

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.04.004

1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环 [4.4.0]癸烷合成工艺的改进*

丁 峰 陆婷婷 张丽洁 汪 伟 姬月萍

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了改进 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷(TNAD)的合成方法,以 1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷(THAD)为原料,经成盐、硝化两步反应合成出了 TNAD,反应总收率为 90%,纯度为 98.7%。采用红外光谱、核磁共振氢谱及元素分析对产品结构进行了表征。考察了硝化体系、物料比、反应温度、反应时间对硝化反应的影响,确定了最佳的反应条件: $n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(98\% \text{HNO}_3) : n(\text{AC}_2\text{O}) = 1 : 24 : 15$,反应温度为 25 ℃,反应时间为 2 h。

[关键词] 有机化学;TNAD;成盐;硝化; $\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$

[分类号] TJ55

引言

随着战略与战术武器的发展,对高能量密度化合物(HEDC)的能量提出了更高要求^[1]。硝胺类 HEDC 是目前研究报道最为广泛的一类化合物,相对于黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等单环硝胺化合物,多环硝胺具有相对分子质量大、晶体密度高等优点,在火炸药配方中具有良好的应用前景^[2]。其中,1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷(TNAD)是多环硝胺的典型代表^[3]。

TNAD 密度较高(1.81 ~ 1.82 g/cm³),热稳定性良好(分解温度为 236 ℃),撞击感度较低(特性落高 H_{50} 为 35 cm,质量 2.5 kg)^[4],故潜在应用价值较大,有望成为发射药及固体推进剂组分的理想材料。自首次合成后,一直是国内外含能材料研究领域关注的焦点^[5]。Willer 等^[4]以 1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷(THAD)为原料,经亚硝化、硝化、再硝化 3 步反应合成出产物,该法反应条件苛刻、反应总收率太低(55%)。李志平等^[6]使用硝酸(HNO_3)/醋酐(AC_2O)为硝化剂,采用一步法将 THAD 硝化成产物 TNAD,但收率不高(80%),未给出产物的纯度。

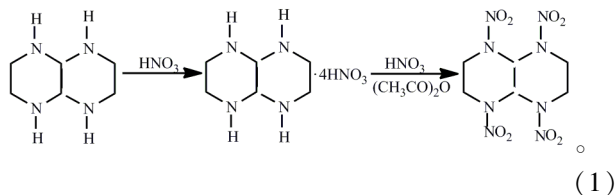
本研究中,对上述的合成方法进行了改进,以 THAD 为原料,先将其转化为相应的收率较高的硝酸盐,然后再使用 $\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$ 体系硝化合成

TNAD。本方法具有副反应少、产品的收率和纯度均较高等优点。

1 试验部分

1.1 合成路线

设计了一条 TNAD 的合成路线,如式(1)。



1.2 试剂与仪器

试剂:THAD,化学纯,纯度 95%;稀硝酸(质量分数 60% ~ 70%),工业品;醋酐(AC_2O),分析纯;浓硝酸(质量分数 98%),工业品。

仪器:Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;Avance AV500 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司;Vario EL 型元素分析仪,德国 Anlysis 公司;LC-2010A HT 型液相色谱仪,日本岛津公司。

1.3 合成试验

1.3.1 1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷硝酸盐(THAD · $n\text{HNO}_3$)的合成

将质量分数 60% ~ 70% 的稀硝酸 50 mL 加入到反应瓶中,温度为 0 ℃,搅拌下分批加入 THAD 5.0 g,当原料完全加入后,继续搅拌 1 h,过滤,得到

* 收稿日期:2016-03-01

作者简介:丁峰(1982-),男,工程师,主要从事功能材料的合成研究。E-mail:m-top@163.com

通信作者:张丽洁(1963-),女,副研究员,主要从事功能材料及精细化工研究。E-mail:cui_zhe@163.com

THAD. $n\text{HNO}_3$, 收率为 99.43%, 纯度 98.4%。

将制备的化合物进行元素分析。实测值: N, 28.35; C, 18.38; H, 4.809。计算值: N, 28.43; C, 18.27; H, 4.57。与计算值基本吻合, 判断 $n=4$ 。

1.3.2 TNAD 的合成

将 AC_2O 50 mL 加入到反应瓶中, 温度为 5℃, 加入 THAD. 4HNO_3 13.8 g, 温度 5℃, 滴加 98% 的浓硝酸 36 mL; 滴加完毕后, 在反应温度为 25℃ 继续反应 2 h 后, 反应液倒入 90 g 冰水中, 过滤、洗涤、干燥, 得到 TNAD, 收率为 91.34%, 纯度 98.7%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 500 MHz) δ : 4.36~4.38 (m, 4H), 4.56~4.58 (m, 4H), 6.51 (s, 2H); IR (KBr, cm^{-1}): 3 049 (w), 2 982 (w), 1 556 (s), 1 463 (m), 1 279 (s), 1 063 (m), 1 018 (m), 852 (w), 752 (m); MS (m/z): 322; 元素分析, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_8$; 实测值: C, 22.36; H, 3.11; N, 34.78; 计算值: C, 22.40; H, 3.07; N, 34.28^[5]。

