

文章编号: 1006-9941(2012)01-0005-04

3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷的硝解副产物及硝解机理

何志勇¹, 罗军¹, 吕春绪¹, 汪平¹, 徐容², 李金山²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了更好地指导 N_2O_5 硝解 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)制备奥克托今(HMX)的生产,研究了DPT在 N_2O_5/HNO_3 和 N_2O_5/CH_2Cl_2 两种体系中的硝解产物,采用柱层析从硝解产物中分离得到了两个副产物,并进行了结构表征,确证其为: N,N' -二羟甲基硝胺和 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷。 N_2O_5 硝解 DPT,当体系中溶解有硝酸铵时, N_2O_5 浓度低时主要起硝化作用反应生成 HMX, N_2O_5 浓度高时主要起酯化作用反应生成直链产物;当体系中没有硝酸铵(或硝酸铵不溶解)时, N_2O_5 主要起酯化作用也生成直链产物。

关键词: 有机化学; 五氧化二氮(N_2O_5); 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT); 奥克托今(HMX); 硝解

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.002

1 引言

3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)是制备高能炸药奥克托今(HMX)的关键性中间体^[1],虽然,硝解制备 HMX 的工艺研究已有不少报道^[2-7],但是产物 HMX 的总体收率不超过 60%。主要是因为该硝解过程复杂,副产物较多,目前,关于硝解副产物及其机理研究的文献报道较少,早期 McKay^[8]等研究发现,当 DPT 在硝酸-硝酸铵系统中反应时能生成一定量的 HMX,但如果其中的硝酸铵被酸酐(如 N_2O_5 或醋酐)取代,反应中酸酐将作为酯化试剂参与反应,产物以直链产物为主,没有环状产物 HMX 生成。我们在工艺研究中也发现^[9],随着 N_2O_5 用量的增加,HMX 收率增加,但当 N_2O_5 浓度达到一定程度,HMX 的收率又随之降低。目前,硝解 DPT 制备 HMX 已成为研究的热点,对其副产物进行分离和鉴定可以更好地分析其反应历程和机理,可以更好地指导硝解 DPT 制备 HMX 的生产。本实验主要针对 N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX 中的副产物进行了分离,得到了两个副产物,进行了结构表征,同时对其硝解机理进行了分析。

收稿日期: 2011-02-28; 修回日期: 2011-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: 10976014)

作者简介: 何志勇(1975-),男,博士,主要从事含能材料和绿色化学方面的研究。e-mail: zyh750810@163.com

通讯联系人: 吕春绪(1943-),男,教授,主要从事含能材料、药物中间体、表面活性剂和有机合成方面的研究。e-mail: lucx@mail.njust.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

HNO_3 、 P_2O_5 为化学纯,其它试剂为分析纯, N_2O_5 自制。

WRS-1B 数字熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司); MB154S 型红外光谱仪(加拿大 Boman 公司),KBr 压片; 300 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker-Daltonik 公司),内标为四甲基硅烷; Finnigan Trace TSQ 高分辨质谱仪(美国 ThermoElectron 公司); VARIO EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司)。

2.2 实验过程

2.2.1 DPT 的合成

在 0 °C 向三口烧瓶中加入 95% 的硝酸和 20% 的发烟硫酸,充分混合后,于 -5 °C 加入脲,保温反应 1 h,加入 37% 的甲醛溶液,控制温度低于 20 °C。然后升温至 40 °C 保温反应 30 min,反应结束加入 25% 氨水溶液进行中和,调节 pH 值为 6,于 20 °C 保温 40 min。过滤,水洗,干燥,得白色固体粉末(DPT)。

2.2.2 N_2O_5 硝解 DPT 副产物的分离

将一定浓度 N_2O_5/HNO_3 溶液(2 g N_2O_5 和 21.9 g HNO_3)倒入四口烧瓶中,强烈搅拌,用冷冻低温循环槽保持体系温度低于 0 °C,加入 1.85 g NH_4NO_3 ,待溶解后将 2 g DPT 分批加入上述体系中,控制温度 0 ~ 5 °C,加料时间 10 min,然后将反应混合物于 25 °C 反应 10 min。

将上述溶液倒入含有 33 g NaHCO_3 的冰水溶液中, 搅拌中和后, 用二氯甲烷 450 mL 分 3 次萃取, 合并有机层, 用 20 g 无水 Na_2SO_4 干燥, 于 40 °C 减压蒸馏除溶剂 (-0.095 MPa) 得到白色固体样品 0.875 g (样品 1)。以二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 柱层析分离出副产物。

