

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.05.003

磺酸类催化剂在合成 CL-20 硝化反应中的应用*

石磊^① 孙志杨^② 杨超飞^① 开旺^① 钱华^{①③}

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②浙江永联民爆器材有限公司(浙江杭州,310011)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘要] 针对 N_2O_5/HNO_3 体系硝解四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)、制备六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)反应收率和纯度低的问题,探讨了有机磺酸、三氟甲磺酸的镧系金属盐以及全氟磺酸分子筛的催化剂效果。结果表明,3类催化剂对合成 CL-20 硝化反应具有催化作用。CL-20 的收率由无催化剂时的 80.2%,分别提高到 95.1%、94.9%、91.5%,相应纯度由 89.8% 分别提高到 98.9%、97.6%、98.6%。三氟甲磺酸的镧系金属盐和全氟磺酸分子筛催化剂循环使用 5 次以上,CL-20 的收率和纯度均没有明显降低,表现出良好的催化活性和可重复性。

[关键词] 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW);有机磺酸;镧系金属磺酸盐;全氟磺酸分子筛

[分类号] TD235.2⁺1;TQ564;TQ031.2

Application of Sulfonic Acid Catalysts in Nitration in Synthesis of CL-20

SHI Lei^①, SUN Zhiyang^②, YANG Chaofei^①, KAI Wang^①, QIAN Hua^{①③}

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Zhejiang Yonglian Civil Explosive Materials Co., Ltd. (Zhejiang Hangzhou, 310011)

③ China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Due to the low yield and purity of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) during the nitration of tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) using N_2O_5/HNO_3 as nitrating agent, the effects of three types of catalysts, including organic sulfonic acid, lanthanide trifluoromethanesulfonates and perfluorosulfonic acid molecular sieve, were studied. Results indicate that all the three catalysts have catalytic effect in nitration of CL-20 synthesis. Yield of CL-20 increases from 80.2% to 95.1%, 94.9%, and 91.5%. And the corresponding purity increases from 89.8% to 98.9%, 97.6%, and 98.6%, respectively. Catalytic performance of lanthanide trifluoromethanesulfonates and perfluorosulfonic acid molecular sieve catalysts do not show remarkable decrease after being reused for more than five times, indicating both catalysts possess desirable catalytic activity and repeatability.

[KEYWORDS] hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW); organic sulfonic acid; lanthanide sulfonates; perfluorosulfonic acid molecular sieve

引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是目前研制出的综合性能最好的单质炸药之一^[1]。CL-20的合成难度较高,工业上采用四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)为底物,利用硝磺混酸对TAIW进行硝化来制备CL-20。此反应虽然反应时间较短,产品收率

及纯度也高,但是硫酸用量大,后期难处理,导致生产成本高^[2]。由于对环境绿色友好的特性, N_2O_5 作为硝化剂具有广泛的应用前景,可用于多种物质的硝化^[3-5]。文献[6-8]对应用 N_2O_5/HNO_3 体系硝解TAIW制备CL-20的方法进行了一系列研究。结果表明,在没有催化剂的条件下, N_2O_5/HNO_3 对TAIW的硝化不完全;因为TAIW具有高张力笼形结构,分子中同时存在6个待硝化基团。目前,硝化反

* 收稿日期:2018-05-18

作者简介:石磊(1982-),男,博士研究生,主要从事含能材料合成研究。E-mail:407925642@qq.com

通信作者:钱华(1981-),男,教授,主要从事含能材料、安全评价和应用化学研究。E-mail:qianhua@njust.edu.cn

应的催化剂主要有以下几种:固体酸^[9-10]、液体酸/硝酸盐体系^[11-13]、Lewis 酸^[14-15]、离子液体^[16-17]等。

有机磺酸中的磺酸基团是强水溶性、强酸性基团,而且性质稳定,在强酸中不易被氧化分解,具有极高的耐氧化还原性,在酸催化领域中正日益受到重视^[18-19]。本文中,以有机磺酸、镧系金属磺酸盐和全氟磺酸分子筛为催化剂,应用于 N_2O_5/HNO_3 硝化 TAIW 合成 CL-20 反应中,考查不同类型的催化剂对 CL-20 的收率和纯度的影响。

