

文章编号:1006-9941(2020)07-0678-07

1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的合成与性能

马英杰,卢艳华,曹一林,何金选

(航天化学动力技术重点实验室,湖北航天化学技术研究所,湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了得到钝感的1,3,4-噁二唑类含能化合物,以丁二酸二甲酯和溴化氰为起始原料,通过肼解、环化、硝化反应合成了1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷(BNOE),总收率为49.93%。采用元素分析、傅里叶变化红外光谱和核磁对其结构进行了表征。用热重-差示扫量热仪研究了其热稳定性,依据GJB5891-2006方法测试了感度,采用密度瓶法测试了密度,用量子化学软件Gaussian 09计算了固相生成焓,采用EXPLO 5 V6.02程序预估了其爆轰性能。结果表明,BNOE的起始分解温度为202.2℃,热分解峰温为208.6℃,撞击感度为8.6 J,摩擦感度为88%,静电感度为108.1 mJ,实测密度为1.714 g·cm⁻³,固相生成焓为48.25 kJ·mol⁻¹,计算爆压为22.6 GPa,计算爆速为7663 m·s⁻¹。采用Gaussian 09分析了5-甲基-2-氨基-1,3,4-噁二唑(NAOz)的环化反应机理,认为其反应分为肼解反应和成环反应两个阶段。

关键词: 1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷;合成;环化反应机理;性能

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019320

1 引言

噁二唑是一类重要的含能结构单元,噁二唑环中的所有原子都共平面,结构紧凑,因此噁二唑类化合物均有较高的密度;噁二唑环内存在活性氧,能够提高整体结构的氧平衡,环上的氧、氮具有未成对的电子,可与 π 键形成共轭,具有类似苯环的结构,其较大的芳香性增强了噁二唑环的稳定性^[1-2]。

在噁二唑类含能化合物的合成中,呋咱(1,2,5-噁二唑)这一同分异构体最受研究者青睐^[3],如3,3'-二硝胺基-4,4'-二呋咱^[4],3,3'-二硝氨基-4,4'-偶氮呋咱^[5],3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋咱^[6]。此外,以另一种同分异构体1,2,4-噁二唑^[7-9]为骨架,研究者也合成出不少性能优良的含能化合物,如5,5'-二硝胺基-3,3'-联1,2,4-噁二唑、5,5'-二(三硝基甲基)-3,3'-联1,2,

4-噁二唑等。而1,3,4-噁二唑作为噁二唑的另一种同分异构体,由于较低的生成焓而在含能材料领域一直未得到关注,近几年越来越多关于1,3,4-噁二唑类含能化合物的研究成果表明,1,3,4-噁二唑类含能化合物具有成为高能钝感材料的潜力,如密度达到2.0 g·cm⁻³的5,5'-二硝胺基-联1,3,4-噁二唑(ICM-101)^[10]。1,3,4-噁二唑环稳定的环结构,可能会使1,3,4-噁二唑类含能材料更容易达到能量与感度的平衡。

研究发现,有机二羧酸酯,通过肼解、环化两步反应可制得一类带有氨基的双噁二唑化合物,以该类化合物作为中间产物通过硝化可得到带硝胺基噁二唑结构的含能化合物。为了得到钝感的1,3,4-噁二唑类含能化合物,本研究合成了2个具有双氨基噁二唑的含能中间体,对其中的1,2-双(5,5'-二氨基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷进行硝化,得到1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷(BNOE),同时对其结构和性能进行了鉴定和测试,分析了其热稳定性及感度性质,预估了爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

发烟硝酸,分析纯;乙醇,分析纯;水合肼(85%),

收稿日期:2019-12-22;修回日期:2020-02-19

网络出版日期:2020-04-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21875061)

作者简介:马英杰(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail:myj13062515706@163.com

通信联系人:何金选(1973-),男,研究员,研究方向为固体推进剂原材料。e-mail:hw800008@hotmail.com

引用本文:马英杰,卢艳华,曹一林,等.1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的合成与性能[J].含能材料,2020,28(7):678-684.

MA Ying-jie, LU Yan-hua, CAO Yi-lin, et al. Synthesis and Properties of 1,2-Bis(5,5'-dinitramino-1,3,4-oxadiazol-2-)ethane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):678-684.

