

文章编号: 1006-9941(2011)04-0380-04

4-(2,4,6-三硝基苯氨基)苯甲酸(TABA)及铅、铜盐合成与表征

常佩, 黄新萍, 郑晓东, 王伯周, 李普瑞, 唐望, 姜俊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以2,4,6-三硝基氯苯(苦基氯)及对氨基苯甲酸为原料,在50%乙醇水溶液中经过缩合反应脱去氯化氢得到中间体4-(2,4,6-三硝基苯氨基)苯甲酸(TABA),收率94.0%,产品纯度98.9%,利用红外、核磁及元素分析等鉴定产物的结构;探讨了缩合反应机理及影响反应的主要因素,确定了适宜的合成条件为反应温度70℃,反应时间5h,最佳物料摩尔比为 $n(2,4,6\text{-三硝基氯苯}):n(\text{与对氨基苯甲酸})=1:1$ 。制备出TABA的铅盐及铜盐,其摩擦感度分别为100%与72%(表压3.92 MPa,摆角90°),特性落高 H_{50} 分别为15.5, 28.2 cm; DSC分析测试了TABA铅、铜盐的热稳定性,其分别在270.82, 282.25℃放热分解,二次放热分解峰温度为322.98, 331.91℃。

关键词: 有机化学; 4-(2,4,6-三硝基苯氨基)苯甲酸(TABA); 铅、铜盐; 合成与表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.006

1 引言

追求高能化已成为当今推进剂研究领域中的主要的研究方向,而推进剂配方体系中所用功能组分的能量化是满足这一需求的主要途径之一。弹道改良剂是推进剂不可缺少的功能添加剂。目前,一般采用羧酸的金属盐类化合物,如水杨酸铅,硬脂酸铅作为弹道改良剂^[1-2]。但这类羧酸盐由于其本身不含能,加入到配方中会降低推进剂体系的能量,因此合成含有能量基团的羧酸金属盐作为弹道改良剂是很有意义的。4-(2,4,6-三硝基苯氨基)苯甲酸(TABA)的铅、铜盐,是一种感度低、热稳定性好的含能弹道改良剂^[3],具有潜在的应用前景。目前,国外有不少研究TABA及其金属盐的报道^[3-9],但国内尚未见相关报道。本研究参考文献[3-5],以2,4,6-三硝基氯苯(苦基氯)及对氨基苯甲酸为原料,经过缩合反应得到中间体4-(2,4,6-三硝基苯氨基)苯甲酸(TABA)(Scheme 1),并表征了其结构,探讨了缩合反应机理,考查了反应影响因素,确定了最佳的合成条件,简化了实验操作,收率较文献值有大幅度提高;设计了TABA的铅盐和铜盐的合成方法,得到了TABA的铅盐、铜盐,并进行了结构鉴定及性能测试等,为进一步开展应用研究奠定了基础。

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2010-12-13

作者简介: 常佩(1984-),男,助理工程师,主要从事含能材料合成研究。
e-mail: changpei0325@163.com

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型有机元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型 FTIR 型红外光谱仪; 美国惠普公司 HP5989B 型气相色谱-质谱联用仪; 瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振波谱仪; 北京分析仪器厂 Varian5000 型高效液相色谱仪; 美国 TA 公司 901 s 差示扫描量热仪。WL-1 型撞击感度测试仪; WM-1 型摩擦感度仪。

2,4,6-三硝基氯苯为自制,经重结晶后使用,纯度为98%; 对氨基苯甲酸、碳酸氢钠、无水乙醇、氢氧化钠、乙酸铜、乙酸铅均为分析纯。

2.2 实验过程

2.2.1 TABA 的合成

称取 2.47 g(0.01 mol)2,4,6-三硝基氯苯于 250 mL 四口烧瓶中,加入 100 mL 50%乙醇溶液以及 1.37 g(0.01 mol)对氨基苯甲酸,搅拌升温到 70℃。滴加 60 mL(0.8 g, 0.1 mol)碳酸氢钠 50%乙醇溶液。保温搅拌反应 5 h。过滤,滤饼用去离子水洗涤三次,无水乙醇浸洗一次,抽干。用乙醇重结晶,室温干燥至恒重,得到 3.3 g 亮黄色固体(收率 94.81%),产品纯度为 98.9%,m.p.: 300.46℃(DSC)。

