

文章编号: 1006-9941(2006)06-0439-02

5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的合成工艺改进

王锡杰, 贾思媛, 王伯周, 廉鹏, 周诚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料,经重氮化、盐化合成中间体3,5-二硝基-1,2,4-三唑的铵盐(ADNT),用水合肼还原,得到目标产物5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)。采用红外光谱、核磁共振、质谱及元素分析鉴定了ANTA的结构;同时,探索了反应温度对反应收率及纯度的影响,改进了ADNT的萃取及精制方法,提高了产品的纯度(98%以上),反应总收率达64%。

关键词: 有机化学;合成;纯度;三唑

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标识码: A

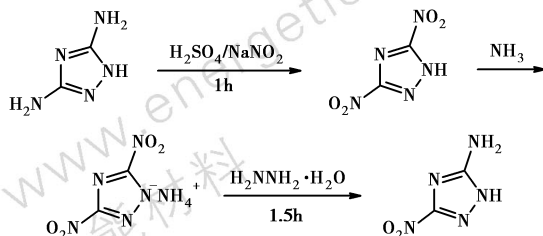
1 引言

5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)是一种综合性能优异的高能低感炸药,其感度与TATB相当,可用作不敏感弹药的候选组份,ANTA也是一些重要炸药的中间体,由它可合成4,6-双(5-氨基-3-硝基-1H-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基咪唑、3,6-双(5-氨基-3-硝基-1H-1,2,4-三唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪等耐热炸药^[1]。

本研究以3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)为起始原料,经重氮化反应生成3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT),通氨后生成DNT的铵盐ADNT,再经水合肼还原后生成ANTA。该法参考了文献[1,2]的合成路线,对产品的合成条件及后处理方法进行了改进,工艺相对简单、安全。防止了文献[1]重氮化反应过程中放热剧烈,大量起泡的不安全现象。ANTA的总收率由文献的50%~60%提高至64%,纯度达98%。

2 实验部分

2.1 反应原理



2.2 试剂与仪器

试剂: DAT(自制),亚硝酸钠、甲苯、丙酮、醋酸乙

酯、水合肼等均为分析纯。

仪器: 美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、德国 Exementar 公司 VARI-EL-3 型元素分析仪、美国 HP 公司 5989 型质谱分析仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪、岛津 LC-2010 型高效液相色谱仪。

2.3 实验步骤

2.3.1 3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐(ADNT)的制备

强烈搅拌下,将 4.8 g (0.048 mol) DAT 与 120 mL (0.8 M) H_2SO_4 溶液滴加到 30.5 mL NaNO_2 (29.8 g, 0.43 mol) 的水溶液中,反应温度控制在 $-15 \sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$,滴加时间视反应剧烈程度而定,一般为 2 h 左右,反应过程中有大量气体产生,反应体系不能密闭,滴加完毕,缓慢升温到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,控制气泡产生速度,反应一定时间后,冷却, H_2SO_4 酸化,活性炭脱色,过滤,滤液用有机溶剂萃取数次,向有机相中加入适量无水 MgSO_4 ,放置过夜后,过滤,滤液在 $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下通入适量氨气,通气完毕后,过滤,洗涤,用丙酮等溶剂精制,即得到 6.36 克 ADNT,收率为 80%,精制后 $167 \sim 169 \text{ }^\circ\text{C}$ 分解(文献 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 分解)^[3]。

2.3.2 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的制备

向反应瓶中加入 6.6 mL (85%) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 3.9 g (0.021 mol) ADNT,待 ADNT 完全溶解后加热到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 h,冷却后,用 10% 的盐酸调节至酸性,再将反应液冷却,过滤,洗涤,干燥后得到淡黄色固体产物 2.5 g,收率为 80%。m. p.: $234 \sim 236 \text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[4]: $238 \sim 241 \text{ }^\circ\text{C}$)。高效液相色谱测得纯度为 98.5% (见图 1)。

IR 光谱(KBr 压片/ cm^{-1}): 3441, 3235, 1640 ($-\text{NH}_2$); 3330, 1588 (NH); 13, 1310 ($-\text{NO}_2$)。¹HNMR(DMSO- d_6 ,

