

文章编号: 1006-9941(2014)01-0012-05

2-甲基-4,5-二硝基三唑-1-氧化物的合成与表征

杨威, 尉涛, 王晓峰, 王伯周, 李亚南, 王友兵

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以乙二醛、甲基胍和盐酸羟胺为起始原料, 经缩合、脲化, 生成的中间体不经分离直接加入硫酸铜-吡啶-水体系, 缩合环化得到 2-甲基三唑-1-氧化物(MTO)。并用硝磺混酸硝化合成出 2-甲基-4,5-二硝基三唑-1-氧化物(DNMTO), 由文献报道的 4 步反应缩减为 2 步, 总收率 16%, 纯度 99%。对采用红外光谱、核磁、质谱以及元素分析等对 MTO 和 DNMTO 进行了结构表征。确定了缩合环化反应与硝化反应最佳反应条件为 100 °C, 反应 0.5 h。在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平上对 DNMTO 的结构进行了优化, 获得稳定的几何构型、键级, 并得出温度对热力学性能影响的关系式。结果表明: 热能、热容、熵均随温度的升高而增大。

关键词: 有机化学; 2-甲基-4,5-二硝基三唑-1-氧化物; 合成; 表征; 量化计算

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.003

1 引言

近年来, 钝感炸药作为提高武器系统在战场存活能力的重要角色成为业界研究的一个重要部分。不敏感单质炸药也已成为炸药合成领域重要的研究方向之一^[1]。

连三唑类富氮化合物可广泛应用于发射药、固体推进剂, 也可作为合成药物、染料、农业杀虫剂的中间体, 受到各国的重视^[2-6]。2-甲基-4,5-二硝基三唑-1-氧化物(DNMTO)作为一种新型的三唑类化合物, 有良好的物理性能和安全性能, 密度 $1.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速 $8900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7], 是一种较为理想的新型不敏感高能炸药候选物, 具有广阔的应用前景。

国外报道的 DNMTO 合成方法^[7], 是以乙二醛为原料, 经缩合、脲化、缩合环化、硝化四步得到 DNMTO, 总收率仅为 10% 左右, 该法存在反应步骤多, 总收率低等不足。针对该合成路线的缺点, 本研究对其合成路线进行了改进, 以乙二醛为起始原料, 与甲基胍和盐酸羟胺反应, 经缩合、脲化, 生成的中间体不经分离, 直接加入硫酸铜-吡啶-水催化体系, 经缩合环化, 一步法合成 2-甲基三唑-1-氧化物(MTO), 再经硝化反应在国内首次合成目标化合物 DNMTO。此方法简化了反应过程(2 步), 缩短了反应周期, 提高了收率

(总收率 16%)。同时, 还通过量子化学的方法阐明了 DNMTO 的几何构型、键级及热力学性质。

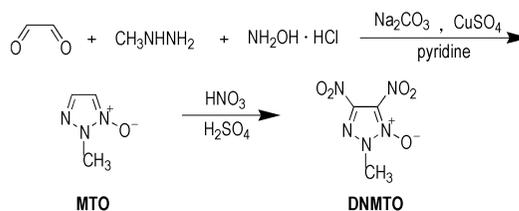
2 实验

2.1 试剂及仪器

乙二醛、硫酸铜、甲基胍、吡啶、盐酸羟胺、碳酸钠均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 亚硝酸钠, 分析纯, 天津市纵横兴工贸有限公司; 浓硫酸(>98%)、浓硝酸(>99%)均为工业级, 西安福晨化学试剂有限公司。

ZF-II 型三用紫外光谱仪, 上海市安亭电子仪器厂; NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXE-MENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法), 日本岛津公司; Q-200 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; TA 2950 热重仪, 美国 Nicolet 公司; X-6 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司。

2.2 反应路线



Scheme 1

收稿日期: 2012-10-09; 修回日期: 2013-04-16

基金项目: 总装备部预先研究项目(513051202)

