

文章编号: 1006-9941(2011)05-0501-04

1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的合成及表征

杨克明, 曹端林, 李永祥, 王建龙, 王 鼎

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以双氰胺、二盐酸胍为起始原料,经缩合环化、重氮化硝化、甲基化等三步反应合成 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT),总收率为 16.75%。精制后,熔点 95~96 °C,纯度大于 99%,用核磁氢谱(¹H NMR)、红外光谱(IR)、元素分析对其结构进行了表征。同时,改善了 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)的萃取工艺,改用热的甲醇萃取,DAT 收率由 89.0%提高到 96.5%。用差示扫描量热法(DSC)研究了 MDNT 的热分解性质。结果表明,MDNT 的热分解分为两个阶段,分别为 95.7 °C 和 230.2 °C,它的熔化热为 16.505 kJ·mol⁻¹,分解热为 112.582 kJ·mol⁻¹。

关键词: 有机化学; 含能材料; 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT); 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT); 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.004

1 引言

随着高新技术在战争中的大量应用和武器使用环境的日益苛刻,低易损性炸药或不敏感弹药的研究受到世界各国的高度重视^[1-3]。

1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)是一种多硝基咪唑化合物,具有优异的综合性能,熔点 82 °C,与 TNT 接近。韩国国防开发局与美国陆军军械研究发展与工程中心(ARDEC)合作的 US-ROK 项目对 MTNI 进行了研究,认为它是一种优良的不敏感单质炸药,可广泛用于熔铸炸药和推进剂^[4-5]。但是其合成路线太长,不利于工业化生产。1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT),是一种典型的三唑类硝基化合物,具有优异的综合性能,熔点 95~98 °C,与 TNT 接近,可用蒸汽熔化加工。MTNI、MDNT 分别为美国军事研究所报道的两种新型的熔铸炸药^[4]。

MDNT 的高能钝感和低熔点等诸多优点,使其具备了良好的应用前景,可替代 TNT 用于熔铸炸药,并可广泛应用于高能钝感炸药及推进剂配方。本实验参考文献[6]的方法,合成了国内未见报道的新型熔铸炸药 MDNT。但由于其原料昂贵,因此改用双氰胺与

二盐酸胍为起始原料可以减少成本,并且不会对产率有明显影响,有望实现工业化。同时,对合成的 MDNT 进行了结构表征,并测试了部分性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

仪器: X-4 型数字显示显微熔点测试仪; DLSB-10L/10 型低温冷却液循环泵; P230 型高效液相色谱仪; FT-IR 8400S 红外光谱仪(KBr 压片); VarioEL 元素分析仪; DRX300 超导型核磁共振谱仪, DSC204 型热分析仪(德国耐驰公司), BAM 型落锤撞击感度仪。
试剂: 双氰胺、二盐酸胍、氢氧化钠、无水甲醇、亚硝酸钠、硫酸(98%)、活性炭、碳酸钠、硫酸二甲酯、三氯甲烷,均为分析纯。

2.2 实验过程

以双氰胺与二盐酸胍为起始原料,在水中缩合环化得到 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT), DAT 再经重氮化、硝基取代得到 3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT),最后以乙腈作溶剂甲基化得到 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT),反应方程式见 Scheme 1。

2.2.1 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)的合成

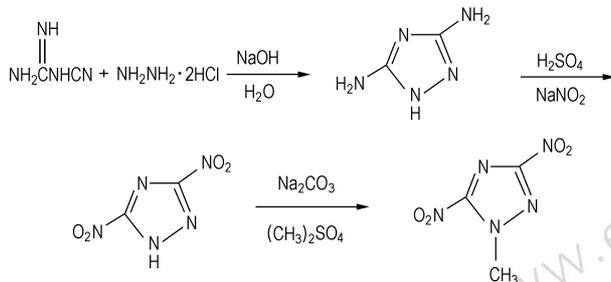
在三口瓶中加入 20 g(0.236 mol) 双氰胺, 27.6 g(0.260 mol) 二盐酸胍和 60 mL 水,开动搅拌,先升温至 35 °C 引发反应,停止加热,当体系温度不再上升时,继续升温至 48~50 °C,总的反应时间为 2 h。反应完毕,加入氢氧化钠调节 pH 值至 10.5 左右,同时产生大量的氨气。

