

## سنتز ۱۰،۴-دی نیترو ۲،۶،۸،۱۲-تترااکسا ۴،۱۰-دی آزاایزووورتزیتان در

### حضور مایعات یونی

یدالله بیات<sup>۱\*</sup>، سمیه دمیرچی<sup>۲</sup>، پروین حنیفه زاده<sup>۳</sup>

۱- دانشیار ۲ و ۳- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۳/۰۴/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۱۵)

#### چکیده

ترکیب منفجره ۱۰،۴-دی نیترو-۲،۶،۸،۱۲-تترااکسا ۴،۱۰-دی آزاایزووورتزیتان (TEX) به عنوان یک ماده منفجره غیر حساس شناخته شده است. این ماده معمولاً از واکنش نیتراسیون حد واسط ۴،۱-دی فرمیل-۲،۳،۵،۶-تتراهیدروکسی پپیرازین (DFTHP) در حضور مخلوط نیتریک اسید - سولفوریک اسید تهیه می شود. این اسیدها علی رغم فعالیت بالای اسیدی شان سمی و خورنده هستند و ایجاد پساب پر خطر می کنند. علاوه بر این، مخلوط اسیدی موجب تجزیه می محصول و در نتیجه کاهش راندمان واکنش می شود. در این مقاله، برای اولین بار از مایعات یونی اسیدی به عنوان یک کاتالیست کارآمد در شرایط واکنش معتدل تر برای سنتز TEX استفاده شده است. برای دسترسی به بازده بالا، انواع مایعات یونی، مقدار مایع یونی، مقدار نیتریک اسید، دمای واکنش و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفته و شرایط آن بهینه سازی است. آنالیز TEX به وسیله طیف مادون قرمز (FTIR) و طیف رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) صورت گرفته است.

واژه های کلیدی: ۱۰،۴-دی نیترو-۲،۶،۸،۱۲-تترااکسا ۴،۱۰-دی آزاایزووورتزیتان (TEX)، ۱۰،۴-دی فرمیل-۲،۳،۵،۶-تتراهیدروکسی پپیرازین (DFTHP)، ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیم هیدروسولفات، مایعات یونی.

## Synthesis of 4,10- Dinitro 2, 6, 8, 12- Tetraoxa 4, 10- Diazaisowurtzitane in the Presence of Ionic Liquids

Y. Bayat<sup>1\*</sup>, S. Damirchi<sup>2</sup>, P. Hanifezadeh<sup>3</sup>

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 07/06/2014, Accepted: 01/05/2015)

#### Abstract

4, 10- Dinitro 2, 6, 8, 12, tetraoxa 4, 10- diazaisowurtzitane (TEX) is well known as an efficient insensitive high explosive. It is usually prepared via nitration of 1, 4- diformyl- 2, 3, 5, 6- tetrahydroxy piperazine using a mixture of fuming nitric acid and concentrated sulfuric acid. However, these traditional liquid acids are toxic, corrosive and produces hazardous waste. In addition, these acidic mixture cause product decomposition and low yields despite their high catalyst activity. In this research, the use of an efficient catalyst and mild reaction condition for TEX synthesis is reported for the first time. To access the high yield, the amounts of ionic liquid and nitric acid, reaction temperature and reaction time have been studied. The targeted compound (TEX) was characterized by nuclear magnetic resonance spectra (NMR) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR).

**Keywords:** 4, 10- Dinitro 2, 6, 8, 12- Tetraoxa 4, 10- Diazaisowurtzitane (TEX), 1, 4- Diformyl 2, 3, 5, 6- Tetrahydroxypiperazine (DFTHP), 1-Methyl-3-(4-Sulfobutyl) Imidazolium Hydrogensulfate, Ionic Liquids.

