

文章编号: 1006-9941(2012)05-0653-03

## 两种新型二硝基胍类炸药的合成

杨 威, 王伯周, 王友兵, 李亚南

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 以硝基胍为原料, 经硝化合成了中间体 1,2-二硝基胍, 然后与碳酸铵反应得到 1,2-二硝基胍铵 (ADNQ); 1,2-二硝基胍与碳酸氢钾进行酸碱中和反应得到 1,2-二硝基胍钾 (PDNQ), 最后在碘化钠和 18-冠-6 醚相转移催化剂的作用下与 1,3-二氯-2-硝氨基氮杂丙烷进行取代反应合成了 1,7-二氨基-1,7-二硝氨基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷 (APX), 总收率 75%, 并采用红外光谱、核磁、质谱以及元素分析等进行了中间体与目标化合物的结构表征。

**关键词:** 有机化学; 含能材料; 1,7-二氨基-1,7-二硝氨基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷 (APX); 1,2-二硝基胍铵 (ADNQ); 合成中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.027

### 1 引 言

目前, 常用的单质炸药黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX) 存在感度较高的问题, 而常用的不敏感炸药 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB), 能量远低于常用的硝胺类炸药<sup>[1]</sup>, 性能较好的高能低感炸药 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO) 由于存在酸性氢的问题, 在应用时受到了很大的限制。因此, 在继续改进常用炸药性能的同时, 寻找新的高能不敏感炸药成为世界各国当今的主要任务之一<sup>[2-4]</sup>。

1,7-二氨基-1,7-二硝氨基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷 (APX) 是一种新型高能单质炸药, 2010 年, 由德国科学家 Thomas Altenburg 等人首次合成, 其密度为  $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算爆速达  $9500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 感度与 HMX 相当<sup>[5]</sup>。APX 的中间体衍生物 1,2-二硝基胍铵 (ADNQ) 是一种高能低感单质炸药, 其密度为  $1.735 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算爆速达到  $9066 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 也可作为不敏感弹药的候选组份。APX 和 ADNQ 有良好的物理性能和安全性, 是较为理想的新型不敏感高能炸药候选物, 具有广阔的应用前景。

本研究以硝基胍为原料, 经硝化合成了中间体 1,2-二硝基胍 (DNQ)<sup>[6]</sup>, 然后与碳酸铵反应得到 ADNQ, DNQ 与碳酸氢钾进行酸碱中和反应得到

1,2-二硝基胍钾 (PDNQ), 最后在碘化钠和 18-冠-6 醚相转移催化剂的作用下与 1,3-二氯-2-硝氨基氮杂丙烷进行取代反应合成了 APX。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

碳酸铵、碘化钠、18-冠-6 醚均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 碳酸氢钾、乙酸、乙酸酐分析纯, 天津市纵横兴工贸有限公司; 浓硫酸 (>98%)、浓硝酸 (>99%) 均为工业级, 西安福晨化学试剂有限公司; 硝基胍为工业级, 北京恒业中远化工有限公司。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型 (500MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪 (归一化法), 日本岛津公司; X-6 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司。

#### 2.2 反应原理

以硝基胍为原料, 经硝化、酸碱中和, 得到 PDNQ, 再与 1,3-二氯-2-硝氨基氮杂丙烷, 在碘化钠和 18-冠-6 醚的作用下, 生成 APX; 中间体 DNQ 与碳酸铵反应得到 ADNQ。反应原理如 Scheme 1 所示。

#### 2.3 ADNQ 的合成

向装有搅拌、温度计和回流设备的 100 mL 四口瓶中加入 1 g DNQ<sup>[6]</sup> (6.6 mmol) 和 10 mL 乙醇, 加热至 45 °C, 待完全溶解后, 加入 0.3 g 碳酸铵 (3.1 mmol) 和 2 mL 水, 有气体产生, 搅拌直至气泡消失, 降至室温, 过

