

文章编号: 1006-9941(2004)02-0124-05

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展

蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 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: 概述了目前在1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)及相关领域开展的主要工作, 包括FOX-7的理论计算、合成方法、表征和分析、酸碱性质、相变行为、物化性质和热性能、感度和爆轰性能的研究进展, 对其研究应用前景作了展望。

关键词: 有机化学; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 合成; 性能; 综述

中图分类号: O626

文献标识码: A

1 引言

随着现代战争的发展,对武器系统提出了越来越高的要求,在追求高能量的同时,对安全性能的要求也更高了。目前,世界各国在含能材料制备方面的一个主要方向是寻找能量接近奥克托今(HMX),而安全性能接近TATB的新型低(钝)感炸药。

1998年,Latypov等^[1]公开了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的合成路线,其优异的综合性能立即引起了世界各国的普遍关注。FOX-7耐热及安全性能较好,能量密度与RDX(黑索今)相当,并且它与很多材料的相容,有望成为钝感弹药(Insensitive Munition, IM)的主要候选品种和组分之一。本文综述了FOX-7在理论计算、合成方法、表征和分析、物化性质、

炸药性能等多方面的研究进展,以便于人们对这一较新的低感高能炸药有一个全面认识。

2 FOX-7的合成

2.1 理论研究

最初FOX-7的理论研究主要集中在对它各种性能的计算上,计算结果极大地推动了它的合成研究。Politzer等^[2]计算了FOX-7的各相生成热、汽化热和升华热,计算结果认为FOX-7分子内氢键和电子离域化双重效应对C—NO₂和C—NH₂键起到稳定作用,有助于降低其冲击波感度和撞击感度。

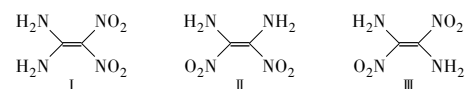
Dorsett等^[3]计算了FOX-7的爆速和爆压,结果发现计算值与从生成热实验值估算的爆速爆压值相吻合(见表1)。

表1 采用CHEETAH热化学程序计算出的FOX-7爆轰参数
Table 1 FOX-7 detonation parameters calculated by CHEETAH

$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	CHEETAH v(1.39)		CHEETAH v(1.41)	
	detonation velocity /m · s ⁻¹	detonation pressure /GPa	detonation velocity /m · s ⁻¹	detonation pressure /GPa
-53	9130	37.1	9040	36.0
-134	9090	36.6	8870	34.0

姬广富等^[4]通过量子化学方法计算和预测了FOX-7和它的两个同分异构体(顺式1,2-二氨基-1,2-二硝基乙烯II和反式1,2-二氨基-1,2-二硝基乙烯III)

的结构和性质,它们的结构对比如下:



结果表明,热力学稳定性次序为 I > II > III,分子共轭性和分子内氢键的强度次序为 I ≈ III > II,前沿轨道能级差次序为 I > II > III,说明I最稳定,此外他们还计算研究了FOX-7的红外光谱,发现理论计算值

收稿日期: 2003-06-15; 修回日期: 2003-12-16

基金项目: 中物院行业科学技术预先研究基金资助(20020540)

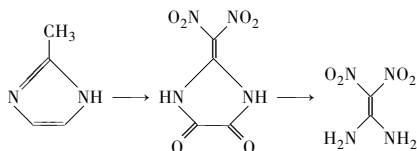
作者简介: 蔡华强(1974-),男,硕士,助研,从事含能材料合成研究。

与实验值一致。

2.2 合成研究

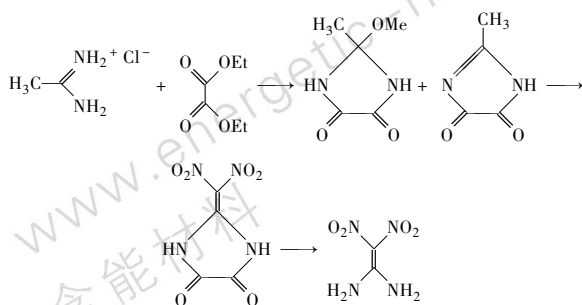
在理论计算的同时,化学家们也展开了合成 FOX-7 的研究工作,其中 Baum 等^[5]以二碘二硝基乙烯为中间体,通过与胺的取代反应合成出了一系列的 FOX-7 衍生物,但未能合成出 FOX-7。人们没能从与 FOX-7 结构相近的乙烯衍生物制得它,是因为 FOX-7 结构紧凑对称同时含有硝基、氨基和双键三种官能团,这三种官能团的性质相差悬殊,用普通方法很难成功合成。

