

文章编号: 1006-9941(2009)04-0389-03

[Co(C₂H₆N₆S)]ClO₄ · 2H₂O 的合成、表征与性能研究

王燕兰, 盛涤伦, 朱雅红, 马凤娥, 陈利魁, 杨 斌

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:合成出一种新型激光敏感配合物起爆药二水合高氯酸(3-胍基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑)合钴(TACo), 得率达 71%; 用元素分析、红外光谱等分析方法对其进行结构表征; 测试了它的激光感度和部分爆炸性能, 该化合物起爆药在 915 nm 激发波长下的 50% 激光起爆能量密度为 39.85 J · cm⁻²。实验结果表明: 合成过程中温度和原料粒度对反应影响较大。

关键词:有机化学; 二水合高氯酸(3-胍基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑)合钴(TACo); 起爆药; 配合物; 合成; 表征
中图分类号: TQ563; O611 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.003

1 引言

配位化合物起爆药由金属离子、可燃性配体以及作为氧化剂并具有催化能力的外界阴离子组成。近年来各国研究表明: 以唑类为配体的配位化合物起爆药大多能被激光起爆, 且具有高能、可靠、钝感等特点, 因而成为激光敏感药剂的主要研究方向^[1-3]。由于唑环具有很高的生成焓而胍基具有较低的离子势, 以胍基唑类及其衍生物为配体的配位化合物起爆药是一类对激光脉冲有高敏感性的化合物。俄罗斯、德国等^[4-7]均报道了系列以 3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑及其衍生物为配体的硝酸盐、高氯酸盐类激光敏感配位化合物起爆药。但目前尚未见有关此类药剂合成的报道。

本文以 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑(HATr)和六水合硝酸钴为原料, 合成了二水合高氯酸(3-胍基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑)合钴(TACo)。

2 实验

2.1 仪器与试剂

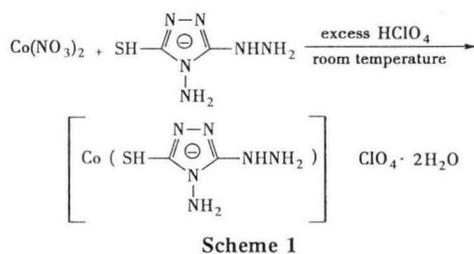
仪器:德国耐驰公司 DSC204F1 测试仪(升温速率 20 K · min⁻¹, 氮气气氛); 美国 NICOLET 公司 MAGNA-760 型傅立叶变换红外光谱分析仪(KBr 压片); 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪; 中国兵器工业第 213 研究所的 BFY-II 爆点测试仪。

试剂:4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑(99%)为德国 SIGMA 公司产品; 其余试剂均为市售分析纯。

2.2 TACo 的合成及结构表征

将 1.76 g(12 mmol)4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-

三唑溶于 30 mL 异丙醇溶液中, 溶液倒入三口烧瓶中, 启动搅拌, 滴加 17.5 mL 高氯酸溶液(70%), 将 3.93 g(13.5 mmol)六水合硝酸钴溶于 30 mL 异丙醇溶液中, 滴加进三口烧瓶内, 加热至 70 °C, 反应 3 h 后取出反应液(粉紫色反应液, 底部有黄褐色沉淀), 静置过夜, 抽滤, 产品用异丙醇洗一遍, 酒精洗两遍, 在 70 °C 下烘干 4 h, 得到流散性较好的黄褐色产物, 得率为 71%。合成路线见 Scheme 1。



产物的堆积密度为 0.422 g · mL⁻¹, 难溶于乙醇、丙酮、异丙醇、二甲亚砜等有机溶剂。

元素分析(%): [Co(C₂H₆N₆S)]ClO₄ · 2H₂O 计算值(实测值): N 19.26(19.62), C 5.50(5.919), H 2.29(2.792)。实测值与计算值符合较好。

IR (KBr): ν (cm⁻¹): 3463, 3294, 3263, 3233, 3155, 3018(三唑环上的氨基、胍基上的 N—H), 1114, 1083, 627(高氯酸根), 1673, 1615, 1519(三唑环骨架上的 C—N、N—N 单双键)。

原料 C₂H₆N₆S 的 IR (KBr): ν (cm⁻¹): 3441, 3269, 3215, 3022, 2932, 2792(三唑环上的氨基、胍基上的 N—H), 1647, 1597, 1504(三唑环骨架上的 C—N、N—N 单双键)。预计在 2600 ~ 2550 吸收峰位置出现的一SH的弱的官能团吸收频率没有在红外光谱图上出

