

文章编号: 1006-9941(2004)05-0287-04

四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄 反应动力学研究

孙成辉, 曹克广, 方涛, 马爱玲, 赵信岐
(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 研究了常压下以 Pd/C 为催化剂由四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADB)氢解脱苄合成四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)的反应动力学。结果表明,在本实验条件下从反应开始到反应完成约 90% 时(以吸氢量计)TADB 氢解脱苄对于 TADB 为一级反应。当反应介质为乙酸混合溶液时,常压氢气下该反应表观活化能为 $45.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子为 $10^{6.04} \text{ min}^{-1}$;反应介质换为冰乙酸时反应表观活化能增大到 $79.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子则为 $10^{9.93} \text{ min}^{-1}$ 。

关键词: 物理化学; 化学反应动力学; 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADB); 氢解; 脱苄
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)是一种新的笼型多硝胺化合物,被誉为第四代含能材料,在固体推进剂、混合炸药、发射药等领域具有广阔应用前景。目前具有实用价值的合成路线均是从六苄基六氮杂异伍兹烷出发,经过一次或两次氢解脱苄得到硝化前体,然后硝解成 HNIW。作者所在实验室于 1994 年就实现了四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷在醋酸中再次氢解得到四乙酰基六氮杂异伍兹烷为硝化前体的工艺路线^[1],该工艺硝解过程安全,产品纯度高,成本低。近年来,美国、日本合作开发该工艺,实现了 HNIW 的批量生产^[2]。而制约该路线实现工业化的关键步骤就是优化二次氢解工艺,降低贵金属钯的用量,降低成本,因此对 TADB 的氢解脱苄反应进行深入研究具有重要的理论和实用意义。本实验首次研究了 TADB 在常压条件下以钯碳为催化剂进行非均相氢解脱苄生成 TAIW 的反应动力学特征,为实现工业反应过程的操作提供理论依据。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

试剂: TADB 按文献[3]制备,其余均为市售化学纯试剂。

仪器: 501 型超级恒温器, S-450 氢气检测器, 氢气计量装置按文献^[4]。

2.2 实验方法

首先将 10.0 g (19.36 mmol) TADB 及 0.62 g 10% Pd/C 催化剂装入 500 mL 圆底烧瓶,然后加入 100 mL 溶剂。迅速密闭反应系统,抽空,再充氢气,置换反应系统中的空气 3 次。(此过程的时间与整个反应时间相比极短,可以近似认为此时无反应发生,由此引起的误差忽略不计。)再通入氢气,平衡后用氢气检测器检漏,控制一定的搅拌速度开始反应。温度分别恒定在不同的设定值(控温精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$),记录反应时间和对应的吸氢量,同时作对应温度的空白试验以扣除催化剂及溶剂对吸氢量的影响。

3 结果与讨论

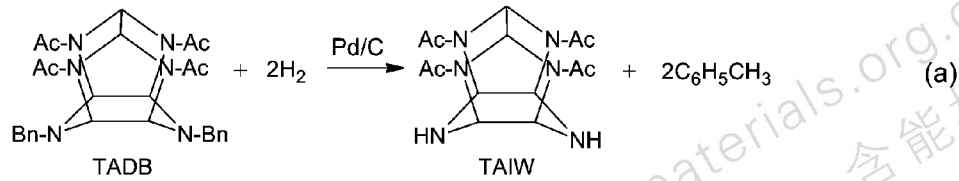
3.1 TADB 氢解脱苄反应的一般动力学方程

在常压下催化氢解 TADB 合成 TAIW,得率达 90% 以上。此时实际测得的吸氢量为理论吸氢量的 97% 左右,因此可以认为该反应副反应消耗的氢气量较少,主要按照主反应的化学定量关系完成,其反应式如下:

收稿日期: 2004-04-27; 修回日期: 2004-06-10

基金项目: 国防科工委国防预研基金(120604)资助项目

作者简介: 孙成辉(1973-),男,博士研究生,主要从事含能材料及精细化学品的合成研究。e-mail: sunchbit@eyou.com



该反应为非均相催化反应,催化剂为固体粉末,反应物溶于反应介质中。充分搅拌消除内外传递影响,使反应处于动力学控制,试验在常压下进行。氢气计量管液位变化引起的压力波动很小,可以忽略,因此认为该反应氢气压力基本不变。大量试验表明,该反应基本按上述计量式进行,所以反应过程中氢气的吸收量及吸收速率可以用来间接地表示 TADB 的浓度和反应速率。