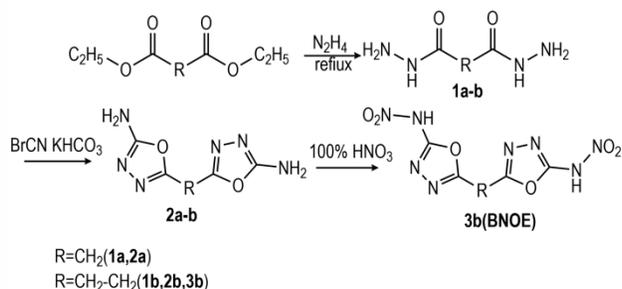
分析纯;丙二酸二乙酯,试剂纯;丁二酸二甲酯,试剂纯;碳酸氢钾,分析纯。以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司。溴化氰,工业级,山东淄博格林艾普化工有限公司。

EQUINOX 55 型 FT-IR 红外光谱仪,德国 Bruker 公司;2695 型高效液相色谱仪,美国 waters 公司;Vario EL III 型元素分析仪,Elementar 公司;SDTQ600TG-DSC 联用仪,美国 TA 公司;WL-1 型落锤撞击感度仪、WM-1 型摩擦感度仪、WM-1 型静电感度仪,湖北航天化学技术研究所。

2.2 实验

2.2.1 合成路线

丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯通过脲解,与溴化氰反应成环,得到了 5, 5'-亚甲基双(1, 3, 4-噁二唑-2-氨基)(**2a**)、1, 2-双(5, 5'-二氨基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷(**2b**)两个 2-氨基-1, 3, 4-噁二唑类含能中间体。用发烟硝酸对 **2b** 硝化得到 1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷(**3b**), 具体合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of 1, 2-bis(5, 5'-nitramino-1, 3, 4-oxadiazol-2-)ethane

2.2.2 丙二酰肼(1a)的合成

在 1000 mL 的四口烧瓶中依次加入 500 mL 的乙醇、48 g(0.3 mol)的丙二酸二乙酯,待丙二酸二乙酯完全溶解于乙醇中后,缓慢滴加 30 g(0.6 mol)水合肼,随后加热至 90 °C,回流反应 4 h,冷却结晶,过滤,再经乙醇洗涤,干燥得到丙二酰肼 27.4 g,产率 70%^[11]。

Anal. Calcd for C₃H₈O₂N₄: C 27.28, H 6.07, N 42.43, Found C 27.62, H 6.02, N 42.17; ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 9.1(br, 4H, —NH₂), 4.2(br, 2H, —NH), 2.89(s, 2H, —CH₂); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 166.0(CO), 40(CH₂); IR(KBr, ν/cm⁻¹): 3302, 3270, 3203, 3133(—NH—NH₂),

2883(—CH₂), 1679, 1649(—CO—)。

2.2.3 5, 5'-亚甲基双(1, 3, 4-噁二唑-2-氨基)(2a)的合成

冰水浴中,向装有温度计的 1000 mL 的四口烧瓶中加入 500 mL 的水,待烧瓶中的水温度降至 5 °C 时,向烧瓶中依次加入 6.6 g(0.05 mol)丙二酰肼,11.1 g(0.11 mol)碳酸氢钾。完全溶解后,加入 10.6 g(0.10 mol)溴化氰。保持恒温(5 °C)搅拌反应 1 h,撤掉冰浴,室温搅拌 4 h,过滤,分别用水和二氯甲烷洗涤,真空干燥,得到产物黄色固体 8.32 g,产率 91.43%。

Anal. Calcd for C₅H₆O₂N₆: C 32.96, H 3.30, N 46.15; Found C 33.05, H 3.10, N 46.43. DSC(10 °C·min⁻¹): 241.8 °C(dec.); ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 7.063(s, 4H, —NH₂), 4.26(s, 2H, —CH₂); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 163.5(CNH), 145.8(OCN), 40(CH₂); IR(KBr, ν/cm⁻¹): 3307, 3113(—NH₂), 2881(—CH₂), 1661, 1593(—NN—), 1262(—COC—)。

