

文章编号: 1006-9941(2001)03-0097-03

ADN 的合成研究(II)

张志忠, 王伯周, 朱春华, 石尊常, 贾月梅

(西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 介绍了用丙烯腈合成二硝酰胺铵(ADN)的方法, 探讨了硝化反应机理及最佳的反应条件。

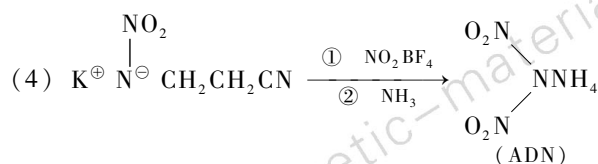
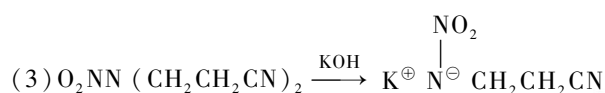
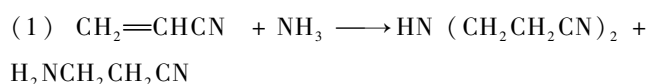
关键词: 二硝酰胺铵(ADN); 反应机理; 合成
中图分类号: 0623.738

文献标识码: A

1 引言

我们曾在文献[1]中报道了利用氨基丙腈合成二硝酰胺铵(ADN)的方法。丙烯腈与氨反应生成两种主要产物—丙腈胺和二丙腈胺。本方法以丙烯腈为起始原料, 利用二丙腈胺合成 ADN。该法的特点是氨基不需保护, 仲胺直接硝化, 脱丙腈基, 二次硝化后氨解合成 ADN。该法合成步骤较少, 较文献[1]所述方法的总收率有所提高。

2 反应原理



3 实验部分

3.1 仪器与试剂

仪器: FX-90Q 核磁共振仪, 60SXR-FTIR 红外分

光光度仪, PE-2400 型元素分析仪, 上海光学仪器厂 641689 显微镜温台。

试剂: 硝酞四氯化硼, 参照文献[2]所述方法制备, 其它试剂均为化学纯。

3.2 丙腈胺和二丙腈胺的制备

4 200 ml 氨水(66.7 mol), 冷至 10 °C, 滴加 750 ml 丙烯腈(11.5 mol), 2 h 后滴加完毕, 再搅拌 2 h, 反应液放置过夜, 减压蒸馏反应液, 用水泵抽真空, 在 40 °C 左右蒸出水 and 过量的氨, 再升温, 在 0.095 MPa 真空度下收集 100 ~ 140 °C 丙腈胺馏分, 最后收集 200 ~ 230 °C 二丙腈胺馏分, 得丙腈胺 370 g, 收率 24%, 折光率 $n_D^{20} = 1.49$; 得二丙腈胺 850 g, 收率 63%, 折光率 $n_D^{20} = 1.4617$ 。

3.3 N-硝基-β,β'-二丙腈胺制备^[3]

将 70 ml 新蒸硝酸倒入四口瓶中, 用冰-水浴冷至 5 °C 以下, 搅拌下滴加 150 g(1.22 mol)β,β'-二丙腈胺, 然后滴加 160 ml 醋酐并分批加入 5 ml 盐酸, 加料完毕, 升温至 30 °C 继续反应 2 h, 然后将硝化液倒入冰水中, 立即析出白色固体, 过滤、水洗、干燥后得 160 g 白色固体, 收率 78.1%, 熔点 52 ~ 54 °C(温台法)。

IR(KBr 压片): 2 254 (C≡N), 1 525, 1 425 (N—NO₂) cm⁻¹。

3.4 N-硝基-β-氨基丙腈钾制备

将 108 g(0.64 mol)N-硝基-β,β'-二丙腈胺溶于 500 ml 丙酮中, 用冰-水浴冷至 0 °C, 搅拌下滴加 39 g 氢氧化钾和 420 ml 无水乙醇的溶液。加完后, 升温至 10 °C, 继续搅拌 2 h, 析出大量固体, 过滤干燥后得 77.5 g N-硝基-β-氨基丙腈钾白色固体, 收率 78.8%, 熔点 107 ~ 108.5 °C(温台法)。

收稿日期: 2000-11-26; 修回日期: 2001-05-22

基金项目: 国防科工委预研基金(12.6.4.4)

作者简介: 张志忠(1953-), 男, 高级工程师, 长期从事含能材料合成及性能研究, 曾发表论文多篇。

IR (KBr 压片): 2 250 (C≡N), 1 432 (NO₂) cm⁻¹.

