

文章编号: 1006-9941(2006)02-0116-02

## 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成与表征

潘 劼, 何金选, 陶永杰

(中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 以三氨基胍盐酸盐和 2,4-戊二酮为原材料, 通过成环反应, 氧化脱氢, 胍基取代, 三步合成了 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪, 同时, 对 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的含能盐的合成进行了研究。对文献报道的反应路线进行了适当的放大研究。通过红外光谱分析、元素分析、质谱分析和<sup>1</sup>HNMR 等方法对产物的结构特征进行了鉴定。

**关键词:** 有机化学; 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪; 合成; 四嗪; 高氮化合物

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标识码:** A

### 1 引 言

3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐作为一类高氮杂环含能材料, 具有高能量、低特征信号、燃烧无残渣、无污染等优点, 可广泛用于炸药、推进剂和烟火技术领域。此外, 因其具有含氮量高、产气量大且无毒无害等优点, 有望成为叠氮化钠的替代物而被用于安全气囊中。国外关于 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的合成报道<sup>[1-5]</sup> 较多。

但按文献介绍的合成条件, 一次合成的产品太少, 不能满足固体推进剂配方研究的要求, 因此我们在保持反应物配比不变的情况下, 将投料量放大进行研究, 并对合成出的 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪进行了结构表征。同时还对 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的含能盐进行了合成研究和结构表征。

### 2 合成与表征

#### 2.1 仪器与试剂

**仪器:** EQUINOX 55 型傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Vario EL III 型元素分析仪, lementar 公司; GCT CA137 型质谱分析仪, 英国 waters 公司; 数字熔点仪, 上海精密仪器有限公司; DSC 2920 型高压差示扫描量热仪, 美国 TA 公司。

**试剂:** 一水合胍、2,4-戊二酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、双氰胺, 均为分析纯。

#### 2.2 实验步骤

##### 2.2.1 一盐酸三氨基胍的合成

将 727 ml 水合胍和 600 ml 蒸馏水加入到 5000 ml 的三口烧瓶中, 在搅拌条件下往烧瓶中滴加 1003 ml

盐酸(37%)至溶液呈中性, 然后加入 504.5 g 双氰胺和 1090 ml 一水合胍, 升温至 80 ~ 90 °C, 在此温度下反应 4 h, 冷却至室温, 再用冰水冷却 8 h, 过滤, 用冰水冲洗, 干燥收集得白色晶体。产率 84%, 熔点 230 °C。

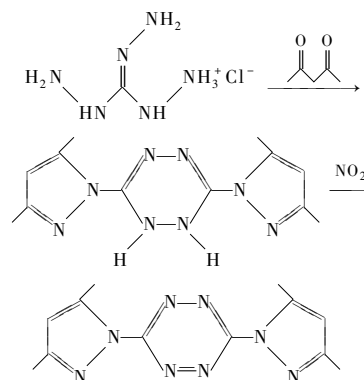
##### 2.2.2 3,6-双(3,5-二甲基吡啶基-1)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪的合成

将 200 g 一盐酸三氨基胍溶解在 3000 ml 水溶液中, 在搅拌条件下, 缓慢滴加 255 ml 2,4-戊二酮, 在 0.5 h 内滴完, 升温至 70 ~ 80 °C, 在此温度下反应 3 h, 然后冷却至室温, 过滤, 用水冲洗, 干燥后得米黄色粉末。产率 82%, 熔点 149 °C (文献值<sup>[5]</sup> 147 ~ 149 °C)。

**元素分析(%)** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>: 实测值 C 52.71(52.94), H 5.92(5.88), N 39.89(41.18)。IR 谱图(KBr σ/cm<sup>-1</sup>): 3288 (—NH), 1569 (—C=N), 1063 (—C=N)。

##### 2.2.3 3,6-双(3,5-二甲基吡啶基-1)-1,2,4,5-四嗪的合成

采用文献[5]报道的合成路线合成母体化合物 3,6-双(3,5-二甲基吡啶基-1)-1,2,4,5-四嗪。



三口烧瓶中, 将 200 g 3,6-双(3,5-二甲基吡啶基-1)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪溶解在 1500 ml 1-甲基-2-吡咯烷酮中, 在搅拌条件下, 向溶液中通入二氧化氮气

