

文章编号:1006-9941(2009)05-0541-03

HMX 与 DMF 的络合行为

田宏远, 张 皋, 王民昌, 李晓宇, 王 明

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:用傅立叶红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (^1H NMR)、X 射线衍射光谱 (XRD) 研究了奥克托今 (HMX) 与二甲基甲酰胺 (DMF) 的络合行为。结果表明, HMX 与 DMF 形成 1:1 的络合物 (HMX(DMF)), 络合发生在 DMF 的羰基与 HMX 的 $-\text{CH}_2$ 基团间, 形成了与 HMX 晶型不同的新物相。

关键词:分析化学; 奥克托今 (HMX); 二甲基甲酰胺 (DMF); 络合

中图分类号:TJ55; O65; TQ564

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.011

1 引 言

奥克托今 (HMX) 是当前使用的军用炸药中能量较高、爆轰性能和热安全性能均优的炸药, 已被广泛用作核武器和反坦克导弹的战斗部装药^[1-2]。然而, HMX 用于低易损推进剂配方中往往会导致推进剂燃速下降, 这可能与 HMX 的晶形转变、相变以及分解吸热有关^[3], 有人提出通过化学力使硝酸炸药形成均一体系的络合物可解决这些问题^[4-5]; 另外, HMX 是一种多晶型化合物, 常见的有 α 、 β 型, 制备 HMX 时有副产物 RDX 生成, 在晶型转化时必须考虑溶剂的选择问题。迄今已发现, HMX 能与多种有机物分子形成一百多种分子间络合物^[6], 其中 HMX 与二甲基甲酰胺 (DMF) 的络合应用最为广泛。HMX 可与 DMF 形成络合物的特性已作为合成工艺中分离 RDX 和 HMX 的方法, 并作为化学分析中测定 HMX 含量的方法。

堵祖岳^[7]使用光学放大镜研究了 HMX 与 DMF 形成的络合物外形为六方形的晶体, 认为 HMX 与 DMF 形成的络合物有 α 、 β 两种晶型。近年来, 关于 HMX 的研究多集中在 HMX 的制备、重结晶及其粒度对比对推进剂的性能影响等方面^[8-10], 未见其络合物微观晶体结构表征方面的报道。因此本研究工作使用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振分析 (NMR)、X 射线衍射光谱 (XRD) 等方法研究了 HMX 与 DMF 形成络合物的化学结构。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂: 纯度标准物质 HMX (β 型, 纯度: 99.68%)。西安近代化学研究所精制并定值; 二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯。

仪器: NEXUS 870 型 FTIR 仪 (美国 Nicolet 公司), 测试条件: 4000 ~ 400 cm^{-1} 测定范围, 32 次扫描, 4 cm^{-1} 分辨率, 制样方式溴化钾压片。

Bruker-AV500 型超导 NMR 仪 (美国 Bruker 公司), 测试条件: 使用氘代二甲基亚砷溶解试样, ^1H NMR 观测频率为 499.933 MHz, 测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

D/MAX-2400 型 XRD 分析仪 (日本理学公司), 测试条件: 46 kV, 100 mA, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 步长: 0.2 $^{\circ}$ 。

2.2 HMX 与 DMF 络合物制备方法

称取试样 (β 型 HMX) 约 1 g (称准至 0.0002 g), 置于在 45 $^{\circ}\text{C}$ 已恒重过的 $\Phi 25$ mm 的称量瓶内, 逐滴加入 1 mL DMF 使试样全部浸润, 络合反应 5 min。将称量瓶放入 45 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中待真空度恒定后保持 3 h 后取出称量瓶, 放在干燥器内冷却 0.5 h 后称量, 直至恒重。

3 结果与讨论

3.1 HMX 与 DMF 络合物固体化学结构分析

使用 β -HMX 按 2.2 试验方法制备的络合物 HMX (DMF) 的红外图谱 (图 1) 显示: 络合产物的结构中有 HMX、DMF 的官能团: $\text{N}-\text{NO}_2$ 、环四甲撑的八元环、叔酰胺。

