

文章编号: 1006-9941(2010)03-0270-03

2,4-二硝基咪唑有机胺盐合成与性能

杨威, 姬月萍, 汪伟, 陈斌, 汪营磊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)为原料,合成了 2,4-DNI 的胍盐(GDNI)、三氨基胍盐(TAGDNI)、脒基脒盐(GUDNI)、胼盐(HDNI)等四种新化合物,收率分别为 87.2%、67.5%、67.7%、96.6%,并用红外光谱、核磁共振、元素分析等方法鉴定了结构。测试了 GDNI、TAGDNI、GUDNI、HDNI 热安定性、密度与燃烧热,计算了生成焓、爆速、爆压参数。结果表明:TAGDNI 具有较高的生成焓、爆速和爆压,分别为 $623.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $8948.68 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 34.57 GPa ,其特性落高为 125 cm (2 kg 落锤)。

关键词: 有机化学; 2,4-二硝基咪唑胺盐; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.007

1 引言

氮杂环化合物分子结构中含有大量 N—N, C—N, C=N 键,具有很高的生成焓,这是其化学潜能的主要来源^[1]。多硝基咪唑由于氮原子的电负性较高,能形成类苯结构的大 π 键,对静电、摩擦和撞击钝感^[2-3]、热稳定性较好^[4-5],有望成为一类新型优良的不敏感炸药。2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)是其典型代表,2,4-DNI 是一种黄色固体物质,有无定形和晶体两种状态^[6],不溶于一般的溶剂,如水、甲醇等。Damavarpu^[7]首次发现 2,4-DNI 的能量比 TATB 高 30%,摩擦感度、撞击感度、爆发点、真空热稳定性优于 RDX 和 HMX 后,2,4-DNI 在含能材料领域即被广泛研究。

2,4-DNI 是一种很好的不敏感炸药,并且具有很好的推进能力^[8],密度为 $1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点为 $277.9 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速为 $8130 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 28.1 GPa ,标准生成焓为 $\Delta H_f^0 = 290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是,其内在的酸性制约了在火炸药中的应用。为此,本实验以 2,4-DNI 为原料,与 NaOH 反应生成钠盐,再分别与硝酸胍、三氨基胍硝酸盐、脒基脒盐酸盐发生复分解反应合成了 2,4-DNI 的胍盐、三氨基胍盐、脒基脒盐,与胼直接酸碱中和生成胼盐。利用红外光谱、核磁共振、元素分析等手段对其结构进行了表征。采用 DSC、TG 方法分析了

四种有机胺盐的热性能,测试了 GDNI、TAGDNI、GUDNI、HDNI 的密度与燃烧热,计算了生成焓,利用 VLW 状态方程计算了爆轰性能,期望从中筛选出具有潜在应用前景的新型含能化合物。

2 实验

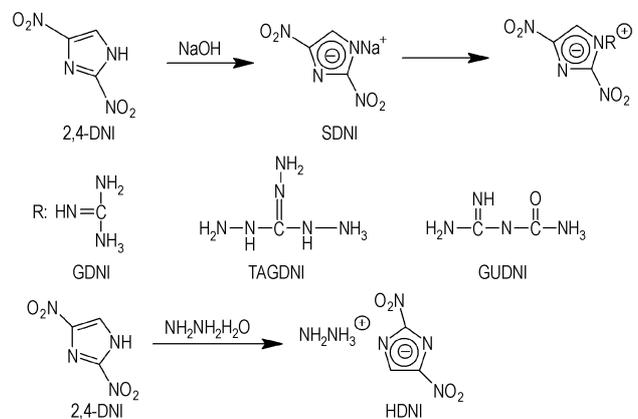
2.1 仪器与试剂

NEXUS 870 型 FTIR 型红外光谱仪(KBr); AV 500 型超导核磁共振仪; LC-10ATVP-7 型液相色谱仪; VARIO-EL-3 型元素分析仪; DSC 204 型热分析仪; TA2950 型 TGA 分析仪。

氢氧化钠、水合肼(85%)为分析纯,2,4-二硝基咪唑、硝酸胍、三氨基胍硝酸盐、脒基脒盐酸盐实验室自制。

2.2 反应原理

反应原理见 Scheme 1。



Scheme 1

收稿日期: 2009-07-11; 修回日期: 2009-11-12

作者简介: 杨威(1983-),男,硕士,助理工程师,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 合成

