

文章编号: 1006-9941(2006)05-0394-03

六苄基六氮杂异伍兹烷中杂质 *N,N'*-二苄基乙二酰胺的分离与鉴定

胡凤霞¹, 史彦山¹, 陈华雄¹, 陈树森¹, 罗 潇²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 乙二醛和苄胺在酸的催化作用下发生醛胺缩合反应, 可以合成高张力笼形氮杂环化合物六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW), 但产物中含有少量副产物。采用柱色谱将其分离, 通过 FT-IR、¹H-NMR、ESI-MS、元素分析测定一种杂质为 *N,N'*-二苄基乙二酰胺。用苄胺和草酰氯在甲苯和吡啶的混合溶剂中合成出 *N,N'*-二苄基乙二酰胺, 并利用光谱分析对合成的目标化合物的结构进行了表征, 与柱色谱分离得到物质的谱图相一致, 进一步说明 HBIW 合成反应的副产物就是 *N,N'*-二苄基乙二酰胺。

关键词: 有机化学; 分离; 六苄基六氮杂异伍兹烷; *N,N'*-二苄基乙二酰胺

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是迄今为止综合性能最好的高能量密度化合物, 它的合成与工艺研究是目前高能量密度材料领域的研究热点之一。六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW), 是制备 HNIW 的最初中间体, HBIW 通过氢解反应合成 HNIW 的一种前体 TADBIW^[1-6]。在乙二醛和苄胺发生醛胺缩合反应生成 HBIW 的过程中会发生副反应, 生成的副产物会使 HBIW 在乙酸酐中氢解反应的催化剂中毒, 导致反应产率降低, 甚至无法进行。R. B. Wardle^[7]发现, HBIW 在氢解时, 极少量 *N*-苄基乙酰胺会使催化剂中毒, *N*-苄基乙酰胺占 HBIW 总量的 6.8% 是催化剂中毒的最低浓度; Michael Chaykovsky 等人^[8]在 1991 年曾经从醛胺缩合反应中得到了双-(2, 4, 6, 8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷)。本研究通过醛胺缩合的方法制得 HBIW, 经薄层分析, 发现产物中含有少量副产物。用柱色谱分离该副产物, 并经傅立叶变换红外(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、化学电离质谱(MS)及元素分析, 证明它即为 *N,N'*-二苄基乙二酰胺。

2 实验

2.1 仪器与试剂

仪器: 尼高力公司 210FT-IR(KBr 压片); Bruker

公司 ARX-400(400 MHz) ¹H NMR(氘代丙酮为溶剂); 岛津公司 2010ESI-MS 质谱(采用甲醇溶解后进样, 分别对试样正离子化、负离子化, 正离子化时又分别加入钾盐、钠盐结合到试样上); ZAB-HS 质谱仪(固体样品直接进样); PE-2400 型元素分析仪。

试剂: HBIW 缩合用乙二醛和苄胺为工业级, HBIW 重结晶用丙酮为工业级, 其它所用试剂均为市售分析纯及化学纯。

2.2 杂质的分离与鉴定

2.2.1 杂质的分离

取 500 g 重结晶后的 HBIW, 用丙酮对其进行重结晶, 丙酮母液经五次蒸发浓缩、过滤、低温结晶、过滤后, 得到 410 mg 红黄色粘稠状物质待分离。用薄层色谱确定乙酸乙酯-正己烷为展开剂, 采用 200 ~ 300 目柱色谱硅胶湿法装填成 35 mm × 480 mm 色谱柱, 根据需要梯度增加展开剂的极性。通过柱色谱的分离, 得到 74 mg 样品, 用乙酸乙酯进行重结晶, 低温下过滤分离, 干燥得到白色片状固体, 有晶体光泽, 熔点为 218 ~ 220 °C, 可溶于乙醇、乙酸乙酯及 DMF 等有机溶剂。

2.2.2 杂质的结构鉴定

质谱分析: 电喷雾离子化质谱(ESI-MS)离子源的产生属于软电离, 小分子量的物质几乎不产生离子碎片, 分子离子峰即为基峰。杂质的正离子结合 Na⁺、K⁺ 后进行测试, 出现了 m/z 为 269.2(M₁)、292.3(M₂)、308.2(M₃) 的系列峰, M₂ 与 M₁ 之差为 23(Na⁺), M₃ 与 M₁ 之差为 39(K⁺), 则 M₁ 是准分子离子峰(M+H)⁺。负离子图谱中准分子离子峰为 267.6(M-H)⁻。

收稿日期: 2006-03-01; 修回日期: 2006-05-31

基金项目: 总装备部预研管理中心基金(41328030401)

