

文章编号: 1006-9941(2013)02-0222-04

镁离子催化下 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环戊烷的合成

刘 磐¹, 徐志斌¹, 王伯周², 葛忠学², 王 鹏¹, 孟子晖¹

(1. 北京理工大学, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮戊烷(DNDZ)是设计合成新型含能材料关键的中间体, 本研究考察了镁离子催化下 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)与乙二胺进行的亲核反应, 确定了合成 DNDZ 的最佳反应条件: 反应温度为 110 °C、反应时间为 5.5 h, Mg(OAc)₂ 作为催化剂且用量为 FOX-7 物质的量的 30%, DNDZ 的产率为 83.9%, 纯度为 99%。并采用红外光谱、核磁共振波谱、质谱以及元素分析等进行了结构表征。

关键词: 有机化学; 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮戊烷(DNDZ); 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 含能材料

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.013

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种性能优异的高能钝感炸药, 具有广阔的应用前景。为了进一步挖掘 FOX-7 的优越性能, 并探索出更理想的新含能材料, 国内外合成出了一系列 FOX-7 的衍生物, 并进行了相关理论计算、晶体结构分析及热分解研究^[1-4]。2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮戊烷(DNDZ)是 FOX-7 一种重要的衍生物, DNDZ 极其规则的晶体结构及高的表观活化能使得分子成环后比其前体 FOX-7 更加稳定, 同时 DNDZ 具有热爆炸温度(T_b)高(261.04 °C, FOX-7: 207.08 °C)、绝热至爆时间长(263.94 ~ 289.58 s, FOX-7: 78.94 ~ 88.93 s)等优点, 较高的热稳定性和热安定性使其具有成为钝感含能材料的潜质^[1]。因其具有与 FOX-7 相似的电荷分布, 理论上可进一步发生亲核、亲电反应, 可作为设计合成新型钝感含能材料的关键中间体。例如以 DNDZ 为中间体经硝化所得环硝胺化合物——2-(二硝基亚甲基)-1-硝基-1,3-二氮环戊烷^[5], 计算发现其性能优异($\rho = 1.834 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D = 8685 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $p_v = 36.04 \text{ GPa}$, 生成焓为 $135.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 与黑索今(RDX)相当。

目前, 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮戊烷有两种合成方法: 第一种方法^[6]是 1,1-二碘二硝基乙烯与乙二胺在 0 °C 下于 CH₂Cl₂ 溶剂中反应 1 h (收率 68%), 缺点是原料 1,1-二碘二硝基乙烯制备过程繁琐复杂。第二种方法^[7]是 FOX-7 与乙二胺在乙醇中回流或在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液高温反应 20 ~ 48 h (收率 80% ~ 61%), 但都存在反应时间长、能耗大的问题。

我们在前期的工作^[8]中已经发现, 镁离子对亲核取代反应有较好的促进作用。因此我们尝试以镁离子催化 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)与乙二胺的亲核反应, 取得了较好的效果, 不仅大大缩短了反应时间, 而且提高了 DNDZ 的收率。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯, 纯度 > 98%, 由西安近代化学研究所提供; 醋酸镁, 自制^[9]; 乙二胺, 分析纯; *N*-甲基-2-吡咯烷酮, 四水合乙酸镁, 无水氯化镁, 溴化镁, 氯化锌, 以上试剂均为分析纯, 购自国药。

美国 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); HP5989 B 型质谱仪(美国惠普公司); AV500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); elementar Vario EL III 型元素分析仪; Varian5000 型高压液相色谱仪(美国 Varian 公司)。

2.2 实验过程

合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2012-06-13; 修回日期: 2012-07-25

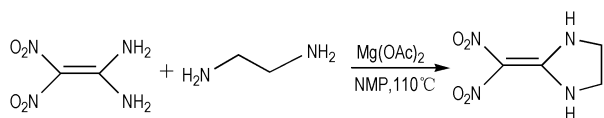
基金项目: 国防重大基金专项

作者简介: 刘磐(1987-), 研究生, 主要从事含能材料的研究。

e-mail: liupan0212@163.com

通讯联系人: 孟子晖, 博士, 副教授, 主要从事含能材料的研究。

e-mail: m_zihui@yahoo.com



Scheme 1 Synthesis route of 2-(dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane(DNDZ)

