

文章编号: 1006-9941(2008)06-0679-03

## 含氟介质中乌洛托品硝解制 RDX 研究

易文斌, 蔡 春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:**以全氟辛基磺酸( $C_8F_{17}SO_3H$ , PfOS)和全氟萘烷( $C_{10}F_{18}$ , 顺式与反式的混合物)分别为催化剂和氟溶剂, 用硝酸硝解乌洛托品制备黑索今(RDX)。过程比传统方法产生更少的废酸和硝酸盐。考察了硝酸、催化剂和硝酸铵用量, 反应温度, 反应时间, 以及氟-水两相相对反应的影响。研究表明, 当硝酸和硝酸铵摩尔用量分别为底物的 10 倍和 0.5 倍时, 用摩尔分数为 10% 的 PfOS 作催化剂, 乌洛托品在 20 °C 下反应 6 h 后得到 RDX, 得率为 129.4% (以 1 mol 乌洛托品生成 1 mol RDX 计算)。含有催化剂的氟相通过简单的相分离, 就可回收利用, 氟相重复使用 5 次, 其催化活性减少不大。

**关键词:**有机化学; 硝解; 乌洛托品; RDX; 全氟辛基磺酸; 全氟萘烷

**中图分类号:**TJ55; O62

**文献标识码:**A

### 1 引 言

黑索今(RDX)化学名为环三甲撑基三硝胺, 或 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷, 是应用最为广泛的一种硝胺炸药, 在全世界许多国家的国防工业中扮演着重要的角色<sup>[1]</sup>。传统制备 RDX 的方法有直接硝解法<sup>[2]</sup>、硝酸铵硝解法<sup>[3]</sup>和醋酐法<sup>[4]</sup>。前两种方法中, 均采用大量浓度为 98% ~ 100% 的硝酸(摩尔用量为底物的 20 ~ 24 倍)为硝解剂; 硝酸铵硝解法中还采用大量过量的硝酸铵(摩尔用量为底物的 12 ~ 14 倍); 尽管在醋酐法中仅需 4 ~ 5 倍摩尔用量硝酸和 3 ~ 4 倍摩尔用量的硝酸铵, 但 6 ~ 8 倍摩尔用量的醋酐消耗, 也增加了一定的成本。在前期全氟辛基磺酸( $C_8F_{17}SO_3H$ , PfOS)催化多硝化工作的基础上<sup>[5-6]</sup>, 本课题组尝试将 PfOS 用于催化乌洛托品的硝酸硝解反应, 结果获得了高得率的 RDX, 过程比传统方法产生更少的废酸和硝酸盐<sup>[7]</sup>。在上述工作基础之上, 本工作研究了硝酸、催化剂和硝酸铵用量、反应温度、反应时间、氟-水两相相比, 以及含有催化剂的氟相循环使用次数对反应的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器和试剂

乌洛托品(分析纯), 上海申鹤化学有限公司; 发烟硝酸(化学纯, 95%), 上海化学试剂厂; 硝酸铵(分

析纯), 上海化学试剂厂; 全氟辛基磺酸( $C_8F_{17}SO_3H$ , PfOS, 99%), 比利时 ACROS 公司; 全氟萘烷( $C_{10}F_{18}$ , 顺式与反式的混合物, 95%), 德国 ABCR 公司。

Shimadzu DSC-50 差示扫描量热仪(日本); Bumem MB154S 红外光谱仪(美国), KBr 压片; Yanagimoto MT3CHN 元素分析仪(日本)。

#### 2.2 硝解反应

将 PfOS (0.18 g, 0.35 mmol) 溶解于全氟萘烷( $C_{10}F_{18}$ , 顺式与反式的混合物, 15 mL) 中, 往氟溶剂中加入乌洛托品 (0.49 g, 3.5 mmol), 搅拌 10 min 后, 15 ~ 20 °C 下于 15 min 内滴加含硝酸铵 (0.14 g, 1.75 mmol) 的 95%  $HNO_3$  (1.4 mL, 35 mmol) 溶液。反应混合物在 20 °C 下搅拌 6 h, 过滤得白色固体。白色固体经 45 ~ 50 °C 水 (10 mL) 洗, 得 RDX (0.98 g, 125.8%)。过滤得到的滤液于 15 ~ 20 °C 下静置 1 h, 分离出上层水相, 下层含 PfOS 的氟相不经任何处理用于下次硝解。