1 试验

1.1 试剂与仪器

发烟硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; N_2O_5 , 试验室制备;蒸馏水,南京中东化玻仪器有限公司;TAIW,工业品,纯度大于 99%,辽宁庆阳特种化工有限公司;2-萘磺酸,分析纯,南京姜华化玻有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,南京中东化玻仪器有限公司;甲基磺酸,分析纯,上海易势化工有限公司;三氟甲磺酸,分析纯,萨恩化学技术上海有限公司;苯磺酸,分析纯,南京晚晴化玻仪器有限公司;纯硅 MCM-41 介孔分子筛,天津南开大学催化剂有限公司;氧化钼、氧化镧、氧化钆,分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;甲苯,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;1,2,2-三氟-2-羟基-1-三氟甲基-乙烷磺内酯,分析纯,南京晶格化学科技有限公司。

纯度检测采用 Agilent 1200 系列高效液相色谱仪,色谱柱 Spelco LC-18 (C18) 250 mm × 4.6 mm (5m),美国 Agilent 公司;Bruker Avance III 500 MHz,核磁共振仪,德国 Bruker 公司;Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker AXS 公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 镧系金属磺酸盐催化剂的制备

本文中,依据李小青等^[20]报道的有关三氟甲磺酸盐的制备方法分别制备了 $La(OTf)_3$ 、 $Nd(OTf)_3$ 和 $Sm(OTf)_3$ 3 种镧系金属磺酸盐催化剂。向三氟甲磺酸 (TfOH) 水溶液中加入过量的金属氧化物 (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3), 搅拌的同时对溶液进行加热,直到溶液显示为中性。待反应液冷却后进行过滤,可除去未反应的原料固体金属氧化物。将滤液进行旋蒸,有固体出现后停止旋蒸,90 °C 真空干燥 10 h,即可得到三氟甲磺酸盐催化剂。

1.2.2 全氟磺酸分子筛催化剂的制备

取 2 g 纯硅 MCM-41 介孔分子筛,120 °C 真空干

燥 8 h,然后冷却至室温,对其进行活化。向 250 mL 两口烧瓶中加入 1 g 1,2,2-三氟-2-羟基-1-三氟甲基-乙烷磺内酯和 50 mL 甲苯并搅拌,然后加入活化后的 MCM-41 分子筛并通入 N_2 ,在室温条件下回流 6 h 后停止搅拌。过滤,并用大量甲苯对滤饼进行洗涤,将得到的固体真空干燥 8 h (100 °C),即可得到 SA-MCM-41 催化剂。

1.3 CL-20 的合成

向 100 mL 两口烧瓶中加入 4 g N_2O_5 ,并加入 15 mL 硝酸使其溶解,加入催化剂,在 0 ~ 5 °C 冰水浴的条件下搅拌。取 3 g TAIW 缓慢加入上述溶液中,搅拌至 TAIW 完全溶解,加热至 40 °C,并在 40 °C 条件下保温 0.5 h,然后继续加热升温至反应温度,反应数小时。反应结束后,将反应液静置自然冷却,然后向反应液中加入 20 mL 蒸馏水,并持续搅拌 1 h,直至 CL-20 析出。过滤得到 CL-20,用蒸馏水对其进行洗涤直至中性。放入真空干燥箱,在 50 °C 条件下真空干燥 6 h,称量得到 CL-20 产物的质量并检测其纯度。采用 FT-IR、 1H NMR、MS (ESI)、PXRD 对其进行表征,结果如下:

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 750, 658 (骨架), 879 (C—N), 1 277, 1 257 (N—NO₂), 1 331 (C—C), 1 608 (N—NO₂), 3033 (C—H);

1H NMR (CD_3COCD_3 , δ): 8.35 (s, 4H, CH), 8.20 (s, 2H, CH);

MS (ESI, m/z): 473 (M + Cl³⁵), 475 (M + Cl³⁷), 500 (M + HNO₃ - H);

PXRD [$2\theta/(\circ)$]: 30.48, 28.89, 28.55, 28.02, 25.95, 14.01, 10.79。

2 结果与讨论

2.1 有机磺酸催化剂

采用有机磺酸为催化剂,应用于 N_2O_5/HNO_3 硝化 TAIW 合成 CL-20 的反应。在 90 °C 反应 6 h、催化剂用量为 0.15 g 的试验条件下,探究了不同种类有机磺酸作为催化剂对 CL-20 收率和纯度产生的影响,结果如表 1。

由表 1 可以看出,不同有机磺酸催化剂的加入均使反应体系的酸度提高,CL-20 的收率和纯度均大大提高。其中, CF_3SO_3H 催化效果最好,这也说明了该反应对酸强度具有敏感性,硝化剂酸强度提高,使硝化体系中 H^+ 浓度大幅增加, H^+ 可以提高 NO_2^+ 浓度,使反应速率加快。在有机磺酸催化剂用量相同的条件下,CL-20 的收率和纯度随有机磺酸

表 1 有机磺酸种类的影响

Tab. 1 Effect of organic sulfonic acid species on yield and purity of CL-20

序号	催化剂	收率	纯度
1 [#]		80.2	89.8
2 [#]	CH ₃ SO ₃ H	93.3	97.5
3 [#]	C ₆ H ₅ SO ₃ H	94.6	98.5
4 [#]	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	94.8	98.6
5 [#]	β-C ₁₀ H ₇ SO ₃ H	94.6	98.3
6 [#]	CF ₃ SO ₃ H	95.1	98.9

强度的增加而增加。

有机磺酸虽具有较好的催化效果,但无法回收。为此,试验拟对有机磺酸进行修饰,一是利用镧系金属氧化物与有机磺酸反应,制备镧系金属磺酸盐;二是将有机磺酸接枝到纯硅 MCM-41 介孔分子筛,制备有机磺酸 MCM-41 分子筛催化剂。修饰后的两类催化剂兼有高活性和可重复使用的优点。

2.2 镧系金属磺酸盐催化剂

2.2.1 镧系金属磺酸盐种类对 CL-20 收率和纯度的影响

使用镧系金属磺酸盐为催化剂,应用于 N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 合成 CL-20 的反应。在 90 °C 反应 6 h、催化剂使用量为 0.5 g 的试验条件下,探究不同种类的镧系金属磺酸盐作为催化剂对 CL-20 收率和纯度产生的影响,结果如表 2。

由表 2 的数据可以看出,不同镧系金属阳离子三氟甲磺酸盐对生成 CL-20 反应都产生了一定的催化作用。对比不加催化剂的试验数据,3 种镧系金属磺酸盐催化剂均可以使 CL-20 收率提高 10% 以上,纯度提高 5% 以上。其中,Sm(OTf)₃ 的催化效果最好。

镧系金属磺酸盐作为催化剂用于 CL-20 的合成反应中,其催化性能表现在两个方面。第一,金属阳

表 2 镧系金属磺酸盐催化剂种类对 CL-20 收率和纯度的影响

Tab. 2 Effect of lanthanide metal sulfonate catalysts species on yield and purity of CL-20

序号	催化剂	收率	纯度
1 [#]		80.2	89.8
2 [#]	La(OTf) ₃	92.7	96.2
3 [#]	Nd(OTf) ₃	93.7	96.0
4 [#]	Sm(OTf) ₃	94.9	97.6

