

文章编号: 1006-9941(2014)03-0332-05

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能

朱周朔¹, 姜振明², 王鹏程¹, 陆明¹, 苏强², 余咸早²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 以二氯乙二肼、叠氮化钠和二甲基甲酰胺(DMF)为主要原材料, 通过两步反应先制备1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(1,1'-BTO), 再与盐酸羟胺反应合成目标化合物5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50), 收率73.2%。用Gaussian软件在B3LYP/6-31++G水平下对该离子盐的结构进行模拟, 发现其晶体中存在较强的分子间和分子内的氢键作用。这种氢键作用有效提高了TKX-50的密度, 达到 $1.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。基于该密度, 计算出该含能盐爆速 $9698 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压42.4 GPa, 摩擦感和撞击感度分别为120 N和20 J, 性能优于奥克托今(HMX)和六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)。

关键词: 有机化学; 含能离子盐; 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50); 合成; 性能

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.011

1 引言

近年来, 寻求新一代高能低感的化合物替代传统的硝胺类火药一直是含能材料领域的重要研究方向^[1-3]。富氮唑环——二唑, 三唑、四唑和五唑类化合物由于含有大量N—N和C—N键, 具有非常高的正生成焓, 被认为是一类最具潜力的化合物^[4-5]。同时, 唑环具有芳香结构的稳定性, 相比于其他胺类或偶氮类化合物, 此类化合物不易分解。如果将其与富氧离子结合, 可制成性能更优异的含能离子盐。除保持了富氮唑环的高能低感优点外, 含能离子盐还具有低蒸气压、高气体生成量和爆轰产物清洁等特征^[6-9]。

但是, 因为此类化合物中往往缺少能有效提高密度的N—O…H—N型的分子或离子间氢键, 多数唑环含能离子盐的密度较低, 约为 $1.6 \sim 1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 致使其爆轰性能并不突出, 爆速约为 $7000 \sim 8000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压约为 $20 \sim 30 \text{ GPa}$ ^[10]。有报道尝试在唑环上引入硝基, N—NO₂虽然实现了密度和能量的提升, 但是因为其热稳定性差, 感度大幅增加^[11]。已知爆轰性能最优的的唑环含能离子盐, 由于其极高的能量, 往

往又是高度敏感的材料, 而且制备过程复杂, 昂贵, 这导致其规模化合成受到制约。实现两者的兼得, 是推进唑环含能离子盐发展的关键^[12-13]。

基于以上目的, 2012年, Fischer等人^[1]报道了5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)的合成, 实验和理论研究表明, TKX-50的能量水平与六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)相当, 且感度较低, 是一种低感的高能量密度化合物。但是, 其分步合成过程中有大量二叠氮乙二肼产生, 而二叠氮乙二肼具有很高的摩擦和冲击感度, 在生产过程中的分离操作危险性很高。本研究改进了TKX-50的合成路线, 即一锅法制备。以二氯乙二肼、叠氮化钠和二甲基甲酰胺(DMF)为主要原材料, 通过两步反应制备1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(1,1'-BTO), 再与盐酸羟胺反应合成目标化合物。该离子盐通过联四唑来提升性能, 由于没有采用N—NO₂的形式来提高能量, 其仍保持较低的撞击感度。同时, 在氮环上引入氧原子, 与阳离子中的胺构成了离子间的氢键体系而提高了晶体密度, 具有更好的氧平衡, 在火箭推进剂中也有一定的应用价值。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

DMF、无水乙醚均为分析纯, 南京宁市化学试剂有限公司。叠氮化钠为分析纯, 成都西亚试剂有限公司。二氯乙二肼为质量分数10%的溶液, 溶剂为二乙二醇三甲醚, 科朗医药化工有限公司。

收稿日期: 2013-07-18; 修回日期: 2013-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374131)

