

鈍感炸藥 FOX-7 最適合成參數及特性之研究

蘇益增¹ 李金樹^{2*} 黃其清² 陸開泰² 葉早發²

¹國防大學理工學院化學工程碩士班

²國防大學理工學院化學及材料工程學系

摘 要

FOX-7(1,1-二胺基-2,2-二硝基乙烯)為具發展潛力之鈍感炸藥，目前雖已有商業產品，惟價格昂貴且屬管制軍品不易獲得，故值得國內開發研製與應用。本研究先利用鹽酸乙脒及丙二酸二甲酯合成原料 4,6-二羥基-2-甲基嘧啶，再進行硝化及水解反應合成 FOX-7，並利用田口實驗設計法探討 FOX-7 的最適合成參數，藉由四控制因子及三水準的 $L_9(3^4)$ 直交表設計 9 組實驗條件，經分析評估得到 FOX-7 最大產率的實驗參數組合，驗證結果顯示最適的合成參數為反應時間 2 小時、反應溫度 10°C、原料/硝酸莫耳比 1:4、硝酸/硫酸體積比 1:3，可得最大產率為 74.4%。此外，運用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、液態核磁共振光譜儀(NMR)、氣相層析質譜儀(GC-MS)及元素分析儀(EA)鑑定合成的 4,6-二羥基-2-甲基嘧啶及 FOX-7，並利用微差掃描熱卡計(DSC)及真空安定性試驗(VST)設備分析 FOX-7 熱化學特性及 FOX-7/TNT 混合炸藥的相容性。

關鍵詞：1,1-二胺基-二硝基乙烯，最適合成參數，田口法，FOX-7/TNT 混合炸藥。

Study on Optimal Synthesizing Parameters and Characteristics of Insensitive Explosive FOX-7

Yi-Zeng Su¹, Jin-Shuh Li^{2*}, Chyi-Ching Hwan², Kai-Tai Lu², Tsao-Fa Yeh²

¹ Master Program of Chemical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

² Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University

ABSTRACT

FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) is an insensitive explosive with potential of development. Although several foreign companies currently have commercialized products. It cannot be obtained and its price is really high. Therefore, FOX-7 is worth research and development in Taiwan. In the first step of this study, acetamidine hydrochloride and dimethyl malonate were used to synthesize 4,6-dihydroxy-dimethylpyrimidine. Afterward, FOX-7 was synthesized starting from the raw material 4,6-dihydroxy-dimethylpyrimidine after nitration and hydrolyzation. The optimal synthesis parameters of FOX-7 were explored by using Taguchi's experimental design method. A $L_9(3^4)$ orthogonal array with four control factors and three levels was used to design nine experimental conditions. The experimental condition of the optimal parameter combination was analyzed and evaluated for the maximum yield of FOX-7. The verification results indicated that the optimal synthesis parameters were the reaction time of 2 hours, the reaction temperature of 10°C, raw

文稿收件日期 107.03.06; 文稿修正後接受日期 107.12.18; *通訊作者

Manuscript received March 6, 2018; revised December 18, 2018; *Corresponding author

material/ HNO_3 molar ratio of 1:4 and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ volume ratio of 1:3, and then the maximum yield of FOX-7 was 74.4%. Furthermore, the synthesizing 4,6-dihydroxy-dimethylpyrimidine and FOX-7 were identified by means of FTIR, NMR, GC-MS and EA, and the thermal properties of FOX-7 and the thermal stability of FOX-7/TNT mixture explosives were determined using DSC and VST.

Keywords: FOX-7, Optimal synthesis parameters, Taguchi method, FOX-7/TNT mixture explosive.

一、前言

隨著高性能武器的快速發展，火炸藥運用的安全性受到各先進國家的重視，而傳統的 TNT、RDX 及 HMX 等炸藥，易因外在環境的刺激及維保處理不當造成危害，除肇生人員及裝備損失外，更嚴重耗損部隊戰力；因此，開發鈍感彈藥 (Insensitive Munitions, IM) 及提高傳統火炸藥性能與降低敏感性，使其具有更廣泛的應用，已成為世界各軍事強國的研發重點[1-4]。

FOX-7(1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene) 是瑞典國防研究院研發之鈍感炸藥，1998 年首次合成即引起含能材料研究者的高度重視[5]，為具發展潛力之鈍感炸藥，目前 FOX-7 雖已有商業產品，惟價格昂貴且屬管制軍品不易獲得[6]；基於開發新的含能材料所需時間從理論計算、合成、測試到量產需耗費 20 年以上，故借鏡他國研究成果來發展國軍關鍵性鈍感炸藥所需之製程可大幅節省財力、人力及物力之支出。

FOX-7 的合成方法係由瑞典科學家 Latypov 等人[7]率先提出，其合成步驟以 2-甲基咪唑 (2-Methylimidazole) 為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-(二硝基亞甲基)-4,5-咪唑烷二酮 (2-(Dinitromethylene)-4,5-imidazolidinedione)，再經由水解反應生成 FOX-7，惟中間體為高敏感度含能材料，熱穩定性差，產率約只有 15%，若硝化反應不完全，FOX-7 的合成總產率將低於 13%，雖有其他學者[8-11]針對此合成方法進行改良，惟其總產率仍低於 20%。

Latypov 等人[12]另提出一個 FOX-7 的合成方法，其合成步驟以鹽酸乙脒 (Acetamidine hydrochloride) 及 乙二酸二乙酯 (Diethyl ethaneioate) 為原料，先加入甲醇鈉 (Sodium methoxide) 溶液產生縮和反應生成 2-甲氧基-2-甲基-4,5-咪唑烷二酮 (2-Methoxy-2-methyl-4,5-imidazolidinedione)，再藉由硝硫混酸進行硝化反應生成 2-(二硝基亞甲基)-4,5-咪唑烷二酮，最後經由水解反應生成 FOX-7，其總產率雖可達 35

%，惟其反應路徑及時間增加，不利於工業生產，後續有其他學者[13]針對此合成方法進行改良，其總產率可提升至 56.7%。

Astrat'ev 等人[14]也提出一個 FOX-7 的合成方法，其合成步驟以 2-甲基嘓啶-4,6-二酮 (2-Methylpyrimidine-4,6-dione) 為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-二硝基亞甲基-5,5-二硝基嘓啶-4,6-二酮 (2-Dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione)，再經由水解反應生成 FOX-7，其總產率可達 75%，惟其原料 2-甲基嘓啶-4,6-二酮生產供應量少成本高，且硝化程序放熱劇烈極易失控，嚴控反應溫度導致反應時間增加，後續也有其他學者[15-20]針對此合成方法進行改良。

