

文章编号:1006-9941(2022)11-1125-07

高纯 2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺的合成及性能

乔琛¹,梁义¹,吴金婷¹,谌思嘉¹,赵廷兴¹,张勇²,黄明²,李鸿波¹

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 高纯度 2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺(DATNEB)可作为内标物,通过高效液相色谱法对含氯法合成的 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的纯度进行精确分析。为研究 DATNEB 的合成及其含能特性,以苦味酸为原料,经 4-氨基-1,2,4-三唑(ATA)氨化,原甲酸三乙酯乙基化两步制得高纯 DATNEB,总收率为 32.5%,纯度 $\geq 99.8\%$ 。产物经红外(IR)、核磁(¹H NMR、¹³C NMR)、质谱(MS)以及单晶 X-射线衍射确证结构。对苦味酸双氨基化机理和中间体二氨基苦味酸羟基乙基化机理进行了探讨,且对 DATNEB 热性能和爆轰性能进行了研究。结果表明,DATNEB 为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶体学参数为: $a=1.21261(7)$ nm, $b=0.89654(4)$ nm, $c=1.12310(6)$ nm, $V=1.17675(11)$ nm³, $Z=4$, $D=1.62$ g·cm⁻³。吸热峰温为 193.9 °C,放热峰温为 236.0 °C,具有较好的热稳定性。理论爆速为 7.05 km·s⁻¹,爆压为 21.14 GPa,总体爆轰性能与三硝基甲苯(TNT)相当,但感度远低于 TNT 和环三亚甲基三硝胺(RDX)。因此合成的高纯 DATNEB 不仅可作为内标物,用于分析含氯法合成的 TATB 纯度,还有望作为熔铸炸药的辅助组分。

关键词: 2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺;内标物;单斜晶系;热稳定性;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022154

0 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是公认的性能优良且应用广泛的高能钝感炸药。目前,国内外合成 TATB 主要有含氯法和无氯法两大途径^[1-5],其中含氯法以 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB)为原料进行氨化,无氯法主要包含三类,分别为间苯三酚法、TNT 法、苯甲酸法^[6-7]。从工艺成熟角度和成本问题出发,工业上仍以含氯法合成 TATB。

研究表明,含氯法合成 TATB 存在含氯杂质,含氯杂质不仅对 TATB 的热稳定性有明显影响,而且在装铸时对药柱成型、药柱强度会有显著不良作用^[6-7],同

时也存在腐蚀设备、污染环境等问题。因此在含氯法合成 TATB 时,TATB 单质纯度成为衡量 TATB 质量的重要指标。

对于 TATB 纯度分析多采用外标法^[8-11]。外标法虽然易于计算,操作简单,但实验结果会受进样量的变化,色谱条件(如检测器响应性能,柱温,流动相流速及组成等)影响,容易出现较大误差。相比之下,内标法^[12-15]干扰较少,在一定程度上可消除因操作条件变化对分析结果产生的影响,提高分析结果的准确性。但内标物的选择比较困难,目前还尚无内标法用于 TATB 纯度分析的报道。

2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺(DATNEB)是无氯法合成 TATB 的副产物^[16],其结构与 TATB 类似,但其溶解性较好,且在合适的色谱条件下,能够与 TATB 完全分离,满足作为内标物的基本条件^[17],用于分析含氯法合成 TATB 的纯度。但目前尚无其合成报道。

因此,本研究以苦味酸为原料,通过 4-氨基-1,2,4-三唑氨化和原甲酸三乙酯乙基化两步合成 DATNEB 粗产物,粗产物经分离纯化,最终获得高纯

收稿日期: 2022-06-06; 修回日期: 2022-07-23

网络出版日期: 2022-08-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075260); 装发部基础科研项目(192ZW22002)

作者简介: 乔琛(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail: iu6881681698@163.com

通信联系人: 赵廷兴(1988-),男,特聘副教授,主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: ztx90633@163.com

李鸿波(1973-),男,教授,主要从事有机合成、含能材料领域的研究工作。e-mail: li-honggg@163.com

引用本文: 乔琛,梁义,吴金婷,等. 高纯 2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺的合成及性能[J]. 含能材料,2022,30(11):1125-1131.

QIAO Chen, LIANG Yi, WU Jin-ting, et al. Synthesis and Properties of High Purity 2,4,6-Trinitro-5-ethoxy-1,3-phenylenediamine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11):1125-1131.

