

文章编号: 1006-9941(2012)05-0583-04

# 新型异呋咱类含能材料 NOG 的热行为

付占达, 王 阳, 陈甫雪

(北京理工大学化学与环境学院, 北京 100081)

**摘 要:** 二氨基甘脲经体系中原位制备的二甲基过氧化酮(DMDO)氧化, 制备了新型含能化合物 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑(NO<sub>G</sub>)。用扫描电镜(SEM)表征了 NO<sub>G</sub> 的微观形貌。用差示扫描量热法(DSC)和 TG-DTA 研究了 NO<sub>G</sub> 的热分解行为。计算了 NO<sub>G</sub> 放热分解反应的表现活化能、指前因子, 加热速率趋于零的峰值温度( $T_{p0}$ )和  $T_{p0}$  时该反应的活化焓( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ ), 活化吉布斯自由能( $\Delta G^\ddagger$ )及热爆炸临界温度( $T_b$ )。结果表明, NO<sub>G</sub> 有较好的对热抵抗能力, 其热分解温度为 290 °C, 临界爆炸温度为 291.56 °C。其  $\Delta S^\ddagger$  为 232.35 J · k<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  分别为 267.36 和 138.42 kJ · mol<sup>-1</sup>。

**关键词:** 含能材料; 差示扫描量热法(DSC); 异呋咱; 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑(NO<sub>G</sub>); 热行为

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.014

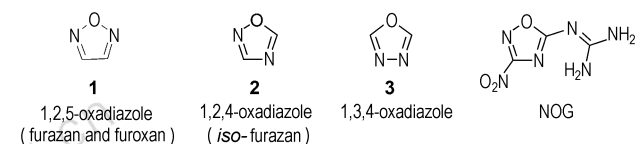
## 1 引 言

噁二唑是一个含有 2 个氮原子, 1 个氧原子的五元环。它本身是一个含能基团, 生成焓高, 热稳定性好, 并且环内存在活性氧。在炸药分子中引入噁二唑基团来改善其各方面性能, 已经成为研究热点。例如, 1,2,5-噁二唑环(呋咱)或氧化呋咱, 在国内外得到广泛研究<sup>[1-4]</sup>。

但呋咱的另外两个异构体, 如 1,3,4-噁二唑和 1,2,4-噁二唑(Scheme 1)在含能材料方面的应用却少有报道<sup>[5-6]</sup>。其中, 1,3,4-噁二唑目前仅有一例合成报道<sup>[5]</sup>。1,2,4-噁二唑环(异呋咱)与 1,2,5-噁二唑(呋咱)的结构比较, 在环内仅有一个 N—O 键, 并且增加了一个 C—N 键, 有可能具有比呋咱更加稳定的热安定性。但是, 关于 1,2,4-噁二唑类含能材料的研究也非常少<sup>[6]</sup>。限制 1,2,4-噁二唑类含能材料研究的根本原因可能是没有得到可继续衍生的中间体。

本课题组前期已将二氨基甘脲在中性条件下进行氧化得到了新型的含能化合物 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑(NO<sub>G</sub>)<sup>[7-8]</sup>。X 射线衍射分析 NO<sub>G</sub> 的结构相当于在硝基胍分子的硝基与胍基之间插入一个

1,2,4-噁二唑环。计算测试表明, NO<sub>G</sub> 的相关物理性质要明显优于硝基胍<sup>[7]</sup>。例如, NO<sub>G</sub> 的晶体密度为 1.766 g · cm<sup>-3</sup> (硝基胍密度 1.715 g · cm<sup>-3</sup>)。其撞击感度与硝基胍相当, 都非常钝感, 但理论爆速(8013 m · s<sup>-1</sup>)高于硝基胍的爆速(7650 m · s<sup>-1</sup>)。并且利用 NO<sub>G</sub> 中胍基的反应活性进行了衍生<sup>[7-8]</sup>, 制备了一系列的含能衍生物, 很大程度上扩展了噁二唑系列含能材料的研究领域。



**Scheme 1** Structural formulas of oxadiazole moieties and NOG

为了进一步了解 NO<sub>G</sub> 的物理化学性质, 本工作主要通过多重升温速率扫描法和热重分析 TGA 研究 NO<sub>G</sub> 的热分解行为, 并利用扫描电镜(SEM)观察了颗粒的形貌。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

N-1001 旋转蒸发器, EL204 分析天平, IR-408 型红外分析仪, 手提式紫外灯, XT4A 型熔点测定仪, 500-MS Aglient 质谱仪, 梅特勒-托利多 TGA/DSC(1 专业型), Mercury-plus 400 核磁共振仪, 扫描式电子显微镜(SEM HITACHI S-4800)。二氨基甘脲(AG)为实验室

