

文章编号: 1006-9941(2014)02-0182-04

1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的合成工艺改进及性能

贺云^{1,2}, 范桂娟², 张光全², 黄明², 刘玉存¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 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 3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料合成出中间体 3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT)钠盐(I), 用 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)胺化 I, 得到了目标物 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(ADNT), 收率 66%。采用红外、核磁、质谱及元素分析表征了 ADNT 的结构。确定了较佳的反应条件: 室温, 摩尔比 $n(\text{DNT-Na}^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$, 反应时间 12 h。采用差示扫描量热法研究了 ADNT 的热性能, 其熔点为 128.7 °C, 分解峰温为 225.8 °C。按 GJB772-1997 测试 ADNT 的撞击感度为 H_{50} 大于 112 cm (落锤 2 kg), 表明 ADNT 为性能良好的低感炸药。

关键词: 有机化学; 合成; 胺化反应; 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(ADNT); 热分解

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.011

1 引言

三唑类含能化合物具有高致密性、高生成焓以及环境友好等特点, 是炸药领域的研究热点^[1-3]。3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT)作为一种高能炸药, 理论计算其密度 $1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速 $8.26 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 30.56 GPa , 但由于其感度较高、酸性较强 ($\text{p}K_a = -0.66$), 而限制了应用^[4]。然而 DNT 结构中 1 位 N 易发生亲核取代反应。因此, 可通过胺化反应引入 $-\text{NH}_2$ 达到降低目标化合物酸性并促使目标物结构中的 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NO}_2$ 形成氢键, 降低感度、改善热性能的目的。

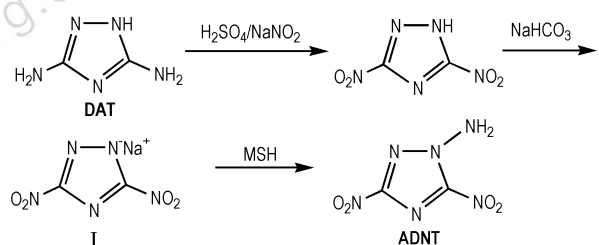
目前常见的胺化试剂有羟胺、O-磺酰羟胺、2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)、对甲基苯磺酰羟胺(TSH)等。其中羟胺、O-磺酰羟胺反应活性较低, 常用于富电子氮杂环化合物的胺化^[5-6]; MSH、TSH 等反应活性较高, 多用于含缺电子基团氮杂环化合物的氮胺化^[7-8]。2012 年, Thomas M K^[5] 采用 TSH 胺化 3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐(DNTA)合成了 ADNT, 并计算其密度为 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速 $8.981 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 38.2 GPa ;

实测撞击感度 30 J(BAM)、摩擦感度 240 N(BAM)。但该路线采用的胺化试剂 TSH 不稳定, 干燥状态下很容易分解, 不易储存; 前体 DNTA 的制备操作过程也较繁琐^[9-10]。针对上述问题, 本研究采用 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)为原料, 合成出 DNT 钠盐, 再以稳定性较好的 MSH 为胺化试剂, 胺化得到 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(ADNT)。

2 实验部分

2.1 合成路线

ADNT 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.2 试剂与仪器

试剂: MSH(自制), 3,5-二氨基-1,2,4-三唑、亚硝酸钠、碳酸氢钠、丙酮、乙腈、乙酸乙酯均为分析纯。

仪器: 瑞士 Büchi B-545 熔点仪; 瑞士 AV II-400 MHz 核磁共振仪, TMS 为内标; 美国 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 日本 GCMS-QP2010 Plus 质谱仪。

收稿日期: 2013-10-25; 修回日期: 2013-12-25

基金项目: 国家重大基础研究项目(00402040103-2)

作者简介: 贺云(1987-), 男, 研究生, 主要从事不敏感含能材料合成研究。e-mail: a.198772@163.com

通信联系人: 黄明(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成与结晶研究。e-mail: jy_hm@163.com

