

六烷基胍 TADC 含能离子液体的合成与表征

甘志勇¹, 柴春鹏¹, 罗运军¹, 李娜²

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

2. 北京卫星环境工程研究所可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100094)

摘 要: 采用离子交换法合成了 4 种六烷基胍 4,5-二氰基-1,2,3 三唑([C_n-guan][TADC], n=3,4,5,6) 含能离子液体, 用红外光谱和核磁共振对结构进行了表征, 测试了其在常用有机溶剂中的溶解性, 用表面界面张力仪和 TG、DSC 分别研究了其密度和热性能。结果表明, 六烷基胍 TADC 离子盐在极性较大的有机溶剂中具有良好的溶解性, 最大分解温度在 370℃ 左右, 表明 [C₃₋₆-guan][TADC] 具有良好热稳定性, ([C_n-guan][TADC], n=3,4,5) 在 DSC 的二次升温过程中经历了玻璃态、过冷态、结晶固态和液态 4 种相态。

关键词: 有机化学; 含能离子液体; 六烷基胍 TADC; 合成; 热性能

中图分类号: TJ55; O626.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)01-0019-04

Synthesis and Characterization of Hexaalkylguanidium TADC Energetic Ionic Liquids

GAN Zhi-yong¹, CHAI Chun-peng¹, LUO Yun-jun¹, LI Na²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Reliability and Environmental Engineering Technology Key Laboratory of Beijing Satellite Environment Engineering Research Institute, Beijing 100094, China)

Abstract: Four kinds of hexaalkylguanidium 4,5-dicyano-1,2,3-triazole([C_n-guan][TADC], n=3,4,5,6) energetic ionic liquids were synthesized by an ion exchange technique. Their structures were identified by IR and ¹H NMR. Their density, solubility, thermal properties were studied. Their structures were identified by IR, ¹H NMR, solubility were tested in common organic solvents, density were measured by surface interfacial tension meter, thermal properties were studied through TG, DSC method. The results showed that hexaalkylguanidium TADC ionic liquids had good solubility in most of organic solvents. The maximum decomposition temperature was about 370℃, revealing that [C₃₋₆-guan][TADC] had good thermal stability. In the second heating process of DSC, ([C_n-guan][TADC], n=3,4,5) experienced four kinds of phases, glassy, supercooled state, crystalline solid and liquid.

Key words: organic chemistry; energetic ionic liquids; hexaalkylguanidium TADC; synthesis; thermal properties

引 言

含能离子液体是一类分子结构中含有大量 N—N 和 C—N 键, 由有机阳离子与无机阴离子或有机阴离子组成的、在 100℃ 下呈液态的离子型化合物^[1-2]。与传统的含能材料如 TNT、HMX 和 RDX 相比含能离子液体具有熔点低、热稳定性好、蒸汽压小、密度和生成热较高^[3], 分解产物多为 N₂ 和

N₂O₄, 毒性小, 对环境较友好等优点^[4]。作为新型的含能材料, 含能离子液体主要应用于火炸药^[5]、推进剂^[6]、气体发生剂^[7]等领域。

胍基含能离子液体是一类含有胍基结构阳离子的含能离子液体。阳离子主要有胍、氨基胍、二氨基胍、三氨基胍和六烷基胍阳离子, 其中六烷基胍离子液体是近几年研究较多的一类离子液体, 它的 3 个氮原子上的氢均被烷基取代, 分子结构中 3 个氮原子共轭, 正电荷分布于 3 个

收稿日期: 2011-07-24; 修回日期: 2011-11-28

基金项目: 国家重点实验室基金(YBKT11-01); 武器装备预研基金项目(9140A1205029Ba0138)

