

1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲的合成及性能

方银高 吴国华

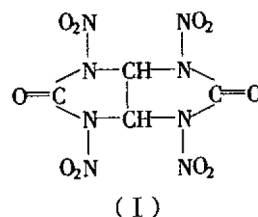
(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 题称化合物以尿素、乙二醛、甲醛、硝仿、硝酸及硫酸为基本原料, 经环化、羟甲基化, 引入三硝基甲基、硝化等反应制得。测定了该化合物的理化、爆炸性能, 其密度为 1.95g/cm^3 , 爆速为 9037m/s ($\rho = 1.897\text{g/cm}^3$), 具有良好的热稳定性和水稳定性。

关键词 1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲 合成 性能

1 前言

1965年彭忠吉等人^[1]合成了四硝基甘脲(I), 并测定了它的理化、爆炸性能。化合物I具有密度大, 爆速高等优点; 但水稳定性差, 其原因是由于羰基($\text{C}=\text{O}$)两侧N原子上各连有一个强吸电子基团——硝基($-\text{NO}_2$)所致。



(I)

为了合成高密度、高能量、稳定性好的化合物, 我们将 1,3-二硝基咪唑酮-2(II)和 1,3-双(三硝基乙基)-咪唑酮-2(III)的性能进行了对比(见表1)。

表1 化合物II和化合物III的性能对比

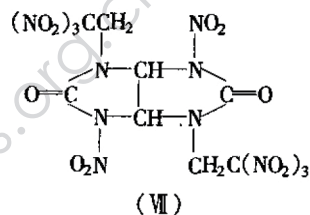
Table 1 Comparison of compound II and III

化合物	结构式	密度/(g/cm^3)	爆速/(m/s)	水稳定性
II		1.79 ~ 1.81	7655 ($\rho = 1.64\text{g/cm}^3$)	沸水中水解
III		1.749	7962 ($\rho = 1.692\text{g/cm}^3$)	沸水中难水解

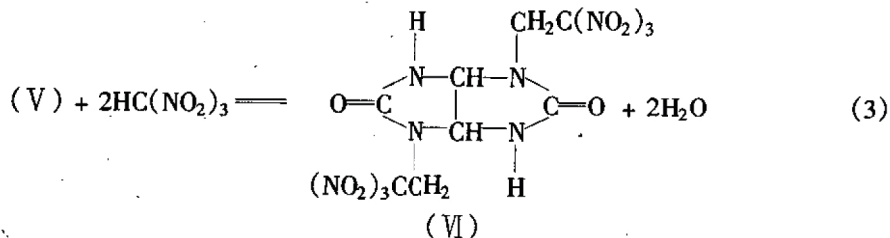
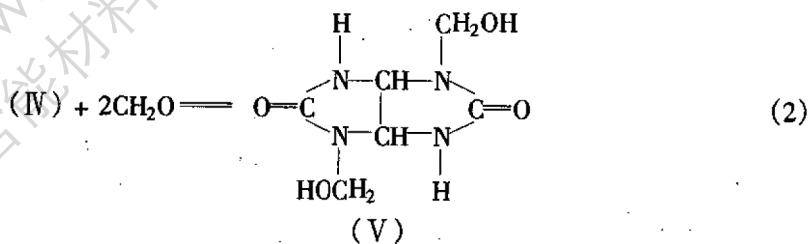
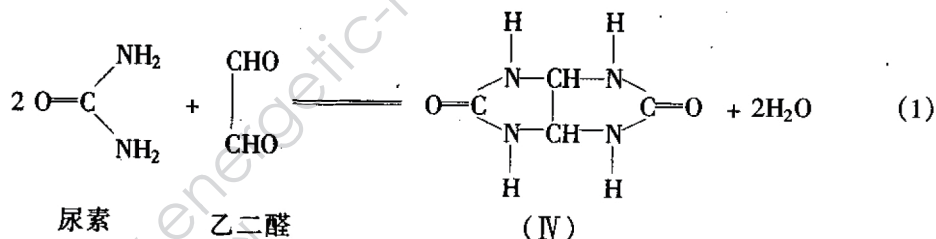
由表 1 可看出,化合物Ⅲ系化合物Ⅱ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ 两侧 N 原子上的 $-\text{NO}_2$ 被 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ “取代”而成,虽然密度有所降低,但爆速并未减小,其水稳定性则大大提高。

