

文章编号: 1006-9941(2012)04-0427-05

# 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷的硝解反应机理

何志勇<sup>1</sup>, 罗 军<sup>1</sup>, 吕春绪<sup>1</sup>, 汪 平<sup>1</sup>, 徐 容<sup>2</sup>, 李金山<sup>2</sup>

(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:** 为了更好地指导五氧化二氮( $N_2O_5$ )硝解1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT)制备奥克托今(HMX)的生产,研究了TAT在 $N_2O_5/HNO_3$ 体系中的硝解反应机理。采用柱层析从硝解产物中分离得到了两个副产物,并采用 $^1H$  NMR、IR以及元素分析进行了结构表征,确证其为1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂辛烷(DADN)和1-乙酰基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(SEX)。TAT先迅速硝解形成一硝基化合物,再快速硝化形成DADN,DADN中酰胺碱性降低,反应慢慢硝化形成SEX,SEX再以更慢的速度硝化形成HMX,其中 $k_2 > k_1, k_2 > k_3 > k_4$ 。

**关键词:** 有机化学; 五氧化氮( $N_2O_5$ ); 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT); 奥克托今(HMX); 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂辛烷(DADN); 1-乙酰基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(SEX); 硝解

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.010

## 1 引 言

1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)是目前实际应用中综合性能优越的高能炸药<sup>[1]</sup>,近年来其应用研究仍然是火炸药领域的一个热点。目前世界各国制造HMX的方法是在制备RDX的贝克曼法的基础上发展而来的。迄今为止,贝克曼法仍是世界上工业化生产HMX的基本方法。但是,由于其收率低、成本高、污染大等问题,严重制约了其今后的发展<sup>[2]</sup>,仍须进一步改进。

为了降低HMX的制造成本,研究者对制造HMX工艺的新途径进行了许多探索和研究<sup>[2-13]</sup>,其中TAT法较贝克曼法更有发展前途,其优点主要是:原料易得;醋酐用量减少;收率较高;制造经济,便于生产;制造过程中污染物减少;纯度高达99%。20世纪70年代以来,针对TAT法制备HMX的硝化剂问题进行了较详细的研究<sup>[14]</sup>,主要体系有:①  $HNO_3/H_2SO_4$ ; ②  $HNO_3/H_2SO_4$ ; ③  $HNO_3/SO_3$ -硝基甲

烷; ④ 硝酸盐/ $HNO_3$ ; ⑤  $HNO_3/CF_3SO_3H$ ; ⑥  $HNO_3/P_2O_5$ ; ⑦  $HNO_3/(CF_3CO)_2O$ ; ⑧  $N_2O_5$ /硝基甲烷; ⑨  $N_2O_5/HNO_3$ ; ⑩  $HNO_3$ /多聚磷酸。经初步试验,用前两种硝化体系硝化TAT未得到HMX;用③-⑧的硝化体系收率低、成本较高;最后两种收率较高,以 $N_2O_5/HNO_3$ 和 $HNO_3$ /多磷酸为硝化剂收率均大于80%。虽然对TAT的硝解工艺已有较多的专利和文献研究,但是对其硝解副产物和机理研究较少。因此,我们对 $N_2O_5/HNO_3$ 硝解TAT的副产物进行了柱分离,同时对其机理进行了分析。

## 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);高效液相色谱仪(Waters Alliance HPLC系统),C18柱,流动相乙腈和水(70:30),流速为 $0.7 mL \cdot min^{-1}$ ,波长230 nm;MB154S型红外光谱仪(加拿大Boman公司),KBr压片;500 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Thermo-Electron公司);VARIO EL III元素分析仪(德国Elementar公司)。

收稿日期: 2011-08-29; 修回日期: 2011-09-23

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10976014)

作者简介: 何志勇(1975-),男,博士研究生,主要从事含能材料和绿色合成化学方面的研究。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

