

文章编号: 1006-9941(2008)05-0581-04

偶氮四唑二胍的合成优化与性能表征

王义惠, 杜志明, 何春林, 丛晓民, 王宏社, 王春迎
(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以 5-氨基四唑 (5-AT) 为原料, 经过氧化和合成两步反应制得偶氮四唑二胍 (GZT)。研究了反应温度、反应时间、原料配比和 NaOH 溶液的浓度对合成该物质的影响, 表明该法制备 GZT 的优化反应条件为: 5-AT 的用量为 0.10 mol 时, NaOH 溶液的浓度为 1.5 mol·L⁻¹, 5-AT 与 KMnO₄ 的摩尔比为 3:3 在 80 °C 下反应 60 min, 放大实验平均产率在 80% 以上。并通过元素分析、红外光谱分析、核磁、热重-差热分析, 对产物的物性、组成和结构进行了表征。

关键词: 应用化学; 5-氨基四唑 (5-AT); 偶氮四唑二胍 (GZT); 高能含氮材料

中图分类号: TJ55 O62

文献标识码: A

1 引 言

富氮含能化合物 (HNECs) 通常是指含氮量达到 50% 以上的化合物, 主要包括四嗪、高氮咪唑和三唑、四唑^[1-5] 等。此类化合物常常兼有嗪、唑、胍、偶氮等几种结构。其分子构造中的 N-N、N=N、C-N 键具有高的正生成焓, 高氮低碳低氢的结构特征使其容易达到氧平衡, 且生成 CO₂、N₂ 和 H₂O (在高温时) 等大量气体。因此富氮含能化合物在新型气体发生剂、烟火药剂等应用方面具有潜在优势。

偶氮四唑二胍 (GZT) 是一种典型的富氮含能化合物, 其含氮量高达 78.8%, 分子式为 C₄H₁₂N₁₆ (M_w 284.3), 产气量大, 热稳定性好, 对摩擦和撞击钝感, 是一种性能优良的新型气体发生剂产气剂。

2 实验部分

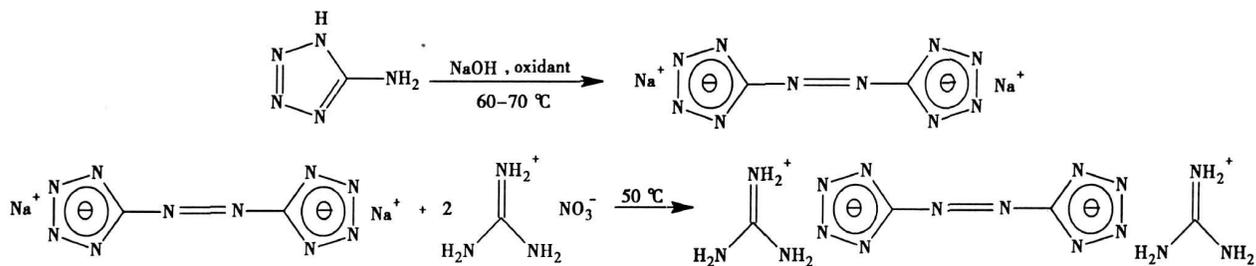
2.1 仪器与试剂

双显双控恒温磁力搅拌器 SH-4 玻璃反应釜 RAT (2 L); 真空反应器 (20 L); 高低温试验箱 GDWX-6Q SHZ-D (III) 型循环水真空泵; 美国 PE-2 型热重-差热分析 (TG-DTA) 联用分析仪。

实验中所用试剂均为分析纯。

2.2 合成方法

GZT 的合成反应分两步^[6-7], 见 Scheme 1。第一步首先由 5-氨基四唑 (5-AT) 合成中间体偶氮四唑钠盐 (SAZ); 第二步中间体偶氮四唑钠盐与盐酸胍 (或硝酸胍) 反应合成 GZT。



Scheme 1

具体合成步骤如下: 在 500 mL 烧杯中加入 2.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 200 mL, 0.10 mol 5-AT, 把

