文章编号：1006-9941(2014)01-0017-05

5-氨基四唑硝酸盐的合成工艺优化及结构表征

王盟盟，杜志明，赵志华，韩志跃
(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室，北京 100081)

摘　要：以5-氨基四唑一水化合物(5-AT·H_2O)为原料，与硝酸反应一步制得5-氨基四唑硝酸盐(5-ATN)。研究了硝酸用量、反应温度和反应时间对目标物合成的影响。通过正交实验得到最优合成工艺：20 ℃下，5 g 5-AT·H_2O与15 mL浓硝酸(65%)边搅拌边反应15 min，目标物产率达92.6%。和文献报道比较，该工艺反应温度降低、时间缩短、产率提高。表面形貌分析与吸湿性测试结果表明目标产物晶体表面光滑、吸湿性低。

关键词：应用化学；5-氨基四唑硝酸盐(5-ATN)；正交实验；工艺优化
中图分类号：TJ55；O69　　**文献标志码：**A　　**DOI：**10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.004

1　引　言

近年来，人们致力于寻找能量高、环境友好的含能材料。富氮化合物具有高氮、低碳、低氢的结构特征，分子中含有大量的N—N和C—N键，具有高正生成焓，反应时能够释放较高的能量，能生成以N_2为主体的大量气体，与较少氧化剂混合即可达到零氧平衡，因此在推进剂、环保型气体发生剂等方面具有潜在的应用价值[1]。

四唑类化合物是目前受到高度关注的一类高氮含能化合物。目前已有很多关于5-氨基四唑(5-AT)合成和酸碱性研究的报道[2-6]。该化合物室温下以一水化合物形式存在，由于60 ℃时结晶水即可自发从5-AT分子中离解出来，所以药剂的质量和含水率易随环境温度的变化而改变，并且含有5-AT药剂气体的反应产物中水蒸气的比率会增加。这些对其应用产生了不利影响。将5-AT转变成含能离子盐[7-14]不仅可以消除分子中结晶水引起的不稳定问题，也可以将氧原子引入到分子中，改善分子的氧平衡状况。目前研究较多的物质是5-氨基四唑硝酸盐(5-ATN)，其分子式为$CH_4N_6O_3$，含氮量较高，为56.75%，氧平衡为-10.8%，作为气体发生剂组分具有良好的应用前景。5-AT与硝酸在不同温度下反应均可制得5-ATN。Moritz von等[15]将5-AT与浓硝酸(65%)混合后，先在沸水浴中反应，后在冰水浴中结晶；S. P. Burns等[16]则相反，首先5-AT与浓硝酸(65%)在冰水浴中反应1 h，加入蒸馏水后煮沸，室温下冷却结晶；孟令桥[17]在70～75 ℃条件下5-AT与浓硝酸(65%)持续反应1.5 h，产率为88.91%；马桂霞等[18]在70℃热水浴中反应1 h，产率为65%。这些合成方法反应温度较高，产率较低，反应时间过长。

本研究以5-氨基四唑一水化合物(5-AT·H_2O)为原料，常温下与硝酸反应一步制得5-ATN。正交实验得到最优合成工艺：20 ℃下，5 g 5-AT·H_2O与15 mL浓硝酸(65%)边搅拌边反应15 min，目标物产率达92.6%。并用元素分析、红外光谱测试、核磁共振氢谱分析和X-射线单晶衍射证明了其结构，同时吸湿性测试表明5-ATN的吸湿性较低。和文献报道比较，该工艺反应温度降低、时间缩短、产率提高，为5-ATN的工业化生产奠定了良好的基础。

