

文章编号: 1006-9941(2011)03-0252-06

离子液体对乌洛托品硝解反应的影响

王 鼎, 石 煜, 杨红伟, 程广斌, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 以离子液体为催化剂, 分别在 95% HNO_3 和 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 体系下, 直接硝解乌洛托品(HA)制备黑索今(RDX)。考察了离子液体用量和种类对硝解反应的影响。结果表明: 在 95% HNO_3 体系下, $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 具有最好的催化效果, 离子液体用量与 HA 物质的量之比为 1.5%, 硝酸与 HA 的质量比为 12 : 1, 在 $-5 \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 90 min, RDX 的收率为 75.9%, 而在不加离子液体的条件下黑索今的收率为 68.3%; 在 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 体系下, $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 的催化效果最好, 离子液体用量与 HA 的物质的量之比为 5%, 硝酸与 HA 的质量比为 9 : 1, HA 与 N_2O_5 的质量比为 2 : 1, 在 $-5 \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min, RDX 收率可达到 85.4%, 而在不加离子液体的条件下黑索今的收率为 77.6%。可见离子液体对 HA 硝解生成 RDX 反应有明显的催化作用。

关键词: 有机化学; 离子液体(IL); 乌洛托品(HA); 黑索今(RDX); 硝解反应

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.003

1 引 言

黑索今(RDX)是一种性能优良的高能炸药, 在军事领域得到广泛的重视和应用。目前, RDX 的生产工艺主要有直接硝解法、硝酸-醋酐法等, 我国主要采用直接硝解法生产 RDX。直接硝解法工艺简单, 生产平稳、安全, 产品质量高; 但原料利用率低, 收率低, 在生产过程中产生大量废酸, 导致严重的环境污染。

近年来, 离子液体已经成为化学化工领域中研究的热点, 有报道将离子液体应用于芳香化合物硝化反应的研究^[1-7], 结果表明其对该类反应有显著的催化作用。离子液体作为绿色溶剂、反应试剂和催化剂等应用于有机合成和催化反应中, 反应条件温和、选择性好、产率明显提高、易于与产物分离、反应后可回收利用, 与传统硝化催化剂相比表现出明显优势和发展前景。本实验制备了 $[\text{Hmim}]\text{X}$ 、 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$ 、 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{X}$ 、 $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}]\text{X}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ 等 ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTfSO}_3, \text{CF}_3\text{COO}$)^[4-11], 研究了在 95% HNO_3 和 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$

体系下, 对乌洛托品(HA)硝解制备 RDX 反应的影响。

2 实验部分

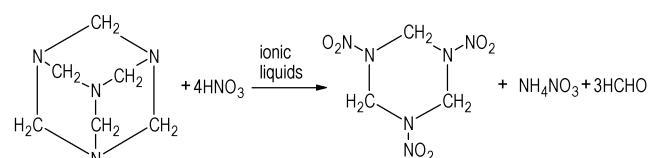
2.1 试剂与仪器

乌洛托品(AR), 95% HNO_3 (AR), 100% HNO_3 (自制), N_2O_5 (自制), 离子液体(自制)。

WRS-1B 数字熔点仪(上海), DFY 低温恒温反应浴(南京), SPD-20A 高效液相色谱(日本岛津)。

2.2 实验过程

低温恒温浴条件下 ($-5 \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$), 将一定量的离子液体溶解于一定 95% HNO_3 或 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 中, 搅拌条件下, 缓慢分批加入一定量的乌洛托品, 加料时间 10 ~ 15 min, 加料完毕, $-5 \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应, 待体系黄色褪去后继续反应 10 min, 缓慢滴加一定量去离子水, 使体系硝酸浓度降为 30% ~ 40%, 产物 RDX 结晶析出。减压抽滤(滤液不稳定需及时妥善处理), 滤饼经热水煮洗 10 ~ 15 min, 抽滤, 再水洗至洗涤液呈中性, 滤饼 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h, 得白色 RDX 晶体。具体反应见 Scheme 1。



Scheme 1

收稿日期: 2010-08-24; 修回日期: 2010-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助(10976014)

