

氨基甲酸乙酯法合成 ADN

王伯周, 刘 愆, 张志忠, 廉 鹏, 朱春华

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以氨基甲酸乙酯为起始原料, 经硝硫混酸硝化合成中间体 N-硝基氨基甲酸乙酯的铵盐, 然后用 N_2O_5 为二次硝化剂, 硝化、氨解得到二硝酰胺铵 (ADN), 粗品收率为 72%, 精制后熔点为 90~92。采用元素分析、红外光谱及紫外光谱鉴定了 ADN 的结构, 并对二次硝化反应的主要影响因素料比、反应温度、反应介质、反应时间等进行了探讨, 确定了最佳合成条件。

关键词: 有机化学; 二硝酰胺铵; 氨基甲酸乙酯; 硝化; 合成

中图分类号: TJ55; O632.52

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)03-0049-03

Synthesis of Ammonium Dinitramide from Ethyl Carbamate

WANG Bo-zhou, LU Qian, ZHANG Zhizhong, LIAN Peng, ZHU Chun-hua

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

Abstract In $HNO_3-H_2SO_4$, ammonium N-nitro carbamate ethyl ester was synthesized from ethyl carbamate, then taking N_2O_5 as nitrating agent, ammonium dinitramide (ADN) was prepared its yield reached to 70%. It was recrystallized to yield a white hygroscopic powder with a melting point of 90~92. Its structure was identified by elemental analysis, infrared spectrum and ultraviolet spectroscopy. The main factors such as reaction medium, stuff ratio, reaction temperature were also briefly discussed, its optimum condition was obtained.

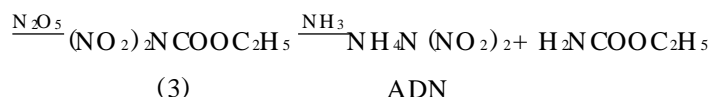
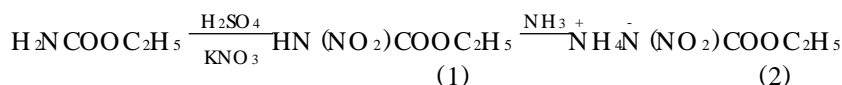
Key words: organic chemistry; ammonium dinitramide; ethyl carbamate; nitration; synthesis

引 言

二硝酰胺铵 (ADN) 是新型高能量密度材料, 也是一种高能氧化剂, 由于其具有熔点低、能量高、不含氯和足够的稳定性等特点, 用 ADN 代替 AP 后能大幅度提高固体推进剂的能量, 减少烟雾、降低信号特征、保护环境。目前, 美国、德国、法国、瑞典和日本等国都竞相开展 ADN 合成及应用研究, 试图在低特征信号固体推进剂、发射药、高性能水下炸药等领域得到应用。前苏联 20 世纪 70 年代首次合成了 ADN, 在 ADN 合成、生产方面取得了重大突破, 远远领先于世界。据称俄罗斯的 ADN 生产已达到年

产千吨级, 生产成本只有 AP 的 2~3 倍, 同时配有 ADN 改性工厂。俄罗斯已将 ADN 用于白杨系列导弹中。白杨-M 是目前国外技术性能最先进的单弹头战略弹道导弹, 其性能比美国陆基战略弹道导弹的性能领先 5~6 年。

ADN 的合成方法, 基本上分为两类, 第一类是以无机化合物为原料 (无机法)^[1~5]; 第二类以有机化合物为起始原料 (有机法)^[2, 6~14]。本研究采用氨基甲酸乙酯为起始原料, 经硝化、氨解获得 N-硝基氨基甲酸乙酯的铵盐, 进一步用 N_2O_5 硝化得到 N, N-二硝基氨基甲酸乙酯中间体, 氨解后合成二硝酰胺铵 (ADN)。其反应原理如下:



收稿日期: 2005-03-23

基金项目: 总装备部预研基金资助项目 (41328030404)

作者简介: 王伯周 (1967-), 男, 高级工程师, 在读博士, 主要从事含能材料合成及性能研究。

1 实验

1.1 仪器和试剂

60SXR 傅里叶变换红外光谱仪, JNMC-90¹H 核磁共振仪, PE-2400 元素分析仪, 日本岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪, UV-260 紫外可见分光光度计, 毛细管法测定熔点。

