

五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系的拉曼光谱

孙昱¹, 唐月娇¹, 吕早生¹, 吕春绪²

(1. 武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 研究了五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系溶剂体积比对硝解 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)合成环四亚甲基四硝胺(HMX)的影响。结果表明:在 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{乙酸酐}}=3:2$ 时,HMX 的最高收率为 87.9%。拉曼光谱研究显示,随着乙酸酐比例的增加,体系中的硝酰阳离子浓度逐渐降低并出现硝酰阳离子振动频率的显著红移,呈现五氧化二氮离子对中弯曲变形的硝酰阳离子浓度呈先增加后降低的趋势。五氧化二氮处于一定的离子对及自由离子范围之间,并且溶剂体系具有一定的供电子效应,可能具有适宜的硝化能力和较高的反应性,有利于 HMX 的合成。

关键词: 五氧化二氮; 拉曼光谱; 硝解; 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT); 环四亚甲基四硝胺(HMX)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.014

1 引言

HMX 是一种综合性能良好的炸药,主要由醋酸酐-硝酸-醋酸体系硝解乌洛托品制得^[1]。此法醋酸酐、醋酸的耗量大,成本高,还存在醋酸与硝酸分离的问题,环境污染严重,亟需经济、环境友好的硝化方法。

五氧化二氮是一种绿色硝化剂,具有诸多优点,如在酸性条件下,具有较强的硝化能力;对多官能团反应物,硝化选择性高;可以在无酸条件下进行,适用于酸敏感体系的硝化;产物分离简单;硝化收率高;无需废酸处理,尤其适用于含能材料的制备,越来越受到人们的关注^[2-4]。

目前,五氧化二氮用于合成 HMX 类含能材料方面的制备主要有两种体系,一种是五氧化二氮/硝酸体系,另一种是五氧化二氮/有机溶剂体系^[4],相比之下,五氧化二氮/有机溶剂体系不需要添加硝酸,产物容易分离,更具有绿色环保优势。但此体系收率较低,五氧化二氮/有机溶剂体系合成 HMX 的收率最高仅为 13%^[5]。

根据探索性实验发现,五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系合成 HMX 的收率很高。此体系涉及到乙酸酐,

虽其实际应用价值较小,但该体系为何具有如此高的合成收率,是否可以了解其内在的机理,以指导五氧化二氮在有机溶剂的应用,这是值得关心的问题。本文就五氧化二氮/硝酸/乙酸酐硝解 DPT 合成 HMX 的收率及拉曼光谱进行综合考察,以期从硝化剂的硝化能力角度探讨合成 HMX 的影响因素。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)、五氧化二氮及无水硝酸参照文献^[5-7]方法制备,其余试剂均为分析纯试剂。

仪器: Agilent1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);拉曼光谱仪为 LabRAM HR800,采用常温测量(25 °C),扫描波长为 400 ~ 2500 cm^{-1} 。

2.2 实验方法

2.2.1 五氧化二氮/硝酸/乙酸酐硝解 DPT 制备 HMX

将烧瓶置于冰盐浴中,加入 1.5 g 五氧化二氮,缓慢加入乙酸酐和硝酸,控制溶剂温度低于 5 °C。再缓慢加入 1.3 g 硝酸铵,1.5 g DPT,加料完毕后,移去冰盐浴,将烧瓶置于 35 °C 水浴中反应 35 min。反应结束后,向烧瓶中加入 50 mL 冰水,将析出的白色固体过滤、干燥、称重,用高效液相色谱分析固体物质中 HMX 的含量。

收稿日期: 2016-03-28; 修回日期: 2016-05-17

作者简介: 孙昱(1975-),男,副教授,主要从事精细化工中间体的合成研究。e-mail: sunyuwh@126.com

通信联系人: 吕早生(1961-),男,教授,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: lzs1961@aliyun.com

