

文章编号: 1006-9941(2018)05-0398-06

DPT 与红烟硝酸反应制备 MNX

张宇¹, 徐子帅², 顾光辉², 张路遥², 罗军¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃白银 730900)

摘要: 1-亚硝基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(MNX)是 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)硝解制备奥克托今(HMX)的中间体。为了研究 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX 的机理,在反应中加入甲醛。研究了 DPT 与红烟硝酸($\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$)反应制备 MNX 新工艺。考察了硝酸、 N_2O_4 、 NH_4NO_3 的加入量和反应温度对反应的影响。通过正交实验确定了最佳的反应条件。用 GJB772A-97 方法和 WJ/T9038.3-2004 方法测试了 MNX 的感度。结果表明,甲醛可以促进 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX,提出了 DPT 在硝酸中经过氧化还原过程的亚硝解反应机理。在 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其最优反应条件是 N_2O_4 与 DPT 的摩尔比为 1:1, NH_4NO_3 与 DPT 的摩尔比为 2.5:1, MNX 的收率为 83.5%。MNX 撞击感和静电火花感度低于 RDX 和 HMX,摩擦感度介于黑索今(RDX)和 HMX 之间。

关键词: 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT); 1-亚硝基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(MNX); 红烟硝酸; 甲醛; 感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.004

1 引言

奥克托今(HMX)是当前综合性能最好的单质炸药之一^[1]。目前 HMX 主要通过醋酐法生产,由于醋酐和醋酐使用量大,造成了成本高和后处理困难等问题^[2-4]。因此,人们开发了一系列合成 HMX 的新方法^[1]。其中以尿素为原料通过 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)合成 HMX 的小分子法被认为是具有实际应用前景、原料成本最低的一种方法^[5-8]。尽管 DPT 硝解制备 HMX 的工艺研究不断被报道,但是 HMX 的收率并没有突破性进展。陈里^[9]在发烟硝酸体系中硝解 DPT 仅得到 28%~30% 的 HMX,在发烟硝酸体系中加入硝酸铵、硝酸镁或硝酸钾,HMX 的收率提高至 45%~53%。李全良^[10]在 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系中加入一定量的氧化镁,可得到 60.2% HMX。黄晓川^[11]通过优化 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系反应条件,HMX 最高收率达 61.2%。何志勇^[12]在 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 体系中硝解 DPT, HMX 的收率为

58%,加入离子液体作为催化剂,使 HMX 的收率升高至 65%。DPT 硝解机理不明确,是导致 DPT 硝解工艺难取得突破性进展、HMX 收率低的主要原因^[13-15]。比较普遍的观点认为,DPT 硝解反应中,首先是其桥亚甲基的断裂得到关键中间体 1-羟甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,再硝解生成 HMX^[16-17]。

近年来对 DPT 与发烟硝酸反应的机理研究有新的进展,邹坡^[18]通过硝解 N-羟甲基二烷基胺来模拟 DPT 的硝解过程,发现在较低温度下得到的产物是亚硝胺,升高反应温度亚硝胺会逐渐转变为硝胺,首次提出 DPT 硝解制备 HMX 可能经过亚硝胺中间体的假设。随后,刘文进^[14]使用 HPLC 监测到 DPT 硝解过程中有 1,5-二亚硝基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(DNDS)和 1-亚硝基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(MNX)亚硝中间体的存在,为 DPT 硝解制备 HMX 经过亚硝胺中间体提供证据。本课题组通过¹H-NMR 跟踪 DPT 在低温下与发烟硝酸的反应,发现 DPT 加入体系后迅速生成 MNX,随着反应的进行, MNX 逐渐消失, HMX 逐渐生成^[15]。然而发烟硝酸中只含有少量的亚硝酸, DPT 与发烟硝酸反应却生成大量的亚硝胺中间体没有得到很好的解释。MNX 作为 DPT 硝解制备 HMX 的中间体,其制备极少被报道且收率不高,如 Bachmann^[17]、吴家榕^[19]分别以 1-乙酰氧甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(PHX)

