

文章编号: 1006-9941(2016)06-0523-05

# 1,1-二苦氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及性能预估

贾亚楠, 申程, 王鹏程, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以 2,4,6-三硝基氯苯, 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)为原料, 咪唑与氟化钾作为催化剂, 缩合合成了 1,1-二苦氨基-2,2-二硝基乙烯(TFT), 熔点为 225~226 °C, 收率 71.3%。采用红外光谱、核磁共振、质谱对其进行了表征。通过差示扫描量热研究了其热性能, 热分解温度为 331.3 °C, 热稳定性优于 FOX-7。用 Monte-Carlo 方法估算其理论密度为 1.85 g·cm<sup>-3</sup>, 用 Kamlet-Jacobs 公式估算其爆热为 1751.26 J·g<sup>-1</sup>, 爆速为 8.83 km·s<sup>-1</sup>, 爆压为 36.25 GPa; 撞击感度  $H_{50}$  的计算值为 156 cm。理论计算的结果说明该材料较 FOX-7 钝感, 爆压高于 FOX-7。

**关键词:** 1,1-二苦氨基-2,2-二硝基乙烯(TFT); 合成; 爆轰性能; 热性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.001

## 1 引言

近 20 年来, 随着对含能材料安全性要求的不断提高, 新型钝感含能化合物的开发成为了研究的热点, 包括 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)<sup>[1]</sup>、3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃(DAAZF)<sup>[2]</sup>、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)<sup>[3]</sup>等。

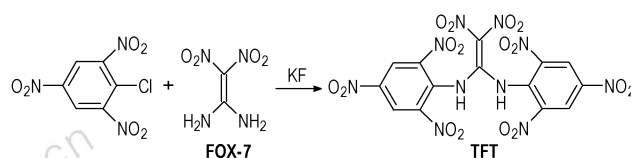
FOX-7 的分子内和分子间存在大量氢键, 热稳定性好, 感度低(接近 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)), 是理想的高能钝感炸药<sup>[4]</sup>。而且, FOX-7 结构中含有两个氨基, 可与其他底物反应形成多种类型的新含能材料, 如 FOX-7 可以与酸反应成盐, 与酰卤和磺酰卤反应生成酰胺, 两分子的 FOX-7 可发生偶合反应生成六元环的偶氮化合物等<sup>[5-6]</sup>。2,4,6-三硝基氯苯分子上的氯原子因受苯环邻对位上硝基的电子效应影响, 变得很活泼, 易发生亲核取代反应, 可以作为合成耐热炸药的中间体, 例如, 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)<sup>[7-9]</sup>。

基于此, 本研究以 2,4,6-三硝基氯苯和 FOX-7 为原料, 缩合合成 1,1-二苦氨基-2,2-二硝基乙烯(TFT)。

研究了催化体系对反应的影响, 用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-31+G\*\* 基组水平下, 优化了 TFT 几何构型, 计算了该化合物的能量等相关性能。

## 2 实验部分

### 2.1 合成路线



Scheme 1

### 2.2 试剂与仪器

试剂: FOX-7 按文献[10]自制; 三硝基氯苯参考文献[11-13]自制; 发烟硝酸、发烟硫酸(20%); 国药集团化学试剂有限公司; 乙醇: 分析纯, 南京宁氏化学试剂有限公司; 氟化钾、碳酸钾均分析纯, 阿拉丁化学有限公司。

仪器: Avance III 300MH 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Ultra AM TSQ quantum 型高分辨质谱仪, 美国 Finnigan 公司; Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国赛默飞世尔公司; SGWX-4 熔点仪, 上海测维光电仪器有限公司; Pyris 1 热分析仪, 美国 PerkinElmer 公司。

### 2.3 合成过程

依次向 25 mL 三口烧瓶中加入 5 mL 乙醇、0.066 g

收稿日期: 2015-09-16; 修回日期: 2015-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(51374131)