2.2.2 拉曼光谱测试

将一定量的五氧化二氮溶于溶剂中,混匀,用毛细管吸取少量液体,封管进行拉曼光谱测试。

3 结果与讨论

3.1 五氧化二氮/硝酸/乙酸酐硝解 DPT 制备 HMX

五氧化二氮/硝酸/乙酸酐混合体系硝解 DPT 制备 HMX 的收率结果见表 1。

从表 1 可知,随着溶剂体系中乙酸酐比例的增加, HMX 的合成收率呈先增加后降低的趋势。其中当 $V_{\text{硝酸}} : V_{\text{乙酸酐}} = 3 : 2$ 时, HMX 的收率最高为 87.9%。

表 1 五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系硝解 DPT 制备 HMX 的收率

Table 1 The yield of preparing HMX via nitrolysis of DPT in dinitrogen pentoxide/nitric acid/acetic anhydride system

$V_{\text{nitric acid}} : V_{\text{acetic anhydride}}$	1 : 0	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	0 : 1
yield of HMX/%	28.9	76.6	87.9	77.1	59.6	19.4

3.2 五氧化二氮在不同比例的硝酸/乙酸酐体系中的拉曼光谱

结合表 1 中的溶剂比例,测定同样浓度的五氧化二氮在不同溶剂体系的拉曼光谱,结果见图 1 ~ 图 3。

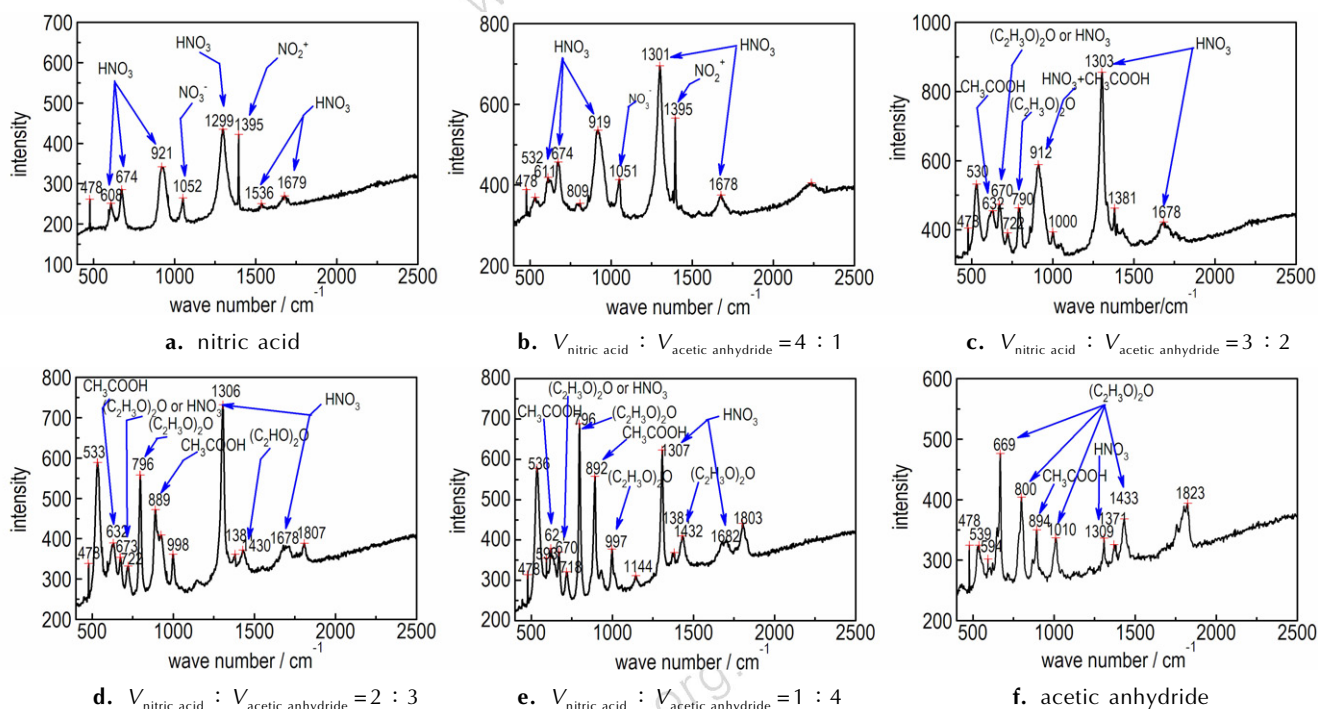


图 1 五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系拉曼光谱

Fig.1 Raman spectrum of the dinitrogen pentoxide/nitric acid/acetic anhydride system

