

# 对叔丁基苯基五唑的合成及分解动力学

毕福强, 许 诚, 樊学忠, 葛忠学, 王伯周, 王民昌, 刘 庆, 徐 敏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**以对叔丁基苯胺为原料,在低温条件下合成出对叔丁基苯基五唑(*p*-tBPP)。用低温动态核磁分析技术研究了 *p*-tBPP 的分解动力学,确定了 *p*-tBPP 的分解反应为一级反应;获得了 *p*-tBPP 的半衰期  $t_{1/2}$ ,得出在氘代甲醇中 *p*-tBPP 分解反应的活化能及指前因子分别为 93.1 kJ/mol 和  $3.80 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ ,并在此基础上预估了在不同温度区间的稳定性。

**关键词:**有机化学;对叔丁基苯基五唑;合成;稳定性;分解动力学

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)02-0015-04

## Synthesis and Decomposition Kinetics of *p*-tert-Butylphenylpentazole

BI Fu-qiang, XU Cheng, FAN Xue-zhong, GE Zhong-xue,

WANG Bo-zhou, WANG Min-chang, LIU Qing, XU Min

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

**Abstract:** *p*-tert-Butylphenylpentazole (*p*-tBPP) was synthesized from *p*-tert-butylaniline at low temperature. The stability of *p*-tBPP was studied by dynamic  $^1\text{H}$  NMR at low temperature. It was found that the decomposition reaction of *p*-tBPP was confirmed to be the first order reaction, and its half-time  $t_{1/2}$  was obtained. The activity energy  $E_a$  and the pre-exponential factor  $A$  for the decomposition of *p*-tBPP in deuterated methanol are 93.1 kJ/mol and  $3.80 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ , respectively. Based on  $E_a$  and  $A$ , the stability at different temperatures were estimated.

**Key words:** organic chemistry; *p*-tert-butylphenylpentazole; synthesis; stability; decomposition kinetics

## 引 言

五唑化合物是环戊二烯的全氮等电相似物,其阴离子(环  $\text{N}_5^-$ )具有良好的芳香性,在  $\text{N}_5^-$  的众多异构体中最稳定<sup>[1]</sup>。据推测,  $\text{N}_5^-$  可与含能阳离子、金属离子形成高能化合物,量子化学计算表明它们均具有较高的生成热,结合较高含氮量的特点,有望成为性能优异的高能量密度材料<sup>[2-7]</sup>。1956年, Huisgen 和 Ugi 等<sup>[8]</sup>在低温下首次合成并分离出苯基五唑化合物,随后,大量具有不同取代基的苯基五唑衍生物相继被成功合成<sup>[9-12]</sup>,国内也合成出对二甲氨基苯基五唑<sup>[13]</sup>。2005年, Sara Wallin 等<sup>[12]</sup>报道了对叔丁基苯基五唑(*p*-tBPP),但未报道详细的合成过程。核磁共振氢谱具有扫描时间短、分析条件对分解反应无影响的特点,并且苯基五唑衍生物中苯环上 H 原子的化学位移明显有别于其分解

产物叠氮苯,可用于快速分析五唑及其分解产物的相对含量。因此,低温核磁技术在五唑化合物的分解动力学研究方面具有独特的优势<sup>[9,12,14]</sup>。

本研究在低温条件下合成出 *p*-tBPP,用低温动态核磁分析技术研究了解反应的动力学,获得分解活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ ,为五唑化合物的研究提供了基础数据。

## 1 实 验

### 1.1 仪器与材料

对叔丁基苯胺,化学纯,北京世纪裕立化学有限公司;浓盐酸(质量分数 36%),分析纯,西安三浦精细化工厂;亚硝酸钠、叠氮化钠和甲醇均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;氘代甲醇( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,纯度 99.8%),分析纯,美国 CIL 公司。

瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核

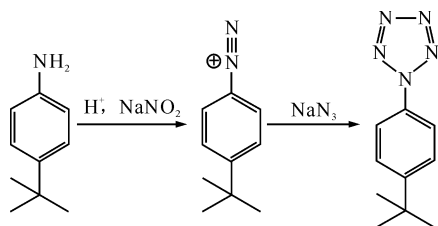
收稿日期:2011-08-01; 修回日期:2011-11-16

作者简介:毕福强(1982-),男,博士研究生,工程师,从事含能材料的合成与性能研究。

磁共振仪。

### 1.2 *p*-tBPP 的合成

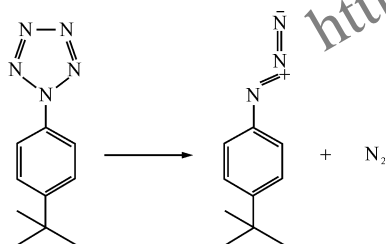
在 100 mL 圆底烧瓶中加入对叔丁基苯胺 (1.59 mL, 10 mmol)、水 (10 mL) 及浓盐酸 (2.23 g, 22 mmol)。冰盐浴冷却反应液, 使溶液温度降至  $-2^{\circ}\text{C}$ , 滴加含亚硝酸钠 (0.76 g, 11 mmol) 的水溶液, 滴加完毕后搅拌反应 30 min。加入甲醇, 并用丙酮/干冰浴冷却反应液, 待反应液温度降至  $-35 \sim -40^{\circ}\text{C}$  时, 滴加  $\text{NaN}_3$  (0.71 g, 11 mmol) 溶液, 恒温反应 30 min。经低温过滤、冷冻干燥后得到 *p*-tBPP, 于  $-40^{\circ}\text{C}$  低温储藏, 反应方程式如下:



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 8.12 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz), 7.78 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz), 1.40 (9H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 156.451, 132.764, 128.505, 121.772, 36.065, 31.488。

### 1.3 *p*-tBPA 的合成

将 *p*-tBPP 置于敞口烧瓶中, 于室温条件下放置 2 h 以上, 得 1-叠氮-4-叔丁基苯 (*p*-tBPA), 反应方程式如下:



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 7.43 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz), 6.99 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz), 1.30 (9H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 149.152, 138.382, 127.965, 119.535, 35.334, 31.747。

### 1.4 低温动态核磁分析

*p*-tBPP 在分解反应过程中的实际浓度  $c$  不易测定, 通过对其核磁共振氢谱进行积分分析可知, 样品 H 峰的积分值  $I$  与其实际浓度  $c$  具有正比关系, 可得样品溶液中 *p*-tBPP 的相对浓度值  $M$  与 *p*-tBPP 的实际浓度  $c$  之间的关系:

$$M = \frac{I}{I_0} = \frac{c}{c_0} \quad (1)$$

式中:  $M$  为 *p*-tBPP 的相对浓度;  $I_0$  为  $t = 0$  时 *p*-tBPP 中苯环 H 峰的积分值;  $I$  为任意时间  $t$  时 *p*-tBPP 中苯环 H 峰的积分值;  $c_0$  为  $t = 0$  时 *p*-tBPP

的实际浓度;  $c$  为任意时间  $t$  时 *p*-tBPP 的实际浓度。

该分解反应的动力学方程为:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n \quad (2)$$

将式(1)代入式(2)得:

$$-\frac{dM}{dt} = k(c_0)^{n-1} \cdot M^n$$

移项做不定积分得到转化后的动力学方程:

$$\text{对于一级反应, } n = 1: \ln M = -kt + C, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k};$$

$$\text{对于二级反应, } n = 2: \frac{1}{M} = c_0 kt + C, t_{1/2} = \frac{1}{kc_0};$$

$$\text{对于三级反应, } n = 3: \frac{1}{2M^2} = c_0^2 kt + C, t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$$

采用积分作图试差法, 通过  $\ln M - t$ 、 $1/M - t$  和  $1/M^2 - t$  作图, 可判断出该分解反应的反应级数, 通过斜率可得出分解速率常数  $k$  及表征 *p*-tBPP 稳定性的参数半衰期  $t_{1/2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 五唑的合成与分离

五唑的合成需要经历重氮化和 1,3-偶极环加成两步反应。重氮化反应要求反应温度小于  $5^{\circ}\text{C}$ , 在 30 min 内反应即可完成, 为防止重氮盐分解, 确保操作安全, 产物无需分离即可进行下一步反应。在 1,3-偶极环加成反应中, 五唑环在成环过程中经历链状  $\text{Ar-N}_5$  过渡态, 此过渡态不稳定, 一部分迅速分解为叠氮化合物和氮气, 一部分环合形成五唑环, 因此反应产物为五唑和叠氮化合物的混合物 (见图 1)<sup>[8]</sup>。由于五唑化合物本身在温度较高时容易分解, 环加成反应应在  $-40^{\circ}\text{C}$  左右的低温下进行, 温度过低会导致反应速度较慢, 温度过高会导致五唑化合物的收率下降。