收稿日期: 2005-07-26; 修回日期: 2005-11-17

作者简介: 潘劼(1977-), 男, 工程师, 主要从事有机合成研究。

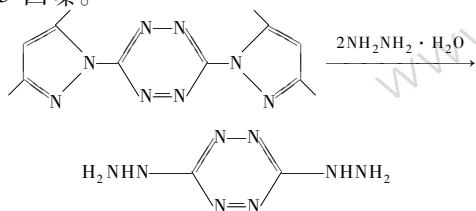
e-mail: panjiepj@163.com

体,冒泡 10 ~ 20 min,反应完毕后,过滤溶液,用 1-甲基-2-吡咯烷酮冲洗,干燥后得到浅红色粉末。产率 94%,熔点 224 °C。

元素分析(%)  $C_{12}H_{14}N_8$ : 实测值(计算值) C 53.40 (53.33), H 5.25 (5.18), N 39.94 (41.48)。IR 谱图 (KBr  $\sigma/cm^{-1}$ ): 1578 (—C=N), 1079 (—C=N)。

### 2.2.4 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的合成

采用文献[2]报道的合成路线合成 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪。



在三口烧瓶中,将 136 g 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基-1)-1,2,4,5-四嗪溶解于 1600 ml 乙腈中,然后缓慢滴加 60 ml 一水合肼,待一水合肼滴加完毕,继续搅拌溶液,回流 30 min,然后将溶液冷却至室温,过滤溶液,用乙腈冲洗,干燥后得暗红色粉末,产率 77%。DSC 分解峰温为 160.37 °C。

IR 谱图 (KBr  $\sigma/cm^{-1}$ ): 3294 (NH<sub>2</sub>), 3222 (NH<sub>2</sub>), 3027 (NH), 1639 (NH<sub>2</sub>), 1540 (NH<sub>2</sub>), 1053 (—C=N), 941 (—N=N)。元素分析(%)  $C_{24}H_{30}N_{10}$ : 实测值(计算值) C 16.9 (16.90), H 4.4 (4.23), N 77.59 (78.87); 质谱分析:  $m/z$  142.07 (分子离子峰 M), 112.05 (失去 HNNH), 84.04 (失去 N<sub>2</sub>)。

感度测试: 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的撞击感度为  $H_{50} > 50$  cm (锤重 2 kg, 试样重 0.2 g)。在 10 kg 落锤, 50 cm 落高条件下,爆发百分数为 0%,参照标准 QJ3039-98<sup>[6]</sup>; 摩擦感度为 8% (测试角度 90°, 测试压强 4.0 MPa, 参照标准 QJ2913-97<sup>[7]</sup>)。

### 2.2.5 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的高氯酸盐的合成

往烧瓶中加入 50 ml 高氯酸(1 M),在搅拌条件下缓慢加入 3.5 g 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪,待 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪全部溶解后,继续搅拌 30 min,然后将溶液进行减压蒸馏,收集瓶中的固体,得到黄色固体粉末。产率 81%; DSC 分解峰温(10 °C · min<sup>-1</sup>) 212.59 °C, 300.94 °C。

元素分析(%)  $C_2H_8N_8Cl_2O_8$ : 实测值(计算值) C 7.40 (7.00), H 2.51 (2.33), N 32.24 (32.65)。

感度测试: 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的高氯酸盐的撞击感度为  $H_{50} = 19.1$  cm (锤重 2 kg, 试样重 0.2 g, 参照标准 QJ3039-98<sup>[6]</sup>); 摩擦感度为 100% (测试角度

66°, 测试压强 2.5 MPa, 参照标准 QJ2913-97<sup>[7]</sup>); 真空定容爆热: 7415.9 kJ · kg<sup>-1</sup> (参照标准 QJ1359-88<sup>[8]</sup>)。

### 2.2.6 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的二硝酰胺盐的合成

将 2.5 g 二硝酰胺溶解于 20 ml 水中,将完全溶解的溶液倒入装有强酸性离子交换树脂的交换柱中,每次用 100 ml 水淋洗,共淋洗三次。收集离子交换后的溶液,在搅拌条件下往溶液中缓慢加入 1.4 g 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪,使其完全溶解,继续搅拌 30 min,然后将溶液进行减压蒸馏,收集瓶中的固体,得到橙黄色固体粉末。产率 84%; DSC 分解峰温(10 °C · min<sup>-1</sup>) 143.99 °C。

元素分析(%)  $C_2H_8N_{14}O_8$ : 实测值(计算值) C 7.26 (6.74), H 2.25 (2.25), N 54.52 (55.06)。

