

高收率合成 DADE 的新方法

王锡杰, 周 诚, 王伯周, 张志忠, 付霞云

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 在比较 DADE 的 3 条文献合成路线基础上, 研究了以 2-甲基-4, 6-嘧啶二酮为母体用硝酸混酸硝化生成中间体 2-(二硝基亚甲基)-5, 5-二硝基-2H-嘧啶-4, 6-二酮, 中间体水解合成 DADE 的方法。DADE 总收率达到 83% 以上, 用 IR、MS、NMR 及元素分析鉴定了其结构。

关键词: 单质炸药; 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯; 合成; 硝化

中图分类号: TJ 55; TQ 560

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)01-0061-02

An Improved Synthetic Method of DADE with High Yield

WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, FU Xia-yun

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

Abstract An improved synthetic route for DADE was investigated by the nitration of 2-methyl-4, 6-pyrimidinone in nitric acid/sulphuric acid and hydrolysis of the intermediate 2-dinitromethylene-5, 5-dinitro-dihydropyrimidine-4, 6-dione based on the perfect detonation properties of DADE and a comparison of its reported preparation methods. Its total yield is over 83%. The structure of DADE was characterized by IR, MS, NMR and elemental analysis.

Key words: single compound explosive; 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene; synthesis; nitration

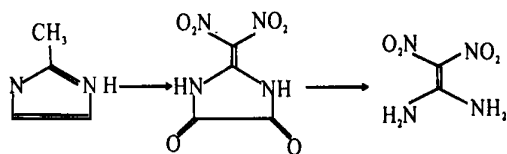
引 言

提高弹药的安全性是近十几年来的热门研究课题, 提高弹药的安全性最根本的是降低和控制含能材料的感度及在意外刺激下反应的猛烈程度, 因此世界各国争相研究高能低感炸药, 以提高弹药在服役期间的生存能力^[1]。1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯 (DADE; FOX-7) 是瑞典国防研究院 (FOA) 高能材料研究所^[2] 近年来合成的一种新型高能低感炸药, 是目前高能低感炸药中综合性能最好的一种, 已经引起了世界各国的普遍关注。其晶体密度为 1.885 g/cm³, 生成热为 -134.4 kJ/mol, 理论爆速为 8870 m/s, 撞击感度和摩擦感度明显低于 RDX, 热稳定性和化学稳定性优良, 与聚合物相容性较好, 与异氰酸酯也有较好的相容性, 有望成为不敏感弹药及推进剂的主要候选组分之一, 国外正考虑用 DADE 作不敏感传爆药以及在推进剂中作为燃速改良剂。本

文介绍了一种新的合成方法, 以 2-甲基-4, 6-嘧啶二酮为母体, 经硝化、水解两步反应合成了 DADE, 收率较高, 此方法国内尚无报道。

早期, 化学家们曾以二碘二硝基乙烯为中间体, 通过与胺的取代反应合成出一系列 DADE 的衍生物, 但未能合成出 DADE^[3]。1998 年 DADE 合成成功后, 为了提高收率, 研究了各种不同的合成方法, 到目前为止, 主要有以下 3 种合成路线^[4]:

第 1 条合成路线是以 2-甲基咪唑为原料, 经硝化合成出中间体 2-(二硝基亚甲基)-4, 5-咪唑烷二酮, 中间体在氨水中水解得到 DADE。

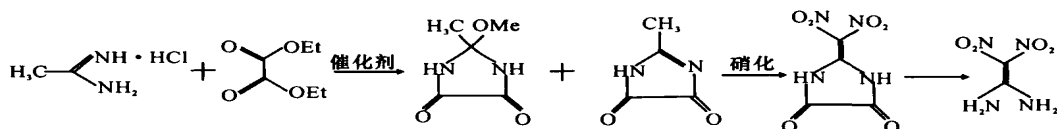


第 2 条合成路线以 2-甲氧基-2-甲基-4, 5-咪唑二酮为母体, 经硝化得到中间体 2-(二硝基亚甲基)-4, 5-咪唑烷二酮, 在氨水中水解得到 DADE。

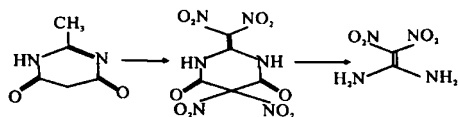
收稿日期: 2004-08-20

基金项目: 兵器预研基金资助项目 (42001060302)

