

文章编号: 1006-9941(2014)06-0741-03

二叠氨基乙二肼合成及表征

王小军^{1,2}, 苏强^{1,2}, 张广源^{1,2}, 王霞¹, 王俊峰²

(1. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃白银 730900; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以 40% 乙二醛水溶液和盐酸羟胺为原料, 通过取代、氯化、叠氮化反应制备了二叠氨基乙二肼(DAG), 并以元素分析, 红外光谱(IR), 核磁(NMR)对产物结构进行表征。测定了二叠氨基乙二肼的性能, 撞击感度 H_{50} 为 17.5 cm, 摩擦感度为 36%。研究了反应介质、温度对叠氮化得率的影响, 确定了叠氮化最佳的反应条件为: 溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 反应温度 0 °C, 叠氮化收率为 81.3%。

关键词: 有机化学; 含能材料; 二叠氨基乙二肼; 合成**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.005

1 引言

起爆药通过机械响应或其它刺激发生爆炸, 其能量可以有效起爆炸药装药。传统起爆药均含有叠氮化铅、斯蒂芬酸铅、硫化锑、并四苯等物质。含铅的起爆药在生产、应用过程及后期的处理过程中都会导致急慢性中毒, 且军用民用起爆药中的铅污染造成严重的环境问题^[1]。开发无铅、无毒、环保的新型起爆药是含能材料领域的研究热点。2010 年德国慕尼黑大学研究人员发现二叠氨基乙二肼是一种很有价值的起爆药, 不仅可用于对抗大规模杀伤性生化武器反战剂战斗部装药^[2], 还是合成新型富氮炸药 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)的重要中间体, Klapoteke 等^[3]合成了未经纯化的二叠氨基乙二肼(DAG)并直接制备了 TKX-50。国内还未见二叠氨基乙二肼合成的相关报道, 本研究借鉴前人^[3]合成方法以乙二醛和盐酸羟胺为原料制得纯品二叠氨基乙二肼, 优化合成工艺, 并研究二叠氨基乙二肼的性能。

2 实验

2.1 试剂与仪器

药品: 乙二醛(40%)、叠氮化钠、*N,N*-二甲基甲酰胺、盐酸羟胺、氢氧化钠均为分析纯, 氯气, 自制。

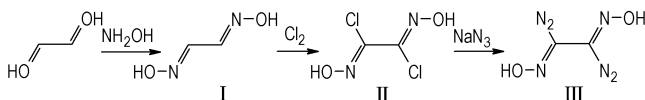
收稿日期: 2013-12-13; 修回日期: 2014-02-06

作者简介: 王小军(1981-), 男, 在读博士, 工程师, 主要从事含能材料制备研究。e-mail: 598441523@qq.com

仪器: DZF-6020 真空干燥箱, 熔点仪, Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪(瑞士), PE-2400 型元素分析仪, 瑞士 BRUKEP 公司 AV500 型(300MHz)超导核磁共振仪。

2.2 合成路线

二叠氨基乙二肼合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

2.2.1 乙二肼(I)合成

在 500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入氢氧化钠 11 g, 蒸馏水 30 mL, 启动搅拌, 降温至 0 °C, 分批缓慢加入盐酸羟胺 27.8 g。充分溶解后, 缓慢滴加 40% 乙二醛溶液 22.8 mL, 反应 30 min 后, 升温至室温, 保温 12 h, 过滤, 用 30 mL 冰水淋洗, 真空干燥, 得白色粉末乙二肼 13.8 g, 收率 78%, m. p: 174 ~ 176 °C。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ : 7.74, 11.59; ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ : 146; 元素分析(%) C₂H₄N₂O₂ 实测值(计算值): C27.01(27.28), H4.7(4.58), N31.5(31.81)。

2.2.2 二氯乙二肼(II)合成

500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入乙二肼 50 g, 水 100 mL, 启动搅拌, 缓慢加入浓盐酸 25 mL, 待乙二肼全部溶解后反应体系降温至 -10 °C。

缓慢通入氯气 30 min, 随后迅速通入氯气约 4 h, 反应体系呈黄色时停止反应。过滤, 水洗, 真空干燥, 得二氯乙二肟 30.8 g, 得率 34.6% (特殊说明: 此步反应得率偏低是因为反应过程中所需的氯气为自制, 氯气的供应不及时, 导致得率偏低), m. p: 205 ~ 206 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 13.12; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 131.1; 元素分析 (%) C₂H₂Cl₂N₂O₂ 实测值 (计算值): C 15.63 (15.30), H 1.24 (1.28), N 17.47 (17.85)。