作者简介: 王鼎(1984-), 男, 硕士研究生, 从事炸药合成技术研究。

e-mail: wangnai2007@126.com

通讯联系人: 程广斌(1967-), 男, 教授, 从事高氮含能材料相关研究。

e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

2.3 离子液体的制备^[4-11]

2.3.1 *N*-甲基咪唑阳离子型离子液体([Hmim]X)的合成

称量 0.82 g (0.01 mol) *N*-甲基咪唑于 25 mL 茄形瓶中,加入少量去离子水,搅拌使之溶解,冰水浴冷却下,通过恒压滴液漏斗向其中缓慢滴加等物质的量的酸 HX ($X = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTSO}, \text{CF}_3\text{COO}$),滴加完后在 40 °C 下继续反应 6 h,然后旋转蒸发除水,75 °C 下真空干燥 3 h,得到无色透明微粘稠液体,收率为 95% ~ 98%。

2.3.2 1-甲基-3-丁磺酸咪唑阳离子型离子液体([SO₃H(CH₂)₄mim]X)的合成

称量 0.82 g (0.01 mol) *N*-甲基咪唑与 1.36 g (0.01 mol) 1,4-丁磺内酯于 25 mL 茄形瓶中,40 °C 下搅拌至完全固化,将得到白色固体用丙酮和乙醚反复洗涤后,在 60 °C 条件下真空干燥 3 h,得到中间产物(收率约为 72%),加入少量去离子水将之溶解,加入等物质的量的酸 HX ($X = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTSO}, \text{CF}_3\text{COO}$),在 80 °C 下回流反应 6 h 后,除水干燥,同 2.3.1,得到无色或淡黄色粘稠状液体,收率为 93% ~ 97%。

2.3.3 *N*-丁磺酸吡啶阳离子型离子液体([SO₃H(CH₂)₄Pyr]X)的合成

称量 0.79 g (0.01 mol) 吡啶与 1.36 g (0.01 mol) 1,4-丁磺内酯于 25 mL 茄形瓶中,反应至固化,得到中间产物(收率约为 60%),加入等物质的量的酸 HX ($X = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTSO}, \text{CF}_3\text{COO}$),继续反应,反应及后处理条件同 2.3.2,得到无色粘稠状液体,收率为 96% ~ 98%。

2.3.4 *N*-丁磺酸三乙胺阳离子型离子液体([Et₃N(CH₂)₄SO₃H]X)的合成

称量 1.01 g (0.01 mol) 三乙胺与 1.36 g (0.01 mol) 1,4-丁磺内酯于 25 mL 茄形瓶中,反应至固化,得到中间产物(收率约为 58%),加入等物质的量的酸 HX ($X = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTSO}, \text{CF}_3\text{COO}$),继续反应,反应及后处理条件同 2.3.2,得到无色粘稠状液体,收率为 94% ~ 97%。

2.3.5 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Bmim]BF₄)的合成

称量 0.82 g (0.01 mol) *N*-甲基咪唑,溶解于 10 mL 1,1,1-三氯乙烷中,滴加 1.51 g (0.011 mol) 溴代正丁烷,70 °C 回流 24 h,乙酸乙酯反复洗涤产物,在 60 °C 条件下真空干燥 3 h,得到 2.14 g 黄色粘稠状液体中间产物 [Bmim]Br, 收率 97.5%。2.14 g (0.0098 mol) [Bmim]Br 与 1.09 g (0.0098 mol) NaBF₄, 丙酮为溶

剂,室温磁力搅拌 24 h,得到白色固体沉淀,过滤,减压蒸出滤液中的丙酮,加入一定量的二氯甲烷,再抽滤去除析出的白色固体,减压蒸出滤液中二氯甲烷,40 °C 下真空干燥 3 h,得到 1.97 g 淡黄色粘稠状液体,收率为 89.5%。