2.2.4 丁二酰肼(1b)的合成

在一个 1000 mL 的四口烧瓶中依次加入 500 mL 的乙醇、43.8 g(0.3 mol)的丁二酸二甲酯,待丁二酸二甲酯完全溶解于乙醇中后,缓慢的滴加 30 g(0.6 mol)水合肼,随后加热至 90 °C,回流反应 4 h,冷却结晶,过滤,再经乙醇洗涤,干燥得到白色固体 32.9 g,产率 76%。

Anal. calcd for C₄H₁₀O₂N₄: C 32.88, H 6.85, N 38.36; found C 33.01, H 6.71, N 38.21; ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 8.9(br, 4H, —NH₂), 4.2(br, 2H, —NH), 2.2(t, 2H, —CH₂); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 170.0(CO), 29(CH₂); IR(KBr, ν/cm⁻¹): 3314, 3292, 3202, 3183(—NH—NH₂), 2878(—CH₂—CH₂), 1631, 1534(—CO—)。

2.2.5 1, 2-双(5, 5'-二氨基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷(2b)的合成

冰水浴中,向装有温度计的 1000 mL 的四口烧瓶中加入 500 mL 的水,待烧瓶中的水温度降至 5 °C 时,向烧瓶中依次加入 7.3 g(0.05 mol)丁二酰肼,11.1 g(0.11 mol)碳酸氢钾。完全溶解后,加入 10.6 g(0.10 mol)溴化氰。保持恒温(5 °C)搅拌反应 1 h,撤掉冰浴,室温搅拌 4 h,过滤,分别用水和二氯甲烷洗涤,真空干燥,得到产物白色固体 8.85 g,产率 90.31%。

Anal. Calcd for C₆H₈O₂N₆: C 36.73, H 4.08, N 42.86; Found C 36.62, H 3.94, N 42.32. DSC(10 °C·min⁻¹): 284.2 °C(dec.); ¹H NMR(500 MHz,

DMSO- d_6 , 25 °C): 7.08(s, 4H, —NH₂), 2.31(t, 4H, —CH₂); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): 163.7(CNH), 146.2(OCN), 30(CH₂); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3312, 3108 (—NH₂), 2777 (—CH₂), 1662, 1592 (—NN—), 1139(—COC—)。

2.2.6 1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷(3b)的合成

冰水浴中,向装有温度计的 100 mL 的圆底烧瓶中加入 50 mL 的发烟硝酸,分批加入 5 g(0.028 mol) 2b,待 2b 完全溶解后,撤掉冰浴,常温搅拌过夜。将反应后的硝化液倒入 500 g 的冰水中冷却,有白色固体析出,过滤,用水洗涤,真空干燥,得到产物白色固体 5.31 g,产率 72.74%。

Anal. Calcd for C₆H₆O₆N₈: C 25.17, H 2.10, N 39.16; Found C 25.01, H 2.17, N 38.87; ¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): 13.75(br, 2H, —NH), 2.28(t, 4H, —CH₂); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): 163.6(CNH), 145.9(OCN), 29.8(CH₂); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3168(—NH—), 2789(—CH₂), 1583, 1565(—NN—), 1385(—NO₂), 1139(—COC—)。

2.2.7 性能测试

撞击感度:依据 GJB5891.22-2006 方法,用落锤撞击感度仪测试,条件:药量(20±0.5) mg,落锤质量 10 kg。

摩擦感度:依据 GJB5891.24-2006 方法,用摩擦感度仪测试,条件:药量(20±0.5) mg,摆角 90°。

静电感度:依据 GJB5891.27-2006 方法,用静电感度仪测试,条件:药量(20±0.5) mg,电容 3×3900 pF,针距 0.5 mm。

密度:依据 GB4472-1984 标准,采用密度瓶法进行测试,条件:药量(2.5±0.1) g,介质质量 22 g,介质密度 0.8526 g·cm⁻³,测试温度 25 °C。

3 结果与讨论

3.1 成环反应溶剂的选择

溴化氰与酰肼反应成环是合成 1,3,4-噁二唑-2-氨基的常见方法。但是在文献报道中,通常采用甲醇或者乙醇作为反应溶剂^[12],这是为了避免溴化氰与水接触而产生剧毒的氢氰酸,但是由于 2a、2b 中间体在醇中的溶解度较好,使得以醇作为溶剂在产物分离时有较大的困难。对传统的方法进行改进,用水替换醇作为溶剂,为了避免溴化氰与水接触带来的危险性,同时也是为了促进反应的进行,在反应体系中加入

