

文章编号: 1006-9941(2006)05-0340-03

3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的合成放大与性能研究

徐松林, 雷永鹏, 阳世清, 张 炜

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT)为起始物,经两步反应得到了30克级3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(DATZO₂),总产率46.8%。其中,以用氧气取代氮氧化物为氧化剂获得了合成四嗪类高氮含能材料的重要中间体3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)。对不同合成条件和重结晶条件下获得产物的微观结构进行了表征,并对其感度进行了测试。对产物的热分解性能进行了研究,获得了DATZO₂的热分解动力学参数和机理函数。

关键词: 有机化学; 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物; 合成; 性能; 高氮含能化合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(DATZO₂)是不含硝基氧化基团的芳香氮杂环含能化合物,氮含量58.3%,生成焓+164 kJ/mol,密度1.834 g·cm⁻³,临界直径小于6 mm,2.5 kg落锤H₅₀179 cm,爆轰能力强于TATB,是研究较早的四嗪类低感度炸药^[1-5]。

早在1993年,美国Los Alamos国家实验室的Hiskey等人^[5]就报道了DATZO₂(代号LAX-112)的1克级合成路线,同时采用OXONE氧化剂对其进行了20克级的合成放大,但产物中杂质较多,需对其进行重结晶。2005年,笔者在文献[6]中详细报道了其1克级的合成反应条件,并对其进行了详细表征。

本研究以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT)为起始物,经两步反应合成放大了DATZO₂,同时对不同条件下获得产物的微观结构和感度进行了测试,并对其热分解性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

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-d₆,内标TMS); KYKY-2800电子扫描显微镜。

收稿日期: 2006-03-07; 修回日期: 2006-06-13

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

作者简介: 徐松林(1983-),男,博士生,主要从事高氮含能材料和安全性方面的研究。e-mail: xsl_1217@163.com

WL-1型落锤仪: 锤重(1000 ± 10) g, 落高(250 ± 1) mm, 试样重50 mg; WM-1型摩擦感度仪: 锤重(1500 ± 1.5) g, 摆角90°, 表压4 MPa, 滑柱移动距离1.5 ~ 2 mm, 试样重20 mg。操作方法参照GJB772.206-89《炸药试验方法、撞击感度测定、爆炸概率法》与GJB772.208-91《炸药试验方法、摩擦感度测定、爆炸概率法》。

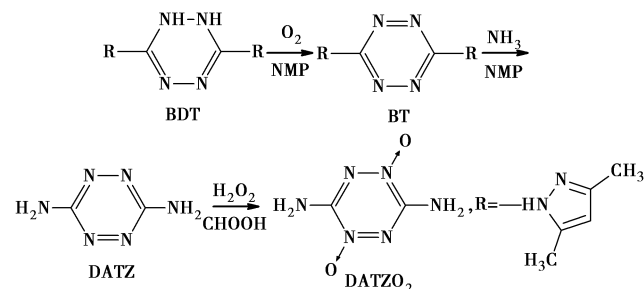
DSC试验采用TA910S型DSC仪: 试样量约1.0 mg左右, 升温速率10 K·min⁻¹, 升温区间30 ~ 500 °C, N₂流量为40 mL·min⁻¹。

BDT为实验室合成^[7], 其余药品均为分析纯。

2.2 合成部分

2.2.1 合成路线

在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中, BDT经氧气(文献报道均为N_xO_y, 做氧化剂^[3-8])氧化脱氢生成BT, BT与氨气发生亲核取代反应得到3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪(DATZ), 进一步经甲酸和双氧水氧化制得DATZO₂, 合成路线如下所示。



2.2.2 DATZ的合成

将100 g BDT和500 mL NMP加入至1 L的反应釜中, 搅拌, 大约30 min内, 将5 MPa的O₂鼓泡通入反应釜中, 升温至50 °C, 继续搅拌反应2 ~ 3 h直至反应釜压

力不再降低,此时压力为 3.8 MPa,冷却到室温。

完全排除釜内 O_2 ,在约 15 min 内,将 NH_3 由储气瓶 (0.85 MPa) 缓慢鼓泡通入反应液中,加热至 100 $^{\circ}C$,此时反应釜压力升高至 2.2 MPa,继续搅拌反应 3~4 h 至反应釜压力达到平衡,此时压力为 1.7 MPa,自然冷却到室温,混合液静置过夜,过滤、异丙醇冲洗、水洗、干燥得深红色晶体 DATZ 32.5 g,产率 79.0% (以 BDT 计算),重复进行多次实验获得了一定量的 DATZ。表征结果同文献[6]。

