

文章编号: 1006-9941(2014)01-0007-05

高能氧化剂 *N*-氧化-3'3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)合成与性能

罗义芬, 周 群, 王伯周, 李 辉, 周 诚, 李吉祯, 樊学忠

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪为原料,经高锰酸钾、双氧水/三氟乙酸酐两步氧化反应得到高能氧化剂 *N*-氧化-3'3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5}),总收率为 53.1%。用红外光谱、核磁共振以及元素分析表征了其结构。探讨了双氧水/三氟乙酸酐氧化的反应机理。确定其适宜反应条件为: 3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)/(CF₃CO)₂O/H₂O₂ 料比 1:12.5:11,反应时间 20 h,反应温度 20~25 °C。用 DSC 和 TG-DTG 研究了 DAATO_{3.5} 的热行为,其热分解峰温为 254.6 °C,表明 DAATO_{3.5} 有良好的热稳定性。DAATO_{3.5} 密度为 1.840 g·cm⁻³,摩擦感度 100%(90°摆角),撞击感度 100%(10 kg,25 cm)。
关键词: 有机化学; 氧化剂; *N*-氧化-3'3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5}); 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.002

1 引 言

四嗪含能化合物是一类典型的富氮高能量密度材料,与传统的含能化合物相比较,其分子结构中含有大量的 N—N 和 C—N 键,具有较高的正生成焓^[1-2]。同时分子结构中低 C、H 含量使其出现双重正效应:既能提高材料的密度,又容易调节氧平衡^[3]。该类化合物分解时释放出大量氮气,可用于气体发生剂、低特征信号推进剂、烟火药等领域,是目前世界上备受关注的绿色含能材料之一^[4]。*N*-氧化-3'3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5})是一种典型的四嗪类含能材料,其氮含量达 60.9%、密度 1.88 g·cm⁻³、爆速 9 km·s⁻¹、理论比冲 258 s、爆压 36.6 GPa、特性落高 25 cm、DSC 起始分解温度 177 °C^[5]。DAATO_{3.5} 被认为是已知有机固体中燃速最高的含能材料,压力指数为 0.28,特征信号低,含氧量高,能较大幅度地提高改性双基推进剂的燃速,满足高燃速、低特征信号推进剂的需求。国外文献曾报道了 DAATO_{3.5} 的合成^[6-7],但未见具体收率数据及工艺条件优化参数,国内也未见相关研究报道。为此,本研究设计了 DAATO_{3.5} 新的合成路线与方法,以 3,6-二氨

基-1,2,4,5-四嗪为起始原料,经过高锰酸钾、双氧水/三氟乙酸酐两步氧化反应在国内首次合成 DAATO_{3.5},并且获得了完整的结构表征数据。探讨了双氧水/三氟乙酸酐氧化的反应机理,阐明了其微观反应过程;探讨了双氧水/三氟乙酸酐氧化反应的关键影响因素,确定了适宜反应条件,收率较文献有大幅度提高;利用 DSC 和 TG-DTG 研究了 DAATO_{3.5} 的热行为,测试了 DAATO_{3.5} 的密度、机械感度等,为进一步开展推进剂应用研究提供必要的基础参数。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司; AV 500 型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMENTAR 公司; ZF-II 型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂; X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司; Q-200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司; TA 2950 热重仪,美国 Nicolet 公司。

试剂: 浓盐酸(36%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司; 高锰酸钾,分析纯,天津市福晨化学试剂厂; 二氯甲烷、乙醇,分析纯,天津市百世化工有限公司; 三氟乙酸酐,分析纯,浙江三友化工有限公司; 双氧水(90%)、3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪为自制^[8-9]。

差示扫描量热(DSC)测试: 美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,压力 0.1 MPa,升

收稿日期: 2013-01-10; 修回日期: 2013-05-22

基金项目: 国防基础科研项目计划项目(B0920110051)与“十二五”总装预研项目(51328050203)资助

作者简介: 罗义芬(1981-),女,硕士,主要从事含能材料合成研究。

e-mail: luoyiluyiliuoyi204@163.com

温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 试样量 $0.5\sim 1.0\text{ mg}$, 试样皿为铝盘。

