

文章编号: 1006-9941(2006)05-0343-03

四硝基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷的合成

吴相国, 王艳飞, 欧育湘, 刘进全

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 介绍了六氮杂异伍兹烷(HNIW)衍生物——四硝基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷的合成: 在钼催化下将四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)氢解为四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW), 再与对氯苯甲酰氯反应, 得中间产物四乙酰基-二(对氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷(TABIW), 90 °C下 TABIW 经发烟硫酸($w(\text{SO}_3) = 20\%$)与发烟硝酸($w(\text{HNO}_3) = 98\%$)硝化4 h, 即得到目标化合物四乙酰基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷 TNBIW, 其熔点 242 ~ 244 °C, 总收率 57.2%; 通过红外光谱、核磁共振、质谱及元素分析表征了目标产物、TABIW、TAIW 的结构。

关键词: 材料学; 六氮杂异伍兹烷衍生物; 氢解; 硝化

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

1987年, Nielsen等^[1]成功地合成出HNIW, 其密度、爆速、爆压、标准生成焓等性能均优于HMX, 受到国际火炸药界的普遍关注。随后, 人们对其合成方法、制备工艺、性能测试及其应用进行了广泛研究^[2-4]。

自HNIW被首次合成迄今仅十余年, 人们对该类化合物及其衍生物的反应性质了解十分有限, 研究较多的是六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)的氢解-酰化及其相关产物的硝解^[5]。迄今所得的六氮杂异伍兹烷的衍生物有四类, 约三十余种。第一类为苄基上带有不同取代基的HBIW; 第二类为以乙酰基为主要取代基的六氮杂异伍兹烷衍生物, 此类化合物中研究较多且具有应用价值的有TADBIW、TAIW、六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)、四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)、五乙酰基一甲酰基六氮杂异伍兹烷(PAMFIW)等; 第三类为制备HNIW时所分离的副产物, 即有不同数目硝基的六氮杂异伍兹烷衍生物。第四类为以TAIW(四乙酰基六氮杂异伍兹烷)为原料, 经氨基取代, 再进行硝解所

得的六氮杂异伍兹烷衍生物, 该类化合物主要用于HNIW的改性及扩展应用^[6]。本试验合成了HNIW衍生物(四硝基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷), 对其反应中的两个中间体进行了表征。

2 实验部分

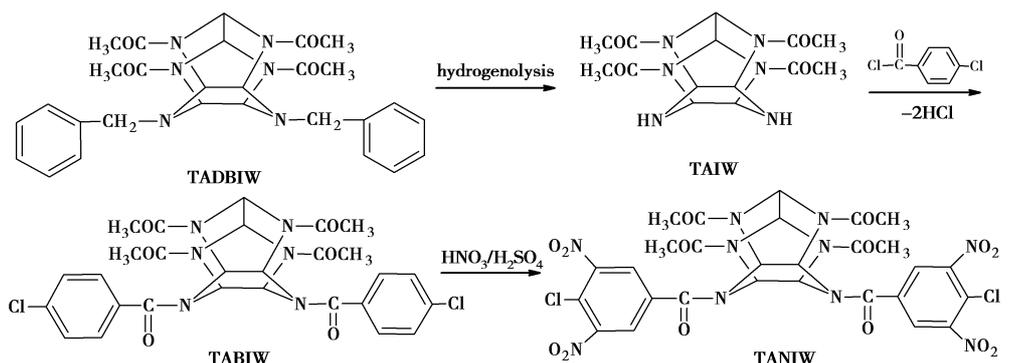
2.1 仪器与试剂

DCG-C型磁力搅拌器; RE-52A型旋转蒸发器; CY500-II型氢气发生器; XT-4A数字熔点测定仪(温度计未经校正); Nicolet Magna IR 560型红外仪(KBr压片); ARX400型核磁共振仪; ZAB-HS型质谱仪测定; Caro Eroa 1102型元素分析仪。

