

文章编号: 1006-9941(2015)04-401-04

## 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑的合成

张敏, 毕福强, 许诚, 葛忠学, 刘庆, 汪伟, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT) 和醇钠为原料, 合成出 2-偕二硝甲基-5-甲氧基四唑 (DNMMOT)、2-偕二硝甲基-5-乙氧基四唑 (DNMEOT)、2-偕二硝甲基-5-异丙氧基四唑 (DNMPOT)、2-(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙醇 (SDEH) 以及 1,2-双(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙烷 (DEH) 5 种化合物, 产率分别为 91.6%、92.1%、91.7%、31.7% 及 57.4%。采用红外光谱、核磁共振、元素分析及液相色谱质谱联用技术等对其结构进行了表征, 并推测该反应机理为 HDNMNT 与醇钠的亲核取代反应。采用 B3LYP 方法预估了这 5 种 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物的爆轰性能, 发现 DEH 与 RDX 爆速和爆压相当。

**关键词:** 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑; 合成; 反应机理

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

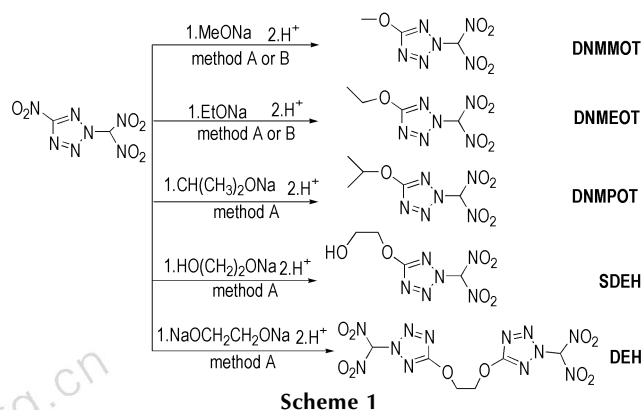
**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.015

### 1 引言

近年来, 四唑化合物的合成研究备受含能材料研究领域的关注, 国内外研究人员通过向具有反应活性的四唑环结构中引入硝基<sup>[1]</sup>、叠氮基<sup>[2]</sup>、硝酸酯基<sup>[3]</sup>等含能基团已成功合成出多种能量性能优异的含能化合物。本课题组通过向具有较高能量的 5-硝基四唑环上引入二硝甲基, 在国内首次合成出了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT), 理论计算结果表明, HDNMNT 的能量水平和 RDX 相当<sup>[4]</sup>。HDNMNT 结构中具有两个潜在的具有反应活性的碳原子, 通过进一步的衍生化, 有望合成出综合性能优良的含能材料<sup>[5]</sup>。Semenov 等<sup>[6]</sup>研究了偕二硝甲基参与的中和反应和缩合反应, 将 HDNMNT 结构中的偕二硝甲基进一步衍生化, 合成出多种含能化合物。然而, 关于四唑环上 C-硝基的反应活性研究尚未见文献报道。

本研究通过 HDNMNT 与醇钠反应, 利用四唑环上 C-硝基的反应活性, 合成出 5 种未见文献报道的 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物 (Scheme 1), 采用红外、核磁共振、元素分析及液相色谱质谱联用技术等

对产物结构进行了表征, 讨论了反应机理并预估了其爆轰性能。



### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

2-偕二硝甲基-5-硝基四唑按照文献[4]方法制备, 四氢呋喃、甲醇、异丙醇, 均为分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 乙醇, 分析纯, 西安化工试剂厂; 乙二醇, 分析纯, 百灵威科技有限公司; 氢化钠, 60%, 上海谱振生物科技有限公司; 甲醇钠-甲醇溶液、乙醇钠-乙醇溶液, 南京化学试剂有限公司。

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 Waters 公司 Synapt 型液相色谱-质谱分析仪。

收稿日期: 2014-08-01; 修回日期: 2014-09-30

基金项目: 国家自然科学基金资助 (21373157)

作者简介: 张敏 (1990-), 女, 实习研究员, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 631520072@qq.com

通信联系人: 葛忠学 (1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: gzx204@sina.com.cn

## 2.2 实验过程

合成方法包括以下两种:

方法 A: 将 NaH 和醇加入至 15 mL 四氢呋喃中, 20 °C 下反应 2 h, 得醇钠的四氢呋喃溶液。将 HDNMNT 分批加入至上述醇钠溶液中, 20 °C 反应 4 h。过滤, 用四氢呋喃淋洗, 将所得滤液旋蒸至固体析出。将所得固体溶于水, 利用浓盐酸调节 pH 为 1, 用乙醚萃取, 有机相经干燥、过滤、旋蒸得到相应的 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑。

方法 B: 将 HDNMNT (2.5 mmol) 溶解于 15 mL 醇中, 在 20 °C 下, 滴加醇钠-醇溶液 (5.0 mmol), 恒温反应 4 h。反应液经过滤、旋蒸得到 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑钠盐。将所得 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑钠盐溶于水, 利用浓盐酸调节 pH 为 1, 用乙醚萃取, 有机相经干燥、过滤、旋蒸得到相应的 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑。

2-偕二硝甲基-5-甲氧基四唑 (DNMMOT): 方法 A、B, 收率 91.6%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 4.085 (s, 3H), 13.240 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 171.975 ( $\text{C}_5$ ), 131.370 ( $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ), 58.501 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3010, 2953, 1578, 1456, 1415, 1394, 1359, 1319, 1233, 1194, 1178, 1103, 1014, 967, 930, 898, 873, 811, 749, 717, 656, 630, 575, 515; Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5$ : C 17.65, H 1.98, N 41.18。Found (%): C 17.59, H 1.96, N 41.13; TOFMS (ESI):  $m/z(\text{M}-\text{H})$ 203.16。

2-偕二硝甲基-5-乙氧基四唑 (DNMEOT): 方法 A、B, 收率 92.1%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.484 (t, 3H), 3.902 (s, 1H), 4.572 (q, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 173.325 ( $\text{C}_5$ ), 129.655 ( $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ), 69.622 ( $\text{CH}_2$ ), 14.491 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2993, 2967, 1595, 1571, 1475, 1466, 1401, 1358, 1319, 1261, 1224, 1151, 1099, 1027, 971, 937, 908, 886, 810, 748, 656, 632, 575; Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_5$ : C 22.03, H 2.77, N 38.53。Found (%): C 21.99, H 2.74, N 38.48; TOFMS (ESI):  $m/z(\text{M}-\text{H})$ 217.18。

2-偕二硝甲基-5-异丙氧基四唑 (DNMPOT): 方法 A, 收率 91.7%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.468 (d,

6H), 4.080 (s, 1H), 5.127 (7, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 172.547 ( $\text{C}_5$ ), 129.367 ( $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ), 77.883 (CH), 21.616 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2989, 2942, 2853, 1612, 1595, 1562, 1468, 1424, 1391, 1380, 1344, 1319, 1222, 1182, 1146, 1106, 1086, 976, 924, 898, 877, 850, 808, 748, 655, 633, 575; Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_5$ : C 25.87, H 3.47, N 36.20。Found (%): C 25.84, H 3.45, N 36.15; TOFMS (ESI):  $m/z(\text{M}-\text{H})$ 231.16。

2-(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙醇 (SDEH): 方法 A, 收率 31.7%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 3.752 (t, 2H), 4.382 (t, 2H), 5.256 (s, 1H), 5.256 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 171.348 ( $\text{C}_5$ ), 133.035 ( $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ), 73.112 ( $\text{CH}_2$ ), 59.044 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3326, 2937, 1594, 1571, 1455, 1385, 1364, 1327, 1231, 1076, 1030, 969, 941, 885, 809, 748, 651, 646, 580, 488; Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ : C 20.52, H 2.58, N 35.90。Found (%): C 20.47, H 2.56, N 35.87; TOFMS (ESI):  $m/z(\text{M}-\text{H})$ 233.27。

1,2-双(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙烷 (DEH): 方法 A, 收率 57.4%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 4.821 (s, 4H), 4.765 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 171.013 ( $\text{C}_5$ ), 131.409 ( $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ), 69.282 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3129, 2979, 2926, 1590, 1562, 1450, 1404, 1357, 1319, 1262, 1222, 1066, 1036, 884, 809, 750, 635, 579, 512; Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{10}$ : C 17.74, H 1.49, N 41.38。Found (%): C 17.70, H 1.42, N 41.32; TOFMS (ESI):  $m/z(\text{M}-\text{H})$ 405.31。

