

文章编号: 1006-9941(2018)02-0138-06

两种氮杂环硝胺母体的合成及热力学性质

赵国政¹, 陆明²

(1. 山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐和原甲酸三乙酯为原料, 以缩合反应制备了氮杂环硝胺母体 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶, 原甲酸三乙酯与 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的最优摩尔比为 4.5, 收率为 56.5%; 以硫代氨基脲和 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪为原料, 制备了 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷, 硫代氨基脲与 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪的最优摩尔比为 2.2, 收率为 46.0%。采用核磁共振、红外光谱、质谱和元素分析表征了它们的结构。运用量子化学密度泛函理论 DFT-B3LYP/6-311G(d) 方法, 对两种氮杂环硝胺母体进行了几何优化和振动频率分析, 研究了两种母体在 200~800 K 内的热力学性质, 结果表明, 两种氮杂环硝胺母体的标准恒压摩尔热容、标准摩尔熵和标准摩尔焓均随温度升高而增大。

关键词: 氮杂环; 硝胺母体; 合成; 热力学性质**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.005

1 引言

随着对炸药能量和稳定性要求的提高, 多硝基氮杂单环、多环及笼形化合物成为典型代表^[1-3]。根据理论计算和实践经验^[4,5], 多硝基氮杂环化合物特别是氮杂环硝胺化合物这一研究领域最有可能合成出能量超过奥克托今(HMX)、其它性能满足使用要求的高能量密度炸药。多种能量接近或超过 HMX 的氮杂环硝胺炸药^[6-10]已被合成。

缩合反应是一类应用极为广泛的有机合成反应, 也是合成氮杂环硝胺炸药母体的有效途径之一^[11-12], Nielsen 等^[13]以甲醛、乙二醛和苄胺为原料, 运用缩合反应合成了 2,4,6,8-四苯甲基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷; 高志强等^[14]将硝酰胺和三聚甲醛缩合得到亚甲基二硝胺; Paraskos 等^[15]基于乙二醛水溶液与乙酸铵的缩合制得 2,2-二咪唑, 从而合成出 4,4,5,5-四硝基-2,2-二咪唑酯。许多作为炸药或高能量密度材料使用的单环、多环和笼状氮杂环硝胺化合物

都是基于缩合反应及其缩合物的硝化合成的^[16-17]。为了探索合成能量和稳定性更优的硝胺化合物, 本研究基于缩合反应, 合成了两种氮杂环硝胺母体, 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶和 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷, 讨论了反应条件对反应的影响, 计算了不同温度下两种母体的热力学性质。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Bruker 500MH 核磁共振光谱仪, 德国 Bruker 公司; Bruker 300MH 核磁共振光谱仪, 德国 Bruker 公司; Ultra AM TSQ quantum 型高分辨质谱仪, 美国 Finnigan 公司; Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国赛默飞世尔公司; Vario EL III 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司。

2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐(自制^[18]); 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪(自制^[19]); 原甲酸三乙酯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硫代氨基脲、碳酸钾均为分析纯, 阿拉丁化学品有限公司; 乙醇: 分析纯, 南京宁氏化学试剂有限公司; 浓盐酸(质量分数 36%): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

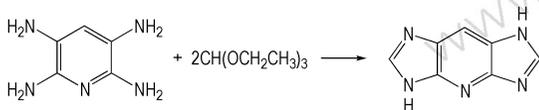
2.2 合成路线及方法

2.2.1 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶的合成

依次加 2.67 g(10 mmol) 2,3,5,6-四氨基吡啶盐

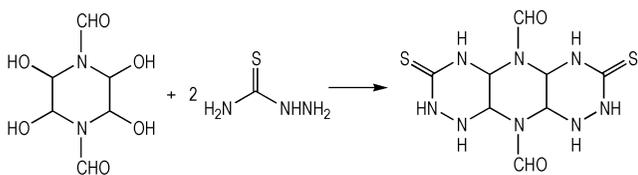
收稿日期: 2017-04-24; **修回日期:** 2017-06-13**基金项目:** 山西省高等学校科技创新项目(2016157)和山西省应用基础研究计划青年科技研究基金资助**作者简介:** 赵国政(1985-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事含能材料的合成与模拟研究。e-mail: zhaoguo Zheng99@126.com**通信联系人:** 陆明(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料的制备与应用。e-mail: lumingchem@163.com