Latypov 等人[21]後續又提出一個新的 FOX-7 合成方法，其合成步驟以 4,6-二羥基-2-甲基嘓啶 (4,6-Dihydroxy-dimethylpyrimidine) 為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-二硝基亞甲基-5,5-二硝基嘓啶-4,6-二酮 (2-Dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione)，再經由水解反應生成 FOX-7 及副產物二硝基甲烷及二氧化碳，此合成方法化學反應緩和，溫度控制範圍較大，產品純度高，可連續式生產且產率高，其總產率可達 75.6%；此外，Goh 等人[22]的專利也針對此合成方法進行改良，可有效縮短反應時間但不致影響產率。另就生產成本而言，其原料 4,6-二羥基-2-甲基嘓啶雖已為商源藥品，但此原料也是合成抗癌藥物達沙替尼 (Dasatinib) 的重要中間產物，導致價格昂貴，經訪商每 50 公克需新台幣 7,000 元整，故自行生產 4,6-二羥基-2-甲基嘓啶可有效降低成本，其合成步驟可利用鹽酸乙脒 (Acetamidine hydrochloride) 及丙二酸二甲酯 (Dimethyl malonate) 為原料，加入甲醇鈉 (Sodium methoxide) 的鹼液環境進行縮和反應，即可生成 4,6-二羥基-2-甲基嘓啶[23]。

本研究綜整文獻所述 FOX-7 的合成方法及製備條件，先以鹽酸乙脒及丙二酸二甲酯合成原料 4,6-二羥基-2-甲基嘓啶，再進行硝化及水解反

應合成 FOX-7 (本研究與相關文獻合成方法優缺點比較列於附錄表 1)，後續應用田口實驗設計法，選定反應時間、反應溫度、原料/硝酸莫耳比及硝酸/硫酸體積比等四個控制因子，每個控制因子各區分三個不同的水準，並利用 $L_9(3^4)$ 直交表的設計規劃 9 組實驗，再藉由 S/N(Signal-to-Noise Ratio) 值分析探討 FOX-7 的最佳合成參數；此外，運用 FTIR、(^1H 、 ^{13}C)-NMR、GC-MS 及 EA 等儀器，對合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶及 FOX-7 進行鑑定，並利用 DSC 及 VST 量測分析 FOX-7 的熱化學特性及 FOX-7/TNT 混合炸藥的相容性，研究成果將有助於兵工廠開發 FOX-7 生產製程。

二、實驗

2.1 實驗藥品

- (1) 甲醇(Methanol, CH_3OH)：商購試藥級，無色液體，濃度 99%，作為溶劑使用。
- (2) 乙醇(Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：商購試藥級，無色液體，濃度 99%，作為溶劑使用。
- (3) 鹽酸乙脒(Acetamidine hydrochloride, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{HCl}$)：商購試藥級，白色或微黃色柱狀晶體，純度 97%，合成反應物。
- (4) 丙二酸二甲酯(Dimethyl malonate, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)：商購試藥級，無色液體，濃度 98%，合成反應物。
- (5) 甲醇鈉(Sodium Methoxide, CH_3ONa)：商購試藥級，白色粉狀固體，純度 98%，密度 1.3 g/cm^3 ，遇水分解，作為縮合劑使用。
- (6) 濃鹽酸(Hydrochloric acid, HCl)：商購試藥級，無色透明液體，濃度 37%，作為 pH 值調整劑。
- (7) 發煙硝酸(Fuming nitric Acid, HNO_3)：商購試藥級，煙霧褐色液體，濃度 98%，與濃硫酸混合作為硝化劑。
- (8) 濃硫酸(Sulfuric Acid, H_2SO_4)：商購試藥級，煙霧無色液體，濃度 98%，作為脫水劑使用。
- (9) 二氯甲烷(Dichloromethane, CH_2Cl_2)：商購試藥級，無色液體，濃度 99%，作為溶劑使用。
- (10) FOX-7(1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene)：國家中山科學研究院提供，工業級，外觀為黃色粉末狀結晶，純度 99%，密度 1.89 g/cm^3 ，純態下熔點 238°C 。
- (11) TNT(2,4,6-Trinitrotoluene, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$)：軍備局生產製造中心第 205 廠提供，工業級，外觀為淡黃色片狀或晶體，純度 99%，密度 1.65 g/cm^3 ，純態下熔點 80.9°C 。

2.2 實驗儀器

- (1) 合成反應設備(自行組裝)：本實驗設備包含三口雙層反應槽(250 ml)、電動攪拌器(Corning PC-420)、恆溫循環水槽(型式 Uniss RC-10：溫度範圍 -20 ~ 100°C ，壓縮機為 1/6 HP)及電子天平(型式 Precisa XS 125A-SCS：最大秤量/靈敏度為 $125\text{ g}/0.0001\text{ g}$)等。
- (2) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)：本研究使用 Varian 640-IR 型傅立葉轉換紅外線光譜儀，可量測合成產物官能基的吸收光譜，藉以確認合成產物，掃描範圍 $4000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 。
- (3) 液態核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)：本研究使用臺大貴中心 BRUKER AVIII-500MHz FT-NMR 型液態核磁共振光譜儀，先將合成產物以二甲基亞砜- D_6 (Dimethyl sulfoxide- D_6)溶解後，測定其 ^1H 譜(500MHz)及 ^{13}C 譜(125MHz)，藉以確認合成產物之有機分子結構。
- (4) 氣相層析質譜儀(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)：本研究使用 Thermo Q Exactive Plus 型氣相層析質譜儀，可將合成產物加熱產生游離電子，造成化學鍵斷裂形成分子碎片，確認其官能基與分子量。
- (5) 元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)：本研究使用臺大貴儀中心 Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析儀，可量測合成產物所含元素，確認其 C、H、N 的重量百分比率。
- (6) 微差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)：本研究使用 TA WATERS DSC Q-20 型微差掃描熱卡計，可量測 FOX-7/TNT 混合炸藥的熱分解反應起始溫度及放熱量的變化情形，測試樣品盤使用陶瓷坩鍋，考量實驗樣品具爆炸風險故測試量為 1 mg ，反應溫度量測範圍室溫至 725°C 。
- (7) 真空安定性試驗(Vacuum Stability Test, VST)設備：本實驗設備係自行組裝，由藥品反應器、恆溫加熱槽、壓力感測器及數據擷取系統與軟體等組成，可量測 FOX-7/TNT 混合炸藥的相容性。

