

文章编号: 1006-9941(2015)05-0420-04

4,4'-偶氮-1,2,4-三唑的合成工艺改进

薛林军^{1,2}, 汤焜³, 毕研刚¹, 荣晶晶¹, 杨利¹, 张同来¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 中国白城兵器试验中心, 吉林 白城 137001; 3. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘要: 采用次氯酸钠代替二氯异氰尿酸钠作为氧化剂对 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑的合成工艺进行了改进。研究了光照时间、有效氯与乙酸的摩尔比和反应温度三种不同条件对于反应工艺的影响。所得产品的结构和性能与文献结果进行了对比。结果表明,在避光的条件下,有效氯与乙酸的摩尔比为 1:2.5,反应温度为 7℃时,收率为 78%;与二氯异氰尿酸钠相比,以次氯酸钠作为氧化剂合成 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑的工艺不仅省略了 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑的分离提纯步骤,而且有效地解决了处理异脲尿酸的难题。

关键词: 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑; 4-氨基-1,2,4-三唑; 二氯异氰尿酸钠; 次氯酸钠; 工艺条件

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.003

1 引言

含 C—N 和 N—N 的富氮杂环化合物含有较高的氮含量,其能量密度^[1-2]和生成焓较高^[3-5],具有良好的爆轰性能和环境兼容性,是高能密度材料领域的研究热点。

4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(Atrz)作为富氮杂环化合物种类中的一种新物质,其偶氮键直接连在氮杂环的氮原子上,分子中的氮含量高达 68.3%,生成焓为 878 kJ·mol⁻¹,分解温度为 313℃左右^[6],具有良好的热稳定性,同时在 Atrz 上存在 6 个具有配位能力的氮原子,为合成高能富氮化合物奠定了良好的基础。2012 年, Yu^[7] 合成并表征了 [Fe(μ-Atrz)₃]_n·2H₂O (X=ClO₄⁻, BF₄⁻), 同年, Liu^[8] 合成了 [Co(SCN)₂(bta)(H₂O)₂], 并在 100℃ 脱水后得到了 [Co(SCN)₂(bta)]。2013 年, 人们又陆续合成了几种以 Atrz 为配体的高能化合物, [Cu(Atrz)₃(NO₃)₂]_n^[6]、[Ag(Atrz)_{1.5}(NO₃)₂]_n^[6]、{[Zn(μ-Atrz)₃](ClO₄)₂·2H₂O}_n^[9] 和 {[Cu(μ-Atrz)₃](NO₃)₂·2H₂O}_n^[9], 它们均具有良好的爆炸性能。

目前,合成 Atrz 常见的工艺是以二氯异氰尿酸钠

(SDCI)为氧化剂与 4-氨基-1,2,4-三唑进行反应。2007 年, Li 等^[10] 在常温下采用上述工艺方案经过 7 h 的反应历程首次得到了 Atrz (收率为 90%), 但其纯度较低, 需重结晶至少三次后才可应用于后续的实验。为缩短反应时间和得到纯度较高的产品, 2010 年, Qi 等^[11] 对该工艺进行了改进, 将乙酸与 SDCI 反应的时间由 6 h (室温) 缩短至 1 h (30℃), 虽然之后向溶液中添加 4-氨基-1,2,4-三唑的反应时间一样 (1 h), 但后者的温度控制较为复杂, 先是在 7℃ 下将 4-氨基-1,2,4-三唑溶于水中, 再将其加入溶液后在 15℃ 下反应 1 h, 最后还需在 60℃ 下对沉淀物进行水洗, 才能得到产品 (收率为 90%)。