酸盐、6.66 g (45 mmol) 原甲酸三乙酯于 25 mL 的单口烧瓶中,磁力搅拌, N_2 保护下回流反应 36 h,冷至室温,冰水稀释(10 mL),饱和 K_2CO_3 溶液调节 pH 至 9,固体析出,过滤,乙醇洗涤 3 次,真空干燥,得棕黄色固体 0.92 g,收率为 56.5%。 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ 7.48(s, 2H, Ar—H), 8.00(s, 2H, Ar—H), 8.45(s, 1H, N—H), 12.63(s, 1H, N—H); IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3531, 1499, 1493, 1405, 1374, 1322, 1290, 1078, 529, 471; MS (ESI), m/z : 158 $[M-1]^-$; Anal. Calcd. for $C_7H_5N_5$: C 52.83, H 3.17, N 44.01; Found C 52.80, H 3.14, N 44.06。



Scheme 1 Synthetic route of 1,5-dihydro-2-imidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridine

2.2.2 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷的合成



Scheme 2 Synthetic route of 2,9-dialdehyde-5,13-dithio-2,4,6,7,9,11,12,14-octaaza-tricyclo[8.4.0.0^{3,8}]tetradecane

依次加 1.03 g (5 mmol) 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪、1.00 g (11 mmol) 硫代氨基脲和 15 mL 浓盐酸于 25 mL 的单口烧瓶中,磁力搅拌,室温反应 48 h,固体析出,停止反应,过滤,水洗,真空干燥,得黄色固体 0.73 g,收率为 46.0%。 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ 4.61(s, 4H, C—H), 7.72(s, 2H, C—H), 7.90(s, 2H, N—H), 8.33(s, 2H, N—H), 11.70(s, 2H, N—H); IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3536, 3447, 3370, 1747, 1708, 1539, 1516, 1488, 1434, 1323, 1251, 1212, 1154, 1061, 889; MS (ESI), m/z : 315 $[M-1]^-$; Anal. Calcd. for $C_8H_{12}N_8O_2S_2$: C 30.37, H 3.82, N 35.42; Found C 30.33, H 3.80, N 35.46。

2.3 热力学性质计算

运用 Gaussian09 程序包^[20]中的 B3LYP/6-311G(d)方法对 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶

及 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷进行几何全优化。振动分析结果无虚频,说明对应于势能面上的构型稳定。通常,DFT 计算把所有振动都看作简谐振动而使计算频率较实验值偏大。为此,按经验取 0.96 作为校正因子^[21]。基于校正后的振动频率,计算两种氮杂环硝胺母体在 200~800 K 温度范围内的热力学性质。

3 结果与讨论

3.1 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶

3.1.1 原甲酸三乙酯用量对 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响

环合剂原甲酸三乙酯的理论用量为底物 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的 2 倍,通过实验探究原甲酸三乙酯的用量对 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响。实验条件为 2.67 g (10 mmol) 的 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐分别和不同用量的原甲酸三乙酯回流反应 36h,实验在氮气保护下进行。图 1 为不同用量的原甲酸三乙酯对 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响。从图 1 可以看出,随着原甲酸三乙酯与 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐摩尔比的增大,产物 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率逐渐增加,当 n (环合剂)/ n (底物)比达到 4.5 时,1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶的收率达到最大值 56.5%,继续增加原甲酸三乙酯的用量,产物的收率无明显变化,所以原甲酸三乙酯的用量为 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的 4.5 倍摩尔量为宜。

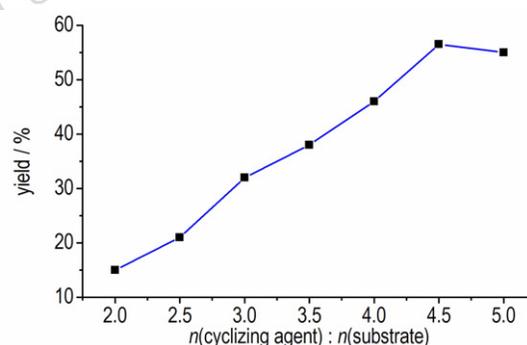


图 1 原甲酸三乙酯用量对产物收率的影响

Fig.1 Effect of dosage of triethyl orthoformate on the yield of product

3.1.2 pH 值对 1,5-二氢-2-咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响

2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐与原甲酸三乙酯的缩

合反应中,由于 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶在酸性体系下的溶解度比较高,所以后处理采用饱和 K_2CO_3 溶液中和,通过调节 pH 值析出产物,探究了 pH 值对 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响,实验条件:2.67 g (10 mmol) 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐, n (原甲酸三乙酯)/ n (2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐)为 4.5, N_2 保护,回流反应 36 h,冷至室温,冰水稀释,用饱和 K_2CO_3 溶液中和至不同的 pH 值,探究对 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶收率的影响,结果如图 2 所示。饱和 K_2CO_3 溶液调节 $pH < 7$, 几乎无 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶析出,原因可能是 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶溶解于酸中。由图 2 可见,随着 pH 的增大,1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶的收率随之提高,当溶液 $pH = 9$ 时,收率达到最大值为 56.5%,继续增大 pH,产物的收率无明显变化。

