

文章编号: 1006-9941(2012)04-0441-04

1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶的高收率合成

张丽洁, 姬月萍, 陈斌, 丁峰, 李大鹏, 刘卫孝

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以偕二硝基丙二醇、甲醛和叔丁胺为原料, 经过 Mannich 反应缩合得到 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶中间体。中间体经硝化反应合成出目标物 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC), 总收率达到 76%, 纯度达到 99%。采用红外、核磁、质谱和元素等分析手段对其结构进行了表征, 借助差热扫描分析方法(DSC)研究了 DNNC 的热性能, 并测定了其机械感度。结果表明, DNNC 的分解温度为 222.2 °C, 摩擦感度为 60%, 撞击感度为 28.5 cm。表明 DNNC 具有较好的热稳定性和较低的机械感度。

关键词: 有机化学; 含能材料; 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.013

1 引言

硝基嘧啶环系化合物是近年含能材料研究的热点^[1-3]。1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC)就是其中一种优良的高能化合物, 与高氯酸铵(AP)比较, DNNC 燃烧时不产生氯化氢, 可作为高能、清洁、低特征信号的氧化剂用于推进剂中; 因其能量比 RDX 高, 且有 6% 的正氧平衡和低的撞击感度^[4], 又可用作混合炸药的含能增塑剂。DNNC 含能化合物自身的优越性使其在低特征信号推进剂、新型高能钝感炸药等领域具有极为广阔的应用前景。

目前, DNNC 的合成方法主要是以偕二硝基化合物、胺类化合物和甲醛经过 Mannich 反应缩合, 再进行硝化得到。美国 Levins 等人^[5-6]以偕二硝基丙二醇、异丙胺和甲醛经过 Mannich 反应缩合, 得到 1,3-二丙基-5,5-二硝基六氢嘧啶, 再进行硝化得到 DNNC, 收率为 32.6%。该工艺收率低, 异丙醇沸点较低, 不利于工业化生产。北京理工大学陈博仁等^[7]分别以偕二硝基丙二醇、双-(三硝基乙基)硝胺和双-(二硝基乙基)胺二钾盐为主要原料, 经过 Mannich 反应和甲醛、氨水缩合得到 3,3,7,7-四硝基-1,5-二氮杂双环(3,3,1)壬烷中间体, 再用五氧化二磷和浓硝酸进行硝化得到 DNNC, 收率分别为 70.5%、39.1% 和 61.1%。在该工艺中原料偕二硝基丙二醇的理论用

量为中间体的二倍, 致使 DNNC 的生产成本较高, 不利于 DNNC 的广泛应用。本研究以偕二硝基丙二醇、甲醛和叔丁胺为原料, 经过 Mannich 反应得到 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶, 再经硝化反应合成出目标物 DNNC。探讨了 Mannich 的反应机理, 优化了反应条件, 总收率较文献值大幅提高, 降低了生产成本; 测试了 DNNC 的感度与热性能, 为应用研究提供了基础数据。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

试剂: 叔丁胺, AR 级, 成都市科龙试剂化工厂; 37% 甲醛溶液、无水乙醇均为 AR 级, 西安化学试剂厂; 浓硝酸为工业品; 偕二硝基丙二醇, 自制^[8-9]。

仪器: 瑞士 Bruker-AV500 核磁共振仪; 美国 Nicolet 公司 6SXR-FTIR 型红外光谱仪; 日本岛津 GCMS-QP2010PLUS 气质联用仪; 德国 EXEMENTAR 公司 VARIO-EL-3 型元素分析仪; 日本岛津 LC-20AT 型液相色谱仪; 美国 TA 公司的 DSC-2910 型差热分析扫描仪。

2.2 实验

2.2.1 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶的合成

向装有搅拌和温度计的三口瓶中, 加入偕二硝基丙二醇 5.3 g (0.032 mol)、37% 甲醛溶液 2.6 g (0.032 mol), 50% 的乙醇溶液 40 mL, 在常温搅拌下滴加叔丁胺 4.7 g (0.064 mol), 在滴加的同时用浓盐酸保持体系的 pH 值为 6。滴加完毕, 升温到 50 °C,