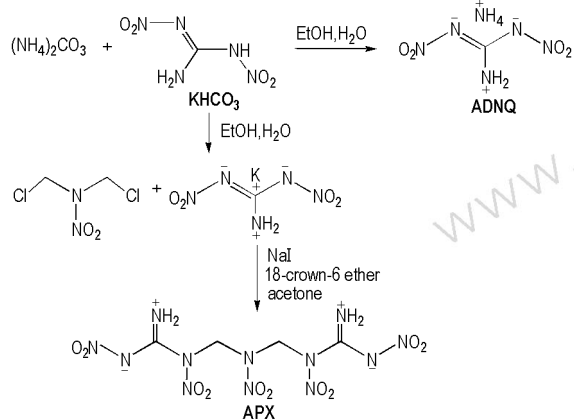
收稿日期: 2012-07-03; 修回日期: 2012-07-19

基金项目: 中国兵器工业第 204 研究所青年科技创新基金 (SJQC1203)

作者简介: 杨威 (1983 -), 男, 硕士, 工程师, 从事含能材料及功能材料合成研究。e-mail: ywei-2002@163.com

滤, 无水乙醚洗涤, 得 1.01 g 无色固体, 收率 91%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 7.47 (2H, s, C=NH<sub>2</sub>)。IR (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3389, 3363 (—NH<sub>2</sub>); 3176, 3063 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); 1534, 1356 (—NO<sub>2</sub>); Anal. calcd for CH<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C 7.23, H 3.64, N 50.60; Found: C 7.19, H 3.72, N 50.54。



Scheme 1

## 2.4 APX 的合成

### 2.4.1 PDNQ 的合成

25 mL 三口瓶, 加装搅拌、温度计及冷凝器。将 1 g DNQ (6.6 mmol) 加入到 10 mL 热乙醇中, 35 °C 时, 滴加碳酸氢钾 (1.12 g) 水溶液, 搅拌 0.5 h, 反应完毕, 降温。过滤, 无水乙醚洗涤, 得 1.26 g 无色固体, 收率 90%。

IR (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3528, 3464 (—NH<sub>2</sub>); 1575, 1361 (—NO<sub>2</sub>); Anal. calcd for KCH<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: C 6.42, H 1.08, N 37.42; Found: C 6.39, H 1.12, N 37.22。

### 2.4.2 1,3-二氯-2-硝氨基氮杂丙烷的合成

500 mL 三口瓶, 加装搅拌、温度计及冷凝器。0~10 °C 下, 将乌洛托品的乙酸溶液 (28 g 乌洛托品溶于 50 mL 乙酸) 滴加至 115 mL 醋酐中, 20~25 °C 下反应 8 h。过滤, 滤液用二氯甲烷稀释, 水洗有机相, 16% 氢氧化钠溶液洗, 再用水洗至中性, 减压蒸馏, 得 10.1 g 无色液体, 为 1,3-二氯-2-硝氨基丙烷 (DACNP)。

将 5 g DACNP (33 mmol) 溶于 10 mL 1,4-二氧六环中, 5~15 °C 下, 通入氯化氢气体, 反应 3 h, 溶液继续低温反应 48 h。减压蒸馏, 得无色液体 2.8 g, 收率 72% (以 DACNP 为起始物)。

Anal. calcd for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl: C 15.09, H 2.52, N 17.61; Found: C 15.21, H 2.62, N 17.18。

### 2.4.3 APX 的合成

25 mL 三口瓶, 加装搅拌、温度计及冷凝器。1 g

PDNQ (5.5 mmol) 溶于 8 mL 丙酮中, 将 DCNP 的丙酮溶液 (0.43 g DCNP 溶于 2 mL 丙酮) 加入, 然后, 加入 NaI (300 mg) 和 18-冠-6 醚 (200 mg), 加热至回流, 反应 3 h, 降至室温, 过滤, 黄色滤饼, 丙酮洗至白色, 蒸馏滤液, 得棕色油状液体, 将其用 70% 乙醇溶液煮 20 min, 冷却, 过滤, 乙醇洗, 得白色固体 0.85 g, 收率 83%, 总收率 75% (以 DNQ 为起始物), 纯度 >99% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 9.86 (4H, br, NH<sub>2</sub>), 6.56 (4H, s, CH<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 154.8 (C=NH<sub>2</sub>), 63.6 (CH<sub>2</sub>)。IR (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3418, 3316 (—NH<sub>2</sub>); 2958, 2875 (CH<sub>2</sub>); 1564, 1362 (—NO<sub>2</sub>); Anal. calcd for C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>12</sub>O<sub>10</sub>: C 12.51, H 2.1, N 43.75; Found: C 12.72, H 2.31, N 43.12。

