

文章编号: 1006-9941(2011)03-0247-05

二硝基脲含能离子盐的合成及表征

李亚妮, 杨建明, 余秦伟, 薛云娜, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用三唑类、咪唑类化合物以及乙二胺与二硝基脲反应, 合成了一系列二硝基脲含能离子盐, 采用 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、元素分析等手段对这些盐的结构进行了表征。结果表明, 乙二胺与二硝基脲形成二价盐, 其它几种化合物形成二硝基脲的一价盐。热分析结果显示, 二硝基脲成盐有效提高了其热稳定性, 从热重曲线可以看出, 乙二胺二硝基脲盐的起始失重温度为 125 $^{\circ}\text{C}$ (比二硝基脲高 55 $^{\circ}\text{C}$), 最大失重温度为 165 $^{\circ}\text{C}$ 。探讨了溶剂、温度及反应时间对 4-氨基三唑与二硝基脲成盐反应的影响, 以乙腈为溶剂, 10 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 获得 85% 的收率。

关键词: 有机化学; 含能离子盐; 二硝基脲; 三唑; 咪唑; 乙二胺

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.002

1 引言

二硝基脲 (DNU) 因其具有高密度 ($1.98\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和有效的氧平衡 (+21.33%) 而表现出很好的爆轰性能, 经理论测算其爆压和爆速分别为 36.1 GPa 和 $8861\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 比 RDX 还高 (34.4 GPa, $8750\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[1]。自合成以来, 二硝基脲一直都是备受关注的含能材料之一^[2-6], 含有 DNU 单元的二硝基脲型含能化合物均表现出较好的爆轰性能, 如 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己酮-2 (K-6)、2,5,7,9-四硝基-2,5,7,9-四氮杂双环[4,3,0]壬酮-8 (k-56)、2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3,3,0]辛二酮-3,7 (TNGU)、2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3,3,0]壬二酮-3,7 (TNPDU) 等^[7-10], 都是性能良好的高能炸药。但是由于二硝基脲本身对冲击和摩擦很敏感, 热稳定性和化学稳定性较差, 限制了其直接作为含能材料的使用。Shreeve 等人^[1,11] 在研究二硝基脲离子盐的合成及性能时发现, 将二硝基脲转化为相应的有机盐可以克服它对热的不稳定性, 降低撞击感度和摩擦感度, 克服其在储存及使用过程中存在的不安全因

素, 如: 5-硝基氨基四唑形成对应的 4-氨基-1,2,4-三唑盐之后, 分解温度升高达 185 $^{\circ}\text{C}$ ^[12]。DNU 具有较高的氧平衡, 其盐在爆炸时能释放出更多的能量, 从而提高其爆轰性能, 已知二硝基脲单铵盐的爆速可达 $9051\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与 HMX 非常接近 ($9100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[13]。因此, 研究二硝基脲的含能离子盐, 在提高含能化合物的稳定性, 降低感度等方面具有重要意义。基于此, 本研究选择三唑类、咪唑类及乙二胺等富氮化合物与二硝基脲进行反应, 合成了一系列含能离子化合物, 并运用核磁、红外光谱、元素分析及热重等表征手段对其结构进行了分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 20% 发烟硫酸, 北京市李遂化工厂, 化学纯; 98% 发烟硝酸, 市售, 工业级; 尿素, 市售, 工业级; 三氟乙酸, 北京化工厂, 分析纯; 乙二胺, 天津科密欧化学试剂有限公司, 分析纯; 3-氨基-1,2,4-三唑, *N*-甲基咪唑, 2-甲基咪唑, 乙腈, 成都科龙化工试剂厂, 分析纯; 苯并咪唑, 4-氨基-1,2,4-三唑, 参考文献[14]合成。

仪器: 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪; 美国 Varian 公司 500MHz INOVA 核磁共振波谱仪, PE-2400 型元素分析仪, 美国惠普公司 HP5989B 型有机质谱仪, PE DSC-2C 差示分析扫描仪, 北京泰克公司 X-4 数字显示显微熔点测试仪。