收稿日期: 2017-08-02; 修回日期: 2017-09-11

基金项目: 江苏省“青蓝工程”资助

作者简介: 张宇(1991-),男,在读博士,主要从事有机合成研究。

e-mail: njstzy@sina.com

通信联系人: 罗军(1975-),男,教授,主要从事有机合成化学研究。

e-mail: luojun@njst.edu.cn

和 DPT 为原料,通过亚硝解反应得到大约 50% 的 MNX。本研究通过研究 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX,添加甲醛促进反应进行,提出了 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX 的反应机理,根据所提反应机理,研究了 DPT 在红烟硝酸中的反应工艺。研究表明,此工艺大大提高了 MNX 的收率,通过对工艺条件进行优化,确定最佳工艺。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: DPT 自制^[20],发烟硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛溶液分析纯,西陇化工股份有限公司;多聚甲醛分析纯,成都市科龙化工试剂厂;NO₂ 南京上元气体厂。

仪器:瑞士 Bruker 公司 AVANCE III 型 500 MHz 核磁共振仪;美国 Thermofisher 公司 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪;美国 Finnigan 公司 Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪;美国 Agilent 公司 Agilent 1200 高效液相色谱。

2.2 DPT 在 HNO₃/HCHO 体系中反应制备 MNX

方法一:在-15℃下,按图 1 配比将一定量的多聚甲醛加入到剧烈搅拌的发烟硝酸(8 mL,184 mmol)中,待溶解后,分批加入 DPT(1 g,4.6 mmol),搅拌 5 min,缓慢滴加 20 mL 水,控制体系温度不超过 0℃,抽滤、水洗、干燥,得到 MNX。

方法二:在-15℃下,将 DPT(1 g,4.6 mmol)分批加入剧烈搅拌的发烟硝酸(8 mL,184 mmol)中,搅拌 5 min,按图 2 配比将一定量的甲醛水溶液加入体系中,搅拌反应 15 min,缓慢滴加水(20 mL),控制体系温度不超过 0℃,后处理同上。

2.3 DPT 在 HNO₃/N₂O₄ 体系中反应制备 MNX

在一定温度下,按图 3 配比称取一定量的 N₂O₄(NO₂ 低温冷凝制得)加入到冷的发烟硝酸(如图 4 配比)与硝酸铵(如图 5 配比)组成的体系中,在低温下搅拌,将 DPT(1 g,4.6 mmol)分批加入体系中,搅拌 5 min 后,缓慢滴加水(20 mL),控制温度不高于 0℃,经相同后处理得到 MNX。IR(ν/cm^{-1}): 3054, 1558, 1446, 1313, 1212, 1021, 757, 631(与文献[17]报道一致);¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500MHz): δ =6.36(s, 2H), 6.13(s, 2H), 6.03(s, 2H), 5.71(s, 2H);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz): δ =65.83, 64.38, 64.05, 56.07(与文献[21]结果吻合);

ESI-MS: $m/z[(M+H)^+]$: 281.06; 纯度大于 98%。

3 结果与讨论

3.1 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX 的机理推测

邹坡^[18]构建了 *N*-羟甲基二烷基胺模拟 DPT 硝解过程的关键中间体 1-羟甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,在较低的温度下发现其在发烟硝酸中的反应产物主要是 *N*-亚硝胺。由于发烟硝酸中含有少量的亚硝酸,为避免其存在对反应的影响,用高锰酸钾处理后的发烟硝酸与 *N*-羟甲基二烷基进行反应,得到的产物还是以 *N*-亚硝胺为主。由此推测,在反应过程中可能发生了氧化还原反应。考虑到 *N*-羟甲基中间体的亚硝解反应会有甲醛生成^[13,16-17],而甲醛易被氧化,因此我们推测正是因为亚硝解反应生成的甲醛将硝酸还原导致了亚硝酸的产生,随着反应时间的延长,不断有 NO⁺生成,使得亚硝解反应得以不断进行。