收稿日期: 2012-01-12; 修回日期: 2012-02-20

基金项目: 国防 973 基础项目(613830101-3)

作者简介: 付占达(1977-), 男, 博士生, 主要从事含能材料研究。

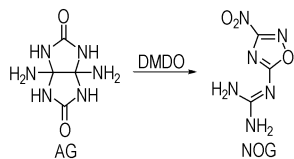
通讯联系人: 陈甫雪(1970-), 男, 教授, 主要从事手性合成及含能材料合成。e-mail: fuxue.chen@bit.edu.cn

自制。甲醇钠, 乙醇钠, 甲醇, 乙醇, 乙酸乙酯, 石油醚均为分析纯。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 合成方法与表征

合成路线见 Scheme 2。



Scheme 2 Synthetic route of NOG

将二氨基甘脒 (AG, 1.36 g) 与丙酮 (50 mL)、乙腈 (30 mL)、水 (150 mL) 配成溶液, 冷却到  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 然后将预先配置好的过硫酸氢钾复合盐 (Oxone) (80 g), 水 (400 mL) 和碳酸氢钠 (24 g) 的中性溶液滴加到 AG 的溶液中, 严格控制体系温度在  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。反应 10 h, 经乙酸乙酯萃取、 $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 1$ , 洗脱剂过柱, 得到黄色产物 NOG, 产率最高达 46%。

$T_{\text{dec}}$ :  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , TMS):  $\delta_{\text{H}}$  7.32 ( $\text{NH}_2$ ),  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , TMS):  $\delta_{\text{C}}$  175.5, 168.9, 160.0. IR (KBr)  $\nu$ : 3451, 3144, 1674, 1646, 1606, 1577, 1532, 1319  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (172):  $m/z$  negative mode 171.0 [ $M-H$ ] $^-$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_3$ , 172: C, 20.94; H, 2.34; N, 48.83; Found: C, 20.81; H, 2.27; N, 48.68.

### 2.2.2 NOG 颗粒形貌与热性能测试

将 NOG 溶于丙酮, 然后在快速搅拌下滴入冰水中, 析出固体, 将所得固体过滤干燥后用 SEM 观察形貌。

热重分析 (TG) 测试条件: 样品重约 1.0 mg, 升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温区间  $50 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。气氛为氮气, 流量为  $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

差示扫描量热 (DSC) 测试条件: 铝样品池, 参比物为空铝样品池, 升温速率选取 5, 10, 15,  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。气氛为氮气, 流量为  $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品重约 1.0 mg, 升温区间  $50 \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 NOG 合成分析

将 Oxone 与碳酸氢钠配制成中性水溶液, 滴入丙酮溶液中原位生成二甲基过氧化酮 (DMDO), 控制反应温度, 在低温下氧化二氨基甘脒, 得到浅黄色的化合物。

将纯化的产物首先进行红外光谱测试, 表明存在

$-\text{NH}_2$  的红外吸收, 以及明显的  $-\text{NO}_2$  吸收峰, 即  $1577, 1319\text{ cm}^{-1}$ 。元素分析表明, 这种化合物的含氧量明显提高, 由 AG 的 18.59% 升高至 48.68%, 而氢含量则由 4.68% 降至 2.27%。经  $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{C NMR}$  测试, 表明此化合物结构中仅有一组氨基, 以及三组不饱和和碳。最终通过单晶结构分析证实了其作为一种新颖的含能化合物, 即 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑 (NOG)<sup>[7]</sup>。

研究发现, 制备 NOG 的氧化反应结果受很多因素的影响。当反应体系的温度升高至  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上时, 产率明显降低。强碱条件如氢氧化钠溶液中会降低产率, 增加氧化剂的用量对产率没有明显影响。

### 3.2 NOG 的颗粒形貌与热性能分析

上述制备的 NOG 的 SEM 扫描结果如图 1 所示。由图 1 可见, 通过快速沉淀法得到的 NOG 为薄片状长方体, 粒度均匀, 这样的薄片形貌有利于降低其机械感度。

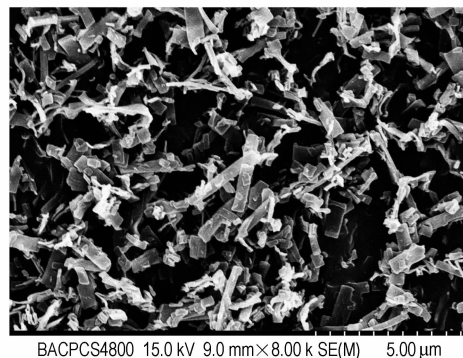


图 1 NOG 的 SEM 图

Fig.1 SEM photograph of NOG

经 TG 扫描分析 (图 2), 发现 NOG 的热分解存在一个明显的失重台阶, 由 DTA 曲线可知, 分解峰温为  $288\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 总失重为 93.1%。NOG 失重数据表明, NOG 分解较为完全, 可能与其含氮量较高 (48.68%) 有关。

