

文章编号: 1006-9941(2013)04-0429-05

4,4'-联-1,2,4-三唑的合成、表征和晶体结构

李磊¹, 池钰², 张勇², 赵廷兴¹, 李鸿波¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以甲苯为溶剂, *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)胍二盐酸盐(**1**), 与 4-氨基-1,2,4-三唑缩合制得 4,4'-联-1,2,4-三唑(**2**, BTr), 产品经 ¹H NMR, IR, MS 和元素分析确证结构, 并成功培养出 BTr 单晶。考察了反应中溶剂、投料比、时间及温度对 BTr 产率的影响。结果表明, 缩合反应的最佳溶剂为甲苯, 最优工艺条件为 $n(\mathbf{1}) : n(4\text{-氨基-1,2,4-三唑}) = 1 : 1.2$, 时间为 8 h, 温度为 110 °C, 所得收率可达 86.4%。经 X 射线单晶衍射仪测定, BTr 单晶晶体为斜方晶系, 属 *Pnma* 空间群, 晶体学参数为: $a = 0.69712(14)$ nm, $b = 0.74045(15)$ nm, $c = 1.1156(2)$ nm, $V = 0.5759(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.570$ g · cm⁻³, $F(000) = 280$, $R_1 = 0.043$, $\omega R_2 = 0.1222$, BTr 分子中两个单三唑环在空间相互垂直, 该立体结构空间位阻小, 利于分子稳定。

关键词: 有机化学; 合成; 工艺优化; 反应机理; 晶体结构; 4,4'-联-1,2,4-三唑**中图分类号:** TJ55; O626.26**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.005

1 引言

噁、唑和呔咱类含氮杂环化合物是国内外重点研究的含能材料之一^[1-6], 多数能量特征不显著, 个别能量极高的化合物稳定性较差^[7], 如三唑类衍生物 5-硝基-3-氨基三唑 (ANTZ), 其生成焓 $\Delta_f H^\theta$ 为 344.39 kJ · mol⁻¹, 分子轨道能极差却为 3.50 eV^[8]。为满足国防、科技及工业的发展需要, 设计合成一种较为理想的含能化合物十分重要^[9]。理论研究表明 2,2',4,4'-四硝基双(1,2,4-三唑) (TNBT) 是一种较为理想的潜在含能化合物, 密度 (1.99 g · cm⁻³) 和爆速 (9.50 km · s⁻¹) 较高^[10], 目前其合成尚在探索阶段。

TNBT 的骨架结构为 4,4'-联-1,2,4-三唑 (BTr) 化合物, BTr 作为新型配体在配位化学领域中已取得令人瞩目的成就^[11-15]。BTr 的合成已有一些研究报道, Bartlett^[16] 将合成的 *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)胍二盐酸盐(**1**) 经碱化, 乙醚萃取 48 h, 升华得 *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)胍, 再与 4-氨基-1,2,4-三唑经 74 h 缩合反应制得 BTr, 该过程繁琐, 收率仅为

57.0%。Naik^[17] 将制备的 **1** 与 4-氨基-1,2,4-三唑直接进行缩合也得到 BTr, 收率为 73.0%, 该方法简化了操作步骤, 但采用毒性较大的苯作溶剂。据此, 本研究以低毒的甲苯为溶剂, 依据文献[17], 经工艺优化合成了 BTr, 收率提高至 86.4%。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二氯亚砷 (SOCl₂)、4-氨基-1,2,4-三唑、甲苯、甲醇均为分析纯, 水合胍质量分数为 80%。上述试剂均购于成都市科龙化工试剂厂。

德国 Bruker 公司 Smart APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪; 日本 Yanaco 公司 MP-500P 显微熔点仪 (温度计未校正); 瑞士 Bruker 公司 AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振波谱仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr); 美国 Agilent 公司 6110 型质谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪。

