

文章编号: 1006-9941(2004)03-0155-03

3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成及其性能

岳守体, 阳世清

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 研究了低感度高氮化合物3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)的合成,并通过元素分析、IR、¹H NMR、¹³C NMR等对其结构进行表征和确认;测试了BTATz的部分理化性能,BTATz在钝感炸药和低特征信号推进剂极具应用潜力。

关键词: 有机化学; 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz); 合成; 性能; 高氮含能材料

中图分类号: O621.3; V512

文献标识码: A

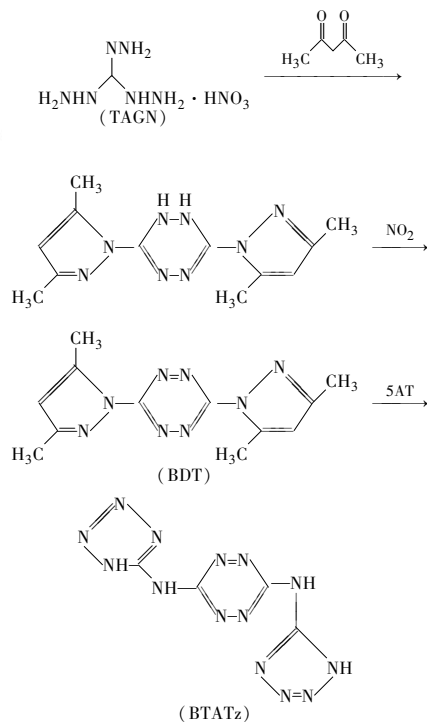
1 引言

四嗪、四唑类化合物,是继呋咱化合物后近几年国外研究较多的一类新型高氮化合物,其分子结构中含有大量的N—N和C—N键而具有很高的正标准生成焓,有别于传统的含能物质,其化学潜能主要来源于其正标准生成焓;同时分子结构中的低碳、氢含量不仅使其具有较高的氮含量而且更易达到氧平衡^[1]。这些高氮化合物作为推进剂组分,可以调节燃烧产物的平均分子量,有利于提高比冲;同时又可以减少推进剂的烟雾,是一类新型高氮含能材料。

3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)的显著特点是含氮量高、生成热高、燃气分子量低,具有高燃速、低压力指数的特点,热安定性和化学安定性好,撞击感度和摩擦感度低于RDX和HMX。美国Los Alamos实验室Hiskey等人^[2]将其作为新型高能钝感炸药进行了应用研究,还将其作为替代HMX和RDX的推进剂组分,研究了含有BTATz推进剂的燃烧性能^[3];美国海军武器水面中心将其应用于新型无烟灭火剂的研究^[4]。其合成迄今未见国内文献报道,本实验研究了其合成及其部分性质。

2 合成路线

采用水合肼和硝酸胍为起始原料合成三氨基胍硝酸盐(TAGN),再环化、氧化脱氢后得到3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BDT),进一步与5-氨基四唑(5AT)发生亲核取代得到目标化合物BTATz。反应路线如下:



收稿日期: 2003-09-10; 修回日期: 2004-02-05

基金项目: “NSAF”联合资助基金项目(10376042)

作者简介: 岳守体(1975-),男,在读硕士,主要从事有机合成及含能材料研究。e-mail: yueshouti_1975@sina.com

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Elementar Vario EL III 型元素分析仪; XCR-1 型显微熔点仪; Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪 (KBr 压片); Varian INOVA-300 型核磁共振仪 (溶剂 DMSO- d_6 , 内标 TMS); 上海天平仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪 (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 燃速测试仪; BSD-3 单段爆速仪; MBZ-1HGZ-1 型撞击感度仪。

水合肼、硝酸铵、乙酰丙酮、*N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、环丁砜、二甲基甲酰胺为分析纯; 硝酸胍、5-氨基四唑为化学纯。

3.2 实验步骤

3.2.1 TAGN 的合成

在装有温度计、回流冷凝器的 1 000 mL 的三口烧瓶中加入 200 mL 蒸馏水、150 mL 85% 的水合肼。磁力搅拌并加入 45 g 硝酸铵、67.5 g 硝酸胍, 同时升温使其溶解。当温度为 $80\sim 102\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 有大量气泡产生, 反应约 1 h 至不再产生气泡, 用冰水迅速冷却直至大量白色针状晶体产生, 过滤、冰水洗涤、干燥得 TAGN 72.5 g (以硝酸胍计算, 得率约 78%)。熔点: $216\sim 218\text{ }^\circ\text{C}$ 。

