

文章编号:1006-9941(2005)03-0196-04

富氮化合物研究进展

王宏社, 杜志明

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 富氮化合物是具有良好应用前景的烟火型气体发生剂原料,对具有含氮量高、热稳定性好和生成焓高的一些四唑、四嗪、呋咱类富氮化合物的合成方法及它们的性能进行了综述,重点描述了3,6-二(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATZ)、3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)、1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑(DMATZ)和3,6-二(2H-5-四唑基)-1,2,4,5-四嗪(BTT)的合成路线。

关键词: 有机化学; 合成; 综述; 四唑; 四嗪; 氮杂环; 气体发生剂

中图分类号: O626

文献标识码: A

1 引言

富氮化合物主要是指含氮量达到20%以上的氮杂环类化合物。氮杂环类中不少化合物具有高生成焓和高密度特征,近年来各国对各种含能五元氮杂环(三唑、四唑、呋咱)和六元氮杂环(四嗪、三嗪)以及它们的衍生物进行了一系列研究。

烟火型气体发生剂不仅广泛用于飞机驾驶员弹椅弹射及各种救生筏,铁路运输的紧急制动系统,石油、天然气输送管道紧急关闸系统和民航应急安全滑梯的充气等,而且广泛应用于汽车安全气囊。最近,美国又成功地将气体发生剂用于“勇气号”和“机遇号”火星探测器。目前广泛使用的气体发生剂为叠氮化钠/氧化剂体系,它具有燃烧温度低、气体产物为无毒的氮气等优点,但叠氮化钠毒性较大,因此,国内外都在研究和开发无毒型的非叠氮化钠气体发生剂来代替叠氮化钠类气体发生剂。富氮化合物作为非叠氮化钠类化合物用于无毒高效低温气体发生剂已有不少报道^[1,2],并显示出了良好的应用前景。

本文综述了一些四唑、四嗪、呋咱类富氮化合物的合成方法及其性能。

2 3,6-二(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATZ)

BTATZ是褐色粉状固体,含氮量为79%,熔点264℃

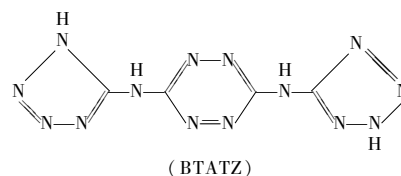
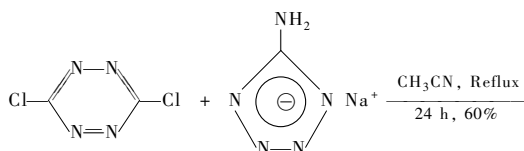
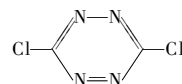
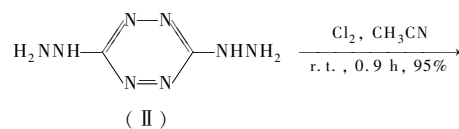
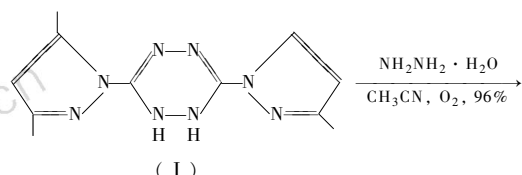
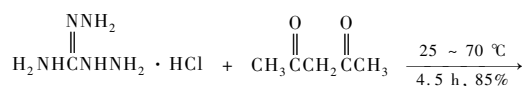
收稿日期:2004-06-12;修回日期:2004-09-23

作者简介:王宏社(1969-),男,在读博士,主要从事化学物理效应及应用研究。e-mail: dillon@bit.edu.cn

通讯联系人:杜志明(1962-),男,博导,从事化学物理效应及应用方面的教学工作。

(分解),密度 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓 $883 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,DSC起始分解温度为 $264 \text{ }^\circ\text{C}$,热稳定性较好,所以它作为气体发生剂原料极有潜力。

BTATZ的合成方法是以三氨基胍盐酸盐和2,4-戊二酮为起始原料,经过氧化反应和缩和反应等步骤得到^[3],其中,化合物I^[4]和化合物II^[5]是合成BTATZ的关键中间产物。可以看出,该法工艺比较复杂,反应时间较长,产率不是很高,因此,研究其简单的合成工艺很重要。

