

УДК 536.45

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

© **Левшенкова Людмила Евгеньевна**, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2, e-mail: akharkina-luda@rambler.ru

© **Левшенков Антон Игоревич**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2, e-mail: antlew@rambler.ru

Получены и идентифицированы соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями: аммиак, гидразин, гидроксилламин, гуанидин, аминогуанидин, диаминогуанидин, триаминогуанидин, этилендиамин, анилин, меламин. Показано влияние химической природы оснований на термическую стойкость солей.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями: аммиак, гидразин, гидроксилламин, гуанидин, аминогуанидин, диаминогуанидин, триаминогуанидин, этилендиамин, анилин, меламин, термическая стойкость.

SYNTHESIS ON INVESTIGATION OF 5,5'-AZOTETRAZOLE SALTS

Levshenkova Lyudmila E., postgraduate, Mendeleev University of Chemical Technology
20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, Russia

Levshenkov Anton I., candidate of chemical sciences, Mendeleev University of Chemical Technology
20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, Russia

Salts of 5,5'-azotetrazole with nitrogen bases: ammonia, hydrazine, hydroxylamine, guanidine, aminoguanidine, diaminoguanidine, triaminoguanidine, ethylenediamine, aniline, melamine have been synthesized and characterized. It was shown that the chemical nature of the bases affects the thermal stability of the salts.

Keywords: 5,5'-azotetrazole salts with ammonia, hydrazine, hydroxylamine, guanidine, aminoguanidine, diaminoguanidine, triaminoguanidine, ethylenediamine, aniline, melamine, thermal stability.

Энергонасыщенные материалы с высоким содержанием азота привлекают внимание исследователей в качестве новых и перспективных компонентов взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и твердого ракетного топлива. Соли 5,5'-азотетразола (AzT) с металлами известны более 100 лет [1, 2], однако в последние годы соли AzT с азотистыми основаниями, содержащие в своем составе значительное количество азота (табл. 1), широко исследуются как перспективные энергетические материалы. Эти соли являются бескислородными системами с положительной энтальпией образования (табл. 2), способными выделять тепло за счет экзотермического распада.

В литературе имеются сведения о синтезе солей AzT с широким рядом азотистых оснований [3–6], свойствах некоторых из синтезированных соединений, а также данные об испытаниях композиций солей AzT с окислителем – CuO в модельных двигателях [7].

Тем не менее, несмотря на то что получение и свойства ряда солей описаны в литературе, систематические исследования термической стабильности солей не проводились. Цель данной работы – анализ литературных данных и исследование способов получения солей AzT с азотистыми основаниями, имеющих высокие энергетические характеристики, их идентификация и исследование их термической стабильности методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Основной энергетический вклад в молекулу соли вносит AzT. Поэтому наибольший интерес в качестве энергонасыщенных материалов вызывают соли, содержащие либо основания, имеющие небольшую молекулярную массу, либо основания, содержащие группы атомов, вносящие свой вклад в энергию соли (эксплозифорные группы) – гидразинный, гидроксилламинный, триазольный, тетразольный фрагменты.

Методики, предложенные в [1–6], состоят в следующем: на первой стадии проводят окисление 5-аминотетразола перманганатом в щелочной среде и кристаллизацию натриевой или бариевой соли

AzT с выходом около 50 % (в виде пентагидратов). Вторая стадия – ионный обмен натриевой или бариевой соли AzT в водном растворе с растворимой солью азотистого основания (соли AzT практически нерастворимы в органических растворителях).

Большинство солей было получено через натриевую соль в кипящем водном растворе (натриевая соль хорошо растворима только вблизи температуры кипения воды). Методика подходит для солей, произведение растворимости которых меньше, чем у натриевой соли.

Бариевая соль растворима в кипящей воде хуже, чем натриевая, однако при использовании сульфата азотистого основания сульфат бария количественно выпадает из раствора. Методика используется для получения более растворимых солей AzT с азотистыми основаниями (например, аммониевой соли). Недостатками метода являются большой объем упариваемых растворов и отделение наиболее мелкодисперсной части осадка сульфата бария.