改进后的工艺虽然使得总体反应时间由 7 h 缩短至 2 h, 但其温度的控制更为复杂, 且产物还需水洗提纯, 反应后同样会留下大量的废液 (异脲尿酸)。针对上述问题, 本研究采用次氯酸钠为氧化剂, 在恒温下与 4-氨基-1,2,4-三唑反应得到 Atrz, 并在不同的反应温度、光照时间和有效氯与乙酸的摩尔比的条件下, 探索合成 Atrz 的最佳反应条件, 最后通过 X-射线单晶衍射和 DSC 分析证明了其结构与文献^[11] 结果一致。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 4-氨基-1,2,4-三唑, Adamas Reagent Co, Ltd, 99%; 乙酸, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 碳酸钠, 北京市通广精细化工公司, 分析纯; 次氯酸钠溶液, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。

仪器: X 射线单晶衍射分析采用 Rigaku AFC-10/

收稿日期: 2014-04-21; 修回日期: 2014-06-13

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金 (QNKT12-02), 应用物理化学重点实验室基金 (9140C370303120C37142)

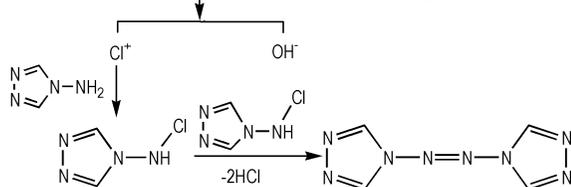
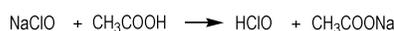
作者简介: 薛林军 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事高能铝配合物的研究。e-mail: 18636458603@163.com

通信联系人: 杨利 (1972-), 女, 教授, 主要从事含能材料制备、性能及应用研究。e-mail: yanglibit@bit.edu.cn

Saturn 724⁺CCD 衍射仪; DSC 分析采用 Pyris-1 差示扫描量热仪,流动氮气为气氛。

2.2 Atrz 的合成

首先,用量筒量取 5 mL 冰乙酸加入到 30 mL 去离子水中,待将反应器冷却到 7℃ 下,向其中加入 12.78 g 次氯酸钠(含有 36 mmol 的有效氯),使之反应 3 min。再用天平称取 1.5 g(18 mmol)的 4-氨基-1,2,4-三唑溶于 15 mL 去离子水后,逐滴滴入反应器中,将搅拌速度控制在 700 r·min⁻¹ 左右,反应 5 h 后出料,并用碳酸钠调整 pH 值至中性。最后,减压蒸馏将剩余固体溶于去离子水中,不溶于水的物质即为 Atrz。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

3 结果与讨论

3.1 工艺条件优化

3.1.1 曝光时间优化

次氯酸钠见光易分解,故在合成 Atrz 的过程中,研究光照时间的长短对于产物收率的影响十分重要。反应温度为 15℃,有效氯与乙酸的摩尔比为 1:2 的情况下的结果见表 1。由表 1 可以看出,曝光时间越长,产品的收率不断降低,由零曝光时的 68% 降到了曝光 2.5 h 时的 46%,说明光照时间对收率的影响十分显著。

表 1 不同光照时间下 Atrz 的收率

Table 1 The yield of Atrz under different illumination time

No.	illumination time/h	yield/%
1	0	68
2	0.5	62
3	1	57
4	1.5	53
5	2	49
6	2.5	46

这主要是因为次氯酸钠受到光照时会发生分解反应,产生氧气和氯化钠,使其失去了氧化偶联的能力,严重地影响了产物的生成。所以,在整个反应过程中,一定要避免其接触到自然光或其他光源。

3.1.2 有效氯与乙酸的摩尔比优化

在合成 Atrz 的反应中,若乙酸的添加量太少会使反应不完全,若过量则不仅显得浪费,而且在酸性条件下会使得 Atrz 分解,这两种情况均会造成产物的收率偏低。反应温度为 15℃,光照时间为 0 h 的反应结果见表 2。由表 2 可以看出,有效氯与乙酸的摩尔比为 1:2.5 时,得到的产物最多,若有效氯与乙酸的摩尔比小于 1:2.5 时,会使得次氯酸钠的活化程度不足,其氧化能力不足,造成目标产物的收率降低;若有效氯与乙酸的摩尔比大于 1:2.5 时,会导致 Atrz 分解,从而降低 Atrz 的收率。