TADBIW(四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷, 实验室制), 钼催化剂(实验室制), 冰乙酸, 对氯苯甲酰氯, 乙醇, DMF, 碳酸氢钠, 发烟硝酸(浓度为98%), 发烟硫酸(浓度为20%), 除自制试剂外, 其它试剂均为市售化学纯或分析纯商品。

2.2 合成步骤

2.2.1 合成路线



收稿日期: 2006-04-10;
修回日期: 2006-06-12
基金项目: 国家部委预研项目
(40406020102)
作者简介: 吴相国(1981-), 男,
在读硕士, 主要从事含能化合物的
合成研究。
e-mail: bigheadbire-1981@126.com
通讯联系人: 刘进全,
e-mail: ljqbit@bit.edu.cn

Scheme 1

2.2.2 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)的合成

取四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW) 15 g, 钨催化剂(无负载型)0.1 g, 依次加入盛有 15 ml 水和 60 ml 冰乙酸的反应瓶中, 剧烈搅拌, 检查气密性, 用氢气置换反应体系中的空气三次, 在室温下反应 3 h, 然后升温至 40 °C 再反应 10 h 左右, 每隔 10 min 记录一次吸氢体积数, 观察吸氢速率的变化, 当观察到不再吸氢时, 结束反应。过滤, 将滤液收集后用旋转蒸发器除去乙酸, 得到白色固体, 加入 20 ml 丙酮搅拌 2 h 左右, 过滤、洗涤、干燥后得 TAIW 9.6 g, 收率 81.1%, 分解温度 350 °C 左右。

2.2.3 四乙酰基-二(对氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷的合成

方法一: 取 2.7 g TAIW 加入 100 ml DMF 的反应瓶中, 剧烈搅拌, 使其分散为均匀的悬浊液, 然后于室温下滴加对氯苯甲酰氯 3.0 ml, 再于 40 °C 减压反应 6 h。然后于 80 °C 下减压驱除未反应的对氯苯甲酰氯和 DMF, 并加入适量丙酮溶解物料, 用碳酸氢钠水溶液中和, 再加水稀释, 即有大量固体析出。过滤, 水洗, 干燥, 得白色固体 3.12 g, 收率 63.7%。

方法二: 三氯化铝(分析纯)作催化剂, 反应条件与时间不变, 产物用 pH = 2 ~ 3 左右盐酸溶解加水稀释后即刻过滤, 少量 NaHCO₃ 溶液洗涤, 水洗至中性, 将所得滤饼掏出并用 95% 乙醇充分分散, 过滤, 95% 乙醇洗涤, 干燥, 得产物 4.26 g, 产率 86.4%。

熔点: 338 ~ 339 °C。IR (KBr) ν : 3450, 3000, 1670, 1590, 1490, 1400, 1350, 1320, 1140, 1090, 950, 840, 750 cm⁻¹。¹H NMR(丙酮-d₆) δ : 7.55 (d, J = 7 Hz, 4H, ArH), 7.74 (d, J = 7 Hz, 4H, ArH), 6.64 ~ 7.09 (m, 6H, 笼子上的 CH), 2.08 ~ 2.18 (d, 16H, —COCH₃, 有部分与丙酮重叠)。MS (EI) m/z : 612 (M⁺)。元素分析 C₂₈H₂₆C₁₂N₆O₆ 计算值: C 54.82, H 4.27, N 13.70; 实测值: C 54.79, H 4.50, N 13.56。

2.2.4 四硝基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷的合成

量取 10 ml 98% 的硝酸加入反应瓶中, 置于冰水浴中冷却到 0 °C, 在搅拌, 分批加入 3 g 四乙酰基-二(对氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷使其溶解, 再加入 20 ml 20% 发烟硫酸, 90 °C 下反应 4 h。反应完毕, 将反应液冷却至室温, 用耐酸石英砂漏斗过滤, 并用大量水洗, 干燥, 得浅黄色固体 2.8 g, 收率 71.1%。熔点 242 ~ 244 °C。IR (KBr) ν : 3400, 3000, 1710, 1600, 1550, 1400, 1340, 1300, 1260, 1170, 1060, 950, 750, 705 cm⁻¹。¹H NMR(丙酮-d₆) δ : 8.74 (s, 4H, ArH),