2.3.1 HDNI 的合成

室温下,在加装有搅拌、温度计及冷凝器的 50 mL 三口瓶,将 0.5 g (3.16 mmol) 2,4-DNI 加入水中,加热至 40 °C,然后滴加 0.4 mL 水和胍,反应 4 h,静置,冷却,过滤,冷水洗涤,真空干燥,得 0.58 g 黄色粉末,收率 96.6%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 6.456 (s, 3H, NH_3^+), 7.854 (s, 2H, NH_2), 8.327 (s, 1H, $-\text{C}_5\text{H}$)。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 130.27 (C5), 146.881 (C4), 153.979 (C2)。

IR 光谱 (KBr, ν/cm^{-1}): 2969 ~ 2811 ($-\text{NH}$), 3146 ($=\text{CH}$), 1105 ($-\text{CN}$), 1509, 1348 ($-\text{NO}_2$), 1604 ($\text{C}=\text{C}$), 3347, 3260, 1620 ($-\text{NH}_2$), 3115, 2178 ($-\text{NH}_3^+$)。

元素分析 (%), $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$ 实测值 (理论值): C 19.02 (18.95), H 3.19 (3.16), N 44.31 (44.21)。

2.3.2 GDNI 的合成

室温下,在加装有搅拌、温度计及冷凝器的 50 mL 三口瓶,将 1.76 g (11.1 mmol) 2,4-DNI 和 0.5 g (12.5 mmol) 氢氧化钠加入 50 mL 水中,搅拌,然后加入 1.5 g 硝酸胍,加热至 60 °C,反应 3 h,静置,冷却,过滤,冷水洗涤,真空干燥,得 2.1 g 黄色粉末,收率 87.2%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 6.99 (s, 3H, NH_3^+), 8.02 (s, 3H, NH , NH_2), 9.69 (s, 1H, $-\text{C}_5\text{H}$)。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 130.3 (C5), 146.9 (C4), 154.1 (C2), 158.0 ($-\text{C}=\text{N}$)。

IR 光谱 (KBr, ν/cm^{-1}): 1151 ($-\text{CN}$), 1504, 1358 ($-\text{NO}_2$), 1587 ($\text{C}=\text{C}$), 3501, 3432, 3384, 1669 ($-\text{NH}_2$), 3111 ($-\text{NH}_3^+$)。

元素分析 (%), $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4$ 实测值 (理论值): C 22.13 (22.12), H 3.26 (3.23), N 42.59 (42.42)。

2.3.3 GUDNI 的合成

在加装有搅拌、温度计及冷凝器的 50 mL 三口瓶,将 5.7 g 2,4-DNI 和 1.6 g 氢氧化钠加入 40 mL 水中,加热至 60 °C,然后加入 6.5 g 脒基脲硝酸盐,反应 3 h,静置,冷却,过滤,冷水洗涤,真空干燥,得 6.25 g 黄色粉末,收率 67.7%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 6.991 (s, 2H, NH_2), 7.704 (s, 1H, $-\text{C}_5\text{H}$), 8.03 (s, 3H, NH_3^+)。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 130.266 (C5), 146.905

(C4), 154.083 (C2), 154.484 ($-\text{C}=\text{O}$), 155.479 ($-\text{C}=\text{NH}$)。

IR 光谱 (KBr, ν/cm^{-1}): 3470, 3417, 3348, 1664 ($-\text{NH}_2$), 3126 ($=\text{CH}$), 2808 ($-\text{NH}_3^+$), 1754, 1693 ($\text{C}=\text{O}$), 1558 ($\text{C}=\text{C}$), 1515, 1384 ($-\text{NO}_2$)。

元素分析 (%), $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_8\text{O}_5$ 实测值 (理论值): C 23.06 (23.17), H 2.71 (2.70), N 43.12 (43.08)。

2.3.4 TAGDNI 的合成

在加装有搅拌、温度计及冷凝器的 50 mL 三口瓶,将 0.5 g 2,4-DNI 和 0.2 g 氢氧化钠加入 50 mL 水中,加热至 60 °C,然后加入 0.6 g 三氨基胍硝酸盐,反应 3 h,静置,冷却,过滤,冷水洗涤,真空干燥,得 0.56 g 黄色粉末,收率 67.5%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 4.494 (s, 6H, 2NH, 2NH₂), 7.708 (s, 1H, $-\text{C}_5\text{H}$), 8.589 (s, 3H, NH_3^+)。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 130.285 (C5), 146.916 (C4), 154.178 (C2), 162.84 ($-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$)。