Таблица 1

Свойства полученных солей AzT

Вещество	Выход, %	Кол-во молекул воды в гидрате [1–6]	Элементный анализ найдено/вычислено			ИК
			C, %	N, %	H, %	
(NH ₄) ₂ AzT	72	б/в	12.0 12.0	84.1 84.0	3.7 4.0	3185, 3022, , 1930, 1793, 1706, 1435, 1056, 776, 733
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	75	H ₂ O [2 H ₂ O]	10.4 10.4	85.2 85.2	4.3 4.3	3278, 3178, 2924, 1639, 1617, 1534, 1405, 1118, 970, 736
(NH ₃ OH) ₂ AzT	54	3 H ₂ O	10.9 10.3	72.5 72.4	3.1 3.4	3252, 2976, 2838, 2715, 2097, 1623, 1560, 1405, 1242, 1203, 1000, 828, 738
Gu ₂ AzT	75	б/в [б/в]	16.8 16.9	78.9 78.9	4.1 4.2	3396, 3198, 3092, 1653, 1570, 1399, 1197, 1050, 737
(AG) ₂ AzT	70	H ₂ O [H ₂ O]	14.9 15.3	78.8 80.3	4.4 4.5	3418, 3334, 3273, 3051, 1672, 1646, 1398, 1203, 1118, 1014, 770, 740
(DAG) ₂ AzT	56	2 H ₂ O	13.8 13.9	80.9 81.4	4.7 4.7	3358, 3318, 3130, 1675, 1393, 1180, 997, 948, 772, 731
(TAG) ₂ AzT	82	б/в [б/в]	12.8 12.8	82.4 82.4	4.8 4.8	3335, 3214, 1679, 1387, 1336, 1187, 1140, 1000, 946, 732
EnAzT	85	2 H ₂ O	21.3 21.3	74.5 74.3	4.3 4.4	3346, 3265, 3163, 1510, 1394, 1355, 1122, 1065, 736
(PhNH ₃) ₂ AzT	78	б/в	46.5 47.7	47.0 47.7	4.7 4.6	3412, 2852, 2607, 2050, 1643, 1590, 1550, 1500, 1387, 1200, 730
(C ₃ N ₆ H ₇) ₂ AzT	90	б/в [б/в]	23.2 23.0	73.6 73.7	3.2 3.3	3389, 3287, 3148, 2851, 2665, 1645, 1512, 1407, 1179, 1022, 787

В работе был проведен синтез солей по обоим методикам, соли, для которых в литературе предлагалась методика получения из бариевой соли, были получены из натриевой соли. Было показано, что все полученные соли, кроме аммониевой, обладающей повышенной растворимостью в воде, могут быть синтезированы и по этой методике.

Нами предложена методика получения солей AzT с азотистыми основаниями через калиевую соль AzT. Она хорошо растворима в холодной воде, что, с одной стороны, снижает выход при ее получении, с другой стороны, может позволить получать соли AzT как с повышенной растворимостью, так и с пониженной термостойкостью.

В работе соли получали по всем трем методикам (рис. 1). Соли идентифицировали по данным ИК-спектроскопии по характеристическим пикам поглощения связей и групп C=NH 3400–3200 см⁻¹; –N=N– 1600–1400, 800–700 см⁻¹, тетразольный цикл 1150–950см⁻¹; C=N в цикле 1660–1480см⁻¹; C=N в открытой цепи 1690–1635 см⁻¹. Визуально все соли AzT имеют ярко-желтый цвет.

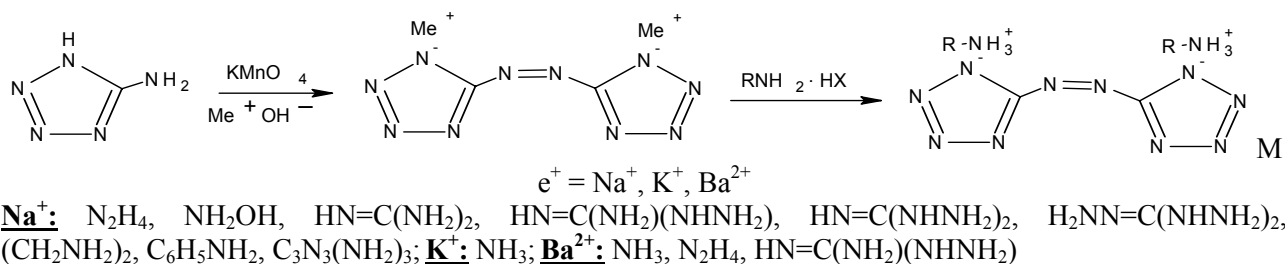


Рис. 1. Схема получения солей 5,5'-азотетразола

Таблица 2

Термодинамические характеристики, рKa сопряженных кислот
и температуры экзотермических пиков солей AzT с азотистыми основаниями