烧杯放在双显双控恒温磁力搅拌器上, 搅拌待完全溶解后, 保持温度在 80 °C 左右, 慢慢分次加入 0.10 mol KMnO₄。大约 60 min 后, 加入足量 Na₂SO₃, 直到溶液变成亮黄色。过滤除去棕色 MnO₂ 沉淀, 在滤液中加入 15.3 g 硝酸胍 (GN), 保持温度为 50 °C, 搅拌, 冷却静置, 得到黄色沉淀, 过滤, 得黄色针状或粉末状 GZT。

收稿日期: 2008-03-31 修回日期: 2008-06-25

作者简介: 王义惠 (1983-), 男, 在读硕士, 从事高氮含能材料和有机合成方面的研究。

通讯联系人: 杜志明 (1962-), 男, 博士, 从事化学物理效应、烟火技术及其应用方面的教学和科研工作。e-mail: Duzhiming430@sohu.com

3 合成路线的优化

3.1 氧化剂种类的选取

对于本合成条件而言,要求氧化剂既能使反应顺利发生,又要价廉易得。

NaClO 易分解,商品为溶液状态,浓度低,有效氯含量低,产率低。 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 生成钙盐沉淀,难分离,产率低。 KClO_3 、 NaClO_4 、 BaO_2 不与 5-AT 发生反应。 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 产率低,生成铬盐沉淀。以上几种常见氧化剂均不适合用于此合成反应。

用溴水做氧化剂,产率高,产物无沉淀,无副反应,实验步骤简便。但溴水有挥发性,有毒。且浓度低,常温下饱和溴水的质量分数仅为 3%,会大大稀释反应体系的浓度。此外,溴的售价也较贵。使用溴水在实验室合成较少的产物是可行的。

用 KMnO_4 做氧化剂,产率高,价格合适。但反应中生成 MnO_2 沉淀,需过滤。可用于实验室和大剂量生产。由上可知,综合考虑,选择 KMnO_4 作为本实验的氧化剂。

3.2 确定正交实验方案

根据对实验的初步探索,发现反应温度(A),反应时间(B),5-AT与 KMnO_4 摩尔比(C)和 NaOH 溶液的浓度(D)对反应结果影响较大,故设计如下的正交实验方案见表1,结果见表2。因素C影响最小,故作方差分析的误差处理; $F_{0.05}(2,2) = 19.00$ $F_{0.01}(2,2) = 99.00$ 结果见表3。

通过表2实验结果和表3方差分析结果可知:

(1) 优化反应条件为: $A_2B_2C_3D_1$ 。即 5-AT 的用量为 0.10 mol 时, NaOH 溶液的浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 5-AT 与 KMnO_4 的摩尔比为 3:3 在 80°C 下反应 60 min。

(2) 极差 R 的大小反映了因子影响指标的主次关系, R 值越大则该因子对反应的影响越大。从实验数据可知, NaOH 溶液的浓度对实验的影响最大; 反应温度, 反应时间, 5-AT 与 KMnO_4 摩尔比, 这三个因素对实验的影响差不多。

(3) 根据方差分析结果可知, 四个因素在 0.05 和 0.01 水平下均为不显著因子。

为了更准确考察对反应影响最大的因素—— NaOH 溶液的浓度对反应的影响, 又设计了一系列平行实验方案, 以期找到最佳反应条件。

3.3 平行实验

5-AT 和与 KMnO_4 的用量均为 0.10 mol 反应在 582

80°C 下进行 60 min 在上述条件下考察 NaOH 溶液的浓度对产品收率的影响, 结果见表 4。

表 1 $L_9(3^4)$ 因素水平表

Table 1 Factors and levels of $L_9(3^4)$

levels	factors			
	A $T/^\circ\text{C}$	B t/min	C 5-AT/ KMnO_4	D $C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	60	40	3:2	1.5
2	80	60	3:2.4	2.0
3	100	80	3:3	2.5

Note: A, reaction temperature; B, reaction time; C, the mole ratio of 5-AT to KMnO_4 ; D, NaOH concentration

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

N_0	A	B	C	D	yield/%
1	1	1	1	1	67.6
2	1	2	2	2	71.1
3	1	3	3	3	73.9
4	2	1	2	3	72.5
5	2	2	3	1	79.6
6	2	3	1	2	69.0
7	3	1	3	2	59.2
8	3	2	1	3	65.5
9	3	3	2	1	76.8
k_1	70.9	66.4	67.4	74.7	
k_2	73.7	72.1	73.5	66.4	
k_3	67.2	73.2	70.9	70.6	
R	6.5	6.8	6.1	8.3	

