

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.02.004

# N,N-双四唑胺的合成工艺改进与研究\*

鲁学峰<sup>①</sup> 卫延安<sup>①②</sup><sup>①</sup>南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)<sup>②</sup>国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 以双氰胺钠和叠氮化钠为主要原料,加热分子内环化得到 N,N-双四唑胺,并采用 IR、NMR、MS 等方法,对产品结构表征。探讨了 N,N-双四唑胺合成反应机理,考察了溶液酸碱性、反应温度及反应时间等关键因素对结果的影响,获得适宜反应条件:摩尔比为  $n(\text{C}_2\text{N}_3\text{Na}) : n(\text{NaN}_3) : n(\text{HCl}) = 1 : 2 : 1$ ,在  $T = 60^\circ\text{C}$ ,调节  $\text{pH} = 3$  后,加热至  $100^\circ\text{C}$  反应 24 h,冷却至  $10^\circ\text{C}$  左右,调节  $\text{pH} = 2$ ,产率达 89.5%,纯度可达 99%。

[关键词] 含能材料;N,N-双四唑胺;气体发生剂;双四唑;重氮化

[分类号] TJ55; O621.3

## 引言

气体发生剂又称产气剂<sup>[1]</sup>,目前非叠氮气体发生剂的研究日趋活跃,包括唑类、嗟类、胍类、偶氮类等可燃剂的气体发生剂<sup>[2]</sup>。其中唑类的研究主要集中在三唑酮类、四唑类及它们的盐类为燃料,其中四唑类化合物以其较高的含氮量、较大产气量和较小的毒性<sup>[3-4]</sup>,成为非常热门的研究对象。

四唑化合物含氮量高,分子中含有多个高能 N—N 键、C—N 键和更大的环张力,同时不含硝基,感度较低,热稳定性好,且燃烧产物多对环境友好,因此成为含能材料领域中的新宠,而且双四唑类含氮量更高,用途与四唑类类似,而性能却优于四唑<sup>[5]</sup>。主要是以叠氮化钠、双氰胺钠为主要原料合成 N,N-双四唑胺(BTA)。其中,Norris 等<sup>[6]</sup>加入三甲基氯化铵作为酸参与反应,由于三甲基氯化铵较为昂贵,加大了成本;Highsmith 等<sup>[7]</sup>加入氯化铵、硼酸等酸性物质,得出更优异的合成路线,但使用硼酸参与反应,其后处理较难,且反应时间长达 48 h;Kita 等<sup>[8]</sup>通过加入氯化铵和非质子溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),但用 DMF 作为溶剂,价格较昂贵,且后处理较难;Oga 等<sup>[9]</sup>加入金属氯化物反应,引入了金属离子,不易剔除,增加成本。

本文通过对已有合成 BTA<sup>[10]</sup>的方法进行归纳、总结,对原合成方法进行重大改进,以双氰胺钠和叠氮化钠为主要原料,加热分子内环化得到 BTA,简化了反应过程,达到较高的产率和纯度。

## 1 试验与方法

### 1.1 仪器与试剂

双氰胺钠、叠氮化钠、水合肼、亚硝酸钠、无水乙醇、浓盐酸(36%)、醋酸、磷酸、硫酸及硝酸均为分析纯。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;YP502N 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;WRS-1B 数字熔点仪,上海精密科学仪器有限公司;SPD-20A 高效液相色谱仪,日本岛津公司;Nicolet IS-10 FT-IR 型红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;Bruker RDX 300 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;Vario EL III 元素分析仪,Elementar 公司;TSQ Quantum 三重四极杆液质联用仪,美国 Finnigan 公司,电喷雾离子源。

