

文章编号: 1006-9941(2000)02-0052-04

三氨基胍叠氮酸盐的非水相合成研究

余天祥¹, 杨发福¹, 杨海鸥², 李常青²

(1. 武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:在非水介质中用游离三氨基胍(TAG)与通过离子交换树脂新生成的 HN_3 进行中和反应, 制备了三氨基胍叠氮酸盐(TAZ)。实验证明, 在甲醇中磺酸树脂与 NaN_3 可定量生成 HN_3 , 且易分离, 可避免将无机盐带入TAZ产品中。

关键词:三氨基胍硝酸盐(TAGN); 三氨基胍叠氮酸盐(TAZ); 离子交换法

中图分类号: O647.31+6

文献标识码: A

1 引言

三氨基胍叠氮酸盐(TAZ)作为高比冲、低烧蚀温度、低羽烟推进剂的组分, 长期受到火药界的青睐。然而有关的合成技术优化却至今未取得突破性进展。其原因是采用水相合成法, 无论用什么原料, 都要往反应体系中引进水, 影响了TAZ产率和纯度。TAZ吸湿性极强, 制备的白色晶体很快变色(白→粉红→红色)。分析证明, TAZ变色后其含氮量明显下降。因此, 在非水体系中合成TAZ成为研究者关注的焦点, Bracauti^[1]等人曾用非水离子交换法进行过合成, 但未报道具体的反应条件和收率。

本文作者认为最好的方法是在非水体系中用纯品三氨基胍(TAG)与 HN_3 反应。因合成 HN_3 的反应条件温和且易控制, 一般情况下不允许 NaN_3 进入反应介质, 这样得到的 HN_3 就是单一的。再加上过量使用 HN_3 , 生成的TAZ就很难再水解或与大气中的水反应。这一路线与众多研究者的想法是一致的。但以前的研究者使用的是酸性树脂层析柱, 且用 NaN_3 的水溶液进行离子交换反应, 必然给反应体系带进水。我们采用干燥的强酸性磺酸树脂和 NaN_3 在甲醇中密闭搅拌制取 HN_3 。

2 离子交换合成法

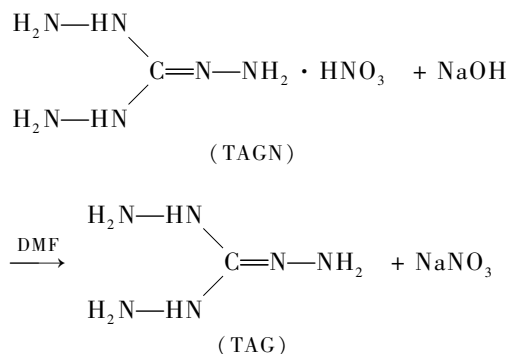
第一阶段我们参考文献[1]的方法用离子树脂交换法合成了TAGN和TAZ, 并进行分析鉴定, 取得了优于文献报道的结果^[2]。

该方法的主要缺点是TAGN、TAZ与反应物 NaN_3 、副产物 NaNO_3 都是水溶性化合物, 使TAZ的分离提纯十分繁琐, 难以实现工业化生产。

3 游离TAG与 HN_3 直接合成法

3.1 TAG的制备

TAG合成虽有文献报道^[3], 但具体操作方法并不明确, 我们的方法是在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中用 NaOH 水溶液中和TAGN制取游离的TAG:



收稿日期: 1999-11-03; 修回日期: 2000-02-21

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金资助项目(960540)

作者简介: 余天祥(1947-), 男, 副教授, 曾承担多项国家自然科学基金项目, 发表论著多篇。

文献[3]已说明用适量DMF是为了除去 NaNO_3 , 但没有报道用什么溶剂洗涤TAG。我们先用冷冻的

DMF/H₂O(2/1), 后又试用甲醇洗涤 TAG。结果表明完全可以用甲醇, 因为 TAG 在甲醇中溶解度极低, 而且处理方便。所得的 TAG 经甲醇反复洗涤后, 可不经真空干燥, 直接与过量的 HN₃/甲醇液反应合成 TAZ。

