

文章编号: 1006-9941(2015)08-0716-04

4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺的合成及热性能

徐奎, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以乙二醛, 甲酰胺和盐酸胍等为原料, 通过两阶段硝化反应, 合成了 4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺(TNIP), 采用 IR、NMR、MS 等表征了中间体和产物的结构。同时探究了时间、温度、醋酐与硝酸体积比等因素对两阶段硝化过程的影响, 确定了硝化过程较佳的工艺条件为第一阶段醋酐与硝酸体积比为 1.2, 反应时间为 2 h, 反应温度为 45 °C, 第二阶段醋酐与硝酸体积比为 3, 反应时间 4 h, 反应温度 50 °C, 硝化总产率由 23.3% 提高至 35.1%。采用差示扫描量热法和热重分析研究了 TNIP 的热性能, 其分解温度为 290 °C, 说明 TNIP 具有良好的热稳定性。实测 TNIP 的撞击感度 (H_{50}) 为 108.1 cm, 优于 RDX(38 cm) 和 HMX(30~32 cm)。

关键词: 4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺(TNIP); 硝化反应; 性能; 合成优化

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.001

1 引言

氮杂环硝胺是一种典型的高能量密度化合物。与传统高能量密度化合物相比, 氮杂环硝胺因具有良好的爆轰性能、钝感性及环境友好等优点, 引起了人们的广泛关注^[1-4]。Huang 等^[5]合成了一种新型氮杂环硝胺: 不敏感炸药 2-硝亚氨基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)。NNHT 分子内同时含有氨基和硝基, 可形成分子内和分子间氢键, 具有较低的感受度, 美国已将其应用于枪炮发射药中, 使武器性能得到提高^[6-7]。4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺(TNIP)也是一种氮杂环硝胺, 具有类似 NNHT 的结构, 与 NNHT 相比, 其具有两倍的硝基和氨基, 且结构对称, 分解温度为 290 °C^[8], 远大于 NNHT 的分解温度(219 °C)^[9], 说明其热稳定性较好。

美国的 Dagley 等^[8]以甲酰胺和乙二醛为起始原料, 经缩合、缩合环化、两步硝化反应制得 TNIP。该方

法以纯硝酸为硝化剂, 氮气氛围, 反应条件较为严格, 后处理麻烦, 硝化总产率仅为 23.3%。

本研究以此方法为基础, 采用硝酸-醋酐体系, 在较为温和的条件下进行硝化反应合成 TNIP, 采用红外光谱(IR)、核磁共振光谱(NMR)及质谱(MS)对 TNIP 及其中间体的结构进行了表征, 且优化了工艺条件。同时采用差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)考察了 TNIP 的热性能。应用密度泛函理论, 计算了 TNIP 的爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 盐酸 35%~37%、硝酸 95%、乙二醛 40%、乙酸酐、四氢呋喃、甲醇和甲酰胺等试剂均来自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪(THDFP)按文献[10]方法合成。

仪器: Bruker DRX500(500 MHz)核磁共振光谱仪; 岛津 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪; Finnigan TSG Quantum ultra AM 型质谱仪(Thermal, USA); SGW X-4 熔点仪(温度未校正); TGA/SDTA851°热分析仪(瑞士 METTLER-TOLED 公司); DSC823°差热扫描量热仪(瑞士 METTLER-TOLED 公司)。

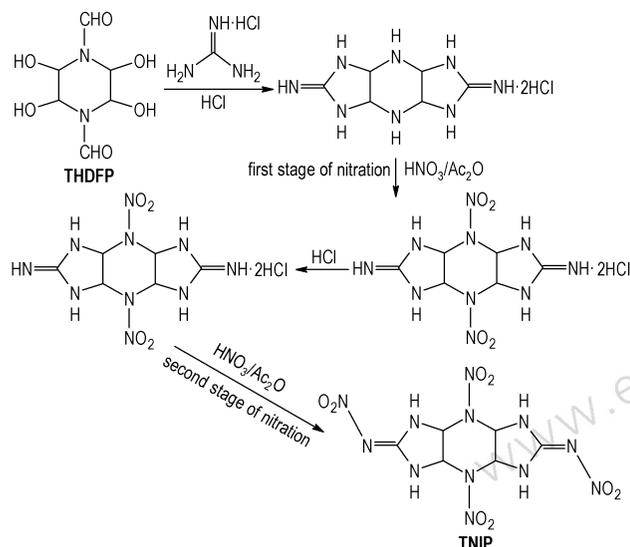
收稿日期: 2014-07-14; 修回日期: 2014-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助(51374131)