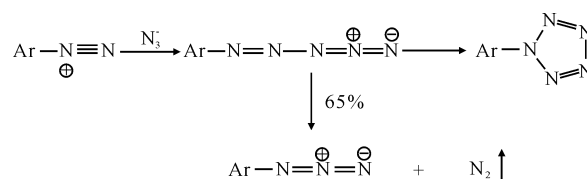


图 1 五唑化合物的合成机理

Fig. 1 Synthesis mechanism of pentazole

大部分五唑化合物和相应的叠氮化合物在低温下均为固体, 需要经过洗涤或重结晶提高纯度<sup>[13]</sup>, 但是, 在低温条件下提高纯度难度较大, 多数情况下获得的是五唑化合物与叠氮化合物的混合

物。由于低温时, *p*-tBPP 为固体, 而叠氮化合物 *p*-tBPA 为液体, 通过简单低温抽滤即可实现两相物质的分离, 获得较高纯度的 *p*-tBPP。这一特点使得 *p*-tBPP 有别于其他苯基五唑化合物, 便于进行后续分析和反应。

## 2.2 *p*-tBPP 分解反应动力学分析

在温度为 273 K、溶剂为氘代甲醇的条件下, 用低温动态核磁分析技术获得 *p*-tBPP 在不同时间 *t* 时的相对浓度值 *M*, 分别以  $\ln M - t$ 、 $1/M - t$  和  $1/M^2 - t$  作图, 通过  $R^2$  值判断该分解反应的反应级数, 结果见图 1。

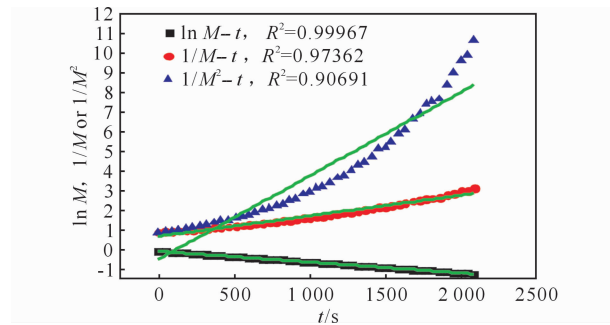


图 1  $\ln M - t$ 、 $1/M - t$  及  $1/M^2 - t$  的拟合曲线

Fig. 1 Fitting curves of  $\ln M - t$ ,  $1/M - t$  and  $1/M^2 - t$

由图 1 可见, 以  $\ln M - t$  作图所得直线的  $R^2$  最大, 拟合度最佳, 表明  $\ln M$  与  $t$  具有良好的线性关系, 符合一级反应的动力学方程, 由此确定 *p*-tBPP 的分解反应为一级反应, 即分解速率随着 *p*-tBPP 浓度的增加而线性增大, 其分解速率常数  $k$  及半衰期  $t_{1/2}$  与 *p*-tBPP 的浓度无关, 因此, 半衰期  $t_{1/2}$  可作为表征 *p*-tBPP 稳定性的参数。通过直线的拟合方程  $\ln M = 6.4 \times 10^{-2} - 5.77 \times 10^{-4} t$ , 可得 273 K 时, 氘代甲醇溶液中, *p*-tBPP 的分解速率常数  $k = 5.77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 半衰期  $t_{1/2} = 20.02 \text{ min}$ 。

## 2.3 温度对 *p*-tBPP 稳定性的影响

研究了 *p*-tBPP 的氘代甲醇溶液在温度为 269、273、278、283 K 时的稳定性能, 结果见图 2 和表 1。

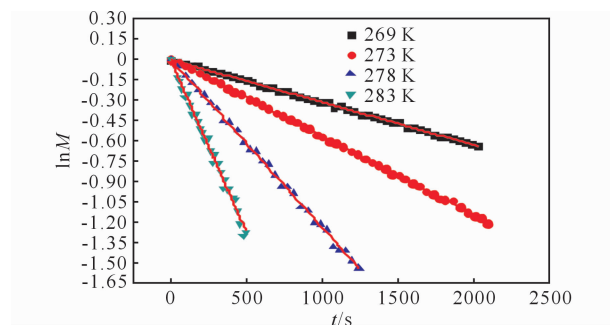


图 2 不同温度下 *p*-tBPP 在氘代甲醇中  $\ln M - t$  的拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of  $\ln M - t$  of *p*-tBPP in deuterated methanol at various temperatures

