

1-甲基-5-硝亚胺基四唑及其盐的合成与表征

王杰平, 易文斌, 蔡 春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:以甲胺和叠氮化氰为原料经缩合作用合成了1-甲基-5-氨基四唑,在发烟硝酸最佳用量为5 mL、室温和反应时间20 h条件下,经硝化得到1-甲基-5-硝亚胺基四唑。通过1-甲基-5-硝亚胺基四唑作阴离子和5种高氮含能阳离子的反应,分别合成出1-甲基-5-硝亚胺基四唑铵盐、1-甲基-5-硝亚胺基四唑胍盐、1-甲基-5-硝亚胺基四唑胍盐、1-甲基-5-硝亚胺基四唑5-氨基四唑盐、1-甲基-5-硝亚胺基四唑3,6-二胍基四唑盐5种盐的含能化合物。用红外、¹H NMR、¹³C NMR及元素分析对产物进行了表征。

关键词:有机合成;1-甲基-5-硝亚胺基四唑;高能量密度材料

中图分类号:TJ55; O621

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)06-0001-04

Synthesis and Characterization of 1-Methyl-5-nitroiminotetrazolate and Its Salts

WANG Jie-ping, YI Wen-bin, CAI Chun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 1-Methyl-5-nitroiminotetrazolate was synthesized by condensation and nitration under the condition of 5 mL fuming HNO₃, room temperature and reaction time 20 h using methylamine and cyanogen azide as starting materials. Five energetic compounds, ammonium 1-methyl-5-nitroimino-tetrazolate, hydrazinium 1-methyl-5-nitroimino-tetrazolate, guanidinium 1-methyl-5-nitroimino-tetrazolate, 1,2,4,5-tetrazino-3,6-bis(hydrazinium) bis(1-methyl-5-nitroimino-tetrazolate), and 5-amino-tetrazolium 1-methyl-5-nitroimino-tetrazolate were synthesized by the reaction of 1-methyl-5-nitroiminotetrazolate as the anion and five high nitrogen energetic cations. All compounds were characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analyses.

Key words: organic synthesis; 1-methyl-5-nitroiminotetrazolate; high energy density materials

引 言

高氮化合物由于氮、氧原子的电负性较高,且氮杂芳环体系一般都能形成类苯结构的大 π 键,具有钝感、热稳定的性质^[1-2]。实验证明,多数高氮化合物对摩擦、撞击、静电钝感。高氮化合物的高氮、低碳氢含量使其更容易达到氧平衡,也使其密度较高。因此,高氮化合物具备作为新型含能材料使用的潜力^[3]。

四唑类含能材料具有高氮含量及热稳定好等特点。由于硝亚胺基可以提高含能材料的密度、氧平衡及生成焓,因此含有硝基亚胺基的四唑类化合物是很有潜力的含能材料。高氮含能离子化合物

由于引入含氮阴离子或阳离子而导致其具有高的生成焓和高密度,同时保留了富氮环的高张力,是一类独特的高含氮量含能材料^[4-8]。

本研究采用叠氮化氰法合成1-甲基-5-硝亚胺基四唑及其盐,该反应具有反应时间短、条件温和、收率高等优点。

1 实 验

1.1 材料与仪器

溴化氰,博兴鹏程精细化工有限公司;叠氮化钠,济南大成化工有限公司;50%(质量分数)水合肼,上海凌峰化学试剂有限公司;双氰胺,广东汕头市西陇化工厂;25%甲胺溶液,乙腈,发烟硝酸,浓

收稿日期:2011-06-14; 修回日期:2011-08-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20902047)

作者简介:王杰平(1987-),男,硕士研究生,从事应用化学的研究。

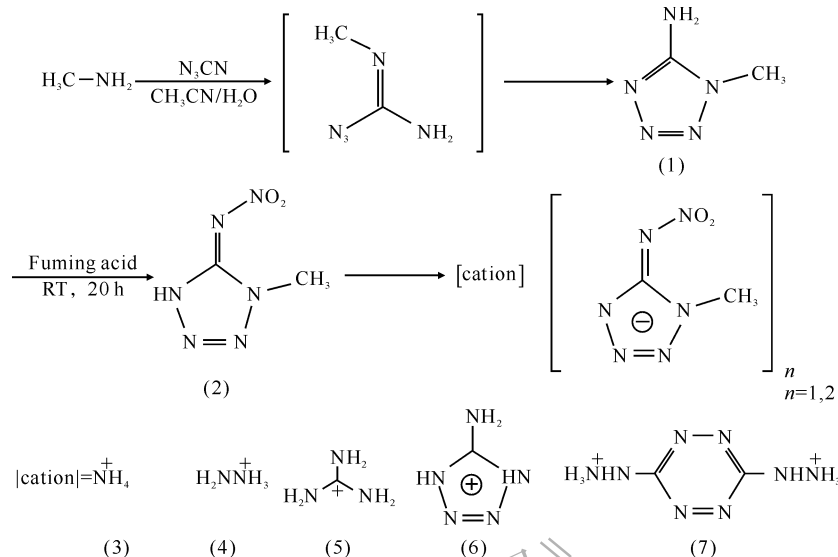
盐酸,氨水,乙酰丙酮,氯化铵,冰醋酸,亚硝酸钠,硝酸胍,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,上海久亿化学试剂有限公司。