度 DATNEB (纯度 $\geq 99.8\%$), 满足作为内标物的要求, 用于 TATB 纯度分析。对氨化和乙基化过程机理进行了探讨。采用溶剂挥发法首次培养出了 DATNEB 单晶, 并对单晶结构进行了解析。通过热性能和密度泛函理论 (DFT) 研究发现, DATNEB 具有良好的热稳定性, 总体爆轰性能与三硝基甲苯 (TNT) 相当, 但感度远低于 TNT 和环三亚甲基三硝胺 (RDX), 有望作为熔铸炸药中的辅助组分, 用于改善铸装效果^[18-24]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 苦味酸 (PA), 台山市忠诚化工有限公司; 原甲酸三乙酯, 分析纯, 上海展云化工有限公司; 98% 乙醇钠, 98% 4-氨基-1,2,4-三氮唑 (ATA) 均为阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 硫酸, 二甲基亚砜 (DMSO), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 均为成都科龙化工试剂厂。

仪器: Varian HPLC-MS 325 液相色谱质谱联用仪, 美国 Varian 公司; Nicolet-5700 傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电公司; Advance 600 超导核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; WRS-2 微机熔点仪, 上海申光仪器仪表有限公司; SDT Q600 同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司; XtaLAB mini II 型 X 射线单晶衍射仪, 日本产; Multiwfn 软件计算程序。

1.2 合成路线

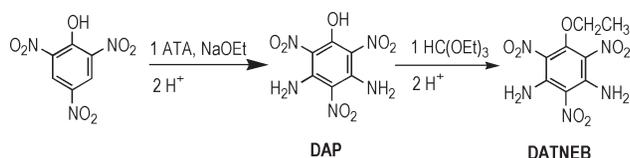


图 1 2,4,6-三硝基-5-乙氧基-1,3-苯二胺 (DATNEB) 的合成路线

Fig.1 The synthetic route for 2,4,6-trinitro-5-ethoxy-1,3-phenylenediamine (DATNEB)

1.3 实验过程

1.3.1 二氨基苦味酸 (DAP) 的合成与表征

称取 7.39 g (88 mmol) ATA 与 10.5 g (154 mmol) 乙醇钠于三口烧瓶中, 加入 120 mL DMSO, 室温下搅拌至溶解。滴加 5.04 g (22 mmol) 苦味酸的 10 mL DMSO 溶液, 滴加过程中溶液逐渐变为橙黄色粘稠状。滴毕, 升温至 55 °C, 继续反应 20 h。反应结束后, 将反应液倒入 300 mL 冰水中, 立刻有黄色固体析出, 2 M 硫酸水溶液调节至 pH=4。静置, 抽滤, 用蒸馏

水和乙醇洗涤滤饼, 真空干燥。得到墨绿色 DAP 固体 4.6 g, 产率 80.7%。以甲醇:水=8:2 为流动相, 经高效液相色谱检测产物纯度为 96.4%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3439 (m), 3368 (m), 3315 (s), 3263 (m), 1613 (s), 1554 (s), 1493 (s), 1298 (s), 1179 (s); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ : 11.93 (s, 1H, OH), 9.20 (s, 4H, NH_2); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 157.36 (C—OH), 146.70 (C— NH_2), 117.48 (C— NO_2), 112.86 (C— NO_2); m/z (ESI⁻): 257.93 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_7^-$].

1.3.2 DATNEB 的合成与表征

称取 5 g (19.3 mmol) DAP 溶于 40 mL DMF 中, 溶液变为墨绿色。室温下边搅拌边滴加原甲酸三乙酯 16 mL (96.5 mmol), 滴毕, 升温至 140 °C, 回流反应 8 h。停止反应, 冷却至室温, 加入少量乙醇, 用 2 M 硫酸水溶液调节至 pH=4, 将反应液倒入冰水中, 有大量褐色固体析出。静置, 抽滤, 用少量乙醇和水洗涤滤饼, 真空干燥, 得到黄褐色粗品 DATNEB 固体 4.5 g, 产率 81.2%。

粗品 DATNEB 经柱层析纯化, 最终得到高纯金黄色固体 1.8 g, 总收率 32.5%, 纯度 99.8% (HPLC 面积归一化法)。DSC (20 °C \cdot min⁻¹): 236.0 °C (dec.); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3426 (m), 3306 (s), 2990 (w), 2921 (w), 1599 (s), 1562 (s), 1485 (m), 1315 (s), 1250 (s); ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 8.46 (s, 4H, NH_2), 4.01 (q, $J=6.0$ Hz, 2H, CH_2), 1.22 (t, $J=6.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 150 MHz, 25 °C) δ : 153.47 (C—O), 144.53 (C— NH_2), 121.16 (C— NO_2), 116.84 (C— NO_2), 72.88 (CH_2), 15.31 (CH_3); m/z (ESI⁻): 286.0 [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_7^-$], 258.0 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_7^-$].

