

文章编号: 1006-9941(2007)05-0485-05

# 高氮化合物 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪的合成研究

李小童<sup>1</sup>, 庞思平<sup>2</sup>, 于永忠<sup>1</sup>, 罗运军<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京 100081)

**摘要:** 以 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和水合肼为起始原料,经偶联、肼解、重氮化、氧化等反应合成 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪(TAAT)。采用 DSC、IR、NMR、元素分析等对 TAAT 和中间产物进行了分析和表征,确定了它们的结构。DSC 分析发现 TAAT 在 198 °C 分解。研究表明采用氯气作氧化剂,在两相条件下进行反应可以 94% 的收率得到 TAAT。而 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)作氧化剂收率仅为 84%。提出了氧化反应的反应机理并推测了具体的反应历程。

**关键词:** 有机化学; 高氮化合物; 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪(TAAT); 反应机理

**中图分类号:** O626; TJ55

**文献标识码:** A

## 1 引言

高氮化合物是近年来开始受人关注的新型高能量密度化合物<sup>[1-6]</sup>。与多硝基化合物不同,高氮化合物能量主要来自于较高的生成热,而前者能量主要来自于骨架碳原子的燃烧,或者笼形结构的张力<sup>[7]</sup>。高氮低碳氢含量表现出双重效应,既能提高材料密度,又易于实现氧平衡<sup>[8]</sup>。此外,高氮化合物分解产物主要是氮气,具有低信号特征、环境友好的特点,有望在高能钝感炸药、火箭推进剂、气体发生剂、烟火剂等领域获得广泛的应用。

三嗪类化合物中引入叠氮基可以得到高生成热的含能材料。早在 1921 年,Out 等<sup>[9]</sup>就合成出了 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪,但由于当时的知识局限,对于叠氮基的结构还未能作出正确的分析。实验测定表明 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪具有很高的生成热(1053 kJ·mol<sup>-1</sup>),但是稳定性极差,对碰撞、摩擦、火花等都非常敏感,不具有实用价值<sup>[10]</sup>。1976 年 Loew 等<sup>[11]</sup>通过 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪与肼的反应制得了一系列联氮三嗪和偶氮三嗪化合物,但并非用于含能材料。采用偶氮桥将两个叠氮三嗪连接起来形成大的共轭体系可以有效地改善稳定性。4,4',6,6'-四叠氮基偶

氮-1,3,5-三嗪(TAAT)和 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪相比分解温度升高、摩擦感度降低,稳定性显著增强,并且具有高达 2171 kJ·mol<sup>-1</sup>的生成热<sup>[12]</sup>,在已知多硝基化合物、高氮化合物和多叠氮基化合物中具有最高的生成热。除了作为含能材料之外,TAAT 还可以在加热条件下裂解制备富氮 CN 纳米管和纳米球,有望在生物相容性材料、电池电极、腐蚀防护和传感器等领域获得应用<sup>[13]</sup>。本试验以三氯三嗪为起始原料,经过四步反应制得 TAAT,以 IR、C-NMR、元素分析、DSC 等对其进行表征,并提出关键步骤的反应机理。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

DC-4006 型低温槽,宁波新芝生物科技股份有限公司; Vario EL 型元素分析仪,德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司; Nicolet8700 型红外光谱仪,美国 Thermo 公司(KBr 压片,扫描范围 500 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率 0.5 cm<sup>-1</sup>); ARX400 型核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司(TMS 内标); TA-60ws 型示差扫描量热仪,日本岛津公司(升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>)。

2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪,工业品,含量 99.3%,河北诚信有限责任公司提供; 80% 水合肼,分析纯,汕头西陇化工厂; *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)、乙睛、四氢呋喃、氯仿、亚硝酸钠、盐酸均为分析纯,北京化学试剂公司; 氯气自制。