2.3.6 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Emim]BF₄)的合成

[Emim]BF₄ 的合成方法类似 2.3.5 法。0.82 g (0.01 mol) *N*-甲基咪唑与 1.20 g (0.011 mol) 溴乙烷反应,得到 1.78 g 黄棕色粘稠状液体中间产物 [Emim]Br, 收率 93.0%。[Emim]Br 与等摩尔的 NaBF₄ 继续反应,得 1.58 g 淡黄色粘稠状液体,收率为 85.8%。

3 结果与讨论

3.1 HA 在 95% HNO₃ 体系中的硝解反应

3.1.1 离子液体的种类对 HA 硝解反应的影响

以离子液体用量为 HA 物质的量的 3%,硝酸与 HA 质量比为 12 : 1,考察不同的离子液体 [Hmim]X, [SO₃H(CH₂)₄mim]X, [SO₃H(CH₂)₄Pyr]X, [Et₃N(CH₂)₄SO₃H]X 等对 HA 硝解反应的影响 ($X = \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{pTSO}, \text{CF}_3\text{COO}$)。实验结果列于表 1。

表 1 离子液体的种类对 HA 硝解反应的影响¹⁾

Table 1 Effects of different ionic liquids on the nitrolysis of HA¹⁾

entry	ionic liquids	reaction time/min	<i>t</i> ²⁾ /min	RDX /g	yield ³⁾ /%	<i>M_p</i> /°C
1	none	40	15	1.32	60.7	204.3 ~ 204.5
2	[Hmim]pTSO	30	10	1.50	69.0	204.4 ~ 204.8
3	[Hmim]NO ₃	30	10	1.54	70.8	204.4 ~ 204.7
4	[Hmim]CF ₃ COO	30	20	1.46	67.2	204.7 ~ 205.6
5	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]NO ₃	20	8	1.41	64.9	204.5 ~ 204.8
6	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]pTSO	20	5	1.42	65.3	204.6 ~ 204.9
7	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]CF ₃ COO	20	5	1.45	66.6	204.4 ~ 204.8
8	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]NO ₃	20	5	1.52	69.9	204.5 ~ 204.7
9	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]pTSO	40	20	1.50	69.0	204.6 ~ 204.8
10	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]CF ₃ COO	40	10	1.51	69.5	204.5 ~ 204.7
11	[Et ₃ NH]HSO ₄	40	15	1.54	70.8	204.3 ~ 204.9
12	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]HSO ₄	40	20	1.53	70.4	204.1 ~ 205.0
13	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]NO ₃	40	20	1.50	69.0	204.4 ~ 204.8
14	[Hmim]pTSO	30	10	1.50	69.0	204.4 ~ 204.8

Note: 1) $m(\text{HA}) = 1.40 \text{ g}, m(95\% \text{HNO}_3) / m(\text{HA}) = 12 : 1,$

$n(\text{IL}) / n(\text{HA}) = 3\%,$ reaction temperature is at 0 °C;

2) discoloration time;

3) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%.$

从表 1 的数据来看,所用离子液体对 HA 的硝解反应都有一定的催化作用, $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 和 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ 的催化效果较好。 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$ 具有较强的酸性,有利于硝酰阳离子 NO_2^+ 的生成,对反应具有较好的酸催化活性。 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 和 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ 其阴离子均为无机酸根,从表 1 数据推测,该类离子液体的无机酸根离子影响其催化活性,这仍有待进一步研究。

3.1.2 离子液体的用量对 HA 硝解反应的影响

以离子液体 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 为例,在其用量为 HA 的物质的量的 0% ~ 7% 的范围内考察其的用量对 HA 硝解反应的影响,结果列于表 2。

表 2 离子液体的用量对 HA 硝解反应的影响¹⁾

Table 2 Effects of the dosage of ionic liquid on the nitrolysis of HA¹⁾

entry	IL/%	RDX/g	yield/% ²⁾	$M_p/^\circ\text{C}$
1	0	1.21	55.6	203.5 ~ 203.7
2	1	1.36	62.6	203.1 ~ 203.2
3	1.5	1.55	71.3	204.5 ~ 204.7
4	2	1.51	69.5	204.8 ~ 205.0
5	3	1.56	71.8	203.7 ~ 204.0
6	5	1.42	65.3	204.5 ~ 204.7
7	7	1.34	61.6	204.0 ~ 204.3