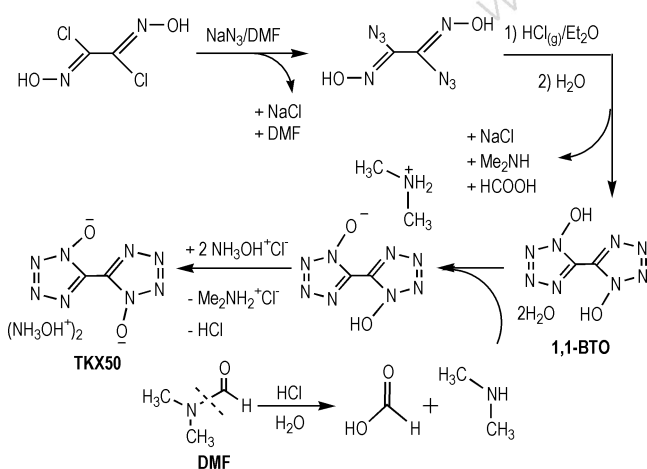
作者简介: 朱周朔(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料制备与精细有机合成研究。

通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 博导, 主要从事含能材料制备与精细有机合成研究。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

德国 Bruker 公司 Avance III 500MH 核磁共振仪; 日本精工电子纳米科技有限公司 X-DSC7000 差示扫描量热仪; 日本岛津公司 LC-10ATvp 液相色谱仪, 紫外检测器 SPD-20; 英国 Renishaw 公司 inVia Reflex 激光共焦显微拉曼光谱仪; 德国赛默飞世尔公司 Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪; 美国 Agilent 公司 1290 Infinity LC/6460 QQQ MS 液质联用仪。

2.2 合成路线

以二氯乙二肟和叠氮化钠为主要原材料, 通过叠氮化和环化两步反应制备前体 1,1'-BTO, 在 HCl 气体和 DMF 的共同作用下, 脱去羟基上的两个氢, 再与盐酸羟胺反应合成 TKX-50, 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of TKX-50

2.3 合成过程

合成过程参考自文献[1], 并在此基础上进行了适当的优化与改进。具体步骤如下:

在室温下, 向 10 mL 二氯乙二肟溶液中加入 20 mL DMF, 待溶液冷却至 0 °C, 加入 NaN₃ (1.0 g, 15 mmol)。0 °C 下搅拌 1 h, 有 NaCl 析出, 二叠氮乙二肟留在溶液中。混合物转移到备有 100 mL 乙醚的烧瓶中, 在冰盐浴下冷却至 0 °C。混合物用鼓泡方式通入 HCl 气体, 保持反应温度低于 20 °C, 当温度稳定至 0 ~ 5 °C 时, 说明 HCl 气体已饱和。塞紧烧瓶口, 在室温下将反应混合物搅拌过夜。随着混合物升温, 烧瓶中会有轻微过压的 HCl 气体。反应后将压力释放, 加 50 mL 水溶解下层沉淀。用旋转蒸发器蒸出水以及其中溶解的少许 HCl 和 DMF, 此过程谨防爆沸, 旋蒸可以得到粗 1,1'-BTO 的固体沉淀。加入 20 mL 含盐酸羟胺 2.0 g 的水溶液, 再次旋蒸, 以保证完全除去剩余的 DMF, 同时可以给予体系高浓度的盐酸

羟胺, 加速 TKX-50 的形成。旋蒸完之后, 冷却静置, TKX-50 会从该溶液中沉淀出来, 抽滤分离沉淀, 冷水洗涤, 并于乙醇中重结晶, 产率约为 73.2%。

DSC (10 °C · min⁻¹): 224 °C (dec.); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3175 (s), 2924 (s), 2644 (s), 2494 (m), 2279 (m), 2235 (m), 1676 (m), 1624 (m), 1576 (s), 1520 (s), 1352 (m), 1282 (s), 1232 (vs), 1191 (m), 1170 (m), 1135 (w), 1064 (w), 1046 (w), 1010 (w), 919 (m), 850 (m), 715 (m), 675 (w), 587 (w); Raman (1064 nm, 300 mW, 25 °C, ν/cm^{-1}): 1624 (100), 1459 (3), 1389 (2), 1218 (25), 1124 (6), 884 (12), 673 (3), 443 (4), 307 (2), 251 (2); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 9.66 (s, 8H, NH₃OH); ¹³C {¹H} NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 135.5 ((CN₄)₂); *m/z* (FAB-): 168.99 [C₂N₈O₂]⁻。

