

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.06.004

# 提高工艺安全性的 FOX-7 合成方法<sup>\*</sup>

邵 闪 蔺向阳 潘仁明

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了提高合成工艺的安全性,提出了一锅法制备 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的方法。控制反应体系温度在 15 ℃ 左右,采用蠕动泵将浓硫酸连续地加入到 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶与二氯甲烷的悬浮液中,固体原料溶解后,再将发烟硝酸滴加到反应物料中,进行硝化反应;然后连续滴加水到反应器中,进行水解开环反应;再经过固液分离、洗涤和干燥,得到 FOX-7。探讨了硝化剂的加料方式对收率和工艺安全性的影响。结果表明:惰性溶剂的引入,分散了反应物,硝化反应释放的热量可以及时扩散,物料温度控制更平稳,消除了物料团聚现象,而且与硝硫混酸加料相比,采用浓硫酸与发烟硝酸分步加料的方式,升温速率可降低 51.0%,FOX-7 的收率由 63.0% 提高到了 82.6%,工艺的安全性显著提升。

[关键词] 钝感炸药;1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);合成;工艺安全;2-甲基-4,6-二羟基嘧啶

[分类号] TD235.2<sup>+</sup>1;TQ56

## 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADNE, FOX-7)是一种新型的钝感炸药,它的分子结构能够很好地解释其钝感表现行为<sup>[1]</sup>。FOX-7 的爆炸性能与 RDX 相媲美,且与很多含能材料的相容性好,被称为有望取代 RDX 的高能炸药<sup>[2]</sup>。

FOX-7 于 1998 年首次被 Latypov 等<sup>[3]</sup>报道,合成方法是通过向 2-甲基咪唑滴加硝酸和浓硫酸,得到 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮中间体,再将该中间体化合物用氨水溶液水解,得到 FOX-7。

在 Latypov 之后,1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成得到广泛研究<sup>[4-7]</sup>。其中,Astrat'Ev 等<sup>[5]</sup>提出,将 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶固体直接加到浓硫酸中进行溶解,然后,滴加发烟硝酸到反应瓶中,硝化反应结束后,过滤得到硝化反应中间体 2-(二硝基亚

甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮(3),再将中间体加入到冰水中进行水解,获得 FOX-7。收率在 70% 左右。反应式如图 1 所示。

在上述合成方法中,将固体原料直接加到浓硫酸中溶解,特别容易发生结块现象,反应过程中放出的热量难以散发,将会因副反应的发生而导致温度失控。另外,由于中间体 5,5-二硝基衍生物(3)热稳定性非常差,受热易分解<sup>[8]</sup>,将含有大量该中间体的反应物瞬间加入到冰水中进行水解反应,瞬间释放大量的反应热和稀释热,也极易造成反应失控,导致爆炸事故的发生。因此,该方法不适于批量生产<sup>[9-11]</sup>。

本文中,拟采取引入惰性溶剂和连续加料等措施,通过一锅法合成 FOX-7,旨在提高合成工艺安全性,探索一种适合批量生产的合成方法。

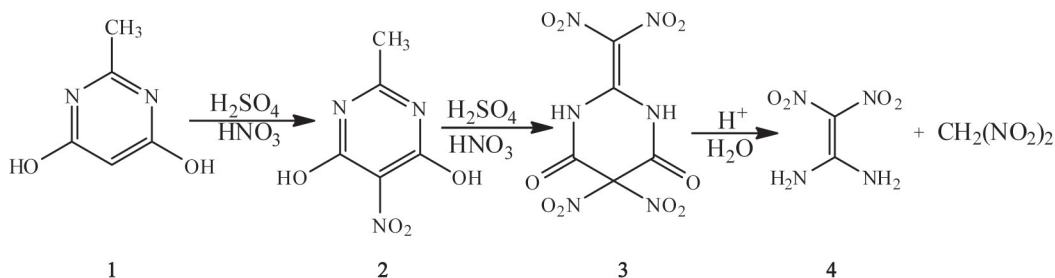


图 1 由 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶合成 FOX-7 的工艺路线

Fig. 1 Synthesis route of FOX-7 from 2-methyl-4,6-dihydroxypyrimidine

<sup>\*</sup> 收稿日期:2016-04-07

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:邵闪(1991-),男,硕士研究生,主要从事含能材料方面的研究。E-mail:1570580253@qq.com