## 3 结论

以硝基胍为起始物, 合成出了 DNQ、ADNQ 和 APX, 总收率为 75%, 通过红外、核磁及元素分析对结构进行了鉴定; ADNQ 性能优异, 是新型的高能低感炸药, 有望替代 RDX。

### 参考文献:

- [1] 孟子晖, 杨凤敏, 李清霞, 等. 利用离子液体精制 TATB 的研究 [J]. 含能材料, 2009, 17(6): 753-754. MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 753-754.
- [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] 张海昊, 王伯周, 刘愆, 等. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪 (NNHT) 的合成 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 48-50. ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, et al. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 48-50.
- [4] 张光全, 董海山. MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用 [J]. 含能材料, 2008, 16(3): 353-355. ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis progress and application of N-methyl-N'-nitroguanidine in melt/cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 353-355.
- [5] Thomas Altenburg, Thomas M Klapötke, Alexander Penger, et al. Two outstanding explosives based on 1,2-dinitroguanidine: ammonium-dinitroguanidine and 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazahexane [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, 636: 463-471.
- [6] Astachov A M, Revenko V A, Vasiliev A D, et al. 1,2-Dinitroguanidine: structure and properties [C] // International Annual Conference of ICT, 2006, 173/1-173/12.

## Synthesis of Two Novel Explosives Based on 1,2-Dinitroguanidine

YANG Wei, WANG Bo-zhou, WANG You-bing, LI Ya-nan

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

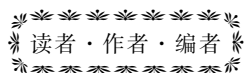
**Abstract:** 1,2-Dinitroguanidine is a product of nitroguanidine nitration with nitric acid and oleum. Ammonium-dinitroguanidine (ADNQ) was synthesized by 1,2-nitroguanidine and ammonium carbonate. Using 1,3-dichloro-2-nitrazopropane and potassium dinitroguanidine as starting materials, 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazaheptane (APX) was synthesized by condensation with sodium iodide and 18-crown-6. Potassium dinitroguanidine was readily available starting from 1,2-dinitroguanidine and potassium bicarbonate by the reaction of acid-base neutralization. The overall yield is 75%. Both compounds and their intermediates were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis.

**Key words:** organic chemistry; energetic materials; 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazaheptane (APX); ammonium-dinitroguanidine (ADNQ); synthesis

CLC number: TJ55; O626

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.027



### 《化学推进剂与高分子材料》征订启事

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究设计院有限责任公司主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊,是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊,也是美国化学文摘(CA)收录期刊。

主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料,化学推进剂原材料以及精细化工其他相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖,信息量大,印刷质量好,在全国化工系统中有一定影响。在1993,1996,2002年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。2011年被评为“全国石油和化工行业优秀报刊(一等奖)”,“河南省一级期刊”。

本刊为双月刊。国内刊号为CN 41-1354/TQ,国际刊号为ISSN 1672-2191,广告经营许可证号为4103002000011。采用国际标准大16开,由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷,设计装潢精美,正文内容及插页广告均用铜版纸。内地:每期定价15元,全年定价90元;港澳台:50美元/年(400港元/年);国外:60美元/年。皆含邮资。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号36-399),也可通过银行或邮局汇款至本编辑部订阅,同时为方便单位和个人订阅,又参加了全国非邮发报刊联合发行等,竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单。

内容丰富

设计精良

印刷精美

发行广泛

真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

本刊地址:河南省洛阳市王城大道69号(471000)

联系人:徐梅青 王喜荣

联系电话:0379-62301694 62301691

户名:黎明化工研究设计院有限责任公司

传真:0379-62307056

开户行:中国工商银行股份有限公司洛阳分行九都支行

E-mail: hxtjbjb@yeah.net

账号:1705024019200032815