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of variance analysis

source	square of deviance	degree of freedom	F value	significance
A	64.4	2	1.14	--
B	79.3	2	1.41	--
C	56.3	2	1.00	--
D	101.7	2	1.81	--
error	56.28	2		

表 4 NaOH 溶液浓度对产品收率的影响

Table 4 Effect of NaOH concentration on yield of product

NaOH concentration/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	1.5	2.0	2.5
yield/%	73.3	79.6	71.9	69.7

由表 4 可见, 当 NaOH 溶液的浓度在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的时候, 产品的收率最大。

3.4 重复实验

由以上实验可知, 本合成的优化条件为: 5-AT 和与 KMnO_4 的用量均为 0.10 mol, NaOH 溶液的浓度为

$1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min , 在此实验条件下, 重复实验三次, 结果见表 5。

表 5 重复实验结果

Table 5 Result of repetition experiments

number	1	2	3	average
yield/%	79.6	80.2	76.8	78.9

由表 5 可知, 重复性较好, 表明通过实验得到了较优的合成工艺条件。

3.5 反应温度与摩尔比

在第二步生成 GZT 的反应中, 实验结果表明, 反应温度控制在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右较佳, 这时, 反应进行得较快, 立即生成大量沉淀。由于增加反应物浓度, 有利于化学反应向生成物方向移动, 且硝酸胍容易得到, 所以使硝酸胍过量, 当 $n(\text{硝酸胍})/n(\text{偶氮四唑钠盐}) = 2.5$ 时, GZT 得率最高。

实验结果见表 6 和表 7。

表 6 反应温度对 GZT 得率的影响

Table 6 Effect of reaction temperature on yield of GZT

temperature/ $^\circ\text{C}$	40	50	60	70
yield/%	88.0	94.3	87.2	81.1

表 7 反应物摩尔比对 GZT 得率的影响

Table 7 Effect of molar ratio of reactants on yield of GZT

$n(\text{GN})/n(\text{GZT})$	2.0	2.5	3.0	3.5
yield/%	88.7	94.4	94.2	91.0

4 放大实验

在优化的条件下, 对原料进行 6 倍和 60 倍级别的放大, 考察产品的收率, 结果见表 8。

表 8 放大实验结果

Table 8 Result of scale-up experiments

scale-up times	6 times A	6 times B	60 times A	60 times B
yield/%	84.6	87.2	82.4	83.6

放大实验结果表明, 此合成路线最终产率均在 80% 以上。放大实验收率更高的原因是: 反应容器大, 各原料混合充分, 受热均匀, 有利于反应进行; 在过滤等步骤中难免会有损失, 相对于大剂量实验, 损失量对最终产率影响小。

5 GZT 的性能表征

GZT 为黄色针状或粉末状固体。它的结构中含有两个 π 体系的四唑环, 属离子化合物。

元素分析 (%) $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_{16}$: 测定值 (计算值) C 16.8 (16.9), H 4.1 (4.3), N 78.2 (78.8), 测定值和计算值吻合较好。

红外光谱 R(KBr): 3445 cm^{-1} 、 3397 cm^{-1} 分别为 N—H 的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 3202 cm^{-1} 、 3092 cm^{-1} 分别为 $=\text{N}^+—\text{H}$ 的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 1697 cm^{-1} 为 C=N 的伸缩振动吸收峰; 1654 cm^{-1} 为 $=\text{N}^+—\text{H}$ 弯曲振动吸收峰; 1570 cm^{-1} 为 N—H 的弯曲振动吸收峰; 1399 cm^{-1} 为四唑环碳的 C—N 伸缩振动吸收峰; 1197 cm^{-1} 、 1160 cm^{-1} 、 1049 cm^{-1} 弱峰也为 C—N 的伸缩振动吸收峰; 769 cm^{-1} 、 737 cm^{-1} 、 540 cm^{-1} 为四唑环骨架振动吸收峰, 与文献 [8] 相符。

核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 为内标) 为: 由于 12 个质子所处的化学环境相同, 所以只出现一个单峰, 即 $\delta 7.21(\text{s}, 12\text{H}, \text{NH}_2)$ 。

