

文章编号: 1006-9941(2017)05-0413-09

在线红外光谱研究乌洛托品成盐机理

宋亮, 陈丽珍, 曹端林, 王建龙

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 为了解乌洛托品(HA)和硝酸(NA)体系的成盐反应过程,明确成盐机理,采用在线红外技术跟踪监测分析了HA与NA生成乌洛托品一硝酸盐(HAMN)和乌洛托品二硝酸盐(HADN)过程中主要官能团特征吸收峰随时间的变化,用计算化学方法研究了HA与NA之间的相互作用。结果表明,在HA的成盐过程中, HNO_3 与HA生成HAMN的反应很快,而HAMN到HADN的反应相对较慢。当硝酸达到 $5.97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,才有HADN生成。在HAMN红外光谱中, $1002, 1236, 690, 806 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了颠倒峰,这些峰为HA中C—N键的特征吸收峰。由于生成了HAMN,引起了C—N键的力常数的改变,在倒峰左右两边对应处出现了波数为 $979, 1024, 1219, 1259 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。当有HADN析出时,不滴加硝酸,依然有HADN生成并析出,且溶液中硝酸的量呈现缓慢上升趋势。在HAMN生成过程中,HAMN吸附了周围的硝酸分子,当有HADN生成时,释放硝酸分子到溶液中,供给HAMN分子继续反应生成新的HADN分子。用高斯软件得到了HA和NA、HA与 H_2O 的优化结构和计算结合能值,显示HA的硝酸体系更稳定,该结果与实验结果一致。

关键词: 在线红外光谱; 乌洛托品; 成盐反应

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.011

1 引言

中红外光谱(mid infrared spectroscopy, MIR)的波长范围为 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$,波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,反映的是分子中原子间的伸缩和变形振动运动。通过分析化合物的红外光谱可以获得化合物分子结构信息,根据光谱中吸收峰的位置和形状可以推断未知物的化学结构,根据特征吸收峰的相对强度可以测定混合物中各组分的含量。

含能化合物的合成很少是能一步完成的基元反应,大多都要经过多步反应和复杂的过程。要了解一个反应的机理,就必须了解整个反应中复杂变化的信息。有时反应过程非常迅速,用离线分析法很难捕获过程信息。因此,近几年发展的在线红外光谱技术^[1-5],利用探头的衰减全反射原理^[6-7],实时跟踪化学反应全过程,可以提供整个反应过程的信息,根据在线谱图中特征吸收峰的变化捕捉反应过程中出现的中

间体或副产物,可推测出合理的反应机理。

乌洛托品是工业上生产黑索今(RDX)的重要原材料。乌洛托品在硝酸中的硝解反应比较复杂,除了生成RDX外,还有一系列的副反应产物。几十年来国内外学者已做了不少有关RDX制备过程中硝解反应机理研究^[8-10],见解不一,并且存在一定的局限性。普遍认为HA在浓硝酸中作用下,首先形成HADN,然后在不同的位置断键,进一步硝解,生成RDX、HMX、1,7-二硝酸酯基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷(ATX)等产物。但是,郁波^[11]用高效液相色谱分析法跟踪了该硝解反应过程,得出结论,HA反应过程中首先生成HAMN,而不是HADN。为了进一步了解HA的成盐过程,明确成盐机理,本研究通过在线红外技术监测HA与NA生成HAMN和HADN过程,对反应过程的主要官能团特征吸收峰进行跟踪分析,并利用计算化学方法研究乌洛托品与硝酸之间的相互作用,进而推测可能的反应机理,为研究乌洛托品硝解机理提供理论支持。

收稿日期: 2016-11-15; 修回日期: 2016-12-31

作者简介: 宋亮(1992-),男,硕士,主要从事含能材料结晶。

e-mail: 1624429638@qq.com

通信联系人: 陈丽珍(1964-),女,副教授,硕导,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: chen17555@163.com

2 实验

2.1 仪器和试剂

VERTEX80型在线红外光谱仪(Bruker Optics,

Ettlingen, Germany), ATR 探头 (IN350-T, Germany)。

乌洛托品, 分析纯, 常州市武进化工厂; 硝酸, 98%, 天津市化学试剂研究所; 乙醇, 分析纯, 天津市北辰方正试剂厂; 去离子水, 实验室自制。

2.2 实验步骤

在线红外参数设置: 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, 测量背景单通道扫描次数为 32; 每间隔 2 s 对样品进行扫描, 采集一张红外谱图。

(1) 在线红外监测乌洛托品一硝酸盐的生成过程: 在室温条件下, 将 15 g 乌洛托品溶于 30 mL 水中, 配置成乌洛托品水溶液, 然后放在冰水浴中冷却到 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。扫描乌洛托品的水溶液作为背景, 缓慢滴加 6.75 mL 70% 硝酸, 加料时保持温度低于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加料完毕后继续搅拌 5 min, 利用 ATR 探头在线监测 HAMN 的生成过程。然后将反应液进行减压蒸发, 使溶液浓缩到原溶剂的 $1/3$, 降温至室温。加入酒精使晶体析出。过滤, 用酒精洗涤, 得到 HAMN。

(2) 在线红外监测乌洛托品二硝酸盐的生成过程: 在室温条件下, 将 20 g 乌洛托品溶于 35 mL 水中, 配置成乌洛托品水溶液, 然后放在冰水浴中冷却到 $10\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 扫描乌洛托品的水溶液作为背景, 缓慢滴加 22 mL 70% 硝酸, 保持温度不超过 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加料完毕后在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌 15 min, 利用 ATR 探头在线监测 HADN 的生成过程。直接将 HADN 过滤出来, 再用乙醇洗涤。

