

文章编号: 1006-9941(2006)03-0168-03

四乙酰基六氮杂异伍兹烷水解硝化反应研究

熊英杰, 陈树森, 金韶华, 史彦山

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 研究了四乙酰基六氮杂异伍兹烷在稀硝酸/催化剂介质中的水解硝化。在催化剂存在条件下, 四乙酰基六氮杂异伍兹烷可在硝酸溶液中进行水解硝化, 以 95% 以上得率制得纯度高于 99% 的六硝基六氮杂异伍兹烷。同时也找到了一种制备六硝基六氮杂异伍兹烷的新方法。

关键词: 应用化学; 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW); 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 水解硝化

中图分类号: TJ55; O641

文献标识码: A

1 引言

六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)是目前制备六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的唯一出发点, HBIW 在酸性介质中不稳定, 不能直接硝解制得 HNIW。迄今所知制备 HNIW 的硝化前体均为 HBIW 的氢解酰化产物, 如四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)^[1]、六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)^[2]、四乙酰基六氮杂异伍兹烷^[2](TAIW)、四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷^[2](TADEIW)和四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷^[3](TADFIW)等。当 TADBIW 作为硝化前体时, 要经过亚硝解、硝解两个反应阶段, 亚硝解试剂可用四氟硼酸亚硝鎓盐和四氧化二氮, 硝解剂可采用硝硫混酸。其它几种硝解前体均以硝硫混酸为硝解剂, 其中 TAIW 在硝硫混酸中可以得到纯度 99% 以上的 HNIW, 得率可达 94%。

四氟硼酸亚硝鎓盐作为硝解剂目前尚无工业应用价值, 在 HNIW 制备过程中以硝硫混酸为硝化剂的最大缺点是废酸浓度过高, 接近 100%, 工业化生产时对过滤设备要求较高。由于发烟硫酸具有较高冰点, 使用发烟硫酸, 也对车间、厂房提出了较高的设计要求。

我们采用高锰酸钾、铬酐等氧化剂, 由 HBIW 得到六苄甲酰基六氮杂异伍兹烷(HBzIW)。以四氟硼酸亚硝鎓盐、硝硫混酸、硝酸/醋酐等常用硝解剂硝解

HBzIW, 只能得到苯环上发生硝化反应所生成的化合物, 未得到相应的硝胺。以 80% ~ 90% 硝酸/催化剂为反应介质则可得到四硝基二苄甲酰基六氮杂异伍兹烷, 我们认为该反应能够生成硝胺的原因是因为硝解剂中含有足够的水, 反应按水解硝化机理进行。即苄甲酰胺在介质中首先发生水解生成相应的二级胺, 碱性较强的二级胺再发生硝化生成四硝基二苄甲酰基六氮杂异伍兹烷^[4]。

水解硝化的关键是水解, 水解后才有可能进一步发生硝化, HBzIW 的硝化未能最终生成 HNIW, 其原因可能是四硝基二苄甲酰基六氮杂异伍兹烷在所用介质中不能继续发生水解反应。乙酰胺比苄甲酰胺容易发生水解, 可以认为, 六氮杂异伍兹烷母体环上带有乙酰基的衍生物可以通过水解硝化反应制备相应的硝胺, 即 TAIW 可以通过水解硝化得到 HNIW。本文研究了水解硝化 TAIW 制备 HNIW 的条件及影响因素。

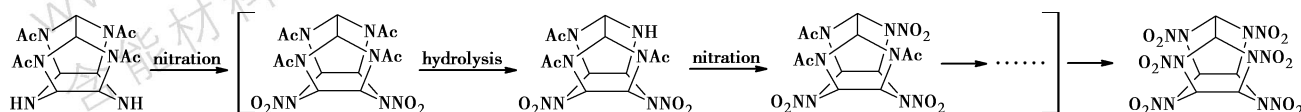
2 试验部分

2.1 药品及仪器

药品: TAIW, 自制; 硝酸, 由分析纯发烟硝酸配制; 催化剂, 自制。

仪器: 高效液相色谱仪 Nicolet Magna; 红外光谱仪 IR 560。

2.2 反应原理



收稿日期: 2005-10-17; 修回日期: 2006-01-09

基金项目: 中国兵器工业集团公司第三事业部创新基金(40406020102)

