

文章编号: 1006-9941(2010)06-0611-07

# N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 绿色硝化研究及其新进展

吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 对绿色五氧化二氮在芳烃和氮杂环化合物的硝化反应中的应用进行了详述。五氧化二氮/硝酸体系的硝化能力强, 但硝化选择性差, 故常用于钝化底物的硝化。五氧化二氮/有机溶剂体系硝化温和, 选择性好, 主要用于酸敏性和水敏性及含多官能团物质的选择性硝化。同时, 对五氧化二氮的合成及放大方法进行了概括。

**关键词:** 有机化学; 五氧化二氮; 硝化; 绿色

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.001

## 1 引言

绿色化学, 在化学品的设计、制造和应用时, 与传统的污染末端治理方法不同。它是基于化学原理, 通过改变化学品或化学反应过程的内在本质, 从源头上减少或消除有害物质的使用或产生, 最大限度地保护资源、环境和人类健康<sup>[1-2]</sup>。

绿色化学是以“原子经济性”为基本原则, 并在获取新物质的化学反应中充分利用参与反应的每个原子, 寻找在各个环节都洁净和无污染的反应途径和工艺, 实现“零排放”, 不污染; 使用无毒无害的溶剂、助剂和催化剂生产有利于生态环境和人类健康的环境友好化学品。

对生产过程来说, 绿色化学品包括节约原材料和能源, 淘汰有毒原料, 降减生产过程废物的数量和毒性。对产品来说, 绿色化学旨在减少从原料的加工到产品的最终处置的全生命周期的不利影响。绿色化学是通过改变化学品或生产过程的内在本质来减少或消除有害物质的使用或产生, 是化学工业可持续发展的基础。

绿色精细化工, 是运用绿色化学的原理和技术, 尽可能选用无毒无害的原料, 开发绿色合成工艺和环境友好的化工过程, 生产对人类健康和环境无害的精细化学品; 是要努力实现化工原料的绿色化, 合成技术和

生产工艺的绿色化, 精细化工产品的绿色化, 使精细化工成为绿色生态工业<sup>[3-5]</sup>。

精细化工产品的绿色化, 就是要根据绿色化学的新概念、新技术和新方法, 研究和开发无公害的传统化学用品的替代品, 设计和合成更安全的化学品, 采用环境友好的生态材料, 实现人类和自然环境的和谐与协调。

硝化反应是经常遇到的有机单元反应。目前, 工业上广泛使用的硝化剂有硝硫混酸、硝酸酯、金属硝酸盐等。这些工艺不仅原子经济性不高, 而且在生产过程中会产生大量的废酸及有机酸性废水, 导致严重的环境污染; 混酸的强腐蚀性还会严重损坏设备; 反应过程中发生的多硝化、氧化等副反应产生严重的安全隐患。

绿色硝化, 是以提高反应转化率和选择性, 从源头上减少有毒有害副产物的产生, 以达到清洁生产的目的。当前国内外研究开发的各种清洁硝化反应, 都从根本上杜绝了酸的使用, 彻底消除了废酸污染。其中最具代表性的新型硝化技术是采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作硝化剂的新工艺。

## 2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 绿色硝化研究

炸药制造通常作用的是硝酸、硫酸混酸、硝酸-硝酸铵、硝酸-醋酐等硝化剂<sup>[6]</sup>。

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作硝化剂与工业上最常用的上述硝化剂相比具有如下优点: ① 温度易控制, 反应基本不放热; ② 无需废酸处理; ③ 产物分离简单, 通常蒸出溶剂即可; ④ 对多官能团反应物, 硝化选择性高; ⑤ 不发生

收稿日期: 2010-07-06; 修回日期: 2010-07-22

作者简介: 吕春绪(1943-), 教授, 博导, 主要从事硝化反应技术研究。  
e-mail: lucx@mail.njust.edu.cn

氧化等副反应;⑥产物得率很高(80%~90%)。

此外,当用  $N_2O_5$ -硝酸硝化时,硝化无选择性;而当用  $N_2O_5$ -有机溶剂(尤其是氯代烃)硝化时,反应选择性极强。因此, $N_2O_5$ -硝酸体系和  $N_2O_5$ -有机溶剂体系是两种互补的硝化体系, $N_2O_5$  这种独特的性质使它在硝化反应中有着广泛的应用前景。

鉴于  $N_2O_5$  在硝化领域的重要性,越来越多的科研工作者研究了  $N_2O_5$  的硝化特性及其与芳烃、胺类等的反应。

## 2.1 $N_2O_5$ 对芳烃的硝化技术研究<sup>[7-14]</sup>

我们比较深入的研究了  $N_2O_4$ - $O_3$  体系、 $N_2O_5$ -有机溶剂体系及  $N_2O_5$ - $HNO_3$  体系等对芳烃的硝化。研究了氯苯、甲苯、 $N_2O_5$  在催化剂作用下的硝化。研究了  $N_2O_5$ - $CH_2Cl_2$  体系对硝基甲苯的催化选择性硝化。