热重(TG)测试: 美国 Nicolet 公司 TA 2950 热重仪, 动态氮气气氛, 温度范围 $30\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 试样量约 1.0 mg , 试样皿为铝盘。

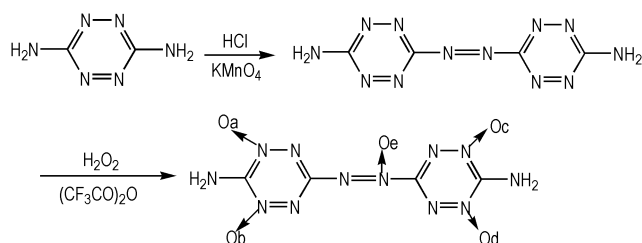
撞击感度测试: 按 GJB772A-1997 方法 601.2 测定 DAATO_{3.5} 特性落高, 其中落锤 5 kg , 药量 $(50\pm 1)\text{ mg}$; 按 GJB772A-1997 方法 601.1 测定 DAATO_{3.5} 爆炸百分数, 标定的 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪, 落锤质量 10 kg , 药量 $(50\pm 1)\text{ mg}$ 。两组实验, 每组 25 发。

摩擦感度测试: 按 GJB772A-1997 方法 602.1 测定 DAATO_{3.5} 的爆炸百分数。表压 3.92 MPa , 摆角 $(90\pm 1)^{\circ}$, 药量 $(20\pm 1)\text{ mg}$ 。两组实验, 每组 25 发。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic routes of DAATO_{3.5}

2.2.2 3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪) (DAAT) 的合成^[8]

将 15 g (0.134 mol) 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪加入 225 mL (2.61 mol) 36% 盐酸中, 搅拌下缓慢滴加 18 g (0.114 mol) KMnO_4 的水溶液, 温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加完毕, 搅拌 20 min , 然后升温, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h , 冷却至 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 过滤, 滤饼用水、乙醇淋洗, 干燥得到 3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪) 8.9 g , 收率为 60.5% , 深红色固体, $m. p. 250\sim 252\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纯度为 99.9% 。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 8.986 (s, 4H, NH_2); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMF}-d_6$, 125 MHz) δ : $167.40, 162.79$; IR (KBr , cm^{-1}) ν : $3370, 3287, 3194$ (NH_2), $2356, 1630, 1506$ ($\text{C}-\text{N}$); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$: C 21.84 , H 1.818 , N 76.36 ; found C 21.61 , H 1.853 , N 76.06 。

2.2.3 N-氧化-3,3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)的合成

室温下, 将 90% 的 H_2O_2 1.44 mL (0.05 mol) 与 40 mL 二氯甲烷混合搅拌, 降温至 $-2\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min 内加入三氟乙酸酐 8.2 mL (0.057 mol), 滴加完毕, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 10 min , 然后加入 DAAT 1.0 g (4.5 mmol), 并在此温度下反应 4 h , 升温至 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 20 h , 完毕, 加入 30 mL 冰水, 搅拌, 有黑红色固体析出, 过滤, 冰水洗涤, 干燥得到固体 1.10 g , 收率 87.8% , $m. p. : 254.6\text{ }^{\circ}\text{C}(\text{dec.})$ 。

IR (KBr , cm^{-1}) ν : $3387, 3285, 3221$ (NH_2), $2356, 1633, 1511$ ($\text{C}-\text{N}$), 830 ($\text{N}-\text{O}$); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$: C 17.39 , H 1.449 , N 60.87 ; found C 17.44 , H 1.532 , N 60.53 。

3 结果与讨论

3.1 H_2O_2 氧化体系选择

将 DAAT 氧化合成 DAATO_{3.5}, 考察了 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 两种反应体系对反应收率的影响, 结果见表 1。

由表 1 可以看出, 当选择 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 反应体系时, 收率能够达到 87.8% , 而选择 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 反应体系时, 不能获得 DAATO_{3.5}。比较两种反应体系发现, 由于 F 原子的强负电性, $-\text{CF}_3$ 的吸电子能力极强, 因而过氧三氟乙酸氧化能力强, 使得氧化 DAAT 反应顺利; 而过氧乙酸中的 $-\text{CH}_3$ 为供电基团, 氧原子不易离去, 吸电子能力大大减弱, 从而氧化能力也减弱, 反应物 DAAT 不能被氧化。因此, 适宜氧化体系为 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 。

