

文章编号: 1006-9941(2010)01-0029-05

3 位氨基或硝基取代 5-硝基-1,2,4 三唑衍生物的合成与表征

张海昊, 贾思媛, 王伯周, 熊存良, 王锡杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑 (ANTA)、3,5-二硝基-1,2,4 三唑的铵盐 (ADNT) 及 2,4,6-三硝基氯苯为原料, 设计、合成了 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑、4-苦基-3,5-二硝基-1,2,4 三唑 2 种未见文献报道的硝基三唑衍生物, 其熔点分别为 251 ~ 252 °C, 156 ~ 157 °C, 同时改进了 2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑)-1,3,5-均三嗪合成方法, 并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等对目标化合物进行了结构表征。探讨了 3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑与 2,4,6-三硝基氯苯缩合反应机理, 并研究了反应介质、催化剂等关键因素对缩合反应的影响。确定适宜的反应条件为: DMF 作为介质, 温度 70 °C, 时间 8 h。

关键词: 有机化学; 3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑 (ANTA); 3,5-二硝基-1,2,4 三唑; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.008

1 引言

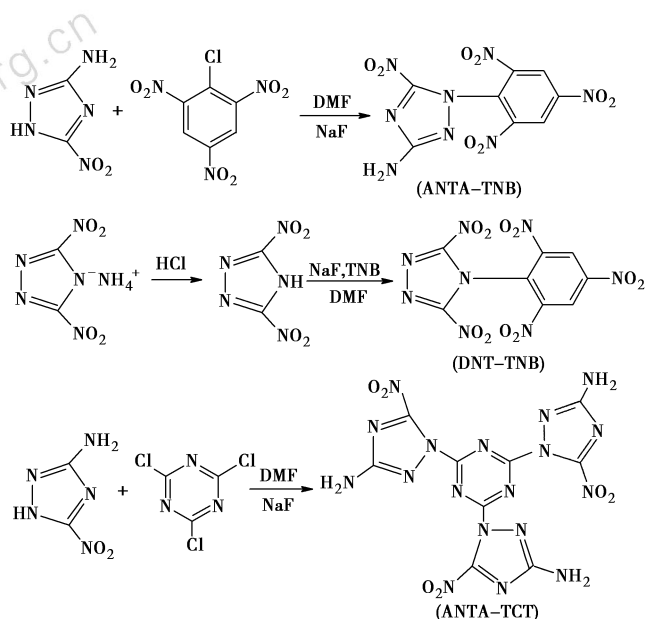
由于耐热炸药广泛应用于航天、石油、核工业等高新技术领域, 探索新型的耐热炸药已成为当前科研的热点之一^[1-5]。1980 年, Kien-yin Lee 等人^[6]合成了炸药中间体 3,5-二硝基-1,2,4 三唑的铵盐 (ADNT), 1992 年又以 ADNT 为原料合成了 3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑 (ANTA)^[7]。ADNT 和 ANTA 是合成耐热炸药 4,6-双-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶的重要中间体^[8], 同时也是性能优异的新的单质炸药。ANTA 和 3,5-二硝基-1,2,4 三唑 (DNT) 分子结构中存在酸性 H, 与卤代硝基化合物缩合, 可有效消除 DNT 和 ANTA 中的酸性, 改善炸药性能, 特别是增加目标化合物的耐热性。

参考文献^[9], 本研究采用不同的方法合成了 2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑)-1,3,5-均三嗪 (ANTA-TCT), 添加催化剂 NaF, 缩短了反应步骤, 降低了产品制造成本。设计了 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑 (ANTA-TNB)、4-苦基-3,5-二硝基-1,2,4 三唑 (DNT-TNB) 两种未见文献报道的新型含能化合物的分子结构, 并进行目标化合物的结构表征; 探讨了缩合反应机理, 重点考察了反应体系、反应催化剂对缩合反应

的影响, 确定了缩合反应的适宜条件; 采用差示扫描量热法研究了 ANTA-TNB 和 ANTA 的热稳定性。

2 合成路线

以 ANTA、ADNT、2,4,6-三硝基氯苯、三氯三聚氰为原料, 经过缩合反应, 合成了 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑、4-苦基-3,5-二硝基-1,2,4 三唑、2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑)-1,3,5-均三嗪, 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The synthetic routes of target compounds

收稿日期: 2009-07-05; 修回日期: 2009-09-09

基金项目: 装备预先研究项目 (404060020302)