$N_2O_5$ - $CH_2Cl_2$  运用在芳烃的硝化反应中,最主要的原因就是  $N_2O_5$ - $CH_2Cl_2$  硝化过程中极强的位置选择性。但由于该硝化体系相对温和,对芳烃的硝化能力很弱,因此需要特殊的催化剂。

以邻硝基甲苯的硝化为例,0℃下反应的结果如下表1。

表1 不同固体催化剂对  $N_2O_5$  硝化的影响

Table 1 Effects of solid catalyst on nitration

催化剂种类	$N_2O_5$ /mol · l <sup>-1</sup>	time/min	yield/%	O/P
无	0.28	180	6	0.53
HZSM-5	0.17	90	7	0.50
H-丝光沸石	0.17	15	85	0.30
H-八面沸石 780	0.18	3	88	0.28
H-八面沸石 720	0.17	3	92	0.23
Na-八面沸石	0.17	60	16	0.33

由表1可见, $N_2O_5$ - $CH_2Cl_2$  对芳烃的硝化能力很弱,在适当的催化剂下,得率可提高到90%以上。

由于  $N_2O_5$ - $CH_2Cl_2$  温和的硝化性能,反应的副反应很少,几乎无氧化、多硝化等副反应发生,杂质含量大大低于用其它方法制备时产生的杂质,具有很好的原子经济性、很高的原料利用率。

## 2.2 $N_2O_5$ - $HNO_3$ 对胺类的硝化(硝解)技术研究<sup>[15-18]</sup>

$N_2O_5$ - $HNO_3$  是中等强度的硝化酸,该体系是一种强有力的、最有应用前景的硝化体系,其硝化能力接近于硝磺混酸的硝化能力,不仅消除了废酸的污染,而且反应可在低温下进行。其温和可操作性使其应用范围愈加广泛,以其作为硝化剂的硝化技术显示了巨大的优越性。由于上述特点,主要用于胺类的硝化(硝

解),它有望用于 RDX、HMX 及 CL-20 等的制造中。

以  $N_2O_5$ - $HNO_3$  为硝化剂,硝解乌洛托品与脛,成功制得 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己酮-2(RDX 酮),当  $n(HNO_3)/n(N_2O_5) = 4$ ,  $n(N_2O_5)/n(\text{乌洛托品}) = 1.5$ ,  $T = 5 \sim 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 40 \text{ min}$  时,产品得率 120%(按乌洛托品计),熔点  $183 \sim 184^\circ\text{C}$ (文献值为  $184^\circ\text{C}$ )。

以  $N_2O_5$ - $HNO_3$  为硝化剂,也可以制备 HMX。硝解底物有两种,分别是 DADN(1,5-二乙酰基-3,7-二硝基四氮杂环辛烷)和 TAT(1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷)。

单就硝化剂而言,有许多合适的硝化剂。以 DADN 的硝解为例,将各方法的优缺点比较如表2。

表2  $N_2O_5$ - $HNO_3$  与其它硝化体系的比较

Table 2 Comparison of  $N_2O_5$ - $HNO_3$  with other nitration systems

硝化体系	收率/%	优点	缺点
$HNO_3$	40	步骤简单	得率低
$H_2SO_4$ 、 $NH_4NO_3$ 、 $HNO_3$	80~85	工艺成熟	废酸量大,难处理
$(CF_3CO)_2O$ - $HNO_3$	82~91	工艺成熟	试剂价格昂贵,废液难处理
聚磷酸- $HNO_3$	86~99	得率高,纯度好(100%)	聚磷酸和 $HNO_3$ 需大大过量,腐蚀性大
$P_2O_5$ - $HNO_3$	99	得率高,纯度好(100%)	$P_2O_5$ 和 $HNO_3$ 需大大过量,腐蚀性大
$SO_3$ - $HNO_3$	60	硝化能力强	得率低,纯度低
$N_2O_5$ -有机溶剂	65	无需废酸处理	得率低,溶剂易挥发
$N_2O_5$ - $HNO_3$	94	得率高,废酸少,硝化剂的过量比小	