室温下,将 FOX-7 (2.96 g, 0.02 mol) 和醋酸镁 (0.85 g, 0.006 mol) 分散于 NMP (12 mL) 中,滴加入乙二胺 (1.44 g, 0.024 mol) 后,在恒温油浴中搅拌并加热至 110 °C,反应 5.5 h, TLC 检测 (石油醚:乙酸乙酯 = 1:2,滴加 1~2 滴醋酸) 反应完全后将反应液缓慢冷却至室温并用水稀释,即刻便有大量淡黄色粉末析出,抽滤并用蒸馏水多次洗涤,真空烘干得淡黄色固体 DNDZ (2.86 g), 收率 83.9%, 纯度达到 99% 以上 (由高效液相色谱法确定), m. p: 261 ~ 262 °C。IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3350 (—NH), 1568 (C=C), 1505 (—NO₂), 1335 (—NO₂); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 8.97 (2H, s, NH), 3.75 (4H, s, CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 155, 43.7; MS: m/z 174.99 (M⁺)。元素分析计算值: C 27.59, H 3.45, N 32.16; 实测值: C 27.72, H 3.51, N 32.58。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量及种类对 DNDZ 收率的影响

在预实验中我们发现,在 110 °C 下,反应时间为 5.5 h 的条件下,加入 50% 醋酸镁对反应有明显促进作用。因此我们在此条件下考察了不同用量醋酸镁对亲核取代反应的影响,并在此基础上对不同催化剂进行了初步筛选,所得 DNDZ 的收率如表 1 所示,变化趋势见图 1 和图 2。催化剂用量以其占 FOX-7 的物质的量的百分数计。

在所筛选的 Lewis 酸中,只有镁盐可促使反应顺利进行且产率均较高。自制 Mg(OAc)₂ 含量为 30% 时较其他镁盐作为催化剂时所得 DNDZ 的收率高,可能是醋酸镁作为有机酸盐在 NMP 中的溶解度较好,同时也可以发现 Mg(OAc)₂ 含量大于 30% 时收率均有所下降,可能是当 Mg²⁺ 含量较高时,多余的 Mg²⁺ 会进一步与生成的 DNDZ 络合发生一些副反应,导致收率下降。有意思的是,使用含有结晶水的醋酸镁或氯化镁,均导致 DNDZ 收率下降,而新制的或干燥过的镁盐均具有较好的催化能力。这可能是水的存在影

响 Mg²⁺ 与 FOX-7 的络合作用,不利于亲核反应所致。综合考虑,选择新制的 Mg(OAc)₂ 作为催化剂且用量为 30% 催化效果最好。

表 1 催化剂对反应的影响

Table 1 Effect of different catalysts on the reaction

catalysts	contents of catalyst/%	yield/%
Mg(OAc) ₂ ¹⁾	- ⁴⁾	61.0
	10	75.0
	20	76.7
	30	83.9
	40	82.2
	50	80.5
	67	78.7
	100	73.3
Mg(OAc) ₂ · 4H ₂ O ²⁾	30	61.0
MgCl ₂ · 6H ₂ O	30	72.5
MgCl ₂ ³⁾	30	82.2
MgBr ₂	30	81.3
ZnCl ₂	30	-

Note: 1) represented new ones; 2) represented commercially available analytical grade; 3) represented vacuum drying for 8 h under 100 °C; 4) “-” represents unreacting.

