

文章编号: 1006-9941(2009)03-0369-05

## 同位素示踪法在 HMX 合成机理及降解产物 鉴定中应用的进展

李清霞, 王 鹏, 孟子晖, 孟文君, 娄忠良, 宋红燕  
(北京理工大学化工与环境学院应用化学系, 北京 100081)

**摘要:** 概述了同位素标记的奥克托今(HMX)及其前体化合物的合成方法,同位素示踪法在醋酐法、小分子法以及以乌洛托品为基的新法合成 HMX 合成反应机理研究中的应用,还介绍了使用同位素示踪法在生物降解过程中对降解产物的鉴定和定量作用。研究表明,在醋酐法制备 HMX 的过程中倾向于重组机理;然而在 TAT 法和 DADN 法制备 HMX 过程中更倾向于逐步降解机理。用标记的 HMX-<sup>14</sup>C 可以用于生物降解产物的准确定量和定性。

**关键词:** 分析化学; 环四亚甲基四硝胺(奥克托今,HMX); 同位素示踪法; 反应机理; 生物降解

中图分类号: TJ55; O62.61

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.028

### 1 引 言

环四亚甲基四硝胺(奥克托今,HMX)是国内外现用炸药中能量、爆轰性能、热稳定性兼优的单质炸药。各国竞相研究 HMX 的新生产工艺,以及对于传统工艺的优化和改进。同时也开展了反应机理的研究,HMX 合成机理的研究对 HMX 的生产工艺的改进具有重要的指导意义,而同位素示踪在 HMX 的合成反应机理研究中具有独特的作用。同时,用同位素示踪方法对 HMX 生物降解过程中降解产物的定量、定性研究更加方便、准确。本文对同位素示踪技术在 HMX 反应机理研究以及 HMX 生物降解过程中降解产物的定量、定性研究方法进行了详细介绍。

### 2 同位素示踪法在 HMX 合成机理研究中的应用

#### 2.1 在醋酐法合成 HMX 反应机理研究中的应用

目前,世界各国生产 HMX 的工业方法仍主要是醋酐法,经过多方改进,成本有所下降,但相对于黑索今(RDX)来说,其生产成本仍然很高,不利于 HMX 的广泛应用,为了能够从根本上提高产率,研究人员在用醋酐法合成 HMX 的反应机理上进行了相当深入的研究,其中同位素示踪法就是重要手段之一。在醋酐法合成 HMX,即 Bachmann<sup>[2-4]</sup>反应中,3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT,3,7-dinitro-1,3,5,7-Tet-

raazabicyclo [3.3.1]nonane)被认为是生成 HMX 的关键中间体,它的得率及生产成本直接影响着 HMX 制造的总得率及总成本。针对从乌洛托品(HA,Hexamine)出发,经由 DPT 制备 HMX 的反应历程有两种观点:一种是以 Wright<sup>[5-6]</sup>为代表,认为是通过 HA 的选择性逐步降解;另一种是以 Castorina<sup>[7-9]</sup>为代表,认为 HA 是先降解含 C—H 键的小分子碎片,经与硝酸、硝酸铵作用后,在一定的条件下重新结合而成为八元环硝胺。两种观点都有一定实验根据,但都还不能充分说明问题。

在对醋酐法工艺改进的过程中发现,如在反应过程中加入少量多聚甲醛,可使产物得率提高 10%,其作用表明甲醛有可能是其中间产物或中间体之一。1960 年 Castorina<sup>[7]</sup>对这种工艺进行了<sup>14</sup>C 示踪研究,其方法是用放射性同位素<sup>14</sup>C 标记 HA 或多聚甲醛,通过测定反应产物的放射性分布来研究反应的进程,即检测 HMX 等的实际比活性,与计算比活性进行比较。实验结果表明 HMX 的实际比活性与碳原子或亚甲基基团在 HA、多聚甲醛和 HMX 之间达到完全平衡时的计算比活性相同,即在反应过程中 HA 和 DPT 的亚甲基基团达到了完全平衡,DPT 和 HMX 的亚甲基基团也达到了完全平衡。这说明了 HA 和多聚甲醛都形成了一种同样的含亚甲基的分子碎片单体,它们所有的碳原子在化学上都是等效的。从而可以认为:当第一步反应时,HA 无选择地降解为小分子碎片,此碎片再结合而构成 DPT,当第二步反应时,DPT 也无选择地降解为小分子碎片,再结合而构成 HMX。上述实验只能证明 C 原子可以相互任意的交换,证明了反应历程有小分子碎片重新组合历程的可能性。

