

文章编号: 1006-9941(2016)01-0045-08

5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑和5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑的合成与理论研究

肖 啸¹, 姚二岗^{1,2}, 刘 庆¹, 丁可伟¹, 苏海鹏¹, 李陶琦¹, 张 敏¹, 葛忠学¹
(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以氨基胍碳酸氢盐与丙二酸为原料,经缩合-环化反应、重氮化-取代反应、氧化偶联反应和硝化反应分别合成出5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑(TNNT)和5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑(BTNAT)。用红外光谱、核磁共振、元素分析表征了它们的结构。进行了B3LYP/6-31G(d,p)基组水平下它们的全结构优化和自然键轨道(NBO)分析。用DSC测定了它们的分解温度。结果表明,10 °C·min⁻¹升温速率,氮气气氛条件下,TNNT和BTNAT的分解温度分别为135 °C和146 °C。

关键词: 5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑(TNNT); 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑(BTNAT); 硝化; 密度泛函理论
中图分类号: Tj55; O62 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.007

1 引 言

含能材料是武器系统的毁伤威力来源和动力能源,也是制约武器系统应用的关键因素。武器系统的不断发展和进步,对含能材料的性能要求也不断提高,其中高能低感成为近年来含能材料性能所追求的目标^[1-4]。理想的含能材料应包括以下特点:1)高能量;2)高密度;3)高爆速、爆压;4)热稳定性好;5)低感度。然而,高能量和低感度两方面通常是相互矛盾和对立的。例如,RDX、HMX、CL-20等高能材料使武器装备系统具有较大的毁伤威力,但安全性能下降。而TATB等钝感材料虽然使武器装备系统的安全性能大幅提升,却以损失毁伤威力为代价。因此,如何使高能量和低感度得到更好地融合和兼顾,成为新型含能材料研究领域的热点和挑战^[5-7]。

近年来,多硝基唑类化合物在含能材料领域具有良好的应用前景。典型的多硝基唑类化合物主要包括1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)、4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)

等。此类化合物分子中含有大量键能较高的N—N键、C—N键和致爆基团—NO₂,因而具有较高的生成焓和氧平衡;同时,由于芳杂环的稳定性较好,可以有效增强此类化合物对热、摩擦和撞击的耐受能力^[8-11]。三硝甲基唑类化合物具有致爆基团多、能量高、氧平衡高、稳定性高等特点,成为多硝基唑类化合物研究领域的热点之一。例如,2011年,Thotempudi V等^[12]报道了两种多硝基三唑类含能化合物5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑(TNNT)和5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑(BTNAT)的合成及性能,其氧平衡分别为+9.12%和-8.6%,实测密度分别为1.94 g·cm⁻³和1.83 g·cm⁻³,理论爆速(爆压)分别为8983 m·s⁻¹(35.51 GPa)和8964 m·s⁻¹(36.65 GPa),二者的爆轰性能优于TNT,与RDX基本相当,其撞击感度分别为9.0 J和1.5 J,前者较RDX和HMX的撞击感度低,后者较为敏感。此外,由于三硝甲基较强的吸电子作用,二者分子结构中唑环上1位N—H键上的氢原子具有较大的酸性,可以利用其酸性,以其作为阴离子与各种含能阳离子进行配对反应就可以形成具有高能低感特征的离子型含能化合物。此外,还可以通过对1位N—H键上的氢原子进行取代反应和进一步的含能化修饰,从而衍生出能量更高的一系列新型高能化合物。目前,国内尚未开展TNNT和BTNAT的合成研究。因此,本研究根据文献^[12]报道的方法合成了TNNT和BTNAT,并对其进行了差示扫描量热(DSC)分析,为其在含能材料

收稿日期: 2014-10-30; 修回日期: 2015-01-08

基金项目: 国防“973”计划(No. 613740102)

作者简介: 肖啸(1987-),男,助理工程师,主要从事高能量密度材料合成研究。e-mail: 358240234@qq.com

通信联系人: 葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料合成技术研究。e-mail: gzx204@sina.com

中的研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 材料及仪器

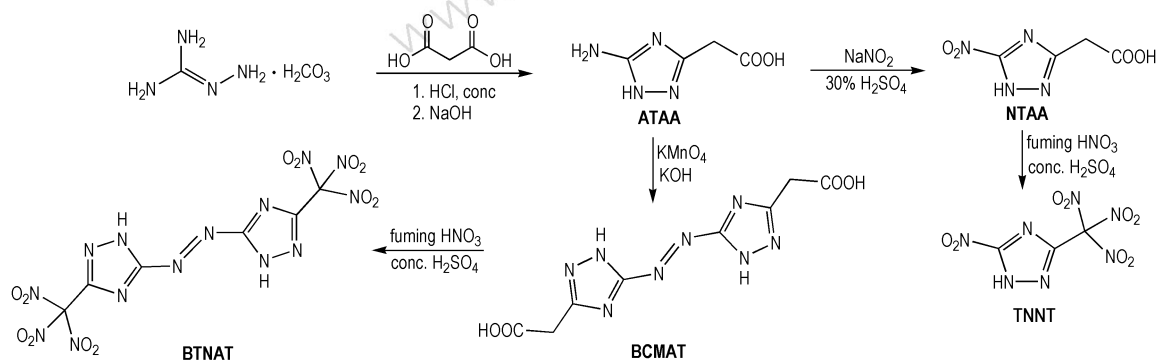
材料: 氨基胍碳酸氢盐、丙二酸, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钾、高锰酸钾, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 发烟硝酸, 自制; 二氯甲烷, 分析纯, 天津化学试剂三厂。