由表2可知,将 DADN 硝解成为 HMX 的硝化剂中, $SO_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $(CF_3CO)_2O$  和  $HNO_3$  的混合物都能产生  $N_2O_5$ ,因此反应的活性硝化剂是  $N_2O_5$ 。其中聚磷酸- $HNO_3$  和  $P_2O_5$ - $HNO_3$  的产率和纯度最好,但原料耗用量太大,按硝解剂中  $N_2O_5$  与被硝解底物的摩尔比看,聚磷酸/ $HNO_3$  法是 9.1 倍, $P_2O_5$ - $HNO_3$  法是 25.8 倍,而  $N_2O_5$ - $HNO_3$  法只有 3 倍。在保持较高的得率和纯度下, $N_2O_5$ / $HNO_3$  法不仅节约了原材料,还减少了环境污染。因此, $N_2O_5$ - $HNO_3$  制备 HMX 是一种得率高,环境友好的硝化方法。

作为一种新型硝化剂,以  $N_2O_5$  为硝化剂的硝化技术显示了巨大的优越性。由于反应可以在无硫酸条件下进行,后处理比较方便,不仅节约了能源,而且基

本上做到了无污染。随着人们环保理念的增强,作为绿色硝化剂的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在有机合成方面将有更加广阔的应用前景。

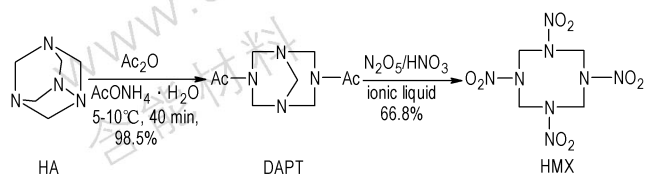
### 3 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 绿色硝化的新进展

离子液体(ionic liquid)可以定义为完全由正负离子组成的在较低温度下为液体的盐,由于阴阳离子数目相等,因此整体上显电中性。一般来说,我们所指的离子液体是在室温或接近室温(低于 100 °C)下为液体状态的通常完全由体积相对较大、不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机阴离子组合而成的物质。通常也称为室温离子液体(room temperature ionic liquids)。1948 年以 Lewis 酸和有机阳离子卤化物组成的离子液体为第一代离子液体。最近,酸性离子液体广泛应用于芳香化合物的硝化反应中<sup>[19-27]</sup>,而且我们同时还研究了它在胺类硝解中的应用<sup>[28-40]</sup>。

在上述研究工作的基础上,结合某些科研项目任务,我们的重点是在 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 制备工程化及 HMX、RDX、CL-20 及 TATB 绿色制备的研究上,并结合离子液体的作用,使 HMX、RDX、CL-20 及 TATB 等产率得到新突破!

#### 3.1 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与离子液体用于 HMX 合成

钱华等<sup>[28]</sup>研究了 DAPT 在离子液体中进行的硝解反应。以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/HNO<sub>3</sub> 为硝解体系,常规反应产率仅为 9.6%,加上超声波后产率提高到 34.5%,离子液体为反应溶剂时,硝解反应产率可以提高到 66.8%,而且二氯甲烷为溶剂时产率也仅为 31.2%,如 Scheme 1。原因认为是由于离子液体无蒸汽压,能大大改变体系在超声波体系中空穴的特性,有利于空化气泡的产生,同时其具有强烈地吸收超声波的能力,因此可以提高超声波的利用率。而传统的分子溶剂在超声波条件下,空化泡破裂时易挥发而不好回收,同时还对超声的吸收率低。由于反应体系存在固体 DAPT、不互溶的离子液体和硝化剂,因此为非均相反应,超声波的加入可以有效促进相转移进行。

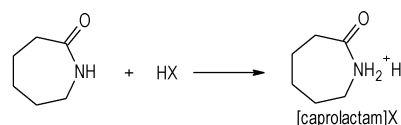


Scheme 1 Nitrolysis of DAPT to prepare HMX in ionic liquid under ultrasonic

职慧珍等研究了一种新型酸性离子液体<sup>[29]</sup>,并将之用于 DPT 的硝解反应中,可以有效提高 HMX 的产率<sup>[30]</sup>;何志勇等研究了 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 DPT 硝解反应中的应用<sup>[31]</sup>,同时也研究了酸性离子液体对 DPT 硝解的影响,发现它可以提高 HMX 的产率。

可用于催化硝解反应的酸性离子液体的合成与常用酸性离子液体相似。叔胺可以直接与无机酸(主要是硫酸、硝酸和三氟甲酸等)反应生成的 H 型离子液体。

内酰胺磺酸盐离子液体[Caprolactam]X 也被合成出来并用于硝化反应中<sup>[32]</sup>。



Scheme 2 Synthetic route of [Caprolactam]X

最近一种基于聚乙二醇桥链的新型酸性离子液体被合成出来。离子液体 PEG<sub>200</sub>-DAIL<sup>[29]</sup> 和 PEG<sub>1000</sub>-DAIL<sup>[33]</sup> 是典型代表。