1998 年,Latypov 等^[1]采用巧妙方法成功合成出 FOX-7。一种是用 2-甲基咪唑作为反应底物,经室温下硝磺混酸硝化合成出中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮,中间体胺化开环得到 FOX-7:



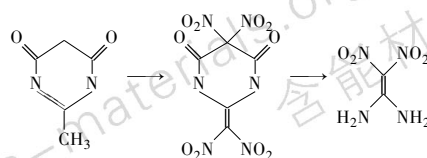
该法的硝化反应的得率较低,只有 15% 左右,胺化反应的得率可达 85% 以上,总得率约 13%。从中间体的结构可以看出,2-甲基咪唑一步硝化即得到一个同时含有硝基、双键和酰胺三个官能团的化合物,而酰胺实际上可以看作是受羰基保护的氨基,很容易水解生成 FOX-7。

第二种方法也是通过中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮来合成 FOX-7,不同之处在于它是通过成环反应来制备中间体。首先盐酸乙脒与乙二酸二乙酯发生缩合反应生成 2-甲基-4,5-咪唑烷二酮和 2-甲氧基-2-甲基-4,5-咪唑烷二酮,甲醇重结晶后硝化得到中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮,然后胺化开环得到 FOX-7:



由于成环反应(得率 64%)后硝化中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮的得率明显提高(得率 67%),虽比第一种方法多了一步,但总得率较高(约 37%)。

最近又有第三种方法报道^[6],是通过六元环中间体开环得到 FOX-7:



该中间体的开环反应一般是通过加入氨水实现的。但 H. Östmark 等^[7]经过改进,在硝化反应结束后不过滤固体中间体,而是直接向混酸反应体系中加入水实现开环反应,得到 FOX-7 沉淀,总得率大幅度提高,约为 80%,生产规模已放大到 7 kg/批,一天可以生产两批。其它合成研究的报道^[8,9]都是对以上反应路线的改进。

3 结构研究

3.1 FOX-7 的表征和分析

Latypov 等^[1]通过 IR、MS、NMR 和 EA 等方法对 FOX-7 进行了结构表征,确定了它的分子式。

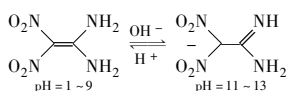
单晶 X-ray 衍射研究表明^[10]FOX-7 分子内存在一个大 π 共轭体系,硝基氧原子和氨基氢原子之间存在氢键,两个碳原子和四个氮原子不在一个平面上,与 TATB 相似,FOX-7 分子也呈层状结构聚集,象鱼脊型,层内存在分子间氢键,层间通过范德华力结合,这也可能是它没有熔点的原因。

Holmgren 等^[11]用高压液相色谱(HPLC)对 FOX-7 进行了纯度分析,采用多孔石墨碳(PGC)作为色谱柱的填料,发现可以对 FOX-7 和可能的副产物进行有效的分离和分析。

Suhithi 等^[12]通过理论计算(ab initio)和实验(X-ray衍射分析和拉曼光谱)研究了高压下 FOX-7 分子的结构变化,发现压力在 1.1 GPa 以下时,晶胞 b 轴的压缩程度远大于 a 轴和 c 轴的压缩程度;当压力在超过 1.1 GPa 时,H 的左右摇摆振动趋于冻结,可能是由于高压下层内的氢键增多造成的;当压力超过 4.5 GPa 时,FOX-7 由晶体状态变为接近于无定形,说明大量的 FOX-7 分子失去对称性或者发生了分解。