过量的碱(碳酸氢钾)。

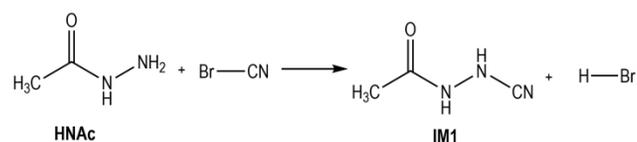
3.2 5-甲基-2-氨基-1,3,4-噁二唑(NAOz)的环化反应机理

合成 2-氨基-1,3,4-噁二唑成环反应的反应机理很少见文献报道。为了简化计算过程,采用 Gaussian 09 量子化学计算软件,分析了 5-甲基-2-氨基-1,3,4-噁二唑(NAOz)的环化反应机理。其他相似结构(如 2a 和 2b)遵循同样的反应机理。对反应过程中的反应物、中间体、过渡态和产物的分子结构进行了结构优化和单点能计算,计算采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法在 6-311+G(2df, 2p)//6-311+G(2df, 2p) 基组水平上进行。通过振动频率分析检验所计算分子结构的属性(过渡态或稳定结构)。采用内禀反应坐标(IRC)方法,对过渡态结构进行了验证。

NAOz 的合成过程实际上可分为两个反应阶段:肼解反应和成环反应。

(1) 肼解反应机理

肼解反应的过程如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthetic route of N-cyanogenhydrazine

计算了溴化氰分子的 Mulliken 电荷分布(图 1), Br 原子带部分正电荷(+0.300 e),相应的 CN 带部分负电荷(-0.300 e)。乙酰肼的电荷分布及 N-氰基乙酰肼的原子序号见图 2。

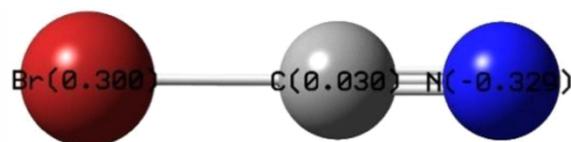
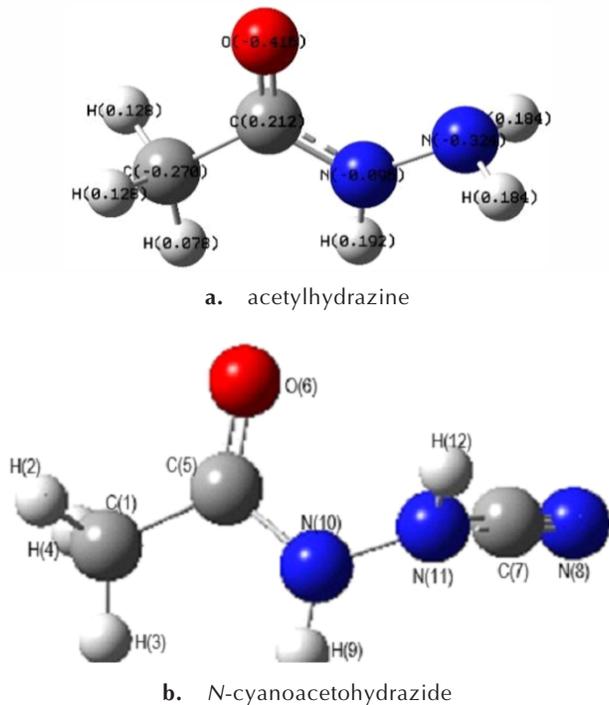


图 1 溴化氰的电荷分布图

Fig.1 The charge distribution of cyanogen bromide

溴化氰中带正电荷的溴原子,与酰肼反应,夺走乙酰肼的—NH₂上的 H⁺并带走一对电子,使乙酰肼的β氮原子(N(11))上带有正电荷,而带负电荷的 CN⁻进攻带正电荷的 N 原子,从而形成中间体 IM1(N-氰基-乙酰肼)。计算表明(表 1),反应前后的吉布斯自由能变化值为-42.18 kJ·mol⁻¹。IRC 分析显示,这步反应近似是一个无能垒的反应过程。产物之一为溴化氢,而碱中和溴化氢促进反应向正方向进行。