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 TAT 的合成

将 14.0 g (0.1 mol) 乌洛托品 (HA) 和 6.2 g 醋酸铵 (0.081 mol) 加到盛有 7.0 mL 水的 50 mL 烧瓶中, 搅拌, 保持温度为 5 ~ 10 °C。然后于 60 min 内向上述浆液中加入 30.6 g 醋酸酐 (0.3 mol), 保持温度在 5 ~ 10 °C, 然后保温反应 30 min, 最后减压蒸馏除去大部分溶剂, 冷冻析晶, 过滤。晶体经沸腾丙酮重结晶, 得到的 3, 7-二乙酰基-1, 3, 5, 7-四氮杂双环 [3.3.1] 壬烷 (DAPT) 10.4 g, 产率 98.5%, 熔点为 190 ~ 192 °C。

将 200.0 mL 的冰醋酸与 58.0 g 的醋酸酐 (0.56 mol) 加入到 500 mL 的反应器中, 在搅拌下加入 31.0 g 的乙酸钠 (0.38 mol) 和 20.0 g 的 DAPT (0.094 mol), 保持反应温度为 5 ~ 10 °C。在 30 min 内滴加 15.0 g 乙酰氯 (0.19 mol), 在 5 ~ 10 °C 下反应 1 h 后, 加入 100.0 mL 水, 继续反应 80 min, 反应完之后用碳酸钠中和, 然后用 2.0 L 的二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥, 之后减压蒸馏, 得到的固体用丙酮重结晶, 得到的 1, 3, 5, 7-四乙酰基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (TAT) 为 22.3 g, 熔点 155 ~ 157 °C, 产率为 80%。

### 2.2.2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 硝解 TAT 制备 HMX 工艺及副产物的分离

#### 2.2.2.1 HMX 的制备

将一定浓度 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/HNO<sub>3</sub> 溶液 (2.3 g N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 21.9 g HNO<sub>3</sub>) 倒入四口烧瓶中, 剧烈搅拌, 保持体系温度 0 °C, 将 2.0 g TAT 分批加入上述体系中, 控制温度 0 ~ 5 °C, 加料结束升温到 50 °C 反应一段时间。向反应液中滴加几滴水后升温到 65 °C 氧化结晶 15 min, 再降温至 40 °C 加入 7.0 mL 的水, 搅拌, 过滤, 水洗得产品 HMX, 产率 90%。

#### 2.2.2.2 副产物的分离

将 2.2.2.1 中 50 °C 反应一段时间后的物料倒入含有 33.0 g NaHCO<sub>3</sub> 的冰水溶液中, 搅拌中和后, 用乙酸乙酯 450.0 mL 分 3 次萃取, 合并有机层, 用 20.0 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 于 40 °C 减压蒸除溶剂 (-0.095 MPa) 得到白色固体样品。以二氯甲烷和乙腈混合液为洗脱剂, 柱层析分离出副产物。

## 3 结果与讨论

TAT 硝解过程中硝解产物复杂, 除了形成一硝基取代、二硝基取代、三硝基取代和四硝基取代 (HMX)

化合物外, 二硝基取代还会有邻位和对位不同位置的取代, 同时还会有开环反应形成直链化合物。硝解反应中的很多中间体和副产物是不稳定的, 它们难以从反应体系中析出, 有些没有紫外吸收, 这直接影响柱层析分离时洗脱剂比例的选择以及分离的效果。最后, 通过柱分离获得了两个组分, 两组分的高效液相色谱 (HPLC) 谱图如图 1 所示。采用元素分析、红外光谱、核磁共振对两个组分进行了表征, 最后分别为 1-乙酰基-3, 5, 7-三硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (SEX) 和 1, 5-二乙酰基-3, 7-二硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (DADN)。没有分离到一硝基化合物 1, 3, 5-三乙酰基-7-硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷。

