

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.05.002

1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成研究^{*}

蒋燕飞 叶志文

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 以乙二醛、水合肼及溴代十二烷为原料,经加成—消除、环化、烷基化、复分解 4 步反应得到 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐。通过核磁、红外、质谱等分析手段对目标产物进行了结构表征。探索并优化了加成—消除、环化和烷基化反应条件。各步反应的最佳条件为:加成—消除反应中, $n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛}):n(\text{甲醇})=3:1:9$,70℃反应 5 h,收率为 90.3%;环化反应中, $m(\text{二氧化锰}):m(\text{乙二醛})=2:1$,20℃反应 3h,收率为 88.2%;烷基化反应中, $n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑}):n(\text{溴代十二烷})=1:1.5$,80℃反应 40h,收率为 64.5%;复分解反应易进行且得率高,反应 3.5h,产率为 80.4%,目标产物总收率为 41.3%。

[关键词] 含能表面活性剂 乙二醛双脒 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐 合成

[分类号] TQ56 O621.2

引言

含能三唑盐类化合物是一类新型的高含氮含能材料,此类化合物具有密度高、熔点低、热稳定性好、挥发性低、分解产物对环境友好^[1]等特点,广泛应用于高能钝感炸药、低感度推进剂、无烟焰火等含能材料领域研究^[2]。在高温混合炸药中,表面活性剂能提高炸药的物化性能、分散性能等,但作为惰性物质,又不可避免地影响了炸药的整体能量,因此,减少表面活性剂对含能材料能量的影响成为研究的热点^[3]。从结构上看,1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑及其硝酸盐属于一类含能的表面活性剂,是在含能基团的基础上引入了一个十二烷基,亲油基为正十二烷基,亲水基为 1-氨基-1,2,3-三唑。该物质具有较高的表面活性,它的临界胶束浓度为 8×10^{-3} mol/L,此时的表面张力 27.15 mN/m。十二烷基的引入降低了 1-氨基-1,2,3-三唑的含氮量,使其机械感度降低,提高了炸药的安全性^[4]。因此,它在含能材料与表面活性剂领域必将得到很好的发展。

2003 年,Drake 等^[5]首先合成了一系列 1,2,3-三唑含能盐。2007 年,Drake 等^[6]又在原先研究的基础上对合成工艺进行了改进,合成了一系列新的 1-氨基-3-烷基-1,2,3-三唑卤代盐。目前,关于 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐的报道很少。本文以乙二醛、水合肼和溴代十二烷为原料,依次进行加成—消除、环化、烷基化、复分解反应,制得 1-氨

基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐。对烷基化条件进行了探索并对其合成工艺进行了优化。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙二醛(CP,成都科龙化工试剂厂),溴代十二烷(CP,国药集团化学试剂有限公司),薄层层析硅胶板(GF254,青岛海洋化工有限公司),其它试剂均为分析纯。

SGW X-4 显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司);Agilent 1200 安捷伦液相色谱仪(安捷伦科技有限公司);Bruker Avance III 500MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);Quantum Ultra AM 高分辨液质联用仪(美国热电公司)。

1.2 合成方法

目标产物的合成路线如图 1 所示。

1.2.1 乙二醛双脒的合成

向 150 mL 三口烧瓶中加入 22 mL 质量分数 85% 的水合肼和 46 mL 甲醇,温度控制在 70℃,缓慢滴加 18 mL 质量分数 40% 的乙二醛(1h 内滴完),并不断搅拌,反应 4h。减压蒸馏,低温静置得黄色固体,用异丙醇洗涤,过滤,滤饼用异丙醇反复洗至白色,25℃真空干燥,得白色针状晶体 7.914g,收率 90.3%。

