

# 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成与表征

李琳, 叶志文, 吕春绪

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以乙二醛和水合肼为起始原料, 经加成-消除、环化甲基化、置换反应得到 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐(1-AMTN), 总收率 71.8% (以乙二醛计), 采用核磁(NMR)、红外(IR)、质谱(MS)和元素分析对产物进行了表征。预测了 1-AMTN 的性能: 密度为  $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 生成焓  $84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 爆速  $8115 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。研究了溶剂、温度、物料比对产物得率的影响, 确定了环化甲基化的最佳反应条件: 溶剂为乙腈, 反应温度  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 乙二胺与碘甲烷的物料比 1:5, 环化甲基化收率为 86.7%。对活性二氧化锰进行了回收利用并对其机理进行了探讨。

**关键词:** 有机化学; 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐(1-AMTN); 合成; 表征

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.003

## 1 引言

三硝基甲苯(TNT)作为熔铸炸药的载体, 具有毒性、渗油、感度偏高等问题, 所以人们一直在寻找 TNT 的替代物<sup>[1]</sup>。

近年来, 含能离子盐在自然条件下不挥发以及高正生成焓的特性引起了人们广泛的关注。美国 AFRL/PRSP (空军研究实验室/爱德华兹空军基地) 从 2002 年开始大规模研究含能离子液体, 并于 2005 年首次合成了 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐(1-AMTN)<sup>[2]</sup>。1-AMTN 的密度为  $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 熔点为  $88 \text{ }^\circ\text{C}$ , 与 TNT (密度为  $1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 熔点为  $81 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 相当。经计算, 1-AMTN 的总爆轰能量 ( $7.923 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、爆速 ( $8115 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和 C-J 压力 ( $23.58 \text{ GPa}$ ) 均高于 TNT (总爆轰能量  $7.716 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 爆速  $6886 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , C-J 压力  $19.57 \text{ GPa}$ ), 很有可能替代 TNT 作为熔铸炸药的连续相<sup>[3]</sup>。目前国内尚未见关于 1-AMTN 的研究报道。

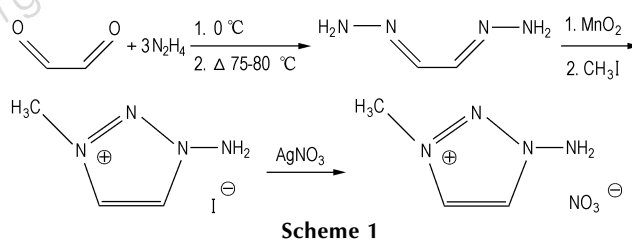
公开的合成路线<sup>[4-5]</sup> (Scheme 1) 中, 1-AMTN 的总收率为 60.6%, 存在以下弊端: (1) 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑的纯化采用升华法, 操作复杂, 耗时长, 产率低。文献[4]改用乙腈重结晶, 但这种方法对产物的损耗较大, 收率只有 78.3%; (2) 环化和甲基化反应都采用乙腈作溶剂, 环化后处理除去乙腈甲基化又

加入乙腈, 操作麻烦而且造成原料的浪费。

本研究对文献[5]方法作了重大改进, 将环化后的产物不经过纯化直接用于下一步反应, 避免了重结晶对产物的损失, 提高了目标化合物的总收率, 简化了操作工艺, 节省了溶剂。研究了溶剂、反应温度和物料比对收率的影响。对活性二氧化锰进行了回收利用并探讨了它的作用机理。

## 2 实验部分

### 2.1 合成路线



### 2.2 仪器和试剂

仪器: DZF-6020 型真空干燥箱; DFY-5 型低温恒温反应浴; RE-201D 型旋转蒸发仪; SHZ-III 型循环水式真空泵; Bruker- Avance DRX 500MHz 核磁共振仪 (瑞士); Bomem MB 154S 型红外光谱仪; Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪; VarioEL III 型有机元素分析仪 (德国)。

试剂: 乙二醛、水合肼、甲醇、异丙醇、活性二氧化

收稿日期: 2011-03-17; 修回日期: 2011-05-10

作者简介: 李琳(1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向为含能离子盐的合成。e-mail: Kuqibaihe.cool@163.com

锰、乙腈、氯仿、碘甲烷、无水乙醚、硝酸银均为分析纯。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 乙二胺的合成

