是: NTO 铵和胍盐虽然可分别由氨水及胍的水溶液与 NTO 反应制得, 但更好的制备方法是它们的盐酸或硝酸盐与 NTO 在水溶液中反应制得, 制备方法见前述方法 II。

2.2.2 多价金属盐

在 NTO 多价金属盐的制备过程中, 很难直接用多价金属的无机盐与 NTO 反应制得相应的盐, 一般需采用这些无机盐与 NTO 的碱金属盐进行复分解反应制得; 常用的无机盐为硝酸或硫酸盐等, NTO 盐多为锂盐。反应通式如下:

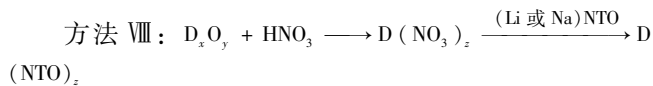


式中, B = Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd, 等; X = NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻; b = 1, 2, ……; n = 1, 2, ……。



式中, C = Mn、Co、Ni、Cu、La 和 Ce; c = 1, 2, ……; X, n 同上。

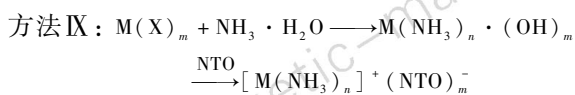
对一些稳定性较差的无机盐(如汞盐等), 则可采用先将无机氧化物经硝酸反应制得新鲜的硝酸盐, 再立刻与 NTO 的碱金属盐反应制得。即:



式中, D = Hg、Pb; x, y, z 随不同的金属离子而变化。

2.3 其它 NTO 无机盐的制备方法

在一价 NTO 盐中已叙述过铵和胍盐, 这里再介绍络合氨离子盐的制备。在制备铜氨盐时, 可将由硫酸铜和浓氨水配制的铜氨溶液滴入 NTO 水溶液制得; 银氨盐的制备方法类似于铜氨盐的制备。即:



式中, M = Cu²⁺ 时, X = SO₄²⁻, m = 1, n = 4; M = Ag⁺ 时, X = NO₃⁻, m = 1, n = 2。

上列这些盐中所体现的仅仅是 NTO 失去一个酸性质子形成的盐。事实上, 在 NTO 分子中含有两个酸性质子, 除了可以形成一价阴离子 NTO 盐(或者叫酸式盐)外, 还可形成失去两个酸性质子的 NTO 盐。按无机盐分类命名法, NTO 的一价盐为酸式盐, 二价盐为正盐, 已合成的 NTO 正盐不多, 作者曾制得钾盐, Redman 则制得钠盐、银盐等^[16]。反应通式见方法 X。