¹H NMR (D₂O, DSS): δ 2.75 (t, 2H), 3.56 (t, 2H).

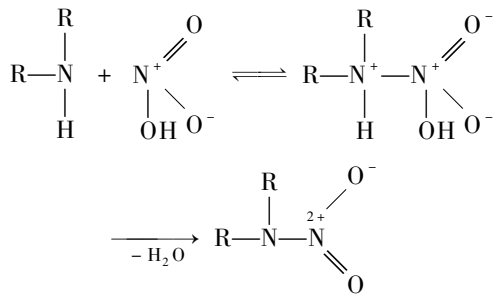
3.5 ADN 的制备

将 10 ml 无水乙腈冷至 -10 °C, 搅拌下依次加入 2.4 g (0.018 mol) 硝酰四氟化硼和 2.5 g (0.016 mol) N-硝基-β-氨基丙腈钾盐。加料完毕后, 温度升至 0 °C 继续反应, 反应完全后将硝化液倒入 100 g 冰水中, 用有机溶剂萃取, 无水硫酸镁干燥, 蒸出溶剂得 2.0 g 淡黄色油状物, 将油状物溶于有机溶剂, 通 NH₃ 得 ADN 白色固体, 熔点 90 ~ 92 °C。

4 结果与讨论

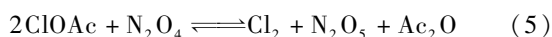
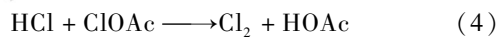
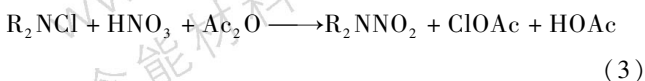
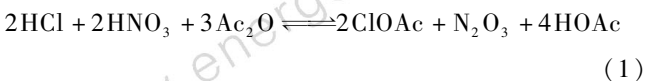
4.1 β, β'-二丙腈胺的硝化

G·赖特^[4]在研究仲胺的硝化时指出, 胺硝化时先形成 N—N 键络合物:



G·赖特认为仲胺的碱性强弱影响着硝化进行。对于非碱性的二酰胺不能生成上述络合物, 对于碱性很强的胺, 这种络合物也不能形成。因为碱性很强时, 就生成了一般电价盐或被氧化, 故二者都不能生成硝基胺, 当胺的碱性在上述两者之间, 反应才能顺利进行。二丙腈胺分子中, 由于—CN 基的吸电子作用, 使得仲胺碱性适中, 因而顺利形成中间络合物, 进一步脱水形成硝化产物。

实验中发现, 用 HNO₃-Ac₂O 硝化 β, β'-二丙腈胺时, 必须采用盐酸为催化剂, 否则影响硝化产物收率。盐酸的催化反应机理可能为^[5]:

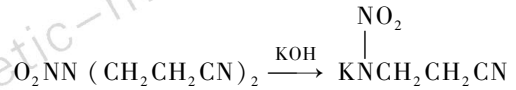


从上面方程式可以看出, HCl 在反应中通过形成化学键和键的传递, 使整个反应速度加快, 有利于硝化

产物的生成。

4.2 N-硝基-β, β'-二丙腈胺的碱解

首先我们试验通过氨解^[6]脱去一个丙腈基, 但没有取得满意的结果, 而采用 KOH, 顺利地得到 N-硝基-β-氨基丙腈钾盐。



由于溶剂不同, 产物收率也有所差别, 实验结果见表 1。

表 1 N-硝基-β, β'-二丙腈胺的碱解条件

Table 1 Decomposition of N-nitro-β, β'-dicyanoethyl amine in the basic condition

溶剂 (O ₂ NN(CH ₂ CH ₂ CN) ₂)	溶剂 (KOH)	收率/%
二氧六环	二氧六环	75
二氧六环	无水乙醇	70
丙酮	无水乙醇	78
无水乙醇	无水乙醇	0
二氯甲烷	无水乙醇	0

