

文章编号: 1006-9941(2008)03-0251-03

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

贾思媛, 王锡杰, 王伯周, 张海昊, 熊存良

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)与 4,6-二氯-5-硝基嘧啶(DCNP)为原料,在乙醇介质中进行亲核取代反应合成了 4,6-双-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP),采用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析等鉴定其结构;同时,对反应条件进行了优化(反应时间为 6 h; CH_3ONa : ANTA: DCNP 的摩尔比为 2.64:2.4:1,反应收率为 68%;在体系中加入相转移催化剂 18-冠-6-醚后,反应收率达到 84%。

关键词:有机化学; 4,6-双-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP); 合成; 18-冠-6-醚

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

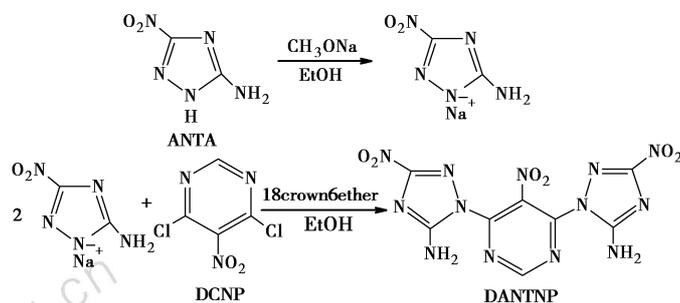
耐热炸药广泛用于航天、石油、核工业等高新技术领域。目前大量使用的耐热炸药有三氨基三硝基苯(TATB)、六硝基芪(HNS)及 2,6-苦氨基-1,2,4-三唑(PYX)等,这些炸药具有较高熔点,较低感度,普遍能量较低,爆速均在 $7500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右^[1],已不能满足使用要求,因此探索新的高能耐热炸药成为当前科研的热点。

4,6-双-(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP)密度为 $1.86 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-3}$,熔点大于 $320 \text{ }^\circ\text{C}$,感度与 TATB 相当,爆速较 TATB 高 10%,生成热是 TATB 的三倍左右,爆轰性能介于 TATB 与 RDX 之间^[2],是一种新型高能、低感耐热炸药。目前 Wartenberg, Sikder 等,对 DANTNP 在推进剂、炸药配方中^[3-4]热稳定性及其在武器装备和太空中的应用^[5-6]进行了研究。

DANTNP 最早由法国人 Laval 于 1989 年在乙醇中用工业级 4,6-二氯-5-硝基嘧啶(DCNP)与 3-硝基-5-氨基-1,2,4-三唑(ANTA)钠盐反应得到^[7]。1991 年美国 Los Alamos 国家实验室^[8],在乙醇溶液中加入金属钠生成醇钠溶液,加入 ANTA 生成 ANTA 的钠盐,再加入 DCNP 生成 DANTNP。本课题组曾参照文献^[8]合成 DANTNP,发现纯度与收率均不高。针对该问题,对反应时间和反应料比进行优化,发现反应收率没有较大的提高。在此条件下又添加相转移催化剂同时选择了合适的溶剂进行后处理,使反应收率提高到 84%,产物纯度达到了 98%。

2 合成路线

ANTA 在乙醇溶液中与甲醇钠反应生成 ANTA 的钠盐,与 DCNP 发生亲核取代反应,生成 DANTNP,合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

试剂: ANTA^[9]、DCNP(自制)、无水乙醇(陕西三浦精细化工厂)、丙酮(西安化学试剂厂)、均为分析纯,甲醇钠(28%)西安化学试剂厂。

仪器: 瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪、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、岛津 GC-2010 型高效液相色谱仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪。

3.2 DANTNP 合成

向 60 mL 无水乙醇中加入 3.9 g(20 mmol)甲醇钠与 2.4 g(18.2 mmol) ANTA,回流约 2 h,然后加入 0.3 g(1.2 mmol) 18-冠-6-醚与 1.5 g(7.6 mmol) DCNP,回流

收稿日期: 2007-09-13; 修回日期: 2007-12-13

基金项目: 装备预选研究项目(404060020302)

作者简介: 贾思媛(1981-),女,本科,工程师,从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: jiasiyuan@yahoo.com.cn

约 6 h。反应完毕,冷却、过滤、热水、丙酮充分洗涤后,真空干燥得到淡黄色粉末状固体 2.4 g,收率为 84%,熔点大于 320 °C,纯度 98% (高效液相色谱:流动相为甲醇和水体积比为 60 : 40;吸收波长为 254 nm)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ 9.12 (s, 1H, CH), 8.88 (s, 4H, 2NH₂)。 $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6): δ 148.4, 156.4, 157.6, 158.0, 161.1。 IR 光谱 (KBr 压片, cm^{-1}): 3406、3247、1653 (—NH₂); 1536、1329 (—NO₂)。元素分析 (%): C₈H₅O₆N₁₃, 计算值(理论值) N 48.02(47.89), C 25.33(25.69), H 1.39(1.59)。