1.2.2 1-氨基-1,2,3-三唑的合成

* 收稿日期:2013-05-17

作者简介:蒋燕飞(1989~),女,硕士,主要从事表面活性剂的研究。E-mail:510512122@qq.com

通信作者:叶志文(1968~),男,教授,主要从事表面活性剂及含能材料方面的研究。E-mail:yezwen@mail.njust.edu.cn

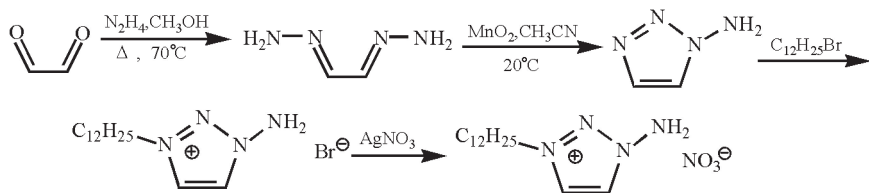


图 1 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成路线

Fig. 1 Synthetic procedure of 1-amino-3-dodecyl-1,2,3-triazolium nitrate

向100 mL三口烧瓶中加入1.729 g(0.02 mol)乙二醛双腈和25.80 mL乙腈,控制温度为20℃,搅拌,分批加入2.570 g活性二氧化锰。继续反应1.5 h后再加0.856 g二氧化锰,TLC(薄层色谱法)显示反应结束。用砂芯漏斗过滤并回收二氧化锰,减压蒸馏除去乙腈。低温静置析出浅黄色晶体,过滤,用少量氯仿洗涤,真空干燥,得到1-氨基-1,2,3-三唑1.489 g,收率88.2%。

1.2.3 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐的合成

向100 mL三口烧瓶中加入0.569 g(6.5 mmol)1-氨基-1,2,3-三唑和30 mL乙酸乙酯,控制反应温度为80℃,避光条件下,向反应液中缓慢滴加3.70 mL溴代十二烷。回流反应40 h,冷却析出白色针状晶体,过滤,用乙酸乙酯洗涤,干燥,得产品1.454 g,收率64.5%,熔点为143.8~144.2℃。

1.2.4 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成

常温下,向装有搅拌装置的100 mL三口瓶中加入0.439 g 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐和20 mL甲醇,称取硝酸0.297 g溶解在5 mL水中。避光条件下,向三口瓶中滴加硝酸银溶液,反应3.5 h。反应结束后,过滤,将滤液转移,向其中加入适量无水氯化钙,搅拌片刻后抽滤,减压蒸馏得白色粉末状固体,加入20 mL蒸馏水溶解氯化钙,过滤,滤饼静置,加入适量甲醇溶解、过滤、减压蒸馏、干燥,得到白色固体0.353 g,收率80.4%,熔点为151.2~151.5℃。

1.3 产物表征测试条件

核磁:溶剂采用DMSO(二甲基亚砜);谱仪频率为500 MHz;磁场强度11.7 T;BBFO-Plus正向宽带液体探头。

红外:扫描范围4000~500 cm^{-1} 。

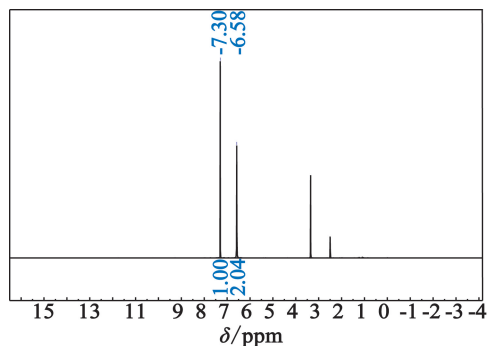
液质连用:色谱柱为500 mm×4.6 mm的C18柱,流动相为甲醇,流速1 mL/min,进样量20 μL ,电喷雾电离源(ESI),正离子模式,全扫描。

2 结果与讨论

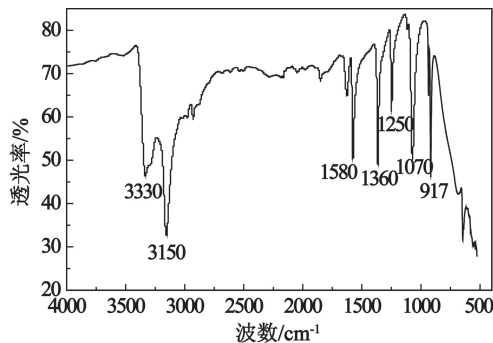
2.1 产物的结构表征分析

2.1.1 乙二醛双腈结构表征

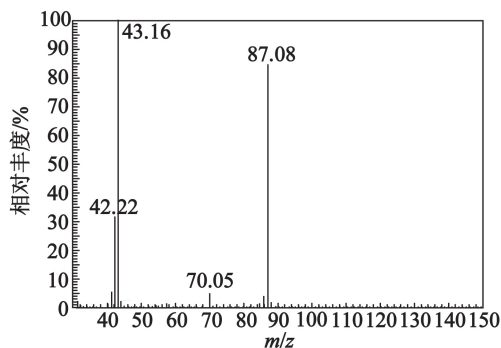
从图2(a)中可以看出,除了位于 δ 2.50 ppm和 δ 3.35 ppm处的溶剂DMSO和水峰外, δ 6.58 ppm为—NH₂上H的位移, δ 7.30 ppm为—N=CH—CH=N—上的H的化学位移。红外谱图(图2b)表明,3330 cm^{-1} 为N—H伸缩振动,3150 cm^{-1} 为=C—H的伸缩振动,1580 cm^{-1} 为C=N伸缩振动,917 cm^{-1} 为=C—H面外弯曲振动。从其MS图谱(图2c)可以清晰看到其碎片离子峰,其MS碎片离子峰按图2(d)的分解路径进行裂解。熔点为