通信作者:蔺向阳(1969-),男,硕士,副研究员,主要从事含能材料方面的研究。E-mail:linxiangyang@njust.edu.cn

## 1 试验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:二氯甲烷、乙醇等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;2-甲基-4,6-二羟基嘧啶、浓硫酸(98%)与发烟硝酸(98%),扬州沪宝化学试剂有限公司。

仪器:Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振谱仪;Vario EL III 元素分析仪;Thermo Fisher Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪;Agilent 1200 高效液相色谱仪。

色谱条件:反向色谱柱 Eclipse XDB-C18 柱,流动相为  $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=30:70$ ,流速  $1.0\text{ mL}/\text{min}$ ,检测波长  $254\text{ nm}$ ,室温,进样量为  $20\text{ }\mu\text{L}$ <sup>[12]</sup>。

### 1.2 FOX-7 的一锅法合成

将  $2.0\text{ g}$  2-甲基-4,6-二羟基嘧啶与  $25\text{ mL}$  二氯甲烷加入到  $250\text{ mL}$  夹套三口烧瓶中,通过恒温系统控制反应物料温度在  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。开启搅拌器,采用蠕动泵,连续地先将  $8\text{ mL}$  浓硫酸经直径  $3\text{ mm}$  的特氟隆管,以  $0.5\text{ mL}/\text{min}$  的速度加入到反应器中;待固体溶解后,再以相同的加料方式和速度加入  $8\text{ mL}$  发烟硝酸,滴加完毕后,维持反应物的温度在  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  继续搅拌  $1\text{ h}$ 。再通过蠕动泵将  $60\text{ mL}$  的去离子水滴加到反应器中进行水解反应,加完水后继续搅拌  $3\text{ h}$ ,水解过程控制物料温度在  $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间。最后,采用抽滤的方式进行固液分离,得到黄色的固体,再对固体产物进行水洗,干燥后得到 FOX-7 样品,收率  $82.6\%$ ,液相色谱测得纯度为  $98.0\%$ 。工艺流程如图 2 所示。

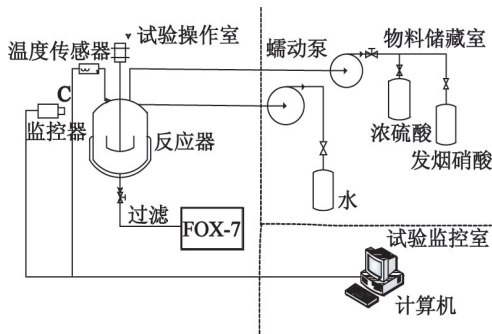


图 2 一锅法制备 FOX-7 的工艺流程图

Fig. 2 One-pot processing diagram of FOX-7

元素分析: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ 。理论值:C,  $16.22\%$ ; H,  $2.70\%$ ; N,  $37.84\%$ 。实测值:C,  $16.06\%$ ; H,  $2.86\%$ ; N,  $37.86\%$ 。红外分析 IR:  $3403.29\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ),  $3321.16\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ),  $3295.28\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ),  $1620.32\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $1603.36\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ),  $1497.80\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ),  $1469.99\text{ cm}^{-1}$ ,

$1386.54\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ),  $1326.67\text{ cm}^{-1}$ ,  $1187.84\text{ cm}^{-1}$ ,  $1158.04\text{ cm}^{-1}$ ,  $1018.20\text{ cm}^{-1}$ ,  $858.94\text{ cm}^{-1}$ ,  $789.79\text{ cm}^{-1}$ ,  $748.79\text{ cm}^{-1}$ 。核磁测试  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta 8.9(\text{NH}_2)$ ,  $\delta 8.6(\text{NH}_2)$ 。

### 1.3 一锅法工艺安全性分析

一锅法制备 FOX-7 的工艺流程如图 2 所示。试验反应容器、硝化剂及计算机监控系统分开放置在不同的操作隔间中,采用蠕动泵远程加料,远离试验操作台,并且放置在反应容器的操作间的监控装置可以监控整个试验过程,而与计算机相连的温度传感器则可以记录试验反应温度数据。

