

文章编号: 1006-9941(2001)02-0090-04

唑类杂环化合物及其配合物的研究概述

张建国, 张同来, 张志刚, 杨利

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 论述了三唑酮类及氨基四唑化合物的分子结构特点、制备方法及其在含能材料中应用, 讨论了三唑酮类、氨基四唑化合物及其配合物在含能材料领域的应用前景。

关键词: 三唑酮; 氨基四唑; 配合物; 含能材料

中图分类号: O621.255

文献标识码: A

1 引言

三唑酮类、四唑类杂环化合物具有含氮量高、热焓高、结构致密等优点,其摩尔体积比相应的少氮或纯碳环状化合物要小,有利于提高密度。同时,分子中氮氢体系的存在使分子间氢键容易形成,提高了化合物的熔点。由于富氮杂环化合物的键长和键角进一步趋于平均化,更接近五元环的理论键角(108°),三唑环的环张力明显减小;三唑母体化合物的共轭体系中,氮原子的孤电子对参与共轭,势必增加整个分子的芳香性,提高分子的热稳定性。

配合物是由中心金属离子、配体和外界离子相结合而形成的一类化合物,而以含能材料为配体形成的、具有一定爆炸性能的配合物称为含能配合物。三唑酮类、四唑类富氮杂环化合物的羰基氧原子、氨基氮原子以及成环氮原子都具有孤对电子,能与中心离子形成配位键。在这类配合物中,特别是以含氮脂肪烃和含氮杂环化合物为配体的配合物具有良好的安定性和强烈的爆炸性,可用作军用、民用火工品、爆破器材的起爆药、起爆装药及含能催化剂,因而引起了含能材料行业的极大关注^[1-11]。

2 三唑酮类、四唑类杂环化合物的研究

2.1 5-氨基四唑(ATZ)

1892年,德国 Kekule^[12]等人曾提出用氨基胍重氮化,再异构化来制备 ATZ;在 20 世纪初,德国人

Hantzsch^[13]报道过用氰胺和氯化钠反应来合成 ATZ;50 年代,Joseph^[14]、Herbst^[15]等人对此合成方法提出过改进,但其反应时间长达 6 个多小时。捷克和俄罗斯科技工作者曾于 80 年代报道了用氨基胍无机酸盐经过重氮化、中和、异构化来制备 ATZ,但是此类方法工艺复杂,产品纯度和产率都不太理想。近年来,有不少学者对合成方法提出了改进,但仍存在这样或那样的问题。因此,开展 ATZ 制备工艺研究是十分必要的。

60 年代,美国海军军品测试中心曾对四唑类化合物的 X 射线粉末衍射图、红外光谱、结构及热力学性质进行过报道^[16-18]。70 年代,美国的 Leonard^[19]采用质谱研究方法,利用电子冲击的手段对 ATZ 进行了研究。1992 年,意大利的 Levchik^[20]运用量化计算 MO SCF 方法并结合 DSC、EGA 对 ATZ 的热分解过程进行了研究。南京理工大学肖鹤鸣、陈兆旭等人在理论及量化计算方面对四唑类化合物及其衍生物进行了大量研究,对其热力学性质、平衡几何构型及化学反应活性做了许多报道^[21-22]。

2.2 1,2,4-三唑-5-酮(TO)和 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)

根据文献报道,TO 大都采用甲酸和盐酸半缩脲来制备^[23],Rugider 等人^[24]曾提出在有机磺酸或磺酸聚合物做催化剂的条件下,产品的得率和纯度可得到改善。

1905 年,德国人 Manchot 和 Noll^[25]成功地制备了 NTO 及其银盐,并对银盐做了元素分析。80 年代初,美国 LANL 在国家能源部和陆军部的资助下,开展了 NTO 及其盐类的研究,以期获得高能量、低感度的新炸药。Lee^[26]等人曾于 1985 年提出了有关 NTO 的研究报告,1987 年发表了有关 NTO 的理化性能、爆炸性能及制备方法的文章,指出 NTO 是一种新型低感度炸