2　实验部分

2.1　试剂与仪器

5-AT·H_2O、浓硝酸(65%)、无水乙醇、硝酸钾，均为市售分析纯试剂。

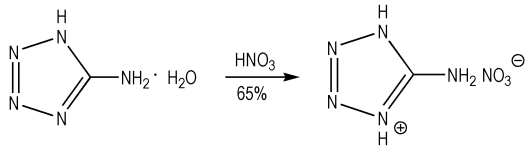
ZRD-1全自动熔点仪；德国vario EL元素分析仪；美国尼高力公司FT-IR4700红外光谱仪(IR)；瑞士ARX400 Bruker核磁共振谱仪；日立S-4700扫描电子显

收稿日期：2013-03-15；**修回日期：**2013-05-14
基金项目：爆炸科学国家重点实验室基金(YBKT11-09；ZDKT12-01)
作者简介：王盟盟(1988-)，女，在读硕士，主要从事环保型气体发生剂配方的研究。e-mail：wangmengmeng0626@126.com
通信联系人：杜志明(1962-)，男，博导，主要从事化学物理效应、烟火技术以及应用化学等方面的研究。e-mail：duzhiming430@sohu.com

微镜；Rigaku 742^{+}单晶衍射仪；HWS-70B 恒温恒湿箱。

2.2 合成方法

5-ATN 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of 5-ATN

20 ℃下，将 5 g 5-AT · H_2O 溶于 15 mL 水中，缓慢加入 15 mL 浓硝酸（质量分数为 65%），边搅拌边反应 15 min。室温下自然冷却，逐渐析出晶体，抽滤，冰水洗涤，50 ℃干燥，产率为 92.6%。m. p.：174 ℃；^{1}H NMR（DMSO-d_6，δ）：11.035（5-AT 成盐后只出现一种质子的氢，说明成盐后形成了较多的氢键）；IR（KBr，cm^{-1}）ν：3425、3335（N—H），2960、2821（N^{+}—H），1727（C ═ N），1436、1338（C—N），1384（NO_3^-），1107 ~ 1039（四唑环）；Anal. calcd for $CH_4N_6O_3$：C 8.11，H 2.72，N 56.75；found C 8.10，H 2.70，N 56.61。

2.3 SEM 分析和 X-射线单晶衍射

用日立 S-4700 扫描电子显微镜，放大 800 倍观察 5-ATN 的表面形貌。

将 1 g 5-ATN 溶解在 20 mL 无水乙醇中，完全溶解后用锡纸封口，置于室温环境中，至有大量晶体析出，选取大小合适的晶体进行测试，通过 Rigaku 742^{+}单晶衍射仪收集衍射数据。

3 结果与讨论

3.1 SEM 图分析和 X-射线单晶衍射分析

5-ATN 的表面形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出，合成的 5-ATN 形状规则且表面光滑。

5-ATN 的分子结构如图 2 所示，该晶体属于单斜晶系，$P2_1/c$ 空间群，a = 1.0545（5）nm，b = 0.34422（18）nm，c = 1.4613（8）nm，$\alpha = \gamma$ = 90°，β = 90.550（8）°，V = 0.5304（5）nm^3，Z = 4。结构包括[5-ATH]$^{+}$阳离子和 NO_3^- 阴离子，通过强氢键连接组成：O（3）…H（1）—N（1）（O（3）—N（1）0.2752 nm），O（3）…H（4）—N（4）（O（3）—N（4）0.2762 nm），O（1）…H（5A）—N（5）（O（1）—N（5）0.3262 nm）和 O（2）…H（5B）—N（5）（O（2）—N（5）0.3259 nm）。表 1 为 5-ATN 的键长和键角，结果与文献[15，18]相符。

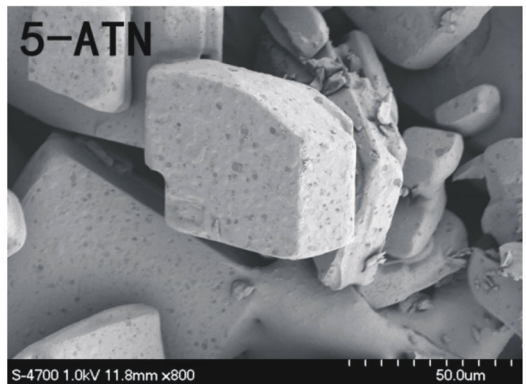


图 1 5-ATN 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photograph of 5-ATN

