

文章编号:1006-9941(2009)02-0161-05

硝-硫混酸硝化四乙酰基六氮杂异伍兹烷 制备 CL-20 反应机理

孙成辉, 方 涛, 杨宗云, 白军红, 冯泽旺,
刘 娟, 李 莉, 马鹏常, 陈联忠, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:为了研究四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)的混酸硝化反应机理,采用分阶段终止反应进程的方法,先后分离并表征了五种反应中间体:四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷、三乙酰基三硝基六氮杂异伍兹烷、二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷两种异构体以及一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷。试验结果表明:TAIW 笼底的两个游离仲胺基很容易首先发生硝化作用,在升温条件下,四个乙酰基再逐个发生硝解。运用薄层色谱(TLC)技术跟踪了反应进程,检测到了上述全部中间体。

关键词:有机化学;四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW);CL-20;硝化;硝解;反应机理;薄层色谱(TLC)

中图分类号:TJ55;O626

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.008

1 引 言

CL-20 于 1987 年由美国 Nielsen 首次合成出来^[1],被誉为新一代高能量密度化合物,在固体推进剂、混合炸药、发射药等领域具有广阔应用前景,其应用将使传统武器性能得到巨大改进。20 多年来,CL-20 合成工艺研究一直是含能材料领域研究的热点课题。

作者试验室于 1995 年研发了以四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)为硝化前体工艺路线^[2-4],硝-硫混酸是最有效的硝化剂,由于降低了氢解脱苯反应催化剂用量并实现了催化剂多次循环使用,易于实现工艺放大,作者一直认为 TAIW 是制造 CL-20 最佳硝化前体。

关于 TAIW 在硝-硫混酸中的硝化反应机理,文献鲜有报道。Hamilton 等^[5]猜测是先发生酰胺基硝解、后发生仲胺基硝化的反应历程。Bellamy^[6]则从 CL-20 产品中总是含 *N*-乙酰基衍生物这一事实出发,认为游离胺基比乙酰基应该更容易硝化,但都缺乏直接试验证据。

本实验使用硝酸-硫酸为硝化剂与 TAIW 反应,通过适时终止反应进程,分离并表征了全部中间体,证明了 TAIW 先发生仲胺基的硝化、后发生乙酰基逐个硝解的反应历程。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

TAIW 按文献^[7]所述方法合成,所用试剂均为市售分析纯。

红外光谱仪 Nicolet Magna IR Spectrometer 750, Bruker ARX400 核磁共振仪, CARLO ERBA-1107 型元素分析仪, ALLTECH 液相色谱仪, TL9000(金羊)色谱工作站, Rigaku RAXIS RAPID IP 四圆衍射仪。

2.2 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(TADNIW)

2.2.1 硝-硫混酸硝化剂

将 2.0 g TAIW 加入到 12 mL 硝-硫混酸硝化液中,在 15~20 °C 搅拌,至 TAIW 完全溶解,立即将反应液倒入冰水中,静置过夜,出现白色沉淀 TADNIW,用蒸馏水洗至中性,干燥,得产品 2.3 g(收率 90.6%)。

2.2.2 硝酸硝化剂

将 5.0 g TAIW 在 10 °C 下 5 min 内加入到 20 mL 纯硝酸中,升温到 20 °C 保持 15 min,然后将硝化液冷却到 10 °C 后倒入冰水中,得 TADNIW 5.6 g(收率 88.3%)。

2.2.3 硝酸-乙酸酐硝化剂

将 5.0 g TAIW 在 0~5 °C 下 10 min 内加入到硝酸和乙酸酐各 10 mL 配成的硝化剂中,升温至 10 °C 保持 20 min,冷却反应液,倒入冰水中,放置过夜,得到 TADNIW 5.71 g(收率 90.1%)。