作者简介: 杨威(1983-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事含能材料及功能材料合成研究。e-mail: ywei-2002@163.com

2.3 MTO 的合成

向装有搅拌子、温度计和回流设备的 100 mL 四口瓶中加入 14 mL、8% 的乙二醛溶液 (0.02 mol), 将 1.4 g (0.02 mol) 盐酸羟胺与 2.2 g (0.021 mol) 碳酸钠混合完全, 迅速加入乙二醛溶液中, 待固体完全溶解, 加入甲基胍的甲醇溶液 (0.02 mol 甲基胍溶于 8 mL 甲醇), 搅拌 0.5 h 后, 直接将反应混合物加入硫酸铜 (20 g)、吡啶 (20 mL)、水 (200 mL) 的回流体系, 加热至回流, 反应 0.5 h, 降温至 20 °C, 2 mol · L⁻¹ 硫酸调体系 pH 至 3。过滤、乙醚洗涤、二氯甲烷萃取, 萃取液用氢氧化钠溶液洗涤两次, MgSO₄ 干燥, 蒸馏后得粗品 0.46 g, 重结晶 (乙酸乙酯 : 环己烷 = 1 : 2) 后, 得淡黄色固体 0.4 g, m. p. 82 ~ 83 °C, 收率 20%, 纯度 > 99% (HPLC)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆/TMS) δ: 7.47 (1H, s, C₄H), 7.66 (1H, s, C₅H); IR (KBr, cm⁻¹) ν: 3027, 1372 (—CH₃); 1556, 1446, 1463 (triazole); 902 (N—O); Anal. calcd for C₃H₅N₃O: C 36.36, H 5.05, N 42.42; Found: C 36.19, H 5.27, N 42.59。

2.4 DNMTO 的合成

25 mL 三口瓶, 加装搅拌、温度计及冷凝器。20 °C 以下, 将 0.1 g MTO 加入到硝硫混酸中, 升温至 100 °C, 回流反应 0.5 h, 反应完毕, 降温, 加水, 二氯甲烷萃取, K₂CO₃ 干燥, 蒸馏得粗品 0.18 g, m. p. 128 ~ 129 °C, 氯仿重结晶, 得黄色粉末状固体 0.15 g, 收率 80%, 纯度 > 99% (HPLC), m. p. 131 ~ 132 °C, 总收率 16% (以乙二醛为起始物)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆/TMS) δ: 4.16 (3H, s, CH₃); IR (KBr, cm⁻¹) ν: 2957, 1374 (—CH₃); 1573, 1437 (triazole); 890 (N—O); 1556, 1343 (—NO₂); Anal. calcd for C₃H₃N₅O₅: C 19.05, H 1.59, N 37.04; Found: C 19.24, H 1.71, N 37.22; MS *m/z*: 189 (M⁺), 173 (M - O), 143 (M - NO₂)。

2.5 计算方法和原理

用 Gaussian 09^[8] 程序, 对 DNMTO 作 B3LYP/ aug-cc-pVDZ 几何全优化计算, 求得势能面上极小值, 振动分析无虚频。

3 结果与讨论

3.1 反应条件优化

3.1.1 温度与时间对缩合环化反应的影响

在 *n*(乙二醛) : *n*(盐酸羟胺) : *n*(甲基胍) =

1 : 1 : 1 (0.02 mol), 硫酸铜 20 g, 反应时间 0.5 h 的条件下, 研究了温度对缩合反应的影响, 实验结果见表 1。从表 1 可见, 60 °C 以下时, 缩合反应难以进行, 随着反应温度的升高, 收率逐渐提高, 纯度也有所提高, 当达到回流温度 (100 °C) 时, 收率达到 20%, 纯度达 99.5%, 因此, 适宜反应温度为 100 °C。