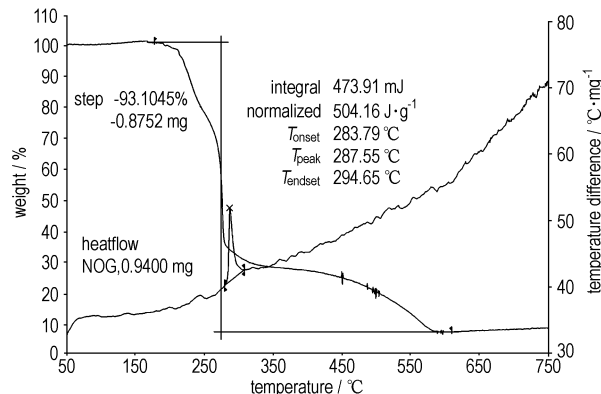


图 2 NOG 的 TG 和 DTA 曲线

Fig.2 TG and DTA curves of NOG

为了获得化合物放热分解反应的热力学参数,如表观活化能 ( $E$ ), 指前因子 ( $A$ ), 外推初始温度 ( $T_{p0}$ ) 以及活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ ), 活化焓 ( $\Delta H^\ddagger$ ), 活化吉布斯自由能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 和爆炸临界温度 ( $T_b$ ) 等, 进行了多重加热速率 DSC 扫描, 结果如图 3 所示。

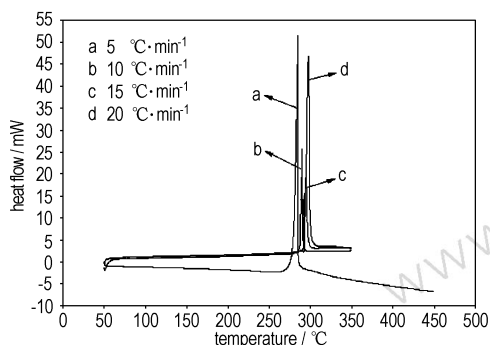


图 3 NOG 的多重升温速率扫描 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves at various heating rates of NOG

然后根据 Kissinger 法<sup>[9]</sup> 和 Ozawa 法<sup>[10]</sup> 进行拟合计算。Kissinger 方程式(1)和 Ozawa 方程式(2)以及参考其他方程式(3)~(7)<sup>[11-12]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_{pi}} \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

$$\lg\beta_i = C - \frac{0.4567E}{RT_{pi}} \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (2)$$

$$A_k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (3)$$

表 1 NOG 的分解热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of NOG decomposition

$\beta$ /°C·min <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	Kissinger's method		Ozawa's method		$T_b$ /°C	thermodynamic parameters at $T_{p0}$		
		$E_k$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\lg(A/s^{-1})$	$E_0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T_{p0}$ /°C		$\Delta S^\ddagger$ /J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
5	285.06	271.98	25.20	267.57	281.81	291.56	232.35	267.36	138.42
10	289.91								
15	294.73								
20	297.89								

## 4 结论

利用二氨基甘脲的氧化反应合成了新型含能材料 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑(NOG), 经 TG、多重升温速率 DSC 测试, 研究热分解行为, 获得了 NOG 热分解的热力学参数, 其爆炸临界温度为 291.56 °C, 表明其热分解反应为放热的熵增反应, 分解较为完全, 失重率为 93.1%。结果表明, 3-硝基-1,2,4-噁二唑可能成为炸药分子设计中增加热稳定型的新型含能结构单元。

$$T_{pi} = T_{p0} + b'\beta_i + c'\beta_i^2 + d'\beta_i^3 \quad (i=1, 2, 3) \quad (4)$$

$$T_b = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_k RT_{p0}}}{2R} \quad (5)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger = T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中,  $\beta$  为线性升温速率, °C·min<sup>-1</sup>;  $T_p$  为峰值温度, °C;  $A$  为指前因子, s<sup>-1</sup>;  $R$  为气体常数, J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;  $k_B$  为 Boltzmann 常数, J·K<sup>-1</sup>;  $h$  为 Planck 常数, J·s;  $E$  为活化能, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H^\ddagger$  为活化焓, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G^\ddagger$  为活化吉布斯自由能, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  为活化熵, J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;  $C$  为常数。