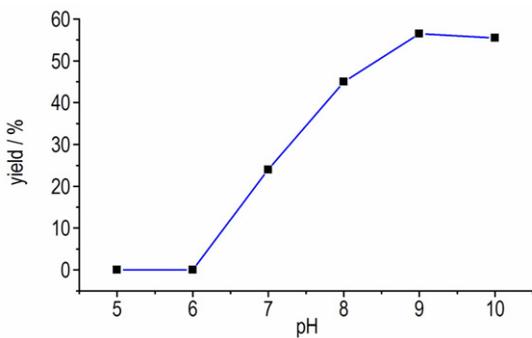
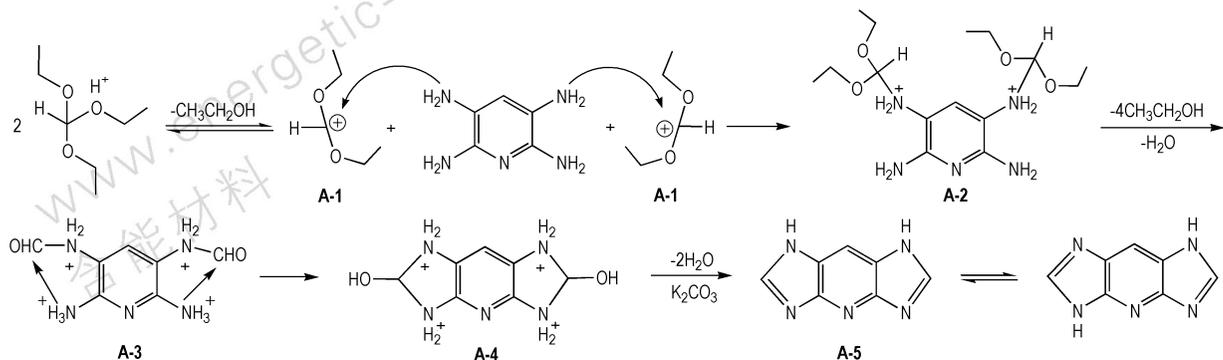


图 2 pH 值对产物收率的影响

Fig.2 Effect of pH value on the yield of product

3.1.3 机理探讨

预测 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶的反应机理如 Scheme 3 所示。原甲酸三乙酯质子化,脱去乙醇异构化,生成中间体 A-1,2,3,5,6-四氨基吡



Scheme 3 Reaction mechanism of 1,5-2H-dimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridine

啶中的胺基氮原子进攻 A-1 上的碳正离子,生成中间体 A-2,并伴随着乙醇和水的离去,中间体 A-3 中的胺基正离子进攻醛基上的碳原子,得到中间体 A-4,A-4 在饱和 K_2CO_3 溶液的中和下,脱水生成中间体 A-5,异构化生成 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶。

3.2 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷

3.2.1 硫代氨基脲用量对产物收率的影响

环合剂硫代氨基脲的理论用量为底物 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪的 2 倍,通过实验探究硫代氨基脲的用量对 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷收率的影响。实验条件为 1.03 g (5 mmol) 的 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪分别和不同用量的硫代氨基脲室温反应 48 h。图 3 为不同用量的硫代氨基脲对 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷收率的影响。从图 3 可以看出,随着硫代氨基脲与 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪摩尔比的增大,产物 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷的收率逐渐增加,当 n (环合剂)/ n (底物)

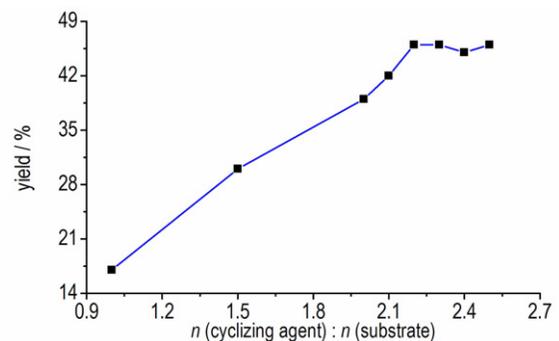


图 3 硫代氨基脲用量对产物收率的影响

Fig.3 Effect of dosage of thiosemicarbazide on the yield of product

比达到 2.2 时,产物收率达到最大值 46.0%,继续增加硫代氨基脲的用量,产物收率无明显变化,这是由于反应为平衡反应,硫代氨基脲稍过量,有利于底物 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪更充分的反应。因此,较优的硫代氨基脲用量为 1.00 g。

