

文章编号: 1006-9941(2010)05-0544-04

N₂O₅ 硝解均三嗪衍生物制备 RDX

谢智勇, 叶志文

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用绿色硝解剂五氧化二氮(N₂O₅), 在有机介质中硝解三(*N*-酰基)六氢化均三嗪制备出黑索今(RDX)。考察了溶剂、N₂O₅ 用量、反应温度、反应时间对硝解产率的影响。结果表明: 以乙腈为溶剂, N₂O₅ 与三(*N*-酰基)六氢化均三嗪摩尔比为5:1, 50 °C下, 反应1 h, 三(*N*-乙酰基)六氢化均三嗪和三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪的硝解产率分别可达63.5%和75.2%。产品通过红外光谱、核磁共振、元素分析表征。

关键词: 有机化学; 五氧化二氮(N₂O₅); 硝解; RDX

中图分类号: TJ55; O626.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.015

1 引言

黑索今^[1] (RDX) 是一种重要的环状硝胺炸药。最早是由乌洛托品和硝酸直接硝解得到的, 后来又发展了硝酸-硝酸铵法、聚甲醛-硝酸铵-醋酸酐法、醋酐法、白盐法等^[2]。20世纪70年代 Gilbert^[3] 等研究了在不同硝酸体系下(HNO₃, HNO₃-TFAH, HNO₃-P₂O₅, HNO₃-PPA, HNO₃-N₂O₅, HNO₃-SO₃) 硝解三(*N*-酰基)六氢化均三嗪制备 RDX。但传统制备方法都需使用高浓度的硝酸, 反应过程中会腐蚀设备, 反应后产生大量废酸, 处理难度大, 环境污染严重, 因此寻找一条无酸的合成路线具有重要意义。

N₂O₅ 近年来被广泛用于含能材料的合成, 并应用于医药、燃料、农药和杀虫剂等制造行业^[4]。N₂O₅ 作为一种绿色硝解剂^[5], 具有纯净、稳定、硝解能力强、反应速度快、选择性好等优点。当硝解反应在有机溶剂中进行时, 避免了对水有敏感性硝化现象的发生, 同时不产生废酸, 且产物分离简单, 通常只需蒸出溶剂即可。N₂O₅-有机溶剂体系用于芳烃的硝化^[6], 已取得了较好结果, 而对于氮杂环的硝解则少有研究。20世纪90年代Golding^[7] 等进行了三元、四元氮杂环的硝解研究, 发现带*N*-酰基取代基(乙酰基、丁酰基或

氨基甲酰基)的氮杂环丁烷在 N₂O₅-氯代烃体系中会发生环外取代基硝解, 形成*N*-硝基氮杂环丁烷, 且产率较高。而 N₂O₅-有机溶剂体系用于六元氮杂环的硝解尚未见报道。

本实验主要研究 N₂O₅-有机溶剂体系对三(*N*-乙酰基)六氢化均三嗪和三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪的硝解反应, 考察溶剂、硝解剂用量、反应温度、反应时间对硝解产率的影响, 以实现在无酸体系下制备 RDX。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五氧化二磷, 上海凌峰化学试剂有限公司; 发烟硝酸、乙腈、四氯化碳, 成都市科龙化工试剂厂; 三聚甲醛、浓硫酸、乌洛托品、氯仿, 国药集团化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯; 丙酸酐、硝基甲烷, 均为化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Bruker 300 MH 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; 岛津 IR-435 型红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Vario EL III 有机元素分析仪, 德国 Elementar 公司; WRS-1B 熔点仪, 上海精密科学仪器有限公司。

2.2 五氧化二氮的制备

500 mL 四口烧瓶中加入 70 mL 发烟硝酸, 搅拌, 低温控制下缓慢加入过量的五氧化二磷, 当反应液变成粘稠状时, 撤去低温装置, 40 °C下, 在臭氧化的氧气流中减压蒸馏 2 h, 收集到白色 N₂O₅ 晶体。收集到的 N₂O₅ 密闭低温保存备用。

收稿日期: 2009-09-30; 修回日期: 2010-01-12

作者简介: 谢智勇(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料和有机中间体的合成及应用研究。e-mail: xzytianping258@126.com

通讯联系人: 叶志文(1968-), 男, 副教授, 主要从事药物中间体和含能材料的合成及应用研究。e-mail: yezw@mail.njust.edu.cn

2.3 三(*N*-乙酰基)六氢化均三嗪的合成

100 mL 三口烧瓶中加入 18 mL (0.34 mol) 乙腈和 0.4 mL (0.00751 mol) 浓硫酸, 搅拌, 然后升温至 75 °C, 缓慢加入 5 g (0.056 mol) 三聚甲醛, 反应 3 h。反应结束后, 旋蒸除去乙腈, 得粘稠液体, 加适量水溶解, 析出白色晶体, 用热水将其溶解后, 重结晶, 得产品 10.6 g。