3 结果与讨论

DPT 硝解过程中硝解产物复杂, 除了形成六元和八元环化合物外还有开环反应形成直链化合物, 许多产物结构相近, 同时有些产物不稳定, 没有紫外吸收, 这直接影响柱层析分离时洗脱剂比例的选择, 从而导致分离出来的物质纯度并没有预计的那么高。我们将分离所得的样品 1 用二氯甲烷溶解点板, 以 1 : 1 二氯甲烷和石油醚 (体积比) 为展开剂, 同时用原料 DPT 和最终产品 HMX 对照点板 (图 1), 样品 1 中至少有 5 种组分, 其中 HMX 在该展开剂中跑不动, 组分 E 是原料 DPT。以 1 : 2 的二氯甲烷和石油醚 (体积比) 为洗脱剂过硅胶柱分离得到了 3 种组分。采用元素分析、红外光谱、核磁共振、质谱等仪器对分离出来的物质进行了表征, 最后成功确定了其中组分 A 和组分 D 的结构, 即 N,N' -二羟甲基硝胺和 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷。

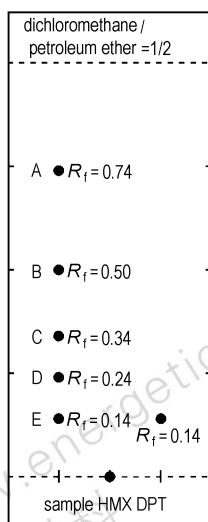


图 1 样品 1 的 TLC 图谱

Fig. 1 TLC of sample 1

3.1 结构表征

柱分离所得的组分 A 为浅黄色油状液体, 由于其

不稳定, 容易分解, ^1H NMR 图谱杂乱。从其 MS 图谱 (图 2) 可以清晰看到其碎片离子峰, 其 MS 碎片离子峰按图 3 的分解路径进行分解。FTIR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3368, 2978, 1662, 1540, 1282, 1035, 934。元素分析 (%), $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{14}$, 计算值 (实测值): C 19.68 (19.87), H 4.95 (4.73), N 22.95 (23.03)。可以确定组分 A 是 N,N' -二羟甲基硝胺。

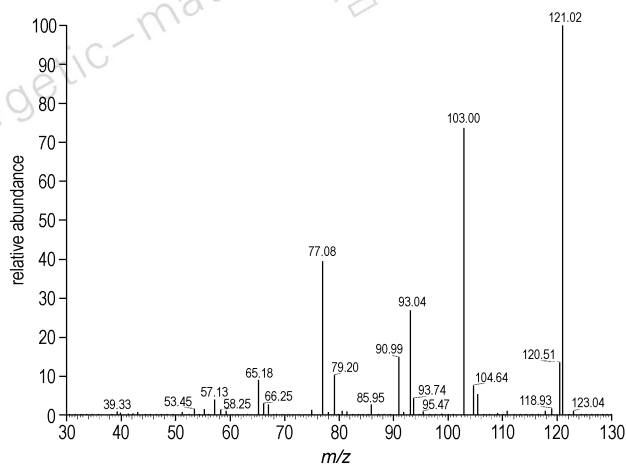


图 2 N,N' -二羟甲基硝胺的 MS 图谱

Fig. 2 Spectrum MS of N,N' -bis(hydroxymethyl) nitramide

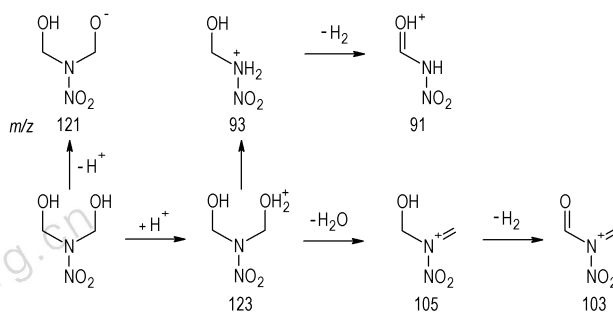
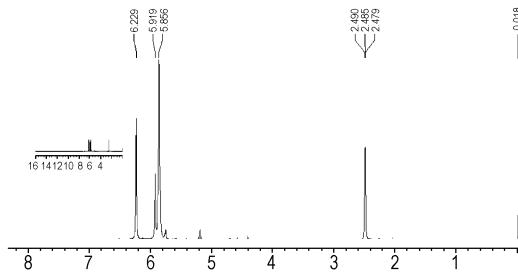