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成反应

利用方法 A, 可通过相应的醇与氢化钠在四氢呋喃中与 HDNMNT 进行取代反应, 制备相应的 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑, 方法 A 为该反应的通用方法。方法 B 则直接利用试剂化的甲醇钠-甲醇溶液(乙醇钠-乙醇溶液)与 HDNMNT 在甲醇(乙醇)中进行取代反应, 制备 2-偕二硝甲基-5-甲氧基四唑(2-偕二硝甲基-5-乙氧基四

唑)。在通过 HANMNT 与甲醇钠制备 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑钠盐的过程中,加入与 HDNMNT 摩尔比为 1.2 : 1 的甲醇钠,发现产物中除了 HDNMNT 的钠盐外,还有另外一种未知化合物,该未知化合物经柱层析分离、酸化后,经红外、核磁和元素分析等手段表征。结果表明,该化合物为 2-偕二硝甲基-5-甲氧基四唑 (DNMMOT)。当甲醇钠的用量为 HDNMNT 的 2 倍量时,产物完全为 DNMMOT。利用乙醇钠,可合成出 2-偕二硝甲基-5-乙氧基四唑 (DNMEOT)。利用异丙醇和乙二醇在 NaH 作用下制备出异丙醇钠和乙二醇钠,采用方法 A 可合成出 2-偕二硝甲基-5-异丙氧基四唑 (DNMPOT)、2-(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙醇 (SDEH) 以及 1,2-双(2-偕二硝甲基四唑-5-氧基)乙烷 (DEH)。其中,SDEH 和 DEH 为乙二醇钠和 HDNMNT 反应的混合产物,可通过柱层析进行分离。

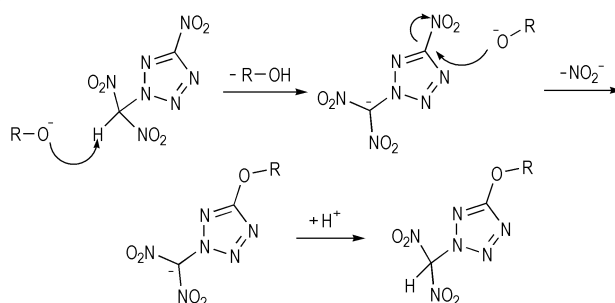
### 3.2 结构表征

红外光谱中,烷氧基的引入和硝基的离去,使得  $1510\text{ cm}^{-1}$  附近硝基的特征吸收峰消失,而在  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  之间出现了 C—H 伸缩振动的特征峰。核磁共振谱中,原料 HDNMNT 的  $^{13}\text{C}$  NMR 有两组信号峰,分别为四唑环上的 C(166.365) 和偕二硝甲基中的 C(131.680),烷氧基的引入,使得五种 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物中四唑环上 C 原子的化学位移向低场移动了 5~7,而偕二硝甲基中 C 原子的化学位移则变化不大。主要原因是 HDNMNT 中 C—NO<sub>2</sub> 和四唑环之间存在共轭作用,使得 HDNMNT 中四唑环上的 C 原子周围电子云密度较大,而伴随着烷氧基的引入,共轭作用减弱,C 原子上电子云密度减少,从而造成四唑环上 C 原子的化学位移增大。

### 3.3 反应机理

对反应过程和产物进行分析,推测该反应的机理可能为: HDNMNT 的酸性较强,首先和 1 分子的醇钠反应,脱去质子,生成 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑阴离子

(DNMNT<sup>-</sup>); 在硝基的强吸电子作用下, DNMNT<sup>-</sup> 结构中四唑环上的 C 原子带部分正电荷,易于被亲核试剂进攻,同时,另一分子醇钠中的烷氧负离子具有较强的亲核性,二者之间发生亲核取代反应,生成 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑阴离子和亚硝酸钠(酸化后,可使淀粉/KI 试纸变色); 后处理过程中,2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑阴离子结合质子,转化为 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑 (Scheme 2)。利用该反应,可通过醚键将偕二硝甲基四唑和其它含能基团相连,从而构建新型含能化合物。



Scheme 2

### 3.4 性能预估

采用密度泛函理论 (DFT) 的 B3LYP<sup>[7]</sup> 方法,在 6-31G(d,p) 基组水平上预估了 5 种化合物的密度、生成焓等,并利用 K-J 公式<sup>[8]</sup> 对五种化合物的爆速、爆压进行了预估,结果见表 1。由表 1 可知,五种 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物的爆速和爆压均低于 HMX, DEH 的爆速和爆压最高,与 RDX 基本相当,其它 4 种化合物则低于 RDX。