仪器: NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 NICOLET 公司; AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振波谱仪 (TMS 内标), 德国 BRUKER 公司; VARIO

EL III 型有机元素分析仪, 德国 ELEMENTAR 公司; 901 s 差式扫描量热仪, 美国 TA 公司。

2.2 合成路线

以氨基胍碳酸氢盐与丙二酸为原料, 经缩合-环化反应得到中间体 5-氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-3-乙酸 (ATAA); 经重氮化-取代反应得到中间体 5-硝基-1*H*-1, 2, 4-三唑-3-乙酸 (NTAA), 进而经硝化反应合成出目标化合物 TNNT; 中间体 ATAA 经氧化偶联反应得到中间体 5, 5'-双(羧甲基)-3, 3'-偶氮-1*H*-1, 2, 4-三唑 (BCMAT), 最后经硝化反应合成出目标化合物 BTNAT。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 [12]

2.2.1 5-氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-3-乙酸 (ATAA)

称取 30 g (0.2205 mol) 氨基胍碳酸氢盐、22.95 g (0.2205 mol) 丙二酸加入 500 mL 三口反应瓶中, 搅拌下缓慢滴加 25.85 g (0.255 mol) 36% 的浓盐酸。滴毕, 升温至 70℃ 并恒温反应 60 ~ 70 min。反应完成后冷却至 20℃, 然后向所得粘性反应物中加入 95 mL 溶有 22.58 g (0.5645 mol) 氢氧化钠的水溶液, 加热至 90 ~ 95℃ 反应 40 min, 然后冷却至 50 ~ 60℃。然后用 36% 的盐酸调节 pH 为 2 ~ 3, 并冷却至 5℃; 经过滤、干燥得白色固体; 然后用蒸馏水重结晶, 得白色固体粉末 14.09 g, 产率为 45% (文献值^[12]: 44% ~ 51%)。

m. p.: 187℃; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3463, 3425, 3338, 3114, 2714, 1686, 1597, 1557, 1516, 1378, 1263, 1194, 1108, 1060, 1005, 919, 826, 759, 682, 645, 587, 536; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 11.2484 br. s (1H, NH), 5.7960 br. s (2H, NH_2), 3.5915s (2H, CH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 170.953, 157.804, 153.892, 34.469; Anal. Calcd for $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, %: C 33.81, H 4.26,

N 39.42; Found, %: C 34.00, H 4.19, N 39.18。

2.2.2 5-硝基-1*H*-1, 2, 4-三唑-3-乙酸 (NTAA)

称取 41.4 g (600 mmol) 亚硝酸钠溶于 100 mL 蒸馏水中并加热至 50℃, 再取 8.52 g (60 mmol) 5-氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-3-乙酸溶于 50 mL 30% 硫酸溶液中, 并将所得溶液滴加至亚硝酸钠水溶液中。滴毕, 50℃ 恒温反应 1 h, 然后冷却至 25℃, 用 30% 硫酸溶液调节 pH 至 1, 搅拌至无二氧化氮冒出, 然后用乙酸乙酯萃取 (100 mL \times 3), 减压蒸除乙酸乙酯得淡黄色固体。将所得固体用蒸馏水重结晶, 得 4.13 g 淡黄色固体粉末, 产率为 40% (文献值^[12]: 42%)。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3437, 3278, 2979, 2925, 2732, 2482, 1940, 1695, 1562, 1539, 1494, 1438, 1393, 1341, 1314, 1268, 1229, 1165, 1051, 1026, 842, 816, 778, 690, 654; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 15.1378 br. s (1H, NH), 3.9831s (2H, CH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 169.373, 162.856, 153.458, 33.156; Anal. Calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$, %: C 27.92, H 2.34, N 32.55; Found, %: C 27.90, H 2.29, N 31.99。

2.2.3 5-硝基-3-三硝甲基-1,2,4-三唑(TNNT)