2 结果与讨论

2.1 THAD. 4HNO_3 的合成优化

为了防止原料 THAD 的氨基被氧化, 尝试先用 60%~70% 的稀硝酸将其成盐, 对氨基进行保护, 然后再进行硝化反应, 其中, 稀硝酸的加入量对 TNAD 收率的影响如表 1 所示。

表 1 稀硝酸用量对 TNAD 收率的影响
Tab. 1 Effect of dilute nitric acid (60% - 70%) volume on the yield of TNAD

序号	$n(\text{THAD}) : n(\text{HNO}_3)$	收率/%
1 [#]	1 : 15	85.18
2 [#]	1 : 18	93.79
3 [#]	1 : 20	99.43
4 [#]	1 : 22	99.63

由表 1 可以看出, 当稀硝酸的加入量较低时, 终产物 TNAD 的收率也较低, 这是由于稀硝酸加入量太少, 不能使 THAD 的氨基完全成盐, 从而影响了 TNAD 的收率。当稀硝酸的加入量达到 50 mL 时, TNAD 的收率最大。继续增加稀硝酸的加入量, 收率无太大变化。98% 的浓硝酸也曾尝试用于反应中, 但由于其硝化能力过强, 导致反应物发生开环等副反应, 从而降低了 TNAD 的收率。因此, 适宜的物料比为 $n(\text{THAD}) : n(60\% \sim 70\% \text{HNO}_3) = 1 : 20$ 。

2.2 TNAD 的合成优化

2.2.1 反应硝化体系的选择

以 THAD. 4HNO_3 为底物, 25℃ 下反应 2 h, 采

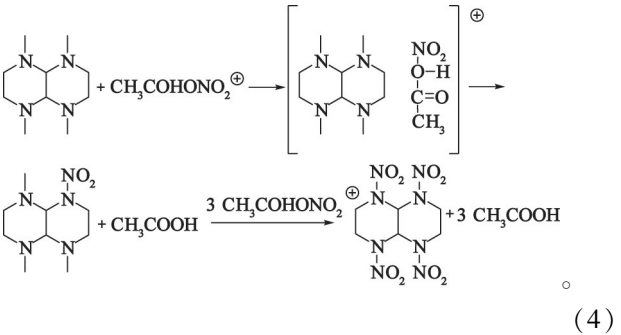
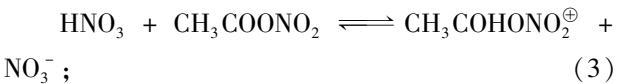
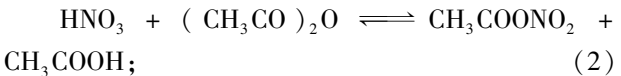
用了 $\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、100% HNO_3 3 种硝化体系进行硝化反应, 反应结果列于表 2。

表 2 硝化体系对 TNAD 收率的影响
Tab. 2 Effect of nitrating system on the yield of TNAD

序号	硝化体系	收率/%
1 [#]	$\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$	91.34
2 [#]	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	0
3 [#]	100% HNO_3	0

从表 2 可以看出: 采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 100% HNO_3 为硝化剂时, 均不能得到产物 TNAD。这是由于 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 100% HNO_3 的硝化能力太强, 导致硝化反应的同时, 伴随着 C—N 键的断裂, 发生了开环副反应, 所以未得到产物。

选择 $\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$ 作为硝化体系, 通过 AC_2O 调节硝化体系的酸度, 使该硝化体系具有一定的硝化能力, 又不使其硝化能力过于强, 反应条件趋于缓和, 减少过度硝化所产生的副产物。硝化机理如式 (2)~式 (4)。



2.2.2 浓硝酸用量对 TNAD 收率的影响

以 THAD. 4HNO_3 为底物, 固定硝化剂中 AC_2O 的用量 50 mL, 25℃ 下反应 2 h, 改变浓硝酸 (质量分数为 98%) 用量, 考察反应物与 THAD. 4HNO_3 料比对反应收率的影响, 具体结果见表 3。

由表 3 可以看出, 随着浓硝酸与原料摩尔比的升高, 产物 TNAD 的收率也随之提高, 当浓硝酸与原料摩尔比达到 24 : 1 时, TNAD 的收率达到最大值。继续增加浓硝酸与原料的摩尔比, 收率急速下降。这是由于 THAD 在酸度很强的浓硝酸中不稳定, 会通过质子加成而分解 (硝解), 所以浓硝酸的加入量过大^[6-7], 导致了体系的硝化强度过强, 引起了副反