### 1.2 试验过程

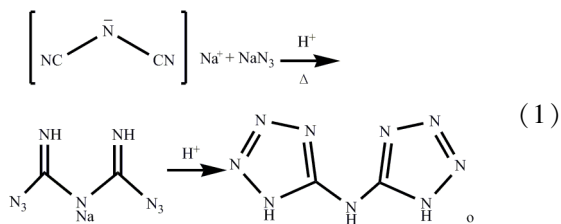
将 0.91 g 双氰胺钠(0.01 mol)、1.31 g 叠氮化钠(0.02 mol)和 8 mL 水加入 50 mL 的三口烧瓶,搅拌并加热至  $60^\circ\text{C}$  左右,滴加 15 mL 稀盐酸(0.01 mol),约 3 h 左右加完,加毕调节 pH 值在 3 左右,并加热至  $100^\circ\text{C}$ ,恒温回流反应 24 h。反应结束冷却至  $10^\circ\text{C}$  左右,调节 pH 值为 2 左右,静置片刻,过滤并水洗得滤饼,烘干得到产品 1.41 g,用沸水精制粗产物,冷却并加无水乙醇润洗,过滤水洗后得到产品 1.37 g,总产率 89.5%,纯度可达 99%。

N,N-双四唑胺的合成路线见式(1)。

\* 收稿日期:2014-07-29

作者简介:鲁学峰(1989-),男,硕士研究生,主要从事含能化合物的合成研究。E-mail:lxfecho@qq.com

通信作者:卫延安(1969-),男,副教授,主要从事含能化合物研究及安全评价。E-mail:weiya\_69@163.com



### 1.3 目标产物的结构表征

对产物进行结构表征, NMR 谱图见图 1、图 2。

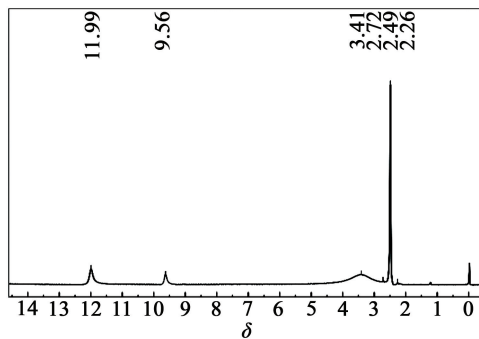


图 1 BTA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BTA

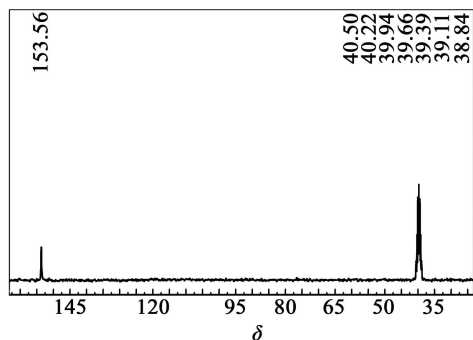


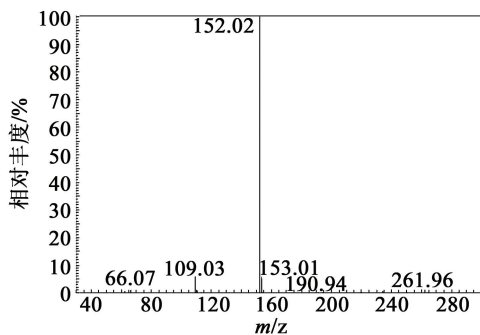
图 2 BTA 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of BTA

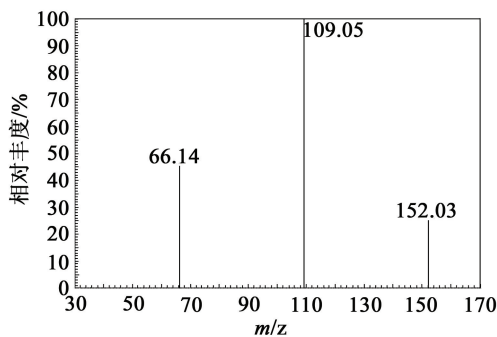
由图 1 可知,  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  9.56 为  $-\text{NH}-$  上 H 的化学位移;  $\delta$  11.99 为四氮唑环上 H 的化学位移。图 2 中,  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  153.56 (C)。

MS 谱图见图 3, MS (ESI) 在图 3(a) 一级质谱图中  $m/z = 152.02$ , 为  $\text{M} - 1$  离子峰, 相对丰度为 100%; 在图 3(b) 二级质谱图中,  $m/z = 109.06$ , 为  $\text{M} - \text{H}_2\text{N}_3^+$  的离子峰, 相对丰度为 100%;  $m/z = 66.14$  为碎片  $(\text{CN}-\text{N}-\text{CN})^-$  离子峰, 相对丰度为 62%。

