

文章编号: 1006-9941(2015)08-0732-05

## 绿色氧化法制备 HNS 的催化体系

曹晓华, 陆婷婷, 陆明

(南京理工大化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以六硝基联苯(HNBB)为原料, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(4-OH-TEMPO)和氯化亚铁( $\text{FeCl}_2$ )为催化剂, 在二甲亚砜(DMSO)中通过氧气氧化 HNBB 脱氢制备了六硝基芪(HNS), 收率为 81%。确定了最佳反应条件: 溶剂为 DMSO, 催化剂组合及其比例为  $n(4\text{-OH-TEMPO}) : n(\text{FeCl}_2) = 4 : 6$  时, 在 55 °C 下以  $25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  的速率通入氧气反应 8 h。推测了可能的反应机理: 亚铁离子结合氧气直接氧化底物 HNBB 脱氢得到 HNS, 4-OH-TEMPO 在这个过程中起到一个促进  $\text{FeCl}_2$  循环加速氧化脱氢的助催化作用。

**关键词:** 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(4-OH-TEMPO); 氧化脱氢; 亚铁离子; 六硝基芪(HNS)

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.004

### 1 引言

2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(六硝基芪, HNS)是一种性能较优的耐热炸药, 静电感度小, 机械感度低, 低温下也能稳定起爆(-193 °C 时的爆速比常温爆速仅降低 5%)。用黑索今(RDX)制成的导爆索在 149 °C 环境中几小时后就不能使用, 而 HNS 制成的导爆索在 227 °C 放置一周仍能可靠被起爆<sup>[1]</sup>, 所以 HNS 不但用于各种耐热爆破器材中, 也常用于深井石油开采、航空航天等<sup>[2]</sup>, 细化后制成的超细 HNS 还是常规武器用冲击片雷管的优良始发药剂。另外, HNS 还可与 TNT 形成络合物, 可作为 TNT 类熔铸炸药的改良剂, 以提高铸件机械强度, 从而提高发射安全性<sup>[3]</sup>。

2,2',4,4',6,6'-六硝基联苯(HNBB)是制备 HNS 的重要中间体, 国外已有诸多报道使用卤化剂、醌和其他化学试剂通过氧化 HNBB 脱氢制备 HNS<sup>[4-5]</sup>, 但这些方法存在着使用致癌试剂(如对苯醌、苯)和污染环境试剂(如溴、卤代苯醌、吡啶)等问题。现在国内制备 HNS 的最主要方法是使用苯和吡啶作溶剂、溴氧化 HNBB 脱氢, 其粗产品收率 92%, 纯化后 80% 左右<sup>[6]</sup>, 但溶剂苯是致癌的高毒物质, 液溴

有极强烈的毒害性与腐蚀性, 常温时就能挥发出强刺激性的烟雾。氧气则是最理想的氧化剂, 廉价易得且取之不尽, 其氧化的副产物一般为对环境无污染的水, 因此寻找一种合适的需氧催化剂显得尤为重要。长期以来就有人尝试用氧气作氧化剂氧化 HNBB 脱氢, 但结果都不满意<sup>[7]</sup>。

自由基催化剂催化需氧氧化反应近几年来较为热门。作为常用的自由基催化剂, 2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(4-OH-TEMPO)、N', N'', N''', -三羟基异脞酸(THICA)和 N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)是被多次报道催化需氧氧化脱氢反应的自由基催化剂<sup>[8-14]</sup>, 并常常与过渡金属催化剂如铁盐、钴盐等协同作用, Pt 族金属如 Pd、Pt 和 Ru 等虽然催化氧化反应历史悠久, 但这些金属价格昂贵且催化效果也只比普通过渡金属稍好<sup>[15]</sup>, 考虑到催化剂成本, 一般采用普通过渡金属盐作催化剂。

本研究首次采用 4-OH-TEMPO/ $\text{FeCl}_2$  催化、氧气氧化 HNBB 脱氢制备 HNS, 讨论了自由基催化剂和金属盐种类、溶剂、主副催化剂比例对反应的影响, 提出了可能的机理。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

试剂: 二甲亚砜(DMSO)、丙酮: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氯化亚铁: 分析纯, 上海润捷化