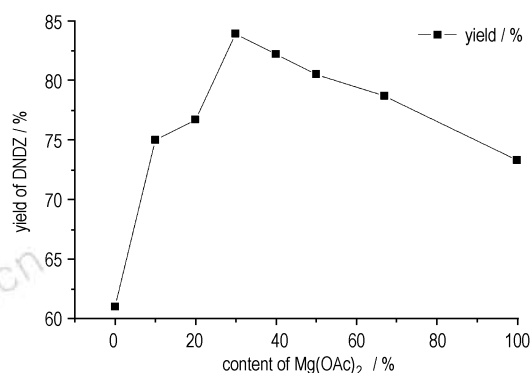


图 1 不同 Mg(OAc)₂ 含量时 DNDZ 的收率

Fig. 1 Effect of Mg(OAc)₂ content on yield of DNDZ

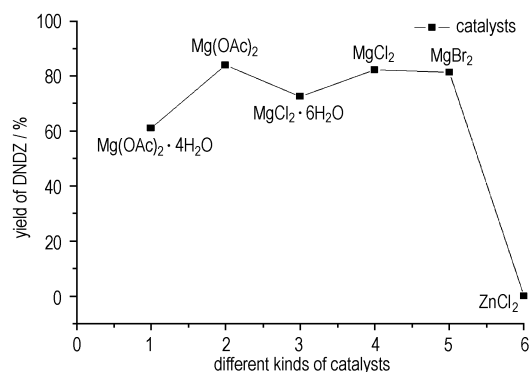


图 2 不同催化剂对 DNDZ 收率的影响

Fig. 2 Effect of catalysts on yield of DNDZ

3.2 反应温度的影响

醋酸镁用量占 FOX-7 的物质的量的 30%, 反应时间 5.5 h, 考察温度对反应的影响, DNDZ 收率见表 2。由表 2 实验结果可知, 在 80℃ 时反应即可发生且产物收率较高; 随着反应温度的升高, DNDZ 收率逐渐增大。这可能是较高温度有利于亲核反应。综合能耗比及安全等因素, 我们选定反应温度为 110℃。

3.3 反应时间的影响

在 110℃ 下, 当醋酸镁含量占 FOX-7 的物质的量的 30% 时, 探究在不同反应时间时 DNDZ 的收率, 见表 3。可见反应时间不足, 反应未进行完全, DNDZ 收率较低; 超过 5.5 h 反而使 DNDZ 收率下降, 可能是由于如前所述进一步进行亲核或亲电反应生成副产物所致。因此最佳反应时间应为 5.5 h。

表 2 反应温度对反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on yield of DNDZ

reaction temperature/°C	yield/%
80	67.5
90	80.7
100	82.2
110	83.9

表 3 反应时间对反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield of DNDZ

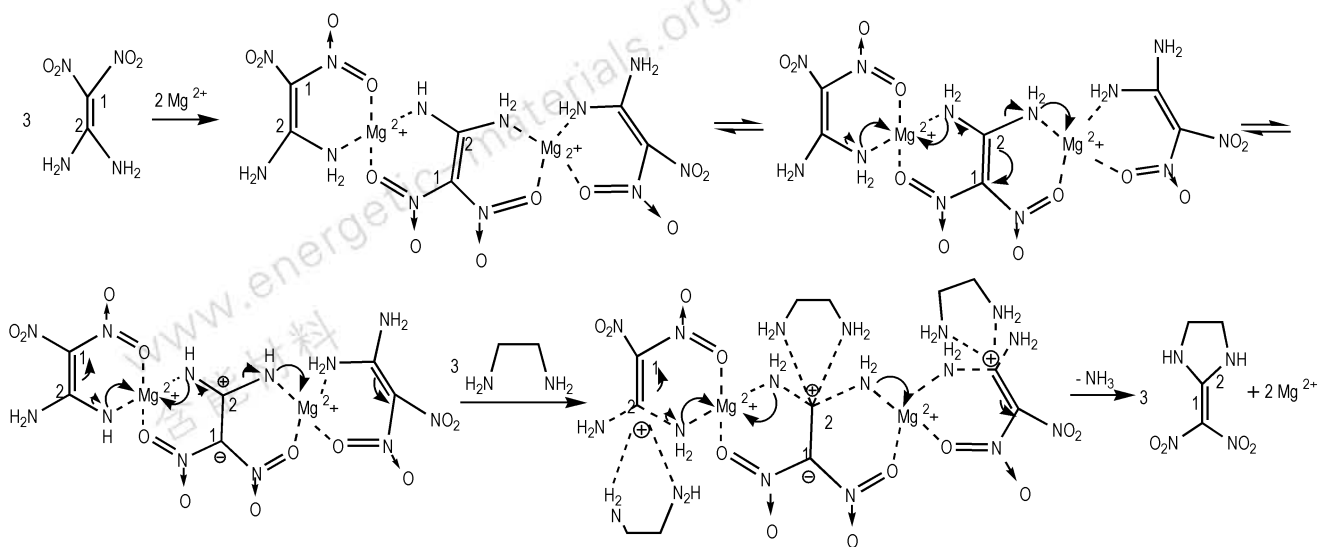
reaction time/h	yield/%
4.5	68.6
5.5	83.9
6.5	76.6

3.4 反应机理的探讨

镁离子是较硬的 Lewis 酸性离子, 倾向于与较硬的 Lewis 碱性配阴离子 (或原子) 结合形成高配位数的络合物 (五配位或六配位), 最易结合的配位原子是氮原子和氧原子^[10]。因此我们推测催化反应的机理 (Scheme 2) 是镁离子首先与 FOX-7 的硝基氧原子及氨基氮原子络合形成六元环, 使 FOX-7 双键上的电荷偏向 C₁, 增强了 C₂ 的正电性, 乙二胺更易于进攻 C₂ 原子, 脱去两分子氨, 再经水解生成环状产物 DNDZ。由这一机理可知, 当 Mg(OAc)₂ 用量为 67% 时 DNDZ 的理论产率最高, 而实验结果发现 Mg(OAc)₂ 用量为 30% 时收率最高, 这可能是因为形成的络合物在高温下不稳定, 解离出的镁离子可循环催化亲核反应, 故实际用量低于理论用量。