N_2O_5 可参照文献[15]方法制备, 其他试剂均为化学纯。

1.2 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐(1)的合成

将 171 g (1.7 mol) 硝酸钾分批加到 300 ml (6.06 mol) 浓 H_2SO_4 中搅拌下再分份加入 100 g (0.74 mol) 氨基甲酸乙酯, 控制温度不高于 25 $^{\circ}C$, 硝化 20 min 后将硝化液倒入碎冰中, 然后用溶剂萃取数次, 合并萃取液用无水 $MgSO_4$ 干燥后, 通入干燥氨气, 析出白色固体, 过滤, 干燥得 158 g N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐, 收率 93.1%, m. p.: 164~166 $^{\circ}C$ 。

1.3 ADN 的合成

将 21.6 g (0.2 mol) N_2O_5 悬浮于 200 ml 反应介质中冷却至 -20 $^{\circ}C$ 以下, 搅拌下分批加入 25.6 g (0.14 mol) N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐, 控温在 -20~-40 $^{\circ}C$ 继续反应 1 h, 然后通入氨气, 过滤, 固体用溶剂提取数次, 直至 ADN 提取完全, 合并提取液, 浓缩后得 12.5 g 浅黄色固体 ADN, 收率 72%, m. p.: 85~89 $^{\circ}C$ 。粗品精制后, 外观为白色固体, m. p.: 90~92 $^{\circ}C$ 。

元素分析(%), $N_4H_4O_4$, 理论值: N 45.16, H 3.25; 实测值: N 45.19, H 3.20。IR (KBr 压片), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3259~3148 (NH_4^+); 1525~1405 ($-NO_2$)。UV (H_2O), $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$: 220, 283。

2 结果与讨论

ADN 的收率取决于硝化和氨解的反应条件, 由于硝基氨基甲酸乙酯(1)有 3 个亲电进攻中心(酰胺的氮原子、硝基以及羰基)和中间体二硝基氨基甲酸乙酯中(3)存在 3 个亲核进攻中心(羰基和两个硝基), 因此制备 ADN 盐时, 第一步硝化反应在中间体(1)的氮上硝化, 第二步氨解是进行烷氧羰基亲核进攻, 化合物(3)本身很不稳定, 不能以单体分离出来, 所以氨解时, 必须在低温下进行。由于 ADN 的收率与二次硝化的反

应温度、料比、介质、反应时间等因素关系密切, 重点研究了几种关键反应因素的影响。

由于 N_2O_5 -有机溶剂硝化 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐属于非均相反应, 首先要考虑有机溶剂与 N_2O_5 不发生反应的情性溶剂, 研究了乙腈、二氯甲烷、二氯乙烷等溶剂作为反应介质, 实验结果如表 1 所示。

表 1 反应介质对 ADN 收率的影响

Table 1 Effect of reaction medium on the ADN yield

溶剂	$T/$	t/h	收率/%	粗品熔点/ $^{\circ}C$
乙腈	-20~-50	1~2	56.9	80~84
二氯甲烷	-20~-50	1~2	70.0	85~89
二氯乙烷	-20~-50	1~2	60.0	85~89

由表 1 可以看出, 采用二氯甲烷作溶剂, ADN 收率明显提高, $CH_2Cl_2-N_2O_5$ 体系制备 ADN, 粗品颜色较浅, 产品熔点较高。

硝化剂与 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐的料比对 ADN 收率的影响如表 2 所示。

表 2 料比对 ADN 收率的影响

Table 2 Effect of stuff ratio on the ADN yield

n_1/n_2	$T/$	t/h	收率/%	粗品熔点/ $^{\circ}C$
1/1	-20~-50	1~2	40.0	85~89
1/0.9	-20~-50	1~2	46.5	85~89
1/0.8	-20~-50	1~2	50.0	85~89
1/0.7	-20~-50	1~2	70.0	85~89
1/0.6	-20~-50	1~2	70.0	85~89