感度测试: 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的二硝酰胺盐的撞击感度为  $H_{50} = 13.5$  cm,  $I_{50} = 2.65$  J,  $\sigma = 0.18$  (锤重 2 kg, 试样重 0.2 g, 参照标准 QJ3039-98<sup>[6]</sup>); 摩擦感度为 100% (测试角度 66°, 测试压强 2.5 MPa, 参照标准 QJ2913-97<sup>[7]</sup>); 真空定容爆热: 7710.0 kJ · kg<sup>-1</sup> (参照标准 QJ1359-88<sup>[8]</sup>)。

## 3 结论

(1) 以 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基-1)-1,2,4,5-四嗪为母体合成了 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐,对文献报道的实验条件进行适当的放大研究,并利用 IR、元素分析、质谱分析和<sup>1</sup>HNMR 等方法鉴定了结构。

(2) 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的冲击感度和摩擦感度都很低,具有很高的安全性。

### 参考文献:

- [1] David E Chavez, Michael A Hiskey. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 357-377.
- [2] David E Chavez, Michael A Hiskey. 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]. *Heterocycl Chem*, 1998, 35: 1329-1332.
- [3] Philip F Pagoria, Gregory S Lee, Alexander R Mitchell, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [4] Jimmie C Oxley, James L Smith, Heng Chen. Thermal decomposition of high-nitrogen energetic compounds—dihydrazido-s-tetrazine salts [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 91-99.
- [5] Jadhav H S, Dhavale D D, Krishnamurthy V V. Synthesis and characterization of nitrogen rich organic energetic compounds [A]. *Theory and Practice of Energetic Materials* [C], 2001: 493-504.
- [6] QJ3039-98. 撞击感度测试[S].
- [7] QJ2913-97. 摩擦感度测试[S].
- [8] QJ1359-88. 真空定容爆热测试[S]. (下转 122 页)

## The Technology of the Strong Light Blindness Ammunition

BA Shu-hong<sup>1,2</sup>, JIAO Qing-jie<sup>1</sup>, DU Zhi-ming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** The radiation mechanism, formulation composition, properties test and the disturbance on night vision equipment with strong flash blindness ammunition are studied. The results show that the trinary formulation containing  $\text{KClO}_4$ , Al and epoxy resin (mass ratio is 50: 50: 3) has higher radiation and lower sensitivities. The ammunition security is greatly improved when 1% micro-powder graphite is added into the trinary formulation. When 80 g charge amount of trinary formulation (the mass ratio of  $\text{KClO}_4$ , Al and epoxy resin is 50: 50: 3) is loaded into the simulation bomb, the luminesced intensity at visible region is more than  $5.0 \times 10^7$  cd and the radiation intensity at near-infrared band exceeds  $2.1 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{sr}^{-1}$ . Moreover, 40 g charge amount of the trinary formulation has obvious disturbance on night vision equipment at 37 m.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; strong light blindness ammunition; radiation intensity; micro-powder graphite; sensitivity; pattern bomb

(上接 107 页)

## Numerical Simulation of Blasting Warheads Exploding Based on ALE Method

LI Wei-ping<sup>1</sup>, WANG Shao-long<sup>2</sup>, WANG De-wu<sup>2</sup>, HAN Xiu-feng<sup>2</sup>

(1. The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China;

2. The Second Artillery Arming Institute, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Using the Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) algorithm, the numerical simulation of the blasting warheads exploding in the air is realized. During the modeling process, the explosive was plotted with ALE elements, the shell with Lagrange elements and the air with Euler elements, the ALE meshes of the initial void were created in which the explosive products could flow, the meshes of explosive and the initial void were joined with common nodes, and the fluid-structure interaction was defined between the meshes of the explosive, shell and air. The diffusion of explosive products and the pressure distribution were obtained. The overpressure values at different distance to the explosion center were presented. The results show that the relative errors between the simulation results of overpressure and the experimental results at different distance to explosion center is less than 10%.

**Key words:** explosion mechanics; blasting warhead; explosion effect; numerical simulation; ALE algorithm

(上接 117 页)

## Synthesis and Characterization of 3,6-Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and its Energetic Salts

PAN Jie, HE Jin-xuan, TAO Yong-jie

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** 3,6-Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and its energetic salts were synthesized from the easily available starting materials like triaminoguanidine and 2,4-pentanedione. The synthesis route in literature was magnified properly. Moreover, the synthesized compounds were characterized by spectra analysis (IR, NMR, EA and MS) and the explosive properties (impact and friction sensitivity) and thermal properties (TGA/DTG) were studied.

**Key words:** organic chemistry; 3,6-dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine; synthesis; tetrazine; high-nitrogen energetic material