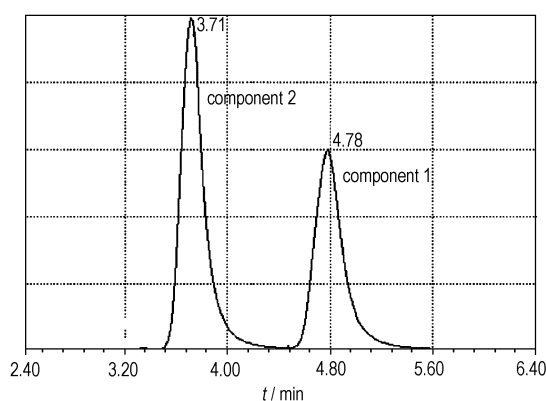


图 1 分离组分的 HPLC 谱图

Fig. 1 HPLC spectrum of by-products achieved

### 3.1 结构表征

柱分离所得的组分 1 为白色固体, 其 <sup>1</sup>H NMR 化学位移 (见图 2) 与文献 [15] 报道的 1-乙酰基-3, 5, 7-三硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (SEX) 的 <sup>1</sup>H NMR 的化学位移 ( $\delta = 5.98, \delta = 5.56, \delta = 2.24$ ) 相同, 其中 3.347 是水的化学位移, 2.505 是氘代 DMSO 的化学位移 (下同)。组分 1 熔点: 237 °C (文献 [14] 报道熔程: 237 ~ 237.5 °C)。FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (见图 3): 3033, 517, 1255, 937, 759。元素分析 (%), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>, 计算值 (实测值): C 24.57 (24.60), H 3.78 (3.73), N 33.44 (33.43)。可以确定组分 1 是 1-乙酰基-3, 5, 7-三硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (SEX)。

柱分离所得组分 2 的 <sup>1</sup>H NMR 化学位移 (见图 4) 与文献 [11] 报道的 1, 5-二乙酰基-3, 7-二硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷 (DADN) 的 <sup>1</sup>H NMR 化学位移 ( $\delta = 5.56, \delta = 2.3$ ) 相同。组分 2 熔点: 264 °C (文献 [11] 报道熔点: 265 °C)。FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (见

图 5): 3026, 1679, 1337, 1236, 944。元素分析 (%),  $C_8H_{14}N_6O_6$ , 计算值 (实测值): C 23.10 (23.18), H 4.86 (4.90), N 28.96 (28.93)。为了确认组分 2 为 DADN 而非其异构体 1,3-二乙酰基-5,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,同时按照文献[11]方法制得 DADN 标准品进行核磁检测,与组分 2 的图谱完全吻合,可以确定组分 2 为 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(DADN)。