图 3 为 1.2 实施方案中 FOX-7 制备过程中反应物料的温度曲线。当将反应容器中的二氯甲烷与 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶形成的悬浮液冷却到  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右后,即图 3 中  $0\text{ s}$  开始,向其中滴加浓硫酸来溶解固体原料,当浓硫酸滴加完毕(即  $20\text{ min}$ )后,原料已经基本溶解完全,此时滴加发烟硝酸;在  $31\text{ min}$  时,发烟硝酸滴加完毕, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温  $1\text{ h}$ ;在  $90\text{ min}$  时加入蒸馏水,可以看到温度会快速上升,但是由于在循环冷却液的作用以及蠕动泵的精确控制加水速度的条件下,物料温度被控制在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,整个水解过程稳定地进行。并且通过多次试验发现,加水过程物料温度稳定,消除了将浓酸物料倒入水中时瞬间产生的大量热存在的安全隐患。

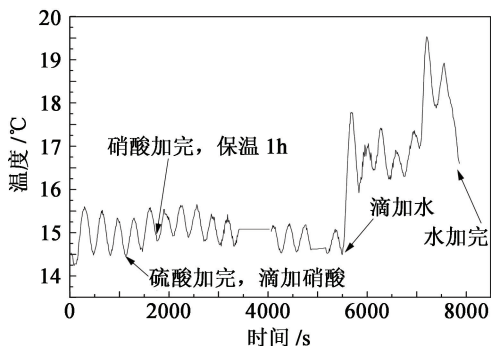


图 3 一锅法制备 FOX-7 过程中反应物料的温度曲线

Fig. 3 Temperature curves for one-pot processing of FOX-7

由计算可知, $25\text{ mL}$  的二氯甲烷密度为  $1.33\text{ g}/\text{cm}^3$ ,比热容为  $1.206\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,质量约为  $33.25\text{ g}$ ,每升高  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,需要吸收  $40.497\text{ J}$  的热量;而  $98\%$  浓硫酸的比热容为  $1.47\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,密度为  $1.84\text{ g}/\text{cm}^3$ , $8\text{ mL}$  浓硫酸约  $14.72\text{ g}$ ,每升高  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  需要吸收  $21.638\text{ J}$  的热量。由此可见,加入  $25\text{ mL}$  的二氯甲烷后,可使物料的升温速率降低约  $67\%$ 。在反应初始,向物料中加入二氯甲烷稀释了反应物,起到了吸热的作用,而且沸点低( $39.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),不易燃,易挥发,可以带走部分热量。

## 2 硝化剂加料方式对收率和工艺安全性的影响

有关学者<sup>[7,9-10]</sup>已经开展了反应温度、硝化时间、硝酸与硫酸用量等试验条件对成品得率的影响,但其中硝酸与硫酸的加料方式对收率和工艺安全性的影响尚未见详细的报道。本文中,通过控制硝化反应温度在 15℃ 左右,酸料滴加时间 35 min,硝化时间 1 h,物料用量及试验方法与 1.2 实施方案一致,主要研究硝化剂加料方式对收率和工艺安全性的影响。分别探索硝硫混酸同时加入硝化和先用硫酸溶解原料,再加硝酸硝化两种加料方式对收率的影响,记录整个反应过程的温度变化和物料状态,分析两种加料方式对工艺安全性的影响。鉴于两种加料方式水解加水过程相同,故主要考虑硝化加料过程的温度曲线。

### 2.1 浓硫酸与发烟硫酸混合加料

将 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶与二氯甲烷加入到 250 mL 夹套三口烧瓶中,开动机械搅拌,在 15℃ 下,体积比为 1:1 的浓硫酸与发烟硝酸混酸被滴加到反应容器中,待反应完成后,加入去离子水进行水解反应,FOX-7 收率为 63.0%。图 4 中,前 3 个反应容器为硝硫混酸加入到悬浮液中的硝化反应现象,后两个反应容器为加水的过程中水解开环现象。图 5 为混酸滴加过程中的物料温度曲线。



图 4 15℃ 下硝硫混酸加入到悬浮液中及加水水解过程的反应现象

Fig. 4 Reaction phenomena observed during the addition of mixed acids into suspensions and hydrolysis process at 15℃