收稿日期: 2014-07-19; 修回日期: 2014-12-04

作者简介: 曹晓华(1989-), 女, 在读硕士, 主要从事含能材料合成的研究。e-mail: cxhwork2011@163.com

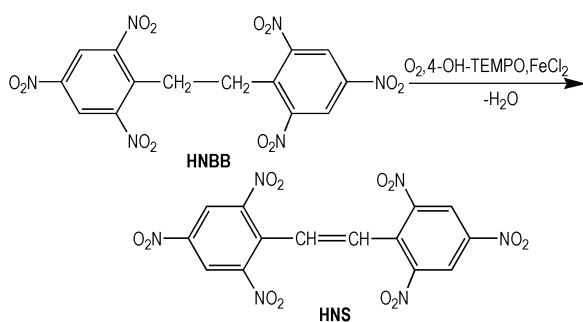
通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

学试剂有限公司; 4-OH-TEMPO: 分析纯, 上海达瑞化学试剂有限公司; HNBB, 试剂纯, 按文献方法合成<sup>[10]</sup>。

仪器: Bruker DRX500 (500 MHz) 核磁共振光谱仪; 岛津 IR Prestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪; SGWX-4 熔点仪; 双泵型岛津液相色谱仪。

## 2.2 实验过程

向 50 mL 四口烧瓶中依次加入 1.00 g (2.21 mmol) HNBB, 0.02 g (0.13 mmol) 4-OH-TEMPO, 0.04 g (0.20 mmol) FeCl<sub>2</sub> 和 10.0 mL DMSO 中, 磁力搅拌下升温至 55 °C, 并以 25 mL · h<sup>-1</sup> 的速度通 O<sub>2</sub> 到液面以下。反应 8 h 后将反应液倒入 100 mL 水中析出沉淀, 2 h 后过滤固体, 将粗产品用丙酮煮洗 1 h, 得到浅黄色的固体, 收率 81%。纯度 97% (HPLC, CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O = 7 : 3)。m. p.: 313 ~ 315 °C; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3102, 2894, 1610 (aromatic C = C), 1600, 1534 (NO<sub>2</sub>), 1477, 1341 (NO<sub>2</sub>), 1268, 1176, 1075, 960 (CH deformation in trans C = C), 917 (CH out-of off-plane deformation in the picryl group), 794, 722, 556, 514; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): γ, 7.140 (s, 2H, CH), γ, 9.109 (s, 4H, aryl H)。



Scheme 1

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应溶剂的选择

溶剂对 HNS 收率的影响见图 1。由图 1 可知, HNBB 几乎不溶于苯、乙酸乙酯和甲醇, 所以用它们作反应溶剂时, 没有产物生成。乙腈虽然常作 4-OH-TEMPO 催化醇氧化脱氢制备醛酮的溶剂, 但它不适合 HNBB 的氧化脱氢反应 (收率 22%); 丙酮对 HNBB 和 4-OH-TEMPO 的溶解度较大, 但其沸点太低, 易在反应中蒸发, 回流下收率也不高 (15%)。使用二甲基甲酰胺 (或环己胺) 作溶剂时, 会生成红色的粘性固体, HPLC 检测显示, 此产物中混有大量的未知副产

物; DMSO 作溶剂时, 收率可达 80% 以上, 原因可能是 DMSO 不但能完全溶解催化剂和底物, 并且通过氧或硫原子与金属离子成键, 从而增加了金属催化剂活性, 加速反应发生。因此, 确定 DMSO 作 HNBB 氧化脱氢的最佳溶剂。

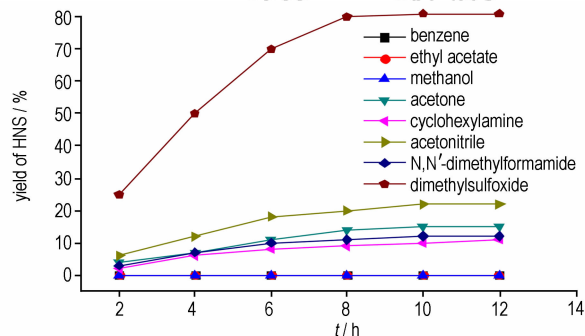


图 1 溶剂对 HNS 收率的影响

Fig. 1 Effect of solvent on yield of HNS

### 3.2 HNBB 氧化脱氢催化剂种类的选择

自由基催化剂 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-N-氧自由基 (TEMPO)、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-N-氧自由基 (4-OH-TEMPO)、N', N'', N'''-三羟基异脲酸 (THICA) 和 N-羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI)) 和过渡金属盐对 HNS 收率的影响见表 1 和表 2。

