

离子交换法合成三氨基胍叠氮酸盐

余天祥

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

杨海鸥 李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 三氨基胍叠氮酸(TAZ)分子中的含氮量高达85.7%,燃烧分解时不仅 $-N_3$ 可释放367kJ/mol的键能,而且放出大量的氮气,是一个提高比冲、降低燃烧温度的理想的推进剂两组合分之一。以氰基胍、叠氮化钠、甲醇、硝酸、水合肼为基本原料,先合成三氨基胍硝酸盐(TAGN),再采用离子树脂交换法将TAGN转化为TAZ,探索了提高TAZ产率的途径,并通过红外、质谱、元素分析鉴定了TAGN和TAZ的结构。

关键词 离子交换 三氨基胍叠氮酸盐(TAZ) 三氨基胍硝酸盐(TAGN) 阳离子交换树脂

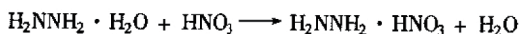
中图分类号 O647.316 O625.66

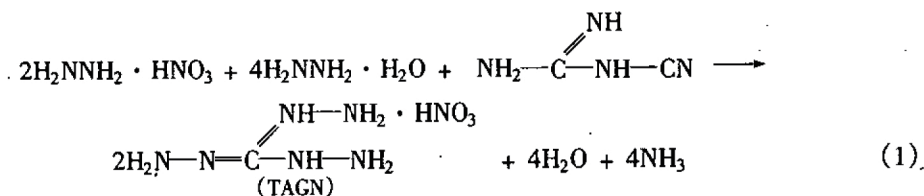
1 引言

80年代以来,有机叠氮化合物逐渐成为新型含能材料研究和发展的热点^[1],因这类化合物分子中的 $-N_3$ 在250℃左右迅速分解,放出367kJ/mol的键能,不仅加快推进剂的燃速,提高比冲,而且由于生成大量氮气,可降低炮膛和火箭燃烧室的温度和烧蚀。因此,具有正生成热,N和H含量高的推进剂成为重要的发展方向,其中N含量高达85.7%的TAZ尤具吸引力,其 ΔH_f 为414kJ/mol,比冲为1094J/g,而燃烧温度仅2935℃,是一个很理想的推进剂两组合分之一,与适当的氧化剂匹配将会使推进剂的比冲进一步提高。

关于TAZ的制备国外已有研究。Dow化学公司^[2]曾用甲醇从 NaN_3 和硫酸三氨基胍 $[(TAG)_2H_2SO_4]$ 的水溶液制得TAZ,产率70%,氮含量83.06%,含有微量的 Na_2SO_4 ;该公司^[3]后来用 HN_3 的水溶液与在水中新制备的游离态TAG反应,新制得产品含氮量为84.4%~85.7%,但放于空气中,其含氮量却降至83.06%,说明产物不够稳定。1988年美国的Bracuti等^[4]认为该反应关键在于水的影响,于是发展了无水阳离子交换法,得到理想的产品,但未报道具体的工艺和收率。本工作研究非水阳离子交换法合成TAZ。实验选择三氨基胍硝酸盐(TAGN)作母体,用非水阳离子交换法,通过下述反应合成了TAZ:

$CH_5N_6 \cdot HNO_3 + NaN_3 \rightarrow CH_5N_6 \cdot HN_3 + NaNO_3$ 由于国内不生产TAGN,我们用硝酸胍、水合肼与氰基胍按下式反应进行制备^[5]:





2 实验部分

2.1 仪器与试剂

意大利 1106 自动元素分析仪, 日本 408IR 红外光谱仪, VG707E-HF 磁质谱和 VG ZAB-HF-3F 磁质谱仪(快原子法: FB), 上海分析仪器厂熔点测定仪(温度计未校正)。

甲醇为分析纯, 并参照文献[6]脱水, 其它试剂均为化学纯。

2.2 树脂的处理

本实验分别使用下述三种强酸性苯乙烯磺酸阳离子交换树脂($\text{P} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H}$, 以下用 P-SO₃H 表示)进行对比实验: ① 上海产 732 型(7% 交联); ② 淄博产 732 型(7% 交联); ③ 南开大学产(4% 交联)。

树脂经常规处理后, 用 10% HCl 浸泡, 上柱, 再用 10% HCl 淋洗, 然后用蒸馏水洗至无氯离子, 抽干, 定容, 使之在 2~2.7 mol/g(湿)的范围内。

2.3 TAGN 的制备

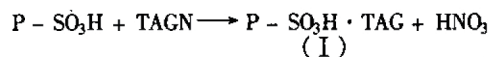
根据反应式(1), 第一步合成的硝酸胍未离析, 就直接与氰基胍反应以制备 TAGN, 收率 70%, 产物的熔点: 216~218°C。

IR 谱(cm^{-1}): 3350, 3200(γ N-H), 1690(γ C=N), 1620(γ N-H), 1394, 1335, 1130, 945, 820。