因为是低温结晶, 时间、温度受人为因素影响很大, 故 TAG 收率为 68% ~ 76% (见表 1)。

实验证明: 碱过量对反应有利, 可使 TAGN 完全

转化为 TAG; 但过量太大, 会给分离带来困难。一般取 TAGN: NaOH 为 15: 20 (mmol)。

表 1 中 TAG 的收率为 68% ~ 76% (以 TAGN 算), 熔点 118 ~ 120 °C (封管), 与文献[3]相近。

所得的 TAG 用甲醇洗涤并经真空干燥后其活性仍然很高, 如果脱离真空条件, 一旦与大气接触, 就马上变为红色。所以, 对干燥的 TAG 无法进行 IR 测定。

表 1 TAG 和 TAZ 的收率

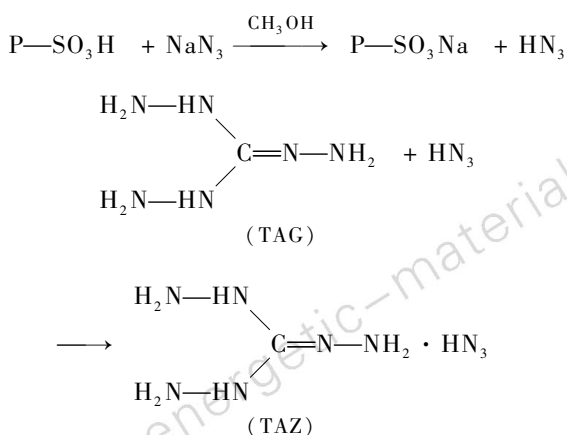
Table 1 Yield of TAG and TAZ

No.	TAGN	NaOH	TAG	TAG 收率	P-SO ₃ H	NaN ₃	TAZ	TAZ 收率/% ¹⁾	
	/g	/g	/g (mmol)	/%	/g	/g	/g	y ₁	y ₂
1	2.5	0.6	1.06 (10.2)	68	5	1.1	1.1	73.5	50
2	2.5	0.6	1.1 (10.6)	71	5	1	1	64	45
3	2.5	0.6	1.2 (11.5)	76	5	1.1	1.2	71	54
4	2.5	0.8	1.2 (11.5)	76	6	1	1.1	65	50
5	2.5	0.8	1.2 (11.5)	76	6	1.1	1.2	71	54
6	2.5	0.2	2.2 (21.2)	71					

注: 1) TAZ 的收率 y₁ 基于 TAG 计算, y₂ 基于 TAGN 计算。

3.2 TAZ 的制备

将 NaN₃ 与磺酸树脂进行离子交换生成的 HN₃ (实际上是过量的 HN₃/甲醇) 与按上述方法制得的 TAG 反应, 可直接合成 TAZ。



结果列于表 2。

表 2 直接法制备 TAZ 的结果

Table 2 Yield of TAZ synthesized by the direct method

TAGN	NaOH	NaN ₃	CH ₃ OH	TAZ	收率 ¹⁾
/g	/g	/g	/ml	/g	/%
2.5	0.8	1.1	40	1.1	50
2.5	0.8	1.1	45	1.1	50
2.5	0.8	1.1	50	1.3	59
2.5	0.8	1.1	40	1.1	50
2.5	0.8	1.1	50	1.2	54

注: 1) TAZ 的收率基于 TAGN 计算。

用强酸性离子交换树脂在甲醇中与 NaN₃ 反应生成 HN₃, 这是强酸置换弱酸的典型例子。在该反应中, 为了不使 NaN₃ 进入最后的产物中, 我们采用摩尔数 5 倍于 NaN₃ 的磺酸树脂, 使 Na⁺ 全部与磺酸基结合, 并使产生的 HN₃ 尽可能完全地溶解于甲醇中。实验证明, HN₃ 在甲醇中的溶解度很大, 非常容易与树脂生成的 P-SO₃Na 分离。表 2 所列的数据是采用表 1 中 TAG 收率比较稳定的第 4, 5 组实验条件, 并固定 TAGN、NaOH、P-SO₃H 和 NaN₃ 的投料量作进一步验证的结果。因为 NaN₃ 与过量的 P-SO₃H 反应, 所以生成 HN₃ 的物质的量应与 NaN₃ 相同, TAZ 收率与表 1 的数据重复性较好, 说明过量 HN₃ 与 TAG 的摩尔