表 1 自由基催化剂催化 HNBB 氧化脱氢反应的结果

Table 1 Effect of stable radicals on aerobic oxidation dehydrogenation of HNBB

radical catalyst	yield of HNS / %
TEMPO	9
4-OH-TEMPO	8
THICA	2
NHPI	0

表 2 金属盐单一催化 HNBB 氧化脱氢的实验结果

Table 2 Effect of different metal salts on aerobic oxidation dehydrogenation of HNBB

metal salt	yield of HNS / %
NiCl <sub>2</sub>	0
MnSO <sub>4</sub>	20
CoCl <sub>2</sub>	0
FeCl <sub>2</sub>	21
FeCl <sub>3</sub>	9
CuCl	35
CuCl <sub>2</sub>	0
ZnCl <sub>2</sub>	13
CdSO <sub>4</sub>	35

由表 1 可见,四种自由基催化剂单一催化效果都不理想,最高收率才 9%,最低为 0(NHPI)。从表 2 来看,金属盐单一催化 HNBB 氧化脱氢效果各不相同,同种金属使用高价态盐催化效果不如低价态盐,这可能与氧化脱氢反应机理有关(见 3.4 节);其中催化效果最好的是 CuCl 和 CdSO<sub>4</sub>,收率都为 35%,其次是 FeCl<sub>2</sub>(21%); NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 并无催化作用。显然,自由基催化剂和金属催化剂单一使用效果并不理想,将其进行组合,以协同催化 HNBB 氧化脱氢。不同催化剂组合对 HNBB 氧化脱氢的影响见图 2。

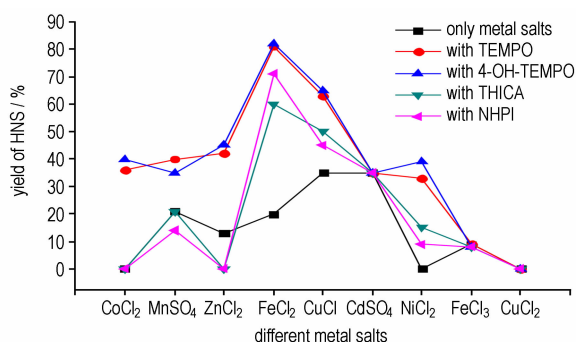


图 2 自由基催化剂与金属盐协同催化 HNBB 氧化脱氢反应的结果

Fig. 2 Results of aerobic oxidation dehydrogenation of HNBB catalyzed by radical and metal salts

由图 2 可知,虽然 +2 价铁盐单一催化 HNBB 氧化脱氢得 HNS 的收率并不是最高的,但是与自由基催化剂联合后,TEMPO/FeCl<sub>2</sub> 和 4-OH-TEMPO/FeCl<sub>2</sub> 体系的催化效果最好,收率 80% 以上,其次是 NHPI/FeCl<sub>2</sub>,收率 71%。自由基催化剂对金属盐单一催化收率较高的镉盐和 +2 价铜盐没有助催化作用,对 +3 价铁盐也没有,由于 4-OH-TEMPO 比 TEMPO 便宜,并且二者催化结果类似,出于对成本的考虑,确定此反应的最佳催化剂为 4-OH-TEMPO/FeCl<sub>2</sub> 体系。

### 3.3 催化剂比例的研究

在确定了催化体系(4-OH-TEMPO/FeCl<sub>2</sub>)后,还需要确定催化剂的最适比例,以使反应效果达到最佳,催化剂比例对 HNBB 氧化脱氢反应的影响见表 3。由表 3 可知,HNS 收率随着 4-OH-TEMPO 占总催化剂比例的升高而增加,并在 4-OH-TEMPO 比例升高到 40% 时达最大值,之后,收率随着 4-OH-TEMPO 的比例升高而降低,因此, $n(\text{FeCl}_2) : n(4\text{-OH-TEMPO}) = 6 : 4$  时,催化体系的催化效果最优。

