

硝仿(NF)高安全制备工艺研究

毕福强, 王伯周, 王锡杰, 葛忠学, 熊存良

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以丙二酸二甲酯和甲酰胺为原料,通过缩合环化制备出4,6-二羟基嘧啶(DHP),然后经硝化-水解反应制备出硝仿(NF),利用紫外光谱、核磁共振谱、红外光谱以及质谱等进行了结构表征。探讨了DHP硝化-水解的反应机理,确定了制备硝仿最佳工艺条件为: $n(\text{硝酸}):n(\text{DHP})=5:1$ 、 $n(\text{硫酸}):n(\text{硝酸})=3.5:1.0$ 、反应温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h ,收率为 80.1% ;通过改进硝仿的分离条件,可显著提高工艺的安全性;以自制的硝仿为原料,合成出纯度为 98.9% 的硝仿肼。

关键词:有机化学;硝仿;NF;高安全性;制备工艺

中图分类号: TJ55; V511⁺.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0014-04

Study on the Preparation Technique of Nitroform with High Security

BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, GE Zhong-xue, XIONG Cun-liang

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

Abstract: 4, 6-Dihydroxypyrimidine (DHP) was prepared via cyclocondensation and dimethyl malonate and formamide as raw materials. Nitroform (NF) was obtained via nitration-hydrolysis reaction of DHP. The structure of NF was characterized by means of UV, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, FT-IR and MS. The mechanism of the nitration-hydrolysis reaction was discussed. The results showed that for up to 80.1% yield, the optimal reaction conditions were: the molar ratio of nitric acid to DHP as $5:1$, the mole ratio of sulfuric acid to nitric acid as $3.5:1.0$, reaction temperature $45\text{ }^\circ\text{C}$ and reaction time 2 h . A safe method to isolate NF was discussed. Hydrazinium nitroformate (HNF) with purity of 98.9% was synthesized using NF prepared under the optimized conditions as raw material.

Key words: organic chemistry; nitroform; NF; high security; preparation technique

引言

硝仿肼(HNF)是一种高效的推进剂氧化组分,具有能量密度高、合成简单、不易吸潮、环境友好等优点,是低特征信号推进剂的理想氧化剂之一,得到科研工作者的重点关注^[1-6]。硝仿的常规制备工艺具有较高的危险性,阻碍了其在含能材料领域的广泛应用。19世纪至今,国外开展了硝仿制备工艺研究,发展出乙炔硝化法、四硝基甲烷法、丙酮硝化法、异丙醇硝化法、嘧啶-4,6-二酮衍生物硝化-水解法等多种方法^[7-11]。其中嘧啶-4,6-二酮衍生物硝化-水解法制备硝仿具有硝酸用量少、反应条件温和、副反应少以及收率较高等优点,成为高安全制备硝仿的首选方法。如何将硝仿从反应介质中分离出来是困扰

研究人员的一个棘手的问题。目前的分离方法主要有二次恒沸蒸馏法和萃取法^[12-14]。恒沸蒸馏法操作流程复杂,需要温度较高,且具有很大的爆炸危险。萃取法被认为是比较经济安全的分离方法。

A. Langlet 等人报道了利用4,6-二羟基嘧啶的硝化-水解反应制备硝仿的方法,反应收率为 60% ^[10-11]。本研究参考文献^[10-11]的合成方法,合成出硝仿,同时优化了该反应的工艺条件,为硝仿的更经济、安全地利用提供参考。

1 实验

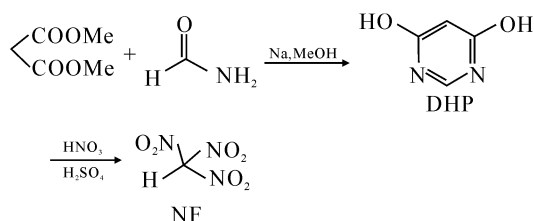
1.1 合成路线

丙二酸二甲酯与甲酰胺首先在金属钠作用下进行缩合反应,生成DHP,经硝硫混酸硝化及水解反

收稿日期:2009-09-03; 修回日期:2009-11-03

作者简介:毕福强(1982—),男,硕士,从事含能材料合成及性能研究。

应生成目标产物硝仿。合成路线为:



1.2 仪器与试剂

质量分数98%的硝酸,工业品,兴平化肥厂;丙二酸二甲酯,化学纯,上海科丰化学试剂有限公司;金属钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸,分析纯,西安福晨化学试剂有限公司;浓盐酸,分析纯,西安三浦精细化工厂;甲酰胺、甲醇、水合肼、二氯甲烷均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

美国热电尼高力公司NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪;德国Exementar公司VARI-EL-3型元素分析仪;瑞士BRUKER公司AV500型(500MHz)超导核磁共振仪;日本岛津GCMS-QP2010 plus气质联用仪;日本岛津UV-2100紫外光谱仪;上海精密科学仪器有限公司WPS-1B数字熔点仪(毛细管法)。