图2 乙酰肼的电荷分布及 *N*-氰基乙酰肼的原子序号Fig.2 Charge distribution of acetylhydrazine and atoms number of *N*-cyanoacetohydrazide表1 合成 *N*-氰基乙酰肼反应物和中间产物的零点能、生成焓和自由能Table 1 Zero-point energies (ZPE), enthalpies (H) and free energies (G) of reactants and intermediates during the synthesis of *N*-cyanoacetohydrazide

species	ZPE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	H (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	G (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
HNAc	-694558.91	-694540.26	-694636.00
BrCN	-7002168.78	-7002157.87	-7002231.52
IM1	-936780.40	-936757.80	-936866.47
HBr	-6759992.75	-6759984.08	-6760043.23

(2) 5-甲基-2-氨基-1, 3, 4-噁二唑成环反应机理

采用 B3LYP 方法在 6-311+G(2df, 2p) 水平上优化了反应物、各中间体、过渡态和产物的几何构型(图3), 计算结果列于表2, ΔG 为反应物、各中间体、过渡态和产物的相对吉布斯自由能。反应过程中各驻点物质的几何结构见图3, 势能面示意图见图4。

在碱性环境下, IM1 的 N 上的一个质子与碱反应, 形成中间体。N(10) 和 N(11) 上的质子均可以与 OH⁻ 反应而失去。计算表明, 失去 N(10) 上的质子后形成中间体 IM3, 有利于烯醇重排, N(11) 上的 H 原子

可以转移到 O 上; 而如果 N(11) 上的质子和 OH⁻ 反应而失去后形成中间体 IM2, N(10) 上的 H 原子由于空间位阻, 无法转移到 O 上。因此, 以失去 N(10) 上质子而形成的中间体 IM3 占优势。中间体 IM3 的 N(11) 上的质子经历过态 TS1 可以转移给羰基的 O(6) 上, 形成中间体 IM4。这一反应的能垒为 $33.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸热 $23.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在中间体 IM4 中, N=C=N 绕 N(10)-N(11) 单键旋转, 经过过渡态 TS2, 克服 $48.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒, 转化为中间体 IM5, 吸热 $44.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。IM5 的 O(6) 上的 H(12) 越过能垒 $59.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 转移到 N(8) 上, 形成中间体 IM6, 放热 $21.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。C(7) 带有部分的正电荷, 而 O(6) 上带有部分负电荷, 越过一个较低的能垒 ($20.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 形成环状中间体 IM7。IM7 获得一个质子形成最终的产物。整个反应是一个放热反应 ($49.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 碱性环境有利于反应的进行。

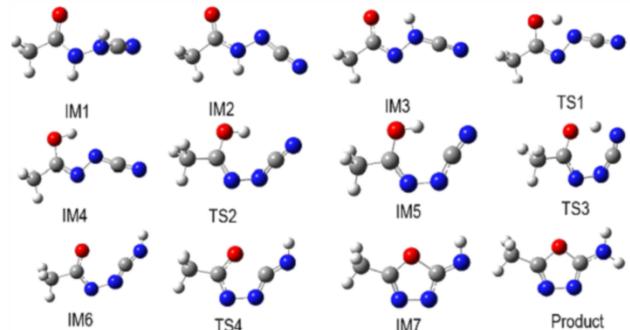


图3 合成 5-甲基-2-氨基-1, 3, 4-噁二唑的中间体、过渡态和产物的几何构型

Fig.3 The geometrical structures of the intermediate, transition state and product in the synthesis of 5-methyl-2-amino-1, 3, 4-oxadiazole

