

文章编号: 1006-9941(2015)09-0882-05

新型含能化合物 3,3'-偶氮双(3-氨基三唑啉)合成及性能

贾思媛, 张海昊, 王伯周, 霍欢, 周诚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 3,4-双(3'-氨基三唑啉-4'-基)三唑啉(BATF)为原料,经氧化反应合成了未见文献报道的含能化合物双 3,3'-偶氮双(3-氨基三唑啉)(ABATF),收率 82%;采用红外、核磁、质谱以及元素分析等对目标化合物进行了表征;确定了氧化反应的最佳条件为加料时间 20~30 min, BATF 和 KMnO_4 摩尔比 1:1, 反应温度 50 °C;采用差示扫描量热法和热重-微商热重研究了 ABATF 的热行为,其最大放热峰温为 295.5 °C。通过 Gaussian 09 程序和 VLW 状态方程计算了 ABATF 的物化和爆轰性能,其密度为 $1.765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速 $8250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、生成焓 $1626.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、爆压为 29.4 GPa、爆热为 $6350 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 综合性能优于 BATF。

关键词: 3,3'-偶氮双(3-氨基三唑啉)(ABATF); 合成; 热行为; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.009

1 引言

三唑啉类化合物因其具有能量高、密度高、富含氮、分子稳定性好等特点已成为含能材料领域的研究热点^[1-3]。研究表明,在分子结构中引入偶氮基有利于提高化合物的生成焓^[4]。偶氮三唑啉化合物由于其高氮含量、高生成焓、燃烧无残渣、无污染等优点,可广泛用于炸药、高燃速推进剂和烟火技术领域^[5-7]。本课题组以 3,4-双(3'-氨基三唑啉-4'-基)三唑啉为原料(BATF)^[8-9],利用其氨基的反应活性,可合成一系列新型含能化合物如 3,4-双(3'-硝基三唑啉-4'-基)三唑啉(BNTF)、7H-三唑啉并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]-氮杂环庚烯、7-氨基-三唑啉并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]-氮杂环庚烯、三唑啉并氧杂环庚三烯^[10-13]。

本研究利用 BATF 中氨基的反应活性,在酸性条件下经高锰酸钾氧化,合成了未见文献报道的含能化合物 3,3'-偶氮双(3-氨基三唑啉)(ABATF),并采用红外光谱、核磁共振、元素分析和质谱等表征了目标化合物及其中间体的结构;探讨了 ABATF 质谱裂解机理,并研究了氧化反应加料时间、温度、BATF 和 KMnO_4 摩尔比等关键因素对反应收率的影响,确定了最优反应条件;采用差示扫描量热法(DSC)和热重-

微商热重(TG-DTG)研究了 ABATF 的热分解过程;通过理论计算获得了 ABATF 主要的物化与爆轰性能,以期应用研究提供必要的数据库。

2 实验部分

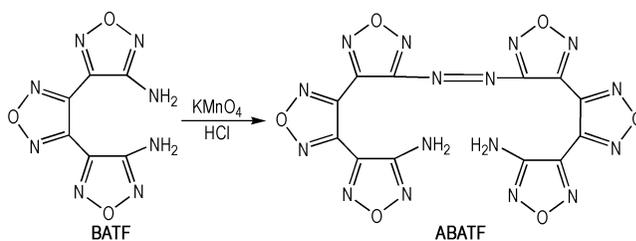
2.1 主要仪器与试剂

仪器: NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司; AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司; Vario EL-III 型元素分析仪,德国 EXEMETAR 公司; LC-2010A 液相色谱仪,日本岛津公司; TA2950 热重仪,美国 Nicolet 公司; DSC-60 型差示扫描光谱仪,德国 Netzsch 公司; GC-MS-QP2010 型质谱仪,日本岛津公司。

试剂: 浓盐酸(36%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司; KMnO_4 , 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; BATF 自制^[8]。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of ABATF

收稿日期: 2014-09-05; 修回日期: 2014-12-30

基金项目: 装备预选研究项目(404060020502)

作者简介: 贾思媛(1981-),男,工程师,从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: jiasiyuan125@163.com

