文章编号：1006-9941(2003)00-0001-03

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究

蔡华强，郁卫飞，田　野，舒远杰，曾贵玉，程碧波
（中国工程物理研究院化工材料研究所，四川 绵阳 621900）

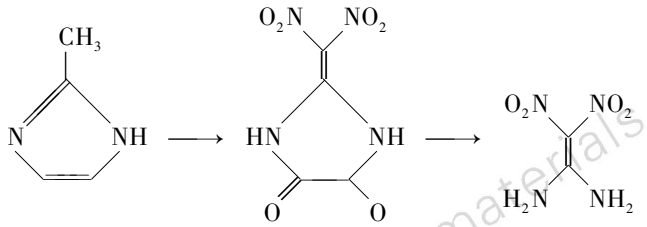
摘要： 以 2-甲基咪唑为原料，通过低温硝化，硝化产物胺化开环，两步合成了 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯（DADE）。对文献中报道的反应路线进行了适当的放大并对反应条件进行了优化。放大后产物最佳得率 14.9%，比文献值（13.1%）略高。经 IR，MS，NMR 和元素分析鉴定了产物结构。

关键词： 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯；合成；硝化；胺化
中图分类号： O623.12　　**文献标识码：** A

1　引　言

目前，炸药合成的重要研究方向之一是合成新的高能钝感炸药，现在世界各国高能钝感炸药研究的重点主要是寻找这样的炸药，它的能量接近 HMX，而感度接近 TATB。1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯（1,1-diamino-2, 2-dinitroethylene, 又称 FOX-7, 以下简称 DADE）耐热性好，能量密度高于 TATB，感度与 TATB 相近[1]，首次报道[2]后立即成为炸药合成研究的热点之一，但到目前为止，国内尚无合成方面的报道。

我们采用文献[1]中报道的两步法合成路线，如下图所示。



DADE 的放大研究尚未见报道。因为原合成条件下一次合成的产品太少，不能满足实验需求，因此我们在保持反应物配比不变的情况下，将投料量放大 4 倍进行合成研究，对放大后的反应条件进行了优化并对合成出的 DADE 进行了结构表征。

收稿日期： 2002-09-11；**修回日期：** 2002-12-12
基金项目： 中国工程物理研究院行业科学技术预先研究基金资助（20020540）
作者简介： 蔡华强（1974－），男，硕士（研实），目前从事含能材料合成研究。

2　实验部分

2.1　仪器和试剂

2-甲基咪唑，化学纯；浓硫酸（98%），分析纯；发烟硝酸（1.51 g · cm^{-3}），化学纯；氨水（25%），分析纯；三氟乙酸，分析纯。Finnigan MAT 95S 型质谱仪；Bruker AVANCE 300 型核磁共振仪；Nicolet 800 型红外光谱仪；EA1108 型元素分析仪。

2.2　DADE 的合成

在剧烈搅拌下，温度 17 ~ 19 ℃，将研磨细化的 2-甲基咪唑 16.5 g（0.2 mol）溶解在 160 ml 98% 的浓硫酸中，相同温度下，在 90 min 时间内将 32 ml 发烟硝酸加入反应体系，3 h 后形成白色沉淀，搜集沉淀并用冷的三氟乙酸溶液洗涤几次，然后在 0 ℃真空干燥。干燥完成后在室温放置 5 h，得到白色固体 2-（二硝基亚甲基）-4,5-咪唑烷二酮，将 2-（二硝基亚甲基）-4,5-咪唑烷二酮加入 30 ml 水中，再加入 25% 的氨水，调节 pH = 8 ~ 9，几秒钟后，亮黄色晶体析出，用水洗涤几次，然后在 50 ℃干燥 3 h，得到 DADE 4.4 g，得率为 14.9%。