TADNIW 易溶于乙酸、甲酸、二甲基亚砜;不溶于丙酮、水、石油醚、乙醚、正己烷、甲苯、乙酸乙酯。熔点大于 300 °C(分解)。

收稿日期:2008-07-17;修回日期:2008-10-20

作者简介:孙成辉(1973-),男,讲师,博士,从事含能材料合成研究。
e-mail: sunch@bit.edu.cn

通讯联系人:赵信岐(1942-),男,教授,从事含能材料研究。
e-mail: zhaoxinqi@bit.edu.cn

关于 TADNIW 元素分析, IR, ^1H NMR、 ^{13}C NMR, FD-MS 见文献[7]。

2.2.4 TADNIW 的 X 射线单晶衍射分析

TADNIW 化学式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8$, $M_r = 426.36$, 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, $a = 1.12231(8)$ nm, $b = 1.41083(10)$ nm, $c = 1.12331(8)$ nm, $Z = 4$, $V = 1.7395(2)$ nm 3 , $d_c = 1.628$ g · cm $^{-3}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.039(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。详见文献[8], TADNIW 的分子立体构型和晶胞内分子堆积如图 1 和图 2 所示。

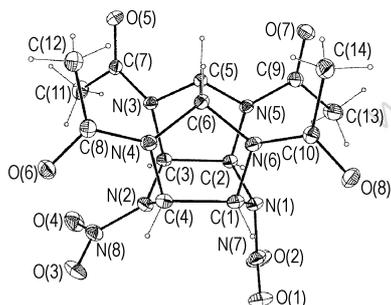


图 1 TADNIW 分子立体构型图

Fig. 1 Molecular structure of TADNIW

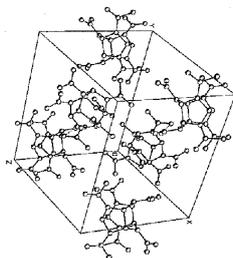


图 2 TADNIW 晶胞堆积图

Fig. 2 Molecule packing in a unit cell of TADNIW

2.3 三乙酰基三硝基六氮杂异伍兹烷 (TATNIW)

取 5.0 g TAIW 加入到硝-硫混酸中, 在 15 ~ 20 $^\circ\text{C}$ 搅拌, 至 TAIW 完全溶解, 升温到 30 $^\circ\text{C}$, 停止反应, 将反应液倒入到冰水中, 过滤洗涤得 4.6 g。用乙酸乙酯溶解产物, 不溶物为 TADNIW。母液浓缩, 得固体 2.4 g。采用闪式硅胶柱, 以正己烷/乙酸乙酯 ($V/V = 1:2$) 为洗脱剂, 对从乙酸乙酯母液中得到的固体分离, 收集 $R_f = 0.231$ 的组分即为 TATNIW。

TATNIW 为白色粉末, 易溶于丙酮、乙酸乙酯、乙酸; 不溶于水、石油醚、乙醚、正己烷、甲苯。

^1H NMR (400 MHz, DMSO, 50 $^\circ\text{C}$), δ : 2.22 ~ 2.19 (m, CH_3), 6.976, 6.962 (d, H-7), 7.290, 7.277 (d, H-1), 7.601, 7.594, 7.581, 7.575 (q, H-11), 7.719 ~ 7.667 (m, H-5 和 H-9), 7.992 ~ 7.973 (m, H-3)。

^{13}C NMR (DMSO, 50 $^\circ\text{C}$), δ : 21.146, 22.106, 31.011

(CH_3), 67.286, 67.491, 68.253, 68.823, 69.213 (笼上 6C), 167.555, 168.148 ($\text{C}=\text{O}$)。FTIR (KBr, cm^{-1}): 1694 ($\text{C}=\text{O}$), 1573, 1302 (NO_2), 1391, 3025 (CH_3)。元素分析 (%): ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{O}_9$), 实测值 (计算值): C 33.50 (33.57); H 3.49 (3.52); N 29.21 (29.36)。

未能培养出适合 X 衍射分析的 TATNIW 分子单晶。

2.4 二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷两种异构体 (DATNIW 和 DATNIW')

取 5.0 g TAIW 加入到硝-硫混酸中, 在 15 ~ 20 $^\circ\text{C}$ 搅拌, 至 TAIW 完全溶解, 升温到 70 $^\circ\text{C}$, 停止反应, 将反应液倒入冰水中, 出现白色沉淀。过滤洗涤得白色固体 5.4 g。采用闪式硅胶柱层析, 正己烷/乙酸乙酯 ($V/V = 2:1$) 为洗脱剂, 对所得样品进行分离, 收集 $R_f = 0.216$ 的组分经鉴定为 DATNIW, 收集 $R_f = 0.194$ 的组分经鉴定为 DATNIW'。

