

文章编号: 1006-9941(2006)05-0377-04

## 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究

徐松林, 阳世清

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 以5-氨基四唑(5-AT)为起始物,经两步反应得到了数种偶氮四唑非金属盐类高氮含能化合物,包括偶氮四唑的胍盐(GZT)、氨基胍盐(AGZT)、二氨基胍盐(DAGZT)及三氨基胍盐(TAGZT)等;对合成产物和偶氮四唑胍盐(HZT)、铵盐(AZT)的基本理化性能和爆炸性能进行了研究。研究表明:此类高氮含能材料生成焓高、产气量大、热稳定性较好、分解放热量大,有望作为新型气体发生剂、低特征信号推进剂、低烟或无烟烟火以及高性能炸药的重要组成。

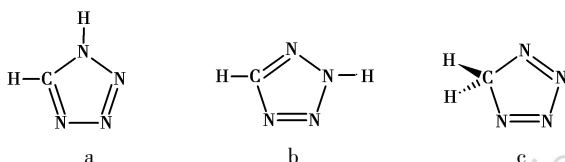
**关键词:** 有机化学; 偶氮四唑盐; 高氮含能材料; 合成; 性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

四唑是含四个氮原子的五元杂环化合物,其环骨架为平面结构,具有芳香性,氮含量80.0%,是除全氮化合物外氮含量最高的杂环化合物<sup>[1,2]</sup>。理论上四唑母体有三种异构体(Scheme 1),即1H-四唑(a)、2H-四唑(b)和5H-四唑(c),其中a和b的存在已为实验所证实,c因能量较高难以单独存在<sup>[3]</sup>。氮氮双键的键能为418.0 kJ·mol<sup>-1</sup>(单键为159.8 kJ·mol<sup>-1</sup>),将偶氮基引入分子结构中,既提高了化合物的氮含量又增加了生成焓<sup>[4,5]</sup>。



Scheme 1

偶氮四唑盐类高氮含能材料的研究已开展多年,但许多偶氮四唑金属盐或高度敏感或易吸湿<sup>[6]</sup>。与金属盐相比,大多数偶氮四唑的非金属盐具有正生成焓高、感度较低、不吸湿、成气量大、燃烧无烟及燃后残渣少等特点,因此它们在新型气体发生剂和低特征信号推进剂等应用方面具有潜在优势<sup>[2,6-13]</sup>。

美国的 Hiskey 等<sup>[2,10]</sup>以5-氨基四唑(5-AT)为起始物,由三步合成法得到了偶氮四唑胍盐(GZT)及其

衍生物氨基胍盐(AGZT)、二氨基胍盐(DAGZT)和三氨基胍盐(TAGZT),并对其部分性能进行了研究。本实验采用两步合成法也合成出上述化合物,并对上述化合物及偶氮四唑胍盐(HZT)<sup>[14-16]</sup>、铵盐(AZT)<sup>[5]</sup>的理化性能和爆炸性能进行了研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

Elementar Vario EL III型元素分析仪; Nicolet Avatar 360型红外光谱仪(KBr压片); Varian INOVA-300型核磁共振仪(溶剂DMSO-d<sub>6</sub>,内标TMS); DSC试验采用TA910S型DTA仪;试样量约2.0 mg左右,升温速率10℃·min<sup>-1</sup>,N<sub>2</sub>流量为40 mL·min<sup>-1</sup>。

氨基胍硝酸盐、二氨基胍硝酸盐和三氨基胍硝酸盐为实验室合成,其余药品均为分析纯。

#### 2.2 合成路线

5-AT在碱性条件下经高锰酸钾氧化生成偶氮四唑钠盐(SZT),进一步与相应的盐发生置换反应即可得到目标化合物,具体合成路线见图1。目标化合物的分子结构如图2所示。

#### 2.3 合成举例

将8.5 g(0.1 mol)5AT加入到50 mL 2M的NaOH溶液中,搅拌,温度控制在60~70℃,剧烈搅拌下分批加入约10 g(0.063 mol)KMnO<sub>4</sub>,过量的KMnO<sub>4</sub>用足量Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液或乙醇滴定,终点由绿色变为黄色。沸腾反应30 min后将形成的棕色悬浮物(MnO<sub>2</sub>)趁热过滤,热水洗涤至滤液变为亮黄色,将滤液减压蒸馏,冷却结晶,过滤得黄色片状晶体,烘箱内小心烘干,得偶氮四唑钠盐SZT·5H<sub>2</sub>O 11.34 g,收率约75.6%。