\* Corresponding Author E-mail: y\_bayat@mut.ac.ir

"Journal of Energetic Materials" Volume 10, No.1, Serial No.25, Spring 2015

## ۱- مقدمه

برای سنتز TEX از مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید به عنوان معرف نیتراسیون استفاده شده است. از معایب این روش‌ها، استفاده از حجم زیاد مخلوط نیتره‌کننده، تولید پساب زیاد، آلوده کننده محیط زیست، مشکل بودن فرایند جداسازی آنها و خوردگی زیاد است. همچنین قدرت اسیدی بالا و شرایط دمایی نامناسب سبب باز شدن حلقه ایزوورتریتان و تولید محصولات جانبی زیاد و بهره پایین واکنش می‌باشد. در این مقاله سعی شده است با استفاده از مایعات یونی در نیتراسیون DFTHP معایب مذکور برطرف گردد. مولکول DFTHP با استفاده از سود قیلا با راندمان ۸۵٪ گزارش شده است [۱۵]. در این مقاله این مولکول با استفاده از تری اتیل آمین در محیط آبی گلی اکسال با بازدهی بالا تهیه شده است. دلایل استفاده از مایع یونی ویژگی‌های مطلوب چون فشار بخار پائین، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، محدوده وسیع مایع بودن، بازیابی آسان و استفاده مجدد از آن در محیط واکنش، عدم آلودگی زیست محیطی و غیرقابل اشتعال بودن است که اخیراً در سنتز و نیتراسیون ترکیب‌های آلی به ویژه ترکیب‌های آروماتیک به عنوان حلال و کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۰-۱۶]. مایعات یونی به علت قطبیت زیاد، سبب پایداری بیشتر یون نیترونیوم ( $\text{NO}_2^+$ ) و تولید غلظت بالای آن در مخلوط نیتراسیون و ملایم شدن شرایط واکنش می‌گردد. بنابراین در این مقاله تلاش می‌گردد مایعات یونی مختلف سنتز و تاثیر آن‌ها بر بهره نیتراسیون در TEX ارزیابی شده و در انتها مناسب‌ترین آنها انتخاب و پارامترهای مختلف موثر در نیتراسیون از جمله زمان، دما و مقدار مایع یونی بهینه گردد.

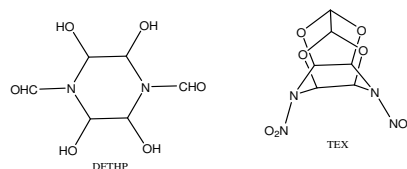
## ۲- بخش تجربی

برای شناسایی محصولات از دستگاه های FT-IR از نوع ۱۷۱۰ Perkin Elmer و  $^1\text{H-NMR}$  (۱۰۰ MHz) با حلال DMSO استفاده شد. خلوص مواد توسط کروماتوگرافی لایه نازک با حلال های مختلف بررسی شد. مایعات یونی ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات [۲۱ و ۲۲ و ۲۸]، n- بوتان سولفون پیرییدینیوم هیدروژن سولفات [۲۳ و ۲۷]، متیل ایمیدازولیوم تری فلئورواستات [۲۶ و ۲۹]، ۱- متیل ۳- سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات [۲۴ و ۲۵]، تری اتانول آمونیوم هیدروژن سولفات [۳۰] در آزمایشگاه سنتز شدند. کلیه حلال ها و مواد از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۵٪ تهیه شدند.

۱-۲- سنتز حد واسط ۱، ۴- دی فرمیل ۲، ۳، ۵، ۶- تتراهیدروکسی پیرازین (DFTHP)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی ۴/۵ گرم (۰/۱ مول) فرمامید، ۱۴/۵ گرم (۰/۱ مول) محلول ۴۰٪ آبی گلی اکسال و ۲/۰۲ گرم (۰/۰۲ مول) تری اتیل آمین قرار داده شد. مخلوط واکنش