收稿日期: 2006-10-10; 修回日期: 2006-12-21

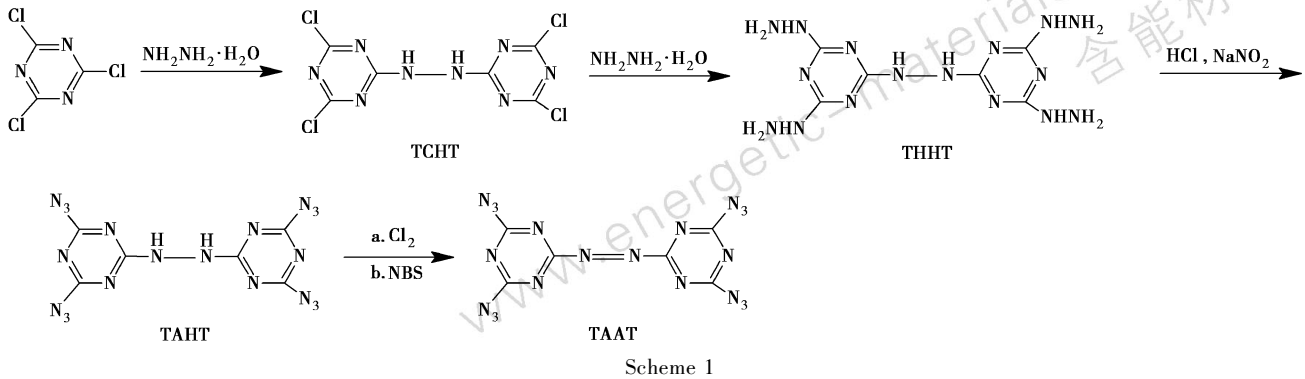
基金项目: 国家自然科学基金(No. 20442004)和国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金(No. 10576002)

作者简介: 李小童(1980 -),男,在读博士,研究方向含能材料。  
e-mail: lixiaotong80@sohu.com

通讯联系人: 庞思平, e-mail: pangsp@bit.edu.cn

## 2.2 实验

### 2.2.1 合成路线



### 2.2.2 4,4',6,6'-四氯联氨-1,3,5-三嗪 (TCHT) 的合成

将 18.45 g (0.1 mol) 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 50 mL 四氢呋喃悬浮于 250 mL 三口烧瓶中, 置入  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  低温槽, 在强烈机械搅拌下加入 80% 水合肼 9.37 g (0.15 mol), 加入完毕后温度升至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 继续反应 30 min 后将烧瓶加满水提取四氢呋喃使产物沉淀。过滤并用水洗, 干燥后得到浅黄色粉末 15.92 g, 收率 97%, 文献值 94%<sup>[12]</sup>。用乙腈将粗产物重结晶后低温保存。DSC 分解温度:  $252\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 文献值  $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[11]</sup>。元素分析 (%):  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_8$ , 计算值 C 21.97, H 0.61, Cl 43.24, N 34.17; 实测值 C 22.20, H 0.71, Cl 42.98, N 33.88。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3226, 3094, 1606, 1563, 1530, 1507, 1425, 1385, 1301, 1244, 1188, 1007, 858, 797, 582。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  11.49; <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  167.4, 170.1, 171.1。

### 2.2.3 4,4',6,6'-四肼基联氨-1,3,5-三嗪 (THHT) 的合成

取 3.28 g (0.01 mol) 重结晶后的 TCHT 溶于 120 mL 乙腈中, 于  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  低温槽中预冷一段时间, 然后在剧烈搅拌下缓慢滴加水合肼, 得到黄色悬浮液。将反应烧瓶转移至油浴锅中, 回流 2 h, 冷却过滤并用大量水洗涤滤饼, 干燥后得到白色粉末 2.05 g, 收率 66%, 文献值 97%<sup>[12]</sup>; DSC 分解温度:  $289\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 文献值  $293\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[12]</sup>。元素分析 (%):  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_{16}$ , 计算值 C 23.23, H 4.55, N 72.23; 实测值 C 23.39, H 4.68, N 70.82。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3316, 3274, 1574, 1525, 1438, 1402, 1350, 1074, 947, 801。