收稿日期: 2006-03-20; 修回日期: 2006-06-14

基金项目: 国家自然科学基金—中国工程物理研究院“NSAF”联合基金(10376042)

作者简介: 徐松林(1983-),男,在读博士,从事高氮含能材料和安全性方面的研究。e-mail: xsl\_1217@163.com

将 10 g (0.033 mol) SZT · 5H<sub>2</sub>O 溶解在约 100 mL 80 ~ 90 °C 热水中, 搅拌下加入 10.34 g (0.068 mol) DAGN, 沸腾反应 15 min 后冷却至室温, 黄色针状晶体析出, 过滤、水洗、烘箱中小心烘干, 得 DAGZT 9.93 g, 收率约 85%。

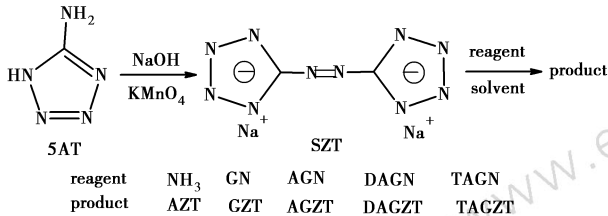


图1 部分偶氮四唑盐的合成路线

Fig. 1 Synthesis of some azototrazolate salts

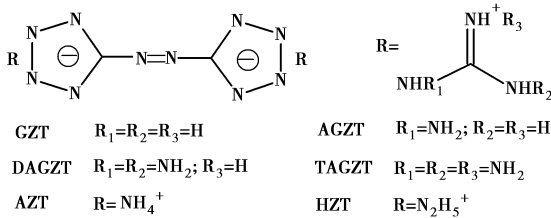


图2 偶氮四唑类化合物的分子结构

Fig. 2 Structures of some azototrazolate compounds

### 3 结构表征及性能研究

#### 3.1 结构表征

GZT: <sup>1</sup>H NMR,  $\delta = 7.06$ ; <sup>13</sup>C NMR,  $\delta = 158.1, 172.7$ ; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3444, 3395, 3200, 3091, 1654, 1498, 1399, 1196, 736; 元素分析 (%): C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>16</sub> ( $M_w$  284.3) 计算值(实测值): C 16.9 (17.1), H 4.26 (4.2), N 78.84 (78.96)。

AGZT: IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3404, 3325, 1673, 1396, 1203, 1118, 1014, 740; 元素分析 (%): C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>18</sub> ( $M_w$  314.3) 计算值(实测值): C 15.29 (15.83), H 4.49 (4.09), N 80.22 (81.08)。

DAGZT: IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3317, 3209, 1685, 1392, 1334, 1128, 953, 730; 元素分析 (%): C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>20</sub> ( $M_w$  344.3) 计算值(实测值): C 13.87 (13.67), H 5.24 (5.21), N 80.89 (80.94)。

TAGZT: <sup>1</sup>H NMR,  $\delta = 4.45, 8.61$ ; <sup>13</sup>C NMR,  $\delta = 159.0, 173.4$ ; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3591, 3318, 3210, 1684, 1334, 1128, 949, 638; 元素分析 (%): C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>N<sub>22</sub> ( $M_w$  374.3) 计算值(实测值): C 12.83 (13.08), H 4.85 (4.56), N 82.32 (82.36)。

#### 3.2 基本理化性能

以分子设计软件 HyperChem7.0 和热分解性能测试仪器为主要研究手段, 对偶氮四唑类高氮含能化合物的基本理化性能进行了分析研究, 包括化合物的外观、氮含量、密度、生成焓、热分解峰温及热值等参数, 结果如表 1 所示。