表 3 两种催化剂的摩尔比对 HNS 收率的影响

Table 3 Effect of the molar ratio of 4-OH-TEMPO and FeCl<sub>2</sub> on yield of HNS

$n(4\text{-OH-TEMPO}) : n(\text{FeCl}_2)$	yield of HNS/%
0 : 10	21
1 : 9	30
2 : 8	49
3 : 7	65
4 : 6	81
5 : 5	78
6 : 4	70
7 : 3	62
8 : 2	48
9 : 1	31
10 : 0	8

### 3.4 催化机理探讨

在参考 TEMPO 催化醇氧化脱氢机理的基础上<sup>[17-22]</sup>,本研究设计了以下实验来探讨 Fe<sup>2+</sup>/4-OH-TEMPO 体系的共同催化机理:在氮气环境下,底物 HNBB 为 2.21 mmol,以 2.21 mmol 4-OH-TEMPO 为氧化剂,再加入 2.21 mmol FeCl<sub>2</sub>、0.14 mmol FeCl<sub>2</sub> 和不加入 FeCl<sub>2</sub> 的三种情况下,55 °C 下反应,考察 HNBB 的氧化脱氢反应,结果见表 4。

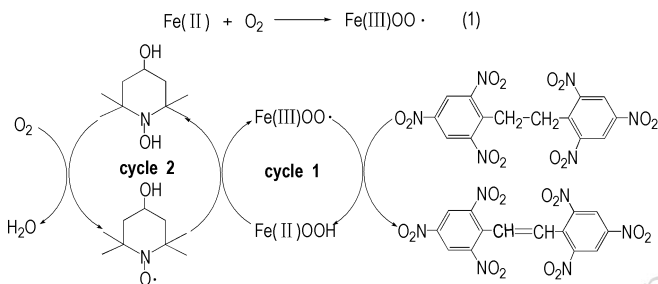
表 4 4-OH-TEMPO/FeCl<sub>2</sub> 催化氧化 HNBB 对 HNS 收率的影响

Table 4 Results of aerobic oxidation dehydrogenation of HNBB catalyzed by Fe<sup>2+</sup>/4-OH-TEMPO

$n(4\text{-OH-TEMPO}) : n(\text{FeCl}_2)$	yield of HNS/%
2.21 : 2.21	10
2.21 : 0.14	10
2.21 : 0	10
0 : 2.21	0

由表 4 可知,在氮气气氛下,用当量 4-OH-TEMPO 氧化 HNBB 脱氢,无论加或不加 FeCl<sub>2</sub>,HNS 的收率都只有 10%,表明 4-OH-TEMPO 作氧化剂时对 HNBB 氧化脱氢的能力有限,同时,FeCl<sub>2</sub> 对氮气氛围下 4-OH-TEMPO 氧化 HNBB 脱氢没有催化效果,使用当量 FeCl<sub>2</sub> 氮气氛围下对 HNBB 直接氧化脱氢,没有产物生成,这显然与在氧气氛围中(收率 21%)反应的结果完全不同,证明 FeCl<sub>2</sub> 必须在氧气存在条件下才可以对 HNBB 氧化脱氢。根据上述实验结果,推测氧气氛围下结合氧气氧化 HNBB 脱氢的主催化剂应

该是  $\text{FeCl}_2$ , 4-OH-TEMPO 只起到一个促进循环加速氧化脱氢的助催化作用, 推测  $\text{Fe}^{2+}/4\text{-OH-TEMPO}$  催化 HNBB 氧化脱氢反应的机理如 Scheme 2 所示。



Scheme 2

$\text{Fe(II)}$  首先被氧气氧化成  $\text{Fe(III)OO}\cdot$  [23] (式(1)), 接着  $\text{Fe(III)OO}\cdot$  对 HNBB 进行氧化脱氢制备 HNS, 同时, 自己被还原为  $\text{Fe(II)OOH}$  (环 1), 4-OH-TEMPO 再将  $\text{Fe(II)OOH}$  氧化成  $\text{Fe(III)OO}\cdot$ , 自己被还原成 4-OH-TEMPOH [24-27] (环 2), 最后氧气分子重新将 4-OH-TEMPOH 氧化成 4-OH-TEMPO。当然,  $\text{Fe}^{2+}$  可以单独催化 HNBB 氧化脱氢, 但需要氧气参与, 且收率较低 (只有 21%)。