2.2.2 3,3'-偶氮双(3-氨基三唑) (ABATF) 的合成

搅拌下,将 4.0 g (17mmol) BATF 加入 50.0 mL (36 %) 盐酸中,缓慢滴加 2.7 g (17 mmol mol) 高锰酸钾水溶液,滴加时间为 20 min,滴加完毕升温至 50 °C 反应 5 h,冷却、过滤、干燥得黄色固体 3.2 g,收率为 82 %,纯度 98% (HPCL)。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 6.65(s, H, NH); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ : 162.54, 155.88, 144.59, 142.58, 137.97, 136.01; MS(EI) m/z (%): 468(M⁺, 11), 438(11), 411(14), 206(10), 149(18), 96(23), 69(21), 58(60), 30(100); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3480, 3340(—NH₂); 1641, 1607, 1391, 1156(三唑环) Anal. Calcd for C₁₂H₄O₆N₁₆(%): C 30.76, N 47.86, H 0.855; found C 30.65, N 47.92, H 0.831。

3 结果与讨论

3.1 红外分析 (IR)

ABATF 的红外谱图(图 1)中 3480 cm⁻¹, 3340 cm⁻¹处有两个尖锐的吸收带,为 N—H 伸缩振动; 1482 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹为 N—H 的面内变形振动; 866 cm⁻¹, 699 cm⁻¹为 N—H 的面外的弯曲振动; 1641, 1607, 1567 cm⁻¹和 1391 cm⁻¹为三唑环的伸缩振动; 999 cm⁻¹, 985 cm⁻¹为三唑环的弯曲振动。

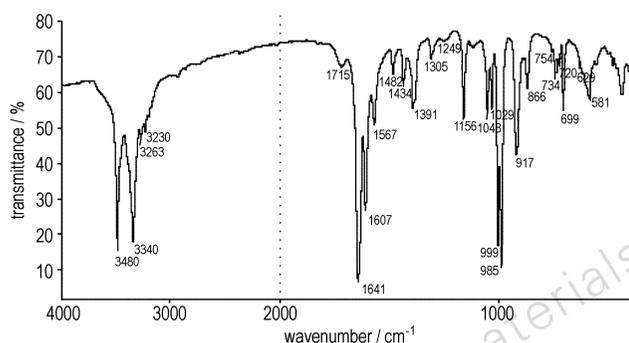


图 1 ABATF 的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of ABATF

3.2 质谱分析及裂解机理 (MS)

采用电子轰击的方法获得 ABATF 的质谱图(图 2),其中分子离子峰为 m/z 468, 与该化合物的分子量相符,化合物分子量为偶数,又含有偶数个氮原子,根据 N 规则判断含有奇数个电子^[14]。分子离子峰 m/z 468 分两部分裂解,首先, N = N 键断裂得到碎片离子 m/z 236, m/z 236 裂解失去碎片离子 NO 得到 m/z 206, m/z 206 失去 NO 或 HCN 分别得到

m/z 176, m/z 179 的碎片离子, m/z 179 进一步裂解分别失去 NO、HCN、C₂N₂H 形成 $m/z=149$ 、122、96 碎片离子, m/z 96 碎片离子分别失去 C₂N、HCN、CN 得到更小的碎片 $m/z=58$ 、69、43; 其次分子离子峰 m/z 468 失去 NO 得到 m/z 438, 碎片离子 m/z 438 进一步失去 HCN、NO 得到 $m/z=411$ 、351, 偶氮键断裂得到 m/z 191, 进一步裂解得到 m/z 69。可能的裂解途径见 Scheme 2。

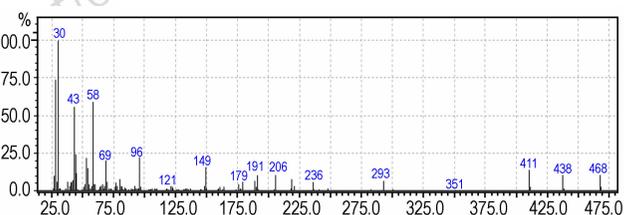


图 2 ABATF 的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of ABATF

3.4 核磁共振分析

由 ABATF 样品 ¹H NMR 图谱(图 3)可知: ¹H NMR 图谱中, δ_H 2.5017 为二甲基亚砜(溶剂)峰, δ_H 3.3187 为少量的水峰, δ_H 6.653 为氨基上的氢,该结果与预定结构式一致。