收稿日期: 2010-03-22; 修回日期: 2010-05-23

基金项目: 国防 973 项目资助 (613740202)

作者简介: 李亚妮 (1982-), 女, 助理工程师, 主要从事催化合成研究。
e-mail: nizi0217@163.com

通讯联系人: 吕剑 (1963-), 男, 研究员, 主要从事催化合成技术研究。
e-mail: lujian@263.com

2.2 合成与表征

2.2.1 二硝基脲的合成及表征

在 $-10 \sim -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌下将 23.1 mL 20% 发烟硫酸缓慢加入 38.7 mL 98% 发烟硝酸中。将 18.0 g 尿素分批缓慢加入上述混酸中, 温度保持在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 加完后保持温度在 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌 60 min。快速过滤, 三氟乙酸 (15 mL \times 3) 洗涤, 室温真空干燥。得到白色粉末状固体 34.2 g, 收率 76.0%。

IR (KBr, cm^{-1}): 1757, 1602, 1447, 1312, 1120; $^1\text{H NMR}$ (acetone, 500 MHz): δ 13.30(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 142.1; MS (m/z): 62, 46, 45, 44, 43, 42, 30, 29, 28, 26, 18, 16。

2.2.2 二硝基脲离子盐的合成及表征

合成二硝基脲离子盐的一般过程如下:

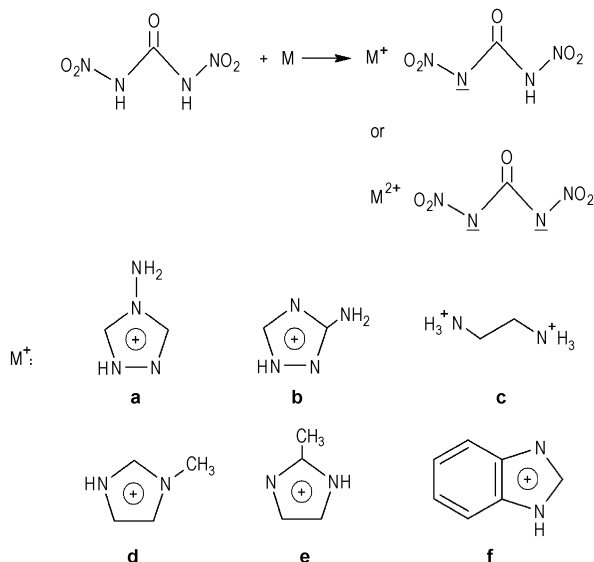


图 1 二硝基脲含能离子盐的合成

Fig. 1 Synthesis of energetic dinitro urea salts

将 0.12 mol 二硝基脲溶于 25 mL 乙腈中, 搅拌下分批加入 0.1 mol 的 M (图 1 中与二硝基脲反应的所有化合物), 反应不同时间段后, 过滤洗涤得固体产物或直接减压浓缩得到产物。

二硝基脲含能离子盐 a~f 的表征数据如下, 核磁数据均以 *d*-DMSO 为溶剂测得。

a 收率: 74%。熔点: $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔化随即分解; $^1\text{H NMR}$: δ 9.37(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 153.8, 144.5。IR (KBr, cm^{-1}): 3335, 3146, 1710, 1620, 1582, 1275, 1186, 1069, 935, 856。元素分析(%), $\text{C}_3\text{N}_8\text{O}_5\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 实测值(理论值): C 14.18(14.28), H 3.44(3.17), N 44.31(44.44)。

b 收率: 85%。熔点: $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ (分解)。 $^1\text{H NMR}$: δ 13.23(br), 8.30(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 153.6, 150.8, 139.3。IR (KBr, cm^{-1}): 3457, 3343, 3167, 2985, 1721, 1614, 1577, 1318, 1190, 1088, 949。元素分析(%), $\text{C}_3\text{N}_8\text{O}_5\text{H}_6$, 实测值(理论值): C 15.26(15.38), H 2.61(2.56), N 48.07(47.86)。

