

文章编号: 1006-9941(2008)01-0049-04

4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(ANTZ)合成与表征

霍 欢, 王伯周, 周 诚, 熊存良

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以丙二酸单乙酯为原料, 经脱羧氧化硝化得到二硝基乙酸乙酯, 二硝基乙酸乙酯、叠氮化钠、乙醛缩合环化获得关键中间体 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑, 再经氧化、酯化、酰化、霍夫曼重排得到目标产物 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(ANTZ)。利用元素分析、核磁共振、红外光谱等鉴定中间体及最终产物的结构; 初步探讨了缩合环化反应历程, 研究了影响关环反应的主要条件, 确定了氧化反应的最佳反应条件为反应时间 90 min, 反应温度 100 °C, K_2CO_3 和 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的最佳物料比为 1 : 2。

关键词: 有机化学; 合成; 偕二硝基化合物; 硝基连三唑; 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(ANTZ)

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

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趋苛刻, 对武器在战场中的生存能力的要求也越来越高, 钝感弹药或不敏感弹药的研究也受到了世界各国的高度重视^[1-4]。

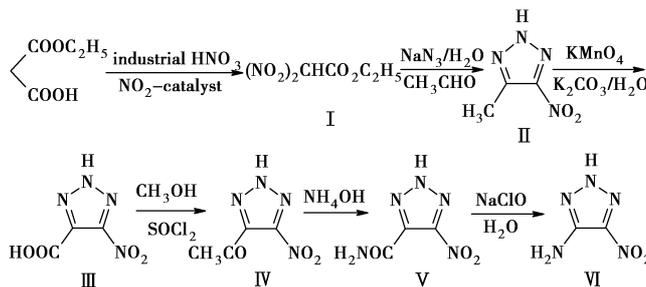
连三唑类富氮化合物作为一种新型的含能材料受到各国的重视^[5]。4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(ANTZ)是一种新型的富氮三唑类化合物, 含氮量达到 54%, 有良好的物理性能和安全性能, 可望成为新型发射药的候选单质炸药。ANTZ 的性能优异, 热分解点为 297 °C, 表现出比 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑更好的热稳定性, ANTZ 的 $H_{50} = 154 \text{ cm}^6$, 是一种较为理想的新型不敏感高能炸药候选物, 也是一种重要的炸药合成中间体, 可合成 4,5-二硝基-1,2,3-三唑(DNTZ)等多种不敏感高能炸药^[5], 具有广阔的应用前景。目前, 由于缺少易于制备硝基连三唑的初始原料, 抑制了连三唑类含能材料的研究进展。国外对于硝基-1,2,3-连三唑研究较少, 只有俄罗斯曾开展过连三唑类含能材料合成研究工作, 国内未见相关研究报道。对于连三唑的关键中间体偕二硝基化合物二硝基乙酸乙酯的合成, 国内尚属空白。

本文参考文献方法^[7-8], 以丙二酸单乙酯为原料, 经脱羧氧化硝化、缩合环化合成出了关键中间体 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑, 然后再经氧化、酯化、酰化、霍夫曼重排等反应得到目标产物 ANTZ。

2 实验部分

2.1 合成路线

本研究的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.2 仪器和试剂

JNMC-90H 核磁共振仪, SP-100 红外分光光度仪 (KBr 压片), 254 nm 紫外分光光度仪, PE-2400 型元素分析仪, PE DSC-2C 差示分析扫描仪, LC-2010A ht 液相色谱仪; 毛细管法和温台法测定熔点。

浓盐酸、浓硫酸、浓氨水为化学纯, 浓硝酸为 98% 工业硝酸, 丙二酸单乙酯为自制^[7], 其余试剂均为分析纯。

2.3 实 验

2.3.1 偕二硝基乙酸乙酯 (I) 的合成^[8]

5 °C 以下, 将丙二酸单乙酯 (13.2 g, 0.1 mol) 溶解于 50 mL 的二氯甲烷中, 搅拌下逐滴加入 50 mL 的工业硝酸, 分份加入 10.4 g 的 NO_2 /催化剂, 5~7 °C 反应 3 h, 二氯甲烷溶液用冷水洗涤 (3 × 25 mL), 旋转蒸发浓缩, 得到粗品 11.9 g, 粗品收率 66.7%, 纯度 95.5%。