1.3 4,6-二羟基嘧啶(DHP)的制备

冰水浴下,在圆底烧瓶中加入300 mL无水甲醇和27 g金属钠(1.17 mol),待金属钠全部溶解后,滴加44.6 g甲酰胺(0.99 mol),升温至60℃,搅拌反应15 min,滴加43.6 g丙二酸二甲酯(0.33 mol),恒温反应4 h后,水浴温度控制在95~100℃,常压蒸馏,蒸出并回收甲醇,加水使固体全部溶解,水浴温度控制在30℃左右,加质量分数为36%的盐酸溶液,调节pH值为3,搅拌1 h后,过滤,水洗,真空干燥,得4,6-二羟基嘧啶,收率91.98%,纯度为99.8%(HPLC)。

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 5.230 (s, 1H), 8.017 (s, 1H), 11.744 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ: 90.073, 150.010, 166.209。FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3 085, 3 060, 2 560 (=N⁺H-), 1 998, 1 929, 1 877, 1 643, 1 632, 1 606, 1 452, 1 362, 1 327, 1 266, 1 232, 1 199。元素分析(C₄H₄N₂O₂, %): 计算值, C 24.98, H 3.569, N 42.82; 实测值, C 24.98, H 3.603, N 42.85。

1.4 硝仿(NF)的制备

冰水浴下,在圆底烧瓶中加入14.3 g浓硫酸(140 mmol),分批加入896 mg 4,6-二羟基嘧啶(8 mmol),待其全部溶解后,滴加2.57 g硝酸

(40 mmol),恒温搅拌15 min后,升温至45℃,反应2 h后,将反应液倒入40 g冰水中,搅拌1 h,用二氯甲烷萃取水溶液3次,每次20 mL,合并二氯甲烷相,用无水硫酸镁干燥后,转移至圆底烧瓶中,控制水浴温度为40~45℃,常压蒸馏出大部分二氯甲烷,回收利用,剩余液体置于旋转蒸发仪上,冰水浴下进行减压旋蒸,得到松散的淡黄色固体1.042 g,收率80.1%,纯度为92.9%。

UV (H₂O): λ_{max} = 350 nm, ε = 14 500 L · mol⁻¹ · cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ: 7.488 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ: 114.551 (7重峰, J_{C,N} = 37.6 Hz)。FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3 031 (C-H), 2 903, 1 593, 1 303 (NO₂), 943, 838, 775, 625, 570。MS (EI) (m/z, %): 30 (96), 46 (100)。

1.5 硝仿肼(HNF)的制备

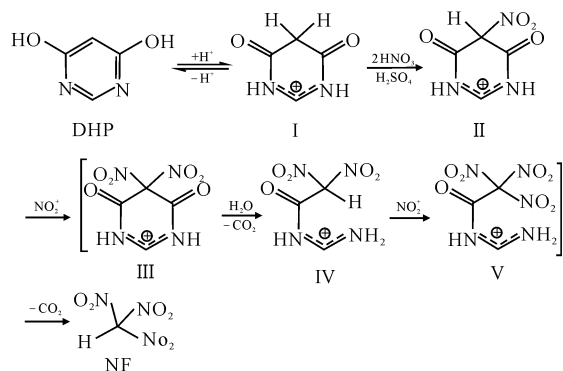
冰水浴下,在圆底烧瓶中加入2.5 mL甲醇和1.03 g水合肼(16.56 mmol),搅拌,滴加溶解有2.69 g硝仿(16.56 mmol)的2.5 mL甲醇溶液,恒温反应2 h,析出大量固体,升至室温,加入甲醇使其全部溶解,倒入20 mL二氯甲烷中,瞬间析出大量固体,过滤,二氯甲烷洗涤,真空干燥,收率66.94%, m.p. 120.1℃,纯度为98.9%(HPLC)。

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 7.078 (s, 5H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 150.309。FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3 244, 2 868 (N-H), 1 615, 1 180 (NH₃⁺), 1 515, 1 271, 790 (NO₂), 1 100 (N-C-N), 980 (N-N)。元素分析(C₂H₅N₅O₆, %): 计算值, C 38.25, H 2.73, N 6.56; 实测值, C 38.21, H 2.725, N 6.817。

