



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111269126 A

(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 202010171707.4

(22)申请日 2020.03.12

(71)申请人 北京理工大学重庆创新中心
地址 401120 重庆市渝北区龙兴镇曙光路9号9幢
申请人 北京理工大学

(72)发明人 李云路 何春林 尹平 庞思平

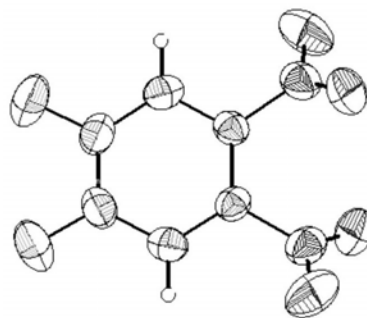
(74)专利代理机构 重庆智慧之源知识产权代理
事务所(普通合伙) 50234
代理人 余洪

(51)Int.Cl.
C07C 201/14(2006.01)
C07C 205/12(2006.01)
C06B 25/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称
一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法

(57)摘要
本发明提供一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,以3,4-二氟硝基苯为原料,以硝硫混酸为硝化剂,反应0.5~10h,随后将硝化液倾入冰水中,过滤,洗涤,干燥,得到所述1,2-二氟-4,5-二硝基苯。本发明还提供了一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯作为熔铸载体方面的用途。本发明制备方法反应时间短,反应温度低,工艺操作简单,适合工业化生产。



1. 一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:以3,4-二氟硝基苯为原料,以硝硫混酸为硝化剂,反应0.5~10h,随后将硝化液倾入冰水中,过滤,洗涤,干燥,得到所述1,2-二氟-4,5-二硝基苯。

2. 如权利要求1所述一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:所述硝硫混酸为硝酸与硫酸的混合物,所述硝酸为质量分数98%的发烟硝酸,所述硫酸为质量分数98%的浓硫酸。

3. 如权利要求2所述一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:所述硝酸与硫酸的体积比为1:1~1:5。

4. 如权利要求2所述一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:所述3,4-二氟硝基苯与所述硝酸的摩尔比为1:3~1:15。

5. 如权利要求1所述一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:反应温度为50~100℃。

6. 如权利要求2所述一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于:所述反应时原料的添加顺序为:将所述硝酸逐滴滴入所述硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。

7. 一种根据权利要求1熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯作为熔铸载体方面的用途。

一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法

技术领域

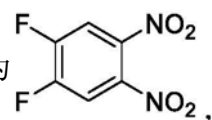
[0001] 本发明应用于含能材料技术领域,具体涉及一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法。

背景技术

[0002] 熔铸炸药是指将高能组分固相颗粒加入熔融态的熔铸载体炸药中铸装成型的混合炸药,广泛应用于迫击炮、地雷、导弹战斗部等,约占军用混合炸药的90%以上(孙业斌,惠君明,曹欣茂.军用混合炸药,兵器工业出版社,1995.)。由于熔铸炸药的装药主要以熔铸载体的熔融实现,熔铸载体的用药量一般都在20%以上,因此,熔铸载体的能量和安全性能对熔铸炸药的能量和安全性能影响重大。

