

2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的合成

张海昊, 王伯周, 刘 愆, 熊存良, 贾思媛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以甲醛、特丁胺和硝基胍为原料,经过 Mannich 缩合反应和氯离子催化硝解反应得到 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT),利用核磁共振光谱、红外光谱和元素分析等鉴定了其结构,研究了温度对 Mannich 缩合反应的影响,优化了硝解反应条件。结果表明,在 80 ℃时,Mannich 缩合反应的收率达 89%;当硝解反应温度提高到 20 ℃时,收率可提高到 94%,用工业硝酸代替纯硝酸在室温下进行硝解反应,收率可达 88%。

关键词:有机化学;有机合成;硝解反应;三嗪

中图分类号:TJ55; TQ254

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)06-0048-03

Synthesis of 2-Nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine(NNHT)

ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, XIONG Cun-liang, JIA Si-yuan

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

Abstract: Taking formaldehyde, tert-butyl amine and nitroguanidine as primary materials, 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) was obtained by the process of nitration and Mannich reaction. Its structure was identified by NMR, IR and elemental analysis. The effect of temperature on Mannich reaction was investigated, the yield reached 89% while the temperature was 80 ℃. The conditions of nitration were further optimized, the yield rose to 94% while the reaction was controlled under the room temperature. Instead of 100% nitric acid, industrial nitric acid was used in the nitration under the room temperature, and the yield was 88%.

Key words: organic chemistry; organic synthesis; nitration; triazine

引 言

2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)是近年来引起人们重视的含能化合物^[1-4]。NNHT 分子结构中既含有硝基,又含有氨基,分子间和分子内皆可形成氢键,其突出的特点是感度低。NNHT 的密度为 1.88 g/cm³,撞击感度为 89 cm^[5-6]。目前,美国将其应用于枪炮发射药中,使武器性能得到提高。在 M30A1 配方中应用 NNHT 可使发射药的火药力提高 8%;此外,NNHT 在提高发射药燃速的同时,还降低了焰温^[7]。

Cliff^[8]等人在合成 NNHT 的过程中,利用氯离子催化硝解法,加速硝解过程,并且使得该方法变得

更为经济。但实验中应用了纯硝酸进行硝解反应,不利于扩大生产。本研究在文献^[8]的基础上,采用工业硝酸代替纯硝酸硝解 NBHTA,且提高了硝解反应温度,不仅提高了收率,而且使操作更简单,成本更低。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

特丁胺、甲醛、氯化铵、丙酮、硫酸均为化学纯;纯硝酸和工业浓硝酸(质量分数 98%);硝基胍,自制(参照文献^[9]合成)。

瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪;美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅

立叶变换红外光谱仪;PE-2400 元素分析仪。

1.2 合成路线

本实验参考文献[8]合成方法,以硝基胍、特丁胺和甲醛为原料,经过 Mannich 缩合反应得到 2-硝亚胺基-5-特丁基-六氢化-1,3,5-三嗪(NBHTA),然后,经过氯离子催化硝解反应得到目标化合物 NNHT。

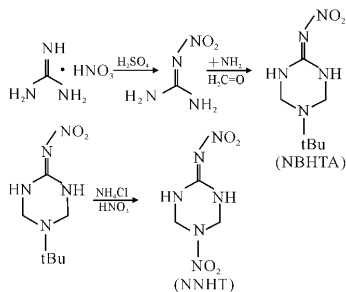


图1 NNHT 的合成路线

Fig.1 The synthetic route of NNHT

1.3 合成反应

1.3.1 2-硝亚胺基-5-特丁基-六氢化-1,3,5-三嗪(NBHTA)的合成

在硝基胍(25.0g, 0.24mol)和水(90mL)的混合体系中加入质量分数37%的甲醛水溶液(44.0g, 0.41mol),室温下搅拌30min,再滴加特丁胺(17.9g, 0.24mol),室温下搅拌1h,在80℃下反应16h。降至室温,过滤、水洗和干燥得到白色粉末,用丙酮重结晶可得到NBHTA白色晶体(36.8g, 89%),熔点215℃(文献值:215℃)^[8]。

