

文章编号: 1006-9941(2014)02-0272-02

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能

毕福强, 肖川, 许诚, 葛忠学, 王伯周, 樊学忠, 汪伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以二氯乙二肼为原料,经取代反应、环化反应和复分解反应合成了1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO),总收率为81.7%。研究以未经干燥的二叠氨基乙二肼为中间体,提高了操作的安全性,采用溶解度较大的锂盐为中间体,提高了复分解反应的收率。对HATO的热稳定性、机械感度、形貌和粒度分布进行了研究。结果表明,HATO的热分解峰温为249.14℃(10℃·min⁻¹),放气量为0.3 mL·g⁻¹(100℃,48 h),撞击爆炸概率为16%(10 kg落锤),特性落高为100 cm(5 kg落锤),摩擦爆炸概率为24%(3.92 MPa,90°),粒度为334 μm。

关键词: 有机化学; 含能材料; 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐; HATO; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

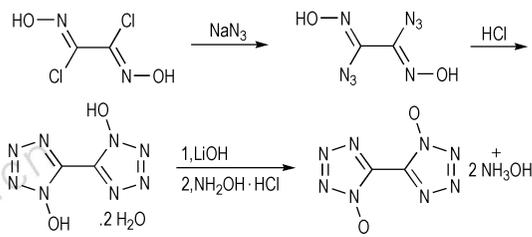
文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.030

近年来,随着高价值武器平台的服役,对不敏感弹药的需求与日俱增,不敏感含能材料的设计合成已成为国内外含能材料研究的热点之一。富氮四唑类含能离子化合物具有较高的生成热、较高的氮含量和较好的热稳定性,是一类新型不敏感含能材料^[1],引起了有关研究者的极大兴趣。2012年,Fischer等人^[2]报道合成了一种1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO),实验和理论研究表明,HATO的能量水平与CL-20相当,且感度较低,是一种低感的高能量密度化合物。

合成HATO的关键中间体二叠氨基乙二肼(DAG)在干燥条件下的机械感度较高,Fischer等人^[2]报道了一种连续法合成HATO的方法,该方法将叠氮化反应液直接加入到氯化氢的乙醚溶液中进行环化反应,避免了分离DAG,并通过二甲胺盐或钠盐与盐酸羟胺的复分解反应合成出HATO,总收率最高为85.1%。但是,该方法在分离提纯过程中需要通过挥发除去乙醚和氯化氢,并减压蒸除水,使用二甲基甲酰胺(DMF)时甚至需要减压蒸除DMF,这些后处理步骤过于繁琐,在克量级合成中尚可接受,放大到百克量级时难度较大。本研究对Fischer等人的合成工艺进行了改进(Scheme 1)。首先将叠氮化反应液倒入水中,经过滤和洗涤后的DAG不经干燥,直接将含水的样品用于环化反应,一方面避免了干燥的DAG

感度过高的问题,另一方面也为环化产物1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物(DHBT·2H₂O)所含结晶水提供水源;然后在环化反应结束后,直接滤出环化产物DHBT·2H₂O,经乙醚洗涤数次即可除去氯化氢,滤液和洗液可循环使用;最后利用具有较好溶解性的1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐在水溶液中与盐酸羟胺发生复分解反应合成出HATO。该方法的后处理过程仅需要过滤和洗涤步骤,易于将合成规模放大到百克量,总收率为81.7%。



Scheme 1 Synthesis of HATO

向圆底烧瓶中加入二氯乙二肼^[3](7.84 g,50 mmol)和40 mL DMF,在0~10℃条件下,分批加入叠氮化钠(8.13 g,125 mmol),搅拌2 h后,将反应液倒入400 mL水中,析出白色固体,经过滤、水洗制得二叠氨基乙二肼。二叠氨基乙二肼不经干燥,直接加至100 mL氯化氢饱和的乙醚溶液中,室温搅拌1 d,经过滤、乙醚洗涤和空气干燥制得1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物白色固体(9.01 g,43.75 mmol),收率87.5%。将1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物(1.83 g,43.6 mmol)和100 mL水混合,在50℃条件下,分批加入氢氧化锂固体(8.98 g,43.6 mmol),搅拌0.5 h得澄清溶液,滴加20 mL含盐酸羟胺(6.15 g,87.2 mmol)的水溶液,搅拌2 h后,将反应液冷却至室温,白色沉淀经过滤、水洗、干燥等步骤制得

收稿日期: 2013-05-03; 修回日期: 2013-07-07

基金项目: 国防基础科研项目(B0920110005)

作者简介: 毕福强(1982-),男,工程师,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

通信联系人: 葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: gzx204@sina.com.cn

