

文章编号: 1006-9941(2015)11-1099-04

两种新型 1-取代的 5-氨基四唑含能化合物的合成及性能

赵 坤, 刘祖亮, 马丛明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 2-氯-4-氨基吡啶为原料, 经硝化得到 2-氯-4-氨基-3,5-二硝基吡啶, 然后与 5-氨基四唑进行缩合反应得到新型含能化合物 2-(5-氨基-四唑-1-基)-4-氨基-3,5-二硝基吡啶(**1**), 收率 64%; 由 2-氨基-6-氯-3,5-二硝基吡啶与 5-氨基四唑缩合得到新型含能化合物 6-(5-氨基四唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(**2**), 收率 41%。采用核磁共振、红外、质谱、元素分析对化合物 **1** 和 **2** 进行了结构表征。计算了化合物 **1** 和 **2** 的爆速、爆压及氧平衡, 利用 TG 和 DSC 分析法研究了化合物 **1** 和 **2** 的热行为。结果表明, 化合物 **1** 和 **2** 具有相同的爆速、爆压及氧平衡, 其值分别为 $8.18 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 30.7 GPa 和 -62.9% 。化合物 **1** 的热失重在 $280 \sim 325 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内变化, 累计失重 71%, 热分解峰温为 $304.5 \text{ }^\circ\text{C}$; 化合物 **2** 的热失重在 $285 \sim 415 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内变化, 累计失重 65%, 初始分解温度为 $310.67 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 有机合成; 含能化合物; 热分解; 5-氨基四唑

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.012

1 引言

氨基四唑类化合物是一类重要的富氮杂环化合物, 在医学、农业及含能材料等领域应用广泛。在医学领域, 可用作抗过敏药、抗菌药^[1]及抗肿瘤药^[2]; 在农业方面, 可用作杀虫剂、除草剂及植物生长调节剂^[3]; 氨基四唑类含能化合物具有正生成焓高、密度高及热稳定性好的优点^[4-5], 表现出优良的爆轰性能及较好的安全性, 因而在含能材料领域可在一定程度上缓解传统 CHNO 类炸药能量与安全性的矛盾。

5-氨基四唑(5-ATZ)是一种受到广泛关注的氨基四唑类化合物。尤其在含能材料领域, 由 5-ATZ 可以制备偶氮四唑肼、5-氨基四唑胍等可以用于汽车安全气囊的气体发生剂^[6]; 5-ATZ 也可作为添加剂应用于低特征信号火箭推进剂中^[7]; 5-ATZ 还可作为配体以制备含能配合物, 如可用作起爆药的二银氨基四唑高氯酸盐等^[8]; 杜志明等^[9]优化了利用 5-ATZ 作为阳离子制备 5-氨基四唑硝酸盐的工艺, 产物表现出优良的表面性能及较低的吸湿性。

收稿日期: 2014-12-16; 修回日期: 2015-01-19

作者简介: 赵坤(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能化合物的合成及性能研究。e-mail: zkmlgr@126.com

通信联系人: 刘祖亮(1951-), 男, 博士生导师, 主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。e-mail: njstzl723@hotmail.com

2-氯-4-氨基-3,5-二硝基吡啶和 2-氨基-6-氯-3,5-二硝基吡啶分子中相邻硝基、氨基的结构有利于形成分子内及分子间氢键从而提高化合物的密度和熔点^[10], 而 5-ATZ 爆轰性能优良 ($D=8900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)^[5], 且感度低于黑索今(RDX)。因此, 本研究设计以两种吡啶类含能中间体与 5-ATZ 经缩合反应合成出两种耐热性较好的新型含能材料 2-(5-氨基-四唑-1-基)-4-氨基-3,5-二硝基吡啶(**1**)和 6-(5-氨基四唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(**2**) (Scheme 1), 为吡啶类及唑类含能材料的研究提供参考。