2.2 合成实验

2.2.1 *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)胍二盐酸盐(**1**) 合成

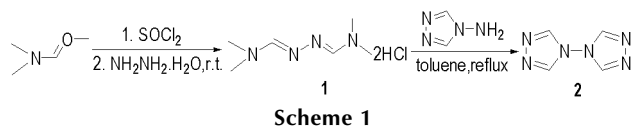
将 9.5 mL (0.133 mol) SOCl₂ 加入装有 50 mL DMF 的烧瓶中, 于 -5 °C 下搅拌 24 h, 14 mL (3.340 mol) 水合胍 (80%) 溶于 6 mL DMF 后, 缓慢滴入烧瓶中, 室温反应 48 h。抽滤, DMF (2 × 10 mL) 洗

收稿日期: 2012-09-07; 修回日期: 2012-10-12

基金项目: 国家重大专项 (00402040103); 西南科技大学研究生创新基金 (13ycjj03)

作者简介: 李磊 (1988-), 男, 硕士, 主要从事含能材料合成研究。
e-mail: lilei5894@163.com通讯联系人: 李鸿波 (1973-), 男, 教授, 主要从事含能材料合成研究。
e-mail: li-honggg@163.com

涂,真空干燥,得淡黄色固体 6.45 g,收率 91.0%,
m. p.: 252 °C(文献值^[17]: 251 °C)。



2.2.2 4,4'-联-1,2,4-三唑(2,BTr) 合成

将 3.30 g (0.0154 mol) **1** 与 1.55 g (0.0184 mol) 4-氨基-1,2,4-三唑加入到装有 20 mL 甲苯的烧瓶中,加热回流 12 h。抽滤,冷甲醇(2×5 mL)洗涤,干燥。甲醇重结晶,得白色晶体 1.77 g,收率 86.4%。m. p.: 266 °C(文献值^[16]: 268 °C)。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 9.155 (s, 4H); IR(KBr, cm⁻¹): 3101, 3082(=C—H), 1635(C=N)。MS(ESI) *m/z*: 159[M+Na]⁺, 元素分析 C₄H₄N₆(%) : 计算值(实测值) C 41.38(41.44), H 3.45(3.24), N 55.17(55.32)。

2.3 BTr 单晶的培养与结构测定

用甲醇溶解适量精制样品,室温静置,待甲醇缓慢挥发,48 h 后得到可用于晶体结构测定的无色单晶。选取尺寸 0.20 mm × 0.18 mm × 0.14 mm 单晶,在 Bruker Smart APE II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda = 0.071073$ nm),以 ω 方式扫描,在 293(2) K 温度下,在 $3.30^\circ \leq \theta \leq 27.76^\circ$, $-9 \leq h \leq 6$, $-9 \leq k \leq 9$, $-14 \leq l \leq 14$ 范围内,共收集衍射点 5371 个,其中独立衍射点 734 个 [$R_{int} = 0.0396$]。全部数据经半经验吸收等值校正,由直接法和 Fourier 合成法求解,经全矩阵最小二乘法对 F_2 进行修正。计算用 SHELXL97 程序完成^[18]。

3 结果与讨论

3.1 合成

采用甲苯为反应溶剂,考察反应物投料比、反应时间和温度对 BTr 产率的影响。结果见表 1~表 3。

从表 1 可见,在反应物投料比 $n(\mathbf{1}) : n(4\text{-氨基-1,2,4-三唑})$ 为 1 : 1.2,甲苯的回流温度(110 °C)下,随着反应时间的延长,收率均有所增加,但 8 h 后,收率增加已不明显,故选择反应时间为 8 h 时,即可获得较高的收率。