### 2.2.4 4,4',6,6'-四叠氨基联氨-1,3,5-三嗪 (TAHT) 的合成

取 1.00 g (0.00322 mol) THHT 搅拌溶于 80 mL 盐酸 ( $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 然后置于  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  低温槽中, 将 2.66 g (0.0386 mol) 亚硝酸钠配成水溶液缓慢滴加至反应液中, 剧烈搅拌。滴加完毕后调节温度至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  继续反应 30 min。反应结束后过滤并用大量水冲洗, 干燥后得到黄色粉末 0.88 g, 收率 77%, 文献值 87%<sup>[12]</sup>; DSC 分解温度:  $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 文献值  $202\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[12]</sup>。元素分析 (%):  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{20}$ , 计算值 C 20.35, H 0.57, N 79.09; 实测值 C 20.37, H 0.68, N 78.45。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3213, 3101, 2170, 2145, 1606, 1578, 1541, 1420, 1389, 1355, 1264, 1213, 1184, 801, 667, 532。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  10.61; <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  169.0, 170.2, 170.9。

### 2.2.5 4,4',6,6'-四叠氨基偶氮-1,3,5-三嗪 (TAAT) 的合成

方法一: 取 0.5 g (0.00141 mol) TAHT 悬浮在 15 mL 氯仿中, 搅拌不能完全溶解。取 0.25 g (0.00298 mol) 碳酸氢钠溶于 10 mL 水中配成溶液。将两溶液混于同一反应器中, 轻微搅拌使之仍能明显分层, 缓慢地通氯气到氯仿层中, 氯仿层逐渐变红。待 TAHT 全部溶解、反应液显深红色后停止反应, 分出氯仿层, 水洗干燥后蒸干。所得固体用乙腈溶解, 滤去不溶物, 滤液倾入 100 mL 冰水中使橙黄色沉淀出现, 过滤并用水洗, 干燥后得到桔黄色粉末 0.47 g, 收率 94%, 文献值 75%<sup>[12]</sup>; DSC 分解温度:  $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 文献值  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[12]</sup>。元素分析 (%):  $\text{C}_6\text{N}_{20}$ , 计算值 C 20.46, N 79.54; 实测值 C 20.45, N 78.71。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):

2210, 2166, 2104, 1569, 1507, 1434, 1349, 1249, 1169, 1023, 822, 752, 592, 548。 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  172.8, 175.2。

方法二:取 *N*-溴代丁二酰亚胺 1 g (0.00562 mol) 溶于 20 mL 乙腈中,在室温下将 0.5 g (0.00141 mol) TAHT 逐渐加入到 NBS 的乙腈溶液中,加入完毕后升温至 40 °C 反应 30 min。反应结束后将反应液倒入 100 mL 冰水中使橙黄色沉淀出现,过滤并用水洗,干燥后得到桔黄色粉末 0.42 g, 收率 84%, 文献值 75%<sup>[12]</sup>; DSC 分解温度: 198 °C, 文献值 200 °C<sup>[12]</sup>。元素分析(%):  $\text{C}_6\text{N}_{20}$ , 计算值 C 20.46, N 79.54; 实测值 C 20.45, N 78.05。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2210, 2166, 2104, 1569, 1507, 1434, 1349, 1249, 1169, 1023, 822, 752, 592, 548。 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  172.8, 175.2。