3.2 FOX-7 的酸碱性质

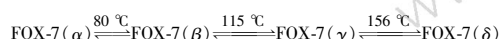
通过 FOX-7 与其它材料的反应可制备许多新炸药(见 4.2),而反应介质对反应的进行与否往往有比较显著的影响,因此研究 FOX-7 分子在不同介质中的存在方式具有重要意义。Sandberg 等^[13]对 FOX-7 的酸碱性质进行了研究,结果表明在不同的 pH 值条件下 FOX-7 有两种存在方式:



这一现象很好地解释了为何 FOX-7 在碱性介质中的溶解性相对较好。

3.3 相变行为

综合温控 X-ray 粉末衍射(XPD)和 DSC 的测试数据,发现 FOX-7 存在三个相变^[7],分别出现在 80 °C、115 °C 和 156 °C,其中 115 °C 和 156 °C 是一级相变,80 °C 左右是二级相变,因此,在不同温度下,FOX-7 就存在 α 、 β 、 γ 和 δ 四种相态。



实验表明, α 相在 -150 °C 到 80 °C 比较稳定, γ 相在 225 °C 分解。

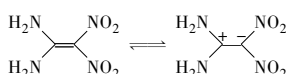
4 性能研究

4.1 FOX-7 的物理性质

实验发现^[1],FOX-7 是一个很稳定的化合物,性质与脒基甲酸类似,有较强的偶极矩,可形成质子化的脒基官能团,与脒基甲酸有相似的红外吸收;它是一种弱碱,在水和普通有机溶剂中的溶解性较差,但可溶于 DMSO、DMF、 γ -丁内酯和甲基吡咯烷酮;它没有熔点,晶体密度为 $1.878\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (粉末 X-ray 为 $1.885\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),高于 RDX 的晶体密度($1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

4.2 化学性质

FOX-7 的分子结构是硝基-烯胺结构,属于推-拉型链烯烃,有一个高度极化的碳碳双键,推电子的氨基和拉电子的硝基分别使正电荷和负电荷稳定。如下所示:



碳碳双键正电性的一端有可能受到亲核进攻,然后脱去氨基生成取代产物,实验结果表明^[13,14],FOX-7 至少有一个氨基,有时是两个氨基,可以发生取代反应(胺取代即为转胺反应),生成 FOX-7 衍生物。这样,就有可能通过 FOX-7 合成其它更复杂的新型含能材料。

目前已知 FOX-7 可以与某些胺和胂等发生取代反应^[14],而与胍^[14]和 KOH^[13]等反应生成盐,还可发生水解反应和质子交换反应^[13]。

4.3 炸药性能

Östmark 等^[15]对 FOX-7 的热稳定性、相容性、感度和爆轰性能等进行了较为深入的研究,发现虽然它的

能量不及 HMX(与 RDX 相当),但它的冲击感度、摩擦感度和热感度均较低,是一种更为安全的炸药,并且与使用的添加物质相容性好,国外正在研究它在配方中的应用^[16,17]。

4.3.1 热性能

Östmark 等^[15]使用弹式量热计测定了 FOX-7 的生成热 $\Delta H_f = -133.952\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而用 Mopac 6.0 计算的生成热为 $\Delta H_f = -53.162\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。使用 Mettler DSC 30 试验装置研究了 FOX-7 的热安定性^[6]。DSC 谱图显示出有两个放热峰:一个在 238 °C,另一个在 281 °C(RDX 熔点为 204 °C);用 DSC 测得 FOX-7 在 210 ~ 250 °C 之间的活化能为 $234.416\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,大于 RDX($200.928\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。实验还发现,不同批次 FOX-7 的 DSC 曲线并不相同,推测可能是 FOX-7 的颗粒尺寸与分解温度有一定的关系,进一步的研究正在进行中。

Asta 等^[18]对 FOX-7 的降解机理进行了量子计算,计算结果认为 FOX-7 通过硝基-亚硝基重排机理降解,降解活化能 $247.392\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,该值与实测值非常接近。

