

文章编号: 1006-9941(2007)03-0196-02

# *N*-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯的 合成与性能研究

金 波<sup>1</sup>, 彭汝芳<sup>1</sup>, 舒远杰<sup>2</sup>, 黄毅民<sup>2</sup>, 王 蓉<sup>2</sup>, 楚士晋<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**以 *N*-甲基甘氨酸、间-硝基苯甲醛和 C<sub>60</sub> 为原料反应合成得到了 *N*-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯(MNPF), 产率为 95% (以消耗 C<sub>60</sub> 计), 经紫外光谱、红外光谱、质谱和核磁共振表征了 MNPF 结构; 利用差热分析仪对 MNPF 的热稳定性进行了研究, 初步探讨了 MNPF 对 HMX 的钝感作用; 结果表明, 产物具有良好热稳定性, 对 HMX 有明显钝感作用, 添加 1% 的 MNPF 可以使 HMX 的摩擦感度降低到 48%, 撞击感度降低到 50%。

**关键词:** 有机化学; *N*-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯(MNPF); 钝感作用; 热稳定性

**中图分类号:** O621.25; TQ225.26<sup>+</sup>

**文献标识码:** A

## 1 引 言

炸药的钝感研究一直受到国内外同行学者广泛关注。石墨具有层状结构, 常用来作为炸药中的钝感剂, 在炸药中加入一定量石墨, 可减少外力作用下炸药颗粒间以及炸药与周围介质间的摩擦, 导致炸药中应力的均匀分布, 使摩擦生成的热集中在石墨层中, 减少热点产生的可能性, 但石墨对炸药没有能量贡献。因此, 寻求一种既能钝感又有一定能量贡献的含能钝感剂, 具有一定的科学意义与应用价值。

富勒烯(C<sub>60</sub>)是 1985 年人们发现的继金刚石、石墨之后碳的第三种同素异形体<sup>[1]</sup>, 其独特结构和物化性质使其及衍生物具有广阔应用前景<sup>[2-5]</sup>, C<sub>60</sub> 是由 60 个碳原子通过大 π 键体系构成的对称足球状分子, 晶体生成焓 ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>(C) 为 2280 kJ·mol<sup>-1</sup>, C<sub>60</sub> 碳笼被破坏时, 还会释放出额外的张力能和结合能<sup>[6,7]</sup>, 如果能在分子水平上引入一些含能基团, 可能在炸药、火工品及推进剂等含能材料中获得应用。

目前, 已有文献报道的含能富勒烯衍生物主要有三硝基苯基氮杂 C<sub>60</sub><sup>[8]</sup>、C<sub>60</sub> 硝基-羟基化合物<sup>[9]</sup> 和对硝

基苯基氮杂 C<sub>60</sub><sup>[10]</sup> 等, 它们引入硝基的含能富勒烯衍生物多为三元环结构, 初步实验表明其热稳定性较差。本试验采用间接方法, 利用 1,3-偶极环加成反应合成并分离得到含能[60]富勒烯衍生物 *N*-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2](MNPF), 对其结构进行了表征, 并研究了 MNPF 的热稳定性及其对 HMX 的降感作用。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

C<sub>60</sub>: 河南天安公司, 纯度 >99%; 薄层层析硅胶 H: 青岛海洋化工有限公司, 分析纯; *N*-甲基甘氨酸: Acros, 分析纯; 间-硝基苯甲醛: 北京化学试剂公司, 分析纯; 甲苯、石油醚及二硫化碳: 成都金山化学试剂有限公司, 分析纯; UNICON UV-2102 PCS 型紫外可见分光光度计; 瑞士 Brucker BIFLEXIII MALDI-TOF 质谱仪; 美国 Nicolet 800 型红外光谱仪; 瑞士 Brucker AVANCE300 型核磁共振波谱仪; 北京光学仪器厂 WCR-1B 型微机差热仪。

### 2.2 MNPF 的合成

将一定量 C<sub>60</sub>、间-硝基苯甲醛和 *N*-甲基甘氨酸溶于适量甲苯中, 恒温 100 °C 油浴加热磁力搅拌反应 (Scheme 1) 数小时后, 将反应液减压旋转蒸发去除溶剂, 残余物用 CS<sub>2</sub> 溶解后用硅胶柱分离, 先用 CS<sub>2</sub> 作为淋洗剂洗下未反应的 C<sub>60</sub> 紫色带, 然后用甲苯洗下棕色带产物。将所得产物溶液旋干, 用少量石油醚进行除杂处理, 真空干燥 10 h, 最后得黑褐色固体即为产物 MNPF, 产率为 95% (以消耗 C<sub>60</sub> 计); UV-vis (CHCl<sub>3</sub>)

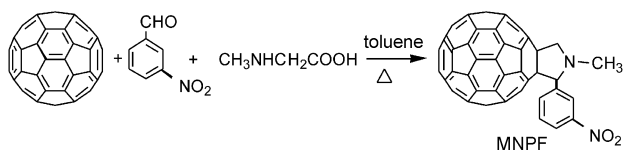
收稿日期: 2006-08-28; 修回日期: 2006-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10576026), 四川省科技厅重点攻关项目纳米专项 (03GG009-025, 05GG009-018-05), 中国工程物理研究院化工材料研究所协作项目 (212032085)