所得 RDX 熔点为 202 ~ 203 °C, IR 与标准谱图一致<sup>[4]</sup>, 元素分析 (%)  $C_3H_6N_6O_6$ , 实测值(计算值): C 16.21(16.22), H 2.74(2.70), N 37.81(37.84)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硝酸、催化剂和硝酸铵用量对硝解的影响

研究用浓度为 95% 的发烟硝酸为硝解剂, 在催化剂 PfOS 存在的条件下, 以减少传统方法中硝酸和硝酸铵用量为目的, 对乌洛托品进行硝解。硝酸、催化剂和硝酸铵用量对反应的影响结果列于表 1。从表 1 中可看出, 没有用 PfOS 时, 即使使用大量硝酸(摩尔用量

收稿日期: 2008-02-27; 修回日期: 2008-03-24

作者简介: 易文斌(1979-), 男, 讲师, 研究方向为氟催化化学在含能材料合成中的应用。e-mail: yiwennbin@mail.njust.edu.cn

为底物的 20 倍)和硝酸铵(摩尔用量为底物的 0.2 ~ 0.5 倍)时,乌洛托品都没有明显地转化成 RDX。然而,当加入 PfOS 时,反应得到中等得率的 RDX,表明 PfOS 对于获得较高得率的 RDX 是必要的。当硝酸和硝酸铵摩尔用量分别为底物的 10 倍和 0.5 倍时,用 10% (摩尔分数)PfOS 作催化剂,乌洛托品在室温下反应 6 h 后得到 RDX 的分离得率为 125.8% (以 1 mol 乌洛托品生成 1 mol RDX 计算)。该得率要高于直接硝解法 (80% ~ 85%)<sup>[2]</sup>,和硝酸铵硝解法相当 (120% ~ 130%)<sup>[3]</sup>。虽然醋酐法中 RDX 的得率能达到 150% ~ 160%<sup>[4]</sup>,但过程中产生的废酸和硝酸盐要比本方法多得多。硝解中再增加 PfOS 的量,RDX 得率略微下降,这可能是由于反应体系过量磺酸的存在会导致 RDX 少量分解所致。体系中硝酸铵量的增加反而降低了 RDX 得率,这可能跟硝酸铵过多,硝酸铵与硝酸结合成盐( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ),减少了游离酸的存在,从而使反应速度下降所致<sup>[3]</sup>。

表 1 硝酸、催化剂和硝酸铵用量对硝解的影响

Table 1 Effect of amount of  $\text{HNO}_3$ , PfOS, and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  on the nitrolysis<sup>1)</sup>

entry	$\text{HNO}_3/\text{equiv.}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{equiv.}$	PfOS/%	yield/%
1	10	-	-	7.1
2	10	0.2	-	13.2
3	20	0.5	-	19.6
4	8	0.5	2	78.9
5	8	0.5	5	104.6
6	10	0.5	10	125.8
7	8	0.5	10	108.5
8	5	0.5	10	70.3
7	10	0.5	15	125.1
8	15	0.8	10	120.2
9	15	0.8	15	119.7
10	10	1	10	117.6

Note: 1) The reaction conditions: hexamethylenetetramine, 3.5 mmol;  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ , 15 mL; reaction time, 6 h; room temperature.

