

文章编号: 1006-9941(2003)00-0004-04

六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW) 氢解反应及产物晶体结构

刘进全, 王建龙, 韩卫荣, 吕连营

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)为母体,用含Pd催化剂,在温和条件下,通过选择性催化氢解脱苄,使部分或全部苄基被其它官能团(如H—, C₂H₅—, CHO—, CH₃CO—)取代,合成了五种N-取代六氮杂异伍兹烷,并鉴定了它们的结构。对四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)和六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)的单晶进行了X-射线衍射分析,得到了二者的分子结构和晶胞内分子堆积图。这五种N-取代六氮杂异伍兹烷均可以作为六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的前体。

关键词: 六氮杂异伍兹烷; 氢解; 合成

中图分类号: O621

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是目前密度和能量水平最高的高能量密度化合物,以简便、经济的工艺合成HNIW是目前高能材料领域的研究热点^[1-3]。由苄胺或取代苄胺与乙二醛缩合,可制得六苄基(取代苄基)六氮杂异伍兹烷(HBIW)^[4],HBIW在多种溶剂中(包括强酸性)中很不稳定,笼形结构易被破坏降解为小分子产物;另外,苄基中苯环的硝化反应会与N-苄基的硝解反应发生竞争,不能直接用于硝解合成HNIW,而需将HBIW上的苄基部分或全部转化为其它有利于笼形结构稳定的基团,即制得中间体(脱苄产物),再硝解此脱苄产物才能制得HNIW。可用于取

代HBIW上苄基的基团有—COOCH₂CH₂Si(CH₃)₃、—COCH₃、—C₂H₅、—CHO、—H、—COPh等,除—COPh和—COOCH₂CH₂Si(CH₃)₃外,其余基团均系以催化氢解转换^[1,3,5-8]。

上述文献还说明,HBIW笼形结构上4-,10-位上的苄基由于位置关系,在一次氢解时难以和其它四个苄基一同脱下,无论怎样加强氢解条件,也很难得到完全脱除六个苄基的产物。欲脱除这两个苄基,需改变氢解条件进行二次氢解,或采用亚硝化、硝化、氧化等方法。

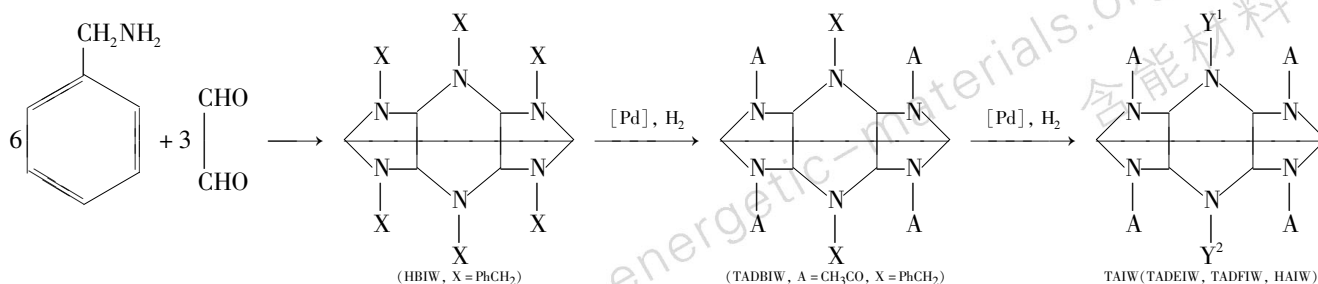
本实验从HBIW出发,采用自制的含Pd催化剂,通过选择性催化氢解脱苄制备了四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)、四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)、四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷(TADEIW)、四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)、六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)。培养了TADFIW、HAIW两种化合物的单晶,并测出了它们的晶体学结构参数。

收稿日期: 2002-07-03; 修回日期: 2002-10-09

基金项目: 总装备部预研基金资助

作者简介: 刘进全(1977-),男,在读博士研究生,从事高能量密度化合物的合成研究。

2 合成路线



TAIW: A = CH₃CO, Y¹ = Y² = PhCH₂; TADEIW: A = CH₃CO, Y¹ = Y² = C₂H₅;

TADFIW: A = CH₃CO, Y¹ = Y² = CHO; HAIW: A = Y¹ = Y² = CH₃CO

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

XT4A 型熔点测定仪; Shimadzu IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片); ARX400 型核磁共振仪; Finnigan MAT TSQ-450 型质谱仪; Carlo Erba 1102 型元素分析仪, Siemens P4 四圆衍射仪, HBIW 按文献[4]制备, 催化剂自制, 其它试剂均为市售化学纯试剂。