作者简介: 甘志勇(1988—), 男, 硕士研究生, 从事含能材料合成及性能研究。

通讯作者: 柴春鹏(1972—), 女, 博士, 副教授, 主要从事含能材料研究。

氮原子上,具有良好的热稳定性^[8]。阴离子主要为一些含氮的杂环(三唑、四唑、四嗪等)。4,5-二氰基-1,2,3-三唑(TADC)^[9]是一种含氮量高、热稳定性好的含能材料,分子结构中的两个氰基能够显著增加其生成焓^[10]。关于 TADC 含能离子化合物的研究较少,目前报道的有 TADC 铵盐(NH₄TADC)、胍盐(GTADC)、氨基胍盐(AGTADC)、二氨基胍盐(DAGTADC)和三氨基胍盐(TAGTADC)^[9]。

本研究将六烷基胍阳离子与 TADC 阴离子结合起来,用离子交换法合成了 4 种六烷基胍 TADC 离子液体,对产物进行了表征,并对其密度、溶解性和热性能进行研究。

1 实 验

1.1 材料与仪器

二氨基马来腈,亚硝酸钠,分析纯,北京化学试剂公司;盐酸(质量分数 36%),北京化工厂;四甲基胍(重新蒸馏),晨旭生物科技有限公司;四丁基溴化铵,天津市光复精细化工研究所;溴代乙烷,溴代正丙烷,溴代正丁烷,溴代正戊烷(以上 4 种均重新蒸馏后使用),化学纯;三氯甲烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈、石油醚、无水碳酸钾、无水碳酸钠,均为分析纯,北京化工厂。

Thermo Nicolet 公司 8700 系列傅里叶变换红外光谱仪;Varian Unity 200 型核磁共振谱仪,以氘代氯仿为溶剂,TMS 做内标;梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 TGA STAR system,扫描范围 30~500℃,升温速率 10℃/min,氮气流速 40 mL/min;梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 TGA STAR system,升温速率 10℃/min,升温至 150℃,氮气流速 40 mL/min;德国 dataphysics 公司 DCA T21 型表面界面张力仪。

1.2 合成方法

1.2.1 2,3-二氰基-1,2,3-三唑(TADC)的合成

将二氨基马来腈 10.812 g(0.10 mol)置于带有电磁搅拌装置的 500 mL 四口瓶中,加入 125 mL 水,再加入 36% 盐酸 8.47 mL(HCl 0.1 mol)进行酸化。冰水浴降温至 0℃,在搅拌下分批加入亚硝酸钠 2.899 g(0.1 mol),加入过程中保持温度在 4℃ 以下,加完后缓慢升至室温反应 1 h。过滤除去固体得到橙色透明溶液,用无水乙醚 600 mL 萃取 4 次,旋蒸,烘干得棕红色固体 10.89 g,产率 91.5%。

1.2.2 2,3-二氰基-1,2,3-三唑钠(NaTADC)的合成

将 TADC 10.495 g(0.0882 mol)置于带有电磁搅拌装置的 250 mL 单口瓶中,加入 100 mL 乙腈使其溶解。加入过量的无水碳酸钠 12.394 g(0.1239 mol),常温搅拌 1 h 后于水浴缸中超声波反应 20 min,将溶液置于离心机中离心 20 min(5000 转/min),取上层清液,旋蒸,烘干得灰白色固体 10.895 g,产率 87.6%。

1.2.3 2,3-二氰基-1,2,3-三唑银(AgTADC)的合成

将 1.588 g(0.0113 mol) NaTADC 置于带有电磁搅拌装置的 250 mL 单口烧瓶中,缓慢滴加硝酸银(1.716 g,0.1 mol)水溶液 10 mL。搅拌反应 2 h。过滤收集固体,烘干得白色固体 2.139 g,产率 83.8%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$:2246(C≡N)、1178(N-N)。

1.2.4 六烷基胍溴盐([C_n-guan]Br)的合成

以[C₃-guan]Br 合成为例,将四甲基胍 6.268 g(0.0544 mol)、四丁基溴化铵 0.381 g(1.04 mmol)、溴代正丙烷 13.60 mL(0.150 mol)、碳酸钾 27.288 g(172.9 mmol),乙腈 100 mL 置于配有回流冷凝、电磁搅拌加热装置的 500 mL 单口烧瓶中,搅拌升温至乙腈回流温度反应 15 h。过滤除去固体,加入 100 mL 去离子水,用 45 mL 石油醚萃取 3 次,50 mL 水反萃石油醚,合并水溶液。用三氯甲烷 50 mL 萃取上述水溶液 3 次,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,旋转蒸发得粗产物,粗产物经乙腈/乙酸乙酯(体积比 1:5)重结晶得白色晶体 8.954 g,产率 56.42%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$:2965、2877(C-H),1564(C=N),1463(C-N)。

