

某些溶剂中,Ⅱ通过自身1,2-偶极加成生成无环二聚物Ⅲ,后者再环化和质子化为一个五元环化合物Ⅳ,Ⅳ又与Ⅱ反应并质子化而形成双环三聚物Ⅴ,Ⅴ再通过分子内环化同时失去2个质子转变为HBIW。

该反应的副反应是Ⅱ的聚合反应。

合成HBIW的溶剂,已采用过的有乙腈-水恒沸液、95%乙醇及甲醇^[4]。作者分别以乙腈-水恒沸液和95%乙醇进行过HBIW的合成(粗产品再用丙酮精制),本文根据实验结果和计算比较了两种溶剂的优劣。

2 实验

2.1 试剂与仪器

所有试剂均为化学纯。产品熔点用XT4A显微熔点仪测定。IR以Shimadzu IR-408红外光谱仪测定,纯度以HP1100型高效液相色谱仪测定。

2.2 乙腈-水恒沸液法

2.2.1 缩合

在2000ml三口瓶中,加入乙腈1100ml,蒸馏水100ml,苄胺118.0g(1.10mol),甲酸(88%)5.8g(含甲酸0.11mol)。搅拌20min后,用滴液漏斗滴加72.5g 40%乙二醛水溶液(含乙二醛0.50mol)。滴加乙二醛过程中,以自来水冷却反应瓶,滴加速度以反应液温度不超过25℃为宜。乙二醛滴入1/3左右时,即出现白色固体,并逐渐增多。一般可于1.5h内加完。滴液漏斗以15ml水洗涤,洗涤水也加入反应瓶中。加料毕,将反应物料继续搅拌15min,然后在室温下(不超过30℃)放置20h,但每隔数小时,搅拌10min左右。最后过滤反应物,并用50ml冷乙腈分两次洗涤滤饼,晾干,得稍带淡黄色的粗品HBIW 93~95g(多次结果),得率79%~80.5%。粗品熔点149~151℃,纯度为91.91%。

2.2.2 精制

在1000ml烧瓶中,加入50g合成所得的粗HBIW及600ml丙酮母液(即上批精制HBIW所得丙酮母液,可重复使用多次),将烧瓶置于55~62℃的水浴中,搅拌。约40min后,HBIW全部溶解。冷却至室温,再静置24h,过滤。滤饼用25ml冷乙腈洗涤,晾干,得白色针状结晶43~44g(多次结果),得率86%~88%。精品熔点为155~156℃,纯度为97.93%。IR(KBr, cm^{-1}): 2900, 2700, 1490, 1450, 1350, 1180, 980, 910, 720。

2.3 95%乙醇法

2.3.1 缩合

操作程序与乙腈-水恒沸液法相同,差别仅在于:(1)反应溶液中不需要加水,(2)反应物用冰-水冷却,并控制加料温度不超过10~15℃,所以加料时间稍长;(3)也可将40%乙二醛水溶液先用95%乙醇稀释,然后往反应瓶中滴加此稀释液,这样可减缓反应的放热速度;(4)乙二醛加毕,反应物在室温下(不超过30℃)放置2~3天;(5)粗HBIW用95%乙醇洗涤。95%乙醇法所得HBIW一般为淡黄色粉末,熔点148~151℃,得率一般为60%左右,纯度为89.44%。

2.3.2 精制

与乙腈-水恒沸液法完全相同,精制所得HBIW用冷丙酮洗涤,精制得率一般为70%~80%。精品熔点154~156℃,纯度为96.68%。IR(KBr, cm^{-1}): 2900, 2700, 1490, 1450, 1350, 1180, 980, 910, 720。

3 讨论

(1)乙腈-水恒沸液法与乙醇法合成HBIW的得率及主要原材料消耗量见表1。

表1 乙腈法与乙醇法合成HBIW的得率及主要原材料消耗量
Table 1 Yields of HBIW and consumptions of raw materials by acetonitrile process and ethanol process respectively

方法 (回收率按80%计)	溶剂净消耗量 /kg	合成1kg HBIW的		精HBIW得率 /%
		原材料消耗量/kg	40%乙二醛	
乙腈法	2.0	1.43~1.47	0.87~0.90	68~70
乙醇法	2.0	2.08~2.38	1.28~1.46	42~48

