

文章编号:1006-9941(2023)11-1090-07

3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇(BOD)的水解反应机理与合成工艺

薛达¹,王小军²,徐子帅²,王守飞²,李永祥¹,刘威³,曹端林¹

(1.中北大学化学与化工学院,山西太原030051;2.甘肃银光化学工业集团有限公司,甘肃银光730900;3.中北大学环境与安全工程学院,山西太原030051)

摘要: 通过理论计算的方法探究了3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯(BOM)的中间体3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇乙酸酯(BODM)水解生成3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇(BOD)的反应机理,采用单因素实验和正交实验优化了合成工艺,并通过单晶检测、X射线衍射(XRD)、红外光谱分析(FTIR)、核磁共振、差示扫描量热法(DSC)等对BOD的结构和性能进行分析测试。结果发现,其反应机理为BODM中的一[O]—中的孤对电子与H₂O中的H形成OH...O氢键,随后—[O]—[C=O]—中的O—C键断裂,H₂O中的H和—OH分别与—[O]—和—[C=O]—成键形成—OH和—COOH基团。并发现BOD的晶体属于单斜晶系,空间群为C2/c,晶胞夹角 $\alpha=90^\circ$, $\beta=105.361(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$,晶胞体积 $v=774.9(2)\text{ \AA}^3$,密度 $\rho=1.698\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,其熔点和分解峰温分别为197.18℃和278.37℃。单因素实验结果表明,随着反应时间和溶剂的增加,BOD的得率先上升后趋于稳定;随着反应温度的增加,BOD的得率先缓慢上升后快速下降;随着BODM与碳酸钾的摩尔比的增加,BOD的得率先上升后下降。此外,通过正交实验优化了工艺条件,结果显示45℃下,BODM在碳酸钾的甲醇溶液中水解反应8h,其中BODM与碳酸钾的摩尔比为15:1,得率为94%。研究为BOD的放大及规模化生产提供了理论基础与实验参考。

关键词: 3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇;水解反应机理;熔铸炸药载体;工艺优化

中图分类号:TJ55;O63

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023108

0 引言

熔铸炸药是一种将液相载体炸药和固体高能炸药以熔融态进行铸装的混合炸药,具有加工工艺简单、成型时间短、可在战时快速补充等优点,因而成为目前世界上应用最为广泛的军用混合炸药之一^[1-5]。理想的熔铸炸药载体需要具备密度高、熔点低、能量高、感度低、力学性能良好、蒸汽压低、工艺绿色等特点。目前,我国最常用的熔铸炸药载体是梯恩梯(TNT),但由于其存在渗油、缩孔、有毒、能量低等缺陷^[6-7],难以满足新型熔铸炸药载体的发展需求,面临淘汰^[8]。

收稿日期:2023-05-08;修回日期:2023-07-04

网络出版日期:2023-08-15

基金项目:山西省青年科技研究基金(202103021223179)

作者简介:薛达(1996-),男,硕士,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:1191329505@qq.com

通信联系人:曹端林(1963-),男,教授,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:cdl@nuc.edu.cn

刘威(1992-),男,讲师,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:1104054142@st.nuc.edu.cn

为了寻求能够替代TNT的性能更加优异的熔铸炸药载体,近年来各国学者开展了广泛的研究^[9-12]。其中,美国陆军研究实验室报道的3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯(BOM)^[13]是新型熔铸炸药载体的典型代表,因其具有优异的高能钝感性能而被评为2018年美国陆军十大创新技术之一^[14]。BOM的熔点为84.5℃,与TNT相当。密度(1.832 g·cm⁻³)和爆速(8180 m·s⁻¹)及爆压(29.4 GPa)显著高于TNT(密度:1.65 g·cm⁻³;爆速:6950 m·s⁻¹;爆压:20.5 GPa)。撞击感度为8.7 J,摩擦感度为282 N,其安全性能优于黑索今(RDX,撞击感度:6.2 J;摩擦感度:156 N)。因此,BOM被认为是一种相对安全的材料,在熔铸炸药领域有望作为TNT的替代品^[15-20]。目前,BOM主要以二氨基乙二肼为原料通过三步合成法来制备^[13],其中间产物3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇乙酸酯(BODM)通过水解反应生成3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇(BOD)是合成BOM的关键步骤之一。然而,目前有关该水解反应工艺的研究相对匮乏,尤其是其制备机理尚不明确,相关文献^[13,21]仅

引用本文:薛达,王小军,徐子帅,等.3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲醇(BOD)的水解反应机理与合成工艺[J].含能材料,2023,31(11):1090-1096.