2.3 實驗規劃

2.3.1 原料 4,6-二羥基-二甲基嘧啶合成實驗

本合成實驗係利用鹽酸乙脛及丙二酸二甲酯在甲醇鈉鹼液環境中進行縮和反應，反應產物經過濾後溶於冰水，加入濃鹽酸調整 pH 值使白色固體產物沉澱，經過濾獲得固體產物，再利用水和甲醇清洗及過濾，可得到最終產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶，實驗步驟如圖 1 所示，簡述如下：

- (1) 將甲醇 75 毫升加入三口反應槽，再設定循環水槽溫度 5°C 及攪拌速率 200 rpm 後，啟動攪拌器將甲醇鈉 9 公克緩慢溶入甲醇，後續加入鹽酸乙脛 4.7 公克，持續攪拌 20 分鐘。
- (2) 循環水槽溫度調整為 70°C 並維持攪拌速率，加入丙二酸二甲酯 6.6 公克，反應時間 3 小時。
- (3) 反應結束後反應槽降至室溫，將反應產物過濾後溶於 100 毫升的 0°C 冰水，再加入濃鹽酸調整 pH 值至 2，此時有白色結晶固體沉澱。
- (4) 後續經過濾所得固體產物，利用水和甲醇清洗及過濾，再置於 60°C 烘箱乾燥 3 小時，可得最終產物 4,6-二羥基-2-甲基嘧啶。

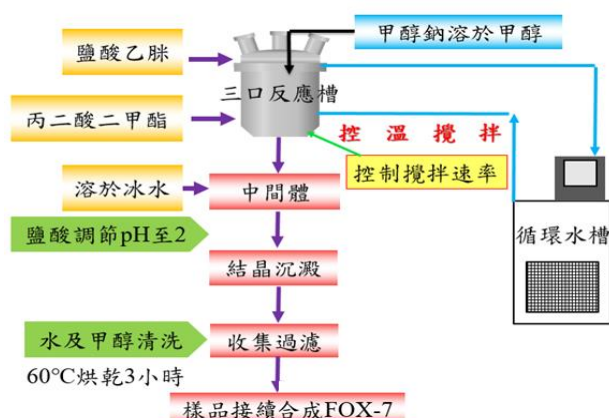


圖 1. 4,6-二羥基-二甲基嘧啶合成實驗程序圖

2.3.2 利用田口法設計規劃 FOX-7 合成實驗條件

田口法是一種藉由實驗設計來進行系統參數最佳化的方法，因為利用直交表來蒐集資料，故可以較少的實驗次數來獲得所需可靠的品質特性，而品質特性通常分為望大型（品質特性值越大越好）、望小型（品質特性值越小越好）及望目型（品質特性值逼近目標值）等三種形式。

本研究的目的主要在探討 FOX-7 的最佳合成參數，實驗條件選定四個控制因子包括反應時間(A)、反應溫度(B)、原料（4,6-二羥基-二甲基嘧啶）/硝酸莫耳比(C)及硝酸/硫酸體積比(D)，每個控制因子各區分三個不同的水準，FOX-7 合成實驗參數規劃如表 1 所示，接著利用 $L_9(3^4)$ 直交表的設計規劃 9 組實驗如表 2 所示，並設定產率(%)為品質特性需求，採望大型方式，利用

S/N(Signal-to-Noise Ratio)值分析最佳合成參數結合，最後再實施驗證性實驗確認田口實驗設計法的正確性。

表 1. FOX-7 合成實驗參數規劃表

控制因子	水準		
	1	2	3
A.反應時間(hour)	2	3	4
B.反應溫度(°C)	5	10	15
C.原料/硝酸莫耳比	1:2	1:3	1:4
D.硝酸/硫酸體積比	1:2	1:2.5	1:3

表 2. FOX-7 合成實驗規劃 $L_9(3^4)$ 直交表

實驗編號	A 反應時間 (hour)	B 反應溫度 (°C)	C 原料/硝酸 莫耳比	D 硝酸/硫酸 體積比
A1	2	5	1:2	1:2
A2	2	10	1:3	1:2.5
A3	2	15	1:4	1:3
A4	3	5	1:3	1:3
A5	3	10	1:4	1:2
A6	3	15	1:2	1:2.5
A7	4	5	1:4	1:2.5
A8	4	10	1:2	1:3
A9	4	15	1:3	1:2

2.3.3 FOX-7 合成實驗

本合成實驗利用先前合成的 4,6-二羥基-二甲基嘧啶作為原料，先溶解於濃硫酸，再加入二氯甲烷溶劑充分混合後，緩慢加入發煙硝酸進行硝化反應，後續加入溫水進行水解開環反應，俟降溫後有黃色固體產物沉澱，經過濾獲得固體產物，再利用水和乙醇清洗及過濾烘乾程序，可得到最終產物 FOX-7，產率的計算係以 4,6-二羥基-二甲基嘧啶經硝化及水解反應完全合成為 FOX-7 的「理論產量」為基準，反應的「實際產量」與「理論產量」的比值即為產率，實驗步驟如圖 2 所示，簡述如下：

- (1) 秤取 5 公克的 4,6-二羥基-二甲基嘧啶加入三口反應槽，再設定循環水槽溫度為 5、10 或 15°C 及攪拌速率 300 rpm 後，緩慢滴入所需的濃硫酸並啟動攪拌器，持續攪拌 30 分鐘，以達到充分溶解，再加入二氯甲烷 22.5 毫升，持續攪拌 5 分鐘。
- (2) 後續緩慢滴入所需的發煙硝酸，持續攪拌進行

硝化反應，反應時間設定為 2、3 或 4 小時。

- (3) 反應完成後，循環水槽溫度調整為 50℃，攪拌速率調整為 200 rpm，加入 50℃ 的溫水，使反應溶液達 300 毫升，進行水解開環反應，反應時間 2 小時。
- (4) 反應完成後，反應槽降至室溫，此時有黃色固體沉澱。
- (5) 後續經過過濾所得固體產物，利用水和乙醇清洗及過濾，再置於 60℃ 烘箱乾燥 5 小時，可得最終產物 FOX-7。

