

文章编号:1006-9941(2005)06-0368-03

## ZnBr<sub>2</sub> 催化合成 5-氨基四唑

王宏社<sup>1,2</sup>, 杜志明<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081;

2. 宝鸡文理学院化学化工系, 陕西 宝鸡 721007)

**摘要:**以 ZnBr<sub>2</sub> 为催化剂, 双氰胺和叠氮化钠在水溶液中反应合成了 5-氨基四唑。考察了反应物摩尔比、催化剂用量、反应温度和反应时间对反应的影响。结果表明, 当  $n(\text{叠氮化钠}): n(\text{双氰胺}) = 1: 1.6$ , 催化剂用量  $n(\text{叠氮化钠}): n(\text{溴化锌}) = 1: 0.3$ , 反应温度 75 ~ 85 °C, 反应时间 5.5 h 时, 5-氨基四唑平均收率达 83.6%。因此 ZnBr<sub>2</sub> 是催化合成 5-氨基四唑的优良催化剂。

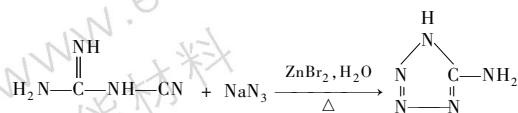
**关键词:** 有机化学; 5-氨基四唑; 溴化锌; 催化; 环加成

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

5-氨基四唑是重要的化工原料。它是制备某些具有生物活性的 5-氨基四唑 Schiff 碱的起始原料<sup>[1]</sup>; 它是制备 5-硝基四唑汞、5,5'-偶氮四唑锌、高氯酸二银氨基四唑盐等多种起爆药的基本原料<sup>[2]</sup>; 它也是制备汽车安全气囊产气剂 5-氨基四唑胍、偶氮四唑肼等<sup>[3]</sup>的重要原料。目前, 国内很少有生产 5-氨基四唑的企业, 绝大部分产品依赖进口。因此, 开发 5-氨基四唑并研究其性能, 具有重要的理论和应用价值。制备 5-氨基四唑的方法较多<sup>[4]</sup>, 主要有氨基胍重氮异构法<sup>[5]</sup>、双氰胺和叠氮化钠在无机酸作用下的 Stolleet 法<sup>[6]</sup>等, 其中, 有的方法存在原料难得、有的方法存在反应过程中会产生剧毒叠氮酸等不足。文献[7,8]报道了 ZnBr<sub>2</sub> 催化合成四唑类化合物的一种方法, 该法优点是可以防止 Stolleet 法中剧毒中间体叠氮酸的产生, 该反应机理是[2+3]环加成反应。我们考虑利用易得的双氰胺和叠氮化钠为原料, 在 ZnBr<sub>2</sub> 催化下合成 5-氨基四唑。实验结果表明, ZnBr<sub>2</sub> 可以催化双氰胺和叠氮化钠合成 5-氨基四唑, 并且此法具有操作简单、催化剂廉价、产品收率高等特点。反应式如下:



收稿日期: 2005-03-30; 修回日期: 2005-05-23

作者简介: 王宏社(1969-), 男, 博士, 从事化学物理效应及应用研究。

通讯联系人: 杜志明(1962-), 男, 博导, 从事化学物理效应、烟火技术及应用方面的教学和科研工作。e-mail: Duzhiming430@sohu.com

### 2 实验

#### 2.1 试剂与仪器

双氰胺、叠氮化钠、溴化锌均为分析纯; 美国 PE-2400 CHN 元素分析仪; 日本岛津公司 FTIR-8700 红外光谱仪; 美国 PE-2 型热重-差热分析(TG-DTA)联用热分析仪。

#### 2.2 5-氨基四唑的合成

在 500 mL 三颈瓶中加入 0.20 mol 叠氮化钠、一定量的双氰胺和溴化锌、200 mL 水, 装上温度计和回流冷凝管, 加热控制一定的反应温度, 电动搅拌一定的时间。反应结束后, 自然冷却到室温, 用浓盐酸酸化到 pH=2 左右, 此时析出大量白色晶体, 抽滤得粗产品, 在水溶液中重结晶得纯品, 测得熔点为 206 ~ 207 °C (文献值<sup>[1]</sup>205 ~ 207 °C)。

#### 2.3 结构表征

5-氨基四唑是白色颗粒状晶体, 通常以一水合物的形式存在。

元素分析(CH<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O, %)测定值(计算值): C 11.98(11.65), H 4.07(4.85), N 68.41(67.96), 测定值和计算值吻合较好。

红外光谱 IR(KBr): 3418 cm<sup>-1</sup>为结晶水中 O—H 的伸缩振动吸收峰; 3333, 3203 cm<sup>-1</sup>为 N—H 的伸缩振动吸收峰; 1675 cm<sup>-1</sup>为 C=N 的伸缩振动吸收峰; 1650, 1589 cm<sup>-1</sup>为 N—H 的弯曲振动吸收峰; 1068, 735, 441 cm<sup>-1</sup>为四唑环骨架振动吸收峰。