作者简介: 徐奎(1991-), 男, 研究生, 主要从事含能材料合成的研究。e-mail: xukuidatou@163.com

通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

2.2 合成路线



Scheme 1 Synthesis of TNIP

2.3 实验步骤

2.3.1 2,6-二亚胺八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪的合成

在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下将38 g盐酸胍加入到60 mL饱和盐酸(46% w/w)中,搅拌5 min使其溶解,降至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,将研磨充分的1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪16.4 g逐步分批加入到搅拌的混合液中,加料时间不少于1 h,在2 h内缓慢升温至 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温搅拌2 h后,过滤得白色固体,用四氢呋喃充分洗涤,干燥。将所得到的固体溶解在164 mL水中,过滤,滤液中加入50 mL冷的浓盐酸,有少量白色固体析出,过滤除去白色固体,滤液加入到300 mL浓盐酸中,降至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,析出固体,过滤,将所得白色固体加入水中,配置20% (m/m)水溶液,再加入两倍体积的冷的浓盐酸,降至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 析出固体,40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得白色固体。收率:40%。m. p. 167 ~ 169 $^{\circ}\text{C}$ 。IR (ν/cm^{-1}): 3278, 3213, 3140, 1705 (C = N), 1601, 1590, 1575, 1408, 1368, 1283, 1258, 1168, 1140, 605。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 3.84, br; 4.95, 5.34, s, CH; 7.65, 8.05, 8.42, 9.13, 4s; MS (ESI) m/z : 197 (M+H)。

2.3.2 4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-二亚胺的合成

30 mL乙酸酐中缓慢滴加25 mL发烟硝酸,保持反应体系温度不高于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$,冰浴冷却, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下缓慢分批加入4.0 g 2,6-二亚胺八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪,加料时间20 min,保持 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右搅拌2 h

后,撤去冰浴,缓慢升温至 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应2 h,降至室温,过滤,冷水洗涤,真空干燥,得淡黄色固体。收率82.5%, dec. $221\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (ν/cm^{-1}): 3312, 3240, 3130, 3085, 2920, 2860, 1698 (C = N), 1608 (NO_2), 1562, 1440, 1403, 1368 (NO_3^-), 1310, 1256 (NO_2); $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 6.92, s, 4H; 8.41, s, 4H; 9.69, s, 4H; MS (ESI) m/z : 287 (M+H)。

将5.0 g所得固体加入到50 mL浓盐酸中,保持温度在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,搅拌2 h后,向反应液中加入100 mL四氢呋喃,过滤,得白色固体,溶解在30 mL水中,再加入40 mL冷的浓盐酸,静置1 h后,冷却至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,析出固体,得无色针状晶体。收率:68%, dec. $241\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (ν/cm^{-1}): 3382, 3025, 2920, 1690 (C = N), 1578 (NO_2), 1305, 1295, 1268 (NO_2), 1110, 1056, 912, 863; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 6.91, s, 4H; 8.52, s, 4H; 9.75, s, 4H。

2.3.3 4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺的合成

30 mL乙酸酐,冰浴冷却条件下,缓慢加入10 mL发烟硝酸,保持温度在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,将2.0 g研磨充分的4,8-二硝基八氢化二咪唑[4,5-b:4',5'-e]哌嗪-2,6-二亚胺缓慢加入到混合液中,加料时间10 min,缓慢升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应2 h后,降至室温,过滤,冷水洗涤,2%稀硝酸溶液(2000 mL)重结晶,真空干燥,得白色固体。收率62.5%, dec. $290\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (ν/cm^{-1}): 3285, 1602 (C = N), 1528 (NO_2); $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 6.93, s, 4H, CH; 9.59, s, 4H; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): 63.35, 63.54, 160.31 (C = N)。

3 结果与讨论

3.1 硝化反应影响因素

3.1.1 反应时间对硝化反应的影响

胺的硝化表现为一个可逆反应,既可发生硝化反应,也同时发生脱硝基的水解反应。图1为反应时间对硝化反应产率的影响曲线,由图1可知,在第一阶段硝化反应中,随着反应时间增加,产率先增加后下降,反应2 h产率最高,反应12 h之后产率基本不再变化。第二阶段硝化反应的最佳时间为1 h,随着反应时间的增加,部分产物分解,副产物增加,产率降低。

3.1.2 反应温度对硝化反应的影响

反应温度过低,硝化剂的活性太低,不利于硝化;提高温度会增强硝化体系的硝化强度,但随着反应温

度升高,反应副产物增多。图2为反应温度对硝化反应产率的影响曲线,由图2可知,第一阶段硝化反应,随着反应温度升高,产率先增加后减少,反应温度为45℃时产率最高。第二阶段硝化反应,反应温度较低时,产率为零,说明反应需要较高的温度,但反应温度过高时,副产物增多,产率下降,反应温度为50℃较为合适。