作者简介: 熊英杰(1971-), 男, 在读硕士生, 主要从事含能化合物合成与工艺研究。e-mail: weiwei125610@126.com

TAIW 在所用硝解介质中首先发生二级胺上的硝化反应, 使原有的两个二级胺首先转变为硝胺基团。然后有一个酰胺基团发生水解反应, 生成相应的二级

胺, 二级胺生成后, 迅速被硝化成硝胺, 其余三个酰胺基团逐次发生上述反应, 最后生成目标化合物 HNIW。

2.3 试验步骤

将 3.5 g 催化剂加入 100 ml 三口烧瓶中, 在搅拌状态下慢慢加入 25 ml 一定浓度的硝酸, 5 g TAIW, 升温至 50 °C 保温至反应平稳后, 再逐渐升温到 85 ~ 98 °C, 保温 6 h, 停止加热, 冷却至有晶体析出时, 逐滴加入约 20 ml 水稀释, 然后过滤、洗涤、干燥, 得白色晶体, 得率 92% ~ 96%。

3 试验结果与讨论

3.1 硝化温度及硝化剂浓度对得率的影响

采用不同浓度的硝酸与催化剂组成硝解剂, 分别在 (87 ± 2) °C、(92 ± 2) °C、(96 ± 2) °C 条件下硝解 TAIW, 所得结果见表 1。

表 1 在不同温度下, 硝酸浓度对产品得率的影响

Table 1 Effect of concentration of nitric acid on yield at different temperatures

temperature /°C	No.	HNO ₃ /%	quality /g	HNIW yield /%
87 ± 2	1	65	0.72	11.04
	2	70	2.46	37.74
	3	75	4.74	72.72
	4	79.6	5.92	90.82
	5	83.5	5.98	91.74
	6	85.5	5.61	86.07
	7	89.3	3.68	56.46
92 ± 2	1	65	0.40	6.14
	2	70	2.03	31.14
	3	75	4.93	75.64
	4	79.6	6.02	92.36
	5	83.5	6.23	95.58
	6	85.5	6.00	92.06
	7	89.3	5.60	85.92
96 ± 2	1	65	0.23	3.52
	2	70	1.61	24.70
	3	75	5.13	78.71
	4	79.6	6.05	92.82
	5	83.5	6.24	95.74
	6	85.5	6.33	97.12
	7	89.3	6.02	92.06

注: 以上每组试验中得率最高的试验样品做高效液相色谱分析, 纯度大于 99%; 用红外光谱测定其晶型, 晶型为 α 型。以此样品进行转晶试验, 均可顺利得到 α 型 HNIW。

从表 1 的数据可以看出温度对反应影响较大。温度对反应的影响可从水解反应和硝化反应两个方面考虑: 当硝酸浓度为 65% 和 70% 时, 产物得率很低, 升高温度导致得率进一步降低。原因在于, 在此浓度条件下, 反应介质的水解能力大于硝化能力, 生成的二级

胺不能迅速被硝化成相应的硝胺, 导致分子中同时存在两个或多个二级胺的现象。含有两个或多个二级胺的分子在酸性介质中不稳定, 出现破坏, 因此得率较低。当我们采用浓度为 60% 以下的硝酸作为水解硝化剂时, 根本得不到目标产物。升高温度, 得率降低, 说明在此浓度条件下, 提高温度可能使水解反应和硝化反应的速率均有增加, 但水解反应速率增加得更多一些, 因此, 破坏反应就更多, 产物得率也更低。当硝酸浓度大于 75% 时, 反应得率明显增加, 并且反应得率随温度的提高而提高。说明, 在此浓度条件下, 硝化速率和水解速率相当, 硝化速率和水解速率随温度的变化也基本相当, 硝化速率的提高更快一些, 避免了因水解速率过快而引起的破坏现象。

硝酸浓度对反应也有很大影响。根据水解硝化的观点, 酰胺在含水硝酸中的硝解的实质是水解、硝化两个反应的综合结果。介质中不能没有水, 否则便没有水解; 同样, 也不能含水太多, 含水太多就不可能发生硝化。试验结果与此吻合。当硝酸浓度低于 80% 时, 体系中含有较多的游离水, 体系的水解速率大于硝化速率, 此时, 总有一些分子因水解过快而含有较多的二级胺最终破坏, 导致得率降低。在硝酸浓度为 65% ~ 80% 时, 提高硝酸浓度意味着提高介质的硝化能力, 缩小硝化反应速率与水解反应速率的差距。因此, 在此浓度范围内, 提高硝酸浓度, 得率也相应提高。当硝酸浓度为 80% ~ 85% 时, 体系的水解能力与硝化能力匹配较好, 即其反应速率相当。在此浓度范围内, 改变硝酸浓度对 HNIW 得率没有太大影响。当硝酸浓度为 85% ~ 90% 时, 浓度提高, 反而导致得率下降, 产物中还出现了不完全硝解成分, 如一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷和二乙酰基四硝基六氮杂异伍兹烷。该试验现象说明, 在此浓度范围内, 体系的水解能力较弱, 不能生成二级胺, 因此也不能发生二级胺的硝解。产物得率低则是因为不完全硝解产物在硝解介质中具有一定溶解度。