元素分析(%): CH₉N₇O₃ 计算值 C, 7.19; H, 5.40; N, 58.70; 测定值 C, 7.25; H, 5.51; N, 58.50。所有数据都与 TAGN 的化学组成和结构相符。

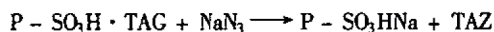
2.4 P-SO₃H·TAG^①的制备

用饱和的 TAGN 蒸馏水溶液淋洗已定容的 P-SO₃H 树脂, 流速约 1 ml/min, 然后依次用蒸馏水、甲醇、无水甲醇淋洗, 交换后得树脂 P-SO₃H·TAG (I)。



2.5 TAZ 的制备

用 I 制备 TAZ 有室温下在柱上操作和在烧瓶中加热反应两种方法, 其反应机理相同:



2.5.1 在室温下柱上操作

在氩气保护、全封闭条件下用 NaN₃/无水甲醇在柱上对 I 进行淋洗, 流速 1 ml/min。淋出液用旋转蒸发器(<40°C)浓缩, 在真空泵上抽干后, 称重, 或重结晶。以进一步纯化。

① 注: TAG——非水条件下游离在氨基胍

所得 TAZ 的 IR 谱(cm^{-1}): 3350, 3200(γ N-H), 2000(γ N₃), 1670, 1605, 1330, 1130, 940 处有吸收峰, 混有 NaN₃ 的 TAZ 样品, 其 IR 谱在 2015 cm^{-1} 处有吸收峰。

元素分析(%): CH₉N₉ 计算值 C, 8.16; H, 6.12; N, 85.71; 测量值 C, 8.58; H, 5.86; N, 85.64。所得数据与 TAZ 的化学组成和结构相符。

2.5.2 在烧瓶中加热反应

将 I 移至烧瓶中, 真空干燥 8h, 称重后再与 NaN₃、无水甲醇在反应瓶中加热至 60~65℃, 通氩气保护, 在冷凝管外接干燥管, 反应 1~2h, 然后加入无水甲醇至 50ml, 冷却, 倾出清液, 用无水甲醇洗树脂两次, 其甲醇混合液于旋转蒸发器中蒸干(<40℃), 由真空泵抽 4h 后称重, 或重结晶以进一步纯化。IR 谱与 2.5.1 相似, 元素分析(%): 测定值 C, 8.37; H, 5.93; N, 85.60。m.p.: 185~187℃。MS(m/e): 105(m+1)。所有数据表明所得产物是 TAZ。

3 讨 论

3.1 树脂与 TAGN 的交换能力

TAGN 能很好地与 P-SO₃H 进行交换, 但并不完全, 交换后回收所有含 HNO₃ 的水液, 用标准碱滴定。计算表明, 交换率为 90% 左右, 见表 1。

表 1 TAGN 通过树脂后所得 TAG 的百分含量

	1	2	3
淄博	89	90.5	96
南开	93	88	96

注: 百分含量计算法为 $P-SO_3H \cdot TAG / (P-SO_3H \cdot TAG + P-SO_3H)$

交换后树脂中, 因含有少量的 P-SO₃H, 如果往 2.5 节所述的反应液中加入定量的无水甲醇再用标准碱溶液滴定, 发现每 30mmol 树脂 II 有约 1.6~3.7mmol 的 HN₃ 产生。

3.2 TAZ 制备中的问题

用 2.5.1 法制备 TAZ 时, 无论是增加还是减少 TAGN, 无论用小柱(长径比: 320mm/10mm)还是大柱(长径比: 200mm/20mm), 当 P-SO₃H·TAG:NaN₃ < 1:0.6 时, 以 NaN₃ 计收率均为 62%~65%(见表 2), 且质谱、IR 分析表明: 即使将产品以甲醇重结晶后也仍含有少量的 NaN₃。这可能由于柱上交换是一定值, 该法制得的产品中因含 NaN₃ 多, 给制备纯净的 TAZ 带来困难。若增加 P-SO₃H·TAG 和 NaN₃ 的比例, 可望减少产品中 NaN₃ 的含量, 这一想法由表 3 得以证实。结果表明, 当 P-SO₃H·TAG 和 NaN₃ 的比例增加到 1:0.5 时, 有利于 NaN₃ 的转化, 且柱上操作后, 易于重结晶得纯品 TAZ(IR 谱表明无 NaN₃ 的吸收峰)。但 TAZ 的收率仍不算很理想, 这是由于 NaN₃ 与 P-SO₃H·TAG 交换时, Na⁺ 与 P-SO₃⁻ 的亲合力没有 TAG 与 P-SO₃⁻ 的大, 这与文献[7]讨论相符, 即与水溶液中相似。在甲醇中, 树脂的亲合力与水化离子的半径成反比, 与电荷成正比, 对强离解离子交换剂来说, 遵循如下顺序: K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ > Li⁺ > H⁺。相当于 NH₄⁺ 的胍更易交换 H⁺, 而反过来 Na⁺ 交换胍就更困难。