收稿日期: 2010-12-28; 修回日期: 2011-02-20

作者简介: 杨克明(1984-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail: ykm369715864@163.com

通讯联系人: 曹端林(1963-),男,教授,主要从事含能材料的研究。e-mail: caoduanlin@163.com

蒸干反应液,用沸腾的甲醇 300 mL 分 5 次萃取。浓缩提取液得到白色固体 22.55 g,收率 96.5%。用异丙醇精制后, *m. p.* 208 ~ 210 °C (文献值^[7]: 210 ~ 212 °C), 高效液相纯度为 98%。



Scheme 1

¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ : 10.70 (s, 1H, NH), 5.09 (s, 4H, NH₂)。FT-IR 光谱 (KBr 压片), ν/cm^{-1} : 3398, 3315, 3118 (—NH₂); 3236, 1625 (>NH)。元素分析 (%) C₂N₅H₅, 理论值 (实测值): C 24.24 (24.33), H 5.05 (5.01), N 70.71 (70.66)。

2.2.2 3,5-二硝基-1,2,4-三唑 (DNT) 的合成

强烈搅拌下,将 4 g (0.0396 mol) DAT 与 147 mL (0.68 mol · L⁻¹) H₂SO₄ 溶液滴加到 30 mL NaNO₂ (26.6 g, 0.39 mol) 的水溶液中,反应温度控制在 -10 ~ -5 °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 60 °C,控制气泡产生速度,反应 1 h 后,冷却到 0 ~ 5 °C,加入 13.25 mL (6 mol · L⁻¹) H₂SO₄ 酸化和 2 g 尿素,会有适量的冒泡,再用适量的活性炭吸附 0.5 h,过滤,滤液用 250 mL 乙醚分 5 次萃取,向滤液中加入无水硫酸镁,过夜。待乙醚挥发完后,得到粘状液体 2.25 g,收率 35.72%。

¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ : 13.29 (br, 1H, NH)。FT-IR 光谱 (KBr 压片), ν/cm^{-1} : 3351 (>NH), 1569, 1389 (—NO₂)。元素分析 (%) C₂H₃N₅O₄, 理论值 (实测值): C 15.10 (15.31), H 0.63 (0.79), N 44.03 (43.89)。

2.2.3 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑 (MDNT) 的合成

在 100 mL 的三口瓶中加入 20 mL 的乙腈,将上述粘状液体 2.25 g (0.014 mol) DNT 加入,开启搅拌待其溶解,向三口瓶中加入 3.5 g (0.033 mol) 碳酸钠,升温至 35 °C 反应 1 h。加入 5.36 mL (0.057 mol) 硫酸二甲酯,控温在 45 ~ 50 °C,反应 5 h。反应完毕用 30 mL 蒸馏水稀释反应液,用 40 mL 的三氯甲烷分两次萃取稀释液,用饱和的碳酸氢钠溶液洗涤萃取液几次,再用饱

和的氯化钠溶液洗两次,蒸干萃取液,得黄色固体 1.18 g,收率 48.59%,用三氯甲烷精制 (以石油醚作为非溶剂), *m. p.* 95 ~ 96 °C (文献值^[6]: 95 ~ 98 °C), 纯度大于 99%。

¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ : 4.4755 (s, 3H, CH₃)。FT-IR 光谱 (KBr 压片), ν/cm^{-1} : 2923, 1377 (—CH₃), 1511, 1321 (—NO₂)。元素分析 (%) C₃H₃N₅O₄, 理论值 (实测值): C 20.82 (21.11), H 1.75 (1.92), N 40.46 (40.40)。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对 DAT 合成的影响

在以水为反应介质,双氰胺与二盐酸胍为起始原料合成 DAT 的反应很容易进行。但是此反应过程中会放出大量的热,因此只要达到反应所需要的条件,反应自身产生的热会使体系温度很快升高。试验中发现当温度控制在 80 ~ 100 °C 时,反应几分钟就结束;当把温度控制在 30 ~ 40 °C 时,反应时间延长到 4 h。温度过高会使二盐酸胍分解从而影响反应的收率,温度过低又会延长反应的时间。综合考虑,控制反应温度在 48 ~ 50 °C, 2 h 就可以反应完全,且收率很高。