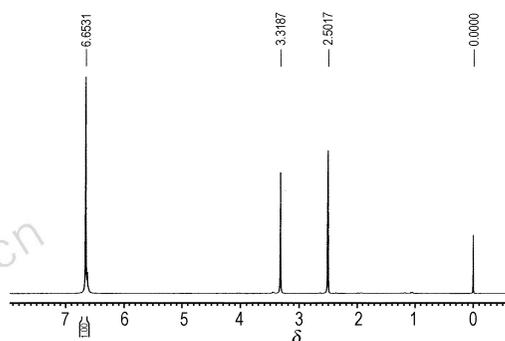
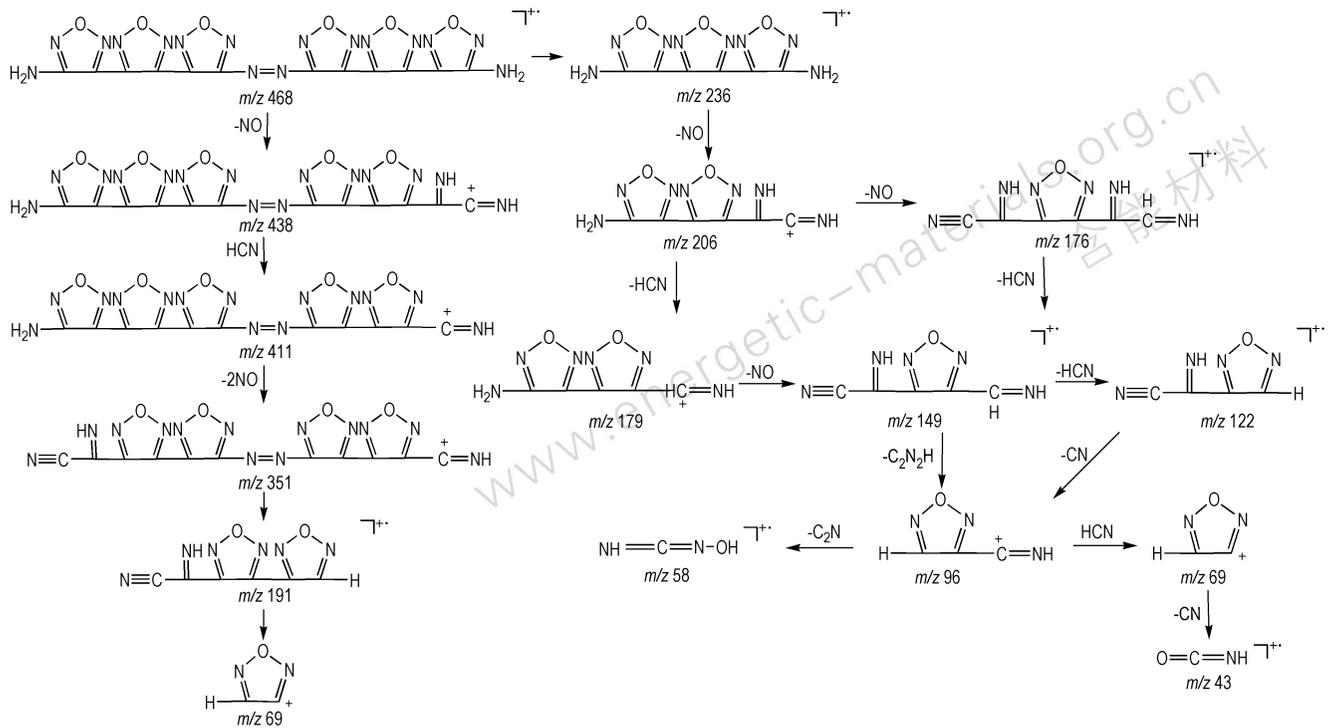