作者简介: 贾亚楠(1990-), 女, 在读硕士, 主要从事含能材料合成的研究。e-mail: jiayananjn@sina.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

0.066 g (0.45 mmol) FOX-7, 0.247 g (1 mmol) 2,4,6-三硝基氯苯, 0.058 g (1 mmol) 氟化钾和 0.064 g (1 mmol) 咪唑, 搅拌, 加热回流 6 h。冷却至室温, 减压过滤, 得到金黄色粉末。收率为 71.3%。m. p. 225 ~ 226 °C;  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 8.55 (s, 2H, aryl H), 8.73 (N—H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz)  $\delta$ : 124.8, 125.9, 141.8, 142.1, 157.5, 161.5; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) 3450, 3330, 3080, 1610, 1560, 1480, 1320, 1140; MS (ESI $^-$ ),  $m/z$ : 569 [M-1] $^-$ , 430 (碎片峰)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 目标产物的表征

从 MS 数据中可以看出目标产物的 [M-1] $^-$  的准分子离子峰, M=430 为比 TFT 少了三个硝基的离子峰。

图 1 为目标产物的实测和预测 (Gaussian03)<sup>[14]</sup> 红外谱图。由图 1 可知, 3450 (3430)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 N—H 的伸缩振动峰, 3330 (3255)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为芳环的 C—H 的伸缩振动峰, 1610 (1655)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为芳环的骨架振动峰, 在 1560 (1522)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为芳环的 C—N 的伸缩振动峰, 1480, 1320 (1374)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{NO}_2$  的特征吸收峰,

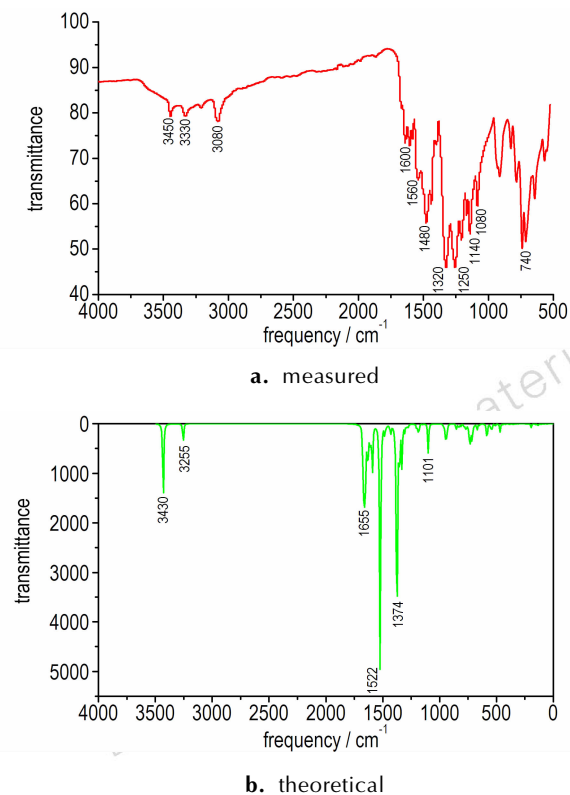


图 1 TFT 的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of TFT

1140 (1101)  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—N (与 C=C 相连) 的特征吸收峰。括号中数据为预测数据, 可以看出, 预测数据与实测数据相接近。

采用  $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{C NMR}$  对其结构进行了确认, 结果如图 2 所示。