3.2 HBIW 氢解反应

3.2.1 TADBIW 的合成

圆底烧瓶中计量加入 HBIW、氢解试剂及催化剂。密闭反应体系, 室温下抽空换气三次, 剧烈搅拌通入氢气, 在一定温度下反应一定时间。反应结束, 过滤, 洗涤滤饼, 得灰白色固体 (含催化剂), 扣除催化剂后, TADBIW 的得率为 85% 左右, m. p. 324 ~ 328 °C。元素分析 (%): C₂₈H₃₂N₆O₄ 计算值, C 65.08, H 6.25, N 16.27; 实测值, C 64.75, H 6.30, N 16.71。IR (KBr, cm⁻¹): 3 500 (m, 苯环上的 CH); 3 000 ~ 2 850 (m, CH₂, CH₃ 及笼上的 CH); 1 650 (s, C=O), 1 390 (s, 笼骨架上的 C—C)。MS (CI), m/z: 474 [M - Ac + H]⁺, 92 [Bz + H]⁺。¹HNMR (DMSO-d₆, δ): 7.7 ~ 7.1 (b, 10H), 6.8 ~ 6.1 (m, 2H), 5.7 ~ 5.1 (m, 4H), 4.2 ~ 3.8 (d, 4H), 2.2 ~ 1.6 (m, 12H)。

3.2.2 TAIW 的合成

圆底烧瓶中计量加入 TADBIW、氢解试剂及催化剂。密闭反应体系, 室温下抽空换气三次, 剧烈搅拌通入氢气, 在一定温度下反应一定时间。反应结束, 除去催化剂, 得白色固体 TAIW, TAIW 的得率为 95% 左右。元素分析 (%): C₁₄H₂₀N₆O₄ 计算值, C 49.88, H 6.00, N 24.99; 实测值, C 49.57, H 5.95, N 25.48。IR (KBr, cm⁻¹): 3 360, 3 310 (m, NH); 3 050 ~ 2 940 (w,

CH₂, CH₃ 及笼上的 CH); 1 650 (s, C=O), 1 450 ~ 1 350 (s, C—N)。MS (FAB), m/z [M + H]⁺: 337。¹HNMR (D₂O, δ): 6.6 ~ 6.1 (m, 2H), 5.6 ~ 5.3 (m, 4H), 2.1 ~ 1.8 (m, 12H)。

3.2.3 TADEIW 的合成

圆底烧瓶中计量加入 TADBIW、氢解试剂及催化剂。氢解操作及后处理程序同 TAIW 的合成。TADEIW 的得率为 85% 左右, m. p. 259 ~ 262 °C。元素分析 (%): C₁₈H₂₈N₆O₄ 计算值, C 55.07, H 7.19, N 21.42; 实测值, C 54.25, H 6.89, N 20.78。IR (KBr, cm⁻¹): 2 950 ~ 2 800 (w, CH₂, CH₃ 及笼上的 CH); 1 650 (s, C=O), 1 390 (s, 笼骨架上的 C—C)。MS (FAB), m/z: 393 [M + H]⁺。¹HNMR (丙酮-d₆, δ): 6.7 ~ 6.1 (m, 2H), 5.8 ~ 5.3 (m, 4H), 3.3 ~ 3.6 (m, 4H), 2.3 ~ 2.0 (m, 12H), 1.4 ~ 1.1 (t, 6H)。

3.2.4 TADFIW 的合成

圆底烧瓶中计量加入 TADBIW、氢解试剂及催化剂。氢解操作及后处理程序同 TAIW 的合成。TADFIW 的得率为 95% 左右, m. p. 296 ~ 303 °C。元素分析 (%): C₁₆H₂₀N₆O₆ 计算值, C 48.98, H 5.10, N 21.43; 实测值, C 48.37, H 5.18, N 21.36。IR (KBr, cm⁻¹): 3 100 (m, 水的 OH); 3 100 ~ 2 800 (w, CH₂, CH₃ 及笼上的 CH); 1 680, 1 650 (s, C=O)。MS (CI), m/z: 393 [M + H]⁺, 350 [M + 1 - COCH₃]⁺。¹HNMR (D₂O, δ): 8.45 (s, 2H), 6.48 ~ 7.02 (m, 6H), 2.17 ~ 2.27 (m, 12H)。

3.2.5 HAIW 的合成

圆底烧瓶中加入 TADBIW、氢解试剂、酰化剂及催化剂。氢解操作及后处理程序同 TAIW 的合成。HAIW 的得率为 80% 左右, m. p. 278 ~ 284 °C。元素