反应式 (a) 的速率方程可写为:

$$-d[\text{TADB}]/dt = k[\text{TADB}]^n p_{\text{H}_2}^m \quad (1)$$

实验中氢气的压力保持不变,令 $k_{\text{obs}} = k p_{\text{H}_2}^m$, k_{obs} 为反应的表观速率常数,则(1)式可写为:

$$-d[\text{TADB}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{TADB}]^n \quad (2)$$

t 时刻 TADB 的浓度与吸氢量的关系为:

$$[\text{TADB}] = \frac{n_{\text{TADB}}^0 - \frac{1}{2}n_{\text{H}_2}}{V} \quad (3)$$

于是有下式成立:

$$\frac{[\text{TADB}]_0}{[\text{TADB}]} = \frac{n_{\text{TADB}}^0}{n_{\text{TADB}}^0 - \frac{1}{2}n_{\text{H}_2}} \quad (4)$$

式中 V 为反应液的体积, $[\text{TADB}]_0$ 为 TADB 起始浓度, $[\text{TADB}]$ 为 t 时刻 TADB 的浓度, n_{TADB}^0 为 TADB 的起始摩尔数, n_{H_2} 为 t 时刻吸收氢气的摩尔数。

3.2 动力学参数计算

采用乙酸混合溶剂,分别在 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C 下作 5 组试验。用空白试验扣除催化剂及溶剂对吸氢量的影响后,将所得实验数据归纳整理,其结果(实际吸氢量与时间的关系)如图 1 所示。

根据式(4)处理图 1 的数据,并对 $[\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]$ 取对数可得到 $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ 与时间 t 的关系曲线(图 2)。将图 2 中从反应开始到反应完成约 90% 时(以吸氢量计)的数据按最小二乘法进行线性回归,回归结果列入表 1 中。

从图 2 和表 1 可以看出:从反应开始到反应完成约 90% 时(以吸氢量计) $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) \sim t$

都是很好的直线(一级方程式的线性相关系数均达到 0.98 以上),这是一级反应的典型特征。

需要指出的是,由图 2 可以看出在反应将近结束阶段,实验数据点已偏离一级反应回归线,较高温度尤其如此,说明反应已不遵循一级反应动力学。这可能是反应末期催化剂发生变化所致。一是反应产物堵塞了催化剂的孔道,使扩散受到影响;二是反应过程中底物及产物的微量分解产生了使催化剂中毒的胺类物质,催化剂活性降低。

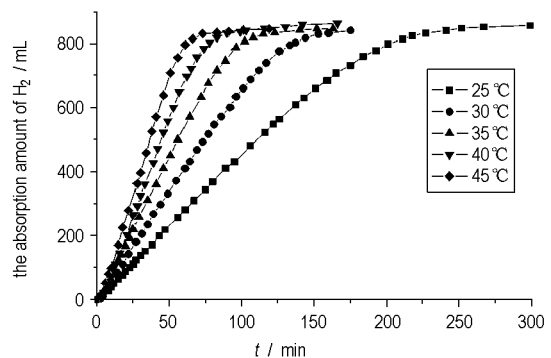


图 1 各反应温度下实际吸氢量与反应时间的关系
Fig. 1 Variation of the absorption amount of H_2 with reaction time at different temperatures

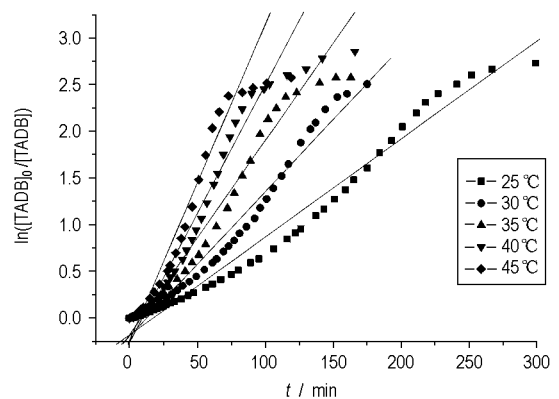


图 2 各温度下 $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ 与反应时间的关系
Fig. 2 Relation between $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ and reaction time at different temperatures