在 100 mL 装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 加入 85% 水合肼 12.37 g (0.21 mol) 和 23 mL 甲醇, 低温 (-5 ~ 0 °C) 下缓慢滴加 40% 乙二醛 9 mL (0.07 mol), 滴加过程中有白色沉淀生成。加完后继续搅拌 3 h。反应体系升温到 80 ~ 85 °C 至白色浑浊完全溶解, 停止反应。蒸除甲醇, 低温静置过夜。用异丙醇洗涤, 真空干燥得到针状晶体 5.24 g, 收率 87.1%, m. p.: 85.6 ~ 87.2 °C (文献值: 85 ~ 87 °C<sup>[6]</sup>)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 6.60 (s, 4H, N—H), 7.34 (s, 2H, C—H); IR (KBr) ν: 3345, 3262 (N—H), 2983, 2930, 1367 (C—H), 1638 (—C = N—); MS (ESI), m/z (%): 87.10 (M<sup>+</sup> + H, 56), 55.14 (58), 43.21 (100); 元素分析 (%), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> 实测值 (计算值): C 27.85 (27.89), H 7.02 (6.97), N 65.06 (65.07)。

### 2.3.2 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑碘化氢盐 (1-AMTI) 的合成

向 10 mL 三口烧瓶中, 加入 2.45 g (0.028 mol) 乙二胺和 40 mL 乙腈, 控温 20 °C, 搅拌至乙二胺溶解。分批加入活性二氧化锰 5.04 g (0.058 mol), 继续反应 1.0 h 后再加入 1.74 g (0.02 mol) 活性二氧化锰。1.5 h 后薄层色谱法 (TLC) 显示反应结束。过滤, 回收活性二氧化锰。在避光条件下, 向母液中缓慢滴加 8.72 mL (0.14 mol) 碘甲烷, 控制温度 20 °C。12 h 后 TLC 显示反应结束。重结晶, 干燥得到 5.48 g, 收率 86.7%, m. p.: 145.8 °C (文献值: 146 °C<sup>[4]</sup>)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 4.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.28 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.61 (s, 1H, C5—H), 8.76 (s, 1H, C4—H)。IR (KBr) ν: 3176, 3142 (N—H), 3092, 3061 (—C—H), 2930, 1480 (C—H), 1541 (—C = C—), 1228, 1197, 1080 (C—N); MS (ESI), m/z (%): 99.08 (M<sup>+</sup>, 100), 126.89 (I<sup>-</sup>, 100); 元素分析 (%), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>I 实测值 (计算值): C 15.99 (15.93), H 3.10 (3.09), N 24.72 (24.78)。

### 2.3.3 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐 (1-AMTN) 的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 0.881 g (0.0036 mol) 1-AMTI 和 30 mL 甲醇, 控温 20 °C, 搅拌至晶体完全溶解。在避光条件下, 滴加硝酸银 0.609 g (0.0036 mol) 的甲醇溶液 100 mL。滴加过程中立刻有碘化银沉淀析出。继续反应 1.0 h。过滤, 蒸除溶剂, 干燥得到灰白色粉末状

晶体 0.552 g, 收率 95.2%, m. p.: 87.9 °C (文献值 88 °C<sup>[5]</sup>)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 4.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.30 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.61 (s, 1H, C5—H), 8.76 (s, 1H, C4—H); IR (KBr) ν: 3219, 3148, 3114 (N—H), 2950, 1489 (C—H), 1543 (—C = C—), 1399, 1363, 1313 (—NO<sub>3</sub>), 1243, 1183, 1097, 1057 (C—N); MS (ESI), m/z (%): 99.03 (M<sup>+</sup>, 100), 62.07 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 100); 元素分析 (%), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 实测值 (计算值): C 22.43 (22.36), H 4.62 (4.35), N 43.38 (43.48)。

### 2.3.4 活性二氧化锰的回收利用

收集过滤得到的活性二氧化锰, 用无水乙醇洗涤数次, 过滤, 直到滤液为无色。将活性二氧化锰置于 140 °C 烘箱中 8 h 得到 6.57 g 产品, 收率 97%。

向 100 mL 三口烧瓶中加入 1.22 g (0.014 mol) 乙二胺, 20 mL 乙腈, 控温 20 °C, 搅拌至乙二胺溶解。分批加入活性二氧化锰 2.52 g (0.029 mol), 继续反应 1.0 h 后再加入 0.87 g (0.01 mol) 活性二氧化锰。1.5 h 后 TLC 显示反应结束。在避光条件下, 向母液中滴加 4.36 mL (0.07 mol) 碘甲烷, 控温 20 °C, 12 h 后 TLC 显示反应结束。重结晶, 干燥得到淡黄色粉末状晶体 2.69 g, 收率 85.2%。1-AMTI 的各项理化性质与用新鲜二氧化锰制得的无异。

