

文章编号: 1006-9941(2015)05-0424-04

富氮化合物 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成工艺

王小军^{1,2}, 苏强^{1,2}, 张晓鹏¹, 王俊峰², 张春源², 王霞¹, 尚凤琴¹, 金韶华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、成环、成盐反应制备了 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50)。采用元素分析, 核磁对其结构进行表征, 并进行了撞击感度和摩擦感度测试。研究了反应温度、保温时间、保温温度对关键中间体 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物 (BTO) 收率影响, 以及羟胺水溶液浓度对 TKX-50 收率影响。结果表明, TKX-50 的撞击感度 H_{50} 为 41 cm, 摩擦感度爆炸百分数为 0%。羟胺水溶液较佳浓度为 50%, 成环的较佳反应条件为: 反应温度 0~5 °C, 保温时间 12 h, 保温温度 20~25 °C。

关键词: 含能材料; 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50); 合成; 感度

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.004

1 引言

寻求能量高、感度低的高能量密度化合物是含能材料永恒的追求目标。富氮化合物的高氮低碳氢含量特性不仅能提高材料的密度, 而且易于实现氧平衡的双重效应^[1-2]。高氮化合物的主要分解产物是清洁的氮气, 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、气体发生剂等领域获得广泛的应用^[3]。2010 年德国慕尼黑大学 Niko Fischer^[4] 以 5,5'-联四唑为原料成功合成 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50), 计算其爆速为 $9698 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 撞击感度为 20 J, 摩擦感度为 120 N 与 RDX 相当, 而 CL-20 爆速为 $9455 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 感度比 CL-20 低, 被认为是 RDX 的最理想替代品。毕福强等^[5] 制备了具有较好溶解性的 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐, 使之与盐酸羟胺发生复分解反应合成了 TKX-50。但该方法使用的氢氧化锂价格昂贵, 增加了目标产品的制备成本。为此, 本研究借鉴 Niko Fischer 合成 TKX-50 方法^[4], 以价格低廉的乙二醛水溶液 (w/w 40%) 和盐酸羟胺为起始原料, 合成出制备 TKX-50 的关键中间体 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物, 以盐酸羟胺和氢氧化钠配制不同浓度的羟胺水溶液, 探讨了 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 合成的最佳工艺条件, 测试了

TKX-50 的撞击感度特性落高与摩擦感度爆炸百分数。

2 实验部分

2.1 实验仪器, 试剂及测试方法

盐酸羟胺, 天津光复精细化工研究院, 40% 乙二醛水溶液, 天津市大茂化学试剂厂, 叠氮化钠, 青岛雅各化学试剂厂, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 菏泽万泰化工有限公司, 乙醚, 东莞益豪化工有限公司, 氢氧化钠, 天津光复精细化工研究院, 以上试剂均采用分析纯, 氯化氢气体, 高纯, 大连大特气体有限公司, 氯气, 高纯, 青海盐湖工业股份公司。

南京天利 DZF-6020 真空干燥箱, 北京恒奥德 HARX-4 型熔点仪, 美国 PE-2400 型元素分析仪, 瑞士 BRUKER 公司 AV300 型 (300MHz) 超导核磁共振仪。

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》602.2 爆炸概率法, 采用 WL21 型撞击感度测试仪测定 TKX-50 的撞击感度特性落高, 药量 35 mg, 落锤量 2 kg。

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》中摩擦感度测试方法 602.1 爆炸概率法, 采用 WM21 型摩擦感度仪测试 TKX-50 的爆炸概率, 测试条件为: 药量 20 mg, 摆锤 2 kg, 90° 摆角, 表压 3.92 MPa。

2.2 实验原理

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵合成路线如 Scheme 1 所示。

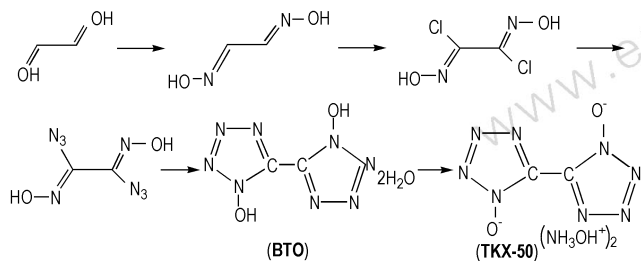
2.2.2 乙二肟合成^[6]