表 1 不同温度下 *p*-tBPP 的半衰期

Table 1 The half-time of *p*-tBPP at different temperatures

<i>T</i> /K	$t_{1/2}$ /min	$R^2$
269	36.9	0.9992
273	20.0	0.9997
278	9.32	0.9982
283	4.55	0.9896

由图 2 和表 1 可见, 在 4 个不同温度下, 获得的数据均具有较好的线性关系。通过比较不同温度下的半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 可见,  $t_{1/2}$  随着温度的升高而急剧减小, 温度由 269 K 升高到 283 K 时, 半衰期  $t_{1/2}$  缩短至原来的 12.3%, 表明随着温度的升高 *p*-tBPP 的分解速率加快, 稳定性能急剧下降。在 283 K 时  $R^2$  值较其他温度下的  $R^2$  值偏小, 其原因是随着温度的升高, *p*-tBPP 分解加速, 产生的气体破坏了样品溶液的均匀性, 使得核磁分析的误差偏大。

## 2.4 *p*-tBPP 分解反应的活化能 $E_a$ 及指前因子 $A$

由 Arrhenius 方程的对数形式  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$  可知, 以  $\ln k - \frac{1}{T}$  作图, 可得一直线, 由直线的斜

率  $K$  可得 *p*-tBPP 在该溶剂中的分解活化能  $E_a = -K \cdot R$ , 分析结果见表 2。

表 2 氘代甲醇中 *p*-tBPP 分解反应的  $E_a$  及  $A$

Table 2  $E_a$  and  $A$  of the decomposition of *p*-tBPP in deuterated methanol

$\frac{1}{T}$	$\ln k$	$K/10^4$	$R^2$	$E_a/$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$A/$ (10 <sup>14</sup> s <sup>-1</sup> )
0.00372	-8.07				
0.00366	-7.46	-1.12	0.9994	93.1	3.80
0.00360	-6.69				
0.00353	-5.98				

由 *p*-tBPP 分解反应的活化能  $E_a$  及指前因子  $A$ , 可确定其在氘代甲醇中分解反应的 Arrhenius 方程为:  $k = 3.80 \times 10^{14} \exp(-\frac{9.31 \times 10^4}{RT})$ 。由此可计算任意温度时 *p*-tBPP 的半衰期  $t_{1/2}$ , 部分计算结果见表 3。

由表 3 可见, 当温度低于 233.15 K 时, *p*-tBPP 的半衰期为 15 d 以上, 是低温贮存的适宜温度范围; 当温度为 233.15~263.15 K 时, *p*-tBPP 的半衰期为 15 d~1.5 h, 在此温度区间内适合进行时间较短的合成反应; 当温度为 263.15~293.15 K 时, *p*-tBPP 的半衰期为 1~90 min, 易于进行快速分析, 特别适合稳定性分析; 当温度高于 293.15 K 时, *p*-tB-

PP 的半衰期迅速缩短到 1 min 以内,在此温度下进行制备反应和分析都具有极大的困难,但是利用五唑的分解反应,在该温度区间适宜制备叠氮苯衍生物。

表 3 不同温度时 *p*-tBPP 在氘代甲醇中的半衰期  $t_{1/2}$

Table 3 The half-time  $t_{1/2}$  of *p*-tBPP in deuterated methanol at different temperatures

$T/K$	$t_{1/2}/\text{min}$
233.15	$2.20 \times 10^4$
253.15	$4.94 \times 10^2$
263.15	92.0
293.15	1.18
323.15	$3.41 \times 10^{-2}$

### 3 结 论

(1)在低温条件下以对叔丁基苯胺为原料,经重氮化和 1,3-偶极环加成反应合成出 *p*-tBPP。

(2)*p*-tBPP 在氘代甲醇中的分解反应为一级反应,其稳定性随着温度的升高急剧下降,分解活化能和指前因子分别为  $E_a = 93.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 3.80 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。