GZT 的 TG-DTA 曲线 (升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 工作气氛为氮气, 流动速度为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 如图 1 所示。从图 1 可以看出, GZT 在加热过程中不熔化, 当温度达到 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时开始分解失重, $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右失重过程结束, 对应的 DTA 曲线的峰温为 $253.51 \text{ }^\circ\text{C}$ 。GZT 的分解过程是一个放热过程。从 GZT 的 TG 曲线可以看出, GZT 的失重温度范围很窄, 在 $251.99 \sim 253.29 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间就失去 79.83% 质量, 说明 GZT 的分解速度很快, 分解时的产气量很高。

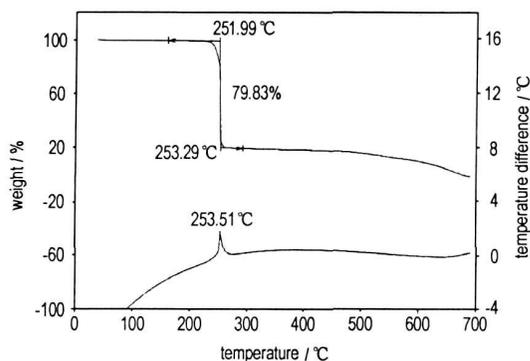


图 1 GZT 的 TG-DTA 曲线

Fig 1 The TG-DTA curves of GZT

6 结 论

本文研究了以 5-氨基四唑 (5-AT) 为原料, 经过氧化和合成两步制得偶氮四唑二胍 (GZT) 的反应。实验证明由 5-AT 合成 GZT 的合成路线具有方法简单, 产率较高的特点。得出结论如下:

(1) 该法制备 GZT 的优化反应条件为: 5-AT 的用量为 0.10 mol 时, NaOH 溶液的浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 5-AT 与 KMnO_4 的摩尔比为 3: 3 在 80°C 下反应 60 min。

(2) 放大实验 (公斤级) 平均产率在 80% 以上, 可重复性良好。

(3) 通过元素分析、红外光谱和核磁分析, 证明合成物质确为 GZT。TG-DTA 分析说明其分解速度很快, 产气量高。所以, GZT 是一个很有前景的产气剂。

参考文献:

- [1] Hammer A, Hiskey M, Holl G, et al. Azidofomandinium and guanidinium 5, 5'-prime azotetrazolate salts [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(14): 3784-3793
- [2] XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis of bis (guanidinium)-5, 5'-azotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488
- [3] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 高氮化合物在含能材料中的应用研究进展 [J]. *含能材料*, 2004, 21(12): 48-53
- ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei et al. Application develop-

- ment of poly-nitrogen compounds in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 21(12): 48-53
- [4] 杨利. 富氮化合物化学及其应用的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2002
- YANG Li. Researches on chemistry and application of nitrogen-rich compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002
- [5] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展 [J]. *含能材料*, 2005, 13(3): 196-199
- WANG Hong-she, DU Zhiming. Progress in synthesis and properties of nitrogen-rich compound [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-199.
- [6] 王宏社. 富氮基烟火气体发生剂研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2005
- WANG Hong-she. Study on nitrogen-rich based gas generating [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2005.
- [7] 徐松林, 阳世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3): 52-54
- XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54
- [8] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究 [J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 377-380
- XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-380

Synthesis and Characterization of GZT

WANG Yihui, DU Zhiming, HE Chunlin,
CONG Xiaomin, WANG Hong-she, WANG Chunying

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, BIT, Beijing 100081, China)

Abstract Guanidinium azotetrazolate (GZT) was synthesized from 5-aminotetrazole (5-AT) by oxidation-reduction reaction and chemical combination reaction. The effects of reaction temperature, reaction time, molar ratio of reactants and NaOH concentration on the reaction were discussed. The proper technological conditions were identified as follows based on 0.1 mol of 5-AT, NaOH concentration $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(5\text{-AT}) : n(\text{KMnO}_4) = 3 : 3$, reaction temperature 80°C , reaction time 60 min. Under the known optimum conditions, scale-up test is made and the yield is more than 80%. The structure and characterization of the compound were characterized by element analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and TG-DTA technology.

Key words applied chemistry; 5-aminotetrazole (5-AT); guanidinium azotetrazolate (GZT); high-nitrogen compound