¹HNMR, δ : 8.69 (2H, s, 2×NH), 4.38 (4H, s, 2×CH₂), 1.14 (9H, s, C(CH₃)₃);

FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3345 (NH); 3200, 3132, 1615 (C=N); 1590 (NO₂);

1.3.2 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的合成

(1) 在0℃,向纯硝酸(5.0mL)中分批加入NBHTA(1.0g, 4.98mmol),慢慢加入氯化铵(280mg, 5.23mmol)固体,20℃反应3h,倒入冰(6g)中。在常温下,继续搅拌1h,冷却至0℃,析出白色固体。过滤、水洗和真空干燥可得目标产物NNHT白色固体(887mg, 94%),纯度为99%,熔点207℃(文献值:207℃)^[8]。

(2) 在0℃,向工业级浓硝酸(7.0mL)中分批加入NBHTA(1.0g, 4.98mmol),慢慢加入氯化铵(280mg, 5.23mmol)固体,20℃反应3h,倒入冰(6g)中。在常温下,继续搅拌1h,冷却至0℃,析出白

色固体。过滤、水洗和真空干燥可得目标产物NNHT白色固体(830mg, 88%),纯度为99%,熔点207℃(文献值:207℃)^[8]。

¹HNMR, δ : 9.27 (2H, s, 2×NH), 5.32 (4H, s, 2×CH₂)。

FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3330, 3216 (NH); 3123, 3047, 2972 (CH); 1607 (C-N); 1572 (NO₂)。

元素分析(C₃H₆N₆O₄, %): 理论值, C 18.95, N 44.20, H 3.18; 实测值, C 19.69, N 43.80, H 3.22。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 Mannich 缩合反应的影响

在 Mannich 缩合反应中其他条件不变的情况下,研究了温度对反应收率(η)的影响,如图2所示。

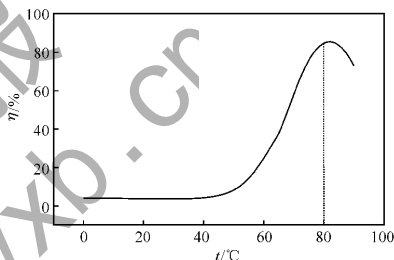


图2 Mannich 缩合反应收率随温度的变化

Fig.2 The relationship between temperature and yields of Mannich reaction

图2结果表明,当温度较低(小于82℃)时,随着反应温度的升高,反应收率也随之升高。这是由于 Mannich 缩合反应是一个吸热平衡反应,温度对反应收率的影响取决于反应速度和平衡转化率两个因素。当温度较低时,反应达到平衡时的转化率较低,而且所需时间较长。因为在低温下反应难以达到平衡,故转化率较低,导致反应收率也偏低。随温度的升高,反应速度加快,转化率也相应提高。

当温度升高到82℃以上时,随反应温度的升高,反应收率降低。这是因为当反应速率很快,反应在很短时间内达到平衡时,反应温度的升高反而导致收率下降,因此,反应收率随温度的升高出现最大值。另外,反应体系中的副反应也随着增加,进而影响了收率。因此,82℃时, Mannich 缩合反应的收率可以达到最高值(89%)。

2.2 硝酸浓度和温度对硝解反应的影响

分别利用纯硝酸和质量分数为98%的工业浓硝酸作为硝化剂,在不同温度下进行硝解反应,结果如

表 1 所示。

表 1 反应条件对硝解反应的影响

Table 1 Effects of reaction conditions on nitration

硝化剂	$t/^\circ\text{C}$	熔点/ $^\circ\text{C}$	收率/%	颜色
纯硝酸	0	207*	85	白色
纯硝酸	20	207	94	白色
工业浓硝酸	0	203	60	黄绿色
工业浓硝酸	20	207	88	白色