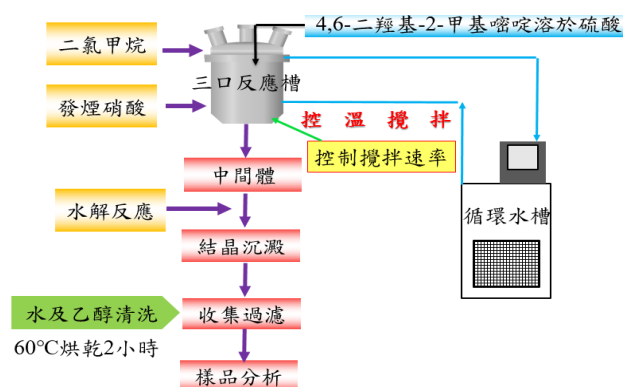


圖2. FOX-7合成實驗程序圖

2.3.4 合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶及 FOX-7 鑑定及特性分析

後續運用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)、液態核磁共振光譜儀 (NMR)、氣相層析質譜儀 (GC-MS) 及元素分析儀 (EA)，鑑定合成產物為 4,6-二羥基-二甲基嘧啶及 FOX-7，再利用微差掃描熱卡計 (DSC) 及真空安定性試驗 (VST) 設備，量測分析 FOX-7/TNT 混合炸藥的特性。

三、結果與討論

3.1 合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶的鑑定

以鹽酸乙脛及丙二酸二甲酯為原料合成 4,6-二羥基-二甲基嘧啶，其外觀為白色粉末如圖 3 所示，反應產物後續藉由 FTIR、NMR、GC-MS 及 EA 等儀器進行鑑定。



圖 3. 合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶

(1) FTIR 圖譜分析

合成產物之 FTIR 圖譜如圖 4 所示，經比對 4,6-二羥基-二甲基嘧啶標準品有相符的官能基，顯示合成產物為 4,6-二羥基-二甲基嘧啶。

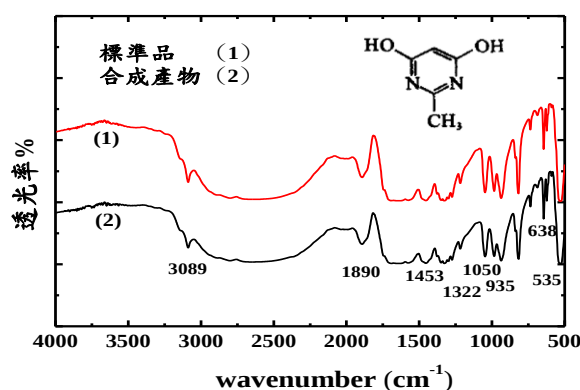


圖 4. 合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶 FTIR 圖譜

(2) (¹H、¹³C)-NMR 圖譜分析

將合成產物溶於二甲基亞砷-D6 (DMSO-D6)，利用液態核磁共振光譜儀 (NMR) 測定 (¹H-NMR、¹³C-NMR) 圖譜分析產物結構。¹H-NMR 圖譜如圖 5 所示，其吸收峰的化學位移在 $\delta=11.69-4.95$ ppm，經比對 4,6-二羥基-二甲基嘧啶標準品有相符的圖譜；另 ¹³C-NMR 圖譜如圖 6 所示，其吸收峰的化學位移在 $\delta=159.42-165.94$ ppm，而 $\delta=39$ ppm 則為溶劑 DMSO 碳分子結構的化學位移，經比對 4,6-二羥基-二甲基嘧啶標準品亦有相符的圖譜，結合 (¹H-NMR、¹³C-NMR) 圖譜分析，顯示合成產物為 4,6-二羥基-二甲基嘧啶。

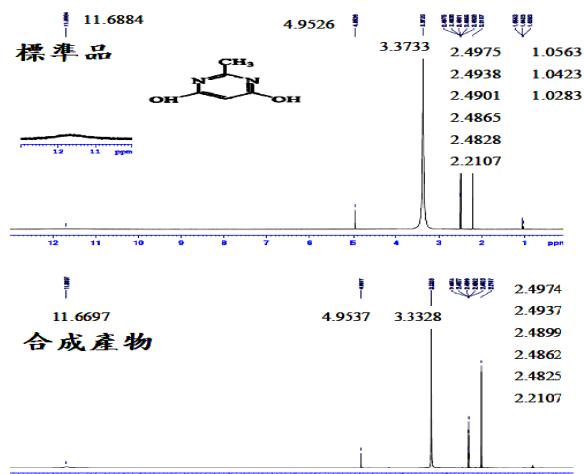


圖5. 合成產物4,6-二羥基-二甲基嘧啶¹H-NMR 圖譜

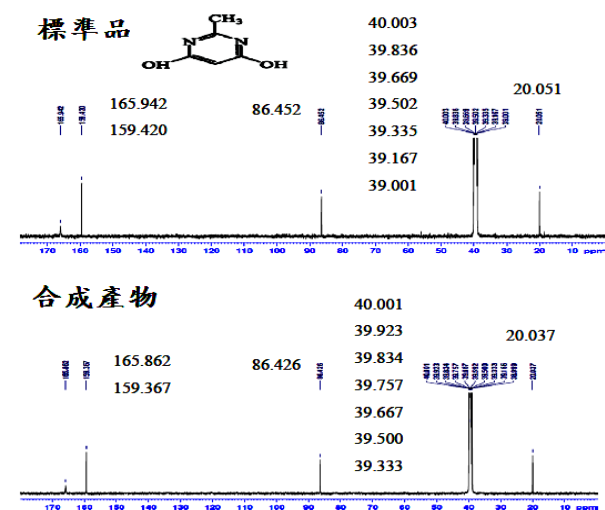


圖6. 合成產物4,6-二羥基-二甲基嘧啶¹³C-NMR 圖譜

(3) GC-MS 圖譜分析

合成產物之 GC-MS 圖譜如圖 7 所示，訊號峰 m/z 值為 126，顯示其分子量為 126 ($C_5H_6N_2O_2$)，經比對 4,6-二羥基-二甲基嘧啶標準品有相符的圖譜，顯示合成產物為 4,6-二羥基-二甲基嘧啶。