3.1.1 多聚甲醛用量对 MNX 收率的影响

基于以上推测,首先利用方法一在-15℃下研究了外加甲醛对 1 g DPT 在 8 mL 发烟硝酸中的反应的影响,结果如图 1 所示。

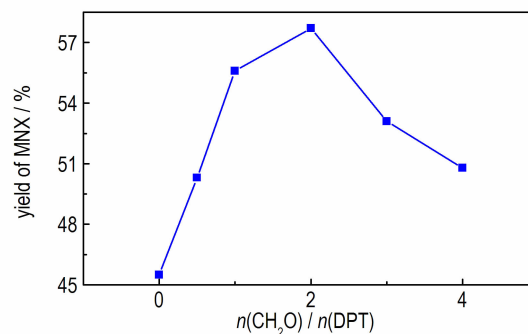


图 1 多聚甲醛用量对 MNX 收率的影响

Fig. 1 Effect of paraformaldehyde amount on the yield of MNX

由图 1 可见,DPT 与发烟硝酸在低温下反应得到 45.5% 的 MNX,在反应中加入多聚甲醛,多聚甲醛在体系中解聚生成等摩尔的甲醛,MNX 的收率有明显提高,这在一定程度上证实我们的推断。当甲醛与 DPT 的摩尔比为 0.5:1 时,MNX 的收率为 50.3%,增加甲醛的用量,DPT 与甲醛的摩尔比由 1:1 增加至 2:1,MNX 的收率由 55.6% 提高至 57.7%。继续增加甲醛的量,MNX 的收率开始下降。

3.1.2 甲醛水溶液用量对 MNX 收率的影响

考虑到稀硝酸的氧化性比浓硝酸强,因此将多聚甲醛用甲醛水溶液替换,利用方法二考察了在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下甲醛水溶液用量对 1 g DPT 与 8 mL 发烟硝酸反应的影响,结果如图 2 所示。

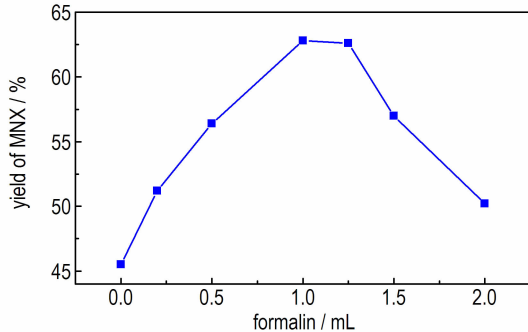


图 2 甲醛水溶液对 MNX 收率的影响

Fig. 2 Effect of formalin on the yield of MNX

从图 2 可见,加入 0.2 mL 甲醛水溶液后,MNX 的收率从 45.5% 提高至 51.2% 。继续增加甲醛溶液的用量,MNX 的收率不断增加。当加入甲醛水溶液为 1 mL 时,MNX 的收率达到 62.8% 。继续增加甲醛水

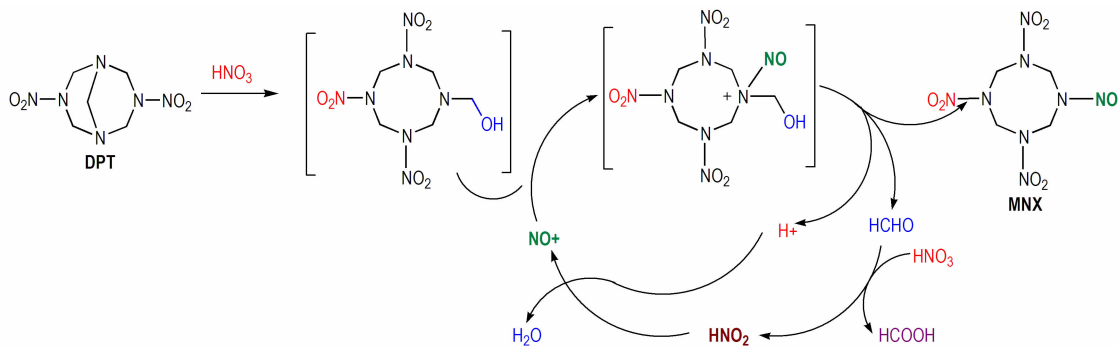
溶液的用量,MNX 的收率开始下降,可能是体系发生了过于剧烈的氧化还原反应破坏了八元环结构,在实验过程中发现有红棕色气体冒出,放热明显。