c 收率: 92.7%。熔点: $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔化随即分解。 $^1\text{H NMR}$: δ 7.39(br), 2.94(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 160.9, 38.1。IR (KBr, cm^{-1}): 3433, 3082, 1657, 1583, 1509, 1456, 1395, 1297, 966, 778, 746。元素分析(%), $\text{C}_3\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_{10}$, 实测值(理论值): C 17.07(17.14), H 4.71(4.76), N 40.61(40.00)。

d 收率: 97%。熔点: $97 \sim 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$: δ 13.52(br), 9.04(s), 7.68(s), 7.65(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 153.7, 135.9, 123.2, 119.8, 35.4。IR (KBr, cm^{-1}): 3428, 3150, 1706, 1580, 1535, 1464, 1225, 1131, 949, 902, 784, 751, 625。元素分析(%), $\text{C}_5\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_8$, 实测值(理论值): C 25.88(25.86), H 3.49(3.45), N 37.16(36.21)。

e 收率: 73%。熔点: $118 \sim 119\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$: δ 7.51(s), 2.57(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 154.0, 144.3, 123.2, 118.8, 11.21。IR (KBr, cm^{-1}): 3172, 3003, 1703, 1619, 1600, 1458, 1425, 1304, 1191, 1086, 918, 759。元素分析(%), $\text{C}_5\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 实测值(理论值): C 25.35(24.90), H 3.85(3.73), N 35.15(34.85)。

f 收率: 96%。熔点: $136 \sim 137\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$: δ 13.78(br), 9.53(s), 7.86(s), 7.59(s); $^{13}\text{C NMR}$: δ 153.7, 140.7, 130.7, 126.0, 114.5。IR (KBr, cm^{-1}): 3332, 3131, 3078, 2964, 1699, 1616, 1599, 1539, 1489, 1443, 1405, 1224, 1205, 1134, 1069, 776, 750。元素分析(%), $\text{C}_8\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_8$, 实测值(理论值): C 35.72(36.09), H 2.94(3.00), N 32.62(31.58)。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

由上述表征数据可以看出, 所选取的六种化合物均与二硝基脲反应得到了二硝基脲的含能离子盐。在这一系列化合物的表征数据中, 羰基的结构数据显著不同, 选取这些离子盐中羰基的核磁和红外数据见表 1。

由表 1 可以看出, 与二硝基脲相比, 二硝基脲盐中羰基的红外吸收均向低波数移动, 而在 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中, 羰基的化学位移均向低场移动, 且其数据呈现出明

显的规律性变化:二硝基脲的羰基位移为 142.1,盐 **a, b, d, e, f** 均为 154 左右,而盐 **c** 移动至 160.9。该现象主要是由二硝基脲盐的结构决定。以盐 **a** 为例与二硝基脲及盐 **c** 对比进行结构分析,与二硝基脲相比,盐 **a** 核磁氢谱中 9.37 处的峰说明产物分子中仍然存在活泼质子,反应物应与二硝基脲以 1:1 成盐,而 **c** 的 ^1H NMR 谱中只在 $\delta=7.39$ 和 $\delta=2.94$ 处出现两个峰,分别对应于 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{CH}_2^-$ 基团上的氢,观察不到二硝基脲上活泼质子的信号。初步判断乙二胺上两个氨基同时与二硝基脲反应,生成二价盐。

表 1 不同二硝基脲盐的核磁和红外数据对比
Table 1 ^{13}C NMR and IR spectrum data of dinitrourea salts

compound	DNU	a	b	c	d	e	f
C=O ^{13}C NMR	142.1	153.8	153.6	160.9	153.7	154.0	153.7
C=O IR/ cm^{-1}	1757	1710	1721	1657	1706	1703	1698

