

文章编号: 1006-9941(2016)01-0069-05

苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的硝化工艺

魏文杰, 郑春梅, 王天易, 张涛, 胥立文, 夏成波, 王风云, 雷武, 夏明珠

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 以苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(BTDO)为原料,合成了5-硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(5-NBTDO)、7-硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(7-NBTDO)。并在此基础上,分别以5-NBTDO或7-NBTDO为原料合成了5,7-二硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(DNBTDO)。用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR和MS表征了合成化合物的结构。考察了硝化体系、物料比($n(\text{BTDO}) : n(\text{NO}_3^-)$)与反应温度对不同硝化产物产率的影响。理论预测了可能的硝化产物,并用高效液相色谱测定了产物收率。结果表明,确定合成3种物质的最佳工艺条件为:发烟硫酸/硝酸钾体系、 $n(\text{BTDO}) : n(\text{KNO}_3) = 1 : 2$ 、反应温度为40℃,5-NBTDO产率为34.9%;硝硫混酸体系、 $n(\text{BTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 3$ 、温度为20℃,7-NBTDO产率为77.1%;发烟硫酸/硝酸体系、 $n(\text{NBTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 8$ 、温度95℃,DNBTDO产率可达90%。实验过程中BTDO作为原料一步法合成3种硝化产物的难易程度与理论预测结果相一致,7-NBTDO产率最高,5-NBTDO次之,DNBTDO最少。

关键词: 苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(BTDO); 正交实验; 硝化工艺

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.011

1 引言

高氮含能化合物具有高密度、高生成焓等优良性能^[1-2]。目前,已经报道的高氮含能化合物主要以氮杂环类为主,例如啶、四嗪、四唑等。其中,四嗪类化合物^[3-5]因其具有高的生成热、高氮含量、高氧平衡、燃烧成气量大、燃烧产物清洁等优点,成为近年来高氮含能化合物的研究热点之一。

随着苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(BTDO)的合成^[6-13]技术越来越成熟,关于BTDO硝化的报道也相继出现。目前,研究最多的硝化产物是5-硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(5-NBTDO)^[14],7-硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(7-NBTDO)^[14],5,7-二硝基苯并1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(DNBTDO)^[15]。其中DNBTDO是以BTDO为原料经100% HNO_3 /20%的发烟硫酸硝化合成,此工艺反应条件苛刻,操作较繁琐,100% HNO_3 制取工艺复杂,且合成产率不高;NBTDO(包括5-NBTDO和7-NBTDO)是以BTDO

为原料经发烟硝酸/硫酸合成,此工艺硝化体系单一、废酸过多且产率不高。

本研究以BTDO为原料,在硝硫混酸体系、发烟硫酸/硝酸体系、浓硫酸/硝酸钾体系、发烟硫酸/硝酸钾4种硝化体系下进行反应,探索出合成5-NBTDO,7-NBTDO, DNBTDO的最佳工艺条件。并用红外光谱测试、核磁共振分析等检测方法确定物质结构。同时,通过理论计算,预测出可能的硝化产物。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: BTDO(自制),纯度99%;20%发烟硫酸,发烟硝酸,AR,上海振欣试剂有限公司;98%浓硫酸,AR,国药集团化学试剂有限公司;硝酸钾,AR,南京宁试化学试剂有限公司;乙酸乙酯,AR,南京化学试剂有限公司。

仪器: Bruker Tensor 27 傅里叶红外变换光谱仪,瑞士 Bruker 公司; Bruker Avance III 300M 数字化核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司; TSQ Quantum 质谱仪,美国 Finnigan 公司; DFY-5/30℃低温恒温反应浴,南京科尔仪器设备有限公司; LC-20AT 高效液相色谱,日本岛津公司。

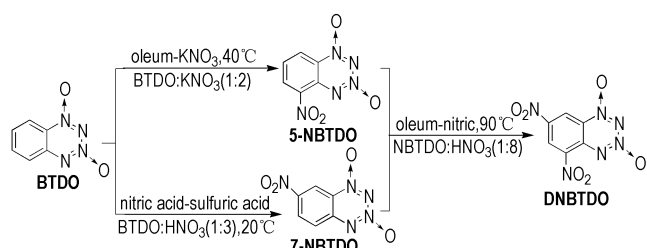
收稿日期: 2014-09-24; 修回日期: 2015-09-24

作者简介: 魏文杰(1989-),男,硕士,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 853930783@qq.com

通信联系人: 夏明珠(1968-),女,副研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 863271491@qq.com

2.2 实验过程

BTDO 硝化路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The nitration route of BTDO