4 结论

通过镁离子催化缩短了 FOX-7 和乙二胺的缩合反应时间, 使产物 DNDZ 的收率达到 83.9%, 纯度 >99%。最佳反应条件为: Mg(OAc)₂ 用量为 FOX-7 物质的量的 30%, 温度为 110℃, 反应 5.5 h。初步提出了镁离子催化反应机理: 镁离子通过与 FOX-7 分子上的硝基氧原子及氨基氮原子络合成六元环, 从而使双键上氨基碳原子一端更显正电性, 促进了与乙二胺的缩合环化反应, 快速有效地生成目标产物 DNDZ。



Scheme 2 Speculated reaction mechanism under Mg²⁺ catalysis

参考文献:

- [1] 常春然. 新型高能钝感材料 FOX-7 衍生物的合成、结构与性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2009.
CHANG Chun-ran. Synthesis, structure and properties of the new energy-insensitive materials FOX-7 derivatives[D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [2] 徐抗震, 左现刚, 宋纪蓉, 等. K(FOX-7)·H₂O 的合成、晶体结构和热行为[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(24): 638 - 643.
XU Kang-zhen, ZUO Xian-gang, SONG Ji-rong, et al. Preparation, crystal structure and thermal behavior of K(FOX-7)·H₂O[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(24): 638 - 643.
- [3] 常春然, 徐抗震, 宋纪蓉, 等. 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的合成、晶体结构和理论计算[J]. 化学学报, 2008, 66(18): 1399 - 1404.
CHANG Chun-ran, XU Kang-zhen, SONG Ji-rong, et al. Preparation, crystal structure and theoretical calculation of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(18): 1399 - 1404.
- [4] Sizova E V, Sizov V V, Tselinskii I V. 1,1,2,2-Tetraaminoethane derivatives: III. Condensation of 2-(dinitromethylene)imidazolidine-4,5-diol with nitrogen-containing nucleophiles[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, 43(8): 1232 - 1237.
- [5] Kurt Baum, Nghi V Nguyen. Nitration of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylenes[J]. *J Org Chem*, 1992(57): 3026 - 3030.
- [6] Kurt Baum, Sean V Bigelow, Nghi V Nguyen. Synthesis and reactions of 1,1-diiododinitroethylene[J]. *J Org Chem*, 1992(57): 235 - 241.
- [7] Shastin A V, Korsunskii B L, Lodygina V P. Reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene with diamines[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(10): 1805 - 1806.
- [8] CUI Zhi-hao, MI Yan-qing, WANG Peng, et al. Amination of electron deficient aryl chlorides promoted by nano sized Mg(OH)₂ under transition metals free condition[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012(23): 137 - 140.
- [9] 沈国良, 徐铁军, 傅承碧, 等. 醋酸镁合成工艺的研究[J]. 现代化工, 2009, 29(sup): 222 - 225.
SHEN Guo-liang, XU Tie-jun, FU Cheng-bi, et al. Study on synthesis technology of magnesium acetate[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(sup): 222 - 225.
- [10] 张兴贤, 李卫东. Lewis 酸性 Mg(II) 在有机合成中的应用[J]. 有机化学, 2003, 23(11): 1185 - 1197.
ZHANG Xing-xian, LI Wei-dong. Synthetic applications of lewis acidic Mg(II)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2003, 23(11): 1185 - 1197.

Synthesis of 2-(Dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane (DNDZ) Catalyzed by Magnesium Ion

LIU Pan¹, XU Zhi-bin¹, WANG Bo-zhou², GE Zhong-xue², WANG Peng¹, MENG Zi-hui¹

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: As an important intermediate for new energetic materials, 2-(dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane (DNDZ) attracts more attentions in recent years. Herein the nucleophilic reaction between 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and 1,2-diaminoethane catalyzed by magnesium ion was studied and the DNDZ was synthesized in yield of 83.9% with high purity (99%) under the optimum conditions: the reaction temperature and time were 110 °C and 5.5 h respectively and the best catalyst was new prepared Mg(OAc)₂ (30%). The structure of the product was characterized by IR, NMR, MS and elemental analysis.

Key words: organic chemistry; 2-(dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane; 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene; energetical material

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.013