理论上, 四硝基衍生物可能会生成三种异构体即 DATNIW, DATNIW' 和 DATNIW''。但 TLC 分析表明, 只得到两种异构体 DATNIW 和 DATNIW', 其中, 以 DATNIW 含量较多。当 TATNIW 引入第四个硝基时, 它进入到第三个硝基的同侧位置比较有利, 可能同侧的两个 N -乙酰基在温升条件下围绕单键旋转加快造成了对 NO_2^+ 进攻 N 原子空间障碍所致。

2.4.1 DATNIW 结构表征

关于 DATNIW 元素分析, ^1H NMR、 ^{13}C NMR, FD-MS 见文献[9-10]。

分子和晶体结构^[11]: 将 DATNIW 溶于乙腈中, 慢慢蒸发部分溶剂, 数天后得到透明单晶。晶体结构属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$, $M_r = 432.30$, 其晶胞参数为 $a = 0.8545(2)$ nm, $b = 1.3170(3)$ nm, $c = 1.5012(3)$ nm, $Z = 4$, $V = 1.6267(6)$ nm 3 , $d_c = 1.765$ g · cm $^{-3}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.66(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。分子立体构型和晶胞内分子堆积见图 3 和图 4 所示。

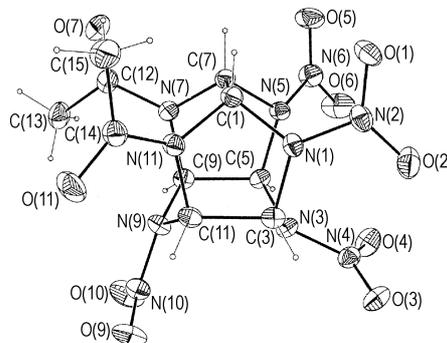


图 3 DATNIW 分子立体构型图

Fig. 3 Molecular structure of DATNIW

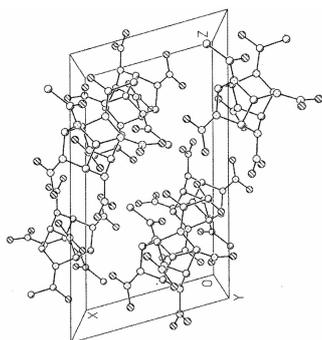


图 4 DATNIW 晶胞堆积图

Fig. 4 Molecule packing in a unit cell of DATNIW

2.4.2 DATNIW' 结构表征

^1H NMR (DMSO, $50\text{ }^\circ\text{C}$), δ : 2.23 (s, 6H, CH_3), 7.208, 7.193 (d, H-7), 7.731, 7.715 (d, H-1), 7.753 ~ 7.746 (m, H-5, H-9), 8.162 ~ 8.153 (m, H-3, H-11)。
 ^{13}C NMR (DMSO, $50\text{ }^\circ\text{C}$), δ : 21.459 (CH_3), 67.758, 70.663 (笼顶 2C), 76.787 (笼底 4C), 167.954 ($\text{C}=\text{O}$)。FTIR (KBr, cm^{-1}): 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1578 (NO_2), 1327 (NO_2), 3036 (CH_3), 1407 (CH_3)。元素分析 (%) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$ 实测值 (计算值): C 28.02 (27.79), H 2.80 (2.78), N 32.39 (32.41)。

2.5 一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷 (MPIW)

在 $15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 将 5.0 g TAIW 加入到硝-硫混酸中, 至 TAIW 完全溶解后硝化液升温到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 h , 把硝化混合物降温过滤, 所得产物 TLC 分析表明以 CL-20 为主。将产物用丙酮溶解, 采用闪式硅胶柱层析, 用乙酸乙酯/正己烷 ($V/V = 1:2$) 为洗提液, 对样品进行分离, 收集 $R_f = 0.470$ 的组分, 即为 MPIW。

关于 MPIW 元素分析, ^1H NMR、 ^{13}C NMR, FD-MS 见文献[12-13]。

未能培养出适合 X 衍射分析的 MPIW 分子单晶, 得到了 MPIW 与二氧六环络合物的单晶, 其 X 射线衍射分析详见文献[14]: MPIW 溶于热的二氧六环-水混合溶剂, 冷却 7 d 后得到了 $\text{MPIW} \cdot 1.5\text{dioxane}$ 络合物单晶。化学式 $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_{11}\text{O}_{11}/1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $M_r = 567.42$, 属三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 其晶胞参数为 $a = 0.81677(16)\text{ nm}$, $b = 1.0139(2)\text{ nm}$, $c = 1.5046(3)\text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 89.09(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 2$, $V = 1.1720(4)\text{ nm}^3$, $d_c = 1.608\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。化合物的晶体结构和分子在晶胞中的堆积见图 5、图 6。