2.2.3 DATZ O_2 的合成

取上述合成所得 DATZ 42 g 加入至 500 mL 无水甲酸中,油浴加热直至变为澄清溶液,自来水冷却至室温;搅拌下 2 h 内滴加 90% 双氧水 112 mL,严格控制水浴温度不超过 30 $^{\circ}C$ (必要时采用冰水浴)。反应一段时间后,溶液变混浊,产物从溶液中析出,过滤、水洗、干燥得红棕色晶体,母液静置有少量产物析出。共得产物 32.1 g,产率 59.3%。

与文献[6]中 DATZ O_2 的 1 克级合成相比,合成放大反应过程中放热量明显增大,水浴温度急速上升,因此为保证反应安全,必须加快反应过程中磁子的搅拌速度,减慢双氧水的滴加速度,同时及时降低水浴温度。

3 结果与讨论

3.1 DATZ O_2 的表征

DSC 起始分解温度 223~225 $^{\circ}C$,分解峰值 275~277 $^{\circ}C$,无熔点;元素分析(%), $C_2H_4O_2N_6$ 计算值 C 16.67, H 2.80, N 58.32, 实测值 C 16.73, H 2.68, N 57.97, 文献值^[6] C 16.43, H 2.48, N 57.82; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3412, 3289, 3140, 1604, 1509, 1370, 1311, 1047, 749, 文献值^[6]: 3410, 3293, 3133, 1613, 1520, 1377, 1311, 1052, 750; 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 7.17, ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 146.0; $M_s: m/z$ 144 (M^+)。

3.2 DATZ O_2 的微观结构与感度

合成放大所得产物的微观结构如图 1 Type1 所示,为簇状晶体,大量细小的片状晶体聚在一起,激光粒度测试及表观均表明整个簇状结构平均尺寸约 18 μm 。

将所得产物用 DMSO/ H_2O 重结晶,得到亮红棕色晶体,其 SEM 照片如图 1 Type 2 所示,晶体为片状结构,表观尺寸约 10 $\mu m \times 10 \mu m \times 1 \mu m$ 左右。所得样品感度测试结果见表 1^[8]。

由表 1 可见,Type 1 簇状晶体撞击感度较高。为获得表面无细小针状或片状晶体的较规则晶型,改变合成中磁子搅拌速度和双氧水速度,所得产物的 SEM 照片如图 1 中 Type 3 所示,其晶型与 Type 1 基本一致。因此,进

一步改变重结晶条件,获得了图 1 中 Type 4 所示的结构,其整体较为规则,表观上大都为 15 $\mu m \times 15 \mu m \times 3 \mu m$ 的片状结构,无明显针状或多棱角等不规则晶体,预计其感度要低于 Type 2 的样品,具体性能有待于进一步的研究。

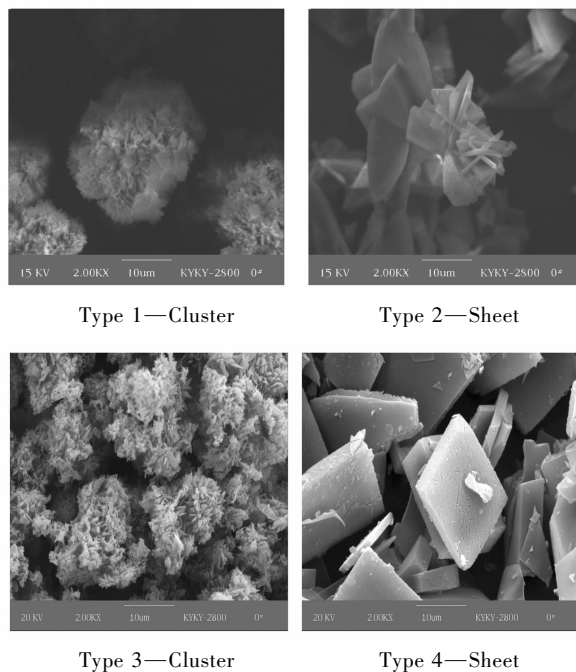


图 1 不同合成条件下 DATZ O_2 的 SEM 测试结果

Fig. 1 SEM photographs of DATZ O_2 obtained from different recrystal conditions

表 1 不同 DATZ O_2 样品的感度测试结果

Table 1 Sensitivity of different DATZ O_2 samples

sample	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
Type 1	56	28
Type 2	12	84

3.3 DATZ O_2 的热分解特性

进行了 2, 5, 10 $K \cdot min^{-1}$ 三种不同升温速率下 DATZ O_2 的 DSC 实验,根据 Kissinger 法、Ozawa 法和 Coats-Redfern 法^[9-10]求得的动力学参数值和机理函数见表 2。