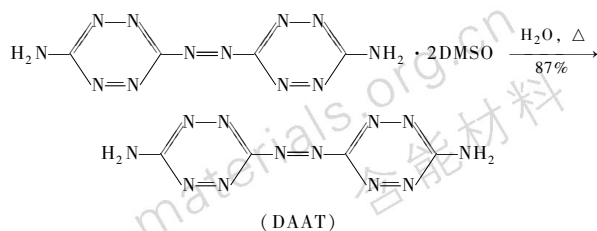
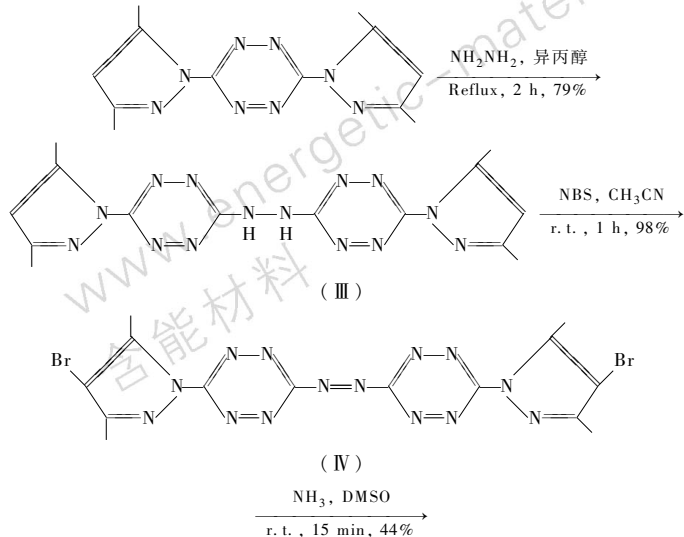


文献[6]改进了上述合成方法,它是通过5AT与3,6-二(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪^[4](BDT)合成BTATZ。首先5AT与BDT在135℃反应18h,然后冷却到50℃后,加入*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),得到粗产品BTATZ。这种方法提高了BTATZ的产率(该法粗产品产率为88%,而上述粗产品产率为60%),简化了操作步骤,但该法仍存在反应时间长,产品纯度低等缺点。另外,由于使用了大量有毒、价格较贵的DMF,所以此法也有许多令人不满意的方面。因此,研究操作简单方便、反应时间短、产品纯度和产率较高的BTATZ合成工艺是十分必要的。目前BTATZ的合成仍停留在实验室合成阶段,要使BTATZ能大批量地工业化生产,还需要进行更多的研究工作。

3 3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)

DAAT的含氮量为76%,熔点252℃(分解),密度 $1.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,偶氮基团的引入使它具有更高的生成焓,达到 $1035\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,摩擦感度324 N(BAM试验),真空安定性 $0.29\text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$,DSC起始分解温度为290℃,因此,这也是一种较好的气体发生剂原料。

DAAT是以容易制备的BDT为起始原料,经过氧化和取代反应等步骤合成^[7,8]。该法中化合物Ⅲ和Ⅳ是关键中间体,如果实验条件控制得不好,则它们的产率会很低,结果会最终导致DAAT的产率很低。从这个合成路线可以看出,各步反应时间不是很长,反应温度也不高,但使用了价格较贵的NBS作为溴化试剂,且DAAT的总产率不高。因此,提高DAAT的产率,降低生产成本,是DAAT能否工业化合成的关键。另外,文献[9]也报道了BTATZ的合成,其合成方法与上述大致相同。



4 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑(DMATZ)

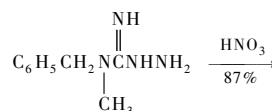
DMATZ是橘黄色晶体,含氮量为72%,熔点为182℃,生成焓为 $755\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。文献[10]在线性升温条件下计算表明,DMATZ的表观活化能为 $134\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $10^{11.0}\text{ s}^{-1}$ 。另外文献[11]在程序升温条件下计算表明,1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑一水合物的表观活化能为 $114\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $10^{8.7}\text{ s}^{-1}$ 。