3 结果与讨论

3.1 原料的红外谱图

分别采集 HA 固体、 $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ 混合溶液以及硝酸溶液的红外谱图, 其中 $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ 混合溶液的红外谱图是在 KBr 压片上滴加 2.2(2) 中浓度的混合溶液测得的, 硝酸溶液的红外谱图是以空气为扫描背景把 ATR 探头放入 98% 发烟硝酸溶液得到吸光度谱图, 如图 1 所示。由图 1a 可发现, HA 中 C—N 键的对称和反对称伸缩振动峰^[10-12] 分别位于 1006 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} , 弯曲振动频率为 672 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} ; $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ 混合溶液中, HA 中的 C—N 键的对称和反对称伸缩振动频率分别位于 1011 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} , 弯曲振动频率为 672 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} ; 水中—OH 键的伸缩振动峰位于 3436 cm^{-1} , 变角振动吸收峰位于 1646 cm^{-1} 。由图 1b 可知, 硝酸溶液中 O—NO₃ 的对称和反对称伸缩振动频率为 1265 cm^{-1} 和 1654 cm^{-1} , 由于硝酸溶

液中存在大量的氢键, —OH 的呈现为宽谱带, 其伸缩振动峰位于 3277 cm^{-1} 。

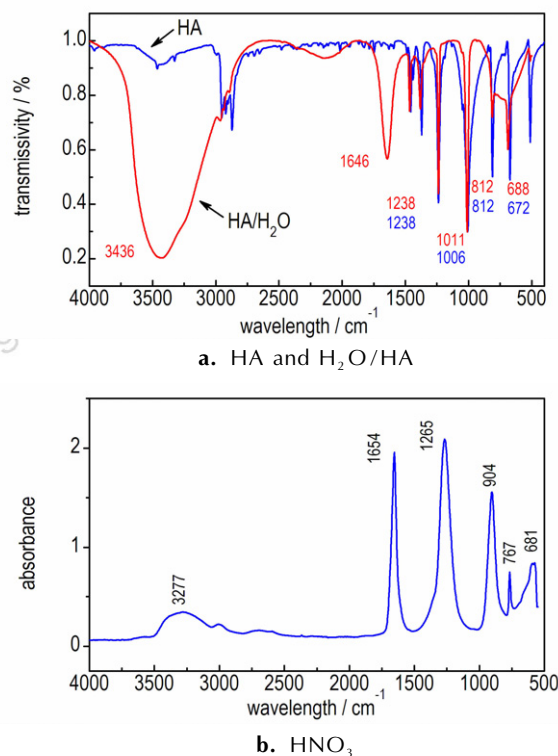


图 1 HA 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ 红外谱图以及 HNO_3 溶液红外吸光度谱图

Fig. 1 Infrared spectra of HA and $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ and infrared absorbance spectrum of HNO_3 solution

3.2 反应过程中红外光谱的变化

图 2 所示为反应过程中的三维谱图, 其中图 2a 为 HAMN 合成过程的三维红外谱图, 图 2b 为 HADN 合成过程的三维红外谱图。可以看出, 随着反应进行, 体系中的红外谱图均发生了较大的变化, 下面通过分别讨论 HAMN 和 HADN 生成过程中红外光谱图的变化来推断 HA 和 HNO_3 的相互作用。

3.2.1 HAMN 生成过程的红外光谱分析

图 3 是以 $\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ 混合溶液为扫描背景, 波数范围选择为 $1500\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 采集 HAMN 生成过程中的红外谱图, 取整百数秒观察反应过程中的谱图的变化情况。

从图 3 中可以看到在 1002 cm^{-1} 和 1236 cm^{-1} 处出现了颠倒的峰(扣除背景所致), 通过与图 1 中 HA 的比较, 确定为 C—N 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰^[13], 说明在反应过程中 HA 在不断消耗。随着反应的进行, 在 $979, 1024, 1219, 1259\text{ cm}^{-1}$ (与硝酸

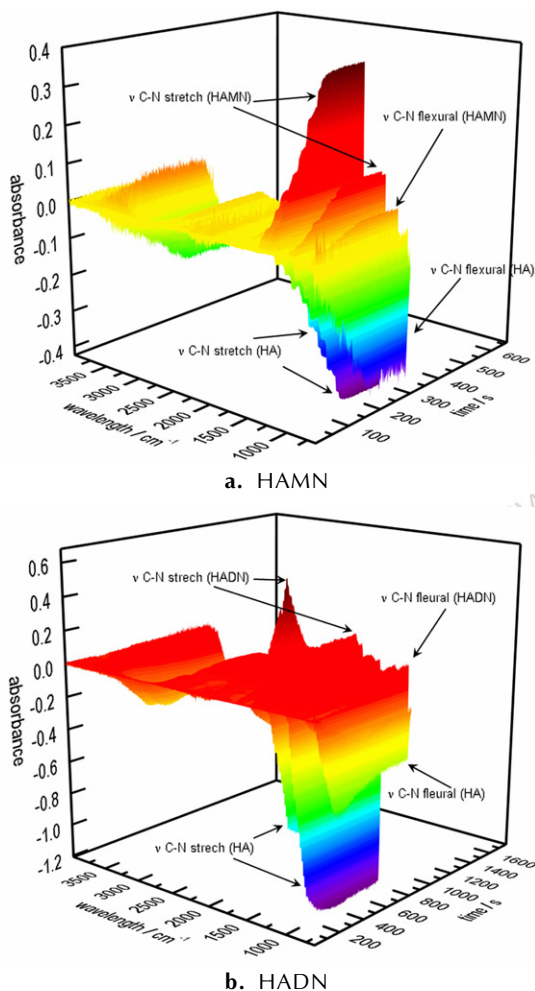


图2 在线监测 HAMN 和 HADN 的生成过程
Fig. 2 On-line monitoring of the generative process of HAMN and HADN

中的 O—NO₃ 的 1265 cm⁻¹ 峰重合, 导致出现较强的吸收峰) 处出现吸收峰。其中 979 cm⁻¹ 处和 1024 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—N 键的对称伸缩振动吸收峰, 1219 cm⁻¹ 和 1259 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—N 键的反对称伸缩振动吸收峰。HA 中的 N 原子与硝酸中的 H 原子结合时, 引起化学键的力常数发生变化, 在紧挨着吸收频率为 1002 cm⁻¹ 和 1236 cm⁻¹ 处, 产生 4 个吸收峰, 可以判定为两种不同的 C—N 键, 一种 C—N 的对称和反对称伸缩振动吸收峰在 979 cm⁻¹ 和 1219 cm⁻¹ 处; 另一种 C—N 的对称和反对称伸缩振动吸收峰在 1024 cm⁻¹ 和 1259 cm⁻¹ 处。