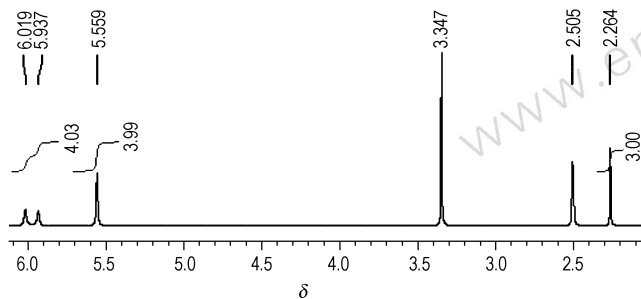


图 2 组分 1 的  $^1H$  NMR 谱图

Fig. 2  $^1H$  NMR spectra of component 1

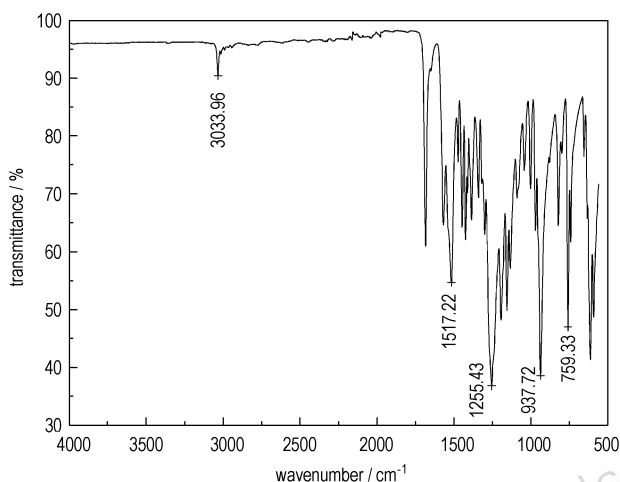


图 3 组分 1 的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of component 1

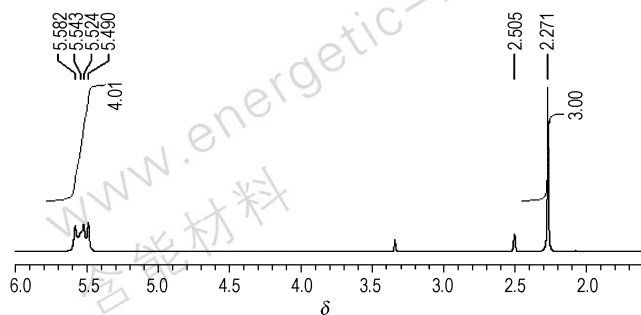


图 4 组分 2 的  $^1HNMR$  谱图

Fig. 4  $^1H$  NMR spectra of component 2

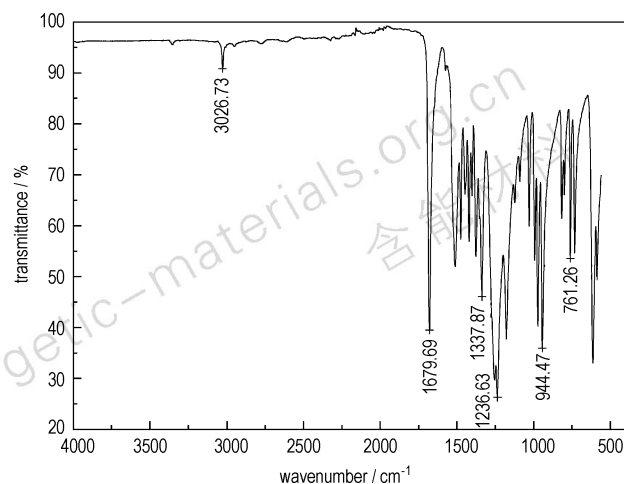


图 5 组分 2 的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of component 2

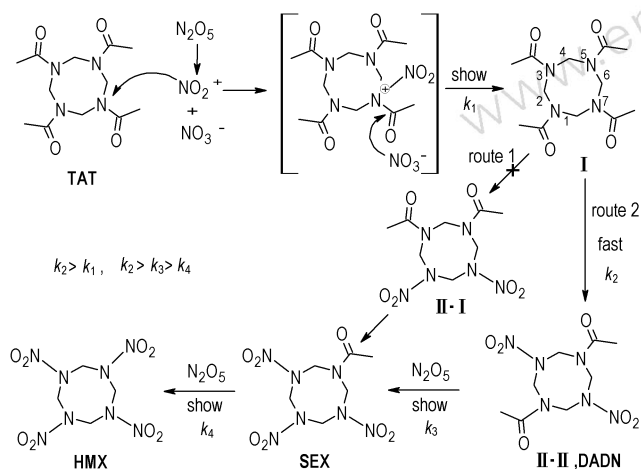
### 3.2 机理分析

传统硝化理论认为<sup>[16-17]</sup>胺(包括酰胺)的硝化条件取决于胺的碱性。胺的碱性越强,硝化所需要的酸的强度越低;胺的碱性越弱,硝化需要的酸的强度越高。通过酰胺制备炸药时需要在同一分子内硝化多个酰基,随着分子内硝基数目的增加,胺的碱性下降,需要酸性更强的酸。在很多情况下,最后一个酰基的硝解十分困难,不完全硝解的产物成为产品杂质的主要组成。在有些情况下,酰胺的硝解由于找不到酸性足够强的酸而得不到相应的硝胺。