研究了其他单金属盐催化 HNBB 的氧化脱氢反应, 结果发现, 一些较为稳定的金属离子如  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 不易被氧气氧化到高价态形式, 反应式(1)不能发生, 也就是 3.2 节的高价态盐催化效果不如低价态盐。

## 4 结论

(1) 以 HNBB 为原料, 4-OH-TEMPO/ $\text{FeCl}_2$  体系催化、氧气氧化其脱氢合成 HNS, 收率 81%。

(2) 优化了催化氧化脱氢的反应条件, 最适宜溶剂为 DMSO, 最佳催化剂组合及其摩尔比为:  $n(\text{FeCl}_2) : n(4\text{-OH-TEMPO}) = 6 : 4$ 。

(3) 提出了可能的反应机理: 亚铁离子结合氧气直接氧化底物 HNBB 脱氢得到 HNS, 而 4-OH-TEMPO 在这个过程中起到的是促进  $\text{FeCl}_2$  循环加速氧化脱氢的助催化作用。

### 参考文献:

- [1] 惠君明. 六硝基芪炸药及其应用[J]. 爆破器材, 1994, 4(2): 9-12.
- [2] Rieckmann T, Volker S, Lichtblau L, et al. Investigation on the

thermal stability of hexanitrostilbene by thermal analysis and multivariate regression[J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(4): 1327-1335.

- [3] Cartwright M, Hill C J. Thermal investigation of the crystallisation nucleant formed between 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) and 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene (HNS) [J]. *J Therm Anal*, 1995, 44(5): 1021-1036.
- [4] Kompolthy. Preparation of hexanitrostilbene: US 3213132[P]. 1979.
- [5] Gilbert E E. The preparation of hexanitrostilbene from hexanitro-bibenzyl [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1980, 5(6): 168-172.
- [6] 陆明, 吕春绪, 惠君明. 提高六硝基芪得率的研究[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 96-99.
- LU Ming, LV Chun-xu, HUI Jun-ming. A study on yield increase in hexanitro-stilbene (HNS) synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2): 96-99.
- [7] Gilbert E E. Preparation of hexanitrostilbene: US 4221745[P]. 1980.
- [8] 王心亮, 梁鑫淼. 温和条件下  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/4\text{-OH-TEMPO}$  催化需氧氧化醇制备羰基化合物[J]. 催化学报, 2008, 29(9): 935-939.
- WANG Xin-lang, LIANG Xin-miao. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/4\text{-OH-TEMPO}$  under mild conditions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(9): 935-939.
- [9] 尚洁, 赵文军, 王华, 等. 室温条件下 4-OH-TEMPO 体系高效选择催化氧化苯醇为醛的研究[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 997-1000.
- SHANG Jie, ZHAO Wen-jun, WANG Hua, et al. Moderate and selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding aldehydes catalyzed by 4-OH-TEMPO system [J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(7): 997-1000.
- [10] Jiang N, Ragauskas A J. TEMPO-catalyzed oxidation of benzylic alcohols to aldehydes with the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}/\text{ionic liquid [bmim] PF}_6$  system [J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46(19): 3323-3326.
- [11] Wang N, Liu R, Chen J, et al.  $\text{NaNO}_2$ -activated, iron-TEMPO catalyst system for aerobic alcohol oxidation under mild conditions [J]. *Chem Commun*, 2005(42): 5322-5324.
- [12] Hirai N, Sawatari N, Nakamura N, et al. Oxidation of substituted toluenes with molecular oxygen in the presence of  $N, N', N''$ -trihydroxyisocyanuric acid as a key catalyst [J]. *J Org Chem*, 2003, 68(17): 6587-6590.
- [13] Weissenböck K, Alsters P L. Low temperature, high conversion, liquid-phase benzylic oxidation with dioxygen by metal/NHPI-catalyzed Co-oxidation with benzaldehyde [J]. *Eur J Org Chem*, 2003, 2003(3): 578-586.
- [14] Ishii Y. A novel catalysis of  $N$ -hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen [J]. *J Org Chem*, 1995, 60(13): 3934-3935.
- [15] Cao Q, Dornan L M, Rogan L, et al. Aerobic oxidation catalysis with stable radicals [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(35): 4524-4543.
- [16] 黄靖伦, 程碧波, 马卿, 等. 六硝基联苯的制备工艺及性能 [J]. 含能材料, 2011, 19(2): 240.
- HUANG Jing-lun, CHENG Bi-bo, MA Qin, et al. The study of synthesis technology and performance of HNBB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 240.
- [17] Singh B, Long J R, Gatteschi D, et al. Synthesis, reactivity, and catalytic behavior of iron/zinc-containing species involved in oxidation of hydrocarbons under gif-type conditions [J]. *J Am*