3.1.3 DPT 在硝酸中生成 MNX 可能的反应机理

根据以上结果推测 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX 的可能机理,如 Scheme 1 所示。

DPT 首先在硝酸中硝解生成活性中间体 1-羟甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷。在酸性条件下,体系中微量存在的亚硝酸被转化为亚硝酰阳离子,进攻 N-羟甲基的氮原子生成鏷盐中间体,离去羟甲基正离子得到 N-亚硝基产物 MNX,羟甲基正离子分解为质子和甲醛,甲醛与硝酸发生氧化还原反应生成甲酸和亚硝酸,亚硝酸再被转化为亚硝酰阳离子,此过程循环使亚硝解反应不断进行。

在多聚甲醛促进 DPT 与发烟硝酸反应生成 MNX 研究中(图 1),甲醛与 DPT 的摩尔比由 $0.5:1$ 增加至 $1:1$,MNX 的收率持续升高,继续增加甲醛用量 MNX 的收率继续增加而后下降。因此,从甲醛加入量考虑,认为甲醛被硝酸氧化为甲酸,而甲酸相对稳定,在低温条件下难于被进一步氧化为二氧化碳和水^[22]。



Scheme 1 Possible mechanism for the synthesis of MNX from DPT in fuming HNO_3

3.2 红烟硝酸制备 MNX 工艺研究

根据本文提出的反应机理,增加体系的 NO^+ 含量能提高 MNX 的收率。Yoshida^[23]、于允府^[24]研究由 3,7-二乙酰基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DAPT)制备 1,5-二乙酰基-3-亚硝基-7-硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(DANNO)的反应中,通过使用红烟硝酸提高体系 NO^+ 含量来提高 DANNO 的收率。基于此,本研究使用红烟硝酸同时作为硝解和亚硝解试剂研究 DPT 合成 MNX 工艺。考察了硝酸用量、 N_2O_4 用量、 NH_4NO_3 用量和反应温度对反应的影响。

3.2.1 N_2O_4 用量对 MNX 收率的影响

在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 1.1 g NH_4NO_3 存在下,取 1 g DPT 与 N_2O_4 和 8 mL 发烟硝酸组成的红烟硝酸反应,考察了 N_2O_4 用量对反应的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可见,体系中不加入 N_2O_4 ,MNX 的收率仅为 50.4% 。体系中加入 N_2O_4 后,MNX 的收率提高至 77.1% 。将 N_2O_4 与 DPT 的摩尔比提高至 $1:1$,MNX 的收率继续升高至 78.2% 。继续增加 N_2O_4 的用量,MNX 的收率变化不明显。当增大 N_2O_4 与 DPT 的摩尔比至 $4:1$,MNX 的收率略有下降。可见 N_2O_4

与 DPT 的摩尔比为 1 : 1 时最优。

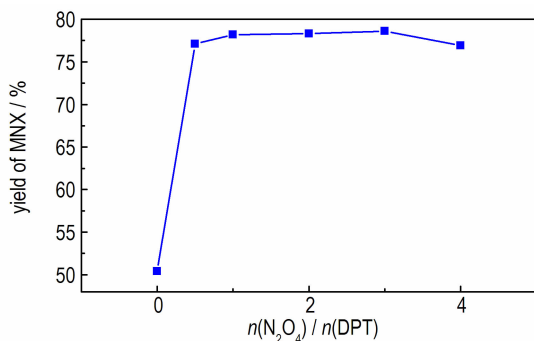


图 3 N_2O_4 用量对 MNX 收率的影响

Fig. 3 Effect of loading amounts of N_2O_4 on the yield of MNX

3.2.2 HNO_3 用量对 MNX 收率的影响

在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1.1 g NH_4NO_3 存在下,取 1 g DPT 与 0.4 g N_2O_4 和发烟硝酸组成的红烟硝酸反应,考察发烟硝酸用量对 MNX 收率的影响,结果如图 4 所示。