2.3　产物的结构表征

产物没有明确熔点，在加热到 220 ℃和 275 ℃时有两种不同的分解方式，经 IR，MS，NMR 和元素分析确认。从质谱图上可以看出，主要质谱峰为：148（M^+），86，69，44，43（基峰），30。IR（cm^{-1}）：3 404（NH_2），3 330（NH_2），3 298（NH_2），3 223（NH_2），1 633（NH_2），1 518（NO_2），1 469，1 393，1 351（NO_2），1 221，1 166，1 137，1 023，620，458。合成产物经氘代 DMSO 溶解后进行NMR分析，在^{1}HNMR谱图上可看出只在

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

8.759 处出现一个较宽的峰,说明该化合物分子中只有一种氢。在 ^{13}CNMR 谱图上可看出在 129.411 和 159.040 处有两个峰,通过积分可知两种 C 原子的比为 1 : 1。元素分析(%): $C_2H_4N_4O_4$ 实测值(计算值): C 16.09(16.22), H 2.68(2.72), N 37.87(37.84)。

3 结果与讨论

反应路线分硝化和胺化两步,但胺化反应在室温下几秒钟即可完成,得率较高且比较稳定,因此我们主要考察硝化反应的影响因素。

3.1 温度对反应的影响

实验表明,温度对反应的影响很大。当控制反应温度在 15 ~ 25 ℃时,可以得到 DADE,由表 1 可见,在 18 ℃左右反应时得率最高; 当温度低于 13 ℃或高于 28 ℃时,得不到 DADE; 因为硝化反应中间体本身很不稳定,在温度很高时可能无法生成 DADE 或生成后很快就分解了,因此在温度较高的情况下得不到 DADE; 在温度很低时,硝化反应难以进行或转向其它副反应,也得不到 DADE 。

表 1 温度的影响

Table 1 Effect of temperature on DADE yield

温度/ ℃	13	18	23	28
DADE 收率/ %	0	13.6	7.2	0

注: 浓硫酸 160 ml,发烟硝酸 32 ml,2-甲基咪唑 0.2 mol,反应 3 h。

3.2 时间对反应的影响

由表 2 可见,当反应时间小于 1 h 时,得不到 DADE; 当硝化反应时间大于 2 h 时,DADE 得率较高且变化不大,说明反应 2 h 左右基本进行完全。有机反应过程中反应底物一般都存在活化态,生成一种或多种不同的活性中间体,而且它们的形成需要一定的时间,是反应成功与否的关键,2-甲基咪唑在硝化过程中同样存在活化态,从反应时间上推断 1 ~ 2 h 可能就是 2-甲基咪唑的活性中间体完全形成所需的时间。

表 2 反应时间的影响

Table 2 Effect of reaction time on DADE yield

时间/ h	1	2	3	4	5	6
DADE 收率/ %	0	13.6	14.9	13.8	14.2	12.8

注: 浓硫酸 160 ml,发烟硝酸 32 ml, 2-甲基咪唑 0.2 mol, T = 18 ℃。

3.3 硫酸浓度的影响

硫酸是硝化反应的脱水剂,它的浓度对反应有重要影响。由表 3 可见,硫酸浓度较高时,催化效果显著,DADE 得率较高; 当硫酸浓度降低时,DADE 得率也随之下降。众所周知,当用硝硫混酸进行硝化时,真正起作用的是由以下形式离解产生的硝鎓离子:

$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

硝鎓离子进攻反应底物形成硝化产物。当硫酸浓度较高时,平衡右移,有利于硝鎓离子的生成,因此 DADE 得率较高; 当硫酸浓度较低时,平衡左移,不利于硝鎓离子的生成,导致 DADE 得率较低。