Note: 1) $m(\text{HA}) = 1.40 \text{ g}$, $m(95\% \text{HNO}_3)/m(\text{HA}) = 13 : 1$, reaction time was 90 min at 0°C ;

2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从表 2 可以看出,随着 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 用量的增加,HA 硝解产物 RDX 的收率先增加后减少,当 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 的用量摩尔分数为 HA 的 3% 时,RDX 的收率最高为 71.8%。硝解产物的收率先增加后减少,可能是因为离子液体给反应体系提供了离子氛围,且大多离子液体具有一定的吸水性,有利于 NO_2^+ 和 H_2NO_3^+ 的生成;随着离子液体用量的增加,其对硝酸的溶剂化效应增强,生成的硝酰阳离子 NO_2^+ 减少,因此硝解产物的收率减少。

3.1.3 离子液体催化下 HA 硝解反应的正交实验

综合前面所做的实验,选取 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ 三种离子液体,硝酸用量:硝酸与 HA 是质量比为 11 : 1、12 : 1、13 : 1 三个水平,离子液体的用量:IL 与 HA 的物质的量之比为 1.5%、3.0%、5.0% 三个水平,应用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验,考察离子液体的种类(A)、硝酸用量(B)、离子液体的用量(C)三个因素对 HA 硝解反应

收率的影响,影响因素的各水平中表 3 所示。

表 3 离子液体催化下 HA 硝解反应的正交实验研究¹⁾

Table 3 Orthogonal test of nitrolysis of HA catalyzed by ionic liquids¹⁾

entry	A IL	B $m(95\% \text{HNO}_3)/$ $m(\text{HA})$	C IL/%	RDX /g	yield /% ²⁾
1	$[\text{Hmim}]\text{NO}_3$	11 : 1	1.5	3.31	76.1
2	$[\text{Hmim}]\text{NO}_3$	12 : 1	3	3.24	74.5
3	$[\text{Hmim}]\text{NO}_3$	13 : 1	5	3.21	73.8
4	$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$	11 : 1	3	3.09	71.1
5	$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$	12 : 1	5	3.15	72.4
6	$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Pyr}]\text{NO}_3$	13 : 1	1.5	3.19	73.4
7	$[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$	11 : 1	5	3.22	74.0
8	$[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$	12 : 1	1.5	3.29	75.7
9	$[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$	13 : 1	3	3.18	73.1
K_{1j}	224.4	221.2	225.2		
K_{2j}	216.9	222.6	218.7		
K_{3j}	222.8	220.3	220.2		
$K_{1j/3}$	74.8	73.7	75.1		
$K_{2j/3}$	72.3	74.2	72.9		
$K_{3j/3}$	74.3	73.4	73.4		
R_j	2.5	0.8	2.2		

Note: 1) $m(\text{HA}) = 2.80 \text{ g}$, reaction time was 90 min at 0°C ;

2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从正交实验表可以看出, $R_1 > R_3 > R_2$, 即影响 HA 硝解反应的因素主次顺序为: 离子液体的种类 > 离子液体的用量 > 硝酸的用量。三个因素中较优水平为: $A_1 B_2 C_1$, 即离子液体 $[\text{Hmim}]\text{NO}_3$, 硝酸与 HA 的质量比为 12 : 1, IL 与 HA 物质的量之比为 1.5%。

3.1.4 较优水平条件下 HA 硝解反应

在上述正交实验所得出的较优水平条件下 ($A_1 B_2 C_1$), 进行平行实验, 并且与不加离子液体条件下的结果进行对比, 验证加入离子液体的最终效果, 见表 4。

表 4 较优水平下 HA 硝解反应平行及对比实验¹⁾

Table 4 Repeated and contrast experiments of the nitrolysis of HA under the optimized level¹⁾

entry	yield/% ²⁾	
	IL	none
1	75.9	68.5
2	75.7	67.6
3	76.1	68.5
4	76.1	67.8
5	75.7	68.5
average	75.9	68.3