式中, M = Na、K、Ag; Ac 为醋酸根。

上述 NTO 盐的制备方法和性能列于表 2。

表 2 NTO 无机盐的制备方法和性能

Table 2 Synthesis methods and properties of NTO inorganic salts

| 离子符号 | NTO 数目 | 结晶水数 | 颜色 | 熔化合分解点/℃ | 制备方法 | 参考文献 |
|---|--------|-------|-----|----------|-------|-----------------|
| NH ₄ ⁺ | 1 | 1 | 黄色 | 190 | V, II | [3], [5], [16] |
| (NH ₂) ₂ | 1 | 0 | 黄色 | 170 | V, II | [3], [5], [16] |
| Li ⁺ | 1 | 2 | 黄色 | | V | [8] |
| Na ⁺ | 1 | 1 | 黄色 | | V | [8], [9], [16] |
| K ⁺ | 1 | 1 | 黄色 | | V | [8], [9], [16] |
| Mg ²⁺ | 2 | 8 | 黄色 | | VI | [8], [9], [16] |
| Ca ²⁺ | 2 | 4 | 黄色 | | VI | [11] |
| Sr ²⁺ | 2 | 5 | 黄色 | | VI | [9], [11] |
| Ba ²⁺ | 2 | 3 | 黄色 | | VI | [11], [12] |
| Mn ²⁺ | 2 | 8 | 黄色 | | VII | [11] |
| Co ²⁺ | 2 | 8 | 黄色 | | VII | [11] |
| Ni ²⁺ | 2 | 8 | 黄色 | | VII | [9], [11] |
| Cu ²⁺ | 2 | 2 或 4 | 黄色 | | VII | [9], [11] |
| Zn ²⁺ | 2 | 1 | 黄色 | | VII | [11] |
| Cd ²⁺ | 2 | 4 | 黄色 | | VII | [9], [11] |
| Y ³⁺ | 3 | 6 | 黄色 | | VIII | [11] |
| La ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Ce ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Pr ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Nd ³⁺ | 3 | 8 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Sm ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Eu ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Gd ³⁺ | 3 | 7 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Tb ³⁺ | 3 | 5 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Dy ³⁺ | 3 | 5 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Yb ³⁺ | 3 | 6 | 黄色 | | VIII | [11] |
| Pb ²⁺ | 2 | 1 | 黄色 | | VII | [11], [16] |
| Hg ²⁺ | 1 | - | 红色 | | VIII | [9], [16] |
| Ag ⁺ | 1 | - | 黄色 | | VII | [9], [16] |
| Ag(NH ₃) ₂ ⁺ | 1 | 2 | 土黄色 | | IX | [16] |
| Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ | 2 | 4 | 深蓝色 | | IX | [16] |
| Na ₂ ⁺ | 1 | - | 黄色 | | X | [9], [11], [16] |
| K ₂ ⁺ | 1 | - | 黄色 | 205 | X | [9], [11], [16] |
| Ag ₂ ⁺ | 1 | - | 黄色 | | X | [9], [11], [16] |

3 NTO 盐的特征和性能

为了更好地探讨 NTO 盐的结构特征和性能, 有必要探讨 NTO 及其负离子的结构特征。NTO 分子中含有两个活性氢(酸性质子), 分别定域在 N₁ 和 N₄ 位, 其中易于失去质子形成一价 NTO 负离子的是 N₄ 位上

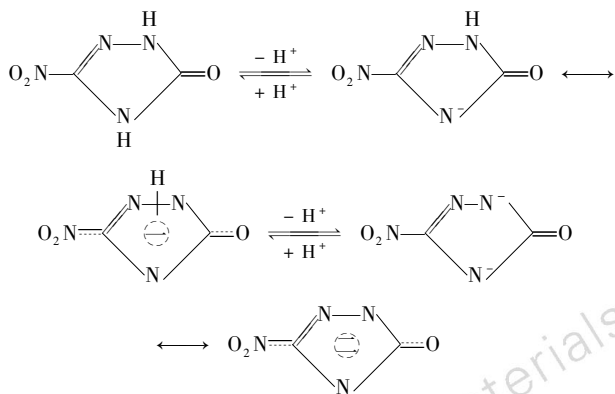
的质子,这种结构形式已为量化计算^[17,18]及 NTO 多种盐晶体的 X-射线测定结果所证实(测定结果见表 3)。

表 3 部分 NTO 盐的 X 射线测定结果

Table 3 X-ray results of some NTO salts

| NTO 盐名称 | | 铵 ^[19] | 乙二胺 ^[20] | 二氨基胍 ^[21] | β -叠氮乙胺 ^[22] | 铅 ^[23] | 铕 ^[24] |
|---|------------------------|---|--|-----------------------------------|--|--|---|
| 化学式 | | $\text{NH}_3 \cdot \text{NTO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{NTO}$ | $\text{CH}_7\text{N}_5\text{NTO}$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{NTO}$ | $\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Eu}(\text{NTO})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 晶型 | | 正交 | 三斜 | 三斜 | 单斜 | 单斜 | 单斜 |
| 空间群 | | P_{222} | P_1 | P_1 | $P_{1/c}^2$ | $C_{2h}^5-P_{1/n}^2$ | $P_{1/n}^2$ |
| 晶胞参数 | 键长 (\AA) | | | | | | |
| | a | 6.281 | 6.528 | 6.375 | 11.364 | 9.259 | 18.720 |
| | b | 8.423 | 10.780 | 6.753 | 8.483 | 12.124 | 6.548 |
| | c | 12.693 | 14.236 | 9.844 | 9.868 | 12.288 | 19.323 |
| | 键角 ($^\circ$) | | | | | | |
| | α | 90 | 81.11 | 88.29 | | | |
| β | 90 | 87.13 | 77.17 | 109.24 | 90.41 | 95.33 | |
| γ | 90 | 74.05 | 86.50 | | | | |
| 晶体密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | | 1.650 | 1.676 | 1.671 | 1.598 | 2.970 | 2.026 |
| 晶胞内 分子数 | | 4 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 |