[0003] 目前应用最为广泛的熔铸载体是1,3,5-三硝基甲苯(TNT),使用时间已超过100年。TNT在使用过程中存在渗油、体积收缩、力学性能差、毒性大等问题,更为重要的是TNT晶体密度为 $1.61\text{g}/\text{cm}^3$,爆速为 $6.9\text{km}/\text{s}$,爆压为 19GPa ,撞击感度为 29J ,其能量水平较低,感度仍较高。这些对弹药的运输和使用是不利的。为了改善TNT在使用中的问题,开发综合性能良好特别是能量高、感度低的新型熔铸载体具有十分重要的意义。近年来,为了改善熔铸载体的安全性,使用2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)替代TNT,其熔点为 95°C ,但代价是牺牲能量水平,因为DNAN密度仅为 $1.56\text{g}/\text{cm}^3$,爆速为 $6.03\text{km}/\text{s}$,爆压为 13.6GPa (朱道理,周霖,张向荣等,DNAN及TNT基熔铸炸药综合性能比较,含能材料,2019,11,923-930.)。为了提高熔铸载体的能量水平,曹端林等对3,4-二硝基吡唑(DNP)的合成和性能进行了大量的研究(李永祥,陈军,曹端林等,一种3,4-二硝基吡唑的制备方法,CN108610291,2018.)。DNP熔点为 86°C ,晶体密度为 $1.87\text{g}/\text{cm}^3$,爆速为 $8.1\text{km}/\text{s}$,爆压为 29.4GPa ,但该化合物感度稍高,其摩擦感度为 216N 。2018年,美国开发了一种以1,2,4-噁二唑为分子骨架的硝酸酯类新型熔铸载体3,3'-联-(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯(BODN)(Eric C Johnson, Jesse J Sabatini, et al, Bis(1,2,4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate: a high-energy malt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient, Organic Process Research&Development, 2018, 22, 736-740.)。BODN熔点为 84.5°C ,晶体密度为 $1.832\text{g}/\text{cm}^3$,爆速为 $8.18\text{km}/\text{s}$,爆压为 29.4GPa ,撞击感度为 8.6J ,摩擦感度为 282N 。可见BODN虽然也具有较TNT和DNAN更高的能量水平,但其感度较高,且其合成步骤较为繁杂。

[0004] 1,2-二氟-4,5-二硝基苯,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_2$,结构式为



曾被用做

超分子或高分子聚合物的单体(Leslie J R, Nils T, Katharina R, et al, Supramolecular capsules: strong versus weak chalcogen bonding, Angew Chem Int Ed, 2018, 57, 17259-17264. Xavier D H, Demet A, Richard H F, et al, Aqueous self-assembly of an electroluminescent double-helical metallopolymer, J Am Chem Soc, 2012, 134,

19170-19178.)。关于1,2-二氟-4,5-二硝基苯的合成仅在文献(Zygmunt K,Ryszard S, Lech D,et al,Synthesis of, and conformational studies on, 2-trifluoromethyl, substituted benzimidazole ribofuranosides, Nucleosides Nucleotides, 1982, 1, 275-287.)和文献(Zafar, I, Michael H, Thomas Z, Synthesis of an octasubstituted galactose zinc (II) phthalocyanine, Tetrahedron Letters, 2009, 50, 873-875.)中有报道,其均以1,2-二氟苯为原料,经硝硫混酸在100℃下反应12h以上得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯。存在硝化温度高,硝化时间长等问题。且1,2-二氟-4,5-二硝基苯并没有在含能材料领域应用,关于1,2-二氟-4,5-二硝基苯的能量性能和安全性能也没有相关研究。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术中存在的上述问题,提供一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案实现的:

[0007] 一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法,其特征在于,以3,4-二氟硝基苯为原料,以硝硫混酸为硝化剂,反应0.5~10h,随后将硝化液倾入冰水中,过滤,洗涤,干燥,得到所述1,2-二氟-4,5-二硝基苯。

[0008] 进一步的,所述硝硫混酸为硝酸与硫酸的混合物,所述硝酸为质量分数98%的发烟硝酸,所述硫酸为质量分数98%的浓硫酸。

[0009] 进一步的,所述硝酸与硫酸的体积比为1:1~1:5。

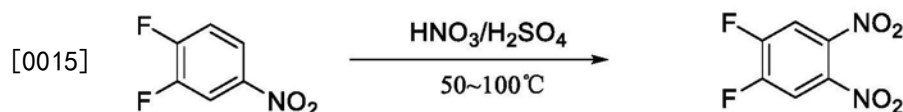
[0010] 进一步的,所述3,4-二氟硝基苯与所述硝酸的摩尔比为1:3~1:15。