红外谱图见图 4, IR (KBr):  $3448\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{NH}-$  伸缩振动峰,  $1644\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{C}=\text{N}$  伸缩振动峰,  $1552\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{N}=\text{N}-$  伸缩振动峰,  $1286\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰,  $1038\text{ cm}^{-1}$  为



(a) 一级质谱



(b) 二级质谱

图 3 BTA 的 MS 谱图

Fig. 3 MS spectrum of BTA

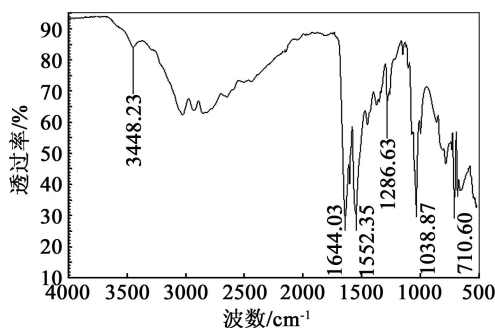


图 4 BTA 的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectrum of BTA

四唑环骨架伸缩振动峰,  $710\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{N}-\text{H}$  弯曲振动峰。

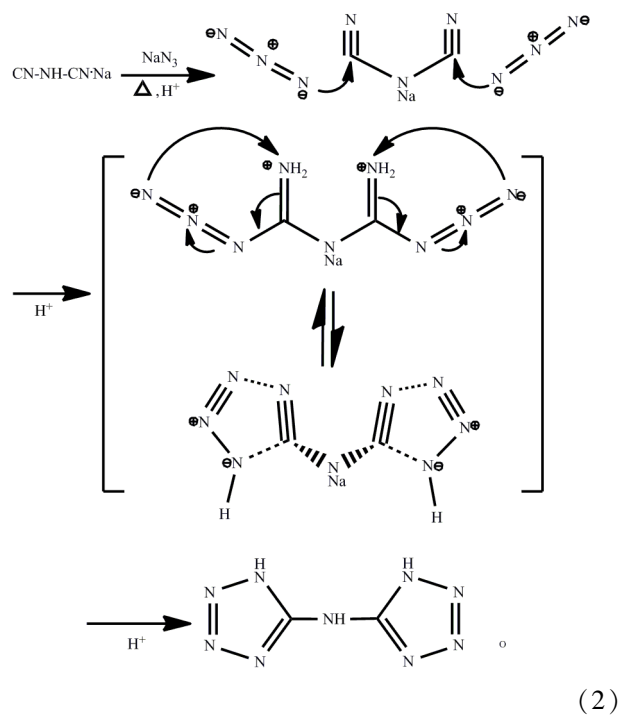
元素分析  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_9$  理论值(实测值), C: 15.69% (16.05%); H: 1.96% (2.04%); N: 82.35% (81.91%)。mp:  $261.2 \sim 262.8^\circ\text{C}$  (文献值<sup>[11]</sup>  $263^\circ\text{C}$ )。经证实产品为目标产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理探讨

双氰胺钠分子结构中有基团  $\text{R}-\text{CN}$ , 该基团与叠氮基 ( $-\text{N}_3$ ) 在酸的作用下, 叠氮基的边上氮原子有多余的电子对, 可以与氰基上的碳原子发生反应, 经重氮化反应生成  $\text{R}-\text{CNH}-\text{N}_3^+$ , 经电子

重排,分子中形成一个富电子基 NH—,富电子 NH—为缺电子的叠氮基提供一对孤对电子,发生分子内偶合而成环,酸化得产物 N,N-双四唑胺。反应机理探讨见式(2)。



## 2.2 影响因素

### 2.2.1 不同酸对产率的影响

通过改变加入的酸物质,并按此路线重复试验,试验结果见表1。由于不同酸的电离程度及极性不同,对产率会有所影响,由表1可以看出,使用盐酸和醋酸参与反应时产率较高,而使用硫酸、硝酸时产率较低,磷酸更低。可能是因为磷酸和硫酸的电离效应,二者均有多级电离,增加了副产物的生成,但硫酸较磷酸对结果影响小一点,而硝酸可能是因为具有氧化性而致产率较低。