بسیاری از مواد منفجره، انرژی خود را فقط از گرمای آزاد شده در اثر احتراق اسکلت کربنی آزاد می‌کنند. تلاش‌های قابل ملاحظه‌ای بر روی سنتز مواد منفجره دارای ساختارهای تحت فشار یا قفسی شده است. چون علاوه بر انرژی حاصل از سوختن اتم‌های H و C، انرژی زیادی به خاطر رهش از فشار حلقوی آزاد می‌کنند. این مولکول‌ها به خاطر محدودیت در حرکات مولکول، اغلب چگالی بلوری زیادی دارند که منجر به افزایش عملکرد و کارایی آن‌ها می‌شود. [۱] یکی از اعضای این خانواده، ترکیب ۴، ۱۰- دی نیترو ۲، ۶، ۸، ۱۲- تترااکسا ۴، ۱۰- دی آزا ایزوورتریتان (TEX) است که جزو مواد منفجره قوی غیر حساس طبقه بندی می‌گردد؛ و دارای پارامترهای انفجاری مطلوب مانند سرعت انفجار بالا، چگالی بالا، فشار انفجار، پایداری حرارتی بالا و حساسیت کم نسبت به محرک‌های خارجی است و با توجه به حساسیت به ضربه یا اصطکاک پایین نسبت به سایر نیتروآمین‌های جامد همچون RDX (۱، ۳، ۵- تری نیترو ۱، ۳، ۵- تری آزا سیکلو هگزان) و HMX (۱، ۳، ۵، ۷- تترا نیترو ۱، ۳، ۵، ۷- تترا آزا سیکلو اکتان) از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۲]. چگالی بالای این ترکیب به خاطر ساختار آن است که شامل یک شبکه شش وجهی که از قفس ایزوورتریتان با گروه‌های نیترو که فضای خالی بین قفس‌ها را اشغال کرده‌اند، تشکیل شده است [۳]. همچنین TEX در ترکیب با RDX، HMX، NTO، نیتروگوانیدین (NQ) و آمونیوم دی نیترات در فرمولاسیون مواد منفجره به کار می‌رود. بر اساس روش‌های گزارش شده ترکیب ۴، ۱۰- دی نیترو ۲، ۶، ۸، ۱۲- تترا اکسا ۴، ۱۰- دی آزا ایزوورتریتان از واکنش نیترولیز مشتق‌های شش استخلافی پیرازین به دست می‌آید [۱۲-۴]. که در میان این مشتق‌های شش استخلافی پیرازین، ۱، ۴- دی فرمیل ۲، ۳، ۵، ۶- تتراهیدروکسی پیرازین (DFTHP) بهترین حدواسط برای سنتز TEX می‌باشد. ساختار TEX و DFTHP در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکول DFTHP و TEX.

حدواسط ۱، ۴- دی فرمیل ۲، ۳، ۵، ۶- تتراهیدروکسی پیرازین از واکنش فرمامید و گلی اکسال در محیط بازی با استفاده از بازهای مختلف از جمله سدیم هیدروکسید، سدیم کربنات و تری اتیل آمین انجام شد [۱۳ و ۱۴]. TEX برای اولین بار توسط راماکریشان<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۰ سنتز شد. در تمام روش‌های گزارش شده

سننتز مایع یونی، مقدار ۲ گرم (۹ میلی مول) جفت یون در یک بالن یک دهانه مجهز به قیف افزایشنده و همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس مقدار هم‌اکی‌والان جفت یون، سولفوریک اسید قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و در حمام روغن با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. مایع یونی به دست آمده چندین بار با تولوئن و دی‌اتیل‌اتر برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده شستشو داده شد. محصول با بازده و خلوص بالایی به شکل یک مایع بی‌رنگ به دست آمد.

#### ۲-۵- سننتز مایع یونی متیل ایمیدازولیوم تری فلئورواستات $[HMim]CF_3COO$

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و قیف افزایشنده، ۰/۸۲ گرم (۰/۰۱ مول) ۱- متیل ایمیدازول قرار داده شد. سپس بالن در حمام یخ قرار داده شد و ۱/۱۴ گرم (۰/۰۱ مول) تری فلئورواستیک اسید قطره قطره به آن اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن، مایع یونی بی‌رنگ در خلا خشک گردید.

#### ۲-۶- سننتز مایع یونی ۱- متیل-۳- سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات $[MSIm]HSO_4$

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، قیف افزایشنده و لوله خشک کن، ۰/۱۵ گرم (۶ میلی مول) ۱- متیل ایمیدازول و ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک قرار داده شد. سپس ۰/۷ گرم (۶ میلی مول) کلروسولفونیک اسید قطره قطره در مدت ۱۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد و ۴۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن، ۰/۵۹ گرم (۶ میلی مول) سولفوریک اسید ۹۶٪ در مدت ۳ دقیقه در دمای اتاق اضافه شد. پس از اتمام افزایش سولفوریک اسید، مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در اتمسفر نیتروژن هم زده شد و ۱ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد. دی‌کلرومتان سر ریز شده و مایع یونی به دست آمده سه بار با دی‌کلرومتان خشک برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده شستشو داده شد. مایع یونی حاصل به طور کامل تحت خلأ خشک گردید.

#### ۲-۷- سننتز مایع یونی تری‌اتانول آمونیوم هیدروژن سولفات

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و قیف افزایشنده ۲/۱۷ گرم (۰/۰۱۵ میلی مول) تری‌اتانول آمین و ۱۵ میلی لیتر اتیل استات قرار داده شد. سپس به مخلوط واکنش سرد شده در حمام یخ، قطره قطره ۱/۴ گرم (۰/۰۱۵ میلی مول) سولفوریک اسید اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. مایع یونی تهیه شده سه بار با اتیل استات برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده شستشو داده شد. مایع یونی تری‌اتانول آمونیوم هیدروژن سولفات به طور کامل تحت خلأ خشک گردید.