量取 4 mL 发烟硝酸和 5 mL 98% 浓硫酸加入 25 mL 反应瓶中,冰盐浴冷却至 0 °C,缓慢、分批加入 1 g (5.8 mmol) 5-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酸。加毕,室温下反应 15 h。反应完成后将所得反应混合物倒入 15 g 冰水中,用 30% 氢氧化钠溶液调节混合液酸碱性至 pH=8,再用浓盐酸调节混合液酸碱性至 pH=2~3;然后用二氯甲烷萃取(10 mL×3),无水硫酸镁干燥萃取液,经减压蒸除二氯甲烷得无色固体 0.67 g,产率为 42% (文献值^[12]: 44%)。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3444, 2960, 2924, 2853, 1705, 1600, 1570, 1465, 1379, 1283, 1261, 1088, 1020, 844, 801; ¹H NMR (CD₃CN, 500 MHz) δ : 9.401 s; ¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ : 156.64, 146.11, 121.01; ¹⁵N NMR (CD₃CN) δ : -37.58, -89.89, -131.51, -143.74, -146.15; Anal. Calcd for C₃H₇N₇O₈, %: C 13.70, H 0.38, N 37.27; Found, %: C 14.18, H 0.30, N 37.52。

2.2.4 5,5'-双(羧甲基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑(BXMAT)

称取 8.52 g (60 mmol) 5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酸、40 mL 蒸馏水加入到 250 mL 三口反应瓶中,搅拌形成悬浮液,然后滴加 40 mL 溶有 12 g (214 mmol) 氢氧化钾的水溶液,滴加过程持续 30~40 min;待反应体系变为透明后分批加入 8 g (50 mmol) 高锰酸钾。加毕,在 25~30 °C 下反应 2 h;反应完成后过滤并收集滤液,用 36% 盐酸调节 pH 至 1~1.5,析出黄色固体,经过滤、真空干燥得黄色固体粉末 14.29 g,产率为 85% (文献值^[12]: 84%)。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3467, 2994, 2923, 1623, 1596, 1541, 1446, 1372, 1283, 1190, 1095, 1043, 996, 963, 948, 843, 801; ¹H NMR (DMSO, 500 MHz) δ : 14.7364 br. s (2H, NH), 3.9126 s (4H, CH₂), 3.3965 br. s (2H, COOH); ¹³C NMR (DMSO, 125 MHz) δ : 169.498, 168.543, 152.375, 33.009; Anal. Calcd for C₈H₈N₈O₄, %: C 34.29, H 2.88, N 39.99; Found, %: C 34.17, H 2.32, N 39.92。

2.2.5 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑(BTNAT)

量取 12 mL 98% 浓硫酸和 10 mL 发烟硝酸加入

50 mL 反应瓶中,冰浴冷却至 -5~0 °C,缓慢、分批加入 1 g (3.57 mmol) 5,5'-双(羧甲基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑。加毕,缓慢升至室温,并继续反应 15 h。反应完成后,将所得反应混合物投入 30 g 冰水中,用 30% 氢氧化钠溶液调节混合液酸碱性至 pH=8,再用浓盐酸调节混合液酸碱性至 pH=2~3;过滤得黄色粉末状固体;收集滤液,用乙酸乙酯萃取并无水硫酸镁干燥,最后减压蒸除乙酸乙酯得黄色粉末状固体。将两次所得黄色固体合并,共计 0.693 g,产率为 42% (文献值^[12]: 55%)。

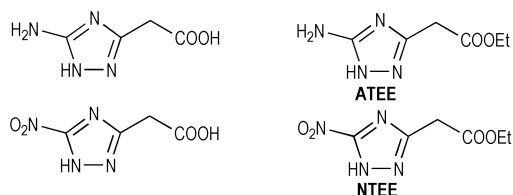
IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3443, 3125, 2994, 2923, 1743, 1623, 1596, 1541, 1446, 1372, 1283, 1241, 1190, 1095, 996, 948, 843, 801; ¹H NMR (DMSO, 500 MHz) δ : 5.062 s; ¹³C NMR (DMSO, 125 MHz) δ : 165.33, 149.15, 138.216; Anal. Calcd for C₆H₂N₁₄O₁₂, %: C 15.59, H 0.44, N 42.43; Found, %: C 15.42, H 0.39, N 41.96。

3 结果与讨论

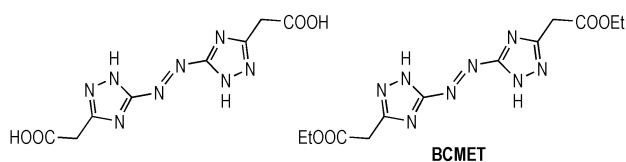
3.1 硝化反应体系的选择

据文献[13]报道,唑环上的乙酸基或乙酸乙酯基在硝酸或硝硫混酸体系中经硝化反应可转化为三硝甲基结构。因此,本研究分别考察了不同硝化反应前体和硝化剂种类对两种硝化反应的影响。本研究选择四种结构相似的三唑类化合物即 ATAA、5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酯(ATEE)、5-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酸(NTAA)和 5-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酯(NTEE)作为合成 TNNT 的前体(见 Scheme 2),其中 ATEE 和 NTEE 的合成方法可参照文献[14]。同样,选择 BCMAT 和 5,5'-双(甲基乙酯基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑(BCMET)作为合成 BTNAT 的前体(见 Scheme 3),其中 BCMET 的合成方法可参照文献[15]。