2.3 实验步骤

2.3.1 5-硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (5-NBTDO) 的制备^[15]

将 50 mg (0.305 mmol) 的 BTDO 缓慢加入到 0.5 mL 发烟硫酸溶液中, 冰浴下搅拌至溶解; 缓慢加入 62 mg (0.610 mmol) 的硝酸钾固体, 温度控制在 0 °C 反应 1 h。再升温至 40 °C 继续反应, 至薄层色谱法检测无原料点结束反应。待反应液冷却后, 用饱和的碳酸氢钠溶液中和, 再用 30 mL 乙酸乙酯萃取。无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体 22.2 mg, 产率为 34.9%。

2.3.2 7-硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (7-NBTDO) 的制备^[15]

将 50 mg (0.305 mmol) 的 BTDO 缓慢加入到 0.5 mL 浓硫酸溶液中, 冰浴下搅拌至溶解; 缓慢滴加 0.5 mL 硝酸和 1 mL 浓硫酸混酸溶液, 温度控制在 0 °C 反应 1 h。再升温至 20 °C 继续反应, 至薄层色谱法检测无原料点结束反应。待反应液冷却后, 用饱和的碳酸氢钠溶液中和, 再用 30 mL 乙酸乙酯萃取。无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体 49.1 mg, 产率为 77.1%。

2.3.3 5,7-二硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (DNBTDO) 的制备

将 83.6 mg (0.4 mmol) 的 NBTDO 缓慢加入到 1 mL 发烟硫酸溶液中, 冰浴下搅拌至溶解; 缓慢滴加 2 mL 发烟硝酸和 2 mL 发烟硫酸的混合溶液, 温度控制在 0 °C 反应 1 h。再升温至 95 °C 继续反应, 至薄层色谱法检测无原料点结束反应。待反应液冷却后, 用饱和的碳酸氢钠溶液中和, 再用 30 mL 乙酸乙酯萃取。无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体 91.44 mg, 产率为 90%。

2.4 产品质量分数的分析及相关数据

高效液相色谱法 HPLC 条件: C18 柱, 检测波长

254 nm, 柱温 25 °C, 流动相配比为 V(甲醇): V(水) = 10 : 90, 流速 1.0 mL · min⁻¹, 进样量 10 μL。

5-硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (5-NBTDO): 黄色固体, 熔点 193 ~ 195 °C^[3]。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 8.74 (dd, *J* = 7.8, ArH, 1H), 8.60 (dd, ArH, 1H), 7.98 (t, ArH, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 141.22, 136.83, 133.21, 130.94, 129.43, 124.07; IR (ν/cm⁻¹): 1505, 1416 (N₄O₂), 1538, 1344 (—NO₂); ESI-MS, *m/z*: 208 [M-H]⁻。

7-硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (7-NBTDO): 黄色固体, 熔点 166 ~ 168 °C^[3]。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 8.91 (d, ArH, 1H), 8.79 (dd, ArH, 1H), 8.20 (d, ArH, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz) δ: 148.06, 146.40, 132.23, 128.52, 126.74, 115.75; IR (ν/cm⁻¹): 1503, 1423 (N₄O₂), 1533, 1367 (—NO₂); ESI-MS, *m/z*: 208 [M-H]⁻。

5,7-二硝基苯并 1,2,3,4-四氮-1,3-二氧化物 (DNBTDO): 黄色固体, 熔点 209 ~ 211 °C^[3]。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 9.45 (d, ArH, 1H), 9.12 (d, ArH, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 146.14, 141.22, 139.40, 128.99, 127.70, 118.93; IR (ν/cm⁻¹): 1512, 1438 (N₄O₂), 1537, 1368 (—NO₂)。

3 结果与讨论

3.1 正交实验

运用正交实验^[16]方法, 选取硝化体系(A)、反应温度(B)、物料比(C)3种因素作为正交实验因素, 确定合成3种物质的最佳工艺条件。因素水平见表1。正交实验结果见表2。

由表2可得, 影响5-NBTDO产率的主要因素是硝化体系, 其影响顺序 A > C > B; 选择最佳的工艺条件是 A₄B₂C₃, 即发烟硫酸/硝酸钾体系、*n*(BTDO) : *n*(KNO₃) = 1 : 2、温度为 40 °C; 影响7-NBTDO产率的主要因素是硝化体系, 其影响顺序 A > B > C; 选择最佳的工艺条件是 A₁B₁C₃, 即硝硫混酸体系、温度为 20 °C、*n*(BTDO) : *n*(HNO₃) = 1 : 3; 影响DNBTDO产率的主要因素是物料比, 其影响顺序 C > B > A; 选择最佳的工艺条件是 C₄B₄A₁, 即 *n*(BTDO) : *n*(HNO₃) = 1 : 4、温度为 80 °C、硝硫混酸体系。