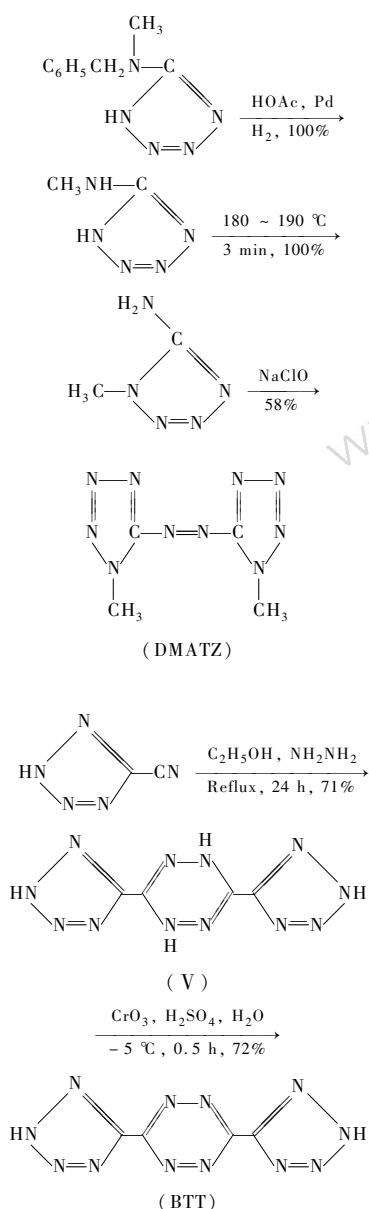
DMATZ的合成方法是,先合成中间体1-甲基-5-氨基四唑(MATZ),然后再由MATZ合成DMATZ。MATZ的合成方法主要有三种:以硫脲衍生物为起始原料,该法产率很低^[12];以腈为起始原料,该法产率也较低^[13];以氨基胍衍生物为起始原料^[14],该法产率较高,且工艺简单,本文主要讨论了这种合成方法。具体合成步骤是以1-甲基-1-苄基-3-氨基胍为起始原料,首先合成5-甲基苄基氨基四唑,接着通过氢化反应生成5-甲基氨基四唑,再异构化生成MATZ(这是个不可逆反应,几乎可以定量进行),最后MATZ被NaClO溶液氧化生成产物DMATZ^[15]。可以看出,该合成方法中使用了价格很贵的金属Pd作为催化剂,这会增加生产成本,另外,最后一步通过氧化反应生成产物DMATZ的产率不高,这也是不足之处。

5 3,6-二(2H-5-四唑基)-1,2,4,5-四嗪(BTT)

BTT是深红色晶体,含氮量为77%,熔点220℃(分解),生成焓为 $578\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[16],DSC起始分解温度为231℃。该化合物比较稳定,含氮量高,是一种比较理想的气体发生剂原料。

BTT是以5-氰基四唑为起始原料,通过化合物V而合成得到^[17]。文献[18]报道,加入硫粉作催化剂可以提高中间体V的产率,而且可以极大缩短反应时间。此合成方法的工艺比较简单,但缺点是起始原料5-氰基四唑比较难得,BTT的产率不高。





6 二(2H-5-四唑基)胺(BTA)

BTA的含氮量为82%,熔点300℃(分解)。目前未见对此化合物的深入研究,文献[19]报道了以BTA/CuO=22.8/77.2(质量比)为组分的气体发生剂配方,其燃速为27.4 mm·s⁻¹(6.895 MPa)。由于BTA的含氮量很高,且性质稳定,所以可以预测该化合物应该是一种很好的气体发生剂原料,研究其合成方法很有意义。

两种方法可以合成BTA^[20],一种以二氰胺钠为起始原料合成BTA;另一种以5-AT为起始原料合成BTA。第一种方法虽然合成工艺较简单,但所用原料二氰胺钠比较难得,其价格较贵,另外,该反应时间较长。第二种方法反应步骤多,工艺比较复杂。

7 5-氨基四唑胍(GA)

GA是白色晶体,含氮量为78%,熔点为124℃,生成焓为86 kJ·mol⁻¹,DSC起始分解温度为167℃。冲击感度>50 Nm,摩擦感度>360 N(BAM试验)。

碳酸胍与5-氨基四唑一水合物在乙醇中可以高产率合成GA^[21]。该方法所用原料碳酸胍与5-氨基四唑一水合物比较容易得到,GA产率较高,合成工艺比较简单,反应时间也不长,所以这是合成GA的较好方法。由于GA易于合成,性质稳定,所以以后应加强此化合物作为气体发生剂的应用。

8 偶氮四唑盐^[22]

8.1 偶氮四唑三氨基胍盐(TAGATZ)

TAGATZ是黄色晶体,含氮量为82%,熔点为196~197℃(分解),密度为1.6 g·cm⁻³,生成焓为1079 kJ·mol⁻¹。

TAGATZ的合成方法是:首先5-氨基四唑一水合物被KMnO₄氧化,生成偶氮四唑钠五水合物,再在三氨基胍盐酸盐的作用下生成TAGATZ。该法工艺比较简单,所用原料也易得,但产品产率不高。TAGATZ是离子型化合物,常温下比较稳定,所以TAGATZ是一种较好的气体发生剂原料。

8.2 偶氮四唑胍(GATZ)

GATZ是黄色晶体,含氮量为79%,加热不融化,在240℃时分解,密度为1.5 g·cm⁻³,生成焓为412 kJ·mol⁻¹。GATZ已被用于气体发生剂,具有燃温低,燃速高等特点^[23]。