## 4 结论

以 HDNMNT 和醇钠为原料,首次合成出 5 种 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物 DNMMOT、DNMEOT、

表 1 2-偕二硝甲基-5-烷氧基四唑化合物的性能

Table 1 Properties of 2-dinitromethyl-5-alkoxytetrazole compounds

compd.	N <sup>1)</sup> / %	OB <sup>2)</sup> / %	$\rho^3)$ / g · cm <sup>-3</sup>	$\Delta_f H_f^{\circ}(\text{solid}, 298\text{ K})^4)$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	D <sup>5)</sup> / m · s <sup>-1</sup>	$p^6)$ / GPa
DNMMOT	41.17	-23.52	1.75	103.79	8311	30.68
DNMEOT	38.53	-44.01	1.67	44.59	7728	25.74
DNMPOT	36.20	-62.03	1.60	-1.03	7269	22.23
SDEH	35.89	-34.17	1.71	80.33	8171	29.24
DEH	41.38	-19.70	1.82	414.18	8676	34.39
RDX <sup>[9]</sup>	37.80	-21.60	1.82	92.6	8748	34.80
HMX <sup>[9]</sup>	37.80	-21.60	1.91	104.8	9059	39.20

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

DNMPOT、SDEH 以及 DEH, 产率分别为 91.6%、92.1%、91.7%、31.7% 以及 57.4%, 并对产物进行表征。推测反应机理为烷氧负离子对四唑环上碳原子的亲核取代反应。理论预测表明, DEH 的爆速和爆压与 RDX 基本相当, 其它四种化合物则低于 RDX。

#### 参考文献:

- [1] Klapötke T M, Sabaté C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 136-147.
- [2] Stierstorfer J, Klapötke T M, Hammerl A, et al. 5-Azido-1H-tetrazole-improved synthesis, crystal structure and sensitivity data [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2008, 634: 1051-1057.
- [3] LI Yu-chuan, LIU Wei, PANG Si-ping. 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.
- [4] 张敏, 葛忠学, 毕福强, 等. 2-倍二硝甲基-5-硝基四唑的合成与性能[J]. *含能材料*, 2013, 21(5): 688-690.
- [5] 毕福强, 许诚, 葛忠学, 等. 二硝甲基唑类含能化合物的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(1): 10-15.
- [6] BI Fu-qiang, XU Cheng, GE Zhong-xue, et al. Research progress in dinitromethylazole-based energetic compounds[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(1): 10-15.
- [7] Semenov V V, Kanischev M I, Shevelev S A, et al. Thermal ring-opening reaction of N-polynitromethyl tetrazoles: facile generation of nitrilimines and their reactivity, *Tetrahedron*, 2009, 65: 3441-3445.
- [8] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [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] SONG Jin-hong, ZHOU Zhi-ming, DONG Xiao, et al. Super-high-energy materials based on bis(2, 2-binitroethyl) nitramine [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 3201-3209.

## Synthesis of 2-Dinitromethyl-5-alkoxytetrazole

ZHANG Min, BI Fu-qiang, XU Cheng, GE Zhong-xue, LIU Qing, WANG Wei, WANG Bo-zhou

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

**Abstract:** Five novel 2-dinitromethyl-5-alkoxytetrazole compounds, 2-dinitromethyl-5-methoxytetrazole (DNMMOT), 2-dinitromethyl-5-ethoxytetrazole (DNMEOT), 2-dinitromethyl-5-isopropoxytetrazole (DNMPOT), 2-(2-dinitromethyl tetrazole-5-yloxy) ethanol (SDEH) and 1,2-bis(2-dinitromethyltetrazol-5-yloxy) ethane (DEH) were synthesized from the reaction of 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole (HDNMNT) with sodium alkoxide with yields of 91.6%, 92.1%, 91.70%, 31.7%, 57.4%, respectively. Their structures were characterized by IR, NMR, elemental analysis and HPLC-MS, and their detonation performances were predicted by B3LYB method. Results show that reaction mechanism is nucleophilic substitution between HDNMNT and sodium alkoxide. The detonation velocity and pressure of DEH estimated are  $8676 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  and 34.39 GPa, which can be compared to RDX.

**Key words:** 2-dinitromethyl-5-alkoxytetrazole; synthesis; reaction mechanism

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.015