分析(%)：C₁₈H₂₄N₆O₆ 计算值, C 51.41, H 5.76, N 20.00; 实测值, C 51.20, H 5.67, N 19.87。IR(KBr, cm⁻¹): 2 950 ~ 2 750(w, CH₂, CH₃ 及笼上的 CH); 1 640(s, C=O)。MS(FAB), m/z: 421[M + H]⁺。¹HNMR(FAB, δ): 7.2 ~ 7.0(m, 2H), 6.8 ~ 6.4(m, 4H), 2.6 ~ 2.3(d, 6H), 2.3 ~ 1.9(m, 12H)。

3.3 单晶制备

3.3.1 TADFIW 单晶的制备

将 TADFIW 溶于丙酮/水中, 在 40 °C 下缓慢挥发溶剂制得单晶。

3.3.2 TADFIW 晶体结构解析

TADFIW 的分子式为 C₁₆H₂₀N₆O₆, 相对分子量为 392, 属单斜晶系, 空间群为 C₂/c, 晶体学数据为: a = 1.102 0(3) nm; b = 1.161 4(2) nm; c = 1.660 2(3) nm; β = 107.439(10)°, Z = 4; V = 2.020 1(7) nm³; ρ = 1.456 g · cm⁻³。分子立体构型和晶胞内分子堆积如图 1 和图 2 所示。

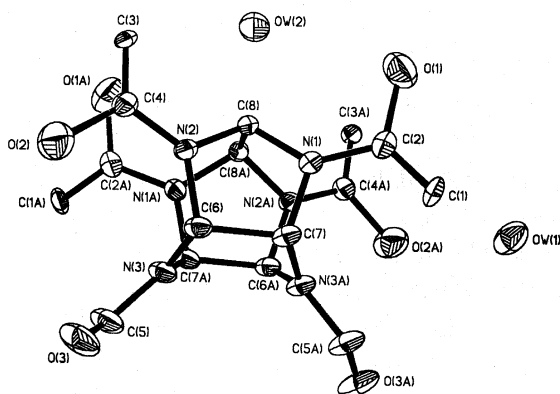


图 1 TADFIW 分子立体构型图

Fig. 1 Molecular structure of TADFIW

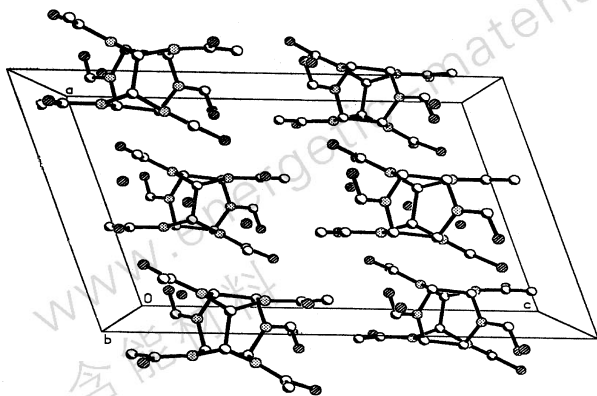


图 2 TADFIW 分子堆积图

Fig. 2 Packing of molecular of TADFIW

3.3.4 HAIW 单晶的制备

将 HAIW 溶于丙酮/无水乙醇中, 控制结晶温度, 在 24 h 内缓慢挥发溶剂制得单晶。

3.3.5 HAIW 晶体的解析

HAIW 的分子式为 C₁₈H₂₄N₆O₆, 相对分子量为 420, 属单斜晶系, 空间群为 C₂/c, 晶体学数据为: a = 2.470 5(5) nm; b = 1.175 1(2) nm; c = 1.695 7(3) nm; β = 116.13(3)°, Z = 8; V = 4.419 1(14) nm³; ρ = 1.426 g · cm⁻³。分子立体构型和晶胞内分子堆积如图 3 和图 4 所示。