相对于氢谱, ^{13}C NMR 谱进一步显示出二硝基脲的成盐情况,二硝基脲中只存在一种碳化学环境,其 ^{13}C NMR 谱只在 142.1 处出现羰基碳的化学位移,当其与化合物反应成盐时,由于阳离子对其产生的空间效应,使羰基的化学位移向低场移动,当二硝基脲形成不同价态的阴离子时,结合阳离子数目不同,羰基向低场移动的速率也有所差别。盐 **a** 中,只有一个 4-氨基三唑与二硝基脲成盐,羰基的化学位移向低场移动至 153.8 处,盐 **c** 中,如果乙二胺与二硝基脲形成单盐, ^{13}C NMR 谱中应该出现三种碳的化学位移,而实验数据显示盐 **c** 的 ^{13}C NMR 谱中只在 160.9 和 38.1 处出现了两种碳的化学位移,分别对应羰基和亚甲基上碳的化学位移,证实乙二胺上的两个 $-\text{NH}_2$ 同时参与反应,生成二硝基脲的二价阴离子盐。二硝基脲盐中羰基化学位移向低场的移动情况呈现出明显的阶梯变化,这一结果与文献报道^[13]一致。其它二硝基脲盐 **b, d, e, f** 中羰基的化学位移与盐 **a** 一致,均在 154 左右,由此可知,这几个盐中二硝基脲也以一价阴离子形式成盐。 ^{13}C NMR 谱中羰基化学位移的移动情况为判定二硝基脲以哪种价态成盐提供了有利证据。

3.2 热稳定性

二硝基脲化学稳定性和热稳定性均较差,在空气中存放极易吸收水分而潮解,由图 2 可以看出,二硝基脲在 70 $^\circ\text{C}$ 开始失重,104 $^\circ\text{C}$ 时失重最快,116 $^\circ\text{C}$ 失重完全。而成盐有效地改善了二硝基脲的稳定性,其中乙二胺与二硝基脲极易成盐,该盐在空气长时间存放

也不会分解,且表现出很好的热稳定性。如图 3 所示,乙二胺二硝基脲盐在 125 $^\circ\text{C}$ 开始失重,165 $^\circ\text{C}$ 失重最快,至 179 $^\circ\text{C}$ 失重完全,其起始失重温度比二硝基脲提高了 55 $^\circ\text{C}$ 。

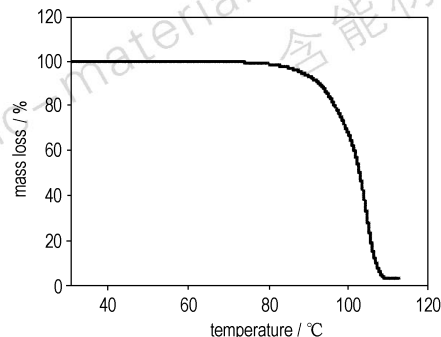


图 2 二硝基脲的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of dinitrourea

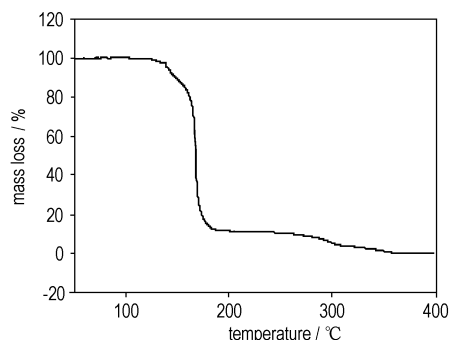


图 3 乙二胺二硝基脲盐的 TG 曲线

Fig. 3 TG curve of the dinitrourea salt c

3.3 反应条件对二硝基脲成盐过程的影响

本研究以 4-氨基-1,2,4-三唑二硝基脲盐为例讨论反应条件的影响。

3.3.1 溶剂对反应的影响

在 10 $^\circ\text{C}$ 条件下,4-氨基-1,2,4-三唑与二硝基脲在不同溶剂中反应 6 h,结果见表 2。

表 2 反应溶剂对 4-氨基-1,2,4-三唑与二硝基脲反应的影响
Table 2 Effects of solvent on the reaction between 4-amino-1,2,4-triazole and dinitrourea

solvent	ϵ	yield/%
water	78.3	-
acetonitrile	37.5	83
ethanol	25	71
acetone	20.7	5
aether	4.335	67

Note: ϵ is permittivity.