[0011] 进一步的,反应温度为50~100℃。

[0012] 进一步的,所述反应时原料的添加顺序为:将所述硝酸逐滴滴入所述硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。

[0013] 一种上述熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯作为熔铸载体方面的用途。

[0014] 本发明所述的1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备过程是一个典型的亲电取代反应。发烟硝酸和浓硫酸作为硝化剂首先产生硝酰阳离子 NO_2^+ ,硝酰阳离子作为亲电试剂取代3,4-二氟硝基苯上2位的H原子,即得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯。反应方程式如下:



[0016] DSC测试表明,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的熔点为87.36℃。X-射线单晶测试表明,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的晶体密度为1.766g/cm³。能量计算结果表明,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的理论爆速为8.128km/s,理论爆压为29.7GPa。安全性能测试表明,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的撞击感度>40J,摩擦感度>360N。综上,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的是一种综合性能优越的含能材料,可以替代1,3,5-三硝基甲苯(TNT)作为新型熔铸载体使用。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0018] (1) 本发明所制备的1,2-二氟-4,5-二硝基苯具有比TNT更高的能量和更低的感度,性能优越,可广泛应用于熔铸炸药领域。

[0019] (2) 本发明制备方法反应时间短,反应温度低,工艺操作简单,适合工业化生产。

[0020] (3) 本发明与现有制备方法相比,以商业化的3,4-二氟硝基苯为原料,减少了硝化剂的用量。

附图说明

[0021] 图1为本发明一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的X-射线单晶衍射结构图。

[0022] 图2为本发明一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的DSC测试图。

具体实施方式

[0023] 以下结合附图和具体实施例对本发明技术方案作进一步详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0024] 另外,除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备均可通过市场购买获得或现有方法制备得到。

[0025] 一种熔铸载体1,2-二氟-4,5-二硝基苯的制备方法:室温下将一定体积的质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入一定体积的质量分数为98%的浓硫酸中作为硝化剂,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至50~100℃,反应0.5~10h,反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥即得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯。反应时间随硝化温度的提高而缩短,以薄层色谱检测反应进程,当检测不到原料时即停止反应。

[0026] 实施例1:

[0027] 室温下将1.3mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入6.5mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至50℃反应10h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯0.96g,得率为47.1%。

[0028] 实施例2:

[0029] 室温下将6.4mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入6.4mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至70℃反应4h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.27g,得率为62.3%。

[0030] 实施例3:

[0031] 室温下将5.1mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入5.1mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至90℃反应2h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.32g,得率为64.7%。

[0032] 实施例4:

[0033] 室温下将5.1mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入5.1mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至80℃反应2h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.31g,得率为64.2%。

[0034] 实施例5:

[0035] 室温下将5.1mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入5.1mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至100℃反应0.5h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.02g,得率为50.0%。

[0036] 实施例6:

[0037] 室温下将5.1mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入15.3mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至80℃反应0.5h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.39g,得率为68.1%。

[0038] 实施例7:

[0039] 室温下将5.1mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入25.5mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至90℃反应1.5h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.41g,得率为69.1%。

[0040] 实施例8:

[0041] 室温下将6.4mL质量分数为98%的发烟硝酸逐滴滴入32mL质量分数为98%的浓硫酸中,持续搅拌,保持温度低于50℃,随后将1.59g的3,4-二氟硝基苯逐滴滴入混酸中。将硝化液缓慢升温至90℃反应1.5h。反应结束后将硝化液倾入10倍体积的冰水中,搅拌,过滤,洗涤,干燥,得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯1.43g,得率为70.1%。