3.2 催化剂对产品得率的影响

在反应体系中加入 30 ml 83% 的硝酸和 5 g TAIW 在 (92 ± 2) °C 下进行水解硝化, 改变催化剂的加入量, 反应结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 催化剂的加入量对 HNIW 的得率影响较大, 加入催化剂后, HNIW 的得率大幅度提高。当催化剂/TAIW (质量比) > 0.4 时, 得率变化较小, 为使硝解反应完全, 催化剂用量以催化剂/TAIW (质量比) 0.5 ~ 0.7 为宜。

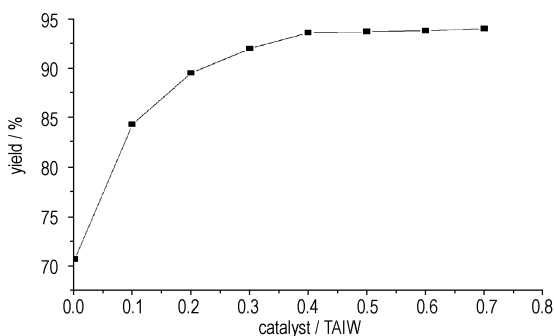


图1 催化剂用量对产品得率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst dosage on yield of HNIW

4 结论

对于 TAIW 来说,80%~90% 硝酸/催化剂介质体系是一种比发烟硝酸更好的硝解剂。TAIW 在发烟硝酸中也可得到 HNIW,但需要在 90 °C 温度条件下反应

近 20 h。本研究所用的水解硝化剂中,仅需要在 90~95 °C 反应 6 h 即可制得 HNIW。TAIW 的水解硝化制备 HNIW,产物得率高、纯度高、周期缩短、过程安全可靠、操作方便,是一种有应用价值的 HNIW 制备方法。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Caged polynitramine compound[P]. USP 5693744, 2, Dec. 1997.
- [2] Kodama T, Tojo M, Ikeda M. Acylated hexaazaisowurtzitane derivatives and process for producing the same[P]. PCT Int. Appl. WO 96 23792, Aug. 1996.
- [3] Andrew J Sanderson, Kirstin Werner, Robert B Wardle. Process for making 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane[P]. USP 6391130B1, 2002.
- [4] 陈树森. 六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷的硝解[J]. 兵工学报, 2000, 21(4): 41.
CHEN Shu-sen. The hydrolysis and nitration of hexaphenylformyl-hexaazaisowurtzitane[J]. *Acta Armamentarii*, 2000, 21(4): 41.
- [5] CHEN Shu-sen, ZHOU Jie, QIU Wen-ge, et al. The crystal sucture of tetranitrodibenzoylhexaazaisowurtzitane[A]. *Theory and Practice of Energetic Materials (VOL. V)* [C], Science Press, 2003.

Hydrolysis and Nitration Reaction of Tetraacetylhexaazaisowurtzitane

XIONG Ying-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, SHI Yan-shan

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

Abstract: The hydrolysis and nitration reaction of tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) were studied under several nitration conditions. By using the catalyst, nitration of TAIW in the system of dilute nitric acid can give hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) with yield of over 95% and purity over 99%. Moreover, a new method was found out to synthesize HNIW.

Key words: applied chemistry; tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW); hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); hydrolysis and nitration

读者·作者·编者

更正(二)

本刊 2005 年第 13 卷第 6 期 422 页《2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基苯乙烯的合成、结构和性能》一文题称化合物的名称经作者刘艳红等慎重考虑后认为改为“1,4-二(2,4,6-三硝基苯乙烯基)苯”较妥,英文名为 1,4-di(2,4,6-trinitrostyryl)benzene。

本刊 2005 年第 13 卷第 6 期英文图文摘要中(IV)pyridine 应为 piperidine。

特此说明。

《含能材料》编辑部

2006 年 6 月