在络合物 HMX (DMF) 红外吸收中的叔酰胺羰基

收稿日期: 2009-04-14; 修回日期: 2009-05-11

作者简介: 田宏远 (1975 -), 女, 工程师, 从事火炸药分析。

e-mail: thy199807@yahoo.com.cn

从 DMF 的羰基($C=O$)伸缩振动从原有的 1672 cm^{-1} 位移至络合物的 1659 cm^{-1} ,说明络合物 HMX(DMF) 羰基上的电子云密度降低;与 HMX 比较络合物 HMX(DMF) 中的硝基红外吸收未见明显位移,说明络合行为并没有发生在 HMX 的硝基上;八元环上的一 CH_2 伸缩振动从 HMX 的 3036 cm^{-1} 位移至络合物的 3063 cm^{-1} ,说明 $C-H$ 键上的电子云密度增大使键的伸缩振动向高频区移动;八元环的环振动由 HMX 的 965 cm^{-1} 、 946 cm^{-1} 位移至 916 cm^{-1} ,说明形成络合物后 HMX 化学结构中八元环上的电子云密度降低。与 HMX、DMF 的红外图谱相比,络合物 HMX(DMF) 中的一 CH_2 、八元环的红外吸收均发生了位移,证实了由于 DMF 络合作用的影响使特征官能团电子云排布发生位移、DMF 羰基上的电子云密度也发生了位移。DMF 的羰基位移说明络合物 HMX(DMF) 的相互作用发生在 HMX 的八元环上的一 CH_2 基团与 DMF 的羰基基团,形成的络合物在指纹区的红外特征吸收与 β 型的指纹区吸收完全不同,光谱更接近 α 晶型的 HMX,如图 1 所示。

按 2.2 试验方法制备的络合物 HMX(DMF)、 β -HMX、 α -HMX 的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见,它们的 2θ 角相差较大,表明样品经络合处理后其 d 值发生了变化,也就是说 HMX 经过络合后,形成的晶体与 β -HMX 不同,络合物 HMX(DMF) 是一种新的物相。

3.2 络合物 HMX(DMF) 的溶液态化学结构表征

HMX 络合前后的 1H NMR 谱(所用试剂为氘代二甲基亚砜)如图 3 所示。由图 3 可见,络合前 HMX,除溶剂信号外,仅有 $\delta = 6.03$ 处为 HMX 的一 CH_2 信号;络合后 HMX(DMF) 除溶剂信号外, $\delta = 6.04$ 处为 HMX 结构中的一 CH_2 信号,其余为 DMF 结构中的信号。HMX 化学位移信号变化很小,是由于 1H NMR 测试时将试样溶解于溶剂中,络合物离解为 HMX 和 DMF。说明形成的络合物分子间化学键较弱,同时通过红外光谱也证实了该络合物为通过分子间作用力形成的化合物。通过络合物中 HMX 和络合剂 DMF 的实测氢质子积分面积(图 3),HMX 质子积分面积为 8.00(化学位移 $\delta_H = 6.04$,质子数为 8H);络合剂 DMF 质子积分面积 6.96(化学位移 $\delta_H = 7.95$; 2.89; 2.74,质子数分别为 1H; 3H; 3H),可计算出络合物 HMX(DMF) 中 HMX 与 DMF 的分子比为 1:1。

络合物官能团红外吸收位移较大的为:DMF 的羰基、HMX 的一 CH_2 和八元环,硝基的红外吸收没有发生位移。在络合物 HMX(DMF) 分子中,HMX 和 DMF 分子由较弱的 $C-H\cdots O$ 键连接,其中价键的作用力为氢键作用。每个 DMF 分子中的羰基上的氧原子与 HMX 分子中的四个一 CH_2 上的直立键($C-H$)上的 H 原子依靠分子间作用力紧密堆积,如图 4 所示。

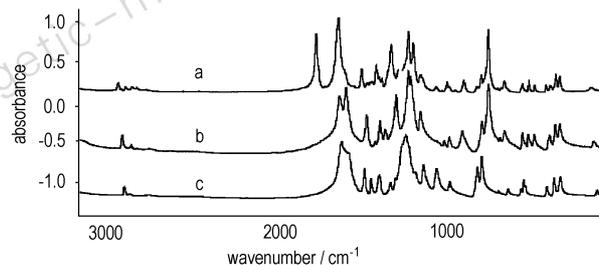


图 1 络合物 HMX(DMF) (a), α -HMX (b) 和 β -HMX (c) 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of complex HMX(DMF) (a), α -HMX (b) and β -HMX (c)

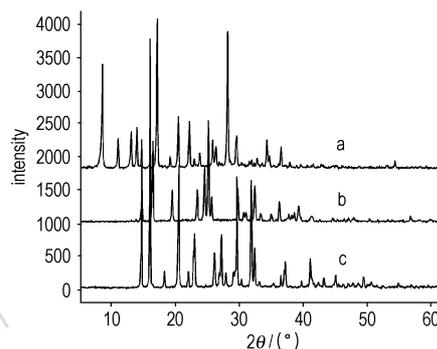


图 2 络合物 HMX(DMF) (a), α -HMX (b) 和 β -HMX (c) 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of complex HMX(DMF) (a), α -HMX (b) and β -HMX (c)