采用离子液体的用量摩尔分数为底物的 4.0%,硝酸(95%)与 DPT 的摩尔比为 36:1,考察了 18 种离子液体对 DPT 硝解反应的影响。

研究表明:所用离子液体对 DPT 的硝解反应都有一定的催化作用。7 种类型的离子液体中阴离子不同对 DPT 硝解反应的影响未呈现出一定的规律性,说明离子液体的阴离子对 DPT 硝解反应的影响不大。总体来看,离子液体的阳离子类型对硝解反应的影响较明显,尤其是胺类离子液体,这可能与阳离子的酸性强弱有一定关系。

我们最近的研究结果表明,酸性离子液体和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 均可不同程度的提高 DPT 硝解反应的产率;其中,采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 PEG<sub>200</sub>-DAIL 结合的新方法可以制得产率为 64% 的 HMX;作为催化剂的酸性离子液体可以多次回收重复使用。

#### 3.2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与离子液体用于黑索今合成

将酸性离子液体应用于芳香化合物硝化反应的研究,结果表明其对芳香族化合物的硝化有明显的催化作用,可以使硝化产物收率和反应选择性都有一定程度的提高<sup>[34-38]</sup>,我们还将 Brønsted 酸性离子液体应用于发烟硝酸(质量分数 95%)硝解乌洛托品的反应研究<sup>[39-40]</sup>,结果表明,其对 HA 的硝解反应也有显著的催化作用,黑索今的收率较未加离子液体时显著提高。离子液体作为绿色溶剂、反应试剂和催化剂等应用于有机合成和催化反应中,反应条件温和、选择性好、产

率明显提高,易于与产物分离、反应后可回收利用,与传统硝化催化剂相比表现出明显优势和发展前景。

以甲基咪唑 N-质子化离子型酸性离子液体,用于乌洛托品硝解反应体系中,研究了它对 HA 硝解反应制取 RDX 的催化活性和最佳的硝解条件,取得了较满意的结果。

在研究了离子液体的用量、硝酸用量、反应时间、离子液体种类的基础上,对离子液体催化下 HA 硝解生成黑索金的硝解反应进行了正交实验研究。在上述研究工作基础上,作了大量优化组合条件下的验证实验。

在以上正交实验所得出的各个因素中较优水平下,即:离子液体;硝酸用量:12:1;IL用量:1.5%,进行平行实验,并且与不加 IL 条件下的结果进行对比,验证加入 IL 的最终效果。

从表 3 可以看出在较优水平条件下,不加 IL 下 RDX 的得率为 68.3%,加入与 HA 摩尔比为 1.5% 的离子液体后得率为 75.9%。加入 IL 后 RDX 的得率明显比不加 IL 的要高,这说明加入 IL 对 HA 硝解反应制取 RDX 有显著的催化作用。离子液体的加入给反应体系提供了离子氛围,从而提高了活性硝解剂  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  和少量的  $\text{NO}_2^+$  的生成速率,加快了 RDX 母体被硝化成 RDX 的速率。但是有关 IL 加入后 HA 硝解生成 RDX 的机理还有待于进一步研究

表 3 较优水平下 HA 硝解反应平行及对比实验

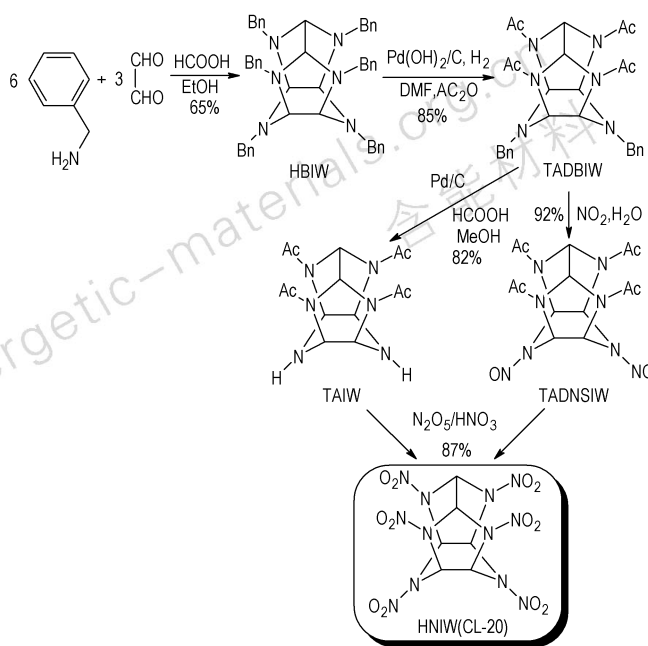
Table 3 Repeated and contrast experiments of the nitrolysis of HA under the best level a

entry	melting of RDX/°C		RDX/g		yield /% <sup>2)</sup>	
	IL	none	IL	none	IL	none
1	203.8-204.2	203.5-203.8	3.3	2.98	75.9	68.5
2	204.4-204.7	203.3-203.5	3.29	2.94	75.7	67.6
3	203.9-204.0	203.5-203.7	3.31	2.98	76.1	68.5
4	203.8-204.1	203.9-204.0	3.31	2.95	76.1	67.8
5	204.2-204.4	203.8-204.4	3.29	2.98	75.7	68.5
average	204.0-204.3	203.6-203.9	3.3	2.97	75.9	68.3

