

文章编号: 1006-9941(2006)05-0346-03

用硝酸法由 TADFIW 制备 HNIW

刘进全, 金韶华, 束庆海, 吕鹤翔

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 在 82.48% ~ 88.89% 硝酸中, 将四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW) 硝解为 γ -六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW), 得率 88% 以上, 纯度 99.4% 以上。该方法最佳硝酸浓度为 86.66%, 此时 HNIW 得率 94.0%, 纯度 99.51%。所得 HNIW 中所含的主要杂质为五硝基一乙酰基六氮杂异伍兹烷(PNMAIW), 与 TADFIW 在硝硫混酸中硝解所得主要杂质五硝基一甲酰基六氮杂异伍兹烷(PNMF IW) 不同, 说明 TADFIW 在硝酸中硝解与在硝硫混酸中硝解的反应历程不同。

关键词: 有机化学; HNIW; TADFIW; 硝解; 机理

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

目前可合成六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的硝解基质共有五种: 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)^[1]、四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)^[2,3]、四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)^[4-6]、四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷(TADEIW)^[1,7,8]、六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)^[9]。这些基质的硝解为多环笼形叔酰胺的硝解, 硝解基质具有紧密的立体笼形骨架, 环上 C—C 键的键长和键角偏离 sp^3 杂化碳原子的正常值, 分子中存在高张力, 且具对称性^[10]。硝解条件较为苛刻, 特别是当分子中只余下一个取代基时, 由于立体及电子效应, 很难再被硝解, 需要较高的硝解温度和较长的硝解时间。所以 HNIW 中常含有带 5 个或 4 个硝基的六氮杂异伍兹烷的衍生物(副产物)。因此对它们一般使用硝硫混酸硝解体系才能得到 HNIW, 硝硫混酸的使用令 HNIW 的生产工艺复杂化, 不利用 HNIW 的工业放大生产, 因此研究新的硝解体系成为合成 HNIW 的重要研究内容。对于 TADFIW, 目前见诸文献报道的硝解方式有硝硫混酸或发烟硝酸硝解, 以制得 HNIW^[11-13]。

硝硫混酸工艺所用 HNO_3 含量约 45%, H_2SO_4 含量约 55%, 酸用量为 13 g(以每克 TADFIW 计), 硝解温度 75 ~ 90 °C, 时间 4 ~ 5 h, 得率 80% 以上。美国已

采用硝硫混酸硝解 TADFIW 的技术, 建成了每批达数百公斤的制备 HNIW 的装置。但因 TADFIW 六元环上的两个甲酰基较难硝解, 所以用此法制得的 HNIW 纯度较低, 为 96% ~ 97%, 其中含有的主要杂质是五硝基一甲酰基六氮杂异伍兹烷(PNMF IW)。

发烟硝酸在较高温度 110 ~ 115 °C 硝解 TADFIW, 当硝酸浓度在 98% 以上, 用量达 5 ~ 6 g(以每克 TADFIW 计), 反应时间 4 ~ 5 h 时, 可制得纯度达 98% 以上的 γ -HNIW, 得率 90% 以上。以 HNO_3 硝解 TADFIW 制备 HNIW 的工艺, 硝酸用量、硝酸浓度、反应温度及反应时间对 γ -HNIW 得率及纯度均有影响。

本文采用适当浓度的硝酸硝解 TADFIW, 反应条件温和, 所得 HNIW 得率及纯度均较佳, 并研究了硝酸浓度对 HNIW 得率的影响, 同时对硝解所得 HNIW 中的主要杂质进行了分离鉴定, 表明 TADFIW 在硝酸中硝解与在硝硫混酸中硝解的反应历程不同。

2 实验

2.1 仪器与试剂

Nicolet Magna 红外光谱仪 IR 560, Bruker ARX-400 核磁共振仪, VG-ZAB-HS 质谱仪, Carlo Erba 1102 型元素分析仪, 依利特 P230 高效色谱仪, 其余药品均为市售分析纯试剂。

