

文章编号: 1006-9941(2013)06-0721-05

2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的合成

徐海凤, 王娟, 李永强, 张静, 周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 2,4,6-三硝基氯苯为原料, 先与甲胺醇溶液反应得到 1-甲基-2,4,6-三硝基苯, 再经硝磺混酸硝化得到 2,4,6-三硝基苯甲胺, 最后以二甲亚砜为溶剂, 强碱甲胺醇为活化剂, 与 4-氨基-1,2,4-三氮唑反应得到 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺, 总收率达 80.18%, 并通过¹H NMR、MS、IR 对中间体和产物进行了表征。结合反应机理, 讨论了影响 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺合成的关键因素, 对其进行 DSC 和 TG 测试, 结果表明两个热分解峰温分别为 210 °C 和 328 °C, 在 200 °C 以下未出现明显的质量损失过程, 升温至 500 °C 分解残渣为 38.89%, 其热稳定性良好。

关键词: 有机化学; 2,4,6-三硝基氯苯; 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺; 含能材料; 合成

中图分类号: TJ55; O625

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.006

1 引言

耐热炸药具有较高的熔点和较低的蒸汽压, 经长期加热和冷却后仍能可靠地起爆, 同时具有适当的撞击感度和较高能量^[1-3]。从目前情况看, 耐热硝基芳烃是耐热炸药的主体^[4], 如现已大规模生产的耐热炸药 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)^[5-6], 2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)^[7], 以及性能优良的耐热炸药如二苦氨基二硝基吡啶(PYX)^[8]、3-(2,4,6-三硝基苯氨基)-1,2,4-三唑(PATO)^[9], 都是硝基芳烃及其衍生物。

TATB 是一种能量较高、感度较低的钝感炸药, 但由于其分子结构对称, 且具有强的氢键, 使得它在常规有机溶剂中的溶解度小, 要想得到高纯度的 TATB 相当困难, 这大大限制了 TATB 的应用。本实验合成的 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺, 也是硝基芳烃的衍生物, 其结构相对于 TATB 对称性降低, 分子内与分子间氢键减弱, 其溶解性较 TATB 得到一定的改善, 有利于精制和纯化。此外, 在三唑环上引入含能基团可以进一步提高目标分子的能量。因

此, 该化合物有望成为一种有应用前景的含能材料中间体。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲醇钠、无水乙醇、4-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)、二甲亚砜(DMSO)、盐酸、发烟硝酸以及浓硫酸均为分析纯, 甲胺醇溶液为化学纯, 原料 2,4,6-三硝基氯苯为实验室自制。

ISHIMADZU 红外光谱仪(KBr 压片)、Bruker DRX 500(500 MHz)核磁共振光谱仪、Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(Thermal, USA)、Mel-Temp 熔点仪(德国 METTLEDO)、TGA/SDTA851° 热分析仪(瑞士 METTLER TOLED 公司)、DSC823° 差热扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLED 公司)。

2.2 合成路线

以 2,4,6-三硝基氯苯为原料, 经亲核取代, 硝化, 取代得到 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺, 合成路线见 Scheme 1。

2.3 实验过程

2.3.1 1-甲基-2,4,6-三硝基苯的合成

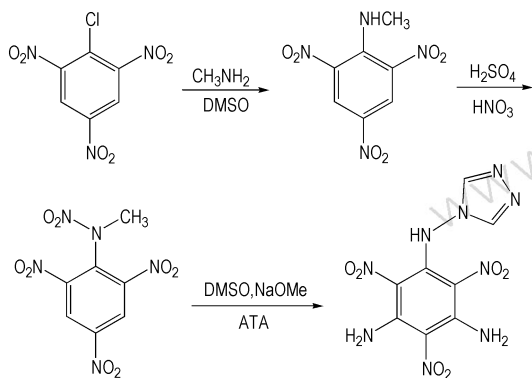
向装有搅拌、温度计的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 2,4,6-三硝基氯苯 12 g(0.048 mol)、DMSO 50 mL, 控制反应体系温度在 25 °C 以下, 缓慢滴加甲胺醇溶液(25%~30%, 25.5 mL), 室温下搅拌 4 h, 倒入碎冰中, 使用稀盐酸调节 pH 值至中性, 抽滤得黄

收稿日期: 2012-04-08; 修回日期: 2012-06-05

作者简介: 徐海凤(1985-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料的制备及性能表征。e-mail: xuhai Feng1027@163.com