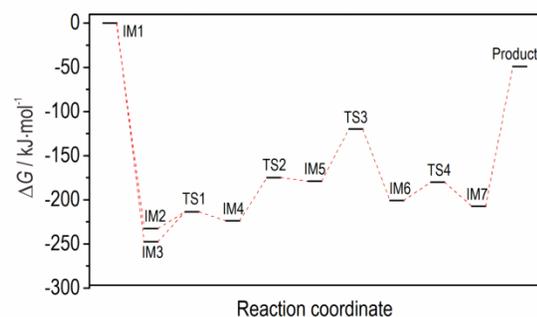


图4 6-311+G(2df, 2p) 水平上中间体、过渡态和产物的势能面示意图

Fig.4 Potential energy profiles of intermediate, transition state and product at the 6-311+G(2df, 2p) level

表2 合成5-甲基-2-氨基-1,3,4-噁二唑反应物和中间产物的零点能、生成焓和自由能

Table 2 Zero-point energies (ZPE), enthalpies (H) and free energies (G) of reactants and intermediates during the synthesis of 5-methyl-2-amine-1,3,4-oxadiazol

species	ZPE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	H (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	G (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
IM1+OH ⁻ -H ₂ O	-935152.30	-935130.96	-935234.74	0.00
IM2	-936780.40	-935359.36	-935467.16	-232.42
IM3	-935399.30	-935378.30	-935482.07	-247.33
TS1	-935366.66	-935346.83	-935448.48	-213.74
IM4	-935376.409	-935355.70	-935458.46	-223.72
TS2	-935330.11	-935310.90	-935409.78	-175.04
IM5	-935334.95	-935316.24	-935413.81	-179.07
TS3	-935275.77	-935257.03	-935354.53	-119.79
IM6	-935352.54	-935331.04	-935435.48	-200.74
TS4	-935336.20	-935317.45	-935414.846	-180.10
IM7	-935363.85	-935345.462	-935441.98	-207.24
product-OH ⁻ +H ₂ O	-935208.93	-935191.46	-935283.80	-49.06

3.3 1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的热性能

1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的TG-DSC曲线如图5所示。通过分析可知,BNOE的热分解过程中没有出现明显的吸热峰,只有一个放热分解峰,这表明在热分解过程中BNOE不存在吸热融化的相变过程,由固相开始分解。BNOE的起始分解温度为202.2 °C,在208.6 °C时达到DSC峰值,整个过程质量损失66%。表明该化合物的分解温度较高,耐热性能较好。

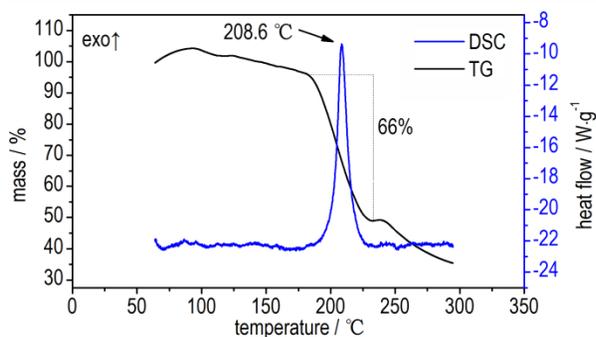


图5 BNOE的TG-DSC曲线

Fig.5 TG-DSC curves of the BNOE

3.4 1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的感度

1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的撞击感度、摩擦感度和静电感度测试结果见表3,为了与常用炸药比较,将六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[13]、二硝酰胺铵(ADN)^[14]、黑索今(RDX)^[15]的文献结果列于表3。

表3 感度测试结果

Table 3 The results of sensitivity test

explosives	impact sensitivity /J	friction sensitivity /%	electrostatic spark sensitivity/mJ
BNOE	8.6	88	108.1
CL-20	4.5	100	142.6
ADN	2.5	76	126.4
RDX	7.5	64	117.6

由表3可知,1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的撞击感度低于CL-20、ADN、RDX,摩擦感度低于CL-20但是高于ADN、RDX,静电感度高于CL-20、ADN、RDX,综合分析认为,1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷的感度水平与RDX相当。这主要得益于1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷中的1,3,4-噁二唑环结构的芳香性,有效降低了分子间的偶极矩,使得感度水平较低。

3.5 1,2-双(5,5'-二硝胺基-1,3,4-噁二唑-2-)乙烷(BNOE)的爆轰性能

根据化合物BNOE的固相生成焓和密度,结合EXPLO 5 V6.02程序来预测其爆轰性能。

固相生成焓 $\Delta_f H_{(\text{solid})}$ 基于公式(1)^[16]进行计算。

$$\Delta_f H_{(\text{solid}, 298 \text{ K})} = \Delta_f H_{(\text{gas}, 298 \text{ K})} - \Delta H_{(\text{sub}, 298 \text{ K})} \quad (1)$$

