

两步法合成六硝基芪中溶剂 对反应的影响

陆明

(南京理工大学)

摘要 文中介绍了以六硝基联苯(HNBB)为中间体,梯恩梯(TNT)为原料,分两步合成六硝基芪(HNS)的工艺路线和工艺条件。文中讨论了溶剂对两步法合成六硝基芪的影响。

关键词 六硝基芪 合成 溶剂影响

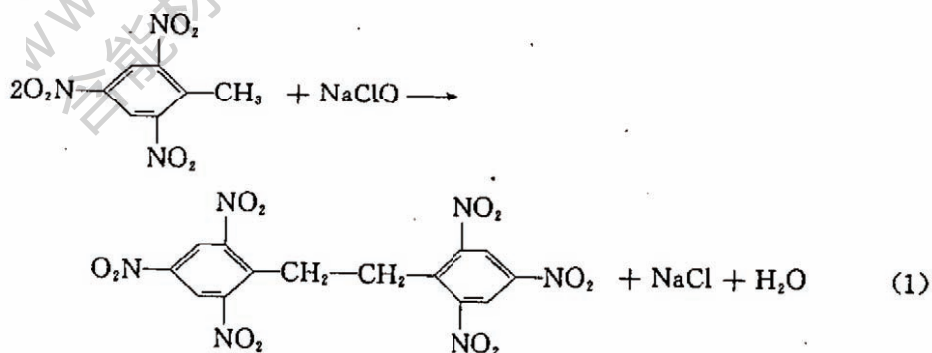
1 引言

六硝基芪(HNS)是一种优良的耐热炸药,常用于制造耐热柔性导爆索、切割索和炸药装药,也可用作铸装梯恩梯(TNT)的晶癖改良剂,以改善弹药装药的力学性能,减小铸装大口径弹药中出现的底隙,提高发射安全性。

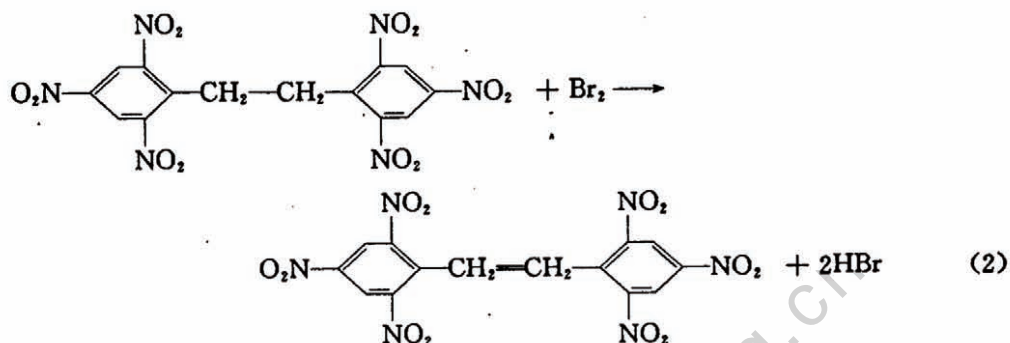
目前,国外制造HNS的方法主要是希普法^[1,2],该方法主要缺点是得率低和所用溶剂价格高等。以六硝基联苯(HNBB)为中间体,以TNT为原料,分两步制得HNS的新工艺,较好地克服了希普法的缺点。

合成HNS的两步法主要包括以下步骤^[3]:

(1) 在混合溶剂中,用次氯酸钠水溶液将TNT氧化偶联成HNBB,简称偶联反应。其反应方程式为:



(2) 在另一混合溶剂中,用溴将HNBB氧化脱氢成HNS粗制品,简称脱氢反应。其反应方程式为:



(3) 用硝酸氧化和丙酮煮解,将 HNS 粗制品精制成精品。

2 偶联反应的溶剂影响

2.1 偶联反应工艺条件

在一定温度下将 TNT 溶解于溶剂中,边搅拌边滴加次氯酸钠水溶液,保温后过滤,用水和乙醇洗涤,烘干、称量并测熔点,产品 HNBB 作为脱氢反应的原料。

经实验研究得出偶联反应较佳工艺条件为:

物料比 溶剂:TNT:次氯酸钠溶液=8ml:1g:1.5ml

次氯酸钠溶液浓度 $[\text{Cl}^+]=45\sim 55\text{g/l}$

反应温度 $57\sim 62\text{ }^\circ\text{C}$

反应时间 30 min

搅拌速度 540 r/min

2.2 偶联反应的溶剂影响

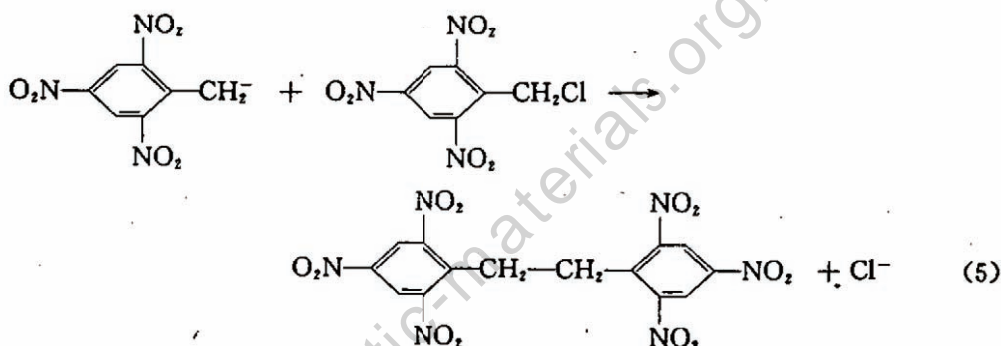
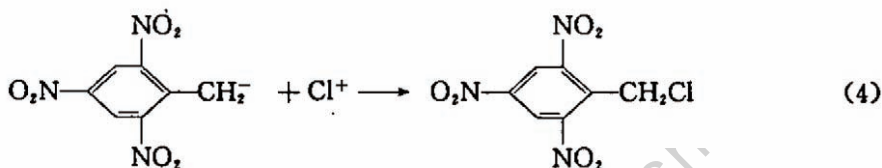
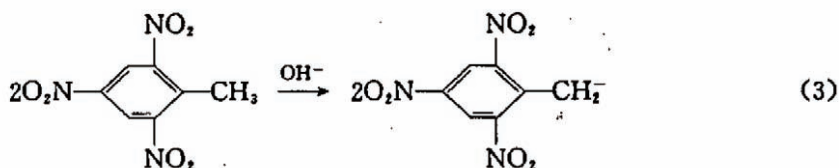
因偶联反应用次氯酸钠水溶液作为氧化剂,所以用于该反应的溶剂,应是能够溶解 TNT 的水溶性溶剂,或是含水溶性溶剂的混合溶剂。以甲醇、乙醇、甲醇-苯、乙醇-苯、乙醇-甲苯等为溶剂进行了试验,其试验的条件同偶联反应工艺,试验结果见表 1。

表 1 不同溶剂的试验结果

溶剂	HNBB 得率/(%)	HNBB 熔点/($^\circ\text{C}$)
甲醇	73.1	200~206
乙醇	77.0	204~210
甲醇-苯	73.4	203~209
乙醇-苯	78.3	208~212
乙醇-甲苯	71.7	207~212

不难看出,从 HNBB 的得率和熔点考虑,以乙醇-苯体系较佳。下面从 TNT 形成 HNBB 的机理加以分析。

1964 年,希普等人^[1,2]提出了 TNT 形成 HNBB 的机理如下:



由 TNT 形成 HNBB, 反应的关键是三硝基苄基负离子的形成和它的稳定性。由于质子型溶剂中的质子可以与反应中产生的负离子通过氢键溶剂化, 这样负电荷分散, 使负离子稳定, 所以偶联反应应选用质子型溶剂^[4]。

为增加 TNT 在溶剂中的溶解度, 减少溶剂的用量, 采用乙醇-苯混合溶剂, 使 HNBB 的质量有所提高, 其可能原因为:

(1) 加入苯后, 增加了对 TNT 的溶解度, 这样, 滴加次氯酸钠水溶液时, TNT 就不致于很快析出, 偶联反应更加完全, 从而使 HNBB 质量更好。

(2) 加入苯后, 溶剂量减少, 使得三硝基苄基负离子的浓度相应增大, 有利于反应(5)进行。

3 脱氢反应的溶剂影响

3.1 脱氢反应工艺条件

将 HNBB 溶解在一定溶剂中, 在搅拌下滴加溴, 并用水冷却, 保持反应温度在某一范围内, 保温后抽滤。反应滤液可供下次循环利用, 滤饼用热水洗涤后再进行精制。

经实验研究得出脱氢反应的较佳工艺条件:

物料比 溶剂: 溴: HNBB = 8ml : 1g : 1g

反应温度 55~60 °C

保温时间 5 h

搅拌速度 360 r/min

3.2 脱氢反应溶剂影响

分别以氯苯、甲苯、吡啶、二甲基甲酰胺和吡啶-苯混合溶剂作脱氢反应的溶剂进行试验,其试验条件同脱氢反应工艺,试验结果见表 2。

表 2 不同溶剂的试验结果

Table 2 Experimental results of dehydrogenated reaction with different solvents

溶剂	HNS 得率/(%)	HNS 熔点/(°C)
氯苯	87	300~310
甲苯	67	300~308
吡啶	87	306~312
二甲基甲酰胺	82	308~312
吡啶-苯	93.4	310~315