文献[3-5]中,用同摩尔的碳酸钠作为缩合反应的缚酸剂,在反应结束后需要用稀盐酸中和和除去过量的碳酸氢钠。本实验中则用碳酸氢钠代替碳酸钠,完

全参与反应,生成的氯化钠很容易除去,简化了操作步骤,收率较文献值(85%)有较大的提高。

$^1\text{H NMR}$ (Acetone- d_6 , δ): 11.27 (s, 1H, —COOH), 10.26 (s, 1H, —NH), 9.106 (s, 2H, HPh(NO₂)₃), 8.004 (d, 2H, HPhCOOH, $J = 8.5$ Hz), 7.360 (d, 2H, HPhNH, $J = 9$ Hz); IR(KBr 压片, cm^{-1}) ν : 3435 (—OH), 3282 (N—H), 1671 (C=O), 1627, 1604, 1591 (Ph), 1540, 1349 (—NO₂); 元素分析(%) C₁₃H₈N₄O₈: 实测值(计算值) C 44.74(44.86), H 2.372(2.300), N15.78(16.09)。

2.2.2 TABA 铅盐的合成

向 250 mL 四口烧瓶中加入 6.96 g(0.02 mol) TABA 以及 50 mL 去离子水,搅拌升温。滴加 50 mL(0.8 g, 0.02 mol) 氢氧化钠溶液,加完升温到 60 °C,搅拌 15 min。滴加 50 mL 含有 3.79 g(0.01 mol) 乙酸铅的水溶液。加完 60 °C 保温搅拌反应 5 h,过滤。滤饼用去离子水洗涤三次,无水乙醇洗一次,抽干。纯化后室温干燥至恒重,得到 8.5 g 黄色固体(收率 94.34%)。铅含量(%): 22.32(计算值为 22.54)。熔点 270.82 °C(分解)。IR(KBr 压片, cm^{-1}) ν : 3282 (—NH), 1669 (C=O), 1622, 1601 (Ph), 1535, 1336 (—NO₂); 元素分析(%) Pb(C₁₃H₇N₄O₇)₂ · H₂O: 实测值(计算值) C 33.97(33.84), H 1.740(1.781), N 12.18(12.16)。

2.2.3 TABA 铜盐的合成

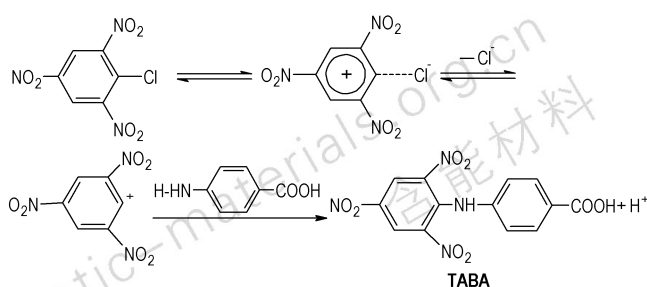
将 2.0 g(0.05 mol) 氢氧化钠及 300 mL 去离子水加入到 1000 mL 四口烧瓶中,搅拌升温到 60 °C。溶解后加入 17.4 g(0.05 mol) TABA,冲入 50 mL 去离子水。搅拌 30 min。滴加 100 mL 含有 5.0 g(0.025 mol) 乙酸铜的水溶液。加完 60 °C 保温搅拌反应 5 h。过滤。滤饼用去离子水洗涤三次,无水乙醇洗一次,抽干。纯化后室温干燥至恒重,得到 18.0 g 土黄色固体(收率 92.83%)。铜含量(%): 8.23(计算值为 8.192)。熔点 282.25 °C(分解)。IR(KBr 压片, cm^{-1}) ν : 3315 (—NH), 1658 (C=O), 1621, 1601 (Ph), 1542, 1334 (—NO₂); 元素分析(%) Cu(C₁₃H₇N₄O₇)₂ · H₂O: 实测值(计算值) C 40.26(40.32), H 2.063(2.024), N 14.44(14.49)。