3.2 萃取方法对 DAT 收率的影响

文献[8]以双氰胺与二盐酸胍为起始原料,经缩合环化合成 DAT,用甲醇萃取 DAT 时,甲醇用量大且收率不是很高,通过实验发现,萃取时随着甲醇温度的提高,在等量的甲醇用量下 DAT 收率逐渐提高,且纯度没有影响。因此,本实验参考文献[9]的方法改用沸腾的甲醇从氢氧化钠、氯化钠、DAT 的混合固体中提取 DAT,得率由 89% 提高到 96.5%。

3.3 反应温度对 DNT 合成的影响

由 DAT 到 DNT 的反应属于重氮化反应,而重氮化反应是剧烈放热的过程,因此该反应中温度就成了至关重要的因素。试验中发现当把体系的温度控制在 0 °C 左右时,反应产生的重氮盐会很快分解,因而得不到目标产物。当温度控制在 -15 °C 时,体系有结冰现象搅拌不顺畅。因此,如果温度较低反应过程中会析出硫酸钠及硫酸氢钠,使体系结块,搅拌不顺畅,易打坏搅拌器及反应瓶。同时,不均匀的搅拌易造成局部过热,引起爆炸,给反应带来安全隐患。而温度过高,反应激烈,放热量大易冒料,生成的重氮盐也较易分解,因此反应温度对反应至关重要。本实验参考文献[10]的方法,将温度控制在 -10 ~ -5 °C,反应液不

结冰,反应不冒料,反应安全。

3.4 MDNT 的性能

3.4.1 理化性能

对合成的样品进行理化性能测试,结果见表 1。从表 1 可以看出,MDNT 的密度大,熔点低于 100 °C 且纯度很好,易溶于常见有机溶剂。

表 1 MDNT 的理化性能

Table 1 Physicochemical properties of MDNT

properties	results	test condition
appearance	yellow crystal	eyeballing
quality score/%	>99	liquid chromatography
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	2.006	density bottle method
melting point/°C	95 ~ 96	melting point apparatus
dissolubility	soluble in chloroform and ethyl acetate	

3.4.2 爆轰与感度性能

MDNT 和几种常见炸药的性能^[11]见表 2。从表 2 可看出,MDNT 的密度均高于常见炸药,撞击感度与 TNT 相接近,而低于 HMX、RDX 以及 B 炸药。

表 2 MDNT 与几种常见炸药性能的比较

Table 2 Comparison of the performances of MDNT and several explosives

explosives	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$D/m \cdot s^{-1}$	H_{50}^2/cm
MDNT	2.006	7850	98
HMX	1.902	8917	16.4
RDX	1.816	8712	24.1
TNT	1.663	6856	112
Comp. B	1.726	7888	51
TATB	1.858	7541	≥ 320

Note: 1) D is detonation velocity. 2) The test conditions of impact sensitivity is drop-weight tear test (DWTT) 5 kg.

3.5 热分解特性

采用 DSC 对 MDNT 的热分解特性进行了测试(升温速率 $15 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),DSC 曲线见图 1。由图 1 可见,曲线在 90 ~ 110 °C 之间有一个变相吸热峰,该吸热峰的最高点 95.7 °C 是 MDNT 的熔点,与文献报道值相符^[6];从 200 °C 开始剧烈放热,在 200 ~ 240 °C 之间形成一个较大的放热峰,这是其分解放热所致,说明其热稳定性比较好。240 °C 以后,停止放热,曲线重新回到基线位置。对 MDNT 的热解曲线进行积分计算后,得知它的熔化热为 $16.505 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,分解热为 $112.582 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