图 3 N,N' -二羟甲基硝胺的 MS 分解图

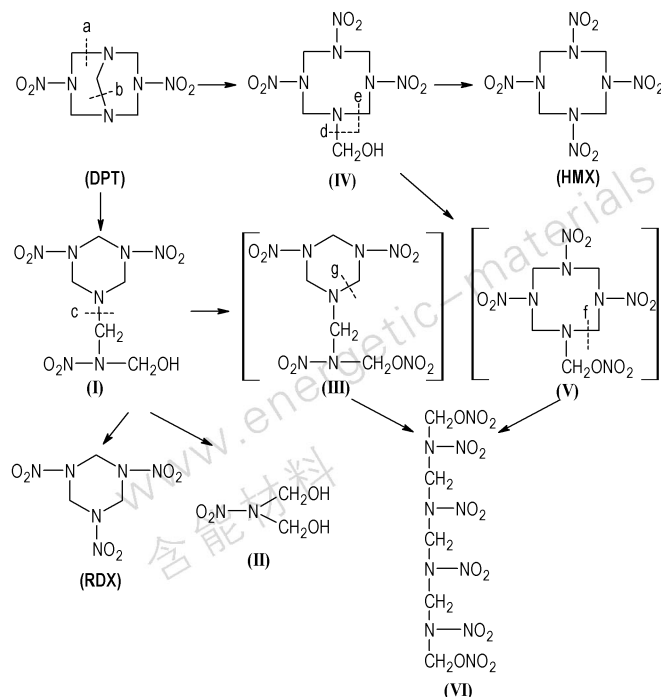
Fig. 3 MS decomposition of N,N' -bis(hydroxymethyl) nitramide

分离所得组分 D 的 ^1H NMR 化学位移 (见图 4) 与文献 [10] 报道的 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷的 HNMR 化学位移相同: $\delta = 6.29$, $\delta = 5.9$, $\delta = 5.9$; 组分 D 熔点: 201 ~ 202 °C (文献 [8] 报道熔点 202 ~ 203 °C); FTIR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3041, 1679, 1552, 1253, 935, 834。元素分析 (%), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_{14}$, 计算值 (实测值): C 13.83 (13.80), H 2.30 (2.43), N 32.26 (32.23)。可以确定组分 D 为 1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷。

图4 组分D的¹H NMR谱图Fig. 4 ¹H NMR spectrum of component D

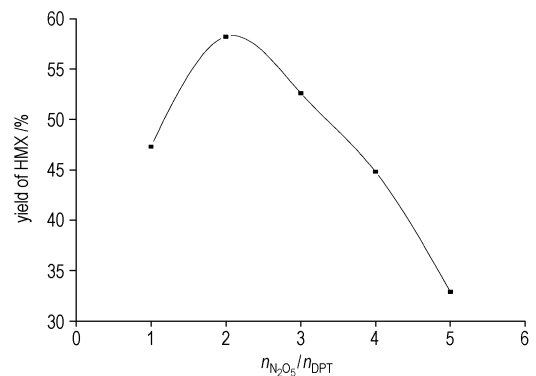
3.2 机理分析

乌洛托品硝解,反应体系具有高酸度和高活性时,容易形成六元环化合物;反之,体系的酸度和活性较低时,容易形成八元环化合物。同理,当按照2.2.2中方法硝解DPT, N_2O_5 浓度较高时,DPT反应断键在a处(Scheme 1)向六元环方向进行生成化合物I,硝酸铵的去羟基和抑制酯化的作用较弱,大部分化合物I被酯化形成化合物III开环生成1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷(化合物VI),同时,有少量I被硝化生成RDX和N,N'-二羟甲基硝胺(化合物II);当 N_2O_5 浓度较低时,DPT硝解反应断键在b处向八元环方向进行生成化合物IV,由于硝酸铵的去羟甲基和抑制酯化的作用较强,化合物IV主要被硝化生成HMX,同时少量化合物IV被酯化形成化合物V开环生成直链产物VI。