Östmark^[7]采用 Mettler TGA 850 试验装置对 FOX-7 进行 TG 分析,谱图显示至少有两个主要的分解步骤,说明 FOX-7 热分解的初始中间体热稳定性较差,也解释了 DSC 曲线为何会出现两个峰。

Östmark^[15]还用 Wood 合金浴测定了 FOX-7 的热感度:点火温度为 215 °C,此值相对较低,在相同的条件下测得 Tetryl 和 RDX 的点火温度分别为 210 °C 和 220 °C。

4.3.2 相容性

用微量热计测量纯物质试样的热流和重量比为 1:1 的两种混合物的热流来确定 FOX-7 与其它化合物的相容性^[15]。测试结果表明:FOX-7 的热稳定性很高,它与推进剂和混合炸药中采用的聚合物、异氰酸酯、增塑剂等许多材料相容。

4.3.3 感度

Östmark 等^[15]采用 2 kg 的 BAM 落锤装置测定了 FOX-7 的撞击感度,采用 Julius-Petri 摩擦装置测定了 FOX-7 的摩擦感度,结果见表 2。

由表 2 可见,FOX-7 的撞击感度和摩擦感度比 RDX 低很多。

Östmark 等^[15]的小尺寸隔板实验表明 FOX-7 的冲击波感度较其它炸药低,结果见表 3。

表2 FOX-7 和 RDX 的撞击感和摩擦感度数据

Table 2 Impact sensitivity and friction sensitivity data for FOX-7 and RDX

test	drop weight test /cm	friction test /kp
RDX	38	12
FOX-7	126	>35

表3 FOX-7 和其它炸药的冲击波感度对比

Table 3 Shock sensitivity for FOX-7 and some explosives

explosive	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	decay attenuator thickness /mm
Tetryl	0.95 * TMD	8.36
HNS II	0.94 * TMD	7.19
RDX	0.92 * TMD	9.33
TNT	0.92 * TMD	6.4
HMX	0.92 * TMD	10.3
FOX-7	0.87 * TMD	6.22

4.3.4 爆轰性能

目前这方面的测试数据报道较少, Karlsson 等^[19]采用圆筒试验测得的爆速约为 $8335 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 但他们没有报道爆压等数据。Östmark 等用 Cheetah 程序计算给出了 FOX-7 的爆轰性能, 计算的依据是测得的粉末衍射密度 ($\rho = 1.885(1) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和前面得到的生成热数据 $\Delta H_f = -133.952 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 结果见表4。

表4 FOX-7 和 RDX 的爆轰性能对比

Table 4 Performance of FOX-7 and RDX

	velocity of detonation / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	pressure of detonation /GPa	energy rate /HMX
FOX-7	8870	34.0	85%
RDX	8930	35.64	93%
TNT	6870	19.4	55%

5 结论

综述了 FOX-7 合成研究进展, 包括理论计算、合成方法、表征和分析、物化性质、炸药性能和配方研究等方面的进展情况。从目前的报道来看, 瑞典人做了大量的研究工作, 其它国家公开报道的相对较少。