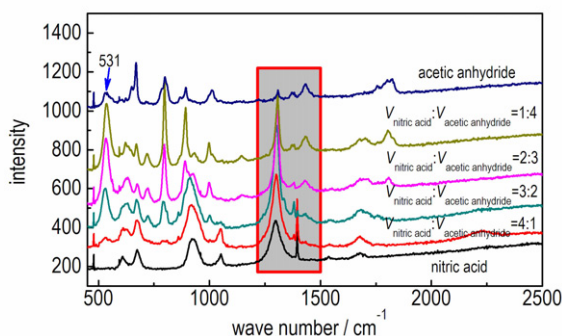


图 2 五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系合并拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of the dinitrogen pentoxide/nitric acid/acetic anhydride system

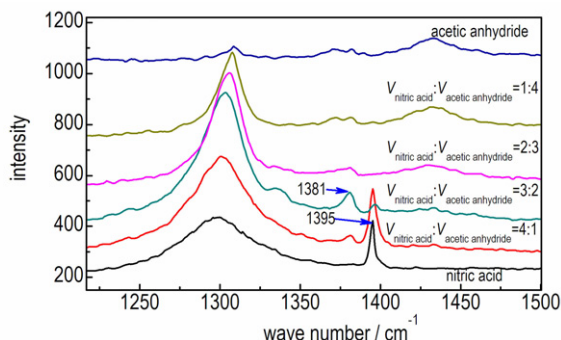


图 3 硝酰阳离子拉曼光谱局部放大

Fig.3 Enlarged Raman spectrum of nitronium ions

由文献可知^[8], 硝酸的分子峰为 607, 672, 920, 1295, 1535, 1675 cm^{-1} ; NO_3^- 对称伸缩振动峰为 1050 cm^{-1} ; NO_2^+ 对称伸缩振动峰为 1395 cm^{-1} ; 五氧化二氮的分子峰为 707, 860, 1240, 1335 cm^{-1} 。

由拉曼标准数据库可知, 醋酸酐的标准峰为 357, 664, 672, 812, 1016, 1436 cm^{-1} ; 乙酸的标准峰为 448, 623, 896, 2994 cm^{-1} 。

由图 1~3 可知, 在五氧化二氮/硝酸体系中, 没有发现五氧化二氮的分子峰, 出现显著的 1052 cm^{-1} 峰和 1395 cm^{-1} 峰, 分别为 NO_3^- , NO_2^+ 特征峰, 说明五氧化二氮在硝酸的溶剂化作用下, 发生完全的离解。

随着乙酸酐的加入, 在 623 cm^{-1} 和 896 cm^{-1} 附近出现了乙酸的峰, 说明一部分硝酸或五氧化二氮与乙酸酐发生了反应, 生成了乙酰硝酸酯和乙酸。随着乙酸酐加入比例的增加, 体系中的硝酰阳离子出现显著的红移, 由 1395 cm^{-1} 红移至 1381 cm^{-1} 附近, 甚至更低, 达到 1371 cm^{-1} 。说明溶剂对离解的硝酰阳离子提供了供电子溶剂化, 硝酰阳离子所带正电荷降低, 电子云从氧原子迁移至氮原子的趋势降低, N—O 键的双键性下降, 力常数降低, 从而频率降低, 表现出硝酰阳离子的拉曼光谱红移, 其硝化能力也可能会下降。