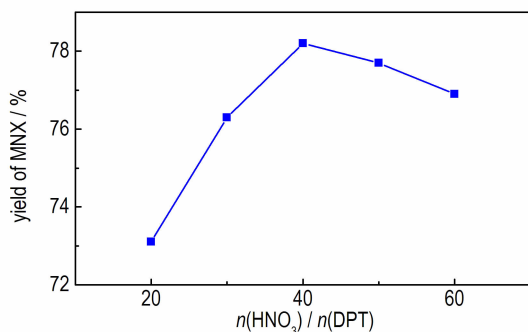


图 4 HNO_3 用量对 MNX 收率的影响

Fig. 4 Effect of loading amounts of HNO_3 on the yield of MNX

由图 4 可知,当硝酸与 DPT 的摩尔比为 20:1 时, MNX 的收率为 73.1%,随着硝酸用量的增加, MNX 的收率增加,当硝酸与 DPT 的摩尔比为 40:1 时, MNX 的收率为 78.2%。继续增加发烟硝酸用量, MNX 的收率开始下降。

3.2.3 NH_4NO_3 用量对 MNX 收率的影响

NH_4NO_3 在 DPT 硝解制备 HMX 中起着关键作用,加入 NH_4NO_3 能显著提高 HMX 的收率^[9-17]。在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 下取 1 g DPT 与由 0.4 g N_2O_4 和 8 mL 发烟硝酸组成的红烟硝酸反应,考察 NH_4NO_3 的加入量对 MNX 收率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,体系中没有 NH_4NO_3 时, MNX 的收率为 71.4%。随着 NH_4NO_3 的加入, MNX 的收率持续升高,当 NH_4NO_3 与 DPT 的摩尔比增加至 3:1 时,

MNX 的收率达到 78.2%。继续增加 NH_4NO_3 的用量, MNX 的收率下降。可能是过量的 NH_4NO_3 使得体系的粘度增大,降低了 DPT 的溶解度,导致 MNX 的收率下降^[20]。

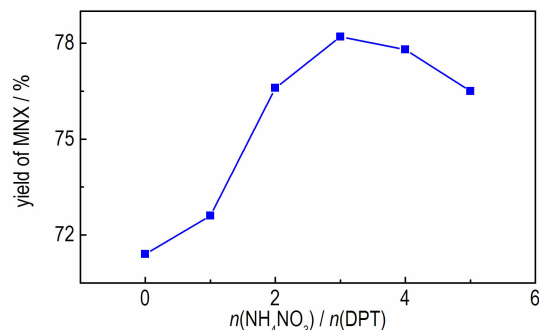


图 5 NH_4NO_3 对 MNX 收率的影响

Fig. 5 Effect of NH_4NO_3 on the yield of MNX

3.2.4 反应温度对 MNX 收率的影响

在 1.1 g NH_4NO_3 存在下,取 1 g DPT 与由 0.4 g N_2O_4 和 8 mL 发烟硝酸组成的红烟硝酸反应,考察反应温度对新工艺合成 MNX 收率的影响,结果如图 6 所示。

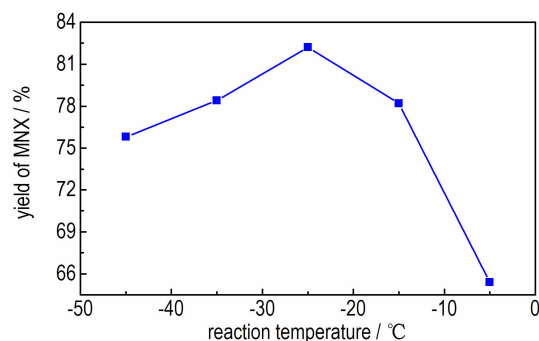


图 6 反应温度对 MNX 收率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the yield of MNX

