

用在线红外研究 TADFIW 的碱性水解反应

孙睢州¹, 金韶华¹, 李丽洁¹, 陈树森¹, 魏田玉², 李志华²

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081;

2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要:采用在线红外光谱仪对 TADFIW 的碱性条件水解反应进行了研究。结果表明, TADFIW 笼形化合物中六元环上的两个甲酰胺在碱性条件下很容易发生水解反应, 在室温下就能够顺利进行; 而 TADFIW 笼形化合物中五元环上的乙酰胺在碱性条件下很难发生水解, 即使将温度升高到 60℃, 反应时间延长到 3h, 乙酰胺也不易发生水解反应。TADFIW 在碱性条件下只能通过水解反应生成 TAIW, 进一步水解需要改变反应条件才能进行。

关键词:有机化学; 在线红外; TADFIW; TAIW; 碱性水解

中图分类号: TJ55; O621

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)06-0020-04

Study on the Hydrolysis of TADFIW under Alkaline Condition by Online Infrared

SUN Sui-zhou¹, JIN Shao-hua¹, LI Li-jie¹, CHEN Shu-sen¹, WEI Tian-yu², LI Zhi-hua²

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

2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., LTD, Baiyin Gansu 730900, China)

Abstract: The hydrolysis of TADFIW under alkaline condition was studied using the online infrared. The results show that the hydrolysis of the two formamides on the TADFIW's six-member ring can be easily carried out at room temperature. But the two acetamides of the TADFIW on the five-member ring almost have no reaction, even if the temperature rised to 60℃ and reaction time extended to three hours. Under the condition, through the hydrolysis of TADFIW, TAIW can be obtained, and further hydrolysis reaction can not take place, if only the reaction condition be changed.

Key words: organic chemistry; online infrared; TADFIW; TAIW; alkaline hydrolysis

引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是一种具有很高能量密度、感度适中的新型笼型化合物, 可用于炸药、推进剂等领域^[1]。HNIW 的制备包括基本母体的合成、母体的氢解、氢解产物(硝解底物)的硝解(即生成 HNIW)及 HNIW 的转晶四步^[2], 其中硝解底物的硝解是制备 HNIW 的重要一环。通常都是在适当的工艺条件下, 以硝硫混酸为硝解剂直接硝解硝解底物(四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷除外, 它是通过先亚硝解两个苄基, 再用硝硫混酸硝解乙酰基的方法制备 HNIW^[3])得到 HNIW。但是, 使用硝硫混酸为硝解剂存在着废酸浓度过高的问题, 工业化生产时对过滤设备要求较高。陈树森^[4]教授提出, 在“氧化法”合成 HNIW 过程中含有酰胺基团的一

类化合物在含水的硝化介质中首先发生水解生成相应的仲胺, 碱性较强的仲胺再在氮硝化催化剂的作用下, 迅速硝化成硝胺的水解硝化假设。用 82%~88% 的硝酸和硝硫混酸硝化四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)的不完全硝化物分别为乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷^[5]和一甲酰基五硝基六氮杂异伍兹烷^[6], 说明在两种反应体系中发生的是不同机理的反应。庞思平^[7]等分别用不同的硝解底物进行水解硝化反应的研究, 确定了酸性或碱性条件下各种参数对反应的影响。但是以上研究都是在通过分析所设定试验条件下的试验结果进行的研究, 对于反应过程无法给出直观的结果。

本研究是用在线红外研究制备 HNIW 的重要硝解底物 TADFIW 在碱性条件下的水解行为, 对反应的过程进行直接的监测分析, 以深化对 TADFIW 反应性能的认识, 拓展制备 HNIW 的思路。

收稿日期: 2009-09-16; 修回日期: 2009-10-22

作者简介: 孙睢州(1984—), 男, 硕士研究生, 从事含能材料合成研究。

1 试验

1.1 材料及仪器

自制去离子水;氢氧化钠(分析纯);TADFIW和TAIW为自制。

Thermo 在线红外光谱仪(美国 Modison 公司);ATR-PIR 光纤检测范围 $1900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ (德国 ART 公司)。

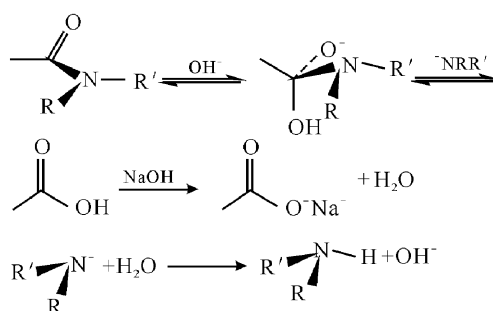
1.2 试验方法

配制质量分数20%的氢氧化钠溶液100 mL,倒入250 mL的四口反应瓶中,搅拌,氢氧化钠溶液作为扫描背景,启动在线红外跟踪扫描,同时开始向反应瓶中加入TADFIW,20 min左右加入4.5 g TADFIW。加料完毕,反应体系升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应3 h。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