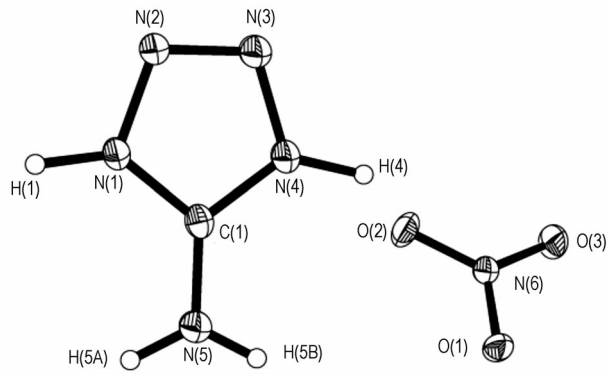


图 2 5-ATN 的晶体结构图

Fig. 2 Molecular structure of 5-ATN

表 1 5-ATN 的键长、键角

Table 1 Structural parameters for 5-ATN

bond	length/nm	bond	angle/(°)
C(1)—N(5)	0.1311(4)	N(5)—C(1)—N(4)	127.6(3)
C(1)—N(1)	0.1337(4)	N(5)—C(1)—N(1)	127.9(3)
C(1)—N(4)	0.1343(4)	N(4)—C(1)—N(1)	104.5(3)
N(4)—N(3)	0.1369(4)	C(1)—N(4)—N(3)	109.5(3)
N(2)—N(3)	0.1267(4)	N(2)—N(3)—N(4)	108.1(3)
N(1)—N(2)	0.1867(4)	N(3)—N(2)—N(1)	108.2(3)
		C(1)—N(1)—N(2)	109.7(3)
N(6)—O(1)	0.1240(4)	O(1)—N(6)—O(3)	119.1(3)
N(6)—O(2)	0.1243(4)	O(1)—N(6)—O(2)	122.5(3)
N(6)—O(3)	0.1283(4)	O(2)—N(6)—O(3)	118.5(3)

3.2 合成工艺优化

3.2.1 初步优化

根据文献[15-18]，用正交实验[19]方法，选取硝酸的用量、反应时间和反应温度这三种因素作为正交实验因素，优化指标为 5-ATN 的产率，因素水平表见表 2。

本研究正交实验结果如表 3 和表 4 所示。为了统计方便和直观分析，将产率指标值做适当简化（$x_i = y_i - 85$），进行统计分析。

表 2 因素水平表

Table 2 Factors and levels

levels	factors		
	A(HNO$_3$/mL)	B(time/min)	C(temperature/℃)
1	5	15	50
2	10	30	60
3	15	45	70
4	20	60	80

表 4 方差分析结果

Table 4 Results of variance analysis

source	sum of squares	degree of freedom	variance	F value	significance
A	110.3425	3	36.78	7.43	* * *
B	26.1725	3	8.72	1.76	* *
C	28.2225	3	9.4075	1.9	* *
e	29.7	6	4.95		

Note: e is radom error caculated from nullable.

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiments

No.	A	B	C	nullable	nullable	yield /% (y_i)	yield simplified /% ($x_i=y_i-85$)
	1	2	3	4	5		
1	1	1	1	1	1	89	4
2	1	2	2	2	2	85	0
3	1	3	3	3	3	79	−6
4	1	4	4	4	4	87.3	2.3
5	2	1	2	3	4	91.2	6.2
6	2	2	1	4	3	89.9	4.9
7	2	3	4	1	2	87.2	2.2
8	2	4	3	2	1	88.8	3.8
9	3	1	3	4	2	89.2	4.2
10	3	2	4	3	1	88.4	3.4
11	3	3	1	2	4	91.1	6.1
12	3	4	2	1	3	88.5	3.5
13	4	1	4	2	3	82	−3
14	4	2	3	1	4	84.4	−0.6
15	4	3	2	4	1	81.1	−3.9
16	4	4	1	3	2	85.7	0.7
k_1	0.0225	32.49	61.6225	20.7025	13.225		
k_2	73.1025	14.8225	8.41	11.9025	12.6025		
k_3	73.96	0.64	0.49	4.6225	0.09		
k_4	11.56	26.5225	6.0025	14.0625	49		
Q	158.645	74.475	76.525	51.29	75.015		
S	110.3425	26.1725	28.2225	2.9875	26.7125		