3.2.2 浓盐酸用量对产物收率的影响

1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪与硫代氨基脲的缩合反应中,浓盐酸作为反应溶剂,在 1.03 g (5 mmol)的 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪, $n(\text{硫代氨基脲})/n(1,4\text{-二甲酰基-}2,3,5,6\text{-四羟基哌嗪})$ 为 2.2,磁力搅拌,室温反应 48 h 的条件下,探究浓盐酸的用量对 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷收率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,浓盐酸用量小于 5 mL 时,几乎无 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷析出,这是由于 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪溶解不完全,影响了反应的进行。随着浓盐酸用量的增大,产物的收率随之提高,当浓盐酸用量为 15 mL 时,收率达到最大值为 46.0%,继续增加浓盐酸用量,产物的收率无明显变化。因此,浓盐酸用量以 15 mL 为宜。

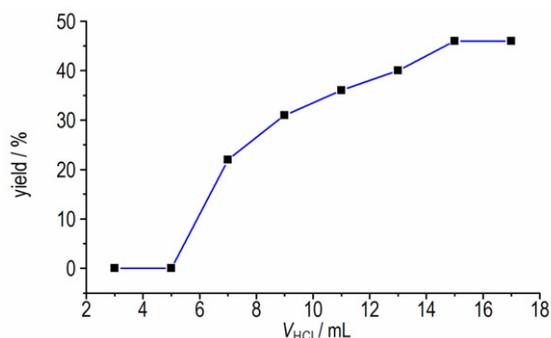
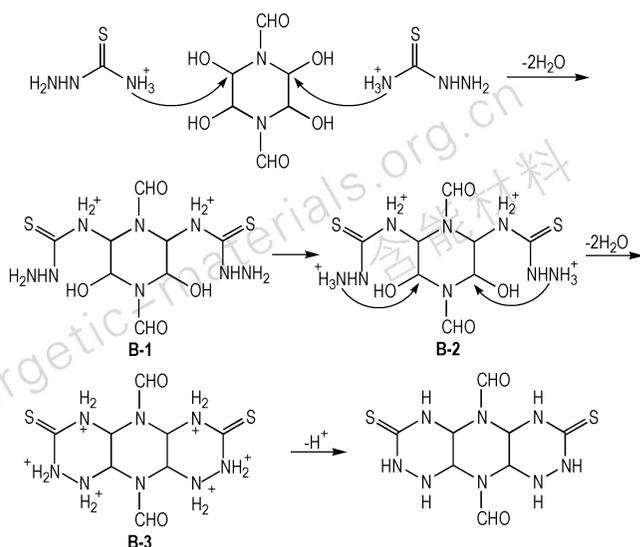


图 4 浓盐酸用量对产物收率的影响

Fig.4 Effect of dosage of concentrated hydrochloric acid on the yield of product

3.2.3 机理探讨

预测 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷的反应机理如图 Scheme 4 所示。质子化的硫代氨基脲进攻 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 α 位的碳原子,开环生成中间体 B-1,B-1 质子化生成中间体 B-2,B-2 中的氨正离子进攻 α 位的碳原子闭环,并伴随水分子的脱去,得到中间体 B-3,B-3 水洗,生成 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷。



Scheme 4 Reaction mechanism of 2,9-dialdehyde-5,13-dithio-2,4,6,7,9,11,12,14-octaaza-tricyclo[8.4.0.0^{3,8}] tetradecane

3.3 两种氮杂环硝胺母体的热力学性质

表 1 列出了两种氮杂环硝胺母体在 200~800 K 温度范围内的热力学函数,包括标准恒压摩尔热容 ($C_{p,m}^0$)、标准摩尔熵 (S_m^0) 和标准摩尔焓 (H_m^0),热力学性质是计算评估其物理化学性能以及深入研究化学反应活性的必备参数。从表 1 可以看出,两种氮杂环硝胺母体的热力学函数均随温度的升高而增大。这主要是因为较低温度下,热力学量主要来自体系的平动和转动,随着温度的上升,体系的振动对热力学函数的影响逐渐增大。拟合得到两种氮杂环硝胺母体的热力学性质与温度之间有如下函数关系:

1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶:

$$C_{p,m}^0 = -7.05 + 0.05T + 1.67 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 0.9997$$

$$S_m^0 = 208.77 + 0.57T - 1.11 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 0.9999$$

$$H_m^0 = -25.63 + 0.69T - 3.52 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 0.9998$$

2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷:

$$C_{p,m}^0 = 6.81 + 1.14T - 5.55 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 0.9999$$

$$S_m^0 = 253.34 + 1.17T - 2.93 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 1.0000$$

$$H_m^0 = -15.02 + 0.13T + 2.94 \times 10^{-4} T^2 \quad R^2 = 0.9998$$

式中, R^2 为相关系数,随着温度的升高,标准恒压摩尔热容与标准摩尔熵的增幅逐渐减小,而标准摩尔焓的增幅逐渐增大。由于曲线的二次方项系数均很小,故近似为直线。即三个热力学函数随温度升高基本呈线性递增。

表 1 不同温度下两种氮杂环硝胺母体的热力学性质

Table 1 Thermodynamic properties of two *N*-heterocyclic nitramine precursors at different temperatures

1,5-2 <i>H</i> -diimidazo[4,5- <i>b</i> :4',5'- <i>e</i>]pyridine				2,9-dialdehyde-5,13-dithio-2,4,6,7,9,11,12,14-octaazatricyclo[8.4.0.0 ^{3,8}]tetradecane		
<i>T</i> /K	$C_{p,m}^0$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	S_m^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	H_m^0 /kJ·mol ⁻¹	$C_{p,m}^0$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	S_m^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	H_m^0 /kJ·mol ⁻¹
200.0	97.91	318.32	11.31	213.75	476.55	24.47
298.1	141.60	362.16	22.53	287.27	567.00	48.00
300.0	148.42	367.61	23.63	298.70	579.41	50.12
400.0	194.05	416.75	40.81	376.33	676.24	83.94
500.0	231.11	464.19	62.13	441.17	767.44	124.91
600.0	260.01	509.00	86.74	492.98	852.63	171.70
700.0	282.53	550.84	113.90	534.25	931.85	223.11
800.0	300.33	589.77	143.06	567.56	1005.44	278.23

4 结 论

以 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-*b*:4',5'-*e*]吡啶和 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷为对象,研究了两种氮杂环硝胺母体的合成途径、反应机理及热力学性质,探讨了反应条件对缩合反应的影响,得到结论如下:

(1)以 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐为原料合成 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-*b*:4',5'-*e*]吡啶的最优方法为:环合剂采用原甲酸三乙酯, n (环合剂)/ n (底物)为 4.5,氮气保护,回流反应 36h,冷至室温,适量冰水稀释,加碱中和至弱碱性析出产物,收率为 56.5%。

(2)以 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪为原料合成 2,9-二醛基-5,13-二硫羰基-2,4,6,7,9,11,12,14-八氮杂-三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷的最优方法为: n (环合剂)/ n (底物)为 2.2,室温反应 48 h,黄色固体析出,收率为 46.0%。

(3)两种氮杂环硝胺母体的热力学函数均随温度升高而增大。温度较低时,对热力学量的贡献主要来自体系的平动和转动,随温度升高,分子振动的贡献增大,导致热力学函数值增大。

参考文献:

- [1] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅-in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl[J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [2] 谭碧生, 黄明, 李金山, 等. 一种新的炸药感度判据: 键 & 非键耦合分子刚柔度[J]. *含能材料*, 2016, 24(1): 10-18. TAN Bi-sheng, HUANG Ming, LI Jin-shan, et al. A new sensitivity criterion of explosives: Bonding & nonbonding coupling related molecular rigidity and flexibility[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 10-18.
- [3] 张雪娇, 李玉川, 刘威, 等. 三嗪类含能化合物的研究进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(4): 491-500.

ZHANG Xue-jiao, LI Yu-chuan, LIU Wei, et al. Review on triazines energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 491-500.