收稿日期: 2011-08-08; 修回日期: 2011-11-26

作者简介: 张丽洁(1963-), 女, 副研究员, 从事含能材料合成研究。

e-mail: cui_zhe@163.com

反应 2 h。冷却到室温后过滤,真空干燥,得到淡黄色晶体 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶 8.0 g,收率为 87%,m. p. 78 ~ 80 °C,HPLC 分析纯度为 98.18%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2975, 1565, 1390, 1366, 1207, 1036, 853。 ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 1.14 (s, 18H), 3.61 (s, 2H), 3.70 (s, 4H)。 ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): C (115.3, 63.2, 53.8, 50.8, 25.7)。MS(FAB) m/z (%): 287($\text{M}^+ - 1, 100$), 192(72), 157(24)。元素分析 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ (%): 实测值(计算值): N 19.38(19.44), C 50.12(50.00), H 8.30(8.33)。IR 图谱见图 1。

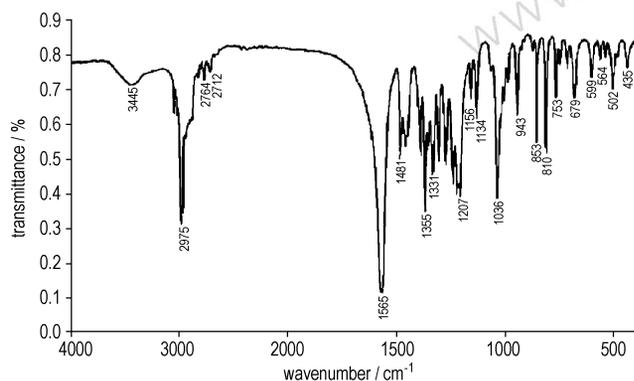


图 1 中间体的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of intermediate

2.2.2 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶的合成

向装有搅拌和温度计的三口瓶中,加入 98% 的硝酸 18 mL(0.43 mol),在温度为 $-5 \sim 0$ °C,搅拌下分批加入中间体 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶 2.5 g(0.0087 mol),加完中间体后,保持温度为 $20 \sim 25$ °C 搅拌 2 h 后,将反应液倒入 25 g 冰水中,过滤、洗涤、干燥,得到白色固体。再将白色固体用无水乙醇重结晶得到白色针状结晶 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC) 2.0 g,收率为 87%,m. p. $153 \sim 154$ °C(文献值^[6]: m. p. $151 \sim 154$ °C),高效液相色谱(HPLC)分析纯度为 99.84%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3036, 1577, 1547, 1380, 1316, 1296, 1252, 894。 ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 5.47(s, 4H), 6.31(s, 2H)。 ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): C(106.9, 59.2, 48.9)。MS(EI) m/z (%): 46($\text{NO}_2^+, 100$), 30(41), 80(48), 126(18)。元素分析 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ (%): 实测值(计算值): N 31.22(31.58), C 18.14(18.05), H 2.24(2.26)。IR 图谱见图 2。

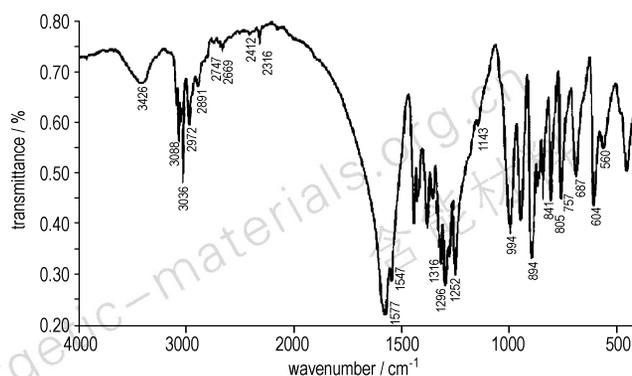


图 2 DNNC 的红外光谱

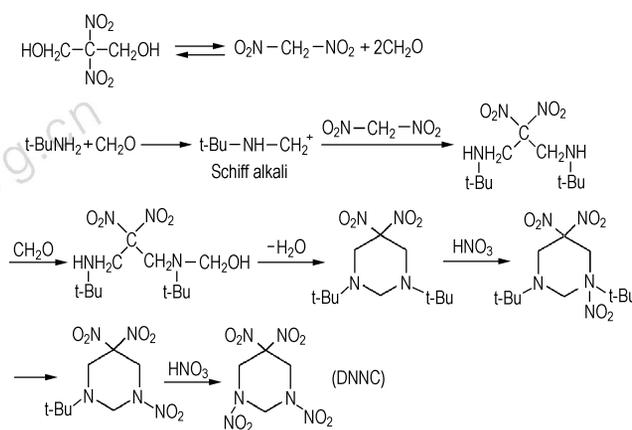
Fig. 2 IR spectrum of DNNC

3 结果与讨论

3.1 反应机理

Mannich 缩合反应是醛、胺缩合生成 Schiff 碱, Schiff 碱再与酸组分反应得到产物。该反应中,首先是偕二硝基丙二醇分解生成较为活泼的偕二硝基甲烷(酸组分)和甲醛。其次是叔丁胺与甲醛缩合得到 Schiff 碱, Schiff 碱再与酸组分反应缩合脱水成环,得到中间体 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶。再进行硝解生成 3-叔丁基-1,5,5-三硝基六氢嘧啶,进一步硝解得到目标物 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶。