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль (кДж/кг)	$T_{\text{АДИАБ.}}$ (10 МПа), К	рKa ВН ⁺ [9]	ДСК $T_{\text{ЭКЗ}}$, °С
(NH ₄) ₂ AzT	444 (2220)	1600	9.24	224
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	708 (3080)	1940	7.88	191
(NH ₃ OH) ₂ AzT	468 (2020)	2060	5.97	143
Gu ₂ AzT	452 (1590)	1340	13.3	261
(AG) ₂ AzT	670 (2135)	1530	10.8	224
(DAG) ₂ AzT	890 (2590)	1700	8.28	201
(TAG) ₂ AzT	1075 (2870)	1810	9.75	212
EnAzT	547 (2420)	1630	9.89	203
(PhNH ₃) ₂ AzT	804 (2280)	1520	4.63	128

Соли AzT с азотистыми основаниями малорастворимы в воде и органических растворителях, поэтому анализ и идентификация методами гравиметрии и титрования затруднены. Они разлагаются ниже температуры плавления. Поэтому кроме ИК-спектрофотометрии соли идентифицировались с помощью элементного анализа (СНН – анализатор PerkinElmer модель 2400) (табл. 1).

Однако описанные в литературе [4, 6] соли таких высокоэнергетических оснований, как 5-аминотетразол и 1,5-диаминотетразол, при получении ионным обменом из натриевой соли показывали явные признаки разложения AzT – выделение газа, выпадение светлого неокрашенного осадка и исчезновение характерной ярко-желтой окраски раствора, характерной для солей AzT.

AzT как кислота (двухосновная) является неустойчивым соединением, существует только в виде солей. В кислой среде AzT распадается с образованием 5-тетразолилгидразина и других продуктов [8]. Следовательно, можно предположить, что соли AzT со слабыми основаниями могут разлагаться уже в условиях их получения.

Нами были проведены исследования по синтезу солей AzT со слабыми основаниями. При этом были исследованы не только высокоэнергетические (4-амино-1,2,4-триазол), но и другие модельные основания с рKa сопряженной кислоты (ВН⁺) от 2 до 5 – анилин, 3-нитроанилин, меламина.

Было показано, что в водной среде устойчиво образуются соли с основаниями с рKa более 4.6 (анилин), в случае оснований с меньшими рKa (5-аминотетразол с рKa=1.3 и 1,5-диаминотетразол с рKa=3.3, 3-нитроанилин с рKa=3.54, 4-амино-1,2,4-триазол с рKa=3.92) наблюдаются признаки разложения. Соли получить не удается даже при избытке основания. При использовании в качестве исходных соединений солей кислот средней силы (фосфорная, щавелевая) также наблюдаются признаки разложения, в присутствии слабых кислот (уксусная, 5-аминотетразол) реакция не идет, при охлаждении выпадают исходные соединения. При использовании калиевой соли температура синтеза снижается с 90 до 20 °С, однако и в этих условиях при синтезе солей слабых оснований наблюдаются признаки разложения AzT.

Следует отметить, что ИК-спектральные характеристики продуктов распада тетразольных солей AzT (тетразолилгидразин, исходные аминотетразолы) мало отличаются от таковых для предполагаемых солей AzT с тетразольными основаниями, поскольку имеют в основном одни и те же химические связи. По содержанию C/H/N они также близки. Таким образом можно предположить, что утверждение о синтезе тетразольных солей [4, 6] является ошибочным.