表 3 浓硝酸用量对 TNAD 收率的影响
Tab.3 Effect of concentrated nitric acid (98%)
volume on the yield of TNAD

序号	$n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(\text{HNO}_3)$	收率/%
1 [#]	1 : 15	84.19
2 [#]	1 : 20	88.63
3 [#]	1 : 24	91.34
4 [#]	1 : 33	86.22

应的发生,降低了 TNAD 的产率。因此,适宜的物料比为 $n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(98\% \text{HNO}_3) = 1 : 24$ 。

2.2.3 AC₂O 用量对 TNAD 收率的影响

以 THAD·4HNO₃ 为底物,固定硝化剂中浓硝酸的用量 36 mL,25 ℃ 下反应 2 h,改变 AC₂O 用量,考察了反应物与 THAD·4HNO₃ 料比对反应收率的影响,具体结果见表 4。

表 4 AC₂O 用量对 TNAD 收率的影响
Tab.4 Effect of acetic anhydride
on the yield of TNAD

序号	$n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(\text{AC}_2\text{O})$	收率/%
1 [#]	1 : 10	80.56
2 [#]	1 : 13	84.33
3 [#]	1 : 15	91.34
4 [#]	1 : 17	85.28

由表 4 可以看出,在反应中,AC₂O 的主要用途是调节体系硝化强度和反应酸度,因为对于胺类的 N—硝化,选用酸度较低的 HNO₃/AC₂O 硝化剂可以有效地抑制质子加成和氧化等副反应的发生,使硝化反应顺利进行^[6,8]。表 4 中,随着 AC₂O 与 THAD·4HNO₃ 摩尔比的升高,产物 TNAD 的收率也随之提高,当 AC₂O 与原料摩尔比达到 15 : 1 时, TNAD 的收率达到最大值。继续增加 AC₂O 与原料的摩尔比,收率急速下降,导致此现象的主要原因是 AC₂O 加入量过多,降低了体系的硝化强度,进一步降低了 TNAD 的收率。因此,适宜的物料比为 $n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(\text{AC}_2\text{O}) = 1 : 15$ 。

2.2.4 反应时间和温度对 TNAD 收率的影响

以 THAD·4HNO₃ 为底物,固定硝化剂中浓硝酸用量 36 mL、AC₂O 的用量为 50 mL,考察了反应时间和反应温度对收率的影响,具体结果见图 1。

由图 1 可以看出,在本研究的范围内,随着反应时间和反应温度的延长,收率均相应增加,当反应时间为 2 h,反应温度到 25 ℃ 时,产品的收率最大。继

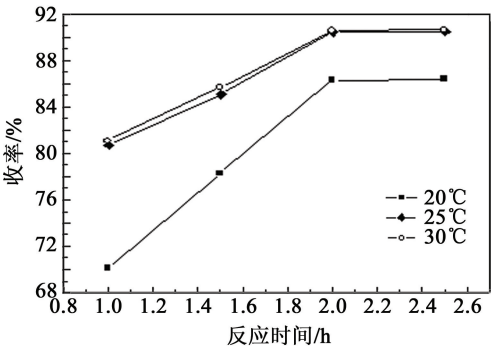


图 1 反应时间和反应温度对收率的影响
Fig.1 Effect of reaction temperature and
reaction time on the yield of TNAD

续延长反应时间或温度,收率无明显增加。最终选择 2 h 为最佳反应时间,25 ℃ 为最佳反应温度。

3 结论

1) 以 THAD 为原料,经过硝酸成盐、HNO₃/AC₂O 硝化两步反应得到 TNAD,总收率 ≥ 90%,纯度 ≥ 98%。

2) 成盐反应最佳条件为 $n(\text{THAD}) : n(60\% \sim 70\% \text{HNO}_3) = 1 : 20$ 。硝化反应的最佳条件为: HNO₃/AC₂O 为硝化剂, $n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(98\% \text{HNO}_3) : n(\text{AC}_2\text{O}) = 1 : 24 : 15$,加料温度 ≤ 5 ℃,硝化温度 25 ℃,反应时间 2 h。

参 考 文 献

[1] 严启龙. 新型固体推进剂在未来国防的作用及其发展趋势[J]. 国防技术基础,2007(3):55-58.

[2] 严启龙,李笑江,王晗,等. 四硝基并哌嗪的研究进展及在推进剂中的应用前景[J]. 飞航导弹,2007(9):52-55.

[3] 刘敏宪,陈成,洪耀勋,等. 高能分子 TNAD 之衍生物预测及其性能分析之理论研究[J]. 化学,2004,62(2):315-324.