FOX-7 具有以下特点: 比 RDX 的感度低, 能量与 RDX 相当, 与其它添加成分的相容性比较好, 由于层状的晶体结构而使其分子稳定性高。因此可以认为 FOX-7 是一较好的低感高能炸药, 有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Politzer P, Concha M C, Grice M E, et al. Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene[J]. *Theochem*, 1998, 452(1-3): 75 - 83.
- [3] Dorsett H, White A. Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials [A]. Quantum Chemistry meeting of the 14th AIP Congress [C], Adelaide, South Australia, December, 2000.
- [4] 姬广富, 董海山, 肖鹤鸣, 等. 二氨基二硝基乙烯结构和性质的理论研究[J]. *化学学报*, 2001, 59(1): 39 - 47.
JI Guang-fu, DONG Hai-shan, XIAO He-ming, et al. The theoretical study on structure and property of diamino-dinitroethylene. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59(1): 39 - 47.
- [5] Baum K, Bigelow S S, Nguyen N V, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diiododinitroethylene [J]. *J. Org. Chem.*, 1992, 57: 235 - 241.
- [6] Holmgren E, Carlsson H, Geode P, et al. Characterization of FOX-7, its Precursors and Possible Byproducts [A]. 34th ICT International Annual Conference on Energetic Materials [C], Karlsruhe, Germany, 2003.
- [7] Östmark H, Bergman H, Bemm U, et al. 2,2-Dinitroethene-1,1-diamine (FOX-7) - Properties, analysis and scale-up [A]. 31th Int. Annu. Conf. ICT [C], 2000.
- [8] 蔡华强, 郁卫飞, 田野, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究[J]. *含能材料*, 2003, 11(1): 1 - 3.
CAI Hua-qiang, YU Wei-fei, TIAN Ye, et al. Study on synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Han-neng Cailiao*, 2003, 11(1): 1 - 3.
- [9] Pagoria P, Mitchell A, Schmidt R, et al. Synthesis, scale-up and experimental testing of LLM-105 [A]. 1998 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium [C], San Diego, CA, 1998.
- [10] Bemm U, Oatmark H. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: A novel energetic material with infinite layers in two dimensions [J]. *Acta Crystallogr.*, Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 1998, C54(12): 1997 - 1999.
- [11] Holmgren E, Goede P, Latypov N. Porous graphitic carbon (PGC) - A convenient column packing material for the HPLC analysis of FOX-7 [A]. 32th Int. Annu. Conf. ICT [C], 2001.

- [12] Suhithi M, Chak P, Maija M, et al. Equation of state and structural changes in diaminodinitroethylene from experimental studies and ab initio quantum calculations [A]. 12th Detonation (Int.) Symposium [C], San Diego, California, 2002.
- [13] Sandberg C, Latypov N, Goede P, et al. Acid-base characteristics of FOX-7 and its monohydrazo analogue [A]. 32th Int. Annu. Conf. ICT [C], 2001.
- [14] Bellamy A J, Goede P, Sandberg C, et al. Substitution reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [A]. 33th Int. Annu. Conf. ICT [C], 2002.
- [15] Östmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7 — A new explosive with low sensitivity and high performance [A]. Proc. 11th Detonation (Int.) Symposium [C], Snowmass, CO, 1998.
- [16] Doll D W, Hanks J M, Niles J H, et al. Insensitive composition B replacement [A]. Proc. of 1999 Inensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium [C], Tampa, Florida, USA, 1999.
- [17] Eldsater C, Edvinsson H, Johansson M, et al. Formulation of PBX's based on 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [A]. 33th Int. Annu. Conf. ICT [C], 2002.
- [18] Asta G, Lou M, Lulu H, et al. Proposed mechanism of 1, 1-diamino-dinitroethylene decomposition; a density functional theory study [J]. *J. Phys. Chem.*, 1999, 103 (50): 11045 – 11051.
- [19] Karlsson S, Östmark H, Eldsater C, et al. Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7 [A]. 12th Detonation (Int.) Symposium [C], San Diego, California, 2002.

Research Development of 1,1-Diamino-2, 2-dinitroethylene

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

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

Abstract: The good performances of 1,1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX) have attracted people's much attention in the field of energetic materials. This paper reviews the latest development of the research works on FOX-7, and the followings concerned are included. (1) Theoretical studies: The detonation velocity, detonation pressure, thermal stability, a number of thermodynamic properties and molecular structural parameters for FOX-7 have been calculated; (2) Synthetic routes: Several synthesis procedures and their modification for FOX-7 are described. At the present time, the preparation of FOX-7 has been scaled-up to 7kg/batch. (3) Properties: Quite a number of properties of FOX-7 have been measured and studied, and the related data are cited in this paper, including density, reactivity, thermal stability, compatibility, sensitivity, detonation parameters etc. It can be concluded that sensitivity of FOX is lower than that of RDX, but its energy level is close to that of RDX. Moreover, FOX is compatible with usual additives used for energetic materials. It is expected that FOX-7 has a good potential applications in insensitive munitions.

Key words: organic chemistry; 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene; synthesis; performance; review