2.2 HNIW 合成

冰水浴冷却下, 一边搅拌, 一边将一定浓度硝酸、氮硝化催化剂、TADFIW 分别加入三口烧瓶中。加料完成后, 将反应液逐渐升温到 85 ~ 95 °C, 保温 2 h, 停止加热, 冷却并缓慢加入约 50 ml 稀释剂, 然后过滤、洗涤、干燥, 得白色晶体, 得率 88% ~ 94%, 所得 HNIW

收稿日期: 2006-06-12; 修回日期: 2006-07-21

基金项目: 火炸药青年基金资助项目(40406020102-2)

作者简介: 刘进全(1977-), 男, 讲师, 博士, 主要从事高能量密度化合物的合成、工艺与应用研究。e-mail: ljqbit@bit.edu.cn

的纯度达到 99% 以上。

2.3 HNIW 杂质的分离鉴定

将硝解所得 HNIW 白色晶体进行柱色谱分离,洗脱剂采用石油醚与乙酸乙酯混合溶剂,洗脱剂组成为:石油醚/乙酸乙酯=4/1(V/V)。柱色谱分离后得到杂质,对杂质进行了表征,结果为:白色晶体,熔点 237 ~ 239 °C; IR (KBr), 3020, 1700, 1585, 1390, 1310, 1175, 1040 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ ((CD_3) $_2\text{SO}$): 7.967, 7.949, 7.885, 7.865 (m, 4H); 7.595 (m, 1H), 7.482 (s, 1H), 2.139 (s, 3H)。 m/z : 436 ($M+1$) $^+$; 元素分析: 实验值 (%) C 22.55, H 2.37, N 35.09, 与 PNMFIIW 的计算值 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_{11}\text{N}_{11}$: C 22.08, H 2.07, N 35.04) 相符。可以确定该杂质为 PNMAIW。

3 结果与讨论

实验过程中所用硝酸浓度为 82.48% ~ 88.89%, 取 82.48%, 88.89%, 85.61% 三个硝酸浓度下硝解 TADFIW 制备的 HNIW 样品做 FTIR, 分析结果见图 1 和图 2。表 1 给出了不同硝酸浓度下 HNIW 的得率和纯度的变化。

由图 1 和图 2 可知,三个样品的 FTIR 在 4000 ~ 500 cm^{-1} 的吸收区域内,吸收峰一致,在 1200 ~ 1050 cm^{-1} 的吸收区域内出现了四个吸收单峰,为 γ -HNIW 的特征吸收,故可以认定在 82.48% ~ 88.89% 硝酸浓度范围内,以硝酸法对 TADFIW 进行硝解都可以制得 γ -HNIW。

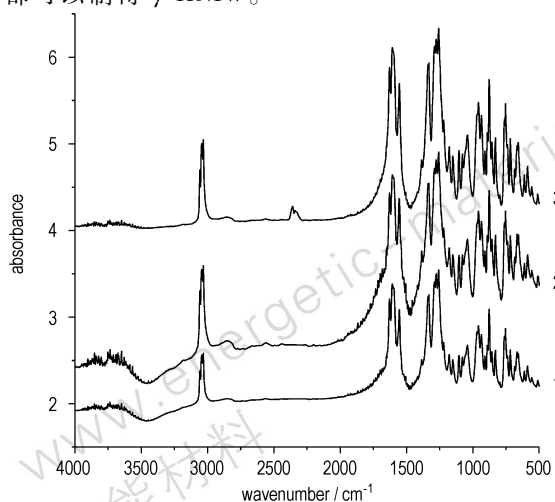


图 1 不同硝酸浓度中制备所得 HNIW 的 FTIR(4000 ~ 500 cm^{-1})
1—82.48% 硝酸,2—85.61% 硝酸,3—88.89% 硝酸

Fig.1 FTIR spectra for HNIW synthesized in nitric acid with three different concentration(4000 ~ 500 cm^{-1})