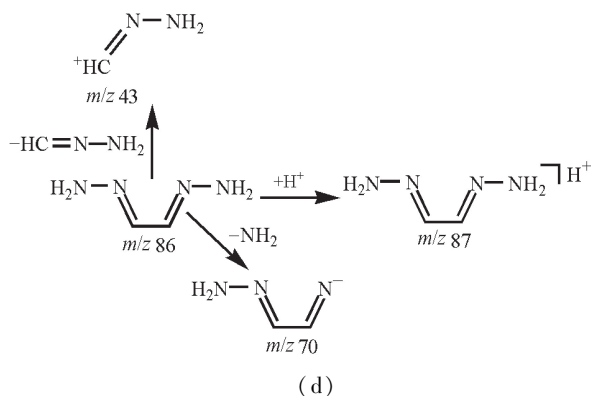
(a)



(b)



(c)



(a) ^1H NMR 谱图; (b) 红外谱图;

(c) 质谱图; (d) MS 裂解图

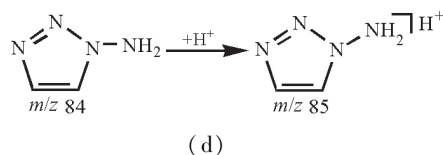
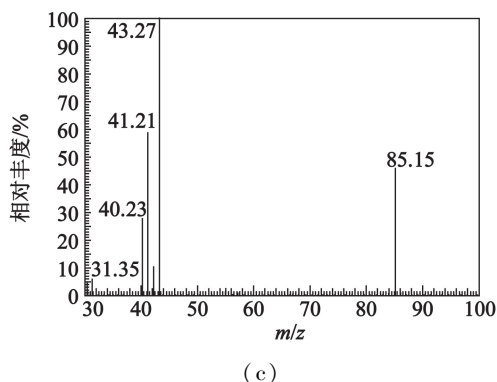
图 2 乙二醛双腙的表征

Fig. 2 Characterization of glyoxal bishydrazone

85.8 ~ 87.6 $^{\circ}\text{C}$ (文献值: 85 ~ 87 $^{\circ}\text{C}$)。由此可以确定产物为乙二醛双腙。

2.1.2 1-氨基-1,2,3-三唑结构表征

从图 3(a)中可以看出, δ 2.50 ppm 处为溶剂 DMSO 峰, δ 6.98 ppm 为 $-\text{NH}_2$ 上 H 的位移, δ 7.63 ppm 和 δ 7.89 ppm 分别为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 上的 H 的化学位移。红外谱图 (图 3b) 表明, 3310 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动, 3140 cm^{-1} 为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 1640 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 1120 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 807 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动。从其 MS 图谱 (图 3c) 可以清晰看到其碎片离子峰, 其 MS 碎片离子峰按图 3(d) 的分解路径进行裂解。熔点



(a) ^1H NMR 谱图; (b) IR 谱图;