作者简介: 张海昊 (1978 -), 工程师, 硕士, 从事有机合成研究。

e-mail: haihaozhang@yahoo.com.cn

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪, 瑞士 BRUKER 公司 AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, 岛津 GC-2010 型高效液相色谱仪, 美国 PE-2400 型元素分析仪, 岛津 DSC-60 型差示扫描量热仪。

二甲基甲酰胺 (DMF)、三氯三聚氰 (TCT)、氟化钠、乙醇、二氯甲烷、甲醇、异丙醇、正丁醇、四氯化碳 (CCl₄) 等试剂均为分析纯; 苦基氯 (TNB) 为化学纯; ADNT, ANTA 自制^[8,10]。

3.2 实验步骤

3.2.1 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑的合成

室温下, 将 1.0 g (7.6 mmol) ANTA 加至 25 mL DMF, 搅拌下依次加入 1.55 g (6.3 mmol) 苦基氯, 0.32 g (0.76 mmol) NaF, 升温至 70 °C, 反应 8 h。反应完毕, 倒入 45 mL 水中, 析出固体, 过滤, 用 30 mL 水和 1 mL DMF 重结晶后得淡黄色固体 1.67 g, 收率 65%, 纯度为 99%, m. p.: 251 ~ 252 °C。¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ: 7.893 (s, 2H, CH); 9.373 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO, 500 MHz): 162.233 (三唑环 C—NO₂, 158.102 (三唑环 C—NH₂), 125.298, 125.996, 146.939, 148.383 (苯环 C); IR (KBr), ν/cm⁻¹: 3478, 3364 (—NH₂), 1547, 1343 (NO₂), 1660, 1524, 923, 720 (苯环); 元素分析 C₈H₄N₈O₈ (%): 计算值 C 28.23, H 1.176, N 32.94; 实验值 C 28.31, H 0.805, N 32.71。

3.2.2 4-苦基-3,5-二硝基-1,2,4 三唑的合成

室温下, 将 1.1 g (6.45 mmol) ADNT 加入 40 mL 的乙醇中, 用盐酸酸化后蒸干得 DNT。向 30 mL DMF 中依次加入 DNT、0.3 g (7.1 mmol) NaF、1.6 g (6.45 mmol) 苦基氯, 升温至 80 °C, 保温 6 h。反应完毕, 倒入 500 mL 水中, 用 50 mL 的二氯甲烷萃取四次, 用硫酸镁干燥, 蒸干二氯甲烷, 用乙醚精制得黄色固体 0.6 g, 收率 30%, 纯度为 98%, m. p.: 156 ~ 157 °C。¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 7.856 (s, 2H, C—H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 161 (三唑环), 124.333, 124.592, 125.928, 141.848 (苯环 C); IR (KBr), ν/cm⁻¹: 1545, 1334 (—NO₂); 1613, 1572, 912, 712 (苯环); 元素分析 C₁₂H₆N₁₈O₁₂ (%): 计算值 C 25.94, H 0.541, N 30.27; 实验值 C 25.94, H 0.845, N 30.57。

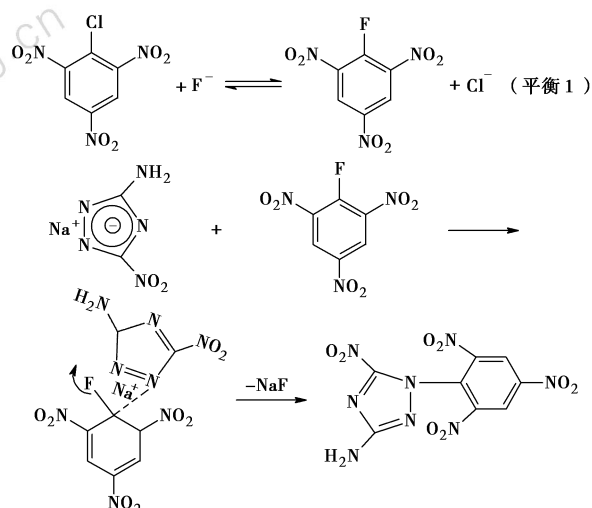
3.2.3 2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑-1-基)-1,3,5-均三嗪的合成