به مدت ۲ ساعت در دمای محیط همزده شد. رسوب زرد رنگ حاصل صاف و به ترتیب با آب داغ، متانول و استون شستشو داده شد. رسوب سفید رنگ ۱، ۴- دی‌فرمیل ۲، ۳، ۵، ۶- تترا هیدروکسی پپرازین (DFTHP) با دمای ذوب ۲۰۸-۲۰۶ درجه سلسیوس به دست آمد.

#### ۲-۲- سننتز ۴، ۱۰- دی‌نیترو ۲، ۶، ۸، ۱۲- تترا اکسا ۱۰، ۴- دی‌آزایزور تزیان (TEX)

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به میرد و همزن مغناطیسی، ۳ میلی لیتر نیتریک اسید ۹۸٪ و ۰/۵ گرم مایع یونی قرار داده شد. سپس ۰/۱ گرم (۰/۴۹ میلی مول) DFTHP و ۰/۰۵ گرم اوره به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۶۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و بر روی یخ خرد شده ریخته شد. رسوب سفید رنگ صاف شده و به ترتیب با آب، محلول سدیم بیکربنات اشباع، مجدداً آب و در آخر با متانول شستشو داده شد. محصول TEX در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز به طور کامل خشک گردید.

#### ۲-۳- سننتز مایع یونی ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به میرد و همزن مغناطیسی، ۳ گرم (۳۶/۵ میلی مول) N- متیل ایمیدازول و ۵/۱۳ گرم ۴، ۱- بوتان- سولتون قرار داده شد و در حمام روغن به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از آن، رسوب سفید رنگ تشکیل شده صاف و چندین بار با تولوئن برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده شستشو داده شد و سپس کاملاً در خلأ خشک گردید. برای سننتز مایع یونی، ۳ گرم (۱۳/۷۴ میلی مول) جفت یون در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری یک دهانه مجهز به قیف افزایشنده و همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۱/۴۱ گرم (۱۳/۷۴ میلی مول) از سولفوریک اسید به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و در حمام روغن با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. مایع بی رنگ تشکیل شده چندین بار با تولوئن و دی‌اتیل‌اتر برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده شستشو داده شد.

#### ۲-۴- سننتز مایع یونی n- بوتان سولفون پیریدینیوم هیدروژن سولفات

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به میرد و همزن مغناطیسی، ۲ میلی لیتر (۲۵ میلی مول) پیریدین و ۳/۴ گرم (۲۵ میلی مول) ۱، ۴- بوتان- سولتون قرار داده شد و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از آن، جفت یون سفید رنگی تشکیل شد. بعد از صاف کردن رسوب و چندین بار شستشو با تولوئن برای جداسازی مواد اولیه واکنش نداده، رسوب کاملاً در خلأ خشک گردید. برای

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- بهینه سازی نوع مایع یونی

برای رسیدن به بازده بالا، سنتز TEX در حضور انواع مایعات یونی انجام گرفت. نتایج جدول (۱) نشان می‌دهد که بهره واکنش در حضور مایعات یونی اسیدی ویژه بالاتر از مایعات یونی اسیدی است و همچنین مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم نتایج بهتری از مایعات یونی بر پایه پیریدینیوم، پیرولیدینیوم و آمونیوم نشان دادند.

جدول ۱- مقایسه بهره واکنش سنتز TEX از حد واسط DFTHP در حضور انواع مایعات یونی.