表 1 反应温度对 MTO 收率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on yield of MTO

| <i>T</i> /°C | yield/% | purity/% |
|--------------|---------|----------|
| 40 | — | — |
| 50 | — | — |
| 60 | 3 | 98.3 |
| 70 | 8 | 99 |
| 80 | 10 | 99 |
| 90 | 15 | 99.4 |
| 100 | 20 | 99.5 |

在确定适宜反应温度基础上, 研究不同反应时间对缩合环化反应的影响 (反应温度均为 100 °C), 实验结果见表 2。由表 2 可以看出, 随着反应时间的延长, 收率逐渐增加, 当反应时间为 0.5 h 时, 收率较高, 继续延长反应时间, 收率不再增加。由此确定适宜反应时间为 0.5 h。

表 2 反应时间对 MTO 收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on yield of MTO

| <i>t</i> /h | yield/% | purity/% |
|-------------|---------|----------|
| 0.1 | 8 | 98 |
| 0.3 | 15 | 99 |
| 0.5 | 20 | 99 |
| 1 | 19.8 | 99 |
| 1.5 | 19.5 | 99 |

3.1.2 温度与时间对硝化反应的影响

反应温度是硝化反应的主要影响因素, 研究了反应温度对硝化合成 DNMTO 收率的影响 (反应时间均为 0.5 h), 实验结果见表 3。由表 3 可以看出, 40 °C 以下时, 硝化反应难以进行, 且纯度不高; 随着反应温度的升高, 收率逐渐提高, 当达到硝硫混酸回流温度 (100 °C), 收率达到 80%, 再升高温度, 收率反而下降, 因此, 适宜反应温度为 100 °C。分析认为, DNMTO 的合成反应的实质是 NO₂⁺ 对三唑环上碳原子的硝化。反应前, 三唑环存在大 π 键。当 NO₂⁺ 的

亲电氮原子深入到 π 电子运动空间(如图 1 中 1、2 碳原子之间)时,因 NO_2^+ 的亲电子作用,增强了 1、2 碳原子范围内相应电子的定位效应, NO_2^+ 能够沿着电子系统稍有移动,最后停留在能量有利的位置上,而生成 Π -络合物。所以,单硝基产物较易生成, NO_2^+ 与三唑环进一步作用较为困难,需较高温度才能反应,温度过高,产物部分分解,收率降低。

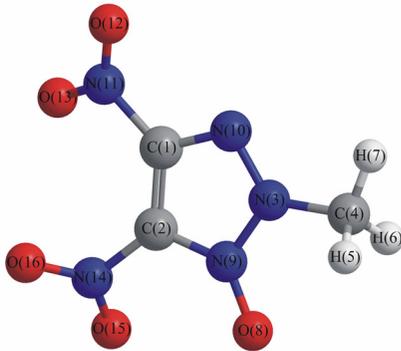


图 1 DNMT0 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化后的结构

Fig. 1 Geometric configuration of DNMT0 optimized at B3LYP/aug-cc-pVDZ level

反应温度为 100 °C 时,研究不同反应时间对硝化反应的影响,实验结果见表 4。由表 4 可以看出,随着反应时间的延长,收率逐渐增加,当反应时间为 0.5 h 时,收率较高,继续延长反应时间,收率降低,纯度下降。分析认为:硝化反应是可逆反应,随着反应时间的增加,平衡逆向移动,产物部分分解,收率降低。由此确定适宜反应时间为 0.5 h。