Note: 1) 硝解 HA 的反应时间是 90 min, HA 的用量为 2.8 g,  $\text{HNO}_3$  (95%) 的用量为 33.6g,  $n(\text{IL})/n(\text{HA}) = 1.5\%$ ; 2) RDX 的得率  $\text{yield}/\% = 1.021 \times m(\text{RDX}) \times 140 / [m(\text{HA}) \times 222] \times 100\%$ 。

### 3.3 $\text{N}_2\text{O}_5$ 与离子液体用于 CL-20 合成

鉴于  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  在胺类硝解中巨大的应用前景,钱华<sup>[15-18]</sup>以  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  为硝解剂,以 TADNSIW 和 TAIW 为底物,分析工艺条件对收率和纯度的影响,在温和条件下高收率地制备 CL-20。具体实验路线如 Scheme 3。



Scheme 3 Synthesis of CL-20

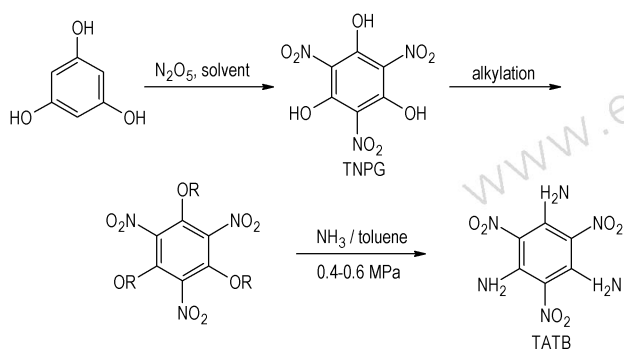
### 3.4 $\text{N}_2\text{O}_5$ 与离子液体用于 TATB 合成<sup>[41]</sup>

TATB 是最早的耐热、钝感炸药之一,黄色粉状结晶,在太阳光或紫外线照射下变为绿色。不吸湿,室温下不挥发,高温时升华,除能溶于浓硫酸外,几乎不溶于有机溶剂,高温下略溶于二甲基酰胺和二甲基亚砷。TATB 对枪击碰撞摩擦等意外刺激非常钝感,是美国能源部批准的唯一单质钝感炸药,常被用作衡量钝感炸药的标准物质。美国绝大部分核航弹及核弹头使用了以 TATB 为基的高聚物粘结炸药,其配方 PBX-9502, LX-17 从 1979 年就开始使用。此外, TATB 现还被用作活性钝感剂对 HMX、CL-20 等高能炸药进行钝化处理。在民用方面, TATB 可用于深井射孔弹和制作液晶材料及电磁材料的原材料。

TATB 的含氯量一直是人们关注的问题,含氯量对 TATB 的热安定性有明显影响,其中杂质  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的分解产物对接触材料有较强的腐蚀作用,对药柱成型、药柱强度、金属弹体等也有不良作用。因此,研究无氯 TATB 合成新方法具有重要意义。从 20 世纪 70 年代末期开始,国内外开始了无氯 TATB 的合成研究。Estes 以三硝基三丙氧基苯为中间体合成了无氯 TATB。Atkins 和 Nielson 以 TNT 为原料,在二氧六环中与  $\text{H}_2\text{S}$  反应产生 4-氨基-2,6-二硝基甲苯,然后用硝磺混酸硝化制得五硝基苯胺,再在苯、氯化甲撑或其他合适的溶剂中与  $\text{NH}_3$  反应得到 TATB。魏运洋以廉价的苯甲酸为原料经硝化、Schmidt 反应、硝化和氨化 4 步反

应成功合成出 TATB, 该路线选择性好, 产率高。Anthony J. Bellamy 等人以 1,3,5-三羟基苯为起始反应物通过三步法合成无卤 TATB, 避免了卤化物试剂的使用, 是比较新颖的无氯 TATB 合成方法。

TATB 的合成: 实验以间苯三酚为原料, 经过五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)硝化、甲基化和氨气氨化得到 TATB, 合成路线如下:



采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/溶剂硝化间苯三酚可获得高纯度的 1,3,5-三羟基-2,4,6-三硝基苯 (TNPG), 平均收率可达 97%。经过烷基化、氨气氨化可得到无氯 TATB, 反应总收率可达 92%, TATB 热分解峰值温度 385℃, 达到国军标 GJB3292-98 要求。

### 3.5 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 合成的工程化技术研究<sup>[42-44]</sup>

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的合成主要有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 脱水法、氮氧化物氧化法、电解法等, 其中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 脱水法仅适于实验室小规模合成; N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 臭氧氧化法虽然早就出现了中试放大生产, 但由于大规模臭氧制备的能耗很高, 而且效率不高, 因此并没有进一步应用; 从工艺、成本、能耗等考虑, HNO<sub>3</sub> 电解脱水法是目前最有应用前景的方法<sup>[43]</sup>, 国外称已可达到 1000 kg/天规模, 最近我们与天津大学建立了合作关系, 共同承担某些科研项目, 他们以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 工程化为主, 我们以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 应用在 RDX、HMX、CL-20 等合成上为主。天津大学可以在实验室达到 1 kg/批规模<sup>[44]</sup>, 而且电解装置体积小, 并可进行并联, 这为实现硝化场所 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的现场制备打下了良好的工程化基础。因此, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的工程化应用可以方便实现, 而且现场制备还可以避免稳定性不高的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的储存、运输及相应的安全性问题, 是以后工业 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 清洁硝化的发展方向。

## 4 结束语

以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为硝化剂的绿色硝化技术国外研究开发较早。作为一种新型硝化剂, 以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为硝化剂的硝

化技术显示了巨大的优越性。在有机合成中, 使用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/硝酸体系和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂体系, 很容易得到理想结构的化合物; 对含能材料如 HMX、硝化棉及对酸、水敏感的不稳定化合物的硝化, 有其独特的优势。该工艺需解决的主要问题是 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的来源。目前英、美等已开发成功生产能力为 5000 kg/h 的电解槽, 因此有望实现方便、廉价地生产 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。由于反应可以在无硫酸条件下进行, 后处理比较方便, 不仅节约了能源, 而且基本上做到了无污染。随着人们环保理念的增强, 作为绿色硝化剂的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在有机合成方面将有更加广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 沈玉龙. 绿色化学[M]. 北京: 中国环境出版社, 2004: 7-16. SHEN Yu-long. Green chemistry[M]. Beijing: China Environment Press, 2004: 7-16.
- [2] 朱宪. 绿色化学工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 2-7. ZHU Xian. Technics of green chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 2-7.
- [3] 贡长生. 绿色精细化工导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-8. GONG Chang-shen. Green fine chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-8.
- [4] 李德华. 绿色化学化工导论[M]. 北京: 北京出版社, 2005: 10-17. LI De-hua. Green chemical engineering[M]. Beijing: Beijing Press, 2005: 10-17.
- [5] 韩明汉. 绿色工程原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 5-12. 2005: 10-17. HANG Ming-han. Theory and application of green engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 5-12. 2005: 10-17.
- [6] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 12-18. Lü Chun-xu. Theory of nitryl cation[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2006: 12-18.
- [7] 吕早生. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-O<sub>3</sub> 绿色硝化芳烃的宏观动力学及机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2001. Lü Zao-sheng. Macrodynamics and mechanism of aromatic hydrocarbon nitration by N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-O<sub>3</sub>[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2001.
- [8] 吕早生, 吕春绪. 一种新的绿色硝化技术. 火炸药学报[J]. 2000, 23(4): 9-13. Lü Zao-sheng, Lü Chun-xu. A kind of new green nitration technology[J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2000, 23(4): 9-13.
- [9] 吕早生, 吕春绪. 绿色硝化技术在硝基氯苯合成中的应用[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 29-30. Lü Zao-sheng, Lü Chun-xu. Synthesis of mononitrochlorobenzene by green nitration technology[J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2000, 23(4): 29-30.
- [10] 吕早生, 王晓燕, 吕春绪. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-O<sub>3</sub> 硝化芳烃反应的宏观动力学研究[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 66-69. Lü Zao-sheng, WANG Xiao-yan, Lü Chun-xu. Macro-kinetics