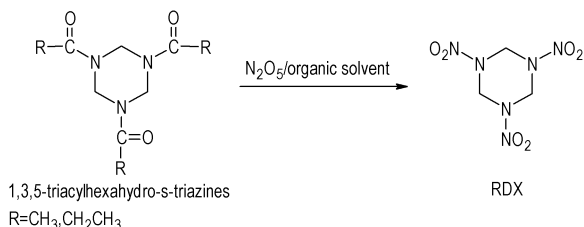
m. p. : 72 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 2.26 (s, 9H, CH₃), 5.28 (s, 6H, CH₂); IR 光谱 (KBr 压片, cm⁻¹), ν: 2926 (s, C—H), 1638 (s, C=O), 1356 (s, C—N)。

2.4 三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪的合成

室温搅拌下, 500 mL 三口烧瓶中依次加入 52 mL (0.4 mol) 丙酸酐和 10 g (0.072 mol) 乌洛托品。升温至 98 °C, 反应 2 h, 反应完成后, 将混合液冷却至 5 °C, 加入 200 mL 水, 搅拌 30 min。旋蒸得黄色粘稠液体, 再加入 25 mL 水, 低温搅拌, 析出白色沉淀, 过滤, 用异丙醇重结晶^[8], 得产品 8.9 g。m. p. , ¹H NMR, IR 数据同文献[8-9]。

2.5 RDX 的合成

RDX 的合成路线见 Scheme 1。100 mL 四口烧瓶中依次加入 10 mL 有机溶剂和一定量 N₂O₅, 搅拌, 使之混合均匀。0 °C 下缓慢加入 2 g 三(*N*-酰基)六氢化均三嗪, 升到指定温度, 反应一段时间。反应完成后, 将混合液倾入冰水混合物中, 过滤得到白色粉末, 水洗, 60 °C 真空干燥。旋蒸滤液回收有机溶剂。



m. p. : 202 ~ 203 °C; ¹H NMR (D₃CCOCD₃) δ: 6.26 (s, 6H, CH₂); IR 光谱 (KBr 压片, cm⁻¹), ν: 3080 (s, C—H), 1590 (s, —NO₂), 1038 (s, C—N); 元素分析 (%): C₃H₆O₆N₆, 计算值 (理论值): N 37.92 (37.83), C 16.13 (16.33), H 2.54 (2.70)。

3 结果与讨论

3.1 溶剂对硝解反应的影响

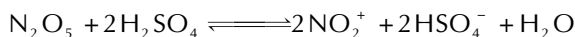
硝解条件为: N₂O₅ 与三(*N*-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5 : 1, 50 °C 下, 采用不同反应介质, 反应 1 h。实验结果如表 1。

表 1 不同溶剂对硝解结果的影响

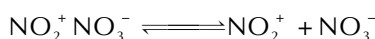
Table 1 Effects of organic solvents on nitration

organic solvent	crude yield of RDX/%	
	R=CH ₃	R=CH ₂ CH ₃
CCl ₄	12.3	24.1
CCl ₃	35.7	45.4
CH ₃ NO ₂	56.4	70.3
CH ₃ CN	63.5	75.2

由表 1 可以看出, 溶剂对产率影响较大。N₂O₅ 在极性较大的溶剂 (CH₃NO₂, CH₃CN) 中能有效地硝解三(*N*-酰基)六氢化均三嗪且得率较高。N₂O₅ 的离子型结构为 NO₂⁺NO₃⁻, 在高介电常数的溶剂中易发生离子化而成为有效的硝解剂, N₂O₅ 在硫酸中发生下列电离:



因此, N₂O₅ 在硫酸中硝化接近于理论得率。而在有机溶剂中则存在下列平衡:



故反应介质的极性越大越有利于 N₂O₅ 的解离, 硝解产率越高。

从实验结果中还可以发现, 在相同条件下三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪比三(*N*-乙酰基)六氢化均三嗪硝解产率高。理论上, 由于丙酰胺的碱性较大, 应使氮杂化不稳定, 易破裂, 产率收率低。但丙酰胺基比乙酰胺基更容易受到亲电的 NO₂⁺ 的进攻, 且丙酰胺基易离去, 使得 RDX 的得率有所提高。

3.2 N₂O₅ 用量对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂, 改变硝解剂用量, 50 °C 下, 反应 1 h, 硝解结果见表 2。

表 2 五氧化二氮用量对硝解结果的影响

Table 2 Effects of dosage of dinitrogen pentoxide on nitration

molar ratio of N ₂ O ₅ and 1,3,5-triacylhexahydro-s-triazines	crude yield of RDX/%	
	R=CH ₃	R=CH ₂ CH ₃
3 : 1	41.3	50.6
4 : 1	60.8	70.1
5 : 1	63.5	75.2
6 : 1	61.7	64.5
7 : 1	60.4	59.9

