

文章编号: 1006-9941(2014)06-0744-04

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50) 50克量级制备放大工艺

赵廷兴¹, 田均均², 李磊¹, 范桂娟², 张光全², 李鸿波¹, 黄明²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为获得绿色低感高能炸药, 研究了5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)的50克量级制备方法。以乙二醛为起始原料, 通过肟化、氯代、叠氮化、环合制得了关键中间体5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(1,1'-BTO), 1,1'-BTO与羟胺水溶液成盐直接制备出目标物TKX-50, 产品经¹H NMR, IR, MS, DSC和元素分析确证结构。重点考察了由1,1'-BTO制备TKX-50反应中投料比、时间及温度对收率的影响, 确定了适宜的工艺条件: 投料摩尔比 $n(1,1'-BTO) : n(NH_2OH \cdot HCl) : n(NaOH) = 1 : 2.2 : 2.2$, 反应时间1 h, 温度80 °C时, 单步反应收率80.1%。合成路线总收率为41.5%。

关键词: 有机化学; 合成; 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.006

1 引言

同一分子内对以碳、氮元素为基的特定环状骨架进行氧化、硝化, 进而得到环状或笼状高能化合物是炸药合成的基本策略, 例如1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)、奥克托今(HMX)及六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等, 但这几种炸药在分子能量提高的同时其感度也相应增加^[1]、合成路线较复杂^[2-3]、爆炸和分解产物对环境有不同程度污染^[4-5]。寻求安全性好、能量高、环境友好的绿色含能材料仍是当今含能材料研究领域的焦点^[6-8]。

唑类化合物分子中包含大量N—N、C—N等高能化学键, 具有高氮低碳氢、高能量高密度的特点, 化合物更易实现氧平衡^[9-10]。在含能材料领域中, 设计合成新型唑系含能离子盐已成为研究热点^[11-15]。实践证明, 有些离子盐已具备了低感高能特性, 应用前景较为广泛。

德国慕尼黑大学 Thomas M. Klapötke 等^[16]设计合成了5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50), 计

算表明其能量与CL-20相当, 密度 $1.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速 $9.679 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压42.4 MPa、标准生成焓 $446.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 实测其特性落高100 cm (BAM), 撞击爆炸概率16%, 摩擦爆炸概率24%, 表明其机械感度远低于RDX (H_{50} : 26 cm/2.5 kg; 撞击爆炸概率88%) 和 HMX (H_{50} : 32 cm/2.5 kg; 撞击爆炸概率80%~100%), 与苦味酸铵(撞击爆炸概率18%)相当, 属于能量与感度都非常理想的不敏感高能炸药。为此, 本研究在 Thomas M. Klapötke 等人的克量级制备方法基础上, 讨论了由二叠氮基乙二肟环合制备5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(1,1'-BTO)的反应机理; 并将文献中1,1'-BTO制备TKX-50的两步反应缩短为一步, 重点考察了该反应的投料比、时间及温度对收率的影响, 确定了适宜的工艺条件, 研究获得了50 g量级TKX-50的制备方法(Scheme 1), 相关技术为工艺放大研究提供参考。

2 实验部分

2.1 合成路线

合成路线见 Scheme 1。

2.2 试剂与仪器

乙二醛水溶液(40%)、双氧水(30%)、浓盐酸(36%)、98%浓硫酸、盐酸羟胺、氢氧化钠、无水乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、叠氮钠(NaN_3)、乙醚。上述试剂均为分析纯, 购于成都市科龙化工试剂厂。

瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁

收稿日期: 2014-01-18; 修回日期: 2014-03-20

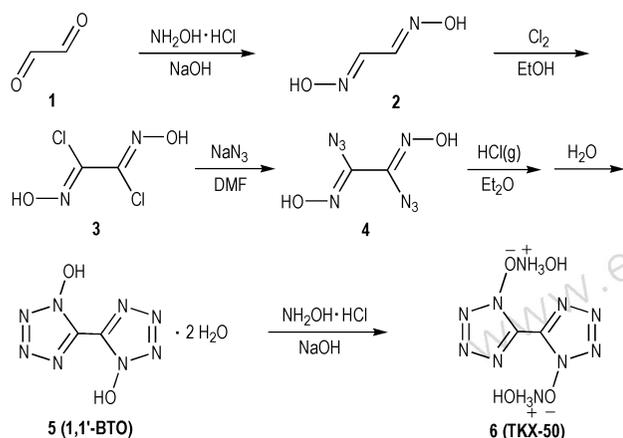
基金项目: 总装预研专项(00402040103-2); 西南科技大学研究生创新基金(14YCX010)

作者简介: 赵廷兴(1988-), 男, 硕士生, 从事含能材料合成研究。

e-mail: Puppy626@163.com

通信联系人: 黄明(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成、结晶研究。e-mail: jy_hm@163.com

共振波谱仪;美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr);美国 Varian 公司 325 LC-MS 质谱仪;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪。美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪。



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 乙二肟(2)的合成

0 °C 下,将 80.0 mL 40% 的乙二醛(1)水溶液,84.0 g 盐酸羟胺及 80.0 mL 水加入到烧瓶中,搅拌下将 40% NaOH 水溶液 80.0 mL 滴加到烧瓶中,30 min 滴毕,继续搅拌 20 min。抽滤,滤饼经水洗,干燥得白色固体 60.0 g,收率 98.0 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : (s, 11.68, —O—H), (s, 7.70, =C—H); Anal. calcd for C₂H₄N₂O₂: C 27.28, H 4.58, N 31.81; found C 27.13, H 4.79, N 31.49。

2.3.2 二氯乙二肟(3)的合成

于 -20 °C 下,将 60.0 g 2 溶于 800.0 mL 无水乙醇中,向反应液通足量氯气后,升至室温搅拌 1 h。过滤,滤液呈亮黄色透明溶液,旋蒸除去约 2/3 体积乙醇,然后向残液中加入适量氯仿,静置,有固体析出,经抽滤、干燥得白色晶体 66.5 g,收率 78.1 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : (s, 12.98, —O—H); Anal. calcd for C₂H₂N₂O₂Cl₂: C 15.31, H 1.28, N 17.85; found C 15.28, H 1.34, N 17.39。

2.3.3 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(5,1,1'-BTO)的合成

室温下,将 66.5 g 3 溶于 800.0 mL DMF,冷却至 0 °C,再加入 77.8 g NaN₃,反应液呈乳白色浑浊,搅拌 1 h 后加入 2 L 水,有白色沉淀析出,经过滤、水洗、抽干得白色固体。将其转移至装有 4.5 L 乙醚的反应瓶中,冷至 0 °C,向反应体系中通入 HCl 气体,保

持反应温度低于 20 °C。直至在瓶壁上出现白色针状晶体,且一段时间后针状晶体又重新分散于乙醚中,证明乙醚中 HCl 已饱和。立即密封反应体系,室温下搅拌过夜。缓慢打开反应瓶,将反应液于 50 °C 下蒸除大部分乙醚,加入约 1 L 水,抽滤,滤液经减压蒸除部分溶剂,冷却,抽滤,滤饼经水重结晶、真空干燥得白色固体 63.0 g,收率 67.7 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 6.80 (s, —O—H); Anal. calcd for C₂H₂N₈O₂·2H₂O: C 11.65, H 2.93, N 54.36; found C 11.42, H 3.01, N 54.12。

2.3.4 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(6,TKX-50)的合成

室温下,将 46.8 g NH₂OH·HCl 加入到 335.0 mL 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液中,搅拌 5 min 后,将 63.0 g 5 (1,1'-BTO) 加入到上述溶液,持续升温至 80 °C,反应 1 h 后冷至室温,有固体析出。抽滤,滤饼经乙醇重结晶得白色固体 58.4 g,收率 80.1 %。DSC (10 °C·min⁻¹): 223 °C (dec.); IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3420 (m, N—H), 2938 (s, C—H), 1529 (s, C=N); MS (FAB⁻) *m/z*: 169.04 [C₂N₈O₂]²⁻; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 9.72 (s, 8H, NH₃OH); Anal. calcd for C₂H₈N₁₀O₄: C 10.15, H 3.68, N 59.29; found C 10.01, H 3.72, N 59.11。