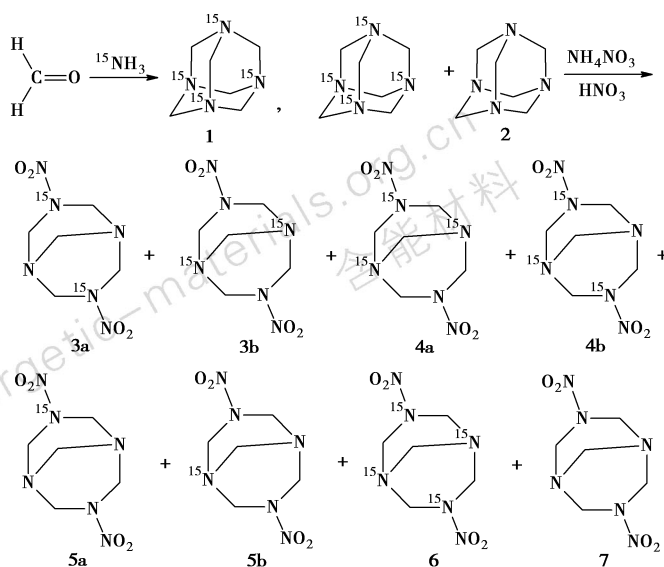
收稿日期: 2008-07-28; 修回日期: 2009-03-07

作者简介: 李清霞(1985-),女,在读研究生,主要从事含能材料的合成及机理研究。

通讯联系人: 孟子晖, e-mail: m\_zihui@yahoo.com

1965年Castorina<sup>[8-9]</sup>用<sup>15</sup>N示踪法,对该反应过程作了进一步的研究。用<sup>15</sup>N标记NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>中的氨基氮原子,用质谱分析检测反应产生的硝胺化合物氨基氮中的<sup>15</sup>N百分数,以此来研究由HA制备HMX过程中氨基氮的转移途径,并由此推断反应历程。实验表明,在第一阶段,HA和NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>中的氨基氮是完全交换的。在第二阶段,即当DPT形成后,再加入<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和HNO<sub>3</sub>,如果<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>与DPT的氨基氮也全部交换的话,则HMX中的<sup>15</sup>N应与按全部交换所计算的相一致,但实际上得到的HMX中的<sup>15</sup>N却只有计算的1/2,这意味在DPT形成之后,只有其中一半的氨基氮与<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>的氨基氮进行了交换。Castorina等人认为,在DPT中存在着两类氨基氮,即(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N和(-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>,只有前者的氨基氮与HA中的氨基氮相同,所以能和HA一样与<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>进行氨基氮交换;后者由于N-NO<sub>2</sub>键在DPT中是最强的,它在分子中稳定性好,故连接硝基的氨基氮不能进行交换,所以DPT中只有一半的氨基氮能够进行交换。上述实验证明了由乌洛托品(HA, Hexamine)生成DPT的过程中HA中的N原子与小分子(如:硝酸、硝酸铵)中的氨基N原子可以相互任意交换,进一步证明了反应历程有小分子碎片重新组合历程的可能性。