在 500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入

收稿日期: 2014-01-07; 修回日期: 2014-09-22

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

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, 得白色粉末乙二肟 13.8 g, 收率 78%, m. p. 174 ~ 176 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 74, 11.59; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 146; Anal. calcd for C₂H₄N₂O₂: C 27.28, H 4.58, N 31.5, O 31.81; found C 27.01, H 4.7, N 31.5。



Scheme 1

2.2.3 二氯乙二肟合成^[7]

500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入乙二肟 50 g, 水 100 mL, 启动搅拌, 缓慢加入浓盐酸 25 mL, 待乙二肟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 5 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, 收率 34.6%, 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; Anal. calcd for C₂H₂Cl₂N₂O₂: C 15.30, H 1.28, N 17.85; found C 15.63, H 1.24, N 17.4。

2.2.4 二叠氨基乙二肟合成

将带有温度计的 250 mL 三口烧瓶装在冰浴中, 加入 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; Anal. calcd for C₂H₂N₈O₂: C 14.12, H 1.19, N 65.88; found C 14.36, H 1.45, N 66.04。

2.2.5 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物合成

250 mL 带有温度计的三口烧瓶固定在冰盐浴中,

加入乙醚 200 mL, 二叠氨基乙二肟 4.25 g, 开启搅拌使料液完全混合均匀。降温冷却至 0 ~ 5 °C 时, 通入 HCl 气体, 气体通入时间约 5 h, 此时乙醚溶液达饱和状态; 密封四口瓶, 升温至室温, 保温 12 h。用旋转蒸发器除去乙醚溶液, 加入 250 mL 水洗涤, 过滤除去不溶物, 蒸馏除去水, 得到无色的 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物 3.1 g, 收率 70%, m. p. 210 ~ 211 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 6.78; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 135.7; Anal. calcd for C₂H₆N₈O₄: C 11.65, H 2.93, N 54.36; found C 12.02, H 2.82, N 54.03。

2.2.6 5,5'-联四唑-1,1'-二氧化二羟铵合成

250 mL 带温度计的三口烧瓶固定在水浴中, 向三口烧瓶中加入水 100 mL, 5,5'-联四唑-1,1'-二醇二水合物 4 g, 开启搅拌, 升温至 50 °C 使料液完全混合均匀。加入羟胺水溶液 (50%, w/w) 2.64 g, 羟胺加完缓慢降至室温, 过滤, 滤饼用冷水洗涤。自然晾干得到无色的 5,5'-联四唑-1,1'-二醇二羟铵晶体 3.72 g, 收率 81.2%, m. p. 220 ~ 221 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 9.65 (s, 8H, NH₃OH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 135 (CN₄)₂; Anal. calcd for C₂H₈N₁₀O₄: C 10.17, H 3.41, N 59.31; found C 10.49, H 3.61, N 59.30。

3 结果与讨论

3.1 氯化氢气体通入温度对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物收率影响

以乙醚为反应介质, 保温温度 20 ~ 25 °C, 保温时间 12 h, 考察氯化氢气体通入温度对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物的影响。实验结果如图 1 所示。

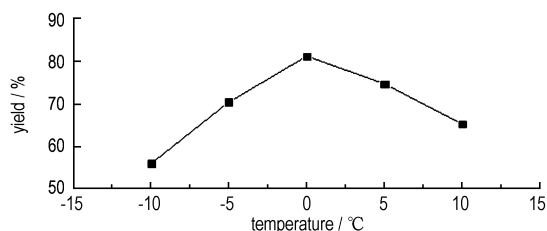


图 1 反应温度对 BTO 收率影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on yield of BTO

从图 1 可以看出, 0 °C 以下收率较低, 随着氯化氢气体通入温度由 -10 °C 升高到 0 °C, 收率由 54.8% 升高到 81.6%, 当温度高于 5 °C 时收率又逐渐降低。这是因为当温度较低时, 反应速率低, 反应不完全所