离子与 HNO₃ 作用,使硝化体系中 H⁺ 浓度增加,H⁺ 可以提高 NO₂⁺ 浓度,使反应加快进行,生成的 H₂O 与 N₂O₅ 反应生成 HNO₃,降低 H₂O 对 NO₂⁺ 浓度的影响^[21]。第二,每个金属磺酸盐均有 3 个有机阴离子,这些大体积的有机阴离子具有强吸电子作用,增强了金属阳离子的酸催化活性。因此,镧系金属磺酸盐在硝解反应中表现出较好的催化性能^[22],其催化机理见图 1。

2.2.2 催化剂重复利用对反应的影响

试验以 Sm(OTf)₃ 为催化剂,探究了催化剂循环利用对产物的收率和纯度产生的影响。反应结束后,先对反应液进行后处理,得到产物 CL-20,然后回收 HNO₃ 和催化剂。先将滤液在 50 °C 下减压蒸馏,可回收 HNO₃,然后升高温度至 80 °C,减压蒸馏除去水分,回收催化剂。HNO₃ 的回收率在 80% 以上,质量分数为 98.3%。催化剂的回收率在 95% 以上。将回收得到的 HNO₃ 和经干燥处理的催化剂应用于反应,探究其循环利用次数对 CL-20 的收率和纯度产生的影响,结果见表 3。

由表 3 中数据分析可知,使用回收的硝酸应用于反应基本不影响 CL-20 的收率和纯度。催化剂循环使用 5 次,CL-20 的收率和纯度的变化不超过 1%,由此可证明催化剂具有较好的催化活性和可重复性。

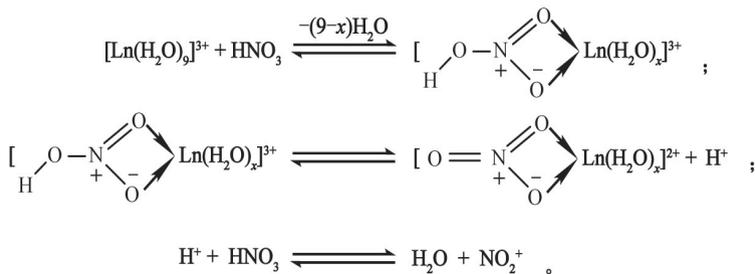


图 1 镧系金属阳离子催化机理

Fig. 1 Catalytic mechanism of lanthanide metal cation

表3 Sm(OTf)₃ 重复利用对 CL-20 收率和纯度的影响

Tab.3 Effect of recycling and reuse of Sm(OTf)₃ on yield and purity of CL-20

重复利用次数	收率	纯度
1	94.6	97.3
2	94.2	97.5
3	94.4	97.4
4	93.9	97.0
5	92.7	96.3

2.3 全氟磺酸分子筛催化剂

2.3.1 全氟磺酸分子筛催化剂种类对 CL-20 收率和纯度的影响

在反应温度为 90 °C、催化剂用量为 0.5 g、反应时间 6 h 的条件下,对比无催化剂、MCM-41、SA、SA-MCM-41 分别对 CL-20 收率和纯度产生的影响,结果如表 4。

表4 全氟磺酸分子筛催化剂种类对 CL-20 收率和纯度的影响

Tab.4 Effect of perfluorosulfonic acid molecular sieve catalysts species on yield and purity of CL-20

序号	催化剂	收率	纯度
1 [#]		80.2	89.8
2 [#]	MCM-41	81.4	94.3
3 [#]	SA	91.9	98.8
4 [#]	SA-MCM-41	91.5	98.6

分析表 4 数据,对比加入 MCM-41 与不加催化剂,CL-20 收率和纯度提高 1%,基本没有变化,说明 MCM-41 本身酸性较弱,对该反应几乎无催化效果。然而,分别加入 SA 和 SA-MCM-41,CL-20 的收率和纯度分别提高约 10% 和 5%,说明 SA、SA-MCM-41 催化剂对合成 CL-20 硝化反应具有催化作用。