4 结果与讨论

4.1 反应时间对 DANTNP 收率的影响

由于 DCNP 与 ANTA 的钠盐均不溶于乙醇,该反应体系属于非均相反应,反应时间对反应的影响较大,因此研究了不同反应时间对反应的影响(没有加 18-冠-6-醚),实验结果见表 1。

表 1 反应时间对产品收率及质量的影响

Table 1 The effect of reaction time on yield of DANTNP

time/h	yield/%	purity/%	melting point/°C
3	55	65	270–280
4	60	76	283–307
5	67	88	312–320
6	68	91	>320
7	65	91	>320
9	62	89	>320
11	62.5	90	>320

从表 1 可以看出,当反应时间小于 6 h 时收率较低,产物熔点偏低,可能是反应不完全,生成部分一氯取代产物。反应时间为 6 h 时收率最高,继续增加反应时间,收率无显著提高,相反,反应时间延长,产品颜色加深,可能是胺类化合物氧化所致,因此适宜反应时间为 6 h。

4.2 料比对 DANTNP 收率的影响

由于该反应是两分子 ANTA 与一分子 DCNP 反应生成 DANTNP,若 DCNP 过量反应不充分,会生成中间体 4-氯-6(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶,因此料比是关键影响因素。在反应时间为 6 h,没有加 18-冠-6-醚条件下,不同料比(CH₃ONa、ANTA、DCNP 的理论摩尔比为 2 : 2 : 1)对反应收率的影响结果见表 2。

从表 2 中可以看出,当 CH₃ONa 过量 20% 时碱性太强,影响亲核反应的发生;当 CH₃ONa、ANTA 和 DCNP 的摩尔比为 2.64 : 2.4 : 1,反应收率最高;当 DCNP 过量 20% 会生成副产物 4-氯-6(5-氨基-3-硝基-

1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶,给后处理带来困难,所以反应料比为 2.64 : 2.4 : 1 较为适宜。

表 2 反应料比对 DANTNP 收率的影响

Table 2 The effect of the ratio of initial substance on yield of DANTNP

$n_{\text{CH}_3\text{ONa}} : n_{\text{ANTA}} : n_{\text{DCNP}}$	yield/%	purity/%
2 : 2 : 1	57	65
2.2 : 2.2 : 1	63	79
2.64 : 2.4 : 1	68	91
2.64 : 2.2 : 1	65	86
2.42 : 2.2 : 1	65	90

4.3 相转移催化剂对反应的影响

参照文献[8]的同时,优化反应时间和料比后 DANTNP 的收率和纯度并不理想,又有用 18-冠-6-醚作为相转移催化剂。由于此反应为非均相反应,加入相转移催化剂,对提高产品的收率和纯度有重要的影响。18-冠-6-醚首先和 ANTA 的 Na 盐形成络合物,把不溶于乙醇的 ANTA 的 Na 盐带入乙醇中,反应由固-固相反应转变为液-固相反应,增加了分子之间碰撞几率,产物的收率和纯度明显提高。18-冠-6-醚对产物收率的影响见表 3。

表 3 18-冠-6-醚对 DANTNP 收率的影响

Table 3 The effect of 18-crown-6-ether on yield of DANTNP

$n_{\text{ANTA}} : n_{18\text{-crown-6-ether}}$	1 : 0	66 : 1	33 : 1	16 : 1	14 : 1	10 : 1
yield/%	68	70	77	84	65	–
purity/%	91	95	96	98	97	–

Note: The purity of product is the refined product's purity.

从表 3 可以看出,随着 18-冠-6-醚的加入,产物收率和纯度不断提高,当 ANTA 与 18-冠-6-醚的摩尔比为 16 : 1,产物收率和纯度最高,继续加入 18-冠-6-醚,收率和纯度都降低,当 ANTA 与 18-冠-6-醚的摩尔比为 10 : 1 时,反应得不到产物。对 18-冠-6-醚加入量进行比较,发现 ANTA 与 18-冠-6-醚摩尔比为 16 : 1 最为合适。

4.4 DANTNP 的纯化方法

文献[3]中用甲醇和氯仿^[3]淋洗,不能完全去除有机杂质,得到的产品纯度在 92% 左右,本实验采用丙酮淋洗纯度达到了 98%。研究了不同溶剂对 DANTNP 的处理,结果见表 4。

表 4 精制溶剂对 DANTNP 收率的影响

Table 4 The effect of recrystallization solvents on yield of DANTNP

solvent	ethanol	petroleum ether	acetonitrile	acetone	chloroform	methanol
purity/%	83	86	98	98	90	89