在 690 cm⁻¹ 和 806 cm⁻¹ 处也出现颠倒峰, 这是由于 HA 消耗造成 C—N 键弯曲振动的数量减少, 从而引起吸光度的降低。同样, 在 690 cm⁻¹ 和 806 cm⁻¹ 左右两边分别出现 2 个对应的吸收峰, 与 C—N 的伸缩

振动吸收峰呈现一致性。

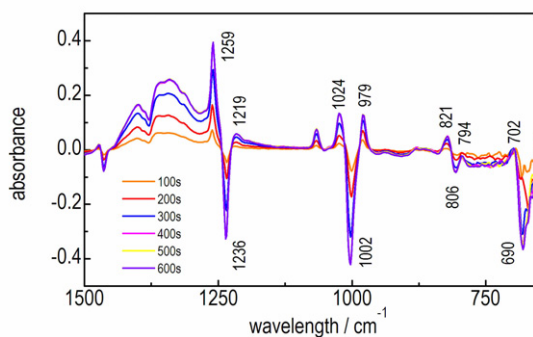


图3 HAMN 生成过程中每 100 s 的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of every 100 s during HAMN generation

3.2.2 HADN 生成过程的红外光谱分析

在生成 HADN 的过程中, 观测到有 HADN 析出现象。由图 4 中的 200 s 处的红外光谱发现, 在 1234, 1002, 807, 681 cm⁻¹ 处有倒峰出现, 并在倒峰位置两边有较强的吸收峰, 通过对比图 3 中 HAMN 生成过程中红外谱图里特征峰的位置和形状, 可以判断在生成 HADN 过程中优先生成 HAMN。在 400 ~ 1600 s 的范围, 1234, 1002, 807, 681 cm⁻¹ 处倒峰的峰形几乎重合, 吸光度值未发生太大变化, 说明乌洛托品水溶液中的 HA 成分在 400 s 时已经基本消耗完全, 而倒峰两边产生的 HAMN 中 C—N 吸收峰的强度却在变弱, 1000 s 处 HAMN 的 C—N 吸收峰已经消失。在整个反应过程中, 并没有明显检测到 HADN 的特征吸收峰, 这可能是 HADN 在溶液中的溶解度不大, 生成后很快就析出, 导致没有明显的检测到 HADN 的吸收峰。

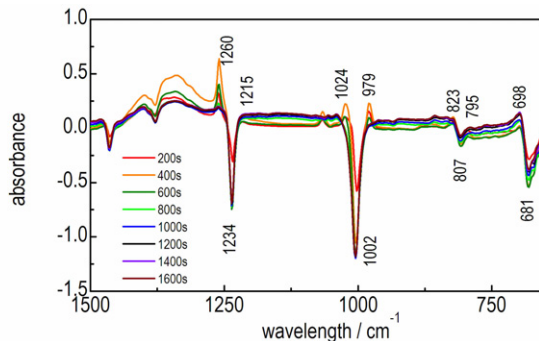


图4 HADN 生成过程中每 200 s 的红外光谱图
Fig. 4 The infrared spectra of every 200 s of during HADN generation

在 1267 cm⁻¹ 处的 O—NO₂ 对称伸缩振动吸收峰与 HAMN 的吸收峰重合, 只能通过 1633 cm⁻¹ 处

O—NO₂ 的反对称伸缩振动吸收峰来判断硝酸在溶液体系的变化情况^[14], 如图 5 所示, 在 386 s 内, 随着滴加硝酸溶液, 硝酸的吸光度并没有大幅度的上升, 这是因为 HA 的成盐属于酸碱中和反应, 反应十分迅速。在 HADN 的析出过程中, 停止滴加 70% 硝酸溶液, 由于 HADN 的生成消耗了硝酸分子, 在 386 ~ 526 s 之间, O—NO₂ 吸光度值略微下降。然而, 在 526 ~ 874 s 监测到的硝酸吸收峰并没有呈现继续下降的趋势, 反而呈现出小幅度的上升。可能的解释为: 当 HAMN 和周围的硝酸能形成由弱相互作用的超分子体系, 当硝酸增加到一定量时, 生成 HADN, 并析出。同时, 释放了硝酸分子, 供给 HAMN 持续的生成新的 HADN 使用。874 s 后, 硝酸的吸光度基本不发生变化, 反应基本完成。

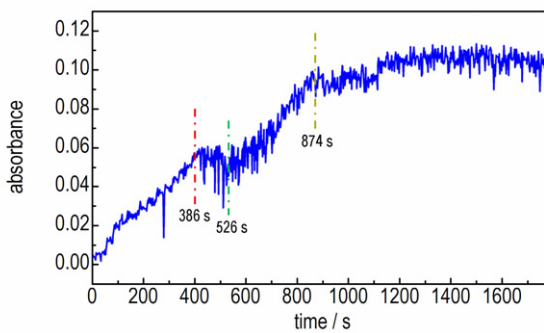


图 5 O—NO₂ 的反对称伸缩振动峰吸光度随时间的变化图
Fig. 5 Change in the absorbance of O—NO₂ antisymmetric stretching vibration peak with time

3.3 产物的红外谱图

图 6 是将试验中所得到的纯的 HAMN 和 HADN 经 KBr 压片测得的红外谱图。由于分子在固相晶格中排列非常有序, 吸收峰比较尖锐, 从图 6 中可以看到峰的数目明显增多。其中, 纯的 HAMN 的 C—N 键的伸缩振动吸收峰分别为 1253, 1203, 1009, 977 cm⁻¹, 固态压片 HAMN 中 C—N 键发生红移, 向低波数移动, 相比于生成 HAMN 过程中溶液体系 C—N 键的伸缩振动频率依次减小了 6, 16, 15, 2 cm⁻¹。可能的解释为固态 HAMN 分子间距离缩短, 相互之间的吸引力加大, 基团的振动波数低于液态。