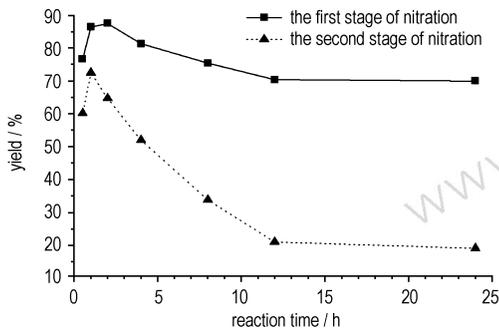


图1 反应时间对硝化反应的影响

Fig.1 Effect of the reaction time on nitration reaction

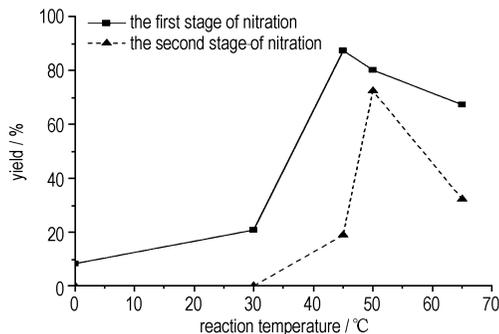


图2 反应温度对硝化反应的影响

Fig.2 Effect of the reaction temperature on nitration reaction

3.1.3 醋酐与硝酸体积比对硝化反应的影响

图3为醋酐与硝酸体积比对硝化反应产率的影响曲线,由图3可知,第一阶段硝化中,醋酐与硝酸体积比 $V(\text{Ac}_2\text{O}) : V(\text{HNO}_3) = 1.2 : 1$ 时,硝化产率较高,为82.5%。第二阶段硝化时,硝酸量较少时,硝化能力不足,硝酸量较多时,副产物多。综合考虑,醋酐与硝酸体积比为3时,产率较高,为62.5%。

3.2 TNIP的热分析

采用TG和DSC研究了TNIP的热分解过程(样品0.5 mg,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 $50 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 流速为 $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),结果如图4所示:由TG曲线可知,TNIP的分解分为三个过程,第一阶段为 $220 \sim 280\text{ }^\circ\text{C}$,失重14.8%;第二阶段为 $280 \sim 290\text{ }^\circ\text{C}$,失重45%左右;第三阶段为 $290 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,失重20.1%。

相应的,由DSC曲线可以看到,TNIP的起始分解温度为 $280.5\text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温为 $289.6\text{ }^\circ\text{C}$,且只有一个很窄的放热尖峰,分解热为 $420\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明TNIP在较高温度下分解,且短时间内放出大量的热,具有良好的热稳定性。

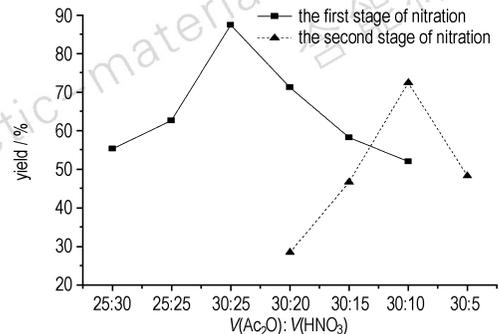


图3 醋酐与硝酸体积比对硝化反应的影响

Fig.3 Effect of the $V(\text{Ac}_2\text{O}) : V(\text{HNO}_3)$ on nitration reaction

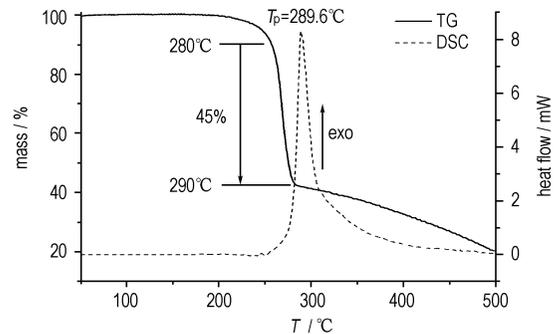


图4 TNIP的TG和DSC曲线

Fig.4 TG and DSC curves of TNIP

3.3 TNIP的性能预估与感度测定

应用密度泛函理论(DFT),在B3PW91/6-31G++(d,p)基组下^[11],计算得到的相关高能化合物的理论爆速及爆压见表1。

表1 TNIP, RDX和HMX的爆轰性能

Table 1 Comparison of explosive performance

explosive	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	detonation velocity / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	detonation pressure /GPa	H_{50} /cm
TNIP	1.833	9.05	36.54	108.1
RDX ^[12]	1.816	8.35	32.71	38
HMX ^[12]	1.905	9.12	36.76	30-32

根据GJB772A-1997中的方法601.2,测试条件为落锤2 kg,样品量50 mg,环境温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$,湿度62%,测得TNIP的撞击感度见表1。由表1可以得