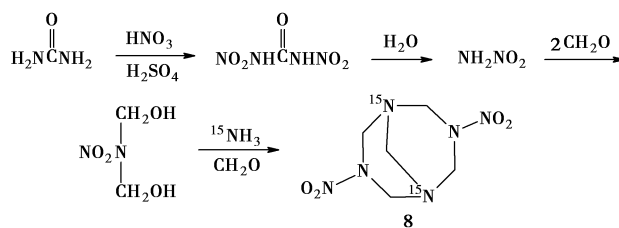
Castorina的两组实验都表明了HA中的C原子或N原子都能与额外加入的小分子的C原子或N原子相互任意交换,但为了进一步证明小分子碎片重新组合历程的可能性,还应该考虑到HA分子之间的C原子或N原子是否可以相互任意交换。1988年Crampton<sup>[10]</sup>再次用<sup>15</sup>N示踪法研究了HA硝解为DPT的反应历程。HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub>(1)是以<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>为起始原料合成的,再由纯的HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub>(1)和HA-<sup>14</sup>N<sub>4</sub>(2)以不同比例混合在一起的混合物做为原料进行硝解,反应方程式见Scheme 1。通过质谱数据得出各同位素产物之间的比例,表明在HA硝解为DPT的反应过程中,大部分产物中发生了同位素混合的现象,即大部分产物是DPT-<sup>15</sup>N<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub>(3a, 3b)、DPT-<sup>15</sup>N<sub>3</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub>(4a, 4b)和DPT-<sup>15</sup>N<sub>1</sub><sup>14</sup>N<sub>3</sub>(5a, 5b),小部分产物是DPT-<sup>15</sup>N<sub>4</sub>(6)和DPT-<sup>14</sup>N<sub>4</sub>(7),这表明了在该过程中有大量的亚甲基桥键发生了断裂,而不是选择性地断裂某一个桥键,同时还出现了氨基氮碎片。通过该实验证明了HA分子之间的N原子是可以相互任意交换,再一次证明了反应历程有小分子碎片重新组合历程的可能性。



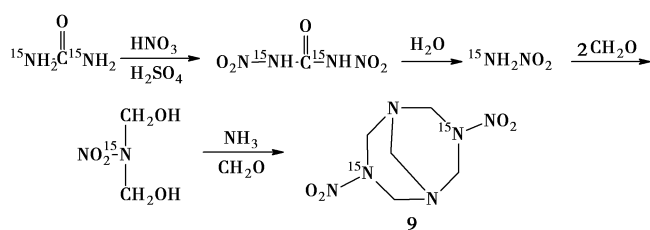
Scheme 1

## 2.2 在小分子法合成HMX反应机理研究中的应用

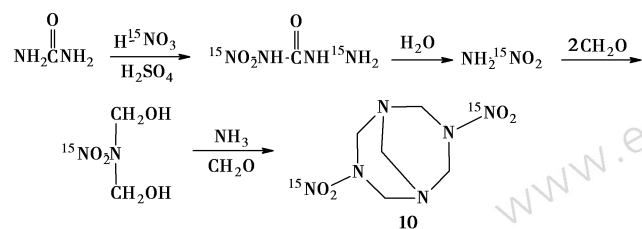
随着小分子法合成DPT的技术日渐成熟,HMX的生产成本有望大幅度的降低,因而该法也正受到越来越多的重视。张跃军等人<sup>[11-12]</sup>报道了通过小分子合成法在DPT分子内三亚甲基氨基氮、硝基胺基氮和硝基氮三种不同的氮原子上进行<sup>15</sup>N示踪的方法。三亚甲基氨基氮原子<sup>15</sup>N标记的DPT(8)的合成路径是:由脲经硝磺混酸硝化制得的硝基脲,在甲醛水溶液中水解、缩合,制得N,N-二羟甲基硝胺水溶液,在该溶液中滴加<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>得到<sup>15</sup>N标记的DPT,反应方程式见Scheme 2。与硝基相连的氮原子用<sup>15</sup>N标记的DPT(9)是用<sup>15</sup>N标记的脲作原料制得硝基脲,其它步骤同上,反应方程式见Scheme 3。硝基氮原子用<sup>15</sup>N标记的DPT是用<sup>15</sup>N标记的硝酸滴加到脲的硫酸溶液中,制得<sup>15</sup>N标记的硝基脲(10),其它步骤同上,反应方程式见Scheme 4。对应位置的<sup>15</sup>N标记成功,方便了小分子缩合生成DPT以及DPT硝化生成HMX的反应机理的研究。