比取 1.5: 1 是适宜的。

从理论上讲,中和反应应当是完全的,但事实上以 TAG 计只有 64% ~ 73.5% 的收率,这个问题尚待研究。我们发现 TAG 和 HN_3 在甲醇中反应后总有少量未溶解物,故需要过滤,从冷冻滤液中取得结晶的目标产物。这些少量的未溶物是粉状的,且色暗,尚未鉴定,所以未计入收率之中。

反应结果与甲醇用量有关,一般取总体积为 50 ml 较好。用量太多会增加 TAZ 在其中的溶解,对 TAZ 的析出不利。

4 合成实例

4.1 TAGN

在三口烧瓶上装上温度计、回流管。先加入 40 ml 水,22.5 ml 85% 的水合肼,在冰浴下滴加浓 HNO_3 约 28.5 ml,使 pH 值为 3 ~ 5。搅拌下加入 25.2 g 二聚氰胺,再加入 65 ml 水合肼,升温继续搅拌,当温度为 90 ~ 105℃ 时,有大量气泡产生,反应 3.5 h 后,不再产生气泡时,停止搅拌,用水和冰水降温,直至大量白色针状晶体产生,过滤,用冰水洗涤。在红外灯下干燥,得 TAGN 34 g(以二聚氰胺计,收率 70%)。

4.2 TAG

将 1.2 g NaOH 溶于 15 ml 蒸馏水中,加入 5 g TAGN,搅拌至全溶,然后加入 30 ml DMF,继续搅拌,将得到的清亮的液体置于冰箱(-16 ~ -20℃)中过夜(或放入丙酮-干冰浴中),析出白色晶体;加入 2 ~ 3 ml 甲醇,摇动,并倾出母液,尔后用 15 ml 甲醇分三次洗涤,真空干燥得 2.4 g TAG,收率 76%,熔点 118 ~ 120℃(封管)。

4.3 P-SO₃ 树脂的处理与定容

将 732 磺酸型阳离子交换树脂 50 g,放到盛有 5% 盐酸的烧杯中浸泡过夜,然后将该树脂放进装有 5% 盐酸的层析管中再加入 2 L 浓度为 1 mol/L 的盐酸(AR),控制流速为 5 ml/min,加完后,用蒸馏水冲洗,直到流出的水接近中性,或无 Cl^- 为止。然后用甲醇淋洗、脱水,将脱水后的树脂转移至单口烧瓶中真空干燥至少 8 h(环境温度保持为 30 ~ 60℃),所得的干燥树脂备用。

称取 2 g 树脂置于定量标准碱中至少两个昼夜,尔后抽取该溶液,用标准酸滴定,酚酞作指示剂。一般情况下,树脂的容量为 4 mmol/g,如要更精确,可重复取样。

4.4 HN_3

6 g 磺酸树脂和 1.30 g NaN_3 在定量的甲醇中密封搅拌反应 3 ~ 4 h 后,将溶液倾倒入容量瓶中,再用甲醇洗树脂三次,将该洗出液也并入容量瓶内,定容后,从中抽出定量的 HN_3 /甲醇注入含有过量标准碱的瓶中,加入酚酞用标准酸滴定,算出 HN_3 /甲醇的量。由于磺酸树脂是强酸,而 HN_3 是弱酸,介质又是质子性溶剂,故反应进行很快,测定表明反应是定量的。

4.5 TAZ

称取 5 g 干燥的 732 磺酸阳离子交换树脂,用酸处理,并定容至 4 mmol/g,将 1.1 g NaN_3 溶于 30 ml 甲醇中并与该树脂混合,在室温(25 ~ 30℃)密闭搅拌 3 h,几乎定量产生 HN_3 ,倾出 HN_3 /甲醇,与 4.2 制备的 1.1 g TAG 混合;再用 15 ml 甲醇分三次洗涤树脂,将洗出液也合并于反应液中,密封搅拌 1 h 后过滤;滤液放入冰箱冷冻过夜,析出白色晶体,倾出母液并经真空干燥后得 1.1 g TAZ,熔点 184 ~ 186℃。

TAZ 的保存是一个难题。纯 TAZ 是白色针状晶体,对空气和湿度敏感,把刚制备的 TAZ 放置于大气中就缓慢地由白色变为红色(一昼夜)。故将样品置于瓶中,并用蜡封。