[0042] 实施例9:1,2-二氟-4,5-二硝基苯性能检测

[0043] 按照本发明制备方法得到1,2-二氟-4,5-二硝基苯后,对实施例6所得产品进行X-射线单晶衍射及DSC测试,分别获得X-射线单晶衍射结构图(附图1)及DSC测试图(附图2)。从附图1可以看出,测试是在296K下进行的,所制备的化合物是1,2-二氟-4,5-二硝基苯,其晶体参数为: $a=b=5.935(3)$, $c=21.796(10)$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,晶体属于四方晶系,P41 21 2空间群。296K下的该晶体的密度为 $1.766\text{g}/\text{cm}^3$,较TNT在296K下的密度 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 大。

[0044] 从附图2可以看出,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的熔点为 87.36°C 。符合熔铸载体的熔点范围。而且,该化合物在 200°C 之前没有明显的热变化,表明其稳定性良好。

[0045] 另外,通过能量计算,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的理论爆速为 $8.128\text{km}/\text{s}$,理论爆压为 29.7GPa 。安全性能测试表明,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的撞击感度 $>40\text{J}$,摩擦感度 $>360\text{N}$ 。可见,1,2-二氟-4,5-二硝基苯的性能符合做熔铸载体的参数,具有比TNT更大的密度、更高的能量和更低的感度,是一种性能比TNT更优越的含能材料,性能对比见表1。

[0046] 表1 1,2-二氟-4,5-二硝基苯与TNT的性能参数对比

化合物	密度 (g/cm^3)	熔点 ($^\circ\text{C}$)	爆速 (km/s)	爆压 (GPa)	撞击感度 (J)	摩擦感度 (N)
[0047] 1,2-二氟-4,5-二硝基苯	1.766	87.36	8.128	29.7	>40	>360
TNT	1.65	80	6.940	19	29	

[0048] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不局限于上述实施

例。对于本技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术构思前提下所作任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

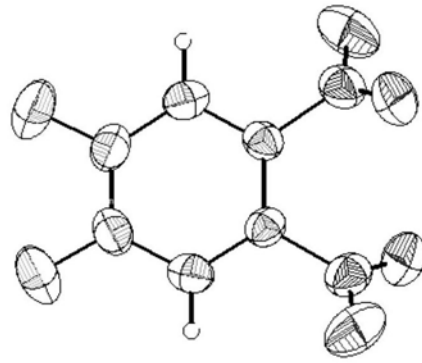


图1

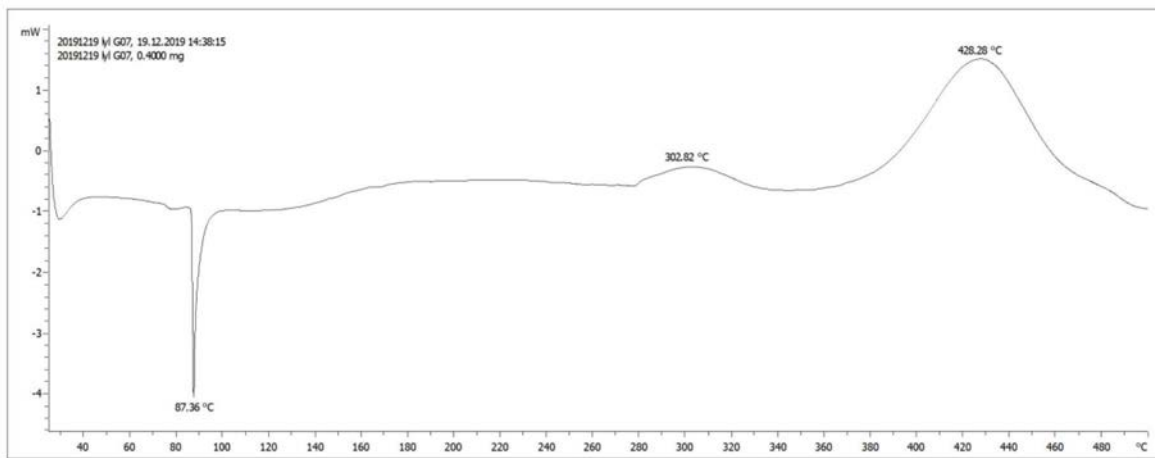


图2