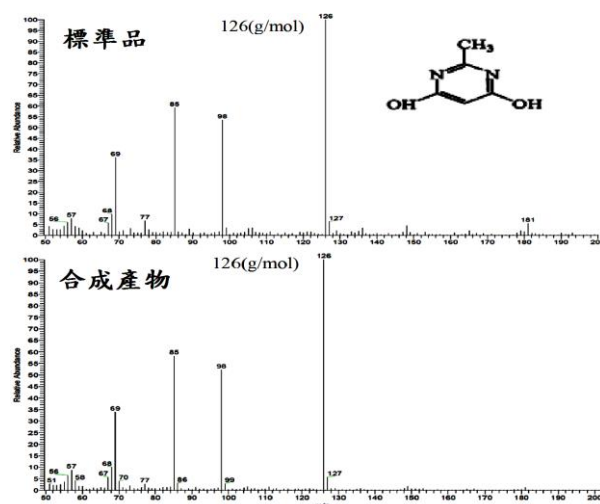


圖7. 合成產物4,6-二羥基-二甲基嘧啶之GC-MS 圖譜

(4) 元素分析

藉由元素分析儀(EA)分析合成產物之 C、H、N、O 元素的重量百分比，分析結果如表 3 所示，4,6-二羥基-二甲基嘧啶($C_5H_6N_2O_2$)各元素重量比率的理論值為 C: 47.58%、H: 4.76%、N: 22.20%、O: 25.46%，標準品及合成產物的檢測值相近，均與理論值相符，亦可佐證合成產物為 4,6-二羥基-二甲基嘧啶。

表 3. 合成產物元素分析表

分子式 $C_5H_6N_2O_2$				
區分	C%	H%	N%	O%
標準品	47.93	4.90	22.44	24.73
合成產物	47.52	4.88	22.49	25.13
理論值	47.58	4.76	22.20	25.46

3.2 合成產物 FOX-7 的鑑定

利用上述合成產物 4,6-二羥基-二甲基嘧啶為原料進行硝化-水解反應合成 FOX-7，其外觀為亮黃色粉末如圖 7 所示，反應產物後續藉由 FTIR、NMR、GC-MS 及 EA 等儀器進行鑑定。



圖 7. 合成產物 FOX-7

(1) FTIR 圖譜分析

合成產物之 FTIR 圖譜如圖 8 所示，各官能基鑑別如下：位於 3406 cm^{-1} 與 3295 cm^{-1} 的峯分別為 -NH_2 官能基的對稱伸縮震動和反對稱伸縮震動的特徵峰，位於 1335 cm^{-1} 與 1505 cm^{-1} 的峯為 -NO_2 官能基振動的特徵峰，而 1624 cm^{-1} 的峯則為 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵伸縮振動的特徵峰，經與文獻[26] FOX-7 吸收峰位置比對相符，合成產物同時具有硝基、胺基和 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵顯示合成產物為 FOX-7。

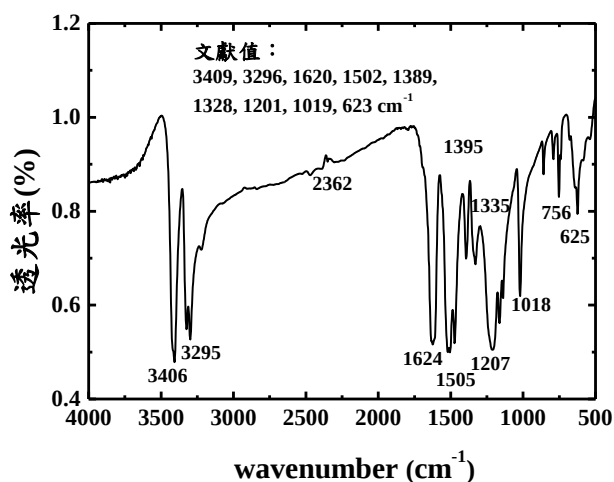


圖 8. 合成產物 FOX-7 之 FTIR 圖譜

(2) (^1H 、 ^{13}C)-NMR 圖譜分析

將合成產物溶於 $\text{DMSO-}d_6$ ，利用液態核磁共振光譜儀(NMR)測定(^1H -NMR、 ^{13}C -NMR)圖譜分析產物結構。 ^1H -NMR 圖譜如圖 9 所示，其吸收峰的化學位移在 $\delta=8.86\text{--}8.58\text{ ppm}$ ，與文獻[27]FOX-7 的吸收峰位置 $\delta=8.76\text{ ppm}$ (s, 4H)比對相符；另 ^{13}C -NMR 圖譜如圖 10 所示，其中化學位移 $\delta=128.02\text{ ppm}$ 為 C-NH_2 波峰帶碳分子結構的化學位移， $\delta=158.06\text{ ppm}$ 為 C-NO_2 波峰帶碳分子結構的化學位移，與文獻值 129.42 及 159.03 比對相符，而 $\delta=39\text{ ppm}$ 則為溶劑 DMSO 碳分子

結構的的化學位移，結合(^1H -NMR、 ^{13}C -NMR)圖譜分析，顯示合成產物為 FOX-7。

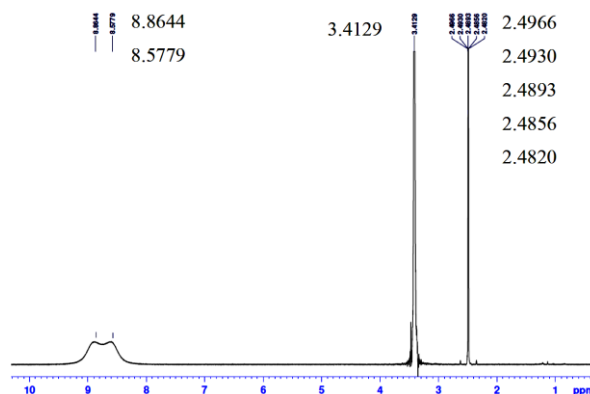


圖 9. 合成產物 FOX-7 之 ^1H -NMR 圖譜

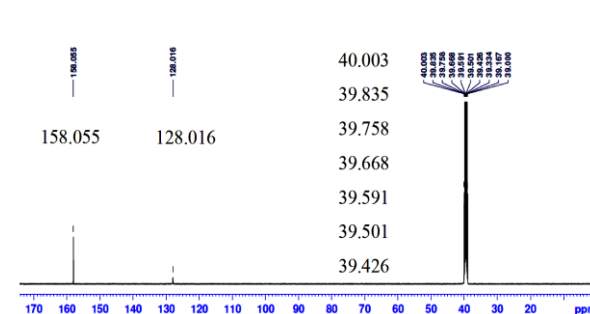


圖 10. 合成產物之 ^{13}C -NMR 圖譜

(3) GC-MS 圖譜分析

合成產物之 GC-MS 圖譜如圖 11 所示，訊號峰 m/z 值為 148 ，顯示其分子量為 148 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$)，經與文獻 FOX-7 的圖譜比對有相符的結構，顯示合成產物為 FOX-7。