2 结果与讨论

2.1 反应机理探讨

2.1.1 苦味酸氨基化反应机理

苦味酸氨基化反应是氢的亲核取代 (VNS) 反应^[25-26]。首先 ATA 在乙醇钠作用下失去一个质子, 形成负离子 I。由于苦味酸钠盐邻位上存在强吸电子基团硝基, 使得苯环上氢未被取代的碳原子具有了一定的正电性。亲核试剂 I 可以与其形成稳定的 σ 负离子离域体 II。II 经碱 EtO^- 消除氢质子之后, 再发生电子转移消除三唑负离子形成亚胺 III, III 继续在碱的作用下发生同样的消除反应生成亚胺 IV。最后, 在酸的作用下 IV 重新芳构化, 得到目标产物 DAP。具体过程如

图2所示。

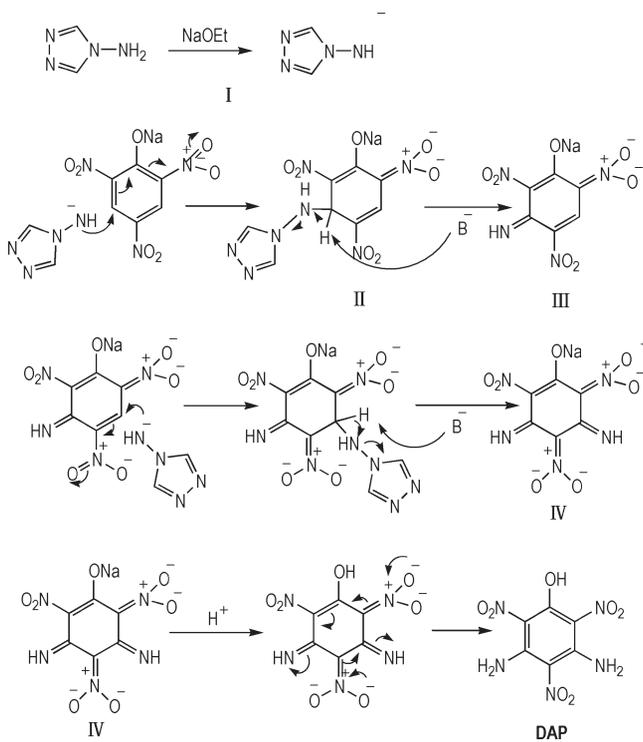


图2 苦味酸氨化反应机理

Fig.2 The mechanism of amination reaction of picric acid

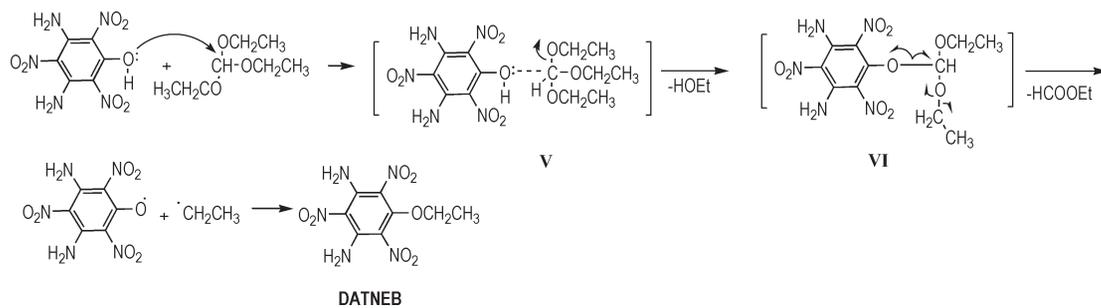


图3 DAP乙基化机理

Fig.3 The mechanism of ethylation reaction of DAP

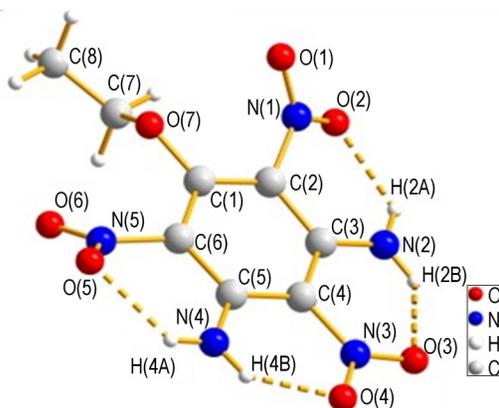


图4 DATNEB的晶体结构及其分子内氢键

Fig.4 Crystal structure of DATNEB and the intramolecular hydrogen bonds

2.1.2 DAP乙基化反应机理

DAP中酚羟基氧具有孤对电子,可以作为亲核试剂与原甲酸三乙酯发生亲核取代反应^[18,27],形成过渡态的V,而后失去一分子乙醇,形成中间体VI。由于VI的同一个碳上连接有一个芳氧基,同时还有两个烷氧基,该结构极不稳定,可以脱除一分子甲酸乙酯,形成芳氧基自由基和乙基自由基,最终生成DATNEB。

2.2 晶体结构分析

将DATNEB用乙酸乙酯溶解,采取溶剂缓慢挥发法,进行单晶培养。选取合适尺寸的单晶,通过XtaLAB mini II型X射线单晶衍射仪对晶体进行测试,测试温度保持在20℃,经石墨单色化的Mo K α 射线($\lambda = 0.71073 \text{ nm}$),在 $3.484^\circ \leq 2\theta \leq 61.096^\circ$ 的范围内,收集衍射点10639个,其中独立衍射点3449($R_{\text{int}} = 0.0479$)个,通过OLEX 2运用SHELXT以及SHELXL 2017程序对原子进行精修解析,对晶胞结构进行优化,最终确定该晶体结构,分子结构图和晶胞堆积图见图4、5和图6。