固体 HADN 的红外谱图在 1260 ~ 975 cm⁻¹ 处 C—N 键的反对称和对称伸缩振动区域内变化相对复杂。主要是由于 HADN 比 HAMN 多出一个 NA 分子, 通过静电诱导作用, 引起 HA 环上电子分布变化较大。

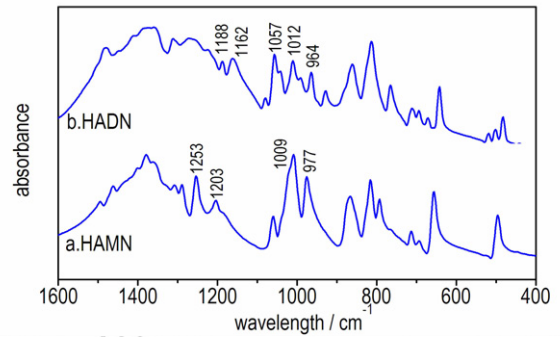


图 6 HAMN 和 HADN 的红外谱图
Fig. 6 IR spectra of HAMN and HADN

4 HA 硝酸盐的量子化学计算

4.1 计算方法

研究表明, 密度泛函理论 (DFT) 是含能材料分子结构优化的一种有效理论计算方法。因此, 本研究选用 B3LYP 方法在 6-31G 基组水平上对 HA 单体及其复合物进行结构优化, 得到了势能面的最低点, 即为能量最低分子最稳定的结构。在优化的结构上, 用 B3LYP/6-31G 计算了分子间的结合能。所有计算使用 Gaussian03 软件包进行, 收敛精度为程序内定值。

4.2 HA 与 1 ~ 4 个 NA 分子的作用

综上所述, HA 在 NA 体系下很容易生成 HAMN, 但 HADN 不是伴随着 HAMN 的生成而生成的, 当硝酸浓度达到 5.97 mol · L⁻¹ 时才会生成 HADN。运用计算化学方法对 HAMN 和 HADN 的生成机理做更进一步研究。

如图 7 所示, 在 HA 中每个氮原子都处于四面体的顶端, 在分子中彼此都是等价的; 每个碳原子都处于八面体的顶端, 它们在分子中也彼此都是等价的。HA 中的所有 C—N 键键长为 1.494 Å, C—H 键键长为 1.094 Å; HNO₃ 中 O(2)—H(1) 键键长为 0.975 Å, O(3)—N(1) 键键长为 1.408 Å, N(1)—O(2) 和 N(1)—O(1) 键长分别为 1.218 Å、1.203 Å。

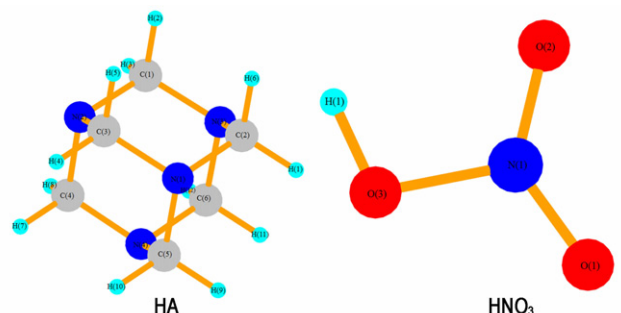


图 7 HA 和 HNO₃ 的结构优化结构
Fig. 7 The optimized structure of HA and HNO₃

在 HA 成盐过程中,反应液中包含了数目巨大的原子和分子,要完全定量地去描述这样的体系是不可能的,只能通过小的复制体系去模拟宏大体系的行为。运用 Gaussian 03 软件包对 HA 和 1~4 个 HNO₃ 分子进行了结构优化,进而讨论该体系的微观构型和性质。图 8 给出了 HA·HNO₃、HA·2HNO₃、HAMN·3HNO₃ 和 HA·4HNO₃ 优化后的空间构型。表 1 给出了 HA 与 1~4 个 HNO₃ 分子相互作用时 N—H…O 的键长变化情况。图 8a 中的结构为 HAMN, HNO₃ 分子中的 H(13) 已经与 HA 分子中的 N(2) 形成共价键(1.115 Å),而硝酸根与 N(2)—H(13) 在同一方向上,有氢键的特征,键长为 1.468 Å。冯晓琴^[15] 已经对 HA 与两个 NA 的分子体系做过研究,她是以 NA 中的羟基氢作为电子受体,HA 中的胺基氮作为电子供体对其结构进行优化。考虑到 NA 分子除了与 HA 中的氨基氮形成氢键外,还有可能与 HAMN 中的硝酸根形成氢键。因此,本文将 NA 中的氢为电子受体,硝酸根中的氧为电子供体进行研究,图 8b 和图 8c 展示 NA 分子与 HAMN 中的硝酸根形成强氢键。

将 HAMN、HAMN·1HNO₃、HAMN·2HNO₃ 和 HAMN·3HNO₃ 分别用 a、b、c、d 表示,N—H 键的长度变化顺序为 a>b>c>d,O…H 键的长度变化顺序为 c>b>a,d 中的 O…H 超出了范德华力的范围。通过计算表明在生成 HAMN 的过程中,HNO₃ 分子与 HAMN 中的硝酸根形成氢键,当 HNO₃ 分子数达到 3 个时,NO₃⁻ 脱离,而 N—H 键的键长达到最大值 1.028 Å。从图 8 中可以发现随着硝酸分子的增多,HAMN 中的 NO₃⁻ 逐渐电离出去。

表 2 展示了 HA 分子在不同体系中优化后的键长参数。可以发现与形成 N—H 键相邻的 C—N 键距离较长(1.5 Å 左右),均大于单体 HA 中 C—N 键的距离(1.494 Å);紧挨着 H—N—C 键的 C—H 键键长缩短(1.46 Å 左右),剩下的 C—N 键组成的六元环中的 C—N 键键长在 1.49 Å 左右,与单体 HA 中的 C—N 键键长保持一致,说明 N—H 键的形成对其影响较小。根据键长的变化说明在 HAMN 生成的过程中,HA 中的 C—N 键的力常数既有增大的部分又有减小的部分,对应着在每个 HA 特征峰位置两边产生两个不同的 C—N 键的特征吸收峰。从表 2 中还可以发现随着 NA 的增多,与 N—H 相邻的 C—N 键的键长逐渐增大,由 1.54 Å 增加到 1.56 Å,根据最弱键断裂原则可知,在化学反应中,与形成 N—H 键相邻的三个 C—N 键最容易断裂。