由表 2 可以看出, DATZ O_2 的热分解峰值基本维持在 260~290 $^{\circ}C$ 之间, Coats-Redfern 法求得的动力学参数与 Kissinger 法和 Ozawa 法求得的动力学参数基本一致,由此确定 DATZ O_2 的热分解机理函数为:

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}, \text{ DATZ}_2 \text{ 热分解}$$

受成核和核生长过程控制,分解反应机理服从反应级数 $n = 1.5$ 的 Avrami-Erofeev 方程。取 Kissinger 法求得活化能和指前因子,其热分解的动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.5 \times 10^{16.20} \exp(-2.1123 \times 10^4/T) (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$$

表2 DATZO₂的动力学参数和机理函数Table 2 The kinetic parameters and mechanism functions for DATZO₂

heating rate /K · min ⁻¹	T _p /°C	Ozawa method		Kissinger method		Coats-Redfern method	
		E _a /kJ · mol ⁻¹	E _a /kJ · mol ⁻¹	lgA/s ⁻¹	E _a /kJ · mol ⁻¹	lgA/s ⁻¹	G(α)
2	265.22				207.48	19.48	[ln(1-α)] ^{1/1.5}
5	277.72	175.69	175.62	16.20	193.24	17.96	[ln(1-α)] ^{1/1.5}
10	287.03				174.41	16.08	[ln(1-α)] ^{1/1.5}

Note: E_a is apparent activation energy, A is pre-exponential factor, G(α) is reaction mechanism function.

4 结论

(1) 以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT)为主要起始原料,经两步反应,合成放大了30克级四嗪类高氮含能化合物3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物,总产率46.8%,并对其结构进行了确认;其中采用O₂取代N_xO_y做氧化剂,获得了合成四嗪类高氮含能材料的重要中间体3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)。

(2) 改变合成条件和重结晶条件,获得了不同尺寸和晶型的DATZO₂晶体;直接放大合成得到的晶体为簇状,撞击感度高,应用上存在一定问题,因此有必要对合成条件和晶型进一步研究。

(3) DATZO₂热稳定性较好,在260~290℃间剧烈分解放热;其热分解机理函数和动力学方程分别为 $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$ 和 $\frac{d\alpha}{dt} = 1.5 \times 10^{16.20} \exp(-2.1123 \times 10^4/T)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$,服从反应级数n=1.5的Avrami-Erofeev方程。

参考文献:

- [1] Philip F, Pagoria, Gregory S, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(18): 187-204.
- [2] Wilhelmus A, Brian D. Preliminary results of solid gas generator micropropulsion[R]. AIAA-98-3225, 1999.
- [3] Hiskey M, Lee K. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Heterocyclic Chem*, 1991, 28(8): 2049-2050.

- [4] 潘劼, 何金选, 陶永杰. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪的合成与表征研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 58-59.

PAN Jie, HE Jin-xuan, TAO You-jie. The synthesis and characterization of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Supplement), 2004: 58-59.

- [5] Coburn M, Hiskey M, Lee K, et al. Oxidations of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine and 3,6-bis(s,s-dimethyl-sulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Heterocyclic Chem*, 1993, 30(6): 1593-1595.

- [6] 阳世清, 徐松林. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的合成与表征[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 362-364.

YANG Shi-qing, XU Song-lin. Synthesis and characterization of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Hanneng Cailiao), 2005, 13(6): 362-364.

- [7] 徐松林, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 44-47.

XU Song-lin, YANG Shi-qing. The research on the synthesis of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Supplement), 2004: 44-47.

- [8] 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.

- [9] 刘艳. 热分解技术在研究含能材料热分解化学中的新应用[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2003.

LIU Yan. The application of thermal decomposition technology in the pyrolyse of energetic materials[D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2003.

- [10] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

HU Rong-zhu, SHI Qi-zheng. The dynamics of thermal analysis[M]. Beijing: The scientific press, 2001.

Synthesis, Scale-up and Properties of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide

XU Song-ling, LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, ZHANG Wei

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

Abstract: High-nitrogen energetic compound 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide (DATZO₂) was synthesized from 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine (BDT) by a two-step reaction sequence, with an overall yield of 46.8% at the 30 g scale. 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BT), which is an important synthesis intermediate, was obtained by using oxygen as oxidizer without N_xO_y. A series of synthesis and recrystallization methods was developed to yield different particle sizes and morphologies, and their sensitivity were tested. The thermal decomposition of DATZO₂ was investigated, kinetic parameters of decomposition and mechanism functions were obtained.

Key words: organic chemistry; 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide; synthesis; performance; high-nitrogen energetic compound