还有一个显著的现象, 随着乙酸酐的加入, 在 530 cm^{-1} 附近出现一个峰, 该峰的强度随着乙酸酐比例的增加呈先增加后降低的趋势。这种趋势与 HMX 的合成收率趋势具有一定的一致性, 说明该峰与 HMX 的合成收率有较大的关联。文献认为该峰可能是 NO_2^+ 的弯曲振动峰^[9-10]。 NO_2^+ 的弯曲振动峰可能与硝酰阳离子的电荷状态有关, 硝酰阳离子所带正电荷数降低, O—N—O 的键角减小, 使直线型的硝酰阳离子发生变形^[11], 而硝酰阳离子的电荷状态又与其所处的外围环境相关。在五氧化二氮/硝酸体系中, 如图 1 所示, 没有出现 530 cm^{-1} 的峰, 这可能是硝酸对五氧化二氮的吸电子溶剂化效应, 硝酰阳离子还是处于直线型状态, 因此该峰不属于常规意义上的 NO_2^+ 弯曲振动峰。为了更进一步地了解该峰的归属, 对硝酸-乙酸酐和固体五氧化二氮的进行拉曼光谱测试。

硝酸-乙酸酐的拉曼光谱见图 4。Novikov 等^[12]研究表明, 在硝酸/乙酸酐体系中, 硝酸少于 50% 时, 主要生成乙酰硝酸酯, 当硝酸占 85%~90% 时, 主要生成乙酰硝酸酯和五氧化二氮, 当硝酸占 90% 以上时主要生成乙酰硝酸酯和 NO_2^+ 。在当前实验条件下, 无水硝酸和乙酸酐的体积比为 (1:1), 主要产物为乙酰硝酸酯。在图 4 中, 很清楚地显示, 在 530 cm^{-1} 位置

没有出现峰, 说明 530 cm^{-1} 峰并非乙酰硝酸酯中 NO_2^+ 的弯曲振动峰。

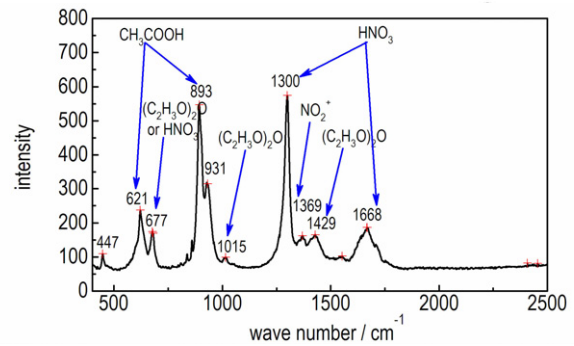


图 4 硝酸/乙酸酐体系拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of the nitric acid/acetic anhydride system

固体五氧化二氮的拉曼光谱见图 5。由图 5 可知出现 1046 cm^{-1} 和 1395 cm^{-1} 强峰, 分别为 NO_3^- , NO_2^+ 的特征峰, 说明五氧化二氮在固体形式下主要以 $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$ 的离子对形式存在。531 cm^{-1} 峰可能是五氧化二氮离子对的 NO_2^+ 弯曲振动峰。在五氧化二氮/硝酸/乙酸酐体系中, 一部分五氧化二氮可能是以离子对的形式存在, 并且由于溶剂对五氧化二氮离子对的 NO_2^+ 供电子溶剂化效应, 五氧化二氮离子对的 NO_2^+ 弯曲振动峰增强^[11]。

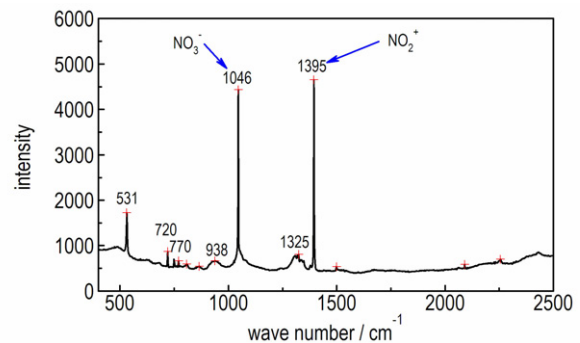


图 5 固体五氧化二氮拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of the solid dinitrogen pentoxide

3.3 拉曼图谱数据与 HMX 收率的关系

随乙酸酐体积比增加, 530 cm^{-1} 附近峰面积差别较大, 因此, 对 530 cm^{-1} 附近峰面积及各溶剂下的 NO_2^+ 浓度进行初步计算, 计算以 1300 cm^{-1} 硝酸峰面积为基准, 结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出, 随着乙酸酐比例的增加, 弯曲变形的五氧化二氮离子对浓度逐渐增加, 而硝酰阳离子的浓度及波数均呈下降的趋势。