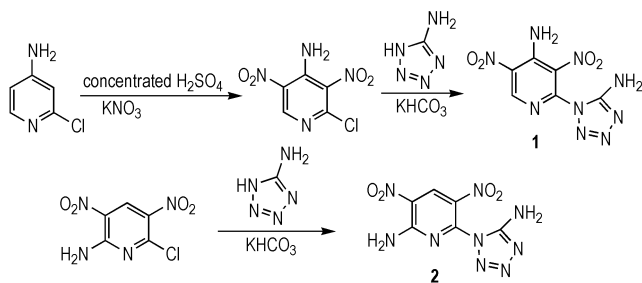
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2-氯-4-氨基吡啶, 上海嘉辰化工有限公司; 5-氨基四唑, 自制^[11]; 2-氨基-6-氯-3,5-二硝基吡啶, 自制^[12]; 无水乙醇, 硝酸钾, 碳酸氢钾均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 浓硫酸, 溧阳市东方化学试剂有限公司。

仪器: Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪(瑞士); 岛津 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪(日本); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(美国); X-4 熔点仪(温度未校正, 巩义市)。

2.2 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of 1 and 2

2.3 实验过程

2.3.1 2-氯-4-氨基-3,5-二硝基吡啶的合成

室温下,于 100 mL 三口烧瓶中加入 60 mL 98% 浓硫酸,磁力搅拌下缓慢加入 5.0 g (39 mmol) 2-氯-4-氨基吡啶,待其完全溶解后,于 30 min 内缓慢加入 11.8 g (117 mmol) 硝酸钾。继续搅拌 20 min 至溶液澄清,然后缓慢升温至 60 °C 恒温反应 5 h。停止反应,待反应体系冷却至室温后,搅拌下缓慢倒入碎冰中,大量橙色固体即刻析出,抽滤,冷水洗涤三次,将所得固体用丙酮/乙酸乙酯重结晶得黄色固体 5.5 g。收率: 65%; m. p. 105 ~ 108 °C (文献[13] m. p. 106 ~ 109 °C); $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.97 (s, 1H), 8.50 (s, 2H); IR (ν/cm^{-1}): 3441 (NH_2), 3401 (NH_2), 3341, 3295, 1621, 1525 (NO_2), 1465, 1355 (NO_2), 1254, 1211, 1131, 969, 891, 83; MS (ESI) m/z : 216.91 : 218.89 = 3 : 1 [M-H]。

2.3.2 2-(5-氨基-四唑-1-基)-4-氨基-3,5-二硝基吡啶(1)的合成

将 0.3 g (3.5 mmol) 5-氨基四唑溶于 15 mL 乙醇中,加入 0.35 g (3.5 mmol) KHCO_3 ,分批加入 2-氯-4-氨基-3,5-二硝基吡啶 0.77 g (3.5 mmol),室温下反应 4 h,大量黄色固体析出,过滤,将所得固体用甲醇/乙酸乙酯重结晶得黄色固体 0.6 g,收率 64%; 熔点 304 °C (dec.)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 9.02 (s, 2H, NH_2), 8.93 (s, 1H), 6.46 (br, 2H, NH_2)

$$F = 100 \times \frac{n(\text{O}) + n(\text{N}) - n(\text{H}) / 2n(\text{O}) + A/3 - n(\text{B}) / 1.75 - n(\text{C}) / 2.5 - n(\text{D}) / 4 - n(\text{E}) / 5}{M_w} - G \quad (2)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; F 为活度系数; M_w 为摩尔质量; $A=1$, 化合物具有芳香性; 否则, $A=0$; $n(\text{O})$ 为氧原子的数目; $n(\text{N})$ 为氮原子的数目; $n(\text{H})$ 为氢

tetrazole ring); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz): 152.44, 151.88, 150.73, 145.93, 124.63, 116.71; IR (ν/cm^{-1}): 3402 (NH_2), 3297 (NH_2), 3197 (C—H), 1614, 1575 (芳环), 1545 (NO_2), 1517, 1479, 1361 (NO_2), 1252, 1078, 973 (tetra-zole ring), 845, 785, 764, 716, 637; 元素分析: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_9\text{O}_4$ (%), 计算值(实测值): C, 26.97 (27.01); H, 1.89 (1.91); N, 47.19 (47.16); MS (ESI) m/z : 265.94 [M-H]。