表 2 在不同有效氯与乙酸的摩尔比下 Atrz 的收率

Table 2 The yield of Atrz under the different molar ratio of available chlorine to acetic acid

No.	n(available chlorine) : n(acetic acid)	yield /%
1	1 : 1	52
2	1 : 1.5	60
3	1 : 2	67
4	1 : 2.5	70
5	1 : 3	66
6	1 : 3.5	62

3.1.3 反应温度优化

次氯酸钠不仅见光分解,对温度也比较敏感,温度对 Atrz 收率的影响见表 3。由表 3 可以看出,在曝光时间(0 h)和有效氯与乙酸的摩尔比不变(1:2.5)的情况下,温度为 7℃ 时,产物的收率最高,为 78%。温度太高,次氯酸钠会很不稳定,分解为氧气和氯化钠,部分失去氧化偶联的能力;温度太低,次氯酸钠的反应活性不足,使得反应的进程变慢。

表 3 不同反应温度下 Atrz 的收率

Table 3 The yield of Atrz under different reaction temperature

No.	T/℃	yield/%
1	3	56
2	7	78
3	10	72
4	15	70
5	20	58
6	25	50

通过对 Atrz 合成工艺中光照时间、有效氯与乙酸的摩尔比和反应温度的研究,确定最终的工艺条件为避光、有效氯与乙酸的摩尔比为 1:2.5、反应温度为 7℃,此时产品的收率为 78%。

3.2 产品晶型对比

为对比使用不同氧化剂合成 Atrz 的晶型,实验中

分别用 SDCI 和次氯酸钠为氧化剂合成了 Atrz, 并采用常温溶液生长法培养晶体。由图 1 可以看出用 SDCI 为氧化剂得到的产品的晶型较小, 且不规则; 而用次氯酸钠为氧化剂得到的产品不仅纯度高, 且晶型规则, 为大块状的长方形。

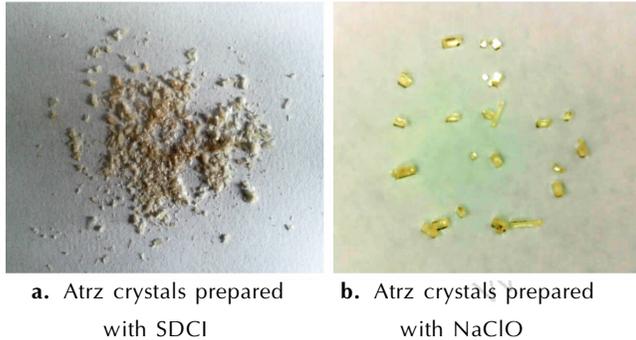


图 1 分别用 SDCI 与次氯酸钠为氧化剂得到 Atrz 的晶型
Fig. 1 The crystals of Atrz prepared with SDCI and sodium hypochlorite as the oxidant respectively

3.3 性能比较

3.3.1 晶胞参数比较

对于晶体的培养, 文献[11]中只提到是在室温下采用再结晶的方法; 论文采用常温溶液生长法, 称取 0.2 g Atrz 加入到 30 mL 去离子水中, 加热到 55 °C 后, 在搅拌的情况下至 Atrz 全部溶解, 再将澄清透明的溶液转移到干净的烧杯中, 用带少量小孔的保鲜膜密封, 放入培养箱中 3 ~ 5 d, 即可得到晶体。晶体的晶胞参数见表 4, 由表 4 可见, 由不同氧化剂得到的产