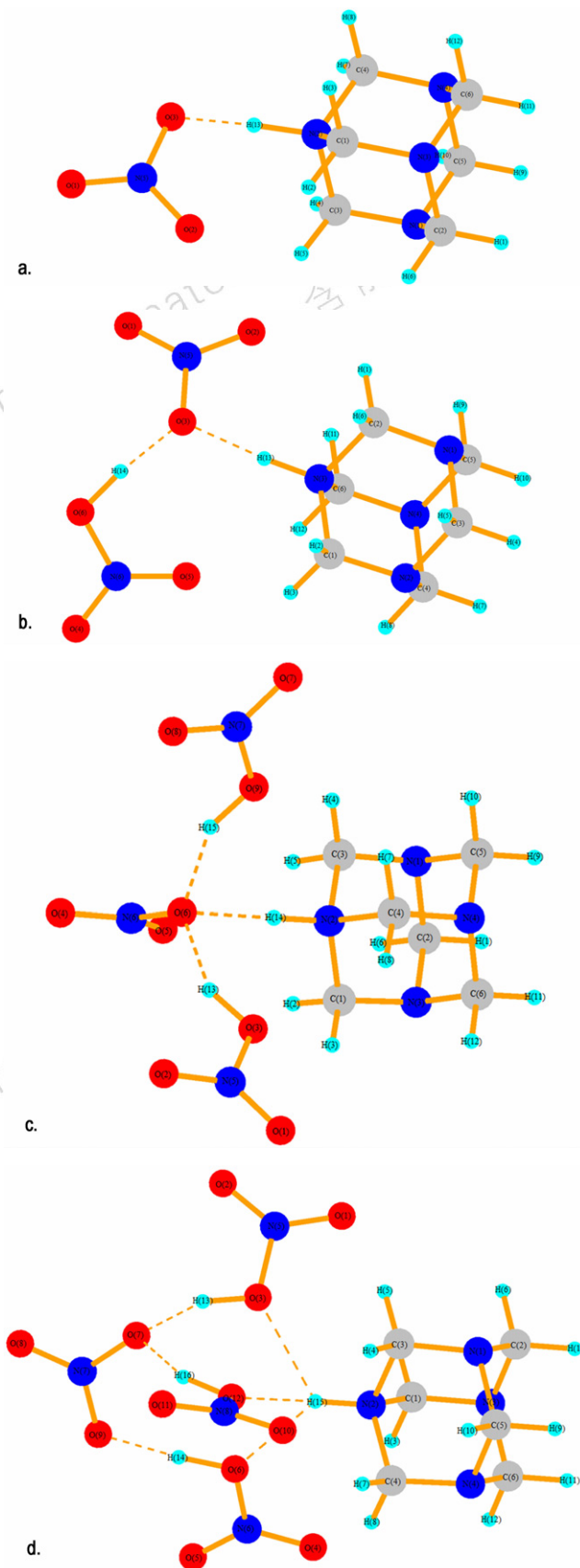


图 8 HA·(1~4)HNO₃ 的优化结构
Fig. 8 The optimized structure of HA·(1~4)HNO₃

表 1 优化后主要的 N—H 键和 O—H 键的键长

Table 1 The main bond length of C—H bond and O—H bond after optimizing

molecular structure	bond	length/Å	molecular structure	bond	length/Å
HA · HNO ₃	N(2)—H(13)	1.115	HA · 3HNO ₃	N(2)—H(14)	1.046
	O(3)—H(13)	1.468		O(6)—H(14)	1.771
HA · 2HNO ₃	N(3)—H(13)	1.065	HA · 4HNO ₃	N(2)—H(15)	1.028
	O(3)—H(13)	1.629		-	-

表 2 优化后 HA 分子的主要键长

Table 2 The main bond length of HA molecule after optimizing

molecular structure	bond ¹⁾	length /Å	bond ²⁾	length /Å	bond ³⁾	length /Å
HA · HNO ₃	N(2)—C(3)	1.544	C(3)—N(1)	1.462	C(5)—N(1)	1.491
					C(6)—N(3)	1.491
	N(2)—C(1)	1.544	C(1)—N(3)	1.462	C(2)—N(1)	1.494
					C(2)—N(3)	1.494
	N(2)—C(4)	1.530	C(4)—N(4)	1.467	C(5)—N(4)	1.496
					C(6)—N(4)	1.496
HA · 2HNO ₃	N(3)—C(2)	1.547	C(2)—N(1)	1.459	C(5)—N(1)	1.494
					C(5)—N(4)	1.492
	N(3)—C(1)	1.545	C(1)—N(2)	1.460	C(3)—N(1)	1.493
					C(3)—N(2)	1.492
	N(3)—C(6)	1.554	C(6)—N(4)	1.457	C(4)—N(2)	1.494
					C(4)—N(4)	1.493
HA · 3HNO ₃	N(2)—C(3)	1.553	C(3)—N(1)	1.456	C(5)—N(1)	1.494
					C(6)—N(3)	1.494
	N(2)—C(1)	1.554	C(1)—N(3)	1.456	C(2)—N(1)	1.493
					C(2)—N(3)	1.493
	N(2)—C(4)	1.553	C(4)—N(4)	1.457	C(5)—N(4)	1.493
					C(6)—N(4)	1.493
HA · 4HNO ₃	N(2)—C(1)	1.557	C(1)—N(3)	1.456	C(2)—N(3)	1.493
					C(5)—N(4)	1.493
	N(2)—C(4)	1.558	C(4)—N(4)	1.455	C(6)—N(3)	1.493
					C(6)—N(4)	1.493
	N(2)—C(3)	1.553	C(3)—N(1)	1.456	C(2)—N(1)	1.493
					C(5)—N(1)	1.493