XUE Da, WANG Xiao-jun, XU Zi-shuai, et al. Hydrolysis Mechanism and Synthesis Technology of 3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylldimethanol (BOD)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1090-1096.

对其制备方法进行了报道,而对其合成机理及工艺的研究尚未开展,亟待开展BOD的合成工艺研究。

本研究对BODM通过水解反应制备BOD进行了系统的研究,首次报道了BOD的单晶结构,通过过渡态搜索,对水解反应的机理进行了分析,探究了BOD的制备工艺,通过正交实验优化了工艺条件,期望对BOD进一步的研究提供参考,同时也对后续BOM的放大和规模化生产提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、无水碳酸钾,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二氨基乙二肼,上海毕得医药科技有限公司;乙酰氧基乙酰氯,安耐吉化学;甲醇,上海麦克林生化科技有限公司;发烟硝酸,成都科隆化学品有限公司,以上均为分析纯;去离子水,实验室自制。

仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;Therm Fisher Nicolet 1S5型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;Bruker-DRX400型超导核磁共振仪,瑞士布鲁克公司;X6型精密熔点测定仪,北京中仪博腾科技有限公司;Bruker-SMART型X射线衍射仪,瑞士布鲁克公司;Bruker APEX-II CCD型单晶衍射仪,瑞士布鲁克公司;差示扫描量热仪,德国耐驰仪器公司。

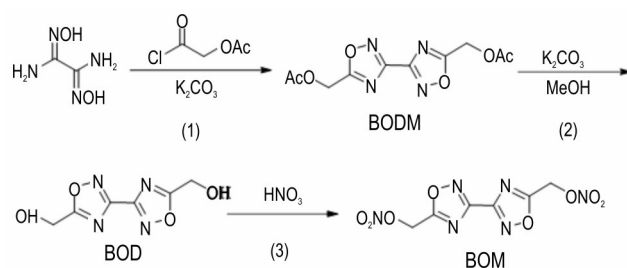
1.2 BOD的制备^[13]

参考文献[13],向三口烧瓶中依次加入BODM(3.0 g, 10.64 mmol),碳酸钾(0.147 g, 1.064 mmol)和90 mL甲醇。将反应物在45 °C下搅拌反应8 h,然后减压蒸馏得到粗品。加入20 mL去离子水搅拌30 min,过滤收集固体,在60 °C下烘干过夜,得到白色固体,为BOD,得率为94%,纯度为99%。

BOM的合成:以二氨基乙二肼为原料,经过环化脱水缩合反应得到BODM,经过水解反应得到BOD,经过硝化反应得到最终产物BOM。具体合成路线如Scheme 1所示。

1.3 BOD水解反应机理

采用密度泛函理论(DFT)^[22]的方法,在B3LYP/def2svp的水平上对BOD水解反应中可能的过渡态、中间体及产物的分子结构进行优化和振动分析计算,确认了过渡态结构振动频率分析只存在一个虚频,内



Scheme 1 Synthesis route of BOM

禀反应坐标(IRC)反应路径连接的是反应物和产物,用于确认过渡态的准确性。在同样基组下优化反应物和产物,得到振动频率分析无虚频的分子结构,此结构为能量的最低点。活化能的计算如式(1)^[23]:

$$\Delta H = H_{TS} - H_R \quad (1)$$

式中, ΔH 为化学反应焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_{TS} 为过渡态焓的总量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_R 为反应物焓的总量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在DFT计算过程中得到其焓、热能和吉布斯自由能等数据用于计算活化能。反应中的速率常数K由Eyring方程^[23]计算得出(式(2)):

$$K = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{1-n} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right)} \quad (2)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, $1.38064 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.6260696 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; T 为温度,298~500 K; n 为总反应的计算系数; P^0 为压力, $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$; R 为摩尔气体常数, $8.31480 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。 ΔS^\ddagger 为过渡态和反应物的熵变, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^\ddagger 为过渡态和反应物的焓变, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

1.4 BOD的的制备工艺优化

采用单因素实验探究了BODM水解制备BOD反应中,BODM与碳酸钾的摩尔比、反应时间、反应温度、溶剂甲醇的用量对BOD得率的影响,根据单因素实验结果,选取合适的因素水平进行正交实验,探究较优的工艺条件。

1.5 BOD的表征与测试

单晶检测:布鲁克公司的Bruker APEX-II CCD衍射仪,测试温度150 K,晶体结构通过Olex2软件的SHELXT^[24]结构解析程序以固有相位法解出,并采用全矩阵最小二乘法通过SHELXL软件包进行精修。