收稿日期: 2000-11-20; 修回日期: 2001-02-09

作者简介: 张建国(1974-),男,博士生,从事含能配合物结构与性能关系及新型火工药剂研究,获国防发明专利十项,发表论文 30 余篇。

药,并于 1988 年申请了有关 NTO 制备方法的专利。澳大利亚 DSTO 材料实验室对 NTO 在弹药和传爆药柱方面的应用进行了大量的研究^[27]。

我国对 NTO 及其衍生物方面的研究始于 80 年代中期,1987 年,杨克斌等人^[28]用改进了的硝化工艺,成功地合成了 NTO。1988 年,陈博仁等人^[29]发表了有关三唑类化合物的文献综述,并对 1,2,4-三唑类衍生物的合成和性能进行了详尽的研究。1998 年,李加荣等人^[30]发表了有关三唑酮衍生物制备方面的论文,对其多种衍生物的合成进行了研究。

美国的 Rothger 等人^[31]曾采用 DSC、TGA - MS 和 ARC 技术对 NTO 的热分解过程进行了研究,Tod 等人^[32]则采用红外脉冲激光技术对 NTO 的快速热分解过程进行了较为详尽的研究,提出了热分解机理。1989 年,美国 LASL James^[33]曾对 1,2,4-三唑酮衍生物进行了量化计算研究,研究了取代基位置不同时所形成的同分异构体之间的能量关系。

2.3 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)

1964 年,Kroeger 等人^[34]用碳酰肼关环制得了 ATO,并发表了 ATO 及其衍生物的综述性文章。美国的 Odenthal 等人^[35]利用碳酰肼与结构不同的腈反应制得了带不同基团的三唑酮,并于 1992 年申请了这类三唑酮化合物制备的专利。由于三唑酮的衍生物大多具有爆炸性,可用作含能材料或含能配合物配体。法国 Antoine 等人^[36]曾利用电子冲击技术、采用质谱研究方法对 ATO 衍生物的分子碎片进行了研究,研究结果表明其取代物存在同分异构现象。2000 年,作者课题组提出了制备 ATO 的新工艺^[11],使其得率和纯度有了明显提高。

由于 ATO 也是一种呈弱酸性的化合物,与碱反应可制得相应的金属盐,再通过复分解反应可制得 ATO 的其它金属盐及性能各异的配合物,以满足不同用途的需求。研究其在含能材料领域的应用将成为新的研究热点之一。另外,ATO 也是一种含能多齿配体,它可以分子状态与金属离子或原子形成性能稳定的配合物,这为我们寻找新型高能钝感含能配合物开辟了一条新的途径^[10]。

3 以杂环化合物为配体的金属盐类、配合物的研究

50 年代,Joseph 等人^[14]曾进行过 ATZ 银盐的制备。60 年代,Holm 等人^[37]曾发表过关于四唑类金属化合物结构和合成的综述性文章,并对其光谱性质进

行了研究。美国 Brubaker 等人^[38]对 ATZ 及其取代物铜盐的制备进行了研究,指出了 ATZ 铜盐的内配合物结构,并对其振动光谱进行了分析。Daugherty 等人^[39]对 5-取代四唑及其取代物镍盐的制备进行过研究,并报道了一种采用电位滴定对其进行定量分析的方法。