由表 2 可以看出,二硝基脲与化合物发生离子反应成盐,溶剂对该类反应有较大的影响,一般来说,离子或极性分子在极性溶剂中,溶质和溶剂之间能发生溶剂化作用,从而促进反应的发生,因此选择介电常数越高的极性溶剂,越有利于反应发生。实验中选择常用的水、乙腈、丙酮、乙醇、乙醚作为溶剂考察溶剂效应对反应的影响,结果见表 2。水为介电常数最大的溶剂,许多二硝基脲盐由于分子中氢键缔合作用,在水中不溶或溶解性不大,可以很快析出,但在实际操作中由于二硝基脲在水中极易水解生成硝酰胺,反而不利于反应发生。二硝基脲在乙醇中反应会形成部分 *N*-硝基氨基甲酸乙酯,降低了反应收率,因此乙醇也不是二硝基脲成盐的适合溶剂,4-氨基三唑与二硝基脲在丙酮中反应时只有极少量的固体析出。综合考虑,选择介电常数相对较高的乙腈作为反应溶剂则可以取得较好的效果,试验结果也证明了这一点。

3.3.2 反应温度对收率的影响

以乙腈为溶剂,4-氨基-1,2,4-三唑与二硝基脲分别在 0 °C、10 °C、20 °C、30 °C 反应 6 h,考察温度对反应收率的影响,结果见表 3。

表 3 反应温度对 4-氨基三唑二硝基脲盐收率的影响

Table 3 Effect of temperature on reaction yield

temperature / °C	0	10	20	30
yield / %	84	83	80	56

由表 3 可以看出,反应在较低温度下进行可以得到较好的收率,且在较低温度下温度变化对反应收率产生的影响较小。在相同条件下,反应温度升高促使 4-氨基-1,2,4-三唑二硝基脲盐发生缓慢潮解,产物收率下降。

3.3.3 反应时间对收率的影响

以乙腈为溶剂,在 10 °C 条件下测定 4-氨基三唑与二硝基脲在不同时间内反应的收率,结果见表 4。

表 4 反应时间对 4-氨基-1,2,4-三唑二硝基脲盐收率的影响

Table 4 Effect of time on reaction yield of 4-amino-1,2,4-triazole and dinitrourea

time / h	1	2	4	6	8
yield / %	80	85	84.5	83	76

从表 4 中可以看出,4-氨基三唑与二硝基脲在 2 h 内即可反应完全,反应时间太长反而不利于提高收率,

这可能是由于随着反应时间加长,4-氨基三唑盐与溶剂中的少量水份发生缓慢潮解,从而使收率降低。

4 结 论

(1) 二硝基脲成盐有效提高了其热稳定性,乙二胺二硝基脲盐的起始失重温度比二硝基脲高了 55 °C。

(2) 乙腈为二硝基脲成盐的最佳溶剂,10 °C 时,4-氨基三唑与二硝基脲反应 2 h 就可获得 85% 的收率。

参考文献:

- [1] Ye C, Gao H, Twamley B, et al. Dense energetic salts of *N,N'*-dinitrourea (DNU) [J]. *New Journal of Chemistry*, 2008, 32: 317–322.
- [2] Goede P, Wingborg N, Bergman H, et al. Syntheses and analyses of *N,N'*-dinitrourea [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2001, 26: 17–20.
- [3] Il'yasov S G, Lobanova A A, Popov N I, et al. Chemistry of urea nitro derivatives: IV. Reaction of *N,N'*-dinitrourea with formaldehyde [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38: 1739–1743.
- [4] Il'yasov S G, Lobanova A A, Popov N I, et al. Chemistry of urea nitro derivatives: III. Reaction of *N,N'*-dinitrourea with base [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38: 1731–1738.
- [5] Sikder K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2004, 112: 1–15.
- [6] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187–204.
- [7] Gilardi R, Flippin-Anderson J L, George C. Structures of 1,3,5-trinitro-2-oxo-1,3,5-triazacyclohexane (I) and 1,4-dinitro-2,5-dioxo-1,4-diazacyclohexane (II) [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1990, 46: 706–708.
- [8] Pierrot M, Baldy A, Wimmer E, et al. The cambridge structural database: A quarter of a million crystal structures and rising [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2002, 58: 380–388.
- [9] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 1998, 24: 1–30.
- [10] Sikder A K, Bhokare G M, Sarwade D B, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dione (TNPDU) and one of its methylene analogues [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2001, 26: 63–68.
- [11] Guo Y, Tao G, Joo Y H, et al. Impact insensitive dianionic dinitrourea salts: The $CN_4O_5^{2-}$ anion paired with nitrogen-rich cations [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 4567–4574.
- [12] Xue H, Gao H, Twamley B, et al. Energetic salts of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one, 5-nitroaminotetrazole, and other nitro-substituted azoles [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 1731–1739.
- [13] Syczewski M, Cieslowska-Glinska I, Boniuk H. Synthesis and properties of dinitrourea (DNU) and its salts [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1998, 23: 155–158.
- [14] 樊能廷. 有机合成事典 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992: 751–753.