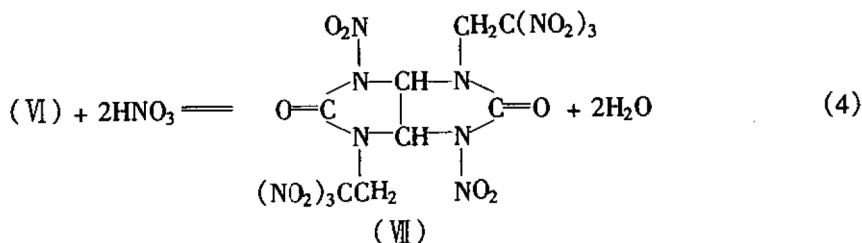
从电子效应角度分析,硝基的 Taft 取代基常数 $\sigma_{-\text{NO}_2} = 3.92$ ($\sigma_{-\text{NO}_2} = \sigma_{-\text{CH}_2\text{NO}_2} \times 2.8 = 1.40^{[2]} \times 2.8 = 3.92$), 三硝基乙基的 $\sigma_{-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3} = 1.63^{[3]}$, 即一个 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 取代一个 $-\text{NO}_2$, 水解速度可以降低约 250 倍。从空间效应分析, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 的体积比 $-\text{NO}_2$ 大得多,故前者可阻止水分子入侵 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ 的 C 原子,这也有利于水稳定性的提高。

由化合物Ⅱ和Ⅲ的性能比较,并根据电子效应分析结果,我们设计了题称化合物Ⅶ,其全名为 2,6-二硝基-4,8-双(β, β, β -三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3·3·0]辛二酮-3,7。简称为 1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲。



化合物Ⅶ的合成路线: 先由尿素和乙二醛合成甘脲(Ⅳ), 然后甘脲与甲醛合成化合物Ⅴ, 再由Ⅴ与硝仿合成化合物Ⅵ, 最后硝化制得题称化合物Ⅶ。反应方程式为:





1975年我们成功地合成了化合物Ⅶ,并经 IR、¹H NMR、元素分析等鉴定了它的结构,还测定了Ⅶ的理化、爆炸性能。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

a. 本实验所采用的材料均为化学纯试剂,化合物Ⅳ按已知方法^[4]合成。

b. 结构鉴定采用的仪器: JNM-C60 ¹H NMR 仪; SP-100 红外分光光度仪; MT-2 元素分析仪。

2.2 3,6-二羟甲基甘脲(Ⅴ)的合成

先往带有搅拌器、温度计的三口反应瓶中加入 33g 聚甲醛,后加 75ml 水,搅拌,用 30% 的 NaOH 水溶液调节 pH = 10,加热升温到 98 ~ 100℃使其全溶。然后加入 71g 甘脲(Ⅳ),加毕,于此温度以下,继续反应 15min,冷却到室温,再加入 70ml 甲醇,析出晶体后,过滤,干燥,得Ⅴ 80g,得率为 79.2%,熔点 183 ~ 185℃。

2.3 3,6-双(三硝基乙基)甘脲(Ⅵ)的合成

先往带有搅拌器、温度计的三口反应瓶中加入 30ml 蒸馏水,在搅拌下滴加 3.6g (0.024mol) 硝仿。缓慢加热升至 50℃,然后加入 2g (0.01mol) Ⅴ,加毕,升至 60℃反应 1h。冷却到室温,过滤,水洗至中性,室温下真空干燥,得 3.4g 浅黄色固体,得率为 72.6%,熔点 192 ~ 198℃。

用甲醇重结晶产品熔点: 202 ~ 203℃。

分析结果:

IR(KBr 压片)(cm⁻¹): ν_{C=O} 1730; ν_{C(NO₂)₃} 1310, 1630; ν_{NH} 3270; ν_{CH} 3000。

¹H NMR(溶剂酚酮,内标 TMS)(ppm): δ_{-CH₂} 5.1 ~ 5.2(AB 系); δ_{-CH} 5.7(1B); δ_{-NH} 7.59(1C)。

2.4 1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲(Ⅶ)的合成

先往带有搅拌器、温度计的三口反应瓶中加入 98% 的硝酸 15ml,搅拌,冰浴冷却下,滴加 10ml 水,然后滴加 98% 的硫酸 5.8ml。加毕,搅拌 5min,再逐勺加入 5.6g Ⅵ,加毕,撤去冰浴,换成水浴,于 25℃继续反应 1h,过滤,水洗至中性,真空干燥,得 5.5g Ⅶ粗品,得率为 82.1%。分解点为 188 ~ 190℃。

