

文章编号: 1006-9941(2005)06-0362-03

3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的合成与表征

阳世清, 徐松林

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)为起始物,经取代反应合成了3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪(DATZ),产率95.3%,再经过氧蚁酸氧化得到四嗪类高氮低感度炸药——3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(DATZO₂),产率60.2%;利用IR、NMR、MS、元素分析和DSC等对其结构进行了表征和确认,并对合成反应条件进行了初步探讨,认为最佳反应条件为DATZ 1.12 g(0.01 mol),甲酸20 ml,双氧水4 ml,25℃反应1 h。

关键词: 有机化学; 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(DATZO₂); 合成; 表征; 高氮含能化合物

中图分类号: TQ560; O621

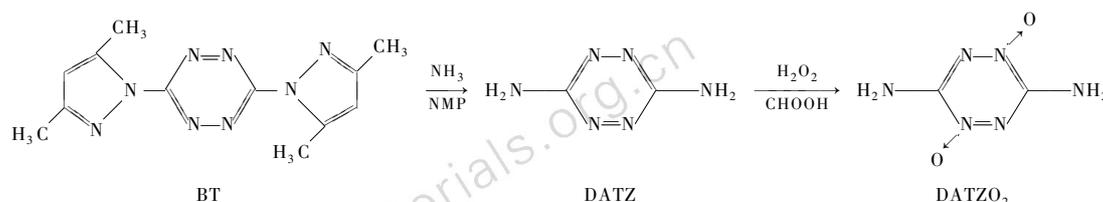
文献标识码: A

1 引言

传统的有机含能化合物分子结构中一般都含有硝基基团,其生成焓普遍较低,一般为负值或接近于零,所释放的能量主要来源于生成CO₂和H₂O的放热过程。高氮含能化合物的分子结构中含有大量的N—N和C—N键,具有高的正生成焓;分子中的高氮低碳、氢含量使其易达到氧平衡,且高氮含能化合物比一般的物质单位质量的产气量高。因此它们在新型气体发生剂、低特征信号推进剂、无烟烟火和高性能炸药等应用方面具有潜在优势^[1-5]。

3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物是不含硝基氧化基团的芳香环含能化合物,氮含量58.3%,生成焓+164 kJ·mol⁻¹,密度1.834 g·cm⁻³,临界直径小于6 mm,2.5 kg落锤H₅₀ 179 cm,爆轰能力强于TATB,是研究较早的四嗪类低感度炸药^[1,2,6-11]。

本文介绍了以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)为起始物,经两步反应制得3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的实验方法;通过IR、NMR、MS、元素分析和DSC等对目标化合物的结构进行了表征和确认,并对合成反应条件进行了探讨。其合成路线如下。



2 实验部分

2.1 仪器与试剂

98-1-c型控温电热套; DF-101S集热式恒温磁力搅拌器; Elementar Vario EL III型元素分析仪; Nicolet Avatar 360型红外光谱仪(KBr压片,扫描范围400~4000 cm⁻¹,分辨率0.5 cm⁻¹); Varian INOVA-300型

核磁共振仪(溶剂DMSO-d₆,内标TMS); XCR-1型显微熔点仪; 上海天平仪器厂CDR-1型差动热分析仪(升温速率10℃·min⁻¹)。

乙酰丙酮、无水甲酸(>98%)、二甲基亚砩(DMSO)为分析纯; 硝酸胍(>95% GN)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、浓硝酸、铜片与氨气为工业品; 80%水合肼由株洲化工厂生产; 90%双氧水为上海哈勃双氧水公司提供。

2.2 合成步骤

2.2.1 BT的合成

3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)的合成方法依照文献[12,13],产率达95%以上。

收稿日期: 2005-06-16; 修回日期: 2005-09-02

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院“NSAF”联合基金资助(10376042)

作者简介: 阳世清(1962-),男,副研究员,博士,主要从事含能材料、烟火技术等研究。e-mail: xsl_1217@163.com

2.2.2 DATZ 的合成

将 54 g (0.2 mol) BT 置于 200 ml NMP 溶剂中,常压下通氨气直至溶液澄清。

室温下,将上述澄清液加入 1 L 的反应釜中,搅拌,不加热,在大约 15 min 内,从储气瓶(0.85 MPa)将 NH_3 缓慢鼓泡通入反应液中,此时反应釜压力为 0.85 MPa 左右;加热至 100 $^\circ\text{C}$,此时反应釜压力升高至 2.2 MPa,继续搅拌反应 3~4 h 直至反应釜压力达到平衡,自然冷却到室温,混合液静置过夜,过滤、异丙醇冲洗、水洗、干燥得深红色晶体 DATZ 20.06 g,母液中加入 200 ml 异丙醇,静置,可得深红色粉末 DATZ 1.29 g,总产率为 95.3%。DATZ 不溶于水,微溶于 DMSO。DSC 表明 DATZ 在 230~232 $^\circ\text{C}$ 开始升华,分解峰值 345~347 $^\circ\text{C}$;元素分析(%), $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6$ 计算值 C 21.44, H 3.57, N 74.99;实测值 C 21.85, H 3.64, N 74.49。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3363, 3313, 3175(N—H), 2356, 1633, 1492, 1384, 1112, 1065, 936(C—N), 860(— NH_2), 590, 492。Ms: m/z 112(M^+), ^1H NMR(DMSO- d_6 , δ): 6.67(s, 4H)。