2 结果与讨论

2.1 4,6-二羟基嘧啶(DHP)的硝化-水解反应机理

4,6-二羟基嘧啶(DHP)的共振结构为嘧啶-4,6-二酮(I),该分子中5-位碳上的氢由于受到邻位两个羰基的吸电子作用而具有较强的酸性,对硝酰阳离子NO₂⁺的进攻比较敏感,较易发生取代反应,在过量的NO₂⁺作用下生成5,5-二硝基嘧啶二酮化合物(II)。由于5-位偕二硝基的拉电子效应,使得III中4,6-位羰基碳的正电性增强,极易受亲核试剂进攻而开环,因此容易水解,释放出二氧化碳,生成偕二硝基乙酰基化合物(IV),同样,偕二硝基乙酰基化合物(IV)中羰基的邻位碳容易被NO₂⁺进攻,生成三硝基乙酰基化合物(V),进而发生水解,生成硝仿(NF)。具体机理为:



2.2 硝酸用量对硝化-水解反应的影响

当 $n(\text{硫酸}) : n(\text{硝酸}) = 2.5 : 1.0$, 反应温度为 25°C , 反应时间 10 h 时, 改变硝酸与 DHP 的摩尔比, 其他操作均相同, 考察硝酸用量对反应收率的影响, 结果见表 1。

表 1 硝酸与 DHP 的摩尔比对硝仿收率的影响

Table 1 Effect of the molar ratio of nitric acid to DHP on the yield of NF

$n(\text{硝酸}) : n(\text{DHP})$	$\eta/\%$
3 : 1	58.0
4 : 1	63.6
5 : 1	65.1
6 : 1	65.6

由表 1 可见, 随着硝酸用量的增加, 硝仿的收率有所提高, 但增加的趋势趋于平缓。硝酸与 DHP 的摩尔比为 6 : 1 时的收率仅比摩尔比为 5 : 1 时增加 0.395%, 如果继续增加硝酸的用量, 不但增加成本, 而且使萃取硝仿时过量的硝酸可能进入有机溶剂, 影响硝仿的质量。因此, 硝酸与 DHP 的摩尔比以 5 : 1 为宜。

2.3 硝硫混酸配比对硝化-水解反应的影响

当 $n(\text{硝酸}) : n(\text{DHP}) = 5 : 1$, 反应温度为 25°C , 反应时间 10 h 时, 改变硝硫混酸配比, 其他操作相同, 考察硝硫混酸比对反应收率的影响, 实验结果见表 2。

表 2 硝硫混酸比对硝仿收率的影响

Table 2 Effect of the molar ratio of sulfuric acid to nitric acid on the yield

$n(\text{硫酸}) : n(\text{硝酸})$	$\eta/\%$
2.5 : 1.0	65.1
3.5 : 1.0	73.0
4.5 : 1.0	61.7

在硝化-水解反应中, 硫酸有两种作用: 一是溶解 DHP, 促使其向嘧啶-4,6-二酮的共振结构转化, 使硝化反应容易发生; 二是与硝酸组成混酸, 硫酸有助于硝酸转变为硝酰阳离子 NO_2^+ , 可增强混酸的硝

化能力。硝硫混酸的配比是影响硝化能力的重要因素, 由表 2 可见, 适宜的硝硫混酸配比为: $n(\text{硫酸}) : n(\text{硝酸}) = 3.5 : 1.0$ 。

2.4 反应温度及反应时间对硝化-水解反应的影响

当 $n(\text{硝酸}) : n(\text{DHP}) = 5 : 1$, $n(\text{硫酸}) : n(\text{硝酸}) = 3.5 : 1.0$ 时, 分别在 25°C 、 35°C 、 45°C 下进行反应, 研究了反应时间对收率的影响, 结果见表 3。

表 3 不同温度下反应时间对硝仿收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of NF at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	t/h	$\eta/\%$
25	2	58.8
25	6	68.4
25	10	73.0
25	16	76.3
25	24	77.2
35	2	62.8
35	6	75.5
35	10	71.0
45	2	80.1
45	6	74.4
45	10	64.7

由表 3 可见, 在 25°C 的条件下, 随着反应时间的延长, 硝仿的收率逐渐提高, 但提高的幅度则越来越小, 表明当反应温度为 25°C 时, 要达到较高收率, 必须反应 24 h 以上。温度升高至 35°C 时, 获得最高收率所需时间大大减少, 6 h 后得到较好的收率, 延长反应时间反而使收率有所下降, 说明提高温度有助于缩短反应时间。在 45°C 条件下, 在 2 h 内反应完全, 延长反应时间反而使收率几乎呈直线下降趋势, 推测其原因可能是: (1) 45°C 的反应温度接近硝仿的沸点温度 $48\sim 50^\circ\text{C}$, 硝仿随着水解反应中二氧化碳气体的释放而大量挥发; (2) 硝仿在较高温度下贮存时容易发生分解。考虑到硝仿达到沸点时容易分解或爆炸, 出于安全考虑, 未继续升高反应温度。

综上所述, 提高反应温度, 可加速硝化-水解反应, 在较短时间内即可反应完全, 提高了工效, 因此适宜的反应条件为 45°C 下反应 2 h, 硝仿的收率为 80.1%。