IR Prestige-21 红外光谱仪, KBr 压片, 日本岛津公司; Vario EL III, 德国 Elementar 公司; Bruker

Advance DMX500 型核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司。

1.2 合成路线

几种 1-甲基-5-硝亚胺基四唑盐的含能化合物的合成路线如下:



1.3 叠氮化氰的制备^[9]

0℃下,将 30 mmol 溴化氰溶于 60 mL 无水乙腈中,加入 0.143 mol 叠氮化钠,0~15℃搅拌 4h,抽滤,将滤饼迅速溶于冷水中,滤液即为叠氮化氰的乙腈稀溶液。

1.4 1-甲基-5-氨基四唑(1)的合成

0℃下,将 15 mmol 甲胺溶于 15 mL 水中,加入叠氮化氰的乙腈稀溶液,室温下反应 2d,将溶液置于空气中干燥。之后用乙腈与水(体积比 1:4)洗,再次在空气中干燥,得 0.97 g 白色固体产物(1),收率 65.3%,m. p. 228℃(文献值^[10]230℃)。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3325, 3153, 2951, 2806, 2740, 2358, 2341, 1666, 1595, 1485, 1321, 1280, 1263, 1120, 1091, 1045, 970, 788, 742, 678, 644, 547。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): 3.702 (s, 3H), 6.646 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125.7 MHz, DMSO- d_6): 31.93, 156.28。

元素分析($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$, %): 理论值, C 24.24, H 5.09, N 70.67; 实测值, C 24.35, H 5.26, N 70.39。

1.5 1-甲基-5-硝亚胺基四唑(2)的合成

将产物(1)(0.99 g, 10 mmol)分批加入到 5 mL 发烟硝酸中,冰水浴反应 2h 后室温反应 20h。加入 5 mL 冰水继续搅拌 3h,倒入培养皿中,空气中干燥,得 1.36 g 无色晶体产物(2),收率 94.4%。m. p. 122℃(文献值^[11]125℃)。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3080, 3057, 2885, 2632, 2216, 1591, 1512, 1495, 1458, 1440, 1331, 1308, 1261, 1213, 1134, 1040, 970, 813, 717, 671, 451。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): 3.669 (s, 4H), 14.032 (s, H); $^{13}\text{C NMR}$ (125.7 MHz, DMSO- d_6): 33.92, 150.73。

元素分析($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$, %): 理论值, C 16.67, H 2.80, N 58.32; 实测值, C 16.79, H 2.95, N 57.87。

1.6 1-甲基-5-硝亚胺基四唑铵盐(3)的合成

室温下将产物(2)(288 mg, 2 mmol)溶于 5 mL 氨水中,待完全溶解后倒入培养皿中,空气中干燥,得 318 mg 无色晶体产物(3),收率 98.8%,m. p. 190℃(文献值^[12]188℃)。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3115, 2864, 1512, 1460, 1406, 1385, 1364, 1340, 1298, 1229, 1115, 1036, 879, 768, 716, 689。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): 3.684 (s, 3H), 7.193 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (125.7 MHz, DMSO- d_6): 32.98, 157.63。

元素分析($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_2$, %): 理论值, C 14.91, H 4.38, N 60.85; 实测值, C 15.03, H 4.55, N 59.87。

1.7 1-甲基-5-硝亚胺基四唑胍盐(4)的合成

室温下将产物(2)(288 mg, 2 mmol)溶于 5 mL 水合胍(浓度为 50%)中,待完全溶解后倒入培养皿中,空气中干燥,得 346 mg 无色晶体产物(4),收率 98.3%,m. p. 176℃。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3165, 3113, 3055, 2876, 1512, 1460, 1384, 1363, 1342, 1298, 1116, 1036, 879, 768, 716, 688。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 3.667 (s, 3H), 7.126 (br. s, 5H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6): 32.98, 157.66。

元素分析($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_2$, %): 理论值, C 13.64, H 4.58, N 63.62; 实测值, C 13.73, H 4.75, N 61.95。