从表 2 可见,反应温度为 110 °C,反应时间 8 h 的条件下,反应物投料比为 1 : 1.2 时产率最高,而投料

比为 1 : 1.3 ~ 1 : 1.5 时,副反应有所增加,从而降低了产率。

从表 3 可见,在反应物投料比 $n(\mathbf{1}) : n(4\text{-氨基-1,2,4-三唑})$ 为 1 : 1.2,反应时间 8 h 条件下,温度升高能有效提高反应收率,当温度为 110 °C 时,以甲苯 BTr 产率最高。

以甲苯为溶剂,缩合反应的最佳工艺条件为: $n(\mathbf{1}) : n(4\text{-氨基-1,2,4-三唑}) = 1 : 1.2$,反应温度 110 °C,反应时间 8 h。在此条件下,BTr 产率可达 86.4%。

表 1 反应时间对 BTr 产率的影响

Table 1 Effect of reaction time on the yield of BTr

reaction time/h	yield/%
4	43.7
6	62.5
8	86.4
10	87.1
12	88.6

表 2 反应物投料比对 BTr 产率的影响

Table 2 Effect of molar ratio on the yield of BTr

$n(\mathbf{1}) : n(4\text{-amino-1,2,4-triazole})$	yield/%
1 : 1	64.2
1 : 1.1	74.0
1 : 1.2	86.4
1 : 1.3	83.1
1 : 1.4	74.7
1 : 1.5	68.3

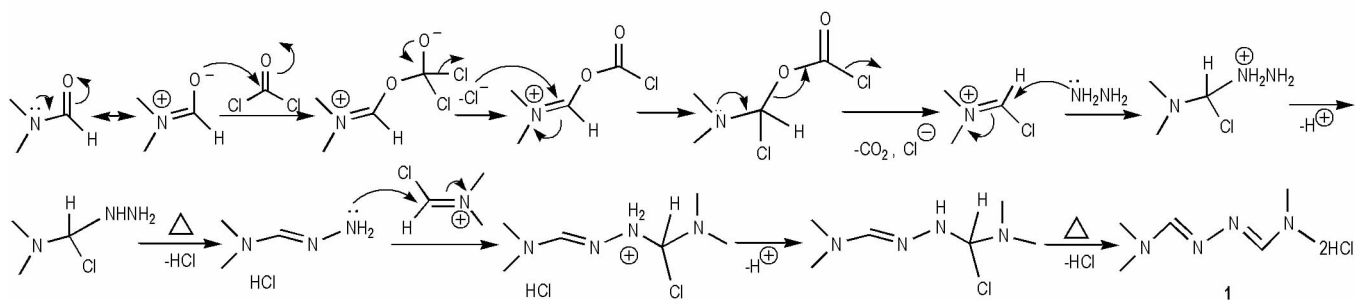
表 3 反应温度对 BTr 产率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of BTr

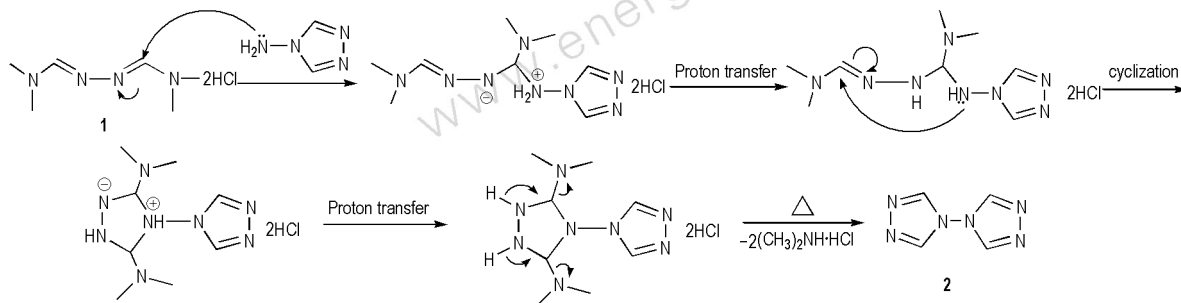
<i>T</i> /°C	yield/%
50	40.8
70	45.4
90	72.6
110	86.4