用上述方法合成其他 3 种六烷基胍溴盐。[C₄-guan]Br 为无色黏稠液体,产率 67.57%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$:2958、2872(C-H),1563(C=N),1463(C-N),742[-(CH₂)_n-平面摇摆振动];[C₅-guan]Br 为无色黏稠液体,产率 55.57%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$:2958、2872(C-H),1563(C=N),1463(C-N),743[-(CH₂)_n-平面摇摆振动];[C₆-guan]Br 为淡黄色黏稠液体,产率 93.41%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$:2952、2862(C-H),1562(C=N),1463(C-N),740[-(CH₂)_n-平面摇摆振动]。

1.2.5 六烷基胍 2,3-二氰基-1,2,3-三唑([C_n-guan][TADC])离子液体的合成

以[C₃-guan][TADC]合成为例,将 AgTADC

2.287 g(0.0101 mol)置于配有回流冷凝、电磁搅拌加热装置的 100 mL 三口瓶中,缓慢滴加[C₃-guan]Br 3.123 g(0.0101 mol)三氯甲烷溶液 30 mL,搅拌升至三氯甲烷回流温度反应 15 h。过滤除去黑色固体,滤液经旋蒸、烘干得红色黏稠液体 2.93 g,产率 92.2%,纯度 98.17%。¹H NMR(CDCl₃,300 MHz) δ:1.00(t,6H),2.80~3.00(m,12H),3.20~3.30(s,4H);IR(KBr),ν(cm⁻¹):2967,2879(C-H),2231(C≡N),1463(C=N),1410(C-N)。

用上述方法合成其他 3 种离子化合物。

[C₄-guan][TADC]为红色黏稠液体,产率 78.8%,纯度 98.55%。¹H NMR(CDCl₃,300 MHz) δ:1.00(t,6H),1.30~1.60(d,4H),2.80~3.00(m,12H),3.20~3.30(s,4H);IR(KBr),ν(cm⁻¹):2960,2873(C-H),2231(C≡N),1464(C=N),1408(C-N)。

[C₅-guan][TADC]为红色黏稠液体,产率 84.5%,纯度 98.66%。¹H NMR(CDCl₃,300 MHz) δ:1.00(t,6H),1.30~1.60(t,8H),2.80~3.00(m,12H),3.20~3.30(s,4H);IR(KBr),ν(cm⁻¹):2957,2867(C-H),2231(C≡N),1464(C=N),1408(C-N)。

[C₆-guan][TADC]为红色黏稠液体,产率 66.6%,纯度 98.89%。¹H NMR(CDCl₃,300 MHz) δ:1.00(t,6H),1.20~1.60(m,12H),2.80~3.00(m,12H),3.20~3.30(s,4H);IR(KBr),ν(cm⁻¹):2975,2862(C-H),2230(C≡N),1463(C=N),1409(C-N),1463(C-N)。

2 结果与讨论

2.1 六烷基胍 2,3-二氰基-1,2,3-三唑([C_n-guan][TADC])离子液体合成的影响因素

六烷基胍 TADC 离子液体通过两步合成法制备。第一步分别合成正丙基、正丁基、正戊基和正己基取代的六烷基胍溴盐([C_n-guan]Br,n=3,4,5,6)和 TADC 银盐(AgTADC),第二步通过离子交换的方式得到 4 种离子化合物([C_n-guan][TADC],n=3,4,5,6)。六烷基胍 TADC 离子化合物的合成路线如图 1 所示。

在六烷基胍溴盐的合成中,四甲基胍与等物质的量的溴代烷反应生成五烷基胍溴盐,五烷基胍溴盐可以被碱性试剂碳酸钾中和成五烷基胍,然后又与等物质的量的溴代烷反应得到六烷基胍溴盐。在这个反应过程中,相转移催化剂四丁基溴化铵发