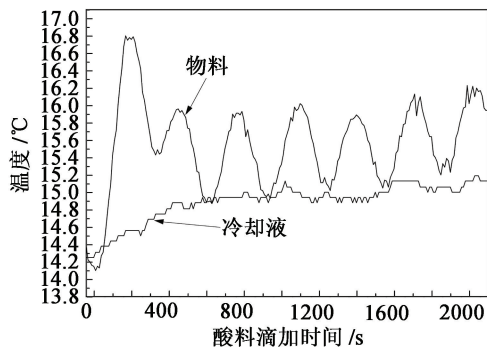


图 5 硝硫混酸滴加过程中的物料温度变化曲线

Fig. 5 Temperature change during the addition of mixed acids

### 2.2 浓硫酸与发烟硝酸分开加料

将 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶与二氯甲烷加入到

250 mL 夹套三口烧瓶中,开动机械搅拌,控制温度为 15℃。先将浓硫酸加入到反应容器中,待固体溶解后再滴加发烟硝酸,最后加入去离子水进行水解反应,FOX-7 收率为 82.6%。图 6 中,前 2 个反应容器为浓硫酸溶解固体原料,第 3 个反应容器为加入发烟硝酸的硝化反应现象,最后的 3 个为加水的过程中水解开环反应现象。图 7 为硫酸溶解原料和硝酸加入过程中的物料温度变化曲线。

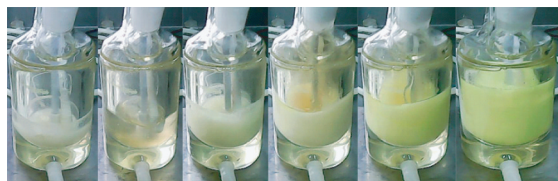


图 6 先加入硫酸溶解原料、再加硝酸及水解开环过程的反应现象

Fig. 6 Reaction phenomena observed during the dissolution of solid material by sulfuric acid, nitration reaction and hydrolysis process

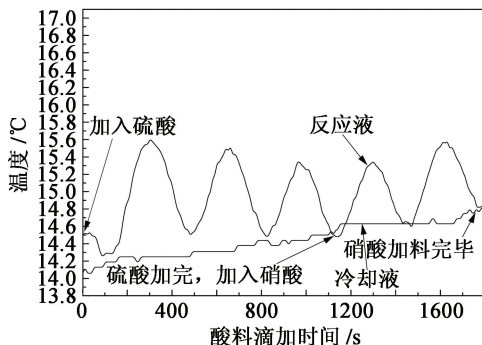


图 7 硫酸溶解原料和硝酸加入硝化过程中的物料温度变化曲线

Fig. 7 Temperature change during the dissolution of solid material by sulfuric acid and nitration reaction

### 2.3 结果与讨论

在机械搅拌的作用下,惰性溶剂被加入到固体原料中形成悬浮液,然后将浓硫酸与发烟硝酸先后滴加到悬浮液中。与直接将浓硫酸加入到固体原料中相比,这种加料方式,增加了固液接触面积,能够更快、更迅速地释放反应热。这样,反应体系的温度更好地得到控制,而且混合物被搅拌得更加均匀。因此,当通过蠕动泵缓慢地将去离子水加入到反应物中,由于热量得到了及时的释放,并不会造成反应物料的飞溅和反应的失控。

由于在反应起始阶段,基本没有残留的反应热,能够较为准确地测量硝化反应升温速率,故进行多次试验。在初始阶段选择相同的加料速率,选取在加入酸料之后出现的第一个温度峰,并计算第一个温度峰的最低温度到峰温的升温速率,以此比较 2

种加料方式的工艺安全性(见图 8、图 9 和表 1)。

由此可知,当采用先将浓硫酸加到 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶与二氯甲烷的悬浮溶解固体原料,再加入发烟硝酸进行硝化反应的加料方式能够有效降低硝化反应升温速率,提高工艺安全性。

图 4 与图 6 对比,图 4 属于混酸加料,反应原料 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶先与二氯甲烷形成悬浮液,当硝硫混酸加入,固体原料会发生团聚;随着硝硫混酸的继续加入,团聚的固体反应物缓慢溶解,形成悬浮液。而图 6 中,当浓硫酸加入后,固体溶解,形成微黄色的透明溶液,再加入发烟硝酸后发生硝化反应,形成中间体化合物的悬浮液,整个加料过程中没有团聚现象发生。