Полученные соли AzT с азотистыми основаниями сушили на воздухе, затем в вакууме при T=80 °С. По разнице масс определяли количество молекул воды в полученной соли (табл. 1). Для ИК-спектрофотометрии, элементного анализа и ДСК использовали безводные соли. В литературе [4–6] не всегда указывается наличие гидратной воды в молекуле соли, в некоторых случаях оно определено нами впервые, также литературные данные не всегда согласуются с экспериментальными. В табл. 2 приведены расчетные энтальпии образования солей AzT и температуры термодинамически устойчивых продуктов, рассчитанных с помощью программного комплекса REAL [10].

Термический анализ полученных солей проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК-500 (изготовитель – СамГТУ) при скорости нагрева 8 °С/мин. Из полученных данных (табл. 2) видно, что соли с наиболее сильными основаниями являются наиболее термически устойчивыми. Более подробно термический распад солей AzT описан в [11–13].

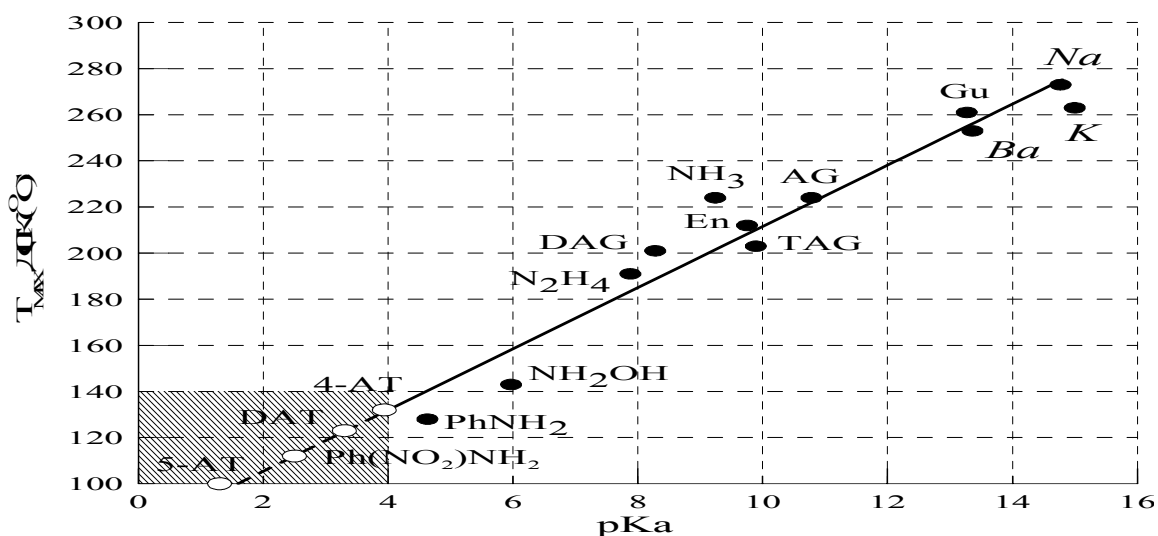


Рис. 2. График зависимости экзотермического максимума ДСК от рKa [BH⁺]

На графике зависимости экзотермического максимума ДСК от рKa [BH⁺] (рис. 2) экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, причем не только для органических, но и для ионных солей AzT с металлами. Следовательно, имеет место та же тенденция, что и в условиях синтеза. Таким образом, по силе основания можно прогнозировать как термическую стабильность, так и возможность существования солей AzT с различными основаниями. Установленная нами зависимость термической стабильности от силы основания еще раз позволяет предположить, что в [4, 6] были исследованы не соли AzT, а продукты их химического распада.

