

文章编号: 1006-9941(2013)06-0730-04

1,2-二硝基胍的合成及热性能

贾欢庆, 胡炳成, 金兴辉

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以硝基胍(NQ)为原料、100%硝酸/20%发烟硫酸/硝酸铵为硝化体系,经硝化反应合成了1,2-二硝基胍(DNG)。用IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS表征了DNG的结构。研究了影响DNG产率和正交实验的因素。用TG和DSC研究了DNG的热分解行为。结果表明,硝化反应的优化条件为 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ}) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 15 : 2 : 1$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 1.25 : 1$, 反应时间为8 h,反应温度为10 ℃。优化条件下DNG产率达61.76%。DNG的DSC曲线峰温为182.83 ℃,显示DNG有良好的热稳定性。

关键词: 有机化学; 1,2-二硝基胍(DNG); 硝基胍(NQ); 硝化反应; 热分解性能

中图分类号: Tj55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.008

1 引言

1,2-二硝基胍(DNG)因具有高密度($1.884 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和有效氧平衡(+5.37%),而表现出良好的爆炸性能,其使用价值受到人们的关注,同时它的某些盐也是一些性能优异的高能炸药^[1]。DNG具有类似于二硝基胍^[2]的结构,分子中含有的硝胺基团为高密度结构单元,通常作为其它高能量密度材料的基础设计单元。例如,4-硝基亚胺基-3,5-二硝基四氢-1,3,5-噁二嗪^[3]、1,2-二硝基胍铵(ADNQ)、1,7-二氨基-1,7-二硝胺基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷(APX)^[4]等高能物质均含有DNG母体。

2003年,A. A. Astrat'yev等^[5]采用 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化体系硝化硝基胍,首次合成出DNG。M. Johansson等^[6]在采用100%硝酸/发烟硫酸硝化体系硝化硝基胍时发现,发烟硫酸的浓度对产物产率影响较大。当发烟硫酸中 SO_3 的浓度为30%时,DNG产率约为20%;当 SO_3 的浓度为65%时,产率达到60%;但是反应不易控制,容易喷料,后处理操作程序复杂、难度较大,同时硝化成本也增加。为简化DNG合成反应条件,降低

成本,优化工艺,本实验采用100%硝酸/20%发烟硫酸/硝酸铵作为硝化体系,在温和的反应条件下,探讨了硝磺混酸体积比、反应时间、反应温度及硝酸铵用量等因素对DNG产率的影响,并通过正交实验优化得到最佳合成工艺。同时,采用热重分析仪(TG)和差示扫描量热仪(DSC)考察DNG的热分解性能。

2 实验部分

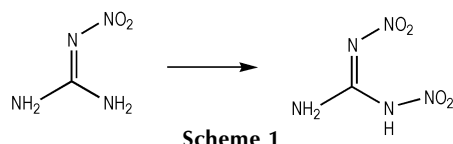
2.1 试剂及仪器

试剂: 乙酸乙酯,分析纯,南京宁试化学试剂有限公司; 无水甲醇,分析纯,成都市科龙化工试剂厂; 无水硫酸镁,分析纯,成都市科龙化工试剂厂; 20%发烟硫酸,分析纯,上海振兴化工二厂有限公司; 100%硝酸,自制; 硝基胍,纯度99%,吴江市东吴农化有限公司。

仪器: 500 MHz核磁共振仪,瑞士bruker公司; Finnigan TSQ Quantum ultra AM型质谱仪,美国Thermal公司; IR-435型红外光谱仪,日本岛津; STA 449 C型热重分析仪,德国NETZSCH公司; DSC823e差示扫描热仪,瑞士METTLER TOLED公司。

2.2 合成路线

以硝基胍为原料,100%硝酸/20%发烟硫酸/硝酸铵为硝化体系,经硝化反应合成1,2-二硝基胍。



收稿日期: 2013-01-16; 修回日期: 2013-05-03

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金(11076017)和国防预研重大专项(J-KY-2012-1317)