(c) MS 谱图; (d) MS 裂解图

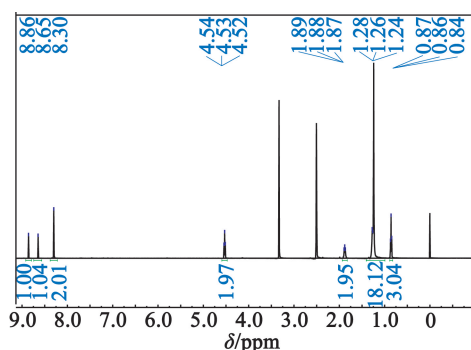
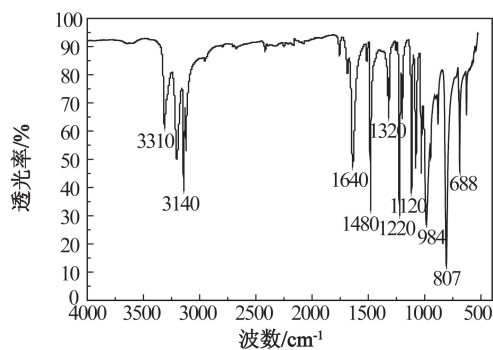
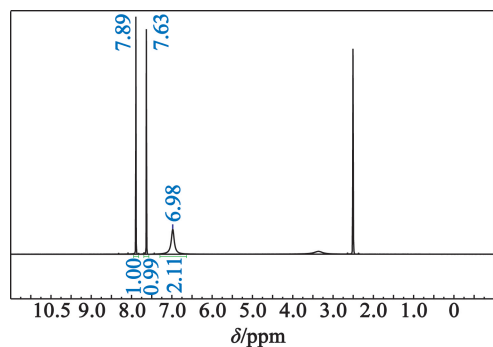
图 3 1-氨基-1,2,3-三唑的表征

Fig. 3 Characterization of 1-amino-1,2,3-triazol

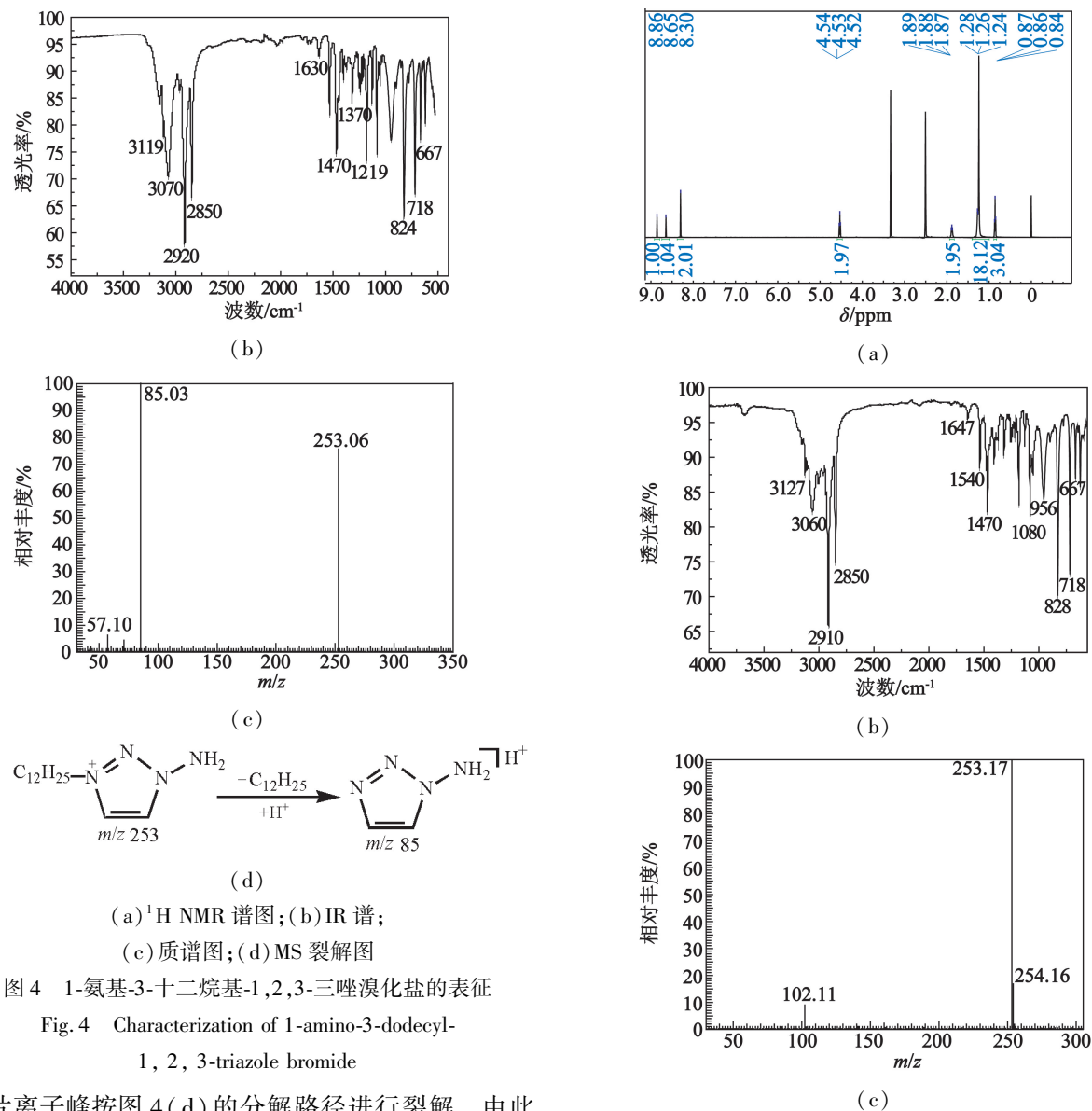
为 48.8 ~ 50.9 $^{\circ}\text{C}$ (文献值: 49 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ [7])。由此可以确定产物为 1-氨基-1,2,3-三唑。