由表1可看出,即使以乙腈法的最高耗量与乙醇法的最低耗量相比,每合成1kg HBIW,乙腈法比乙醇法少消耗0.6~1kg苄胺及0.38kg 40%乙二醛,折价 $0.61 \times 100 + 0.38 \times 10 = 64.8$ 元(工业苄胺以100元/kg计,工业40%乙二醛以10元/kg计)。虽然乙腈价格高于乙醇,但净消耗2kg溶剂的差价只有10元。所以,以最保守的数字估算,每合成1kg HBIW,乙腈法比乙醇法至少可节省成本50元以上。按现有工艺水平,每合成1kg HNIW需精品HBIW 2.9~3.0kg,因而可使合成HNIW的原材料成本降低约150元/kg,从经济角度而言,这是相当可观的。因为在合成HNIW的所有原材料中,除了催化剂外,苄胺是最昂贵的,所以在催化剂回收问题解决后,提高HBIW的收率,降低苄

胺的消耗,将是降低 HNIW 价格最有效和必须考虑的途径之一。

(2) 乙腈法所得粗 HBIW 质量优于乙醇法,颜色较白,带结晶光泽,精制得率高,精品 HBIW 质量稳定。特别值得注意的是,乙腈法所合成的粗 HBIW,不需要重结晶精制,只需采用丙酮在常温下洗涤后,产品质量即可满足下一步脱苯反应要求(见表 2)。作者已在这方面初步试验成功,所得脱苯产物的得率及质量均与采用经重结晶 HBIW 的相当,美国也报道过类似的试验结果^[6]。毫无疑问,这对简化合成 HBIW 的工艺和进一步降低 HNIW 成本是大有裨益的,但需作进一步验证并得到多次重现结果后才能下结论。

表 2 不同方法所得 HBIW 的熔点及纯度(HPLC,外标法)

Table 2 Melting points and purities of HBIW determined by HPLC (External standard method)

物性	乙腈法			乙醇法	
	粗 HBIW	精 HBIW	洗涤 HBIW	粗 HBIW	精 HBIW
熔点/°C	149 ~ 151	155 ~ 156	154 ~ 156	148 ~ 151	154 ~ 156
纯度/%	91.91	97.93	94.19	89.44	96.68

(3) 乙腈法对反应条件(特别是加料温度)的要求不如乙醇法苛刻,可采用的温度范围也比较宽,而不致于明显影响产品质量及得率,聚合副反应较少。作者曾以同样的反应条件,同时进行过两次合成 HBIW 的试验,一是以 95% 乙醇为溶剂,一是以乙腈-水恒沸液为溶剂,由于当时冷却条件欠佳,可能反应液局部温升过高,结果以 95% 乙醇为溶剂未得到任何产品,只得到一些粘稠状物质,而以乙腈-水恒沸液为溶剂, HBIW 得率仅稍有降低。

(4) 以乙腈-水恒沸液为溶剂时,醛胺缩合生成 HBIW 的速度比以 95% 乙醇为溶剂要快。据资料[3]报道,在乙腈中,92% 的二亚胺 II 可于 30min 内转化为 HBIW,17h 内反应可全部完成。所以乙腈法的反应液,在滴加完乙二醛后,只需放置 20h,即可过滤出 HBIW,而乙醇法的反应液则要放置 2 ~ 3 天。

(5) 乙腈法所用的是乙腈-水恒沸液,蒸馏所得母液仍可循环使用,所以溶剂回收简便易行。

(6) 对乙腈法,人们最关心的是乙腈的毒性。经查各国有关的化学品安全手册,按美国规定的数字,乙腈的 LD_{50} (半数致死量)、 LC_{50} (半数致死浓度)、 $TLV-TWA$ 值(在此浓度下,一天内累计接触 8 小时对工人不产生不良效应)均高于或相近于冰乙酸、乙酸酐、二

甲基甲酰胺及氯仿的相应值(见表 3)。

表 3 几种化学品的毒性^[6,7]