酰胺在碱性和酸性条件下都可以通过四面体结构发生水解^[5]。酰胺的碱性水解是通过亲核加成-消除机理完成的。首先是 OH^- 进攻羰基碳发生亲核加成,形成四面体中间体,然后消除 $^- \text{NRR}'$,这两步反应均是可逆的,在四面体中间体上消除 OH^- 得回原来的酰胺;消除 $^- \text{NRR}'$ 可以得到羧酸。但是在碱性条件下生成的羧酸可以和碱发生中和反应,从而移动了平衡。 $^- \text{NRR}'$ 再从水中夺取一个质子生成胺。具体过程如下:



因为酰胺的水解是一种亲核加成-消除反应,TADFIW上的甲酰胺将优于乙酰胺发生水解,而水解产生的仲胺,将降低羰基碳的亲电性,使亲核试剂对羰基碳的进攻越来越困难,亦即水解反应越来越困难。所以本研究假定TADFIW在碱性条件下,只有甲酰胺发生水解生成TAIW,乙酰胺不发生水解。

2.2 TADFIW和TAIW在水溶液中的红外光谱

水溶液中TADFIW和TAIW的红外图谱,如图

1所示。

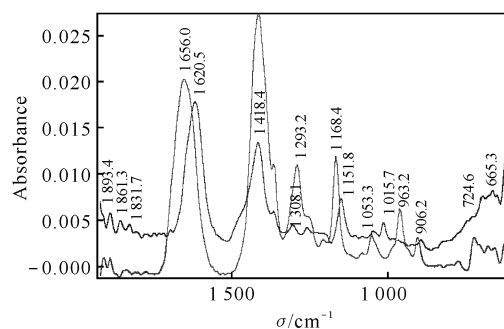


图1 TADFIW和TAIW在水溶液中的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of TADFIW and TAIW in the water

因为TAIW在水中的溶解度较小,同一刻度显示峰强度较TADFIW弱,所以在图1中峰的强度大小不能作为比较分析的依据。

通过分析图1可以推测:TADFIW中的羰基峰比酰胺键的伸缩振动峰强,而TAIW却正好相反。这一推测在反应前、后期的图谱中得到证实。体系中羰基峰会由 1656 cm^{-1} (TADFIW的羰基峰)左右移动波数到 1620 cm^{-1} (TAIW的羰基峰)左右(移动36~40个波数);且随着反应的进行, 1656 cm^{-1} 左右的峰减弱, 1620 cm^{-1} 处的峰增强,反应前期混合液的红外图谱中, 1620 cm^{-1} 处的峰应是以肩峰的形式出现,而反应后期 1656 cm^{-1} 处的峰以肩峰的形式出现。可以推测,随着水解反应的进行, 1418 cm^{-1} 处酰胺键的峰强度将减弱,若反应中只有甲酰胺的水解,随着反应的进行其值将稳定在某一个值,若TADFIW上的乙酰胺也发生了水解其值将持续下降; 1293 cm^{-1} 左右处的峰(可能是与甲酰基相连的六元环的骨架振动峰)随着反应的进行会逐渐消失。

2.3 TADFIW上羰基峰的变化

实验得到反应体系的在线红外图谱,见图2(反应体系的红外图谱中波数在 1000 cm^{-1} 以下的峰强度较弱,无法用于分析,本实验截取波数 1000 cm^{-1} 以上反应体系的在线红外图谱进行分析),从图2中截取羰基峰的在线红外图谱,得到图3。

与TADFIW、TAIW在水中的红外图谱相比,TADFIW、TAIW的羰基峰分别发生了30和40个波数的红移,这可能是由碱溶液中的氢氧根与羰基碳作用使羰基双键性降低引起的。而图3表明,反应过程中羰基峰发生了红移,从 1625 cm^{-1} 左右移到 1580 cm^{-1} 左右,而50 min后峰位置不再发生明显的变化,可见50 min左右时水解反应基本进行完全。另外,加料未升温时图谱已经发生变化,可见