2.1.3 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐结构表征

从图 4(a)中可以看出, 除了位于 δ 2.50 ppm 和 δ 3.33 ppm 处的溶剂 DMSO 和水峰外, δ 0.86 ppm 为 $-\text{CH}_3$ 上 H 的位移, δ 1.26 ppm、 δ 1.88 ppm、 δ 4.53 ppm 为烷基链上 $-\text{CH}_2-$ 上 H 的位移, δ 8.30 ppm 为 $-\text{NH}_2$ 上 H 的位移, δ 8.65 ppm 和 δ 8.86 ppm 为 $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ 上的 H 的化学位移。红外谱图 (图 4b) 表明, 3119 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动, 3070 cm^{-1} 为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 2920 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动, 1630 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 1370 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动, 1470 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 弯缩振动, 1219 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 824 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动, 718 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 面内摇摆振动, 667 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动。从其 MS 图谱 (图 4c) 可以清晰看到其碎片离子峰, 其 MS



(a)



碎片离子峰按图 4(d) 的分解路径进行裂解。由此可以确定产物为 1-氨基-1,2,3-三唑溴化盐。

2.1.4 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐结构表征

目标产物与 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐核磁谱图上 H 的化学位移是相同的(图 5a)。红外谱图也类似,由图 5(b)可得到,3127 cm⁻¹ 为 N—H 伸缩振动,3060 cm⁻¹ 为 =C—H 伸缩振动,2910cm⁻¹ 为 —CH₃ 伸缩振动,1647 cm⁻¹ 为 C=C 伸缩振动,1372 cm⁻¹ 为 —CH₃ 对称弯曲振动,1470 cm⁻¹ 为 C—H 弯缩振动,1219 cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动,828 cm⁻¹ 为 N—H 面外弯曲振动,718 cm⁻¹ 为 C—H 面内摇摆振动,667 cm⁻¹ 为 C—H 伸缩振动。从其 MS 图谱(图 5c)可以清晰看到其碎片离子峰,其中 *m/z* 253.17 为 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑带电离子峰。*m/z* 62.09 为 NO₃⁻ 的带电离子峰(图 5d)。由上可以确定产物为 1-氨基-1,2,3-三唑硝酸

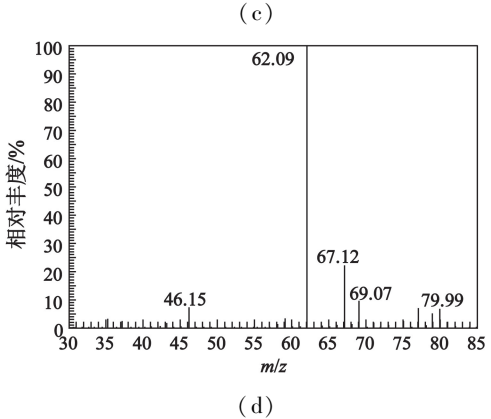


图 5 目标产物的表征

Fig. 5 Characterization of target product

盐。

2.2 乙二醛双腈的合成

2.2.1 反应时间的影响

以甲醇为溶剂, *n*(水合肼) : *n*(乙二醛) : *n*(甲

醇) $=3:1:9$,反应温度为 70°C ,就反应时间对乙二醛双腙收率的影响进行探讨。由图 6 可见,随着时间的延长,收率不断增加。 5.5 h 时,收率最高, 5.5 h 后,副反应发生,使得收率逐渐下降。由于 5 h 时的收率与最高收率相差并不大,综合考虑,反应时间选定为 5 h 。