通讯联系人: 周新利(1973-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的研究。e-mail: xinlizhou@aliyun.com

色 1-甲氨基-2,4,6-三硝基苯 10.8 g, 产率 92.6%, m. p. 111 ~ 112 °C (113 ~ 114 °C^[11])。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 9.1305 (dd, 1H, NH), 9.0694 (s, 2H, Ar-H), 3.028 (d, 3H, CH); IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν: 3235 (—NH); 1615, 724 (—Ar); 1538, 1346 (—NO₂); 2926, 1455, 1369 (—CH₃); MS(ESI) *m/z*: 240.88 (M-H)⁻, 213.07 (M-H-NCH₃)⁻。



Scheme 1

2.3.2 2,4,6-三硝基苯甲硝胺的合成

向装有搅拌、温度计的 100 mL 三口烧瓶中加入 1-甲氨基-2,4,6-三硝基苯 12.1 g (0.05 mol), 冰盐浴下缓慢加入浓硫酸 20 mL, 控制反应体系在 0 °C 以下, 缓慢滴加硝酸 15 mL。常温反应 5 h, 倒入碎冰中搅拌, 静置抽滤得浅黄色晶体 2,4,6-三硝基苯甲硝胺 13.3 g, 产率 93.2%, m. p. 128 ~ 129 °C (129 ~ 130 °C^[12])。¹H NMR (CDCl₃) δ: 9.1821 (s, 2H, Ar-H), 3.7620 (s, 3H, CH₃); IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν: 1610, 713 (—Ar); 1541, 1340 (—NO₂); 2953, 1456, 1352 (—CH₃); MS(ESI) *m/z*: 288.21 (M+H)⁺, 106.04 (M+H-3NO₂-NO-CH₂)⁺。

2.3.3 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的合成

向装有搅拌、温度计和回流设备的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 2,4,6-三硝基苯甲硝胺 5.74 g (0.02 mol)、ATA 16.80 g (0.20 mol)、DMSO 100 mL, 搅拌下分批缓慢加入甲醇钠 21.6 g (0.40 mol), 常温下搅拌 6 h。反应结束后将反应液倒入碎冰中, 稀盐酸调节 pH 值至中性, 抽滤水洗得黄色固体 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺 6.04 g, 产率 92.9%, m. p. 183 ~ 184 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 9.6788 (s, 4H, NH), 9.1188 (s, 1H, NH), 8.7916 (s, 2H, CH); IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν: 3342,

3246, 1625 (—NH₂); 3246 (—NH); 1591, 696 (—Ar); 1552, 1342 (—NO₂); 1625, 1473, 13633 (triazole); MS(ESI) *m/z*: 323.91 (M-H)⁻, 238.87 (M-H-N₃C₂H₂-NH-2H)⁻。

3 结果与讨论

3.1 甲胺化试剂的选择

由 2,4,6-三硝基氯苯经甲胺化合成 1-甲氨基-2,4,6-三硝基苯, 采用不同的甲胺化试剂, 结果见表 1。从表 1 中可以看出, 选用甲胺水溶液^[12]为甲胺化试剂时, 收率和纯度偏低, 原因可能是因为 2,4,6-三硝基氯苯受三个硝基吸电子作用的影响, 在碱性条件下, 会导致水解副反应; 选用甲胺气体时, 收率和纯度均较高, 但其成本昂贵且反应不易控制; 选用甲胺的醇溶液时, 收率及纯度也比较高, 但反应易控制且价格低廉。因此, 综合考虑经济和安全, 该反应的较优甲胺化试剂为甲胺的醇溶液。

表 1 不同甲胺化试剂对收率的影响

Table 1 Influence of different methylamine reagents on yield of 1-methylamino-2,4,6-trinitrobenzene

methylamine reagents	yield/%	purity/%
methylamine gas	93.8	99.1
methylamine solution	80.1	60.2
methylamine ethanol solution	92.6	98.9

3.2 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的合成

3.2.1 反应机理

本实验的初始目标是以 2,4,6-三硝基苯甲硝胺为原料经亲核取代氢胺化 (VNS) 反应合成 3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯甲硝胺, 实际得到的主要产物是 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺。