2.6 CL-20

上述 2.5 反应成熟一定时间后, 降温处理, 产品收

率 $92\% \sim 94\%$, 少量杂质为硝解不完全产物, 即一乙酰基五硝基-和二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷^[15], 未检测到 Thiokol 公司产品所含少量氧杂笼型类副产物存在^[16], 产品纯度分析见图 7。

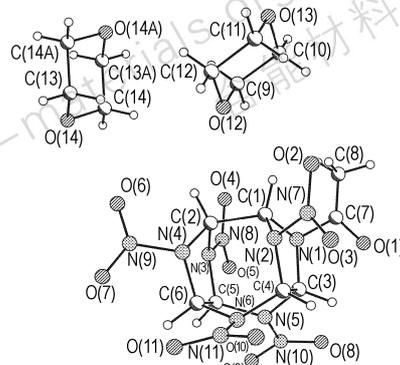


图 5 MPIW 分子立体构型图

Fig. 5 Molecular structure of MPIW

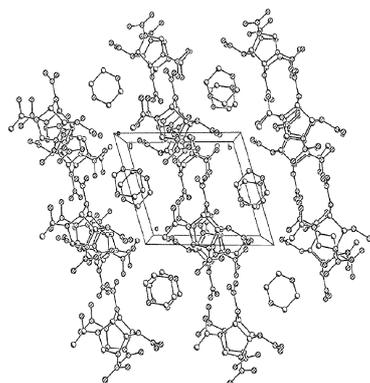
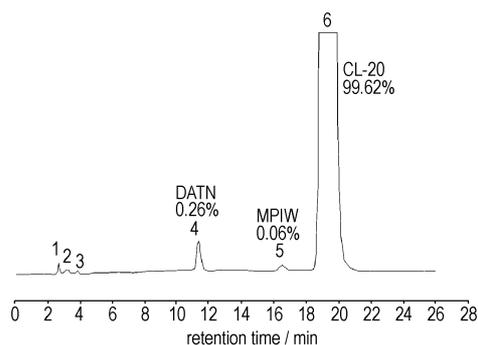


图 6 MPIW 晶胞堆积图

Fig. 6 Molecule packing in a unit cell of MPIW

图 7 ε -CL-20HPLC 图谱Fig. 7 HPLC spectrum of ε -CL-20

关于 CL-20 分子和晶体结构见文献[17]。

3 结果和讨论

3.1 仲胺基硝化比乙酰基硝解更容易

本实验分别使用硝-硫混酸, 硝酸-醋酐, 纯硝酸等

三种强度不等的硝化剂与 TAIW 反应,在常温条件下反应,结果都能以较高收率(88%~90%)得到 TADNIW,这充分说明 TAIW 的仲胺基硝化比酰基硝解更容易发生。按照传统胺类硝解理论并不难理解,只有碱性较弱的仲胺才易于被硝化;而胺的碱性越强,越不利于硝化作用,且硝化得率也低并容易生成副产物^[18]。在 TAIW 分子中,由于四个乙酰基吸电子诱导效应和共振效应,降低了游离仲胺基碱性,加之仲胺基氢原子空间位阻比较小,有利于硝化剂的进攻,在升温的条件下,酰基才能逐个实现硝解作用。