Note: 1) $m(\text{HA}) = 2.80 \text{ g}$, $m(95\% \text{HNO}_3)/m(\text{HA}) = 12 : 1$, reaction time was 90 min at 0°C ;

2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从表4可以看出,在较优水平条件下RDX的收率为75.9%。如果不加离子液体,RDX的收率降为68.3%,这说明加入离子液体对HA硝解反应有显著的催化作用。在95% HNO₃体系下,其硝解剂可能是H₂NO₃⁺和少量的NO₂⁺,离子液体的加入给反应体系提供了离子氛围,从而提高了活性硝解剂的生成速率,加快了生成RDX的速率。

3.2 HA在N₂O₅/HNO₃体系中的硝解反应

3.2.1 离子液体的种类对HA硝解反应的影响

采用离子液体的用量为HA物质的量的5%, $m(\text{HNO}_3)/m(\text{HA})=9:1$, $m(\text{HA})/m(\text{N}_2\text{O}_5)=2:1$,考察了不同的离子液体[Bmim]BF₄,[Emim]BF₄,[Hmim]X,[SO₃H(CH₂)₄Mim]X,[SO₃H(CH₂)₄Pyr]X,[Et₃N(CH₂)₄SO₃H]X等对HA硝解反应的影响(X=NO₃,HSO₄,pTSO,CF₃COO)。实验结果列于表5。

表5 离子液体的种类对HA硝解反应的影响¹⁾

Table 5 Effects of different ionic liquids on the nitrolysis of HA¹⁾

entry	IL	RDX/g	yield/% ²⁾	M _p /°C
1	none	1.80	77.3	203.8~204.0
2	[Bmim]BF ₄	1.99	85.4	203.0~203.7
3	[Emim]BF ₄	1.92	82.4	203.8~204.1
4	[Et ₃ NH]HSO ₄	1.89	81.1	204.0~204.3
5	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]HSO ₄	1.97	84.6	203.5~204.2
6	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]NO ₃	1.94	83.3	203.6~203.8
7	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]CF ₃ COO	1.90	81.6	204.0~204.5
8	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ mim]pTSO	1.89	81.1	203.3~203.9
9	[Hmim]HSO ₄	1.97	84.6	203.5~204.2
10	[Hmim]NO ₃	1.96	84.1	203.2~203.8
11	[Hmim]CF ₃ COO	1.93	82.8	203.3~203.9
12	[Hmim]pTSO	1.90	81.6	203.2~203.8
13	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]HSO ₄	1.97	84.6	203.0~204.0
14	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]NO ₃	1.98	85.0	202.9~203.7
15	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]CF ₃ COO	1.91	82.0	203.8~204.1
16	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]pTSO	1.86	79.8	203.9~204.1
17	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]HSO ₄	1.95	83.7	203.5~203.9
18	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]NO ₃	1.92	82.4	203.4~203.7
19	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]CF ₃ COO	1.90	81.6	203.6~204.0
20	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]pTSO	1.88	80.7	203.2~203.9

Note: 1) $m(\text{HA})=1.5\text{ g}$, $m(\text{HNO}_3)/m(\text{HA})=9:1$,
 $m(\text{HA})/m(\text{N}_2\text{O}_5)=2:1$, $n(\text{IL})/n(\text{HA})=5\%$,
 reaction time was 60 min at 0 °C;
 2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从表5可见,以上几种离子液体对硝解HA合成RDX反应都有明显的催化活性,尤其是[Bmim]BF₄表现出最好的催化活性,其次[SO₃H(CH₂)₄mim]HSO₄,

[SO₃H(CH₂)₄Pyr]HSO₄也表现出较好的催化效果。[SO₃H(CH₂)₄mim]HSO₄和[SO₃H(CH₂)₄Pyr]HSO₄具有较强的酸性,有利于硝酰阳离子NO₂⁺的生成。[Bmim]BF₄对反应有着最好的催化活性,可能是因为它具有很好的溶解性,能提供一个较好的离子氛围,有利于硝解反应的进行。这方面的催化机理还有待进一步研究。