TAGN ($\text{CH}_9\text{O}_3\text{N}_7$) 元素分析 (%): 实测值 (计算值) C 7.328 (7.19), H 5.425 (5.43), N 58.78 (58.67); IR (cm^{-1}): 文献值^[5] 3 350, 3 200, 1 690, 1 620, 1 394, 1 335, 1 130, 945, 920; 实测值 3 318, 3 211 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1 684 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1 614 ($\delta_{\text{N-H}}$), 1 383, 1 127, 949。

3.2.2 BDT 的合成

称量 66.8 g (0.4 mol) TAGN 置于 1 000 mL 三口烧瓶中, 加入 400 mL 蒸馏水, 磁力搅拌、微热使其溶解; 量取 85 mL 乙酰丙酮, 控制滴加速度, 不断搅拌, 约 0.5 h 滴加完毕; 加热, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h; 冷却、过滤、水洗、干燥, 得淡黄色固体产物 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪约 45 g, 得率 83% (以 TAGN 计算), 此化合物容易在空气中氧化变为红色。

将上述 45 g 淡黄色产物搅拌溶解于 300 mL NMP 溶剂中, 持续通入 NO_2 气体 (为保证反应物氧化完全, NO_2 气体应过量, 与反应物的摩尔比约为 4 : 1)。反应 3~4 h 后, 剧烈搅拌排出多余气体, 过滤、冰水洗涤、干燥, 得红色粉末状固体 BDT 43 g, 得率为 96%。

BDT ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$) 元素分析 (%): 实测值 (计算值) N 41.25 (41.46), C 53.08 (53.32), H 5.285 (5.22); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3 441, 3 073, 1 682, 1 578, 1 483, 1 424, 1 274, 1 079, 970。

3.2.3 BTATz 的合成

在 1 000 mL 烧瓶中将 300 mL 环丁砜、40 g BDT 和 30 g 5AT 混合, 通入干燥的氮气; 缓慢加热到 $135\text{ }^\circ\text{C}$, 混合物从最初的橙色浆液逐渐变为黑色溶液, 保持温度, 反应一定时间后, 沉淀开始形成。再继续加热一定时间, 冷却至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 同时加入 50 mL DMF 防止环丁砜结晶。过滤, 用大量 DMF 洗涤, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干数天可得约 30 g 粗产物。将粗产物粉碎, 在 50 mL DMF 中加热沸腾 2 h 后, 冷却、过滤, 用 DMF 洗涤。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥三天, 可得约 18 g 红褐色产物。经测试, 熔点为 $264\sim 265\text{ }^\circ\text{C}$ 。

BTATz ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{14}$) 元素分析 (%): 实测值 (计算值) N 78.90 (79.02), C 19.42 (19.36), H 1.68 (1.62); IR (cm^{-1}): 3 420, 3 000, 1 617, 1 436, 1 127, 1 059, 983; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.4 (s, 2H, NH); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3.49 (s, 2H, NH); $^{13}\text{C NMR}$ (δ , ppm): 158.14, 151.04。

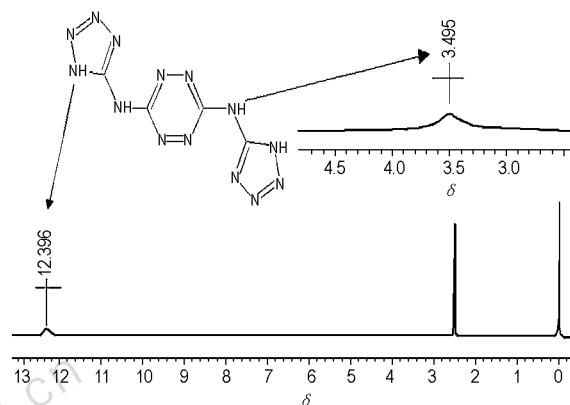


图 1 BTATz 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图 (DMSO- d_6 / CDCl_3)

Fig. 1 $^1\text{H NMR}$ spectra of BTATz

在其 $^1\text{H NMR}$ 谱图 (图 1) 中, 四唑环上 N—H 的化学位移在 12.4, 为一单峰; 由于—NH—上的氢与溶剂 DMSO- d_6 中的 D 发生交换, 而使活泼氢的讯号消失, 采用 CDCl_3 做溶剂, 在 3.49 附近出现的小包峰为仲胺的共振氢谱。目标产物的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱的 158.14、151.04 峰分别归属于四嗪环和四唑环的两个碳原子。