TAT 的硝解就是一个例子,用硝酸直接硝解 TAT 得不到目标产物 HMX。当使用强硝化剂  $N_2O_5$  硝解 TAT 时反应顺利进行,但是随着八元环上硝基逐渐增多,八元环上氮的碱性逐渐降低,向八元环上引入硝基变得困难,所以反应中  $N_2O_5$  必须过量,同时反应时间不能太短。反应开始时(见 Scheme 1),硝酰阳离子进攻 TAT 上与乙酰基相连的 N 原子,乙酰基被取代后形成 1,3,5-三乙酰基-7-硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(化合物 I),化合物 I 进一步硝化,这时会有两种不同的产物出现,当硝酰阳离子进攻化合物 I 中 1 位或 5 位上的 N 原子时,形成化合物 II-I(路线 1);而当硝酰阳离子进攻化合物 I 中 3 位上的 N 原子时,形成化合物 II-II(DADN,路线 2)。这两条路线都有可能,相比较而言,按照路线 2 的方式进行的可能性更大些,由于硝酰阳离子进攻中间体 I 时,其中 1,5 位的 N 原子的位置相同,该位置上的 N 原子距离 7 位上的硝基较近,硝基是强的吸电子基团,其对 1,5 位上的 N 原子的影响较之对 3 位上的 N 原子的影响要大,1,5

位上氮原子上孤对电子云密度相应降低,而3位上的孤对电子云密度较高,3位上N原子有利于硝酰阳离子的亲电取代反应,所以,硝酰阳离子首先进攻化合物I中3位上的氮原子形成对称结构的DADN,产物更稳定。不管是形成化合物II-I还是化合物DADN,进一步硝化后形成化合物III(SEX),最后再硝化形成HMX。

实验中过柱分离得到的副产物只有DADN和SEX,而没有得到化合物II-I,进一步证实硝化反应是按照推测的路线2进行反应的。



Scheme 1 Main nitrolysis mechanism of TAT

在实验过程中还发现了一个有趣的现象,无论怎样调整反应条件(如缩短反应时间至5min或延长反应的时间至10h)分离反应副产物,始终没有分离得到副产物I。出现这种现象的原因可能是TAT非常对称,因此稳定性较高,第一步硝解反应不易进行,反应速率较慢,而一旦完成反应形成中间产物I,对称性被破坏,第二步硝化从碱性相对更大的N-NO<sub>2</sub>键对位的N原子开始,生成较稳定的对称性DADN,反应速率较第一步硝解反应更大,即反应速率常数 $k_2 > k_1$ ;而DADN中引入了两个硝基后酰胺的碱性变弱了,DADN硝化形成SEX的反应较慢,形成SEX后引入了三个硝基后氮原子的碱性变得更弱了,因此,SEX硝解形成HMX的速率更慢,即反应速率常数 $k_2 > k_3 > k_4$ ,所以整体硝化TAT制备HMX的时间较长。控制反应速率的是第三步和第四步硝化。第二步反应速率太快,所以反应中无法分离得到一硝基化合物I。

## 4 结论

(1) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>硝解TAT过程中通过柱分离得到了的

两个组分,通过红外、核磁、元素分析等检测手段确定两组分分别为1-乙酰基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷和1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷。

(2) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>硝解TAT制备HMX是一个选择性逐步降解的过程。反应分四步,TAT先迅速硝解形成一硝基化合物,再快速硝化形成DADN,DADN中酰胺碱性降低,反应慢慢硝化形成SEX,SEX再以更慢的速度硝化形成HMX,其中 $k_2 > k_1, k_2 > k_3 > k_4$ 。