2.3 实验步骤

2.3.1 3,5-二硝基-1,2,4-三唑钠盐 I 的制备^[10]

三口瓶中加入 30 mL NaNO_2 (26 g, 0.38 mol) 的水溶液,然后缓慢滴加预制的 4 g (0.04 mol) DAT 与 134 mL ($0.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) H_2SO_4 的混合溶液,反应温度控制在 $-10 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$,滴加时间视反应剧烈程度而定,一般为 1~2 h,反应过程中有大量气泡产生,反应体系不封闭。滴加完毕,缓慢升温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,继续反应 1 h 后冷却。加入 13 mL ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) H_2SO_4 酸化和 2 g 尿素猝灭反应,再用活性炭脱色 0.5 h 得到浅黄色溶液,过滤,滤液用碳酸氢钠调至中性,然后减压蒸馏,用丙酮洗涤,过滤,收集滤液,蒸馏除去溶剂,得到淡黄色固体 5.2 g,收率 72%, m. p. $137 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1569 ($-\text{NO}_2$), 1508, 1339, 1321, 1276, 1170, 1049, 830。元素分析 (%) $\text{C}_2\text{N}_5\text{NaO}_4$, 计算值(实测值): C 13.27 (12.87), N 38.68 (38.27)。

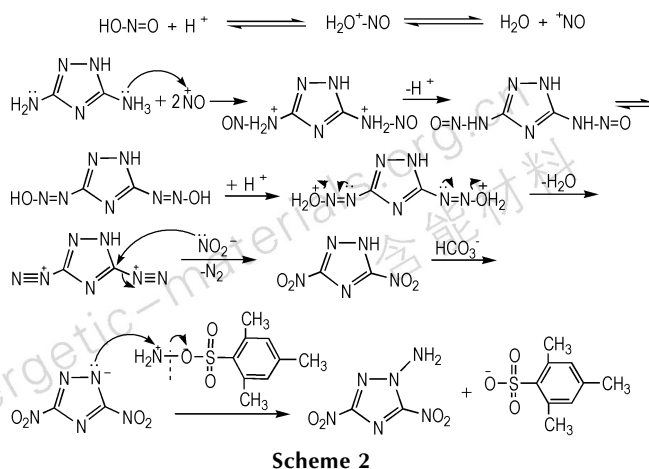
2.3.2 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的制备 (ADNT)

三口瓶中加入 1.81 g (0.01 mol) 3,5-二硝基-1,2,4-三唑钠盐与 100 mL 乙腈,搅拌溶解,逐滴加入预先配制好的 MSH (3.22 g, 0.015 mol) 的乙腈 (10 mL) 溶液,室温反应 12 h。减压蒸馏,用乙酸乙酯洗涤,过滤,滤液浓缩,静置至固体析出,用丙酮重结晶,得到 1.15 g 淡黄色固体,收率 66%, m. p. $116 \sim 118 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.35 ($-\text{NH}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 153.27 (s 1C), 146.0 (s 1C); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3334 ($-\text{NH}_2$), 3278, 1593, 1566 ($-\text{NO}_2$), 1515, 1426, 1342, 1322, 1133, 859。ESI (m/z): 173.03 (M^-)。元素分析 (%) $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_4$, 计算值(实测值): C 13.8 (13.49), H 1.16 (1.18), N 48.28 (48.33)。

3 结果与讨论

3.1 反应机理探讨

反应首先是 3,5-二氨基-1,2,4-三唑结构中的一 NH_2 与亚硝酸盐在酸性作用下,发生重氮化反应,生成 $\text{R}-\text{N}_2^+$,然后在酸性条件下加热,重氮盐被过量的 NO_2^- 取代,释放氮气,生成 DNT,见 Scheme 2。胺化反应属于双分子亲核取代反应,DNT 在 HCO_3^- 作用下形成 DNT 负离子,随后该负离子进攻 MSH 中缺电子的氮原子,随着反应进行,DNT 负离子与 $-\text{NH}_2$ 结合形成 ADNT。