3.2 TLC 技术跟踪 TAIW 硝化进程

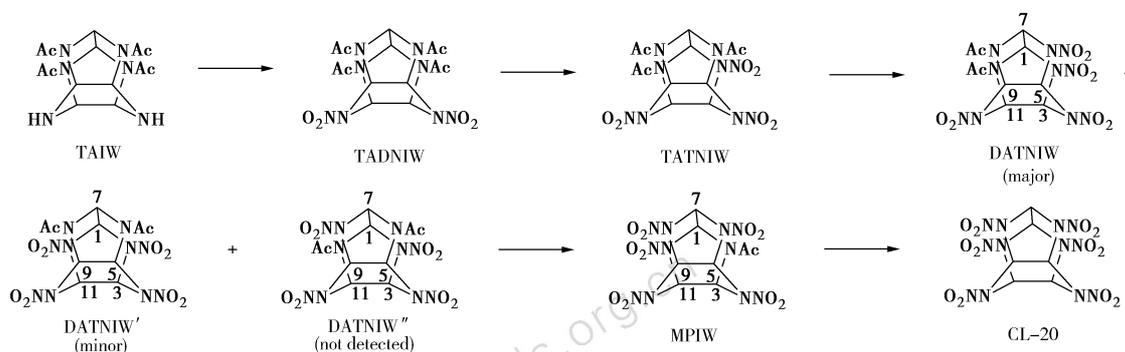
在硝化过程的不同时间点取样,用冰水稀释、过滤、干燥后样品用二甲基亚砜(DMSO)或乙酸乙酯(EtOAc)溶解、点样,TLC用UV照射或碘熏显色。以 TADNIW, TATNIW, DATNIW, DATNIW', MPIW 及 CL-20 纯样品与反应进程中不同硝化度样品进行对照。

试验过程:①按照 TADNIW 试验条件,10℃加料完成待 TAIW 全溶后取样品 1,只有 TAIW 和 TADNIW,没有发现酰基被硝解产物;②升温至 20℃

时取样 2,TAIW 消失,TADNIW 量增多并出现了 TATNIW;③至 40℃时取样 3,TADNIW 量减少,TATNIW 量增多;④至 50℃时取样 4,TADNIW 消失,出现了 DATNIW,同时在三硝基衍生物和 DATNIW 之间又出现了四硝基衍生物的异构体;⑤70℃时取样 5,主要产物为 DATNIW 和少量 MPIW 及 CL-20;⑥80℃时取样 6,MPIW 增多,有少量 DATNIW 和 CL-20;⑦84℃时取样 7,CL-20 明显增多并有少量 MPIW 和 DATNIW;⑧反应结束取样 8,CL-20 含量达到 99%以上。TLC 跟踪检测到了 TAIW 先仲胺基硝化后发生酰基逐个硝解的整个反应进程。

3.3 硝-硫混酸与 TAIW 反应历程

使用硝-硫混酸为硝化剂与 TAIW 反应,通过适时淬灭反应进程,先后分离并表征了四乙酰基二硝基-、三乙酰基三硝基-、二乙酰基四硝基-、一乙酰基五硝基-和六硝基-六氮杂异伍兹烷全部反应中间体及产物的结构,试验结果表明:TAIW 硝化反应遵循仲胺基先硝化、酰基后逐步硝解的机理(Scheme 1)。



Scheme 1

4 结论

TAIW 是制造 CL-20 最佳硝化前体,硝-硫混酸是最有效硝化剂,工艺过程易于控制、产品纯度高。

(1) 使用不同强度的硝化剂硝化 TAIW,都能高收率制得二硝化衍生物,表明 TAIW 分子两个游离仲胺基硝化比乙酰基硝解更容易发生。

(2) 通过适时淬灭反应进程、分离并表征了全部反应中间体,采用 TLC 技术跟踪了反应中间体的生成过程。

(3) 试验结果证明 TAIW 在混酸中遵循仲胺基先硝化、乙酰基后硝解、分步硝化反应机理,活性硝化剂是 NO_2^+ 。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Caged polynitramine compound: USP 5693794 [P]. December 2, 1997.
- [2] 杨宗云. 高能量密度化合物的合成及表征[D]. 北京: 北京理工大学, 1995.
YANG Zong-yun. Synthesis and characterization of high energy density compound [D]. Beijing: School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, 1995.
- [3] 赵信岐. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型 Fourier 变换红外光谱[J]. 兵工学报, 1995, 16(4): 21-23.
ZHAO Xin-qi. FTIR spectra for the α -, β -, γ -, and ϵ -polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane. *Acta Armamentarii*, 1995, 16(4): 21-23.