3 结果与讨论

3.1 缩合反应机理探讨

反应为亲核取代,按 S_N1 反应机理,第一步为 2,4,6-三硝基氯苯的碳氯键发生异裂,氯原子带着键电子对离去,形成碳正离子中间体;第二步是碳正离子中间体与对氨基苯甲酸结合,尔后失去氢质子生成

TABA,其反应历程见 Scheme 1。



Scheme 1

3.2 缩合反应条件研究

由缩合反应的机理可知,为使反应顺利进行,要选择正确的反应介质、反应温度及时间。并且因为反应过程要产生氯化氢,所以选择一种合适的缚酸剂,能够大大加速反应进行,提高产物收率。考察了不同缚酸剂、反应介质以及温度、时间对产物收率的影响,结果如下。

3.2.1 缚酸剂的选择

在反应物料比为 n (苦基氯): n (对氨基苯甲酸) = 1: 1, 反应温度 70 °C, 反应时间 5 h, 考察了三种缚酸剂对收率的影响,结果见表 1。在表 1 中可以看出,将 NaHCO₃ 作为缚酸剂时,产物的收率最高,达到了 94.0%,因此选定最佳的缚酸剂为 NaHCO₃。

3.2.2 反应条件优化

(1) 反应介质对收率的影响

在反应时间 5 h, 反应温度为 70 °C, 苦基氯和对氨基苯甲酸的摩尔比为 1: 1 的条件下,考察了不同反应介质对 TABA 收率的影响,结果见表 2。由表 2 中可看出,以乙醇:水(体积比) = 1: 1 的溶液作为反应介质时的产品收率最高,所以最佳的反应介质是 50% 乙醇溶液。

(2) 料比对收率的影响

在反应 5 h, 反应温度为 70 °C 的条件下,考察了反应物料比对 TABA 收率的影响,结果见表 3。从表 3 可以看出,反应物料比为 n (苦基氯): n (对氨基苯甲酸): n (碳酸氢钠) = 1: 1: 1 时,产物的收率最高,所以最佳的反应物的物质的量之比为 n (苦基氯): n (对氨基苯甲酸) = 1: 1。

(3) 温度对收率的影响

反应 5 h, n (苦基氯): n (对氨基苯甲酸) = 1: 1 的条件下,考察反应温度对 TABA 收率的影响,结果见表 4。由表 4 可以看出,反应温度升高时,收率也会提高,70 °C 产物收率达到 94.0%,但反应温度为 80 °C 的产物收率只有 89.0%,所以最佳的反应温度是 70 °C。

(4) 时间对收率的影响

在反应温度为 70 °C, $n(\text{苦基氯}) : n(\text{对氨基苯甲酸}) = 1 : 1$ 的条件下, 考察了反应时间对 TABA 收率的影响, 结果见表 5。由表 5 可以看出, 反应时间越长, 收率会有提高。然而当反应时间大于 5 h 时, 收率反而略有下降, 可能是因为有部分产物与 Na^+ 生成了钠盐, 降低了收率。所以最佳的反应时间为 5 h。

表 1 缚酸剂对收率的影响

Table 1 Effects of acid absorbers on yields in condensation reaction

acid absorbers	Na_2CO_3	NaOH	NaHCO_3
yield/%	86	92	94

表 2 反应介质对收率的影响

Table 2 Effects of reaction medium on yields in condensation reaction

reaction medium	H_2O	EtOH	50% EtOH	$\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$
yield/%	92	69	95	90

表 3 反应物料比对收率的影响

Table 3 Effects of molar ratio of reactants medium on yields in condensation reaction

molar ratio				yield/%
2,4,6-trinitrophenyl chloride	<i>p</i> -aminobenzoic acid	sodium hydrogen carbonate		
1	1	1		95
1	2	1		92
2	1	1		92
1	1	2		89