5 分析鉴定

TAGN($\text{CH}_9\text{O}_3\text{N}_7$) 元素分析(%): 理论值 N 58.68, C 7.18, H 5.39; 实测值 N 58.50, C 7.25, H 5.51。IR(cm^{-1}): 3 350, 3 200($\gamma_{\text{N-H}}$); 1 690($\gamma_{\text{C=N}}$); 1 620($\delta_{\text{N-H}}$); 1 394, 1 335, 1 130, 945, 920。熔点 216 ~ 218℃。

TAZ(CH_9N_9) 元素分析(%): 理论值 N 85.71, C 8.16, H 6.12; 实测值 N 85.62, C 8.47, H 5.93。IR(cm^{-1}): 3 350, 3 200($\gamma_{\text{N-H}}$); 2 000(γ_{N_3}); 1 670, 1 605, 1 330, 1 130, 940。MS 分析: 快原子法(FB)得基峰 105,即 $m+1$ 峰,证实 CH_9N_9^+ 的存在。熔点 184 ~ 186℃。

TAG 在大气中更不稳定,故除测熔点外,难以做 IR 或 MS 等分析。TAZ 单晶一直未能做成。这是因为 TAZ 在甲醇中呈微小的针状晶体,对空气十分敏感,而且培养大晶体也需要合适的浓度和温度,处理起来受制约的因素太多。所以,TAZ 的真实结构尚未可知。但上述的元素分析、IR 及 MS 结果表明目标产物是 TAGN 和 TAZ。

6 结 论

TAGN 与磺酸树脂反应再与 NaN_3 进行离子交换制取 TAZ, 以 NaN_3 为基础计算, 其收率可达 76%; 但若以 TAGN 为基础计算, 收率只有 23% 左右, 而且 TAZ 的分离纯化十分繁琐, 难以实现工业生产。用游离 TAG 与通过离子交换树脂制得的 HN_3 直接合成 TAZ, 可以避免 NaN_3 和 NaNO_3 等无机盐的带入, 这是一个可望用于工业生产的合成路线。从酸碱中和理论上讲, TAG 和 HN_3 的反应应当是定量的, 但实际上只达到了 64% ~ 73.5%, 仍未收回的那些固体产物是什

么, 还需进一步研究, 等弄清它们的组成后, 通过反应条件的优化, 使游离 TAG 与 HN_3 中和直接合成 TAZ 的得率大幅度提高是可能的。

参考文献:

- [1] Bracuti A T. Triaminoguanidinum azide nitrate [R]. Technical Report. ARADE-TR-87017, 1987.
- [2] 余天祥, 杨海鸥, 李常青. 离子交换法合成三氨基胍叠氮酸盐[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 82-86.
- [3] Grignan Y P, Satriana D R. J. Org. Chem., 1967, 3(2): 285.

Synthesis of Triaminoguanidinum Azide in Non-aqueous Medium

YU Tian-xiang¹, YANG Fa-fu¹, YANG Hai-ou², LI Chang-qing²

(1. Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Triaminoguanidinum azide (TAZ) is a promising ingredient for developing propellants with high specific impulse, low combustion temperature and low smoke used in missile or electrothermal chemical guns. The authors synthesized triaminoguanidinum nitrate (TAGN) and then transformed it into TAZ by reaction of sodium azide (NaN_3) with a kation-exchange resin, but it was inevitable to leave some solid impurities like unreacted NaN_3 and the by-product, NaNO_3 , in the final product, and the yield of TAZ is only 23% based on TAGN. Therefore, this method is not beneficial to industrial production. In order to avoid the trouble above, the authors synthesized TAZ in non-aqueous medium by the reaction of free triaminoguanidinum (TAG) with the fresh acid of HN_3 formed by ion-exchange resin and NaN_3 . The experimental results indicate that the reaction of sulfonate resin and NaN_3 in methanol can quantitatively produce HN_3 which is easy to be separated out and then react with pure TAG. This way, therefore, is promising to be used as an industrial procedure avoiding inorganic salts remained in the final TAZ product. The neutralization of TAG and HN_3 should be theoretically complete, but the yield of TAZ is only increase to 73.5% and 50% based on TAG and TAGN, respectively. The reason of incomplete neutralization should be further researched.

Key words: triaminoguanidinum nitrate (TAGN); triaminoguanidinum azide (TAZ); ion-exchange