表 4 分别用 SDCI^[11]与次氯酸钠为氧化剂得到产品的空间晶胞的主要参数

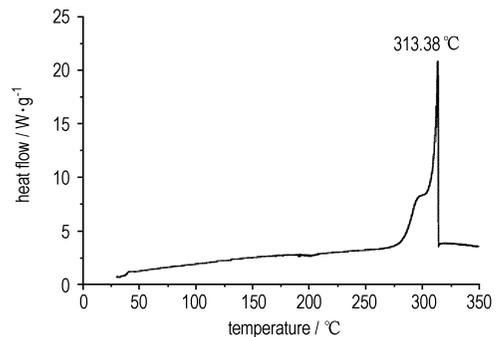
Table 4 The main parameters of the unit cells prepared respectively with SDCI^[11] and sodium hypochlorite as the oxidant

compound	Ref. [11]	this work
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2(1)/n$	$P2(1)/n$
temperature/K	293(2)	153(2)
$a/\text{Å}$	5.0316(10)	4.975(2)
$b/\text{Å}$	6.4982(13)	6.470(3)
$c/\text{Å}$	10.301(2)	10.210(5)
$\alpha/(\text{°})$	90	90
$\beta/(\text{°})$	91.56(3)	92.125(7)
$\gamma/(\text{°})$	90	90
volume/ Å^3	336.68(12)	328.4(3)
Z	4	4
density calc. / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.619	1.660
R_1 / wR_2 [all data]	0.0513/0.1512	0.0438/0.0940
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0600/0.1572	0.0370/0.0892

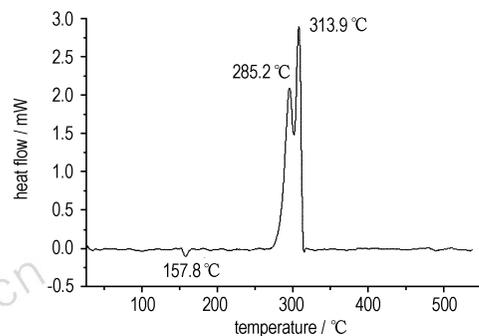
品的晶体均为单斜晶系, 空间群均为 $P2(1)/n$, 其他参数的数值略有差异, 如晶胞的体积、密度等, 分析可能是由于两者的测试温度不同引起, 证明用次氯酸钠制备得到的产品与文献[11]中所报道的为同一物质 Atrz。

3.3.2 DSC 比较

图 2a 为文献[11]采用型号为 TA-DSC Q2000 的仪器在 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气气氛条件下测试样品得到的 DSC 图; 图 2b 为采用 Pyris-1 型号的仪器在 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气气氛条件下测试样品得到的 DSC 图, 样品量为 0.2 mg。两者的气氛均为氮气, 升温速率均为 $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。



a. DSC curve of Atrz with SDCI^[11]



b. DSC curve of Atrz with NaClO

图 2 分别用 SDCI^[11]与次氯酸钠为氧化剂得到 Atrz 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of Atrz prepared with SDCI^[11] and sodium hypochlorite as the oxidant

在图 2a 中, Atrz 只有一个分解放热峰 (313.36 °C); 由图 2b 可看出, Atrz 的 DSC 图有一个很小的熔融吸热峰 157.8 °C , 两个相邻的分解放热峰, 第一个放热峰温为 285.2 °C , 第二个放热峰为 313.9 °C , 接近于图 2a 的 313.36 °C 。两者的 DSC 图出现偏差的现象可能是由于样品量的不同、仪器型号的不同、产品纯度的不同或氮气流的流速不同等原因引起, 但两者的热效应基本一致, 均在 313 °C 附近分解完毕。

3.4 废液处理

用SDCI为氧化剂制备Atrz时,不仅会在产品中含有异脲尿酸,而且会在反应底液中留下大量的废弃有机溶剂——异脲尿酸(合成1gAtrz会产生13mmol异脲尿酸废液),这不仅需要对产品进行分离提纯,而且还要从保护环境的角度出发,处理反应所留下的废弃物。

而采用次氯酸钠为氧化剂制备Atrz时,产品的纯度较高,且底液中只剩下氯化钠,并不存在废弃物的处理以及污染环境的问题。

4 结论

(1)提出了以次氯酸钠代替二氯异脲尿酸钠作为氧化剂和4-氨基-1,2,4-三唑合成4,4'-偶氮-1,2,4-三唑的改进工艺,并分别研究了光照时间、有效氯与乙酸的摩尔比和反应温度对产物收率的影响,得出在光照时间为0h、有效氯与乙酸的摩尔比为1:2.5和反应温度为7℃的条件下,收率最高,为78%。