作者简介: 贾欢庆(1986-),男,硕士,主要从事含能材料合成及其性能研究。e-mail: jiahuanqing3711@163.com

通讯联系人: 胡炳成(1969-),男,教授,主要从事含能材料合成及其性能研究。e-mail: hubingcheng@yahoo.com

2.3 实验过程及其表征

将 3.8 mL 硝酸与 9.75 mL 20% 发烟硫酸配成混酸于一装有搅拌器、温度计及恒压漏斗的 100 mL 三口烧瓶中,向混酸中加入 1 g 硝酸铵,用冰浴冷却至约 10 °C,将 2.6 g(0.025 mol) 硝基胍溶于 4 mL 硝酸配成溶液,然后在快速搅拌下缓慢滴加到混酸中(温度控制在 10 °C 以下)。滴加完后于 10 °C 反应 8 h。反应完后把酸液倒入约 50 g 冰中,乙酸乙酯萃取(4 × 50 mL),冷水洗涤(2 × 10 mL),用冷却的 10% 氢氧化钠溶液洗涤萃取液至 pH = 4 左右,后用无水硫酸镁干燥,旋蒸出乙酸乙酯溶剂(回收再次用于萃取),得到白色粗产物 2.43 g,用无水甲醇重结晶得到 2.3 g 片状晶体。

结构鉴定: ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 9.61 (s, 2H), 13.25 (s, 1H); ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 156.44; IR(KBr, cm^{-1}) ν : 3418(NH), 3318(NH₂); 1649(C = N); 1621, 1292(=NNO₂, -NHNO₂); 1248, 1038; ESI-MS(m/z): 147.93[M - H]⁻。

3 结果与讨论

3.1 合成工艺优化

3.1.1 100% 硝酸、发烟硫酸用量的影响

用硝酸溶解 2.6 g(0.025 mol) 硝基胍,20% 发烟硫酸用量 10.4 mL,温度 10 °C,反应 4 h,考察所用硝酸的量对 DNG 产率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,当 100% 硝酸与硝基胍摩尔比为 7.5 : 1 时,DNG 的产率达到最高 35.21%。故选 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ})$ 为 7.5 : 1,此时硝酸的用量为 7.8 mL,改变发烟硫酸用量,反应结果如图 2 所示。

从图 1 可以看出,随着硝酸的量增加,DNG 的产率先增加后减少。分析原因为,当硝酸的量相对于发烟硫酸的量增加时,硝酰阳离子逐渐增加,此时硝化液的硝化能力增加,有利于 DNG 的生成;但是当继续增加硝酸的量时,难以促使硝酸转化为硝酰阳离子,硝酰阳离子的浓度低,则硝化能力减弱,引起 DNG 的产率降低。从图 2 可以看出,随着发烟硫酸的量增加,DNG 的产率先增加后略有降低,当 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 4 : 3$ 时,产率最高为 35.21%。其原因可能是随着发烟硫酸的用量增加,虽然有利于产生硝酰阳离子,但是硝化液的酸度函数增大,使得 DNG 易于发生脱掉硝基的水解反应^[7],造成 DNG 产率下降。同时随着发烟硫酸量增加,后续分离产品中增加洗涤冷水的量,也会造成相应产品的流失。

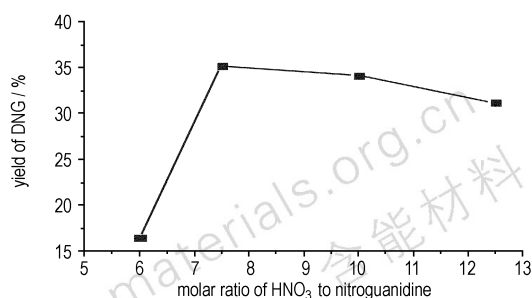


图 1 100% 硝酸用量对 DNG 产率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of 100% HNO₃ on the yield of DNG