1.8 1-甲基-5-硝亚胺基四唑胍盐(5)的合成

室温下将产物(2) (288 mg, 2 mmol) 和硝酸胍(244 mg, 2 mmol) 溶于 5 mL 水中, 待完全溶解后倒入培养皿中, 空气中干燥, 得 398 mg 白色晶体产物(5), 收率 98.0%, m. p. 188°C (文献值^[13] 192°C)。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3416, 3352, 3258, 3198, 3059, 2883, 1672, 1657, 1585, 1510, 1462, 1384, 1331, 1244, 1217, 1117, 1034, 976, 609。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 3.733 (s, 3H), 6.945 (s, 6H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6): 33.49, 153.92, 158.36。

元素分析($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_2$, %): 理论值, C 17.74, H 4.47, N 62.05; 实测值, C 17.85, H 4.69, N 61.17。

1.9 1-甲基-5-硝亚胺基四唑 5-氨基四唑盐(6)的合成

5-氨基四唑硝酸盐的合成见文献^[14]。

将产物(3) (322 mg, 2 mmol) 和 5-氨基四唑硝酸盐(296 mg, 2 mmol) 溶于 3 mL 水中, 室温下反应 5 min 后, 冰水浴中静置 2 h, 有白色晶体析出, 抽滤, 冷乙醇洗, 空气中干燥, 得 427 mg 白色晶体产物(6), 收率 93.2%, m. p. 168°C。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3414, 3317, 3265, 3203, 3155, 2870, 2823, 2702, 2632, 1641, 1585, 1492, 1450, 1384, 1334, 1280, 1259, 1224, 1078, 1012, 956, 777, 493。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 3.740 (s, 3H), 6.406 (s, 4H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6): 33.18, 155.98, 161.90;

元素分析($\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_{11}\text{O}_2$, %): 理论值, C 15.72, H 3.08, N 67.23; 实测值, C 15.87, H 3.39, N 66.84。

1.10 1-甲基-5-硝亚胺基四唑 3,6-二胍基四唑盐(7)的合成

3,6-二胍基四唑的合成见文献^[15]。

室温下将产物(2) (288 mg, 2 mmol) 和 3,6-二胍基四唑(142 mg, 1 mmol) 溶于 5 mL 水中, 反应 5 min 后倒入培养皿, 空气中干燥, 得 420 mg 深红色

晶体产物(7), 收率 97.7%, m. p. 176°C。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3340, 3217, 2976, 2760, 2094, 1566, 1521, 1473, 1423, 1327, 1278, 1224, 1116, 1047, 931, 893, 772, 717, 692, 572, 472。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 3.692 (s, 6H), 10.260 (br. s, 8H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6): 32.32, 154.10, 160.99。

元素分析($\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_{20}\text{O}_4$, %): 理论值, C 16.75, H 3.28, N 65.10; 实测值, C 16.93, H 3.52, N 64.57。

2 结果与讨论

2.1 1-甲基-5-硝亚胺基四唑(2)的合成条件

发烟硝酸用量及反应时间对产物 1-甲基-5-硝亚胺基四唑(2)收率的影响进行了研究, 结果见表 1 和表 2。

表 1 发烟硝酸用量对 1-甲基-5-硝亚胺基四唑收率的影响

Table 1 Effect of the amount of fuming HNO_3 on the yield of 1-methyl-5-nitroiminotetrazolate

序号	V/mL	y/%
1	3	67.5
2	4	83.7
3	5	94.4
4	6	95.0
5	7	95.1

注: 原料 1-甲基-5-氨基四唑(1) 为 10 mmol。

从表 1 可知, 增加发烟硝酸用量, 产物收率逐渐提高, 当发烟硝酸用量大于 5 mL 时, 继续提高硝酸的用量, 收率基本不变, 因此发烟硝酸量为 5 mL。

表 2 室温下反应时间对 1-甲基-5-硝亚胺基四唑收率的影响

Table 2 Effect of the reaction time on the yield of 1-methyl-5-nitroiminotetrazolate

序号	t/h	y/%
1	10	53.4
2	15	87.5
3	20	94.4
4	25	94.3
5	30	94.9

从表 2 可知, 室温下延长反应时间, 产物收率逐渐提高, 当反应时间 20 h 后, 继续延长反应时间, 收率基本不变, 同时也说明产物在酸性条件下可稳定存在, 因此室温下反应时间为 20 h。