IR (KBr 压片, cm^{-1}) ν : 2964 (— CH_3), 1755 (C=O), 1574 (— NO_2), 1440 (— CH_2 —)。

收稿日期: 2007-07-16; 修回日期: 2007-09-19

基金项目: 兵器预研支撑基金项目 (40406020302)

作者简介: 霍欢 (1984—), 女, 硕士研究生, 从事含能材料合成研究。

e-mail: huohuan-234@163.com

2.3.2 4-甲基-5-硝基-1,2,3-连三唑(II)的合成^[8]

搅拌下, 6.6 g(93%, 0.03 mol)的 I 溶解于 20 mL 的水中, 再加入 40% 乙醛水溶液(7.9 g, 0.045 mol), 反应 30 min, 然后加入 NaN₃ 的水溶液(5.8 g, 0.09 mol的 NaN₃ 溶液于 25 mL 的水中), 混合物用 70% 的 H₂SO₄ 酸化到 pH = 4 ~ 5, 在 80 °C 下搅拌 3 h 后, 反应物用 20% 的 H₂SO₄ 酸化到 pH = 2, 并在 100 °C 下反应 1.5 h, 冷却后, 加入 20% NaOH 溶液中和到 pH = 7 ~ 8, 用乙醚提取(3 × 20 mL), 往碱性溶液中加入 20% 的 H₂SO₄ 酸化到 pH = 1 ~ 2, 并用乙醚提取(5 × 15 mL), 乙醚液用无水 MgSO₄ 干燥, 旋转蒸发除去乙醚, 得到粗品 1.2 g, 收率 27.2%, 用二氯乙烷精制得白色晶体 0.9 g, 收率 20.4%。

IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν : 3090 (N—H) 1522, 1368, (—NO₂), 1606, 1449 (triazole); ¹HNMR (CD₃CN, δ): 2.60 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 1H, NH); ¹³CNMR (CD₃CN) 151.90 (CNO₂), 137.16 (CCH₃), 10.16 (CH₃); 元素分析(%) C₃H₄N₄O₂: 理论值(计算值)N 43.75 (41.12), C 28.12 (28.73), H 3.13 (3.217)。DSC(10 °C, min⁻¹): 180.08 (m. p)

2.3.3 4-羧基-5-硝基-1,2,3-连三唑(III)的合成^[9]

往 0.7 g(5 mmol)的 II 和 0.34 g(2.5 mmol) K₂CO₃ 的 20 mol 水溶液中, 搅拌下, 分份加入 1.9 g(0.012 mol) KMnO₄ 粉末, 反应物在 100 °C 反应 1.5 h, 冷却后搅拌下加入 20 mL 乙醚和 10 mL 40% H₂SO₄ 溶液, 分离乙醚层, 水层用乙醚(2 × 30 mL)提取, 收集乙醚提取液, 用无水 MgSO₄ 干燥, 旋转蒸发后得到无色粘稠液体, 放置 24 h 后得到 0.75 g 白色固体 III, 收率 96%。

IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν : 1350, 1370, 1546 (—NO₂), 1732 (C=O), 3012 (N—H), 1606, 1478 (triazole); ¹HNMR (CD₃CN, δ): 环上 NH 质子无显示; ¹³CNMR (CD₃CN, δ): 132.42 (C⁴—COOH), 152.90 (C⁵—NO₂), 159.33 (—COOH); 元素分析(%) C₃H₂N₃O₄: 理论值(计算值)N 35.10 (35.45), C 23.29 (22.79), H 1.32 (1.28)。

2.3.4 4-羧酸甲酯基-5-硝基-1,2,3-连三唑(IV)^[9]

搅拌下将 0.8 g(5 mmol)的 III 溶解于 10 mL 甲醇中, 强烈搅拌下加入 1 mL 的 SOCl₂, 回流 4 h 后, 旋转蒸发仪蒸发, 得到 0.8 g 淡黄色固体 IV, 收率 91.8%。