收稿日期: 2006-06-09; 修回日期: 2006-08-28

作者简介: 王锡杰(1975-),女,工程师,从事含能材料合成研究。

e-mail: laneph@126.com

ppm): 6.85 ($-\text{NH}_2$), 3.31 (NH)。MS (m/z): 129 (M^+)。元素分析(%): 理论值 C 18.60, H 2.32, N 54.26; 实测值 C 18.32, H 2.31, N 53.78。DSC ($10 \text{ min} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$): 246.50 $^\circ\text{C}$ (吸热峰), 249.29 $^\circ\text{C}$ (最大放热峰)。

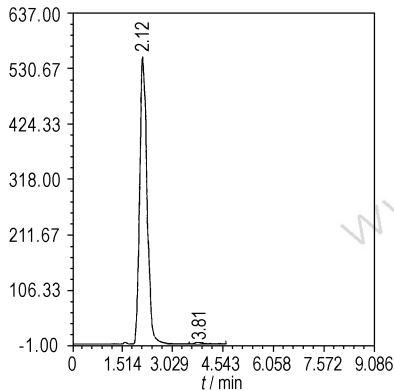


图1 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑高效液相色谱
Fig.1 HPLC spectrum of 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole

3 结果与讨论

3.1 反应温度及 H_2SO_4 浓度对 ADNT 合成的影响

由于重氮化反应过程是一个剧烈放热的反应过程,温度是涉及安全的较为重要的因素,如果温度较低,则反应中析出硫酸钠及硫酸氢钠,在反应液中结块,甚至反应液冻结成冰。反应结块后,搅拌不顺畅,易打坏搅拌及反应瓶,同时,不均匀的搅拌易造成局部过热,引起爆炸,给反应的安全带来隐患。而反应温度过高,反应激烈,放热量大,易冒料,生成的重氮化合物较易分解。因此反应温度适宜,对反应至关重要,本研究中将反应控制在 $-15 \sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应液不结块,易搅拌,反应平稳,且重氮化合物不分解,较为安全。

文献[3]重氮化反应过程中使用的硫酸浓度较稀,用量较大,使得反应体系较大,易造成浪费。因此本研究中将硫酸的浓度由 0.68 mol/L 增加至 0.80 mol/L , 未见影响反应收率和产品质量,但进一步加大硫酸的浓度后,反应中产生的气体 NO_2 与加料漏斗内的原料反应,易堵塞加料漏斗。

3.2 萃取对 ADNT 收率的影响

采用文献[3]萃取剂乙醚、二氯甲烷等溶剂萃取 3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT)十次,向溶剂中通氨后,仅得到少量的发粘的固体,萃取效率很低;后用含有机胺溶剂进行萃取,萃取液通氨后,ADNT 的收率增加到 80% 左右,这是由于有机胺与呈酸性的 DNT 反应生成盐,盐溶解在有机相中,向有机相中通入氨气,盐与氨气发生复分解反

应,生成 DNT 的铵盐 ADNT 以沉淀的形式分离出来。

3.3 精制溶剂对 ADNT 纯度的影响

采用文献[3]溶剂醋酸乙酯:丙酮 = 9:1 (V/V) 精制,虽能有效的去除无机盐,但不能完全去除有机杂质,得到的产品纯度不高,在 $60 \sim 68 \text{ }^\circ\text{C}$ 发生分解,且精制 10 g ADNT 就需要 450 mL 的混合溶剂,溶剂使用量较大后直接将 ADNT 溶于丙酮,除去无机盐,减压蒸馏后,用少量的有机溶剂淋洗,除去了有机杂质,产品纯度达到了 98% ($167 \sim 169 \text{ }^\circ\text{C}$ 分解)。溶剂使用量大大降低,精制 10 g ADNT 仅需 50 mL 丙酮,因为 ADNT 在丙酮中的溶解度远远大于醋酸乙酯。

3.4 反应温度对 ANTA 合成的影响

由表 1 可以看出,反应温度对反应的收率及产品质量有较大的影响,反应温度大于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应中生成的中间体 ANTA 的胍盐(HANTA)容易分解,得不到目标产物;反应温度低于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应活性不高,影响收率,因此反应温度控制在 $80 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 最为适宜。

表 1 反应温度对产品收率及产品质量的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on yield of ANTA

temperature / $^\circ\text{C}$	yield / %	$T_{\text{m.p.}} / ^\circ\text{C}$
65	40	224 ~ 230
80	80	234 ~ 236
90	80	234 ~ 236
100	-	-