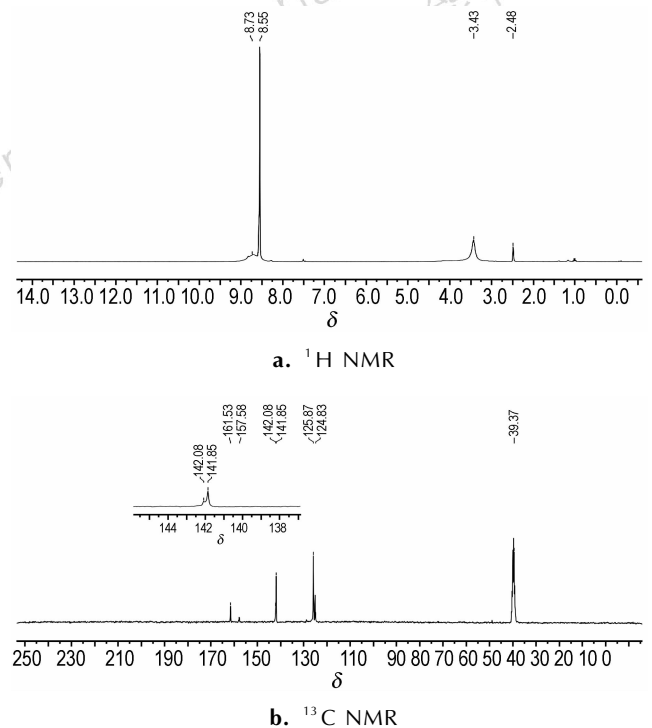


图 2 TFT 的核磁共振谱

Fig. 2 NMR spectrum of TFT

由图 2 可知,  $^1\text{H NMR}$  图谱中,  $\delta = 8.55$  是苯环上的氢,  $\delta = 8.73$ , 此处为一小包, 为亚氨基上的活泼氢。 $^{13}\text{C NMR}$  图谱中,  $\delta$ : 125.9, 141.8, 142.1, 157.6 为苯环上的碳;  $\delta$ : 124.8, 161.5 为双键上的碳。据此, 可以确认成功合成目标化合物。

#### 3.2 催化体系对合成 TFT 的影响

为了提高反应的收率, 研究了催化体系对合成 TFT 的影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 反应体系中加入有机碱咪唑后, 反应产物中无 2,4,6-三硝基苯酚 (M=228) 等中间产物的残留, 这可能是因为反应体系中加入缚酸剂可以使反应的平衡向右移动。碳酸钾可能与反应中产生的酸反应产生水, 使得 2,4,6-三硝基氯苯水解, 导致反应无法进行完全。反应体系中加入氟化钾, 收率提高, 这可能是因为反应过程中, 氟化钾离解出来的氟离子与 2,4,6-三硝基氯苯分子中的氯离子发生离子交换作用, 因氯原子的吸电子能力不如氟离子的吸电子能力,

苦基氟更利于反应的进行,所以反应过程中添加氟化钾可促进反应。

表 1 催化体系对合成 TFT 的影响

Table 1 Effect of catalytic system on synthesis of TFT

catalytic system	reaction phenomena	reaction product /MS	yield of TFT/%
KF, imidazole	golden yellow powder	569	71.3
KF, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dark red powder	228, 358, 569	-
imidazole	golden yellow powder	569	32.4

### 3.3 热分解性能

在 N<sub>2</sub> 流速为 30 mL · min<sup>-1</sup>, 升温速率为 5 °C · min<sup>-1</sup>, 温度 50 ~ 350 °C, 测得目标产物的 DSC 曲线, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 1,1-二苦氨基-2,2-二硝基乙烯 (FTF) 在 320 ~ 340 °C 范围内出现一个分解放热峰, 峰温 331.3 °C, 高于 FOX-7 (230 °C 和 280 °C<sup>[15]</sup>), 表明目标化合物热稳定性更好。这可能是因为, FTF 中, C=C 双键与 N 原子上的孤对电子及苯环上的电子形成共轭体系, 使得结构更稳定。