Preparation and Characterization of Energetic Ionic Salts of *N,N*-Dinitrourea

LI Ya-ni, YANG Jian-ming, YU Qin-wei, XUE Yun-na, Lü Jian

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

Abstract: Through the reaction of ethylenediamine (EDA) and derivatives of triazole and imidazole with *N,N*-dinitrourea (DNU), six energetic ionic salts were prepared. Among them, EDA gave diacidic salt, others derivatives gave monoacidic ones. The effects of solvent, reaction temperature and time on yield of salt from 4-aminotriazole and DNU were analyzed. The yield could be up to 85% in acetonitrile and 71% in ethanol at 10 °C for 2 h. Generally, polar solvents with high dielectric constant are beneficial to the salt-forming reaction. The structures of all salts prepared were confirmed and discussed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis. The thermal stability of most salts surpasses DNU, for instance, EDA-DNU salt started its decomposition at 125 °C (ca. 55 °C higher than that of DNU), exhibited the largest mass loss rate at 165 °C in TGA curve.

Key words: organic chemistry; energetic salt; dinitrourea; triazolium; imidazolium; ethylenediamine

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.002



中国智能化弹药——末敏弹技术跨入世界先进水平行列

2011年4月7日,中国科协在北京召开学术建设新闻发布会,对包括兵器科学技术在内的22个学科进行了发布。白春礼院士在发布会上宣布:中国智能弹药——末敏弹技术取得瞩目成果:继自主研发成世界一流的火箭末敏弹武器之后,又取得炮射末敏弹关键技术的重大突破和跨越。

智能化弹药是指一类具有末端敏感、自动寻的功能,在火力网外发射、“发射后不管”、能利用声波、无线电波、可见光、红外线、激光等一切可利用的直接或间接目标信息,自主选择攻击目标和攻击方式的弹药。

为适应迅猛发展的世界新军事变革,特别是未来信息化战争中实施精确打击的现实需要,世界各发达国家目前都在大力发展新型弹药。经过近二十年的发展,特别是近几年的刻苦攻关,中国末敏弹研制在总体设计、抗高过载、小型化、稳态扫描、多模复合探测等方面拥有了一批具有自主知识产权的核心技术,研制成功的多模复合探测识别系统在探测识别、抗干扰、环境适应、瞄准定位等性能方面均达到世界较好水平。

与此同时,在近两年还出版了具有原创性技术和理论成果的《末敏弹系统理论》、《灵巧弹药工程》等专著,基本形成了中国末敏弹先进的设计、分析、仿真、试验、评估的方法和理论体系,使中国成为继美、俄、德等国之后能自主研发先进末敏弹的国家。

中国科协围绕智能化弹药发展曾举办过一次高端论坛(第十次中国科协论坛)。本次发布再一次体现了中国兵器科技工业取得的辉煌成就,激发了中国人民的爱国热情,振奋了精神。我们为中国兵工科技界取得的成就而欢欣鼓舞,也为中国的日益强大而无比骄傲和自豪。

(中国兵工学会 许毅达 供稿)