核磁共振:布鲁克公司的Bruker-DRX400型超导核磁共振仪测试BOD的氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR),氘代试剂采用二甲基亚砜(DMSO)。

红外光谱:赛默飞世尔科技公司的Therm Fisher Nicolet 1S5型傅里叶变换红外光谱仪,采用KBr压片测试,测试波数范围400~4000 cm^{-1} 。

X射线衍射:布鲁克公司的Bruker-SMART型X射线衍射仪,测试靶材为铜靶,测试角度 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

DSC测试:耐驰仪器公司的差示扫描量热仪,升温速率为 $5, 10, 15, 20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围 $0\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 4.87 (s, 4H), 6.16 (s, 2H); ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 178.50, 156.94, 52.74; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3334 (m), 2928 (w), 2853 (w), 1576 (m), 1430 (m), 1248 (m), 1200 (m), 1080 (s), 979 (m), 896 (m), 732 (m), 688 (m)。其中 $\nu=3334\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基(缔合)的伸缩振动峰, $\nu=2928\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基($-\text{CH}_2$)的对称伸缩振动峰, $\nu=2853\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基($-\text{CH}_2$)的反对称伸缩振动峰。DSC ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$): 278.37°C (dec.)

将BOD溶于 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液,在室温下缓慢挥发得到其单晶,在Bruker APEX-II CCD衍射仪上进行测试。晶体数据见表1,单晶图和晶胞堆积图如图1所示。可知BOD晶体属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$,晶胞参数为 $a=15.0958(16)\text{ \AA}$, $b=4.1594(5)\text{ \AA}$, $c=12.799(3)\text{ \AA}$, $\alpha=90^{\circ}$, $\beta=105.361(7)^{\circ}$, $\gamma=90^{\circ}$, $V=774.9(2)\text{ \AA}^3$, $z=4$ 。在BOD分子中,1,2,4-噁二唑环是共面的,并且醇羟基相对于环采用反式构型。C3原子几乎与环共面(原子到平均平面的距离为 $0.0258(4)\text{ \AA}$), $\text{C}(3)-\text{O}(2)$ 键稍微扭曲出平面,扭转角 $\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{O}(2)$ 为 $166.2(12)^{\circ}$, $\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{O}(2)$ 为 $-14.5(2)^{\circ}$ 。

2.2 BOD水解机理

通过密度泛函理论(DFT)的方法,在B3LYP/def2svp的水平上计算了BODM水解生成BOD的过渡态,得到了过渡态的结构、能量、振动频率等信息,最终得到BODM水解生成BOD反应的活化能,结果如图2所示,水解反应机理如图3所示。可以看出在水解反应中,首先由BODM中的一 $[\text{O}]$ —中的孤对电子与 H_2O 中的H形成 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键,随后 $-\text{O}-[\text{C}=\text{O}]$ —中的 $\text{O}-\text{C}$ 键断裂, H_2O 中的H和OH键距离由稳态的 0.971 \AA (图3 R3)增加到 1.167 \AA (图3 TS3)。 H_2O 中的H和OH键分别于 $-\text{O}-$ 和 $-\text{C}=\text{O}-$ 成键形成 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团。由R3到P3的正向反应活化能为 $179.565\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,其逆向反应的活化能为

表1 BOD的晶体数据

Table 1 Crystal data of BOD

formula	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
CCDC	2259000
formula weight	198.15
temperature / K	150.00
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
$a / \text{\AA}$	15.0958(16)
$b / \text{\AA}$	4.1594(5)
$c / \text{\AA}$	12.799(3)
$\alpha / (^{\circ})$	90
$\beta / (^{\circ})$	105.361(7)
$\gamma / (^{\circ})$	90
volume / \AA^3	774.9(2)
z	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.698
μ / mm^{-1}	0.145
F(000)	408
radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$)
2θ range for data collection / ($^{\circ}$)	5.598–53.134
reflections collected	3575
independent reflections	790 [$R_{\text{int}}=0.0463$, $R_{\text{sigma}}=0.0460$]
data/restraints/parameters	790 / 0 / 65
goodness-of-fit on F^2	1.139
final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0437$, $wR_2=0.1170$
final R indexes [all data]	$R_1=0.0443$, $wR_2=0.1174$