注: n_1/n_2 为 N_2O_5 与 $NH_4N(NO_2)COOEt$ 的摩尔比。

料比直接影响 ADN 的收率, 当 N_2O_5 与 $NH_4N(NO_2)COOEt$ 的摩尔比大于 1/0.7 时, 硝化剂的用量能够保证 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐硝化的顺利进行, ADN 收率较高; $N_2O_5/NH_4N(NO_2)COOEt$ 小于 1/0.7 时, 硝化剂的用量不足, N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐硝化不完全, 所以 ADN 收率降低。由表 2 可以看出, 最佳料比为 1/0.7。

二次硝化温度也是重要影响因素, 实验结果如表 3 所示。

表 3 反应温度与 ADN 收率的关系

Table 3 Relationship of reaction temperature with yield

$T/$	t/min	收率/%
-20	75	22
-30	75	55
-35	75	64
-40	75	70
-45	75	70

由表 3 可以看出, 温度过高容易引起二次硝化中间体(3)的分解, ADN 收率明显降低, 适宜硝化温度为- 40~ - 45 之间。

3 结 论

(1) 氨基甲酸乙酯(有机法)合成 ADN, 以 N_2O_5 作为硝化剂, 该法处理简单, 收率可达 70% 以上;

(2) 二次硝化的最佳反应条件为: 以二氯甲烷作溶剂, 硝化剂与 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐的最佳料比为 1 : 0.7, 最适宜的硝化温度为- 40~ 45 ;

(3) N_2O_5 工业化生产和储藏问题还需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Schmitt R J, Bottaro J C, Penwell P E, et al Process for forming ammonium dinitramide salt by reaction between ammonia and a nitronium-containing compound[P]. US: 5316749, 1994
- [2] Bottaro J C, Schmitt R J, Penwell P E, et al Dinitramide salts and method of making same[P]. WO: 9119669, 1991.
- [3] Bottaro J C, Schmitt R J, Penwell P E, et al Dinitramide salts and method of making same[P]. US: 5254324, 1993
- [4] . . C

- 11[J] , , 1996, 1 569-1 570
- [5] Langlet A. Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof[P]. WO: 06099, 1997.
- [6] . C 1[J] , , , 1994, 94-97.
- [7] . C 2[J] , . , 1994, 1 264-1 270
- [8] . C 10[J] , , , 1996, 908-912
- [9] Schmitt R J, Bottaro J C, Penwell P E, et al Process for forming a dinitramide salt or acid[P]. WO: 9316002, 1993
- [10] Bottaro J C, Schmitt R J, Penwell P E, et al Method of forming dinitramide salts[P]. US: 5198204, 1993
- [11] Bottaro J C, Schmitt R J, Penwell P E, et al , Method of forming dinitramide salts[P]. WO: 9119670, 1991.
- [12] 波多野日出男 の新合成法とその物理化学的特性[J]. 火药学会志, 1996, 57: 160-165
- [13] 王伯周, 张志忠, 朱春华, 等 ADN 的合成及性能研究(I)[J]. 含能材料, 1999, 7(4): 145-148
- [14] 张志忠, 王伯周, 朱春华, 等 ADN 的合成及性能研究(II)[J]. 含能材料, 2001, 9(3).
- [15] 张志忠 新型含能材料和 ADN 合成成功[J]. 火炸药学报(原火炸药), 1997, (10): 36

(上接第 36 页)

(3) 冲击波可靠点燃 AP-丁羟复合推进剂的阈值压力为 69 MPa, 为其它复合推进剂的点火提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 任务正 火炸药理论与实践[R]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001.
- [2] James E. Propellants and explosives in ballistic missiles[R]. UCRL-RL-1 135 788, 1993
- [3] Ritchies S J. Shock-induced conductive ignition of so-

lid propellants[R]. AD-A 276030, 1993

- [4] Liu C T. Cumulative damage and crack growth in solid propellant[R]. AD-A 323 684, 1997.
- [5] Liu C T. Cumulative damage and crack growth in solid propellant[R]. AD-A 323 684, 1997.
- [6] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999
- [7] 雷卫国, 武杰灵. 破碎燃烧高能气体压裂装药损伤对 DDT 行为的影响[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 32-34