

1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成反应动力学

高福磊, 姬月萍, 汪 伟, 刘卫孝, 陈 斌, 刘亚静, 丁 峰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以乙二醇-N-硝胺二硝酸酯和叠氮化钠为原料合成出 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷,并建立了反应动力学方程,考察了温度对反应速率的影响。结果表明,在实验条件下 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成反应为二级反应,在反应温度为 90、93、95 和 98℃时,反应速率常数分别为 2.11×10^3 、 4.72×10^3 、 6.55×10^3 和 $1.20 \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;反应的表观活化能 E_a 为 28.87 kJ/mol,指前因子 A 为 $7.67 \times 10^{31} \text{ min}^{-1}$ 。

关键词:物理化学;反应动力学;1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷;DIANP

中图分类号:TJ55; O643

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)03-0012-03

Synthesis Reaction Kinetics of 1,5-Diazido-3-nitrazapentane

GAO Fu-lei, JI Yue-ping, WANG Wei, LIU Wei-xiao, CHEN Bin, LIU Ya-jing, DING Feng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71065, China)

Abstract: 1,5-Diazido-3-nitrazapentane was synthesized using diethylnitramine dinitrate and sodium azide as starting materials. The kinetic equation describing the synthesis reaction was established. The effect of temperature on the reaction rate was studied. The results indicate that the reaction is of the second order under the experimental conditions, rate constants of the reaction at the temperature of 90, 93, 95 and 98℃ are 2.11×10^3 , 4.72×10^3 , 6.55×10^3 , $1.20 \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. The apparent activation energy E_a and pre-exponential factor A of this reaction are 28.87 kJ · mol⁻¹ and $7.67 \times 10^{31} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words: physical chemistry; reaction kinetics; 1,5-diazido-3-nitrazapentane; DIANP

引 言

为了提高发射药的能量水平,配方中往往加入大量高能炸药,如 RDX 或 HMX 等,这样又带来火焰温度过高、炮管烧蚀严重等问题,因此,需加入含能增塑剂或含能添加剂来解决^[1-3]。早在 20 世纪 60 年代,国外将叠氮硝胺类化合物用于双基发射药,1983 年 Flanagan^[4-5]等人合成出 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)并用作含能增塑剂。姬月萍^[1-2,6]等人对 DIANP 的合成工艺进行了优化,使产物收率由 63%提高至 80%以上,纯度也大幅提高。研究表明^[7-8],DIANP 不仅具有优异的增塑性,还具有高能、高燃速、低燃温、燃气相对分子质量小、产气量大等优点,可用于高能低烧蚀发射药、高能液体推进剂、烟火剂及气体发生剂中,是一种极具应用前景的含能增塑剂。

本研究着重探讨了 DIANP 合成的反应动力学,为实现工业反应过程的安全操作提供参考。

1 实 验

1.1 材料及仪器

二甲基亚砩、二氯甲烷,均为分析纯,西安化学试剂厂;碳酸钠,分析纯,成都科龙化工试剂厂;叠氮化钠,工业级,西安庆化精细化工有限公司;乙二醇-N-硝胺二硝酸酯(DINA),自制。

LC-2010A 型高效液相色谱仪,日本岛津公司,分析条件:色谱柱,200 mm 依利特柱,柱温 30℃,流动相甲醇、乙腈、水的质量比为 16 : 16 : 68,流速 1 mL/min,检测波长 243 nm,进样量 1 μL;UV2000 型紫外可见分光光度计,上海天普分析仪器有限公司。

收稿日期:2010-11-02; 修回日期:2011-01-27

作者简介:高福磊(1985-),男,硕士研究生,从事含能材料合成研究。

1.2 实验

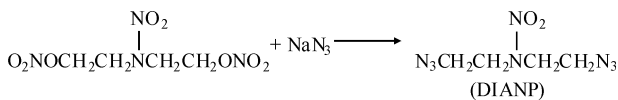
室温搅拌下, 向装有搅拌、温度计及冷凝管的 250 mL 四口瓶中依次加入二甲基亚砷和二乙醇-N-硝胺二硝酸酯, 完全溶解后加热, 同时慢慢加入叠氮化钠, 升至反应温度, 保温 8 h。反应过程中, 定时取样。反应液经稀释后用高效液相色谱仪分析, 并采用外标法测定 DIANP 的浓度。