IR 光谱 (KBr, ν/cm^{-1}): 3376, 3344, 3214, 1680 ($-\text{NH}_2$), 3123 ($-\text{NH}_3^+$), 3017 ~ 2790 ($-\text{NH}$), 1556 ($\text{C}=\text{C}$), 1512, 1301 ($-\text{NO}_2$), 1556 ($\text{C}=\text{C}$), 1127 ($-\text{CN}$)。

元素分析 (%), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_4$ 实测值 (理论值): C 18.41 (18.32), H 3.78 (3.82), N 53.81 (53.44)。

3 性能研究

3.1 理化性能

测试了 2,4-DNI 和三种有机胺盐的密度 (密度瓶法)、燃烧热 (氧氮量热法)、分解温度 (DSC, 10 °C · min⁻¹) 等数据,由燃烧热计算了标准生成焓,结果见表 1。

由表 1 可以看出,2,4-DNI 的三种有机胺盐中,三氨基胍盐的生成焓最高,达到 623.364 kJ · mol⁻¹。

3.2 爆轰性能计算

利用 2,4-DNI 三种有机胺盐的实测密度和生成焓,采用 VLW 状态方程^[9-10],计算了 2,4-DNI 三种有机胺盐的爆速和爆压,结果表 2。

对 2,4-DNI 的三种有机胺盐的感度进行了测试,撞击感度 (参照 GJB772A - 97 方法 601.2) 均大于 125 cm (2 kg 落锤, H_{50}), 摩擦感度 (参照 GJB772A - 97 方法 602.1) $P=0\%$ (表压 3.92 MPa, 摆角 90°, 药量 20 mg)。由表 1 和表 2 可以看出,2,4-DNI 的三种有机胺盐均具有较高的爆速、爆压和生成焓,其中 TAGDNI 的性能最优,

以 TAGDNI 部分代替高氯酸铵(AP),能显著提高推进剂能量水平,降低燃烧产物中的 HCl 和 H₂O,同时 CO 和 H₂ 的含量有所下降。

从 TAGDNI 性能数据可以看出,TAGDNI 感度较

低,爆速较高,热安定性和化学安定性好,完全能够满足推进剂应用要求,可作为低特征信号推进剂高能添加剂材料之一,降低羽烟的红外辐射同时抑制二次燃烧,使推进剂综合性能水平较大提高。

表 1 2,4-DNI 胺盐的理化性能

Table 1 Physical and chemical properties of 2,4-DNI amine salts

compound	appearance	molecular formula	nitrogen content /%	ρ /g · cm ⁻³	$T_{m.p.}$ /°C	Q /kJ · mol ⁻¹	ΔH_f^0 /kJ · mol ⁻¹
2,4-DNI	yellow powder	C ₃ H ₂ N ₄ O ₄	35.44	1.77	265 - 267	1756.37	290.00
GDNI	yellow powder	C ₄ H ₇ N ₇ O ₄	42.42	1.67	301	2669.32	304.84
TAGDNI	yellow powder	C ₄ H ₁₀ N ₁₀ O ₄	53.44	1.72	254	3626.60	623.36
GUDNI	yellow powder	C ₅ H ₇ N ₈ O ₅	43.08	1.71	276	3324.19	356.19

Note: ΔH_f^0 is heat of formation, Q is combustion heat, $T_{m.p.}$ is melting point.

表 2 2,4-DNI 胺盐及常见炸药爆轰性能参数

Table 2 Explosion parameters of 2,4-DNI amine salts and common explosives

materials	p_{CJ} /GPa	D_{CJ} /m · s ⁻¹
TATB	26.20	8142.00
HMX	40.90	9343.00
GDNI	26.43	7903.17
TAGDNI	34.57	8948.68
GUDNI	33.88	8874.50

4 结 论

以 2,4-DNI 为原料,合成了 GDNI、TAGDNI、GUDNI、HDNI 四种新化合物。测试了部分胺盐的热安定性、密度和燃烧热,并计算了爆速和爆压。结果表明,GDNI、TAGDNI、GUDNI 具有高生成焓、高含氮量、高爆速、以及低感度等特点,作为新型含能材料具有广阔的应用潜力。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. The synthesis of amino- and nitro-substituted heterocycles as insensitive energetic materials [R]. 2001, Report UCRL-ID-142918.
- [2] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-Tetra-substituted hydrazo and azo 1,3,5-triazines [J]. *Energ Mater*, 2004,22: 217 - 229.
- [3] Huynh M H V, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high nitrogen

compounds; Hydrazo and azo-1,3,5-triazine [J]. *Angew Chem Int Ed*,2004,43: 4924 - 4928.