Table 3 Toxicity of several chemicals

化学品	$LD_{50}/g \cdot kg^{-1}$ (大鼠口服)	$LC_{50}/ml \cdot m^{-3}$	$TLV-TWA$ $/mg \cdot m^{-3}$
乙腈	2.73	7550(大鼠吸入 8h)	67(40) ¹⁾
冰乙酸	3.50	5620(小鼠吸入 1h)	25(10)
乙酸酐	1.78	1000(大鼠吸入 4h)	21(5)
N,N-二甲基 甲酰胺	4.00	3100(小鼠吸入 2h)	30(10)
氯仿	0.90	9000(大鼠吸入 4h)	50(10)

注: 1) 括号内数字的单位为 $ml \cdot m^{-3}$

在文献[7,9]中,乙腈均被定为中等毒性化学品。因此,只要做到设备密封,通风良好,操作人员配带个人防护用品和遵守技安规则,并随时加强工作地点乙腈浓度检测,使用乙腈是不致发生人员中毒的。美国发表的资料亦持此观点^[6,10]。实际上,乙腈在我国化工品(医药、香料、氮肥增效剂)生产中广泛用作溶剂。当然,对乙腈的毒性防护应予以重视,特别是,在采用乙腈以工业规模生产 HBIW 时,对乙腈的毒性更应慎重考虑,并制定稳妥可靠的防护措施。还有一点应提及的是,有文献记载^[7],我国曾规定乙腈的 MCA 值(最高允许浓度)为 $3mg \cdot m^{-3}$,这与国际规定相差悬殊,似可商榷。

4 结 论

(1) 与乙醇法相比,以乙腈法合成 HBIW,在产品得率、质量、反应速度及反应条件等方面都有明显的优点。单就降低苯胺与乙二醛的净耗量而言,每千克 HBIW 至少可节省 50 元,每千克 HNIW 至少可节省 150 元。所以,采用乙腈法合成 HBIW 是降低 HNIW 成本最有效的途径之一。

(2) 乙腈是中等毒性化学品,按美国规定,乙腈的 LD_{50} 、 LC_{50} 、 $TLV-TWA$ 值均高于或相近于冰乙酸、乙酸酐、二甲基甲酰胺及氯仿的相应值。但使用乙腈,必须采取充分的技安和防护措施,以确保安全。

参考文献:

- [1] 儿玉保. 公开特许公报,特开平 6-321 962,1994.
- [2] 儿玉保. 公开特许公报,特开平 8-208 655,1996.
- [3] Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials [M]. San Diego: Academic Press, Inc., 1991: 113 ~ 116.

- [4] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J. *J. Org. Chem.*, 1990, 55(5): 1459 ~ 1466.
- [5] 赵信歧, 杨宗云, 李双立. 北京理工大学学报, 1996, 16(2): 132.
- [6] 兵器工业情报所. 国外高能量密度材料研究最新进展 [R]. 1997.
- [7] 王广升主编. 石油化工原料与产品安全手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1996.
- [8] Lewis R J. *Hazardous Chemical Desk Reference* [M]. 4th Edition. New York: Van Nostrand Reinhold Ltd, 1997.
- [9] 浅原照三(日)著, 邵俊杰译. 溶剂手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [10] Nielsen A T, Barbara S. USP 5693794, 1997.

Comparison of Acetonitrile Process with Ethanol Process for Synthesis of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane

OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, LIU Li-hua, ZHENG Fu-ping, WANG Cai, CHEN Jiang-tao
(College of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) is the precursor to hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)—the most powerful high energy density explosive ever tested. Improvement of quality and yield of HBIW is one of the measures to decrease the cost of HNIW. In this paper, a comparison of acetonitrile process with ethanol process for synthesis of HBIW is made from the points of yield, quality, reaction rate and reaction conditions based on experimental results. It's undoubted that acetonitrile process is superior to ethanol process in all mentioned aspects. It should be considered that acetonitrile is more toxic than ethanol, but its toxicity is still moderate. Based on American codes, the values of LD_{50} , LC_{50} and $TLV-TWA$ of acetonitrile are higher than or comparable with those of acetic acid, acetic anhydride, N, N-dimethylformamide and chloroform etc. With adequate protection measures the safety of acetonitrile process will not be a problem. But emphasis must be put on safety when acetonitrile process is used.

Key words: hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW); synthesis; aldehyde-amine condensation; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)