3.2 反应机理探讨

DMF 与 SOCl₂ 发生 Vilsmeier 反应生成一种亚胺盐,水合肼再与该亚胺盐发生亲核加成与消除反应得 *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)肼,其与消除的二分子氯化氢成盐得 **1** (Scheme 2)。反应中得到的 **1** 直接与 4-氨基-1,2,4-三唑通过两次缩合反应可得 BTr(**2**) (Scheme 3)。



Scheme 2



Scheme 3

3.3 晶体结构分析

分析结果表明,该晶体分子式为 $C_4H_4N_6$, 相对分子量为 136.13, 为斜方晶系, 属 $Pnma$ 空间群, 晶体学参数为: $a = 0.69712(14)$ nm, $b = 0.74045(15)$ nm, $c = 1.1156(2)$ nm, $V = 0.5759(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.570$ g · cm⁻³, $F(000) = 280$ 。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1 = 0.043$, $\omega R_2 = 0.1222$, 对于全部的数据的最终偏差因子 $R_1 = 0.0487$, $\omega R_2 = 0.1279$, 最佳拟合度 $S = 1.111$, $\omega = 1/[\sigma_2(F_0^2) + (0.0771P)^2 + 0.06P]$, $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ 。最终最大参数位移 $\Delta/\sigma_{\max} = 0.004$, $\Delta\rho_{\max} = 0.200 \times 10^{-3}$ e · nm⁻³, $\Delta\rho_{\min} = -0.232 \times 10^{-3}$ e · nm⁻³。

该晶体分子结构和分子在晶胞中的堆积分别如图 1 和图 2 所示, 选择性键长、键角和扭转角见表 4。由表 4 可见, $C(1)-N(1)-N(2)-C(2)$ 的扭转角为 0.0° , $C(2)-N(3)-N(4)-C(3)$, $C(1)-N(3)-N(4)-C(3)$, $C(2)-N(3)-N(4)-C(3)A$, $C(1)-N(3)-N(4)-C(3)A$ 扭转角分别为 $92.05(14)^\circ$, $-87.95(14)^\circ$, $-92.05(14)^\circ$, $87.95(14)^\circ$, 表明 BTr 中的两个三唑环在空间上并非处于同一平面, 形成大的共轭体系, 而是相互垂直, 由此说明这种分子构型的空间位阻最小, 结构更具稳定性。

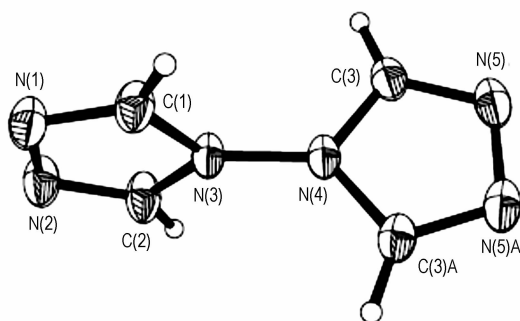


图 1 4,4'-联-1,2,4-三唑的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of 4,4'-bis-1,2,4-triazole

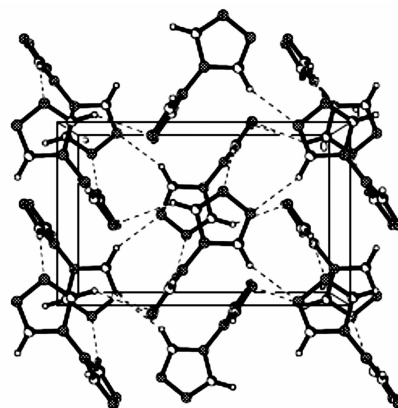


图 2 4,4'-联-1,2,4-三唑的晶胞堆积

Fig. 2 Packing diagram in a unit cell of 4,4'-bis-1,2,4-triazole

表 4 目标化合物的选择性键长、键角及扭转角

Table 4 Selected bond lengths, bond angles(°) and torsion angles(°) of the title compound