根据实验数据, 利用 Kissinger 方程式(1)和 Ozawa 方程式(2)进行拟合计算, 得到表观活化能数据, 然后利用方程式(3)~(7)进而计算得到相应的热力学参数, 所得计算结果列于表 1。由表 1 可知, 利用 Kissinger 的方法和 Ozawa 方法得到的表观活化能高度一致。两种方法的线性相关性系数 ( $r$ ) 都接近 1, 其中  $r_k$  为 0.9915,  $r_o$  为 0.9921, 因此测试结果可信。NOG 没有熔点, 热行为只包含一个剧烈的放热过程, 而且分解温度较高, 峰值温度为 290 °C (10 °C·min<sup>-1</sup>), 比硝基胍 (232 °C)<sup>[13]</sup> 具有更加良好的热稳定性。由  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  的值可知, NOG 的热分解反应为放热的熵增反应, 爆炸临界温度为 291.56 °C。这些数据说明, NOG 的热稳定性较好, 远远高于硝基胍。因此, 在硝基胍的结构中引入 1,2,4-噁二唑环之后, 对提高化合物的热稳定性有促进作用。

## 参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Sheremetev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Dinitrotrifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotech*, 1998, 23: 142 - 149.
- [3] Eman V E, Sukhanova M S, Lewbedev O V, et al. Polydiazenofurazans: Novel macrocyclic system [J]. *Mendeleev Comm*, 1996: 66 - 67.
- [4] Chavez D, Hiskey M, Hill L, et al. Preparation and explosive pro-

- perities of azo- and azoxy- furazans[J]. *J Energ Mater*,2000,18: 219 – 236.
- [5] Wang G,Gong X,Liu Y,et al. A theoretical study on the vibrational spectra and thermodynamic properties for the derivatives of 2, 5-dipicryl-1, 3, 4-oxadiazole with  $N_3$ ,  $ONO_2$ , and  $NNO_2$  groups[J]. *Chin J Chem*,2010,28: 1345 – 1354.
- [6] Li Z,Ou Y,Chen B. Synthesis of two furazano azides[J]. *J Beijing Inst Tech*,2001,10: 322 – 325.
- [7] Fu Z,Rui S,Wang Y,et al. Synthesis and characterization of insensitive energetic 3-nitro-1, 2, 4-oxadiazoles[J]. *Chem Eur J*, 2012,18: 1886 – 1889.
- [8] Fu Z,He C,Chen F X. Synthesis and characteristics of a novel, high-nitrogen,heat-resistant,insensitive material ( $NOG_2Tz$ )[J]. *J Mater Chem*,2012,22: 60 – 63.
- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*,1957,29: 1702 – 1706.
- [10] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*,1965,38: 1881 – 1886.
- [11] 张腊莹,徐抗震,宋纪蓉,等. 新型高能有机钾盐 K(DNDZ) 的晶体结构和热行为研究[J]. 无机化学学报,2010,26: 899 – 904. ZHANG La-ying,XU Kang-zhen,SONG Ji-rong,et al. Structural characterization and thermal behavior of a new high-energy organic potassium salt: K(DNDZ)[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2010,26: 899 – 904.
- [12] 赵凤起,薛亮,邢晓玲,等. 三唑含能离子盐的热化学性质和热动力学行为[J]. 中国科学: 化学,2010,40: 1430 – 1443. ZHAO Feng-qi,XUE Liang,XING Xiao-ling,et al. Thermochemical properties and thermokinetic behavior of energetic triazole ionic salts[J]. *Scientia Sinica Chimica*,2010,40: 1430 – 1443.
- [13] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社,2006: 274. OU Yu-xiang. The Science of Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,2006: 274.

## Thermal Behavior of 3-Nitro-5-guanidino-1,2,4-oxadiazole

FU Zhan-da, WANG Yang, CHEN Fu-xue

(School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** 3-Nitro-5-guanidino-1,2,4-oxadiazole (NOG) was obtained by oxidation of diaminoglycoluril (AG) with in situ generated dimethyldioxirane (DMDO). The particle morphological appearance of NOG prepared with the quick precipitation method was studied by scanning electron microscopy (SEM). The thermal behavior of NOG was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal/thermo-gravimetric analyzer (TG-DTA). The apparent activation energy ( $E$ ) and pre-exponential factor ( $A$ ) of the exothermic decomposition reaction, the peak temperature ( $T_{p0}$ ) of heating rate  $\beta \rightarrow 0$ , and activation entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ), activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ), activation Gibbs free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) at  $T_{p0}$  of the reaction and the critical temperature of thermal explosion ( $T_b$ ) were calculated. The results show that NOG has better heat-resistance ability. The decomposition temperature of NOG is 290 °C. The critical temperature of thermal explosion ( $T_b$ ) is 291.56 °C,  $\Delta S^\ddagger$  is  $232.35 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$  is  $267.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $138.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** energetic materials; differential scanning calorimetry (DSC); iso-furazan; 3-nitro-5-guanidino-1,2,4-oxadiazole (NOG); thermal behavior

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.014