بازده (%)	مایع یونی	ردیف
۴۵	تترا ۱، ۴- سولفو بوتیل هگزامتیلن تترا آمین	۱
۵۱	تری اتیل آمونیوم بوتان سولفونات	۲
۴۹	متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات	۳
۶۶	۱- (۴- سولفو بوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات	۴
۴۶	۱- متیل ۳- سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید	۵
۴۷	ایمیدازولیوم فرمات [HMim]HCOO	۶
۴۸	تری اتانول آمونیوم هیدروژن سولفات	۷
۴۴	پیرولیدینیوم بی سولفات	۸
۵۲	۱- متیل ۳- سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات، [MSIm] HSO <sub>4</sub>	۹
۵۷	متیل ایمیدازولیوم تری فلورواتستات [HMim]CF <sub>3</sub> COO	۱۰
۵۴	n- بوتان سولفون پیریدینیوم هیدروژن سولفات	۱۱
۴۰	اکتیل متیل ایمیدازولیوم کلرید	۱۲
۴۶	تری اتیل آمین هیدروژن سولفات	۱۳
۴۴	پیریدینیوم فرمات	۱۴

مقدار نیتریک اسید: ۳ میلی لیتر، دمای واکنش: ۶۵ درجه سلسیوس، مقدار مایع یونی: ۰/۵ گرم، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه

## ۳-۲- بهینه سازی مقدار مایع یونی

به منظور بررسی مقدار مایع یونی واکنش نیتراسیون DFTHP با مقادیر مختلف از مایع یونی مورد بررسی قرار گرفت طبق نتایج نشان داده شده در جدول (۲) بهترین نتیجه در صورت استفاده از ۰/۵ گرم مایع یونی حاصل شد.

جدول ۲- اثر مقدار مایع یونی ۱- (۴- سولفو بوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات بر واکنش سنتز TEX.

بازده (%)	مایع یونی (گرم)
۲۷	۰/۲۵
۶۶	۰/۵
۶۱	۰/۷۵
۵۵	۱
۴۹	۱/۵

مقدار نیتریک اسید: ۳ میلی لیتر، دمای واکنش: ۶۵ درجه سلسیوس، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه.

## ۳-۳- بهینه سازی مقدار اسید

به نظر می‌رسد در مقادیر کمتر از ۰/۵ گرم مایع یونی، غلظت  $\text{NO}_2^+$  و حلالیت DFTHP پایین است و بهره واکنش کم است. در مقادیر بیش از ۰/۵ گرم مایع یونی حلالیت TEX در آن افزایش یافته و هنگام رسوب شدن محلول، مقدار کمتری رسوب می‌کند. برای به دست آوردن مقدار بهینه و ایده آل عامل نیتروکننده، واکنش با مقادیر مختلف نیتریک اسید انجام شد. با توجه به داده‌های به دست آمده در جدول (۳) مشخص شد که با افزایش مقدار عامل نیتروکننده از ۳ میلی لیتر به ۷ میلی لیتر، بازده محصول کاهش یافت، زیرا افزایش مقدار اسید و افزایش اسیدیته محیط واکنش، باعث تخریب محصول و در نتیجه کاهش بازده واکنش می‌شود.

جدول ۳- اثر مقدار نیتریک اسید بر واکنش سنتز TEX در حضور مایع یونی ۱- (۴- سولفو بوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات.

بازده (%)	نیتریک اسید (میلی لیتر)
۵۲	۲
۶۶	۳
۶۱	۵
۳۳	۷
۴	۱۰

دمای واکنش: ۶۵ درجه سلسیوس، مقدار مایع یونی: ۰/۵ گرم، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه

## ۳-۴- بهینه سازی دما

برای ارزیابی اثر دما در واکنش نیتراسیون DFTHP واکنش در محدوده دمایی ۳۰-۸۵ درجه سلسیوس انجام شد و بهترین نتیجه در دمای ۶۵ درجه سلسیوس مشاهده شد (جدول ۴). بعد از این دما کاهش راندمان مشاهده شد. در دمای کمتر از ۶۵ درجه سلسیوس، واکنش کامل نشده و در دمای بالای ۶۵ درجه سلسیوس، در محیط اسیدی غلیظ حلقه TEX به علت فشار حلقوی بالا باز شده، محصولات جانبی تولید می‌گردد و بهره واکنش کاهش می‌یابد.

اساس آن محصول TEX با بازده ۶۶٪ به دست آمد. مزایای این روش بازده بالاتر و شرایط معتدل تر واکنش می باشد.

جدول ۴- اثر دما بر واکنش سنتز TEX در حضور مایع یونی ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات.

بازده (%)	دما (°C)
۲۵	۳۰
۴۷	۴۵
۴۹	۵۵
۶۵	۶۵
۴۱	۷۵
۱۸	۸۵

مقدار نیتریک اسید: ۳ میلی لیتر، مقدار مایع یونی: ۰/۵ گرم، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه.