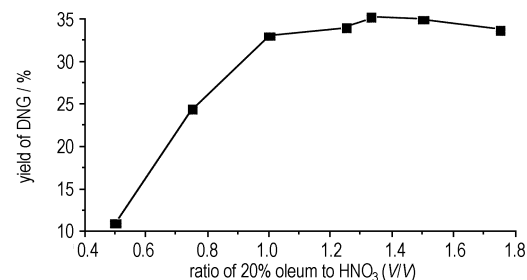


图 2 20% 发烟硫酸用量对 DNG 产率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of 20% oleum on the yield of DNG

3.1.2 反应时间、反应温度的影响

取 2.6 g(0.025 mol) 硝基胍, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ}) = 7.5 : 1$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 4 : 3$, 反应温度为 10 °C 下,考察反应时间对 DNG 产率的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可知,随着反应时间增加,DNG 产率先增加后减少,当反应时间为 8 h 时,产率最高为 41.93%。选反应时间为 8 h,考察反应温度对 DNG 产率的影响,结果如图 4 所示。

胺的硝化表现为一个可逆反应,即可发生硝化反应,也同时发生脱硝基的水解反应。硝基胍的两个氨基受到硝亚胺基团的强吸电子效应和分子内氢键作用的影响,胺的碱性明显下降,而碱性越弱越难硝化,因此硝基胍硝化温度比一般伯胺的硝化温度要高,并且反应达到平衡的时间也相对较长,为 8 h。反应温度过低,硝化剂的活性太低,不利于硝化;提高温度会增强硝化体系的硝化强度,但随着反应温度升高,杂质增多,30 °C 时产率下降到 33%,因此反应也不利于硝基胍向 DNG 转化。DNG 含有一个硝亚胺基和一个硝胺基,两个强吸电子基团,因此 DNG 非常难以继续硝化。

3.1.3 硝酸铵用量的影响

取 2.6 g(0.025 mol) 硝基胍, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ}) = 7.5 : 1$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 4 : 3$, 反应温度为 10 °C,反应时间为 8 h 下,考察硝酸铵用量对 DNG 产率的影响,结果见表 1。

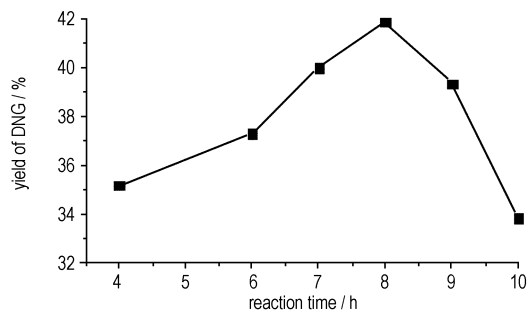


图3 反应时间对 DNG 产率的影响

Fig. 3 Effect of the reaction time on the yield of DNG

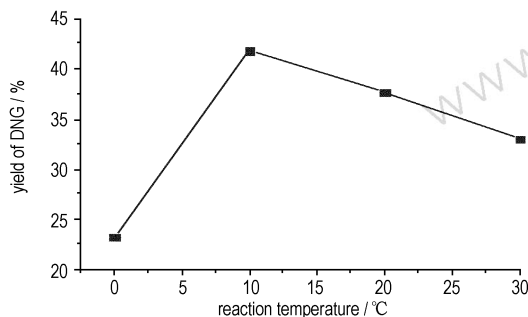


图4 反应温度对 DNG 产率的影响

Fig. 4 Effect of the reaction temperature on the yield of DNG

表1 硝酸铵用量对 DNG 产率的影响

Table 1 Effect of the amount of NH_4NO_3 on the yield of DNG

No.	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \text{g}$	$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) / n(\text{NQ})$	yield / %
1	0.5	0.25	45.11
2	1	0.50	55.34
3	1.5	0.75	40.93

从表1可以看出,硝化剂中加入硝酸铵,DNG产率有显著的提高。分析其原因为,一方面硝酸铵有吸水作用,从而提高硝酸的活度,有利于反应向正方向进行;另一方面,可能是因为硝酸铵的加入,抑制了硝酸的酸式电离,促进了硝酸的碱式电离,利于硝酰阳离子的生成,从而增强硝化能力^[8]。但硝酸铵加入量增多时,降低反应速率。硝酸铵在硝化液中呈悬浮状,倒入冰水中时也是呈悬浮状,因此用乙酸乙酯萃取前,要抽滤掉硝酸铵,得到的硝酸铵干燥后可继续重复利用,利用率约为30%。