- Study of Ozone-mediated Nitration Reaction of Aromatic Compounds with Nitrogen Tetroxides[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2004, 27(3):66-69.
- [11] 钱华, 叶志文, 吕春绪. HZSM-5 催化下  $N_2O_5$  对氯苯的选择性硝化研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 56-59.  
QIAN Hua, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Investigation on HZSM-5 assisted selective nitration of chlorobenzene with  $N_2O_5$  [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 56-59.
- [12] 钱华, 吕春绪, 叶志文. HZSM-5 催化下  $N_2O_5$  对甲苯的选择性硝化研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 9-11.  
QIAN Hua, Lü Chun-xu, YE Zhi-wen. Investigation on HZSM-5 assisted selective nitration of toluene with  $N_2O_5$  [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2006, 29(5):9-11.
- [13] 钱华, 叶志文, 吕春绪. 绿色硝化剂  $N_2O_5$  对甲苯的硝化研究[J]. 化学世界, 2006, 47(12): 717-719.  
QIAN Hua, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Nitration of toluene with a clean nitrating agent-dinitrogen pentoxide [J]. *Chemical World*, 2006, 47(12): 717-719.
- [14] Qian H, Lv C-X, Ye Z-W. HZSM-5 assisted nitration of toluene with dinitrogen pentoxide [A]. Proceedings of the 2nd International Seminar on Industrial Explosive [C]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 2006, 50-53.
- [15] 钱华. 五氧化二氮在硝化反应中的应用研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2008.  
QIAN Hua. Application of  $N_2O_5$  on nitration [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [16] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 火炸药学报. 2006, 29(3): 52-53.  
QIAN Hua, Lü Chun-xu, YE Zhi-wen. Synthesis of CL-20 by Clean Nitration [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2006, 29(3):52-53.
- [17] 钱华, 叶志文, 吕春绪.  $N_2O_5/HNO_3$  硝化硝解 TAIW 制备 CL-20 [J]. 应用化学, 2008, 25(3): 424-426.  
QIAN Hua, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Nitration and nitrolysis of TAIW with  $N_2O_5/HNO_3$  to synthesize CL-20 [J]. *Applied Chemistry*, 2008, 25(3): 424-426.
- [18] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝化剂五氧化二氮及其在硝化中的应用 [J]. 精细化工, 2006, 23(6): 620-624.  
QIAN Hua, Lü Chun-xu, YE Zhi-wen. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration [J]. *Fine Chemicals*, 2006, 23(6): 620-624.
- [19] 齐秀芳, 程广斌, 段雪蕾, 等. Brønsted 酸性功能离子液体存在下甲苯的硝化反应 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 12-15.  
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, DUAN Xue-lei, et al. Study on nitration of toluene in the presence of Brønsted acidic functional ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2007, 30(5): 12-15.
- [20] 岳彩波, 魏运洋, 吕敏杰. Brønsted 酸性离子液体中芳烃硝化反应的研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(2): 118-127.  
YUE Cai-bo, WEI Yun-yang, Lü Min-jie. Nitration of aromatic compounds in Brønsted acidic ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 118-127.
- [21] 方东, 施群荣, 巩凯. 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(2): 122-124.  
FNAG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai. Green nitration of toluene in Ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 122-124.
- [22] FANG D, LUO J, ZHOU X L, et al. Mannich reaction in water using acidic ionic liquid as recoverable and reusable catalyst [J]. *Catal. Lett.*, 2007, 116(1-2): 76-80.
- [23] FANG D, LUO J, ZHOU X-L, et al. One-pot green procedure for Biginelli reaction catalyzed by novel task-specific room-temperature ionic liquids [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 274: 208-211.
- [24] Laali K K, Gettewert V J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents [J]. *J Org Chem*, 2001, 66(1): 35-40.
- [25] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 246: 65-69.
- [26] Lancaster N L, Llopis-Mestre V. Aromatic nitrations in ionic liquids: the importance of cation choice [J]. *Chem. Commun.*, 2003, 22: 2812-2813.
- [27] Smith K, Liu S, El-Hiti G A. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44: 8611-8615.
- [28] QIAN H, YE Z W, Lü C X. Ultrasonically promoted nitrolysis of DAPT to HMX in ionic liquid [J]. *Ultrasonics Sonochem.*, 2008, 15(4): 326-329.
- [29] 职慧珍, 罗军, 马伟, 等. PEG 型酸性温控离子液体中芳香酸和醇的酯化反应 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(4): 772-774.  
ZHI Hui-zhen, LUO Jun, MA Wei, et al. Esterification of aromatic acids and alcohols in acidic PEG thermoregulated ionic liquid [J]. *Chemical Research In Chinese Universities*, 2008, 29(4): 772-774.
- [30] ZHI H Z, LUO J, Lü C X. The application of acidic ionic liquids and dinitrogen pentoxide in nitrolysis of DPT [J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20: 379-382.
- [31] 何志勇, 罗军, 吕春绪.  $N_2O_5$  硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 36-38.  
HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu. Synthesis of HMX from DPT nitration by  $N_2O_5$  [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2010, 33(2): 36-38.
- [32] QI X F, CHENG G B, Lü C X, et al. Nitration of toluene and chlorobenzene with  $HNO_3/Ac_2O$  catalyzed by caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2007, 4(3): 105-113.
- [33] ZHI H Z, Lü C X, ZHANG Q, et al. A new PEG-1000-based dicationic ionic liquid exhibiting temperature-dependent phase behavior with toluene and its application in one-pot synthesis of benzopyrans [J]. *Chem Commun*, 2009, 20: 2878-2880.
- [34] CHENG G, DUAN X, QI X, et al. Nitration of aromatics compounds with  $NO_2$ /Air Catalyzed by sulfonic acid-functionalized ionic liquids [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(2): 201-204.
- [35] 程广斌, 钱德胜, 齐秀芳, 等. 己内酰胺对甲苯磺酸离子液体中甲苯的选择性硝化反应 [J]. 应用化学, 2007, 24(11): 1255-1258.  
CHENG Guang-bin, QIAN De-sheng, QI Xiu-fang, et al. Regioselective nitration of toluene in caprolactam-p-toluenesulfonate ionic liquid [J]. *Applied Chemistry*. 2007, 24(11): 1255-1258.
- [36] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. 酸性离子液体存在下甲苯的硝酸硝化 (II) [J]. 含能材料, 2008, 16(4): 398-400.  
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu. Nitration of toluene with nitric acid in the presence of acidic ionic liquids (II)