由表 1 可知,图 4 代表的混酸加料的 2 次试验的硝化反应温度平均升温速率为 0.015 20 ℃/s,其中 FOX-7 的收率最高为 63.0%。而图 6 代表的硫酸与硝酸分开加料时的 4 次试验的硝化反应温度升温速率的平均值为 0.007 45 ℃/s,FOX-7 的收率提高到了 82.6%。对比可知,前者的升温速率是后者的 2.04 倍,收率也远低于后者。

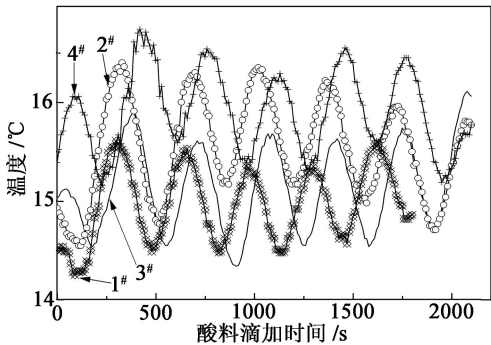


图 8 硫酸与硝酸分开加料的 4 次试验  
酸料加入时硝化反应的温度曲线

Fig. 8 Temperature curves for nitration reaction in four experiments by the sequent addition of sulfuric acid and nitric acid

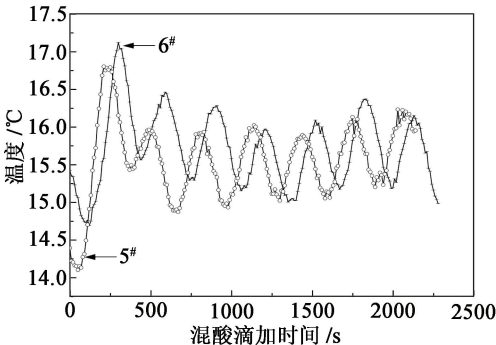


图 9 硝硫混酸加料的 2 次试验酸料  
加入时硝化反应的温度曲线

Fig. 9 Temperature curves for nitration reaction in two experiments by the addition of mixed nitric and sulfuric acids

表 1 酸滴加过程中硝化反应升温速率

Tab. 1 Nitrification heating rate of acid adding process

加料方式	试验 序号	最低温度*/ ℃	峰温温度**/ ℃	温差 ΔT/ ℃	升温时间/ s	升温速率/ (℃·s <sup>-1</sup> )	平均升温速率/ (℃·s <sup>-1</sup> )
混酸 加料	5 <sup>#</sup>	14.10	16.80	2.70	160	0.016 90	0.015 20
	6 <sup>#</sup>	14.69	17.12	2.43	180	0.013 50	
硫酸与 硝酸分 开加入	1 <sup>#</sup>	14.25	15.61	1.36	210	0.006 48	0.007 45
	2 <sup>#</sup>	14.55	16.40	1.85	220	0.008 41	
	3 <sup>#</sup>	14.54	15.91	1.37	210	0.006 52	
	4 <sup>#</sup>	15.39	16.06	0.67	80	0.008 37	

\* 硝化反应温度曲线的第一个峰温的最低温度; \*\* 硝化反应温度曲线的第一个峰温的最高温度,即峰温。

因此,采用 2.2 中先加浓硫酸后加发烟硝酸的加料方式能够有效降低硝化反应升温速率,降低幅度为 51.0%,反应更加温和,液液接触进行硝化反应,能够避免固体团聚所带来的局部反应过热,一定程度上降低了风险,提高了工艺安全性,FOX-7 的收率由 63.0% 提高到了 82.6%。

3 结论

以 2-甲基-4,6-二羟基嘧啶为原料,探索了一锅法制备 FOX-7 来提高工艺安全性,NMR、元素分析及红外分析表征了产品。

1) 与直接用浓硫酸溶解原料相比,通过添加惰性溶剂来分散反应原料,硝化反应释放的热量可以及时扩散,消除了物料团聚现象。而且在机械搅拌的作用下,向悬浮液中滴加浓硫酸溶解原料,能够确保硝酸加入时,以液液接触的形式进行反应,再通过蠕动泵远程加水水解,使反应变得平缓可控,体系反应温度变化不超过 5 ℃,消除了局部过热,减少了副反应的发生。

