

文章编号: 1006-9941(2015)07-0653-04

## 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐的合成与性能

张敏, 毕福强, 许诚, 葛忠学, 朱勇, 刘庆, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 用 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT) 为原料, 与羟胺中和反应, 合成了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐 (HADNMNT), 收率为 98.4%。用 FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{15}\text{N}$  NMR 和元素分析表征了其结构。用 DSC 研究了 HADNMNT 的热稳定性。用密度泛函理论及 K-J 方程计算了 HADNMNT 的爆速和爆压。在标准状态下 (压强为 6.86 MPa, 膨胀比为 70/1), 采用最小自由能原理计算了 HADNMNT 单元推进剂的理论比冲。结果表明, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的 HADNMNT 的 DSC 曲线的峰温为  $145.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。它的爆速、爆压和比冲分别为  $9.240\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $39.54\text{ GPa}$  和  $2639.8\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

**关键词:** 含能材料; 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐 (HADNMNT); 合成; 能量性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.009

### 1 引言

唑类富氮化合物具有生成焓高、产气量大、爆轰产物清洁等优点<sup>[1-4]</sup>, 在火炸药、高能推进剂、气体发生剂等领域有很好的应用价值<sup>[5-6]</sup>。近年来, 偕二硝甲基唑类化合物的合成及性能研究引起了含能材料领域的广泛关注<sup>[7-9]</sup>。偕二硝甲基的引入提高了唑类富氮化合物的密度, 改善了氧平衡, 同时使该类化合物易于衍生化。Semenov 等人<sup>[7]</sup>首次报道了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑 (HDNMNT) 的合成, 本研究组<sup>[10]</sup>合成出 HDNMNT, 并研究了其热稳定性和理论爆轰性能。该化合物氮含量为 44.76%, 氧平衡为 10.96%, HDNMNT 的能量水平和 RDX 相当, 热分解温度约为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 热稳定性较差。HDNMNT 分子的强酸性<sup>[7]</sup>使其成为优良的含能阴离子, Semenov 等<sup>[7]</sup>报道了 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑胍盐 (HyDNMNT) 和铵盐 (ADNMNT) 的合成, 两种含能盐的热稳定性均优于 HDNMNT。

为了探索具有更高能量水平且热稳定性得以改善的含能盐, 本研究以 HDNMNT 为原料, 与羟胺进行中

和反应, 首次合成出 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐 (HADNMNT), 并采用核磁共振谱、红外光谱以及元素分析等对 HADNMNT 的结构进行了表征。利用差示扫描量热 (DSC) 技术研究了 HADNMNT 的热稳定性, 理论研究了 HADNMNT 的能量性能, 综合评价了其应用前景。

### 2 实验部分

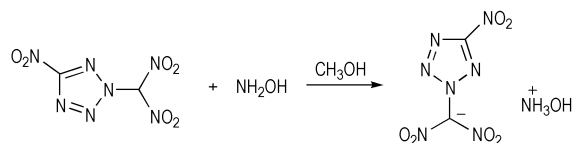
#### 2.1 试剂与仪器

2-偕二硝甲基-5-硝基四唑, 按照文献[10]方法制备; 盐酸羟胺、甲醇均为分析纯, 成都科龙试剂厂; 甲醇钠-甲醇溶液, 分析纯, 南试化学试剂有限公司。

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, 德国 BRUKER 公司; VARIO EL III 型有机元素分析仪, 德国 ELEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司; 901 s 差式扫描量热仪, 美国 TA 公司。

#### 2.2 实验过程

合成路线见 Scheme 1。



**Scheme 1**

收稿日期: 2014-05-15; 修回日期: 2014-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助 (21373157)

作者简介: 张敏 (1990-), 女, 助理工程师, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: 631520072@qq.com

通信联系人: 毕福强 (1982-), 男, 工程师, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

20 °C下,将 539 mg(3 mmol)质量分数为 30% 的甲醇钠-甲醇溶液加入到 25 mL 的圆底烧瓶中,加入 227 mg(4 mmol)盐酸羟胺,搅拌反应 3 h 后,过滤,将滤液收集,备用。20 °C下,将 438 mg(2 mmol) HDNMNT 分批加入上述滤液中,搅拌反应 2 h。反应液经浓缩、干燥制得 498 mg 淡黄色固体 HADNMNT, 收率 98.4%。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3425, 3150, 3057, 3005, 2716, 2663, 1585, 1516, 1493, 1479, 1459, 1398, 1373, 1300, 1276, 1266, 1173, 1157, 1096, 1044, 1006, 998, 843, 771, 735, 656, 544;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500MHz): 10.22, 3.41;  $^{13}\text{C}$  NMR(DMSO- $d_6$ , 125 MHz): 131.25, 165.95;  $^{15}\text{N}$  NMR (DMSO, 50 MHz): 19.18, -30.73, -36.11, -50.40, -69.89, -103.93, -298.67; 元素分析(%),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_7$ : 实测值(理论值) C 9.57(9.53), H 1.65(1.60), N 44.36(44.45)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 HADNMNT 的合成及结构表征