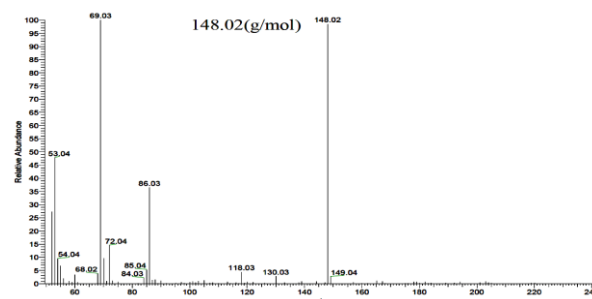


圖 11. 合成產物之 GC-MS 圖譜

(4) 元素分析

藉由元素分析儀(EA)分析合成產物之 C、H、N、O 元素的重量百分比，分析結果如表 4 所示，FOX-7 ($C_2H_4N_4O_4$)各元素重量比率的理論值為 C: 16.22%、H: 2.70%、N: 37.84%、O: 43.24%，合成產物檢測值為 C: 16.30%、H: 2.66%、N: 37.58%、O: 43.46%，實驗量測值與理論值相符，亦可佐證合成產物為 FOX-7。

表 4. 合成產物元素分析表

分子式 $C_2H_4N_4O_4$				
區分	C%	H%	N%	O%
合成產物	16.30	2.66	37.58	43.46
理論值	16.22	2.70	37.84	43.24

3.3 田口實驗規劃分析

FOX-7 合成依田口法規劃的 9 組實驗條件分別完成 3 次實驗，實驗結果取平均值列於表 5，其中以第 A3 組實驗條件(反應時間 2 小時、反應溫度 15°C、原料/硝酸莫耳比 1:4 及硝酸/硫酸體積比 1:3)所得 FOX-7 的產率 72.9% 最高。

表 5. FOX-7 合成實驗結果

實驗編號	A 反應時間 (hour)	B 反應溫度 (°C)	C 原料/硝 酸莫耳比	D 硝酸/硫 酸體積比	產率 (%)
A1	2	5	1:2	1:2	25.2
A2	2	10	1:3	1:2.5	47.0
A3	2	15	1:4	1:3	72.9
A4	3	5	1:3	1:3	41.2
A5	3	10	1:4	1:2	59.1
A6	3	15	1:2	1:2.5	12.6
A7	4	5	1:4	1:2.5	68.5
A8	4	10	1:2	1:3	29.0
A9	4	15	1:3	1:2	46.5

實驗數據經由田口法分析轉換為 S/N 值，可獲得每個控制因子在不同水準下的產率如表 6 所示，四個控制因子反應時間(A)、反應溫度(B)、原料/硝酸莫耳比(C)及硝酸/硫酸體積比(D)的差值分別為 10.8%、1.1%、44.5%及 4.9%，因此可知各控制因子對反應產率的影響程度為原料/硝酸莫耳比>反應時間>硝酸/硫酸體積比>反應溫度，控制因子個別對產率的影響趨勢則如圖 12 所示，其中每個控制因子的產率最大值即為最佳條件，再將四個控制因子的最佳條件加以組合為 A1B2C3D3 即為最佳實驗條件(反應時間 2 小時、反應溫度 10°C，原料/硝酸莫耳比 1:4，硝酸/硫酸體積比 1:3)。

表 6. FOX-7 產率 S/N 值分析 (單位：%)

水準	控制因子			
	A 反應時間 (hour)	B 反應溫度 (°C)	C 原料/硝 酸莫耳比	D 硝酸/硫 酸體積比
1	48.4	45.0	22.3	43.6
2	37.6	45.1	45.0	42.8
3	48.0	44.0	66.8	47.7
Range	10.8	1.1	44.5	4.9
Rank	2	4	1	3

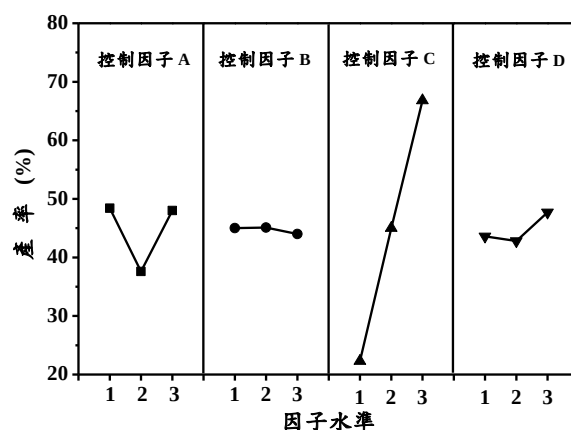


圖 12. 控制因子對產率影響趨勢圖

為了確認田口實驗規劃的準確性必須實施驗證性實驗，以最佳實驗參數組合條件 A1B2C3D3

進行三組平行實驗，實驗條件及結果如表 7 所示，實驗結果顯示在此最佳實驗參數組合條件下，FOX-7 合成的平均產率為 74.4% 大於原口實驗規劃的 9 組實驗條件。因此，田口實驗規劃法分析所得的最佳實驗參數組合條件得到驗證。

表 7. FOX-7 合成驗證性實驗條件及結果

實驗編號	A 反應時間 (hour)	B 反應溫度 (°C)	C 原料/硝酸 莫耳比	D 硝酸/硫酸 體積比	產率 (%)
B1					75.6
B2	2	10	1:4	1:3	74.1
B3					74.0
平均					74.4

3.4 合成產物 FOX-7 熱化學特性分析

量取合成產物 FOX-7 約 1 mg 放入密閉式鉗鍋，安置於微差掃描熱卡計，分別以升溫速率 1、2、5、10 °C/min 進行熱化學特性分析，DSC 圖譜如圖 13 所示，在 250-265°C 之間有一個放熱峰，此為 FOX-7 的分解溫度，再經由 Kissinger 方法[28]計算 FOX-7 活化能約為 370.7 kJ/mol，如圖 13 所示。