收稿日期: 2008-12-22; 修回日期: 2009-04-22

作者简介:王燕兰(1983-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事火工药剂的研究和开发。e-mail: cloudyanlan@163.com

现,可能的原因为该吸收峰强度过低,不能在谱图上显现出来;产物中三唑环骨架的双键(C=N、N=N)与原料相比向高波数区发生移动,表明三唑环上的N原子与金属离子可能发生了配位;产物 ClO_4^- 的特征伸缩振动峰,表明产物中有高氯酸根的存在。

2.3 TACo的激光感度实验

激光感度测量装置^[8]如图1所示,由激光器及脉冲控制器、光学系统、信号采集及存储、防爆箱及样品台四部分组成。将30 mg TACo与5%碳黑形成掺杂物,压入 $\phi 5$ 激光雷管管壳中,压药压力为30 MPa。采用兰利法测试其激光感度,测试条件如下:激光器915 nm,脉冲0~100 ms,功率1.59 W。TACo的兰利法测试激光感度数据见表1。

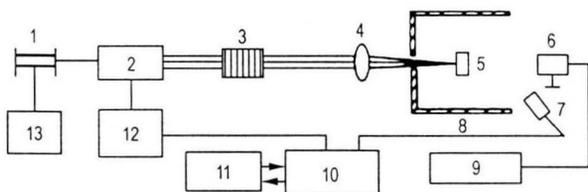


图1 激光感度实验装置图

- 1—半导体激光器, 2—Nd 固体激光器, 3—衰减片,
4—聚焦透镜, 5—样品, 6—探头, 7—光电探头,
8—爆炸箱, 9—激光能量计, 10—数据采集和控制器,
11—计算机, 12—固体激光电源与控制, 13—激光电源

Fig. 1 The experimental set-up of laser sensitivity

- 1—semiconductor laser, 2—Nd solid state laser, 3—attenuation lens,
4—focus lens, 5—sample, 6—laser receiver,
7—photoelectricity receiver, 8—explosive box, 9—laser energy unit,
10—data collection and control unit, 11—computer,
12—power supply and control unit, 13—laser electrical source

表1 TACo的兰利法测试激光感度

Table 1 Testing data of laser sensitivity of TACo by Langlie method

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pulse/ms	50.0	25.0	12.5	18.8	34.4	26.6	19.6	9.8	14.7
fire	1	1	0	0	1	1	1	0	0
No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
pulse/ms	20.1	27.3	63.7	45.5	32.8	23.8	28.3	36.9	68.5
fire	0	0	1	1	1	0	0	0	1

2.4 TACo的其他性能测试

分别按照起爆药或高能炸药性能标准试验方法,测定了TACo的部分爆炸性能,测试结果见表2。为便于对比,表中还列出了常用起爆药高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(BNCP)、高氯酸·四氮·双叠氮基合钴(DACP)、叠氮化铅(LA)及四氮烯(TC)的对比性能数据。

表2 TACo与常用起爆药的性能对比

Table 2 Comparison of properties of TACo with other common primary explosives

testing items	testing method	TACo	BNCP ¹⁾	DACP ¹⁾	LA ¹⁾	TC ¹⁾
T/°C (DSC)	GJB5891.17	235				
explosion temperature for 5 s/°C	GJB5891.20	276	362	214	327	160
impact sensitivity H_{50} /cm						
1200 g	GJB5891.22	27.9				
800 g		100% no fire	10.6	14.8	4.0	
friction sensitivity explosion percent/%	GJB5891.24	48	24	28	64	70

Note: 1) The data of BNCP, DACP, LA, TC quoted from reference [1].

3 讨论

3.1 合成反应影响因素

(1) 溶剂

在合成过程中发现,溶剂的种类选取对反应的影响很大,由于目标产物在水中分解,在水溶液下无产物生成,因此不能选用水作溶剂,经过试验,筛选出异丙醇为较好的溶剂。

(2) 温度

在合成过程中发现,温度的改变主要影响了产物的得率。在常温、40 °C下,反应液一片澄清,没有产物生成;在90 °C冷凝回流的条件下,产物得率<5%,估计温度很高时TACo难以生成或生成后很快分解了;而在70 °C下,平均得率达70%以上。

(3) 反应时间

在合成过程中发现,反应时间的选取与反应是否完全有密切的关系,反应时间<3 h时,反应液底部能看到明显的白色固体残留(经结构鉴定为原料),由于原料与产物难以分离,产物不纯;而反应时间>3 h后,反应完全。

