

文章编号: 1006-9941(2019)03-0220-05

TKX-55 合成工艺优化及性能

刘洋, 申程, 陆明

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以三硝基甲苯(TNT)为主要原料,通过氧化、氯代、取代、成环反应合成耐热炸药5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(TKX-55),综合收率60.3%。采用红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)对产物进行了表征,并对氯代反应、取代反应进行了优化。结果显示以 SOCl_2 为氯代试剂,产率最高(88.8%);以THF为溶剂、反应时间为24 h时,加入无机碱 NaHCO_3 ,取代效果好于加入其它缚酸剂(NaOH 、 Et_3N 、 Na_2CO_3),TKX-55分解温度为335 °C。用Gaussian软件在b3lyp/6-31++g(d,p)水平下对TKX-55进行分子优化,并通过Kamlet-Jacob公式计算得到爆速($D=8052 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和爆压($p=28.6 \text{ GPa}$),均优于2,6-二苦胺基-3,5-硝基吡啶(PYX)($D=7590 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=26.2 \text{ GPa}$)和2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)($D=7545 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=23.6 \text{ GPa}$)。

关键词: 耐热炸药;5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(TKX-55);合成优化;性能计算

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018140

1 引言

耐热炸药具有良好的热安定性、较高的能量、适当的撞击感度等优点。近年来,耐热炸药的合成与研究一直是含能材料领域的研究热点^[1]。耐热炸药不仅在军事方面有重要用途,而且在航空领域,特别是在深海油气开发领域有特殊应用^[2-3]。

含硝基的共轭体系共价化合物在发展新型耐热炸药方面有良好的前景。2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基(HNBP)^[4]包含两个直接相连的三硝基苯基,分解温度适中而且具有良好的爆轰性能。在两个三硝基苯基中引入不同的基团是合成新型耐热炸药的一个方法。例如2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)^[5]、2,6-二苦胺基-3,5-硝基吡啶(PYX)^[6]的合成。1,2,5-噁二唑(呋咱)密度高、热稳定性好,是含能材料的研究热点^[7-11]。作为呋咱的同分异构体,

1,3,4-噁二唑含有大量的C—O、C=N和N—N键,因其氮含量高、能量密度高和生成焓大,成为构建含能材料的重要结构单元^[12]。Thomas M^[13]在2016年报道了5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(TKX-55)的合成。TKX-55在两个三硝基苯基中引入了二(1,3,4-噁二唑)基,有利于提高其耐热性和爆轰性能,其熔点高达335 °C^[13]。

文献[13]以2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为原料,经四步反应合成TKX-55。但合成周期长,所用氯代试剂有一定毒性(POCl_3 中等毒性)。本研究改进了其合成方法,以TNT为原料,经重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)氧化、 SOCl_2 氯代、乙二酸二酰肼取代、发烟硫酸脱水成环制得TKX-55。采用红外光谱、核磁共振等进行了表征。通过Gaussian软件优化其分子结构,利用Kamlet-Jacob公式估算其性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、碳酸钠(Na_2CO_3)、1,2-二氯乙烷(1,2-DCE)、三乙胺(Et_3N)、四氢呋喃(THF)均为分析纯,科龙化工试剂厂;三硝基甲苯(TNT)为自制;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、

收稿日期: 2018-05-23; 修回日期: 2018-10-14

网络出版日期: 2018-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(U1530101)

作者简介: 刘洋(1994-),男,在读博士,主要从事含能材料合成的研究。e-mail: 491134233@qq.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@njust.edu.cn

引用本文: 刘洋,申程,陆明.TKX-55合成工艺优化及性能[J].含能材料,2019,27(3):220-224.

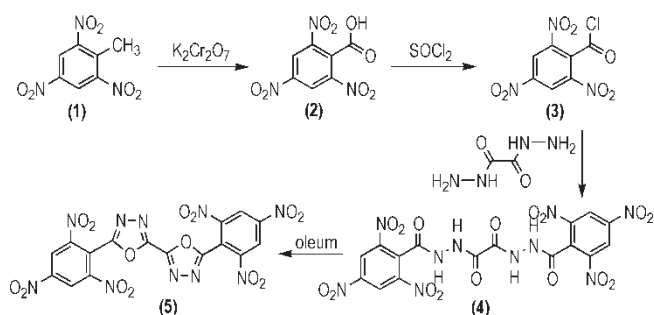
LIU Yang, SHEN Cheng, LU Ming. Synthesis Optimization and Properties of TKX-55[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(3): 220-224.