Note: $k_{Ai}=\frac{1}{t}(\sum_{i}^{t} x_{Ai})^2$; $Q_A=(\sum_{i}^{P} k_{Ai})$; $T=(\sum_{i=1}^{n} x_i)$; $C=\frac{T}{n}$; S: variance, $S=Q-CT$; n: total number of tests.

表 3 中 nullable 为空列,以多余空列来计算实验误差 S_e,使实验更精准。方差($S=Q-CT$)的大小反映该因素对实验指标均值偏离的程度,数值越大,表明该因素水平的微小变动会导致指标值的较大波动,因此,方差最大的称为主要因素,相反,方差值很小,甚至比实验误差的计算值还小,说明该因素水平值的很大变动所导致实验指标值的波动很微弱,称这一类因素为摒弃因素,可以将这类因素的方差合并到实验误差之中,记为当量误差 S_e。从表 4 方差分析可知,因素 A 硝酸的用量对 5-ATN 产率的影响最大,因素 C 反应温度次之,反应时间对产率的影响最小。

实验的目的是为了寻找更好的因素水平的组合并付诸于生产,最好的因素水平组合即为最佳生产条件。方法是首先在主要因素产率中,挑选产率最高的对应水平,即在 k_i 中选取产率最高的主要因素所对应的水平,第二步是决定次要因素的最好水平,方法同上。针对本实验,主要因素是 A(硝酸的用量),最佳水平为 A_3,具体优化反应条件为: $A_3B_1C_1$。即硝酸用量为 15 mL,反应时间为 15 min,反应温度为 50 ℃。

优化条件中反应时间和反应温度都选择了水平 1,说明并未得到真正优化,由于反应温度比反应时间对实验结果的影响更大,所以应继续降低温度,对反应温度范围 10 ~50 ℃的正交结果进行分析。

3.2.2 进一步优化

同样选择硝酸的用量(A)、反应时间(B)和反应温度(C)这三种因素作为正交实验因素,因素水平表见表 5。本研究实验数据见表 6 和表 7,分析方法同上。反应时间为摒弃因素,故并入实验误差当中,记为

表 5 因素水平表

Table 5 Factors and levels

levels	factors		
	A(HNO$_3$/mL)	B(time/min)	C(temperature/℃)
1	5	15	10
2	10	30	20
3	15	45	30
4	20	60	40

表 7 方差分析结果

Table 7 Results of variance analysis

source	sum of squares	degree of freedom	variance	F value	significance
A	68.7566	3	22.92	2.9	* * *
B	17.2617	3	5.75		
C	35.1683	3	11.72	1.4	
e	53.588	6	8.93		
e_Δ	70.8497	9	7.87		