3 结果与讨论

3.1 合成工艺的优化

TKX-50 的合成路线相对烦琐, 但由于反应采用一锅法进行, 工艺过程控制却并不复杂, 主要考察叠氮化反应时间和二氯乙二肟溶液与 DMF 溶液投料比。所得粗产物在乙醇中重结晶, 一次操作纯度即可提升至 96.8% 以上, 再次重结晶纯度可达 99% 以上。

3.1.1 DMF 的用量对反应收率的影响

投料比影响反应平衡的移动, 是反应过程的重要参数。反应中二氯乙二肟溶液固定 10 mL, 在不同的 DMF 用量下, 目标产物收率见表 1。

表 1 DMF 的用量对产物收率的影响

Table 1 Effect of the amount of DMF on the yield of TKX-50

<i>V</i> _{DMF} / mL	10	15	20	25	30
yield / %	50.3	67.9	73.2	61.4	33.7

由表 1 可知, 投料 10 mL 二氯乙二肟溶液时最佳的 DMF 用量为 20 mL。DMF 主要作用于 1,1'-BTO 上两个羟基的脱氢过程。DMF 用量过少会导致浓度过低, 在此过程中不能提供二甲基胺作用于上述脱氢过程, 影响反应的转化率; 用量过多导致浓度过高, 使后续的实验处理增加难度。众所周知, 从水相中除去 DMF 是一个相当繁杂的过程。实验中, DMF 用量较大时收率偏低的原因一方面由于后处理中难以充分除去 DMF, 影响了产物的析出, 另一方面由于二氯乙二肟本身便是工业级稀溶液, 加大 DMF 用量同时也

降低了二氯乙二肟以及中间体 1,1'-BTO 的浓度, 不利于反应顺利的进行, 此两方面综合作用使目标产物收率偏低。

3.1.2 反应时间对反应收率的影响

反应时间的充足保证了反应的充分完成。以 3.1.1 所提供的投料方案, 采用不同的反应时间, 目标产物收率见表 2。由表 2 可以看出, 反应在 1 h 之后收率趋于平稳, 延长反应时间收率并没有明显变化。因此, 最佳反应时间为 1 h。

表 2 不同的反应时间对产物收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of TKX-50

reaction time/h	0.5	1	1.5	2	3
yield/%	48.7	73.2	73.4	73.2	73.5

3.2 理论计算与性能研究

3.2.1 结构的量化计算

TKX-50 分子中含有较多的 N—H, O—H 等基团, 故宜形成分子间或分子内氢键, 详见图 1。这些氢键可在晶体中有效缩小分子间距离, 从而提高密度。取其中两种可能的分子构型, 通过 Gaussian 软件在 B3LYP/6-31++G 水平进行分子优化, 得到最优的空间结构(图 2)。构型 I 的两个羟胺分别与分子中的两个不同的氧形成氢键, 其估算密度校正后为 $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (文献报道实测值为 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[1]}$)。构型 II 的两个羟胺与分子的同个氧形成氢键, 其估算密度校正后为 $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。比较两种构型的密