硫酸、氯化亚砷(SOCl_2)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、三氯氧磷(POCl_3)、乙二酸二酐均为分析纯,南京化学试剂股份有限公司。发烟硫酸,氢氧化钠(NaOH)为分析纯,扬州沪宝化学试剂有限公司。

Avance III 500 MH 核磁共振仪(德国 Bruker 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); VarioEL III 元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

2.2 实验过程

以 TNT 为主要原料,经重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)氧化、 SOCl_2 氯代、乙二酸二酐取代制备二(2,4,6-三硝基苯基)草氨酰肼(4),最终由发烟硫酸脱水得到目标产物 TKX-55。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of TKX-55

合成过程参考文献[13],并在其基础上进行了优化与改进。具体过程如下:

三硝基苯甲酸(2)(TNBA):在室温下分批向 36 mL 浓硫酸中加入 TNT(4.0 g, 17.6 mmol),缓慢升温至 50 °C,待 TNT 溶解后,保持温度在 45~55 °C 下分批缓慢加入重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)(6.0 g, 20 mmol),搅拌 2 h。反应结束后将反应液缓慢倒入冰中,过滤,用 20% 盐酸洗涤滤饼,在 50 °C 下烘干,得到三硝基苯甲酸(2) 3.98 g,产率 88.1%。

三硝基苯甲酰氯(3)(TNBC):在室温下向 1.6 mL 1, 2-DCE 中滴加 SOCl_2 / POCl_3 (7.8 mmol),再加入 80 mL DMF,搅拌均匀后,分批缓慢加入三硝基苯甲酸(2.0 g, 7.8 mmol)。以 5 °C·10 min⁻¹ 的速率升温到 70 °C 反应 2 h,反应结束后放入冰箱冷却 2 h。过滤,洗涤,干燥得到三硝基苯甲酰氯(3)。

二(2,4,6-三硝基苯基)草氨酰肼(4):在室温下向 5 mL 溶剂(DMSO/DMF/丙酮、1,2-DCE/THF)中加入(3)(500 mg, 1.8 mmol),缓慢加入乙二酸二酐(107 mg, 0.907 mmol),加入 1.8 mmol 缚酸剂($\text{NaOH}/\text{Et}_3\text{N}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$),升温至 50 °C 反应

24 h,冷却,旋蒸,干燥得到(4)。¹H NMR(500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 11.46(s, 2H, NH), 11.42(s, 2H, NH); 9.14 (s, 4H, CH); ¹³C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 157.9, 157.4, 147.8, 147.3, 129.5, 124.6; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3338.7, 3295.5, 3107.7, 1714.9, 1670.6, 1606.5, 1552.3, 1536.8, 1484.1, 1453.5, 1341.8, 1292.0, 1229.8, 1181.5, 1076.3, 921.5, 825.5, 819.4, 782.6, 735.1, 724.7, 686.4。