同时,选择工业硝酸、发烟硝酸和四种不同配比的硝硫混酸作为硝化剂,实验结果见表 1。



Scheme 2



Scheme 3

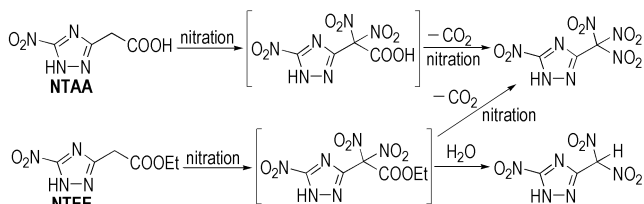
由表 1 可见,ATAA 和 ATEE 分别属于氨基取代的三唑类化合物,无论采用何种硝化剂,得到的都是混合物,且难以分离。究其原因,是由于硝化反应不仅可以发生在乙酸基或乙酸乙酯基的仲碳位置上,而且 5C

位的氨基活性较高,且易硝化生成 N-硝化副产物。当 ATAA 和 ATEE 分别经重氮化-取代反应转化为硝基取代的三唑类化合物时,由于排除了 N-硝化副反应的干扰,可以顺利得到目标化合物;此外,由表 1 可以看出,以 NTEE 作为硝化前体的反应收率明显低于 NTAA,这是因为乙酸乙酯基在硝化反应过程中脱羧能力较弱,从而生成大量的偕二硝甲基取代物和少量的三硝甲基取代物;而以 NTAA 作为硝化前体时,乙酸基在反应过程中更容易脱去羧基而继续被硝化,从而得到的只有三硝甲基取代物。NTEE 和 NTAA 的硝化反应式如 Scheme 4 所示。

表 1 不同硝化体系对硝化反应的影响

Table 1 Effect of different nitration system on the nitration reaction

nitration precursor	yield/%					
	98% nitric acid	100% nitric acid	mixed acid [V(98% H ₂ SO ₄) / V(100% HNO ₃)]			
			1 : 1	1.2 : 1	1.5 : 1	2 : 1
ATAA			oil mixture does not separate			
NTAA	<5	12	42	44	35	20
ATEE			oil mixture does not separate			
NTEE	<5	10	22	28	20	17
BCMAT	<5	22	33	42	40	30
BCMETS	<5	18	25	38	32	22



Scheme 4

同理, Scheme 4 所示机理同样适用于 BCMAT 和 BCMETS 的硝化体系,在此不再赘述。因此,以 NTAA 和 BCMAT 分别为硝化前体,硝硫混酸 [V(98% H₂SO₄) / V(100% HNO₃) = 1.2 / 1] 作为硝化剂是最合适的硝化体系。

3.2 后处理方式研究

实验过程中发现,如果完全按照文献[12]报道的实验步骤进行后处理,得到的产物经红外分析可发现明显的成盐特征,原因在于三唑环结构上的 1 位 N—H 键在强酸环境中可显弱碱性,能够与硝酸或硫酸发生反应从而形成离子盐结构,导致产物纯度不高。因此,本研究在后处理过程中增加了破坏离子盐结构的操作步骤,即首先用碱对反应混合物进行酸碱性调

节至体系 pH=8,然后再进行酸化,进而得到较为纯净的目标化合物。此外,这种后处理方式也是造成本研究产率较文献报道值低的原因。

3.3 量子化学计算

3.3.1 几何优化

采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[16-17],在 6-31G(d,p) 基组水平上对 TNNT 和 BTNAT 的结构进行了全优化,经振动频率分析发现无虚频,表明优化结构为势能面上的极小点,为稳定构型。优化后的几何构型及原子编号见图 1。键长、键角和二面角数据分别见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可见, TNNT 和 BTNAT 三唑环上的 C—N 键的键长均接近 C—N、C=N 和 N—N 键的标准键长(1.4720Å、1.2870Å 和 1.450Å),且各键长呈现出平均化,表明三唑环结构形成了共轭体系;三硝甲基单元中三个 C—N 键的键长较 C—N 键的标准键长要长,表明其键能较低,相对较弱。