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

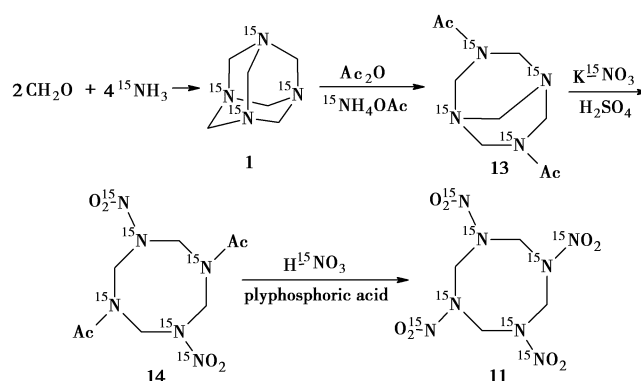
### 2.3 在以乌洛托品为基的新法合成 HMX 反应机理研究中的应用

20 世纪 70 年代以来,美国 HMX 新法合成的研究极为活跃,主要包括三种: DADN 法、TAT 法及 DANNO 法。其中前两种方法有望工业化生产,解决醋酐法不能解决的问题,因此研究其反应历程是非常有意义的。

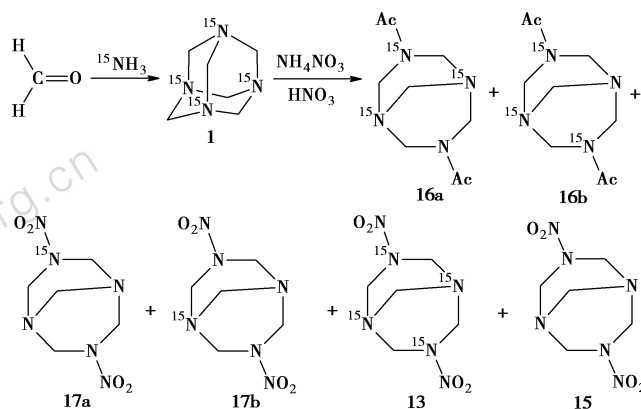
1974 年, Siele<sup>[13]</sup> 发现了合成 DAPT 非常有效的方法,粗产率达 119%,精制后产率可达 100%。随后又在此基础上发展起来了合成 HMX 的 DADN 法、TAT 法、DANNO 法。其中 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷 (DADN, 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane) 法最有发展前途。1981 年 Coburn 等通过 DADN 法<sup>[14-15]</sup> 合成了高纯度的 HMX-<sup>15</sup>N<sub>8</sub> (11) 和 HMX-d<sub>8</sub>, 反应方程式见 Scheme 5。合成 HMX-<sup>15</sup>N<sub>8</sub> (11) 时,通过甲醛和 <sup>15</sup>N 标记的氨缩合制备 HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (1), 在醋酸铵-<sup>15</sup>N 的存在下用醋酸酐酰化 HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (1) 得到 DAPT(3,7-二乙酰基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷, 3,7-diacetyl-1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonane)-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (13), 接着用硝化剂 K<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 得到 DADN-<sup>15</sup>N<sub>6</sub> (14), 最后在加热的条件下,用 H<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>-多磷酸硝化体系硝化 DADN-<sup>15</sup>N<sub>6</sub> (14) 就转化为 HMX-<sup>15</sup>N<sub>8</sub> (11); 只有环上氮原子用 <sup>15</sup>N 标记的 HMX-<sup>15</sup>N<sub>4</sub>, 可以在相同的条件下通过用未标记的硝化剂与 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (13) 反应得到。HMX-d<sub>8</sub> 的合成开始于 CD<sub>2</sub>O 与氨水缩合制备 HA-d<sub>12</sub>, 在酰化和硝化的过程中使用未标记的反应试剂,无 H 和 D 的交换发生。

1987 年 Cooney<sup>[16]</sup> 用 <sup>15</sup>N 示踪法详细研究了 HA 酰解为 DAPT, 并进一步酰解为 1,3,5,7-四乙酰基-1,