- [4] 赵信岐,方涛,孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报,2004,25(3): 354-358.
ZHAO Xin-qi,FANG Tao,SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*,2004, 25(3): 389-394.
- [5] Hamilton R S,Sanderson A J,Wardle R B. Studies of the synthesis and crystallization of HNIW [C] // Proceedings of 31st International Annual Conference of ICT. 2000: 21-1~21-9.
- [6] Bellamy A J,MacCuish A,Golding P. The use of trifluoroacetyl as an N- and O-protecting during the synthesis of energetic compounds containing nitramine and/or nitrate ester groups[J]. *Prop,Explos,Pyrotech*,2007,32(1): 20-31.
- [7] 方涛,孙成辉,赵信岐. 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征[J]. 含能材料,2004,12(5): 291-293.
FANG Tao,SUN Cheng-hui,ZHAO Xin-qi. Synthesis and characterization of tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004,12(5): 291-293.
- [8] SUN Cheng-hui,FENG Ze-wang,FANG Tao, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*,2005,24(2): 204-208.
- [9] FANG Tao,SUN Cheng-hui,ZHAO Xin-qi. Molecular and crystal structure of tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane [C] // Theory and Practice of Energetic Materials. Beijing/New York. 2003. 10. Vol. V, part A,256-258.
- [10] 赵信岐,李莉,白军红,等. 二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷结构表征[J]. 北京理工大学学报,1998,18(5): 660.
ZHAO Xin-qi,LI Li,BAI Jun-hong, et al. Structural characterization of 2,8-diacetyl-4,6,10,12-tetraazido-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*,1998,18(5): 660.
- [11] 冯泽旺,刘翠玲,方涛,等. 二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷分子和晶体结构[J]. 火炸药学报,2001,24(1): 38-40.
FENG Ze-wang,LIU Cui-ling,FANG Tao, et al. Molecular and crystal structure of diacetyltetraazidohexaazaisowurtzitane (DATN) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2001,24(1): 38-40.
- [12] 刘娟,赵信岐,吕木坚,等. 一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷 NMR 谱归属[J]. 火炸药学报,1997,20(4): 26-28.
LIU Juan,ZHAO Xin-qi,Lü Mu-jian, et al. NMR of monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1997,20(4): 26-28.
- [13] ZHAO Xin-qi,LIU Juan. Structural characterization of monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Science Bulletin*,1997,42(12): 1055.
- [14] 方涛,孙成辉,冯泽旺,等. 一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 精细化工,2005,22(5): 333-336.
FANG Tao,SUN Cheng-hui,FENG Ze-wang, et al. Crystal structure of monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane (MPIW) [J]. *Fine Chemicals (Jingxihuagong)*,2005,22(5): 333-336.
- [15] 赵信岐,孙成辉,方涛,等. 关于六硝基六氮杂异伍兹烷产品杂质[J]. 含能材料,2004(增刊): 37-40.
ZHAO Xin-qi,SUN Cheng-hui,FANG Tao, et al. Impurities in hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004(Supplement): 37-40.
- [16] Jacob A,Lacroix G,Destombes V. Identification and analysis of HNIW [C] // Proceeding of 31st International Annual Conference of ICT. 2000: 106-1~106-9.
- [17] ZHAO Xin-qi,SHI Ni-cheng. Crystal and molecular structure of ϵ -HNIW [J]. *Chinese Science Bulletin*,1996,41(7): 574-576.
- [18] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社,1981.

Reaction Mechanism of Preparation CL-20 from Tetraacetylhexaazaisowurtzitane Nitrated by Mixture of Nitric Acid and Sulfuric Acid

SUN Cheng-hui, FANG Tao, YANG Zong-yun, BAI Jun-hong, FENG Ze-wang,
LIU Juan, LI Li, MA Peng-chang, CHEN Lian-zhong, ZHAO Xin-qi

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to study the reaction mechanism of nitration/nitrolysis of tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) with the mixture of nitric acid and sulfuric acid, all of the intermediates, tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane, triacetyltrinitrohexaazaisowurtzitane, two isomers of diacetyltetraazidohexaazaisowurtzitane and monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane were separated by means of quenching the reaction mixture at proper time and characterized by element analysis, NMR, FTIR, MS and X-ray diffraction. The results show that the two free secondary amines of TAIW are nitrated firstly and then the four acetyl groups of TAIW are nitrolysed one after one under conditions of elevating the reaction temperature. Moreover, all of the intermediates stated above of the nitration processes were detected by thin layer chromatography (TLC) techniques.

Key words: organic chemistry; tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW); CL-20; nitration; nitrolysis; reaction mechanism; thin layer chromatography (TLC)