3.3.2 自然键轨道分析及键离解能

对 TNNT 和 BTNAT 的优化构型进行自然键轨道(NBO)分析,所得 C、H、N 和 O 之间的键级以及热引发键的键离解能分别列于表 4 和表 5 中。

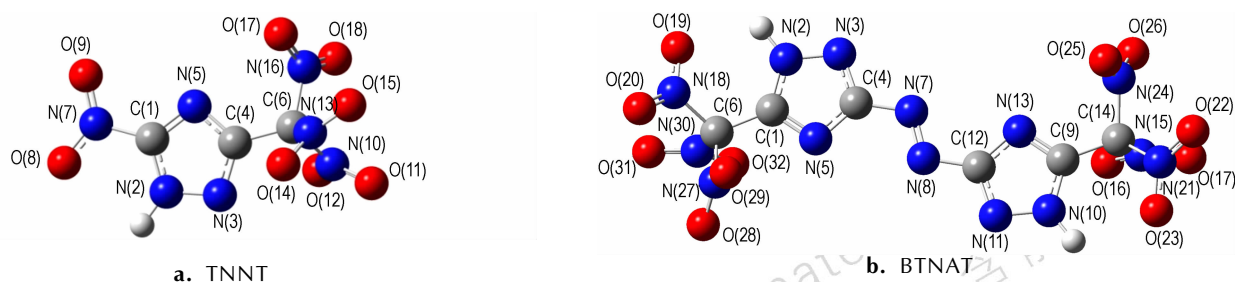


图 1 优化后 TNNT 和 BTNAT 的几何构型

Fig.1 The geometric configurations of TNNT and BTNAT after optimization

表 2 TNNT 的部分几何参数

Table 2 Selected geometric parameters for TNNT

bond	bond length/Å	bond	bond angle / (°)	bond	dihedral angle / (°)
C(1)—N(2)	1.3132	N(2)—C(1)—N(5)	109.4444	N(5)—C(1)—N(2)—N(3)	-0.0453
C(1)—N(5)	1.3610	N(2)—C(1)—N(7)	125.2783	N(7)—C(1)—N(2)—N(3)	179.8636
C(1)—N(7)	1.2480	N(5)—C(1)—N(7)	125.2772	N(2)—C(1)—N(5)—C(4)	-0.124
N(2)—N(3)	1.3768	C(1)—N(2)—N(3)	107.6294	N(7)—C(1)—N(5)—C(4)	-179.8541
N(3)—C(4)	1.3122	N(2)—N(3)—C(4)	107.6379	N(2)—C(1)—N(7)—O(8)	0.3001
C(4)—N(5)	1.3611	N(3)—C(4)—N(5)	109.4382	N(2)—C(1)—N(7)—O(9)	-179.683
C(4)—C(6)	1.4970	N(3)—C(4)—C(6)	125.2845	N(5)—C(1)—N(7)—O(8)	-179.9927
C(6)—N(10)	1.4801	N(5)—C(4)—C(6)	125.2773	N(5)—C(1)—N(7)—O(9)	0.0242
C(6)—N(13)	1.4799	C(1)—N(5)—C(4)	105.85	C(1)—N(2)—N(3)—C(4)	0.1942
C(6)—N(16)	1.4799	C(4)—C(6)—N(10)	109.4594	N(2)—N(3)—C(4)—N(5)	-0.2934
N(7)—O(8)		C(4)—C(6)—N(13)	109.5197	N(2)—N(3)—C(4)—C(6)	-179.8544
N(7)—O(9)	1.3100	C(4)—C(6)—N(16)	109.4665	N(3)—C(4)—N(5)—C(1)	0.267
N(10)—O(11)		N(10)—C(6)—N(13)	109.4363	C(6)—C(4)—N(5)—C(1)	179.8087
N(10)—O(12)		N(10)—C(6)—N(16)	109.4980	N(3)—C(4)—C(6)—N(10)	46.4338
N(13)—O(14)		N(13)—C(6)—N(16)	109.4474	N(3)—C(4)—C(6)—N(13)	-73.3935
N(13)—O(15)		C(1)—N(7)—O(8)	119.9977	N(3)—C(4)—C(6)—N(16)	167.1623
N(16)—O(17)		C(1)—N(7)—O(9)	120.0023	N(5)—C(4)—C(6)—N(10)	-133.0878
N(16)—O(18)		O(8)—N(7)—O(9)	119.9999	N(5)—C(4)—C(6)—N(13)	107.085

表 3 BTNAT 的部分几何参数

Table 3 Selected geometric parameters for BTNAT

bond	bond length/Å	bond	bond angle / (°)	bond	dihedral angle / (°)
C(1)—N(2)	1.3603	N(2)—C(1)—N(5)	110.448	N(5)—C(1)—N(2)—N(3)	-0.6108
C(1)—N(5)	1.3151	N(2)—C(1)—C(6)	125.9347	C(6)—C(1)—N(2)—N(3)	-175.7998
C(1)—C(6)	1.4852	N(5)—C(1)—C(6)	123.4335	N(2)—C(1)—N(5)—C(4)	0.4048
N(2)—N(3)	1.3352	C(1)—N(2)—N(3)	109.9487	C(6)—C(1)—N(5)—C(4)	175.7373
N(3)—C(4)	1.3379	N(2)—N(3)—C(4)	102.512	N(2)—C(1)—C(6)—N(18)	-37.8001
C(4)—N(5)	1.3650	N(3)—C(4)—N(5)	114.6623	N(2)—C(1)—C(6)—N(27)	-159.7653
C(4)—N(7)	1.3993	N(3)—C(4)—N(7)	117.5389	N(2)—C(1)—C(6)—N(30)	81.2111
C(6)—N(18)	1.5349	N(5)—C(4)—N(7)	127.7986	N(5)—C(1)—C(6)—N(18)	147.6033
C(6)—N(27)	1.5435	C(1)—N(5)—C(4)	102.4258	N(5)—C(1)—C(6)—N(27)	25.6381
C(6)—N(30)	1.5702	C(1)—C(6)—N(18)	114.2533	N(5)—C(1)—C(6)—N(30)	-93.3856
N(7)—N(8)	1.2586	C(1)—C(6)—N(27)	109.7293	C(1)—N(2)—N(3)—C(4)	0.5096
N(8)—C(12)	1.3993	C(1)—C(6)—N(30)	112.3328	N(2)—N(3)—C(4)—N(5)	-0.2686
C(9)—N(10)	1.3603	N(18)—C(6)—N(27)	108.4017	N(2)—N(3)—C(4)—N(7)	179.8841
C(9)—N(13)	1.3151	N(18)—C(6)—N(30)	104.6505	N(7)—C(4)—N(5)—C(1)	179.7467
C(9)—C(14)	1.4853	N(27)—C(6)—N(30)	107.1072	N(3)—C(4)—N(7)—N(8)	179.6059