合成 DNNC 的机理见 Scheme 1。



Scheme 1

3.2 DNNC 的基本性能表征

采用国家标准规定的含能材料相关性能的分析测试方法对 DNNC 的性能进行了表征。经溶解性测试表明, DNNC 可溶于丙酮、乙酸乙酯等溶剂中,不溶于水; DSC(升温速率 10 °C · min⁻¹) 曲线结果见图 3。由图 3 可知,在 154.7 °C 处有一吸热峰,归属于

DNNC 的融解过程,在 222.2 °C 处有一放热峰,归属于 DNNC 的分解过程;密度 (GB/T4472 - 1984): $\rho = 1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 撞击感度 (根据 GJB772A - 1997 方法 601.2, 5 kg 落锤, 50 mg 药量) $H_{50} = 28.5 \text{ cm}$; 摩擦感度 (根据 GJB772A - 1997 方法 602.1, 表压 3.92 MPa, 摆角 90°, 药量 20 mg) 爆炸百分数 60%。由此表明 DNNC 具有热稳定性好、钝感等优点。

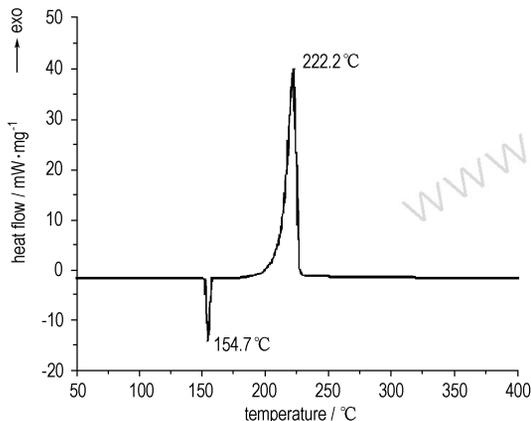


图 3 DNNC 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of DNNC

3.3 pH 值对 Mannich 缩合反应的影响

在中间体的合成过程中,根据反应机理偕二硝基丙二醇在反应中首先发生解离,生成偕二硝基甲烷,以偕二硝基甲烷为酸组分,与甲醛和叔丁胺进行 Mannich 缩合反应成环^[10]。酸组分的亲核性与胺的亲核性对 pH 值的依赖性不同,所以反应状况受介质酸性及碱性强弱的影响很大。每个 Mannich 反应都有一个最佳的 pH 值,因此选择合适的 pH 值非常重要,表 1 的结果表明, pH 值为 6 时中间体的收率较高。

表 1 pH 值对反应产物收率的影响

Table 1 Effect of pH value on the yield of intermediate

pH	5	6	7
yield/%	58.2	87.4	76.6
T/°C	77 - 80	78 - 80	77 - 80

Note: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $n(2,2\text{-dinitropropane-1,3-diol})/n(\text{formaldehyde})/n(\text{tert-butylamine}) = 1.0 : 1.0 : 2.0$.

3.4 温度对硝化反应的影响

在硝化的合成过程中,温度在整个硝化过程中是一个很重要的因素,反应中要放出热量,及时顺利地将对硝化热分散和转移,是控制反应速度及安全、高产的关键。因而,选取不同的温度区间进行实验,研究温度对

硝化反应的影响。表 2 结果表明,随着反应温度的升高,产品的收率也随之增加,但是当反应温度大于 25 °C 时,产品的收率就受影响。分析认为,由于硝酸反应为放热反应,温度较高时,会导致产物中的嘧啶环分解,产物收率降低。因此,选取适宜的温度为 20 ~ 25 °C。

表 2 反应温度对产品收率的影响

Table 2 Effect of the reaction temperature on the yield

reaction temperature/°C	0 - 10	10 - 20	20 - 25	>25
yield/%	52.7	78.2	87.2	78.4
T/°C	151 - 154	152 - 154	153 - 154	150 - 154

Note: $n(1,3\text{-ditertbutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine})/n(\text{nitric acid}) = 1.0 : 24.6$, $t = 2 \text{ h}$.