HDNMNT 的酸性较强,文献[7]采用 HDNMNT 和水合肼、醋酸铵反应合成 HyDNMNT 和 ADNMNT, 本研究首先利用盐酸羟胺和甲醇钠的中和反应以及羟胺和氯化钠在甲醇中溶解性的差异,制备出羟胺的甲醇溶液,然后将其和 HDNMNT 反应,成功合成出 HADNMNT。由于 HADNMNT 溶于甲醇、水等极性溶剂,因此,可采取浓缩的方式获得产物。

通过  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{15}\text{N}$  NMR 对 HADNMNT 的结构进行表征, HADNMNT 原子编号如图 1 所示。 $^{13}\text{C}$  NMR 谱图上有两组碳信号,其化学位移分别为 165.95 和 131.25,与未成盐之前 HDNMNT<sup>[10]</sup> 的  $^{13}\text{C}$  NMR 的化学位移(165.84, 131.41)基本一致,可推测,在氘代 DMSO 溶液中, HDNMNT 发生电离,以  $\text{H}^+$  和  $\text{DNMNT}^-$  的形式存在。

HADNMNT 的  $^{15}\text{N}$  谱(图 2)中共出现 7 组信号,化学位移分别为 19.18、-30.73、-36.11、-50.40、-69.89、-103.93 和 -298.67。其中, -298.67 处的峰是  $\text{NH}_2$  的特征信号,因此归属为羟胺阳离子的  $\text{N}1'$  信号,其他六组信号则为  $\text{DNMNT}^-$  的信号。采用高斯 09 程序<sup>[11]</sup>, 利用密度泛函理论的 B3LYP 方法,在 6-311+G(2d,p) 基组水平上计算了  $\text{DNMNT}^-$  的 N 谱化学位移,并以同样水平下的硝基甲烷为参比,结果列

于表 1 中,通过将实测值和理论值进行对照完成了  $\text{DNMNT}^-$  的  $^{15}\text{N}$  信号归属。

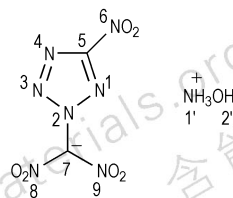


图 1 HADNMNT 的原子编号

Fig. 1 Atomic numbering of HADNMNT

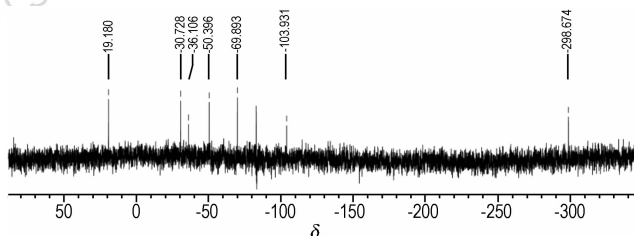


图 2 HADNMNT 的  $^{15}\text{N}$  NMR 图谱

Fig. 2  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of HADNMNT

表 1 HADNMNT 的  $^{15}\text{N}$  NMR 数据

Table 1  $^{15}\text{N}$  NMR data of HADNMNT

N atoms	N1	N2	N3	N4	N6	N8
chemical shift (Found)	-69.89	-103.93	19.18	-50.40	-30.73	-36.11
chemical shift (Calcd.) <sup>1)</sup>	-55.66	-90.52	34.55	-43.91	-23.19	-28.71

Note: 1) The  $^{15}\text{N}$  NMR chemical shifts of HADNMNT were calculated by GIAO method, based on the geometry optimized at the DFT-B3LYP/6-311+G(2d,p) level by using Gaussian09 program<sup>[11]</sup>.