### 3 结果与讨论

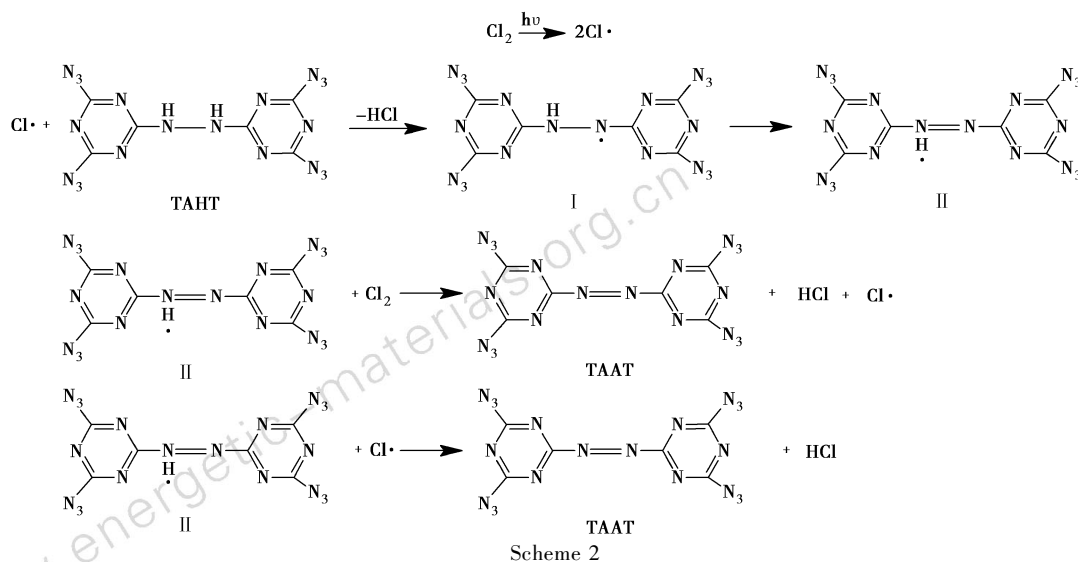
#### 3.1 红外光谱

从红外光谱数据可以看出, TCHT、THHT、TAHT 在 3300  $\text{cm}^{-1}$  左右都出现 N—H 伸缩振动的特征峰, THHT 发生重氮化反应生成叠氮基后出现叠氮基的特征吸收峰, 而 TAHT 中的联氮键氧化为偶氮键后 N—H 伸缩振动的特征峰消失。TAAT 的红外光谱中 2210, 2166, 2104

处吸收峰为叠氮基不对称伸缩振动, 叠氮基的对称伸缩振动吸收峰较弱, 应该出现在 1340 ~ 1180  $\text{cm}^{-1}$  处, 但是由于这一区域与三嗪环吸收区重合, 图中无法识别。1569 ~ 822  $\text{cm}^{-1}$  区域对应三嗪环的各种振动。偶氮键一般在 1450  $\text{cm}^{-1}$  左右出现弱吸收峰, 但是 TAAT 的 IR 图谱中无法确定偶氮键的吸收。这可能是由于 TAAT 结构的高度对称导致偶氮键的特征吸收消失, 也可能被三嗪环的各种振动掩盖而无法准确识别。

#### 3.2 氧化反应机理

TAHT 氧化生成偶氮键是 TAAT 合成中最为关键的一步, 这一转变采用氯气和 NBS 都可以实现, 推测它们有着相近的反应机理。当采用氯气作为氧化剂时, 氯气在光照的作用下首先均裂为自由基, 而后氯自由基提取 TAHT 中的氢得到氮自由基和 HCl。氮自由基一般不易生成, 此反应能够发生, 得益于三嗪环对氮自由基的诱导效应和空间因素。首先, 三嗪环作为一个大的共轭体系可以使氮自由基的单电子离域而稳定, 其次三嗪环作为空间体积较大的基团可以使自由基中心的张力得到一定的消除而稳定<sup>[14]</sup>。氮自由基生成以后, 易于发生重排反应得到结构 II, 结构 II 可能继续进行增长反应得到氯自由基和 TAAT, 也可能与氯自由基发生终止反应而失去活性, 见 Scheme 2。