表 1 氧化体系对反应收率的影响

Table 1 Effect of the oxidation system on the yield of reaction

oxidation system	yield/%
$\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	87.8
$\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	0

3.2 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 氧化反应条件优化

选择 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 为氧化体系, 对此反应的工艺参数进行了优化。

3.2.1 料 比

在反应温度为 $20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 20 h 条件下, 考察 DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 料比对产品收率

的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,当物料比为 1 : 10.5 : 9 时, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化能力不够,导致 DAAT 没能完全反应,收率只有 75.6%; 当物料比为 1 : 12.5 : 11 时,收率达到 87.8%; 当氧化剂的量继续增加,物料比达到 1 : 13 : 12,收率并没有明显的增加,因此 DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 适宜物料比应该为 1 : 12.5 : 11。

表 2 DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 物料比的影响

Table 2 Effect of DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio on the yield of reaction

$n(\text{DAAT}) : n((\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$	yield/%
1 : 10.5 : 9	75.6
1 : 12.5 : 11	87.8
1 : 13 : 12	87.4

Note: The reaction time is 20 h; the reaction temperature is 20 ~ 25 °C.

3.2.2 反应温度

在 DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 物料比为 1 : 12.5 : 11, 反应时间为 20 h 条件下,考察反应温度对产品收率的影响,结果见表 3。从表 3 可以看出,20 ~ 25 °C 为比较合适的反应温度,收率能够达 87.8%; 当温度较低时,底物活性较弱,反应不充分导致收率偏低; 当温度高于此反应温度时,可能由于三氟过氧乙酸不稳定,易分解,氧化活性显著降低而使收率下降。

3.2.3 反应时间

在 DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 物料比为 1 : 12.5 : 11, 反应温度为 20 ~ 25 °C 条件下,考察反应时间对产品收率的影响,结果见表 4。从表 4 可以看出,当反应时间为 10 h,收率为 75.8%,采用薄层色谱(TLC)跟踪

反应过程有原料 DAAT 存在,说明反应不完全; 当反应时间为 20 h 时,产品的收率高达 87.8%; 继续增加反应时间,超过 20 h 时,产物收率没有进一步增加,因此,适宜反应时间为 20 h。

表 3 反应温度对收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of reaction

reaction temperature/°C	yield/%
15 ~ 20	72.3
20 ~ 25	87.8
25 ~ 30	50.2

Note: The reaction time is 20 h; DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ mole ratio is 1 : 12.5 : 11.

表 4 反应时间对收率的影响

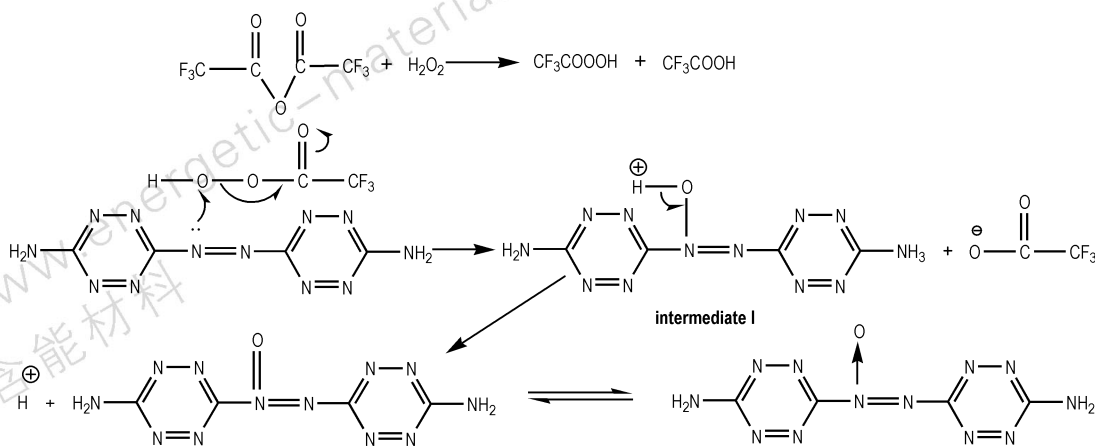
Table 4 Effect of reaction time on the yield of reaction

reaction time /h	yield /%
10	75.8
20	87.8
30	87.8

Note: The reaction temperature is 20 ~ 25 °C; DAAT/ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio is 1 : 12.5 : 11.