4 BTATz 的性能

BTATz 为红褐色固体, 熔点 $264\sim 285\text{ }^\circ\text{C}$, 密度 $1.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 撞击感度 H_{50} 为 $160\sim 200\text{ cm}$ (2.5 kg 落锤, 试样 100 mg), 爆速 $7\,520\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (密度为 $1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 燃速经测试为 $5.6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.1 MPa) 到 $75\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

(19 MPa),相应的压力指数计算为0.49。

BTATz的起始分解温度为260℃左右,DSC曲线上的分解峰温约320℃。BTATz的标准生成焓计算值+883 kJ·mol⁻¹,燃烧热为12 204.13 kJ·kg⁻¹。BTATz不溶于水、丙酮、乙腈、DMF等溶剂,可溶于DMSO、热苯等溶剂,与硝化棉、硝化甘油及常用催化剂等相容性好。

通过对含BTATz的固体推进剂能量性能的计算表明(计算条件为:①温度298.15 K;②燃烧室压强6.86 MPa;③环境压强0.1 MPa),BTATz单元推进剂的理论比冲为2137.3 N·s·kg⁻¹,特征速度为1347.9 m·s⁻¹,燃烧室温度为2 481.79 K。以BTATz部分代替AP或HMX,比冲和燃温都有所下降,但能降低燃烧产物中的HCl和H₂O,同时CO和H₂的含量有所下降。在HTPB/AP/Al(12/70/18)体系中,以BTATz代替Al粉,能量降低280 N·s·kg⁻¹,但燃温降低约920℃。

从BTATz性能数据可以看出,BTATz感度较低,爆速较高,热安定性和化学安定性好,具有高燃速低压力指数的特点,完全能够满足推进剂应用要求,可作为低特征信号推进剂高能添加剂材料之一,降低羽烟的红外辐射同时抑制二次燃烧,使推进剂综合性能水平有较大提高。

5 结论

(1)以水合肼和硝酸胍为起始原料,经四步反应合成出BTATz,通过元素分析、IR、¹H NMR和¹³C NMR对其结构进行表征和确认。

(2)完成了BTATz熔点、密度、DSC热分解、燃烧热、感度、爆速等性能测试,进行了相容性研究,为BTATz应用研究提供了基础数据。

(3)BTATz具有高生成焓、高含氮量、低燃气分子量、低感度以及高燃速低压力指数等特点,作为新型高氮含能材料具有广阔的应用潜力。

参考文献:

- [1] Hiskey M, Chavez D, Naud D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [A]. Proceedings of 27th International Pyrotechnics Seminar[C], July 16-21, USA, Colorado, 2000. 3-14.
- [2] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [P]. DE-2001-776133, 2001.
- [3] Hiskey M, Chavez D, Darrenl N. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts hereof [P]. US 6458227, 2002.
- [4] Yeu-Cherng Lu, Paul H Wierenga. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators [A]. Proceedings of Halon Options Technical Working Conference[C], 2000. 361-370.
- [5] 余天祥,杨发福,杨海鸥,等.三氨基胍叠氮酸盐的非水相合成研究[J].含能材料,2000,8(2):52-55.
YU Tian-xiang, YANG Fa-fu, YANG Hai-ou, et al. Synthesis of triaminoguanidium azide in non-aquious medium [J]. HANNENGCAILIAO, 2000, 8(2): 52-55.

Synthesis and Properties of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine

YUE Shou-ti, YANG Shi-qing

(College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: An insensitive explosive with high nitrogen content and high standard enthalpy of formation, 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine was synthesized using triaminoguanidine nitrate and 5-aminotetraazole as starting materials. This synthesis is a four-step process, including cyclization, oxidation and dehydrogenation followed by nucleophilic substitution. The structure of the obtained compound has been identified by IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra, and element analysis. Some important properties of BTATz have been determined and are as follows: density of 1.76 g·cm⁻³, melting point of 264~285℃, detonation velocity of 7 520 m·s⁻¹, combustion velocity of 5.6 mm·s⁻¹ (101 kPa), pressure exponent 0.49, exothermic peak temperature of 320℃ (DSC method). It is expected that BTATz might be promising in applying to insensitive explosives and low signature propellants.

Key words: organic chemistry; 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz); synthesis; property; high nitrogen energetic material