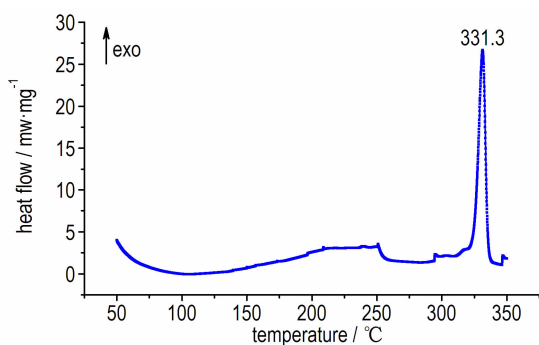


图 3 FTF 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of FTF

### 3.4 TFT 的性能预估

对含能材料而言, 密度与生成热是两个重要的物理量, 通过这两个物理量, 同时结合 K-J<sup>[16]</sup> 方程即可计算出含能材料的爆速爆压等性能参数。因此, 精确计算密度以及生成热对于准确预估其爆轰性能非常重要。

#### 3.4.1 密度与生成热

采用 Gaussian03 程序包<sup>[14]</sup> 对 TFT 的能量特性进行研究, 使用密度泛函理论 (DFT)<sup>[17]</sup> 下的 B3LYP 理论, 6-31++G(d,p) 基组, 对 TFT 进行结构优化, 结果如图 4 所示。

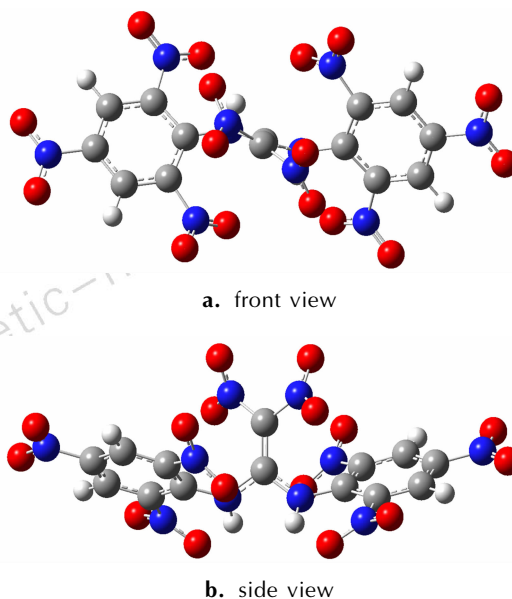


图 4 TFT 的结构优化图

Fig. 4 The optimized structure of TFT

对于生成热的计算, 采用设计等键反应法<sup>[18]</sup> 计算。等键方程设计如下:



计算出生成热为 892.7 kJ · mol<sup>-1</sup>。

由于 K-J 方程受密度影响较大, 因此本研究在使用 Monte-Carlo 统计方法<sup>[16]</sup> 计算密度的同时, 参考 Politzer 的晶体密度校正公式<sup>[19]</sup> 提高计算精度, 计算出晶体密度为 1.85 g · cm<sup>-3</sup>。

#### 3.4.2 爆轰性能

用 Kamlet-Jacobs 公式预测爆速 ( $D$ ) 和爆压 ( $p$ ):

$$D = 1.01 (\overline{NM}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.3\rho) \quad (3)$$

$$p = 1.558\rho^2 \overline{NM}^{1/2} Q^{1/2} \quad (4)$$

式中,  $D$  为爆速, km · s<sup>-1</sup>;  $p$  为爆压, GPa;  $N$  为每克化合物生成气体的摩尔数, mol · g<sup>-1</sup>;  $\overline{M}$  为气体产物的平均摩尔质量, g · mol<sup>-1</sup>;  $Q$  为爆热, J · g<sup>-1</sup>;  $\rho$  为装药密度, g · cm<sup>-3</sup>。计算得 TFT 爆热为 1751.26 J · g<sup>-1</sup>, 爆速为 8.83 km · s<sup>-1</sup>, 爆压为 36.25 GPa。

Miroslav 等人在 2010 年报道了一种使用表面静电势来描述分子对外界的敏感程度的方法<sup>[20]</sup>, 根据此方法计算出 TFT 在 2.5 kg 落锤, 爆炸概率 50% 时的高度为 156 cm。