3.2 胺化反应影响因素

3.2.1 反应时间对反应的影响

在投料比 $n(\text{DNT}-\text{Na}^+) : n(\text{MSH})$ 为 1 : 1、室温条件下,考察了反应时间对 ADNT 收率的影响,结果见表 1。从表 1 中可以看出,当反应时间 12 h,收率较高,达到 58%。随着反应时间延长,发现收率无明显提高,因此,较适宜的反应时间为 12 h。

表 1 反应时间对 ADNT 收率的影响

Table 1 Effect of the reaction time on the yield of ADNT

reaction time/h	yield/%
6	30
8	44
10	52
12	58
14	57

3.2.2 投料比对反应的影响

室温条件下,反应时间 12 h,考察了 MSH 用量对 ADNT 收率的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,当 $n(\text{DNT}-\text{Na}^+) : n(\text{MSH})$ 为 1 : 1.5 时,收率最高,达到 66%。分析认为,由于 MSH 在室温条件下会有少量分解,且随着反应时间延长,分解量会进一步增加。因此,反应体系需要加入过量的 MSH,故 $n(\text{DNT}-\text{Na}^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$ 最优。

表 2 物料比对 ADNT 收率的影响

Table 2 Effect of the materials ratio on the yield of ADNT

$n(\text{DNT}-\text{Na}^+) : n(\text{MSH})$	yield/%
1 : 1	58
1 : 1.2	61
1 : 1.5	66
1 : 2	60

3.3 ADNT 的热性能

在 N_2 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度为 $50 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下获得了 ADNT、DNT 的差示扫描量热 (DSC) 曲线 (图 1), 曲线中“+”方向表示吸热,“-”方向表示放热。从图 1 可以看出,ADNT 在 $128.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 有吸热峰,表明其熔点为 $128.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $171 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间有放热峰,峰顶温度为 $225.8 \text{ }^\circ\text{C}$,与 DNT 的分解峰顶温度 $202.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 相比,提高了 $23 \text{ }^\circ\text{C}$,表明 ADNT 的热稳定性要优于 DNT。

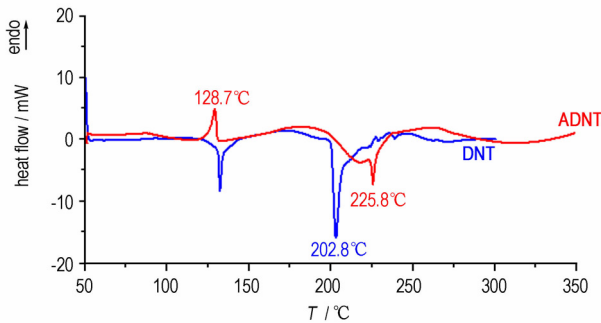


图 1 ADNT 与 DNT 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of ADNT and DNT

3.4 ADNT 的撞击感度

根据 GJB772-1997 中的方法 601.2, 测试 ADNT 的撞击感度, 测试条件为落锤 2 kg, 样品 30 mg, 环境温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 环境湿度 72%, 结果见表 3。由表 3 可以看出,ADNT 安全性能明显优于 DNTA 及 RDX, 与 LLM-105 相当, 表明 ADNT 是一种性能较好的低感炸药。

表 3 ADNT 与其它炸药撞击感度对比

Table 3 Comparison of impact sensitivity of ADNT with other explosives

compound	H_{50} / cm
ADNT	>112
DNTA ^[11]	59
RDX ^[12]	38
LLM-105 ^[12]	117

4 结 论

(1) 采用 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺 (MSH) 胺化 3,5-二硝基-1,2,4-三唑钠盐, 得到了目标物 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑 (ADNT), 收率 66%。ADNT

的较佳合成条件: 室温, $n(\text{DNT-Na}^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$, 反应时间 12 h。