表 1 不同酸对产率的影响

Tab. 1 Effect of different acids on yield				
序号	NaN <sub>3</sub> 用量/ mol	不同酸的用量/ mol	产量/ g	产率/ %
1 <sup>#</sup>	0.02	HCl, 0.010	1.37	89.5
2 <sup>#</sup>	0.02	CH <sub>3</sub> COOH, 0.010	1.36	88.9
3 <sup>#</sup>	0.02	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 0.003	1.21	79.1
4 <sup>#</sup>	0.02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.005	1.34	87.6
5 <sup>#</sup>	0.02	HNO <sub>3</sub> , 0.010	1.31	85.6

### 2.2.2 酸碱性

控制初期加入酸的滴速,过快会因为产生 HN<sub>3</sub> 气体而造成反应物损失,在实际操作中,叠氮化钠的用量应较理论值的稍多。通过保持其中一步 pH 值不

变,改变另一步中 pH 值,进行多次试验,共得出 9 组试验数据,见表 2。

表 2 环化反应溶液酸碱性对产率的影响

Tab. 2 Effect of the acidic and basic properties for cyclization solution on yield

序号	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	产率/%
1 <sup>#</sup>	2 ~ 3	1 ~ 2	89.1
2 <sup>#</sup>	2 ~ 3	2 ~ 3	89.5
3 <sup>#</sup>	2 ~ 3	3 ~ 4	87.9
4 <sup>#</sup>	3 ~ 4	1 ~ 2	89.5
5 <sup>#</sup>	3 ~ 4	2 ~ 3	89.5
6 <sup>#</sup>	3 ~ 4	3 ~ 4	88.5
7 <sup>#</sup>	4 ~ 5	1 ~ 2	88.1
8 <sup>#</sup>	4 ~ 5	2 ~ 3	88.2
9 <sup>#</sup>	4 ~ 5	3 ~ 4	87.5

反应过程中,由于产生金属盐类中间体,会导致产量的降低,因此要控制 pH 值。由表 2 中 2<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、8<sup>#</sup> 数据可知,控制 pH 值在 3 左右即可,再降低也无法提高产率,因此无需再增加酸量,此时金属盐类很难稳定存在,进而能继续发生反应,但 pH<sub>1</sub> 继续降低并不会增加产率。由表 2 中 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>(或 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>) 数据可知,之后冷却过程应调节 pH 值为 2 左右,有利于产物的析出,并慢慢趋于稳定,再降低 pH<sub>2</sub> 值,产率无太大的变化。

### 2.2.3 温度

改变环化反应温度,控制成环温度在 75 ~ 115 ℃ 范围内。结果表明,增高温度,使反应速率加快,产率变化呈抛物线规律,因此温度影响较为显著。结果如表 3。从表 3 中可以得出,温度为 95 ~ 105 ℃ 最佳,对反应最有利,产率较高。当温度继续升高,将影响成环,副产物会有所增加,导致产率下降。

表 3 环化反应温度对产率的影响

Tab. 3 Effect of the temperature for cyclization on yield

序号	T/℃	产率/%
1 <sup>#</sup>	75 ~ 85	86.7
2 <sup>#</sup>	85 ~ 95	88.1
3 <sup>#</sup>	95 ~ 105	89.5
4 <sup>#</sup>	105 ~ 115	88.7

### 2.2.4 时间

因为重氮化反应速度较快,只要按照重氮化反应的一般规律进行操作,在 30 min 左右反应就能结束。由于环化反应时间对目标产物产率的影响较大,适当改变成环反应的时间,进行多次试验,结果见表 4。由表 4 可知,时间延长能提高产率,但之后

会趋于稳定,即使再增加反应时间,产率也没太大变化。因此,可选取达到稳定产率的最少反应时间。

表 4 反应时间对产率的影响

Tab. 4 Effect of reaction time on yield

序号	<i>t</i> /h	产率/%
1 <sup>#</sup>	12	87.8
2 <sup>#</sup>	18	88.5
3 <sup>#</sup>	24	89.5
4 <sup>#</sup>	30	89.6
5 <sup>#</sup>	36	89.6