用丙酮-水精制,收率为 94 ~ 96%,精制品分解点为 193 ~ 195℃。

IR(KBr 压片)(cm⁻¹): ν_{C=O} 1800; ν_{C(NO₂)₃} 800, 1300, 1620; ν_{N-NO₂} 1280, 1600; ν_{CH} 2950, 3000。

^1H NMR(溶剂酚酮,内标 TMS)(ppm): δ_{CH} 7.10; δ_{CH_2} 5.61 ~ 5.82(AB 系)。

元素分析(% ,按 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{18}$ 计): 理论值 C, 17.20; H, 1.08; N, 30.10; 实验值 C, 17.74 ~ 17.76; H, 1.22 ~ 1.28; N, 30.18 ~ 30.43。

3 化合物Ⅶ的理化及爆炸性能

3.1 理化性能

- 外观: 白色固体;
- 分解点: 193 ~ 195℃;
- 密度: 1.95g/cm³;
- 溶解性: 易溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、硝基甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲酸乙酯、丙酮、乙腈; 溶于甲醇、乙醇、90%以上的醋酸、90%以上的硝酸; 不溶于乙醚、氯仿、四氯化碳、异丙醇、环己烷、二氯乙烷、苯、水等;
- 酸碱稳定性: 常温下在硝酸、硫酸、醋酸、硝硫混酸等酸性介质中稳定; 因分子中含有 $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, 故不宜与碱接触;
- 水稳定性: 80℃水煮 30min, 不变色、不失重; 相对湿度 95 ~ 98% 时, 50℃, 66d 失重 0.02%, 65℃, 23d 增重 0.03%;
- 热稳定性(布氏法): 160℃, $\delta = 10 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$, $\tau_{-1/2} = 313 \text{min}$;
- 热失重: 100℃, 第一个 48h, 失重 0.13%, 第二个 48h, 失重 0.10%;
- 热分解活化能: $\Delta E = 213.8 \text{kJ/mol}$ 。

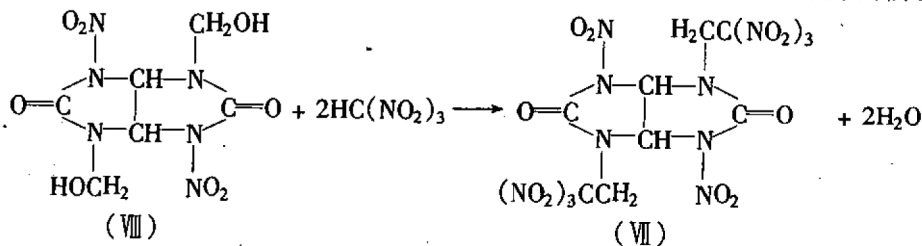
3.2 爆炸性能

- 撞感: 100%(落锤 10kg, 落高 25cm);
- 摩感: 100%(落锤 1.5kg, 摆角 90°, 压力 40kg)
- 特性落高(H_{50}): 23.5cm(落锤 5kg, 样品量 50mg);
- 爆发点: 241℃(5s);
- 爆速: $9037 \pm 64 \text{m/s}$ ($\rho = 1.897 \text{g/cm}^3$)。

4 讨 论

4.1 由 1,4-二硝基-3,6-双(羟甲基)甘脲(Ⅷ)与硝仿反应未能制得(Ⅶ)

我们曾用化合物Ⅷ与硝仿反应, 试图制取化合物Ⅶ, 但是没有成功。我们认为:



主要原因是羰基($\text{C}=\text{O}$)一侧N原子上连接 $-\text{NO}_2$ 之后, 难以形成中间体(Ⅸ), 因为

受 $-\text{NO}_2$ 强吸电子的影响,使中间体 IX 电荷更加集中,很不稳定。因此,我们使用多种溶剂,在各种条件下,由化合物 VII 与 $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ 作用均未制得化合物 VII。

而化合物 V 与 $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ 反应,则顺利地制得化合物 VI。原因是 $\text{C}=\text{O}$ 另侧的 N 原子上连接的 H,比