3.2.2 离子液体的用量对HA硝解反应的影响

以离子液体[Bmim]BF₄为例,考察离子液体的用量对硝解HA合成RDX反应的影响,[Bmim]BF₄的考察范围为0~10%,实验结果列于表6。

表6 离子液体的用量对HA硝解反应的影响¹⁾

Table 6 Effects of the dosage of ionic liquid on the nitrolysis of HA¹⁾

entry	IL/%	RDX/g	yield/% ²⁾	M _p /°C
1	0	1.80	77.3	203.1~203.7
2	1	1.90	81.6	203.3~203.6
3	2	1.93	82.8	202.8~203.4
4	3	1.95	83.7	203.2~203.4
5	5	1.99	85.4	202.6~203.5
6	7	1.99	85.4	203.2~203.8
7	10	2.01	86.3	202.6~203.6

Note: 1) $m(\text{HA})=1.5\text{ g}$, $m(\text{HNO}_3)/m(\text{HA})=9:1$,
 $m(\text{HA})/m(\text{N}_2\text{O}_5)=2:1$, reaction time was 60 min at 0 °C;
 2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从表6可看出,随着离子液体用量的增加,产物RDX的收率随之增加。离子液体用量摩尔分数从0到5%时,收率增加的幅度较大,达到5%以上,再增加催化剂用量,收率增加的幅度较小。可能是因为离子液体给反应体系提供了离子氛围,且具有一定的吸水性,有利于NO₂⁺和H₂NO₃⁺的生成;随着离子液体用量的增加,其对副反应的催化也在增强,可从熔程增大推断得知。从经济角度考虑,催化剂用量以5%为宜,此时,RDX的收率最高为85.4%。

3.2.3 离子液体催化下HA硝解反应的正交实验

综合所做实验,选取离子液体为[Hmim]HSO₄、[SO₃H(CH₂)₄Pyr]NO₃、[Bmim]BF₄三水平,N₂O₅的用量:0.5 g、0.75 g、1 g三个水平,硝酸用量:硝酸与HA质量比为8:1、9:1、10:1三个水平,离子液体的用量:IL与HA的物质的量之比为3%、5%、7%三个水平,应用L₉(3⁴)正交表进行试验,考察离子液体的种类(A)、硝酸用量(B)、N₂O₅用量(C)、离子液体的用量(D)四个因素对HA硝解反应收率的影响,影响因素的各水平见表7。

表 7 离子液体催化下 HA 硝解反应的正交实验研究¹⁾Table 7 Orthogonal test of nitrolysis of HA catalyzed by ionic liquids¹⁾

entry	A IL	B $m(\text{HNO}_3)/m(\text{HA})$	C $m(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{g}$	D IL/%	RDX /g	yield/ % ²⁾	$M_p/^\circ\text{C}$
1	[Hmim]HSO ₄	8 : 1	0.5	3	1.85	77.7	204.1 ~ 204.3
2	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]NO ₃	8 : 1	0.75	5	1.93	81.1	203.7 ~ 204.0
3	[Bmim]BF ₄	8 : 1	1	7	1.92	80.7	204.4 ~ 204.5
4	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]NO ₃	9 : 1	0.5	7	1.97	82.8	204.0 ~ 204.4
5	[Bmim]BF ₄	9 : 1	0.75	3	1.99	83.7	203.6 ~ 204.1
6	[Hmim]HSO ₄	9 : 1	1	5	1.97	82.8	204.1 ~ 204.3
7	[Bmim]BF ₄	10 : 1	0.5	5	1.90	79.8	203.5 ~ 203.8
8	[Hmim]HSO ₄	10 : 1	0.75	7	1.94	81.6	203.8 ~ 204.2
9	[SO ₃ H(CH ₂) ₄ Pyr]NO ₃	10 : 1	1	3	1.92	80.7	204.0 ~ 204.2
K_{1j}	242.1	239.5	240.3	242.1			
K_{2j}	244.6	249.3	246.4	243.7			
K_{3j}	244.2	242.1	244.2	245.1			
$K_{1j/3}$	80.7	79.8	80.1	80.7			
$K_{2j/3}$	81.5	83.1	82.1	81.2			
$K_{3j/3}$	81.4	80.7	81.4	81.7			
R_j	0.8	3.3	2.0	1.0			