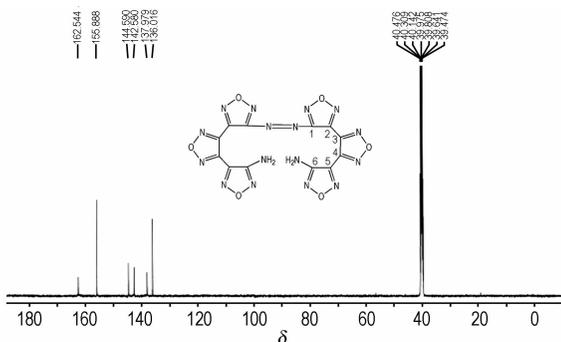
图 3 ABATF 的 ¹H NMR 谱图

Fig.3 ¹H NMR spectrum of ABATF

由 ABATF 样品质子宽带去耦 ¹³C NMR 图谱(图 4)可知, ABATF 为对称结构, ABATF 有 6 个峰, 由于分子内的诱导效应, 电负性取代基都能使其相连的 C 原子化学位移向低场位移, 位移的大小随取代基的电负性增大而增大。因此和 C—NN 和 C—NH₂ 相连的 C 原子化学位移向低场移动, δ_C 数值增加。由于 C—N = N 的电负性强于 C—NH₂, 所以 $\delta_{C-N=N}$ 数值最大, 为 156.6。 δ_{C1} 、 δ_{C2} 、 δ_{C3} 、 δ_{C4} 、 δ_{C5} 、 δ_{C6} 分别为 162.5、144.5、137.9、136.0、142.5、155.8, 其碳原子数及化学位移值与预定分子一致。



Scheme 2 Fragmentation pathways of ABATF

图4 ABATF的¹³C NMR谱图Fig. 4 ¹³C NMR spectrum of ABATF

3.5 应条件优化

3.5.1 加料时间

KMnO₄滴加时间对 ABATF 收率的影响见表 1。

表 1 KMnO₄滴加时间对 ABATF 收率的影响Table 1 Effect of dropping time of KMnO₄ on yield of ABATF

time/min	10	20	30	40	50	70
yield/%	70	82	81	75	72	68

由于滴加 KMnO₄ 的过程中有一定的放热,同时产生氯气,会产生大量的泡沫,滴加速度过快容易冲料,

存在安全隐患,滴加时间过长反应收率较低。由表 1 可知,当 KMnO₄滴加时间为 20 ~ 30 min,收率最高。延长滴加时间,收率降低。这可能是因为滴加时间过长,生成的中间体分解导致收率降低,因此,适宜的滴加时间为 20 ~ 30 min。

3.5.2 氧化剂用量

不同用量的 KMnO₄对 ABATF 收率的影响见表 2。

由表 2 可以看出, $n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4) = 0.5 : 1$ 时,收率最低,这可能是因为 KMnO₄用量太少使反应不能完全进行,继续增加 KMnO₄的用量, $n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4) = 1 : 1$ 时收率最高,为 82%,继续增加 KMnO₄的用量收率没有提高,同时,过量的 KMnO₄会和盐酸反应生成较多的无机盐 MnCl₂和 KCl,降低产品的纯度。因此, $n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4) = 1 : 1$ 最优。

表 2 $n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4)$ 对 ABATF 收率的影响Table 2 Effect of $n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4)$ on yield of ABATF

$n(\text{BNTF}) : n(\text{KMnO}_4)$	0.5 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
yield/%	62	82	81	81

3.5.3 反应温度

反应温度对 ABATF 收率的影响见表 3。

从表 3 可以看出,反应温度为 40 °C 时反应不充分,收率低;当温度为 50 °C,收率最高达到 82%;继续提高反应温度,收率下降。这可能是因为盐酸的强挥发性,反应温度过高引起大量的盐酸挥发产生的氯化氢气体,导致盐酸浓度降低反应不充分收率降低。因此适宜的反应温度为 50 °C。

表 3 反应温度对 ABATF 收率影响

Table 3 Effect of temperature on yield of ABATF

temperature/°C	30	40	50	60	70
yield/%	65	75	82	72	50

3.6 ABATF 的热行为

N₂气氛,流速 50 mL·min⁻¹,10 °C·min⁻¹升温速率,0~600 °C 范围内 ABATF 的 DSC 和 TG-DTG 图如图 5 和图 6 所示。