将产品烘干后, 对产品进行 TG-DTA 分析, 升温速率为 10 K·min<sup>-1</sup>, 工作气氛为氮气, 流动速度为 20 mL·min<sup>-1</sup>。DTA 曲线的吸热峰峰形尖锐, 峰顶温

度为 207.4 °C, 与文献[9]报道的 DTA 曲线吻合。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反应物摩尔比对收率的影响

从化学平衡的角度考虑, 增大任何一种反应物的量都有利于提高反应转化率, 但考虑到叠氮化钠毒性较大, 而双氰胺毒性较小且价格便宜, 所以本实验固定叠氮化钠用量为 0.2 mol。在催化剂 ZnBr<sub>2</sub> 用量为 0.06 mol, 反应温度为 75 ~ 85 °C, 反应时间 5.5 h 条件下, 改变双氰胺用量, 考察了叠氮化钠和双氰胺摩尔比对 5-氨基四唑收率的影响, 结果见表 1。

表 1 反应物摩尔比对收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of dicyandiamide (DCDA) to sodium azide (SA) on yield

<i>n</i> (DCDA)/ <i>n</i> (SA)	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
yield/%	61.3	77.1	80.3	83.6	83.7	76.0	65.1

由表 1 可知, 增加双氰胺用量有利于提高收率, 但当双氰胺用量超过 *n*(双氰胺)/*n*(叠氮化钠) = 1.6 时, 再增加双氰胺用量对收率影响很小, 而且若双氰胺过量较多, 收率反而下降, 这可能是双氰胺受热分解放出的氨气与催化剂发生配位反应, 从而降低了催化剂的催化活性。因此, 反应物摩尔比以 *n*(双氰胺)/*n*(叠氮化钠) = 1.6 为宜。

#### 3.2 催化剂用量对收率的影响

在 *n*(双氰胺)/*n*(叠氮化钠) = 1.6, 反应温度为 75 ~ 85 °C, 反应时间 5.5 h 条件下, 改变催化剂用量, 考察催化剂用量对产品收率的影响, 结果见表 2。

表 2 催化剂用量对收率的影响

Table 2 Effect of catalyst consumption on yield

catalyst consumption/mol	0.050	0.055	0.060	0.065	0.070	0.075
yield/%	60.4	74.3	83.5	80.3	77.7	64.1

由表 2 可知, 增加催化剂 ZnBr<sub>2</sub> 用量, 收率也随之增大, 但当其用量超过 0.06 mol 时, 收率反而下降。这可能是由于催化剂的高活性, 导致副反应增加。故催化剂的最佳用量为 0.06 mol, 即 *n*(叠氮化钠)/*n*(溴化锌) = 1: 0.3。

#### 3.3 反应温度对收率的影响

在 *n*(双氰胺)/*n*(叠氮化钠) = 1.6, 催化剂 ZnBr<sub>2</sub> 用量为 0.06 mol, 反应时间 5.5 h 条件下, 考察反应温度对收率的影响, 结果见表 3。

表 3 反应温度对收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on yield

reaction temperature/°C	55 ~ 65	65 ~ 75	75 ~ 85	85 ~ 95
yield/%	63.3	74.3	83.7	72.6

由表 3 可知, 随着反应温度的升高, 反应速率加快, 产品收率明显增加, 当反应温度升至 75 ~ 85 °C 时, 收率达到最大值, 再继续升高温度, 收率反而下降。因为随着反应温度的升高, 双氰胺的分解加快, 副反应增多。另外, 反应温度低, 反应速率较低, 导致反应时间增长, 产品收率就低。因此, 反应温度在 75 ~ 85 °C 时较适宜。

#### 3.4 反应时间对收率的影响

在 *n*(双氰胺)/*n*(叠氮化钠) = 1.6, 催化剂 ZnBr<sub>2</sub> 用量为 0.06 mol, 反应温度为 75 ~ 85 °C 条件下, 考察反应时间对收率的影响, 结果见表 4。

表 4 反应时间对收率的影响

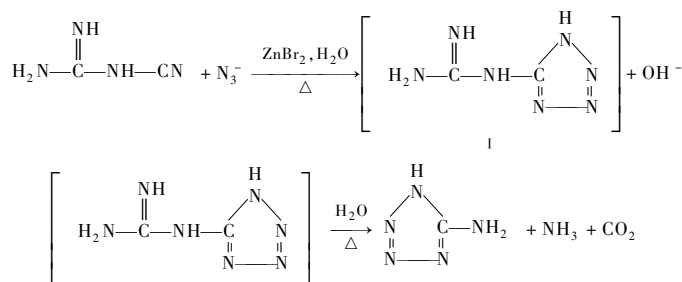
Table 4 Effect of reaction time on yield

reaction time/h	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
yield/%	60.7	73.3	83.6	83.6	79.1