综上所述, 采用丙酮、乙醇混合溶剂, 收率较高。

5 结论

(1) 采用丙烯腈为起始原料, 利用二丙腈胺经硝化, 脱丙腈基, 二次硝化等合成 ADN, 该法合成步骤较少, 操作简单, 较文献[1]总收率有所提高。

(2) 阐述了以盐酸作催化剂, 用 HNO₃-Ac₂O 硝化 β, β'-二丙腈胺的催化硝化反应机理。

(3) 采用新方法合成了 N-硝基-β-氨基丙腈钾。

参考文献:

- [1] 王伯周, 张志忠, 朱春华. ADN 的合成及性能研究 (I) [J]. 含能材料, 1999, 7(4): 145-148.
- [2] George A. 3,5-Dinitro-O-tolunitrile. Organic Synthesis, 1967, 47: 56-61.
- [3] Vadimir A O, Tartakovskiy, Oleg A, et al. Synthesis of dinitroamide salts [A]. 25th International Annual Conference of ICT[C], 1994.
- [4] 周发岐. 炸药合成化学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [5] 吕春绪. 硝化理论 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1993: 96.
- [6] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介 [J]. 固体火箭技术, 1991(2): 82-85.

Studies on Synthesis of ADN (II)

ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, ZHU Chun-hua, SHI Zun-chang, JIA Yue-mei

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

Abstract: In this article, dinitroamide ammonium (ADN) was prepared by a new method from acrylonitrile and the mechanism of 2,2'-dicyanoethylamine was discussed and the best reaction condition was studied.

Key words: dinitroamide ammonium (ADN); mechanism; synthesis

征 稿 启 事

1 征稿内容:

- * 炸药的合成与应用;装药、成型、加工及探伤技术;
- * 推进剂、火工药剂、枪炮药技术、烟火剂和烟火技术;
- * 含能材料用聚合物、增塑剂及其相关物的合成与应用;
- * 复合含能材料的配方研制及相关科学技术;
- * 含能材料的理化分析和检测;安定性、相容性以及储存寿命研究;
- * 含能材料的安全性能及对外界刺激的响应;
- * 炸药的爆轰性能和爆轰过程的研究;
- * 含能材料的环境适应性和力学性能;
- * 含能材料的热化学和反应动力学;
- * 与含能材料有关的安全防护和环境保护技术;爆炸技术及其应用;
- * 与本刊学科、专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道性文章。

2 征稿要求:

- * 论点明确,数据真实可靠。稿件一式两份,均为打印稿,需提供软盘,也可发电子邮件(e-mail: HNCL01@caep. ac. cn)。每篇文章(包括图表、公式、表格和文献等)以不超过 6000 字为宜,研究简报最好不要超过 3000 字。
- * 来稿请一律附上中、英文摘要,研究论文的英文摘要可稍加详细点明主要结果和结论;插图图名和文字标注以及表格的题目请用中、英文对照标注;列出 3~8 个关键词及其英文译文。
- * 使用法定计量单位,所用的量和单位的符号一律以 GB3100~GB3102-93 为准;参考文献书写格式遵照 GB7714-87《文后参考文献著录规则》执行。

3 来稿凡属省、部级以上自然科学基金资助项目和国家重点攻关项目者,请在首页处加上脚注并注明项目编号,并附上基金项目批准书的复印件。课题曾获奖者请附上获奖证明复印件。为防止稿件涉及本单位秘密,请附单位审查证明。

4 来稿请提供中图分类号(根据《中国图书馆分类法》第四版)。

5 来稿请附作者简介,格式如下:姓名(出生年-),性别(民族),籍贯,职称,学位,研究方向及论文篇数。请勿一稿两投。

6 来稿请寄“四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱《含能材料》编辑部”,邮政编码 621900,电话:(0816)2485362。