表 5 DNMT0 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化后的几何参数

Table 5 Geometric parameters of DNMT0 optimized at B3LYP/aug-cc-pVDZ level

| bond | length/nm | bond | angle/(°) | bond | dihedral angle/(°) |
|-------------|-----------|-------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| C(1)—C(2) | 0.141 | C(2)—C(1)—N(10) | 111.395 | C(2)—C(1)—N(10)—N(3) | -0.510 |
| C(2)—N(9) | 0.138 | C(1)—N(10)—N(3) | 105.086 | C(1)—N(10)—N(3)—N(9) | 0.615 |
| N(9)—N(3) | 0.140 | N(10)—N(3)—N(9) | 112.264 | N(10)—N(3)—N(9)—C(2) | -0.481 |
| N(3)—N(10) | 0.135 | N(3)—N(9)—C(2) | 105.028 | N(3)—N(9)—C(2)—C(1) | 0.146 |
| N(10)—C(1) | 0.134 | N(9)—C(2)—C(1) | 106.223 | C(1)—N(10)—N(3)—C(4) | 179.972 |
| C(1)—N(11) | 0.145 | N(3)—N(9)—O(8) | 121.971 | N(10)—N(3)—N(9)—O(8) | -178.864 |
| C(2)—N(14) | 0.143 | N(10)—C(1)—N(11) | 119.323 | N(3)—N(10)—C(1)—N(11) | -176.190 |
| N(9)—O(8) | 0.127 | C(1)—C(2)—N(14) | 131.533 | N(10)—C(1)—N(11)—O(12) | -33.970 |
| N(3)—C(4) | 0.146 | N(10)—N(3)—C(4) | 126.564 | | |
| N(11)—O(12) | 0.126 | C(1)—N(11)—O(12) | 117.219 | | |
| C(4)—H(5) | 0.109 | O(12)—N(11)—O(13) | 126.343 | | |

表 3 反应温度对 DNMT0 收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on yield of DNMT0

| T/°C | yield/% | purity/% |
|------|---------|----------|
| 20 | 3 | 92 |
| 40 | 7 | 95 |
| 50 | 25 | 98 |
| 60 | 30 | 98 |
| 70 | 50 | 99 |
| 80 | 58 | 98 |
| 90 | 70 | 99 |
| 100 | 80 | 99 |
| 110 | 75 | 99 |

表 4 反应时间对 DNMT0 收率的影响

Table 4 Effect of reaction time on yield of DNMT0

| t/h | yield/% | purity/% |
|-----|---------|----------|
| 0.2 | 45 | 98 |
| 0.5 | 80 | 99 |
| 0.8 | 76 | 98.5 |
| 1 | 75 | 98 |
| 1.5 | 73 | 98 |

3.2 量子化学部分

3.2.1 几何构型

DNMT0 在几何优化后的构型及原子编号见图 1,键长、键角、二面角数据见表 5,对优化后的几何构型进行振动分析,所得频率均为正值,表明所得构型为势能面上极小点,即相对稳定结构。从表 5 可以看出,由于共轭体系的形成,环上的 C—C、C—N 及 N—N 键长(0.134 ~ 0.141 nm)比标准的双键(0.122 nm)长,比标准的单键(0.146 nm)短,趋于平均化。

3.2.2 原子电荷

DNMTO 各原子的净电荷列于表 6。由表 6 可以看出：三唑环上与硝基相连的 C(1)、C(2) 原子带有较多的正电荷，这是由于 N 原子的较强电负性所致。三唑环上与甲基相连的 N(3) 原子带有较多的负电荷，这是由于甲基供电子效应所致。

表 6 DNMTO 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化后的原子电荷

Table 6 Atomic charges of DNMTO optimized at B3LYP/aug-cc-pVDZ level a. u.

| atom | charge | atom | charge |
|-------|--------|-------|--------|
| C(1) | 0.377 | C(2) | 0.441 |
| N(3) | -0.159 | C(4) | 0.162 |
| H(5) | 0.075 | H(6) | 0.096 |
| H(7) | 0.091 | O(8) | -0.419 |
| N(9) | 0.123 | N(10) | -0.139 |
| N(11) | 0.259 | O(12) | -0.306 |
| O(13) | -0.290 | N(14) | 0.253 |
| O(15) | -0.279 | O(16) | -0.304 |