作者简介: 王锡杰 (1975-), 女, 助理工程师, 从事含能材料研究。



第3条合成路线是以2-甲基-4,6-嘧啶二酮为母体硝化得到中间体,经水解后生成DADE。



第1条合成路线的收率较低,总收率为13%,原因是合成母体环时副产品较多,主要有2-甲基-4-硝基-咪唑、乙二酰脲,给下一步的硝化以及提纯带来麻烦。本课题组与中国工程物理研究院化工材料研究所探索了这条实验路线,实验结果与文献值一致。

第2条合成路线与第1条合成路线相比,收率有所提高,最大缺点是母体环的分离提纯较为困难,要经过减压浓缩、萃取等一系列繁杂的处理过程,不利于工业化生产。

第3条合成路线的依据是2-甲基-4,6-嘧啶二酮与硝酸混酸发生硝化反应生成中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-2H-嘧啶-4,6-二酮,中间体水解生成1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADE)。据国外资料报道^[4],其硝化-水解收率较高,达到80%,瑞典将这条合成路线放大到7 kg/批。但缺点是硝化反应放热剧烈^[5],生成的中间体稳定性差,易发生爆炸。本研究在打通这条合成路线的基础上,探索并优化了合成工艺条件,确定了最佳合成条件,探索出了收率高、工艺安全、适宜工业化生产的合成方法,目前收率达到83%以上,高于文献值^[4]。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

浓硫酸,工业级;浓硝酸,工业级;2-甲基-4,6-嘧啶二酮(自制);Nixus870 FP100型IR光谱仪(KBr压片);HP5989B HERAEVS 1160型元素分析仪NOVA(400MHz)型超导核磁共振仪。

1.2 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成

1.2.1 反应原理

在第3种合成方法的基础上,探索了各种不同的硝化剂,根据实验结果,选用HNO₃/H₂SO₄作为硝化剂。

1.2.2 实验条件

通过实验探索发现,温度为10~25、反应时间在3 h的条件下,不同的硝化剂及不同配比的硝化剂对硝化反应的影响大不相同。实验结果见表1。

表1 硝化剂对DADE收率的影响

Table 1 Effect of nitrating reagents on DADE yield

序号	硝化剂	体积比	收率/%
1	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	1/5	36.2
2	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	1/1	53.8
3	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	3/2	68.1
4	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	5/2	83.2
5	HNO ₃ /醋酐	1/1	微量
6	HNO ₃ /醋酐	2/1	微量

从表1可以看出,用HNO₃/H₂SO₄作硝化剂硝化能力优于硝酸(Ac₂O)醋酐。

1.2.3 实验操作

在强烈搅拌下,将2-甲基-4,6-嘧啶二酮分批加入到硫酸中,搅拌约30 min后,在冰盐水中冷却下30 min内滴加硝酸,滴加完毕后,慢慢升温至室温,反应3 h,将反应液倒入冰水中,放置12 h,过滤、干燥,即得DADE亮黄色晶体,收率为83%。

1.2.4 结构鉴定

IR、MS、NMR 图谱分析结果: IR (KBr; cm⁻¹): 3 405 (NH₂), 3 331 (NH₂), 3 298 (NH₂), 3 221 (NH₂), 1 635 (NH₂), 1 521 (NO₂), 1 471, 1 395, 1 351 (NO₂), 1 226, 1 168, 1 140, 1 025, 621, 458; MS (m/e) 148 (M⁺); DADE 分子量 148; ¹³C NMR (DM SO-d₆; ppm) 128.08, 158.00。

元素分析(%): C₂H₄N₄O₄ 实测值(计算值): C 16.71(16.22), H 2.55(2.70), N 37.44(37.84)。

2 结论

(1) 用2-甲基-4,6-嘧啶二酮为母体合成DADE,硝化-水解总收率可达83%以上,与国内报道的以2-甲基咪唑为原料的合成方法^[5]相比(硝化收率为15%,总收率为13%),收率大幅度提高。

(下转第66页)

雷管破裂时的半径是不能准确估计的,所以结果会有不同程度的偏差。

1.6 炸药示性值模型^[6]