由图 6 可知,反应温度由 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $-25\text{ }^\circ\text{C}$, MNX 的收率升高,当反应温度为 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, MNX 的收率为 82.2%。这可能是随着反应温度的升高,体系粘度降低,增加了 DPT 和 NH_4NO_3 的溶解度,使得 MNX 的收率较提高^[15]。继续升高反应温度, MNX 的收率下降,当反应温度升高至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 时, MNX 的收率急剧下降至 65.4%,可能是在较高反应温度下使八元环状结构的发生了开环反应^[15]。

3.2.4 正交实验

为了进一步确定 DPT 与红烟硝酸($\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$) 反应制备 MNX 的最佳工艺条件,取 1 g DPT 和 8 mL

发烟硝酸采用 $L_9(3^3)$ 做正交实验, 优化实验结果。因素水平见表 1, 结果见表 2。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels table

level	A	B	C
	$n(\text{N}_2\text{O}_4) : n(\text{DPT})$	$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) : n(\text{DPT})$	temperature/°C
1	0.5:1	2.5:1	-30
2	1:1	3:1	-25
3	1.5:1	3.5:1	-20

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of the orthogonal experiments

entry	A	B	C	yield/%
1	1	1	1	79.1
2	1	2	2	79.5
3	1	3	3	78.3
4	2	1	2	83.5
5	2	2	1	81.8
6	2	3	3	79.3
7	3	1	3	79.8
8	3	2	1	82.1
9	3	3	2	82.6
K_1	236.9	242.4	243.0	
K_2	244.6	243.4	245.6	
K_3	244.5	240.2	237.4	
k_1	79.0	80.8	81.0	
k_2	81.5	81.1	81.9	
k_3	81.5	80.1	79.1	
R	2.5	1	2.8	

由表 2 可知, $R_3 > R_1 > R_2$, 即影响 MNX 收率的因素主次顺序为反应温度 $> \text{N}_2\text{O}_4$ 的加入量 $> \text{NH}_4\text{NO}_3$ 的加入量。优化后的反应条件为 $A_2B_1C_2$, 即反应温度为 $-25\text{ }^\circ\text{C}$, N_2O_4 与 DPT 的摩尔比为 1:1, NH_4NO_3 与 DPT 的摩尔比为 2.5:1。此条件下 MNX 的收率为 83.5%。

3.3 MNX 感度测试

按照 GJB772A-97 方法, 测试 MNX 的撞击感度和摩擦感度, 参照 WJ/T9038.3-2004 方法测试 MNX 的静电火花感度, 结果如表 3 所示, 为了比较, 同时将 RDX 和 HMX 的感度文献结果列与表中。

表 3 MNX, RDX 与 HMX 的感度对比

Table 3 Comparison of the sensitivities of MNX, RDX and HMX

compound	H_{50}/cm	$P/\%$	E_{ES}/J
MNX	48.2	96	$P=0\%$
RDX	37 ^[25]	92 ^[25]	0.20 ^[27]
HMX	32.5 ^[26]	100 ^[26]	0.20 ^[28]

由表 3 可知, MNX 的撞击感度 $H_{50} = 48.2\text{ cm}$, 比 RDX 和 HMX 更低。MNX 的摩擦感度 $P = 96\%$, 介于 RDX 与 HMX 之间。RDX 与 HMX 的静电火花感度实测值均为 0.20 J , 而 MNX 在放电电压为 6.0 kV 时并未被起爆, 因此其概率为 $P = 0\%$ 。

4 结论

(1) 低温下 DPT 与发烟硝酸反应的产物为 MNX, 多聚甲醛和甲醛水溶液加入能提高 MNX 产率, 最高达 62.8%。提出了经过活性中间体 1-羟甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷并涉及氧化还原过程的亚硝解反应机理。

(2) 通过单因素实验与正交实验研究了 DPT 与红烟硝酸 ($\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$) 反应生成 MNX, 影响因素对 MNX 产率影响大小为: 反应温度 $> \text{N}_2\text{O}_4$ 的加入量 $> \text{NH}_4\text{NO}_3$ 的加入量。其最佳条件为: $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, N_2O_4 与 DPT 的摩尔比为 1:1, NH_4NO_3 与 DPT 的摩尔比为 2.5:1。在此新工艺条件下, MNX 收率高达 83.5%, 具有一定的工业应用前景。