2.2.3 二叠氨基乙二肟 (III) 合成

将带有温度计和搅拌器的 250 mL 三口烧瓶装在水浴上, 加入二甲基酰胺 (DMF) 100 mL, 二氯乙二肟 7.84 g, 开启搅拌使二氯乙二肟完全溶解。将三口瓶冷却至 0 °C 左右时, 开始分批加入叠氮化钠 8.4 g, 约 30 min 加完叠氮化钠。0 °C 保温 60 min。将反应液倾倒在 100 mL 的去离子水中, 析出沉淀, 过滤。滤饼再用 200 mL 的去离子水洗涤一次, 自然晾干得到二叠氨基乙二肟 6.9 g, 收率 81.3%, m. p: 182 ~ 184 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 12.06; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 136.7; IR (KBr), ν/cm⁻¹: 3218, 2173, 2120, 1622, 1364, 1285, 1015, 928, 855, 749。元素分析 (%) C₂H₂N₈O₂ 实测值 (计算值): C 14.36 (14.12), H 1.45 (1.19), N 66.04 (65.88)。

3 结果与讨论

3.1 反应介质对叠氮化影响

在 0 °C 下摩尔比为 $n(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 2.59$, 叠氮化反应时间为 2 h (在此条件下 NaN₃ 稍过量, 保证二氯乙二肟能全部参加反应), 选取 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为反应介质, 考察反应介质对叠氮化收率的影响, 结果见表 1。

表 1 反应介质对得率的影响

Table 1 Effect of reaction medium on the yield of title compound

reaction medium	DMF	NMP
yield/%	81.3	75.8
purity/%	98.5	98.2

由表 1 可以看出, 在相同的条件下, 以 DMF 为反应介质体系中, 目标产物得率和纯度明显高于 NMP 为介质的反应体系, 这是因为极性非质子溶剂 DMF

的变为 $\text{H}-\overset{\text{O}^-}{\text{C}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}-\text{CH}_3$, 分子结构中带正电荷的部分因甲基的空间作用而被遮盖, 而氧原子上的负电荷则被充分暴露^[4]。通过溶剂分子的电子排斥作用, 有利于亲核负离子 N₃⁻ 的进攻, 因而二氯乙二肟与叠氮化钠在 DMF 溶剂中反应得率较高。

3.2 反应温度对叠氮化影响

在反应介质为 DMF, 料比为 $n(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 2.59$, 叠氮化反应时间为 2 h 条件下, 考察反应温度对叠氮化收率的影响。结果见图 1。

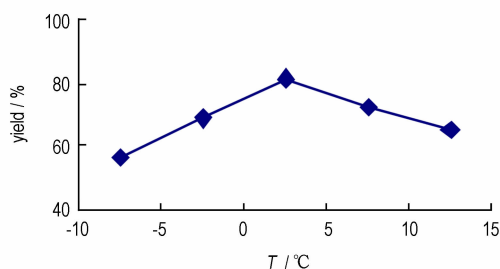


图 1 反应温度对收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on yield

从图 1 可以看出, 反应在 0 °C 以下得率较低, 随着温度升高得率增多, 当温度高于 5 °C 时得率逐渐降低。这可能是因为当温度较低时, 反应速率低, 反应不完全。当温度高于 5 °C 时, 反应过程中产生大量副产物, 导致得率降低, 故在叠氮化反应过程中适宜的温度为 0 °C。

3.3 性能测试

利用二叠氨基乙二肟的实际密度和生成焓, 采用 VLW 方程^[5] 计算其爆速。对二叠氨基乙二肟的感度进行测试。撞击感度按照 GJB5891.22-2006^[6] 测试, 测试条件: 40 mg 落锤, 装药 20 mg, 以 50% 发火高度表示^[6]。摩擦感度按照 GJB5891.24-2006^[7] 测试, 测试条件: 20 mg 样品, 摆角 70 °C, 1.23 MPa。