2.3.3 6-(5-氨基四唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(2)的合成

将 0.3 g (3.5 mmol) 5-氨基四唑溶于 15 mL 乙醇中,加入 0.35 g (3.5 mmol) KHCO_3 ,分批加入 2-氨基-6-氯-3,5-二硝基吡啶 0.77 g (3.5 mmol),室温下反应 5 小时,过滤,柱层析分离(甲醇:乙酸乙酯=1:4),得黄色固体 0.39 g。收率 41%,熔点 310 °C (dec.)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 9.23 (s, 1H), 9.09 (s, 1H), 8.84 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz): 153.91, 143.68, 135.11, 129.13, 121.00; IR (ν/cm^{-1}): 3404 (NH_2), 3158, 3078 (C—H), 1629 (芳环), 1538 (NO_2), 1349 (NO_2), 965 (tetrazole ring), 839, 776, 610; 元素分析: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_9\text{O}_4$ (%), 计算值(实测值): C, 26.97 (27.03); H, 1.89 (1.92); N, 47.19 (47.14); MS (ESI) m/z : 265.95 [M-H]。

3 结果与讨论

3.1 爆轰性能计算

爆速与爆压是衡量炸药爆轰性能的传统指标,高爆速及高爆压标示着炸药将具有更大的威力;氧平衡表示炸药中的氧能够使炸药中的碳、氢完全爆燃的程度,炸药一般都是负氧平衡的,越高的氧平衡值甚至是零氧平衡将更有利于炸药的爆轰性能。Rothstein^[14]曾由公式(1)~(3)计算了多种 CHNO 类炸药的爆速及爆压,并与实测值比较,平均误差分别小于 $\pm 2.3\%$ 和 $\pm 5.5\%$,据此,由公式(1)~(3)计算了两种炸药及高能钝感炸药 TATB 的爆速、爆压,并由公式(4)计算了两种炸药及 TATB 的氧平衡,结果见表 1。

$$D = \frac{F - 0.26}{0.55} \quad (1)$$

原子的数目; $n(\text{B})$ 为将化合物完全转变为 CO_2 和 H_2O 之后剩余的氧原子数; $n(\text{C})$ 为碳氧双键 C=O 的数目; $n(\text{D})$ 为碳氧单键 C—O—R 的数目,其中

$R = -H, -NH_4$ 或 $-C$ 等; $n(E)$ 为硝酸根离子的数目, 包括硝酸酯或者硝酸盐; $G = 0.4$, 化合物为液体; $G = 0$, 化合物为固体; 由公式(2.1)计算得爆速, 根据公式(2.3)进一步计算爆压:

$$\rho = \frac{93.3D - 456}{10} \quad (3)$$

式中, ρ , 爆压, GPa; D 是由式(1)计算所得爆速, $km \cdot s^{-1}$ 。

依据公式(4)可计算 $C_aH_bO_cN_d$ 类炸药氧平衡:

$$OB = \frac{c - (2a + b/2)}{M} \times 16 \quad (4)$$

式中, OB 为炸药的氧平衡; 16 为氧的相对分子质量, $g \cdot mol^{-1}$; M 为炸药的相对分子质量, $g \cdot mol^{-1}$ 。

表 1 两种新型含能化合物及 TATB 的爆轰性能计算结果

Table 1 Computational detonation performances for two new energetic compounds and TATB

explosive	molecular formula	detonation velocity/ $km \cdot s^{-1}$	detonation pressure/GPa	oxygen balance/%
1	$C_6H_5N_9O_4$	8.18	30.7	-62.9
2	$C_6H_5N_9O_4$	8.18	30.7	-62.9
TATB	$C_6H_6N_6O_6$	7.87	27.8	-55.8

由表 1 可知, 与 TATB 对比, 两种新型含能化合物的爆速及爆压相同, 分别为 $8.18 km \cdot s^{-1}$ 、 $30.7 GPa$, 略优于 TATB; 氧平衡皆为 -62.9% , 比 TATB 略差。

3.2 热性能

在 N_2 流速为 $30 mL \cdot min^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ C \cdot min^{-1}$, 升温区间为 $50 \sim 500 \text{ }^\circ C$ 条件下得到了两种新型含能化合物的 DSC 和 TG 曲线, 如图 1、图 2 所示。

由图 1 可以看出, 化合物 1 的 DSC 曲线上有一个尖锐放热峰, 峰值温度为 $304.5 \text{ }^\circ C$, 曲线积分得其分解热为 $279.16 kJ \cdot mol^{-1}$; TG 曲线表明, 化合物 1 的热失重主要发生在 $280 \sim 325 \text{ }^\circ C$, 共失重 71% 。