### 3.2 反应温度对硝解的影响

反应温度对乌洛托品的硝酸硝解来说是关键因素。表 2 为反应温度对硝解的影响。结果表明,低温对于提高 RDX 得率是有利的,但温度不能过低,否则反应速度较慢,实验取 20 °C 为最佳反应温度。温度升高,硝解反应速度加快,氧化反应速度也加快。在温度升高到一定程度时,硝解液内的氧化氮积聚和增长更快了,从而使氧化副反应的增长速度比硝解反应速度的增长快得多,其结果导致 RDX 最后得率显著下降<sup>[3]</sup>。

表 2 反应温度对硝解的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the nitrolysis<sup>1)</sup>

temperature/°C	5	10	10	20	25	30	40	50
yield/%	75.3	102.5	131.2 <sup>2)</sup>	129.4	125.8	111.3	92.6	42.2

Note: 1) The reaction conditions: hexamethylenetetramine, 3.5 mmol; 95%  $\text{HNO}_3$ , 10 equiv.; PfOS, 10%;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0.5 equiv.;  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ , 15 mL; reaction time, 6 h.

2) Reaction time, 8 h.

### 3.3 反应时间对硝解的影响

反应时间对硝解的影响见表 3。由表 3 可见,当反应时间小于 4 h 时,RDX 得率随反应时间的提高而提高;反应达到 6 h 时,RDX 得率为 129.4%;当反应时间大于 6 h 时,RDX 得率基本保持不变;但 8 h 后,RDX 得率反而略微降低,这可能是由于体系中 PfoH 长时间与 RDX 作用,促使 RDX 少量分解所致。

表 3 反应时间对硝解的影响

Table 3 Effect of reaction time on the nitrolysis<sup>1)</sup>

time/h	2	4	6	8	10
yield/%	65.9	99.8	129.4	129.2	124.2

Note: 1) The reaction conditions: hexamethylenetetramine, 3.5 mmol; 95%  $\text{HNO}_3$ , 10 equiv.; PfOS, 10%;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0.5 equiv.;  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ , 15 mL; reaction temperature, 20 °C.

### 3.4 氟-水两相相对对硝解的影响

实验通过控制往反应混合液中  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  加入量的大小来调节体系中氟溶剂的量,以研究氟-水两相相比 ( $V_F/V_W$ ) 对硝解的影响,结果见表 4。

表 4 氟-水两相相对对硝解的影响

Table 4 Effect of ratio of  $V_F/V_W$  on the nitrolysis<sup>1)</sup>

$V_F/V_W$	1/1	4/1	8/1	10/1	12/1	15/1
yield/%	85.3	105.7	118.9	129.1	129.6	123.1

Note: 1) The reaction conditions: hexamethylenetetramine, 3.5 mmol; 95%  $\text{HNO}_3$ , 10 equiv.; PfOS, 10%;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0.5 equiv.; reaction time, 6 h; reaction temperature, 20 °C.

从表 4 可看出,随氟-水两相相比增加,RDX 得率增幅较明显。当氟-水两相相比从 1/1 提高到 10/1 时,RDX 得率也相应地从 85.3% 增加到了 129.1%。当氟-水两相相比大于 10/1 后,RDX 得率提高速度缓慢,得率基本保持在 129% 左右。研究结果表明,氟溶剂不仅起到溶解和回收 PfOS 的作用,还对硝解反应有较大的影响。作者在总结有关氟溶剂在放热反应中应

用的文献报道的基础之上<sup>[8-10]</sup>,认为氟溶剂在硝解反应过程中起到了阻隔反应体系热效应的传递,而这种热传递的阻隔效应对于放热很明显的乌洛托品硝酸硝解反应来说是必需的<sup>[3]</sup>。

### 3.5 氟相循环使用次数对硝解的影响

以表1中6号样品进行了10次循环使用,结果如图1所示。从图1可见,循环使用5次后,催化反应得率仅从125.8%降至118.6%,氟相中的催化剂还能保持相当高的活性,而且反应结束后只需简单的液-液分离即可回收含催化剂的氟相。随着氟相循环使用次数的增加(10次),产物得率下降至107.2%,这是由于在操作过程中不可避免的氟相流失造成的。