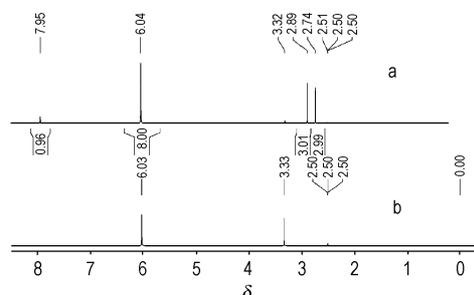


图 3 络合物 HMX(DMF) (a) 和 β -HMX (b) 的 1H NMR 谱

Fig. 3 1H NMR spectra of complex HMX(DMF) (a) and β -HMX (b)

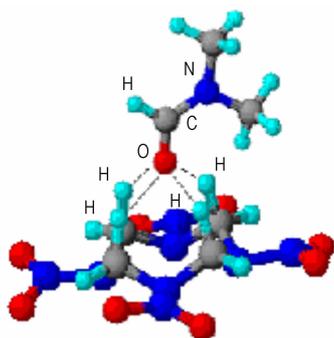


图4 络合物 HMX(DMF)分子结构图

Fig.4 Molecular structure of complex HMX(DMF)

4 结论

(1) HMX 与 DMF 络合行为发生在 DMF 的羰基与 HMX 的—CH₂ 基团间, HMX 和 DMF 分子形成较弱的 C—H…O 键, 其中价键的作用力为氢键作用。络合物中 HMX 与 DMF 的分子比为 1 : 1。

(2) HMX 经 DMF 络合后, 形成的晶体结构与 β-HMX 不同, 是一种新物相。

参考文献:

- [1] 王文俊, 张占权. HMX 制造方法现状与展望[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(4): 36-40.
WANG Wen-jun, ZHANG Zhan-quan. Current situation and prospect of HMX manufacture process[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(4): 36-40.
- [2] 尹娟娟, 袁凤英, 宋伟, 等. 光助 Fenton 试剂处理 HMX 炸药废水研究[J]. 火工品, 2008(2): 26-29.
YIN Juan-juan, YUAN Feng-ying, SONG Wei, et al. Study of HMX wastewater with UV/Fenton technology[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2008(2): 26-29.
- [3] 张续柱. 双基火药[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 75-76.
- [4] Selig W. Some complexes of cyclomethylenetetramine (HMX) [J]. *Explosivstoffe*, 1967, 7(4): 6-87.
- [5] 赵信岐, 刘娟. 六硝基六氮杂异伍兹烷的分子络合物[J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(5): 494-497.
ZHAO Xin-qi, LIU Juan. Some molecular complex of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1996, 16(5): 494-497.
- [6] Abel J E, Marinkas P L, Bulusu S. Complex formation in RDX, HMX, TNT and some related compounds: A bibliography [J]. *J Ballist*, 1981, 5(3): 1195-1216.
- [7] 堵祖岳, 宗树森, 马剑. 奥克托今和某些溶剂络合物的结晶学[J]. 火炸药, 1982(3): 7-11.
DU Zu-yue, ZONG Shu-sen, MA JIAN. The crystallography of some molecular complex of HMX and some solvents [J]. *Explosives & Propellants*, 1983(3): 7-11.
- [8] 李全良, 王建龙, 陈军. 一段反应时间对 HMX 制备的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 112-113.
LI Quan-liang, WANG Jian-long, CHEN Jun. Effect of the first reaction time on the preparation of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(2): 112-113.
- [9] 王晶禹, 张景林, 徐文峥. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-36.
WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Experimental study on the spray-crystal ultrafine explosive HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 33-36.
- [10] 刘玉存, 王建华, 陆春荣, 等. HMX 粒度与爆轰波传播性能的关系研究[J]. 爆炸与冲击, 2007, 27(6): 84-88.
LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, LU Chun-rong, et al. Influences of particle size of HMX on detonation waves propagation of HMX and HMX/F₂(2641) [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2007, 27(6): 84-88.

The Complex Behavior of HMX and DMF

TIAN Hong-yuan, ZHANG Gao, WANG Min-chang, LI Xiao-yu, WANG Ming
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The complex behavior of HMX and DMF was studied by FTIR, ¹H NMR and XRD methods. Results show that the complex HMX(DMF) is formed in which molecule ratio of HMX and DMF is 1 : 1. Complex behavior occurs in the carbonyl of DMF and the —CH₂ groups of HMX. The crystal of the complex is different from that of HMX and the complex is a new material phase.

Key words: analytical chemistry; HMX; DMF; complex