3,5,7-四氮杂环辛烷 (TAT, 1,3,5,7-tetraacetyloctahydro-1,3,5,7-tetrazocine, also as known as 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctane) 的反应机理。以 <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> 为起始原料分别合成 HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (1) 与 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (13), 两步酰解反应均是由纯的 [<sup>15</sup>N<sub>4</sub>] 和 [<sup>14</sup>N<sub>4</sub>] 化合物以不同比例混合在一起的混合物进行酰解。结果显示,在 HA-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (1) 酰解为 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (13) 的反应过程中,有小部分产物中发生了同位素混合的现象,即大部分产物是 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>4</sub> (13) 和 DAPT-<sup>14</sup>N<sub>4</sub> (15), 小部分产物是 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>3</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub> (16a, 16b) 和 DAPT-<sup>15</sup>N<sub>1</sub><sup>14</sup>N<sub>3</sub> (17a, 17b) 见 Scheme 6。



Scheme 5



Scheme 6

这表明了该酰解过程中只有小部分的桥键发生了断裂,而不是像 HA 硝解为 DPT 的过程中大部分的桥键发生了断裂;在 DAPT 酰解为 TAT 的反应过程中只有极少部分的产物发生了同位素混合,表明在该过程中绝大部分的亚甲基桥键是选择性的断裂。1988 年 Crampton<sup>[10]</sup> 在 Cooney 的基础上仍用同样的方法继续研究了 DAPT 硝解为 DADN 的反应机理。结果显示,在该反应过程中,产物中未出现同位素混合的现象,表明硝解过程仍是选择性的断裂,同时也表明了 DAPT

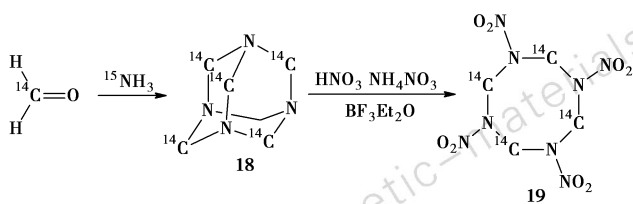
的环状结构在反应过程中是非常稳固的。

综上所述,以 HA 为基的新法合成 HMX 的机理更倾向于逐步降解机理。上述机理研究实验虽然不能明确提出反应的具体过程,但却为机理的研究指明了方向,对于改进制备工艺,探寻新的合成方法都有重大的意义。

## 2.4 同位素示踪法在 HMX 生物降解产物鉴定研究中的应用

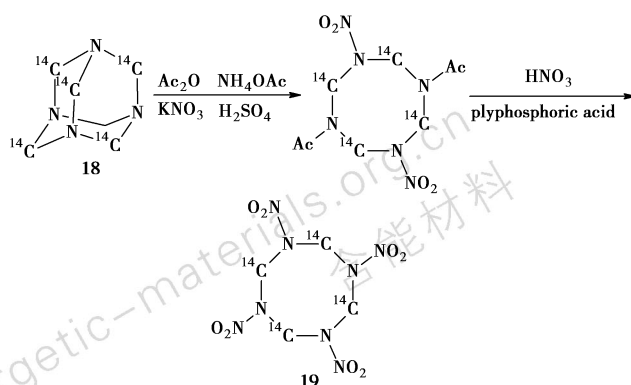
生物降解主要是指通过微生物的作用使 HMX 等含能污染物矿物化或生物分解。为了研究微生物对含能污染物如 HMX、RDX 的降解能力以及降解产物的定量、定性研究,人们常先通过合成<sup>14</sup>C 标记的含能化合物如 HMX-<sup>14</sup>C(19),接着用标记后的含能化合物进行微生物实验,然后监测分解过程中放出的<sup>14</sup>CO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>。但准确定量、定性的前提是合成高纯度的 HMX-<sup>14</sup>C。