注: * 代表该值与文献^[8]值一致

表 1 结果表明,在低温硝解条件下(0°C),使用工业硝酸替代纯硝酸时,得到产物的颜色为黄绿色,而且熔点偏低。根据核磁共振分析结果可推测,这是产物中可能含有的副产物 2-硝亚胺基-5-亚硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NSNHT)造成的。其化学结构式如图 3 所示。

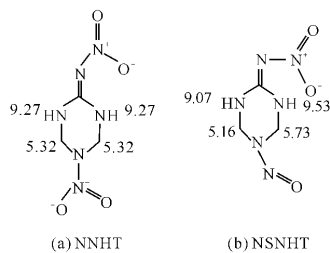


图 3 硝基和亚硝基化合物的分子结构图

Fig. 3 The molecular structure of nitro- and nitroso-compound

从图 3 可以看出,在 NNHT 分子中,由于硝基的对称结构,使得六元环上的 H 原子形成两对等性原子,表现在核磁共振中分别对应于 9.27 (2H, s, $2 \times \text{NH}$) 和 5.32 (4H, s, $2 \times \text{CH}_2$) 两组单峰;而在 NSNHT 分子中,亚硝基的引入导致六元环中两对等性原子被打破,受到亚硝基磁场的屏蔽作用,这 4 组氢的化学位移各不相同,表现在核磁共振中,分别对应于 9.07 和 9.53 的两组单峰对应于环上的两组 $-\text{NH}$,而位于 5.73 和 5.16 的两组单峰则对应于环上的两组 $-\text{CH}_2$ 。因此,可以得出,当使用工业级硝酸在低温下进行硝解反应时,产物中含有亚硝基化合物的缘故,使得产物不能完全转化为硝基化合物。

由表 1 也可以看出,在室温(20°C)下分别用纯硝酸和工业浓硝酸进行硝解反应,较 0°C 时的产率有所提高。使用纯 HNO_3 硝解所得产品的颜色都是白色、熔点值与文献报道值相一致。使用纯硝酸的收率为 94%;使用工业级硝酸的收率为 88%,两者收率

较为接近。工业级浓硝酸相对于纯硝酸来说,成本较低,有更广的工业应用价值。

3 结 论

(1) 以硝基胍、特丁胺和甲醛为原料,经过 Mannich 缩合反应和氯离子催化硝解反应得到 NNHT,并用核磁共振、红外光谱和元素分析等手段表征了其结构。

(2) 在 82°C 时, Mannich 缩合反应的收率最高,可达到 89%;温度为 20°C 时,氯离子催化纯硝酸硝解反应的收率达 94%;反应的总收率达 84%。

(3) 用工业浓硝酸代替纯硝酸进行硝解反应,在室温下反应,收率可达到 88%,与使用纯硝酸低温条件下的收率接近。

参考文献:

- [1] Luis G L, Paz D, Ciller J. On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 18: 33-40.
 - [2] Kony M, Dagley I J, Leslie D R. 14N NMR Studies on cyclic nitramines correlations of chemical shifts with nitrogen partial atomic charge and π -orbital overlap [J]. J Org Chem, 1994, 59: 5623-5626.
 - [3] Cichra D A, Adolph H G. Nitrolysis of dialkyl tert-butylamines [J]. J Org Chem, 1982, 47: 2474-2476.
 - [4] Robert W S, Thomas B B, Donald L T. Overviews of recent research on energetic materials [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd Press, 2006.
 - [5] Huang D S. High energetic insensitivity cyclic nitramines: US, 4937340 [P]. 1990.
 - [6] Dagley I J, Kony M. Properties and impact sensitivity of cyclic nitroamine explosives containing nitroguanidine groups [J]. J Energ Mater, 1995, 13: 35-56.
 - [7] Strauss B, Moy S M. Insensitive gun propellant: US, 5325782 [P]. 1994.
 - [8] Cliff M D, Dagley I J, Parker R P. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1, 3, 5-triazine [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23(3): 179-181.
 - [9] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- XU Ke-xun. Handbook of Materials and Immediate of Refined Organic Chemistry Technology [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1997.