Scheme 1 Main nitrolysis mechanism of DPT

而 N_2O_5/CH_2Cl_2 体系中硝解DPT时,硝酸铵在该体系中不溶解,没有硝酸铵的抑制酯化的作用,没有HMX生成,产物通过柱分离得到了酯化产物VI。而当按2.2.2中的条件不添加硝酸铵用 N_2O_5 硝解DPT时,通过柱分离得到了直链产物VI,没有HMX生成,可能原因是没有了硝酸铵的去羟甲基和抑制酯化的作用,反应按酯化开环方式进行。图5是硝酸铵存在下, N_2O_5/HNO_3 体系中硝解DPT时,随着 N_2O_5 浓度的变化HMX收率变化情况,但HMX的收率始终偏低,说明该反应体系除了我们分析的反应历程外还有其它的反应,反应远比我们想象的复杂,需对其反应中的副产物进一步分离,进行深入的研究。

图5 N_2O_5 用量对HMX产率的影响Fig. 5 Effect of N_2O_5 dosage on the yield of HMX

4 结论

N_2O_5 硝解DPT时,当体系中溶解有硝酸铵, N_2O_5 浓度低时主要起硝化作用反应生成HMX, N_2O_5 浓度高时主要起酯化作用反应生成直链产物1,9-二硝酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷;当体系中没有硝酸铵(或不溶解)时, N_2O_5 主要起酯化作用生成直链产物。制备HMX时硝酸铵应溶解在反应体系中,反应温度也不宜太低,应注意调整 N_2O_5 的浓度,尽量降低反应剂的酯化能力。

参考文献:

- [1] 任特生. 硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994: 182-185.
- [2] 华东工程学院302教研室合成组. 奥克托今综合工艺研究技术讨论会报告[J]. 火炸药学报, 1979, 2: 12-15. Nanjing University of Science & Technology, Group 302. Octogen technical symposium on integrated technology report[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1979, 2: 12-15.
- [3] 华东工程学院302教研室合成组. 非醋酐法合成HMX-DPT硝解部分的初步研究[J]. 火炸药学报, 1979, 2: 57-64. Nanjing University of Science & Technology, Group 302. Synthe-

- sis of non-acetic anhydride nitrolysis part of HMX-DPT preliminary research [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1979, 2: 57-64.
- [4] 陈里, 陈浙闽, 陈新虎. 在硝酸-硝酸盐体系中 DPT 硝解反应的探索[J]. 火炸药学报, 1986(3): 1-5.
CHEN Li, CHEN Zhe-min, CHEN Xin-hu. The explore of nitrolysis of DPT by nitrate and nitric acid system[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1986(3): 1-5.
- [5] 奚美虹. 多磷酸法由 DPT 制备 HMX 研究[J]. 含能材料, 1996, 4(2): 57-61.
XI Mei-hong. Preparation HMX from DPT by multi-phosphoric acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(2): 57-61.
- [6] 李全良, 陈军, 王建龙. DPT 制备 HMX 工艺研究[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 509-510.
LI Quan-liang, CHEN Jun, WANG Jian-long. Synthesis craft of HMX from 1, 5-methylene-3, 7-dinitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 509-510.
- [7] ZHI Hui-zhen, LUO Jun, FENG Guang-an, et al. An efficient method to synthesize HMX by nitrolysis of DPT with N_2O_5 and a novel ionic liquid[J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20(4): 379-382.
- [8] McKay A F, Richmond H H, Wright G F. Nitrolysis of 1, 5-endo-methylene-3, 7-dinitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (DPT) [J]. *Canadian Journal of Research*, 1949, 27B: 462-468.
- [9] 何志勇, 罗军, 吕春旭, 等. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 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 & Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [10] Irvine J S, Robert K M, Frank H J, et al. Proton magnetic resonance data for some intermediates and products of nitrolysis of hexamethylenetetramine [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1973, 18(3): 335-337.
- [11] Castorina T C, Holohan F S, Graybush R J. C-14 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 1617-1623.

Mechanisms and By-products of Nitrolysis of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane

HE Zhi-yong¹, LUO Jun¹, Lü Chun-xu¹, WANG Ping¹, XU rong², LI Jin-shan²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The main product of nitrolysis of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane (DPT) in dinitrogen pentoxide/nitric acid/ammonium nitrate with lower dinitrogen pentoxide concentration is HMX. While with higher dinitrogen pentoxide concentration, some of straight-chain by-products of both 1,9-dinitroxy-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane and *N,N'*-bis(hydroxymethyl)nitramide were obtained and separated by column chromatography, and the structures were confirmed with infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (HNMR) and mass spectrometry (MS). Increasing dinitrogen pentoxide concentration leads to more by-products. Nitrolysis of DPT in dinitrogen pentoxide/nitric acid or dinitrogen pentoxide/methylene chloride afforded only straight-chain by-products.

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

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.002