由图 2 可以看出, 化合物 2 的 DSC 曲线上有两个放热峰, 可能是由于其热分解分为两个过程, 第一个峰为放热尖峰, 峰值温度为 $310.67 \text{ }^\circ C$, 第二个峰为放热宽峰, 峰值温度为 $364.67 \text{ }^\circ C$, 曲线积分得其分解热分别为 $235.52 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $119.08 kJ \cdot mol^{-1}$, 共计 $354.60 kJ \cdot mol^{-1}$; TG 曲线表明, 化合物 2 的热失重分为两个阶段, 第一个阶段为: $285 \sim 324 \text{ }^\circ C$, 失重 41.5% ; 第二个阶段为 $324 \sim 415 \text{ }^\circ C$, 失重 23.5% , 共失重 65% 。两种化合物的 TG 曲线与 DSC 曲线一致。比较可以得出, 化合物 2 的耐热性能更好, 热分解放热量也更高。

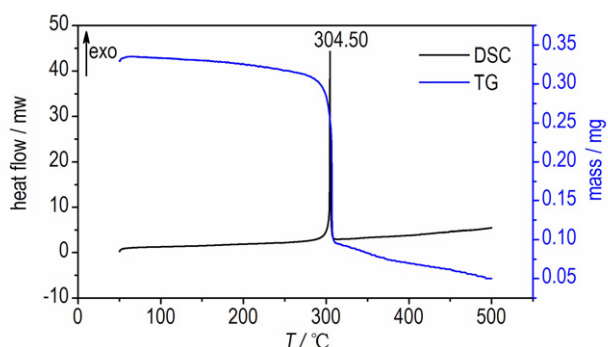


图 1 2-(5-氨基-四唑-1-基)-4-氨基-3,5-二硝基吡啶(1)的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of 2-(5-amino-tetrazol-1-yl)-3,5-dinitro-pyridin-4-ylamine

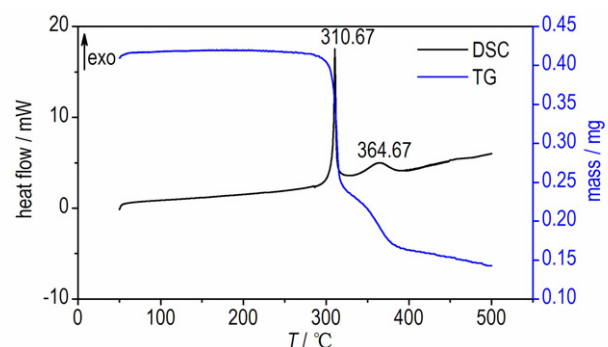


图 2 6-(5-氨基四唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(2)的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 2 TG and DSC curves of 6-(5-amino-tetrazol-1-yl)-3,5-dinitro-pyridin-2-ylamine

4 结论

(1) 设计合成出两种新型含能化合物 2-(5-氨基-四唑-1-基)-4-氨基-3,5-二硝基吡啶(1)和 6-(5-氨基四唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(2), 利用核磁、质谱及红外对其进行了结构表征。

(2) 计算得知, 两种化合物具有相同的爆速、爆压及氧平衡, 其值分别为 $8.18 km \cdot s^{-1}$, $30.7 GPa$ 和 -62.9% 。利用 TG 和 DSC 热分析法研究了两种化合物的热性能, 化合物 1 的热分解峰值温度为 $304.50 \text{ }^\circ C$, 热失重温度变化范围为 $280 \sim 325 \text{ }^\circ C$, 共失重 71% ; 化合物 2 的初始分解温度为 $310.67 \text{ }^\circ C$, 热失重温度变化范围为 $285 \sim 415 \text{ }^\circ C$, 共失重 65% 。两种含能化合物都具有良好的热稳定性及放热量。

参考文献:

- [1] Davood H, Mahmoud N, Hesam S, et al. Ultrasound-promoted

- regioselective synthesis of 1-aryl-5-amino-1H-tetrazoles[J]. *Synlett*, 2012, 23(19): 2795–2798.
- [2] Ali R M A, Mahmoud N. Synthesis of 5-arylamino-1H(2H)-tetrazoles and 5-amino-1-aryl-1H-tetrazoles from secondary arylcyanamides in glacial acetic acid: a simple and efficient method[J]. *Turk J Chem*, 2009, 33(2): 267–280.
- [3] Jursic, B S, Leblanc, B W. Preparation of tetrazoles from organic nitriles and sodium azide in micellar media[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1998, 35(2): 405–408.
- [4] 黄海丰, 周智明, 孟子晖, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 152–163.
HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming, MENG Zi-hui, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 152–163.
- [5] 李芳, 杜志明. 氨基四唑含能化合物研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2481–2485.
LI Fang, DU Zhi-ming. Progress in energetic aminotetrazole compounds[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(11): 2481–2485.
- [6] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis characterization and thermal behaviour of guanidineum-5-aminotetrazolate (GA): a new nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181–188.
- [7] Neidert, J B, Scheffee, R S, Bowman, G T, et, al. Double base propellant containing 5-aminotetrazole; US 6228192[P]. 1999.
- [8] Charles T R, Glendale A. Di-silver aminotetrazole perchlorate; US 3663553[P]. 1972.
- [9] 王盟盟, 杜志明, 赵志华, 等. 5-氨基四唑硝酸盐的合成工艺优化及结构表征[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 17–21.
- WANG Meng-meng, DU Zhi-ming, ZHAO Zhi-hua, et al. Optimization of synthesis process and structural characterization of 5-ATN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 17–21.
- [10] 侯可辉, 刘祖亮, 成健, 等. 2-氨基-4-硝基咪唑及其衍生物的合成及热分解研究[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 289–291.
HOU Ke-hui, LIU Zu-liang, CHEN Jian, et al. Synthesis and thermal behaviour of 2-amino-4-nitroimidazole and its derivative[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 289–291.
- [11] 胡免, 杨红伟, 程广斌, 等. 新法合成 5-氨基四唑[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 269–271.
HU Huan, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin, et al. New synthesis route of 5-aminotetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 19(3): 269–271.
- [12] 马丛明, 侯可辉, 姚其正, 等. 一种有效制备 2-氨基-3,5-二硝基-6-氯吡啶及其衍生物的方法[J]. 有机化学, 2013, 34(3): 584–588.
MA Cong-ming, HOU Ke-hui, YAO Qi-zheng, et al. A convenient preparation method for 2-amino-3,5-dinitro-6-chloropyridine and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 34(3): 584–588.
- [13] MA Cong-ming, LIU Zu-liang, YAO Qi-zheng, et, al. Synthesis of new substituted 4-amino-3,5-dinitro-pyridine derivatives[J]. *Chin J Chem*, 2013, 31(10): 1299–1304.
- [14] Rothstein L R, Petersen R. Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure[J]. *Propellants and Explosives*, 1979, 4(3): 56–60.

Synthesis and Performance of Two New 1-Substituted 5-Aminotetrazole Energetic Derivatives

ZHAO Kun, LIU Zu-liang, MA Cong-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2-Chloro-3,5-dinitro-pyridin-4-amine was obtained by the nitration of 2-chloropyridin-4-amine as raw material, followed by condensation with 5-aminotetrazole, to give new 2-(5-amino-tetrazol-1-yl)-3,5-dinitro-pyridin-4-ylamine (**1**) in yield of 64%. The new energetic compound 6-(5-amino-tetrazol-1-yl)-3,5-dinitro-pyridin-2-ylamine (**2**) was synthesized by condensation of 6-chloro-3,5-dinitro-pyridin-2-amine with 5-aminotetrazole in yield of 41%. The structures of compounds **1** and **2** were characterized by ¹H NMR, IR, MS and elemental analysis. Thermal behaviors of compounds **1** and **2** were studied by TG and DSC. The detonation velocity, detonation pressure and oxygen balance for compounds **1** and **2** were calculated. Results show that compounds **1** and **2** have same detonation velocity, detonation pressure and oxygen balance with the values of 8.18 km · s⁻¹, 30.7 GPa and -62.9%, respectively. The mass loss of compound **1** in the temperature range of 280–325 °C is 71%, while its decomposition temperature is 304.50 °C. The mass loss of compound **2** in the temperature range of 285–415 °C is 65%, while its initial decomposition temperature is 310.67 °C.

Key words: organic synthesis; energetic compounds; thermal behavior; 5-aminotetrazole

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.012