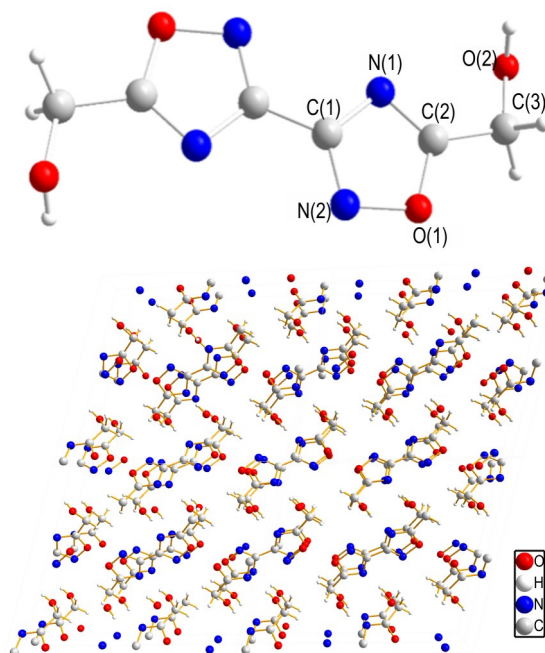


图1 BOD的单晶图和晶胞堆积图

Fig. 1 Single crystal diagram and cell stacking diagram of BOD

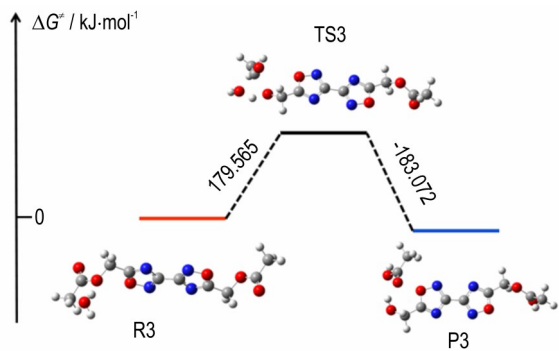


图2 水解反应中的反应物、过渡态和产物

Fig. 2 Reactants, transition states, and products in a hydrolysis reaction

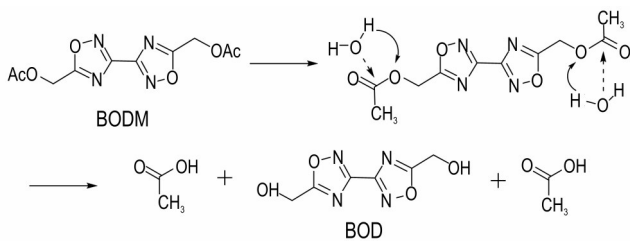


图3 水解反应机理示意图

Fig.3 Schematic diagram of hydrolysis reaction mechanism

$183.072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 逆向反应的活化能大于正向反应的活化能, 正向反应进行较为容易。但由于二者之间相差仅为 $3.507 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应存在可逆性, 水解和脱水加成反应可同时存在。

2.3 BOD 工艺优化

2.3.1 BODM与碳酸钾的摩尔比对得率的影响

在反应温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 48 h , 溶剂甲醇为 10 mL 的条件下, 探究不同 BODM 与碳酸钾摩尔比对 1 g BODM 反应生成 BOD 得率的影响, 其中 BODM 与碳酸钾的摩尔比分别为 $2:1, 6:1, 10:1, 14:1, 15:1, 18:1, 20:1$, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出随着 BODM 与碳酸钾摩尔比的增加, BOD 的得率呈现出先增加后减少的趋势, BODM 与碳酸钾的最佳摩尔比为 $15:1$ 。分析认为这可能是由于摩尔比为 $15:1$ 时刚好完全反应, 继续增加摩尔比, 会使反应体系中碳酸钾用量过高, 从而与其它物质反应生成副产物, 使得率降低。

2.3.2 反应时间对得率的影响

在反应温度为 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, BODM 与碳酸钾摩尔比为 $15:1$, 溶剂甲醇为 20 mL 的条件下, 探究不同的反应时间 ($2, 4, 8, 12, 16, 24, 36, 48, 60, 72 \text{ h}$) 对 1 g BODM 反应生成 BOD 得率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出在 $0\sim 8 \text{ h}$ 内, 随着反应时间的增加, 得率逐步上升, 反应时间为 8 h , 反应完全, 得率最大; 在

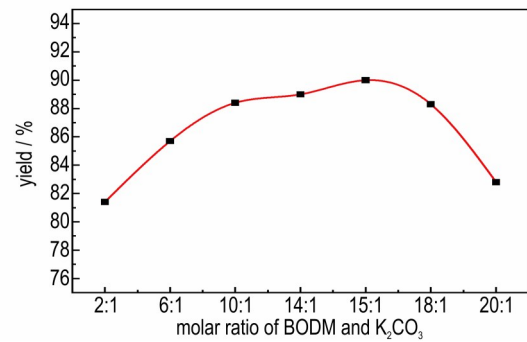


图4 BODM与碳酸钾的摩尔比对BOD得率的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of BODM to potassium carbonate on yield of BOD