晶体分析结果表明,DATNEB晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,293 K时,晶体密度为 $1.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。晶

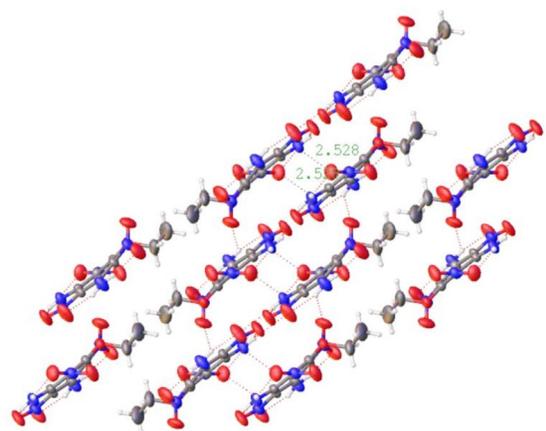


图5 DATNEB的晶体堆积图

Fig.5 Crystal packing diagram of DATNEB

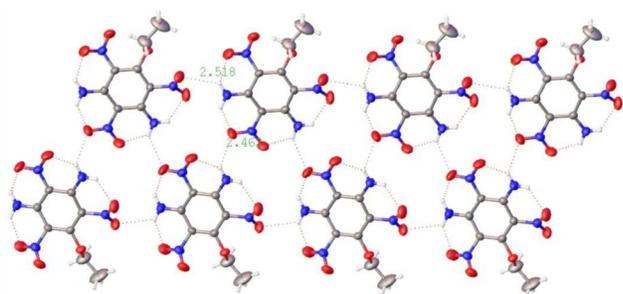


图6 单层平面的分子间氢键

Fig.6 Intermolecular hydrogen bonding in monolayer

体学参数为: $a=1.21261(7)$ nm, $b=0.89654(4)$ nm, $c=1.12310(6)$ nm, $V=1.17675(11)$ nm³, $Z=4$ 。由于空间位阻的存在, 整个分子在空间结构上并不对称, 这从分子内氢键的长度可以确证。分子内氢键, $N(2)-H(2A)\cdots O(2)$ 为 1.994 Å, $N(2)-H(2B)\cdots O(3)$ 为 1.899 Å, $N(4)-H(4B)\cdots O(4)$ 为 1.889 Å, $N(4)-H(4A)\cdots O(5)$ 为 2.025 Å。N1、N3、N5所在的硝基与苯环所形成的夹角分别为 36.3° 、 5.4° 、 39.2° 。2个氨基和N(3)硝基几乎与苯环共平面, 因而O(3)、O(4)上的氢键相比其他氢键更短(图4)。

从图5可以看出, 晶体整体结构呈层状堆积, 层与层之间通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用, 形成晶体空间结构, 层与层之间氢键距离为 2.528 Å, 而由于单个分子不是完全平面结构, 使得分子层与层之间的 $\pi-\pi$ 堆积是错位面对面堆积(F-型堆积), 从而致使晶体分子之间结合度不高, 进而导致晶体密度较低。分子内氢键与层间分子间氢键构成一个规整的平行四边形。值得注意的是单层之内通过分子间氢键形成的是链状结构, 分子沿氢键链向两端无限延伸, 形成两条分子链(图6)。具体晶体数据见表1, 详细的晶体参数见表2至表4。