表1 不同温度下 $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ 与反应时间的关系Table 1 Relation between $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ and reaction time at different temperature

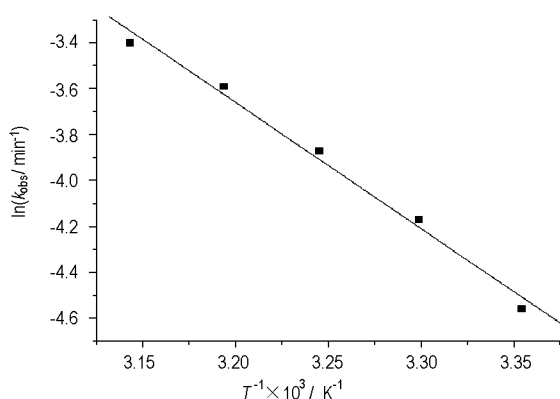
| T/K | reaction kinetics equation | correlation coefficient, R | rate constant $k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$ |
|-------|--|------------------------------|--|
| 298.0 | $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) = 0.0105t - 0.1816$ | 0.9889 | 0.0105 |
| 303.0 | $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) = 0.01547t - 0.1937$ | 0.9867 | 0.01547 |
| 308.0 | $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) = 0.02083t - 0.1802$ | 0.9876 | 0.02083 |
| 313.0 | $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) = 0.02759t - 0.2570$ | 0.9866 | 0.02759 |
| 318.0 | $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}]) = 0.03371t - 0.2314$ | 0.9824 | 0.03331 |

根据 Arrhenius 方程, 反应速率常数与反应温度存在如下关系:

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - E_a/RT \quad (5)$$

将表1中不同温度下的速率常数取对数, 以 $\ln k$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图, 结果如图3所示。按式(5)对 $\ln k$ 与 $1/T$ 进行线性回归, 回归方程如下(线性相关系数 $R = 0.9946$)。

$$\ln k_{\text{obs}} = 13.9106 - 45.63 \times 10^3/RT \quad (6)$$

图3 不同温度下 $\ln k_{\text{obs}}$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 3 Relation between $\ln k_{\text{obs}}$ and $1/T$

由回归方程得到的该反应表观活化能 E_a 为 $45.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $10^{6.04} \text{ min}^{-1}$ 。

3.3 不同溶剂下动力学特征对比

采用冰乙酸为溶剂, 在 30°C , 35°C , 40°C , 45°C 四个温度水平上重复上述实验, 同时作对应温度的空白试验。用相同的方法处理试验数据。处理结果如图4, 5, 6所示。

试验结果表明, 此时 TADB 氢解脱苄反应对 TADB 亦遵循一级反应动力学, 计算得到的表观活化能 $E_a = 79.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 10^{9.93} \text{ min}^{-1}$ (线性相关系数 $R = 0.9879$)。

在此条件下反应的表观活化能比用乙酸混合溶剂时大 $26.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在本实验温度范围内反应速率明显下降, 反应时间延长。这表明乙酸混合溶剂比冰乙酸更有利于 TADB 分子中 N -苄基的脱去, 从而使反应表观活化能明显降低, 大大缩短了反应时间。

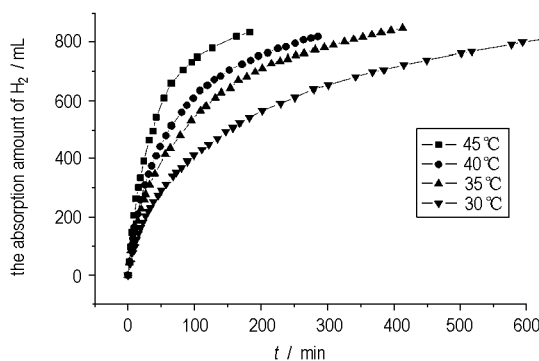
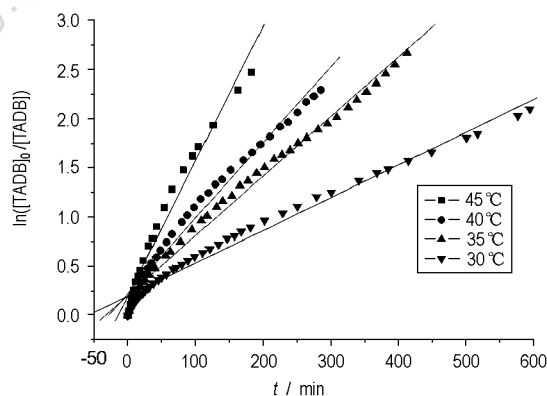