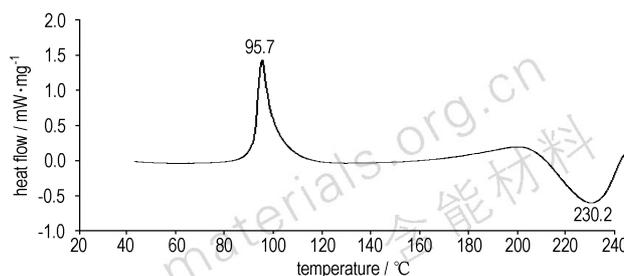


图 1 MDNT 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of MDNT

4 结论

(1) 以双氰胺与二盐酸胍为起始原料,经三步反应得到 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT),总收率 16.75%,纯度大于 99%。用核磁氢谱、红外光谱、元素分析对 MDNT 的结构进行分析,确定了其为目标产物。

(2) 中间体 DNT 合成过程反应非常剧烈,严格控制反应温度在 $-10 \sim -5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 内,确保反应安全平稳进行。

(3) 通过常压 DSC ($15 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),研究了 MDNT 的热分解特性,MDNT 在 200 °C 之前是稳定的,其分解峰温为 230.2 °C。

(4) MDNT 感度低,熔点低,易被蒸汽熔化,有望应用于钝感熔铸炸药配方。

参考文献:

- [1] Lamy P, Guillien J. The french national doctrine with regards to less hazardous munitions (MURAT) [C] // Proc. of Insensitive Munitions Technology Symposium. Williamsburg: VA, 1994: 41 - 45.
- [2] Cumming A S. Insensitive munitions in the United Kingdom an overview [C] // Proc. of Insensitive Munitions Technology Symposium. Williamsburg: VA, 1994: 33 - 40.
- [3] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78 - 80.
WANG Xin. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(2): 78 - 80.
- [4] Jin R C, Soo G C, Kw ang J K, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI [C] // Insensitive Munition and Energetic Materials Technology Symposium. San Antonio: NDIA, 2000: 393 - 400.
- [5] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药 [J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227 - 230.
- [6] Rao Surapaneni. Insensitive high explosive formulations [C/OL]. [http://www.ndia.org/Divisions/Divisions/International/Documents/Content/ContentGroups/Divisions1/International/7.%20081002%20HEDM%20Brief\(Rao-ARDEC\).pdf](http://www.ndia.org/Divisions/Divisions/International/Documents/Content/ContentGroups/Divisions1/International/7.%20081002%20HEDM%20Brief(Rao-ARDEC).pdf).
- [7] Milton B Frankel, Eugene A Burns, Janis C Butler, et al. Derivatives of dicyanamide [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1963, 85(16): 2428 - 2431.

- [8] 王伯周, 贾思媛, 王锡杰, 等. 3, 5-二氨基-1, 2, 4-三唑的合成与表征[J]. 化学试剂, 2007, 29(9): 563-565.
WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, et al. Synthesis and characterization of 3,5-di-amino-1,2,4-triazole[J]. *HuaXueShi-Ji*, 2007, 29(9): 563-565.
- [9] John, Stamford R, Kaiser D W. Preparation of guanazole: US 2648671[P]. 1995-08-11.
- [10] 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, et al. Synthesis improvement of 5-amino-3-nitro-1, 2, 4-triazole (ANTA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 439-440.
- [11] 汪伟, 杨威, 姬月萍, 等. 1-甲基-2, 4, 5-三硝基咪唑的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 32-34.
WANG Wei, YANG Wei, JI Yue-ping, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2, 4, 5-trinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(6): 32-34.

Synthesis and Characterization of 1-Methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole

YANG Ke-ming, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, WANG Ding

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 1-Methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (MDNT) was synthesized from hydrazine dihydrochloride and cyanoguanidine via a three step procedure (condensation cyclization, diazotization nitration, and methylation). The total yield is 16.75%, melting point is 95-96 °C, and purity is more than 99% for the purified MDNT. The structure of the obtained MDNT was characterized by ¹H NMR, IR and elemental analysis. The extraction of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) by hot methanol improved DAT's yield from 89.0% to 96.5%. The thermal decomposition of MDNT proceeds in two stages. The corresponding peak temperature is 95.7 °C and 230.2 °C, and decomposition heat is 16.505 kJ · mol⁻¹ and 112.582 kJ · mol⁻¹, respectively.

Key words: organic chemistry; energetic materials; 1-methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (MDNT); 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT); synthesis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.004