致,通过红外光谱对过滤出不溶于水的固体进行结构鉴定,断定为未参与反应的二叠氨基乙二醇。当温度高于 5 ℃时,反应过程中产生大量副产物,导致收率降低,故在成环反应过程中适宜的温度为 0~5 ℃。

3.2 保温时间对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物收率影响

以乙醚为反应介质,氯化氢气体通入温度 0~5 ℃,保温 20~25 ℃,考察保温时间对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物的影响,结果如图 2 所示。

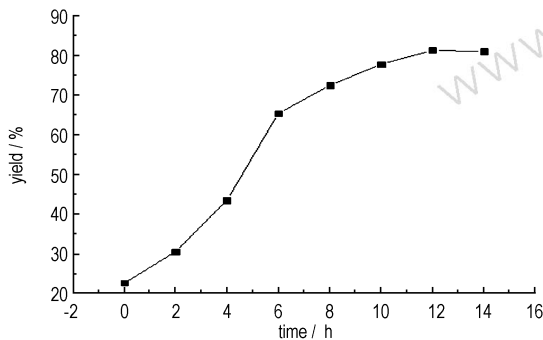


图 2 保温时间对 BTO 收率影响

Fig. 2 Effect of holding time on yield of BTO

从图 2 可以看出,保温时间少于 6 h 时,BTO 收率较低,随着保温时间的增加,保温 12 h 时,BTO 收率由 66.8% 增至 81.2%。当保温时间大于 12 h 后收率不再增加。这是因为保温时间过短时,原材料二叠氨基乙二醇转化不完全,故在成环反应过程中适宜的保温时间为 12 h。

3.3 保温温度对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物收率影响

以乙醚为反应介质,保温时间 12 h,氯化氢气体通入温度 0~5 ℃,考察保温温度对 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物的影响。实验结果如图 3 所示。

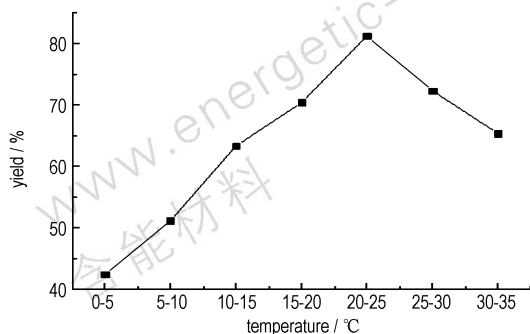


图 3 保温温度对 BTO 收率影响

Fig. 3 Effect of holding temperature on yield of BTO

从图 3 可以看出,随着保温温度升高,5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物收率逐渐增多,当保温温度在 20~25 ℃时收率最高,达到 82.5%。当保温温度大于 25 ℃时,收率逐渐下降,这可能是因为温度高于 25 ℃时,反应过程中产生副产物,导致收率降低。在 BTO 重结晶过程中发现有难溶于水的固体产生,目前还未对此物质结构做出鉴定,故在成环反应过程中适宜的温度为 20~25 ℃。

3.4 羟胺水溶液浓度对 TKX-50 收率影响

配置 10%、20%、30%、40%、50%、60% 六种不同浓度的羟胺水溶液,在反应温度 50 ℃,反应时间 1 h 时,考察羟胺水溶液浓度对目标产品 TKX-50 收率影响,结果如图 4 所示。

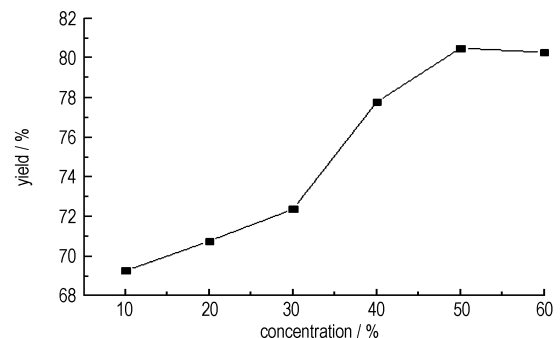


图 4 羟胺水溶液浓度对 TKX-50 收率影响

Fig. 4 Effect of concentration of hydroxylamine on yield of TKX-50

从图 4 可以看出,随羟胺水溶液浓度由 10% 增加到 50%,目标产品 TKX-50 的收率由 69.3% 增至 81.2%,当羟胺水溶液浓度由 50% 增加到 60% 时,目标产品收率有缓降趋势,这是由于羟胺水溶液浓度较高时,体系较粘稠,在相同反应体系中,影响了传质效果。故在成盐反应过程中选择 50% 的羟胺水溶液。