表 6 正交试验结果

Table 6 Results of orthogonal experiments

No.	A	B	C	nullable	nullable	yield/% (y_i)	yield simplified/% ($x_i=y_i-90$)
	1	2	3	4	5		
1	1	1	1	1	1	86.5	−3.5
2	1	2	2	2	2	91.5	1.5
3	1	3	3	3	3	90.1	0.1
4	1	4	4	4	4	79.2	−10.8
5	2	1	2	3	4	89.5	−0.5
6	2	2	1	4	3	92.4	2.4
7	2	3	4	1	2	89.8	−0.2
8	2	4	3	2	1	92.6	2.6
9	3	1	3	4	2	92.9	2.9
10	3	2	4	3	1	91.2	1.2
11	3	3	1	2	4	92.3	2.3
12	3	4	2	1	3	93.13	3.13
13	4	1	4	2	3	91.2	1.2
14	4	2	3	1	4	89.76	−0.24
15	4	3	2	4	1	92.3	2.3
16	4	4	1	3	2	89.66	−0.34
k_1	40.3225	0.0025	0.1849	0.1640	1.6900		
k_2	4.6225	5.9049	10.3362	14.4400	3.7249		
k_3	22.7052	5.0625	7.1824	0.0529	11.6622		
k_4	2.1316	7.3170	18.4900	2.5600	21.3444		
Q	69.7818	18.2869	36.1935	17.2169	38.4215		
S	68.7566	17.2617	35.1683	16.1917	37.3963		

当量误差 $S_{e\Delta}$。由于反应时间对实验的影响较小，所以反应时间的选择应从省时、省力和经济性等方面来考虑，所以选定反应时间 B_1 为 15 min。于是最佳生产条件可定为 $A_3B_1C_2$，即硝酸含量为 15 mL，反应时间为15 min，反应温度为 20 ℃。

3.2.3 验证实验

以最佳水平的组合实验三次，考察是否可以达到预期的目标，结果见表 8。由表 8 可知，最佳生产条件重复性较好，平均产率达到 92.6%，表明实验得到了较优的合成工艺条件。

3.3 吸湿性测试

根据 GJB 5891.9−2006《火工品药剂测试方法》中吸湿性测定方法，在恒温(30 ℃)，常压条件下，将干试样放在盛有硝酸钾饱和溶液的干燥器内，经过 24 h吸湿，测试试样吸收水分的质量，结果见表 9。

表 8 验证实验结果

Table 8 Results of verification experiments

No.	1	2	3	average
yield/%	93.5	92.4	91.8	92.6

表 9 5-ATN 的吸湿性测试结果

Table 9 Results of hygroscopic test of 5-ATN

No.	m/g	m_1/g	m_2/g	m_3/g	w/%
1	3.0075	48.5375	48.5412	0.0008	0.096
2	3.0041	40.8162	40.8193	0.0008	0.076
3	3.0179	46.3827	46.3861	0.0008	0.086

Note: w: hygroscopic rate of sample; m_1: quality of sample and bottle before water absorption; m_2: quality of sample and bottle after water absorption; m_3: hygroscopic rate of empty bottle; w: quality of sample.

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

取三次吸湿性实验的平均值 0.086% 为 5-ATN 24 h 的吸湿量,说明 5-ATN 的吸湿性很小,可以消除 5-AT 分子中结晶水引起的不稳定问题,为 5-ATN 的实际应用提供广阔前景。

4 结 论

(1) 以 5-AT 为原料,与硝酸反应一步制得5-ATN,并通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和 X-射线单晶衍射测试证明成功合成 5-ATN。

(2) 正交实验得到最优合成工艺:5-AT 的用量为 5 g,硝酸的用量为 15 mL,反应温度为 20 ℃,反应时间为 15 min,目标物产率达 92.6%。该工艺反应温度降低、时间缩短、产率提高。总之,该工艺能耗低、操作简便,易于工业化生产。

(3) 表面形貌分析,说明 5-ATN 晶体表面光滑。吸湿性测试研究表明,5-ATN 吸湿性低,避免由于吸水或结晶水等引起不稳定问题。在气体发生剂领域,有望成功替代 5-AT。

参考文献:

[1] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 196-203.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogen-rich[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-203.

[2] Stierstorfer J, Tarantik K R, Klapötke T M. New energetic material: functionalized 1-ethyl-5-aminotetrazoles and 1-ethyl-5-nitriminotatrazoles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15: 5775-5792.

[3] 王宏社, 杜志明. ZnBr2 催化合成 5-氨基四唑[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 368-371.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Synthesis of 5-aminotetrazole catalyzed by zinc bromide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 368-371.