HATO, 收率 93.4%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 10.18 (brs, 8 H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 134.98; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3221, 3084, 2913, 2682, 2504, 1578, 1526, 1427, 1413, 1351, 1236, 1172, 1133, 1045, 1011, 997, 814, 716, 674, 499; Anal. calcd. for C₂H₈N₁₀O₄: C 10.17, H 3.41, N 59.31; found: C 10.05, H 3.39, N 59.56。

在氮气气氛中, 10 °C · min⁻¹ 的升温速率下, 采用 DSC 对 HATO 的热稳定性进行分析, 结果表明, HATO 不经熔化直接分解, 分解峰温为 249.14 °C, 高于 RDX (239 °C)^[4]。为了考察 HATO 在 100 °C 条件下的热安定性, 采用真空安定性实验测得 HATO 在持续加热 48 h 后的产气量仅为 0.30 mL · g⁻¹, 满足含能材料的热安定性需要。

鉴于国内外在机械感度方面的标准和测试方法的不同, 为了考察和对比 HATO 的机械感度, 为应用提供参考数据, 按照 GJB772A-1997 方法, 利用 WL-1 型火炸药撞击感度仪和 WM-1 型火炸药摩擦感度仪分别测定 HATO 的撞击爆炸概率、特性落高和摩擦爆炸概率分别为 16% (10 kg 落锤, 25 cm 落高)、100 cm (5 kg 落锤) 和 24% (3.92 MPa 表压, 90° 摆角)。可见, HATO 的机械感度远低于 RDX^[5] 和 HMX^[6]。

采用扫描电镜对 HATO 样品的形貌进行分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, HATO 颗粒呈较规则的

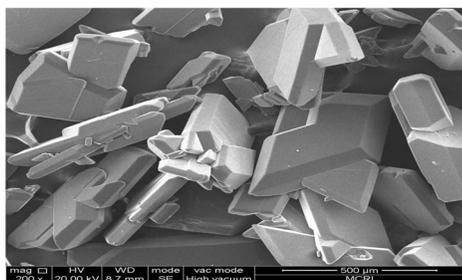


图 1 HATO 的扫描电镜图

Fig.1 SEM micrograph of HATO

多面体, 颗粒表面光滑平整, 缺陷较少, 可能是其机械感度较低的原因之一。并采用激光粒度仪对 HATO 的粒度分布进行了分析, 结果表明, 表面积平均粒径为 202.426 μm, 体积平均粒径为 332.253 μm。

综上, 本研究采用改进的合成工艺合成出了 HATO, 产率 81.7%。该工艺操作简单, 易于放大。并测定了 HATO 的热分解温度、真空安定性、机械感度、形貌和激光粒度分布等性能, 结果表明, HATO 具有较好的热稳定性 (优于 RDX) 和较低的机械感度 (低于 RDX 与 HMX), 预计在不敏感弹药领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 805-811.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805-811.
- [2] Fischer N, Fischer D, Klappoetke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418.
- [3] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪 (DNFP) 的合成[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 537-540.
BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Synthesis of 1,4-dinitrofurazano[3,4-b]piperazine (DNFP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 537-540.
- [4] Pant A, Nandi A K, Newale S P, et al. Preparation and characterization of ultrafine RDX[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(3): 393-407.
- [5] 刘杰, 李青, 曾江保, 等. 机械粉碎法制备不敏感纳米 RDX[J]. 爆破器材, 2013, 42(3): 1-5.
LIU Jie, LI Qing, ZENG Jiang-bao, et al. Mechanical pulverization for the production of sensitivity reduced nano-RDX [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(3): 1-5.
- [6] 宋小兰, 安崇伟, 郭效德, 等. 制备工艺对 HMX 机械感和热分解特性的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 698-702.
SONG Xiao-lan, AN Chong-wei, GUO Xiao-de, et al. Effect of preparation methods on mechanical sensitivity and thermal decomposition of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 698-702.

Synthesis and Properties of Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, FAN Xue-zhong, WANG Wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using dichloroglyoxime as raw material, dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO) was synthesized via substitution, cyclization and metathesis reaction with a total yield of 81.7%. Wet diazidoglyoxime was experimentally found to increase the operational safety, and dilithium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate with high solubility in water was employed to increase the yield of metathesis reaction. Further more, the properties of HATO such as thermal stability, mechanical sensitivity, morphology, size and particle distribution were investigated. It was found that the values of exothermic peak, standard volume of gas evolved, explosion probability of impact sensitivity, 50% drop height of impact sensitivity, explosion probability of friction sensitivity, and mean volume diameter are 249.14 °C (10 °C · min⁻¹), 0.3 mL · g⁻¹ (100 °C/48 h), 16% (10 kg drop hammer, 25 cm drop height), 100 cm (5 kg drop hammer), 24% (3.92 MPa, 90 °), 334 μm.

Key words: organic chemistry; energetic materials; dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate; HATO; synthesis; properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.030