Литература

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // *Justus Liebs Annalen der Chemie*. – 1898. – Vol. 303. – P. 57–75.
2. Хмельницкий Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. – М.: Изд-во Артиллерийской инженерной академии им. Ф. Э. Дзержинского, 1961. – С. 84–85.
3. Sivabalan R., Anniyapan M., Pawar S.J. and oth. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials // *J. of Hazardous Materials*. – 2006. – A137. – P. 672–680.
4. Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M. Nitrogen-rich heterocycles // *Struct. Bond*. – 2007. – Vol. 125. – P. 35–83.
5. Steinhauer G., Klapotke T. M. Pyrotechnik mit dem «Okosiegel»: eine chemische herausforderung // *Angew. Chem*. – 2008. – Vol. 120. – P. 3376–3394.
6. Tremblau M. Spektres infrarouges de composes riches en azote // *Canadian J. of Chemistry*. – 1965. – Vol. 43. – P. 5–17.
7. Abe M., Ogura T., Miyata Y. and oth. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // *Sci. Tech. Energetic Materials*. – 2008. – Vol. 69, № 6. – P. 183–189.
8. Разложение солей азотетразола в кислых средах / А. Г. Маянц [и др.] // *Журн. органич. химии*. – 1991. – Т. 27, вып. 11. – С. 2450–2455.
9. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1988–1999.
10. Belov G. B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // *Propellants, explosives, pyrotechnics*. – 1998. – Vol. 23. – P. 86–89
11. Левшенкова Л. Е., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Термический распад и горение гуанидиниевой соли 5,5'-азотетразола // *Энергетические конденсированные системы: материалы VI Всерос. конф.* – Черногловка, 2012. – С. 257–260.
12. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Study of Thermal Decomposition of Onium 5,5'-Azotetrazole Salts // *Proc.17 Inter. Sem. «New trends in research of energetic materials»*. – Pardubice, Czech Republic. – 2014. – Part 2. – P. 973–978.
13. Левшенкова Л. Е., Синдицкий В. П., Левшенков А. И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5'-азотетразола // *Успехи в химии и химической технологи*. – 2013. – Т. XXVII, № 2. – С. 131–136.

References

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols. *Justus Liebs Annalen der Chemie*. 1898. V. 303. Pp. 57–75. (Ger.)
2. Khmel'nitskii L. I. *Spravochnik po vzryvchatym veshchestvam* [Handbook of explosives]. Moscow: F.E. Dzerzhinsky Artillery Engineering Academy Publ., 1961. Pp. 84–85.
3. Sivabalan R., Anniyapan M., Pawar S. J. et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials. *J. of Hazardous Materials*. 2006. A137. Pp. 672–680.
4. Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M. Nitrogen-rich heterocycles. *Struct. Bond*. 2007. V. 125. Pp. 35–83.
5. Steinhauer G., Klapotke T.M. Pyrotechnik mit dem “Okosiegel”: eine chemische herausforderung. *Angew. Chem*. 2008. V. 120. P. 3376–3394. (Ger.)
6. Tremblau M. Spektres infrarouges de composes riches en azote. *Canadian J. of Chemistry*. 1965. V. 43. Pp. 5–17.
7. Abe M., Ogura T., Miyata Y. et al. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation. *Sci. Tech. Energetic Materials*. 2008. V. 69. No. 6. Pp. 183–189.
8. Mayants A. G., Vladimirov V. N., Razumov N. M., Shlyapochnikov V. A. Razlozhenie solei azotetrazola v kislykh sredakh [Decomposition of azotetrazole salts in acidic media]. *Zhurnal organicheskoi khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*. 1991. Bk. 27. V. 11. Pp. 2450–2455.
9. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya entsiklopediya, 1988–1999.
10. Belov G. B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure. *Propellants, explosives, pyrotechnics*. 1998. V. 23. Pp. 86–89
11. Levshenkova L. E., Levshenkov A. I., Sinditskii V. P. Termicheskii raspad i gorenje guanidinievoi soli 5,5'-azotetrazola. [Thermal decomposition and burning of 5,5'-azotetrazole guanidinium salt]. *Energeticheskie kondensirovannye sistemy – Energy condensed systems*. Proc. 6th All-Russia. Conf. Chernogolovka. 2012. Pp. 257–260.
12. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Study of Thermal Decomposition of Onium 5,5'-Azotetrazole Salts. Proc.17 Inter. Sem. ‘New trends in research of energetic materials’. Pardubice, Czech Republic. 2014. Part 2. Pp. 973–978.
13. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Issledovanie termicheskogo raspada guanidinovoi i ammonievoi solei 5,5'-azotetrazola [Research of guanidine and ammonium salts of 5,5'-azotetrazole thermal decomposition]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii – Advances in chemistry and chemical engineering*. 2013. V. 27. No. 2. Pp. 131–136.