表 4 反应温度对收率的影响

Table 4 Effects of reaction temperature on yields in condensation reaction

reaction temperature/ °C	50	60	70	80
yield/%	85	87	94	89

表 5 反应时间对收率的影响

Table 5 Effects of reaction time on yields in condensation reaction

reaction time/h	3	4	5	6
yield/%	78	83	95	92

3.3 TABA 铅、铜盐合成工艺探讨

TABA 很难直接与铅盐、铜盐反应, 所以其铅、铜盐的制备是将 TABA 先与氢氧化钠反应生成钠盐, 然后再与铅盐、铜盐作用得到 TABA 的铅、铜盐。

TABA 铅盐的合成, 先后用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbO 、

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 参与反应, 发现用 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 进行合成时, 得到的收率最高。并考察了反应温度、反应时间对收率的影响, 最终确定反应条件为: 反应介质为 H_2O , 反应温度 60 °C, 反应时间 5 h。同样, 铜盐合成也考察了不同反应物, 反应温度, 反应时间对产物收率的影响, 最终确定合成条件为: 用 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 参与反应, H_2O 作为反应介质, 反应温度 60 °C, 反应时间 5 h。

3.4 性能测试

制备出了 TABA 的铅盐及铜盐 (含一分子结晶水), 并测试了部分性能。

(1) 热性能。根据 GJB772A-1997 方法 502.1 差示扫描量热法, 氮气气氛, 升温速率 5 °C/min, 对 TABA 及其铅盐和铜盐的热性能进行测试。分解曲线如图 1 所示。图 1 中 TABA 分解放热峰温度为 344.99 °C, 是一种热稳定性很高的含能化合物。TABA 铅、铜盐分别在 270.82, 282.25 °C 放热分解, 二次放热分解峰温度分别为 322.98, 331.91 °C, 均具有较高热稳定性。

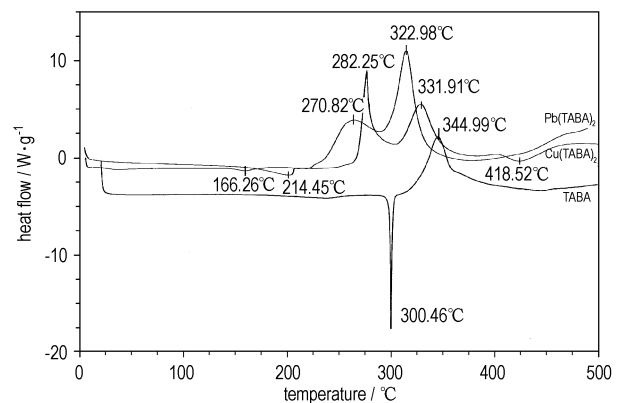


图 1 TABA 及其铅、铜盐的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC of TABA and its salts

(2) 相容性。利用 GJB772A-97 方法 501.2, 对 TABA 的铅、铜盐与 RDX 和吸收药的安定性和相容性进行评估。结果见表 6。参照 GJB772A-1997 中的方法 601.2 和 602.1 分别测试了 TABA 铅盐和铜盐的撞击感度和摩擦感度, 结果见表 7。测试条件分别为落锤 5 kg, 药量 50 mg; 表压 3.92 MPa, 摆角 90°, 药量 20 mg。根据相容性判别一般准则^[3-9]: 火炸药与接触性材料相容性判据, 规定净放气量小于 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 混合体系相容。由表 6 可看出, TABA 的铅、铜盐与 RDX 吸收药的混合试样在 90 °C, 40 h 下释放的气体均小于 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 故评价均为相容。由表 7 可见, TABA 铅盐和铜盐的摩擦感度分别为 100% 和 72%, 撞击感度 H_{50} 分别为 15.8, 28.2 cm, 可以安全地进行加工应用。

表6 TABA 铅盐和铜盐与 RDX 及吸收药的相容性

Table 6 Compatibility of TABA metal salts and RDX

samples	sample volume/g	test temperature/°C	test time/h	ventage volume/mL	evaluation
Pb(TABA) ₂ /RDX	0.5/0.5	90	40	-0.04	compatible
Pb(TABA) ₂ /composition	0.5/0.5	90	40	0.07	compatible
Cu(TABA) ₂ /RDX	2.5/2.5	90	40	0.23	compatible
Cu(TABA) ₂ /composition	2.5/2.5	90	40	-0.09	compatible

表7 TABA 铅盐和铜盐的撞击感和摩擦感度

Table 7 Impact sensitivity and friction sensitivity of TATB metal salts

samples	impact sensitivity H_{50} /cm	friction sensitivity/%
Pb(TABA) ₂	15.8	100
Cu(TABA) ₂	28.2	72