反应液稀释后, 用二氯甲烷除去有机杂质, 加入显色剂, 用紫外分光光度计来测定反应液中 NaN_3 的浓度。

2 结果与讨论

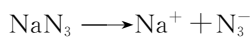
2.1 DIANP 合成反应的一般动力学方程

DIANP 合成的反应式如下:

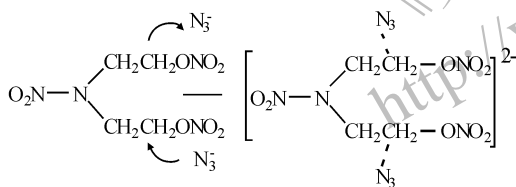


按照上反应式, 初步推测 DIANP 合成反应的机理如下:

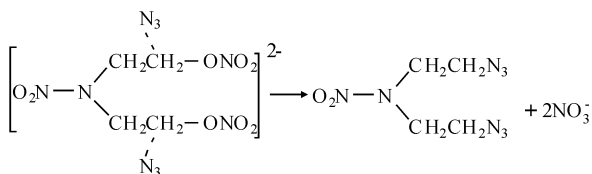
第一步为亲核试剂的形成



第二步为过渡态的形成



第三步为硝酸酯基的离去



按照假设的机理, 该反应为二级反应, 反应的速率方程可写为:

$$r = k C_{\text{DINA}} C_{\text{NaN}_3}^2$$

式中: k 为反应速率常数; C_{DINA} 为 DINA 的摩尔浓度; $C_{\text{NaN}_3}^2$ 为 NaN_3 的摩尔浓度。

用动力学方法验证假设机理, 即证明反应为二级反应, 两种反应物浓度项的指数均为 1^[9], 即 $\alpha = 1, \beta = 1$ 。

2.2 总反应级数的确定

应用微分法、孤立法分别确定反应物的级数。孤立法即在除某组分外, 其余各组分均大大过量的条件下测定某组分级数的方法^[9]。DINA 及 DIANP 的浓度均采用高效液相色谱仪分析测定,

NaN_3 的浓度采用紫外分光光度计测定, 并均参照相应企标操作。

2.2.1 NaN_3 反应级数的确定

反应开始时加入过量的 DINA, 可看作 $C_{\text{DINA}} \gg C_{\text{NaN}_3}$, 于是反应过程中 C_{DINA} 保持为常数, 则反应的微分速率方程为:

$$-\frac{dC_{\text{NaN}_3}}{dt} = k'_A C_{\text{NaN}_3}^\alpha$$

式中: 反应温度为 95℃, 反应时间对 NaN_3 浓度的影响见表 1。

表 1 反应时间对 NaN_3 浓度的影响

Table 1 Influence of reaction times on concentration of NaN_3

序号	t/min	$C_{\text{NaN}_3}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\ln C_{\text{NaN}_3}$
1	0	0.4628	-0.77046
2	15	0.21322	-1.54543
3	30	0.03035	-3.49483
4	60	0.00326	-5.72744
5	90	0.0006406	-7.35332

将表 1 数据按最小二乘法进行线性回归, 结果见图 1。

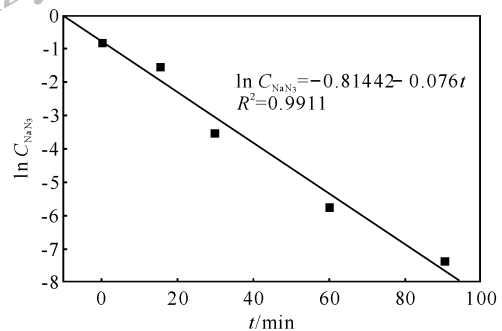


图 1 $\ln C_{\text{NaN}_3}$ 与 t 的关系曲线

Fig. 1 Relationship between $\ln C_{\text{NaN}_3}$ and reaction time

由图 1 可以看出, $t - \ln C_{\text{NaN}_3}$ 为直线关系, 符合一级反应特征, $\alpha = 1$, 因此, NaN_3 反应级数为一级。