2.2 5-氨基四唑阴离子盐合成方法的改进

5-氨基四唑阴离子类盐的含能化合物的合成大都采用 5-氨基四唑与高氮化合物在甲醇、乙腈等有机溶剂中回流反应数天得到^[16-17]。如 1,2-二(5-硝亚胺基四唑)乙烷 5-氨基四唑盐和 N,N'-二四唑胺 5-氨基四唑盐的合成。该类反应时间长,所需温度高。

本研究对该方法进行了改进:采用 1-甲基-5-硝亚胺基四唑铵盐与 5-氨基四唑硝酸盐室温下在水中反应 5 min,冰水浴降温析出 1-甲基-5-硝亚胺基四唑 5-氨基四唑盐(6),收率为 93.2%。该反应为复分解反应。0℃时,产物(6)在水中的溶解度较小,而副产物 NH₄NO₃ 的溶解度较大,通过抽滤即可实现产物分离。该方法以水为溶剂,缩短了反应时间,降低了反应温度,为 5-氨基四唑类盐含能化合物的合成提供了一种新途径。

3 结 论

(1)以甲胺和叠氮化氰为原料,经缩合和硝化合成了 1-甲基-5-硝亚胺基四唑,去质子化后与高氮含能阳离子结合得到对应的盐的含能化合物。产物均经 IR、¹H NMR、¹³C NMR 及元素分析表征确认。

(2)合成产物(2)时发烟硝酸最佳用量为 5 mL,室温下的反应时间为 20 h。

(3)以 1-甲基-5-硝亚胺基四唑铵盐与 5-氨基四唑硝酸盐为原料,室温下在水中反应得到 1-甲基-5-硝亚胺基四唑 5-氨基四唑盐(6),为 5-氨基四唑阴离子类盐的含能化合物的合成提供了一种新方法。

参考文献:

- [1] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds; DE, 2001776133[P]. 2001.
- [2] Hiskey M, Chavez D, Darrenl N. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine); US, 6342589[P]. 2002.
- [3] Steinhauser G, Klapötke T M. "Green" pyrotechnics; A chemists' challenge[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(18): 3330-3347.
- [4] Wang R H, Guo Y, Zeng Z, et al. Nitrogen-rich nitroguanidyl-functionalized tetrazolate energetic salts [J]. *Chem Commun*, 2009(19): 2697-2699.
- [5] Wang R H, Xu H Y, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 11904-11905.
- [6] Zhang Y Q, Guo Y, Joo Y H, et al. 3,4,5-Trinitropyrazole based energetic salts [J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(35): 10778-10784.
- [7] Huang Y G, Zhang Y Q, Shreeve J M. Nitrogen-rich salts based on energetic nitroaminodiazo[1,3,5]triazine and guanazine [J]. *Chem Eur J*, 2011, 17(5): 1538-1546.
- [8] Fendt T, Fischer N, Klapötke T M, et al. N-Rich salts of 2-methyl-5-nitraminetetrazole: secondary explosives with low sensitivities [J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(4): 1447-1458.
- [9] Marsh F D, Hermes M E. Cyanogen azide [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(20): 4506-4507.
- [10] Joo Y H, Shreeve J M. 1-Substituted 5-aminotetrazoles: syntheses from CNN₃ with primary amines [J]. *Org Lett*, 2008, 10(20): 4665-4667.
- [11] Klapötke T M, Steinhauser G. Nitration products of 5-amino-1H-tetrazole and methyl-5-amino-1H-tetrazoles structures and properties of promising energetic materials [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90(11): 2132-2150.
- [12] Klapötke T M, Laub H A, Stierstorfer J. Synthesis and characterization of a new class of energetic compounds - ammonium nitriminetetrazolates [J]. *Prop Expl Pyro*, 2008, 33(6): 421-430.
- [13] Klapötke T M, Stierstorfer J, Wallek A U. Nitrogen-rich salts of 1-methyl-5-nitriminetetrazolate: An auspicious class of thermally stable energetic materials [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(5): 4519-4530.
- [14] von Denffer M, Klapötke T M, Kramer G, et al. Improved Synthesis and X-ray structure of 5-aminotetrazolium nitrate [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2005, 30(3): 191-195.
- [15] Chavez D E, Hiskey M A. Synthesis of the bi-heterocyclic parent ring system 1,2,4-triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine and some 3,6-disubstituted derivatives [J]. *J Heterocycl Chem*, 1998, 35(6): 1329-1332.
- [16] Joo Y K, Shreeve J M. Energetic ethylene- and propylene-bridged bis(nitroiminotetrazolate) salts [J]. *Chem Eur J*, 2009, 15(13): 3198-3203.
- [17] Guo Y, Gao H, Twamley B, et al. Energetic nitrogen rich salts of N,N-bis[1(2)H-tetrazol-5-yl]amine [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(19): 2884-2888.