出, TNIP 的安全性能优于 RDX 及 HMX, 是一种性能良好的高能低感含能材料。

4 结 论

(1) 以甲酰胺和乙二醛为原料, 醋酸酐-硝酸为硝化体系, 合成 TNIP, 硝化总产率为 35.1%。采用红外光谱、核磁共振、质谱等表征了其结构。

(2) 探讨了硝化反应的关键影响因素, 确定了最佳反应条件为: 第一阶段硝化的醋酸酐与硝酸体积比为 1.2, 反应时间为 2 h, 反应温度为 45 °C, 第二阶段硝化的醋酸酐与硝酸体积比为 3, 反应时间 4 h, 反应温度 50 °C。

(3) 热分析结果表明, TNIP 在 280.5 °C 开始分解, 最大分解峰温 289.6 °C, 分解放热 $420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 具有良好的热稳定性。实测 TNIP 的撞击感度 (H_{50}) 为 108.1 cm, 表明 TNIP 是一种性能良好的不敏感炸药。

参考文献:

- [1] 陆明, 聂福德. 含吡啶环硝铵炸药设计与合成途径探索[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 618-622.
LU Ming, NIE Fu-de. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine ring[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 618-622.
- [2] Liu H, Du H C, Wang G X, et al. Molecular design of new nitramine explosives[J]. *J Mol Model*, 2011, 17: 2569-2574.
- [3] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.
- [4] Tan B S, Long X P, Li J S, et al. The cage strain energies of high-energy compounds[J]. *Comput Theor Chem*, 2012(993): 66-72.
- [5] Huang D S, Rindone R R. High energy insensitive cyclic nitramines; US 4937340[P]. 1990.
- [6] 周诚, 周彦水, 霍欢, 等. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 23-26.
ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, HUO Huan, et al. Crystal structure of 2-nitrimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2009, 32(4): 23-26.
- [7] 李永祥, 王建龙. 一种合成 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的新方法[J]. 有机化学, 2011, 32(2): 256-259.
LI Yong-xiang, WANG Jian-long. A novel synthetic method of 2-nitrimino-5-nitro-hexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 32(2): 256-259.
- [8] Ian J, Dagley, Judith L, Flippen-Anderson, et al. Synthesis of cyclic nitramines from products of the cyclocondensation reaction of guanidine with 2,3,5,6-tetrahydropiperazine-1,4-dicarbaldehyde[J]. *Aust J Chem*, 1994(47): 2033-2045.
- [9] 周诚, 周彦水. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的合成及热分解行为[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 32-35.
ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui. Synthesis and thermal behavior for 2-nitrimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2012, 35(2): 32-35.
- [10] 徐容, 周小清, 曾贵玉, 等. TEX 的合成研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 21-25.
XU Rong, ZHOU Xiao-qing, ZENG Gui-yu, et al. Study on the synthesis of TEX[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2006, 29(2): 21-25.
- [11] Becke A D. Density-functional Thermochemistry. II. The effect of the perdew-wang generalized-gradient correlation correction[J]. *J Chem Phys*, 1992(97): 9173-9177.
- [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, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.

Synthesis and Properties of N,N'-(4,8-Dinitrooctahydrodiimidazo[4,5-b:4',5'-e] piperazine-2,6(1H,3H)-diylidene) dinitramide

XU Kui, LU Ming

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: With glyoxal formamide and guanidine hydrochloride as starting materials, N,N'-(4,8-dinitrooctahydrodiimidazo[4,5-b:4',5'-e]piperazine-2,6(1H,3H)-diylidene) dinitramide (TNIP) was synthesized by two stages of nitration reaction. The title compound and its intermediates were characterized by IR, NMR and MS. The factors affecting nitration reactions were investigated as well. Results show that the optimized conditions of the first stage of nitration are: $V(\text{Ac}_2\text{O}) : V(\text{HNO}_3) = 1.2 : 1$, reaction time 2 h and reaction temperature 45 °C, and for the second stage of nitration, the optimized conditions are: $V(\text{Ac}_2\text{O}) : V(\text{HNO}_3) = 3 : 1$, reaction time 4h and reaction temperature 50 °C. Thermal decomposition behavior of TNIP was studied using thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The peak temperature is 290 °C, indicating that TNIP has a better thermal stability. The calculated characteristic drop height of impact sensitivity for TNIP (H_{50}) is 108.1 cm, better than that of RDX (38 cm) and HMX (30-32 cm).

Key words: N,N'-(4,8-dinitrooctahydrodiimidazo[4,5-b:4',5'-e]piperazine-2,6(1H,3H)-diylidene) dinitramide (TNIP); nitration; properties; synthesis optimization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.001