1—82.48% nitric acid,2—85.61% nitric acid, 3—88.89% nitric acid

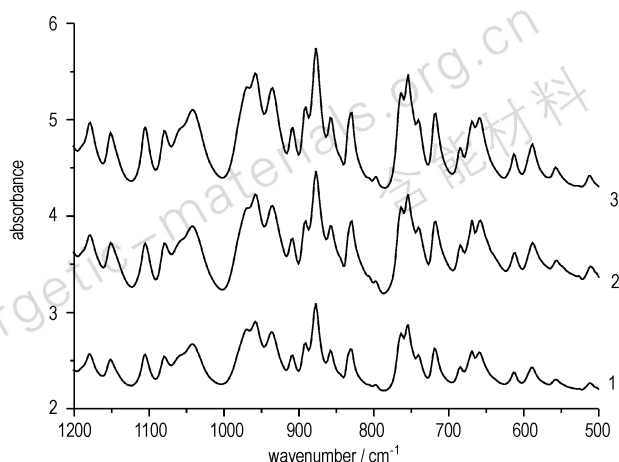


图 2 不同硝酸浓度中制备所得 HNIW 的 FTIR(1200 ~ 500 cm^{-1})
1—82.48% 硝酸,2—85.61% 硝酸,3—88.89% 硝酸

Fig.2 FTIR for HNIW synthesized in different concentration nitric acid(1200 ~ 500 cm^{-1})

1—82.48% nitric acid,2—85.61% nitric acid, 3—88.89% nitric acid

表 1 不同硝酸浓度制备所得 HNIW 的得率和纯度

Table 1 Yield and purity of HNIW prepared in nitric acid with different concentrations

concentration of nitric acid	purity	yield
/%	/%	/%
82.48	99.42	88.1
83.27	99.43	88.9
84.03	99.51	88.8
84.70	99.51	89.6
85.61	99.41	89.9
86.66	99.51	94.0
87.07	99.59	93.5
87.93	99.44	93.1
88.89	99.45	92.5

Note: HNO_3 concentration was titrated by 0.1 mol/L NaOH solution.

从表 1 可知,硝酸浓度对 HNIW 得率有影响,当硝酸浓度从 82.48% 变化为 88.89% 时,HNIW 得率从 88% 变化到 94%,变化幅度 6%,当硝酸浓度为 86.66% 时,HNIW 得率最高为 94%。这说明硝酸法制备 HNIW 的工艺中,硝酸的调控范围比较大,为该方法的工业化推广奠定了基础。同时所制得 HNIW 样品的 HPLC 分析表明,使用 82.48% ~ 88.89% 硝酸对 TADFIW 进行硝解,所制得 HNIW 的纯度几乎没有改变,HNIW 纯度均在 99.4% 以上,纯度变化幅度在 0.2% 以内,硝酸浓度为 86.66% 时所制备的 HNIW 的 HPLC 见图 3。

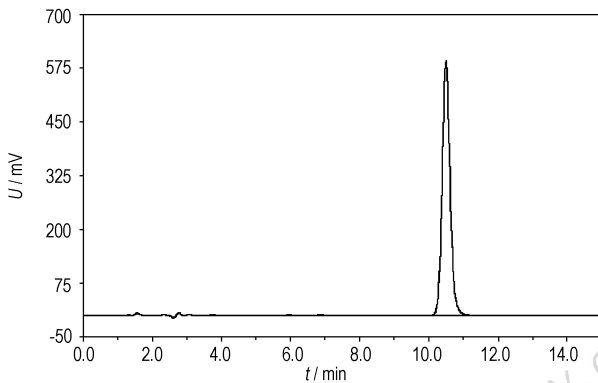


图 3 86.66% 硝酸水解硝化制备的 HNIW 的 HPLC 图
Fig. 3 HPLC diagram of HNIW from hydrolysis and nitration of TADFIW in 86.66% nitric acid

对硝解所得 HNIW 中所含主要杂质的分离和结构鉴定可知,硝酸中硝解 TADFIW 所得 HNIW 中的主要杂质为 PNMAIW,而不是通常硝硫混酸硝解 TADFIW 所得到的 PNMFIW,这表明,TADFIW 在硝酸中和硝硫混酸中硝解所遵循的硝解历程不一致。