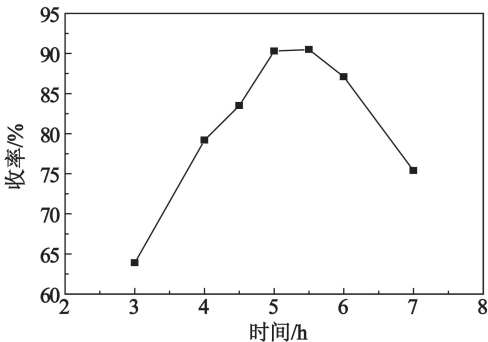


图 6 反应时间对乙二醛双腙收率的影响
Fig. 6 Effect of reaction time on the yield of glyoxal bishydrazone

2.2.2 反应温度的影响

固定其它条件,随着加成—消除反应温度的升高,反应的转化率有所增加,当升到 70°C 时,收率达 90.3% ,温度再升高收率增加十分缓慢。因此,确定 70°C 为较佳反应温度。

2.2.3 物料比的影响

表 1 是 70°C 下反应 5 h ,物料比对反应的影响。理论上 1 分子乙二醛上的 2 个羰基需要 2 分子水合肼与之发生加成—消除反应,但当 $n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛})=2:1$ 时,收率并不高。适当的增加水合肼的量可以提高收率。当 $n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛})=3:1$ 时,收率达到 90.3% 。当水合肼的量继续增加时,由于水合肼的增加溶解了更多产物,导致收率下降。而且水合肼不容易减压蒸馏,它的增加也给实验操作带来麻烦。综上所述,确定 $n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛})=3:1$ 为较佳物料比。

表 1 物料比对乙二醛双腙收率的影响

Tab. 1 Effect of material ratio on the yield of glyoxal bishydrazone

%		
编号	$n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛})$	收率
1	2.0 : 1	45.0
2	2.5 : 1	79.8
3	3.0 : 1	90.3
4	3.5 : 1	72.1
5	4.0 : 1	56.6

2.3 1-氨基-1,2,3-三唑的合成

2.3.1 二氧化锰用量的影响

以乙腈作为溶剂, 20°C 反应 3 h ,采用 TLC 追踪确定反应终点,考察二氧化锰和乙二醛双腙的质量比和时间对产物收率的影响。图 7 中,随着二氧化锰用量的减少,完全反应所用时间相对延长,收率随之下降。在 $m(\text{二氧化锰}):m(\text{乙二醛})=2:1$,反应时间为 3 h 的条件下,收率 88.2% ,既减少了二氧化锰用量,又实现了收率的低降幅。

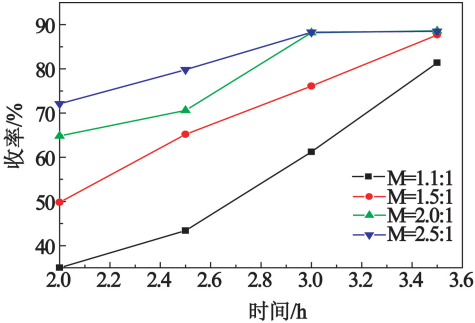


图 7 二氧化锰用量及反应时间对 1-氨基-1,2,3-三唑收率的影响
Fig. 7 Effect of MnO_2 dosage and reaction time on the yield of 1-amino-1, 2, 3-triazole

2.3.2 反应温度的影响

以乙腈作为溶剂, $m(\text{二氧化锰}):m(\text{乙二醛})=2:1$,反应 5 h ,考察温度对产物收率的影响。从图 8 中可以看出,随着温度升高,收率逐渐提高。 20°C 时,收率可达 88.2% ,温度继续升高收率开始降低。这步成环反应是按加成—消除机理进行的,温度过低不利于氧化脱氢,分子内电子转移慢,反应速度下降,收率降低;而当反应温度超过 20°C 时,由于温度升高有利于分子内电子的转移,促进了产物的分解,产物收率又逐渐下降。因此,确定较佳反应温度为 20°C 。

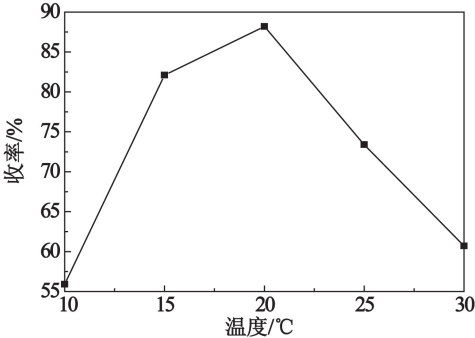


图 8 反应温度对 1-氨基-1,2,3-三唑收率的影响
Fig. 8 Effect of reaction temperature on the yield of 1-amino-1, 2, 3-triazole