3.3 $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 氧化反应机理探讨

在合成 DAATO_{3.5} 过程中,过氧三氟乙酸扮演了重要的角色。由于 DAAT 四嗪环或偶氮结构中氮上有两个孤对电子,进攻过氧三氟乙酸中的氧原子,得到中间体 I,但是在酸性介质中中间体 I 不稳定,伴随着 H 离子的离去,从而获得 *N*-氧化合物。本研究以其中一种 *N*-氧化物为例,其可能的反应机理如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Reaction mechanism of $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ oxidation

3.4 DAATO_{3.5}的热行为

采用 DSC 和 TG-DTG 研究了 DAATO_{3.5} 热性能 (升温速率 $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 其 DSC 图线谱如图 1 所示, 从图 1 可看出, DAATO_{3.5} 的 DSC 曲线上只有一个明显的放热峰, 其初始分解温度为 $176.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在未达到初始分解温度以前比较稳定, 在 $254.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个尖锐的放热分解峰, 温度跨度较小, 出现突变现象, 表明样品分解速度很快, 放热量大。同时, 还可以看出 DAATO_{3.5} 的热分解没有经历吸热熔化的相变过程, 而是固相直接分解。DAATO_{3.5} 的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 可看出, DAATO_{3.5} 的热分解只有一个阶段, 峰形尖锐, 失重出现在 $249.09\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当温度达到 $290.75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 累计分解深度为 88.90% , 可能是 DAATO_{3.5} 在升温熔融过程中的升华和发生“局部化学反应”造成; 随着温度的继续升高, 物质不能进一步分解, 只剩余 11.10% 的黑色“残渣”。

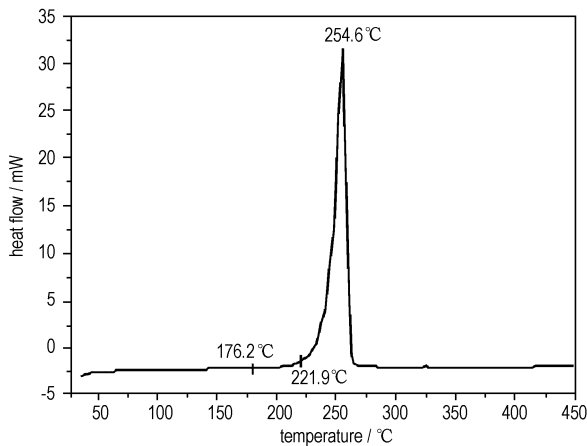


图 1 DAATO_{3.5} 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of DAATO_{3.5}

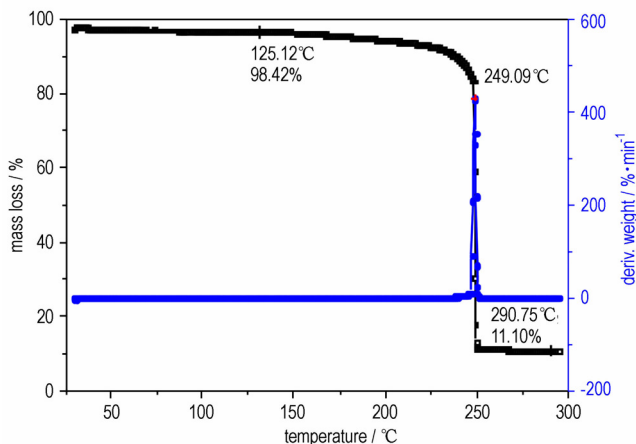


图 2 DAATO_{3.5} 的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve of DAATO_{3.5}

3.5 DAATO_{3.5}的物化性能

3.5.1 基本物化特性

DAATO_{3.5} 为紫红色粉末状固体, 密度瓶法实测密度 $1.840\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 微溶于二甲亚砷、二甲基甲酰胺等, 难溶于丙酮、三氯甲烷、吡啶、水、酒精等。

