

文章编号: 1006-9941(2001)03-0104-03

由不同取代哌嗪合成 TEX

李战雄, 欧育湘, 陈博仁

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 合成出六种取代哌嗪, 并以¹H NMR、IR 和元素分析鉴定了其结构。从六种取代哌嗪得到了 TEX, 分析了各自得率不同的原因在于取代哌嗪在混酸中稳定性不同。

关键词: TEX; 取代哌嗪; 合成

中图分类号: TQ560

文献标识码: A

1 引言

4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂异伍兹烷, 学名为 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-十二烷^[1], 代号为 TEX。TEX 密度为 1.99 g·cm⁻³, 具有低感度和高能量密度, 可作为高爆轰性能炸药, 亦可作为含能成分或氧化剂应用于含能材料。

1979年, 于永忠教授率先合成出 TEX^[2], 美国的 Ramakrishnan^[3] 等人也于 1990 年报道了由 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP) 和三聚乙二醛硝化得到 TEX 的工艺。但该合成工艺所需反应时间约 52 h, 且产物纯度低、后处理工艺复杂而不适合放大生产。

2000年 Hajik^[4] 等人在一份世界专利中报道了 TEX 的合成工艺改进, 通过将反应温度提高至 50~70℃, 利用 DFTHP 分解释放的乙二醛使笼形化合物形成。总得率为 20%, 虽然低于 Boyer 工艺的 92%, 但产物纯度由 20% 提高至 99.8%。

TEX 为高能低感度炸药 (标准条件下 TEX 的爆轰百分率为 36%), 爆轰性能良好 (计算得爆速 $D = 8170 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{\text{CJ}} = 31.4 \text{ GPa}$), 可望作为 LOVA 炸药应用^[5]。本文旨在寻求一种能为 TEX 应用奠定基础的合成工艺。

2 合成

2.1 二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP)

DFTHP 是合成 TEX 的前体化合物, 由乙二醛和甲

酰胺在碱催化下缩合而成, 其反应机理为: 第一步反应是甲酰胺作为亲核试剂对醛中羰基的亲核加成; 第二步是生成的仲胺再进攻醛中羰基而成环。由于 DFTHP 母体环上的两个甲酰基在硝解时较难脱除, 如代之以易脱除的乙酰基、丙酰基等则利于哌嗪含能衍生物的合成。但本文以乙酰胺、氯代乙酰胺代替甲酰胺合成其它酰基取代哌嗪的尝试却未获成功, 分析认为可能是反应过程中生成的仲胺由于羰基吸电效应影响, 亲核性降低的原因。

2.2 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四氯哌嗪 (DFTCP)

将 12.4 g DFTHP 加入 120 ml 亚硫酸氯中, 回流 3 h 后冷却, 滤出产物倾入冰水中, 充分水洗后得灰白色 DFTCP 产物 13.0 g, 得率 77.2%。产物熔点 187~194℃。DFTCP 元素分析 (%): C₆H₆N₂O₂Cl₂ 计算值: C 25.76, H 1.90, N 10.0; 实测值: C 25.89, H 1.91, N 9.84。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 040 (—CH—), 1 700 (—C=O)。¹H NMR (acetone-d₆): δ 8.83 (2H, —HCO), δ 7.18 (1H, —CH—), δ 7.07 (1H, —CH—), δ 6.77 (1H, —CH—), δ 6.65 (1H, —CH—)。

2.3 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四(甲氧基)哌嗪 (TMOP)

将 1.12 g DFTCP 加入 20 ml 甲醇中, 加入缚酸剂后升温至 45℃ 反应 3 h 后冷却反应液析出白色晶体产物 0.50 g, 得率 48%。产物熔点为 198℃。元素分析 (%): C₁₀H₁₈N₂O₆ 计算值: C 45.80, H 6.87, N 10.69; 实测值: C 45.46, H 7.01, N 10.83。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 010 (—CH₃), 1 680 (—C=O)。¹H NMR (acetone-d₆): δ 8.38 (2H, —HCO), δ 5.54 (2H, —CH—), δ 4.60 (2H, —CH—), δ 3.37~3.45 (12H, —CH₃)。