3.5 性能测试

对目标产品及 RDX、 β -HMX、 ϵ -CL-20 (样品均为甘肃银光化学工业集团有限公司自制) 进行撞击感度与摩擦感度测试,结果如表 1 所示。

表 1 TKX-50 与其它炸药性能对比

Table 1 Performance of TKX-50 and some explosives

performance	RDX	HMX	CL-20	TKX-50
impact sensitivity (H_{50}) / cm	38	32	18	41
friction sensitivity / %	80	100	100	0

从表 1 可以看出,TKX-50 撞击感度特性落高为

41 cm,感度比 RDX、HMX 及 CL-20 均低,摩擦感度爆炸百分数为 0%,均比目前使用的 RDX、HMX 及 CL-20 炸药摩擦感度低,以此判断 TKX-50 很有可能是一种低易损高能炸药,在后续研究中将对其它性能做全面测试。

4 结 论

以 40% 的乙二醛和盐酸羟胺为原料,通过取代、氯化、叠氮化、成环、成盐五步法合成了 TKX-50,以红外光谱、核磁、元素分析对 TKX-50 进行了结构表征。研究成环的较佳工艺条件为 HCl 通入温度为 0~5 °C,保温温度 20~25 °C、保温时间 12 h,成盐反应所使用羟胺水溶液较佳浓度为 50%。测试了 TKX-50 的感度性能,结果表明其撞击感度 H_{50} 为 41 cm,摩擦感度爆炸百分数为 0%,比目前装备武器的 RDX、HMX 炸药感度均低。

参考文献:

- [1] 周阳,龙新平,王欣,等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料, 2006, 14 (04): 315-320.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (4): 315-320.
- [2] 阳世清,徐松林,黄亨健,等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-537.
- [3] 李玉川,庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 1-8.
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all nitrogen ultrahigh energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2012, 35(1): 1-8.
- [4] 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.
- [5] 毕福强,肖川,许诚,等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylam monium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22 (2): 272-273.
- [6] 何伟,张同来,张建国,等. 3, 4-二氨基乙二肟 (DAG) 的制备、晶体结构及热行为[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 184-187.
HE Wei, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal behavior of diaminoglyoxime [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 184-187.
- [7] 毕福强,王伯周,王锡杰,等. 1, 4-二硝基呋唑并 [3, 4-b] 哌嗪 (DNFP) 的合成[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 537-540.
BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Synthesis of 1, 4-dinitrofurazano [3, 4-b] piperazine (DNFP) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 537-540.

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

WANG Xiao-jun^{1,2}, SU Qiang^{1,2}, ZHANG Xiao-peng¹, WANG Jun-feng², ZHANG Chun-yuan², WANG Xia¹, SHANG Fen-qin¹, JIN Shao-hua²

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

Abstract: The dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole -1,1'-diolate (TKX-50) was synthesized using solution glyoxal (40% w/w in H₂O) and hydroxylammonium as starting materials by substitution, chloration, nitrine reaction, ring formation reaction, and salt formation reaction. Its structure was characterized by elemental analysis and NMR, and its impact sensitivity and friction sensitivity were studied. The effects of reaction temperature, holding time and holding temperature on yield of 5,5'-bistetrazole -1,1'-diolate (BTO), and the effect of concentration of hydroxylamine on yield of TKX-50 were discussed. Results show that the impact sensitivity H_{50} for TKX-50 is 41 cm, and its friction sensitivity is 0%. The optimal reaction condition are as following: reaction temperature 0-5 °C, holding time 12 h, holding temperature 20-25 °C, when the concentration of hydroxylamine is 50% (w/w in H₂O).

Key words: energetic materials; dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole -1,1'-diolate (TKX-50); synthesis; sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.004