GATZ的合成方法与TAGATZ相似,它是偶氮四唑钠五水合物与盐酸胍作用的产物,其合成工艺比较简单,但产品产率低。

9 偶氮四唑二胍盐(DHAT)

DHAT([N₂H₅]₂⁺[N₄C—N=N—CN₄]₂⁻),它是一种黄色固体,含氮量为85%,安定性和感度性能很好,爆速6330 m·s⁻¹,生成焓为1150 kJ·mol⁻¹,是一种含氮量高,安定性好的新型富氮化合物。

DHAT是由偶氮四唑钡盐、硫酸胍和水合胍在室温反应一定时间后所得产物失水而成^[24]。该合成方法工艺比较简单,反应条件温和,产品产率较高,缺点是有些原料难得,但总的来说,它是合成DHAT的一种较佳方法。

10 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮二呋咱(DAAF)

DAAF 是黑橘色晶体,含氮量为 57%,密度为 $1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓为 $538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,DSC 起始分解温度为 $315 \text{ }^\circ\text{C}$ 。冲击感度 $H_{50} > 320 \text{ cm}$ (2.5 kg),摩擦感度 $> 353 \text{ N}$ (BAM 试验),所以该化合物感度性能很好。

DAAF 的合成方法是^[25]:以 3,4-二氨基呋咱(DAF)^[26]为起始原料,通过氧化反应生成二氨基氧化偶氮二呋咱(DAAOF),再通过氧化还原反应生成 DAAF。DAAOF 不稳定,易发生爆炸,所以在合成时应特别注意。该合成路线虽然工艺不是很复杂,反应温度也不高,但 DAAF 的产率不高,反应时间较长。

11 结束语

具有含氮量高、生成焓高和热安定性好等特点的四唑、四嗪类富氮含能化合物,有的已被用于气体发生剂,并显示出了良好的应用前景,有的还需进一步研究。目前这些化合物的合成大多仍停留在实验室阶段,还不能大批量地工业化生产,这是因为在合成中还存在许多问题,有的合成反应步骤多,有的原料难以获得,有的目标产物的产率较低,所以要使这些富氮含能化合物广泛应用于气体发生剂及其它领域,还需要深入研究其合成方法,即采用易得无毒原料高产率地工业化生产目标产物。另外,应在理论化学的指导下,设计比较简单的合成工艺,采用易得的原料,这样才能降低生产成本,使这些富氮化合物真正应用到实际中。

参考文献:

- [1] Mendenhall I V, Taylor R D. Gas generant compositions containing stabilizer[P]. USP 5472535, 1995.
- [2] Hayashi T, Miyasaka R, Wada Y, et al. A study on the evaluation of linear burning rate of a gas generating agent in a closed vessel[J]. *Journal of Japan Explosives Society*, 2002, 63(4): 204 - 208.
- [3] Hiskey M A, Chavez D E. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials [J]. *J. Energ. Mat.*, 1999, 17(4): 357 - 377.
- [4] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, et al. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetra-azine. II. From triaminoguanidine and 2,4-pentanedione[J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1991, 28(8): 2049 - 2050.
- [5] Marcus H J, Remanick A. The reaction of hydrazine with 3,6-diamino-s-tetrazine[J]. *J. Org. Chem.*, 1963, 28(9): 2372 - 2375.
- [6] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino) -1,2,4,5-tetrazine or salts thereof[P]. USP 6458227, 2002.
- [7] 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]. *Angew. Chem.*, 2000, 112(10): 1861 - 1863.
- [8] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine)[P]. USP 6342589, 2002.
- [9] Kerth J, Lobbecke S. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT-A new promising nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2002, 27(3): 111 - 118.
- [10] 胡荣祖, 卢兴森, 孔杨辉, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-水化合物的热行为和裂解过程研究[J]. *化学学报*, 1987, 45(11): 1119 - 1123.
- [11] HU Rong-zu, LU Xing-sen, KONG Yang-hui, et al. A study of thermal behaviors and the degradation process of 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole monohydrate[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1987, 45(11): 1119 - 1123.
- [12] ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, CHEN Pei, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction for 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole monohydrate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(1): 68 - 73.
- [13] Finnegan W G, Henry R A, Lieber E. Preparation and isomerization of 5-alkylaminotetrazoles[J]. *J. Org. Chem.*, 1953, 18(7): 779 - 791.
- [14] Herbst R M, Roberts C W, Harvill E J. The synthesis of 5-aminotetrazole derivatives[J]. *J. Org. Chem.*, 1951, 16(1): 139 - 149.
- [15] Kirsten G W, Smith G B. Reduction of nitroguanidine. V. The synthesis of (a) α -methyl-, (b) α -ethyl-, (c) α -n-butyl- γ -aminoguanidine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58(1): 800 - 801.
- [16] Williamms M M, McEwar W S, Henry R A. The heats of combustion of substituted triazols, tetrazoles and related high nitrogen compounds [J]. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61(3): 261 - 267.
- [17] Lobbecke S, Pfeil A, Krause H H. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich substances [J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1999, 24(3): 168 - 175.
- [18] Sauer J, Pabst G R, Holland U, et al. 3,6-bis(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine: A versatile bifunctional building block for the synthesis of linear oligoheterocycles[J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 66(4): 697 - 706.
- [19] 江银枝, 胡惟孝. 对称 S-四嗪衍生物的合成及生物活性[J]. *合成化学*, 2003, 11(2): 96 - 98.
- [20] JIANG Yin-zhi, HU Wei-xiao. Synthesis and bioactivities of S-tetrazines[J]. *Chin. J. Synth. Chem.*, 2003, 11(2): 96 - 98.
- [21] Highsmith T K, Blau R J, Lund G K. Biterazoleamine gas generant compositions[P]. USP 5682-014, 1997.
- [22] Norris W P, Henry R A. Cyanoguanyl azide chemistry[J]. *J. Org. Chem.*, 1964, 29(3): 650 - 660.
- [23] Neutz J, Grosshardt O, Schaufe S, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA) - A new nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2003, 28(4): 181 - 188.
- [24] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R, et al. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J. Energ. Mat.*, 1998, 16(2-3): 119 - 127.