3 结果与讨论

3.1 时间、投料比和温度对 TKX-50 收率的影响

由中间体 1,1'-BTO(5) 制备 TKX-50(6) 的过程中,文献[16]采用先将 5 与 NaOH 水溶液反应生成 5 的钠盐,将其分离后再与盐酸羟胺经离子交换反应制得 TKX-50,操作较为繁琐。对此,本研究将反应进行了改进优化,将中间体 5 加入到羟胺水溶液中,于一定温度下经成盐反应直接生成 TKX-50,并着重考察反应时间、投料比和温度对 TKX-50 收率的影响。

当反应物投料摩尔比为 $n(5) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$,反应温度 80 °C 时,反应时间对 TKX-50 收率的影响见表 1。从表 1 可以看出,随着反应时间的延长,可有效提高收率,但 1 h 后,收率增加已不明显,趋于平稳,故反应 1 h 时即可实现较好的收率。

为保证 TKX-50 收率最大化,实验中投入等摩尔量的 NaOH 与 NH₂OH·HCl,且相对于 1,1'-BTO(5) 稍过量。表 2 为反应物投料比对 TKX-50 收率的

影响,从表2可以看出,反应温度80℃,反应时间1h的条件下,反应物投料比 $n(5) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$ 时,收率即可达到80%以上,再增加 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 与 NaOH 的投料时,收率已不能有效提高。

表1 反应时间对TKX-50收率的影响

Table 1 Effect of reaction time on the yield of TKX-50

time/h	0.3	0.5	1	1.5	2	3
yield/%	53.7	66.3	80.1	81.4	82.4	82.5

表2 反应物投料比对TKX-50收率的影响

Table 2 Effect of molar ratio on the yield of TKX-50

$n(5) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH})$	yield/%
1 : 2 : 2	71.4
1 : 2.2 : 2.2	80.1
1 : 2.4 : 2.4	81.2
1 : 2.6 : 2.6	81.7
1 : 3 : 3	81.6

当反应物投料比为 $n(5) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$,反应时间1h时,反应温度对TKX-50收率的影响见表3。从表3可以看出,升高温度可有效提高反应收率,当温度为80℃时,TKX-50收率最高(80.1%),90℃时有所下降,原因可能为温度过高加速了羟胺的分解,使成盐反应不充分。

表3 反应温度对TKX-50收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of TKX-50

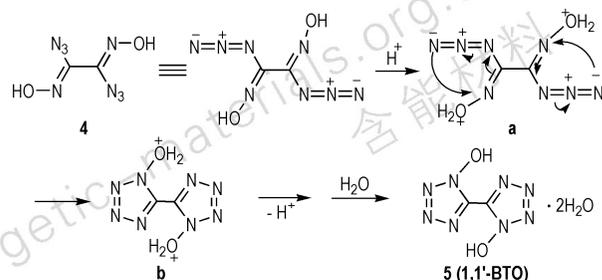
temperature/℃	50	60	70	80	90
yield/%	40.8	65.4	73.1	80.1	74.8

上述工艺研究结果表明适宜的工艺条件应为:投料比 $n(5) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$,反应时间1h,反应温度80℃,单步收率为80.1%。按此条件,平行实验3次,平均收率可达80.1%。文献[16]报道的克量级反应工艺中,TKX-50收率为72%(DMF溶剂)或85%(NMP溶剂),说明本研究优化的50g量级TKX-50制备方法具有合成步骤少、操作简便、工艺稳定且易于放大等优点,总收率可达41.5%。