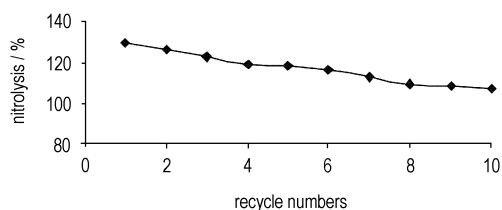


图1 氟相循环使用对硝解的影响

Fig. 1 The effect of recycle of fluorous phase on the nitrolysis

## 4 结论

以全氟辛基磺酸和全氟萘烷分别为催化剂和氟溶剂,用硝酸硝解乌洛托品制备 RDX,产率达到129.4%。该过程比传统方法产生更少的废酸和硝酸盐。含有催化剂的氟相通过简单的相分离,就可回收利用,氟相重复使用5次,其催化活性减少不大。

## 参考文献:

- [1] Olah G A D, Squire R. Chemistry of Energetic Materials [M]. San Diego: Academic Press Inc., 1991.
- [2] Hale G C. Nitration of urotropine using nitric acid [J]. *J Am Chem Soc*, 1925, 47(11): 2754-2757.
- [3] Dunning W J, Millard B, Nutt C W. The heat of nitrolysis of hexamine in nitric acid [J]. *J Chem Soc*, 1952(11): 1264-1269.
- [4] Bachmann B W E, Sheehan J C. A new method of preparing the high explosive RDX [J]. *J Am Chem Soc*, 1949, 71(5): 1842-1845.
- [5] YI Wen-bin, CAI Chun. A novel and highly efficient catalytic system for trinitration of aromatic compounds: Ytterbium perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanesulfonic acid in fluorosolvents [J]. *J Energ Mater*, 2007, 25(2): 129-139.
- [6] YI Wen-bin, CAI Chun. Highly efficient dinitration of aromatic compounds in fluorosolvents using Ytterbium perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanesulfonic acid as catalysts [J]. *Synth Commun*, 2006, 36(20): 2957-2961.
- [7] YI Wen-bin, CAI Chun. Synthesis of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in fluorosolvents [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 150(3): 839-842.
- [8] Curran D P. Extractive phase vanishing reactions with dichloromethane, perfluorohexanes, and dibromoethane: Slow addition in a test tube [J]. *Org Lett*, 2004, 6(6): 1021-1024.
- [9] Matsubara R H, Yasuda S, Nakamura H. Phase-vanishing reactions that use fluorosolvents as a phase screen: Facile, controlled bromination of alkenes by dibromine and dealkylation of aromatic ethers by boron tribromide [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(44): 12946-12947.
- [10] Hiroyuki N, Bruno L, Curran D P. Fluorous triphasic reactions: Transportative deprotection of fluorosilyl ethers with concomitant purification [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(41): 10119-10120.

## Preparation of RDX by Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Fluorous Media

YI Wen-bin, CAI Chun

(Chemical Engineering College, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The explosive RDX with high yield (129.4%) was prepared by the perfluorooctanesulfonic acid ( $C_8F_{17}SO_3H$ , PfOS)-catalyzed nitrolysis of hexamethylenetetramine using perfluorodecalin ( $C_{10}F_{18}$ , cis and trans-mixture) as fluorosolvent. The process produced smaller waste acid and nitrate than that in traditional process. Effects of amount of nitric acid, catalyst, and ammonium nitrate, reaction temperature, reaction time, and the ratio of fluorosolvent to water phase on nitrolysis were investigated. Results show that the fluorosolvent system containing 10% PfOS and 0.5 equiv. of ammonium nitrate with 10 equiv. of nitric acid can give the RDX with yield of 129.4% (calculated on the basis of one mole of hexamethylenetetramine producing one mole of RDX) at 20 °C after 6 h. The fluorosolvent phase containing catalyst can be easily and efficiently recovered and reused by simple phase separation.

**Key words:** organic chemistry; nitrolysis; hexamethylenetetramine; RDX; perfluorooctanesulfonic acid; perfluorodecalin