2.4 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐的合成

2.4.1 溶剂的选择

根据中间产物和目标产物在几种常用溶剂中的

溶解性,可以选择乙酸乙酯、乙腈和 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)。采用 DMF 不易减压蒸馏,后处理比较困难。相同的实验条件下,采用乙腈作为溶剂时收率仅为 25.4%,且乙腈的毒性比较大,因此实验采用乙酸乙酯作为溶剂。

2.4.2 反应时间的影响

图 9 给出的是以乙酸乙酯为溶剂, $n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑}):n(\text{溴代十二烷})=1:1.5$,反应温度为 80°C ,反应时间对产物收率的影响。由图 9 可得,随着反应时间的延长,产物收率逐渐升高,当反应 40 h 时收率最高,温度再升高收率便开始下降。反应 10 h 时,由于烷基链较长存在位阻问题,没有产品析出;当反应超过 50 h 时, 80°C 油浴使得整个系统长期处于较高温度,在回流过程中,乙酸乙酯逐渐减少,容易造成实验失败,也会导致副反应的进行。因此,确定较佳反应时间为 40 h。

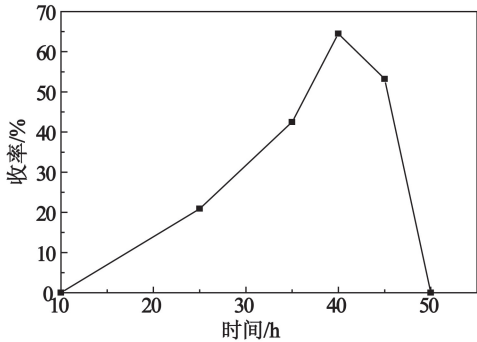


图 9 反应时间对 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐收率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on the yield of 1-amino-3-dodecyl-1,2,3-triazole bromide

2.4.3 反应温度的影响

以乙酸乙酯作溶剂, $n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑}):n(\text{溴代十二烷})=1:1.5$,反应 40 h,考察反应温度对产物收率的影响(图 10)。

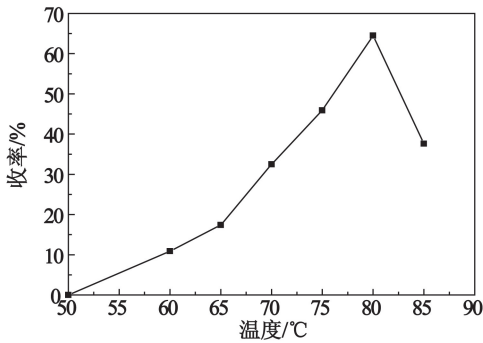


图 10 反应温度对 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐收率的影响

Fig. 10 Effect of reaction temperature on the yield of 1-amino-3-dodecyl-1,2,3-triazole bromide

由图 10 可以看出,当温度低于 50°C 时,没有产物生成。随着温度的升高,收率逐渐提高, 80°C 时达到最大值。温度继续升高,收率迅速下降。温度较低时,分子运动较慢,有效碰撞次数减少,反应不完全,因此产率较低。而当温度过高时,产物可能发生分解或者体系副反应的进行导致产物得率明显下降。因此,本实验采用的较佳反应温度为 80°C 。

2.4.4 溴代十二烷量的影响

表 2 给出的是 $n(\text{溴代十二烷}):n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑})$ 的值对产物收率的影响。当溴代十二烷量的逐渐增加,收率逐渐提高,当比值大于 1.5 时,产物收率的提高并不明显,因此,确定的较佳物料配比为 $n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑}):n(\text{溴代十二烷})=1:1.5$ 。

表 2 $n(\text{溴代十二烷}):n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑})$ 的值对 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐收率的影响

Tab. 2 Effect of $n(\text{bromine dodecane}):n(1\text{-amino-1,2,3-triazole})$ on the yield of 1-amino-3-dodecyl-1,2,3-triazole bromide

		%
编号	$n(\text{溴代十二烷}):n(1\text{-氨基-1,2,3-三唑})$	收率
1	1.0:1	31.5
2	1.5:1	64.5
3	2.0:1	64.7
4	2.5:1	66.1

2.5 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成

这步反应是简单的无机反应,即 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐与硝酸银发生复分解反应,生成 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑硝酸盐。实验表明,当 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐与硝酸银按物质的量的比 1:1 反应时,反应不完全,收率仅为 51.7%,其中有较多的 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑溴化盐剩余。因此适当加入过量硝酸盐,可保证产物充分反应,提高收率。