表1 偶氮四唑盐的基本理化性能

Table 1 The basic properties of some azototrazolate compounds

material	appearance	molecular formula	nitrogen content /%	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	$\Delta H_f$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	$\Delta H$ /J · g <sup>-1</sup>
AZT	yellow powder	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub>	84.0	1.530	+443.5	220	1680
GZT	yellow crystal	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>16</sub>	78.8	1.538	+409.6	260	1773
AGZT	yellowy needle crystal	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>18</sub>	80.2	1.559	+631.2	222	505
DAGZT	golden needle crystal	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>20</sub>	80.9	1.580	+852.7	206	667
TAGZT	yellow needle crystal	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>22</sub>	82.2	1.602	+1074.3	212	1994
HZT <sup>[14]</sup>	yellow needle crystal	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>14</sub>	85.2	-	+1104.0	194	1450

Note:  $\Delta H_f$  is heat of formation,  $T_p$  is maximum peak temperature,  $\Delta H$  is reaction heat of exothermic peak.

由表 1 可以看出: 偶氮四唑非金属盐类含能化合物碳氢含量低, 基本不含氧, 但其氮含量很高, 最高达 85.2% (HZT), 由于分子结构中偶氮基和四唑基生色团的存在, 使其外观基本都为黄色; 与传统硝基类含能材料相比, 密度普遍较低, 基本都在 1.60 g · cm<sup>-3</sup> 左右, 但生成焓都为正值, 最高为 1104 kJ · mol<sup>-1</sup> (HZT); 大部分热稳定性较好, 在 200 °C 左右开始分解, 放热峰的分解焓高于 HMX 的分解焓 (1345 J · g<sup>-1</sup>)。

#### 3.3 爆炸性能

采用 VLW 状态方程爆轰参数程序<sup>[17,18]</sup>, 对偶氮四唑类高氮含能材料的爆轰性能进行了理论计算; 同时对偶氮四唑/硝酸铵 (AN) (零氧平衡) 的部分性能进行了计算, 结果分别如表 2 和表 3 所示。

表2 偶氮四唑盐及常见炸药爆炸爆轰性能参数

Table 2 The explosive properties of some azototrazolate compounds

material	$\Delta H_f$ /kJ · kg <sup>-1</sup>	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	CJ pressure /GPa	CJ VOD /m · s <sup>-1</sup>	CJ temperature /K	CJ volume /cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>
TATB	-471.7	1.938	26.2	8142	3647	0.411
HMX	+322.0	1.905	40.9	9343	4861	0.396
AZT	+2216.9	1.530	20.3	8120	2664	0.522
GZT	+1441.5	1.538	16.9	7508	2214	0.523
AGZT	+2009.0	1.559	21.2	8511	2510	0.521
DAGZT	+2477.4	1.580	25.2	9189	2785	0.513
TAGZT	+2873.9	1.602	28.3	9678	2956	0.507
HZT <sup>[14]</sup>	+4797.6	—	24.7	6330	—	—

表3 偶氮四唑盐/AN 材料的部分性能

Table 3 The performance of some azotetrazolate salts /AN compounds

materials	mass ratio/%	molecular formula	nitrogen content/%	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	gas production/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
AZT/AN	23.8/76.2	$\text{C}_{0.24}\text{H}_{4.76}\text{N}_{3.33}\text{O}_{2.86}$	46.64	1.671	-2951.5	959.4
GZT/AN	20.2/79.8	$\text{C}_{0.28}\text{H}_{4.84}\text{N}_{3.13}\text{O}_{2.99}$	43.86	1.680	-3351.9	956.6
AGZT/AN	20.7/79.3	$\text{C}_{0.26}\text{H}_{4.88}\text{N}_{3.17}\text{O}_{2.97}$	44.38	1.684	-3201.7	961.0
DAGZT/AN	21.2/78.8	$\text{C}_{0.25}\text{H}_{4.92}\text{N}_{3.20}\text{O}_{2.95}$	44.83	1.688	-3072.5	964.9
TAGZT/AN	21.6/78.4	$\text{C}_{0.23}\text{H}_{4.96}\text{N}_{3.22}\text{O}_{2.94}$	45.21	1.693	-2961.7	968.2
HZT/AN	24.2/75.8	$\text{C}_{0.21}\text{H}_{4.84}\text{N}_{3.37}\text{O}_{2.84}$	47.14	—	-2300.1	966.1