- [4] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium.5 aminotetrazolate(GA): A new nitrogen rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003,28: 181 - 188.
- [5] Churakov A M, Smirnov O Y, Loffe S I, et al. Benzo.1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxides: Synthesis and NMR study [J]. *Eur J Org Chem*,2002: 2342 - 2349.
- [6] 刘慧君,曹端林,李永祥,等. 2,4-DNI 的研究进展 [J]. *含能材料*,2005,15(4): 269 - 272.
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005,13(4): 269 - 272.
- [7] Reddy Damavarpu, Keerti Jayasuriya, Vladimiroff Theodore, et al. 2,4-Dinitroimidazole: A less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole: USP 5 387 297 [P], 1995.
- [8] Hill L G, Seitz W I, Kramer J F, et al. Wedge test data for three new explosives LAX112, 2,4-DNI and TNAZ [R]. DE 95016935, 1995.
- [9] 吴雄,龙新平,何碧,等. VLW 状态方程的回顾与展望 [J]. *高压物理学报*, 1999,13(1): 55 - 58.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. Review and look forward to the progress of VLW equation of state [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999,13(1): 55 - 58.
- [10] 龙新平,何碧,吴雄,等. 论 VLW 状态方程 [J]. *高压物理学报*, 2003,17(4): 8 - 15.
LONG Xin-ping, HE Bi, WU Xiong, et al. Discussion on the VLW equation of state [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003,17(4): 8 - 15.

(下转 281 页)

Solubility of TNT in Supercritical Carbon Dioxide

WEN Li-qun^{1,2}, ZHANG Tong-lai², QIN Qing-feng¹

(1. Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The UV-Vis absorbance data of TNT/acetone, TNT/toluene and TNT/acetonitrile with different concentrations were measured. Acetonitrile was used as recrystallizing solvent, and the solubility of TNT in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) was tested at 303, 308, 313, 318, 323 K and at pressure range of 10 – 25 MPa. The relationship of concentration and absorbance of TNT/acetonitrile solution at 248 nm wavelength was established. The results show that the solubility of TNT in SC-CO₂ decreases with increasing of the temperature at the pressure (less than 15 MPa). However, it will increase with increasing of the temperature at high pressure (more than 15 MPa). TNT has a high solubility in SC-CO₂ and its value can get up to 14 mg TNT per gram of CO₂.

Key words: physical chemistry; supercritical carbon dioxide (SC-CO₂); TNT; ultraviolet-visible (UV-Vis)

CLC number: TJ55; TQ026.5; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.009

(上接 272 页)

Synthesis and Properties of 2,4-Dinitroimidazole (2,4-DNI) Salts

YANG Wei, JI Yue-ping, WANG Wei, CHEN Bin, WANG Ying-lei

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

Abstract: Using 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) and organic amines as starting materials, four new salts, i. e. ADNI (A = guanidine, triaminoguanidine, guananyl urea, and hydrazine), were synthesized with yield of 87.2%, 67.5%, 67.7% and 96.6% respectively. The resulting salts structures were identified with FTIR, NMR and elemental analysis. The authors measured density, melting point, thermal stability, combustion heat, impact and friction sensitivity, and calculated formation enthalpy, detonation velocity and detonation pressure for all the salts (not including hydrazine). They exhibit relatively higher energy level, lower sensitivity, and better thermal stability. Among them, TAGDNI may be promising in applications to propellants with low signals, as a substitute for partial ammonium perchlorate (AP). Results show that TAGDNI has higher enthalpy of formation (623.36 kJ · mol⁻¹), detonation velocity (8948.68 m · s⁻¹), and detonation pressure (34.57 GPa), and its characteristic height (H_{50}) is 125 cm (2 kg hammer).

Key words: organic chemistry; 2,4-DNI salt; synthesis; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.007