## مراجع

- [1] آگروال، جی. پی؛ هادگسون، آر. دی؛ "ترجمه تیموری مفرد، رضا؛ ابریشمی، فاطمه" شیمی آلی مواد منفجره، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ۱۳۸۷
- [2] Badgajar, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N.; Mahuliker, P. P. "Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: An Overview"; J. Hazard. Mater. 2008, 151, 289-305.
- [3] Karaghiosoff, K.; Klapotke, T. M.; Michailovski, A.; Holl, G. "4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetraoxa-4,10-Diazaisowurtzitane (TEX): A Nitramine with an Exceptionally High Density"; Acta Crystallogr. 2002, C58, 580-581.
- [4] Talwar, M. B.; Nair, J. K.; Palaiah, R. S. "TEX: The New Insensitive High Explosive"; Defence Sci. J. 2002, 52, 157-163.
- [5] Ramakrishnan, V. T.; Vedachalam, M.; Boyer, H. "4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]Dodecane"; Heterocycles 1990, 31, 179-180.
- [6] Wardle, R. B.; Hajik, R. M.; Highsmith, T. K. "Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] Dodecane"; US Patent 5,498,711, 1996.
- [7] Wardle, R. B.; Hajik, R. M.; Hinshaw, J. C.; Highsmith, T. K. "Process for the Large-Scale Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] Dodecane (TEX)"; US Patent 6,107,483, 2000.
- [8] Sanderson, A. J.; Ogadan, K. W.; Wardle, R. B. "Process for Making 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] Dodecane (TEX)"; US Patent 6,391,130, 2002.
- [9] Sanderson, A. J.; Highsmith, T. K.; Johnston, H. E. "Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] Dodecane"; US Patent 6,512,113, 2003.
- [10] Jlovy, Z.; Matyas, R.; Zeman, S. "Contribution to the Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] Dodecane (TEX)"; Central European J. Energ. Mater. 2010, 73, 189-196.
- [11] Bayat, Y.; Azizkhani, V. "Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetraoxa-4,10-Diazaisowurtzitane (TEX) Using Hetero Polyacids as Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts"; J. Energ. Mater. 2012, 30, 209-219.
- [12] Mankimowski, P.; Golfit, T. "4,10-Dinitro-2,6,8,12-Tetra-4,10-Diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]Dodecane Synthesis"; J. Energ. Mater. 2013, 31, 224-237.
- [13] Vail, S. L.; Morn, C. M.; Barker, R. H. "The Formation of N,N'-Dihydroxyethylene-Bisamides from Glyoxal and Selected Amides"; J. Org. Chem. 1965, 30, 1195-1199.
- [14] Currie, A. C.; Dinwoodie, A. H.; Fort, G.; Thompson, J. M. C. "Based-Catalyzed Reaction of Glyoxal 1,4-Diformyl and 1,4-Bis(Methylsulfonyl) Derivatives of 2,3,5,6-Tetrahydroxy Piperazine"; J. Chem. Soc. C. 1967, 1, 491-496.
- [15] کریمیان، رضا؛ دهقانی شورکی، محمد؛ دمیری، سجاده؛ سننژماد منفجره پرنرزی غیر حساس TEX در مقیاس آزمایشگاهی، مجله تحقیق و توسعه مواد پرنرزی، سال پنجم، شماره ۳، صفحه ۶۳، ۱۳۸۸.
- [16] Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y. "Esterification of Aliphatic Acids with Olefin Promoted by Brønsted Acidic Ionic Liquids"; J. Mol. Catal. A Chem. 2004, 212, 71-75.

## ۵-۳- بهینه سازی زمان واکنش

در ادامه بهینه سازی زمان واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در جدول (۵) نشان داده شده است. طولانی شدن زمان سبب تخریب ساختار حلقوی TEX می شود.

جدول ۵- اثر زمان واکنش بر سنتز TEX در حضور مایع یونی ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات.