- [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 398-400.
- [37] QI X, CHENG G, LU C, et al. Nitration of toluene and chlorobenzene with HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O Catalyzed by caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2007, 4(3): 105-110.
- [38] QI X, CHENG G, LU C, et al. Nitration of simple aromatics with NO<sub>2</sub> under air atmosphere in the presence of novel Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Synth. Commun*, 2008, 38(4): 537-541.
- [39] CHENG Guang-bin, LI Xia, QI Xiu-fang, et al. Synthesis of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in the presence of Brønsted acidic ionic liquids[M]. *Theory and practice of energetic materials (VOL. VIII)*, Science Press. 2009, 8: 48-51.
- [40] 程广斌, 李霞, 齐秀芳, 等. 离子液体在乌洛托品硝解反应中的应用[J]. 2008年火炸药学术研讨会论文集, 2008, 7-10. CHENG Guang-bin, LI Xia, QI Xiu-fang, et al. Study on nitrolysis of Hexamethylenetetramine in presence of Brønsted acidic ionic liquids[J]. 2008 *Explosive & Propellants Seminar*, 2008, 7-10.
- [41] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 等. 无氯 TATB 的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
- MA Xiao-ming, LI Bin-dong, Lü Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride[J]. *Chinese Journal of Explosive&Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [42] 何志勇, 罗军, 吕春绪. 绿色硝化剂 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的制备方法及其应用进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 1-4. HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu. Progress of preparation methods and application of clean nitrating agent of dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosive&Propellants*, 2010, 33(1): 1-4.
- [43] 张香文, 王庆法. 电化学制备五氧化二氮装置及方法[P]. CN 1746335A, 2006-03-15. ZHANG Xiang-wen, WANG Qing-fa. Equipment and method of the preparation of dinitrogen pentoxide by electrochemistry[P]. CN 1746335A, 2006-03-15.
- [44] 苏敏, 王庆法, 张香文. 新型绿色硝化剂 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的电化学合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 66-67. SU Min, WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen. Progress in electrochemical synthesis of a new green nitrating agent of dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 66-67.

## Clean Nitrating Agent Dinitrogen Pentoxide and its Application in Nitration

Lü Chun-xu

(School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract:** Nitration of aromatic hydrocarbon and nitrogen heterocyclic by N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was summarized. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/nitric acid system is a very powerful nitration reagent and particularly valuable for the nitration of highly deactivated aromatics. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/organic solvent system is a much milder and more selective nitration reagent, which is suitable for the cases that the substrates or products are sensitive to acid or water, and for region-selective O-nitration. Furthermore, the synthesis and pilot-plant-scale process of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were also summarized.

**Key words:** organic chemistry; dinitrogen pentoxide; nitration; clean

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.001



## 《含能材料安全评价专辑》征稿

安全性作为含能材料研究的主要性能,一直以来是科研工作的重点。为此,《含能材料》将于2011年第6期(12月)组织出版《含能材料安全评价专辑》,内容涉及:

- (1) 含能材料安全性评价的试验与理论研究;
- (2) 含能材料缺陷与损伤的表征;
- (3) 含能材料的起爆机理;
- (4) 国内外安全评价方法、评价标准的最新进展。

欢迎科研工作者来稿,来稿时请注明《含能材料安全评价专辑》

《含能材料》编辑部