表 2 各种不同溶剂比例下的五氧化二氮离子对、硝酰阳离子峰拉曼数据

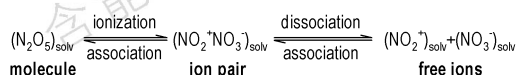
Table 2 The Raman data of dinitrogen pentoxide ion pair and nitronium ion under different solvent ratio

$V_{\text{nitric acid}} : V_{\text{acetic anhydride}}$	peak-area ratio of dinitrogen pentoxide ions pairs	peak-area ratio of nitronium ion	frequency of nitronium ion / cm^{-1}	yield of HMX /%
1 : 0	0	0.282	1395	28.9
4 : 1	0.104	0.206	1395	76.6
3 : 2	0.203	0.091	1381	87.9
2 : 3	0.264	0.059	1381	77.1
1 : 4	0.323	0.039	1381	59.6

$\text{NO}_2\text{-X}$ 硝化剂的硝化能力与 X 的吸电子能力相关, 吸电子能力越强, 硝化能力越强。由此得到的硝化能力是按 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2$, $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{NO}_2$, $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$, NO_2^+ 顺序逐级增大^[12]。因此, 硝化能力顺序为乙酰硝酸酯<五氧化二氮<硝酰阳离子。乙酰硝酸酯的拉曼光谱峰被掩盖, 不好对其进行系统讨论。五氧化二氮离子对由于溶剂对其 NO_2^+ 的供电子作用, 其 NO_2^+ 所带的正电荷降低, 夺取电子能力下降, 硝化能力降低。一般认为, 硝酰阳离子在进攻底物时, 必须经过一种弯曲变形的过渡态^[13]。离子态五氧化二氮硝酰阳离子的弯曲变形可能符合这种过渡态形式, HOMO 和 LUMO 的能级差较小, 硝化反应性增加^[11]。

因此, 乙酸酐比例的增加, 体系的硝化能力会下降, 但硝化的反应性可能是呈先增加后降低的趋势。结合合成 HMX 的反应方程式来讨论, 在合成 HMX 时, 硝化剂过强的硝化能力会导致 DPT 环侧链的断裂, 形成六元环或直线型硝基化合物。而在硝化能力适中的情况下, 硝化剂的反应性增加, 能给予足够多的活性硝化剂, 使 DPT 桥键断裂形成八元环, 有利于 HMX 的合成。在弯曲变形五氧化二氮离子态和硝酰阳离子浓度适中的条件下, 如 $V_{\text{硝酸}} : V_{\text{乙酸酐}} = 3 : 2$ 时, 体系的硝化反应性和硝化能力相对适中, HMX 的合成收率较高。

五氧化二氮在硝酸/乙酸酐体系中的硝化特性与溶剂体系的溶剂化作用相关。五氧化二氮在溶剂体系中溶剂化作用可能如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Schematic showing the solvation of dinitrogen pentoxide

五氧化二氮初始固体是以 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ 的离子对形式存在的, 在非极性分子中, 五氧化二氮离子对发生缔合作用, 形成五氧化二氮分子; 在极性溶剂中及硝酸的作用下, 五氧化二氮离子对发生离解作用, 产生自由的硝酰阳离子。五氧化二氮在溶剂 $V_{\text{硝酸}} : V_{\text{乙酸酐}} = 3 : 2$ 可能恰好处于这么一种状态, 其溶剂体系的介电常数能使五氧化二氮处于离子对及自由离子之间, 并且溶剂体系具有一定的供电子效应, 使五氧化二氮/溶剂体系具有中等的硝化能力和较高的反应性, 有利于 HMX 的合成。

4 结论

(1) 在 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ /乙酸酐混合体系硝解 DPT 制备 HMX 的收率时, 随着溶剂体系中乙酸酐比例的增加, HMX 的合成收率呈先增加后降低的趋势。当 $V_{\text{硝酸}} : V_{\text{乙酸酐}} = 3 : 2$ 时, HMX 的收率为 87.9%。

