

文章编号: 1006-9941(2004)02-0122-02

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅盐合成

李战雄^{1,2}, 唐松青²

(1. 苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021;

2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 将3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮及其铅盐的合成放大至百克级, 利用分段升温, 减少硝化剂用量合成 NTO 时硝化得率达 81.8%。

关键词: 有机化学; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮; NTO 铅盐; 合成

中图分类号: O626

文献标识码: A

1 引言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是近年来受到人们普遍重视的一种高能量密度含能添加剂,其密度高达 $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 能量接近 RDX, 感度接近 TNT, 具有高能低感的特点^[1]。含能材料专家对 NTO 金属盐的热性能研究结果表明^[2,3], NTO 的铅盐最稳定, 适合作为含能添加剂使用。本实验对 NTO 及其铅盐的合成工艺进行了研究并放大至百克级。

2 试剂与仪器

试剂: 甲酸(88%, C. P., 中国医药集团上海化学试剂公司); 盐酸氨基脲(AR, 南京华立明公司); 硝酸(68%, AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)。

仪器: 瑞士 BRUKER 产 DPX-400 核磁仪, TMS 为内标; 美国 BIO-RAD 产 FT-185 型傅立叶红外光谱仪; HP5989A 质谱仪; 德国 HERAEUS 产 1106 型元素分析仪; 上海精科仪器公司雷磁仪器厂产 ZD-2 型自动酸度电位测定仪。

3 实验

3.1 NTO 合成

在一配有温度计和机械搅拌的 1 000 ml 三口烧瓶中加入 220 ml 甲酸, 升温至 70 °C, 加入盐酸氨基脲 154 g(1.38 mol)后升温至 90~95 °C 反应 7 h。反应液温度降低至 80 °C 后减压蒸除甲酸, 加入 100 ml 水后再蒸干。

冰水浴下加入 550 ml 68% 硝酸, 搅拌 10 min 后升温至 60 °C 反应 1 h, 再升温至 85 °C 反应 1 h, 析出白色固体产物。冷却反应液, 滤集产物, 充分水洗, 干燥, 得产物 147 g, 得率 81.8%。

¹H NMR(acetone-d₆): δ 12.85(4-位—NH—, 1H); 2.54(1 位—NH—, 1H)。IR(KBr): 3 209(—NH—), 1 719(—C=O), 1 545, 1 356。MS(EI): 130(M⁺, 73.5), 83(TO, 100)。元素分析 C₂H₂N₄O₃(%): 计算值 C 18.5, H 1.5, N 43.1; 实测值 C 18.65, H 1.68, N 43.48。

采用不同的硝化反应工艺合成 NTO 时得率不同(见表 1)。

表 1 硝化反应工艺与 NTO 得率

Table 1 Relationship between the yield of NTO and nitration conditions

item	1	2	3	4	5
reaction conditions	35 °C after 1 h, 45 °C 2 h	45 °C 2 h	45 °C 3 h	80 °C	60 °C after 1 h, 80 °C 1 h
yield of NTO/%	12.6	9.1	17.6	easy boiling	81.8

收稿日期: 2003-09-02; 修回日期: 2003-12-15

作者简介: 李战雄(1970-), 男, 博士, 现从事有机化学研究。

e-mail: Lizhanxiong@yahoo.com

3.2 NTO 铅盐合成

常温水浴下将 56 g NTO 溶于 800 ml 水中, 滴加 19.2 g 氢氧化钠的 100 ml 水溶液, 反应 30 min 得橙色

溶液; 滴加 71.6 g 硝酸铅的 200 ml 水溶液, 反应 3 h 以上, 析出黄色晶体产物。滤集, 水洗, 干燥得产物 104 g。

IR(KBr): 3 605, 3 522(—NH—), 1 629(—C=O), 1 506, 1 313。元素分析 $C_4H_4N_8O_6Pb \cdot H_2O$ (%): 计算值 C 9.89, H 1.24, N 23.09; 实测值 C 9.93, H 1.02, N 23.17。测得 NTO 铅盐 2% 水溶液的 pH 值为 4.78。

4 结 论

由合成 NTO 时所采用的硝化反应工艺与得率的关系可知, 硝化温度低导致得率较低, 硝化温度过高则反应过于激烈, 强烈放热易使反应液暴沸。通过分段升温、减少硝化剂用量可提高得率和 NTO 纯度。将合成得到的 NTO 直接与氢氧化钠反应(NTO 无须提纯)制得钠盐, 再和硝酸铅反应制得了 NTO 铅盐, 反应过程中, 如 NTO 铅盐不析出, 可采用加入晶种的方法。

将 NTO 及其铅盐合成放大至 100 克级, 合成得率高。由元素分析结果可知 NTO 铅盐纯度高。

参考文献:

- [1] 张熙和, 丁来欣, 朱广军. 炸药实验室制备方法[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
ZHANG Xi-he, DING Lai-xin, ZHU Guang-jun. Preparation of Explosives in Lab[M]. Beijing: Press of Weapon Industry, 1997.
- [2] Kienyin L, Mary M S. Synthesis and initial characterization of amine salts of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14: 241 - 244.
- [3] 张同来, 胡荣祖, 李福平. NTO 金属盐的制备及结构表征[J]. 含能材料, 1993, 1(4): 1 - 11.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping. Preparation and structure characterization of metal salts of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one[J]. *Hanneng Cailiao*, 1993(1)4: 1 - 11.

Scale-up of Lead Salt of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one

LI Zhan-xiong^{1,2}, TANG Song-qing²

(1. College of Material Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China;

2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: The synthesis of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one and its lead salt have been scaled up to 100 g process. In addition, the technological conditions of NTO's preparation were optimized, i. e. raising the reaction temperature in two stages and reducing the amount of nitrating agent. The dependence of reaction time and reaction temperature on NTO's yield were determined. The improvement of preparation technology has led to a high yield(81.8%) and top quality of NTO.

Key words: organic chemistry; 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one; lead salt of NTO; synthesis