作者简介: 胡凤霞(1981-), 女, 在读研究生, 从事有机合成、含能材料研究。e-mail: hufengxia@126.com

通讯联系人: 史彦山, 男, 副研究员, 从事含能材料研究。

e-mail: shyshanbj@sina.com

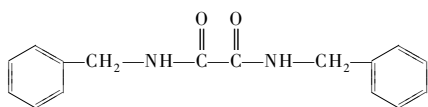
综上所述可以得出杂质的分子量约为 268。

元素分析测定结果为: C 71.56%, H 5.86%, N 10.43%。分子量为 268 的物质中分子式为 $C_{16}H_{16}O_2N_2$ 中 C、H、N 含量的计算值分别为 C 71.64%, H 5.96%, N 10.45%。

红外分析: 红外谱图中, 波数 3280, 2910, 1640, 1530 ~ 1100 cm^{-1} 处有较强吸收。波数 3280 cm^{-1} 处的强吸收, 是 N—H 键的伸缩振动吸收; 波数 1640 cm^{-1} 有尖锐且最强的吸收, 是酰胺中的 C=O 键的伸缩振动的吸收; 波数 1525 cm^{-1} 处的尖峰及其周围的 2~4 个峰为苯环上的碳骨架的伸缩振动吸收; 波数 694 cm^{-1} 处的强吸收是苯环上 C—H 键的面外弯曲振动的吸收。

核磁共振分析: 由杂质的 1H NMR 谱图得知, 化学位移为 4.5, 7.3, 8.6 有三组吸收峰, 并且由积分比为 2:5:1 可知各自氢的个数为 4, 10, 2。其中化学位移在低场 8.6 处的单峰是仲胺上的氢的吸收峰; 苯环上十个氢在 7.2 左右形成多重峰是苯环十个氢的吸收峰; 高场 4.5 处的双峰是苄基上的氢的吸收峰。

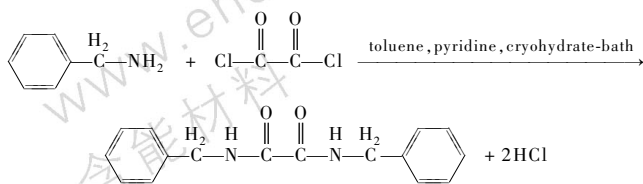
综上所述分析初步确定该杂质为 N,N' -二苄基乙二酰胺: $(Bz-NHCO)_2$ (Bz 为苄基), 分子结构为:



2.3 N,N' -二苄基乙二酰胺的合成及谱图分析

2.3.1 N,N' -二苄基乙二酰胺的合成

在带干燥管及尾气吸收装置的回流冷凝管、滴液漏斗的三颈瓶中加入 6 g (约 0.056 mol) 苄胺、4.5 g (约 0.057 mol) 吡啶和 40 mL 甲苯, 在搅拌和冰盐浴冷却的条件下, 慢慢滴加 4 g (约 0.031 mol) 草酰氯, 反应式如下, 滴完后在室温下再反应 4 h。过滤得浅黄色固体, 以稀盐酸洗 2 次, 用蒸馏水洗后干燥, 得黄白色固体。再用无水乙醇重结晶, 得到白色片状晶体, m. p. 218 ~ 220 $^{\circ}C$ 。将合成的物质与分离出的杂质混合, 测得混合物的熔点也为 218 ~ 220 $^{\circ}C$ 。



2.3.2 N,N' -二苄基乙二酰胺的谱图分析

N,N' -二苄基乙二酰胺的元素分析计算值 C 71.64%, H 5.97%, N 10.45%。

以溴化钾压片测定了 N,N' -二苄基乙二酰胺的 FTIR 图谱, 波数 3283, 1654, 1525, 694 cm^{-1} 处有较强吸收。对比杂质的红外谱图表明, 分离的杂质分子与 N,N' -二苄基乙二酰胺的分子中的官能团是一致的。

以氘代丙酮为溶剂测定了 N,N' -二苄基乙二酰胺的 1H NMR 图谱, 其中在 8.6, 7.2, 4.5 处都有吸收, 积分比为 1:5:2。这些结构也说明了分离出的杂质与 N,N' -二苄基乙二酰胺的结构相同。