(4) 原料粒度

合成过程中分别以HATr1(未经研磨)和HATr2(过80目筛)为原料进行合成反应,实验结果表明:以未经研磨的HATr1为原料进行反应,由于反应是固液反应,溶液中的 Co^{2+} 离子难以与大颗粒内部的4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑发生反应,部分原料未能进行反应,成为难以分离的杂质留在产物中。

3.2 TACo与几种起爆药的主要性能比较

根据表1中TACo的兰利法测试激光感度数据计算得出了TACo的激光感度,结果见表3。

由表3可见:TACo在915 nm激发波长下的50%

激光起爆能量密度为 $39.85 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而相同条件下 BNCP 的 50% 激光起爆能量密度 $< 10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在该激发波长下 TACo 的激光性能没有 BNCP 好。

表3 TACo 的激光感度

Table 3 The laser sensitivity of TACo

laser wavelength /nm	testing power /W	50% fire energy density / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	99.9% fire energy density / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.1% fire energy density / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
915	1.59	39.85	103.96	0.00

由表 2 可见: TACo 的 5 s 延滞期爆发点为 $276 \text{ }^\circ\text{C}$, 比 BNCP、叠氮化铅低, 但比 DACP、四氮烯高, 因此, TACo 的耐热性能适中。

TACo 在 800 g 落锤下 100% 不发火, 而 1200 g 落锤下 H_{50} 为 27.9 cm, 撞击感度比其余列出的起爆药都钝感。

TACo 摩擦感度的平均发火率为 48%, 比 BNCP, DACP 敏感, 比叠氮化铅和四氮烯钝感。

4 结 论

(1) 以 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑出发合成出配合物 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 得率达到 71%, 并对结构进行了表征。合成过程中温度和原料粒度对反应影响较大。合成工艺简单, 废水易处理, 污染少, 但由于原料价格较高, 需要进一步研究原料的合成工艺。

(2) TACo 的安全性好, 在合成、勤务处理以及产品制造中的危险性比常规起爆药要小得多。TACo 在 915 nm 激发波长下的 50% 激光起爆能量密度为 $39.85 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在激光敏感药剂中有一定的研究价值, 需进一步研究其在其他波长下以及不同粒度状态下的激光起爆能量密度。

(3) TACo 的机械撞击感度钝感, 摩擦感度介于安全钝感起爆药 BNCP 和常用起爆药叠氮化铅之间, 耐热性适中, 是一种优良的含能材料。

参考文献:

- [1] 盛涤伦, 马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 161-164.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161-164.
- [2] 盛涤伦, 徐厚宝, 马凤娥. 5-氨基四唑合成的反应热和工艺优化研究[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 1-3.
SHENG Di-lun, XU Hou-bao, MA Feng-e. Study on the reaction heat and the optimization of synthesis technology of 5-aminotetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 1-3.
- [3] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Synthesis and main properties of initiating explosive BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [4] Zhilin A Yu, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. High-energy-capacity cobalt (III) tetrazolates [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(4): 572-576.
- [5] Ugrumov I A, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis and properties of photosensitive complex perchlorates of d metals with 3(5)-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole as ligand [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(3): 439-441.
- [6] Chernai A V, Sobolev V V, Chernai V A, et al. Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1, 2, 3-triazole)-copper (II) perchlorate [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2003, 39(3): 335-339.
- [7] Schneider A. Low intensity laser activatable initiating explosive-comprising di (3-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole)-copper (II)-perchlorate and laser-transparent thermoplastic: DE19546342 [P], Germany.
- [8] 陈利魁, 盛涤伦, 马凤娥, 等. BNCP 粒度对固体激光起爆感度和延期时间的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 217-219.
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, MA Feng-e, et al. Effects of particle size of BNCP on the laser initiation sensitivity and delay time [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 217-219.

Synthesis, Characterization and Performance of $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

WANG Yan-lan, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, MA Feng-e, CHEN Li-kui, YANG Bin

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: Laser sensitive coordination compound 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole cobalt (II) perchlorate dihydrate (TACo) was synthesized with the yield of 71%. The structure of the obtained compound was identified by IR and elemental analysis. The laser sensitivity and part of the explosive performance were tested. The 50% fire energy density in 915 nm laser wavelength was $39.85 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Results show that the temperature and particle size of the samples have significant effects on the synthesis reaction.

Key words: organic chemistry; 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole cobalt (II) perchlorate dihydrate (TACo); primary explosive; coordination compound; synthesis; characterization