2.5 硝仿分离方法的改进

为了安全获得硝仿, 在萃取法的基础上对硝仿的分离方法进行了改进, 见图 1。首先使用萃取法, 利用二氯甲烷萃取仅含有少量硝酸的硝仿水溶液, 干燥后, 综合利用两种安全的蒸馏方法进行硝仿与二氯甲烷的分离, 一是严格控温在 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 间的常压蒸馏, 由于二氯甲烷与硝仿的沸点具有 10°C 左右的温度差, 且二氯甲烷极易挥发, 所以常压蒸馏能够蒸

除大部分二氯甲烷,可回收重复利用;二是控温在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下的减压蒸馏,保证硝仿在熔点以下,蒸除二氯甲烷。用此法可得到较纯的硝仿固体,进行后续实验时容易控制物料配比。

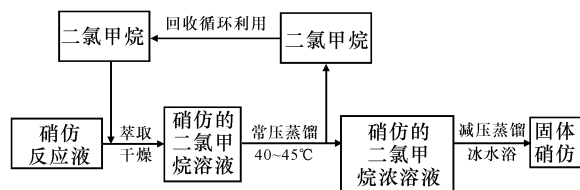


图1 硝仿的分离工艺

Fig.1 The process for isolation of NF

3 结论

(1) 以丙二酸二甲酯和甲酰胺为原料,合成出4,6-二羟基嘧啶,经硝化-水解反应制备出硝仿,并用紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱对硝仿的分子结构进行了表征。

(2) 硝化-水解反应的最佳工艺条件为: $n(\text{硝酸}):n(\text{DHP})=5:1$, $n(\text{硫酸}):n(\text{硝酸})=3.5:1$, 0 ,反应温度 45°C ,反应时间 2h ,收率为 80.1% ,较文献有大幅提高。

(3) 在萃取法的基础上结合常压蒸馏和低温减压蒸馏两种方法获得硝仿,既经济又安全。

(4) 利用本方法制备的硝仿与质量分数 80% 的水合肼进行反应,制得硝仿肼,收率为 66.94% 。

参考文献:

- [1] Jadhav H S, Talawar M B, Dhavale D D, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of hydrazinium nitroformate (HNF) and its new N-alkyl substituted derivatives [J]. Indian J Chem Technol, 2005,12:187-192.
- [2] Laurence C, Dan A, Sylvie R, et al. Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ionic as propellants [J]. Appl Catal B, 2006,62:217-225.
- [3] Dendage P S, Sarwade D B, Mandale A B, et al. Characterization and thermal analysis of hydrazinium nitroformate (HNF) [J]. J Energ Mater, 2003, 21: 167-183.
- [4] 洪伟良,赵凤起,刘剑洪,等.含硝仿肼的固体推进剂能

量特性研究[J]. 火炸药学报, 2000,23(3):22-24.

HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong, et al. Study on the energy characteristic of solid propellant containing hydrazinium nitroformate [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(3):22-24.

- [5] 丁黎,陆殿林.硝仿肼及其推进剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 2003,26(3):35-38.

DING Li, LU Dian-lin. Advance in Hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF based propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(3):35-38.

- [6] 詹发禄,宋明纲,许艳波,等.国外硝仿肼研究新进展 [J]. 火炸药学报, 2008,31(5):70-73.

ZHAN Fa-lu, SONG Ming-gang, XU Yan-bo, et al. New development of hydrazinium nitroformate at abroad [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008,31(5):70-73.

- [7] Donald J. Glover, Bowie, Md., Joseph C. Dacons, et al. Process for the manufacture of nitroform and its salts: US, 3125606[P]. 1964.

- [8] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Synthesis and characterization of new energetic nitroformate salts [J]. Eur J Inorg Chem, 2007:2025-2030.

- [9] Welch D E, et al. Process for producing nitroform: US,3491160[P]. 1970.

- [10] Langlet A, Latypov N. V, Wellmar U, et al. Formation of nitroform in the nitration of gem-dinitro compounds [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004,29(6):344-348.

- [11] Langlet A, Latypov N V, Wellmar U. Method of preparing nitroform, international publication number: WO, 03/018514 A1[P]. 2003.

- [12] Wetterholm G A, Nilsson E L, Gyttop, et al. Method for recovery of nitroform from a reaction mixture containing nitric acid and nitroform: US, 2658084[P]. 1953.

- [13] Davegardh C A R, Wetterholm G A. Method in the recovery of trinitro-methane (nitroform) from a mixture of trinitromethane, nitric acid and water: US, 3880941[P]. 1975.

- [14] Frankel M B, Ranieri F D, Thompson W. W., et al. Process for nitroform isolation: US,4147731[P]. 1979.