作者简介: 金波 (1982 -), 男, 在读硕士研究生, 从事有机合成研究。e-mail: 6070831@163.com

通讯联系人: 彭汝芳, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向为有机合成与分析。e-mail: prf67092@163.com

$\lambda_{\max}$ : 255 (s), 327 (s), 405 (w), 431 (w) nm;  $^1\text{H NMR}$  (DMSO, 300 MHz)  $\delta$ : 2.79 (s, 3H), 4.30 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 4.98 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 5.06 (s, 1H), 7.56 – 8.58 (b, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO, 75 MHz)  $\delta$ : 154.12, 151.80, 150.84, 150.22, 146.86, 145.60, 144.62, 144.55, 144.53, 144.45, 144.28, 144.00, 143.96, 143.77, 143.74, 143.69, 143.62, 143.59, 143.52, 143.06, 142.85, 142.75, 142.65, 141.49, 141.40, 141.07, 140.98, 140.96, 140.90, 140.60, 140.56, 140.51, 140.47, 140.39, 140.35, 140.26, 140.14, 140.05, 139.95, 138.65, 138.64, 138.48, 137.90, 135.60, 134.71, 134.49, 134.02, 133.28 ( $\Phi$ -6), 128.63 ( $\Phi$ -5), 122.49 ( $\Phi$ -2), 122.12 ( $\Phi$ -4), 80.69 (—CH), 75.01, 68.37 (—CH<sub>2</sub>), 67.23, 37.70 (N—CH<sub>3</sub>); IR (KBr)  $\nu$ : 2920, 2850, 2777, 1601, 1579, 1529, 1452, 1427, 1345, 1179, 798, 765, 701, 569, 526  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (MAIDI-TOF)  $m/z$ : 897.7 ( $\text{M}^+$ , 100%), 720.5 ( $\text{C}_{60}^+$ , 50%)。



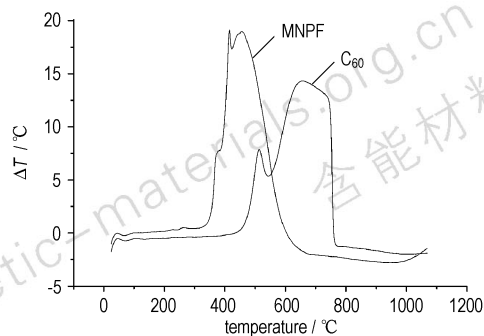
Scheme 1

### 3 MNPF 性能研究

#### 3.1 MNPF 的热稳定性研究

采用 WCR-1B 差热分析仪对 MNPF 及 C<sub>60</sub> 热稳定性进行了研究, 实验气氛为空气, 氧化铝池, 升温速率为 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 实验温度范围为室温至 1100  $^{\circ}\text{C}$ , 试样量为 3.9 mg。

实验结果如图 1 所示, C<sub>60</sub> 差热曲线在 480 ~ 770  $^{\circ}\text{C}$  之间出现一个放热峰, 且在 520  $^{\circ}\text{C}$  出现一肩峰, 这表明在 480  $^{\circ}\text{C}$  之前, C<sub>60</sub> 在空气中能稳定存在, 在 520  $^{\circ}\text{C}$  出现的肩峰可能是由于分解过程中伴随着 C<sub>60</sub> 的升华而引起的; MNPF 差热曲线在 308 ~ 677  $^{\circ}\text{C}$  之间出现一个特征放热峰, 峰高 19  $^{\circ}\text{C}$ ; 表明样品在 308  $^{\circ}\text{C}$  开始明显分解, 且放热速度很快, 在 400  $^{\circ}\text{C}$  时放热速度突然降低, 而后迅速增加, 直到 677  $^{\circ}\text{C}$  结束, 此过程体系释放出大量热, 这表明 MNPF 在 308  $^{\circ}\text{C}$  之前与 C<sub>60</sub> 一样, 具有很好的热稳定性, 其特征峰形缘于分解熔化, 二次氧化或其它反应有待进一步研究。

图 1 MNPF 与 C<sub>60</sub> 的差热曲线Fig. 1 DTA curves of MNPF and C<sub>60</sub>

#### 3.2 MNPF 对 HMX 的降感实验

以 MNPF 作为 HMX 的钝感添加剂, 将 HMX 与 MNPF 机械研磨混合均匀, 分别按 GJB772A - 97 中方法 601.1 和 602.1 测定混合样品的撞击感度和摩擦感度。

撞击感度测试条件: 10 kg 锤重、25 cm 落高、50 mg 试样、25 发/组。摩擦感度测试条件: 表压 3.92 MPa、摆角为 90 $^{\circ}$ 、25 发/组。实验结果见表 1, 表明在所选试验条件下, 添加 1% MNPF 可使 HMX 的摩擦感度降低到 48%, 撞击感度降低到 50%; 在其它条件相同时, MNPF 的钝感作用与石墨相当, 其中撞击感度比石墨效果更好。其作用规律及作用机理有待进一步深入研究。