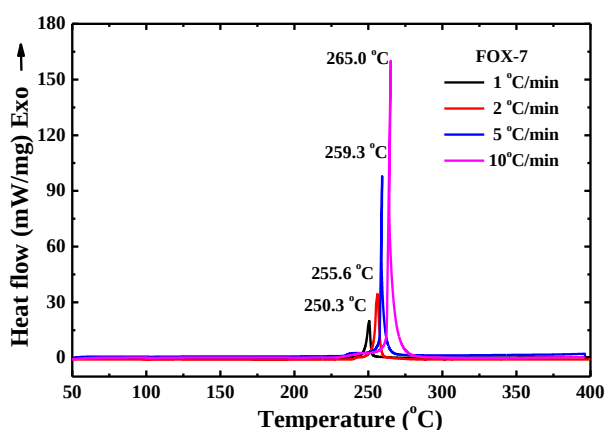


圖 13. FOX-7 的 DSC 圖譜

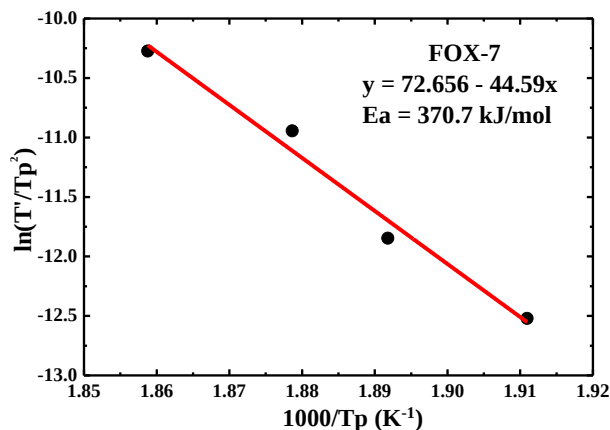


圖 14. FOX-7 升溫速率與尖峰溫度關係圖

3.5 FOX-7/TNT 混合炸藥相容性分析

將合成產物 FOX-7 與 TNT 依不同重量比率 (20/80、40/60、60/40、80/20wt%) 混融成 FOX-7/TNT 混合炸藥，再依真空安定性評估標準 [29]，將 FOX-7、TNT 及四組不同重量比率的 FOX-7/TNT 混合炸藥分別取樣 1 公克，置入真空安定性試驗設備的反應器內，加熱至 100°C 並抽真空至 5mmHg 以下，再置於恆溫加熱槽在 100°C 的條件下維持 40 小時，觀察並計錄壓力變化，實驗結果如圖 15 所示，後續藉由理想氣體方程式，計算在常壓下氣體體積的釋放量，如表 8 所示，實驗結果發現不同重量比率 FOX-7/TNT 的混合炸藥所釋放之氣體體積均符合 0.6ml/g 以下之相容性標準，顯示 FOX-7 與 TNT 相容性良好，長期儲存不易變質。

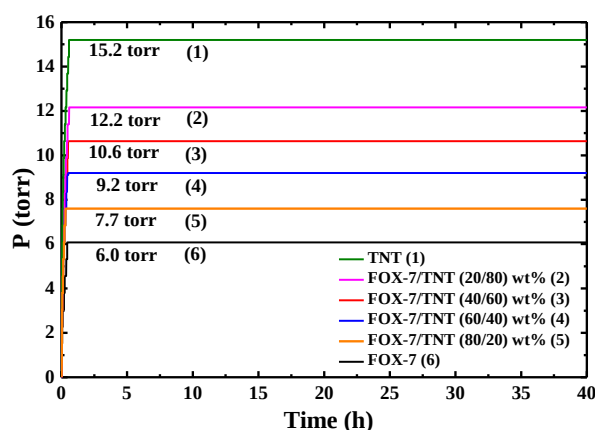


圖 15. 不同重量比率 FOX-7/TNT 混合炸藥相容性試驗壓力變化圖

表 8. 不同重量比率 FOX-7/TNT 混合炸藥相容性試驗釋放體積

FOX-7/TNT 重量比率	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20	100/0
產生體積 (ml/g)	0.38	0.36	0.31	0.25	0.22	0.16

四、結論

本研究先以鹽酸乙脛及丙二酸二甲酯合成 4,6-二羥基-2-甲基嘧啶，再進行硝化及水解反應合成 FOX-7，並對合成產物進行鑑定確認，後續利用田口實驗設計法探討最適合成參數；此外，另對 FOX-7/TNT 混合炸藥進行相容性分析，得到下列結論：

- (1) 兩組合成實驗所得產物，經由 FTIR、(¹H、¹³C)-NMR、GC-MS 及 EA 等儀器分析鑑定，確認為 4,6-二羥基-2-甲基嘧啶及 FOX-7。
- (2) 經由田口實驗設計法分析，FOX-7 的最適合成參數為反應時間 2 小時、反應溫度 10℃，原料/硝酸莫耳比 1:4，硝酸/硫酸體積比 1:3，可得 FOX-7 的最大產率為 74.4%。
- (3) 熱分析實驗顯示 FOX-7 的分解溫度約在 250-265℃ 之間，其活化能約為 370.7 kJ/mol。
- (4) FOX-7/TNT 混合炸藥在不同重量比率條件下進行相容性實驗，顯示 FOX-7 與 TNT 相容性良好，長期儲存不易變質。

致 謝

本研究承蒙軍備局生產製造中心第 205 廠提供火炸藥樣品使研究得以順利完成，特此致謝。

參考文獻

- [1] MIL-STD-2105D, Department of defense test method standard: Hazard Assessment Tests For Non-Nuclear Munitions, United States Department of Defense, 2011.
- [2] NATO-STANAG 4439, Policy for Introduction and Assessment of Insensitive Munitions (IM), North Atlantic Treaty Organization, 2010.
- [3] 賴耀祥，黃寶將，”鈍感化含能材料的發展”，火藥技術，第 29 卷，第 1 期，第 1-8 頁，2014。
- [4] 高飛，劉俊學，侯曠怡，”鈍感彈藥評估標準發展與試驗應用”，四川兵工學報，第 34 卷，第 8 期，第 40-42 頁，2013。
- [5] Yu, Z., Sun, Q., Xu, K. Z., Song J. R., Zhao,