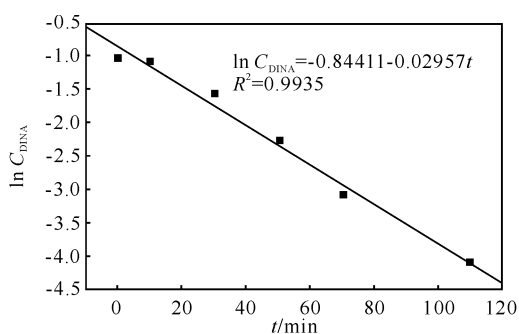
2.2.2 DINA 反应级数的确定

方法同 NaN_3 , 则 DINA 的微分速率方程为:

$$-\frac{dC_{\text{DINA}}}{dt} = k'_B C_{\text{DINA}}^\beta$$

反应温度为 95℃, 不同反应时间对 DINA 浓度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, $t - \ln C_{\text{DINA}}$ 为直线关系, 符合一级反应特征, $\beta = 1$, 因此, DINA 反应级数为一级。

以上结果表明, 以二乙醇-N-硝胺二硝酸酯和叠氮化钠为原料合成 DIANP 的反应为二级反应, 机理

图 2 $\ln C_{\text{DINA}}-t$ 关系曲线Fig. 2 Relationship between $\ln C_{\text{DINA}}$ and reaction time

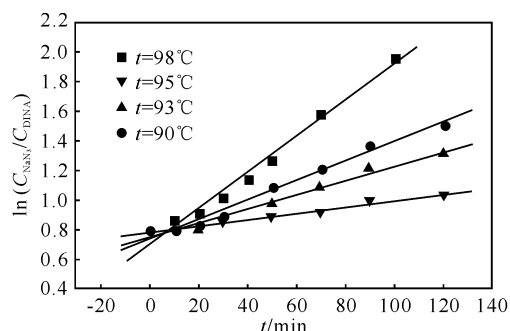
假设正确。

2.3 反应速率常数及活化能的计算

2.3.1 反应速率常数的确定

DIANP 合成反应为二级反应,二级反应的特征是以 $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})$ 对 t 作图得直线,直线的斜率为反应速率常数 k 。

在 90、93、95 和 98℃ 分别进行上平行实验,用相同的方法处理实验数据。所得实验数据归纳整理,其结果如图 3 所示。将图 3 不同温度条件下 $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})$ 与反应时间按最小二乘法进行线性回归,回归结果列入表 2 中。

图 3 不同温度条件下 $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})-t$ 关系曲线Fig. 1 Relationships between $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})$ and reaction time at different temperature表 2 不同温度下 $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})-t$ 的线性回归结果Table 2 Relationship between $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})$ and reaction time at different temperatures

T/K	反应动力学方程式	R	$k/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
363	$\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}}) = 0.7839 + 0.00211t$	0.995	0.0021
366	$\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}}) = 0.7520 + 0.00472t$	0.991	0.0047
368	$\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}}) = 0.7427 + 0.00655t$	0.991	0.0065
371	$\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}}) = 0.7140 + 0.01201t$	0.991	0.0120

从图 3 和表 2 可以看出 $\ln(C_{\text{NaN}_3}/C_{\text{DINA}})$ 与反应时间呈线性关系(线性相关系数均达到 0.99 以上),这是二级反应的典型特征。

从表 2 中可以看出,随着温度的升高,反应速率常数不断增大。因此,可以通过升高反应温度,提高反应速率,从而缩短反应时间。

2.3.2 反应活化能及指前因子的确定

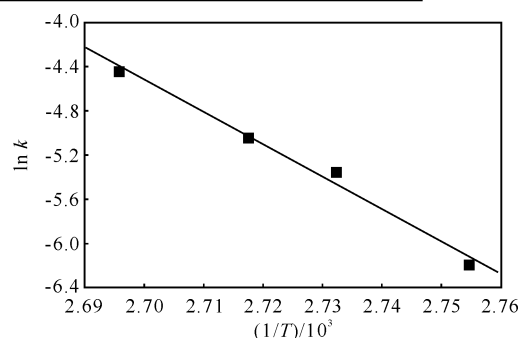
根据 Arrhenius 方程,反应速率常数与反应温度存在如下关系:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