### 3 结论

1)对已有合成 BTA 的方法探讨并进行改进,对反应中的条件进行对比得出,使用盐酸或醋酸参与反应得到的产率较高,其条件为双氰胺钠、叠氮化钠、酸按照 1 : 2 : 1 摩尔比混合,控制温度约 60 ℃,其中酸约 3 ~ 4 h 滴加完,之后调节 pH 值在 3 左右,加热至 100 ℃,恒温回流反应 24 h。结束后冷却至 10 ℃左右,调节 pH 为 2 左右,产物产率达 89.5%,纯度可达 99%。

2)通过确定的最佳条件,加大使用达原来的 5 倍量,并重复多次试验,试验结果很理想,也很稳定,因此推测放大试验是可行的。经改进,简化反应步骤,操作过程简单、易控制,不会有发生爆炸的危险,反应时间短,无外在的杂质,且能达到较高的纯度,符合绿色有机合成的要求。

3)在试验中对温度、pH、时间等进行了正交试验,结果与本文所述的单一变量控制得到的基本相同,均达到了较高产率。

### 参 考 文 献

- [1] 张盛榜. 气体发生剂浅谈[J]. 火炸药, 1980(5): 43-46.
- [2] 雷永鹏, 阳世清, 徐松林, 等. 新型气体发生剂用非叠氮化物可燃剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 20-24.

Lei Yongpeng, Yang Shiqing, Xu Songlin, et al. Research progress of non-azide fuel for new gas generant [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 4(6): 20-24.

- [3] 阳世清, 徐松林, 黄亨建, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-537.  
Yang Shiqing, Xu Songlin, Huang Hengjian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(4): 526-537.
- [4] Sudhakar R G, Graylon K W, Cory G M. Gas generant compositions; US, 8084619 B2 [P]. 2011-12-27.
- [5] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2012, 32(4): 667-676.  
Peng Lei, Li Yuchuan, Yang Yuzhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo- and multicyclo-tetrazoles [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2012, 32(4): 667-676.
- [6] Norris W P, Henry R A. Cyanoguanyl azide chemistry [J]. Journal of Organic Chemistry, 1964, 29(3): 650-660.
- [7] Highsmith T K, Hajik R M, Wardle R B, et al. Methods for synthesizing and processing bis- (1(2) H-tetrazol-5-yl)-amine; US, 5468866 A [P]. 1995-11-21.
- [8] Kita M, Ueda T. Method for producing highly pure bis-(1(2) H-tetrazol-5-yl)-amine; JP, 2004-067544 A [P]. 2004-03-04.
- [9] Oga S, Nakagawa S, Mitsui J. Method for producing bite-tetrazolamine compound; JP, 2004-323392 A [P]. 2004-11-18.
- [10] Toda T, Kofukuda T. Bis-(1(2) H-tetrazol-5-yl) amine and production method therefor; US, 2012/0004419 A1 [P]. 2012-01-05.
- [11] Friedrich M, Gálvez-Ruiz J C, Klapötke T M, et al. BTA copper complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(22): 8044-8052.

## Study and Improvement of the Synthesis of N,N-Bis(1H-tetrazol-5-yl) amine

LU Xuefeng<sup>①</sup>, WEI Yan'an<sup>①②</sup>

<sup>①</sup>School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

<sup>②</sup>National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] N,N-Bis(1H-tetrazol-5-yl) amine was synthesized via a novel route by intramolecular cyclization conditioning the reaction system, in which sodium dicyandiamide and sodium azide was used as the main raw materials. The result was characterized by IR, NMR, and MS etc. The mechanism of the reaction was proposed. The key factors affecting the yield, such as acidity or basicity of the reaction system, reaction temperature and time, were also investigated. The optimized procedures are as follows: the molar ratio of C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na, NaN<sub>3</sub> and acid was 1 : 2 : 1; pH = 3 at 60 ℃, then *T* = 100 ℃ for 24 h; at last, *T* = 10 ℃ and pH = 2. With this method, the yield was 89.5% and the purity was 99%.

[KEY WORDS] energetic materials; N,N-Bis(1H-tetrazol-5-yl) amine; gas generating agent; bitetrazole; diazotization