3 结论

分离并鉴定出了六苄基六氮杂异伍兹烷中的一种杂质, 熔点为 218 ~ 220 $^{\circ}C$; 通过红外、质谱等光谱分析鉴定其结构为 N,N' -二苄基乙二酰胺。用苄胺和草酰氯制得了 N,N' -二苄基乙二酰胺, 通过其谱图分析及与杂质的谱图对比, 进一步证明了从 HBIW 中分离出的杂质就是 N,N' -二苄基乙二酰胺。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 徐永江, 刘利华. 高能量密度化合物-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): 9-12.
OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, LIU Li-hua. Latest developments on synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Modern Chemical Industry*, 1998, 18(9): 9-12.
- [2] Bellamy J A. Reductive debenzoylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(16): 4711-4722.
- [3] 赵信歧, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报, 2004. 5.
ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*, 2004. 25(3): 354-358.
- [4] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷研究进展(1)[J]. 含能材料, 1997, 5(4): 145-152.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Reacher progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane (1)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 145-152.
- [5] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷研究进展(2)[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 145-156.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Reacher progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane (2)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(4): 145-156.
- [6] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Polyazapolylics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazateracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. *J Org Chem*, 1990, 55(5): 1459-1466.
- [7] Wardle B R, Edwards W W. Improved hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazateracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes[P]. WO97/20785, 1997.
- [8] Michael C, William M K, Thomas P R. The Isolation of a bi(2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane) from the reaction of glyoxal with benzylamine[J]. *J Org Chem*, 1992, 57(15): 4295-4297.

Separation and Identification of the Impurity *N,N'*-Dibenzyl-oxalamide in Hexabenzylhexaazaisowurtzitane

HU Feng-xia¹, SHI Yan-shan¹, CHEN Hua-xiong¹, CHEN Shu-sen¹, LUO Xiao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The impurity *N,N'*-dibenzyl-oxalimide in 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazateracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes (HBIW) prepared by glyoxal and benzylamines was separated by column chromatography and identified by FTIR, ¹HNMR, MS and elemental analysis. Furthermore, *N,N'*-dibenzyl-oxalamide was synthesized with benzylamines and oxalyl chloride, and identified by spectrometric analysis which verified that the impurity was the *N,N'*-dibenzyl-oxalamide.

Key words: organic chemistry; separation; HBIW; *N,N'*-dibenzyl-oxalamide

(上接 390 页)

Surface Energy of FOX-7

NAN Hai, WANG Xiao-feng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The surface energy of FOX-7 and the soaking effect of fluoropolymer FOX-7 were studied in comparison with TATB by using the contact angles and Young-Good-Girifalco-Fowkes (YGGF) equation. The calculation results show the interfacial energy and interaction of FOX-7 with fluoropolymer are close to that of TATB. Fluoropolymers have good soaking effect on FOX-7 and TATB, and the effect on TATB is better than that on FOX-7. FOX-7 has strong alkalinescence that offers electron easily on the acid-base interaction. The particle of FOX-7 with two fluoropolymers (F₂₆₀₃ and F₂₆₄₂) were studied by SEM as well. The results show the soaking of FOX-7/F₂₆₀₃ is much better than that of FOX-7/F₂₆₄₂ on particle scale, however, it can be expected that the fluoropolymer can make the almost same effect on FOX-7 and TATB on the whole.

Key words: organic chemistry; FOX-7; surface energy; contact angle; soaking effect



《爆破》杂志征订启事

《爆破》杂志 1984 年创刊。是爆破学科的全国性季刊,大 16 开,96 页,国内外公开发行,刊号为 ISSN1001-487X, CN42-1164/TJ,由湖北省爆破学会与武汉理工大学联合主办。办刊宗旨:交流爆破领域的新成果、新技术,促进爆破事业的发展。主要内容:理论研究、矿岩爆破、拆除爆破、水压爆破、特种爆破、爆破安全、测试技术、爆破加工、爆破器材等。读者对象:相关专业科研院所科技工作者,大中专院校师生,企业技术人员及管理人员。本刊还注重为青年学者、博士生、硕士生科研服务。

《爆破》杂志论文大多结合我国重大建设工程和爆破界关注的课题,其读者和作者遍布全国各省区,覆盖水利、电力、冶金、煤炭、有色金属、建材、铁路、公路、建筑、地质、石油化工、军工等多个行业。具有很高的学术影响力,中国科学技术信息研究所 2005 年版的《中国科技期刊引证报告》中,《爆破》杂志的影响因子为 0.504,学科排名第一。

《爆破》杂志是中国科学引文数据库、中国科技论文统计源和中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,荣获《CJA-CD 规范》执行优秀奖。在“万方数据-数字化期刊群”全文上网,被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录。2006 年获第五届湖北省优秀期刊称号。

本刊每逢季末月 26 日发行。国内邮发代号 38-425;2007 年每册定价(含邮费)RMB ¥10(国内)或 US \$10(国外),全年 RMB ¥40 或 US \$40。从全国各地邮局订阅,直接到编辑部订阅者,请直接汇款(请在汇款单上写明购买具体年期号)。

汇款地址:武汉理工大学马房山西院,430070 收款人:《爆破》编辑部 电话:027-87654177 传真:027-87651817

E-mail: chinablasting@sina.com.cn; BOPO@chinajournal.net.cn http://public.whut.edu.cn/blasting; http://bopo.chinajournal.net.cn