TADFIW 在硝硫混酸中的硝解是其分子中的酰胺基在硝硫混酸介质中受到硝酰阳离子进攻而生成硝胺。在硝解中,乙酰胺基比甲酰胺基更容易受到亲电的硝酰阳离子的进攻。当乙酰胺全部转化成硝胺后,开始发生甲酰胺的硝解,最后生成 HNIW。故反应中可能出现的杂质为 PNMFIW。甲酰基虽难以硝解,却比乙酰基容易水解。TADFIW 在硝酸中硝解,首先发生甲酰基的水解,生成相应的二级胺,继而发生二级胺上的硝化反应,生成硝胺。当两个甲酰基均转化为硝胺基团后,开始发生乙酰基的水解硝化。四个乙酰基逐次发生水解硝化,最后生成目标化合物 HNIW。反应所可能出现的杂质为 PNMAIW。

4 结 论

(1) TADFIW 在 82.48% ~ 88.89% 硝酸中可硝解为 γ -HNIW,得率 88% 以上,纯度 99.4% 以上。

(2) TADFIW 硝酸法制备 HNIW 的最佳硝酸浓度为 86.66%,HNIW 得率 94.0%,纯度 99.51%。

(3) TADFIW 经硝酸法制备的 HNIW 中所含主要杂质为 PNMAIW,经硝硫混酸法制备的 HNIW 中所含主要杂质为 PNMFIW,这表明 TADFIW 在硝酸中硝解与在硝硫混酸中硝解的反应历程不一致。

参考文献:

[1] 潘则林. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及性能研究[D]. 北京:北京理工大学,1998.

PAN Ze-lin. Study on synthesis and properties of hexanitrohexaazaisowurtzitane[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,1998.

- [2] Wardle R B, Edwards W W. Improved hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.05.9.03,11]dodecane[P]. WO 97/20785,1997.
- [3] Robert B W, Jerald C H. Polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitramine oxidizers[P]. UK GB 2 333 292,1999,31 (Eng).
- [4] Kodama Tamotsu, Minoura Haruyuki, Miyake Nobuhisa et al. for the preparation of acylated hexaazaisowurtzitane derivatives for explosive additives[P]. WO 98 16529, 1998,114 (Japan).
- [5] Kawabe Shuji, Miya Hiroshi, Kodama Tamotsu, et al. Process for the preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitane [P]. WO 9805666, 1998,70 (Japan).
- [6] Hamilton R S, Sanderson A J, Wardle R B, et al. Studies of the synthesis and crystallization of CL-20[A]. In: Proceedings of the 31 th International Annual Conference of ICT[C], Germany, 2000.
- [7] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及表征[D]. 北京:北京理工大学,1997.
JIA Hui-ping. Synthesis and characterization of hexanitrohexaazaisowurtzitane[D]. Beijing: Beijing institute of technology, 1997
- [8] 刘利华. 高能六氮杂异伍兹烷衍生物的合成与表征[D]. 北京:北京理工大学,2000.
LIU Li-hua. Synthesis and characterization of Energetic hexaazaisowurtzitane derivatives[D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2000.
- [9] 王才,欧育湘,陈博仁. 六乙酰基六氮杂异伍兹烷的合成与晶体结构[OL]. 化学通报(网络版), 2000, 13, 00017.
WANG Cai, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of hexaacetylhexaazaisowurtzitane and its crystal structure [OL]. *Chemistry (online)*, 2000, 13, 00017
- [10] 文忠,田双河,赵鹏骥等. 六硝基六氮杂异伍兹烷分子构型的理论研究[J]. 含能材料, 1999, 7(3):110-114.
WEN Zhong, TIAN Shuang-he, ZHAO Peng-ji, et al. theoretical studies on the molecular configuration of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3):110-114.
- [11] Duddu R G, Dave P R. Processes and compositions for nitration of N-substitutedisowurtzitane compounds with concentrated nitric acid at elevated temperatures to form HNIW and recovery of gamma HNIW with high yields and purities [P]. US 6,015,898,2000-1-18.
- [12] 欧育湘,徐永江,陈博仁,等. 由四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷合成六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 有机化学,2000,20(4):556-559.
OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, CHEN Bo-ren, et al. Synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane from tetraacetylformylhexaazaisowurtzitane [J]. *Organic Chemistry*, 2000,20(4): 556-559.
- [13] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成、转晶及性能研究[D]. 北京:北京理工大学,2000.
XU Yong-jiang. Studies on the synthesis, crystal transition and characteristics of hexanitrohexaazaisowurtzitane [D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2000.