bond	length / nm	bond	length / nm
N(1)—C(1)	0.1298(2)	C(1)—H(1)	0.09300
N(2)—C(2)	0.1298(2)	N(4)—C(3)	0.1288(6)
N(3)—C(1)	0.1359(2)	N(4)—C(3)A	0.13606(14)
bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
C(1)—N(1)—N(2)	107.55(14)	N(5)—C(3)—N(4)	109.71(12)
C(2)—N(3)—C(1)	127.3(4)	N(5)—C(3)—H(3)	125.1
C(1)—N(3)—N(4)	126.46(14)	C(2)—N(2)—N(1)	107.38(14)
N(1)—C(1)—N(3)	109.47(16)	C(2)—N(3)—N(4)	127.60(14)
N(3)—C(1)—H(1)	125.3	N(3)—C(2)—H(2)	125.2
N(2)—C(2)—H(2)	125.2	N(1)—C(1)—H(1)	125.3
bond	torsion angle/(°)		
C(1)—N(1)—N(2)—C(2)	0.0		
C(2)—N(3)—N(4)—C(3)	92.05(14)		
C(1)—N(3)—N(4)—C(3)	-87.95(14)		
C(2)—N(3)—N(4)—C(3)A	-92.05(14)		
C(1)—N(3)—N(4)—C(3)A	87.95(14)		
N(3)—N(4)—C(3)—N(5)	175.12(13)		

4 结 论

(1) 阐述了有关 BTr 合成的反应机理。采用低毒的甲苯作溶剂,可有效提高反应温度,缩短反应时间。

(2) 以甲苯为溶剂,着重考察了反应投料比、温度及时间对 BTr 产率的影响,确定最佳工艺条件为 $n(\mathbf{1}) : n(4\text{-氨基-1,2,4-三唑}) = 1 : 1.2$,反应时间为 8 h,温度为 110 °C,收率提高至 86.4%。

(3) 培养出 BTr 单晶,用 X 射线单晶衍射仪测定了晶体结构,晶体为斜方晶系,属 $Pnma$ 空间群。单晶数据表明 BTr 分子中两个三唑环在空间相互垂直,该立体结构空间位阻小,有利于分子稳定。

参考文献:

- [1] 薛金强,尚丙坤,王伟,等. 四嗪类高氮分子及离子含能化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 91-99. XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, WANG Wei, et al. Research advances in tetrazine-based high-nitrogen molecular and ionic energetic compounds[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 91-99.
- [2] 李志敏,张建国,张同来,等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 639-647. LI Zhi-min, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Nitro-tetrazole and its high nitrogen-contented compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4): 639-647.
- [3] 杨利,高福磊,凡庆涛,等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含

能材料, 2009, 17(3): 374-379.

YANG Li, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.