- F.Q., “Review on the Reactivity of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7),” Propellants, Explosive, Pyrotechnics, Vol. 41, No. 1, pp. 35-52, 2016.
- [6] Löchert, I. J., FOX-7 - A New Insensitive Explosive, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2011.
- [7] Latypov, N. V., Bergman, J., Langlet, A., Wellmar, U., Bemm, U., “Synthesis and Reactions of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene,” Tetrahedron, Vol. 54, No. 38, pp. 11525-11536, 1998.
- [8] 蔡華強，舒遠傑，徐衛飛，田野，曾貴玉，程碧波，”1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成和表徵”，化學研究與應用，第 16 卷，第 2 期，第 264-265 頁，2004。
- [9] 周誠，周彥水，黃新萍，王希傑，”1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成和性能”，火炸藥學報，第 28 卷，第 2 期，第 65-67 頁，2005。
- [10] 蔡華強，舒遠傑，黃輝，程碧波，”2-(二硝基亞甲基)-4,5-咪唑烷二酮與甲醇的反應研究”，有機化學，第 25 卷，第 1 期，第 90-95 頁，2005。
- [11] 蔡華強，舒遠傑，程碧波，”合成 FOX-7 方法的改進”，應用化學，第 22 卷，第 1 期，第 95-98 頁，2005。
- [12] Latypov, N. V., Langlet, A., Stockholm, Wellmar, U., “Chemical compound suitable for use as an explosive, Intermediate and Method for preparing the compound,” United States of America Patent, No: 6312538, 2001.
- [13] 周誠，李祥志，王伯週，周彥水，霍歡，”FOX-7 高安全性合成研究”，化學推進劑與高分子材料，第 5 期，第 56-58 頁，2015。
- [14] Astrat'ev, A. A., Dashko, D. V., Mershin, A. Y., Stepanov, A. I., Urazgil'deev, N. A., “Some specific features of acid nitration of 2-Substituted 4,6-Dihydroxypyrimidines,” Russian Journal of Organic Chemistry, Vol. 37, No. 5, pp. 729-733, 2001.
- [15] Chung, K. H., Goh, E. M., Cho, J. R., “Synthetic modification and scale-up process for 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene(FOX-7),” 36th International Annual Conference ICT, 52/1-52/13, 2005.
- [16] Chylek Z., Cudziło S., Błądek J., Pietrzyk S., “Optimization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene synthesis,” New Trends in Research of Energetic Materials, 8th International Seminar NTREM, pp. 211-216, 2005.
- [17] Ostmark, H., Bergman, H., Bemn U.,

- “2,2-dinitroethene-1,1-diamine (FOX-7) – properties, analysis and scale-up,” 32th International Annual Conference ICT, pp. 26.1-26.21, 2001.
- [18] 蔡華強，舒遠傑，程碧波，“2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的製備”，含能材料，第12卷，增刊，第69-72頁，2004。
- [19] 王錫杰，周誠，王伯週，張志忠，何霞雲，“高收率合成 DADE 的新方法”，火炸藥學報，第28卷，第1期，第61-62頁，2005。
- [20] 丁厚錡，葉志文，呂春緒，“有機酸優化 FOX-7 的合成”，含能材料，第20卷，第1期，第1-4頁，2012。
- [21] Latypov, N. V., Johansson, M., Holmgren, E., “On the Synthesis of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine,” Organic Process Research & Development, Vol. 11, No. 1, pp 56-59, 2007.
- [22] 程碧波，聶福德，李海波，“新法合成 FOX-7”，中國工程物理研究院，第308-309，2004。
- [23] 蔡華強，舒遠杰，黃輝，程碧波等，“2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的合成和反應”，有機化學，第25卷，第6期，第705-711頁，2005。
- [24] Goh, E.M., Kim J. S., “Method for preparation of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene,” United States of America Patent, No: 8415503, 2013.
- [25] 張東，“一種 4,6-二羥基-二甲基嘧啶的合成方法”，中國專利編號 CN102399196，2012。
- [26] Viswanath, D. S., Ghosh, T. K., Boddu, V. M., Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties, Springer, 2017.
- [27] 付秋菠，舒遠傑，黃奕剛，周向葛，張允湘，“1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成與性能研究”，有機化學，第26卷，第10期，第1409-1413頁，2006。
- [28] Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, Poston, pp. 188, 198-199, 2010。
- [29] 張衛東，“火工品藥劑相容性(VST)新評價標準”，火工品，第三期，第19-22頁，1994。

附 錄

附錄表 1. 本研究與相關文獻合成方法優缺點比較表

研究學者	合成步驟	優缺點	產率
1998 年 Latypov 等人[7]	以 2-甲基咪唑(2-Methylimidazole)為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-(二硝基亞甲基)-4,5-咪唑烷二酮(2-(Dinitromethylene)-4,5-imidazolidinedione)，再經由水解反應生成 FOX-7。	中間體為高敏感度含能材料，熱穩定性差，導致 FOX-7 的合成總產率偏低。	13%
2001 年 Latypov 等人[12]	以鹽酸乙脒(Acetamidine hydrochloride)及乙酸二乙酯(Diethyl ethaneioate)為原料，先加入甲醇鈉(Sodium methoxide)溶液產生縮和反應生成 2-甲氧基-2-甲基-4,5-咪唑烷二酮(2-Methoxy-2-methyl-4,5- imidazolidinedione)，再藉由硝硫混酸進行硝化反應生成 2-(二硝基亞甲基)-4,5-咪唑烷二酮，最後經由水解反應生成 FOX-7。	反應路徑及時間增加，不利於工業生產。	35%
2001 年 Astrat'ev 等人[14]	以 2-甲基嘧啶-4,6-二酮(2-Methylpyrimidine-4,6-dione)為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-二硝基亞甲基-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮(2-Dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione)，再經由水解反應生成 FOX-7。	原料 2-甲基嘧啶-4,6-二酮生產量少成本高，且硝化程序放熱劇烈極易失控，嚴控反應溫度導致反應時間增加。	75%

2007 年 Latypov 等人[21]	以 4,6- 二 羥 基 - 二 甲 基 嘓 啶 (4,6-Dihydroxy-dimethylpyrimidine) 為原料，藉由硝硫混酸進行硝化反應生成中間體 2-二硝基亞甲基-5,5-二硝基嘓啶-4,6- 二 酮 (2-Dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione)，再經由水解反應生成 FOX-7。	化學反應緩和，溫度控制範圍較大，產品純度高，可連續式生產且產率高，惟其原料 4,6-二羥基-二甲基嘓啶價格昂貴，不適工業大量生產。	75.6%
本研究	先利用鹽酸乙脒(Acetamidine hydrochloride)及丙二酸二甲酯 (Dimethyl malonate) 為原料，加入甲醇鈉 (Sodium methoxide) 的鹼液環境進行縮和反應，生成 4,6-二羥基-二甲基嘓啶，再進行硝化及水解反應合成 FOX-7。	化學反應緩和，產品的產率及純度高，原料成本較低，適合工業大量生產。	74.4%