二叠氨基乙二肟与其它常见炸药的爆炸性能对比见表 2。

表 2 二叠氨基乙二肟与其它起爆药性能对比

Table 2 Performance of diazidoglyoxime and some explosives

explosives	density /g · cm ⁻³	decomposition temperature /°C	impact sensitivity /cm	friction sensitivity /%	velocity /m · s ⁻¹
DAG	1.82	170.5	17.5	36	8420
PbN ₃	4.71	312.3 ^[8]	20.3 ^[8]	64 ^[9]	5300 ^[8]
LTNR	1.5	266.1 ^[8]	37.9 ^[8]	70 ^[10]	5200 ^[9]

Note: LTNR is lead styphnate. DAG is Diazidoglyoxime.

从表 2 可以看出,二叠氨基乙二醇的撞击感度 H_{50} 为 17.5 cm,摩擦感度爆炸概率值 36%,与 PbN_3 和 LTNR 相当,且分子中不含重金属元素,其很有可能作为新型环保型绿色起爆药。

4 结 论

以乙二醛和盐酸羟胺为起始原料,经加成、氯化、叠氮化反应合成了二叠氨基乙二醇,并以元素分析,核磁等手段对结构进行表征。确定了较佳的叠氮化反应条件,反应介质为 DMF,反应温度为 0 °C,测定了二叠氨基乙二醇的撞击感度 H_{50} 为 17.5 cm,摩擦感度爆炸概率 36%,与 PbN_3 和 LTNR 相当,其有望成为不含重金属的新一代起爆药。

参考文献:

- [1] 孙艳苓, 颜冬林, 朱顺官, 等. 5,5-偶氮四唑锌的合成及表征[J]. 含能材料, 2012, 22(3): 297-301.
SUN Yan-ling, YAN Dong-lin, ZHU Shun-guan, et al. Synthesis and characterization of zinc 5,5-azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 22(3): 297-301.
- [2] Dennis Fischer, Thomas M. klapotke, Jorg Stierstorfer. Synthesis and characterization of guanidinium difluoriodate $[C(NH_2)_3]^+[IF_2O_2]^-$ and its evaluation as an ingredient in agent defeat weapons[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2011, 637(6): 660-665.

- [3] Niko Fischer, Dennis Fischer, Thomas M. klapotke, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5-bistetrazole-1,1-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 20418-20422
- [4] 王乃兴, 李纪生. 2,6-二氨基吡啶与苦基氯的反应历程研究[J]. 合成化学, 1994, 2(2): 163-168.
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Research on the mechanism of the reaction of 2,6-diaminopyridine with picryl chloride[J]. *Chinese Journal of Synthesis Chemistry*, 1994, 2(2): 163-168.
- [5] 龙新平, 何碧, 蒋小华, 等. 论 VLW 状态方程[J]. 高压物理学报, 2003, 17(4): 247-251.
LONG Xin-ping, HE Bi, JIANG Xiao-Hua, et al. Discussions on the VLW equation of state[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003, 17(4): 247-251.
- [6] GJB5891.22-2006. 火工品药剂试验方法-机械撞击感度测定法[S]
- [7] GJB5891.24-2006. 火工品药剂试验方法-摩擦感度测定法[S]
- [8] 蒋荣光. 起爆药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 45-105.
JIANG Rong-guang. Initiating Explosive[M]. Beijing: Press of Weapon Industry, 2006: 45-105.
- [9] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [10] 盛涤伦, 马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 161-164.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161-164.

Synthesis and Characterization of Diazidoglyoxime

WANG Xiao-jun^{1,2}, SU Qiang^{1,2}, ZHANG Guang-yuan^{1,2}, WANG Xia¹, WANG Jun-feng²

(1. Research Institute of Gan Su Yin Guang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China; 2. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Diazidoglyoxime was synthesized using solution glyoxal (40% w/w in H_2O) and hydroxylammonium as starting materials through substitution, chloration and nitrine reaction. Its structure was characterized by IR, elemental analysis and NMR. Results show that the impact sensitivity H_{50} is 17.5 cm, and the friction sensitivity is 36%. Based on the study of effects of the nitrine reaction, the optimal reaction conditions were determined as following: reaction medium is dimethyl formamide, reaction temperature 0 °C, and the yield of nitrine reaction 81.3%.

Key words: organic chemistry; energetic materials; diazidoglyoxime; synthesis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.005