图4 冰乙酸中各反应温度下实际吸氢量与反应时间的关系

Fig. 4 Variation of the absorption amount of H_2 with reaction time at different temperatures in acetic acid图5 冰乙酸中各温度下 $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ 与反应时间的关系Fig. 5 Relation between $\ln([\text{TADB}]_0/[\text{TADB}])$ and t at different temperatures in acetic acid

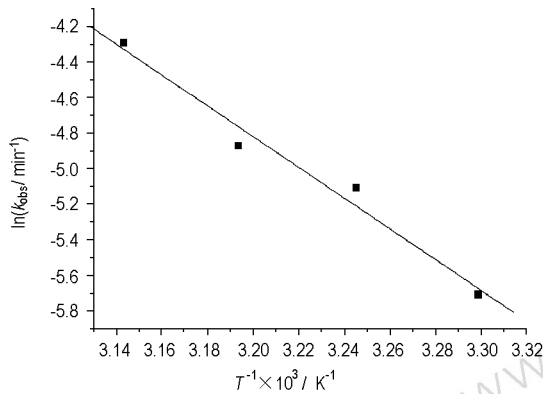


图 6 冰乙酸中 $\ln k_{obs}$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 6 Relation between $\ln k_{obs}$ and $1/T$ in acetic acid

4 结 论

通过对四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄反应动力学研究得出以下结论:

(1) 以 Pd/C 为催化剂,由四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄合成四乙酰基六氮杂异伍兹烷,反应基本按照式(a)的计量进行,可以近似用吸氢量来表征反应进行程度。

(2) 在本实验条件下,从反应开始至反应完成约 90% 时 TADB 氢解脱苄反应对 TADB 遵循一级反应动力学。

动力学方程可表示为

$$-d[\text{TADB}]/dt = k_{obs}[\text{TADB}]$$

(3) 当用乙酸混合溶剂时,常压氢气下该反应表观活化能 E_a 为 $45.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $10^{6.04} \text{ min}^{-1}$ 。

(4) 以冰乙酸为溶剂时,反应活化能增加。这表明乙酸混合溶剂更有利于 N -苄基的脱去,可以明显缩短反应时间。

参考文献:

- [1] 杨宗云. 高能量密度化合物的合成及表征[D]. 北京: 北京理工大学,1995.
- [2] Cannizzo L, Hamilton S, Sanderson A. Development of an alternate process for the synthesis of CL-20 [A]. 32nd ICT[C]. 2001,108-1 ~ 108-9.
- [3] 陈联忠,方涛,郭晓红,等. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄工艺的改进[J]. 火炸药学报,2002,25(4): 29 - 30.
CHEN Lian-zhong, FANG Tao, GUO Xiao-hong, et al. Investigation on hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane[J]. Chinese J. Explo. Prop., 2002, 25(4): 29 - 30.
- [4] 姜麟忠. 催化氢化在有机合成中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社,1987.

Kinetics of Hydrogenolysis Debenzylation of 2,6,8,12-Tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane

SUN Cheng-hui, CAO Ke-guang, FANG Tao, MA Ai-ling, ZHAO Xin-qi

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

Abstract: The reaction kinetics of synthesis of tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) by hydrogenolysis debenzylation of tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADB) was investigated, using Pd/C as catalyst in an atmosphere of hydrogen. Results show that the reaction is the first-order to TADB during the stage from the beginning to the moment when about 90% H_2 is absorbed under the experimental conditions. When the solvent is acetic acid mixture, the apparent activation energy and pre-exponential factor of this reaction are $45.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $10^{6.04} \text{ min}^{-1}$, respectively. While for acetic acid, they are $79.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $10^{9.93} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words: physical chemistry; kinetics; tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADB); hydrogenolysis; debenzylation