挥了很重要的作用,可以增加碱性试剂在有机溶剂中的溶解度,使碱性试剂中和五烷基胍溴盐更加容易。若没有相转移催化剂,反应在很早的阶段就会停止,会得到五烷基胍溴盐和六烷基胍溴盐的混合物。

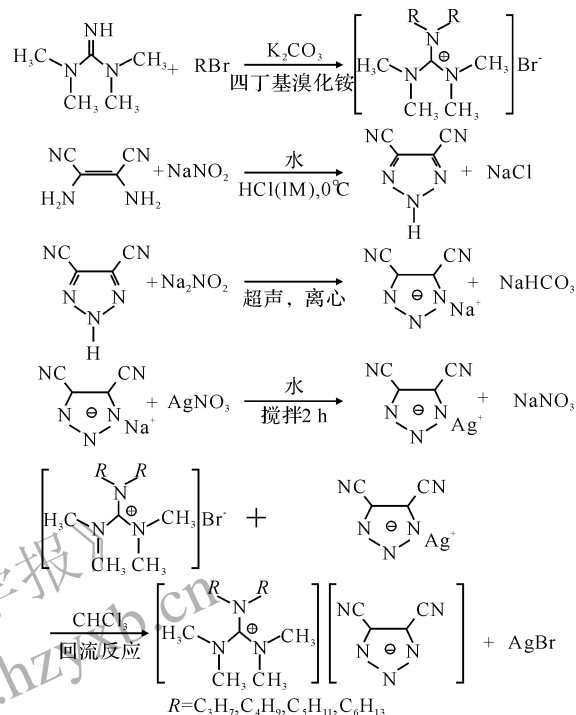


图 1 [C_n-guan][TADC]的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of [C_n-guan][TADC]

2.2 [C_n-guan][TADC]离子液体的物理性质

4 种离子液体的溶解性如表 1。结果显示,4 种离子液体除了在水、乙醚、石油醚中不溶外,在其他常用有机溶剂中均具有良好的溶解能力。

表 1 [C_n-guan][TADC]的溶解性

Table 1 Solubility of [C_n-guan][TADC]

溶剂	[C _n -guan][TADC]			
水	i	i	i	i
甲醇	s	s	s	s
乙醇	s	s	s	s
乙醚	i	i	i	i
石油醚	i	i	i	i
四氢呋喃	s	s	s	s
乙酸乙酯	s	s	s	s
丙酮	s	s	s	s
二氯甲烷	s	s	s	s
三氯甲烷	s	s	s	s
乙腈	s	s	s	s

注: i 表示不溶; s 表示溶(室温下,0.1 g 化合物在 1 mL 有

机溶剂中的溶解情况)

用表面界面张力仪测得 $[\text{C}_3\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_4\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_5\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_6\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的密度分别为 1.046、1.031、1.028、1.008 g/cm³。4 种离子液体的密度较低,离子液体的密度与阴阳离子的组成密切相关,主要受离子的对称性和分子间作用力的影响,结构上微小的变化会引起密度的改变。4 种离子化合物密度随着阳离子烷基侧链长度的增长而下降,阳离子的体积变大,导致分子间作用力变小,密度逐渐变小。

2.3 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 离子液体的热性能

图 1 为 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 TG 曲线,从图 1 中可以看出,4 种离子液体 $[\text{C}_3\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_4\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_5\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_6\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 5% 热失重温度分别为 335.3、314.7、304.7 和 314.7℃。图 2 为 $[\text{C}_{3-6}\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 DTG 曲线,其最大分解温度分别为 377.0、375.4、375.2、370.0℃。410℃ 以上无明显失重, $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的热失重曲线表明它们具有很好的热稳定性。