70 年代,美国 Sandia 国家实验室为探索新型高能安全钝感起爆药,制备了大量以杂环化合物为配体的配合物,其中高氯酸-2-(5-氰基四唑)五氨络钴(III)(CP 药)是一种安全钝感性能良好的起爆药,与其它几种常规炸药相容性好,具有相对良好的热安定性^[40]。60 年代,人们注意到连有某些取代基的杂环化合物可以用于耐高温炸药和耐高温起爆药,并且常常会表现出一些独特的性质,以三唑、四唑类杂环化合物为配体的某些银盐配合物热安定性较好。70 年代美国专利介绍的二银氨基四唑高氯酸盐(DATP)^[41]可耐 260 °C 高温长达 50 h,产品性能仍能满足使用要求。它同其它起爆药一样容易被桥丝起爆器起爆,并可起爆六硝基萘(HNS)等耐高温炸药;它热安定性好,可用作石油深井射孔弹用雷管起爆药(耐高温 250 °C, 3 h)。DATP 也可以用作击发药中的敏感成分,英、美等国家已大量使用,中国科研工作者^[42,43]于 80 年代初开始研究它的合成方法及其理化性能、爆炸性能和结构。1988 年,贝茨^[44]发表了有关四唑类化合物在起爆药系统中应用的综述性文章,阐述了该类化合物的广阔应用前景。

胡荣祖等人^[45]曾报道了 NTO 及其盐类的热力学性质。张同来博士^[46-48]对 NTO 金属盐及其配合物的制备、结构表征、动力学计算和热分解机理进行了系统地研究,指出铅与 NTO 的配位能力较强,表现为该配合物中存在不同形式的多种配位键,形成多核配合物。他还首次采用 DSC、TG-DTG 技术并结合 IR 分析,提出了锂、镁、锰、铅、镧等二十六种 NTO 金属盐的热分解机理,通过动力学计算得出了十六种 NTO 金属盐的十七个热分解过程的动力学方程。1997 年,宋纪蓉博士^[49,50]对 NTO 金属盐及其配合物的单晶结构进行了较为系统的研究,指出 NTO 与不同的金属形成配合物时的配位性质是不同的,并对其钾盐、锰钴镍盐、铅盐和铜盐进行了量化计算研究,理论计算与实验事实具有较好的一致性。1999 年,李加荣博士^[51]发表了有关 NTO 盐类研究的综述性文章,阐述了 NTO 盐类的制备方法、结构和性能。

由于三唑酮类、四唑类化合物本身较为稳定,含氮

量较高,是一种非常优良的含能配体,因此,通过制备稳定的唑类杂环化合物,再与相应的金属盐溶液进行配合反应,制备相应的含能配合物,有望探索出具有较好耐高温性能的起爆药和击发药组分^[10,52]。