(3) 测试了 MNX 的感度, 其撞击感度为 $H_{50} = 48.2\text{ cm}$, 静电火花感度为 $P = 0\%$, 均低于 RDX 和 HMX, 摩擦感度为 $P = 96\%$, 介于二者之间。

参考文献:

- [1] 于娜娜, 王笃政. HMX 的合成工艺研究进展[J]. 化工中间体, 2011, 8(3): 22-26.
YU Na-na, WANG Du-zheng. Review on the technology of synthesis of HMX[J]. *Chemical Intermediate*, 2011, 8(3): 22-26.
- [2] Bachmann W E, Sheehan J C. A new method of preparing the high explosive RDX[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1949, 71(5): 1842-1845.
- [3] Bachmann W E, Horton W J, Jenner E L. Cyclic and linear nitramines formed by bitrolysis of hexamine-1[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1951, 73(6): 2769-2773.
- [4] Wright G F, John C W. Nitramines and their preparation: US, 2461582[P], 1949.
- [5] Robbins R, Benjamin C, Boswell J, et al. Direct Production beta-HMX: US, 3770721[P], 1973.
- [6] Richard A, Randolph N J. Preparation of 1,5-methylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane: US, 4338442[P], 1982.
- [7] Radhakrishnan S, Talawar M B, Venugopalan S. Synthesis, characterization and thermolysis studies on 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3,3,1]nonane (DPT): a key precursor in the synthesis of most powerful benchmark energetic materials (RDX/HMX) of today[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1317-132.
- [8] 宋红燕, 王鹏, 覃光明, 等. 一锅法合成二硝基五亚甲基四胺反应机理的研究[J]. 有机化学, 2010, 30(3): 414-418.
SONG Hong-yan, WANG Peng, QIN Guang-ming, et al. Reaction mechanism of one-pot synthesis of dinitro pentamethylene tetramine [J]. *Chinese of Journal Organic Chemistry*, 2010, 30(3): 414-418.
- [9] 陈里, 陈浙闻, 陈新虎. 在硝酸-硝酸盐体系中 DPT 硝解反应的