采用 NBS 作为氧化剂时有着相似的反应机理, 不同之处在于首先由 NBS 释放出溴分子。其反应历程见 Scheme 3。

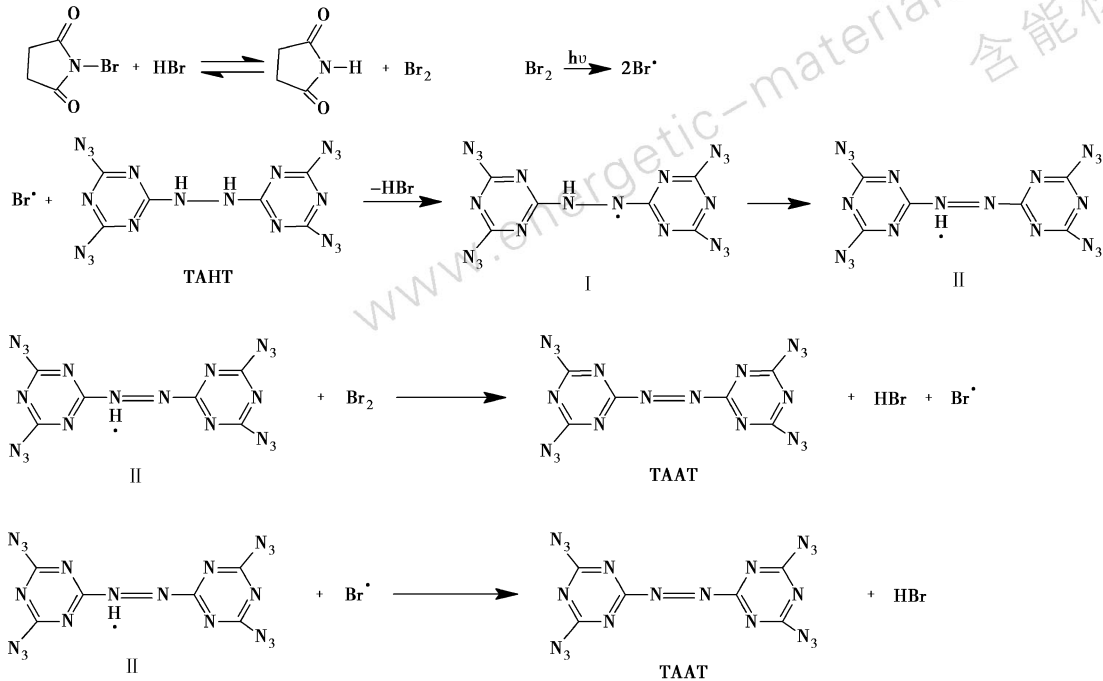
#### 3.3 两种氧化方法对比

采用氯气或 NBS 氧化 TAHT 均可得到目标产物。两种方法得到的产物测试表征结果基本一致, 但是氯

气作氧化剂得到的产物纯度略好于 NBS, 反应收率亦明显高于 NBS。从推测的反应机理来看, 卤素自由基在发生提取反应时氯自由基的提取能力要高于溴自由基, 有着较大的反应活性。自由基反应发生时, 一般来说自由基活性越大则选择性也越差, 会导致副产物增多, 但是 TAHT 中由于仅有两个氢原子而且相互对称, 无论卤素

自由基提取哪一个氢原子都得到相同的产物,不存在选择性问题。因此从自由基活性和选择性综合考虑的结果,采用氯作氧化剂收率要高于溴作氧化剂,这一结论

也对上述反应机理提供了一个证据。从反应实施方法来看,氯气氧化时采用两相反应,碳酸氢钠的水溶液可以及时吸收反应生成的 HCl,也有利于提高反应收率。



Scheme 3

## 4 结论

(1) 以 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和水合肼为起始原料,经过四步反应制得了目标化合物 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三嗪,并经 DSC、IR、NMR、元素分析等对其进行了表征和确认。