2) 与混酸加料相比,采用浓硫酸与发烟硝酸分步加料,硝化反应升温速率降低了 51.0%,FOX-7 的

产率由 63.0% 提高到了 82.6%, 使整个工艺的安全性有了很大的提升, 收率也得到了较大的提高。

### 参 考 文 献

- [1] ANNIYAPPAN M, TALAWAR M B, GORE G M, et al. Synthesis, characterization and thermolysis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 812-819.
- [2] SHIM H M, KIM H S, KOO K K. Molecular modeling on supersaturation-dependent growth habit of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15 (4): 1833-1842.
- [3] LATYPOV N V, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. Tetrahedron, 1998, 30(1): 11525-11536.
- [4] DOROCHOV V A, GORDEEV M F, BOGDANOV V S, et al. A new synthesis of nitroketene aminals[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 1990, 39(11): 2413.
- [5] ASTRATEV A A, DASHKO D V, MERSHIN A Y, et al. Some specific features of acid nitration of 2-substituted-4, 6-dihydropyrimidines. Nucleophilic cleavage of the nitration products [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2001, 37(5): 729-733.
- [6] BELLAMY A J, LATYPOV N, GOEDE P. Nitration of the 6-methyl-1, 3, 5-triazine derivatives, 6-methyl-1, 3, 5-triazine-2, 4(1H, 3H)-dione and 2, 4-dimethoxy-6-methyl-1, 3, 5-triazine [J]. Chem Inform, 2004, 35 (17): 529-530.
- [7] LATYPOV N V, JOHANSSON A M, HOLMGREN E, et al. On the synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4, 6-dihydroxy-2-methylpyrimidine [J]. Organic Process Research & Development, 2007, 11(1): 56-59.
- [8] 周诚, 朱勇, 王伯周, 等. FOX-7 合成过程中硝化反应的热危险性[J]. 含能材料, 2014(1): 53-56.
- ZHOU C, ZHU Y, WANG B Z, et al. Thermal hazards of nitration reaction in the synthesis of FOX-7 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22 (1): 53-56.
- [9] 丁厚锰. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成及工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- DING H M. Study on synthesis and process 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [10] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. 有机化学, 2006, 26 (10): 1409-1413.
- FU Q B, SHU Y J, HUANG Y G, et al. Synthesis and properties of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2006, 26 (10): 1409-1413.
- [11] TRZCIŃSKI W A, CHYXEK Z. Modelling of the synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (DADNE) [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2012, 9(2): 101-118.
- [12] 胡玲, 张敏, 周诚, 等. 反相高效液相色谱法测定 FOX-7 的纯度[J]. 火炸药学报, 2005, 28 (3): 87-88.
- HU L, ZHANG M, ZHOU C, et al. Determination of the purity of FOX-7 by reversed phase HPLC [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28 (3): 87-88.

## A Synthesis Method to Improve Process Safety of FOX-7

SHAO Shan, LIN Xiangyang, PAN Renming

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The aim of this paper is to explore one-pot method for synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-nitroethylene (FOX-7) to improve process safety. At 15 °C, concentrated sulfuric acid was continuously added into the mixture of 2-methyl-4, 6-dihydropyrimidine and dichloromethane solvent by peristaltic pump to dissolve the solid material. And then fuming nitric acid was continuously added into the solution to complete the nitration reaction. Finally, water was added into the reaction system to complete the hydrolysis reaction without isolating the intermediate compound. After that, FOX-7 product was obtained through filtering, washing and drying. In addition, influences of nitration agent feed methods on product yield and safety properties were studied. Results show the feature of a better heat release from reaction system, a more consistent reaction temperature and the disappearance of material agglomeration due to the addition of inert solvent into dispersed reactants. Compared to adding mixed acid, the feeding method of using concentrated sulfuric acid to dissolve the raw material before adding nitric acid can reduce nitrification heating rate by 51.0%, increase the yield of FOX-7 from 63.0% to 82.6%, and improve the process safety.

[KEYWORDS] insensitive explosive; 1, 1-diamino-2, 2-nitroethylene (FOX-7); synthesis; process safety; 2-methyl-4, 6-dihydropyrimidine