式中, $\Delta_f H_{(\text{gas}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下计算的化合物的气相生成焓, $\Delta H_{(\text{sub}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下化合物的升华热。

气相生成焓 $\Delta_f H_{(\text{gas}, 298 \text{ K})}$ 采用原子化法。应用量子化学软件Gaussian09^[17],首先在B3LYP/6-311+G(2df, 2p)水平上进行几何结构优化,然后采用

CBS-4M方法计算单点能。基于振动分析计算热力学校正正值。根据单点能和校正正值由公式(2)计算分子在标准状态下的气相生成焓。得到化合物BNOE的气相生成焓 $\Delta_f H^\theta(\text{gas})=138.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_f H^\theta_{(\text{gas}, 298 \text{ K})} = H^\theta_{(\text{M}, 298 \text{ K})} - \sum H^\theta_{(\text{atom}, 298 \text{ K})} + \sum \Delta_f H^\theta_{(\text{atom}, 298 \text{ K})} \quad (2)$$
式中, $H^\theta_{(\text{M}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下计算得化合物的焓, $H^\theta_{(\text{atom}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下计算得各原子的焓, $\Delta_f H^\theta_{(\text{atom}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下各原子的生成焓。

升华焓采用Politzer等^[18]提出的公式(3),对化合物BNOE的静电势参数进行统计计算,得到化合物BNOE升华热为 $89.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta H_{(\text{sub}, 298 \text{ K})} = 0.000475(\text{area})^2 + 2.1194(v\sigma_{\text{tot}}^2)^{1/2} - 2.25 \quad (3)$$
式中, $\Delta H_{(\text{sub}, 298 \text{ K})}$ 为在298 K下化合物的升华热, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; area为静电势表面积, σ_{tot}^2 为静电势总方差。

根据气相生成焓和升华热这两个数据得到化合物BNOE的固相生成焓为 $48.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。用2.2.6节中的密度测量方法测得密度为 $1.714 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。结合固相生成焓和实测密度数据输入EXPLO 5 V6.02程序^[19]预测其爆压为22.6 GPa,爆速为 $7663 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

4 结论

(1)丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯通过胍解,与溴化氰反应成环,得到了5, 5'-亚甲基双(1, 3, 4-噁二唑-2-氨基)、1, 2-双(5, 5'-二氨基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷两个2-氨基-1, 3, 4-噁二唑类含能中间体,并通过量子化学研究了成环反应的机理,整个反应是一个吸热反应($59.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),而且碱性环境有利于反应的正向进行。

(2)研究了1, 2-双(5, 5'-二氨基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷的硝化反应,硝化得到1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷。1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷的密度为 $1.714 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。TG-DSC分析显示1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷起始分解温度较高为 202.2°C ,具有良好的热稳定性。

(3)用Gaussian09软件预测1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷固相生成焓为 $48.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷的理论爆压为22.6 GPa,理论爆速为 $7663 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。感度测试表明1, 2-双(5, 5'-二硝胺基-1, 3, 4-噁二唑-2-)乙烷的撞击感度为8.6 J,摩擦感度88%,静电感度为108.1 mJ,感度水平与RDX相当。