(2)对使用二氯异脲尿酸钠和次氯酸钠两种不同氧化剂得到的产品晶型对比,发现以次氯酸钠作为氧化剂得到的产品晶型更好,为大块状的长方形;并通过X射线单晶衍射技术和DSC测试得出,两者的晶胞参数、红外数据和DSC数据基本一致,证明成功合成Atrz。

(3)该工艺方案操作简单,不仅省略了Atrz的分离提纯,而且有效解决了废弃物(异脲尿酸)的处理问题。总之,次氯酸钠有望取代二氯异脲尿酸钠作为合成Atrz的首选氧化剂。

参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3, 3'-Azobis (6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine): a novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angewandte Chemie*, 2000, 112(10): 1861-1863.
- [2] Kerth J, Löbbecke S. Synthesis and characterization of 3, 3'-azobis (6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine) DAAT-a new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(3): 111-118.
- [3] Neutz J, Grosshardt O, Schäufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA)-a new nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.
- [4] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1, 3, 5-triazine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [5] Zhou G, Zhang J L, Wong N B, et al. Computational studies on a kind of novel energetic material tetrahydro-2H-pyridine and nitro derivatives [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2004, 668(2): 189-195.
- [6] Li S, Wang Y, Qi C, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [7] Chuang Y C, Liu C T, Sheu C F, et al. New iron (II) spin crossover coordination polymers [Fe(μ -atrz)₃]₂·2H₂O (X = ClO₄⁻, BF₄⁻) and [Fe(μ -atrz)(μ -pyz)(NCS)₂]·4H₂O with an interesting solvent effect [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(8): 4663-4671.
- [8] Liu X M, Wang B Y, Xue W, et al. Magnetic variation induced by structural transformation from coordination chains to layers upon dehydration [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(44): 13741-13746.
- [9] 李玉路. 高氮含能唑类配合物的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2013.
Li Yu-lu. Study on high-nitrogen energetic azole coordination compound [D]. *Beijing: Beijing Institute of Technology*, 2013.
- [10] Li S H, Pang S P, Li X T, et al. Synthesis of new tetrazene (N=N=N-N) linked bi (1, 2, 4-triazole) [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(10): 1176-1178.
- [11] Qi C, Li S H, Li Y C, et al. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4, 4'-azobis (1, 2, 4-triazole) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 3221-3225.

Synthesis Improvement for 4, 4'-Azobis (1, 2, 4-triazole)

XUE Lin-jun^{1,2}, TANG Zhan³, BI Yan-gang¹, RONG Jing-jing¹, YANG Li¹, ZHANG Tong-lai¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Baicheng Ordnance Test Center of China, Baicheng 137001, China; 3. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: Sodium dichloroisocyanurate was replaced by sodium hypochlorite as the oxidant for improving the synthetic method of 4, 4'-azobis (1, 2, 4-triazole). Three different factors, the illumination time, the molar ratio available chlorine to acetic acid and the reaction temperature, were studied for the influence of the reaction process. The structure and properties of the product obtained were compared with literature ones. Results show that under the condition of dark (0h illumination time), the molar ratio available chlorine to acetic acid 1:2.5 and 7℃, the yield is 78%. Compared with sodium dichloroisocyanurate, sodium hypochlorite used as the oxidizing agent to synthesize 4, 4'-azobis (1, 2, 4-triazole) can not only omit the separation and purification of 4, 4'-azobis (1, 2, 4-triazole), but also solve the problem of processing the isocyanuric acid.

Key words: 4, 4'-azobis (1, 2, 4-triazole); 4-amino-1, 2, 4-triazole; sodium dichloroisocyanurate; sodium hypochlorite; the synthetic method

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.003