机理 (Scheme 2) 可能是氮上的硝基吸电子作用使正电性增加, 且在硝甲氨基的邻位及对位均有硝基, 强大的硝基吸电子作用, 导致其易于发生亲核反应。当使用强亲核试剂 4-氨基-1,2,4-三唑反应时, 在硝甲氨基位置发生 4-氨基-1,2,4-三唑直接取代反应^[13]。另外两个位置发生氢的亲核取代反应, 将带有离去基团的氮负离子加到亲电芳环上, 然后通过消除 1,2,4-三唑去掉离去基团实现重芳构化^[14-15]。

3.2.2 甲醇钠的用量对反应的影响

从 Scheme 2 的反应机理中可以看出, 反应需在

强碱性条件下进行,采用甲醇钠作为活化剂,研究了其添加量对2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺收率的影响(图1)。从图1可看出:随着甲醇钠加入量的增加,产物收率也随之增加,但当 $n(2,4,6\text{-三硝基苯甲硝胺}) : n(\text{甲醇钠}) \geq 1/20$ 时,产物收率基本不再变化,当 $n(2,4,6\text{-三硝基苯甲硝胺}) : n(\text{甲醇钠}) \geq 1 : 26$ 时,由于大量的甲醇钠致使反应体系黏度增大,产率开始下降。因此,甲醇钠最佳用量为 $n(2,4,6\text{-三硝基苯甲硝胺}) : n(\text{甲醇钠}) = 1 : 20$ 。

3.2.3 ATA 的用量对反应的影响

在该反应中,首先发生芳香环的亲核取代反应,然后是氢的亲核取代反应,氨基的引入进一步降低了苯的活性,致使下一个氨基取代很困难,所以反应需加入过量的ATA,使反应正向进行。因此,给定 $n(2,4,6\text{-三硝基苯甲硝胺})/n(\text{甲醇钠}) = 1/20$,研究了2,4,6-三硝基苯甲硝胺和ATA的投料比对产物收率的影响,其结果见图2。从图2可以看出, $n(2,4,6\text{-三硝基苯甲硝胺})/n(\text{ATA}) = 1/14$ 时得到92.9%的收率。ATA易与空气中的二氧化碳反应生成碳酸铵从而失去氨化能力,且ATA极易吸潮,不仅降低了其真实添加量而且水本身就是该反应的钝化剂,所以在使用ATA前需使用无水乙醇进行重结晶^[16]。

3.3 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的热分析

3.3.1 DSC 分析

DSC 测试条件:试样量为1.5 mg,升温速率为 $10.00\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气保护,流速 $30.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,样品池为陶瓷坩埚,扫描范围 $50 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 。DSC 曲线如图3所示。

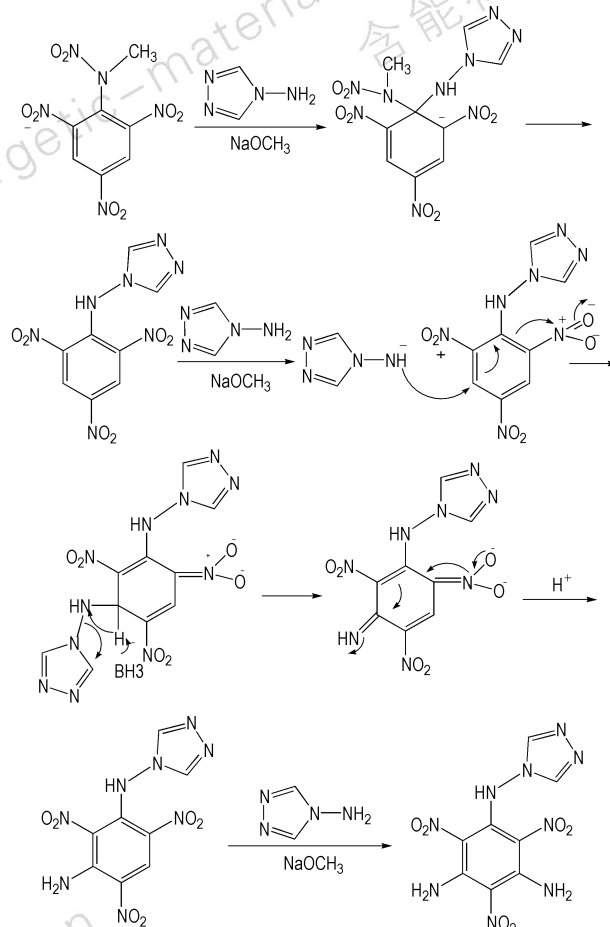
由图3可见,向下的吸热峰为2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的熔化峰,熔点为 $184.98\text{ }^\circ\text{C}$ (与使用熔点仪所测的熔点吻合)。两个向上的放热峰。推测为:第一个放热峰 $210\text{ }^\circ\text{C}$,为氮氮键的断裂后1,2,4-三氮唑的放热峰;第二个放热峰 $328\text{ }^\circ\text{C}$,为苯环的放热峰。原因可能是:氮氮键比碳氮键更易断裂。热分解焓分别为 $552.83\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $470.92\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,放热量较大。