由表2和表3可看出:偶氮四唑类含能材料的爆压较低、成气量大;在密度较低的情况下,部分化合物的爆速仍很高,如TAGZT密度为 $1.602 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,其计算爆速高达 $9678 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在不含氧或硝基的情况下,却具有爆炸性能。因此,偶氮四唑类高氮含能化合物是一类新型炸药——有机无氧炸药的典型代表。

Hiskey等<sup>[10]</sup>对AZT、GZT和TAGZT的爆炸性能也进行了实验研究,部分性能参数如表4所示。

表4 部分偶氮四唑盐的爆炸性能<sup>[10]</sup>

Table 4 The explosive properties of some azotetrazolate compounds

material	$\rho$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	impact sensitivity /cm	friction sensitivity /kg	vacuum stability / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	CJ VOD / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	CJ pressure /GPa
AZT	1.530	21.4	4.4	0.54	7600	18.7
GZT	1.538	>320	36 insensitive	0.25	7100	15.5
TAGZT	1.602	25	8.4	0.21	9050	29.2

Note: Impact sensitivity: type12, HMX = 25 cm; Friction sensitivity: BAM; Vacuum stability: for 48 h at 100 °C.

综合表2~4中数据可知:GZT感度低,与标准的钝感炸药TATB相当,但密度和爆炸性能相对较低;TAGZT生成焓和爆速都很高,但感度较差;其实际应用可能都存在一定的问题。AGZT和DAGZT的结构介于GZT和TAGZT之间,预计其感度和爆炸性能可达到较理想的平衡,且AGZT/AN、DAGZT/AN材料的产气量与HZT/AN、TAGZT/AN的产气量接近,因此有必要对其性能进行更深入的研究。

## 4 结论

偶氮四唑非金属盐类含能化合物外观基本都为黄色晶体,氮含量高、碳氢含量低,且基本不含氧;与传统硝基类含能材料相比,密度普遍较低,基本都在 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右,但生成焓都为较大的正值;大部分化合物热稳定性较好,在200 °C左右开始分解,放热峰的分解焓高于HMX;爆压普遍小于30 Gpa,但部分化

合物的爆速高(TAGZT爆速高达 $9678 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

产气量大和燃气清洁是偶氮四唑非金属盐类含能化合物的显著特点之一,预示着其在新型气体发生剂中将有广泛的应用前景。偶氮四唑非金属盐类高氮含能材料是一类研究较早,但尚未深入研究的含能材料,其在低特征信号推进剂、无烟烟火技术和高性能炸药等方面的应用潜力还有待继续开发。

致谢:爆炸性能的理论计算工作得到了中国工程物理研究院化工材料研究所的支持,在此表示感谢。

## 参考文献:

- [1] Dixon D, Feller D, Christie K, et al. Enthalpies of formation of gas-phase  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_3^+$  and  $\text{N}_5^-$  form ab initio molecule orbital theory, stability predictions for  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_3^+$  and  $\text{N}_5^-$ , and experimental evidence for the instability of  $\text{N}_3^- \text{N}_5^+$  [J]. *Am Chem Soc*, 2004, 126 (3): 834–843.
- [2] Hammer A, Hiskey M, Holl G, et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5,5 prime-azotetrazolate salts [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 (14): 3784–3793.
- [3] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000. XIAO He-ming, CHENG Zao-xu. *The Modern Theory of Tetrazole Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [4] Greenwood N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1984.
- [5] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005. XU Song-lin. *Synthesis, scale-up of high nitrogen energetic compounds and study on the performance of high nitrogen-based explosive* [D]. Changsha: National University of Defense technology, 2005.
- [6] Sivabalan R, Talawar M, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants [J]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 781–792.
- [7] Schmid H, Eisenreich N. Investigation of a two-stage airbag module with azide-free gas generators [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 230–235.
- [8] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], USA: Colorado, 2000: 3–14.