4 结 论

(1) 以偕二硝基丙二醇、甲醛和叔丁胺为起始原料,经过 Mannich 缩合、硝化等步骤,合成出了 DNNC。纯度为 99%,总收率由文献[6]的 32%,提高到 76%。

(2) 中间体的 Mannich 合成反应中,体系保持 pH 值为 6,反应的收率最高。目标物 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶的合成过程中,控制硝化的反应温度为 20 ~ 25 °C 最佳。

(3) DNNC 的分解峰温为 222.2 °C,撞击感度为 28.5 cm,摩擦感度为 60%。热稳定性好,感度低于 HMX,是一种优良的高能量化合物,可作为不敏感炸药使用。

参考文献:

- [1] Jeffery F Goldman, Joseph A Menapace. Solid state versus liquid state thermochemical decomposition comparison of 1,3,5,5-tetranirohexahydropyrimidine (DNNC) and DNNC-d₆ role of chemical structure revisited[C]//35th Int. Annual conference of ICT, Karlsruhe Germany, 2004: 43/1 - 43/15.
- [2] Shackelford S A, Goldman J F. Influence of chemical structure on the rate-controlling-step of DNNC(TNDA) decomposition kinetics[C]//22nd Int. Annual conference of ICT, Karlsruhe Germany, 1991: 14/1 - 14/4.
- [3] Tartakovsky V A, Ermakov A S, Varfolomeeva O N. Synthesis of β -nitramino derivatives of gem-dinitroalkanes[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, 48(7): 1385 - 1387.
- [4] Donald A Levins, Clifford D Bedford, Clifford L Coon. 1,3,5,5-Tetranirohexahydropyrimidine (DNNC): US 4346222 [P], 1982.
- [5] Dorothy A Cichra, Horst G Adolph. Nitrolysis of dialkyl tert-butylamines[J]. *J Org Chem*, 1982, 47: 2474 - 2476.
- [6] Levins D A, Bedford C D, Staats S J. Synthesis of 1,3,5,5-tetrani-

- trohexahydropyrimidine[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 1983, 8: 74-76.
- [7] 陈博仁, 王鹏. 1,3,5,5-四硝基-1,3-二氮杂环己烷的合成研究[M]. 陈博仁教授论文集. 北京: 国防工业出版社, 2005: 1-5. CHEN Bo-ren, WANG Peng. Synthesis of 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidine[M]. Proceedings of Chen Bo-ren. Beijing: National Defense Mdustry Press, 2005: 1-5.
- [8] 朱天兵, 刘长波, 马英华, 等. 2,2-二硝基-1,3-丙二醇基含能材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(4): 13-15. ZHU Tian-bing, LIU Chang-bo, MA Ying-hua, et al. Research progress on 2,2-dinitro-1,3-propanediol based energetic material[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2010, 8(4): 13-15.
- [9] 刘亚静, 陈斌, 刘卫孝, 等. 绿色方法合成 2,2-二硝基-1,3-丙二醇[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 623-626. LIU Ya-jing, CHEN Bin, LIU Wei-xiao, et al. Green synthesis of 2,2-dinitro-1,3-propanediol[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 623-626.
- [10] 王鹏, 金韶华, 松全才, 等. 1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷的制备及性质[J]. 炸药学报, 2000(4): 37-38. WANG Peng, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai, et al. The preparation and properties of 1,4,6,6-tetranitro-1,4-diazacycloheptane[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000(4): 37-38.

Synthesis of 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidine with High Yield

ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, CHEN Bin, DING Feng, LI Da-peng, LIU Wei-xiao

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

Abstract: The intermediate 1,3-ditertibutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine was prepared via Mannich reaction using 2,2-dinitropropane-1,3-diol, formaldehyde and tert-butylamine as materials, and 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine(DNNC) was obtained finally in total yield of 76% and purity of 99%. The DNNC was characterized by IR, NMR, MS spectra, elemental analyses and DSC. The results show that the decomposition temperature of DNNC is 222.2 °C, and the friction and impact sensitivities of DNNC are 60% and 28.5 cm, respectively, showing a better thermal stability and lower mechanical sensitivity.

Key words: organic chemistry; energetic materials; 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine; synthesis; characterization

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.013