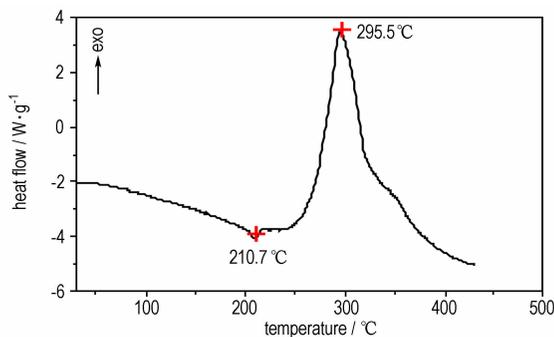


图 5 ABATF 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of ABATF

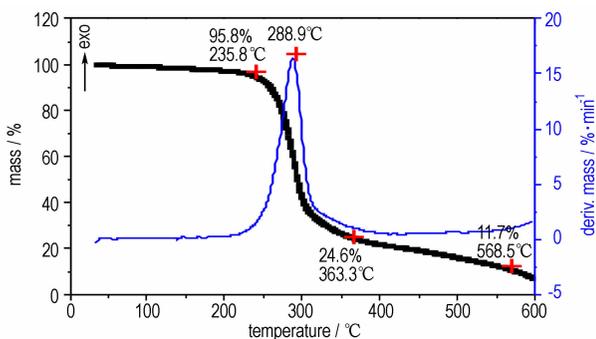


图 6 ABATF 的 TG/DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of ABATF

从图 5 可以看出,在 210.7 °C,有一个较小吸热峰,为 ABATF 的少量的挥发峰。随着温度继续升高,在 295.5 °C 有个明显的放热峰,表明 ABATF 具有较好的热稳定性。从图 6 可以看出,当温度低于 235 °C 时失重较少,累积失重仅为 4.2% 左右,继续升温,最

大的失重峰出现在 288.9 °C,当温度达到 363.3 °C 时,失重达 75.4%,当温度升高到 568.5 °C,几乎完全失重,只剩少量的残渣(11.7%)。

经过以上分析表明:ABATF 在受热过程中先挥发后分解,最大放热峰为 295.5 °C。

3.7 ABATF 的性能计算

采用 GAUSSIAN 09 程序^[15]和 VLW 爆轰方程^[16]计算 ABATF 和 BATF 的性能,结果如表 4。

从表 4 中可以看出,BATF 氧化生成偶氮化合物 ABATF 以后能量增加,且具更优异的爆轰性能。

表 4 ABATF 和 BATF 的物化和爆轰性能对比

Table 4 Comparison of physico-chemical and detonation performance between ABATF and BATF

properties	ABATF	BATF	test condition
appearance	yellow solid	white	eyeballing
density/g·cm ⁻³	1.765	1.683 ¹⁾	Gaussian09 program
dissolubility	soluble in acetone and DMSO	soluble in acetone and DMSO	experimental method
melting point/°C	-	183.6	DSC
decomposition temperature/°C	295.5	310.1	DSC
detonation velocity /m·s ⁻¹	8250	7089	VLW method
detonation pressure /GPa	29.4	21.39	VLW method
enthalpy of formation /kJ·mol ⁻¹	1626.6	490.4	Gaussian09 program
explosion heat/J·g ⁻¹	6350	4965.6	VLW method

Note: 1) represents experiment value.