## 3 结果与讨论

### 3.1 活性二氧化锰的作用机理

活性二氧化锰, 实际上是活化二氧化锰与化学二氧化锰的结合体。王文超<sup>[7]</sup>等曾对二氧化锰脱除甲醛机理进行了探讨, 通过对比和分析, 可以推测二氧化锰的催化氧化乙二胺的作用机理。二氧化锰属于 n-型半导体, 结构中含有混合价 (Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup>) 的八面体分子筛构型, 在催化反应中具有很高的活性。二氧化锰表面的氧气以 O<sup>2-</sup> 的形式存在, 这些氧更容易从氧化物表面脱离, 活性就越高。在 1-氨基-1,2,3-三唑的生成过程中, 活性二氧化锰起了催化氧化的作用。它表面的活性基团 O<sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 夺去乙二胺氨基上的氢, 而自身变成 OH<sup>-</sup> 或者水, 生成的水又可以继续离解成 OH<sup>-</sup> 参与氧化乙二胺的反应。在 140 °C 加热条件下, 氢氧化锰可以分解变成对应的二氧化锰。

### 3.2 环化甲基化反应条件优化

乙二胺在活性二氧化锰的催化氧化下生成 1-氨

基-1,2,3-三唑,其成环机理和工艺优化<sup>[4]</sup>已被研究,较佳工艺条件:  $\text{MnO}_2$  用量为 2.8 N,反应时间为 2.5 h。本研究的目的在于找出既适合环化又适合甲基化的反应介质、温度及物料比,因此主要研究了不同反应介质、温度及物料比对收率的影响。

### 3.2.1 反应介质的影响

在 20 °C 下,  $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4) : n(\text{CH}_3\text{I}) = 0.028 : 0.14$ ,环化和甲基化反应时间分别为 2.5 h 和 12 h,选取了二氧六环、硝基甲烷、乙腈、甲醇为反应介质,考察了反应介质对环化甲基化收率的影响。具体结果见表 1。

表 1 反应介质对收率的影响

Table 1 Effects of reaction medium on yield

reaction medium	dioxane	nitromethane	acetonitrile	methanol
yield/%	70.5	82.2	86.7	90.1
purity/%	90.3	97.8	99.4	75.6

实验发现,以二氧六环为溶剂时,由于二氧六环极性较小,粘度较大,乙二腈不能很好地溶解,从而使反应物分子接触不充分,碰撞率较低,反应难以进行。硝基甲烷与乙腈的极性和粘度相近,作反应介质时,产物的收率和纯度与乙腈相差不大,但硝基甲烷比乙腈价格更高,不适于工业化生产。甲醇能很好的溶解反应物和目标产物,致使纯化困难。因此,乙腈为溶剂时,收率和纯度均最高,成本较低。

### 3.2.2 反应温度的影响

在乙腈介质中,  $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4) : n(\text{CH}_3\text{I}) = 0.028 : 0.14$ ,环化和甲基化反应时间分别为 2.5 h 和 12 h,考察了温度对反应收率的影响,结果见表 2。

表 2 反应温度对收率的影响

Table 2 Effects of reaction temperature on yield

temperature/°C	10	15	20	25	30
yield/%	62.3	75.6	86.7	73.4	50.2
purity/%	90.2	99.1	99.4	83.5	72.3

由表 2 可以看出,反应在 10 °C 收率较低,到 20 °C 收率不再增加。温度继续升高,产率逐渐降低,原因可能是温度升高导致副产物生成。因此,适宜的反应温度为 20 °C。

### 3.2.3 乙二腈与碘甲烷料比的影响

控制温度在 20 °C,以乙腈为溶剂,  $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4) : n(\text{MnO}_2) = 0.028 : 0.078$ ,环化和甲基化反应时间分别

为 2.5 h 和 12 h,考察了乙二腈与碘甲烷物料比对收率的影响,结果见表 3。

表 3 乙二腈与碘甲烷料比对收率的影响

Table 3 Effects of molar ratio of glyoxal bishydrazone ( $n_1$ ) to methyl iodide ( $n_2$ ) on yield

$n_1 : n_2$	1 : 1	1 : 3	1 : 5	1 : 7	1 : 9
yield/%	50.2	70.8	86.7	87.5	87.8
purity/%	94.7	95.3	99.4	94.3	88.5

Note:  $n_1 = n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4)$ ,  $n_2 = n(\text{CH}_3\text{I})$ .