TADFIW 的碱性水解在室温下就可以进行。

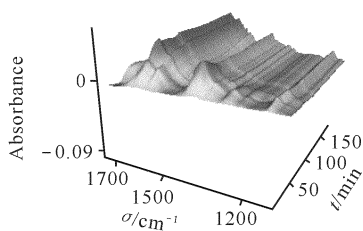


图 2 反应体系的在线红外谱图

Fig. 2 Online infrared spectra of the reaction system

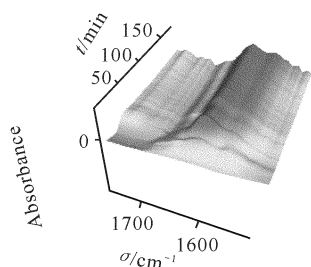
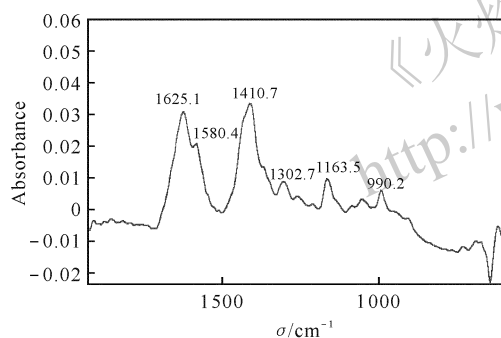


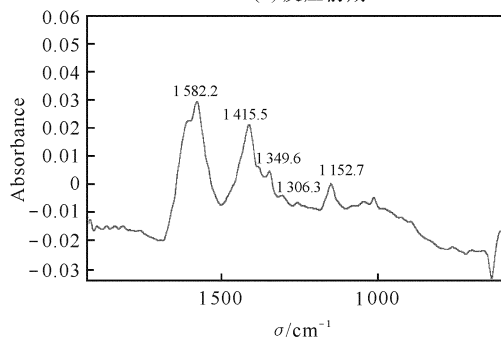
图 3 羰基峰随时间的变化谱图

Fig. 3 Spectra change of the carbonyl peak with time

图 4 为反应前期 (25 min) 和反应结束后反应体系的红外谱图。



(a) 反应前期



(b) 反应结束后

图 4 反应前期 (25 min) (a) 和反应结束后 (b) 反应体系的红外谱图

Fig. 4 Infrared spectra of the reaction system after reaction for 25 min (a) and reaction end (b)

由图 4 可以发现, 1625 cm^{-1} 处的峰消失了, 肩峰的位置是 1609 cm^{-1} , 应该是 TADFIW 六元环上水解掉一个甲酰胺后剩下的一个甲酰胺上羰基的

峰, 1580 cm^{-1} 处的峰由肩峰变为主峰, 与预测结果基本一致。而图 2 和图 4 都表明反应过程中, 前期羰基峰的强度比酰胺键弱, 后期羰基峰的强度比酰胺键强, 也与预测结果一致。

2.4 TADFIW 上 C—N 键的变化

从图 4(b) 和图 5 可以看出, 随着加料的进行, 体系中酰胺键增多, 在 20 min 左右加料结束时其吸收值达到最大, 其后酰胺键的数量随着反应的进行而减弱。图 6 表明, 在 50 min 时水解的大部分反应已进行完全; 酰胺键的峰强度在 50 min 后没有明显的减弱, 而是基本稳定在一个值 (稍有降低), 可见 TADFIW 上的乙酰胺在本实验的反应条件下不易发生水解。另外, 李丽洁^[8] 在碱性条件下水解 TADFIW 得到的水解产物是 TAIW, 可见 TADFIW 在碱性条件下通过水解只能得到 TAIW。反应开始时反应液为无色溶液, 反应结束时反应液为淡褐色, 说明笼形化合物有破坏反应发生, 这可能是 TADFIW 和 TAIW 长时间在碱溶液中发生破笼, 也可能是部分 TAIW 上少量乙酰胺发生水解, 造成多个胺的笼形结构的出现, 进而导致破笼, 也有可能是二者的共同作用。

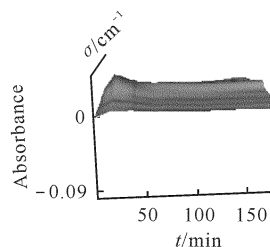


图 5 C—N 键伸缩振动峰 (1415 cm^{-1} 左右) 随时间变化图

Fig. 5 Change of the C—N stretching peak with time

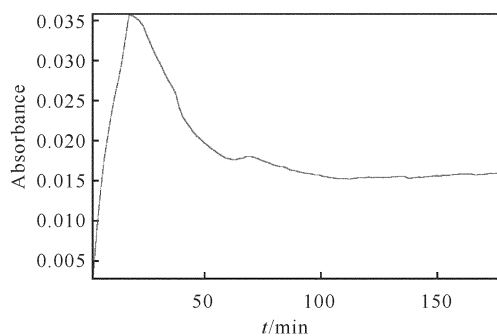


图 6 酰胺键伸缩振动峰强度随时间变化图

Fig. 6 Change of the intensity of C—N stretching peak with time

2.5 1300 cm^{-1} 处峰的变化

反应体系在 1300 cm^{-1} 左右的峰较水溶液中稍有蓝移, 其强度变化如图 7 所示。由图 7 可见, 随着加料的进行, 峰的强度增强, 加料结束后峰的强度迅速