بازده (%)	زمان (دقیقه)
۵۶	۳۰
۶۷	۴۵
۶۲	۹۰
۴۰	۱۸۰

مقدار نیتریک اسید: ۳ میلی لیتر، دمای واکنش: ۶۵ درجه سلسیوس، مقدار مایع یونی: ۰/۵ گرم

## ۴- نتیجه گیری

TEX یک ماده منفجره قوی با حساسیت پایین است در این مقاله سنتز TEX با استفاده از معرف نیتریک اسید غلیظ در حضور مایعات یونی اسیدی ویژه، مایعات یونی اسیدی به عنوان حلال و کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که واکنش سنتز TEX در حضور مایع یونی اسیدی ویژه برونستد ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات نتایج قابل ملاحظه ای به همراه داشت. استفاده از این مایع یونی جهت نیتراسیون DFTHP سبب شده بهره و خلوص سنتز TEX افزایش یافته و شرایط واکنش ملایم تر شود. در این مقاله همچنین پارامترهای موثر بر بازده واکنش شامل تاثیر نوع مایع یونی، مقدار کاتالیزور مایع یونی ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات زمان، مقدار نیتریک اسید و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. بهترین بازده با مایع یونی اسیدی ویژه ۱- (۴- سولفوبوتیل) ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروسولفات حاصل شد و بهترین دما برای انجام واکنش ۶۵ °C و زمان ۴۵ دقیقه بود که بر

- [24] Khazaei, A.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Zare A. "An Efficient Method for the Nitration of Phenols with  $\text{NaNO}_2$  in the Presence of 3-Methyl-1-Sulfonic Acid Imidazolium Chloride"; Chemistry and Chemical Engineering Transactions C: 2010, 17, 31-36.
- [25] Guoqioa, L.; Ziqiang, H.; Jirong, W. "Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in [mim] [HCOO] Ionic Liquid System"; Acta Polym. Sin. 2006, 3, 549-552.
- [26] Hajipor, A. R.; Rafiee, F. "Acidic Bronsted Ionic Liquids"; J. Enter. Mater. 2010, 42, 258-262.
- [27] Hajipour, A. R.; Rajaei, A. "A mild and Efficient Method for Preparation of Azides From Alcohols Using Acidic Ionic Liquid [H-NMP]HSO<sub>4</sub>"; Tetrahedron Lett. 2009, 50, 708-711.
- [28] Ghaffari Khaligh, N. "Preparation, Characterization and Use of 3-Methyl-1-Sulfonic Acid Imidazolium Hydrogen Sulfate as an Eco-Benign, Efficient and Reusable Ionic Liquid Catalyst for the Chemoselective Trimethylsilyl Protection of Hydroxyl Groups"; J. Mol. Catal. A Chem. 2011, 349, 63-70.
- [29] Dabiri, M.; Baghbanzadeh, M.; Arzroomchilar, E. "1-Methylimidazolium Trifluoroacetate ([Hmim]TFA): An Efficient Reusable Acidic Ionic Liquid for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes and 1,8-dioxo-Decahydroacridines"; Catal. Commun. 2008, 9, 939-942.
- [30] Xing, H.; Wang, T.; Zhou, Z.; Dai, Y. "Novel Bronsted -Acidic Ionic Liquids for Esterifications"; Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4147-4150.
- [17] Shen, H. Y.; Judeh, Z. M. A.; Ching, C. B.; Xia, Q. H. "Selective Alkylation of Phenol with Tert-Butyl Alcohol Catalyzed by Bronsted Acidic Imidazolium Salts"; J. Mol. Catal. A Chem. 2004, 212, 301-308.
- [18] Hallett, J. P.; Welton, T. "Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis"; Chem. Rev. 2011, 111, 3508-3576.
- [19] Duan, X.; Qi, X.; Lu, C. "Nitration of Aromatic Compounds with  $\text{NO}_2$ /air Catalyzed by Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquids"; Catal. Commun. 2008, 10, 201-204.
- [20] Fang, D.; Zhou, Z.; Liu, Z. "Acidic Bronsted Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent- Catalysts for Fischer Esterifications"; Ind. Eng. Chem Res. 2006, 45, 7982-7984
- [21] Liang, X.; Yang, J. "Synthesis of a Novel Multi -SO<sub>3</sub>H Functionalized Ionic Liquid and Its Catalytic Activities for Biodiesel Synthesis"; Green Chem. 2010, 12, 201-204.
- [22] Elsheikh, Y. A.; Zakaria, M.; Bustam, M. A.; Suzana Y.; Wilfred, C. D. "Brønsted Imidazolium Ionic Liquids: Synthesis and Comparison of Their Catalytic Activities as Pre-Catalyst for Biodiesel Production through Two Stage Process"; Energ. Convers. Manage. 2011, 52, 804-809.
- [23] Wu, Q.; Chen, H.; Han, M.; Wang, D.; Wang, J. "Transesterification of Cotton Seed Oil Catalyzed by Bronsted Acidic Ionic Liquid"; Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 7955-7960.

Archive of SID