4 结论

介绍了三唑酮类及氨基四唑化合物的制备方法及其在含能材料中应用,讨论了三唑酮类及氨基四唑化合物及其配合物在起爆药、炸药等含能材料领域的应用,预测在高性能钝感和耐高温含能材料研究方面,杂环化合物及其配合物将在我国国防工业中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, et al. Study on synthesis, structural characterization and thermal decomposition mechanism of the coordination compound of $\{[Ag(ATO)_2]ClO_4\}_n [A]$. Proceedings of the 26th International Pyrotechnics Seminar [C], Nanjing, 1999, 592.
- [2] Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, et al. Studies on preparation, structural characterization, thermal decomposition mechanism of $[Mn(ATO)_2(H_2O)_4](PA)_2 [A]$. Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics [C], Chengdu, 1999, 40.
- [3] 张建国, 张同来, 陆政, 等. $[Ag(ATO)_2]ClO_4 \cdot H_2O$ 的制备和晶体结构 [J]. 化学学报, 1999, 57(11): 1233.
- [4] 张建国, 张同来, 魏昭荣, 等. $[Ag(ATO)_2]ClO_4 \cdot H_2O$ 的合成、结构表征和热分解机理研究 [J/OL]. 化学通报(网络版), 1999(13): 99100.
- [5] 张建国, 张同来, 郁开北. 5-氨基四唑的晶体结构研究 [J]. 火工品, 1999, (3): 1.
- [6] 张同来, 魏昭荣, 吕春华, 等. GTG 起爆药性能研究 [J]. 爆破器材, 1999, 28(3): 16.
- [7] 张同来, 张建国, 张志刚, 等. $\{[Ag(ATO)_2]ClO_4\}_n$ 的制备和分子结构 [J]. 化学学报, 2000, 58(5): 533.
- [8] 张同来, 魏昭荣, 张建国, 等. $[Mn(ATO)_2(H_2O)_4](PA)_2$ 的制备和晶体结构分析 [J/OL]. 化学通报(网络版), 2000(13): 00032.
- [9] Tonglai Zhang, Jianguo Zhang, Zhaorong Wei, et al. A study of preparation and the crystal structure of perchlorate tricarbohydrazide manganese (II) [J/OL]. Chemistry Journal on Internet, 2000, 2(4): 025025.
- [10] 张同来, 张建国, 吕春华, 等. 唑类杂环为配体的配合物及其作为起爆药的应用 [P]. 中国专利: 99116707. 4, 1999.
- [11] 张同来, 张建国, 乔小晶, 等. 一种 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)的制备方法 [P]. 中国专利: 00114752. 8, 2000.
- [12] Kekule A, Erlenmeyer E, Volhard J. Ueber nitro- und amidoguanidin [J]. Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1892, 270: 1.
- [13] Hantzsch A, Vagt A. Ueber das sogenannte diazoguanidin [J]. Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1900, 314: 339.
- [14] Joseph S M, Robert M H. The reaction of nitriles with hydrazoic acid: synthesis of mono-substituted tetrazoles [J]. Journal of Organic Chemistry, 1950, 15: 1082.
- [15] Herbst R M, Garrison J A. The nitration of 5-aminotetrazole [J]. Journal of Organic Chemistry, 1953, 18: 941.
- [16] Hans B J, Thomas P, Ronald A H. Infrared spectra of some 5-aminotetrazoles and their deuterated derivatives [J]. Applied Spectroscopy, 1967, 21: 89.
- [17] Kathleen B, Isabella L K. The crystal and molecular structure of 5-aminotetrazole monohydrate [J]. Acta Crystallography, 1967, 22: 308.
- [18] Mary M W, William S M, Ronald A H. The heats of combustion of substituted triazoles and related high nitrogen compounds [J]. Journal of Physics & Chemistry, 1957, 61: 261.
- [19] Leonard E B. Electro impact-induced fragmentation of 5-aminotetrazole [J]. Journal of Heterocycle Chemistry, 1970, 7(6): 1223.
- [20] Levchik S V, Ivashkevich O A, Balabanovich A I, et al. Thermal decomposition of 5-aminotetrazoles [J]. Thermochimica Acta, 1992, 207: 115.
- [21] 陈兆旭, 肖鹤鸣, 贡雪东. 四唑及其衍生物的理论研究 I: 一氯代四唑的从头算 [J]. 科学通报, 1998, 42(23): 2487.
- [22] 陈兆旭, 肖鹤鸣, 贡雪东. 四唑及其衍生物的理论研究 II: 一氯代四唑负离子的从头算 [J]. 化学学报, 1998, 56: 533.
- [23] Boudakian M M, Fidler D A. Process for Low Chloride 1, 2,4-triazol-5-one [P], USP 4927940, 1990.
- [24] Rugider A H, Stretecker O H, Hermann S H. 1,2,4-triazol-5-one [P], USP 4958574, 1991.
- [25] Manchot V M, Noll R. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1905, 343: 1.
- [26] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. A less sensitive explosive: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. Journal of Energetic Materials, 1987, 5: 27.
- [27] Spear R J, Louey C N, Wolfson M G. A preliminary Assessment of NTO as an Insensitive High Explosive [R]. MRL-TR-89-18, Materials Research Laboratory, 1989.
- [28] 杨克斌, 董海山. 中国兵工学会火炸药学会第三届学术年会论文集 [C]. 西安, 1992.