表 1 MNPF/HMX 的机械感度

Table 1 The mechanical sensitivity of MNPF/HMX

| sample       | proportion | friction sensitivity/% | impact sensitivity/% |
|--------------|------------|------------------------|----------------------|
| HMX          | 100        | 100                    | 100                  |
| graphite/HMX | 1/99       | 36                     | 60                   |
| MNPF/HMX     | 1/99       | 48                     | 50                   |

### 4 结 论

利用 1,3-偶极环加成反应合成得到了含能富勒烯衍生物 MNPF, 产率为 95% (以消耗 C<sub>60</sub> 计), 对 MNPF 的结构进行了表征, 结构式与其表征结果一致; MNPF 热稳定性好, 对 HMX 具有明显的钝感作用。

#### 参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318: 162 - 163.
- [2] Hirsh A. *The Chemistry of the Fullerene* [M]. George Thieme Verlag: Stuttgart, 1994.
- [3] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* [M]. San Diego: Academic Press, 1996.

- action mechanism[J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(1): 17-22.
- [8] Gouki Fukata, Yuichi Kawazoe, Tanezo Taguchi. Some aspects in reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole[J]. *Tetrahedron Letters*, 1973, 15: 1199-1200.
- [9] С А Шевелев, И Л Долингер, Т К Шкинева. и др. Нитропиразолы [J]. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 1993. No. 6. 1108.

## Synthetic Improvement of DNPP

LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, ZHANG Hai-hao, LIU Qian

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

**Abstract:** With acetylacetone and hydrazine hydrate as primary substances, 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C] pyrazole (DNPP) was synthesized by the process of dehydration and condensation, the first nitration, reduction, diazotisation, intramolecular cyclic condensation, the second nitration, oxidation, decarboxylation and nitration in turn. The overall yield of DNPP was 9.3%. Its structure was confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and elemental analysis. The mechanism of intramolecular cyclization reaction was presented. The results provide academic and experimental basis for the further research on the pyrazolo[4,3-C] pyrazole explosives.

**Key words:** organic chemistry; rich-nitrogen compound; 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C] pyrazole (DNPP); synthesis

(上接 197 页)

- [4] Birkett P R. Fullerenes[J]. *Annu Rep Prog Chem, Sect A*, 2002, 98: 455-477.
- [5] Birkett P R. Fullerenes[J]. *Annu Rep Prog Chem, Sect A*, 2003, 99: 431-451.
- [6] 彭汝芳, 李玉钦, 舒远杰, 等. 含能[60]富勒烯衍生物的合成[J]. 含能材料, 2004(增刊): 66-68.  
PENG Ru-fang, LI Yu-qin, SHU Yuan-jie, et al. Synthesis of a fullerene derivative with energy-producing groups[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 66-68.
- [7] 金波, 彭汝芳, 舒远杰, 等. 新型含能富勒烯衍生物的合成研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 220-224.  
JIN Bo, PENG Ru-fang, SHU Yuan-jie, et al. Study on the synthesis of new energetic fullerene derivative [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2006, 20(2): 220-224.
- [8] 王乃兴, 李纪生. 苦基氮杂 C<sub>60</sub> 衍生物的合成研究[J]. 含能材料, 1996, 4(1): 6-9.  
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Synthesis of trinitrophenyl C<sub>60</sub> derivative [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(1): 6-9.
- [9] 张云怀, 欧忠文, 李兵, 等. C<sub>60</sub> 硝基-羟基化合物的合成研究[J]. 重庆大学学报, 1998, 21(3): 127-130.  
ZHANG Yun-huai, OU Zhong-wen, LI Bing, et al. Study on the synthesis of nitro-hydroxy fullerene C<sub>60</sub> [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1998, 21(3): 127-130.
- [10] 王乃兴, 李纪生. 硝基苯类 C<sub>60</sub> 衍生物的合成研究[J]. 科学通报, 1995, 40(15): 1381-1382.  
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Study on the synthesis of nitrophenyl C<sub>60</sub> derivative [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(15): 1381-1382.

## Study on the Synthesis and Properties of N-Methyl-2-(3-nitrophenyl) Fullerenopyrrolidine

JIN Bo<sup>1</sup>, PENG Ru-fang<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>2</sup>, HUANG Yi-ming<sup>2</sup>, WANG Rong<sup>2</sup>, CHU Shi-jin<sup>1</sup>

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** N-methyl-2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine (MNPF) was synthesized with sarcosine, m-nitrobenzaldehyde and [60] fullerene as primary substances, the yield of MNPF was 95% (based on consumed C<sub>60</sub>). Its structure was characterized by UV-vis, IR, MS and NMR. The thermal stability of MNPF was studied by differential thermal analysis (DTA), and the effects of MNPF on the mechanical sensitivity and friction sensitivity of HMX were investigated. The results show that MNPF has good thermal stability. Compared with that of pure HMX, the friction sensitivity and impact sensitivity of HMX with 1% MNPF can be decreased to 48% and 50%, respectively.

**Key words:** organic chemistry; N-methyl-2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine (MNPF); insensitive action; thermal stability