2.3.2 催化剂重复利用对反应的影响

试验以 SA-MCM-41 为催化剂探究催化剂重复利用对反应的影响。反应结束后,处理过滤得到 CL-20。向剩余混合物中加入 12 mL 乙酸乙酯,搅拌 10 min 后过滤得到固体催化剂,并进行干燥,回收率 95% 以上。将回收的催化剂应用于反应,探究其循环利用次数对 CL-20 的收率和纯度产生的影响,结果见表 5。

由表 5 中数据可见,SA-MCM-41 循环使用 5 次,但是 CL-20 的收率和纯度基本没有明显的降低,

由此证明 SA-MCM-41 催化剂具有较好的催化活性和可重复性。

表5 SA-MCM-41 重复利用对 CL-20 收率和纯度的影响

Tab.5 Effect of recycling and reuse of SA-MCM-41 on yield and purity of CL-20

重复利用次数	收率	纯度
1	91.2	98.3
2	91.6	98.5
3	90.8	97.7
4	90.6	97.2
5	89.3	96.4

3 结论

1) 不同种类的有机磺酸对合成 CL-20 硝化反应具有催化作用,其中,CF₃SO₃H 催化效果最好,CL-20 的收率和纯度分别为 95.1% 和 98.9% ;

2) 不同种类的镧系金属磺酸盐对合成 CL-20 硝化反应具有催化作用,其中 Sm(OTf)₃ 催化效果最好,收率和纯度分别为 94.9% 和 97.6% ;该反应条件温和,反应时间短,催化剂循环使用 5 次,反应产物的收率和纯度无明显变化,证明了催化剂较好的催化活性和可重复性。

3) 将全氟(1-甲基-乙烷)磺酸接枝到 MCM-41 分子筛上,成功制备了 SA-MCM-41 催化剂,CL-20 的收率和纯度可达到 91.5% 和 98.6% ;并且 SA-MCM-41 催化剂易回收,经 5 次重复使用后仍显示出较好的催化活性。

参考文献

- [1] NIELSEN A T. Caged polynitramine compound: US5693794[P]. 1997-12-02.
- [2] AGRAWAL J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(5):316-328.
- [3] 赵晓锋,成健,刘祖亮. [MIMPS][HSO₄]催化 N₂O₅ 硝化 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物[J]. 含能材料, 2013, 21(1):12-15.
ZHAO X F, CHENG J, LIU Z L. Nitration of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide with N₂O₅ catalyzed by [MIMPS][HSO₄][J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(1):12-15.
- [4] 张袁斌,陈文靖,叶志文. N₂O₅/HNO₃ 体系硝解三