3.3.2 TG 分析

热失重测试:试样量为1.58 mg,升温速率为 $10.00\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气保护,流速 $20.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,样品池为带盖铝坩埚,扫描范围 $50 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的TG曲线(图4)显示,2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-

N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的分解可能分为两步,第一步有28.6028%的失重,第二步有32.3100%的失重。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺尚未分解完全,这能进一步说明其热安定性较好。



Scheme 2 Reaction mechanism of 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

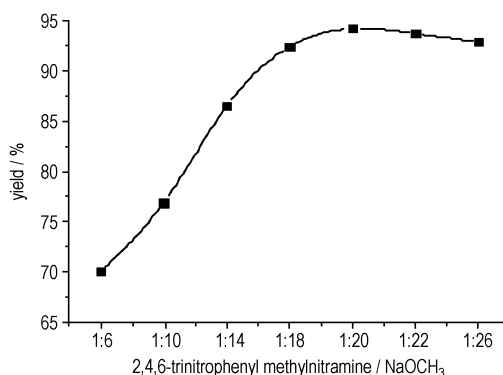


图1 甲醇钠用量对2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺收率的影响

Fig.1 Effects of different NaOCH₃ contents on yield of 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

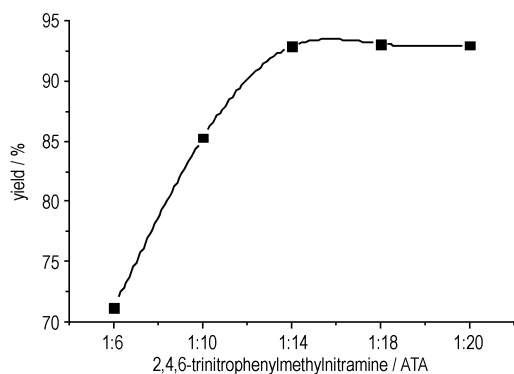


图2 ATA用量对2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺收率的影响

Fig. 2 Effects of different ATA contents on yield of 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

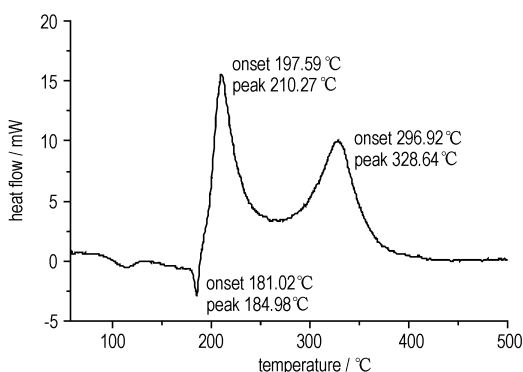


图3 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve of 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

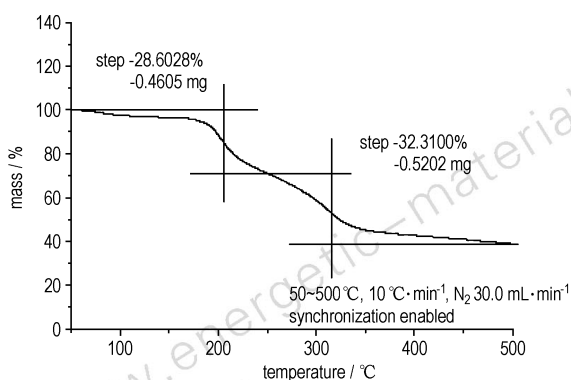


图4 2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的TG曲线

Fig. 4 TG curve of 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

4 结论

(1) 以2,4,6-三硝基氯苯为原料,经甲胺化、硝化、胺化反应合成产物2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺。收率为80.18%。