4 结论

(1) 探讨了缩合反应机理及影响反应的主要因素,确定适宜合成条件为反应温度 70 °C,反应时间 5 h,最佳物料摩尔比为 $n(2,4,6\text{-三硝基氯苯}):n(\text{与对氨基苯甲酸})=1:1$ 。

(2) 制备出 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)的铅盐及铜盐,摩擦感度分别为 100% 与 72%,特性落高 H_{50} 分别为 15.5, 28.2 cm。DSC 分析结果显示它们的分解热峰为 270.82, 282.25 °C,二次放热分解峰温度为 322.98, 331.91 °C。

参考文献:

- [1] 姬月萍,兰英,李普瑞,等. 2,4,*N*-三硝基苯胺基醋酸铅的合成[J]. 含能材料,2004(增刊): 63-65.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui. The synthesis of 2,4,*N*-trinitroanilinoacetic acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(增刊): 63-65.
- [2] 柴玉萍,张同来. 国内外复合推进剂燃速催化剂研究进展[J]. 固

体火箭技术,2007,30(1): 44-47.

CAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai. Advances on burning rate catalyzer of composite solid propellant at home and abroad[J]. *Journal of Solid Rocket*, 2007,30(1): 44-47.

- [3] Palaiah R S, Bulakh R, Talawar M B. Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid[J]. *Journal of Energetic Materials*. 2000, 18: 207-218.
- [4] Nair J K, Talawar M B, Mukundan T, et al. Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid-potential energetic ballistic modifiers for propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 155-162.
- [5] Pundlik S M, Palaiah R S, Nair J K, et al. Influence of metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid on the burning rate of double base propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 339-347.
- [6] Kulkarni P B, Reddy T S, Nair J K. Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A123: 54-60.
- [7] Bagno Alessandro, Dorigo Fabrizio, Mccrae Patrick, et al. Solvent effect on relative *N*- and *O*- acidity, Inversion of the deprotonation site of 2- and 4-[(2,4,6-trinitro phenyl) amino] benzoic acid[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1996, 2(10): 2163-2168.
- [8] Smith Graham, Wermuth Urs D, With Jonathan M. 4-(2,4,6-Trinitro anilino) benzoic acid[J]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports online*, 2007, E63(12): o4803, o4803/1-o4803/8.
- [9] Albret Talcott Camp, China Lake. Solventless processed nitrocellulose propellants containing lead compounds; US Patent. 3088858[P].1963.
- [10] GJB772A-1997 方法 501.2, 炸药试验方法, 真空安定性试验, 压力传感器法[S].

Synthesis and Characterization of 4-(2,4,6-trinitroanilino) Benzoic Acid and Its Lead and Copper Salts

CHANG Pei, HUANG Xin-ping, ZHENG Xiao-dong, WANG Bo-zhou, LI Pu-rui, TANG Wang, JIANG Jun

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

Abstract: In 50% ethanol aqueous solution, 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid(TABA) was synthesized by condensation reaction from 2,4,6-trinitrophenyl chloride (picryl chloride) and *p*-aminobenzoic acid with a yield of 94.0% and purity of 98.9%. The conditions of condensation reaction were optimized, and the optimal reactive conditions were as follows: $n(\text{picryl chloride}):n(\text{p-amino benzoic acid})$ is 1:1, and the reactive time is 5 h at 70 °C. Lead and copper salts were prepared by the reaction of TABA with acetate. The structure of TABA and its salts were characterized by IR, NMR and elemental analysis. The friction sensitivities were 100% and 72%, H_{50} were 15.2 cm and 28.2 cm for lead salt and copper salt respectively. Differential thermal analysis shows the thermal stabilities of TABA and its salts as: TABA, 344.99 °C, lead salt, 270.82 °C, 322.98 °C, copper salt, 282.25 °C, 331.91 °C. In addition, lead and copper salts of TABA are well compatible with these contact materials.

Key words: organic chemistry; 4-(2,4,6-trinitroanilino)benzoic acid(TABA); lead and copper salts; synthesis and characterization

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.006