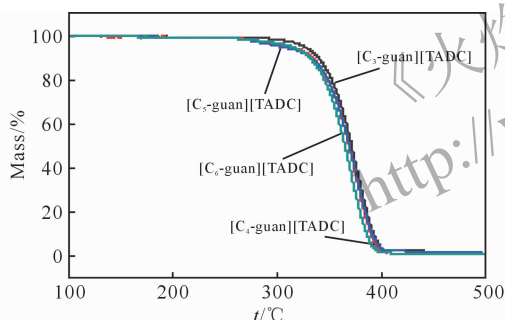


图 1 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$

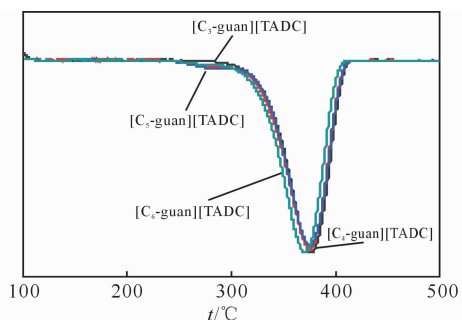


图 2 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$

图 3 是 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 4 种离子液体的 DSC 二次升温曲线,升温速率为 10 K/min。在升温过程中,离子液体 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$, $n=3,4,5$ 经历了类似于 1,5-二叠氮-3-硝基氮杂戊烷(DI-ANP)^[11] 升温过程中出现的 4 种相态,分别为玻璃

态、过冷态、结晶固态和液态。以 $[\text{C}_3\text{-guan}][\text{TADC}]$ 为例,在 -62.3°C 发生了玻璃化转变,从玻璃态转变为过冷态;温度继续升高,到 2.0°C 时热结晶,从过冷态转变为结晶固态;随着温度的升高,在 59.8°C 进行吸热熔融,从结晶固态转变为液态,形成正常液体, $[\text{C}_4\text{-guan}][\text{TADC}]$ 和 $[\text{C}_5\text{-guan}][\text{TADC}]$ 也出现了类似的转变。从图 3 可以看出, $[\text{C}_3\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_4\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_5\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的熔融温度分别为 $59.8, 36.7$ 和 36.4°C ,熔融温度比文献[9]中的固体化合物均低(NH_4TADC 为 194.8°C 、 GTADC 为 135.0°C 、 AG-TADC 为 108°C 、 DAGTADC 为 124°C 、 TAGTADC 为 169°C)。化合物的熔融温度与分子间作用力和氢键有关,随着阳离子上取代烷基链长度的增加,阳离子体积增大,阴阳离子间的距离变大,相互作用力减弱,其熔融温度逐渐降低。 $[\text{C}_6\text{-guan}][\text{TADC}]$ 只在 -63.3°C 出现了玻璃化转变,并没有发生热结晶和熔融,这可能是因为在随着烷基链增长,分子的柔性增加, $[\text{C}_6\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的热力学性质跟高聚物相似,在二次升温曲线中只有玻璃化转变,不出现熔融。

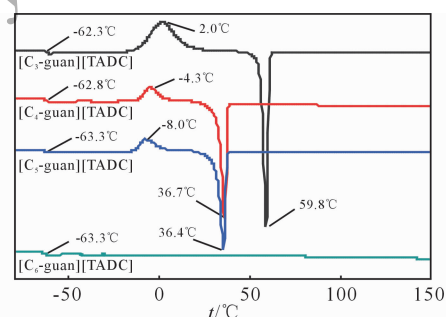


图 3 $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$

3 结 论

(1) 合成出 4 种六烷基胍 TADC ($[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$, $n=3,4,5,6$) 离子液体,红外、核磁表征结果证明所合成的产物结构与预期结构相符。

(2) 4 种离子液体在大多数有机溶剂中均具有良好的溶解能力。其密度随着阳离子烷基侧链长度的减小而增大。

(3) $[\text{C}_3\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_4\text{-guan}][\text{TADC}]$ 、 $[\text{C}_5\text{-guan}][\text{TADC}]$ 在二次升温过程中经历了玻璃态、过冷态、结晶固态和液态 4 种相态; $[\text{C}_n\text{-guan}][\text{TADC}]$ 最大分解温度均在 370°C 左右,具有良好的热稳定性。

(下转第 31 页)