3.2 1,1'-BTO的合成机理

1,1'-BTO可能的合成机理如Scheme 2所示:在酸性溶液中,二叠氮基乙二醇(4)易与 H^+ 结合生成a,

a可发生分子内的环合反应生成具有四唑环结构的b,b解离出 H^+ ,在水溶液中最终析出1,1'-BTO(5),经乙醇重结晶即可制得纯品。



Scheme 2

4 结论

(1) 以乙二醇为起始原料,经肟化、氯代、叠氮化、环合、成盐共五步反应制备出TKX-50,总收率为41.5%。

(2) 在1,1'-BTO制备TKX-50的50克量级反应中,着重考察了反应物投料比、时间及温度对TKX-50收率的影响,获得了适宜工艺条件:投料比 $n(1,1'\text{-BTO}) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$,时间1h,温度80℃,单步反应收率达80.1%。

参考文献:

- [1] Bowers R C, Romans J B, Zisman W A. Mechanisms involved in impact sensitivity and desensitization of RDX[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1973, 12(1): 2-13.
- [2] Sikder N, Sikder A K, Bulakh N R, et al. 1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ), a melt-cast explosive: synthesis characterization and thermal behavior[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 35-43.
- [3] Eaton P E, Zhang M X, Gilardi R, et al. Octanitrocubane: a new nitrocarbon[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(1): 1-6.
- [4] Lachance B, Renoux A Y, Sarrazin M, et al. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to amended forest soil[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(10): 1339-1348.
- [5] McLellan W, Hartley W R, Brower M. *Health advisory for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane*. Technical Report PB90-273533[R]. Office of Drinking Water, U. S. Environmental Protection Agency: Washington DC, 1988.
- [6] 李志敏, 张建国, 张同来, 等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. *化学进展*, 2010, 22(4): 639-647.
Li Zhi-min, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Nitro-tetrazole and its high nitrogen-contented compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4): 639-647.

- [7] 黄明,李洪珍,李金山. 高氮含能化合物的合成及反应性[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 457-462.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Review on synthesis of high-nitrogen energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 457-462.
- [8] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [9] 杨利,高福磊,凡庆涛,等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 374-379.
YANG Li, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [10] 杨世清,岳守体. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [11] 赵廷兴,李磊,董战,等. 硝基唑类含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2014, 34(2): 304-315.
ZHAO Ting-xing, LI Lei, DONG Zhan, et al. Research progress on the synthesis of energetic nitroazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2014, 34(2): 304-315.
- [12] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds[P]. DE 2001776133.
- [13] 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, 12(21): 48-53.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Application development of poly-nitrogen compounds in energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(21): 48-53.
- [14] Boneberg F, Kirchner A, Klapötke T M, et al. A study of cyano-tetrazole oxides and derivatives thereof[J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2013, 8(1): 148-159.
- [15] 朱周朔,姜振明,王鹏程,等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能研究[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
ZHU Zhou-shuo, WANG Peng-cheng, LU Ming, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [16] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.

Up-sizing 50 Grams-scale Synthesis Technology of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)

ZHAO Ting-xing¹, TIAN Jun-jun², LI Lei¹, FAN Gui-juan², ZHANG Guang-quan¹, LI Hong-bo¹, HUANG Ming²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to obtain green and insensitive high energy explosives, 50 grams-scale synthetic method of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) was investigated. The key intermediate of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dihydrate (1,1'-BTO) was synthesized through oximation, chlorination, azidation and cyclization from glyoxal. TKX-50 was successfully obtained from the reaction of 1,1'-BTD with hydroxylamine aqueous solution. The product was characterized by ¹H NMR, IR, MS, DSC and element analysis. In the preparation process of TKX-50 from 1,1'-BTO, the influence of molar ratio of reactants, reaction time and temperature on the yield of TKX-50 were studied. The optimal conditions of the process were determined: when the reaction was operated at 80 °C for 1 h with the molar ratio of $n(1,1'-BTO) : n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2.2 : 2.2$. The yield could achieve in 80.1%. The total yield of the synthetic route is 41.5%. The technology is valuable for the preparation of TKX-50 in large scale.

Key words: organic chemistry; synthesis; TKX-50

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.006