1960 年 Castorina<sup>[7]</sup> 等人用<sup>14</sup>C 示踪成功合成了 HMX-<sup>14</sup>C,但是放射化学纯度不高,且含有大量的 RDX,这对于 HMX 生物分解产物的定量测定作用不大。1998 年 Huang Chi-Yu 等<sup>[18]</sup> 成功合成了放射化学纯度很高的 HMX-<sup>14</sup>C。首先由 CH<sub>2</sub>O-<sup>14</sup>C 与氨水合成 HA-<sup>14</sup>C(18),产率为 77%;然后在 BF<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O 的催化下直接硝化 HA-<sup>14</sup>C 合成 HMX-<sup>14</sup>C,产率为 40%,反应方程式见 Scheme 7。其比活性为 0.24 mCi/mmol,总计 58 μCi。通过 HPLC 闪烁记录测量放射性强度法测得示踪产物的放射化学纯度为 95%,通过 HPLC-UV 法在 232 nm 处测得其纯度为 98%。尽管该法获得的纯度较高,但产率仍然较低。



Scheme 7

1999 年 Ampleman 等人<sup>[19]</sup> 通过 DADN 法成功的合成了产率和放射化学纯度更高的 HMX-<sup>14</sup>C,反应方程式见 Scheme 8。HMX-<sup>14</sup>C(19)样品的总比活性高达 675 μCi,其总产率也高达 79%。总的来说,该法合成的 HMX-<sup>14</sup>C(19)纯度和产率都是目前最高的,因此 DADN 法是合成 HMX-<sup>14</sup>C(19)最优的途径。这足以保证对于生物降解产物的准确定量和定性,为生物降解技术的发展提供了有力的保障。



Scheme 8

## 3 结束语

研究表明,在通过醋酐法制备 HMX 的过程中,产物中的氮原子和氢原子都发生了大部分的同位素混合现象,即 HA 中的氮原子以及亚甲基发生交换作用,说明在反应过程中,大分子先是降解为许多碎片小分子,然后碎片小分子进行了重新组合;然而,在通过 TAT 法和 DADN 法制备 HMX 过程中,只有小部分产物发生了同位素混合现象,或者根本不发生同位素交换,即 HA 中的氮原子以及亚甲基基本不发生交换作用,说明该反应过程更倾向于逐步降解机理。作者认为,在合成 HMX 的各种方法中也不排除小分子重组机理和逐步降解机理共存的可能性。

可以看出,同位素示踪法在 HMX 合成机理的研究中有独特的优点,这种方法也可以应用于其它单质炸药的合成机理研究,南京理工大学的方志杰教授<sup>[20-23]</sup> 通过<sup>15</sup>N 示踪法研究了 HA 硝解为 RDX 的反应历程,也取得了显著的成果。这些研究成果对 HMX、RDX 的生产工艺的改进具有重要的指导意义。同时放射化学纯度很高的 HMX-<sup>14</sup>C 的成功合成将为生物降解产物的定量和定性研究奠定良好的基础。

## 参考文献:

- [1] Lachance B, Robidoux P Y, Hawari J, et al. Cytotoxic and genotoxic effects of energetic compounds on bacterial and mammalian cells in vitro[J]. *Mutation Research, Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 1999, 444(1): 25-39.
- [2] Bachmann W E, Sheehan J C. A new method of preparing the high explosive RDX[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71:1842-1845.
- [3] Bachmann W E, Enner E L. 1-Acetoxyethyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyclo. octane and its reactions. Significance in the nitrolysis of hexamethylenetetramine and related compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73: 2773-2775.