收稿日期: 2001-04-09; 修回日期: 2001-07-03

作者简介: 李战雄 (1970-), 男, 博士, 研究方向为有机合成, 已于国内、国际刊物发表学术论文 10 篇。

2.4 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四(乙酰氧基)哌嗪(TAOP)

最常用的乙酰化剂是 AcOH、(AcO)₂O、AcCl,其中以乙酰氯最为有效,乙酐的酰化能力比乙酸强,反应容易进行,单独使用时往往将底物和2~3倍理论量的乙酐共热,应用浓 H₂SO₄ 时由于发生放热反应,故不必加热。

将 30 ml 乙酸和 0.75 ml 浓 H₂SO₄ 依次加入 30 ml 乙酸酐中,加入 1.0 g DFTHP 后于室温反应 24 h 后倾入 4 倍体积的冷水中,沉析出白色晶体产物,滤集、水洗、干燥后重 1.32 g,得率为 73.0%。产物熔点 266 ℃。元素分析(%): C₁₄H₁₈N₂O₁₀ 计算值: C 44.92, H 4.81, N 7.49; 实测值: C 45.26, H 4.83, N 7.38。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 3 040(—CH—), 1 740(—HC=O), 1 730(—C=O)。¹HNMR(acetone-d₆): δ 8.59(2H, —HCO), δ 6.34 ~ 6.67(4H, —CH—), δ 2.06 ~ 2.11(12H, —CH₃)。

2.5 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四(氯乙酰氧基)哌嗪(TCAOP)

DFTHP 的两个甲酰基非常稳定,利用哌嗪环上的四个羟基和酰氯反应可得到酰氧基取代的哌嗪。将 2.07 g DFTHP 悬浮于 80 ml DMF 中,冰冷下缓慢滴加 4.5 ml 氯乙酰氯,抽空,10 h 后将反应液倾入 400 ml 冷水中,析出白色固体产物,滤集、水洗、干燥后重 3.95 g,得率 77.4%。产物熔点 182~186 ℃。元素分析(%): C₁₄H₁₄N₂O₁₀Cl₄ 计算值: C 32.81, H 2.73, N 5.47; 实测值: C 32.91, H 3.14, N 5.32。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 3 040(—CH—), 2 980(—CH₃), 1 790, 1 700(—C=O)。¹HNMR(acetone-d₆): δ 8.52(2H, —HCO), δ 6.45 ~ 6.85(4H, —CH—), δ 4.03 ~ 4.30(8H, —CH₂—)。

2.6 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四(叠氮乙酰氧基)哌嗪(TAzAOP)

常温下将 1.2 g TCAOP 溶于 30 ml 丙酮,缓慢滴加 0.6 g 叠氮化钠的 3 ml 水溶液,反应 6 h 后将反应液倾入 4 倍体积的水中,沉析出白色固体,滤集、干燥后重 0.68 g,得率 53.9%。元素分析(%): C₁₀H₁₄N₁₄O₁₀ 计算值: C 31.23, H 2.60, N 36.34; 实测值: C 31.53, H 2.87, N 35.82。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 2 150(s), 2 140(—N₃)。¹HNMR(acetone-d₆): δ 8.56(2H, —HCO), δ 6.52 ~ 6.82(4H, —CH—), δ 4.01 ~ 4.55(8H, —CH₂—)。

叠氮乙酰基作为含能基团,可以通过氯乙酰化、叠氮化而引入含能化合物。由于叠氮基的引入可提高含

能化合物的生成焓,文献[6]报道,引入叠氮基可使化合物的生成焓提高 356 kJ·mol⁻¹。在合成得到 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四(叠氮乙酰基)哌嗪后,曾试图将哌嗪环上的两个甲酰基硝解却未获成功。提高硝解温度后得到产物 TEX。