张厚生提出炸药的示性值计算破片速度的公式如下:

$$V_f = 2.207 \times 10^{-3} \omega^{1/2} + 0.4029 \quad (15)$$

$$\omega = \rho Q V \quad (16)$$

式中, ω 为炸药能量输出的示性值; Q 为炸药的爆热; V 为炸药的爆容; ρ 为炸药的密度。 Q 、 V 可以实测,也可以通过计算得到。

该模型指出炸药与驱动飞片的速度与炸药示性值之间有良好的相关性,相关系数为 0.991。只要取得 ω 值,就能准确计算出飞片速度。文中将 11 种炸药飞片的计算值与实测值作了对比,平均计算误差为 $\pm 0.94\%$ 。

2 结论

起爆技术中常利用炸药驱动飞片或破片,通过空气间隙撞击或冲击起爆另一个爆炸元件。在这里飞片被用作压力放大器,可以起爆非常钝感的猛炸药。为了计算飞片起爆能量,本文总结了炸药驱动飞片速度的几种理论模型,这些模型的计算值与实测值都有较好的符合,误差在 1% ~ 15%,包含了装药和被驱动飞片的几何形状、有效装药量、空气间隙大小、炸药和飞片的质量、爆热修正、格尼能法、爆速法、多层装药贡献法、炸药示性值法多个方法影响及处理方法,可以较好地预测飞片或破片的速度。

参考文献:

[1] 邵丙璜,张凯. 爆炸焊接原理及其工程应用[M]. 大连:

大连理工学院出版社,1987.

- [2] Yadav H S. Flyer plate motion by thin sheet of explosive [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics 1988, (13): 17-20
- [3] Paul W Cooper. Explosives engineering [M]. New York: Wiley-VCH, Inc., 1997.
- [4] 谢兴华,胡学先. 工业雷管轴向飞片速度理论[J]. 爆破器材,1995,24(5): 1-4
- [5] 耿俊峰,蔡瑞娇,姚文炳. 对雷管破片速度的实验研究和理论新估算[A]. 中国兵工学会 1990 年火工与烟火技术专业学会年会学术论文文集(京工分册)[C]. 北京理工大学力学工程系 1990,51-59
- [6] 张厚生,张珊珊. 计算炸药飞片速度的示性值公式[J]. 火炸药学报(原兵工学报,火、化工分册),1983,(3-4): 8-11.
- [7] Joans A. Zukas, William P. Walters. Explosive effects and applications[M]. New York: Springer Inc., 1998
- [8] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京:北京理工大学出版社,1999
- [9] Kennedy J E, Schwarz A C. Detonation transfer by flyer plate impact[A]. 8th Symposium on Explosives and Pyrotechnics, Philadelphia [C], 1974, (191): 1-12
- [10] 陈福梅. 火工品原理与设计[M]. 北京:兵器工业出版社,1990
- [11] 宋浦. 爆轰驱动破片飞散速度的工程计算[A]. 火炸药技术及钝感弹药研讨会论文集[C], 2002, 350-353
- [12] 贾光辉,张国伟,裴思行,等. 爆炸载荷作用下离散平板运动速度的工程计算[J]. 爆炸与冲击 1999, 19(2): 173-176

(上接第 62 页)

(2) 用该方法合成 DADE, 原料易得,工艺简便,适合于工业化生产,目前已放大至百克量级,随着研究的进一步深入及生产规模的扩大,成本降低,应用前景良好。

参考文献:

- [1] 李晋庆. 低易损炸药的评价方法[J]. 火炸药学报, 1999, 22(2): 15-18
- [2] Ostmark 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

- [3] Baum K B, igelow S S, Nguyen N V. Synthesis and reaction of 1, 1-diaododinitroethylene[J]. J Org Chem, 1992, (57): 235-241.
- [4] Holmgren E, Carlsson H, Geode P, et al. Characterization of DADE, its precursors and possible byproducts[A]. 34th ICT International Annual Conference on Energetic Materials[C], 2003
- [5] Ostmark H, Bergman H, Benn U, et al. 2, 2-Dinitroethene-1, 1-diamine (FOX-7)— Properties, analysis and scale-up [A]. 31th Int Annu Conf ICT [C], 2000