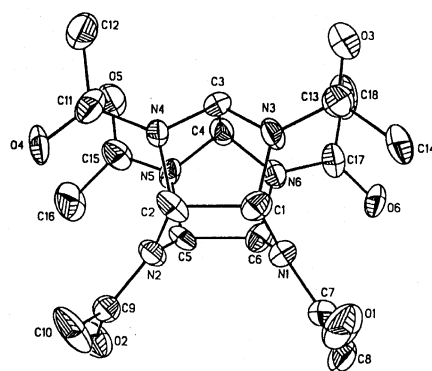


图 3 HAIW 分子立体构型图

Fig. 3 Molecular structure of HAIW

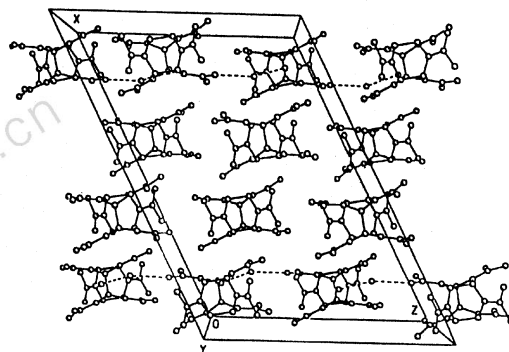


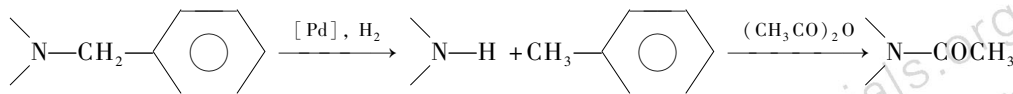
图 4 HAIW 分子堆积图

Fig. 4 Packing of molecular of HAIW

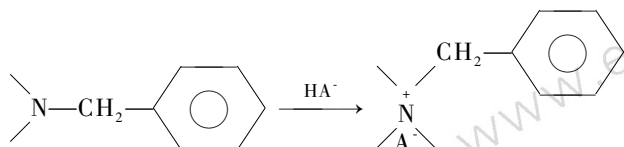
4 HBIW 氢解讨论

由 HBIW 转变为 TADBIW、TAIW、TADEIW、TADFIW、HAIW 时, 均涉及 HBIW 的催化氢解脱苄研究, 氢解采用含 Pd 催化剂。如 HBIW 在乙酸酐中的氢解脱苄的可能机理为: R₂N—CH₂Ph 通过苄基被吸附于催化剂表面, 当 N—C 键断裂后, 苄基与钯形成苄基络

合物,后者再与催化剂吸附的 H_2 反应,形成甲苯和 R_2NH, R_2NH 再被乙酸酐酰化为 R_2NCOCH_3 , 反应式为:



酸能加速 HBIW 的脱苄,因为酸能使 HBIW 上的 N 质子化,消除胺对脱苄的阻碍,这是个非催化的作用模式,为了得到最佳效果,需要足够量的强酸,反应式为:



HBIW 分子的稳定性欠佳,在酸性介质或温度过高时笼形结构会破坏,生成苄胺。苄胺与乙酸酐反应可生成使催化剂中毒的 *N*-乙酸苄胺。氢解 HBIW 时乙酸酐既是介质又是反应试剂,若加入某些含 N 的共溶剂,则可通过该共溶剂的 N 原子与 Pd 原子间较弱的亲和力使催化剂在体系中更分散。若在氢解条件下加入某些能生成酸的试剂,使其在反应过程中生成少量的酸,使得 HBIW 上的 N 质子化,则可加速 HBIW 的脱苄反应。

HBIW 上苄基的化学环境不同,氢解条件也不一样。在乙酸酐体系中,一般只能脱除 2-,6-,8-及 12-位上的四个苄基,若要脱除 4-和 10-位上的两个苄基需要改变氢解介质。

参考文献:

[1] Wardle R B, Edwards W W. Improved hydrogenolysis of

2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,9.0.3,11]dodecane[P]. WO,97/20785,1997.

[2] 欧育湘,徐永江,刘利华. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成研究最新进展[J]. 现代化工,1998,18(9): 9.

[3] 儿玉保,东条正弘,池田正纪. 六氮杂异戊兹烷衍生物的制造方法[P]. 公开特许公报,特开平 8-208655,1996.

[4] Nilson A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,9.0.3,11]dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. J. Org. Chem., 1990,55: 1459.

[5] 儿玉保. 公开特许公报. 六硝基六氮杂异伍兹烷的硅烷化研究[P]. 特开平 6-321962,1994.

[6] Bellamy J A. Reductive debenzoylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane [J]. Tetrahedron, 1995, 51 (16): 4711-4722.

[7] Kodama T, Tojo M, Ikeda M. Acylated hexaazaisowurtzitane derivatives and process for producing the same [P]. WO96/23792,1996.

[8] Wardle R B, Hinshaw J C. Polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitamine oxidizers [P]. UK Pat. GB 2333292(A),1999.

Study on Hydrogenolysis of HBIW and Crystal Structures of the Reaction Products

LIU Jin-quan, WANG Jian-long, HAN Wei-rong, Lü Lian-ying

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Starting from hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW), five *N*-substituted hexaazaisowurtzitanes were synthesized *via* selective and catalytic hydrogenolysis debenzoylation by using palladium compound as catalyst and under mild reaction conditions. In the debenzoylation process, partial or all benzyl groups were displaced by other functional groups, such as H—, C_2H_5 —, CHO— and CH_3CO —, etc. The structures of the resulting compounds were identified. The crystal structures of TADFIW and HAIW were characterized by X-ray diffraction. The crystal structure data and the crystal cell parameters are given. The five *N*-substituted hexaazaisowurtzitanes can be used as precursors for synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane.

Key words: hexaazaisowurtzitane; hydrogenolysis; synthesis