表1 因素水平表

Table 1 Factors and levels

levels	factors		
	nitration system	T/°C	n(BTDO) : n(NO ₃ ⁻)
1	nitric acid-sulfuric acid mixed system mixed acid	20	1 : 1
2	oleum-nitric acid	40	1 : 2
3	concentrated sulfuric acid-KNO ₃	60	1 : 3
4	oleum-KNO ₃	80	1 : 4

表2 正交试验结果和分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiment

No.	A	B	C	the yield of 5-NBTDO/%	the yield of 7-NBTDO/%	the yield of DNBTDO/%
1	1	1	1	30.1	70.1	0.0
2	1	2	2	33.9	66.1	0.0
3	1	3	3	16.4	75.6	8.1
4	1	4	4	7.9	72.4	19.7
5	2	1	2	30.8	69.2	0.0
6	2	2	1	30.2	69.8	0.0
7	2	3	4	19.7	66.1	14.4
8	2	4	3	23.6	63.2	13.2
9	3	1	3	29.5	70.6	0.0
10	3	2	4	34.1	66.1	0.0
11	3	3	1	35.9	64.1	0.0
12	3	4	2	34.5	65.6	0.0
13	4	1	4	34.2	65.9	0.0
14	4	2	3	35.3	64.7	0.0
15	4	3	2	34.7	65.3	0.0
16	4	4	1	35.6	64.4	0.0
k ₁	22.08	31.15	32.95			
k ₂	26.08	33.38	33.48			
k ₃	33.5	26.68	26.2			
k ₄	34.95	25.4	23.98			
R ₁	12.87	7.98	9.5			
k ₁	71.05	68.95	67.1			
k ₂	67.08	66.68	66.55			
k ₃	66.6	67.78	68.53			
k ₄	65.08	66.4	67.63			
R ₂	5.97	2.55	1.98			
k ₁	6.95	0.00	0.00			
k ₂	6.89	0.00	0.00			
k ₃	0.00	5.63	5.33			
k ₄	0.00	8.23	8.53			
R ₃	6.95	8.23	8.53			

3.2 验证试验

以合成每种物质的最佳水平组合进行实验,得出每种物质在最佳工艺条件下的产率,分别为5-NBTDO 34.9%,7-NBTDO 77.1%,DNBTDO 19.7%。

可见,在发烟硫酸/硝酸钾体系下,n(BTDO) : n(KNO₃) = 1 : 2、温度为40 °C,5-NBTDO 产率为

34.9%;在硝磺混酸体系下,温度为20 °C、n(BTDO) : n(HNO₃) = 1 : 3,7-NBTDO 产率为77.1%。在硝磺混酸体系下,n(BTDO) : n(HNO₃) = 1 : 4、温度为80 °C,DNBTDO 产率仅有19.7%。实验结果发现,7-NBTDO 的产率明显高于5-NBTDO,这是因为硝化反应为亲电反应,且7位电子云比5位电子云密集,为此7-NBTDO 更容易生成。

3.3 DNBTDO 合成工艺探究

以BTDO 为原料合成DNBTDO 的产率仅为19.7%。为此对DNBTDO 的合成工艺进行探索,发现以NBTDO 为原料,在发烟硫酸/发烟硝酸体系,物料比为1 : 8,反应温度为95 °C的条件下,产率较高。具体结果见表3。

表3 原料对DNBTDO 产率的影响

Table 3 Effect of material on the yield of DNBTDO

material	BTDO	5-NBTDO	7-DBTDO
yield/%	19.7	90	90

由表3知,以BTDO 为原料合成DNBTDO 时产率比较低,而5-NBTDO 或7-NBTDO 为原料合成DNBTDO 时,产率高达90%。为此,确定了合成DNBTDO 的最佳工艺条件是n(NBTDO) : n(发烟硝酸) = 1 : 8、温度95 °C、发烟硫酸/发烟硝酸体系。此工艺产率高,操作简单。

4 BTDO 硝化选择性的理论预测

本研究使用Multiwfn 3.1^[17],利用双描述符(Dual Descriptor)和基于Hirshfeld原子电荷计算得到的简缩双描述符(Condensed Dual Descriptor)^[18-19]预测了BTDO 不同位点的亲电活性(表4)。双描述符是在概念密度泛函理论框架下定义的一种实空间函数,具体计算公式为:

$$f^2(r) = f^+(r) - f^-(r) = \rho_{N+1}(r) - 2\rho_N(r) + \rho_{N-1}(r) \approx \rho^{LUMO}(r) - \rho^{HOMO}(r)$$