- [9] 贝茨. 起爆药中四唑类的潜力[J]. 火工品, 1988 (1): 44 - 49.  
BEI Ci. The appliance of tetrazole in initiator[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1988 (1): 44 - 49.
- [10] Hiskey M, Goldman N, Stine J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J Energetic Mater*, 1998, 16(2-3): 119 - 127.
- [11] 徐松林, 阳世清. 合成偶氮四唑三氨基胍盐的新方法研究[J]. 合成化学, 2005, 13 (5): 486 - 488.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing. A novel method of preparing bis-(triaminoguanidinium)-5, 5'-azotetrazolate from 5-aminotetrazole [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13 (5): 486 - 488.
- [12] YU-Lin peng, CHI-Wung wong. Preparation guanidinium 5', 5'-azotetrazolate[P]. USP5877300, 1999.
- [13] Singh G, Prajapati R, Frohlich R. Studies on energetic compounds; Part 45. Synthesis and crystal structure of disodium azotetrazole pentahydrate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 118(1-3): 75 - 78.
- [14] Anton Hammerl, Thomas M. Klapotke, Heinrich noth, et al.  $[N_2H_5]_2^+ [N_4C-N=N-CN_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic materials[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(14): 3570 - 3575.
- [15] Anton Hammerl. Hochenergetische, stickstoffreiche Verbindungen [D]. Munich: University of Munich, 2001.
- [16] Matsuzawa T, Itoh M, Ara M, et al. Salts of 5,5[prime]-azote trazole[A]. *Proc. Int. Pyrotech. Semina*[C], 1996, 22nd, 317 - 324.
- [17] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 状态方程的回顾与展望[J]. 高压物理学报, 1999, 13(1): 55 - 58.  
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. Review and look forward to the progress of VLW equation of state[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(1): 55 - 58.
- [18] 龙新平, 何碧, 蒋小华, 等. 论 VLW 状态方程 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(4): 8 - 15.  
LONG Xin-ping, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Discussions on the VLW Equation of State[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003, 17(4): 8 - 15.

## Synthesis and Properties of High-nitrogen Energetic Compounds Based on Azotetrazolate Nonmetallic Salts

XU Song-ling, YANG Shi-qing

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The azotetrazolate high-nitrogen energetic materials is a kind of energetic materials that reported widely. The new two-step synthesis method of some azotetrazolate nonmetallic salts was introduced, including guanidinium, aminoguanidinium, diaminoguanidinium, and triaminoguanidinium etc. The physical, chemical properties and explosive performance of production and ammonium salt, hydrazium salt were also studied. It shows that these materials have high heat of formation, large gas production, good thermal stability and high reaction heat, and they may have possible applications as gas generants, low signature propellants, low-smoke or non-smoke pyrotechnics and high performance explosives.

**Key words:** organic chemistry; azotetrazolate salt; high-nitrogen energetic materials; synthesis; performance



欢迎订阅 2007 年《爆破器材》

《爆破器材》自 1958 年创刊以来,深受广大读者喜爱。继 1986 年以来,连续 7 次荣获国防科工委、部、省级等部门颁发的优秀期刊奖,继 1992 年、1996 年入选中文核心期刊后,于 2000 年第三次被评为全国中文核心期刊;90 年代初又被美国著名检索机构《工程索引》和《化学文摘》作为收录刊源之一。本刊在国内外同行业中具有较大的影响,现已发行到多个国家和地区。主要报道内容有:爆破器材基础理论研究、科学成果、生产经验、科学管理、新产品、新工艺、新技术、分析测试、劳动保护、事故分析、环境保护、工程爆破、烟花爆竹、国内外研究动态等。本刊可供各行业从事爆破器材研究、生产和使用的广大科技人员、技术管理干部、院校师生以及技术工人阅读参考。

《爆破器材》为双月刊,大 16 开本,每期定价 7.00 元,全年 42 元,由全国各地邮局(所)发行,欢迎各界新老读者到当地邮局(所)订阅。邮发代号:28-131,国外代号:BM6648。国际标准刊号:ISSN 1001-8352,国内统一刊号:CN 32-1163/TJ。

地址:南京孝陵卫 200 号南京理工大学化工学院《爆破器材》编辑部 邮编:210094  
电话:025-84315530 E-mail:baopoqic@mail.njust.edu.cn