减弱,50 min后大部分水解反应结束,峰的强度减弱的趋势变缓,并随着反应的进行逐渐减弱趋近于零。

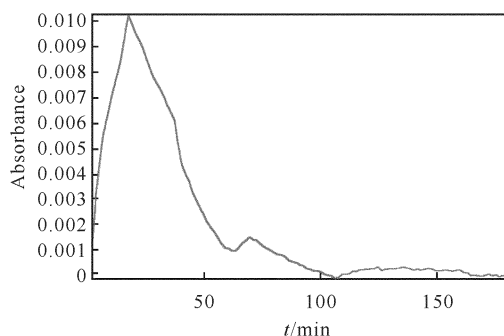


图7 1300 cm^{-1} 处峰强度随时间的变化

Fig. 7 Change of peak intensity at the 1300 cm^{-1} with time

另外,比较图4与图1,可以发现,反应前期的图谱与TADFIW的接近,而反应后期图谱与TAIW的接近。因此,可以确定TADFIW在碱性条件下只有甲酰胺发生水解,乙酰胺未发生水解,生成的产物是TAIW。

如果能够将生成的仲胺及时消耗掉,乙酰胺的水解反应将有可能顺利进行。如TADFIW在浓硝酸体系中进行水解,反应生成的仲胺由于碱性较强,很容易被硝化成硝胺^[9],而生成的硝基可以使未发生水解的酰胺的羰基碳亲电性增强,这有利于水解反应的进行,有可能使TADFIW上的酰胺全部发生水解。

3 结 论

(1) TADFIW上的两个甲酰胺在碱性条件下很容易发生水解反应,在室温下就能够顺利进行。

(2) TADFIW上的乙酰胺在碱性条件下比甲酰胺水解困难的多,即使将温度升高到60 $^{\circ}\text{C}$ (更高的温度将可能导致破笼),反应时间延长到3h,乙酰胺也不能发生水解。

(3) 当笼形结构上存在两个仲胺之后,笼形上的乙酰胺羰基碳的亲电性很低,使其碱性条件下的水解反应不能顺利进行。TADFIW在碱性条件下通过水解只能得到TAIW。

参考文献:

[1] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L. CL-20 Performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. Pro, Explo, Pyoth, 1997,22:249-255.

[2] 欧育湘,刘进全,王艳飞,等. 制备六硝基六氮杂异伍兹烷的硝解工艺近期进展[J]. 江苏化工,2005,33(2):13-17.

OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, WANG Yan-fei, et al. Recent development of nitrolysis for preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. Jiangsu Chemical Industry,2005,33(2):13-17.

[3] 吕连营,欧育湘,王建龙,等. 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷亚硝解脱苄反应[J]. 火炸药学报,2003,26(4):41-43.

Lü Lian-ying, OU Yu-xiang, WANG Jian-long, et al. Nitrosolysis-debenzylation to tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2003,26(4):41-43.

[4] 陈树森,邱文革,于永忠. 六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷的硝解[J]. 兵工学报,2000,21(2):116-118.

CHEN Shu-sen, QIU Wen-ge, YU Yong-zhong. The hydrolysis and nitration of hexaphenylformylhexaazaisowurtzitane [J]. Acta Arm-amentarii,2000,21(2):116-118.

[5] Hamilton R S, Sanderson A J, Wadle R B. Studies of the synthesis and crystallization of CL-20[C]// Proc of 21th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe;ICT, 2000.

[6] 刘进全,金韶华,束庆海,等. 用硝酸法由TADFLW制备HNIW[J]. 含能材料,2006,14(5):346-348.

LIU Jin-quan, JIN Shao-hua, SHU Qing-hai, et al. Preparation of HNIW from TADFIW in N-nitric acid [J]. 2006,14(5):346-348.

[7] 庞思平. 氧化法合成六硝基六氮杂异伍兹烷的研究[D]. 北京:北京理工大学,2001.

PANG Si-ping. The synthesis of hexanitro-hexaazaisowurtzitane by oxidation [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,2001.

[8] 李丽洁. 笼形酰胺类化合物的浓硝酸硝解及工艺研究[D]. 北京:北京理工大学,2007.

LI Li-jie. Studies on the nitration of the caged amide compounds in the system of the high concentration nitric acid[D]. Beijing Institute of Technology, 2007.

[9] 陈树森,邱文革,于永忠,等. 六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷的硝解[J]. 兵工学报,2000,21(2):116-118.

CHEN Shu-shen, QIU Wen-ge, YU Yong-zhong, et al. Nitrolysis of hexabenzoylhexaazaisowurtzitane[J]. Acta Armamentarii, 2000,21(2):116-118.