Note: 1) The C—N bond adjacent to the N—H bond. 2) The C—N bond adjacent to the H—N—C bond. 3) The remaining C—N bond on hexatomic ring.

$$E_{\text{binding energy}} = E_{\text{fragment 1}} + E_{\text{fragment 2}} - E_{\text{total}} \quad (1)$$

在 B3LYP/6-31G 水平上分别对 HA(片段 1) 和 1~4 个 NA 分子(片段 2) 的结合能(式(1)) 进行计算。计算结果见表 3, 结合能为正值, 属于放热反应。随着 NA 分子数的增多, 放出的热量逐渐增大, 复合体越稳定。当 NA 分子数达到 4 时, 结合能的值比 HA 分子与一个 NA 分子结合所释放能量的 2 倍还多。由此可知, HAMN 极容易吸附 NA 分子, 并以氢键结合。

4.3 HA 与 1~4 个 H₂O 分子的作用

在反应液中, 除了有 HNO₃ 分子外, 还存在大量的 H₂O 分子。同样, 运用 Gaussian 03 软件包在 B3LYP/6-31G 水平上分别对 HA 和 1~4 个 H₂O 分子进行了

表 3 HA · (1~4) HNO₃ 总能量与校正结合能的数据参数Table 3 Data parameters for the total energy and corrected binding energy of HA · (1~4) HNO₃

molecular structure	E_{total}^1 /a. u.	E_{HA}^2 /a. u.	$E_{(1-4)\text{NA}}$ /a. u.	$E_{\text{binding energy}}$ /kJ · mol ⁻¹
HA · HNO ₃	-735.465	-454.659	-280.689	308.013
HA · 2HNO ₃	-1016.267	-454.658	-561.433	463.244
HA · 3HNO ₃	-1297.046	-454.658	-842.184	535.684
HA · 4HNO ₃	-1577.842	-454.657	-1122.924	684.844

Note: 1) The uncorrected total energy; 2) The corrected total energy of fragments from Basis Set Superposition Error (BSSE).

结构优化。计算结果如图 9 所示, H₂O 与 HA 分子体系主要以复合体的形式存在, 其中结构 a~d 中氢键

(N...H 键)的距离依次为 1.894 Å、1.744 Å、1.839 Å 和 1.871 Å,其中 b 结构中 N...H 键的缩小是由于 H₂O 中 O(2)与 HA 中的 H(4)和 H(5)形成弱氢键作用,导致两个 H₂O 分子整体向 HA 方向移动。在 c 结构和 d 结构中新添加的 H₂O 分子更倾向于与体系中 H₂O 分子中的氧原子形成氢键。由表 5 可见,HA 与 H₂O 的结合能的值远小于 HA 与 NA 的结合能的值。因此,在溶液中的 NA 分子与 HA 分子结合能力更大。

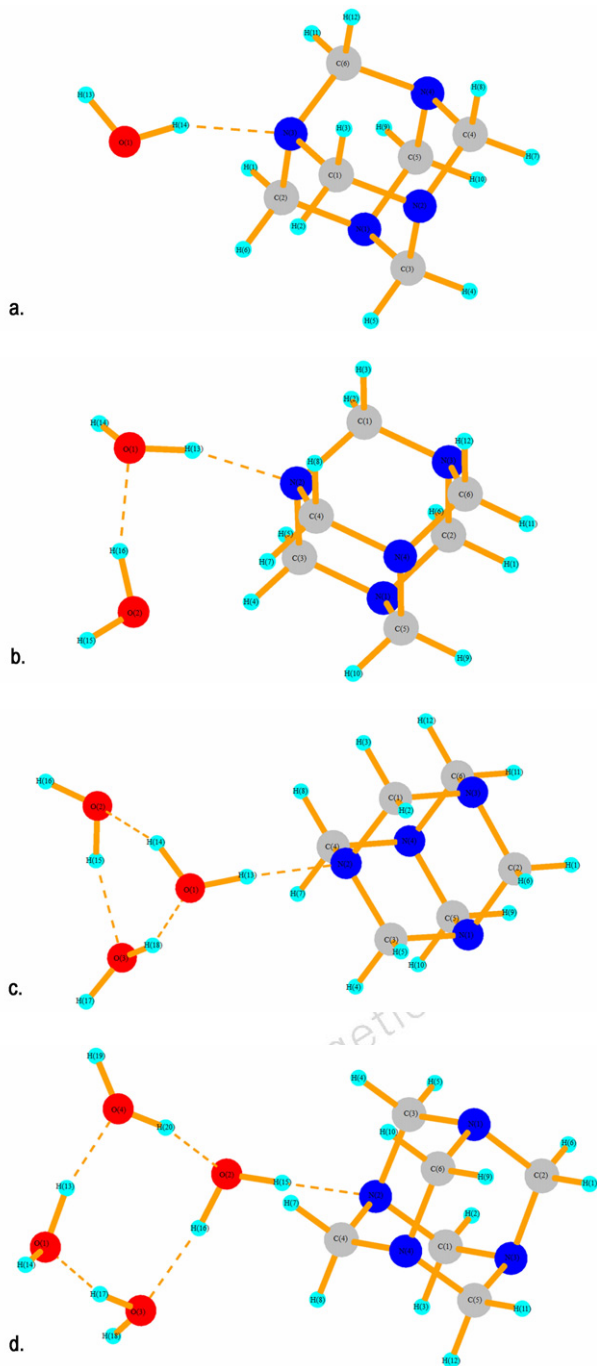


图 9 HA · (1~4)H₂O 的优化结构
Fig.9 The optimized structure of HA · (1-4)H₂O

表 4 HA · (1~4)H₂O 总能量与校正结合能的数据参数

Table 4 Data parameters for the total energy and corrected binding energy of HA · (1-4) H₂O

molecular structure	E_{total} /a. u.	E_{HA} /a. u.	$E_{(1-4) H_2O}$ /a. u.	$E_{binding\ energy}$ /kJ · mol ⁻¹
HA · H ₂ O	-531.062	-454.662	-76.388	32.707
HA · 2H ₂ O	-607.478	-454.662	-152.791	66.427
HA · 3H ₂ O	-683.889	-454.662	-229.211	39.956
HA · 4H ₂ O	-760.315	-454.662	-305.639	37.032