2.3 热分解性能

采用差示扫描量热法(DSC), 在空气氛围下以 20 °C·min⁻¹ 加热速度研究其热分解性质。如图7所示, DATNEB热分解过程包含两部分, 吸热熔化和放热分解。熔化起始温度为 189 °C, 峰值温度为 193.9 °C, 放热起始温度为 220 °C, 峰值温度为 236.0 °C, 此时放热分解速率最快。从TG曲线也可以看出分解趋势, 198.7 °C时质量损失 4.8% , 217.8 °C时质量损失 9.9% , 此时分解速率明显加快。 233 °C, 失重率约为 32% , 252.2 °C时, 质量损失约为 50.0% 。到达 309.6 °C时, 质量仍然具有 37.9% 。此后继续缓慢分解, 直至分解完全。由此说明, DATNEB具有较

表1 DATNEB的晶体数据及结构优化

Table 1 Crystallographic data and structure refinement for DATNEB

Molecular formula	C ₈ H ₉ N ₅ O ₇
CCDC number	2040534
formula weight	287.2
temperature / K	293(2)
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
a / nm	1.21261(7)
b / nm	0.89654(4)
c / nm	1.12310(6)
α / (°)	90
β / (°)	105.469(5)
γ / (°)	90
V / nm ³	1.17675(11)
Z	4
D_c / g·cm ⁻³	1.621
μ / mm ⁻¹	0.144
$F(000)$	592
radiation	Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.71073$)
2θ range / (°)	3.484 to 61.096
index ranges	$-17 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$
reflections collected	10639
data / parameters	3449 / 182
R_{int} / GOF on F^2	0.0479 / 0.966
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.0598$, $wR_2=0.1580$
$R[\text{all data}]$	$R_1=0.1284$, $wR_2=0.1911$
largest diff. peak / hole / e Å ⁻³	0.40 / -0.37

表2 DATNEB选择性键长和键角

Table 2 Selected bond length (nm) and angles (°) for DATNEB

Atom 1	Atom 2	Atom 3	d 1, 2 / nm	$\angle 1, 2, 3$ / (°)
O(7)	C(1)	C(2)	0.136(3)	122.9(17)
C(6)	C(1)	O(7)	0.139(3)	117.6(18)
C(1)	C(2)	N(1)	0.139(3)	118.9(17)
C(7)	O(7)	C(1)	0.145(3)	118.0(18)
C(3)	C(2)	N(1)	0.142(3)	118.5(18)
C(2)	N(1)	O(1)	0.145(3)	118.5(19)
O(2)	N(1)	C(2)	0.123(3)	119.6(18)
C(4)	C(3)	N(2)	0.144(3)	122.9(18)
N(2)	C(3)	C(2)	0.132(3)	120.4(18)
C(4)	N(3)	O(3)	0.144(3)	120.7(18)
C(6)	N(5)	O(6)	0.145(3)	118.8(18)
O(3)	N(3)	O(4)	0.123(3)	119.2(20)
O(5)	N(5)	O(6)	0.123(3)	122.9(23)

表 3 DATNEB 选择性扭转角

Table 3 Selected torsion angles ($^{\circ}$) for DATNEB

bond	torsion angle/ $(^{\circ})$	bond	torsion angle/ $(^{\circ})$
O(7)—C(1)—C(2)—C(3)	-178.0(18)	C(1)—C(6)—N(5)—O(5)	-141.8(21)
O(7)—C(1)—C(5)—C(6)	-170.4(18)	C(1)—C(2)—C(3)—N(2)	173.0(20)
C(7)—O(7)—C(1)—C(2)	66.9(27)	N(1)—C(2)—C(3)—C(4)	162.7(18)
C(7)—O(7)—C(1)—C(6)	-115.3(23)	C(4)—C(5)—C(6)—N(5)	167.3(18)
C(1)—C(2)—N(1)—O(1)	36.3(29)	C(1)—C(6)—N(5)—O(6)	39.2(29)
C(1)—C(2)—N(1)—O(2)	-145.4(21)	C(3)—C(4)—N(3)—O(3)	-5.4(30)
C(2)—C(3)—N(2)—H(2A)	-0.02(35)	C(2)—C(3)—N(2)—H(2B)	-179.99(21)
C(4)—C(5)—N(4)—H(4B)	2.39(33)	C(4)—C(5)—N(4)—H(4A)	-177.61(20)