Note: 1) $m(\text{HA}) = 1.5 \text{ g}$, reaction time was 60 min at 0 °C; 2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

从表 7 可以看出, $R_2 > R_3 > R_4 > R_1$, 即影响 HA 硝解反应的因素主次顺序为: 硝酸的用量 > N_2O_5 用量 > 离子液体的用量 > 离子液体的种类。表中较优水平为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_3$, 因离子液体的种类为次要因素, 且 [SO₃H(CH₂)₄Pyr]NO₃ 与 [Bmim]BF₄ 作用效果相近, 综合经济方面考虑, 确定较优水平为: 离子液体 [Bmim]BF₄, IL 与 HA 的物质的量之比为 5%, HNO₃ 与 HA 的质量比为 9 : 1, N_2O_5 与 HA 的质量比为 2 : 1。

3.2.4 较优水平条件下 HA 硝解反应

在上述正交实验所得出的较优水平 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_3$) 条件下, 进行平行实验, 并且与不加离子液体条件下的结果进行对比, 结果见表 8。

从表 8 可看出在较优水平条件下, 不加离子液体下 RDX 的收率为 77.6%, 加入与 HA 物质的量之比为 5% 的离子液体 [Bmim]BF₄ 后, RDX 的收率为 85.4%, 加入离子液体后 RDX 的收率有大幅度提高 (7.8%), 认为离子液体 [Bmim]BF₄ 对 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 HA 制备 RDX 的反应有显著催化作用。这可能是因为, 在硝解 HA 反应过程中, 硝解剂在前期很可能是 NO_2^+ , 随着反应的进行不断有水产生, NO_2^+ 将趋于消失, 此时起作用的活性硝化剂是 H_2NO_3^+ , 离子液体的存在为整个反应提供了离子氛围, 有利于硝解反应的进行, 增加目标产物 RDX 的收率。

表 8 较优水平下 HA 硝解反应平行及对对比实验¹⁾Table 8 Repeated and contrast experiments of the nitrolysis of HA under the best level¹⁾

entry	yield/% ²⁾	
	IL	none
1	85.3	78.1
2	84.5	77.7
3	85.8	78.1
4	85.3	76.8
5	86.2	77.3
average	85.4	77.6

Note: 1) $m(\text{HA}) = 1.5 \text{ g}$, reaction time was 60 min at 0 °C;

2) $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$.

4 结 论

(1) 在 95% HNO₃ 体系下, 实验结果表明, 离子液体 [Hmim]NO₃、[SO₃H(CH₂)₄Pyr]NO₃ 和 [Et₃NH]HSO₄ 对 HA 的硝解反应有显著的催化效果。离子液体的加入使反应加快, RDX 的收率较未加离子液体时显著提高。经正交实验研究后, [Hmim]NO₃ 表现了最好的催化效果, 最佳反应条件: 离子液体 [Hmim]NO₃ 与 HA 物质的量之比为 1.5%, HNO₃ 与 HA 的质量比为 12 : 1, 在 0 °C 下反应 90 min, RDX 的收率为 75.9%, HPLC 分析纯度为 99.8%, 产品熔点 204.0 ~ 204.3 °C。

(2) 在 N_2O_5/HNO_3 体系下, 实验结果表明, 离子液体 $[Hmim]HSO_4$ 、 $[SO_3H(CH_2)_4Pyr]NO_3$ 和 $[Bmim]BF_4$ 均有较好的催化效果, 但以 $[Bmim]BF_4$ 的催化效果最好。离子液体的加入使反应加快, RDX 的收率较未加离子液体时显著提高。最佳反应条件: 离子液体 $[Bmim]BF_4$ 与 HA 的物质的量之比为 5%, HNO_3 与 HA 的质量比为 9 : 1, HA 与 N_2O_5 的质量比为 2 : 1, 在 0 °C 下反应 60 min, RDX 的收率可达到 85.4%, HPLC 分析纯度为 99.9%, 产品熔点 203.9 ~ 204.3 °C。