4.4 HADN 的计算化学研究及 HADN 断键的探索

在计算 HA 和两个 NA 分子作用时,只有一个硝酸中的 H 与 HA 成键,第二个硝酸中的 H 与 HA 以复合体的形式存在。考虑到 HA 可能在大量硝酸分子的相互作用下才能形成与两个 H 成共价键的 HADN 分子。在 B3LYP/6-31G 水平上对 HA 和多个 NA 分子体系进行结构优化。当 NA 分子数达到 13 时如图 10 所示。图 10a 为优化过程中的一帧,位置 1 的氢已经与氮原子形成共价键,键长为 1.069 Å;与硝酸根中

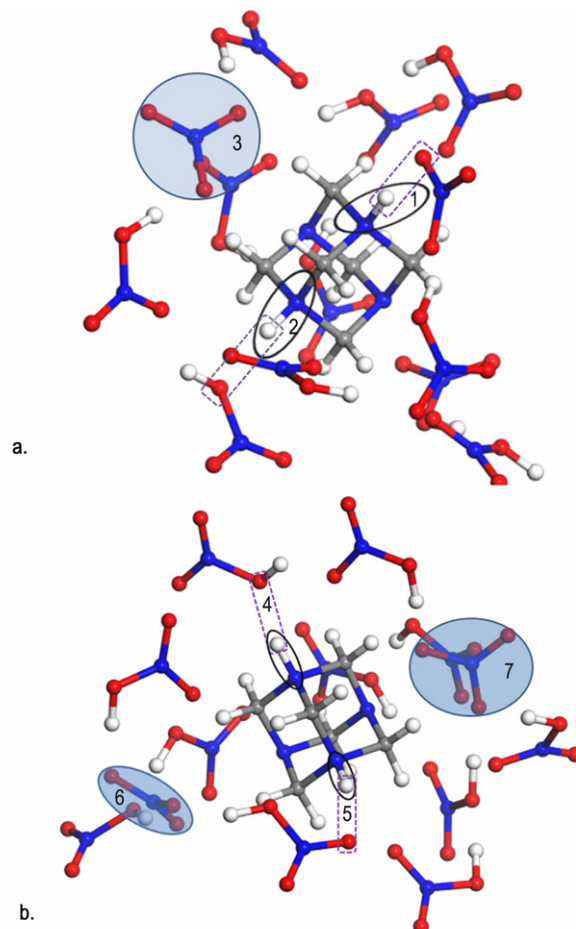


图 10 HA · 13H₂O 的优化结构
Fig.10 The optimized structure of HA · 13H₂O

氧原子形成氢键, 键长 1.641 Å。同样, 在位置 2 的氢与氮原子形成的键也为共价键, 键长为 1.045 Å; 与硝酸分子中的氧原子形成氢键, 键长为 1.761 Å, 位置 3 的硝酸根游离出去, 与其它 NA 分子形成氢键作用。说明在生成 HADN 的形成过程中, 需要足够多的 NA 分子, HA 才能够和两个 H 形成化学键。图 10b 为优化收敛后的结果, 位置 4 和 5 的 N—H 键的键长分别为 1.048, 1.041 Å。位置 6 和 7 为游离出去的硝酸根。

由于体系复杂, 从头算对服务器性能要求较高, 并且耗时长, 因此, 未对能量和反应动力学做进一步计算, 仅通过键长来判断键的强弱。图 11 是提取图 10b 中的结构片段, 收敛后的结构参数见表 5, 由于氢原子是斥电子基团, 与 N—H 相邻的 C—N 键键长都被拉长, 但 N(1)—C(3) 和 N(2)—C(3) 的键长短于其它与 N(1) 和 N(2) 形成的 C—N 键键长。根据最弱键断裂原则可知, 如果断两个键存在四种的可能方式。如图 11 将其归为两类, 一种为对位断键, 将留下一个带两个亚甲基的八圆环带结构, 该结构可能进一步反应生成 HMX。另一种为邻位断键, 变成一个主体为六圆环的结构, 可以进一步硝解成 RDX。

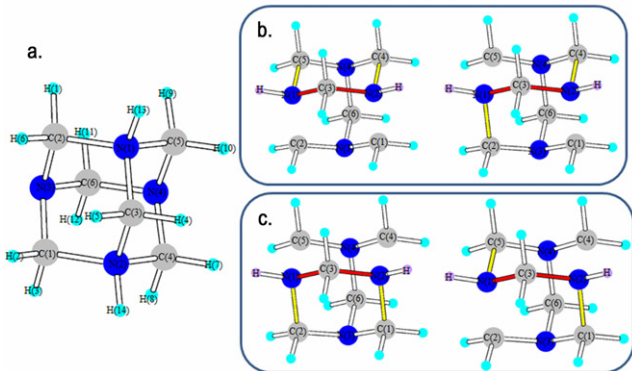


图 11 HADN 的断键位置

Fig. 11 The bond-breaking position of HADN

表 5 优化后 HA 分子的主要键长

Table 5 The main bond length of HA molecule after optimizing

bond	length/Å	bond	length/Å
N(1)—C(3)	1.510	N(2)—C(1)	1.570
N(2)—C(3)	1.513	N(2)—C(4)	1.568
N(3)—C(6)	1.490	N(1)—C(2)	1.566
N(4)—C(6)	1.490	N(1)—C(5)	1.562
N(4)—C(4)	1.457	N(3)—C(1)	1.451
N(4)—C(5)	1.454	N(3)—C(2)	1.452

4 结 论

(1) 利用在线红外光谱分析了乌洛托品的成盐过程, 对采集的红外谱图进行分析, 结果表明 HNO_3 与 HA 生成 HAMN 的反应很快, 而 HAMN 到 HADN 的反应相对较慢。当硝酸达到 $5.97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 才有 HADN 生成。