表 4 DATNEB 分子内氢键键长和键角

Table 4 Intramolecular hydrogen bonds (nm) and angles ($^{\circ}$) for DATNEB

N—H...O	angle/ $(^{\circ})$	Distance O...H / O—N(nm)
N(2)—H(2A)...O2	131.3(17)	0.199(24)/0.264(36)
N(2)—H(2B)...O(3)	130.3(17)	0.190(26)/0.254(37)
N(4)—H(4B)...O(4)	130.3(14)	0.189(18)/0.253(27)
N(4)—H(4A)...O(5)	130.0(13)	0.202(21)/0.266(28)

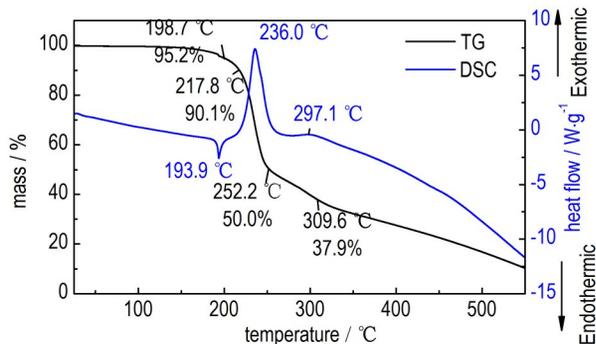


图 7 DATNEB 的 DSC-TG 曲线

Fig.7 DSC-TG curves of DATNEB

好的热稳定性。

2.4 理论爆轰性能

基于 DFT 理论, 在 B3LYP/6-311G* 基组水平下, 利用 Multiwfn^[28] 计算程序对 DATNEB 结构进行优化。依据 Polizer 等^[29] 提出的公式计算固态生成热 $\Delta H_f(s)$, 进而计算化合物的爆热 Q ; 根据 Kamlet-Jacobs 方程^[30] 计算化合物的理论爆速 D , 爆压 p ; 通过 Rice 和 Hare 等人^[31] 提出的公式计算化合物的特性落高 h_{50} (5 kg 落锤), 结果如表 5。DATNEB 理论爆速为 $7.05 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 密度 (ρ) 为 $1.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 特性落高为 279 cm, 理论爆轰性能与 TNT 相当, 但感度要远低于 TNT 和 RDX, 因而 DATNEB 有望作为熔铸炸药的辅助组分。

表 5 DATNEB 与常用炸药的性能对比

Table 5 Property comparisons of DATNEB and conventional explosives

compound	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f(s)$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Q / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	D / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	p /GPa	h_{50} /cm
DATNEB	1.62	-247.24	4.65	7.05	21.14	279
RDX ^[31-32]	1.81	79.00	6.56	8.87	34.00	28
TNT ^[31-32]	1.64	-63.12	5.42	6.95	19.00	98
TATB ^[31-32]	1.93	-74.61	4.81	7.86	31.50	490

Note: 1) ρ is density. 2) $\Delta H_f(s)$ is heat of formation in solid state. 3) Q is heat of detonation. 4) D is detonation velocity. 5) p is detonation pressure. 6) h_{50} is characteristic drop heights.

3 结论

(1) 以苦味酸为原料, 经 VNS 氨基化和羟基乙基化反应, 制得 DATNEB 粗品, 经柱层析分离纯化, 制得高纯产品, 纯度 $\geq 99.8\%$, 总收率为 32.5%, 满足测定 TATB 纯度内标物的要求。

(2) X-射线单晶衍射表明: DATNEB 为单斜晶系, 晶胞参数为: $a=1.21261(7) \text{ nm}$, $b=0.89654(4) \text{ nm}$, $c=1.12310(6) \text{ nm}$, $V=1.17675(11) \text{ nm}^3$, $Z=4$, $\rho=1.621 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (293 K)。

(3) DSC-TG 测试表明: DATNEB 具有较高的分解温度, 峰值为 $236.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 于 $309.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 失重 62.1%, 说明 DATNEB 的热稳定性良好。

(4) 理论计算表明: DATNEB 的理论爆轰性能与 TNT 相当, 但感度要远低于 TNT 和 RDX, 有望作为熔铸炸药的辅助组分。

参考文献:

- [1] 李星, 田野. 合成三氨基三硝基苯的新方法[J]. 含能材料, 1997, 5(4): 162-164.
LI Xing, TIAN Ye. A new method of synthesizing 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 162-164.
- [2] 王友兵, 王伯周, 叶志虎, 等. VNS 法合成 TATB[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 142-146.
WANG You-bing, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142-146.
- [3] 黄靖伦, 张丽媛, 马卿, 等. 无氯 TATB 的合成工艺改进[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 551-554.
HUANG Jing-lun, ZHANG Li-yuan, MA Qing, et al. Improvement of synthesis technology of TATB free from chloride[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 551-554.
- [4] ANTHONY J B, SIMON J W, GOLDING P. A new synthetic route to 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2015, 27(2): 49-58.