表2 柱上交换制备 TAZ 的得率

Table 2. TAZ yield prepared by ion exchange in column

序号	P-SO ₃ H·TAG /mmol	TAGN /mmol	NaN ₃ /mmol	收率/% (以 NaN ₃ 计)
8-8	36	33	25	62.0
8-12	36	33	25	65.0
8-14	34	34	25	65.0
8-19	34	50	28	64.0
8-23	34	39	25	64.0
8-27	101	101	75	63.5

表3 P-SO₃H·TAG/NaN₃ 之比对 TAZ 的产率和纯度的影响Table 3 Effect of P-SO₃H·TAG/NaN₃ ratio on the yield and purity of TAZ

P-SO ₃ H·TAG/NaN ₃ /mmol	收率/% (以 NaN ₃ 计)	一次重结晶后 产物/g	m. p. /°C	IR 元素分析	一次重结晶 收率/%
1:0.56	76	0.5	185 ~ 187	✓ —	30
1:0.50	75	0.5	184 ~ 186	✓ ✓	31
1:0.38	73	0.4	184 ~ 186	✓ —	32

树脂 P-SO₃H·TAG 和 NaN₃/无水甲醇在柱上交换时,受温度影响大,且 NaN₃ 在无水甲醇中溶解度很小,约 1g/100ml(25°C),因此升高温度,减少溶剂,有利于加快反应。从表 4 可看出,P-SO₃H·TAG:TAGN:NaN₃ = 1:1:0.5 时,叠氮转化率较高,一次重结晶得 0.7g 纯品,但反应有时有反常现象,影响因素较多,如树脂干燥的程度,溶剂甲醇的处理等,使之难于控制。

表4 在烧瓶中于 60~65°C 离子交换制备 TAZ 的得率

Table 4 TAZ yield prepared by ion exchange in a flask under 60~65°C

P-SO ₃ H·TAG /mmol	TAGN /mmol	NaN ₃ /mmol	无水甲醇 /mmol	收率 /%
淄博 33	30	28	50	36.0
淄博 33	30	15	25	64.0
淄博 33	30	20	33	50.0
南开 30	30	15	25	73.0
南开 30	30	15	25	74.5

3.3 有关 TAGN 的回收

在 2.5.1 和 2.5.2 反应过程中,可得纯的 TAZ,实际收率(以 TAGN 计算)为 65% ~ 75%,尚有大量的 P-SO₃H·TAG 并未参与反应,为了回收 TAGN,曾尝试以 10% 的 NaNO₃ 溶液且过量二倍,在 50°C 下搅拌 3~6h,回收率仅 33.4% ~ 42.2%。这进一步证明 Na⁺ 交换胍较为困难。

4 结 论

4.1 用离子交换法柱上操作,当 $P-SO_3H \cdot TAG/NaN_3$ 的比例在 1:0.5 时,可得纯的 TAZ,产率为 75%,但甲醇用量较大。

4.2 利用 $P-SO_3H \cdot TAG$ (干)在无水甲醇中与 NaN_3 加热至 $60 \sim 65^\circ C$ 进行离子交换,也能得到纯的 TAZ,若严格控制实验条件,收率可达 70% 以上,将产品密封保存,可基本保持稳定。

4.3 为了进一步提高 TAZ 的产率,我们打算探索在非水条件下游离 TAG 与 HN_3 的反应,以期得到更好的合成方法。

参 考 文 献

- 1 李常青. 爆炸与冲击, 1992, 9(3): 280 ~ 288
- 2 Earl T, Niles (Dow, chemical co). US 3 321 494, 1967.
- 3 Bracuti A J. Triaminoguanidinum Azide Nitrate. AD-A 182 521, 1987.
- 4 Bracuti A J, et al. The Synthesis of Triaminoguanidinum Azide (TAZ). AD-A 199(60), 1988.
- 5 Daniel R, Satriana, et al. US 3 285 958, 1966.
- 6 李述文. 荡如霖编译. 实用有机化学手册. 上海科技出版社, 1981.
- 7 William R. Ion Exchange in Analytical Chemistry. Pergamon Press, 1970.

SYNTHESIS OF TRIAMINO GUANIDINE AZIDE BY ION-EXCHANGE

Yu Tianxiang

(Wuhan University, Wuhan 430072)

Yang Haiou Li Changqing

(Institute of Chemical Material, CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT Triaminoguanidine azide (TAZ) contains 85.7% of nitrogen in its molecule which release bond energy (367kJ/mol) and large amount of nitrogen gas while burning. TAZ, therefore is an ideal propellant fuel to enhance the specific impuls and decrease the combustion temperature. By using dicyandiamide, sodium azide, nitric acid, methanol, hydrazine hydrate as basic materials, TAZ was prepared via triaminoguanidine nitrate by the method of ion exchange and the approaches to increase the yield of TAZ were searched for. The products of TAZ and TAGN were determined by means of infrared spectrum, mass spectrum and elemental analysis.

KEYWORDS cation-exchange resin, ion exchange, triaminoguanidine azide, triaminoguanidine nitrate.