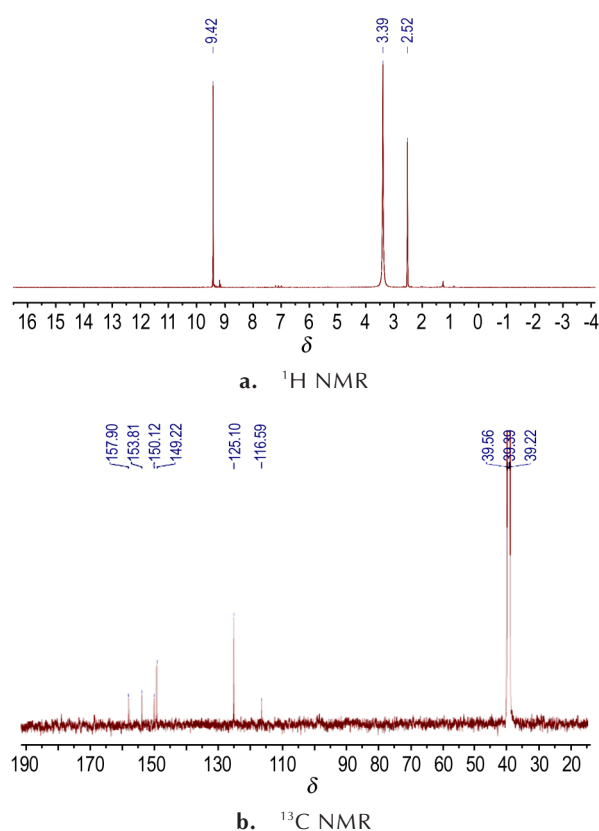


图1 TKX-55的¹H NMR和¹³C NMR图谱

Fig.1 ¹H NMR and ¹³C NMR spectrum of TKX-55

TKX-55:将(4)(0.1 g, 0.168 mmol)加入到 5 mL 发烟硫酸中,在室温下反应 24 h,将反应液倒入冰中,过滤,水洗,得到 TKX-55 0.0865 g,产率 91.9%。¹H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 9.42(s, 4H, CH); ¹³C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 157.9, 153.8, 150.1, 149.2, 125.1, 116.6; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3087.3, 1607.7, 1538.9, 1469.6, 1403.9, 1341.2, 1185.7, 1151.5, 1063.8, 993.4, 966.4, 954.9, 921.6, 825.8, 780.1, 759.3 733.9, 721.9, 693.8, 673.3; Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_{14}\text{N}_{10}$: C 34.30, H 0.72, N 25.00; found: C 34.41, H 0.77, N 25.08。

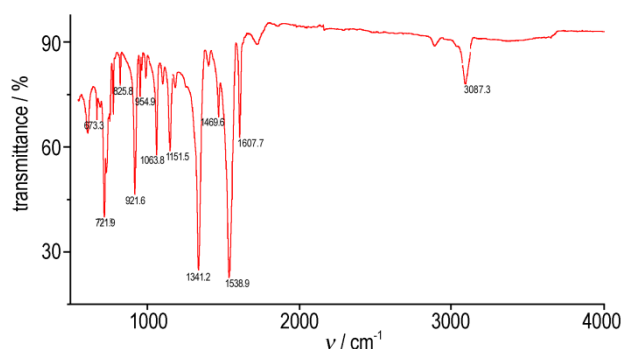


图2 TKX-55的红外谱图

Fig.2 IR curves of TKX-55

3 结果与讨论

3.1 合成工艺的优化

3.1.1 氯代反应

POCl_3 为中等毒性, 在潮湿空气中易与水反应水解为磷酸和氯化氢, 剧烈时还可能发生爆炸, 使用时必须佩戴自吸式过滤防毒面具或隔离式呼吸器。因此还采用了较为安全且廉价易得的氯代试剂 SOCl_2 。因 SOCl_2 易遇水分解, 所以实验时应防止吸水分解, 并在同样反应条件下进行三组平行实验考察了 POCl_3 、 SOCl_2 对收率的影响, 具体结果见表 1。

表1 不同氯代试剂对氯代反应收率的影响

Table 1 Effect of reagent on yield

reagent	yield / %
POCl_3	87.9
SOCl_2	88.8

由表 1 可见, 氯代试剂的种类对收率的影响并不显著, 两者仅相差 0.9% (文献 [13] 收率为 89%)。因此, 较适宜的氯代试剂为 SOCl_2 。

3.1.2 取代反应

文献中取代反应时间为 72 h, 反应周期长, 生产效率低下, 因此本研究对此步反应进行了优化和改进。

溶剂对收率的影响: 在 50 °C, 反应时间为 72 h 的条件下, 进行三组平行实验考察了 DMSO、DMF、丙酮、1, 2-DCE、THF 对收率的影响, 结果见表 2。

表2 不同溶剂对取代反应收率的影响

Table 2 Effect of solvent on yield

solvent	DMSO	DMF	Acetone	1, 2-DCE	THF
yield / %	-	-	10.7	5.4	65.4

由表 2 可知, 当以 DMSO 作溶剂时, TNBC 在 DMSO 和 DMF 中颜色迅速变深, 发生了分解反应, 因此 DMSO 和 DMF 不宜作溶剂; 当以 1, 2-DCE 作溶剂时, 原料在 1, 2-DCE 中的溶解度不大, 不能与乙二酸二酰肼充分接触反应, 反应难以进行, 收率仅为 5.4%; 而以丙酮作为溶剂时, 收率仅为 10.7%; 当以 THF 作溶剂时, TNBC 能较好地溶于 THF 中, 收率提高到 65.4%。因此, 最适宜的溶剂为 THF。

缚酸剂的种类对收率的影响: 酰肼化反应中会产生 HCl, 根据热力学平衡移动原理, 去除 HCl 可以提高收率。因此, 本研究试图通过加入缚酸剂以除去 HCl。在 50 °C, 反应时间为 72 h, 溶剂为 THF 的条件下, 进行三组平行实验考察了缚酸剂种类对收率的影响, 具体结果见表 3。