参考文献:

- [1] Lancaster N L, Verónica Llopis-Mestre. Aromatic nitrations in ionic liquids: The importance of cation choice[J]. *Chem Commun*, 2003, 22: 2812–2813.
- [2] Earle M J, Katdare S P, Seddon K R. Paradigm Confirmed: The first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions[J]. *Organic Letters*, 2004, 6(5): 707–710.
- [3] Smith K, Liu S, El-Hiti G A. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(23): 8611–8615.
- [4] 程广斌, 钱德胜, 齐秀芳, 等. 己内酰胺对甲基苯磺酸离子液体中甲苯的选择性硝化反应[J]. *应用化学*, 2007, 24(11): 1255–1258.
- [5] CHENG Guang-bin, QIAN De-sheng, QI Xiu-fang, et al. Regioselective nitration of toluene in caprolactam-*p*-toluenesulfonate ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2007, 24(11): 1255–1258.
- [5] QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, et al. Nitration of toluene and chlorobenzene with HNO_3/Ac_2O catalyzed by caprolactam-based brönsted acidic ionic liquids[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2007, 4(3): 105–113.
- [6] QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, et al. Nitration of simple aromatics with NO_2 under air atmosphere in the presence of novel brönsted acidic ionic liquids[J]. *Synth Commun*, 2008, 38(4): 537–545.
- [7] CHENG Guang-bin, DUAN Xue-lei, QI Xiu-fang, et al. Nitration of aromatics compounds with NO_2 /air catalyzed by sulfonic acid-functionalized ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(2): 201–204.
- [8] ZHI Hui-zhen, LUO Jun, Lü Chun-xu, et al. An efficient method to synthesize HMX by nitrolysis of DPT with N_2O_5 and a novel ionic liquid[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(4): 379–382.
- [9] Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071–2083.
- [10] ZHAO Guo-ying, JIANG Tao, GAO Hai-xiang, et al. Mannich reaction using acidic ionic liquids as catalysts and solvents[J]. *Green Chemistry*, 2004, 6: 75–77.
- [11] 寇元. 功能化的新型离子液体[J]. *石油化工*, 2003, 32(增刊): 37–43.
- [12] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.
- [13] 舒银光. 黑索今[M]. 北京: 国防工业出版社, 1974: 4–5.
- [14] 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994.

Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Presence of Ionic Liquids

WANG Nai, SHI Yu, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu

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

Abstract: Direct nitrolysis of hexamethylenetetramine(HA) catalyzed by ionic liquids (ILs) was studied. The effects of dosage of IL and different ILs on the nitrolysis were investigated in the systems of 95% HNO_3 and N_2O_5/HNO_3 . In the system of 95% HNO_3 , $[Hmim]NO_3$ shows the best catalytic activity in all of ILs we screened. The optimal reaction condition is 1.5mol% IL loading, 12 : 1 of quality ratio of 95% HNO_3 to HA and 90 min of reaction time at $-5 \sim 0$ °C. RDX can be obtained in yield of 75.9% using IL as catalyst under optimized condition, while RDX can be generated in lower yield of 68.3% without adding IL. In the system of N_2O_5/HNO_3 , $[Bmim]BF_4$ shows the best catalytic activity. The optimal reaction conditions are 5mol% IL loading, 9 : 1 of mass ratio of 100% HNO_3 to HA, 2 : 1 of quality ratio of 100% HA to N_2O_5 and 60 min of reaction time at $-5 \sim 0$ °C. Under optimized conditions, 77.6% yield of RDX can be obtained without adding IL, while yield of RDX can be improved to 85.4% using IL as catalyst. It indicates that ILs have observably catalytic activity on the direct nitrolysis of HA.

Key words: organic chemistry; ionic liquid; hexamethylenetetramine; RDX; nitrolysis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.003