- [4] 李战雄,唐松青,欧育湘,等. 咪唑含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59-65. LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [5] 张德雄,张衍,王琦. 咪唑系列高能密度材料的发展[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(2): 32-36. ZHANG De-xiong, ZHANG Yan, WANG Qi. Advances in high energy density matter of furazan series[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(2): 32-36.
- [6] 雷永鹏,徐松林,阳世清,等. 国外高能材料研究机构及主要研究成果概况[J]. 火工品, 2006(5): 45-50. LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing, et al. Foreign High energy materials research institutions and research overview [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2006(5): 45-50.
- [7] 阳世清,徐松林,雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-484. YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484.
- [8] 雷锋斌,朱佳平,曹端林. 硝基三唑类衍生物的结构和爆轰性能的理论研究[J]. 兵工学报, 2011, 32(1): 8-16. LEI Feng-bin, ZHU Jia-ping, CAO Duan-lin. Theoretical research on structures and detonation performance for nitro derivatives of triazole[J]. *Acta Aamamentar II*, 2011, 32(1): 8-16.
- [9] 张德雄,张衍,王伟平,等. 高能密度材料(HEDM)研究开发现状及展望[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 284-288. ZHANG De-xiong, ZHANG Yan, WANG Wei-ping, et al. Present and status and prospects of high energy density materials[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 284-288.
- [10] Coburn M D, Harris B W, Hayden H H, et al. Reduction of nitric oxide with ammonia on alumina-and titania-supported metal oxide catalysts[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1986, 25(2): 68-72.
- [11] WANG Xin-yi, WANG Lu, WANG Zhe-ming, et al. Coexistence of spin-canting, metamagnetism, and spin-flop in a (4,4) layered manganese azide polymer[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(25): 6369-6380.
- [12] HUANG Yong-quan, ZHAO Xiao-qing, SHI Wei, et al. Anions-directed metal-mediated assemblies of coordination polymers based on the bis(4,4'-bi-1,2,4-triazole) ligand[J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(10): 3652-3660.
- [13] Gover E V, Lysenko A B, Domasevitch K V. Zinc(II) and cadmium(II) chloride complexes with 4,4'-bi-1,2,4-triazole[J]. *Acta Crystallographica (C)*, 2008, 64(5): 201-204.
- [14] Legrand V, Pillet S, Carbonera C, et al. Optical, magnetic and structural properties of the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the light-induced and thermally quenched metastable states[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(36): 5693-5706.
- [15] HUANG Yong-quan, CHENG Peng. Crystal structure, TGA and magnetic properties of a novel 2D coordination polymer $[\text{Mn}_2(\text{btr})(\mu\text{-ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(1): 66-68.

- [16] Bartlett R K, Humphrey I R. Transaminations of *N,N*-dimethylformamide azine [J]. *Journal of Chemical Society (C)*, 1967: 1664–1667.
- [17] Naik A D, Marchand-Brynaert J, Garcia Y. A simplified approach to *N*- and *N,N'*-Linked 1,2,4-triazoles by transamination [J]. *Synthesis*, 2008, 39(22): 149–154.
- [18] Sheldrick, G M. SHELXS-97, Program for X-ray crystal structure solution [M]. Göttingen University, Germany, 1997. Sheldrick, G M. SHELXS-97, Program for X-ray crystal structure refinement [M]. Göttingen University, Germany, 1997.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of 4,4'-Bis-1,2,4-triazole

LI Lei¹, CHI Yu², ZHANG Yong², ZHAO Ting-xing¹, LI Hong-bo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 4,4'-Bis-1,2,4-triazole (**2**, BTr) was synthesized from *N,N*-dimethylformamide azine dihydrochloride (**1**) and 4-amino-1,2,4-triazole in toluene as solvent. The structure of BTr was characterized by ¹H NMR, IR, MS and element analysis. The single crystal of BTr was also cultivated successfully and determined by a X-ray single crystal diffractometer. The effect of reaction solvent, molar ratio, time and temperature on the yield of BTr were investigated. Results show that using toluene as reaction solvent, the optimal conditions of preparation are as follow: molar ratio of **1** to 4-amino-1,2,4-triazole 1 : 1.2, time 8 h, temperature 110 °C, the yield is 86.4%. And the crystal of title compound is orthorhombic system, space group *Pnma* with crystal parameters of $a = 0.69712(14)$ nm, $b = 0.74045(15)$ nm, $c = 1.1156(2)$ nm, $V = 0.5759(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.570$ g · cm⁻³, $F(000) = 280$, $R_1 = 0.043$, $\omega R_2 = 0.1222$. The two triazole rings in BTr are vertical to each other, and that should be beneficial to the stability of the molecule due to the least steric hindrance.

Key words: organic chemistry; synthesis; process optimization; reaction mechanism; crystal structure; 4,4'-bis-1,2,4-triazole

CLC number: TJ55; O626.26

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.005