3.1.4 正交试验

从以上单因素影响条件考察可以看出,反应时间在8 h左右对DNG的产率基本变化不大。因此取表2所示水平因素及水平取值,做 $L_9(3^4)$ 正交实验,结果见表3。从表3极差可知,反应温度影响最大,硝酸铵与硝基胍摩尔比次之,硫酸与硝酸体积比次之,硝酸

与硝基胍的摩尔比最小。最佳反应条件为 $A_2B_2C_2D_2$,即硝酸与硝基胍的摩尔比为7.5;硝酸铵与硝基胍摩尔比为0.5,硫酸与硝酸体积比为1.25,反应温度为10 °C,反应时间为8 h。最佳反应条件平行实验验证结果如表4所示,DNG平均产率为61.76%。

表2 试验因素及水平

Table 2 Experimental factors and level of factors

level	A $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ})$	B $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3)$	C $T / ^\circ\text{C}$	D $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) : n(\text{NQ})$
1	6.5	1	5	0.25
2	7.5	1.25	10	0.5
3	8.5	1.5	15	0.75

表3 正交实验表 $L_9(3^4)$ Table 3 Orthogonal experiment table $L_9(3^4)$

No.	A	B	C	D	yield / %
1	6.5	1	5	0.25	38.27
2	6.5	1.25	10	0.5	56.29
3	6.5	1.5	15	0.75	40.33
4	7.5	1	10	0.75	45.90
5	7.5	1.25	15	0.25	51.52
6	7.5	1.5	5	0.5	45.13
7	8.5	1	15	0.5	51.23
8	8.5	1.25	5	0.75	37.44
9	8.5	1.5	10	0.25	53.58
K1	134.89	135.4	120.84	143.37	
K2	142.55	145.25	155.77	152.65	
K3	142.25	139.04	143.08	123.67	
R	7.66	9.85	34.93	28.98	

表4 优化条件的验证实验

Table 4 The replication experiments of optimized conditions

No.	1	2	3	average
yield / %	61.14	63.75	60.38	61.76

3.2 DNG 的热分解行为

为了考察DNG的热分解性能,采用TG和DSC对其热分解进行了测试(样品1.00 mg,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 $80 \sim 277\text{ }^\circ\text{C}$,高纯氮气($30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。结果如图5所示。由图5可知,DNG在175 °C才开始分解,说明DNG具有良好的热稳定性。DNG在75 °C热气流中测试质量变化19 d其质量基本没有损失^[6],也说明DNG具有良好的热稳定性。TG曲线在175 °C质量急剧下降,185 °C时,质量损失了近55%,说明此阶段分解反应比较剧烈,相应地DSC曲线在此阶段出现一个很窄的放热尖峰。

从图 5 可以看出, DNG 有一个吸热熔融峰, 一个放热分解峰, 并且 DNG 融化后立刻分解, DNG 起始熔化温度为 175.35 °C, 起始分解温度为 178.92 °C, 最大分解峰温 $T_p = 182.83$ °C。DSC 曲线中含有一个窄的最大放热尖峰, 曲线积分计算得其分解热为 213.77 kJ · mol⁻¹, 说明 DNG 在较高温度下分解, 并在很短时间内将大量热放出, 具有起爆的特点。