- 探索[J]. 火炸药, 1986, 3(3): 1-5.
- CHEN Li, CHEN Zhe-min, CHEN Xin-hu. The explore of nitrolysis of DPT by nitrate and nitric acid system[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1986, 3(3): 1-5.
- [10] 李全良, 陈军, 王建龙. DPT 制备 HMX 工艺研究[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 509-510.
- LI Quan-liang, CHEN Jun, WANG Jian-long. Synthesis craft of HMX from 1, 5-methylene-3, 7-dinitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 509-510.
- [11] 黄晓川, 徐志斌, 孟子晖, 等. 硝酸-硝酸铵体系中 DPT 硝解制备 HMX 工艺研究[J]. 应用化工, 2013, 42(2): 299-303.
- HUANG Xiao-chuan, XU Zhi-bin, MENG Zi-hui, et al. Synthesis of HMX by nitrolysis of DPT in $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ [J]. *Applied Chemical Industry*, 2013, 42(2): 299-303.
- [12] He Z Y, Luo J, Lu C X. Preparation of HMX by Catalytic Nitrolysis of DPT in $\text{AlL-N}_2\text{O}_5\text{-HNO}_3$ System [J]. *Bull Korean Chem Soc.* 2011, 32(8): 2677-2682.
- [13] HUANG Xiao-chuan, Yu Tao, GE Zhong-xue, et al. Influence of ammonium ion of 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo [3.3.1] nonane (DPT) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1151-1154.
- [14] Liu W J, Xu Z B, Cui K J, et al. The Nitrolysis mechanism of 3, 7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo [3,3,1] nonane[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40 (5): 645-651.
- [15] Zhang Y, Zou P, Luo J. A groundbreaking stepwise protocol to prepare HMX from DPT: new mechanism hypothesis and corresponding process study [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017,42. DOI: 10.1002/prep.201700127.
- [16] McKay A F, Richmond H H, Wright G F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine; nitrolysis of 1, 5-endomethylene-3, 7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane [J]. *Canadian Journal Research*. 1949, 27(5): 462-468.
- [17] Bachmann W E, Jenner E L. 1-Acetoxyethyl-3, 5, 7-trinitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane and its reactions. significance in the nitrolysis of hexamethylenetetramine and related compounds[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1951, 73(6): 2773-2775.
- [18] 邹坡. 基于五氧化二氮和离子液体的绿色硝化体系制备 HMX 及反应机理的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- ZOU Po. Synthesis of HMX by green nitrolysis based on N_2O_5 and ionic liquids and study on the reaction mechanism [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [19] 吴家榕. DPT 和 DNPT 与液体四氧化二氮的反应[J]. 火炸药, 1989(4): 1-5.
- WU Jia-rong. Reaction of with liquid nitrogen tetroxide DPT or DNPT [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1989(4): 1-5.
- [20] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.
- HE Zhi-yong, LUO Jun, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by green nitrolysis with dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [21] Farminer A R, Webb G A. NMR studies on some N-nitramines and N-nitrosamines[J]. *Tetrahedron*, 1975, 31(13): 1521-1526.
- [22] Pearson R G, Songstad J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1967, 89(8): 1827-1836.
- [23] Yoshida H, Sen G, Thyagarajan B S. Synthesis of 1,3,5,7-tetraazacyclooctane derivatives[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1973, 10(5): 725-730.
- [24] 于允府, 黄长江, 李福平. DANNO 法合成 HMX 的研究[J]. 火炸药, 1989(4): 1-5.
- YU Yun-fu, HUANG Chang-jiang, LI Fu-pin. Synthesis of HMX from DANNO[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1989(4): 1-5.
- [25] An C W, Li F S, Song X L, et al. Surface coating of RDX with a composite of TNT and an energetic-polymer and its safety investigation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 400-405.
- [26] An C W J, Xu W. Preparation and properties of HMX coated with a composite of TNT/energetic material[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 365-372.
- [27] Klapötke T M, Petermayer C, Piercey D G, et al. 1,3-Bis(nitroimido)-1,2,3-triazolate anion, the N-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(51): 20827-20836.
- [28] Niko F, Li G, Thomas M, et al. Energetic salts of 5,5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives[J]. *Polyhedron*, 2013, 51(1): 201-210.

Synthesis of MNX from DPT in Red Fuming Nitric Acid

ZHANG Yu¹, XU Zi-shuai², GU Guang-hui², ZHANG Lu-yao², LUO Jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yin Guang Chemical Industry Group Co. Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: 1-Nitroso-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (MNX) is an intermediate in the production of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) from 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane (DPT) by nitrolysis. To study the mechanism of HMX formation from DPT and fuming nitric acid, formaldehyde was added into the reaction. A new process of preparing MNX by reaction of DPT in red fuming nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$) was investigated. The influence of reaction temperature, loading amounts of nitric acid, N_2O_4 and NH_4NO_3 on the reaction was investigated. The optimum reaction conditions were determined by an orthogonal experiment. The sensitivities of MNX were measured by GJB772A-97 method and WJ/T9038.3-2004 method. Results show that formaldehyde can promote the reaction of DPT and fuming nitric acid to form MNX and the nitrolysis reaction mechanism in the redox of DPT in nitric acid is proposed. The yield of MNX is 83.5% under the optimized reaction conditions of molar ratio of N_2O_4 to DPT as 1:1 and molar ratio of NH_4NO_3 to DPT as 2.5:1 at $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Its impact sensitivity and electrostatic sensitivity of MNX are lower than those of RDX and HMX, while the friction sensitivity is between RDX and HMX.

Key words: 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo [3.3.1] nonane (DPT); 1-nitroso-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (MNX); red fuming nitric acid; formaldehyde; sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.004