- [29] 陈博仁, 欧育湘, 李加荣. 新的炸药系列-1,2,4-三唑-5-酮研究[J]. 火炸药, 1988(4): 33.
- [30] 李加荣, 陈博仁, 欧育湘. 1,2,4-三唑酮-3-衍生物的制备[J]. 含能材料, 1998,6(3): 107.
- [31] Rothgery E F, Audette D E, Wedlich R C, Csejka D A. The study of the thermal decomposition of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) [J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 185: 235.
- [32] Tod R B, David J B, Charles A W, Leimin F, Theodore J B. Thermal decomposition mechanism of NTO [J]. *Journal of Physical & Chemistry*, 1996, 100: 8802.
- [33] James P R. Structure and energies of the tautomers and conjugate bases of some 1,2,4-triazoles [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54: 3553.
- [34] Kroeger C F, Hummel L, Mutscher M, Beyer H. Syntheses and reaction of 4-amino-1,2,4-triazol-5-one [J]. *Berichte der Deutschen Chemische Gesellschaft*, 1963, 98(9): 3025.
- [35] Odenthal K K, Dusseldorf K M, Wuppertal L R. Preparation of 4-amino-1,2,4-triazol-5-ones [P], USP 5151526, 1992.
- [36] Antoine B, Philippe V. Fragmentation sous impact électronique d'amino 4 triazole-1,2,4 ones-5 [J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1970, 14(7): 369.
- [37] Holm R D, Donnelly P L. Spectral studies of metal ion interaction with tetrazole and tetrazole anion [J]. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1966, 28: 1887.
- [38] Brubaker C H. Metal tetrazole complexes: bis-(5-amino-tetrazolato)-copper (II) [J]. *Journal of America Chemistry Social*, 1960, 82: 82.
- [39] Daugherty N A, Brubaker C H. The complexes of some 5-substituted tetrazoles with nickel(II) [J]. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1961, 22: 193.
- [40] Pickard J M. Kinetics and Topochemistry of the Endothermic Solid-State Reaction of 2-(5-Cyanotetrazolato) Pentamine Cobalt(III) Perchlorate [P]. DE 82 008793, 1982.
- [41] Charles T R, Glendale A. Di-silver Aminotetrazole Perchlorate [P]. USP 3663553, 1972.
- [42] 王锦民, 褚永贤, 李忠义. 两种四唑类起爆药的研究[J]. 兵工学报: 火工品与火炸药分册, 1982(1): 39.
- [43] 赖一才, 胡志英, 崔劲青. 高氯酸氨基四唑二银盐的结构[J]. 兵工学报: 火化工分册, 1981(2): 33.
- [44] 贝茨译. 起爆药系统中四唑类的潜力. 火工品, 1988(1): 42.
- [45] Hu Rong Zu, Meng Zi Hui, Kang Bing. Thermochemical and thermodynamic properties of $M(NTO)_n$ and $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 275: 159.
- [46] Zhang Tong Lai, Hu Rong Zu, Li Fu Ping. Preparation and mechanism of thermal decomposition of alkali metal (Li Na and K) salts of NTO [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1993, 39: 827.
- [47] Zhang Tong Lai, Hu Rong Zu, Li Fu Ping. Preparation, structure characterization and thermal decomposition mechanism of rare-earth salts of NTO [J]. *Journal of Rare Earth*, 1995, 13(1): 10.
- [48] 张同来. NTO 金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温反应动力学研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1993.
- [49] Song Ji Rong, Hu Rong Zu, Li Fu Ping, et al. Synthesis and crystal structure of $[Yb(NTO)_3(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$ [J]. *Journal of Rare Earth*, 1997, 15(1): 62.
- [50] 宋纪蓉. NTO 金属配合物单晶制备、晶体结构、热行为和量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1997.
- [51] 李加荣. 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 盐的研究概述[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 11.
- [52] 张建国. 唑类杂环化合物及其配合物研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2000.

A Review on Azotic Heterocyclic Compounds and Their Coordination Compounds

ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, YANG Li

(Department of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The molecular structure feature, preparation methods and their applications of triazol-one and amino-tetrazole are described and reviewed. The applied prospects of triazol-one and amino-tetrazole and their coordination compounds in the field of energetic materials are discussed.

Key words: triazol-one; amino-tetrazole; coordination compounds; energetic material