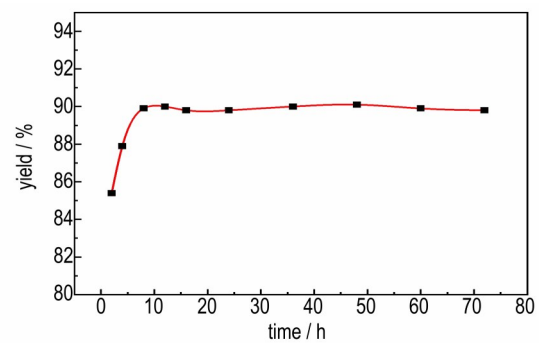


图5 反应时间对BOD得率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on yield of BOD

$8\sim 72 \text{ h}$ 内, 随着反应时间的增加, 得率曲线较为平稳。说明在温度为 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶剂为 20 mL 的条件下, 8 h 的时间已经足够完全反应。相较于文献[13]报道的 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 1 g BODM 在 2 mL 溶剂下反应 48 h , 增大了反应温度和溶剂用量, 大大减少了反应时间。

2.3.3 反应温度对得率的影响

在反应时间为 8 h , BODM 与碳酸钾摩尔比为 $15:1$, 溶剂甲醇为 20 mL 的条件下, 探究不同的反应温度 ($25, 35, 45, 55, 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 对 1 g BODM 反应生成 BOD 得率的影响, 实验结果如图 6 所示。由图 6 可以看出在 $0\sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, 随着温度的升高, BOD 的得率缓慢上升; 在 $40\sim 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 随着温度的升高, BOD 的得率明显下降。说明在高温条件下可能会导致副产物增多使得率明显降低。相较于文献[21]报道的 1 g BODM 在 50 mL 溶剂下升温至回流 2 h , 增大了反应时间, 降低了反应温度和溶剂的用量。

2.3.4 溶剂用量对得率的影响

在反应时间为 8 h , 反应温度为 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, BODM 与碳酸钾摩尔比为 $15:1$ 的条件下。探究不同的溶剂用量 ($10, 20, 30, 40, 50 \text{ mL}$) 对 1 g BODM 反应生成 BOD 得率的影响, 实验结果如图 7 所示。由图 7 可知

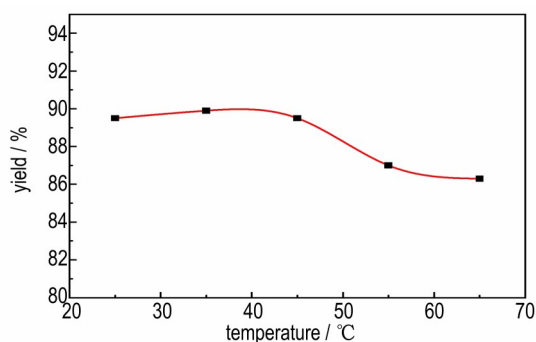


图6 温度对得率的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on yield of BOD

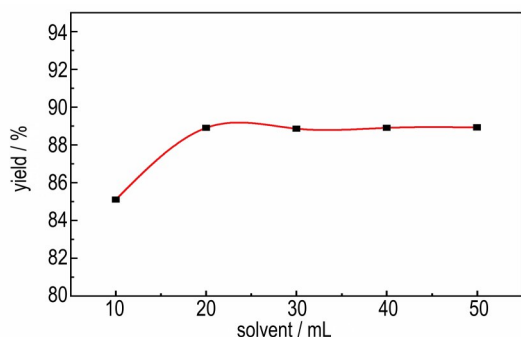


图7 溶剂用量对BOD得率的影响

Fig.7 Effect of solvent dosage on yield of BOD

随着溶剂用量的增多,BOD的得率呈现出先增大后趋于平稳的情况。说明在温度为35℃,溶剂为20 mL的条件下,反应物已经基本反应完全,继续增大溶剂用量并不会使得率有明显的提高。

2.3.5 正交实验

通过单因素实验可知,反应时间、反应温度、溶剂用量这3个因素对BOD的得率有明显的影响,因此对以上3个因素进行正交实验来探索较优的工艺条件。反应时间选取2,4,8 h;反应温度选取25,35,45℃;溶剂用量选取20,30,40 mL。因素水平表如表2所示,正交实验及结果如表3所示。通过极差分析确定影响得率大小的影响因素为:反应温度>反应时间>溶剂用量。得出较优的工艺条件为:反应时间为8 h,反应温度为45℃,溶剂用量为30 mL,得率为94%。