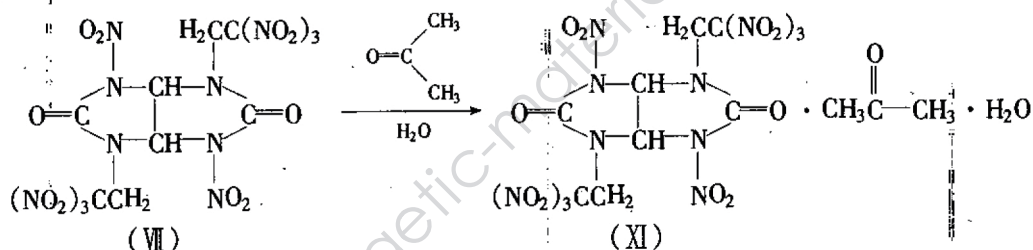
$-\text{NO}_2$ 的电负性小得多, N 原子上的孤对电子,可使中间体 X 电荷分散,以利于形成稳定的中间体 X。

因为化合物 VI 中的 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 比 $-\text{NO}_2$ 的 Taft 取代基常数小得多,所以由 VI 硝化制取 VII,比由 IV 制取四硝基甘脲(I)容易。

4.2 化合物 VII 与丙酮、水作用,生成络合物 XI

化合物 VII 用丙酮溶解,然后加水稀释,即得络合物

XI:



元素分析(% , 化合物 XI 按 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_{12}\text{O}_{20}$ 计): 理论值 C, 20.82; H, 2.21; N, 26.50; 实验值 C, 20.17 ~ 20.34; H, 1.72 ~ 1.79; N, 25.96 ~ 26.24。

$^1\text{H NMR}$ (溶剂 DMSO, 内标 TMS)(ppm): δ_{CH_3} 2.08(1A 系); $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 3.29(1A); δ_{CH_2} 5.18 ~ 5.60(AB 系); δ_{CH} 6.48(1A)。

络合物 XI 在 80°C 热水中加热 30min, 即失去丙酮和水。利用络合物 XI 的这种性能, 可以提纯化合物 VII。

4.3 化合物 VI 还可以在丙酮和二甲基甲酰胺等溶剂中制取

用丙酮作溶剂, 化合物 V 与 $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ 作用, 制取化合物 VI 的得率为 85%; 用二甲基甲酰胺作溶剂, VI 的得率可达 87%。

4.4 化合物 VII 也可用硝酸-醋酐硝化 VI 制取

化合物 VI 用硝酸-醋酐硝化, 制得化合物 VII(粗品)的得率为 84%。

5 结 论

5.1 由尿素、乙二醛先合成甘脲(IV), 然后由 IV 与甲醛作用合成二羟甲基甘脲(V), 由 V 与硝仿反应, 制取 3,6-双(三硝基乙基)甘脲(VI), 最后硝化 VI, 可顺利地制得 1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲(VII)。

5.2 由化合物 VI 硝化制备化合物 VII, 硝化剂可采用硝酸-醋酐, 也可采用硝酸-硫酸。采用后者更方便、更经济。

5.3 化合物Ⅶ实测爆速达9037 m/s,热稳定性和水稳定性优越,是一种性能良好的高能材料。

致谢 参加本研究的还有:关锡仁、张喜琴、雷冬生、任智勇、艾佩芝、于天义等。化合物分析鉴定,性能测试分别由本所原四室、二室有关人员完成,在此一并致以衷心感谢!

参 考 文 献

- 1 彭忠吉,万道正. 兵工学报,1980(3): 23~27
- 2 Taft R W. Jr., Steric Effects in Organic Chemistry, New York: John Wiley & Sons, Inc. 1956.
- 3 Hine J, et al. J. Org. Chem., 1961, 26: 2098
- 4 Trank B. Slezak, et al. J. Org. Chem., 1960, 25: 660

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1,4-DINITRO-3,6-BIS(TRINITROETHYL) GLYCOLURIL

Fang Yingao Wu Guohua

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

ABSTRACT By using urea, glyoxal, formaldehyde, nitroform, and nitric acid and sulphuric acid as basic materials, the title compound was prepared via cyclization, hydroxymethylation, introduction of trinitromethyl groups and nitration. Its physico-chemical and detonation properties were determined. The detonation velocity at density of 1.95g/cm³ is 9037m/s. Experimental results show that the title compound possesses an acceptable thermal and hydrolytic stability.

KEYWORDS 1,4-dinitro-3,6-bis(trinitroethyl)glycoluril, property, synthesis.