(2) 氯气和 NBS 氧化效果研究表明,采用氯气作氧化剂,在两相条件下对 TAHT 进行氧化效果最好,单步收率可达 94%。

(3) 提出了 TAHT 氧化为 TAAT 的自由基反应机理,与实验现象分析一致。该机理可为进一步优化反应条件提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials [J]. *J Energ Mater*, 1999, 17: 357 - 377.
- [2] Hammer A, Klapotke T M, Noth H, et al.  $[N_2H_5]_2^+[N_4C=N=N-CN_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3570 - 3575.
- [3] Klapotke T M, Mayer P, Schulz A, et al. 1,4-Bis-[1-methyltetrazol-5-yl]-1,4-dimethyl-2-tetrazene: A stable, highly energetic hexamer of diazomethane ( $CH_2N_2$ )<sub>6</sub> [J]. *Propel, Explos, Pyrotech*, 2004, 29: 325 - 332.
- [4] Miller D R, Swenson D C, Gillan E G. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-s-heptazine: An energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5372 - 5373.
- [5] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine explosives [J]. *Propel, Explos, Pyrotech*, 2004, 29: 209 - 215.
- [6] Galvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4237 - 4253.
- [7] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazo and azo-1,3,5-triazine [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4924 - 4928.
- [8] Hiskey M A, Nir G, James R S. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. *J Energ Mater*, 1998, 16: 119 - 127.
- [9] Ott E. Explosive and process of making same [P]. USP 1390378, 1921.
- [10] Gillan E G. Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 3906 - 3912.
- [11] Loew P, Weis C D. Azo-1,3,5-triazines [J]. *J Heterocycl Chem*, 1976, 13: 829 - 833.
- [12] Huynh M H V, Hiskey M A, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1,3,5-triazines [J]. *Energ Mater*, 2004, 22: 217 - 229.
- [13] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G, et al. Preparation of nitrogen-rich nanolayered, nanoclustered, and nanodendritic carbon nitrides [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 737 - 739.
- [14] 荣国斌. 高等有机化学基础 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.

## Synthesis of High-Nitrogen Compound of 4,4',6,6'-Tetra ( azido ) azo-1,3,5-triazine

LI Xiao-tong<sup>1</sup>, PANG Si-ping<sup>2</sup>, YU Yong-zhong<sup>1</sup>, LUO Yun-jun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** 4,4',6,6'-Tetra ( azido ) azo-1,3,5-triazine (TAAT) was synthesized with cyanuric chloride and hydrazine hydrate as primary materials. This synthesis is a four-step process including coupling, hydrazinolysis, diazotization and oxidation in turn. Each reaction process, especially the oxidizing reaction is described in details. The investigation indicates that chlorine can transform 94% 4,4',6,6'-tetra ( azido ) hydrazo-1,3,5-triazine into TAAT but *N*-bromosuccinimide just transforms 84%. The DSC, IR, NMR and elemental analysis determine the structure of TAAT and its intermediates. The characterization of DSC shows TAAT decomposes at 198 °C. A free radical mechanism is presented to interpret the oxidizing reaction.

**Key words:** organic chemistry; high-nitrogen compound; 4,4',6,6'-tetra ( azido ) azo-1,3,5-triazine; mechanism

(上接 477 页)

## Intrinsic Textures of Explosive Particles Determined by Sliced Crystals Preparation-Section SEM Methods

YU Wei-fei<sup>1</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, SHANG Yao<sup>2</sup>, LI Wei<sup>1</sup>,

CHENG Ke-mei<sup>1</sup>, NIE Fu-de<sup>1</sup>, ZENG Gui-yu<sup>1</sup>, HUANG Ming<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Engineering Command Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

**Abstract:** Sliced crystals of explosive were obtained according to the following process, embedding of explosive crystals inside resin, slicing of resin into pieces, and dissolving of surrounded resin. The sliced crystals of recrystallized spheroidic NTO were prepared and the SEM images were employed for the growth pattern explanation of the spheroidic NTO particles. The sliced crystals of RDX recrystallized respectively in  $\gamma$ -butyrolactone, cyclohexanone and acetone were prepared, the SEM images of all the three crystals showed the tiny cracks and holes. The crystallinity of three RDX crystals samples were compared. The sliced crystals of two expanded ammonium nitrate particles were prepared and the SEM images showed alveolate holes with diameter less than 10 micron inside the sample of good quality and a few holes with diameter round 10 micron inside the reference sample. The sliced crystals-section SEM methods was conferred to provide the microstructures inside the crystals intuitively including micropore, crack, and other disfigurement. The method and intrinsic textures information would be beneficial to the quality evaluation of recrystallization, influences of crystal defects on explosives sensitivity, and sensitizing/desensitizing of explosives particles etc.

**Key words:** analytical chemistry; explosive; recrystallization; sliced crystal; scanning electron microscope (SEM); 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazocyclohexane (RDX); expanded ammonium nitrate