式中, ρ_N 、 ρ_{N+1} 、 ρ_{N-1} 和f分别代表体系在原始状态(N电子)、结合一个电子状态(N+1电子)、电离掉一个电子状态(N-1电子)下的电子密度和旋转电子的空间分布密度。简缩双描述符是将双描述符收缩到原子上,使每个原子具有一个确切的数值,以便于在定量层面上比较不同位点上双描述符的大小,计算公式为:

$$f^2 = f_A^+ - f_A^- = 2q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A$$

式中, q_N^A 、 q_{N+1}^A 、 q_{N-1}^A 、 f^- 和 f^+ 分别表示 A 原子在原始状态(N 电子)、结合一个电子状态(N+1 电子)、电离掉一个电子状态(N-1 电子)下的电荷量、电子 N+1 体

系和 N-1 体系中的电子分布密度。通过双描述符计算活性位点时,通常认为双描述符数值越负的区域越可能是亲电位点,数值越正越有可能遭受亲核进攻。

表 4 BTDO 苯环上的简缩双描述符数值

Table 4 The calculated condensed dual descriptor on benzene ring of BTDO

site	N	N-1	N+1	f^-	f^+	f^2
C(5)	-0.018325	0.059182	-0.072532	0.077507	0.054207	-0.023300
C(6)	-0.003054	0.037425	-0.067809	0.040479	0.064755	0.024276
C(7)	-0.015817	0.080752	-0.072223	0.096569	0.056406	-0.040163
C(8)	-0.015226	0.042109	-0.067087	0.057335	0.051861	-0.005474

Note: N, N-1 and N+1 represent the atom in its N, N-1 and N+1 electrons states respectively, f^- and f^+ are condensed Fukui functions of N+1 and N-1 systems, and f^2 represents condensed dual descriptor.

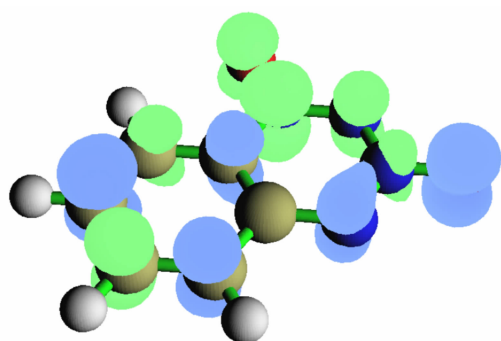


图 1 BTDO 的双描述符分布等值面图

Fig.1 Dual descriptor distribution isosurface graph of BTDO

根据图 1 所示,BTDO 的苯环上负值(蓝色)区域最大的地方为 7 位碳原子,其次是 5 位碳原子,6、8 位周围为正值(绿色)区域。可见,BTDO 的 7 位碳上的亲电活性最高,5 位碳其次,6、8 位碳则相对更容易被亲核进攻。从表 5 中,我们可以从简缩双描述符数值上得到相同的结论,即 7 位碳上的数值最负,为 -0.040163,5 位碳其次,为 -0.0233。而 8 位碳上的负值很小,6 位碳上的简缩双描述符为正值。预测结果与实验结果相符,拥有更高亲电活性的 7 位,其硝基取代产物的产率最高,5 位硝基产物其次,5、7 位二硝基产物最难得到。

5 结论

以 BTDO 为原料,合成 5-NBTDO、7-NBTDO、DNBTDO。并通过 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 确定物质的结构,并获得了以下结论:

(1) 确定了合成 5-NBTDO 的最佳工艺条件:发烟硫酸-硝酸钾体系、 $n(\text{BTDO}) : n(\text{KNO}_3) = 1 : 2$ 、

温度为 40 °C,产率为 34.9%。该工艺产生的废酸少,污染小。

(2) 确定了合成 7-NBTDO 的最佳工艺条件:硝硫混酸体系、 $n(\text{BTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 3$ 、温度为 20 °C,产率可达 77.1%。该工艺反应温度低,产生的废酸较少,能耗低。

(3) 确定了合成 DNBTDO 的最佳工艺条件:发烟硫酸/发烟硝酸体系、 $n(\text{NBTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 8$ 、温度 95 °C,产率可达 90%。该工艺条件易于操作且产率高。