3.5.2 感度特性

按 GJB772A-1997 方法 601.1 测定 DAATO_{3.5} 撞击感度的爆炸概率为 100% ; 按 GJB772A-1997 方法 601.2 测定 DAATO_{3.5} 特性落高为 17.8 cm ; 按 GJB772A-1997 方法 602.1 测定 DAATO_{3.5} 摩擦感度的爆炸概率为 100% 。由此可以认为 DAATO_{3.5} 是非常敏感的含能材料, 在推进剂应用中会带来安全风险。因此, 必须通过添加降感剂的技术途径降低其机械感度, 使之满足推进剂的应用需求。

4 结论

(1) 以 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪为原料, 经过两步氧化反应合成了目标化合物 DAATO_{3.5}, 总收率为 53.1% 。

(2) 探讨了 $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 氧化反应的反应机理, 确定其适宜反应条件为: DAAT / $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ 物料比为 $1 : 12.5 : 11$, 反应时间 20 h , 反应温度 $20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 采用 DSC 和 TG-DTG 法研究了 DAATO_{3.5} 的热行为, 峰温为 $254.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明 DAATO_{3.5} 具有较好的热稳定性。

(4) 完成了 DAATO_{3.5} 性能初步研究: 密度 $1.840\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 摩擦感度 100% (90° 摆角), 撞击感度 100% ($10\text{ kg}, 25\text{ cm}$), 为 DAATO_{3.5} 在推进剂中的应用研究提供了基础参数。

参考文献:

- [1] Gao H X, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] 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]. *Propell Explos Pyrot*, 2002, 27(3): 111-118.
- [3] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1998, 16(2-3): 119-127.
- [4] 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 Int Ed*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [5] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, et al. Novel high nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion [J]. *Journal of*

- Propulsion and Power*, 2004, 20(1): 120-126.
- [6] Hiskey M A, Chavez D E, and Naud D L. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): USP 6342589 B1, 2002.
- [7] Chavez D E, Hiskey M A, and Naud D L. Tetrazine explosives [J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 209-215.
- [8] 王伯周, 来蔚鹏, 廉鹏, 等. 3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)新法合成、表征与量子化学研究[J]. *有机化学*. 2009, 29(8): 1243-1248.
- WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, LIAN Peng, et al. Novel synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [J]. *J Org Chem*, 2009, 29(8): 1243-1248.
- [9] 王伯周, 来蔚鹏, 刘愆, 等. 3,6-双(1*H*-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成、表征及量子化学研究[J]. *有机化学*. 2008, 28(3): 422-427.
- WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, LIU Qian, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry Study on 3,6-bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *J Org Chem*, 2008, 28(3): 422-427.

Synthesis and Properties of Energetic Oxidizer *N*-oxides 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine)

LUO Yi-fen, ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, LI Hui, ZHOU Cheng, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong

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

Abstract: A high energetic oxidizer *N*-oxides of 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAATO_{3.5}) was synthesized via the two-step oxidation reactions of potassium permanganate and hydrogen peroxide/trifluoroacetic anhydride, using 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine as starting material. The total yield of DAATO_{3.5} was 53.1%. Its structure was characterized by FT-IR, NMR and elemental analysis. The reaction mechanism for H₂O₂ / (CF₃CO)₂O oxidation was studied. The optimum conditions of the reaction were determined as: 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAAT) / (CF₃CO)₂O / H₂O₂ = 1/12.5/11 (molar ratio), reaction time, 20 h and reaction temperature, 20 ~ 25 °C. The thermal behavior of DAATO_{3.5} was studied by DSC and TG-DTG. Results show that DAATO_{3.5} has an exothermic decomposition peak at 254.6 °C, indicating a better stability. The main properties of DAATO_{3.5} was tested and followed as: density 1.840 g · cm⁻³, friction sensitivity 100% (90°), impact sensitivity 100% (10 kg, 25 cm).

Key words: organic chemistry; oxidizer; *N*-oxides of 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAATO_{3.5}); synthesis; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.002