(2) 当有 HADN 析出时, 不滴加硝酸, 依然有 HADN 生成并析出, 且溶液中硝酸的量呈现缓慢上升趋势。与量子化学计算结果结合分析, 当生成 HAMN 过程中, 吸附了周围的硝酸分子, 与之形成强氢键作用, 当有 HADN 生成时, 释放硝酸分子到溶液中, 供给 HAMN 分子继续反应生成新的 HADN 分子。由于与 HAMN 分子缔合的 HNO_3 分子个数大于生成 HADN 分子所需 HNO_3 分子的个数, 致使溶液中监测的硝酸特征吸收峰吸光度不断增大。

(3) 通过在线红外光谱中的 HAMN 谱图可以看到, 在 $1002, 1236, 690, 806 \text{ cm}^{-1}$ 处出现颠倒的峰, 这些峰为 HA 中 C—N 键的特征吸收峰。在这些特征峰两边均出现新的特征吸收峰, 这是由于 HAMN 的生成, 引起化学键的力常数发生改变。通过量化计算结果可知, 与 N—H 键相邻的 C—N 键伸长, 紧挨着 H—N—C 键的 C—H 键的键长缩短, 而最后的六元环上的 C—H 键变化不大。

(4) 对 HA 和多个 NA 分子体系进行优化, 发现 HA 能与两个 H 原子形成共价键, 但分子体系相对复杂, 有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Lumpi D, Wagner C, Schöpf M, et al. Fibre optic ATR-IR spectroscopy at cryogenic temperatures: in-line reaction monitoring on organolithium compounds [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(18): 2451–3.
- [2] Fernández-Francos X, Kazarian S G, Ramis X, et al. Simultaneous monitoring of curing shrinkage and degree of cure of thermosets by attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR FT-IR) spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(12): 1427.
- [3] Gabrienko A A, Morozov E V, Subramani V, et al. Chemical visualization of asphaltene aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015: 150123100456000.
- [4] Kunimatsu K, Miyatake K, Deki S, et al. Analysis of the gold/polymer electrolyte membrane interface by polarization modulated ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16754–16761.
- [5] Roberts J E, Zeng G, Maron M K, et al. Measuring heterogeneous reaction rates with ATR-FTIR spectroscopy to evaluate chemi-

- cal fates in an atmospheric environment: A physical chemistry and environmental chemistry laboratory experiment[J]. *Journal of Chemical Education*, 2016, 93(4): 733-737.
- [6] Bellamy M K. Using FTIR-ATR spectroscopy to teach the internal standard method[J]. *Journal of Chemical Education*, 2010, 87(12): 1399-1401.
- [7] And Y J, Zhu X Y. FTIR spectroscopy of buried interfaces in molecular junctions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(41): 13224-13225.
- [8] Greenfield M, Guo Y Q, Bernstein E R. Ultrafast photodissociation dynamics of HMX and RDX from their excited electronic states via femtosecond laser pump-probe techniques[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 430(4-6): 277-281.
- [9] Radhakrishnan S, Talawar M B, Venugopalan S, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3,3,1]nonane (DPT): A key precursor in the synthesis of most powerful benchmark energetic materials (RDX/HMX) of today[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1317.
- [10] 方世杰, 陈驹, 王绍芳, 等. 用核磁共振法研究六次甲基四胺的硝解反应—一次甲基二硝胺的分解产物和生成黑索今的中间体[J]. *火炸药学报*, 1992(3): 1-4.
- FANG Shi-jie, CHEN Ju, WANG Shao-fang, et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of hexamethylenetetramine nitrate solution reaction—methylene nitramine decomposition products and generation of RDX intermediates[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1992(3): 1-4.
- [11] 郁波. 酸性离子液体催化下直接法合成黑索金及硝解机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- YU Bo. Study on the direct synthesis of RDX and nitration mechanism catalyzed by acidic ionic liquid[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [12] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰, 等. 波谱解析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 94-127.
- SU Ke-man, PAN Tie-ying, ZHANG Yu-lan, et al. Spectral analysis method[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002: 94-127.
- [13] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化工工业出版社, 2010: 323-325.
- WENG Shi-pu. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 323-325.
- [14] Yang Y. Adsorption of lysine on α -montmorillonite and competition with Ca^{2+} : A combined XRD and ATR-FTIR study[J]. *Langmuir*, 2016.
- [15] 冯晓琴. 乌洛托品制备RDX硝解机理的理论研究[D]. 太原: 中北大学, 2008.
- FENG Xiao-qin. The theoretical studies on nitrolysis mechanism of preparing RDX from urotropine[D]. Taiyuan: North University of China, 2008.

Salt Formation Mechanism of Urotropine by On-line Infrared Spectroscopy

SONG Liang, CHEN Li-zhen, CAO Duan-lin, WANG Jian-long

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To understand the salt-forming reaction process of urotropine(HA) and nitric acid (NA) system and clear the salt-forming mechanism, the change in characteristic absorption peak of main functional groups with time in the process of forming mononitrate of HA (HAMN) and dinitrate of HA (HADN) was tracked, monitored and analyzed by on-line infrared spectroscopy technology and the interaction between HA and NA was studied by computational chemistry method. Results show that in the salt-forming process of HA, the reaction of forming HAMN by NA with HA is quick, but the reaction of HAMN to HADN is relatively low. When NA reaches $5.97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HADN is only formed. In the IR spectra of HAMN, the inverted peaks appear at 1002, 1236, 690, 806 cm^{-1} , which are the characteristic absorption peak of C—N bond in HA. Due to the HAMN is formed, the C—N bond force constant of HA is changed, the absorption peaks at 979, 1024, 1219 cm^{-1} and 1259 cm^{-1} were appeared on the left and right sides of the inverted peak. When there is HADN precipitation, without adding NA, there are still HADN formation and precipitation and the amount of NA in the solution shows a slow upward trend. In the process of HAMN formation, HAMN adsorbs the NA molecules around it. When the HADN is formed, the NA molecules are released into the solution, and the HAMN molecules are supplied to continue to form new HADN molecule. The optimized structure of HA and NA, HA and H_2O obtained by Gaussian software and calculated binding energy values are obtained, revealing that the NA system of HA is more stable. The results are in agreement with the experimental ones.

Key words: on-line infrared spectroscopy; urotropine; salt formation reaction

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.011