IR (KBr 压片, cm⁻¹): 1353, 1370, 1553 (—NO₂), 1764 (C=O), 3088 (N—H), 1605, 1462 (triazole); ¹HNMR [(CD₃)₂SO, δ]: 3.953 (—OCH₃), 环上 NH 质子无显示; ¹³CNMR (CD₃CN, δ): 53.26 (—OCH₃), 130.65 (C⁴—COOCH₃),

151.48 (C⁵—NO₂), 158.38 (—COOCH₃); 元素分析(%) C₃H₂N₃O₄: 理论值(计算值): N 32.16 (32.56), C 27.83 (27.91), H 2.367 (2.325)。

2.3.5 4-酰胺基-5-硝基-1,2,3-连三唑(V)^[9]

0.5 g(0.0032 mol) 酯 IV 在室温搅拌下, 溶于 3 mL 的浓氨水中, 放置过夜, 旋转蒸发除去过剩的 NH₃, 剩余物逐滴加入浓 HCl 到 pH = 1, 析出沉淀过滤, 冷水洗, 空气干燥, 得白色固体, 0.45 g, 收率 98.6%。

IR (KBr 压片, cm⁻¹): 1372, 1526 (—NO₂), 1679 (C=O), 3172 (N—H), 1606, 1448, 1409 (triazole); ¹³CNMR (CD₃CN, δ): 134.46 (C⁴—CONH₂), 149.70 (C⁵—NO₂), 158.89 (—CONH₂); 元素分析(%) C₃H₃N₃O₃: 理论值(计算值)N 44.59 (43.49), C 22.9 (23.18), H 1.92 (2.06)。

2.3.6 4-氨基-5-硝基-1,2,3-连三唑(VI)^[9]

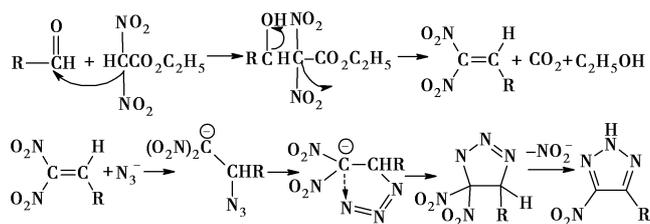
在搅拌和冷却下(0 °C), 往 18 mL 含 0.9 g(0.0226 mol) NaOH 的水溶液中, 通入 Cl₂ 到 pH = 10 为止, 往生成的 NaClO 溶液分散加入 0.6 g(0.0038 mol) 酰胺 IV, 20 °C 搅拌下至全溶, 然后在 60 °C 加热反应物 30 min。冷却反应物, 加入浓 HCl 到 pH = 1, 析出的沉淀过滤, 冷水洗, 空气中自然干燥, 得 0.4 g 桔红色固体产物 V, 收率 80%。

IR (KBr 压片, cm⁻¹) ν : 1352, 1645 (—NO₂), 3241 (N—H), 3374 (—NH₂), 1601, 1476 (triazole); ¹HNMR (CD₃CN, δ): 7.44 (2H, —NH₂), 2.09 (1H, NH); ¹³CNMR (CD₃CN, δ): 136.59 (C⁵—NO₂), 142.96 (C⁴—NH₂); 元素分析(%) C₂H₃N₃O₂: 理论值(计算值)N 53.31 (54.24), C 18.92 (18.61), H 2.43 (2.33)。DSC(10 °C, min⁻¹): 278.38 °C (m. p), 297.68 °C (T_p)。

3 结果与讨论

3.1 缩合环化反应机理探讨

乙醛和二硝基乙酸乙酯生成二硝基烯, 叠氮离子与硝基烯进行双键加成, 硝基以 NO₂⁻ 形式消除^[4], 最后生成三唑环, 其反应历程如下:



3.2 缩合环化反应影响因素

(1) 由 2.1 关环机理可以得出,要生成硝基连三唑,首先必需得到关键中间体二硝基烯;

(2) 文献[9]表明,没有 NaN_3 时,酸性条件下,二硝基乙酸乙酯与乙醛反应生成 1,1-二硝基-2-丙烯,碱性条件下,生成 1,1-二硝基-2-丙醇,而 1,1-二硝基-2-丙醇在酸性条件下 ($\text{pH} = 1 \sim 2$) 可以进行深度的转化,生成 1,1-二硝基-2-丙烯,所以关环反应必须在酸性条件下进行;