4 结论

(1) 通过研究反应温度对 ADNT、ANTA 合成的影响以及对 ADNT 萃取、精制方法改进后, ANTA 纯度可达 98% 以上,总收率为 64%。

(2) 中间体 ADNT 合成过程反应非常剧烈,严格控制反应温度在 $-15 \sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$ 内,确保反应安全、平稳进行。

参考文献:

- [1] K -Y 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*, 1999, 9 (5): 411 - 428.
- [2] R L Simpson, P F Pagoria. Synthesis, properties and performance of the high explosive ANTA [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19 (4): 174 - 179.
- [3] M M Stinecipher. Investigation of the Physical and Explosives Properties of the Eutectic Explosive Ammonium Nitrate/Ammonium 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazole [R]. Los Alamos National Laboratory, LA-9267, UC-45, June 1982.
- [4] K -Y Lee, C B Storm. Preparation and Properties of 3-amino-5-nitro-1H-1, 2, 4-triazole [R]. Los Alamos National Laboratory, Report LA-11907-ms, 1990.

(下转 445 页)

3-氨基-4-酰胺肟基咪唑的晶体结构

王 军, 董海山, 黄奕刚, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 从水和乙醇的混合溶剂中培养出了 3-氨基-4-酰胺肟基咪唑(AAOF)的单晶,用四圆单晶 X-射线衍射仪、IR 和元素分析对其结构进行了表征。结果表明, AAOF 晶体属单斜晶系,空间群 $P21/C$ 。晶体学参数为: $M_r = 143.12$, $a = 0.7651(3) \text{ nm}$, $b = 1.1702(3) \text{ nm}$, $c = 1.9216(10) \text{ nm}$, $\beta = 96.47(4)^\circ$, $V = 1.7095(12) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.668 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 888$ 。AAOF 分子平面性好,晶体中存在分子内和分子间氢键。

关键词: 物理化学; 含能化合物; 3-氨基-4-酰胺肟基咪唑(AAOF); 晶体结构

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

(上接 440 页)

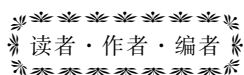
Synthesis Improvement of 5-Amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA)

WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, LIAN Peng, ZHOU Cheng

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

Abstract: 5-Amino 3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) as well as its intermediate was synthesized from 3,5-diamino-1,2,4-triazole after diazotization, neutralization and reduction. Its structure was characterized by IR, MS, ^1H NMR and elemental analysis. In addition, the effects of reaction temperature on yield and purity were investigated. The synthetic procedures of ANTA were optimized with the overall yield to be 64%, and purity to be 98%.

Key words: organic chemistry; synthesis; purity; triazole



2006 年火炸药新技术研讨会召开

由西安近代化学研究所火炸药燃烧国防重点实验室、中国兵工学会火炸药专业委员会、总装部火炸药技术专业组联合主办的 2006 年火炸药新技术研讨会于 2006 年 10 月 26 日至 28 日在深圳召开。本次会议共收录了 158 篇论文,来自全国从事含能材料研究、生产和使用及其相关领域的大学、研究所、工厂和公司的科技人员 100 余人参加了会议交流,主题覆盖了含能材料的各个领域。其中, HEDM、IHE、含能粘结剂、高氮化合物、高品质 RDX、温压炸药以及新材料新技术等的研究和应用引起了参会者的广泛关注。

从会议论文集和交流报告来看, CL-20、DNTF、FOX-7、ADN 等在推进剂中的应用研究已成为当今的研究热点之一, DNTF、FOX-7 在炸药中的应用研究也已有有益的探索; PBAMO、BAMO-AMMO、BAMO-THF、GAP 等含能粘结剂的合成及应用在火炸药中具有乐观的前景; 高品质 RDX 的制备和降感取得显著效果; 纳米含能复合材料、毁伤增强型材料及破片、含能离子液体等新材料的探索研究悄然进行并取得一定进展; PBAMO 的一步合成、微反应器中芳烃硝化反应、分子烙印技术处理火炸药废水、原位聚合包覆 HMX、甲苯氟两相硝化一步合成 TNT、TNT 选择性氧化等新方法、新技术, 以及一些分析检测新技术如光谱法测定燃烧火焰温度等正在拓展含能材料研究新领域并推动学科发展。此外, 炸药安全和爆轰性能研究的独特方法, 也为含能材料的表征和评估注入了新的活力。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 黄亨建供稿)