#### 3.4.3 综合性能分析

将 TFT 预估的性能与 FOX-7 及 PYX 的性能进行比较, 结果如表 2。

表 2 TFT、FOX-7 和 PYX 的性能对比

Table 2 Comparison of the properties of TFT, FOX-7 and PYX

compound	melting point/ $^{\circ}\text{C}$	$\rho$ (crystal) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$Q$ / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$D$ / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$\rho$ /GPa	$H_{50}$ /cm
TFT	225-226	1.85	1751.26	8.83	36.25	156
FOX-7	238	1.88 <sup>[22]</sup>	—	8.87 <sup>[21]</sup>	33.90 <sup>[21]</sup>	126 <sup>[15]</sup>
PYX	460 <sup>[22]</sup>	1.75 <sup>[22]</sup>	—	7.94 <sup>[22]</sup>	28.91 <sup>[22]</sup>	107 <sup>[22]</sup>

由表 2 可知, TFT 的熔点稍低于 FOX-7, 可能与结构中氨基变成亚氨基有关; 其密度高于 PYX, 与 FOX-7 接近; 爆速与 FOX-7 相当, 高于 PYX; 爆压高于 FOX-7; 撞击感度高于 FOX-7 与 PYX。这表明 TFT 的爆轰性能良好, 是潜在的钝感高能密度材料。

## 4 结 论

(1) 以 2,4,6-三硝基氯苯和 FOX-7 为原料, 咪唑和氟化钾为催化剂, 缩合合成 TFT, 收率 71.3%。TFT 熔点为 225 ~ 226  $^{\circ}\text{C}$ 。用红外光谱、核磁共振、质谱对其进行表征。

(2) TFT 的热分解温度为 331.3  $^{\circ}\text{C}$ , 高于 FOX-7, 表明 FOX-7 与 2,4,6-三硝基氯苯反应后热稳定性升高。

(3) 在 B3LYP/6-31++G(d,p) 基组水平下优化 TFT 的结构, 用 Monte-Carlo 方法预估该化合物的理论密度为 1.85  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 用 Kamlet-Jacobs 公式计算该化合物的爆热为 1751.26  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 爆速为 8.83  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为 36.25 GPa。

### 参考文献:

- [1] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and experimental testing of LLM-105[C] // Proceedings-1998 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego, 1998.
- [2] Chavez D E, Hill I, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo<sup>-</sup> and azoxy furazans[J]. *Energetic Materials*, 2000, 18: 219-236.
- [3] Latypov N V, Bemm J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.
- [4] 王宇, 魏超, 张嵩. 钝感火工品中新技术、新含能材料研究进展[J]. *科技导报*, 2013, 31(10): 74-79.  
WANG Yu, WEI Chao, ZHANG Song. Developing status of new techniques and new energetic materials in insensitive pyrotechnics[J]. *Science & Technology Review*, 2013, 31(10): 74-79.
- [5] 丁厚锰, 叶志文, 吕春绪. 有机酸优化 FOX-7 的合成[J]. *含能材料*, 2012, 20(1): 1-4.  
DING Hou-meng, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu. Synthetic improvement of FOX-7 with organic acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 1-4.
- [6] 何佳, 金波, 彭汝芳, 等. 1,1-二(2,4,6-三硝基苯甲酰胺基)-2,

2-二硝基乙烯的合成[J]. *有机化学*, 2011, 31(10): 1643-1647.

HE Jia, JIN Bo, PENG Ru-fang, et al. Synthesis of 1,1-dinitro-2,2-di(2,4,6-trinitrobenzoyl amino)ethylene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(10): 1643-1647.

[7] 王乃兴, 李纪生. 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶的新法合成探讨[J]. *含能材料*, 1994, 2(3): 25-28.

WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. A new method of synthesizing 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(3): 25-28.

[8] 王乃兴. 2,6-二氨基吡啶的缩合反应研究[J]. *化学通报*, 1993, 5(32): 34-37.