失去一个质子的 NTO 负离子遇到过量的强碱可再失去一个质子,形成二价负离子,NTO 的电离形式如下:



可简化表示为:



在此基础上可将 NTO 盐的结构特征和性能归结如下:

(1) NTO 分子中含有两个酸性质子,其中 N_4 位的质子易于失去。

(2) 通常,NTO 失去一个质子形成酸式盐,只有在强碱条件下(Ag 盐除外)才可失去两个质子,形成正盐。

(3) NTO 盐的制备中,少数盐由酸碱中和反应制备,绝大部分采用复分解反应制得。

(4) NTO 无机盐中,只有小部分是水溶性的,这

些盐包括碱金属,少量的碱土金属,铵和胍等无机盐,其它的无机盐微溶或难溶于水。

(5) NTO 的有机盐大多易溶于水。

(6) NTO 的无机(酸式)盐大都含有结晶水,少数重金属盐还可能含有配位水,而 NTO 的有机和无机(正常)盐很少含有结晶水。

(7) NTO 盐的晶体中大都含有分子内和分子间的氢键。

(8) NTO 负离子均形成大 π 共轭体系,由此决定了 NTO 盐均具有颜色,除了部分重金属盐外,绝大多数 NTO 酸式盐和正盐均是黄色的。

(9) NTO 无机盐大多没有明显的熔化分解点,而 NTO 有机盐则具有明显的熔化分解点。

(10) 含有结晶或配位水的 NTO 晶体在真空或加热条件下易于失去水,同时使 NTO 盐分解。

(11) 在 NTO 盐的波谱特征中,¹³C 谱波显示的 NTO 负离子和 NTO 母体中的¹³C 化学位移变化不大;而在红外光谱中,特征吸收的差异较大,特别是

$\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰,在正盐及部分有机盐中明显减弱,表明这些盐的 $\text{C}=\text{O}$ 基团明显参与了分子的成键。

4 NTO 盐的应用

NTO 的性能决定了它的盐具有多种用途。NTO 的重金属盐可望在起爆药、含能添加剂中得到应用；NTO 有机盐可望在推进剂、气体发生剂(generator)中得到应用。

目前应用较多的是 NTO 的铵、胍、有机胍及部分重金属盐^[3,5,25-27]。这些盐由于高氮低碳含量,因而大都具有较大的负生成焓,有利于提高混合炸药或推进剂的比冲。此外,这些盐的感度相对较低,利于生产、贮存和运输。表 4 给出了部分 NTO 盐的爆炸性能,表 5 列出了 NTO 盐与 HMX 部分混合物的性能。

表 4 某些 NTO 盐的热性能及爆炸性能^[5]

Table 4 Thermal and explosive properties of NTO salts

| NTO 盐名称 | 代号 | $\Delta H_f^{(1)}$ /J · g ⁻¹ | $H_{50}^{(2)}$ /cm | 冲击能 /J · g ⁻¹ | 温度 /K |
|---------------------|---------|--|-----------------------|-----------------------------|----------|
| 铵 | ANTO | -1892 | - | 642 | 1706 |
| 乙二胺 | ENTO | -246 | - | 608 | 1638 |
| 胍 | HNTO | -980 | 92 | 799 | 1988 |
| 胍 | GuNTO | -1724 | - | 522 | 1473 |
| 氨基胍 | AGNTO | -925 | - | 630 | 1644 |
| 二氨基胍 | DAGNTO | -424 | 252 | 708 | 1768 |
| 三氨基胍 | TAGNTO | -264 | 153 | 836 | 1980 |
| 羟胺 ^[10] | HANTO | - | >200 | 914 | - |
| 二乙肼 ^[10] | DEHANTO | - | >200 | - | - |
| 三氨基胍硝酸盐 | TAGN | -312 | 23 | 1160 | 2602 |

注: 1) 表中生成焓和温度为 Blake 计算值;

2) 撞击感度在 12 型工具中进行。

表 5 NTO 盐与 HMX 混合物的性能^[5]