表3 缚酸剂的种类对收率的影响

Table 3 Effect of the kind of acid-binding agent on yield

base	NaOH	Et_3N	Na_2CO_3	NaHCO_3
yield / %	0	11.6	18.2	85.6

由表 3 可见, 当向反应液中加入 NaHCO_3 时, 收率最高。NaOH 为强碱, 对酰肼化反应不利, 而 Na_2CO_3 的碱性强于 NaHCO_3 , 所以后者的收率要大于前者。因此, 加入 NaHCO_3 可以提高收率。

反应时间对收率的影响: 在 50 °C, 溶剂为 THF, 加入 NaHCO_3 的条件下, 考察了反应时间对收率的影响, 结果见表 4。

表4 反应时间对收率的影响

Table 4 Effect of reaction time on yield

time / h	12	24	36	48	60	72
yield / %	60.8	84.9	85.1	85.5	85.8	85.9

由表 4 可见, 随着反应时间的增加, 收率也会随之提高, 当反应时间为 24 h 时已经达到较高的收率 84.9%, 再增加反应时间收率也没有明显的提高。因此, 最适宜的反应时间为 24 h。

文献中此反应收率为 83%, 反应时间为 72 h, 经过优化, 不仅缩短了反应时间, 还提高了收率。

3.2 理论计算与性能预估

通过 Gaussian 软件在 b3lyp/6-31++g(d,p)^[14] 水平下对 TKX-55 进行分子优化, 得到最优的空间结构 (图 3)。优化后的分子空间结构与文献中单晶结构相近, 两个 1, 3, 4-噁二唑环位于同一平面内, 两个三硝

基苯基互相平行。而优化后分子中硝基与苯环形成的二面角更大。由于优化过程中未考虑到分子间作用力,因此文献[13]中的单晶结构更能代表分子的真实结构。

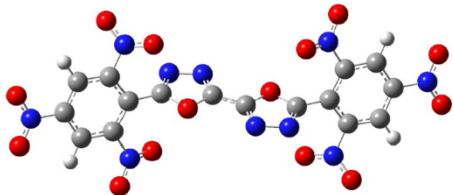


图3 TKX-55最优空间结构

Fig.3 Optimal configuration of TKX-55

利用原子化法和 Kamlet-Jacob 公式^[15]对 TKX-55 ($C_{16}H_4O_{14}N_{10}$)爆速、爆压进行估算结果见表5。(假设炸药组分为 $C_aH_bO_cN_d$,经计算,TKX-55符合 $2a+b/2 > c \geq b/2$)。

$$D = 1.01(N \bar{M}^{-1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30\rho) \quad (1)$$

$$p = 1.558\rho^2 N \bar{M}^{-1/2} Q^{1/2} \quad (2)$$

$$N = (b + 2c + 2d) / 4M \quad (3)$$

$$\bar{M} = (56d + 88c - 8b) / (b + 2c + 2d) \quad (4)$$

$$Q \times 10^{-3} = 28.9b + 94.05 \left(\frac{c}{2} - \frac{b}{4} \right) + 0.239\Delta H_f^0 / M \quad (5)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为爆压, GPa ; ρ 为炸药的装药密度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; N 为每克炸药爆轰生产气体的摩尔数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; \bar{M} 为气体产物的平均分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为每克炸药的爆轰化学能, $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表5 TKX-55与PYX、HNS性能对比

Table 5 Energetic properties and detonation parameters of TKX-55

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
TKX-55	335 ^[13]	1.837 ^[13]	8052	28.6	5 ^[13]	>360 ^[13]
PYX ^[13]	360	1.757	7757	25.1	10	360
HNS ^[13]	318	1.74	7612	24.3	5	240

Note: T_d is temperature of decomposition. D is detonation velocity. p is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

TKX-55表现出耐热炸药所需的性能:良好的爆轰性能、低感度值和高分解温度。TKX-55密度高达 $1.837 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,高于PYX和HNS,其具有良好的爆轰性能:爆速($D=8052 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)和爆压($p=28.6 \text{ GPa}$),均优于PYX和HNS。TKX-55撞击感度与HNS相当,均为5 J,而摩擦感度优于PYX和HNS。分解温度是耐热炸药的重要参数,TKX-55的分解温度为 $335 \text{ }^\circ\text{C}$,高于