(2) 采用 DSC 研究了 ADNT 的热分解性能, 其熔点为 $128.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温为 $225.8 \text{ }^\circ\text{C}$; 实测 ADNT 的撞击感度 (H_{50}) 大于 112 cm (落锤 2 kg)。表明 ADNT 是一种性能较好的低感炸药。

参考文献:

- [1] Rajendra P S, Hai xiang Gao, Dayal T M. Nitrogen-rich heterocycles[J]. *Struct Bond*, 2007, 125: 35-83.
- [2] Alexander A D, Thomas M K, Franz A M, et al. Nitraminoazoles based on ANTA-A comprehensive study of structural and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2012: 2429-2443.
- [3] 李加荣. 唑系含能化合物的特征[J]. 火炸药学报, 1998(1): 56-57.
Li Jia-rong. Properties of azoles energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998(1): 56-57.
- [4] 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 Armamentarii*, 2011, 32(1): 8-16.
- [5] Thomas M K, Piercey D G, Stierstorfer J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41: 9451-9459.
- [6] Salazar L, Espada M, Avendano C. N-amination of 3-amino-1,2,4-triazole with hydroxylamine-O-sulfonic acid: Synthesis of 1,5-diamino-1,2,4-triazole[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1990, 27: 1109-1110.
- [7] Raja D, Paritosh R D, Reddy D, et al. Synthesis of N-amino and N-nitramino-nitroimidazoles[J]. *Tetrahedron letters*, 2010, 51: 399-401.
- [8] Ping Yin, Qinghua Zhang, Jiaheng Zhang, et al. N-trinitroethyl-amino functionalization of nitro midazoles: a new strategy for high performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(1): 7500-7510.
- [9] 熊存良, 贾思媛, 王锡杰, 等. 3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐的合成与萃取过程研究[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(2): 64-66.
XIONG Cun-liang, JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, et al. Synthesis and extraction of ammonium salt of 3,5-dinitro-1,2,4-triazole [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2008, 38(2): 64-66.
- [10] 杨克明, 曹端林, 李永祥, 等. 3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐的制备[J]. 天津化工, 2011, 25(1): 18-19, 22.
YANG Ke-ming, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Preparation of 3,5-dinitro-1,2,4-triazole salt [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2011, 25(1): 18-19, 22.
- [11] Mary M S, Michael D C. Ammonium nitrate explosive systems: United States Patent, No 84026 [P], 1979.
- [12] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.

Synthesis Improvement and Properties of 1-Amino-3,5-dinitro -1,2,4-triazole

HE Yun^{1,2}, FAN Gui-juan², ZHANG Guang-quan², HUANG Ming², LIU Yu-cun¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 1-Amino-3,5-dinitro -1,2,4-triazole (ADNT) was synthesized by amination of the sodium salt of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DNT- Na^+) with mesitylene sulfonyl hydroxylamine (MSH) with yield of 66%, in which the DNT- Na^+ was obtained from 3,5-diamino-1,2,4-triazole. The structure of ADNT was characterized by IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis, the thermal behavior was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The factors effecting amination were investigated as well. Results show that the optimum reaction conditions are the molar ratio DNT- Na^+ to MSH is 1 : 1.5, reaction time 12 h at room temperature. The melting and decomposition temperatures are 128.7, 225.8 $^\circ\text{C}$, respectively, and the impact sensitivity (H_{50}) with 2 kg drop weigh is beyond 112cm, which showing ADNT is an energetic insensitive explosive with good comprehensive performance.

Key words: organic chemistry; synthesis, amination; 1-amino-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (ADNT); thermal decomposition

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.011



更正

因本人疏忽,发表在《含能材料》2014年第1期《B炸药在弹丸侵彻作用下的易损性》一文中,数值仿真部分采用“ANSYS/LS-DYNA”软件应为“ANSYS/AUTODYN”软件,特此更正,同时向提出问题的读者表示感谢。

席 鹏