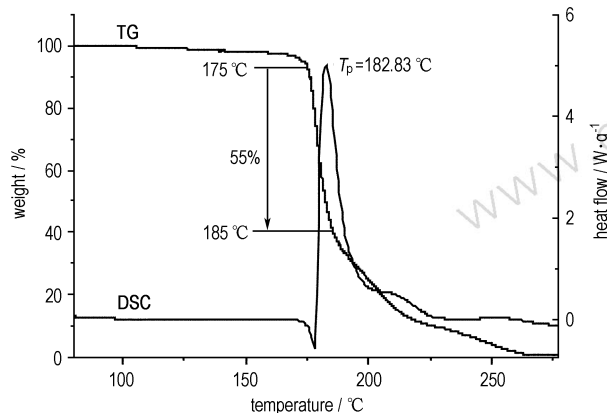


图 5 DNG 的 TG 和 DSC 曲线

Fig.5 TG and DSC curves of DNG

4 结 论

(1) 以 100% 硝酸 /20% 发烟硫酸 /硝酸铵为硝化剂, 通过正交优化实验确定了最佳硝化工艺为 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ}) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 15 : 2 : 1$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 1.25 : 1$, 反应时间为 8 h, 反应温度为 10 °C, 平均产率为 61.76%。

(2) 硝化剂中加入硝酸铵, 使得在发烟硫酸中 SO_3 的浓度 65% 降低为 20% 时, DNG 的产率并没有降低, 简化了反应条件, 降低了生产成本。

Synthesis and Thermal Properties of 1,2-Dinitroguanidine

JIA Huan-qing, HU Bing-cheng, JIN Xing-hui

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

Abstract: 1,2-Dinitroguanidine (DNG) was synthesized via the nitration reaction using nitroguanidine (NQ) as raw material and 100% nitric acid/20% oleum/ammonium nitrate as nitrating system. The structure of DNG were identified by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS. The factors affecting the yield of DNG and orthogonal experiment were investigated. The thermal decomposition behavior of DNG was studied using TG and DSC. The results show that the optimized conditions of the nitration reaction are: $n(\text{HNO}_3) : n(\text{NQ}) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 15 : 2 : 1$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 1.25 : 1$, the reaction time 8 h and reaction temperature 10 °C. The yield of DNG can reach up to 61.76% under the optimized conditions. The peak temperature of DSC curve for DNG is 182.83 °C, indicating that DNG has a better thermal stability.

Key words: organic chemistry; 1,2-dinitroguanidine (DNG); nitroguanidine (NQ); nitration; thermal decomposition behavior

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.008

(3) TG 和 DSC 测试结果表明, 175.35 °C 开始熔化, DNG 有良好热稳定性。最大分解峰温 182.83 °C, 分解热为 213.77 kJ · mol⁻¹, 在较短时间内分解放出大量热。

参考文献:

- [1] Alexander D Vasiliev, Alexander M Astachov, Maxim S Molkееv, et al. 1,2-dinitroguanidine [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(4): 550-552.
- [2] 杨建明, 余素伟, 薛云娜, 等. 二硝基胍的合成、表征及热力学的理论研究 [J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 160-164.
YANG Jian-ming, YU Qin-wei, XUE Yun-na, et al. Synthesis, characterization and theoretical research of thermodynamics on dinitrorea [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 160-164.
- [3] Metelkina. 2-Nitroguanidine derivatives; X. synthesis and nitration of 4-nitriminotetrahydro-1,3,5-oxadiazine and 2-nitriminohexahydro-1,3,5-triazine and their substituted derivatives [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, 43(10): 1437-1440.
- [4] 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-triazasheptane [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, 636: 463-471.
- [5] Astrat'yev A A, Dashko D V, Kuznetsov L L. Synthesis and some properties of 1,2-dinitroguanidine [C] // Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) International Annual Conference, 2006: 501-512.
- [6] Johansson M, Latypov N V. 1,2-Dinitroguanidine (DNG) synthesis and optimization [C] // International Pyrotechnics Seminar Fort Collins, CO (US), 2006: 705-710.
- [7] 鲁鸣久, 刘鸿, 丁黎氮. 杂环胺类的硝化剂及硝化反应的研究 [J]. *火炸药学报*, 1999, 22(3): 4-7.
LU Ming-jiu, LIU Hong, DING Li. Heterocyclic amines nitrating agent and the study of the nitration reaction [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(3): 4-7.
- [8] 吕春绪. 硝酰阳离子理论 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 39-43.
Lü Chun-xu. The Theory of NO₂⁺ [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2006: 39-43.