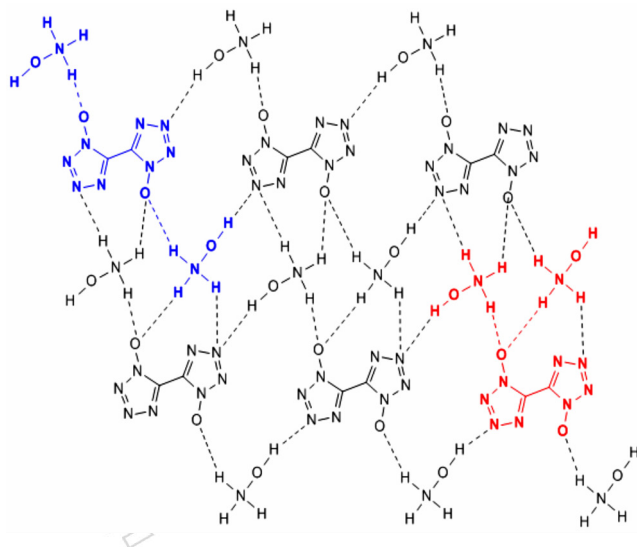


图 1 TKX-50 晶体中可能存在的氢键及其分子单元

Fig. 1 Possible hydrogen bond in the TKX-50 crystal and its molecular unit

度, 构型 II 更接近于实际晶体。进一步研究构型 I 中的氢键(图 3), 优化后结构中含有两种类型的氢键, 一种是 N—H—N 型, 一种是 N—H—O 型。前一种氢键中, N—H 键长略长约为 2.1 \AA 和 2.4 \AA , 由唑环上的 N 原子向羟胺提供电子形成。后一种氢键中 H—O 的作用力较强, 使氢键键长缩短为 1.1 \AA , 同时 N—H 的键长增长, 为 1.4 \AA , 电子由羟胺供给唑环上的氧原子。

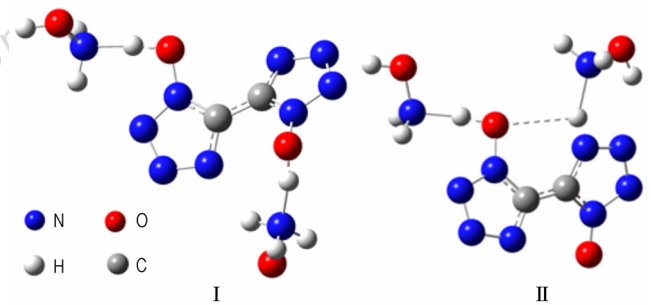


图 2 TKX-50 中的两种分子单元构型

Fig. 2 Different configuration of two molecular units in TKX-50

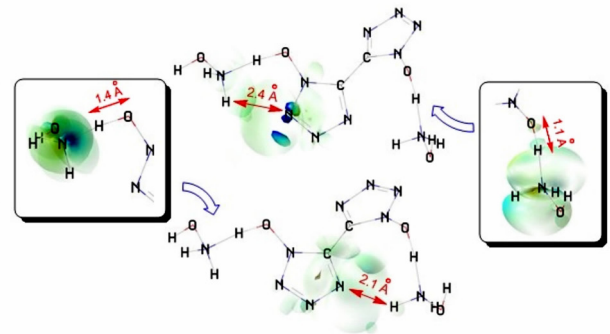


图 3 构型 I 中较明显的分子内氢键

Fig. 3 Different calculated intramolecular hydrogen bond in configuration I

3.2.2 TKX-50 的性能估算

TKX-50 性能数据(表 3)由 Kamlet-Jacob^[17] 公式计算所得。根据晶体结构得到的最大密度导入公式中, 计算得爆速和爆压等参数。

由表 3 可见, 奥克托今(HMX)和 CL-20 由于对撞击敏感(分别为 7.5, 4 J), 需要增加钝感剂才能实际应用, 而 TKX-50 的撞击感度为 20 J, 比两者低得多, 可不必钝化处理即可应用。TKX-50 的摩擦感度为 120 N, 比 HMX 和 CL-20 的灵敏度低(分别为 112, 48 N), TKX-50 表现出了其相对安定的特点, 虽然较传统钝感炸药 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)和 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)略显不足,

但在爆速和爆压方面,表现出了十分明显的优势。由表3可见,TKX-50的爆速明显高于TATB等其他4种炸药,达到 $9698\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。TKX-50的爆压较之已报道的含能离子盐(最大爆压为 $35\text{ GPa}^{[4]}$),提高了20%