- Chem Soc*, 1997, 119(30): 7030–7047.
- [18] Herrerías C I, Zhang T Y, Li C. Catalytic oxidations of alcohols to carbonyl compounds by oxygen under solvent-free and transition-metal-free conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 17(1): 13–17.
- [19] Liu R, Liang X, Dong C, et al. Transition-metal-free: a highly efficient catalytic aerobic alcohol oxidation process[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(13): 4112–4113.
- [20] Michel C, Belanzoni P, Gamez P, et al. Activation of the C—H bond by electrophilic attack: theoretical study of the reaction mechanism of the aerobic oxidation of alcohols to aldehydes by the Cu(bipy)<sup>2+</sup>/2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidyl-1-oxyl Co-catalyst system[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(24): 11909–11920.
- [21] Bowry V W, Ingold K U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 2. structural effects[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(13): 4992–4996.
- [22] Yakura T, Ozono A. Novel 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl-iodobenzene hybrid catalyst for oxidation of primary alcohols to carboxylic acids[J]. *Adv Synth Catal*, 2011, 353(6): 855–859.
- [23] Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqbal J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(6): 2329–2363.
- [24] Otsuka T, Motozaki W, Nishikawa K, et al. Intermolecular H-bond of solvent molecule with nitroxide radical using ab initio MO calculations[J]. *J Mol Struct*, 2002, 615(1): 147–151.
- [25] Laugier J, Latour J M, Caneschi A, et al. Structural and redox properties of the tempo adducts of copper(II) halides[J]. *Inorg Chem*, 1991, 30(23): 4474–4411.
- [26] Dijkstra A, Arends I W C E, Sheldon R A. Cu(II)-nitroxyl radicals as catalytic galactose oxidase mimics[J]. *Org Biomol Chem*, 2003, 1(18): 3232–3237.
- [27] Chen Y X, Qian L F, Zhang W, et al. Efficient aerobic oxidative synthesis of 2-substituted benzoxazoles, benzothiazoles, and benzimidazoles catalyzed by 4-methoxy-TEMPO [J]. *Angew Chem*, 2008, 120(48): 9470–9473.

## Catalytic System for Green Synthesis of HNS

CAO Xiao-hua, LU Ting-fing, LU Ming

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Hexanitrostilbene (HNS) was synthesized via aerobic dehydrogenation of hexanitrobibenzyl (HNBB) with 4-hydroxyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidine-1-oxyl (4-OH-TEMPO) combined ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>) as catalyst in dimethylsulfoxide (DMSO). The optimum conditions were obtained as follows: *n*(4-OH-TEMPO) : *n*(FeCl<sub>2</sub>) = 4 : 6, solvent DMSO, reaction temperature 55 °C, reaction time 8h, flow rate of oxygen 25 mL · h<sup>-1</sup> and the yield is 81%. The possible reaction mechanism is proposed as: HNBB oxidized by O<sub>2</sub> combined with Fe<sup>2+</sup> to yield HNS, 4-OH-TEMPO as the co-catalyst to promote the circulation of Fe<sup>2+</sup> and speed up the oxidation.

**Key words:** 4-hydroxyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidine-1-oxyl (4-OH-TEMPO); oxidative dehydrogenation; Fe<sup>2+</sup>; hexanitrostilbene (HNS)

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.004