3.2.3 键级

键级的大小对于判断分子中键的强弱起着非常重要的作用。DNMTO 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 几何优化后的自然键轨道 (NBO) 分析所得键级见表 7。从表 7 可以看出：DNMTO 结构中，N(3)—N(9) 键级最小，说明该键易于断裂。

3.2.4 热力学性质

DNMTO 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 几何优化后求得 273 ~ 1000 K 温度范围的标准热力学函数与温度关系曲线见图 2。从图 2 可以看出，所有热力学函数值在 273 ~ 1000 K 范围内均随温度的升高而增加，这是由于在高温时原子振动加剧所致。对 DNMTO 不同温度下的热力学性质与温度进行关联，得到 273 ~ 1000 K 温度范围内的热能 ($E_{t,m}$)、热容 ($C_{p,m}$)、熵 (S_m) 与温度 (T) 函数关系分别为

$$E_{t,m} = 0.00004 T^2 + 0.0401 T + 76.34$$

$$C_{p,m} = -0.0001 T^2 + 0.2067 T + 10.819$$

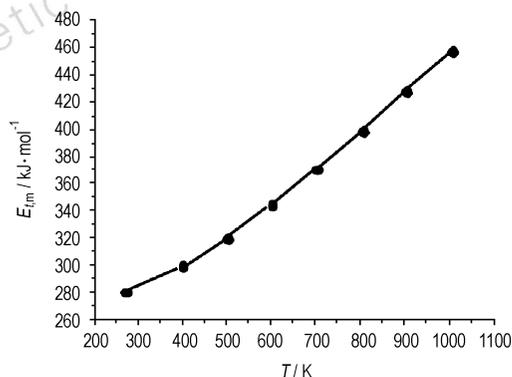
$$S_m = -0.00006 T^2 + 0.2257 T + 69.566$$

相关系数分别为 0.9999, 0.9998 和 1。另外，还可以得出 $dC_{p,m}/dT = 0.2067 - 0.0001 T$ ，显然，在 273 ~ 1000 K 范围内温度越高， $C_{p,m}$ 随温度的变化越来越慢。上述各表达式和热力学量对深入研究 DNMTO 的其它热力学性质及进一步研究其爆炸性质有一定帮助。

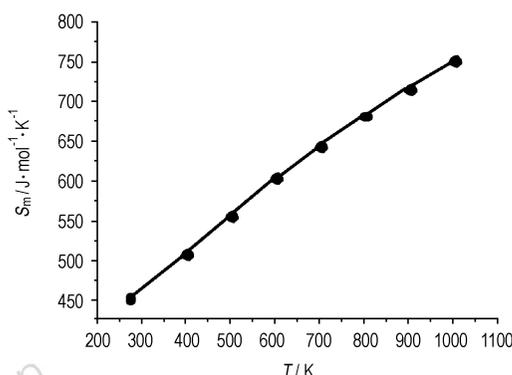
表 7 DNMTO 经 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化后的键级

Table 7 Bond order of DNMTO after optimized

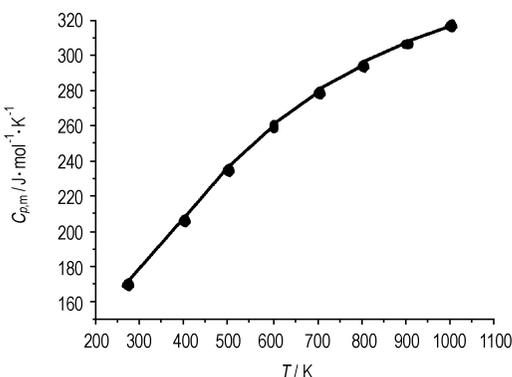
| bond | bond order | bond | bond order |
|------------|------------|------------|------------|
| C(1)—C(2) | 0.976 | C(1)—N(10) | 1.720 |
| C(1)—N(11) | 0.949 | N(3)—N(9) | 0.946 |
| N(3)—N(10) | 0.982 | C(2)—N(14) | 0.954 |
| N(9)—O(8) | 0.990 | C(4)—N(3) | 0.987 |