续表 1

N(10)—N(11)	1.3351	C(4)—N(7)—N(8)	113.2776	N(5)—C(4)—N(7)—N(8)	-0.2184
N(11)—C(12)	1.3379	N(7)—N(8)—C(12)	113.2773	C(1)—C(6)—N(18)—O(19)	45.0438
C(1)2—N(13)	1.3650	N(10)—C(9)—N(13)	110.4477	C(1)—C(6)—N(18)—O(20)	-137.6526
C(1)4—N(15)	1.5703	N(10)—C(9)—C(14)	125.9458	N(27)—C(6)—N(18)—O(19)	167.734
C(1)4—N(21)	1.5349	N(13)—C(9)—C(14)	123.4246	N(27)—C(6)—N(18)—O(20)	-14.9624
C(14)—N(24)	1.5435	C(9)—N(10)—N(11)	109.9491	N(30)—C(6)—N(18)—O(19)	-78.2242
N(15)—O(16)	1.2136	N(10)—N(11)—C(12)	102.5124	N(30)—C(6)—N(18)—O(20)	99.0794
N(15)—O(17)	1.2164	N(8)—C(12)—N(11)	117.5377	C(1)—C(6)—N(27)—O(28)	-118.0017
N(18)—O(19)	1.2282	N(8)—C(12)—N(13)	127.8004	C(1)—C(6)—N(27)—O(29)	62.3332
N(18)—O(20)	1.2098	N(11)—C(12)—N(13)	114.6617	N(18)—C(6)—N(27)—O(28)	116.6029
N(21)—O(22)	1.2098	C(9)—N(13)—C(12)	102.426	N(18)—C(6)—N(27)—O(29)	-63.0622
N(21)—O(23)	1.2282	C(9)—C(14)—N(15)	112.3329	N(30)—C(6)—N(27)—O(28)	4.1896
N(24)—O(25)	1.2146	C(9)—C(14)—N(21)	114.2572	N(30)—C(6)—N(27)—O(29)	-175.4756
N(24)—O(26)	1.2154	C(9)—C(14)—N(24)	109.7236	C(1)—C(6)—N(30)—O(31)	26.1013
N(27)—O(28)	1.2154	N(15)—C(14)—N(21)	104.6477	C(1)—C(6)—N(30)—O(32)	-154.9014
N(27)—O(29)	1.2146	N(21)—C(14)—N(24)	108.4067	N(18)—C(6)—N(30)—O(31)	150.6006
N(30)—O(31)	1.2136	C(14)—N(15)—O(16)	115.4266	N(18)—C(6)—N(30)—O(32)	-30.4022
N(30)—O(32)	1.2164	C(14)—N(15)—O(17)	115.6204	C(4)—N(7)—N(8)—C(12)	179.8363

表 4 TNNT 的 Wiberg 键级及键离解能

Table 4 Wiberg bond orders and BDE of TNNT

bond	bond order	BDE ¹⁾ / kJ · mol ⁻¹	bond	bond order	BDE / kJ · mol ⁻¹
C(1)—N(2)	1.2321	-	C(1)—N(5)	1.4843	-
N(2)—N(3)	1.2614	-	N(3)—C(4)	1.4792	-
C(4)—N(5)	1.3232	-	C(4)—C(6)	1.0009	-
N(7)—O(8)	1.4657	-	N(7)—O(9)	1.5408	-
C(6)—N(10)	0.8200	109.06	C(6)—N(13)	0.8090	108.53
C(6)—N(16)	0.8328	110.31	N(10)—O(11)	1.5532	-
N(10)—O(12)	1.5452	-	N(13)—O(14)	1.5387	-
N(13)—O(15)	1.5465	-	N(16)—O(17)	1.5429	-
N(16)—O(18)	1.5500	-			

Note: 1) BDE is bond dissociation energy.