(4) 实验结果与理论计算相符,即以 BTDO 为原料,在相同的反应条件下,7-NBTDO 为主要硝化产物,5-NBTDO 次之,DNBTDO 最少。

参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D, et al. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [2] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds; hydrazo- and azo-1,3,5-triazine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [3] Churakov A M, Smirnov O Y, Ioffe S L, et al. Benzo-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxides: synthesis and NMR Study [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002, 1(4): 2342-2349.
- [4] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuletz J G, et al. 3,6-Diazido-1,2,4,5-tetrazine: a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(42): 5776-5779.
- [5] ZHANG Wei-wei, ZHAO Xiu-xiu, LIN Zhi-hui, et al. A convenient synthesis of benzo-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 552-553.
- [6] Churakov A M, Smirnov O Y, Tartakovskii V A, et al. The first synthesis of 1,2,3,4-Tetrazine-1,3-dioxides [J]. *Mendeleev*

- Commun, 1991, 1(3): 101-103.
- [7] Frumkin A E, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. New approach to the synthesis of benzo[e][1,2,3,4]tetrazine-1,3-dioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2000, 49(3): 482-486.
- [8] Churakov A M, Smirnov O Y, Ioffe S L, et al. Synthesis of brominated 2-tert-butyl-NNO-azoxyanilines [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1994, 43(9): 1532-1535.
- [9] Tyurin A Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with tetraazapentalene systems[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(1): 212-215.
- [10] Frumkin A E, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazino[5,6-g]benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3,7,9-tetra-N-oxides[J]. *Organic Letters*, 1999, 1(5): 721-724.
- [11] Smirnov O Y, Churakov A M, Tyurin A Y, et al. Nucleophilic substitution in benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2002, 51(10): 1849-1850.
- [12] Rezhikova K I, Churakov A M, Tartakovsky V A, et al. Spectroscopic study of fused 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1995, 44(11): 2093-2095.
- [13] Klenov M S, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Generation of oxidiazonium ions nitramine O-alkyl derivatives in the synthesis of benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2011, 60(10): 2051-2056.
- [14] Smirnov O Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Nitration and bromination of benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2002, 51(10): 1845-1846.
- [15] Thomas M, Klapçtke T M, Piercy D G, Stierstorfer J, et al. The synthesis and energetic properties of 5,7-dinitrobenzo-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide (DNBTDO) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(5): 527-535.
- [16] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 124-128.
LI Yun-yan, HU Chuan-rong. Experiment design and data processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 124-128.
- [17] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(3): 580-592.
- [18] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 1-18.
LU Tian, CHEN Fei-wu. Comparison of computational methods for atomic charges[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 28(1): 1-18.
- [19] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较[J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 628-639.
FU Rong, LU Tian, CHEN Fei-wu. Comparing methods for predicting the reactive site of electrophilic substitution [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 30(4): 628-639.

Nitration Process of Benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine-1,3-dioxide

WEI Wen-jie, ZHENG Chun-mei, WANG Tian-yi, ZHANG Tao, XU Li-wen, XIA Cheng-bo, WANG Feng-yun, LEI Wu, XIA Ming-zhu

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: 5-Nitrobenzene-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide (5-NBTDO) and 7-nitrobenzene-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide (7-NBTDO) were synthesized using benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide (BTDO) as raw materials. Then the 5,7-dinitrobenzene-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide (DNBTDO) was synthesized by 5-NBTDO and 7-NBTDO as raw materials. The structures of synthesized compounds were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and MS. The effects of nitration system, material ratio $n(\text{BTDO}) : n(\text{NO}_3^-)$ and reaction temperature on the yields of different nitrating products were explored. Possible nitration products were predicted through theoretical method. The yields of the products were detected by HPLC. Results show that the optimum process conditions of synthesizing three substances were determined as: for oleum- KNO_3 nitration system, $n(\text{BTDO}) : n(\text{KNO}_3) = 1 : 2$, reaction temperature $40\text{ }^\circ\text{C}$, with yield of 5-NBTDO 34.9%; for nitric acid-sulfuric acid mixed system, $n(\text{BTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 3$, reaction temperature $20\text{ }^\circ\text{C}$, with yield of 7-NBTDO 77.1%; for oleum-nitric acid system, $n(\text{BTDO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 8$, and reaction temperature $95\text{ }^\circ\text{C}$, with yield of DNBTDO 90%. The yield of three kinds of nitration products, synthesized via one-step method using BTDO, is consistent with the theory prediction. The order of yield is 7-NBTDO > 5-NBTDO > DNBTDO.

Key words: benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide (BTDO); orthogonal experiment; nitration technology

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.011