- [5] CHANG Ting, LI Bin-dong, CHEN Lei, et al. A mild method to synthesize TATB by amination of 1, 3, 5-trialkoxy-2, 4, 6-trinitrobenzene under phase transfer catalysis conditions[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(1): 47-59.
- [6] 常婷. 无氯TATB合成工艺及其应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2018.
CHANG Ting. Study on synthesis technology of TATB without chlorine and its application[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [7] 黄瑶. 无氯TATB综合性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2020.
HUANG Yao. Research on the comprehensive property of chlorine-free TATB [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [8] 赵颖彬, 张勇, 逢小青, 等. TATB纯度的反相高效液相色谱分析方法及应用[J]. 四川兵工学报, 2013(12): 106-109.
ZHAO Ying-bin, ZHANG Yong, PANG Xiao-qing, et al. RP-HPLC method for quantitative analysis of TATB purity and its application [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2013(12): 106-109.
- [9] BHATTACHARYYA S, PATIL R, SANTOSH M, et al. A validated reverse phase HPLC technique for the determination of TATB assay [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(3): 641-657.
- [10] 陈玲, 李哲, 赵颖彬, 等. 纳米TATB中微量残阴离子含量的离子色谱分析[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 150-154.
CHEN Ling, LI Zhe, ZHAO Ying-bin, et al. Ionic chromatogram method for quantitative analysis of trace component in nano-TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 150-154.
- [11] 陈玲, 赵颖彬, 逢小青, 等. HMX/TATB混合炸药中HMX与TATB组分含量的液相色谱分析[J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1156-1162.
CHEN Ling, ZHAO Ying-bin, PANG Xiao-qing, et al. Liquid chromatographic for component content in HMX/TATB explosive formulations [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1156-1162.
- [12] 黄志萍, 曹庆玮, 郭兴玲. HNIW纯度测定方法研究[J]. 含能材料, 2001(01): 44-48.
HUANG Zhi-ping, CAO Qing-wei, GUO Xing-ling. Study on determination method of HNIW purity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001(01): 44-48.
- [13] 关羽翔, 黄石亮, 刘渝, 等. 粉末X射线衍射内标法研究丙酮溶液中 β -HMX的晶习[J]. 含能材料, 2018, 26(2): 161-166.
GUAN Yu-xiang, HUANG Shi-liang, LIU Yu, et al. The crystal habit of HMX in acetone solution: an internal standard powder X-ray diffraction study [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(2): 161-166.
- [14] 何洪君, 安静, 郝鹏飞. 反相高效液相色谱内标法测定粗MBT中有效组分含量[J]. 中国橡胶, 2020, 36(7): 53-55.
HE Hong-jun, AN Jing, HAO Peng-fei. Determination of active components in crude MBT by RP-HPLC method [J]. *China Rubber*, 2020, 36(7): 53-55.
- [15] 房新宇, 陈芳, 王璨璨, 等. 挥发性有机物检测中内标法与外标法的比较[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(15): 100-101.
FANG Xin-yu, CHEN Fang, WANG Can-can, et al. Comparison of internal standard method and external standard method in the detection of volatile organic compounds [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2021, 2(15): 100-101.
- [16] 黄瑶, 刘康, 张松, 等. 间苯三酚法合成TATB产品中副产物的鉴定及性能表征[J]. 火炸药学报, 2021, 44(1): 45-49.
HAUNG Yao, LIU Kang, ZHANG Song, et al. Identification and performance characterization of by-products in TATB prepared by the phloroglucinol method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(1): 45-49.
- [17] 吴性良, 孔继烈. 分析化学原理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 457.
WU Xing-liang, KONG Ji-lie. Principles of analytical chemistry (second edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 457.
- [18] 张学梅, 董海山, 夏云霞, 等. 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 135-138.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, XIA Yun-xia, et al. Synthesis and properties of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 135-138.
- [19] 张学梅, 董海山, 孙杰, 等. TNAZ/ANTA最低共熔物的制备与性能[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 555-559.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, SUN Jie, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture TNAZ/ANTA [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 555-559.
- [20] AN Chong-wei, WEN Xiao-mu. GAP/DNTF based PBX explosives: A novel formula used in small sized explosive circuits [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2): 397-410.
- [21] 高大元, 郑保辉, 黄亨建, 等. 高聚物添加剂对B炸药撞击感度和作功能力的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(4): 326-332.
GAO Da-yuan, ZHENG Bao-hui, HUANG Heng-jian, et al. Effect of polymer additives on impact sensitivity and power of composition B [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 326-332.
- [22] 蒙君昶, 周霖, 曹同堂, 等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 13-24.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research progress of 2,4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 13-24.
- [23] 李秉擘, 罗一鸣, 雷伟, 等. DNP/DNTF低共熔物的二元相图及熔融动力学[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 308-314.
LI Bing-bo, LUO Yi-ming, LEI Wei, et al. Binary phase diagram and melting kinetics of DNP/DNTF eutectic [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 308-314.
- [24] 陈方. 基于柔性侧链修饰的新型熔铸载体炸药[D]. 太原: 中北大学, 2021.
CHEN Fang. Novel melt-cast carrier explosive based on flexible side chain modification [D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [25] 周智明, 岳纪炜, 沈宁, 等. 硝基芳环和硝基杂芳环中氢的替代亲核取代[J]. 有机化学, 2007, 27(1): 17-23.
ZHOU Zhi-ming, YUE Ji-wei, SHEN Ning, et al. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen in nitro aromatics and nitro heteroaromatics [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(1): 17-23.