将表 2 中不同温度条件下的反应速率常数取对数,以 $\ln k$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图,结果如图 4 所示,对 $\ln k$ 与 $1/T$ 进行线性回归,回归方程如下(线性相关系数为 0.99567)。

$$\ln k = 73.4173 - 28.8660 \times 10^3 / RT$$

由回归方程得到该反应的表观活化能 E_a 为 28.87 kJ/mol,指前因子 A 为 $7.67 \times 10^{31} \text{min}^{-1}$ 。

图 4 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系Fig. 4 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

3 结 论

(1) 在本实验条件下,DIANP 的合成反应为二级反应,其动力学方程可以表示为: $\gamma = k C_{\text{DINA}} C_{\text{NaN}_3}$ 。

(2) 该反应在温度为 90、93、95 和 98℃ 时反应速率常数分别为 2.11×10^3 、 4.72×10^3 、 6.55×10^3 和 $1.20 \times 10^2 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;反应的表观活化能为 E_a 为 28.87 kJ/mol,指前因子 A 为 $7.67 \times 10^{31} \text{min}^{-1}$ 。

(下转第 20 页)

- tion[D]. Taiyuan: North University of China, 2005: 27-30.
- [6] 王晶禹, 张景林, 徐文峥. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-35.
WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Experimental study on the spray-crystal ultrafine explosive HMX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(1): 33-35.
- [7] 陈潜, 何得昌, 徐更光, 等. 高速撞击流法制备超细 HMX 炸药[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 23-25.
CHEN Qian, HE De-chang, XU Geng-guang. Preparation of ultrafine particle of HMX explosive using the technology of high-speeding impinging streams [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(2): 23-25.
- [8] 段晓慧, 卫春雪, 裴重华, 等. HMX 晶体形貌预测[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 655-658.
DUAN Xiao-hui, WEI Chun-xue, PEI Chong-hua. Prediction of crystal morphology of HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(6): 655-658.
- [9] 王元元, 刘玉存, 王建华, 等. 降感 RDX 的制备及晶形控制[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 44-47.
WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun, WANG Jian-hua. Preparation and crystal control of desensitized-RDX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(2): 44-47.
- [10] Vander Heijden A E D M, Duvalois W. Characterization of the internal quality of HMX crystals[C]//Proceedings of the 27th Annual International Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 1996: 1-32.
- [11] Vander Heijden A E D M, Bouma R H B. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20 [J]. Crystal Growth and Design, 2004, 4(5): 999-1007.
- [12] 黄灿灿, 李丽洁, 陈树森, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮、1,1-二氨基-2b,2-二硝基乙烯和黑索今对 β -奥克托金晶体形貌影响的分子动力学模拟研究[J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1322-1326.
HUANG Can-can; LI Li-jie; CHEN Shu-sen. MD Simulation of the crystal morphology of β -HMX affected by NTO, FOX-7 and RDX[J]. Acta Armamentarii, 2010, 31(10): 1322-1326.
- (上接第 14 页)
- 参考文献:
- [1] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 44-46.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP)[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(3): 44-46.
- [2] 丁峰, 兰英, 汪伟, 等. 1,5-二叠氨基-3-硝基-3-氮杂戊烷的性能及应用[C]//2005 年中国兵工学会青年学术年会论文集. 西安: 陕西省兵工学会, 2005, 129-131.
- [3] 魏学涛, 卿辉, 崔鹏腾, 等. 叠氮硝胺发射药燃烧性能调控技术[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 46-49.
WEI Xue-tao, QING Hui, CUI Peng-teng, et al. Adjustment on the burning behaviors of the propellant containing diazedopenane[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4): 46-49.
- [4] Flanagan J E. 1,5-Diazido-3-nitrazapentane and method of preparation thereof; US, 5013856[P]. 1991.
- [5] Flanagan J E. 1,3-Diazido-3-nitrazapentane; US, 4085123 [P]. 1978.
- [6] 汪伟, 丁峰, 梁忆, 等. DIANP 纯度称准物质的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 52-55.
WANG Wei, DING Feng, LANG Yi, et al. Preparation and characterization of DIANP certified reference materia[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(5): 52-55.
- [7] Simmons R L. Azido nitramine; US, 4450110[P]. 1984.
- [8] Flanagan J E. Azido compounds; US, 4141910[P]. 1979.
- [9] 王光信, 孟阿兰, 任志华. 物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 270-285.