7.67 ~ 7.99 (m, 6H, 笼子上的 CH)。元素分析 C₂₀H₁₀C₁₂N₁₄O₁₈ 计算值: C 29.83, H 1.25, N 24.35; 实测值: C 30.01, H 1.65, N 24.30。

3 讨 论

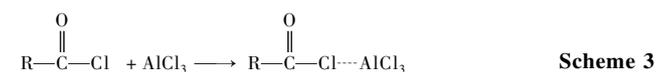
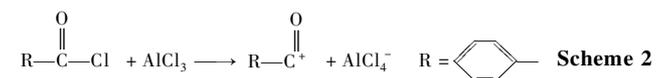
3.1 氢解反应

文献[7]已对 TADB 氢解反应机理做了说明。通过本研究笔者进一步发现催化剂和反应系统的气密性对氢解反应有重要影响。不同类型的催化剂(本实验室所制), 其催化效率不同, 同用量也会使其效果不相同, 若加入量不足, 会导致氢解不彻底, 过量则会导致氢解过渡而将笼子上的乙酰基脱掉。而少量残余的空气, 会因其中的氧导致催化剂中毒。此外, 在产物后续处理的旋转蒸发过程中, 温度与蒸发时间的控制也很重要, 因为笼形结构不稳定, 温度过高和时间过长都会导致处理时产物分解量增加。

3.2 酰化反应

TABIW 的合成中, 由于笼形结构的空位阻和结构中仲氨基的较低活性, 以及笼形结构的不稳定性和酰氯的高活性, 反应需在绝对无水的环境和接近中性的介质中反应。

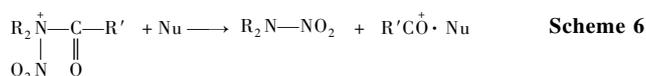
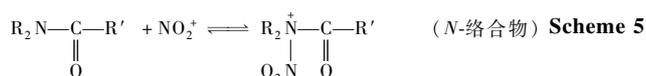
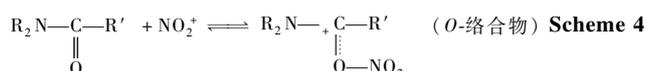
酰化反应是亲电取代反应, 亲电试剂是以对氯苯甲酰正离子的形式进攻仲氨基的。反应中加入少量的无水三氯化铝, 进攻的亲电试剂(酰化试剂)与三氯化铝(催化剂)作用生成酰基正离子(见 Scheme 2); 或者是酰化试剂与催化剂形成的络合物(见 Scheme 3, 其中 R 所指基团与 Scheme 2 同)。就活性而言, 酰基正离子 > 酰化试剂 - 催化剂络合物 > 对氯苯甲酰氯, 因而使反应更容易进行, 收率也得以较大的提高(达 83% 以上)。并且无水三氯化铝还能强烈吸水, 进一步确保了反应环境无水。反应中产生的 HCl 气体可减压除去。



3.3 硝化反应

在由 TABIW 硝解制备 TNBIW 时, 需要保留六员环上的两个芳酰基, 而将两个五员环上的四个乙酰基转变为硝基, 同时每个芳环上各引进两个硝基, 因而需慎重选择硝化条件。通过参阅相关资料^[8], 笔者认为该硝解过程可能涉及如下两种机理(见 Scheme 4 ~ 6): 一种