(3)*p*-tBPP 低温贮存的适宜范围是 233.15 K 以下,233.15 K ~ 263.15 K 适合 *p*-tBPP 的合成反应,263.15 ~ 293.15 K 适合进行 *p*-tBPP 的稳定性分析,高于 293.15 K 适宜制备苯基叠氮衍生物。

#### 参考文献:

- [1] 廉鹏,来蔚鹏,王伯周,等.  $N_5^+$ 、 $N_5^-$ 、 $N_8$ 、 $N_{10}$  结构与稳定性的密度泛函理论[J]. 火炸药学报,2007,30(5):28-31.  
LIAN Peng, LAI Wei-peng, WANG Bo-zhou, et al. Structures and stabilities of  $N_5^+$ ,  $N_5^-$ ,  $N_8$ ,  $N_{10}$  by density functional theory (DFT) method[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(5): 28-31.
- [2] Nguyen M T, McGinn M A, Hegarty A F, et al. Can the pentazole anion ( $N_5^-$ ) be isolated and/or trapped in metal complexes? [J]. Polyhedron, 1985, 4(10): 1721-1726.
- [3] Glukhovtsev M N, Schleyer P V R. The  $N_4$  molecule has an open-chain triplet  $C_{2h}$  structure[J]. Int J Quantum Chem, 1993, 46: 119-125.
- [4] Burke L A, Butler R N, Stephens J C. Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. calculated and experimental  $^{15}\text{N}$  shifts of aryldiazoni-um, -azide and-pentazole systems[J]. J Chem Soc, Perkin Trans, 2001(2): 1679-1684.
- [5] Lein M, Frunzke J, Timoshkin A, et al. Iron bis-pentazole  $\text{Fe}(\eta^5\text{-N}_5)_2$ , a theoretically predicted high-energy compound: structure, bonding analysis, metal-ligand bond strength and a comparison with the isoelectronic ferrocene [J]. Chemistry, 2001, 7(19): 4155-4163.
- [6] Staraka M, Pyykkoe P. One metal and forty nitrogen. ab initio predictions for possible new high-energy pentazolides [J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42: 8241-8249.
- [7] Tsipis A C, Chaviara A T. Structure, energetics, and bonding of first row transition metal pentazolato complexes: a DFT study[J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43: 1273-1286.
- [8] Huisgen R, Ugi I. Zur lösung eines klassischen problems der organischen stickstoff-chemie [J]. Angew Chem, 1956, 68: 705-706.
- [9] Butler R N, Collier S, Fleming A F M. Pentazoles: proton and carbon- $^{13}\text{C}$  NMR spectra of some 1-arylpentazoles; kinetics and mechanism of degradation of the arylpentazole system[J]. J Chem Soc, Perkin Trans, 1996(2): 801-803.
- [10] Benin V, Kaszynski P, Radziszewski J G. Arylpentazoles revisited: experimental and theoretical studies of 4-hydroxyphenylpentazole and 4-oxophenylpentazole anion [J]. J Org Chem, 2002, 67: 1354-1358.
- [11] Biesemeier F, Haems K, Müller U. 1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl) butane, 1-*p*-azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenylbutane and 1,4-bis(*p*-azidophenyl) butane [J]. Z Naturforsch, 2004, 59b: 716-720.
- [12] Sara W, Henric Ö, Tore B, et al. High energy density materials efforts to synthesize the pentazolate anion: part 1, FOI-R-1602-SE[R]. Stockholm: FOI, 2005.
- [13] 张佳利, 庞思平, 李玉川, 等. 1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 355-357.  
ZHANG Jia-li, PANG Si-ping, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-(*p*-dimethylaminophenyl) pentazole [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(5): 355-357.
- [14] Butler R N, Fox A, Collier S, et al. Pentazole chemistry: the mechanism of the reaction of aryldiazonium chlorides with azide ion at  $-80^\circ\text{C}$ : concerted versus stepwise formation of arylpentazoles, detection of a pentazene intermediate, a combined  $^1\text{H}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR experimental and ab initio theoretical study[J]. J Chem Soc, Perkin Trans. 2, 1998: 2243-2247.