从表 3 可以看出,当乙二腈与碘甲烷的物料比为 1 : 1 时,产率比较低。随着碘甲烷用量的增加,产率和纯度逐渐升高,到物料比为 1 : 5 时,达到最大值。继续增大碘甲烷的用量,产物的收率有所升高,但纯度下降了。原因可能是,1-氨基-1,2,3-三唑具有芳香性,芳香性物质不容易发生加成反应,所以需要加入过量的碘甲烷。

## 4 结论

(1) 以乙二醛和水合肼为起始原料,经加成-消除、环化甲基化、置换反应合成了 1-AMTN,总收率 71.8% (以乙二醛计),高于文献值(60.6%),并利用红外、核磁和元素分析等手段表征了结构。

(2) 探讨了二氧化锰作用机理,并系统研究了其回收利用方法,回收率达到 85.2%。

(3) 优化了环化甲基化反应,确定了适宜反应条件为: 溶剂为乙腈,  $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4) : n(\text{MnO}_2) : n(\text{CH}_3\text{I}) = 0.028 : 0.078 : 0.14$ ,反应温度为 20 °C,环化时间为 2.5 h,甲基化时间为 12 h,收率 86.7%。

### 参考文献:

- [1] 张光全,董海山. MeNQ 的合成及其在熔铸炸药中的应用[J]. 含能材料,2008,16(3): 353-355.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis progress and application of N-methyl-N'-nitroguanidine in melt/cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 353-355.
- [2] Gregory Drake, Greg Kaplan, Leslie Hall, et al. A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1,2,3-triazolium nitrates [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2007, 37(1): 15-23.
- [3] Brand A, Hawkins T, Drake G. Energetic ionic liquids as TNT replacement [R]. CA93524-7680; 2006.
- [4] 施宏刚,李生华,李玉川,等. 1-氨基-1,2,3-三唑的合成[J]. 含能材料,2008,16(6): 676-678.  
SHI Hong-gang, LI Sheng-hua, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-amino-1,2,3-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 676-678.
- [5] Greg Kaplan, Greg Drake. Synthesis, characterization, and structural

investigations of 1-amino-3-substituted-1,2,3-triazolium salts, and a new route to 1-substituted-1,2,3-triazoles[J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42(19): 19–27.

[6] Shigeno K, Ono T, Tanaka M, et al. Process for producing 1-amino-1,2,3-triazole; US 52728841[P], 1998.

[7] 王文超, 王英, 王丽娜. 二氧化锰脱除甲醛机理的探讨[J]. 有色矿冶, 2008, 24(1): 49–51.

WANG Wen-chao, WANG Ying, WANG Li-na. Study on mechanism of removal of formaldehyde by MnO<sub>2</sub>[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2008, 24(1): 49–51.

## Synthesis and Characterization of 1-Amino-3-methyl-1,2,3-triazolium Nitrate

LI Lin, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 1-Amino-3-methyl-1,2,3-triazolium nitrate (1-AMTN) was synthesized using glyoxal and hydrazine hydrate as starting materials in three steps, i. e. addition-elimination, cyclization, methylation and replacement reaction. The overall yield is 71.8% (based on glyoxal). The structure of products was confirmed by IR, MS, NMR and elemental analysis. The properties of 1-AMTN were estimated; density  $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , enthalpy of formation  $84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and detonation velocity  $8115 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . The key factors of cyclization and methylation were studied and the optimal reaction conditions were confirmed; medium acetonitrile, 20 °C, and the ratio of glyoxal bishydrazone and methyl iodide 1 : 5. The overall yield of cyclization and methylation is 86.7%. In addition, activated manganese oxide was recycled and its mechanism was also discussed.

**Key words:** organic chemistry; 1-amino-3-methyl-1,2,3-triazolium nitrate(1-AMTN); synthesis; characterization

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.003



欢 迎  
订 阅

含能材料

ISSN 1006-9941  
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护及含能材料毒理分析、环境冲击与无害处理和生物毁伤效应等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2012 本刊单价为 20 元,全年订价 120 元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2012 年(第 20 卷)第 1~6 期,邮购价为 140 元/年;另有少量过刊合订本供应。

联系电话:(0816)2485362 传真:(0816)2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

通讯地址:四川省绵阳市 919 信箱 310 分箱,621900 欢迎订阅、赐稿及刊登广告!

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料