以上,并且超过FOX-7和TATB,可以媲美HMX,仅稍低于CL-20。另外TKX-50由于其高达59.3%的含氮量和较佳的氧平衡(-27.10%),可用作推进剂混合物中的高能燃烧剂成分,具有良好的应用前景。

表3 TKX-50与其他含能材料性能对比

Table 3 Energetic properties and detonation parameters of TKX-50 in comparison to high explosives

compound	IS/ $\text{J}^{1)}$	FS/ $\text{N}^{2)}$	N/ $\%^{3)}$	$\Omega/\%^{4)}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-15)}$	$p_{\text{CJ}}/\text{GPa}^{6)}$
β -HMX ^[14]	7.5 ^[14]	112 ^[14]	37.84	-21.61	1.944 ^[14]	9221 ^[14]	41.5 ^[14]
ϵ -CL-20 ^[14]	4 ^[14]	48 ^[14]	38.3	-10.95	2.083 ^[14]	9455 ^[14]	46.7 ^[14]
FOX-7 ^[15]	25 ^[15]	240 ^[15]	37.8	-18.5	1.885 ^[15]	8870 ^[15]	33.96 ^[15]
TATB ^[16]	103 ^[16]	360 ^[16]	32.6	-145.1	1.857 ^[16]	7606 ^[16]	24.40 ^[16]
TKX-50	20	120	59.3	-27.10	1.918	9698	42.4

Note: 1) impact sensitivity. 2) friction sensitivity. 3) nitrogen content. 4) oxygen balance. 5) detonation velocity. 6) detonation pressure.

4 结论

(1) 研究了TKX-50的一锅法合成,优化了合成工艺,即10 mL二氯乙二脞溶液最优配比DMF为20 mL,最优反应时间为2 h,可实现73.2%的收率。

(2) 通过Gaussian软件对该离子盐的结构进行模拟,发现由于其晶体中存在较强的氢键作用,使TKX-50的密度高达 $1.918\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该离子盐爆速达到 $9698\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为42.4 GPa,摩擦感度与撞击感度分别仅为120 N和20 J,具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] Fischer N, Fischer D, Thomas M, et al. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22: 20418-20422.
- [2] Thottempudi V, Shreeve J M. Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5,5'-bis(tri-nitromethyl)-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 19982-19992.
- [3] Li Y C, Qi C, Li S H, et al. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N_8 structure and photochromism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 12172-12173.
- [4] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Review*, 2011, 111: 7377-7436.
- [5] 刘晓建,张慧娟,林秋汉,等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. *火炸药学报*, 2010, 33: 6-10.
LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIN Qiu-han, et al. Progress of study on the synthesis of azole energetic ionic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33: 6-10.
- [6] 徐松林,杨世清,岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3): 52-54.
XU Song-Lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from

azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54.

- [7] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapotke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 17216-17226.
- [8] Churakov A M, Tartakovsky V A. Progress in 1,2,3,4-tetrazine chemistry[J]. *Chemical Review*, 2004, 104: 2601-2616.
- [9] Klapötke T M, Piercey D G, Stierstorfer J. The taming of CN7-: the azidotetrazolate 2-oxide anion[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 13068-13077.
- [10] Fischer N, Izsak D, Klapötke T M, et al. Nitrogen-rich 5,5'-bistetrazolates and their potential use in propellant systems: a comprehensive study[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18: 4051-4062.
- [11] Klapötke T M, Piercey D G. 1,1'-Azobis(tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 Chain[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 2732-2734.
- [12] Xue H, Gao Y, Shreeve J M, et al. New energetic salts based on nitrogen containing heterocycles[J]. *Chemistry Materials*, 2005, 17: 191-198.
- [13] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbohydroximoyl azides. part 1. aliphatic and aromatic carbohydroximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37: 430-436.
- [14] Smirnov A, Lempert D, Pivina T, et al. Basic characteristics for estimation polynitrogen compounds efficiency[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(4): 233-247.
- [15] 周诚,黄新萍,周彦水,等. FOX-7的晶体结构和热分解特性[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1): 60-63.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2007, 30(1): 60-63.
- [16] 姬广富,肖鹤鸣,居学海,等. TATB晶体结构的周期性密度泛函理论研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(8): 1186-1191.
JI Guang-fu, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Periodic DFT studies on the structure of crystalline TATB[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(8): 233-247.
- [17] 周知槐,任务正. 火药物理化学性能[M]. 北京:国防工业出版社, 1988: 73-78.