由表 4 可知, 该加成反应较慢, 必须有充足的时间反应才能达到平衡, 平衡后, 再增加反应时间, 收率几乎没有提高, 当反应进行到 5.5 h 时, 反应已基本完成, 若反应时间过长, 由于副反应增加, 收率反而会下降, 所以反应时间以 5.5 h 为宜。

#### 3.5 反应机理

NaN<sub>3</sub> 是典型的离子化合物, 它在水中首先离解为 Na<sup>+</sup> 和 N<sub>3</sub><sup>-</sup>, 然后在 ZnBr<sub>2</sub> 催化下, N<sub>3</sub><sup>-</sup> 与双氰胺分子中的一 CN 在水溶液发生 [2 + 3] 环加成反应生成中间体 I, 最后中间体 I 水解生成 5-氨基四唑 (用盐酸酸化析出晶体)。同时, 我们发现在反应中有气泡产生, 并伴有一些刺激性气味。因此, 参照文献 [7, 8] 我们提出了以下可能反应机理:



## 4 结论

(1) 以  $\text{ZnBr}_2$  为催化剂合成 5-氨基四唑的最佳反应条件为: 当  $n(\text{叠氮化钠}): n(\text{双氰胺}) = 1: 1.6$ , 催化剂用量  $n(\text{叠氮化钠}): n(\text{溴化锌}) = 1: 0.3$ , 反应温度  $75 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间 5.5 h 时, 5-氨基四唑的平均收率为 83.6%。

(2)  $\text{ZnBr}_2$  催化双氰胺和叠氮化钠在水溶液中反应合成 5-氨基四唑, 具有工艺简单、催化剂廉价、产品收率高和可以避免 Stolleet 法中剧毒中间体叠氮酸产生等优点, 因此,  $\text{ZnBr}_2$  是催化合成 5-氨基四唑的优良催化剂。该法具有较好应用前景。

### 参考文献:

- [1] 卢冰熙, 刘小鹏, 王胜, 等. 5-氨基四唑 Schiff 碱的合成与生物活性[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2000, 34(4): 424-426.  
LU Bing-xi, LIU Xiao-peng, WANG Sheng, et al. Synthesis and biological activity of Schiff base of 5-amino-tetrazole[J]. *Journal of Central China Normal University(Nat. Sci.)*, 2000, 34(4): 424-426.
- [2] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [3] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele 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] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(2): 90-93.
- [5] Rothgerý E F, Knollmueller K O. Process for the preparation of 5-aminotetrazole[P]. USP 5424449, 1995.
- [6] 盛涤伦, 徐厚宝, 马凤娥. 5-氨基四唑合成的反应热和工艺优化研究[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 1-3.  
SHENG Di-lun, XU Hou-bao, MA Feng-e. Study on the reaction heat and the optimization of synthesis technology of 5-aminotetrazole[J]. *Hanneng Cailiao*, 2005, 13(1): 1-3.
- [7] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Why is tetrazole formation by addition of azide to organic nitriles catalyzed by zinc(II) salts[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(33): 9983-9987.
- [8] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitriles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12210-12216.
- [9] Levchik S V, Ivashkevich O A, Balabanovich A I, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 1. 5-Aminotetrazole[J]. *Thermochim Acta*, 1992, 207(1-2): 115-130.

## Synthesis of 5-Aminotetrazole Catalyzed by Zinc Bromide

WANG Hong-she<sup>1,2</sup>, DU Zhi-ming<sup>1</sup>

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

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721007, China)

**Abstract:** 5-Aminotetrazole was synthesized from dicyandiamide and sodium azide in water with zinc bromide as catalyst. The effects of reactant molar ratio, catalyst consumption, temperature and reaction time on the reaction were discussed. The experimental results show that when the molar ratio of sodium azide to dicyandiamide is 1: 1.6 and catalyst consumption of sodium azide to zinc bromide is 1: 0.3, the reaction temperature is  $75 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$  and the reaction time is 5.5 h, the yield of 5-aminotetrazole reaches 83.6%.  $\text{ZnBr}_2$  is a good catalyst to synthesize 5-aminotetrazole.

**Key words:** organic chemistry; 5-aminotetrazole; zinc bromide; catalysis; cycloaddition

\*\*\*  
\* 读者·作者·编者 \*  
\*\*\*

## 关于高能钝感炸药专辑的征稿

高能钝(低)感炸药一直以来是含能材料领域研究重点之一,为促进高能钝(低)感炸药在火炸药、推进剂等领域的应用研究,本刊拟于2006年10月(第5期)组织出版《钝感炸药研究论文专辑》。专辑内容涉及钝(低)感炸药的合成、配方、性能测试与表征、工艺与相关技术研究,及其应用和发展方向。

欢迎科研工作者来稿,来稿请注明“高能钝感炸药研究论文专辑”。