- [4] Liu Y J, Zhang J H, Wang K C, et al. Bis(4-nitraminofurazan-3-azoxy) azofurazan and derivatives: 1, 2, 5-oxadiazole structures and high-performance energetic materials [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(38): 11548-11551.
- [5] Yu Q, Wang Z X, Wu B, et al. A study of *N*-trinitroethyl-substituted aminofurazans: high detonation performance energetic compounds with good oxygen balance [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(15): 8156-8164.
- [6] Tang Y X, Yang H W, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N₁₁ energetic salt[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(18): 1-4.
- [7] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [8] Fischer D, Klapötke T M, Piercy D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1*N*-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials [J]. *Chem Eur J*, 2013, 19(14): 4602-4613.
- [9] Nielsen A T, Chan M L, Kraeutle C K, et al. Polynitropolyazacaged explosives [R]. China Lake: Naval Weapons Center, 1989.
- [10] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005:125. OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High energetic density compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005:125.
- [11] 陆明, 赵国政, 裴福德, 等. 含吡啶/氨基苯环硝胺炸药的理论与合成 [J]. *含能材料*, 2013, 21(2): 194-199. LU Ming, ZHAO Guo-zheng, NIE Fu-de, et al. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine/aminobenzene ring[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 194-199.
- [12] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱合成、表征与性能研究 [J]. *化学学报*, 2011, 69(14): 1673-1680. ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan [J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69(14): 1673-1680.

- [13] Nielsen A T, Nissan R A, Chafin A P, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 3. Formation of 2, 4, 6, 8-tetraabenzyl-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3.3.0] octanes from formaldehyde, glyoxal, and benzylamines [J]. *J Org Chem*, 1992, 57(25): 6756-6759.
- [14] 高志强, 沈勇, 谭情情, 等. 新方法合成亚甲基二硝胺的工艺研究 [J]. *火炸药学报*, 2014, 37(1): 31-34.
GAO Zhi-qiang, SHEN Yong, TAN Qing-qing, et al. Study on the process of synthesizing methylenedinitramine by a novel method [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2014, 37(1): 31-34.
- [15] Paraskos A J, Cooke E D, Caflin K C, Bishydrazinium and diammonium salts of 4, 4', 5, 5'-tetranitro-2, 2'-biimidazole (TNBI): Synthesis and properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(1): 46-49.
- [16] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes from glyoxal and benzylamines [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(5): 1459-1466.
- [17] Koppes W M, Chaykovsky M, Adolph H G, et al. Synthesis and structure of some peri-substituted 2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3,3,0]octanes [J]. *J Org Chem*, 1997, 52(6): 1113-1119.
- [18] 王鹏程, 刘想, 陆明, 等. 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的合成 [J]. *南京理工大学学报*, 2012, 36(5): 898-903.
WANG Peng-cheng, LIU Xiang, LU Ming, et al. Synthesis of 2,3,5,6-tetraaminepyridine hydrochloride [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2012, 36(5): 898-903.
- [19] Vail S L, Moran C M, Barker R H. The formation of *N,N'*-dihydroxyethylenebisamides from glyoxal and selected amides [J]. *J Org Chem*, 1965, 30(4): 1195-1199.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision C. 01 [CP]; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
- [21] Scott A P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree-fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(6): 16502-16513.

Synthesis and Thermodynamic Properties of Two *N*-heterocyclic Nitramine Precursors

ZHAO Guo-zheng¹, LU Ming²

(1. School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Using 2,3,5,6-tetraaminepyridine hydrochloride and triethoxy methane as starting materials, *N*-heterocyclic nitramine precursor 1,5-2*H*-diimidazo [4,5-*b*:4',5'-*e*] pyridine was prepared by condensation reactions. The optimum molar ratio of triethoxy methane/2,3,5,6-tetraaminepyridine hydrochloride was indentified to be 4.5. The yield was 56.5%. 2,9-Dialdehyde-5,13-dithio-2,4,6,7,9,11,12,14-octaaza-tricyclo[8.4.0.0^{3,8}] tetradecane was synthesized using thiosemicarbazide and 1,4-diformyl-2,3,5,6-tetrahydroxylpiperazine as raw materials. The optimum molar ratio of thiosemicarbazide/1,4-diformyl-2,3,5,6-tetrahydroxylpiperazine was indentified to be 2.2. The yield was 46.0%. Their structures were characterized by ¹H NMR, IR, MS and elemental analyses. The geometry optimization and frequency vibration analysis of two *N*-heterocyclic nitramine precursors were performed by density functional theory DFT-B3LYP/6-311+G(d) method. Thermodynamic properties of two precursors in the temperature range of 200 K to 800 K were investigated. Results show that the constant pressure molar capacity, standard molar entropy and standard molar enthalpy of two *N*-heterocyclic nitramine precursors increase with the increase of temperature.

Keywords: *N*-heterocyclic; nitramine precursor; synthesis; thermodynamic property

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.005