Synthesis and Properties of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate

ZHU Zhou-shuo¹, JIANG Zhen-ming², WANG Peng-cheng¹, LU Ming¹, SHU Qiang², YU Xian-han²

(1. Nanjing University of Science and Technology School of Chemical Engineering, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: Using dichloro-glyoxime, sodium azide and dimethyl formamide (DMF) as primary materials, the 1,1'-dihydroxy-5,5'-bistetrazole (1,1'-BTO) was synthesized. Then, it was reacted with the hydroxylamine hydrochloride to form the target compound dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) with a yield of 73.2%. Its structure was simulated by Gaussian software at the B3LYP/6-31++G level. Results show that there are strong inter- and intra-molecular hydrogen bonds in the solid crystal. These hydrogen bonds effectively improve the density of TKX-50 to 1.918 g · cm⁻³. Based on this density, detonation parameters were calculated. The detonation velocity reaches 9698 m · s⁻¹, the detonation pressure is 42.4 GPa, friction sensitivity is 120 N, and impact sensitivity is 20 J.

Key words: organic chemistry; energetic salt; dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); synthesis; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.011



本刊于2014年第2期组织的“液体推进剂研究”专栏,受到了业内人士的关注。中国航天液体推进剂研究中心的禹天福老师在给本刊的来信中写到“本期选题很好,大多是热点问题。为了感谢编辑部发来目录,写了一点读后感,仅供参考。”为感谢禹天福老师的关心,本刊特别刊出信函全文,希望这些问题也能引起本刊作者及相关学者的重视,在今后撰写/评审论文时予以注意。

对几篇文章的意见

一、新型乙炔氨推进剂热力性能计算分析(文章编号:1006-9941(2014)02-0161-04)

1. “能源机械”科研生产集团

应译为“格鲁什科动力机械科研生产联合体”。原文“НПО Энергомаш имени академика В. П. Глушко”,英文“Energomash Scientific Production Association Glushko”。

(1) 张婵. 俄罗斯的液体火箭发动机研制企业——动力机械科研生产联合体。《飞航导弹》2000年11期。

(2) 格鲁什科动力机械制造科研生产联合体。载人航天信息数据库。中国载人航天工程网站。

2. “阿采塔姆”

原文“Ацетам”。

乙炔俄文“ацетилен”,氨俄文“аммиак”。将乙炔和氨两个词的前缀组合在一起,形成这个词。建议将“阿采塔姆”改为“乙炔氨”后面标注俄文。不要采用音译的方法。

3. 乙炔氨的优点

乙炔氨比冲并不高。俄罗斯最看中的是乙炔氨价格低廉,

液氢2000卢布/kg,乙炔氨100卢布/kg。可以降低发射成本的1/3。

4. 表1 煤油、甲烷、乙烷、丙烷、乙炔氨的基本参数和部分理化性能比较

(1) 未标明此处煤油是民用煤油、航空煤油、美国火箭煤油还是俄罗斯火箭煤油。

(2) 该表指煤油分子式为C₁₂H_{24.74}。文章未标明这个数据是作者的测试结果,还是引用哪篇文献。

根据AIAA 2002-3874 “Kerosene” Fuels for Aerospace Propulsion-Composition and Properties

美国火箭煤油和俄罗斯火箭煤油分子式均为C₁₂H_{23.4}。



格鲁什科动力机械科研生产联合体

推进剂组合	热值, kJ/kg
液氧/乙炔	11346
液氧/甲烷	9504
液氧/煤油	9211
液氧/氨	6908

(下转 349 页)