2.2.3 DATZO₂ 的合成

将 1.12 g(0.01 mol) DATZ 加入 20 ml 无水甲酸中,油浴加热直至变为澄清溶液,自来水冷却至室温,加入 90% 双氧水 4.0 ml(0.15 mol), 25 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应, 30 min 后,溶液变混浊,产物从溶液中析出,将混合物在室温下静置过夜,过滤、水洗、干燥得亮红棕色晶体 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物 0.867 g,产率 60.2%,母液静置有少量产物析出。3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物不溶于水和甲酸,微溶于 DMSO, DSC 起始分解温度 220~220 $^\circ\text{C}$,分解峰值 265~267 $^\circ\text{C}$,文献值 266 $^\circ\text{C}$ ^[2]。元素分析(%), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$ 计算值 C 16.67, H 2.80, N 58.32;实测值 C 16.43, H 2.48, N 57.82。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3410, 3293, 3133(N—H), 1613, 1520, 1377, 1311(—N—O), 1052(C—N), 750(— NH_2), 469; Ms: m/z 144(M^+), ^1H NMR(DMSO- d_6 , δ): 7.17(s, 4H), ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , δ): 146.2。

3 反应条件探讨

为找出较佳反应条件,提高产率,我们考察了反应时间、反应温度、氧化剂用量及反应物配比等反应条件对 DATZ 氧化生成 DATZO₂ 产率的影响。

3.1 反应时间对产率的影响

DATZ 1.12 g(0.01 mol), 甲酸 20 ml, 双氧水

4 ml, 30 $^\circ\text{C}$ 下反应,改变反应时间,实验结果见图 1。由图 1 可见,本反应时间以 1 h 为宜。

3.2 反应温度对产率的影响

反应时间 1 h,其它反应条件同 3.1,考察反应温度对产率的影响,实验结果见图 2。由图 2 可看出,反应温度过高或过低对反应均不利,合适的反应温度为 25 $^\circ\text{C}$ 。

3.3 氧化剂用量对产率的影响

反应时间 1 h,其他反应条件同 3.1,考察氧化剂双氧水用量对产率的影响,实验结果见图 3。从图 3 可看出,氧化剂用量过多或过少对反应均不利,其合适的用量为 4 ml。

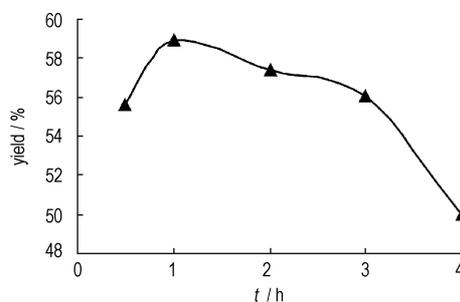


图 1 反应时间对产率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the yield

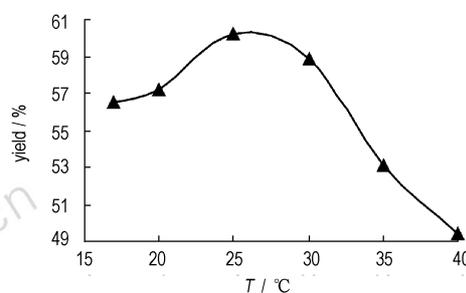


图 2 反应温度对产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield

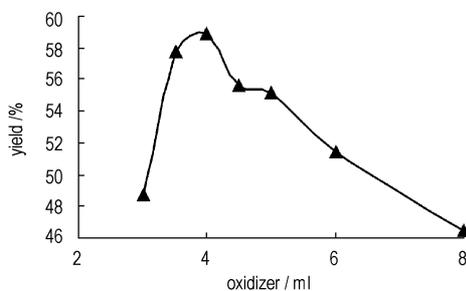


图 3 氧化剂用量对产率的影响

Fig. 3 Effect of oxidizer quantity on the yield

3.4 反应物比对产率的影响

反应温度 30 $^\circ\text{C}$, 反应时间 1 h, 固定甲酸用量

20 ml,考察 DATZ 加入量对产率的影响,双氧水用量与 3.1 成比例增加,实验结果见图 4。由图 4 可知,在 20 ml 甲酸中增大 DATZ 的用量,对反应不利,DATZ 最适宜的用量为 1.12 g。