(2) 比较不同甲胺化试剂,发现甲胺醇溶液是1-甲氨基-2,4,6-三硝基苯合成的较优甲胺化试剂。在2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的合成中,当2,4,6-三硝基苯甲硝胺、甲醇钠和ATA的摩尔比为1:20:14,收率达92.9%。

(3) DSC测试2,4,6-三硝基-3,5-二氨基-N-(1,2,4-三唑-4)-苯胺的两个热分解峰温分别为210°C和328°C,TG测试表明,在200°C以下未出现明显的质量损失过程,升温至500°C分解残渣为38.89%,说明它具有良好的热稳定性,有望成为一种有应用前景的含能中间体。

参考文献:

- [1] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24(1): 1-30.
- [2] 吕春绪. 耐热炸药分子结构分析与合成研究[J]. 含能材料. 1993, 1(4): 13-18.
Lü Chun-xu. Structure analysis of heat-resistant explosive molecule and its synthesis research[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(4): 13-18.
- [3] 高大元, 董海山, 李波涛, 等. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料. 2012(增刊): 307-310.
GAO Da-yuan, DONG Hai-shan, LI Bo-tao, et al. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012(suppl.): 307-310.
- [4] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000, 25-67.
Lü Chun-xu. Nitroaromatic of heat-resistant chemical[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2000, 25-67.
- [5] 王友兵, 王伯周, 叶志虎, 等. VNS法合成TATB[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 142-146.
WANG You-bing, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142-146.
- [6] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 等. 无氯TATB的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, Lü Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [7] Singh B, Malhotra R K. Hexanitrostilbene and its properties[J]. *Defence Science*, 1983, 33: 165-176.
- [8] Coburn M D. 2,6-Bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine and a method for its preparation: US 3678061[P], 1972.
- [9] 易景徽, 王洪珍. 3-苦氨基-1,2,4-三唑[J]. 火炸药, 1992(4): 1-5.

- YI Jing-duan, WANG Hong-zhen. 3-(2,4,6-Trinitrobenzeneamino)-1,2,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1992(4): 1-5.
- [10] ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, ZHOU Zhi-ming, et al. A new synthetic route to 1,3-diamino-5-methylamino-2,4,6-trinitro-benzene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 523-526.
- [11] Sekiguchi S, Miyazaki C, Motegi M. Aromatic nucleophilic substitution, Part 22: Kinetics of the reactions of nitro-substituted N-alkylacetanilides with sodium methoxide in methanol [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry*, 1988(7): 1333-1337.
- [12] Ritter H, Licht H H. Synthesis and characterization of methylnitramino-substituted pyridines and triazines [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1993, 18(2): 81-88.
- [13] Barbara Szpakiewicz, Maria Grzegozek. Vicarious nucleophilic amination of nitroquinolines with 4-amino-1,2,4-triazole [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2008, 86(7): 682-685.
- [14] Makosza M, Kwast A. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen mechanism and orientation [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1998, 11(5): 341-349.
- [15] Makosza M, Winiarski J. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1987, 20(8): 282-289.
- [16] 李海波, 李波涛, 郁卫飞, 等. VNS胺化合成炸药研究进展 [J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 132-136.
- LI Hai-bo, LI Bo-tao, YU Wei-fei, et al. Progress in explosives synthesis by VNS amination [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 132-136.

Synthesis of 2,4,6-Trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline

XU Hai-feng, WANG Juan, LI Yong-qiang, ZHANG Jing, ZHOU Xin-li

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,4,6-Trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline was synthesized using 2,4,6-trinitrochlorobenzene as the start material which firstly reacted with methylamine alcohol solution, then reacted with sulfuric acid and nitric acid, and finally reacted with 4-amino-1,2,4-triazole(ATA) and methanol sodium. The total yield is 80.18%. The target compound and its intermediates were identified by IR, MS and ¹H NMR. The main affecting factors of the reactions were discussed based on reaction mechanism. The results of the DSC test show that the two thermal decomposition peak temperature are respectively 210 °C and 328 °C. The results of the TG test show that there is not any obvious quality loss process below 200 °C, and the residual decomposition is 38.89% when the temperature is up to 500 °C, indicating the final compound has good thermal stability.

Key words: organic chemistry; 2,4,6-trinitrochlorobenzene; 2,4,6-trinitro-3,5-diamino-N-(1,2,4-triazole-4)-aniline; energetic materials; synthesis

CLC number: TJ55; O625

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.006