表 3 硫酸浓度的影响

Table 3 Effect of the concentration of sulfuric acid on DADE yield

硫酸浓度/ %	95	94	93	92
DADE 得率/ %	14.9	11.8	6.2	5.4

注: 浓硫酸 160 ml,发烟硝酸 32 ml,2-甲基咪唑 0.2 mol, T = 18 ℃,反应 2 h。

3.4 硝酸滴加速度的影响

硝酸的滴加速度对反应也有重要影响。由表 4 可见,当硝酸的滴加速度较快,在 40 min 内滴完时,得不到 DADE; 当硝酸的滴加速度较慢,滴加时间为 60 min 时,DADE 得率明显提高,滴加时间超过 70 min 时,DADE 得率基本保持不变,说明适当的延长滴加时间对硝化反应有利。上文已经提到,硝酸滴加到反应体系后与浓硫酸作用最终形成活泼的硝鎓离子,是硝化反应的关键步骤,适当延长硝酸的滴加时间,可能有助于形成大量的硝鎓离子,从而有利于硝化反应的顺利进行。

表 4 硝酸滴加速度的影响

Table 4 Effect of dropping speed of nitric acid on DADE yield

滴加时间/ min	30	40	50	60	70	80	90
DADE 得率/ %	0	0	6.2	12.0	14.2	14.9	14.9

注: 浓硫酸 160 ml,发烟硝酸 32 ml,2-甲基咪唑 0.2 mol, T = 18 ℃,反应 3 h。

3.5 放大前后反应条件的比较

对文献[1]中报道的两步法反应路线放大 4 倍进行研究后发现,在得率较高的情况下,放大前后主要的不同之处在于硝酸的滴加时间由原来的不到 30 min 延长至 60 ~ 90 min,一方面是由于发烟硝酸滴加到浓硫酸中放热非常剧烈,放大后硝酸和硫酸的量均增加较多,要控温在 17 ~ 19 ℃就必然要延长硝酸的滴加时间; 另一方面,可能是由于反应物量增多后,生成足够的活性反应中间体的时间相对延长。

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

4 结　论

我们将文献[1]中报道的两步法反应路线放大 4 倍进行合成研究,对反应条件进行了优化,对合成出的 DADE 进行了结构表征,得率最高为 14.9%,比文献值(13.1%)略高。

实验表明,温度和搅拌是影响硝化反应的关键因素,温度过低和过高都得不到 DADE 衍生物中间体;搅拌不充分时同样得不到目的产物,严格控制反应温度和剧烈搅拌也有助于提高 DADE 的得率。

DADE 具有较好的能量密度和热稳定性,是钝感炸药的一个新候选品种,对其化学性质[3]和配方研究[4]已有报道。目前,DADE 的两个同分异构体顺式和反式 1,2-二氨基-1,2-二硝基乙烯的合成尚未有文献报道,DADE 新的合成方法和工艺参数仍在不断研究和改进之中。

参考文献:

[1] H. Östmark, A. Langlet, H. Bergman, et al. Fox-7 – a new explosive with low sensitivity and high performance [A]. Proc. 11th Detonation (Int) Symposium [C]. Snowmass, CO, 1998.

[2] Nikolai V Latypov, Jan Bemm, Abraham Langlet, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. Tetrahedron, 1998, 54: 11525 – 11536.

[3] Anthony J Bellamy, Patrick Goede, Camilla Sandberg, et al. Substitution reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (Fox-7) [A]. Int. Annu. Conf. ICT 33th [C]. 2002.

[4] Eldsater C, Edvinsson H, Johansson M, et al. Formulation of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (Fox-7) [A]. Int. Annu. Conf. ICT 33th[C]. 2002.

Study on Synthesis of 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylene

CAI Hua-qiang, YU Wei-fei, TIAN Ye, SHU Yuan-jie, ZENG Gui-yu, CHENG Bi-bo

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: Low temperature nitration of 2-methylimidazole gave intermediates, which were aminated to form 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene . The synthesis route in literature was magnified properly and reaction conditions were optimized. The overall yield was 14.9%. The structure of DADE was characterized by IR, MS, NMR and elemental analysis.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene; synthesis; nitration; amination

www.energetic-materials.org.cn 含能材料