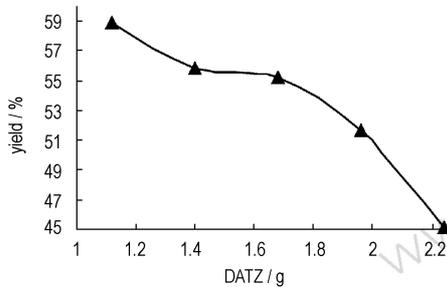


图 4 反应物比对产率的影响

Fig. 4 Effect of the ratio of DATZ to oxidizer on the yield

4 结论

(1) 以硝酸胍和水合肼为主要起始原料,经五步反应得到四嗪类高氮含能化合物 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物,总产率 40.2%。并经 IR、NMR、MS、元素分析、熔点测试和 DSC 等对其结构进行了表征和确认。

(2) 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪氧化生成 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物最佳的反应条件为: DATZ 1.12 g (0.01 mol), 甲酸 20 ml, 双氧水 4 ml, 25 °C 下反应 1 h, 产率 60.2%。

参考文献:

[1] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], July 16 ~ 21, USA: Colorado, 2000: 3 ~ 14.

[2] Hans-Heinrich Licht, Helmut Ritter. New energetic materials from triazoles and tetrazine [J]. *Energetic Materials*, 1994, 12: 223 - 235.

[3] Philip F, Pagoria, Gregory S, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.

[4] Laurence E, Riad M, Pagoria, et al. Design and synthesis of energetic materials [J]. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 291 - 321.

[5] Daid E, Chavez D, Hiskey M. 1, 2, 4, 5-tetrazine based energetic materials [J]. *Energetic Materials*, 1999, 17: 357 - 377.

[6] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. DE 2001776133.

[7] Daid E, Chavez D, Hiskey M. Synthesis of the bi-heterocyclic parent ring system 1, 2, 4-triazolo [4, 3-b] [1, 2, 4, 5] tetrazine and some 3, 6-disubstituted derivatives [J]. *Heterocyclic Chem*, 1998, 35: 1329 - 1331.

[8] Hiskey M, Lee K, Ott D. An improved synthesis of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine [J]. *Heterocyclic Chem*, 1991, 28: 2049 - 2050.

[9] 潘劼, 何金选, 陶永杰. 3, 6-二氨基-1, 2, 4, 5-四嗪的合成与表征研究 [J]. *含能材料*, 2004 (增刊): 58 - 59.

The synthesis and characterization of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine [J]. *Hanneng Cailiao*, 2004 (Supplement): 58 - 59.

[10] Hiskey M, Coburn M, Donald G, et al. Synthesis of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine [P]. USP5281706, 1994.

[11] Coburn M, Hiskey M, Lee K, et al. Oxidations of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine and 3, 6-bis (s, s-dimethyl-sulfilimino)-1, 2, 4, 5-tetrazine [J]. *Heterocyclic Chem*, 1993, 30: 1593 - 1595.

[12] 阳世清, 岳守体. 3, 6-双(1-氢-1, 2, 3, 4-四唑-5-氨基)-1, 2, 4, 5-四嗪的合成与表征 [J]. *合成化学*, 2004, (2): 164 - 166.

YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of 3, 6-bis (1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl-amino)-1, 2, 4, 5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Synthesis Chemistry*, 2004, (2): 164 - 166.

[13] 徐松林, 阳世清. 3, 6-双(1-氢-1, 2, 3, 4-四唑-5-氨基)-1, 2, 4, 5-四嗪的合成研究 [J]. *含能材料*, 2004 (增刊): 44 - 47.

XU Song-lin, YANG Shi-qing. The research on the synthesis of 3, 6-bis (1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl-amino)-1, 2, 4, 5-tetrazine [J]. *Hanneng Cailiao*, 2004 (Supplement): 44 - 47.

Synthesis and Characterization of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide

YANG Shi-qing, XU Song-lin

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine (DATZ) was synthesized from 3,6-bis(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BT) with a yield of 95.3%, DATZ was oxidized with peroxyformic acid to give a high-nitrogen energetic compound 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide (DATZO₂) with a yield of 60.2%. The structures of both DATZ and DATZO₂ are identified and characterized by IR, NMR, DSC, MS, elemental analysis and melting point test etc. Moreover, the effects of reaction conditions on the yield of DATZO₂ were studied, and the optimum reaction conditions are DATZ 1.12 g (0.01 mol), methane acid 200 ml and hydrogen peroxide 4 ml, reaction time 1 h and reaction temperature 25 °C.

Key words: organic chemistry; 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide; synthesis; characterization; high-nitrogen energetic compound