- [4] Bachmann W E, Jenner E L, Scott L B. Structure determination and synthesis of 1-acetamido-methylhexamine nitrate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73: 2775 - 2777.
- [5] McKay A F, Richmonds H H, Wright G F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine. II. Nitrolysis of 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DPT) [J]. *Can J Research*, 1949, 27B: 462 - 468.
- [6] Aristoff E, Graham J A, Meen R H, et al. Nitrolysis of hexamethylenetetramine (VI) Recombination of fragments during hexamethylenetetramine nitrolysis in acetic anhydride[J]. *Can J Research*, 1949, 27(B): 520 - 44.
- [7] Castorina T C, Holohan F S, Graybush R J. Carbon-14 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1960, 82: 1617 - 1623.
- [8] Castorina T C, Autera J R. Nitrogen-15 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1965, 4(3): 170 - 176.
- [9] Castorina T C, Autera J R. Amino-nitrogen-15 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine. AD 601786 ;1964 .
- [10] Crampton M R, Jones M, Scranage J K. Nitrogen-15 studies of the mechanisms of nitration of hexamethylenetetramine and 3,7-diacetyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane[J]. *Tetrahedron*, 1988, 44(6): 1679 - 1684.
- [11] ZHANG Yue-jun, WEN Jing-quan. Nitrogen-15 NMR study on the mechanism of formation of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyclohexanone [J]. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 1993, 14(1): 50 - 53.
- [12] ZHANG Yue-jun. Synthesis, characteristics, and application of DPT with <sup>15</sup>N labeled atoms[J]. *Huozhayao Xuebao*, 1998, 21(1): 6 - 9.
- [13] Siele V I, Warman M, Gilbert E E. Preparation of 3,7-diacetyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonanes[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1974, 11(2): 237 - 239.
- [14] Coburn M D, Ott D G. A convenient synthesis of nitrogen-15- and deuterium-labeled octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) [J]. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 1981, 18(10): 1423 - 1427.
- [15] Siele V I. Alternative processes for HMX manufacture [R]. AD-A083793;1979.
- [16] Cooney A P, Crampton M R, Jones M. Nitrogen-15 studies of the mechanisms of acetolyses of hexamethylenetetramine and 3,7-diacetyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane (DAPT) [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1987, 4(4): 1163 - 1167.
- [17] Mark E, Schaefer C E, Lowey J M. Degradation of explosives-related compounds using nickel catalysts [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 419 - 27.
- [18] Huang C Y, Mah R A, Hee S S. Synthesis of <sup>14</sup>C-labeled octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) [J]. *Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals*, 1998, 41(5): 377 - 385.
- [19] Ampleman G, Marois A, Thiboutot S. Synthesis of <sup>14</sup>C-labelled octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) for use in microcosm experiments [J]. *Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals*, 1999, 42(13): 1251 - 1264.
- [20] FANG Zhi-jie, CHEN Li, WANG Shao-fang, et al. Study on the nitrolysis of hexamethylenetetramine by NMR spectrometry [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 2: 83 - 86.
- [21] FANG Zhi-jie, CHEN Li, WANG Shao-fang, et al. Study on the nitrolysis of hexamethylenetetramine by NMR spectrometry. Part 2. Some new evidence of the intermediate of HOCH<sub>2</sub>NHNO<sub>2</sub> as a possible precursor to RDX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(2): 78 - 80.
- [22] FANG Zhi-jie, CHEN Ju, LI Fu-ping. Study on the nitrolysis of hexamethylenetetramine by NMR spectrometry. Part 3. The NMR spectral data of some products and intermediates from the nitrolysis of HA [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(6): 314 - 316.
- [23] FANG Zhi-jie, WANG Shao-fang, LI Fu-ping. Study on the nitrolysis of hexamethylenetetramine by NMR-spectrometry, part IV: a novel mechanism of the formation of RDX from HA [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(6): 317 - 319.

## Review on Application of Isotope Tracing Technique in the Investigation of Synthetic Mechanism and Biodegradation of HMX

LI Qing-xia, WANG Peng, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, LOU Zhong-liang, SONG Hong-yan

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The synthesis of isotope labeled cyclotetramethylenetetramine (HMX) and its precursor, and the application of isotope tracing technique in the synthesis of HMX by acetic anhydride method and non-acetic anhydride method were summarized. The application of isotope tracing technology in the biodegradation process of energetic contaminants were also introduced. The study shows that HMX prepared from the acetic anhydride method tends to restructuring mechanism; HMX prepared from the TAT and DADN method is more inclined to the step-by-step degradation mechanism. HMX-<sup>14</sup>C can be used for the quantitative and qualitative analysis of biological degradation products accurately.

**Key words:** analytical chemistry; cyclotetramethylenetetramine (HMX); isotope tracing technology; reaction mechanism; biodegradation