4 结论

(1) 以 3,4-双(3'-氨基三唑-4'-基)氧化三唑为原料经还原、氧化反应合成未见文献报道的化合物 ABATF,收率 82%,并通过红外、核磁、质谱、元素分析对其结构进行了表征。

(2) 对氧化反应条件进行了优化,确定了最佳的反应条件为:KMnO₄与 BATF 的摩尔比为 1:1, KMnO₄滴加时间为 20~30 min,反应温度为 50 °C。

(3) 对 ABATF 的热性能、物化和爆轰性能进行了测试和计算,结果表明,其分解温度为 295.5 °C,爆速,爆压和爆热均优于 BATF,是一种具有应用前景的新型含能材料。

参考文献:

[1] Rakitin O A, Zalesova O A, Kulikov A S, et al. Synthesis and

- reactivity of furazanyl-and furoxanyldiazonium salts[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1993, 42(11): 1865–1870.
- [2] Sheremetev A B, Ivanova E A, Dmitriev D E, et al. Synthesis of macrocycles incorporating azo-bis(azofurazan) framework[J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42(6): 803–810.
- [3] 王伯周, 李辉, 李亚南, 等. 呋咱醚含能化合物研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 385–390.
WAGN Bo-zhou, LI Hui, LI Ya-nan, et al. Review on energetic compounds based on furoxanyl ether[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 385–390.
- [4] Aleksei B S, Nataliya S A, Dmitrii E D. Synthesis and X-ray study of novel azofurazan-annulated macrocyclic lactams[J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42(4): 519–524.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Senthikumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studied on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 115: 11–25.
- [6] Sheremetev A B, Kulagina O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy-and azo-bridges[J]. *J Org Chem*, 1996, 61(5): 1510–1511.
- [7] Michael A H, David E C, Robert L B, et al. Preparation of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan: US 6552201 [P]. 2003.
- [8] 贾思媛, 张海昊, 王伯周, 等. 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱合成与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 289–293.
JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization 3,4-bis(3'-aminofurazal-4'-yl) furazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 289–293.
- [9] 王伯周, 贾思媛, 王锡杰, 等. 3,4-双(3'-硝基呋咱-4'-基)呋咱化合物: CN 201010047638.2 [P]. 2010.
WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, et al. The compound of 3, 4-bis(3'-nitrofurazan-4'-yl) furazan: CN 201010047638.2 [P]. 2010.
- [10] 张海昊, 贾思媛, 王伯周, 等. 7-氨基三呋咱并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]氮杂环庚烯的合成、晶体结构及热行为[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 19–24.
ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis crystal structure and thermal behavior of 7-aminotrifurazano [3, 4-b:3', 4'-f:3'', 4''-d]azepine[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(4): 19–24.
- [11] 王锡杰, 王伯周, 贾思媛, 等. 三呋咱并氧杂环庚三烯的合成研究(TFO)[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 258–259.
WANG Xi-jie, WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, et al. Trifurazano-oxaheptatrien (TFO) synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 258–259.
- [12] 常建华. 波普原理及解析[M]. 科学出版社, 2001.
CHANG Jian-hua. Principles of bop and analysis[M]. Science Press, 2001.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 98 (Revision A. 11) [CP/CD]. Gaussian: Inc. of Walling, PA, 2009.
- [14] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. 中国科学(B辑), 2008, 38(12): 1129–1132.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. The VKW equation of state for detonation products[J]. *Science in China*, 2008, 38(12): 1129–1131.

Synthesis and Properties of a Novel Energetic Compound 3,3'-Azobis(3-amino-trifurazan)

JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, HUO Huan, ZHOU Cheng

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

Abstract: Using 3,4-bis(3'-aminofurazan-4'-yl) furazan (BATF) as starting material, a novel energetic compound 3,3'-azobis(3-amino-trifurazan) (ABATF) was synthesized by oxidation reaction, with the yield of 82%. The structure of ABATF was characterized by NMR, IR, MS and elemental analysis. The optimized conditions of oxidation reaction were obtained as follows: reaction time 20–30 min, molar ratio of BATF to KMnO_4 1 : 1, reaction temperature 50 °C. Thermal properties of ABATF were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry-differential thermogravimetric. The detonation performances were calculated by Gaussian 09 and VLW equation of state for detonation. Results show that the maximum decomposition point is 295.5 °C. The computed density is $1.765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, explosion velocity is $8250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, enthalpy of formation is $1626.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, detonation pressure is 28.4 GPa and explosion heat is $6350 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, indicating that the performance of ABATF is better than BATF.

Key words: 3,3'-azobis(3-amino-trifurazan) (ABATF); synthesis; thermal properties; detonation performances

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.009