表 5 BTNAT 的 Wiberg 键级

Table 5 Wiberg bond orders of BTNAT

bond	bond order	bond	bond order	bond	bond order	BDE / kJ · mol ⁻¹
C(1)—N(2)	1.2162	C(4)—N(7)	1.1062	C(6)—N(18)	0.8365	112.76
C(1)—N(5)	1.4990	N(7)—N(8)	1.7669	C(6)—N(27)	0.8270	111.98
C(1)—C(6)	1.0084	C(9)—N(10)	1.2162	C(6)—N(30)	0.7884	111.21
N(2)—N(3)	1.2606	C(1)2—N(8)	1.1062	N(8)—C(12)	1.1062	-
N(3)—C(4)	1.4489	C(9)—N(13)	1.4990	N(10)—N(11)	1.2606	-
C(4)—N(5)	1.2740	C(9)—N(14)	1.0084	C(14)—N(24)	0.8270	111.98
C(12)—N(13)	1.2740	N(15)—O(17)	1.5460	C(14)—N(15)	0.7883	112.76
N(15)—O(16)	1.5542	N(11)—C(12)	1.4488	C(14)—N(21)	0.8366	111.21

由表 3 可见, TNNT 结构中 C(6)—N(10)、C(6)—N(13) 和 C(6)—N(16) 的和 BTNAT 结构中 C(6)—N(18)、C(6)—N(27)、C(6)—N(30)、C(14)—N(15)、C(14)—N(21)、C(14)—N(24) 键

级最小, 属于热解引发键, 均为三硝甲基中的 C—N 键, 表明三硝甲基唑类化合物不稳定的关键因素为三硝甲基结构中 C—NO₂ 的热裂解。随着温度的升高, 该键会首先发生断裂, 进而引发含能化合物的热分解。

此外,还可通过热裂解键的键离解能的大小来判断含能化合物的热稳定性。肖鹤鸣等^[18]认为计算所得热解引发键的键离解能(BDE)可作为稳定性的定量标准。若 $BDE > 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,认为达到基本要求;若 $BDE > 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,认为满足品优高能量密度材料的稳定性要求。由表 3 可以看出,TNNT 和 BTNAT 结构中三硝甲基上的三个热解引发键的 BDE 均大于 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,基本接近 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故可判断 TNNT 和 BTNAT 基本满足高能量密度材料的稳定性要求。

3.3.3 静电势分析

在 B3LYP 理论水平下,画出了 TNNT 和 BTNAT 的三维静电势分布示意图(图 2),蓝色部分表示正静电势,红色部分表示负静电势。从图 2 中可以看出,化合物的正静电势主要分布在三唑环周围,而 TNNT 中 C(1) 位所连 NO_2 以及 C(4) 位所连的三硝甲基和 BTNAT 中两个三唑之间以及 C(1) 位、C3 位所连的三硝甲基周围属于明显的负电荷区域。通常正电势越强,说明该区域电荷密度较低,故可以看出三唑环上的 N 原子易受亲核试剂进攻。Anton H 等^[19]认为在含能体系中,正的静电势强度要大于负的静电势强度。由计算结果可知,TNNT 和 BTNAT 的正静电势区域的静电势强度分别为 $82.634 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $67.864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,负静电势区域的静电势强度为 $-34.518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-34.602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,符合 Anton H 等对含能体系的定性判断。

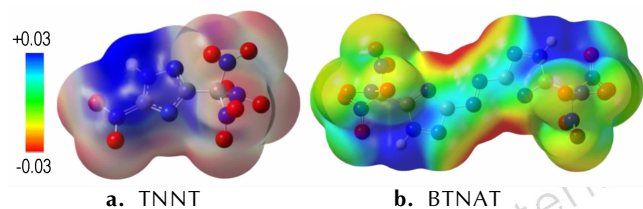


图 2 TNNT 和 BTNAT 的三维静电势分布示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of three-dimensional electrostatic potential distribution for TNNT and BTNAT

3.4 热稳定性

升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛,TNNT 和 BTNAT 的 DSC 曲线如图 3 所示。

由图 3 可见,TNNT 和 BTNAT 的 DSC 曲线没有明显的吸热峰,表明二者在整个温度范围内没有熔化过程;TNNT 和 BTNAT 的分解峰温分别为 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $146 \text{ }^\circ\text{C}$ (文献^[12]报道值 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)。此外,二者的分解温度均低于 TNT ($295 \text{ }^\circ\text{C}$)、RDX ($230 \text{ }^\circ\text{C}$) 和 HMX

($287 \text{ }^\circ\text{C}$)^[12],说明 TNNT 和 BTNAT 的热稳定性较差,尚需进行相关改性才能满足含能材料对热稳定性的要求。

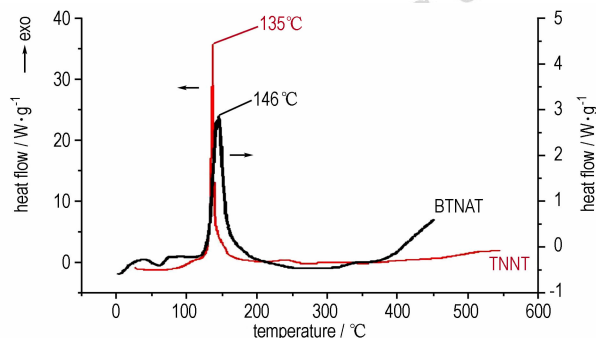


图 3 TNNT 和 BTNAT 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of TNNT and BTNAT