WANG Nai-xing. Study on the condensation reaction of 2,6-diaminopyridine[J]. *Chemistry Online*, 1993, 5(32): 34-37.

[9] 王军, 黄靖伦, 廖龙渝, 等. 一种 PYX 制备新技术[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 5.

WANG Jun, HUANG Jing-lun, LIAO Long-yu. A new technology of synthesizing PYX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 5.

[10] 付秋菠, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. *有机化学*, 2006, 26(10): 1409-1413

FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(10): 1409-1413.

[11] Smaili L I, Refouvet B, Xicluna A, et al. Phloroglucinol: novel synthesis and role of the magnesium cation on its binding with human serum albumin (HSA) using a biochromatographic approach based on Langmuir isotherms[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2003, 32: 549-553.

[12] 陈天云, 吕春绪, 姜广涛. 2,4,6-三硝基氯苯的合成研究[J]. *火炸药*, 1997(2): 12-14.

CHEN Yun-tian, LÜ Chun-xu, JIANG Guang-tao. Synthetic study of 2,4,6-trinitro-chlorobenzene[J]. *Explosive & Propellants*, 1997(2): 12-14.

[13] 梁长玉. 3,5-二氨基多硝基吡啶及其衍生物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.

LIANG Chang-yu. Synthesis of 3,5-diamino-multi-nitropyridine and its derivatives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

[14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision E.02. Gaussian Inc[C] // Wallingford CT, 2003.

[15] Östmark H, Bergman H, Bemm U, et al. 2,2-Dinitroethene-1,1-diamine(FOX-7) properties, analysis and scale-up[C] // International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2001, 26: 1-21.

[16] Kamlet M J, Jacobs S T. Chemistry of detonation. I. A simple method for calculating detonation properties of C, H, N, O explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-25.

[17] Lee Chengteh, Yang Wei-tao, Parr Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785-789.

[18] ZHANG Jian-ying, DU Hong-chen, WANG Fang, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-trinitroethyl-2,6,8,10,12-pentanitroheptaazaisowurtzitane[J]. *Journal of Physical Chemistry. A*, 2011, 115(24): 6617-6621.

[19] Politzer P, Martinez J, Murray J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction[J]. *Mo-*

- lecular Physics*, 2009, 107(19): 2095–2101.
- [20] Miroslav Pospíšil, Pavel Vávra, Monica C Concha, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16: 895–901.
- [21] Karlsson S, Östmark H, Eldsater C, et al. Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7[C] //12<sup>th</sup> Int. Symposium on Detonations. San Diego, California, 2002.
- [22] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and the related compounds[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011.

## Synthesis and Property Prediction of 1,1-Bis(picrylamino)-2,2-dinitroethylene

JIA Ya-nan, SHEN Cheng, WANG Peng-cheng, LU Ming

(School of Chemical Engineering Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 1,1-Bis(picrylamino)-2,2-dinitroethylene (TFT) was synthesized using 2,4,6-trinitrochlorobenzene and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) as raw materials and KF and imidazole as catalysts by condensation with the yield of 71.3% and melting point of 225–226 °C. Its structure was identified by IR, NMR and MS. Its thermal stability was analyzed by DSC and the decomposition temperature was 331.3 °C, which indicating that its thermal stability was better than that of FOX-7. The theoretical density of TFT after optimizing predicted by Monte-Carlo method is 1.85 g · cm<sup>-3</sup>. The heat of detonation, detonation velocity and detonation pressure predicted by Kamlet-Jacobs formula are 1751.26 J · g<sup>-1</sup>, 8.83 km · s<sup>-1</sup> and 36.25 GPa, respectively. Impact sensitivity(*H*<sub>50</sub>) is 156 cm. All the results show that TFT is more insensitive and has higher detonation pressure than FOX-7.

**Key words:** 1,1-bis(picrylamino)-2,2-dinitroethylene(TFT); synthesis; detonation performance; thermal performances

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.001



## 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

## 《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部