表2 正交实验因素水平表

Table 2 Orthogonal experimental factor level table

level	A time / h	B temperature / °C	C solvent / mL
1	2	25	20
2	4	45	30
3	8	65	40

表3 正交实验表及实验结果

Table 3 Orthogonal experiment table

experiment	A / h	B / °C	C / mL	D / %
1 [#]	2	25	20	88.4
2 [#]	2	45	30	89.7
3 [#]	2	65	40	87.9
4 [#]	4	25	30	90.7
5 [#]	4	45	40	89.0
6 [#]	4	65	20	85.7
7 [#]	8	25	40	89.9
8 [#]	8	45	20	91.0
9 [#]	8	65	30	89.4
k1	88.67	89.67	88.37	
k2	88.47	89.9	89.93	
k3	90.1	87.67	88.93	
range R	1.63	2.23	1.56	
primary and secondary order of factors			B>A>C	
superior level			A3 B2 C2	
optimal combination			A3B2C2	
optimal yield			94%	

Note: A is reaction time. B is reaction temperature. C is solvent dosage. k1 is the mean of the yield with a level of 1. k2 is the mean of the yield with a level of 2. k3 is the mean of the yield with a level of 3. R is range.

2.4 BOD的性能

对BOD进行DSC测试来表征其热分解性能,升温速率设置为5 K·min⁻¹,如图8所示,可以看出BOD在50~350℃之间,先吸热融化,后放热分解。BOD在196.41℃开始融化,融化峰温 T_m 为197.18℃,初始分解温度 T_o 为249.98℃,分解峰温 T_p 为278.37℃,外推起始温度 T_e 为239.74℃。

不同升温速率下的BOD的DSC测试结果如图8所示,由图8可以看出,BOD的融化峰温在不同升温速率下基本保持不变,但随着升温速率的升高,分解峰温也随之升高。这是由于在高升温速率下,样品内部温度分布不均匀,体系不能很快响应,存在滞后性。因此升温速率越快,分解峰温越高,峰面积越大,峰形也越尖锐。

表4为BOD的DSC数据。根据测得的DSC数据,结合Kissinger法^[25]可以算出BOD的活化能,相关动力学方程如下(式(3)):

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, K·min⁻¹; T_o 为热分解起始温度,℃; T_p 为热分解峰值温度,℃; R为理想气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; E_a 为活化能, J·mol⁻¹; A为指前因子。

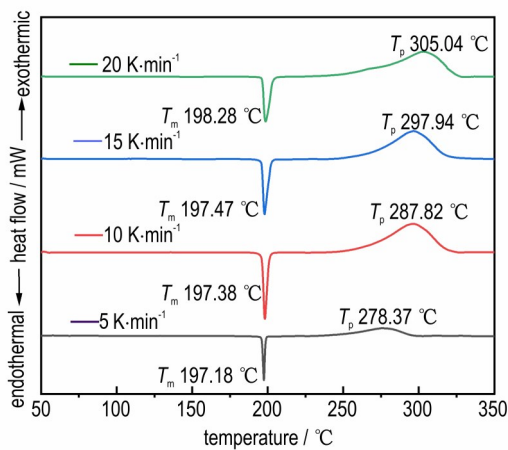


图8 不同升温速率下BOD的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of BOD at different heating rates

表4 BOD的DSC数据

Table 4 DSC results of the BOD

β / K·min ⁻¹	T_o / °C	T_p / °C	T_p / k	$\ln[\beta/T_p^2]$	$1000/T_p$
5	249.98	278.37	551.52	-11.016	1.81
10	260.06	287.82	560.97	-10.357	1.78
15	270.29	297.94	571.09	-9.987	1.75
20	278.41	305.04	578.19	-9.724	1.73

Note: β is heating rate. T_o is thermal decomposition starting temperature. T_p is thermal decomposition peak temperature.