(3) 如果体系酸性过强,加入的 NaN_3 会以 HN_3 的形式从体系中溢出,使得反应收率降低,所以开始反应时体系的酸性不宜过强。

综合以上几点,将反应分为两个阶段,第一阶段为基础反应阶段,条件为 $\text{pH} = 4$,反应时间为 3 h,反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,第二阶段为深化反应阶段,条件为 $\text{pH} = 2$,反应时间为 1.5 h,反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2.1 基础反应阶段反应液 pH 值对收率的影响

以 NaN_3 水溶液加料,时间为 3 h,考察了反应液的 pH 值对反应收率的影响,结果见表 1。

从表 1 可看出,溶液的 pH 值对反应影响较大,溶液 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 时收率最高,这是由于酸度如果过高,溶液中加入的 NaN_3 会生成 HN_3 从体系中溢出,既影响了操作环境又降低了收率,但如果在碱性环境下,二硝基烯的生成量减少,降低收率。

3.2.2 基础反应阶段反应时间对收率的影响

以 NaN_3 水溶液加料,溶液 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 条件下,考察了反应时间对收率的影响,结果见表 2。

从表 2 中可以看出,反应 3 h 时收率最高,低于 3 h 反应不充分,高于 3 h 收率不再变化。

3.2.3 NaN_3 的加料方式对反应收率的影响

考察了基础反应阶段,溶液 $\text{pH} = 4 \sim 5$,时间为 3 h, NaN_3 的加料方式对反应收率的影响,结果见表 3。

由表 3 可以看出,以 NaN_3 水溶液加料时收率最高,这是由于反应开始时,要在酸性条件下才能生成二硝基烯,但是在酸性条件下 NaN_3 如果加入过快就会生成 HN_3 从体系中溢出,从而使收率降低,以 NaN_3 水溶液加料时,可以保证 NaN_3 有足够的时间参与反应。

3.2.4 深化反应阶段时间对收率的影响

以 NaN_3 水溶液加料,溶液 $\text{pH} = 4 \sim 5$,时间为 3 h 的条件下,深化反应阶段时间对收率的影响,结果见表 4。

由表 4 可以看出,深化反应阶段的时间为 1 ~ 1.5 小时收率最高,少于 1 h 时,反应不充分,多于 1.5 h 时,副反应增加,收率反而降低。

3.3 氧化反应的最佳条件

3.3.1 反应温度对收率的影响

在时间为 1.5 h, K_2CO_3 和 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比为 1 : 2 的条件下,考察了反应温度对收率的影响,结果见表 5。

从表 5 可以看出,反应温度低时,收率较低,原因是温度低时 KMnO_4 的氧化活性相对较低,氧化能力相对较差,所以最佳温度是水相下回流温度即 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.3.2 反应时间对收率的影响

在温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, K_2CO_3 和 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比为 1 : 2 的条件下,考察了反应时间对收率的影响,结果见表 6。

表 1 基础反应阶段反应液 pH 值对收率的影响

Table 1 Effects of reaction system pH on yields in base reaction phase

pH	2	3	4-5	8
yield/%	4	10	20	2

表 2 基础反应阶段反应时间对收率的影响

Table 2 Effects of reaction time in base reaction phase on yields

reaction time/h	1	2	3	4
yield/%	5	16	20	20

表 3 NaN_3 的加料方式对反应收率的影响

Table 3 Effects of adding material method on yields

way of adding NaN_3	adding NaN_3 directly	adding NaN_3 indirectly	NaN_3 liquor
yield/%	5	12	20

表 4 深化反应阶段时间对收率的影响

Table 4 Effects of reaction time on yields in depth reaction phase

reaction time/h	0.5	1	1.5	2
yield/%	10	20	20	17

表 5 反应温度对收率的影响

Table 5 Effects of reaction temperature on yields in oxidation reaction

reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	60	80	100
yield/%	52	74	96