Table 5 Some performance parameters of NTO salts-HMX mixture

| 混合物组分/% | 冲击能/J · g ⁻¹ | 温度/K |
|-----------|-------------------------|------|
| HMX | 100 | 1386 |
| ENTO/HMX | 50/50 | 1021 |
| ANTO/HMX | 50/50 | 1061 |
| HNTO/HMX | 50/50 | 1143 |
| GuNTO/HMX | 50/50 | 958 |
| AGNTO/HMX | 50/50 | 1043 |
| DANTO/HMX | 50/50 | 1092 |
| TANTO/HMX | 50/50 | 1166 |

注: 表中数据为 Blake 计算值(calculated by means of BLAKE code)^[5]。

NTO 盐已成为一类值得开发的新型含能燃烧催化剂,李上文等^[11]用 NTO 铅、铜盐取代芳香酸铅、铜

盐,结果使微烟双基推进剂 RDX - CMDB 的爆热提高 47.7 kJ/mol。

NTO 盐用作混合炸药及推进剂组分,具有下列优点:

- 安定性好,利于操作、贮存等;
- 腐蚀性小;
- 有利于提高混合物的热能和冲击能;
- 释放物中废弃物组分少,有利于环保。

此外,NTO 盐类还可作为高气体释放剂,作者将另文报道。

参 考 文 献

- Boyer J H. Nitrotriazole, VCH; Deerfield Beach, 1986, chapter 4.
- Jackson C J. J. Amer. Chem. Soc., 1887, 9: 355 ~ 358.
- Lee K Y, Coburn M D. LA-10302-MS, 1985.
- Ritchie J P, Kober E M. LA-UR-89-459, 1989.
- Lee K Y, Sfinecipher M M. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1989, 14: 241 ~ 243.
- 李加荣, 陈博仁. 第二届全国精细化学品会议论文集. 南京, 1988.
- Xie Yi et al. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1992, 17: 298 ~ 306.
- 李福平, 张同来, 胡荣祖等. J. Therm. Anal., 1993, 39: 827 ~ 831.
- Redman L D. Spear R J. AD-A220 339, 1990.
- Rothsy E F, Migliaro F W Jr. PCT Int. Appl. WO 9 322 294, 1993.
- 李上文, 王江宁, 付霞云等. 含能材料, 1993, 1(3): 22 ~ 24.
- 胡荣祖, 孟子晖. 含能材料, 1995, 3(3): 9 ~ 13.
- 李福平, 张同来. 中国稀土学报, 1995, 13: 213 ~ 216.
- 董树安, 陈博仁, 欧育湘. 北京国际烟火学术会议. 北京, 1995.
- 张同来, 李福平. Thermochim. Acta., 1996, 275: 159 ~ 164.
- 李加荣. 1,2,4-三唑及其高氮杂环含能材料的合成结构和性能研究: [博士学位论文][D]. 北京: 北京理工大学, 1992.
- Ritchie J P. J. Org. Chem., 1989, 54: 3553 ~ 3558.
- 周光耀, 洪兰林. 火炸药学术年会. 无锡, 1991.
- Li Jiarong et al. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1991, 16: 145.
- Cromer D T, Hall J H, Lee K Y et al. Acta Crystallogr., 1988, C44: 2014 ~ 2016.

- [21] 李加荣,陈博仁,欧育湘等. 北京理工大学学报,1993, 13: 157 ~ 162.
- [22] Dong S A,Chen B R,Ou Y X. Acta Crystallogr. , 1996, C52: 2057 ~ 2058.
- [23] 宋纪蓉,胡荣祖,李福平等. 含能材料,1996,4(4): 150 ~ 161.
- [24] Cromer D T,Hall J H,Lee K Y et al. Acta Crystallogr. , 1988,C44: 1144 ~ 1146.
- [25] 张同来,胡荣祖,李福平等. 科学通报,1993,38: 523 ~ 530.
- [26] 张同来,胡荣祖,李福平等. 化学通报,1994,52: 545 ~ 549.
- [27] Schoenman L. J. Propell. Power, 1995, 11: 1261 ~ 1264.

A Review on 3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-One Salts

LI Jia-rong

(College of Chemical Engineering and Material Science,BIT,Beijing 100081, China)

Abstract: The synthesis methods, structures, properties and applications of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one and its salts are reviewed.

Key words: 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO); NTO salt; structure; explosive properties