(2) 拉曼光谱显示, 随着乙酸酐加入比例的增加, 体系中的硝酰阳离子浓度降低, 并显著红移, 由 1395 cm^{-1} 红移至 1381 cm^{-1} 附近, 甚至低到 1371 cm^{-1} 。

(3) 530 cm^{-1} 峰的强度随着乙酸酐的比例的增加呈先增加后降低的趋势, 与 HMX 的合成收率有一定的关联, 经对比该峰为五氧化二氮离子对的硝酰阳离子弯曲振动峰。

(4) 五氧化二氮被硝酸/乙酸酐体系溶剂化, 处于离子对及自由离子之间, 并且溶剂体系具有一定的供电子效应, 硝化体系可能具有适宜的硝化能力和较高的反应性, 有利于 HMX 的合成。

参考文献:

- [1] Bachmann W E, Jenner E L. 1-Acetoxyethyl-3, 5, 7-trinitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane and its reactions. Significance in the nitrolysis of hexamethylenetetramine and related compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(6): 2773-2775.
- [2] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today—CL-20[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 153-164.
- [3] 吕春绪. N_2O_5 绿色硝化研究及其进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611-617.
LÜ Chun-xu. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 611-617.
- [4] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic chemistry of explosives [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2007: 349-351.
- [5] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX[J]. 炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.

- HE Zhi-yong, LUO Jun, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by green nitrolysis with dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [6] Martin L W, Sam M M, Louis E C, et al. Production of nitroreua: US, 3098872[P], 1963.
- [7] Richard A S, Randolph N J. Preparation of 1, 5-methylene-3, 7-dinitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane: US, 4338442 [P], 1982.
- [8] Gillespie R J, Millen D J. Aromatic nitration[J]. *Quarterly Reviews Chemical Society*, 1948, 2(4): 277-306.
- [9] Harrar J E, Rigdon L P, Rice S F. Raman spectral study of solutions of N_2O_4 and N_2O_5 in nitric acid[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28: 891-899.
- [10] Wilson W W, Christie K O. Dinitrogen pentoxide. New synthesis and laser raman spectrum[J]. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26(10): 1631-1633.
- [11] 曹阳, 吕春绪, 吕早生, 等. 硝酰阳离子和二氧化氮分子的弯曲变形研究[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(6): 527-531.
- CAO Yang, LÜ Chun-xu, LÜ Zao-sheng, et al. Theoretical studies of the bending transformation of nitronium and nitrogen dioxide[J]. *Acta Phys-Chim Sin(Wuli Huaxue Xuebao)*, 2002, 18(6): 527-531.
- [12] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S. New possibilities in nitration with a mixture of nitric acid and acetic anhydride[J]. *Organic and Biological Chemistry*, 1965, 14(1): 90-95.
- [13] Olah G A, Malhotra R, Narang S C. Nitration. Methods and Mechanisms[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1989: 144-145.

Raman Spectroscopic of Dinitrogen Pentoxide/Nitric Acid/Acetic Anhydride Systems

SUN Yu¹, TANG Yue-jiao¹, LÜ Zao-sheng¹, LÜ Chun-xu²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The effect of solvent volume ratio of dinitrogen pentoxide/nitric acid/acetic anhydride system on the synthesis of cyclotetramethylenetetramine (HMX) via the nitration of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane (DPT) was investigated. Results show that the highest yield of HMX is 87.9% when the volume ratio of nitric acid/acetic anhydride is 3:2. Raman spectra reveals that, the concentration of nitronium ion in the system gradually decreases with increasing the ratio of acetic anhydride and the significant red-shift of the vibration frequency of nitronium ion occurs, revealing that the trend of the concentration of the nitronium ion with bending deformation in dinitrogen pentoxide ion pairs is increases first and then decreases. The dinitrogen pentoxide which is between the range of certain ion pairs and free ions, as well as certain electron donating effect for solvent system, may have appropriate nitrification ability and high reactivity, and be conducive to the synthesis of HMX.

Key words: dinitrogen pentoxide; Raman spectroscopic; nitrolysis; 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo-[3.3.1]nonane (DPT); cyclotetramethylenetetramine (HMX)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.014