表 6 反应时间对收率的影响

Table 6 Effects of reaction time on yields in oxidation reaction

reaction time/min	30	60	90	120
yield/%	0	20	96	94

从表6中可以看出,反应少于1.5 h反应明显没有进行完全,收率较低,大于1.5 h,收率反而降低,所以最佳的反应时间应为1.5 h。

3.3.3 K_2CO_3 和 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比对收率的影响

在温度为100 °C,时间为1.5 h的条件下,考察了 K_2CO_3 和4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比对收率的影响,结果见表7。

表7 K_2CO_3 和 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比对收率的影响

Table 7 Effects of molar ratio of K_2CO_3 (n_1) to 4-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole (n_2) on yields

$n_1 : n_2$	1 : 4	1 : 2	1 : 1	2 : 1
yield/%	42	96	36	21

K_2CO_3 和4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的物料比与反应体系的酸碱度有关,当反应体系偏酸性或碱性过大时反应的收率较低,而在中碱性条件下收率较高,原因可能是4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑在水中的溶解度小,酸性条件下微溶于水,从而使得4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑得不到充分的氧化,而在强碱性条件下 MnO_4^- 不稳定,影响了收率,而在弱碱性条件下4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑成盐溶于水,使氧化反应比较充分,所以 K_2CO_3 和4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的最佳物料比为1:2。

4 结论

(1) 以丙二酸单乙酯为起始原料,经六步反应合成了4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(ANTZ),通过元素分析、红外、核磁等表征了其结构。

(2) 探讨了缩合环化反应的反应历程。

(3) 得出关环反应最优的反应条件是 NaN_3 为水

溶液加料,体系在pH=4~5反应3 h,然后pH=2反应1~1.5 h。

(4) 得出了最优的氧化反应条件:反应时间90 min,反应温度100 °C, K_2CO_3 和4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑的最佳物料比为1:2。

参考文献:

- [1] Seroo P. US army insensitive munitions overview. Insensitive munitions technology symposium, American Defense Preparedness Association (ADPA) [R]. Williamsburg, VA, 1992.
- [2] 李上文,赵凤起. 国外含能材料发展动态[J]. 火炸药学报(原兵工学报·火化工分册), 1997, 19(1): 63-64.
- [3] Adam S Cumming. Insensitive munitions in the United Kingdom an overview. Proc. of Insensitive Munitions Technology Symposium, ADPA [R]. Williamsburg, VA, 1994. 33-40.
- [4] Patrick Lamy & Jacky Guillien. The French National Doctrine with Regards to Less Hazardous Munitions (MURAT). Proc. of Insensitive Munitions Technology Symposium, ADPA [R]. Williamsburg, VA, 1994. 41-45.
- [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.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-230.
- [6] Finlty K T. Triazole-1,2,3 in The Chemistry of Heterocyclic Compounds [M]. 1980.
- [7] Philp F Pagoria, Gregory S Lee, Alexander R Mitchell, et al. The synthesis of amino-and nitro-substituted hetero-cycles as insensitive energetic materials [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 2001. 655-661.
- [8] Grakauskas. Method for the preparation of alkali metal salts of dinitromethane [P]. US 4,233,249 (1980).
- [9] Bargshnikov A T. Gem-dinitro compounds in organic synthesis 3: Synthesis of 4-nitro-1,2,3-triazole based on gem-dinitroethylenes [J]. *Bull Russ Acad Sci Chem Ser*, 1992(4): 958-966.

Synthesis and Characterization of 4-Amino-5-nitro-1,2,3-triazole

HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, XIONG Cun-liang

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

Abstract: By nitration of ethyl malonate, ethyl 2,2-dinitroacetate was synthesized. The condensation with acetaldehyde in presence of NaN_3 gave 4-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole. 4-Amino-5-nitro-1,2,3-triazole (ANTZ) was finally synthesized by the process of oxidation, esterifies and recombination. Their structures were confirmed by IR, NMR, DSC and elemental analysis. The best condition of oxidation reaction is 100 °C, 90 min, 1:2 ratio of K_2CO_3 to 4-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole.

Key words: organic chemistry; synthesis; gem-dinitro compound; methyl nitro triazole; 4-amino-5-nitro-1,2,3-triazole