LIU M X,CHENG C,HONG Y S,et al. Theoretical study on the detonation properties of energetic TNAD derivatives [J]. Chemistry,2004,62(2):315-324.

[4] WILLER R L. Synthesis and characterization of high energy compounds. I. trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD) [J]. Propellants, Ecplosives, Pyrotechnics, 1983, 8(3): 65-69.

[5] 严启龙,李笑江,廖林泉,等. 四硝基并哌嗪(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估[J]. 含能材料,2008,16(3):309-314.

YAN Q L, LI X J, LIAO L Q, et al. Conpatibility of trans-1, 4, 5, 8-tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadacalin (TNAD) with some propellant components evaluated by DSC method [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2008,16(3):309-314.

- [6] 李志平,魏运洋,吕春绪,等. 二并呋喃的合成与硝化研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版),1997,21(3):245-248.
- LI Z P, WEI Y Y, LÜ C X, et al. Study on the synthesis and nitration of tetraazadecalin[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology(Science and Technology),1997,21(3):245-248.
- [7] 蔡春,吕春绪. 五氧化二氮硝解合成 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环[4.4.0]癸烷[J]. 火炸药学报,2005,28(2):50-51.
- CAI C, LÜ C X. Nitrolysis with nitrogen peroxide for synthesis of 1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazabicyclo[4.4.0] decalin[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2005,28(2):50-51.
- [8] 蔡春,吕春绪. 1,4,6,9-四硝基-1,4,6,9-四氮杂双环[4.4.0]癸烷的合成新方法[J]. 火炸药学报,1999,22(1):17-18.
- CAI C, LÜ C X. A new method for the synthesis of 1,4,6,9-tetranitro-1,4,6,9-tetraazabicyclo[4.4.0] decane[J]. Chinese Journal of explosives & propellants,1999,22(1):17-18

Improved Synthesis Technology of 1,4,5,8-Tetranitro-1,4,5,8-Tetraazabicyclo[4.4.0] Decalin

DING Feng, LU Tingting, ZHANG Lijie, WANG Wei, JI Yueping

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

[ABSTRACT] A new method for the synthesis of 1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazabicyclo[4.4.0]decalin (TNAD) was studied. This compound was prepared from the raw material 1,4,5,8-tetraazabicyclo[4.4.0]decalin (THAD) via salt-forming reaction and nitrolysis. The total yield could reach as high as 90%, and the purity is 98.7%. Structure of the product was characterized by IR, ¹H NMR and elemental analysis. The effects of nitrification system, reactant ratio, reaction temperature and reaction time on the yield have been investigated. Results show that the optimum reaction conditions of the reaction are determined as: $n(\text{THAD} \cdot 4\text{HNO}_3) : n(98\% \text{HNO}_3) : n(\text{AC}_2\text{O}) = 1 : 24 : 15$. Meanwhile, the best reaction temperature is 25 °C and the best reaction time is 2 h.

[KEYWORDS] organic chemistry; 1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazabicyclo[4.4.0]decalin (TNAD); salt-forming reaction; nitrolysis; $\text{HNO}_3/\text{AC}_2\text{O}$

(上接第 17 页)

LIU W H. Research on the effect of black blade on internal flow field of centrifugal pump[D]. Hefei: Hefei University of Technology,2012.

- [12] 房玉强. 基于微流控芯片的微混合技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2012.

FANG Y Q. Analysis of mixing technique based on microfluidic chip[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2012.

- [13] 王建. 化学芯片的喷墨快速成型技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2006.

Jet Flow Simulation of CL-20 Energetic Ink

YAO Yilong^①, WANG Jing^②, WU Lizhi^①, CHENG Bo^①, SHEN Ruiqi^①, YE Yinghua^①, HU Yan^①, ZHU Peng^①, ZHANG Wei^①

^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②Honglin Detective & Control Co., Ltd., Hubei Sanjiang Space (Hubei Xiaogan, 432100)

[ABSTRACT] CL-20 energetic ink basing on direct writing technology was applied for micro-charge of the micro-detonation sequence of MEMS micro-initiators. Direct writing of CL-20 energetic ink is the ink flow driven by nozzle pressure and rapid solidification. Direct writing pressure, needle diameter and ink viscosity had great influence on this process. In order to study the effect of these influence factors on jet velocity of CL-20 energetic ink, a simulation model of direct writing jet of CL-20 energetic ink was set up. Fluent, a numerical simulation software was applied to simulate the change of ink jet velocity under the different pressure, needle diameter and ink viscosity. Simulation results show that the fluid velocity in nozzle increased proportionally when the pressure rose. Moreover, the ink viscosity increased while the velocity fell and its range decreased. With the increase of nozzle diameter, the ink velocity rose and its range augmented.

[KEYWORDS] energetic ink; direct writing; MEMS micro-initiators; micro-charge; jet velocity