因 DANTNP 不溶于以上溶剂,所以不能用重结晶方法得到 DANTNP 的纯品,但以上溶剂可溶解部分杂质得到 DANTNP 的纯品。从表 4 可以看出,乙腈处理后产品的纯度也比较高,但 DANTNP 在乙腈中形成乳浊液,很难过滤,影响产品收率。其中用丙酮处理效果最佳。

4.5 DANTNP 热性能分析

DANTNP 热重分析(TG)和差热分析(DTA)见图 1。

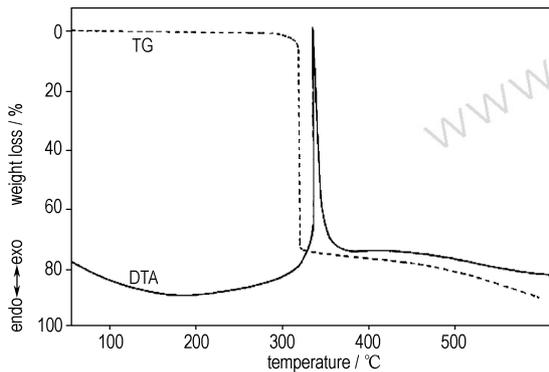


图 1 DANTNP 的 TG/DTA 曲线

Fig. 1 The TG/DTA curves of DANTNP

从图 1 可以看出: DTA 曲线在 317 °C 有一个明显的放热峰。TG 曲线中,当温度低于 290 °C 没有热失重;温度在 290 ~ 320 °C 失重达到 73%;温度高于 320 °C 继续缓慢失重,温度达到 600 °C 时总失重达到 89%。因此,温度低于 290 °C DANTNP 很稳定;温度高于 290 °C DANTNP 快速分解,剧烈放热;当温度高于 320 °C 还持续缓慢失重,可能是由于残留的氧化物继续分解。

5 结 论

(1) 本实验对文献[8]方法进行了改进,采用加入相转移催化剂 18-冠-6-醚的新方法,增加了分子间碰撞率,提高了转化率,使 DANTNP 收率、纯度明显提

高,分别达到 84%、98%。

(2) 对反应条件进行了优化,确定了最佳的反应条件:反应时间为 6 h, $\text{CH}_3\text{ONa} : \text{ANTA} : \text{DCNP}(\text{mol}) = 2.64 : 2.40 : 1.00$, $\text{ANTA} : 18\text{-冠-6-醚}(\text{mol}) = 16 : 1$ 。

参考文献:

- [1] Darren W, James C Timmons. U-V Induced degradation rates of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitro benzene [J]. *Phys Chem*, 2003, 11 (107): 9491 - 9494.
- [2] Jai Prakash Agrawal. Some new high energy materials and their formulation for specialized application [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316 - 328.
- [3] Wartenberg C, Charrue P, Laval F. Conception, synthèse et caractérisation d'un nouvel explosif insensible et énergétique; Le DANTNP [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(5): 23 - 25.
- [4] Sider A K, Geetha M, Sarwade D B, et al. Studies on characterization and thermal behaviour of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole and its derivatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 3(2): 1 - 12.
- [5] Sikider A K, Nirmala Sikider. A review of advanced high performance insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 10 (112): 1 - 15.
- [6] Jai Prakash Agrawal. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30 (5): 316 - 328.
- [7] Laval F, Vignane P. Preparation of 1-(3,5-diamino-2,4,6-trinitrophenyl)-3-nitro-1H-1,2,4-triazole and explosive materials containing it [P]. European Patent EP 320368.
- [8] Ylee K, Storm C B. 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.
- [9] 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.
WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou. 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.

Improvement of the Synthetic Process of

4,6-Bis-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)-5-nitropyrimidine

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

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

Abstract: The compound of 4,6-bis-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)-5-nitro pyrimidine (DANTNP) was obtained by the nucleophilic reaction in ethanol using 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) and 4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidine (DCNP) as materials, and the structure of DANTNP was confirmed by infrared spectrum (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrum (MS) and elementary analysis (EI). The reaction conditions were optimized as: $t = 6 \text{ h}$, $n_{\text{CH}_3\text{ONa}} : n_{\text{ANTA}} : n_{\text{DCNP}} = 2.64 : 2.4 : 1$, $n_{\text{ANTA}} : n_{18\text{-crown-6-ether}} = 16 : 1$, the yield of DANTNP is 68%. When adding 18-crown-6-ether, the yield of DANTNP reaches to 84%.

Key words: organic chemistry; 4,6-bis-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)-5-nitro pyrimidine (DANTNP); synthesis; 18-crown-6-ether