致谢:感谢南京理工大学化工学院王鹏程博士在爆轰性能预测时给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 李云路,薛梅,王建龙,等.多硝基呋唑类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2016,36(7):1528-1538.
LI Yun-lu, XUE Mei, WANG Jian-long, et al. Advances in the synthesis of poly-nitro furazans[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(7):1528-1538.
- [2] 黄晓川,王子俊,郭涛,等.1, 2, 4-噁二唑类含能化合物研究进展[J].含能材料,2017,25(7):603-611.
HUANG Xiao-chuan, WANG Zi-jun, GUO Tao, et al. Review on energetic compounds based on 1, 2, 4-Oxadiazoles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7):603-611..
- [3] Thottempudi V, Yin P, Zhang J, et al. 1, 2, 3-Triazol[4, 5, -e] furazano [3, 4, -b] pyrazine 6-oxide-A fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [4] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21):6401-6411.
- [5] Suponitsky K Y, Lyssenko K A, Antipin M Y, et al. 4, 4'-Bis(nitramino) azofurazan and its salts. study of molecular and crystal structure based on X-ray and quantum chemical data[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2129-2136.
- [6] 何金选,卢艳华,雷晴,等.3, 3'-二硝基-4, 4'-偶氮氧化呋唑的合成及性能[J].火炸药学报,2011,34(5):9-12.
HE Jin-Xuan, LU Yan-hua, LEI Qing, et al. Synthesis and properties of high energetic compound 3, 3'-dinitro-4, 4'-azofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(5): 9-12.
- [7] Klapötke T M, Mayr N, Stierstorfer J, et al. Maximum compaction of ionic organic explosives: bis(hydroxylammonium) 5, 5'-dinitromethyl-3, 3'-bis(1, 2, 4-oxadiazolate) and its derivatives[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(5): 1410-1417.
- [8] Johnson E C, Sabatini J J, Chavez D E, et al. bis(1, 2, 4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate: A high-energy melt-Castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient[J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6): 736-740.
- [9] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5, 5'-dinitramino-3, 3'-azo-1, 2, 4-oxadiazole and its salts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3200-3203.
- [10] Zhang W, Zhang J, Deng M, et al. A promising high-energy-density material[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 181.
- [11] Klapötke T M, Krumm B, Reith T. Dihydrazinium nitrates derived from malonic and iminodiacetic acid[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(7): 685-693.
- [12] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5, 5'-dinitramino-3, 3'-azo-1, 2, 4-oxadiazole and its salts[J]. *Angewandte Chemie International*

- al Edition, 2016, 55(9): 3200–3203.
- [13] United Nations. *Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations* [M]. United Nations Publications, 2009.
- [14] David E G J, Queenie S M, Vachon M, et al. Characterization of ADN and ADN-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2):140–147.
- [15] Tsyshkevsky R, Pagoria P, Zhang M, et al. Comprehensive end to end design of novel high energy density materials: I. synthesis and characterization of oxadiazole based heterocycles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43) : 23853–23864.
- [16] Jenkins H D B, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9):2364–2367.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian [CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [18] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Mol Phys*, 1997, 91(5):923–928.
- [19] Sućeska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5):280–285.

Synthesis and Properties of 1,2-Bis(5,5'-dinitramino-1,3,4-oxadiazol-2-)ethane

MA Ying-jie, LU Yan-hua, CAO Yi-lin, HE Jin-xuan

(Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to obtain insensitive 1,3,4-oxadiazole energetic compounds, 1,2-bis(5,5'-dinitramino-1,3,4-oxadiazol-2-)ethane (BNOE) was synthesized via hydrazinolysis, cyclization and nitration using dimethyl succinate and cyanogen bromide as raw materials with a total yield of 49.93%. Its structure was characterized by elemental analysis, FT-IR and NMR. The thermal decomposition process was studied by TG-DSC, and the mechanical sensitivities were tested according to the GJB5891-2006 method. The density was measured using the density bottle method. The solid-state heat of formation (HOF) was calculated with Gaussian 09 software. The detonation parameters were calculated with EXPLO 5 v6.02 software. Results show that the onset decomposition temperature of BNOE is 202.2 °C and thermal decomposition peak temperature is 208.6 °C. The sensitivity towards impact, friction, and electrostatic of BNOE is 8.6 J, 88%, and 108.1 mJ, respectively. The measured density is 1.714 g·cm⁻³, the solid heat of formation is 48.25 kJ·mol⁻¹. The calculated detonation velocity and pressure is 7663 m·s⁻¹ and 22.6 GPa, respectively. The study on cyclization mechanism of 5-methyl-2-amino-1,3,4-oxadiazole (NAOz) by Gaussian 09 show that the reaction proceeds in two stages: hydrazinolysis and ring formation.

Key words: 1,2-bis(5,5'-dinitroamino-1,3,4-oxadiazole-2-) ethane; synthesis; cyclization reaction mechanism; performance

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019320

(责编: 王艳秀)