[4] Murotani Masahiro, Mura Hajime, Takeda Makoto, Shibafuchi Hiroshi. Process for producing 5-aminotetrazole: EP 69325[P], 1994.

[5] Rothgery E F, Knollmueller K O. Process for the preparation of 5-aminotetrazole: US, 5424449[P], 1995.

[6] Ogawa H, Tanaka H, Oonishi A. Preparation of 5-aminotetrazole by cyclizing dicyanodiamide with sodium azide: JP 08333354[P], 1996.

[7] Rittenhouse C T, Ariz G. Di-silver aminotetrazole perchlorate: US, 3663553[P], 1972.

[8] Sinditskii V P, Fogelzang A E, Levshenkov A I, et al. Combustion of 5-aminotetrazole salts[C]//Proceedings of the 21st International Pyrotechnics Seminar, 1995: 762-773.

[9] Jin C M, Ye C, Piekarski C, et al. Mono and bridged azolium picrates as energetic salts[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 18: 3760-3767.

[10] Denffer M V, Klapötke T M, Sabaté C M. Hydrates of 5-amino-1H-tetrazolium halogenide salts-starting materials for the synthesis of energetic compounds[J]. *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2008, 634: 2575-2582.

[11] Brill T B, Ramanathan H. Thermal decomposition of energetic materials 76: chemical pathways that control the buring rates of 5-aminotetrazole and its hydrohalide salts[J]. *Combustion and Flame*, 2000, 122(1/2): 165-171.

[12] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Mayer P, et al. Salts of methylated 5-aminotetrazoles with energetic anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 1007-1019.

[13] Klapötke T M, Sabaté C M, Penger A, et al. Energetic salts of low-symmetry methylated 5-aminotetrazoles[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009: 880-896.

[14] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1*H*-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(12): 4237-4253.

[15] Moritz von Denffer, Thomas M. Klapotke et al. Improved synthesis and x-ray structure of 5-aminotetrazolium nitrate[J]. *Proplellants Explosives Pyrotechnics*, 2005(3): 191-195.

[16] Burns S P, Khandhadia P S. Method of formulating a gas generant composition: USP 6475312[P], 2002.

[17] 孟令桥. 双四唑肼及氨基四唑含能盐合成及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
MENG Ling-qiao. Synthesis and performance studies of bistetrazolohydrazine and aminotetrazolium salts[D]. Beijing Institute of Technology, 2010.

[18] MA Gui-xia, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Thermal decomposition and molecular structure of 5-aminotetrazolium nitrate[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 12 (423): 137-141.

[19] 沈邦兴, 文昌俊. 实验设计及工程应用[M]. 中国计量出版社,2005.
SHEN Bang-xing, WEN Chang-jun. Design of experiment and engineering application[M]. Beijing: Chinese Metrology Press, 2005.

Optimization of Synthesis Process and Structural Characterization of 5-ATN

WANG Meng-meng, DU Zhi-ming, ZHAO Zhi-hua, HAN Zhi-yue

(*State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, BIT, Beijing*100081, *China*)

Abstract: 5-Aminotetrazolium nitrate(5-ATN) was synthesized from 5-aminotetrazole monohydrate(5-AT · H_2O) and concentrated nitric acid. The effects of nitric acid dosage, reaction time and reaction temperature on the yield of 5-ATN were discussed. The proper synthesis conditions determined by orthogonal experiments were as follows: 5 g 5-AT, 15 mL nitric acid, reaction temperature 20 ℃ and reaction time 15 min, with the yield of 92.6%. Compared with previous studies, the reaction temperature and reaction time decrease while the yield is improved. SEM picture shows that the surface of 5-ATN is smooth, and hellogh humidity storage tests show that the water absorption of product is reduced.

Key words: applied chemistry; 5-aminotetrazolium nitrate(5-ATN); orthogonal experiment; process optimization

CLC number: TJ55; O69 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.004