HNS,这些性能使得TKX-55在耐热炸药中具有良好的应用前景。

4 结论

(1) 以TNT为原料,经过氧化、氯代、取代、脱水成环等反应合成了TKX-55,综合收率可达60.3%,并用红外光谱、核磁共振对其结构进行表征。

(2) 研究了氯代试剂对氯代反应的影响,确定了氯代试剂为 SOCl_2 ,收率为88.8%;研究了不同溶剂、缚酸剂以及反应时间对酰肼化反应的影响,确定了溶剂为THF、缚酸剂为 NaHCO_3 、反应时间为24 h,反应时间缩短了48 h,收率为84.9%。

(3) 通过Gaussian软件对TKX-55的结构进行模拟,利用Kamlet-Jacob公式估算其爆速可达 $8052 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压可达28.6 GPa,同时还具有良好的感度,作为耐热炸药具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] 束学来,郑炳旭,郭子如,等.耐热炸药机理分析与优化浅析[J]. 工程爆破, 2014, 20(5): 59-63.
SHU Xue-lai, ZHENG Bing-xu, GUO Zi-ru, et al. Mechanism and optimization analysis of heat-resistant explosives [J]. *Engineering Blasting*, 2014, 20(5): 59-63.
- [2] 任雅琴,李峰,李瑞博,等.三维电极法处理六硝基芪生产废水[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 28-31.
REN Ya-qin, LI Feng, LI Rui-bo, et al. Treatment of hexanitro-stilbene production wastewater by three-dimensional electrode process [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(1): 28-31.
- [3] 刘季灯,周新利,王鹏程,等.2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡嗪的合成与表征[J]. 含能材料, 2017, 25(6): 486-492.
LIU Ji-deng, ZHOU Xin-li, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 486-492.
- [4] Michal R, Svatopluk Z, Aleš R. Crystallography of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-1,1'-biphenyl and its relation to initiation reactivity [J]. *ChemMater*. 2008, 20: 3105-3109.
- [5] 曹晓华,陆婷婷,陆明.绿色氧化法制备HNS的催化体系[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 732-736.
CAO Xiao-hua, LU Ting-ting, LU Ming. Catalytic system for green synthesis of HNS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Hanneng Cailiao)*, 2014, 37(3): 29-32.
- [6] 王保国,张景林,陈亚芳,等.超细PYX的制备和性能测试[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 198-200, 213.
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang, et al. Preparation and performance test of ultra-fine PYX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 198-200.
- [7] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32: 371-385.

- [8] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [9] Sheremetev A B, Aleksandrova N S, Mantseva E V, et al. Synthesis of chlorofurazans from nitrofurazans [J]. *Mendeleev Communications*, 2000, 10(2): 67-68.
- [10] Sheremetev A B, Mantseva E V. One-pot synthesis of 4,4'-diamino-3,3'-bifurazan [J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 6: 246-247.
- [11] Churakov A M, Semenov S E, Loffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide[J]. *Mendeleev Communications*, 1995, 5: 102-103.
- [12] 卑凤利, 张兴明, 陈海群, 等. 高能密度材料 1,3,4-噁二唑衍生物的分子设计[J]. *南京理工大学学报*, 2015, 39(2): 246-252.
- BEI Feng-li, ZHANG Xing-ming, CHEN Hai-qun, et al. Molecular design of 1,3,4-oxadiazole-based high energy density material[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2015, 39(2): 246-252.
- [13] Klapötke T M, Witkowski T G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *Chem Plus Chem*, 2016, 81(4): 357-360.
- [14] Lee chengteh, Yang Wei-tao, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785-789.
- [15] 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.

Synthesis Optimization and Properties of TKX-55

LIU Yang, SHEN Cheng, LU Ming

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

Abstract: 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55), a thermally stable explosive, was synthesized with a total yield of 60.3% from trinitrotoluene via oxidation, chlorination, substitution and cyclization reactions. The chemical structure of TKX-55 was characterized by infrared (IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR, ^1H and ^{13}C). Next, we optimized the chlorine and substitution reaction conditions. When SOCl_2 acted as chlorine reagent, the highest yield was up to 88.8%. When THF was used as solvent and the reaction time was 24 h, NaHCO_3 was a better acid-binding agent compared with others (such as NaOH , Et_3N and Na_2CO_3). The decomposition temperature of TKX-55 is 335 °C. After optimizing the molecular-structure of TKX-55, its detonation velocity ($D=8052 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) and detonation pressure ($p=28.6 \text{ GPa}$) are calculated by Kamlet-Jacob formula, which are better than those of PYX ($D=7590 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=26.2 \text{ GPa}$) and HNS ($D=7545 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=23.6 \text{ GPa}$).

Key words: heat-resistant explosive; 5,5'-bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55); synthesis optimization; property computation

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018140

(责编 高毅)