根据式(3)可以计算出BOD的活化能 E_a 为 $131.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($r=0.989$),指前因子 $\ln A$ 为27.4。

3 结论

(1)水解反应中,BODM中的一[O]—中的孤对电子与 H_2O 中的H形成 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键,随后—[O]—[C=O]—中的O—C键断裂, H_2O 中的H和—OH键分别于一[O]—和—[C=O]—成键形成—OH和—COOH基团。

(2)通过单晶、XRD、FTIR、核磁等对BOD的结构进行了证实。结果表明BOD的单晶结构属于单斜晶系,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$,空间群为 $C2/c$, $z=4$, $a=15.0958(16) \text{ \AA}$, $b=4.1594(5) \text{ \AA}$, $c=12.799(3) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=105.361(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $v=774.9(2) \text{ \AA}^3$, $D_c=1.698 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(3)通过单因素实验和正交实验确定了较优的工艺条件为:45 °C下,BODM在碳酸钾的甲醇溶液(30 mL)中水解反应8 h,得率为94%,相比文献报道的工艺有所改进。

(4)BOD的热性能及动力学参数显示其融化峰温

为 $197.18 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温为 $278.37 \text{ }^\circ\text{C}$,分解活化能为 $131.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 郑保辉,罗观,舒远杰,等.熔铸炸药研究现状与发展趋势[J].化工进展,2013,32(6):1341-1346.
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and development trend of fusible cast explosive [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1341-1346.
- [2] 曹端林,李雅津,杜耀,等.熔铸炸药载体的研究评述[J].含能材料,2013,21(2):157-165.
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. A review of research on the carrier of fusible cast explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 157-165.
- [3] PASUPALA RAVI, DILIP M. BADGUJAR, GIRISH M, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [4] 杜闪,赵家乐,李永祥等.熔铸炸药载体的研究进展及其性能比较[J].当代化工研究,2011,7(6):32-35.
DU Shan, ZHAO Jia-le, LI Yong-xiang, et al. Research progress and performance comparison of fusible cast explosive carrier [J]. *Modern Chemical Research*, 2011, 7(6): 32-35.
- [5] 韩世民,王伟,刘江波,等.新型熔铸炸药载体3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(5):1-8.
HAN Shi-min, WANG Wei, LIU Jiang-bo, et al. Research progress of a new type of fused cast explosive carrier 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-dimethylnitrate [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials / Chem Propell Polym Mater*, 2022, 20(5): 1-8.
- [6] LEVINE B S, FUREDI E M, GORDOND E, et al. Toxic interactions of the munitions compounds TNT and RDX in F344 rats [J]. *Toxicological Sciences*, 1990, 15: 373-380.
- [7] 吴耀国,赵大为,赵晨辉,等.TNT的 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解规律[J].火炸药学报,2004(03):42-45+65.
WU Yao-guo, ZHAO Da-wei, ZHAO Chen-hui, et al. Degradation law of TNT $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004(03): 42-45+65.
- [8] ESTEVE-NUNEZ A, CABALLERO A, RAMOS J L. Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Microbiology and molecular biology reviews: MMBR*, 2001, 65(3): 335-352.
- [9] BODDU V M, ABBURI K, MALONEY S W, et al. Thermophysical properties of an insensitive munitions compound, 2,4-dinitroanisole [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data: the ACS Journal for Data*, 2008, 53(5): 1120-1125.
- [10] JIMMIE C. OXLEY, JAMES L. SMITH, JOSEPH E, et al. Characterization and analysis of tetranitrate esters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(1): 24-39.
- [11] 蒙君斐,周霖,曹同堂,等.2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J].含能材料,2020,28(1):13-24.
MEMG Jun-jiong, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research progress of 2,4-dinitroanisole (DNAN) based fusible casting explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 13-24.
- [12] 陈方,刘玉存,王毅,等.熔铸载体炸药的研究进展[J].含能材料,2020,28(11):1109-1119.
CHEN Fang, LIU Yu-cun, WANG Yi, et al. Research progress of fusion-cast carrier explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic*