## 参考文献:

- [1] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>硝解DPT制备HMX[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.
- [2] 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.
- [3] HE Zhi-yong, LUO Jun, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis of HMX via nitrolysis of DPT catalyzed by acidic ionic liquids[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(2): 83-91.
- [4] Siele V I, Warman M, Leccacorvi J, Hutchinson R W, et al. Alternative Procedures for Preparing HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1981, 6(3): 67-73.
- [5] Siele V I, Gilbert E E. Process for preparing 1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane; US 3939 148[P]. 1976.
- [6] Succasunna W L, Saddlebrook S N, FairLawn J A. Improved process of producing HMX in 100% yield and purity; US 5124493[P]. 1992.
- [7] 葛忠学, 李高明, 洪峰, 等. 绿色硝化技术合成HMX的小试工艺研究[J]. 火炸药学报, 2002(1): 45-47.
- [8] GE Zhong-xue, LI Gao-ming, HONG Feng, et al. Study on the Lab Synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the Nitrating Agent[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(1): 45-47.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 李全良. 奥克托今的合成工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.
- [12] LI Quan-liang. Study on the technology of synthesis of HMX[D]. Taiyuan: North University of China, 2007.
- [13] QIAN Hua, YE Zhi-wen, LU Chun-xu. Ultrasonically promoted nitrolysis of DAPT to HMX in ionic liquid[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15: 326-329.
- [14] 邱少君, 刘庆, 葛忠学, 等. DPT的硝化反应研究[C]//高性能含能材料合成机理研究论文集. 2008: 113-121.
- [15] QI Shao-jun, LIU Qing, GE Zhong-xue, et al. Nitration of DPT [C]// Study on the synthesis mechanism of high performance energetic materials. 2008: 113-121.
- [16] 钱华. 五氧化二氮在硝化反应中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [17] QIAN Hua. Research on the nitration by dinitrogen pentoxide[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [18] ZHI Hui-zhen, LUO Jun, ZHANG Qiang, 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): 379–381.
- [13] 钱华, 刘大斌, 吕春绪. 超声波促进 DAPT 一步法制备 HMX[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(6): 16–18.  
QIAN Hua, LIU Da-bin, Lü Chun-xu. Ultrasonically promoted one-step synthesis of HMX from DAPT[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 16–18.
- [14] 曹欣茂, 李福平. 奥克托今高性能炸药及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1993: 161–165.  
CAO Xin-mao, LI Fu-ping. HMX high explosive and its application[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1993, 175–187.
- [15] 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.
- [16] 周发歧. 炸药合成化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 256–257.  
ZHOU Fa-qi. Explosives synthesis chemical[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1984: 256–257.
- [17] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 3–5.  
Lü Chun-xu. Nitronium Theory[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2006: 3–5.

## Nitrolysis Mechanism of 1,3,5,7-Tetraacetyl-1,3,5,7-tetrazacyclooctane

HE Zhi-yong<sup>1</sup>, LUO Jun<sup>1</sup>, Lü Chun-xu<sup>1</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>, XU rong<sup>2</sup>, LI Jin-shan<sup>2</sup>

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

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to provide better guidance to the preparation of HMX by nitrolysis of 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (TAT), the nitrolysis mechanism was investigated. Two byproducts 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (DADN) and 1-acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (SEX) were obtained by flash column chromatography and were identified by <sup>1</sup>H NMR, FTIR and elementary analysis. The results reveal that TAT is nitrated in succession to form HMX, and the order of the reaction rate is  $k_2 > k_1$ ,  $k_2 > k_3 > k_4$ .

**Key words:** organic chemistry; dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ); 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (TAT); HMX; 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (DADN); 1-acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (SEX); nitrolysis

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.010



## 《含能材料》“研究快报”征稿启事

为了更好地报道含能材料领域的最新成果和进展,为本领域的研究者赢得在科学共同体中的学术优先权,《含能材料》编辑部鼓励广大研究者提供“研究快报”稿件。

研究快报应简要报道含能材料领域的前沿性、创新性研究成果。编辑部鼓励研究者发表新思想、新观点、新原理和新发现,支持报道阶段性的重要研究成果的简要情况。凡被本刊以快报形式刊登的研究成果,编辑部按照国际学术惯例,允许作者以完整的研究论文的形式发表在其他国内外刊物上。

研究快报的来稿要求与投本刊的研究论文基本一致。作者投稿时需要对文章的学术价值和创新性进行简要说明。来稿要求关键数据齐备,结论明确,背景、方法和过程的介绍从简。来稿需有中英文摘要、关键词、作者简介、基金项目等信息。全文篇幅在2页(约4000字)以内。

本刊对研究快报将即审即发,以提高时效性。对有基金支持的英文稿件择优录用。

《含能材料》编辑部