(下转 351 页)

参考文献:

- [1] Reddy Damavaru, Keerti Jayasuriya, Vladimiroff Theodore, et al. 2,4-Dinitroimidazole—a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole [P]. USP 5387297, 1995.
- [2] 刘慧君, 曹端林, 李永祥, 等. 2,4-DNI 的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 15(4): 269–272.
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-Dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 269–272.
- [3] 刘慧君, 杨林, 曹端林. 由 1,4-DNI 热重排制备 2,4-DNI 的研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 141–143.
LIU Hui-jun, YANG Lin, CAO Duan-lin. Preparation of 2,4-dinitroimidazole by thermal rearrangement of 1,4-DNI [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 141–143.
- [4] Bracuti A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidizer 4,5-dinitroimidazole (45DNI) [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1998, 28(5): 367–371.
- [5] Jin Rai Cho, Soo Gyeong Cho, Kwang Joo Kim, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI [A]. *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium [C]*, Enschede, Netherlands, 2000, 393–400.
- [6] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives [J]. *Chem Heterocycl Compd (Engl Transl)*, 1979, 6: 614.
- [7] M Ross Grimmett, Sio-Tiok Hua, Kuei-Choo Chang, et al. 1,4-Dinitroimidazole and Derivatives. Structure and Thermal Rearrangement [J]. *Aust J Chem*, 1989, 42(8): 1281–1289.
- [8] A Grimison, J H Ribb, B V Smith. Mechanisms of N-substitution in glyoxaline derivatives I introduction and study of prototropic equilibria involving 4(5)-nitroglyoxaline [J]. *J Chem Soc*, 1960(1): 1352–1356.
- [9] 周政, 邢其毅, 斐伟伟, 等编. 基础有机化学(第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003, 888.
ZHOU Zheng, XING Qi-yi, FEI Wei-wei, et al. *Basic organic chemistry (second publication) [M]*. Beijing: High Education Publication, 2003, 888.

Preparation of 4,5-Nitroimidazole

YANG Guo-chen¹, LIU Hui-jun¹, CAO Duan-Lin²

(1. School of Chemistry and Life sciences, Shanxi Datong University, Datong 037009, China;

2. School of Chemical Engineering and Environmental, North University, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The synthesis of the 4,5-nitroimidazole with yield of 89.4% was described; the disulfuric imidazole salt obtained from the neutralization of imidazole with concentrated sulfuric acid, was nitrated by mixture of sulfuric acid (20%) and nitric acid (98%) under condition of N₂, and then reacted with nitric acid (98%) at 90–95 °C for 5–5.5 h. The conditions for later reaction with nitric acid was discussed at same time. And the results show that the optimal are the molar ratio of nitric acid to imidazole is 1.6: 1, reaction temperature 90–95 °C, and reaction time 5–5.5 h.

Key words: organic chemistry; 4,5-nitroimidazole; nitrate; energetic compound

(上接 348 页)

Preparation of HNIW from TADFIW in Nitric Acid

LIU Jin-quan, JIN Shao-hua, SHU Qing-hai, Lü He-xiang

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

Abstract: γ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) was obtained with the yield of more than 88% and the purity of larger than 99.4% by nitration of tetraacetylformylhexaazaisowurtzitane (TADFIW) in 82.48%–88.89% nitric acid. The results show that the optimal concentration of nitric acid is 86.66% as the yield is 94.0% and the purity is 99.51%. The main impurity pentanitromonoacetylhexaazaisowurtzitane (PNMAIW) in HNIW prepared by this method was separated and characterized, that is different from the main impurity pentanitromonoformylhexaazaisowurtzitane (PNMFIW) in HNIW from nitration of TADFIW in the mixture of nitric acid and sulfuric acid. It shows that nitration mechanisms in those nitrating environments are different.

Key words: organic chemistry; HNIW; TADFIW; nitration; mechanism