2.7 由 DFTHP 合成 TEX

冷却下将 40 ml 95% H₂SO₄ 和 40 ml 95 HNO₃ 依次加入 0.5 ml 40% 乙二醛水溶液中,升温至 25 ℃ 后分批加入 10 g DFTHP,于 45 ℃ 反应 7 h,冷却反应液后滤集得 5.7 g 产物,得率 44.8%。TEX 元素分析(%): C₆H₆N₄O₈ 计算值: C 27.48, H 2.29, N 21.37; 实测值: C 28.19, H 2.10, N 21.10。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 3 040, 3 050(—CH—), 1 610(N—NO₂), 1 140(C—O—C)。¹HNMR(acetone-d₆): δ 6.96(4H, —CH—), δ 5.94(2H, —CH—)。

2.8 由取代哌嗪合成 TEX

按照如上硝化工艺,由各种取代哌嗪硝化均得到 TEX,反应情况见表 1。

表 1 以各种取代哌嗪合成 TEX 的得率

Table 1 Yields of TEX from different substituted piperazine

原料	投料 /g	硝化剂 /ml	得到产物 /g	得率 /%
DFTHP	10	40	5.7	44.8
DFTCP	1.2	20	0.33	37.2
TMOP	0.5	20	0.20	40.0
TAOP	0.6	20	0.14	47.9
TCAOP	0.8	20	0.14	34.2
TAzAOP	0.8	20	0.11	27.5

3 结 论

从 DFTHP 出发,经氯化、酰化、叠氮化等反应,得到了一系列取代哌嗪衍生物,其中 TAzAOP 含有四个叠氮基,为一含叠氮乙酰基的高生成焓叠氮化物。DFTCP 在混酸中硝解得到 TEX,估计经历水解-硝化的过程。由烷氧基和酰氧基取代的哌嗪硝化均得到 TEX,只是得率不同,得率依 TMOP、TAOP、TCAOP、TAzAOP 顺次降低,这可能是四种取代哌嗪在硝磺混酸中的稳定性不同所致。因传统的合成 TEX 工艺为在三聚乙二醛的存在下由 DFTHP 硝化得到 TEX,其中三聚乙二醛的加入影响产物纯度。改进的合成 TEX 工艺为不加三聚乙二醛,而利用取代哌嗪在混酸中分解释放出的乙二醛参加反应,而这导致了得率的降低,

取代哌嗪越不稳定,则得率越低。而由 DFTHP 经乙酰化再合成 TEX 的总得率为 35%。

参考文献:

- [1] Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials [M]. San Diego: Academic Press, Inc., 1991: 95 - 123.
- [2] 陈福波,段宝如,于永忠. 兵器工业部第二一四研究所研究报告汇编(1978~1980)[R], 1983. 29.
- [3] Ramakrishnan V T, Vedachalam M, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8,20-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane[J]. Heterocycles. 1990,30(3): 478 - 480.
- [4] Hajik R M, Hinshaw J C, Highsmith T K. Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane[P]. WO 00/09 509.
- [5] Jiří VÁGENKNECHT. TEX—a LOVA explosive[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 56 - 59.
- [6] 顾可权. 有机合成化学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1961: 347.

Synthesis of TEX from Six Kinds of Different Substituted Piperazine

LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Six kinds of substituted piperazine were synthesized, and the structures of these compounds were identified by ¹H NMR, IR and elemental analysis. 4,10-dinitro-2,6,8,10-tetraoxa-4,10-diaza-tetracyclo[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane (TEX) was synthesized by nitrating these matrixs in different yields respectively, and the stability of the substituted piperazine explained why the yields were different.

Key words: 4,10-dinitro-2,6,8,10-tetraoxa-4,10-diaza-tetracyclo[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane (TEX); substituted piperazine; synthesis