#### 3.2 HADNMNT 的热稳定性

升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 氮气气氛中, 采用 DSC 对 HADNMNT 的热稳定性进行了分析, DSC 曲线见图 3。由图 3 可见, 在  $0\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内,

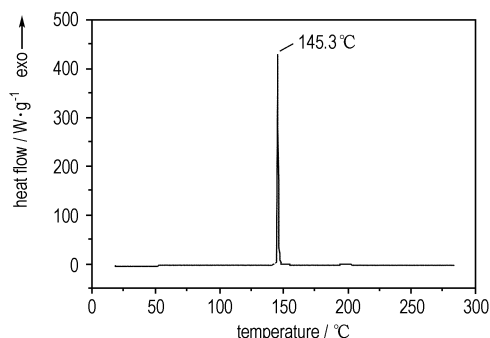


图 3 HADNMNT 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of HADNMNT

HADNMNT 的 DSC 曲线没有明显的吸热峰,表明在此温度范围内没有熔化过程,在温度 145.3 °C 处出现一个放热峰,可以判断其为分解峰,分解过程为放热过程。与 HDNMNT 的热分解温度 120 °C 相比<sup>[10]</sup>,HADNMNT 的热分解温度有所提高,热稳定性增强。

### 3.3 HADNMNT 的性能

采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法<sup>[12-13]</sup>,在 6-31G\*\* 基组水平上获得了阴阳离子的稳定构型,对离

子型化合物的理论密度进行计算<sup>[14]</sup>。采用原子化方案<sup>[15-17]</sup>,利用完全基组方法(CBS-4M)<sup>[18-19]</sup>计算了阴阳离子的气相生成焓,再依据 Born-Haber 能量循环<sup>[14]</sup>计算出固相生成焓。进而利用 K-J 方程<sup>[20]</sup>计算出理论爆速和爆压,采用美国 NASA-CEA 软件<sup>[21]</sup>,在标准状态下(压强为 6.86 MPa,膨胀比为 70/1)计算出含能化合物的单元比冲,结果列于表 2 中。为比较,表 2 同时给出了高氯酸铵(AP),二硝酰胺铵(ADN)的文献结果。

表 2 几种含能化合物的性能

Table 2 The performance for some energetic compounds

compd.	N <sup>1)</sup> / %	OB <sup>2)</sup> / %	$\rho$ <sup>3)</sup> / g · cm <sup>-3</sup>	$\Delta_f H^4)$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	D <sup>5)</sup> / km · s <sup>-1</sup>	p <sup>6)</sup> / GPa	I <sub>sp</sub> <sup>7)</sup> / N · s · kg <sup>-1</sup>
HDNMNT	44.76	10.95	1.88	273.04	8.977	35.37	2488.3
HyDNMNT	50.20	-3.19	1.81(1.82)	390.00	9.236	38.72	2739.3
ADNMNT	47.46	0	1.84(1.78)	242.30	9.181	38.56	2649.8
HADNMNT	44.45	6.35	1.87	299.40	9.240	39.54	2639.8
RDX	37.80	-21.60	1.82 <sup>[22]</sup>	92.6 <sup>[22]</sup>	8.748 <sup>[22]</sup>	34.80 <sup>[22]</sup>	2636.7
HMX	37.80	-21.60	1.91 <sup>[22]</sup>	104.8 <sup>[22]</sup>	9.059 <sup>[22]</sup>	39.20 <sup>[22]</sup>	2624.2
AP <sup>[23]</sup>	11.92	34.04	1.95	-290.45	-	-	1554.2
ADN	45.14	25.79	1.82 <sup>[23]</sup>	-149.80 <sup>[23]</sup>	7.726	27.18	2008.5

Note: 1) nitrogen content; 2) oxygen balance; 3) density; 4) enthalpy of formation; 5) detonation velocity; 6) detonation pressure; 7) specific impulse.

由表 2 数据可见,HyDNMNT 和 ADNMNT 密度的计算值和实测值基本一致,误差小于 5%,表明计算方法可靠。HADNMNT 的理论密度为 1.87 g · cm<sup>-3</sup>,固相生成焓为 299.40 kJ · mol<sup>-1</sup>,能量水平高于 HDNMNT。HADNMNT、HyDNMNT 及 ADNMNT 等三种含能离子盐中,HADNMNT 的能量水平为最高,与 HMX 基本相当,是一种高能量密度化合物。HADNMNT 的氧平衡为正,理论计算得 HADNMNT 的单元比冲为 2639.8 N · s · kg<sup>-1</sup>,远高于推进剂中常用的氧化剂 AP 和 ADN,可以作为高能氧化剂用于推进剂领域。

## 4 结 论

(1) 以 HDNMNT 为原料,与羟胺的甲醇溶液进行中和反应,合成出 HADNMNT,产率高达 98.4%。

(2) DSC 分析结果表明,HADNMNT 的热分解峰温为 145.3 °C,热稳定性优于 HDNMNT。

(3) 理论计算结果表明:HADNMNT 的密度为 1.87 g · cm<sup>-3</sup>,爆速为 9.240 km · s<sup>-1</sup>,爆压为 39.54 GPa,能量水平与 HMX 相当;HADNMNT 单元比冲为 2639.8 N · s · kg<sup>-1</sup>。

### 参考文献:

[1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-12.

DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Suppl.): 1-12.

- [2] 李志敏, 张建国, 张同来, 等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 639-647.  
Li Zhi-min, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Nitro-tetrazole and its high nitrogen-contented compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4): 639-647.
- [3] Singh R P, Gao H X, Meshri D T, et al. Nitrogen-rich heterocycles[J]. *Structure and Bonding*, 2007, 125: 35-83.
- [4] Jadhaw H S, Talawar M B, Sivabalan R, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on new derivatives of 2,4,5-trinitroimidazoles: Potential insensitive high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 192-197.
- [5] 徐抗震, 赵风起, 仪建华, 等. 5-(偕二硝基)-四唑盐及制备方法和用途: CN101805305 A[P], 2010.
- [6] Klapötke T M, Stierstorfer J, Wallek A U. Nitrogen rich salts of 1-methyl-5-nitriminotetrazole: an auspicious class of thermally stable energetic materials[J]. *Chemical Material*, 2008, 20: 4519-4530.
- [7] Semenov V V, Kanishev M I, Shevelev S A. Thermal ring-opening reaction of N-polynitromethyl tetrazoles: facile generation of nitrilimines and their reactivity[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65: 3441-3445.
- [8] Semenov V V, Shevelev S A. Reactivity of the low-nucleophilic N-dinitromethyl carbanion center in polynitromethylazoles[J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20: 332-334.
- [9] 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.  
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.

- [10] 张敏, 葛忠学, 毕福强, 等. 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑的合成与性能[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 688-690.  
ZHANG Min, GE Zhong-xue, BI Fu-qiang, et al. Synthesis and performance of 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 688-690.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [12] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [13] 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.
- [14] GAO Hai-xiang, Ye Cheng-feng, Piekarski C M, et al. Computational characterization of energetic salts [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 10718-10731.
- [15] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063.
- [16] Byrd E F C, Rice B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum chemical methods[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(3): 1005-1013.
- [17] Rice B M, Pai S V, Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum chemical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118(3): 445-458.
- [18] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(7): 2598-2619.
- [19] Montgomery J A, Frisch M J, Ochterski J W, et al. A complete basis set model chemistry VII. Use of the minimum population localization method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(15): 6532-6542.
- [20] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-25.
- [21] Gordon S, McBride B J. Computer program for calculation chemical equilibrium compositions and applications: I Analysis, NASA RP-1311 [R]. Washington D C: NASA, 1994.
- [22] 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.
- [23] 刘晶如, 杨寅, 辛伟. 含 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)推进剂能量特性计算研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(3): 318-322.  
LIU Jing-ru, YANG Yin, XIN Wei. Computational investigation of energy characteristics of propellant containing 1, 3, 3-trinitroazetidine(TNAZ) [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(3): 318-322.

## Synthesis and Properties of Hydroxylammonium 2-Dinitromethyl-5-nitrotetrazolate

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

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

**Abstract:** Hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate (HADNMNT) was synthesized *via* neutralization reaction with hydroxylamine, using 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole (HDNMNT) as raw material. Its structure was characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{15}\text{N}$  NMR and elemental analysis. The thermal stability of HADNMNT was studied by DSC. The detonation velocity and detonation pressure of HADNMNT were calculated by a density function theory and K-J equation. The theoretical specific impulse of monopropellant HADNMNT was calculated by the principle of minimum free energy under the standard state (pressure is 68.9 MPa, expansion ratio is 70 : 1). Results show that the yield of HADNMNT is 98.4%, and the peak temperature of DSC curve at a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  is  $145.3\text{ }^\circ\text{C}$ . Its detonation velocity, detonation pressure and specific impulse are  $9.240\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $39.54\text{ GPa}$  and  $2639.8\text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** energetic material; hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate (HADNMNT); synthesis; energy characteristics

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.009