3 结论

1)以乙二醛和水合肼为原料通过加成—消除机理制得了乙二醛双腙,较佳反应条件为:甲醇为溶剂, $n(\text{水合肼}):n(\text{乙二醛}):n(\text{甲醇})=3:1:9$, 70°C 下反应 5h,收率为 90.3%。

2)乙二醛双腙在活性二氧化锰的氧化催化下成环,生成 1-氨基-1,2,3-三唑,其较佳反应条件为:乙腈为溶剂,二氧化锰与乙二醛双腙的质量比为 2:1, 20°C 反应 3 h,收率为 88.2%。

3) 1-氨基-1,2,3-三唑与溴代十二烷反应制得其溴化盐, 较佳反应条件为: 乙酸乙酯作溶剂, 1-氨基-1,2,3-三唑与溴代十二烷的物质的量的比为 1:1.5, 80℃ 反应 40 h, 收率为 64.5%。

4) 1-氨基-3-十二烷基-1,2,3-三唑既具有含能材料的特征, 又具有表面活性剂的结构, 十二烷基的引入降低了 1-氨基-1,2,3-三唑的含氮量, 使得其机械感度降低, 不仅提高了炸药的安全性, 又使得其具有良好的表面活性。因此, 在含能材料与表面活性剂领域必将得到很好的发展。

参 考 文 献

- [1] 华文龙, 叶志文. TNT 替代物含能三唑盐的合成及性能研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 121-125.
Hua Wenlong, Ye Zhiwen. Progress in synthesis and performance of energetic triazolium salts as TNT replacements[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(1): 121-125.
- [2] 施宏刚, 李生华, 李玉川, 等. 1-氨基-1,2,3-三唑的合成[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 676-678.
Shi Honggang, Li Shenghua, Li Yuchuan, et al. Synthesis of 1-amino-1,2,3-triazole[J]. Chinese Journal of Energetic

ic Materials, 2008, 16(6): 676-678.

- [3] 尚菲菲, 张景林. 氨基唑类化合物的研究进展[J]. 化工中间体, 2012(3): 22-24.
Shang Feifei, Zhang Jinglin. Amino thiazole compounds research situation[J]. Chemical Intermediate, 2012(3): 22-24.
- [4] 李琳. 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐的合成及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
Li Lin. Synthesis and performance of 1-amino-3-methyl-1,2,3-triazolium nitrate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [5] Drake G, Hawkins T, Brand A, et al. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(4): 174-180.
- [6] Drake G, Kaplan G, Hall L, et al. A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1,2,3-triazolium nitrates[J]. Journal of Chemical Crystallography, 2007, 37(1): 15-23.
- [7] Forsyth S A, Pringle J M, MacFarlane D R. Ionic liquids: an overview[J]. Australian Journal of Chemistry, 2004, 57(2): 113-119.

Synthesis of 1-Amino-3-Dodecyl-1,2,3-Triazolium Nitrate

JIANG Yanfei, YE Zhiwen

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

[ABSTRACT] Amino-3-dodecyl-1, 2, 3-triazolium nitrate was synthesized through 4 steps including addition-elimination, cyclization, alkylation and double replacement reaction by using glyoxal, hydrazine and bromododecane. The products were characterized by NMR, FT-IR and MS. The reaction conditions of addition-elimination, cyclization and alkylation were explored and optimized. The optimal conditions for each step of the reactions are as follows: In addition-elimination reaction, $n(\text{hydrazine hydrate}) : n(\text{glyoxal}) : n(\text{methanol}) = 3 : 1 : 9$, 70℃ for 5 h with a yield of 90.3%; In cyclization reaction, $m(\text{MnO}_2) : m(\text{glyoxal bishydrazone}) = 2 : 1$, 20℃ for 3 h with a yield of 88.2%; In alkylation reaction, $n(1\text{-amino-}1,2,3\text{-triazole}) : n(\text{bromododecane}) = 1 : 1.5$, 80℃ for 40 h with a yield of 64.5%. The fourth step is a simple metathesis reaction with a high yield, in which the reaction time is 3.5h and the yield is 80.4%. The total yield of target product is 41.3%.

[KEY WORDS] energetic surfactant, glyoxal bishydrazone, 1-amino-3-dodecyl-1,2,3-triazolium nitrate, synthesis

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权, 并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有, 未经书面许可, 不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部