a. $E_{t,m}-T$



b. S_m-T



c. $C_{p,m}-T$

图 2 DNMTO 热力学性质与温度关系

Fig. 2 Relationships between DNMTO thermodynamics properties and temperature

4 结 论

以乙二醛为起始物,与甲基肼和盐酸羟胺反应,经缩合、脲化,生成中间的中间体不经分离,直接加入硫酸铜-吡啶-水催化体系,经缩合环化,一步法合成 2-甲基三唑-1-氧化物(MTO),再经硝化反应在国内首次合成目标化合物 DNMT0,中间体和产物均通过红外、核磁及质谱进行了表征;优化了工艺,确定了缩合环化与硝化反应的最佳反应条件均为 100 °C,反应时间为 0.5 h。此方法简化了反应过程,缩短了反应周期,收率从文献[7]的 10% 提高到了 16%。

在 B3LYP/aug-cc-pVDZ 基组水平上对 DNMT0 的结构进行了优化,获得稳定的几何构型,求得 273 ~ 1000 K 范围内 DNMT0 的热力学性质与温度的关系式,发现热能($E_{t,m}$)、热容($C_{p,m}$)、熵(S_m)均随温度的升高而增大。

参考文献:

[1] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4,6,6-Tetra-substitu-

ted hydrazo-and azo-1,3,5-triazines[J]. *J Energ Mater*, 2004, 22(4): 217-229.

[2] Trifonov R E, Rostislav E. A theoretical study of the 1,2,3-triazole-imino-diazomethane isomerism in the gas phase[J]. *Heterocycles*, 2000, 52(1): 291-302.

[3] Kotelevskii S I, Prezhdo O V. Aromaticity indices revisited: refinement and application to certain five-membered ring heterocycles[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(27): 5715-5729.

[4] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药. 含能材料[J]. 2003, 11(4): 227-230.

WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetics Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-230.

[5] Billes. Vibrational spectroscopy of triazole and tetrazole[J]. *Theochem*, 2000, 30(2): 183-200.

[6] Luism A J, Concepcion F F, Notario R, et al. Basicity of N—H—and N—methyl-1,2,3-triazole in the gas phase in solution and in the solid state: an experimental and theoretical study[J]. *Eur J Org Chem*, 2001(16): 3013-3024.

[7] Begtrup Mikael, Nytoft Hans Peter. 2-Alkyl-1,2,3-triazole-1-oxides: preparation and use in the synthesis of 2-alkyltriazoles[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1986, B(40): 262-269.

[8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP], Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

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

YANG Wei, YU TAO, WANG Xiao-feng, WANG Bo-zhou, LI Ya-nan, WANG You-bing

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

Abstract: With glyoxal, methylhydrazine and hydroxylamine hydrochloride as starting materials, 2-methyl-4,5-dinitro-1,2,3-triazole-1-oxide(DNMT0) was synthesized by the process of condensation, oxime, cyclization and nitration with yield of 16% and purity of 99%, and title compound and its intermediate were characterized by IR, ^1H NMR and elemental analysis. Compared with the four-step reaction in the literature, this approach was reduced to two steps. The optimum conditions for the cyclization and nitration reaction were as follows: reaction temperature was 100 °C and reaction time was 0.5 h. The structure of DNMT0 was also estimated by a B3LYP method based on aug-cc-pVDZ basis set and the stable geometric configuration and bond order were obtained. The relationships between temperature and thermodynamics properties were confirmed. The results show that all thermal energy, thermal capacity and entropy increase with the increase of temperature.

Key words: organic chemistry; 2-methyl-4,5-dinitro-1,2,3-triazole-1-oxide; synthesis; characterization; theoretical calculation

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.003