因为晶体除发生破碎外, 内部还发生相变、转晶等变化。

3 结 论

(1) 用落锤撞击时, AP、HMX 和 RDX 晶体都出现剪切带, 但 AP 以局部脆性断裂为主, 晶体的破碎程度最小, 且加载后仍呈颗粒状; 而 HMX 和 RDX 晶体微观上以塑性变形和破碎为主, 宏观上均呈现“薄片”结构, 且 HMX 晶体的“薄片”数量更多, 而 RDX 晶体比 HMX 易分散, 但 HMX 破碎程度更严重。

(2) 晶体的撞击加载是晶体的力-热转化过程, 其内部热点形成与晶体的力学强度有关, 本研究认为这一转换过程与的分子组成和热反应机理有关。在低速撞击加载下, 具有较强分子稳定性的 AP 晶体破碎程度最小, 且不易形成热点。对于 RDX 和 HMX 晶体, “薄片”结构形成原因除晶体破碎外, 内部还存在相变、转晶等变化。

致谢: 在此向西安近代化学研究所刘萍、许西宁、曹芳洁、王克勇和赵娟致谢, 感谢他们对试验工作的支持。

参考文献:

[1] Ide K M, Ho S Y, Williams D R G. Fracture behavior of accelerated aged solid chlorate[J]. *Combust Flame*, 1999, 13:419-430.

(上接第 22 页)

参考文献:

[1] 李汝雄. 绿色溶剂—离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. *化学进展*, 2009, 2(1):152-163.
HUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 2(1):152-163.

[3] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1,3,5-triazines[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2004, 22(4):217-229.

[4] Singh R P, Verma R D, Shreeve J M, et al. Energetic nitrogen-rich salts and Ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 37(34):3585-3601.

[5] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds, DE220012776133[R]. Springfield: NTIS, 2001.

[6] Son S F, Berghout H L, Bolme C A, et al. Burn rate measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF and

[2] Fox P G, Soria-Ruiz. Fracture-induced thermal decomposition in brittle crystalline solids[J]. *Proc R Soc Lond, A* 1970, 317:79-90.

[3] Bowden F P, Fox P G. Direct observation of thermal decomposition produced by fracture in brittle crystalline solids[J]. *Nature*, 1968, 220:778-779.

[4] Rae P J, Goldrein H T, Palmer S J P. Quasi-static studies of the deformation and failure of b-HMX[J]. *Proc R Soc Lond, A* 2002, 458:743-762.

[5] 李明, 温茂萍, 黄明, 等. 压缩刚度法评价含能晶体颗粒的凝聚强度[J]. *含能材料*, 2007, 15(3):244-247.
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, et al. Evaluation of coherence strength of energetic crystalline granules[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(3):244-247.

[6] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

[7] 陆殿林, 阴翠梅, 刘子如, 等. 高氯酸铵的催化热分解[J]. *火炸药学报*, 2001, 24(4):71-73.
LU Dian-lin, YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, et al. The catalyzed decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(4):71-73.

[8] Coffey C S, Sharma J. Lattice softening and failure in severely deformed molecular crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89:4797-4802.

[9] Czerski H, Perry W L, Dickson P M. Solid state phase change in HMX during dropweight impact[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2002.

BTATz[C]//Proceedings of the Combustion Institute. Edinburgh:[s. n.], 2000, 28:919-924.

[7] Khandhadia P S, Burns S P, Williams G K. High gas yield nonazide gas generants:US, 6201505[P]. 2001.

[8] 段海峰. 胍盐及其离子液体的合成、性质和应用研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2004.
DUAN Hai-feng. Studies on syntheses, properties and applications of Guanidinium salts and guanidinium ionic liquids[D]. Jilin: Jilin University, 2004.

[9] Crawford M J, Karaghiosoff K. Synthesis and characterization of 4,5-dicyano-2h-1,2,3-triazole and its sodium, ammonium, and guanidinium salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(4):1731-1743.

[10] 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质(性质的估算与化学结构的关系)[M]. 北京: 科学出版社, 1981:337-340.

[11] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008:408-409.