4 结论

(1) 以氨基胍碳酸氢盐和丙二酸为原料,经缩合-环化反应、重氮化-取代反应、氧化偶联反应和硝化反应分别合成出 5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑和 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑,并用红外光谱、核磁共振和元素分析对其进行了结构表征。

(2) 采用密度泛函理论,在 B3LYP/6-31G(d, p) 基组水平下对 5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑和 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑进行了全构型优化,并在优化构型基础上进行了自然键轨道(NBO)分析。

(3) DSC 分析结果表明:在升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛条件下 5-硝基-3-三硝甲基-1H-1,2,4-三唑和 5,5'-双(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑的分解温度分别为 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $146 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Joo Y H, Shreeve J M. High-density energetic mono- or bis(oxy)-5-nitroimidotetrazoles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 7320-7323.
- [2] Joo Y H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and Oxy-nitroimidotetrazolates[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15081-15090.
- [3] 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.
- [4] Fischer N, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. New energetic materials featuring tetrazoles and nitramines-synthesis, characterization and properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, 636: 735-749.

- [5] Holl G, Klapötke T M, Polborn K, et al. Structure and bonding in 2-diazo-4, 6-dinitrophenol (DNNP) [J]. *Propellants Expols Pyrotech*, 2003, 28: 153-156.
- [6] Katrizky A R, Sommen G L, Gromova A V, et al. Synthetic routs towards tetrazolium and triazoiom dinitromethylides [J]. *Chem Heterocycl Compd*, 2005, 41: 111-118.
- [7] Göbel M, Klapötke T M. Development and testing of Energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality [J]. *Adv Funct Matar*, 2009, 19: 347-365.
- [8] Puchala A, Belaj F, Bergman J, et al. On the reaction of 3,4-dihydropyrimidones with nitric acid. Preparation and X-ray structure analysis of a stable nitrolic acid [J]. *J Heterocycl Chem*, 2001, 38: 1345-1352.
- [9] Zeng Z, Gao H, Twamley B, et al. Energetic mono and dibasic 5-dinitromethyltetrazolates: synthesis, properties and particle processing [J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3819-3826.
- [10] Thottempudi V, Gao H, Shreeve J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1, 2, 4-triazoles: synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6464-6471.
- [11] Thottempudi V, Kim T K, Chung K H, et al. Synthesis and characterization of some polynitro imidazoles [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30: 2152-2154.
- [12] Abdel-Megeed A M, Abdul-Rahaman H M, Alkaramany G H, et al. Design, synthesis and molecular modeling study of acylated 1,2,4-triazole-3-acetates with potential anti-inflammatory activity [J]. *Eur J Med Chem*, 2009, 44: 117-123.
- [13] Alexander A P, Klapötke T M. Synthesis and characterization of 3,3'-bis (dinitromethyl)-5, 5'-azo-1 H-1, 2, 4-triazole [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637:1453-1457.
- [14] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [15] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1988, 37: 785-789.
- [16] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 38.
XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. Theoretical design for high energetic materials [M]. Beijing: Science Press, 2008: 38.
- [17] Anton H, Klapötke T M, Noth H, et al. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole azide, CHN(7) [J]. *Propellants, Expolsives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 165-173.

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

XIAO Xiao¹, YAO Er-gang^{1,2}, LIU Qing¹, DING Ke-wei¹, SU Hai-peng¹, LI Tao-qi¹, ZHANG Min¹, GE Zhong-xue¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065, China; 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an, 710065, China)

Abstract: 5-Nitro-3-trinitromethyl-1 H-1, 2, 4-triazole (TNNT) and 5, 5'-bis(trinitromethyl)-3, 3'-azo-1 H-1, 2, 4-triazole (BTNAT) were synthesized via condensation-cyclization, diazotization-substitution, oxidation-coupling and nitration reaction using aminoguanidinium hydrogen carbonate and malonic acid as raw materials, respectively. Their structures were characterized by IR spectrometry, NMR and elemental analyses. Their whole structure optimization and natural bond orbital (NBO) analysis were carried out at the B3LYP/6-31G (d, p) basis set level. Their decomposition temperature was measured by DSC. Results show that the decomposition temperature of TNNT and BTNAT under the conditions of 10 °C · min⁻¹ and N₂ atmosphere is 135 °C and 146 °C, respectively.

Key words: 5-nitro-3-trinitromethyl-1 H-1, 2, 4-triazole (TNNT); 5, 5'-bis(trinitromethyl)-3, 3'-azo-1 H-1, 2, 4-triazole (BTNAT); nitration; density functional theory (DFT)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.007