从上述实验数据可知,应选用吡啶-苯作为反应介质。实验还发现吡啶与苯的体积比应保持在 1:1,当混合溶剂中吡啶的体积百分数小于 43.75%时,对反应结果就有显著影响。

脱氢反应系在苯-吡啶混合溶剂中进行,由于吡啶是有机碱,使得吡啶既是溶剂,又是催化剂。一定量吡啶的存在,既减弱了溴的氧化性,又有利于将中间生成的脂肪族溴化物迅速脱去溴化氢而生成 HNS,减少了氧化副反应,提高了 HNS 的得率和质量。此混合溶剂中由于含有苯,降低了溶剂介质的碱性,减少了脱氢反应时 HNBB 的分解损失。

3.3 反应溶剂循环利用

将反应溶剂循环利用的实验结果和不循环利用的实验结果相比可知^[6]:

(1) 反应母液循环利用 HNS 得率为 94.5%,比不循环利用的得率 92.4%高 2%。得率提高的原因,一是过量的溴对提高得率有利,循环实验时,每次均加入稍过量的溴,导致稍过量的累加;二是循环利用母液,使母液中的 HNS 损失量减少,因过滤时有少部分小颗粒的产品被带到母液中,故避免了这部分损失。

(2) 反应母液循环利用后,产品熔点不变,其它各项技术性能指标完全符合要求。

3.4 水对反应的影响^[6]

脱氢反应中,由于溶剂吡啶中的结合水和溴中含水,故反应体系中有水存在。实验表明,水的存在导致 HNS 的得率和质量下降。

用 HNMR 研究了含水介质中 HNBB 脱氢生成 HNS 的反应,结果发现,水的存在使 HNBB 先经过中间体 2,4,6-三硝基苯甲醛氧化生成 2,4,6-三硝基苯甲酸;当体系中水消除后,再发生 HNBB 脱氢生成 HNS 的反应。由于 2,4,6-三硝基苯甲酸的生成,导致了 HNS 产品得率下降和熔点降低。

4 精制过程的溶剂影响

将粗 HNS 精制有两种方法:一是化学法,即用一定浓度的硝酸与 HNS 粗品一起加热回流,将可氧化的杂质氧化掉;二是煮解法,即用有机溶剂洗涤 HNS 粗制品,溶解除去其中的杂质,此法可加热搅拌。

两步法合成的 HNS 粗品可采用化学法和煮解法相结合的方法进行精制。

在氧化过程中, HNS 由棕褐色变成黄色, 并放出硝烟; 硝酸越浓, 氧化作用越显著, 产品颜色愈浅, 熔点较高, 但得率偏低; 当硝酸浓度为 45% 时, 所得产品色泽较深, 熔点偏低。故硝酸浓度应控制在 60% 为宜。

煮解时, 以丙酮作溶剂。该溶剂具有下列特性: 一是对杂质(如 TNT、三硝基苯、HNBB 等)有良好的溶解能力, 而对 HNS 的溶解度不太大; 二是溶剂为中性, 避免了 HNS 在煮解时的分解; 三是毒性低, 易于回收。

致谢: 对吕春绪教授、孙荣康教授、惠君明副研究员在实验期间给予的指导和帮助, 深表谢意!

参 考 文 献

- 1 Shipp K G. USP, 3505413, 1970.
- 2 Shipp K G. J. Org. Chem., 1964, 29(9): 2620
- 3 陆 明. 六硝基联苯氧化成六硝基芪的研究. 华东工学院学报, 1992(4): 48~53
- 4 陈波涛. 两步法合成六硝基芪的研究[硕士学位论文]. 南京, 华东工学院, 1987.
- 5 陆 明. 溶剂循环利用对二苦基乙烷脱氢反应的影响. 火炸药, 1993(4): 7~9
- 6 陆 明, 吕春绪. 用核磁共振法研究二苦基乙烷溴氧化反应的过程. 火炸药, 1993(1): 43~43

SOLVENT EFFECT ON THE REACTION IN TWO-STEP SYNTHESIS OF HEXANITROSTILBENE

Lu Ming

(Nanjing University of Science and Technology)

ABSTRACT The route and the optimum reaction conditions in two-step synthesis of hexanitrostilbene(HNS) are described, where TNT is used as raw material and hexanitrobibenzyl (HNBB) is an intermediate. The effect of solvents on the reaction result is discussed as well.

KEY WORDS hexanitrostilbene, synthesis, solvent effect.