由表 2 可见, 硝解剂用量对产率有一定影响。当 N₂O₅ 的浓度相对较低时, 不能有效的硝解三(*N*-酰基)六氢化均三嗪。而五氧化二氮浓度过高时, 可能会发生氮杂环上 C—N 键的断裂, 生成开环副产物, 导致 RDX 得率降低。对比实验结果, 还可看出 N₂O₅ 的

浓度对三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪的影响更大些,这可能是由于在 N_2O_5 浓度过高的情况下,带丙酰基的氮杂环更不稳定,易开环所致。所以 N_2O_5 与三(*N*-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5 : 1 较合适。

3.3 温度对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂, N_2O_5 与三(*N*-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5 : 1, 改变反应温度, 反应 1 h。硝解结果见表 3。

表 3 反应温度对硝解结果的影响

Table 3 Effects of reaction temperature on nitration

reaction temperature/°C	crude yield of RDX/%	
	R=CH ₃	R=CH ₂ CH ₃
20	3.7	3.9
30	18.5	20.9
40	46.7	65.8
50	63.5	75.2
60	60.9	70.7
70	45.9	50.8

由表 3 可知, 产率随温度的增加呈现先增加后减少的趋势。温度过低, 反应缓慢且不完全, 随着反应温度的增加, 反应物的初始能量增加, 易于分子碰撞和解离, 有利于反应的正向进行。但温度过高时, 会导致 N_2O_5 大量分解, 不能起到有效的硝解作用, 同时也会加速氮杂环上 C—N 键的断裂, 使副反应加快。所以, 合适的温度为 50 °C。

3.4 时间对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂, N_2O_5 与三(*N*-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5 : 1, 50 °C 下, 反应一定时间。硝解结果如图 1 所示。

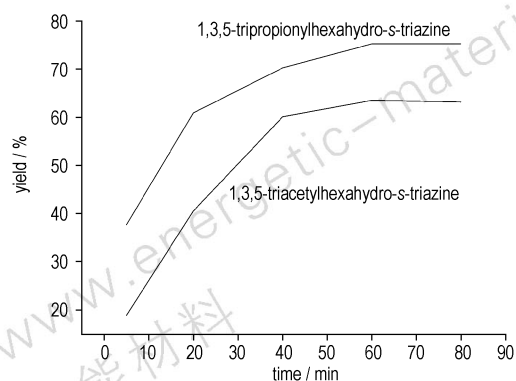


图 1 反应时间对硝解结果的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on nitration

实验结果表明, N_2O_5 作为硝解剂, 具有反应速度快的优点, 硝解反应在 60 ~ 80 min 内基本结束。从图 1 中可以看出, 反应时间对两种不同取代基氮杂环硝解的影响有所不同, 三(*N*-丙酰基)六氢化均三嗪的反应速度明显快些, 20 min 内即可得到较高得率, 再次说明丙酰胺基比乙酰胺基更容易受到亲电的 NO_2^+ 的进攻, 且易离去。

4 结 论

合成了三(*N*-酰基)六氢化均三嗪, 并以其为底物, 采用绿色硝解剂 N_2O_5 , 首次在无酸体系下制备出 RDX。本实验选取 N_2O_5 -有机溶剂作为硝解体系, 具有反应条件温和, 易控制, 产物分离简单等优点。研究表明, N_2O_5 - CH_3CN 体系能较为有效地硝解三(*N*-酰基)六氢化均三嗪, 同传统方法相比, 该工艺摒弃了传统硝解剂硝酸的使用, 减少了废酸处理, 是一种绿色合成方法, 具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 舒银光. 黑索今[M]. 火炸药丛书, 1974: 10-14.
- [2] 孙荣康, 任特生, 高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981: 528-531.
- [3] Gilbert E E, Leccacorvi J R, Warman M. The preparation of RDX from 1,3,5-triacetylhexahydro-s-triazines[J]. *Am Chem Soc Symp Ser*, 1976, 22: 327-340.
- [4] 苏敏, 王庆发, 张香文, 等. 新型绿色硝解剂 N_2O_5 的电化学合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 66-70. SU Min, WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, et al. Progress in electrochemical synthesis of a new green nitrating agent of dinitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 66-70.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today-CL-20[J]. *J Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 153-164.
- [6] 蔡春, 吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 25-27. CAI Chun, Lü Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 25-27.
- [7] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Nitration by oxides of nitrogen. Part 4: Unexpected behaviour of certain aziridines and azetidines upon reaction with dinitrogen pentoxide[J]. *Tetrahed Letts*, 1991, 32(37): 4985-4988.
- [8] Warman M, Siele V I, Gilbert E E. The reaction of alkanolic anhydrides with hexamethylenetetramine[J]. *J Het Chem*, 1973, 10: 97.
- [9] Gradsten M A, Pollock M W. A reaction of formaldehyde with nitriles[J]. *J Am Chem Soc*, 1948, 70: 3079.