- 综述[J]. 河北轻化工学院学报, 1995, 16(3): 50-54.
- ZHAO Feng-qi, GAO Lin-rong, LI Shang-wen. A review of the application of silicone rubber in solid rocket [J]. *Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry*, 1995, 16(3): 50-54.
- [29] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 131-133.
- [30] 王吉贵, 李东林, 张艳. 硅橡胶包覆层与双基推进剂粘结性能的研究[J]. 火炸药学报, 2000, 8(4): 55-57.
- WANG Ji-gui, LI Dong-Lin, ZHANG Yan. Study on binding property between silicone rubber inhibitor and double base propellants [J]. *Chinese Journal of Explosions and Propellants*, 2000, 8(4): 55-57.
- [31] 赵凤起, 王新华, 鲍冠苓. 硅橡胶包覆剂的粘结性能[J]. 兵工学报·火化工分册, 1995, 3(2): 31-37.

Progress in Silicone Rubber Inhibitor

CHEN Guo-hui, CHANG Hai

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

Abstract: The recent development of silicone rubber inhibitor's mechanical, antiablation and bonding properties were introduced in this paper, which showed that the diameter of the filler in silicon rubber liner had main effect on its reinforcement. The antiablation of silicone rubber liner can be improved both by changing the structure of unvulcanized rubber and adding antiablation fillers, and the bond strength between propellant charge and the liner would be increased largely by coating the primer liquid on the charge surface. It was also shown that the research work should focus on nano-composite fillers and blending technology of silicone with other polymers to improve the reinforcement of silicon rubber liner.

Key words: organic polymeric material; silicone rubber; inhibitor; reinforcement; antiablation; bonding; review

(上接 199 页)

- [23] Bucerius K M, Wasmann F W, Menke K. Stable, nitrogen-rich composition [P]. USP 5198046, 1993.
- [24] Hammerl A, Klapotke T M, Noth H, et al. $[\text{N}_2\text{H}_5]_2^+ [\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{CN}_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [25] Chavez D E, Hill L, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo-and azoxyfu-razans [J]. *J. Energ. Mat.*, 2000, 18(2-3): 219-236.
- [26] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for synthesis of high density energetic materials [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(4): 1405-1407.

Progress in Synthesis and Properties of Nitrogen-rich Compounds

WANG Hong-she, DU Zhi-ming

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nitrogen-rich compounds are promising materials for gas generating pyrotechnic compositions. The synthesis and properties of nitrogen-rich compounds with high nitrogen content, good thermal stability and high formation enthalpy on the basis of tetrazole, tetrazine and furazan structures are reviewed. The synthetic routes of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATZ), 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAAT), 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole (DMATZ) and 3,6-bis(2H-5-tetrazol-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BTT) are mainly discussed.

Key words: organic chemistry; synthesis; review; tetrazole; tetrazine; nitrogenous heterocyclic compound; gas generating composition