是生成 *O*-络合物中间体,另一种是生成 *N*-络合物中间体。这与取代基 R' 有关, R' 为给电子基时,易于形成 *N*-络合物;反之则易形成 *O*-络合物。但只有 *N*-络合物才能继续与亲核试剂反应得到硝胺(见 Scheme 6)。在叔酰胺通过反应两步生成硝胺的过程中(见 Schem 5 和 Schem 6),Schem 6 为控速步骤且不可逆,所以 *N*-络合物上的酰基一般易于被硝基所取代,而 *O*-络合物中的酰基则不易被硝基取代。当分子中存在不同的酰基时,选择适当的硝解体系,便可以硝解一部分酰基而保留另一部分酰基。本文中的硝解基质中含有四个乙酰基和两个芳酰基,这两种酰基的硝解情况不同。对位氯代芳基的吸电子诱导效应(而乙酰基上的甲基为供电子基团),以及较大体积和笼形结构所造成的空间位阻,使对氯苯甲酰基不易被取代。故合适的条件下,可只硝解四个乙酰基,而保留两个芳酰基。



另外,芳环上的 *C*-硝化,遵循芳烃亲电取代反应历程,故硝化反应主要发生在氯原子的邻位。

4 结 论

以四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷为原料,通过氢解、酰化及硝化反应合成了目标化合物四硝基-二(3,5-二硝基-4-氯苯甲酰基)六氮杂异伍兹烷,用红外

光谱、核磁共振、质谱及元素分析确定了目标化合物及两个中间体的结构。

参考文献:

- [1] 曾贵玉, 裴福德, 刘晓东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的研究进展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 130 - 134.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The Developments of Hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 130 - 134.
- [2] Surapaneni Rao. Process improvement on CL-20 manufacture [A]. Int. Annual ICT Conference on Energetic Materials [C], Germany. 2000: 108.
- [3] HUANG Yuan-he, ZHAO Xin-qi, WU Wen-hui. Investigation of Structures and Properties of HNIW [A]. Proceedings of the Third Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives [C]. Beijing, 1995.
- [4] Wardle B R, Hinshaw C J, Braithwaite P, Rose M. Synthesis of the caged nitroamine HNIW (CL-20) [A]. Proceedings of the 27th ICT Conference on Propellants, Explosives and Pyrotechnics [C], Karlsruhe, 1996, C27 - 1 - 11.
- [5] 陈树森. 六氮杂异伍兹烷衍生物的反应性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1999.
CHEN Shu-sen, Study on the reactive properties of hexaazaisowurtzitan [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1999.
- [6] Wardle R B, Hinshaw J C. Polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitramine oxidizers [P]. GB 2333292 (A). 1999.
- [7] 韩卫荣. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解工艺及机理研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
HAN Wei-rong. Studies on the process and mechanism of hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitan [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004.
- [8] 周发歧主编. 炸药合成化学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
ZHOU Fa-qi editor in chief. *Synthetic chemistry of explosives* [M]. Beijing National defence industry press, 1981.

Synthesis of Tetranitro-bis (3,5-dinitro-4-chlorobenzoyl) hexaazaisowurtzitan

WU Xiang-guo, WANG Yan-fei, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan

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

Abstract: Starting from tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitan (TADBIW), tetraacetylhexaazaisowurtzitan (TAIW) was synthesized via catalytic hydrogenolysis debenzylation using palladium compound as catalyst. Tetraacetyl-bis-(4-chlorobenzoyl) hexaazaisowurtzitan (TABIW) was synthesized through reaction of the condensation of TAIW and 4-chlorobenzoyl chloride. Finally the title compound tetranitro-bis(3,5-dinitro-4-chlorobenzoyl) hexaazaisowurtzitan (TNBIW) was obtained by the nitration of TABIW with oleum ($w(SO_3) = 20\%$) / fuming nitric acid ($w(HNO_3) = 98\%$) at 90 °C for 4 h. The melting point of TNBIW is 242 - 244 °C, and its yield is 57.2% (based on the numbers of TADB). The structures of TNBIW and its two intermediates were (TABIW, TAIW) determined by IR, 1H NMR, MS and elemental analysis.

Key words: material science; hexaazaisowurtzitan derivatives; hydrogenolysis; nitration