- (N-乙酰基)六氢化均三嗪制备 RDX[J]. 爆破器材, 2012, 41(4):9-11,15.
- ZHANG Y B, CHEN W J, YE Z W. Preparation of RDX by nitrolysis of 1,3,5-triacetyl hexahydro-1,3,5-triazaine with N_2O_5/HNO_3 [J]. Explosive Materials, 2012, 41(4):9-11,15.
- [5] 胡衍甜, 吕早生, 孙昱, 等. N_2O_5/HNO_3 /有机溶剂混合体系硝解 DPT 制备 HMX[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2):50-53,58.
- HU Y T, LÜ Z S, SUN Y, et al. Preparation of HMX by nitrolysis of DPT in N_2O_5/HNO_3 /organic solvent mixed systems[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2):50-53,58.
- [6] 吕春绪. N_2O_5 绿色硝化研究及其新进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6):611-617.
- LÜ C X. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6):611-617.
- [7] 卜令涛, 董波, 钱华, 等. 表面活性剂催化硝化 TAIW 制备 CL-20[J]. 爆破器材, 2016, 45(2):25-28.
- BU L T, DONG B, QIAN H, et al. Economic preparation of CL-20 by nitrolysis of TAIW using surfactants as catalyst[J]. Explosive Materials, 2016, 45(2):25-28.
- [8] KAI W, DONG B, YANG C F, et al. Acidic ionic liquids, green and recyclable catalysts in the clean nitration of TAIW to CL-20 using HNO_3 electrolyte [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2017, 95(2):190-193.
- [9] 胡育, 王公应, 杨先贵. $SnO_2-Al_2O_3$ 固体酸催化剂的制备及其对苯液相硝化反应的催化活性[J]. 合成化学, 2010, 18(4):441-445.
- HU Y, WANG G Y, YANG X G. Preparation of $SnO_2-Al_2O_3$ catalyst and its catalytic activity in liquid-phase nitration of benzene [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2010, 18(4):441-445.
- [10] 庄明晨. 固体超强酸催化环己烷液相硝化制备硝基环己烷的研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2011.
- ZHUANG M C. Study on the liquid-phase nitration of cyclohexane to nitrocyclohexane by solid super acid[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2011.
- [11] SELVAM J J P, SURESH V, RAJESH K, et al. Highly efficient nitration of phenolic compounds by zirconyl nitrate[J]. Cheminform, 2006, 47(15):2507-2509.
- [12] SUN H B, HUA R M, YIN Y W. Highly efficient nitration of phenolic compounds in solid phase or solution using $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ as nitrating reagent[J]. Journal of Organic Chemistry, 2005, 70(22):9071-9073.
- [13] RAJAGOPAL R, SRINIVASAN K V. Regio-selective mono nitration of phenols with ferric nitrate in room temperature ionic liquid [J]. Cheminform, 2003, 33(6):961-966.
- [14] SHEEMOL V N, TYAGI B, JASRA R V. Nitration of *o*-xylene over rare earth cations exchanged zeolite- β with nitric acid and acetic anhydride[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 252(1/2):194-201.
- [15] SHI M, CUI S C. Perfluorinated rare earth metals catalyzed nitration of aromatic compounds [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2002, 113(2):207-209.
- [16] 周心龙, 刘祖亮, 成健, 等. 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝化反应研究[J]. 爆破器材, 2014, 43(4):16-21.
- ZHOU X L, LIU Z L, CHENG J, et al. Study on the nitration reaction of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide[J]. Explosive Materials, 2014, 43(4):16-21.
- [17] SMITH K, LIU S F, EL-HITI G A. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(23):8611-8615.
- [18] LAM E, MAJID E, LEUNG A C, et al. Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable nafion catalysts [J]. Chemsuschem, 2011, 4(4):535-541.
- [19] BUZZONI R, BORDIGA S, RICCHIARDI G, et al. Interaction of H_2O , CH_3OH , $(CH_3)_2O$, CH_3CN , and pyridine with the superacid perfluorosulfonic membrane nafion: an IR and Raman study [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(31):307-311.
- [20] 李小青, 杜晓华, 徐振元. 三氟甲磺酸盐催化甲苯硝化反应的研究 [J]. 有机化学, 2006, 26(8):1111-1114.
- LI X Q, DU X H, XU Z Y. Toluene nitration catalyzed by metal triflates [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2006, 26(8):1111-1114.
- [21] WALLER F J, BARRETT A G M, BRADDOCK D C, et al. Lanthanide(III) and group IV metal triflate catalysed electrophilic nitration: 'nitrate capture' and the role of the metal centre [J]. Journal of the Chemical Society Perkin Transactions, 1999, 8(8):867-872.
- [22] 王丽琼, 张正波, 李小永, 等. $Yb(NTf_2)_3$ 催化苯甲酸酯化反应 [J]. 应用化学, 2003, 20(3):219-222.
- WANG L Q, ZHANG Z B, LI X Y, et al. Esterifications of benzoic acid with alcohols over $Yb(NTf_2)_3$ [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(3):219-222.