室温下, 向 25 mL DMF 中依次加入 0.68 g (5.3 mmol) ANTA、0.27 g (1.5 mmol) 三氯三聚氰 0.24 g (5.7 mmol) NaF, 升温至 90 °C, 保温 24 h。蒸干液体用水, 甲醇充分淋洗, 用丙酮精制得固体 0.34 g, 纯度为 98%, 收率 50%, m. p.: 260 °C (dec.)。 ¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 7.777 (s, 6H, 3-NH₂); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 150 (三唑环 C), 153.6 (三唑环 C—NH₂), 163.7 (三唑环 C—NO₂); IR (KBr), ν/cm⁻¹: 3351, 3340 (—NH₂), 1528, 1328 (—NO₂); 1653, 1559, 897, 803, 722 (苯环); 元素分析 C₁₂H₆N₁₈O₁₂ (%): 计算值 C 23.38, H 1.31, N 54.54; 实验值 C 23.30, H 1.27, N 54.39。

4 结果与讨论

4.1 缩合反应历程探讨

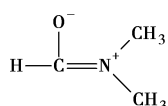
卤代芳烃一般反应活性较差, 但在卤原子的邻、对位引入强吸电子的硝基, 卤代芳烃的亲电性大大增强。首先三硝基氯苯与 NaF 离解出来的 F⁻ 离子发生平衡 1 中的离子互换作用, 生成三硝基氟苯; ANTA 的钠盐接着与三硝基氟苯进行亲核取代反应形成缔合物^[11], 最后脱去 1 分子 NaF 得到目标化合物。其反应历程如下:



4.2 反应溶剂的选择

ANTA 与苦基氯缩合反应时, 反应介质对反应影响显著。本文选择异丙醇、正丁醇、DMF、DMSO、

CCl₄ 不同的反应介质,采用薄层色谱跟踪反应速度,发现在极性较小的异丙醇、正丁醇中反应速度较快;在强极性溶剂 DMF、DMSO 反应速度较慢;在非极性溶剂 CCl₄ 中反应速度最慢。根据文献[12],过渡态的电荷小于反应物的电荷分布时,溶剂的极性增强,不利于过渡态的形成,使反应速度降低 DMF、DMSO 极性较强,该缩合反应的起始物为一负离子的进攻试剂,而中间过渡态的负电荷已被多硝基所分散,故强极性溶剂使过渡态的形成速度较慢,但是在极性非质子溶剂 DMF 中,溶剂分子的变体结构为^[13]:



该分子结构中带正电核的部分因甲基的空间作用而被遮盖,而氧原子上的负电荷则充分暴露,有利于通过溶剂分子的电子排斥作用,使亲核负离子的进攻作用增强,因而在 DMF 溶剂中反应速度较慢而收率较高。

4.3 催化剂 NaF 对反应的影响

在实验中证明加入 NaF 可以是反应速度加快产率提高,特别是在 DMF 中作用更加明显。由于 DMF 存在着偶极异变体,溶剂的负电场暴露较为充分,使 F⁻ 的亲核性比在甲醇中要快 10⁷ 倍^{[14]932} 从而促使中间体三硝基氟苯的生成,三硝基氟苯在进行亲核取代反应的过程中,因氟原子的吸电子能力比氯原子强,有利于过渡态的形成。

4.4 ANTA、DNT 与苦基氯亲核取代反应探讨

亲核取代反应中亲核试剂提供一对电子与底物碳原子成键,亲核试剂给电子能力强,成键快,即亲核性强。亲核性强弱是影响反应收率的重要因素,亲核性强相应的反应收率高,反之,收率较低^{[14]143}。在 DNT 分子中,由于 2 个硝基的强吸电子作用使得 4-位氮原子上的电子云密度变低,导致 DNT 的酸性增加亲核性减弱,故 DNT 与苦基氯亲核取代反应收率不高,仅为 30%;在 ANTA 分子中,由于有一个强吸电子的硝基和一个给电子的氨基作用,ANTA 的酸性较 DNT 弱,ANTA-亲核性增加,因而 ANTA 与苦基氯亲核取代反应收率较高,达到 65%。

4.5 2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑-1-基)-1,3,5-均三嗪的制备方法改进

文献[9]中,首先制备出 3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑的钠盐(ANTA-Na),然后以乙腈作为反应介质,在相转移催化剂苯并 18-冠-6 醚作用下,ANTA-Na 与三氯三聚氰进行亲核取代反应得到 ANTA-TCT。本研究

采用 DMF 作为介质,NaF 作为催化剂,ANTA 与三氯三聚氰进行亲核取代反应得到 ANTA-TCT,其优点在于:避免了合成 ANTA-Na,显著降低了反应的危险性,同时,缩短了反应步骤;以 DMF 为反应介质,避免了乙腈的使用,降低了反应的毒性;屏弃了昂贵试剂相转移催化剂-苯并 18-冠-6 醚的使用,有效降低了合成成本。