- ic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(11):1109–1119.
- [13] JOHNSON C E, SABATINI CHAVEZ E D, et al. Bis(1, 2, 4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate high-energy melt castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22: 736–740.
- [14] HALFORD BETHANY. MATERIALS Double oxadiazole could replace TNT Nitrogen-packed molecule has promising properties[J]. *CHEMICAL & ENGINEERING NEWS*, 2018, 96(24): 6–6.
- [15] VEALS JEFFREY D, CHEN CHIUNGCHU. Decomposition of Gas-Phase Bis(1, 2, 4-oxadiazole) bis(methylene) Dinitrate (BODN): A CCSD(T)-F12/DFT-Based Study of Reaction Pathways [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2021, 125: 9077–9091.
- [16] LI Bing-bo, LUO Yi-ming, WANG Hao, et al. Thermal kinetic performance and thermal safety of 3, 3'-bis-oxadiazole-5, 5'-bis-methylene dinitrate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(12): 1870–1876.
- [17] SAUSA ROSARIO C, BATYREV ISKANDER G, et al. Density functional theory and experimental studies of the molecular, vibrational, and crystal structure of bis-oxadiazole-bis-methylene dinitrate (BODN) [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2018, 122(46): 9043–9053.
- [18] 巨荣辉, 罗一鸣, 王晓峰, 等. BOM熔铸炸药的制备与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 781–789.
JU Rong-hui, LUO Yi-ming, WANG Xiao-feng, et al. Preparation and properties of BOM fusible cast explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 781–789.
- [19] WANG Peng, LI Di, ZHANG Ning-chao, et al. The effect of hydrostatic pressure on melt-castable energetic materials bis-oxadiazole-bis-methylene dinitrate: A density functional theory study[J]. *Solid State Communications*, 2020, 308(C): 113840–113840.
- [20] YANG Xiong, ZHOU Jing, XING Xiao-ling, et al. A promising TNT alternative 3, 3'-bi(1, 2, 4-oxadiazole)-5, 5'-diylbis(methylene) dinitrate (BOM): Thermal behaviors and eutectic characteristics[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(44): 26425–26432.
- [21] 薛琪, 毕福强, 周彦水, 等. 高能低感熔铸炸药液相载体 3, 3'-联(1, 2, 4-噁二唑)-5, 5'-二甲硝酸酯的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 236–241.
XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and properties of 3, 3'-Bi(1, 2, 4-oxadiazole)-5, 5'-diylbis(methylene) dinitrate (BODN) as a high energy and low sensitivity melt-casting explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 236–241.
- [22] BECKE D A. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 107(20): 8554.
- [23] 张启衍, 钟文士. 速率常数与活化参数[J]. 大学化学, 1987(02): 25–28.
ZHANG Qi-yan, ZHONG Wen-shi. Reaction rate constant and activation parameter [J]. *University Chemistry*, 1987(02): 25–28.
- [24] M G S. Crystal structure refinement with SHELXL[J]. *Acta crystallographica. Section C, Structural Chemistry*, 2015, 71(Pt 1): 3–8.
- [25] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.

Hydrolysis Mechanism and Synthesis Technology of 3, 3'-Bi(1, 2, 4-oxadiazole)]-5, 5'-diyl dimethanol(BOD)

XUE Da¹, WANG Xiao-jun², XU Zi-shuai², WANG Shou-fei², LI Yong-xiang¹, LIU Wei³, CAO Duan-lin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Gansu Yin guang Chemical Industry Group Co, Ltd, Yinguang 730900, China; 3. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The reaction mechanism of intermediate 3, 3'-Bis(1, 2, 4-oxadiazole)]-5, 5'-diyl dimethanol acetate (BODM) hydrolyzed to 3, 3'-Bi(1, 2, 4-oxadiazole)-5, 5'-diyl dimethanol (BOD) was investigated by theoretical calculation. The synthesis process was optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The structure and properties of BOD were analyzed by XRD, FTIR, NMR and DSC. It was found that the reaction mechanism was the lone pair electrons in BODM —[O]— formed an OH...O hydrogen bond with H in H₂O, then the O—C bond in —[O]—[C=O]—broke, and the H and OH bonds in H₂O formed —OH and —COOH group in —[O]— and —[C=O]—, respectively. and found that the crystal of BOD belong to the monoclinic system, the space group is C2/c, the cell angle $\alpha=90^\circ$, $\beta=105.361(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, the cell volume $v=774.9(2) \text{ \AA}^3$, the density $\rho=1.698 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The melting point and decomposition peak temperature were 197.18 °C and 278.37 °C, respectively. The results of single factor experiment showed that with the increase of reaction time and solvent, the yield of BOD increased at first and then became stable. With the increase of reaction temperature, the yield of BOD increased slowly and then decreased rapidly. With the increase of material ratio, the yield of BOD increased first and then decreased. In addition, the optimal process conditions were obtained by orthogonal experiment: BODM hydrolyzed in potassium carbonate methanol solution at 45 °C for 8 h, in which the molar ratio of BODM to potassium carbonate was 15:1, and the yield was 94%. This study provides theoretical basis and experimental reference for scaling up and large-scale production of BOD.

Key words: 3, 3'-bis(1, 2, 4-oxadiazole)]-5, 5'-diyl dimethanol; reaction mechanism; cast explosive carrier; process optimization

CLC number: TJ55;O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023108

Grant support: Shanxi Provincial Youth Science and Technology Research Fund(No. 202103021223179)

(责编:姜梅)