- [26] 霍欢, 王伯周, 翟连杰, 等. 不敏感含能化合物 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并连三唑-1-氧化物的合成、表征与性能[J]. 含能材料, 2016, 24(9): 857-861.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, et al. An insensitive energetic compound 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzotriazo-3-ium-1-oxide: Synthesis, characterization and performances [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 857-861.
- [27] BENGT S. The reaction between phenols and orthoesters. a new synthesis of aryl alkyl ethers [J]. *Acta Chemical Scandinavica*, 1956, (10): 1006-1010.
- [28] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [29] POLITZER P, MARTINEZ J, MURRAY J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(19): 2095-2101.
- [30] KAMLET J M, DICKINSON C. Chemistry of detonation III. evaluation of the simplified calculational method for chapman-jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, (48): 43-50.
- [31] RICE B M, HARE J J. A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002, 106(9): 1770-1783.
- [32] POLITZER P, MURRAY J S. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8 (3) : 209-220.

Synthesis and Properties of High Purity 2,4,6-Trinitro-5-ethoxy-1,3-phenylenediamine

QIAO Chen¹, LIANG Yi¹, WU Jin-ting¹, SHEN Si-jia¹, ZHAO Ting-xing¹, ZHANG Yong², HUANG Ming², LI Hong-bo¹

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: High purity 2,4,6-trinitro-5-ethoxy-1,3-phenylenediamine (DATNEB) can be used as an internal standard in high performance liquid chromatography (HPLC) to accurately analyze the purity of TATB synthesized by the chlorine-containing method. To study the synthesis and energetic properties of DATNEB, high purity DATNEB was prepared from picric acid by aminating with 4-amino-1,2,4-triazole (ATA) and then ethylating with triethyl orthoformate. The overall yield was 32.5% and the purity was over 99.8%. The structure of the product was characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS and X-ray single crystal diffraction. The mechanisms of amination and ethylation were discussed, the thermal and detonation properties of DATNEB were also studied. The results show that DATNEB crystallizes in a monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=1.21261(7)$ nm, $b=0.89654(4)$ nm, $c=1.12310(6)$ nm, $V=1.17675(11)$ nm³, $Z=4$, $\rho=1.62$ g·cm⁻³. DATNEB exhibits an endothermic peak at 193.9 °C and exothermic peak at 236.0 °C, indicating a good thermal stability. It has a detonation velocity of 7.05 km·s⁻¹ and detonation pressure of 21.14 GPa, which is comparable to TNT, while the sensitivity is much lower than that of TNT and RDX. Therefore, the synthesized high-purity DATNEB can not only be used as an internal standard, but also an auxiliary component of molten-cast explosives.

Key words: 2,4,6-trinitro-5-ethoxy-1,3-phenylenediamine; internal standard; monoclinic; thermal stability; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022154

Grand support: National Natural Science Foundation of China(22075260); Basic Research Projects of the Equipment Development of the Central Military Commission of China(192ZW22002).

(责编:姜梅)