4.6 亲核反应条件优化

4.6.1 反应温度

反应时间为 8 h、溶剂为 DMF,研究了不同反应温度对合成 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑的影响。从表 1 可以看出,当反应温度为 50 °C 时,反应收率为 20%;随着反应温度的升高,收率逐渐增加,当升温至 70 °C 时,收率为 65%,达到最高;继续提高反应温度,收率反而有所下降,因此,适宜反应温度为 70 °C。

4.6.2 反应时间

反应温度 70 °C,反应溶剂为 DMF 考察了反应时间对反应收率的影响。从表 2 可以看出,随着反应时间的延长,收率逐渐增加,当时间达到 8 h 时,收率最高达到 65%,随着时间的继续延长,收率无明显提高,因此,适宜反应时间为 8 h。

表 1 反应温度对反应收率的影响

Table 1 The effect of reaction temperature on yield

temperature /°C	50	60	70	80	90
yield/%	20	55	65	61	50

表 2 反应时间对反应收率的影响

Table 2 The effect of reaction time on yield

time/h	2	4	6	8	10
yield/%	30	45	55	65	60

4.7 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4 三唑与 ANTA 的热稳定性比较

TG/DTA 曲线分别见图 1 和图 2。DTA 曲线可以看出,在 285.6 °C 时 ANTA-TNB 有一个明显的放热峰,而 ANTA 的最大放热峰为 247.5 °C。从 TG 曲线可以看出,ANTA-TNB 在温度高于 264.2 °C 时快速分解,ANTA 在温度高于 230 °C 时开始快速分解;通过比较可以看出,当温度低于 264.2 °C,ANTA-TNB 几乎没有热失重,而 ANTA 的失重达到 46%。ANTA 的放热峰为 247.53 °C,引入苦基以后分解温度提高了 38 °C,热稳定性有明显增加。

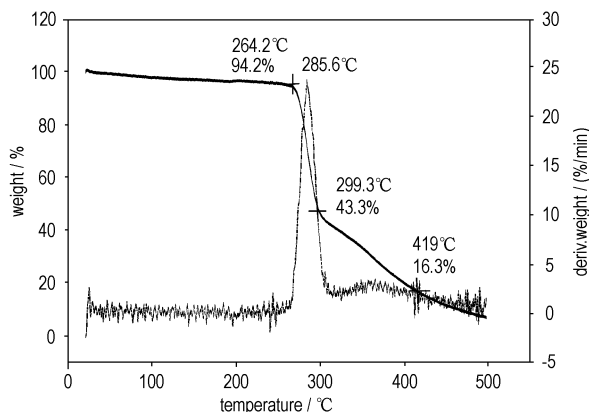


图1 ANTA-TNB的TG/DTA曲线

Fig. 1 TG/DTA curve of ANTA-TNB

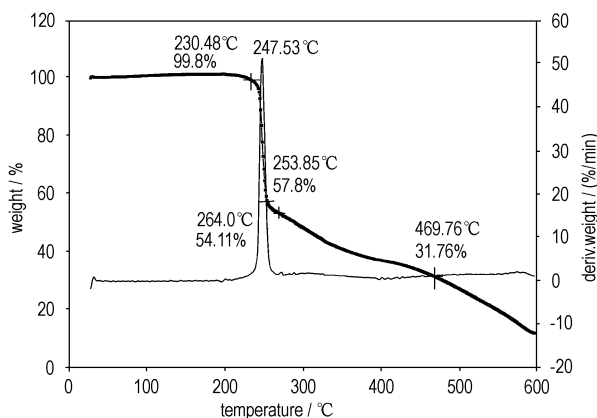


图2 ANTA的TG/DTA曲线

Fig. 2 TG/DTA curves of ANTA

5 结论

(1) 设计并合成了未见文献报道的1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑和4-苦基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等对两种目标化合物进行了结构表征。

(2) 改进了2,4,6-三(3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-1,3,5-均三嗪合成方法,使反应步骤缩短,反应成本降低。

(3) 探讨了ANTA与三硝基氯苯缩合反应机理,研究了反应溶剂、催化剂对缩合反应的影响,确定了最佳溶剂为DMF,反应催化剂为NaF。

(4) 比较了1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑和ANTA的热稳定性,引入苦基以后分解温度提高了38℃,其热稳定有明显提高。

参考文献:

- [1] Jadhav H S. Synthesis and characterization on nitrogen rich organic energetic compounds [J]. *Theory and Practice of Energetic Materials*, 2001: 495 - 504.
- [2] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials [J]. *J of Energetic Materials*, 1999, 7: 357 - 377.
- [3] Hiskey M. Low-smoke pyrotechnic compositions based on high-nitrogen, low-carbon energetic bistetrazoles and bis(tetrazoyl-5-yl)-amines: US 6214139 [P]. 2001.
- [4] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel highnitrogen energetic material [J]. *Angew Chem*, 2000, 112(10): 1861 - 1863.
- [5] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetr-azol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof: US 6458227 [P]. 2002.
- [6] Kien-yin Lee, Donald G. Production of the ammonium salt of 3,5-dinitro-1,2,4-triazole by solvent extraction: US 4236014 [P]. 1980.
- [7] Kien-yin Lee, Carlyle B Storm. Detonating an insensitive explosive: US 5110380 [P]. 1992.
- [8] 贾思媛,王锡杰,王伯周,等. 4,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP)合成工艺改进[J]. *含能材料*, 2008, 16(3): 251 - 253.
JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, WANG Bo-zhou, et al. Improvement of the synthetic process of 4,6-bis-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)-5-nitropyrimidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 251 - 253.
- [9] Kien-yin Lee, C B Storm. An improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), A useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9(5): 415 - 428.
- [10] 王锡杰,贾思媛,王伯周,等. 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的合成工艺改进[J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 439 - 440, 445.
WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Improvement of the synthetic of 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 439 - 440, 445.
- [11] 王伯周,汪营磊,张志忠,等. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)缩合物的合成与表征[J]. *含能材料*, 2009, 17(3): 293 - 295.
WANG Bo-zhou, WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis and characterization of 4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116) condensation products [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 293 - 295.
- [12] Jones R A Y. *Physical and Mechanistic Organic Chemistry* [M]. New York: Cambridge University Press, 1979: 89.
- [13] 王乃兴. *有机反应-多氮化合物的反应及若干问题* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG Nai-xing. *Organic Reaction: The Reaction of Polynitrogen Compounds and Some Theoretic Questions* [M]. Beijing: The Publishing House of Chemistry Industry, 2004.
- [14] 邢其毅. *有机化学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 932.
XING Qi-yi. *Organic Chemistry* [M]. Beijing: Advanced Education Press, 1980: 932.

Synthesis and Characterization of 3-Amino(nitro)-5-nitro-1,2,4-triazole derivatives

ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, XIONG Cun-liang, WANG Xi-jie

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Two new heat-resistant explosives of 1-picryl-3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole (TNTA-TNB) and 4-picryl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (DNT-TNB) were synthesized via condensation of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) (or ammonium 3,5-dinitro-1,2,4-triazole (ADNT)) with 2,4,6-trinitrochlorobenzene. The condensation mechanism was explored and discussed. The effects of some key reaction conditions, such as media, temperature, time and catalysts, on condensation were investigated. The explosive synthesis was carried out at 70 °C, 8 h in DMF and NaF as catalyst. IR, NMR and elemental analysis confirmed the synthesized compound structures. In addition, we improved the synthetic process of 2,4,6-tris(3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole-1-yl)-1,3,5-triazine by means of direct reaction of ANTA with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine omitting the preparation of ANTA-Na and without using phase transfer catalyst, lowering the production cost, simplifying the procedure, and improving the reaction safety.

Key words: organic chemistry; 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole (ANTA); 3,5-dinitro-1,2,4-triazole; synthesis; characterization

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.008



10th International Conference
“ZABABAKHIN SCIENTIFIC TALKS – 2010”
March 15 – 19, 2010
Snezhinsk, Chelyabinsk region, Russia

Sponsors: Rosatom
International Science and Technology Center
Russian Foundation for Basic Research
Snezhinsk City Administration
Company “Klon”

The Zababakhin Scientific Talks is a recognized scientific forum addressing a wide range of problems and research directions in high energy density physics (HEDP). Its participants present best theoretical and applied research achievements, experimental results and directions for further development of experimental facilities, and discuss natural and man-made phenomena with high energy densities, mathematical methods of HEDP process and phenomenon research and simulations. Thus, the forum facilitates transition to a new level of activity in HEDP and because of that it arouses interest among researchers.

Detailed information about the Conference and its sections is given at the RFNC-VNIITF web-site:
<http://www.vniitf.ru>