

文章编号: 1006-9941(2018)06-0502-09

β 型氘代奥克托今(β -HMX- d_8)的合成

胡刚¹, 雷建磊¹, 宁弘历¹, 李昊², 孙光爱², 龚建², 白亮飞², 杨海君¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所中子物理学重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了制备高纯度和高氘代率的氘代奥克托今(HMX- d_8), 在以非氘代多聚甲醛为原料合成 HMX 的工艺基础上, 以氘代多聚甲醛为原料, 成功实现了氘代奥克托今(β -HMX- d_8)的合成, 总产率达 58.5%。以丙酮为晶型转化溶剂, 采用重结晶的方法得到 β -HMX- d_8 。采用紫外可见光谱(UV-vis)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(^1H NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、热重-微分热重(TG-DTG)、差示扫描量热(DSC)和 X 射线粉末衍射(XRD)等对中间体和目标产物进行了分析表征。以马来酸酐为内标, 采用核磁法, 测得所合成 β -HMX- d_8 的氘代率为 99.75%。采用面积归一法, HPLC 测定所合成 β -HMX- d_8 的纯度为 99.27%。

关键词: 含能材料; 氘代奥克托今(HMX- d_8); 氘代率; 条件优化**中图分类号:** TJ55; TQ564; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.007

1 引言

奥克托今(HMX)是当今军事上使用的综合性能最优的含能材料之一, 具有密度高、爆轰性能优良、热安定性和贮存稳定性好等优点, 广泛应用于导弹、核武器以及高性能固体推进剂等方面, 在火炸药领域居重要地位^[1-4]。自从 1941 年 W. E. Bachmann 等人分离并确定 HMX 的结构以来^[5], 化学家对非氘代 HMX 进行了大量的合成、结构及性能等研究, 但鲜有氘代奥克托今(HMX- d_8)的相关研究报道。HMX 的主要合成方法包括乌洛托品直接硝解法、乌洛托品间接硝解法及小分子合成法等^[6-9]。其中, 乌洛托品直接硝解法和小分子合成法存在产率低、副产物多等问题。乌洛托品间接硝解法则包括 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂辛烷(DADN)法、1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT)法和 1,5-二乙酰基-3-硝基-7-亚硝基-1,3,5,7-四氮杂辛烷(DANNO)法等, 具有杂质少、产率高等优点, 但工艺路线相对较长^[10]。

中子衍射、中子散射等中子技术是最近几十年来

发展起来的一种研究物质结构的新方法^[11]。在含能材料领域, 中子技术是研究含能材料内部微观结构和内部应力等不可或缺的工具^[12-14]。由于氢原子对中子衍射或散射等信号干扰较大, 测试前往往需要将样品氘代。目前, 由于缺乏 HMX- d_8 , 其中子技术等研究尚未见报道。本研究采用 DADN 法合成了 β -HMX- d_8 , 探索了氘代乌洛托品(HMTA- d_{12})、氘代 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂辛烷(DADN- d_8)和氘代奥克托今(β -HMX- d_8)合成条件及优化, 以期制备适用于中子技术研究的 HMX- d_8 材料。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

多聚甲醛, 乌洛托品, 氨水(25%~28%), 去离子水(自制), 浓硫酸(98%), 甲苯, 叔丁醇, 乙醇, 乙腈, 乙酸, 乙酸酐, 无水硝酸(自制), 三氯甲烷, 四氢呋喃, 硝酸钾, 硝酸钠, 乙酸铵, 丙酮, 上述未提及纯度的试剂均为分析纯, 成都科龙化工试剂厂。氘代多聚甲醛(氘代率 99.99%), 英国剑桥氘代实验室。

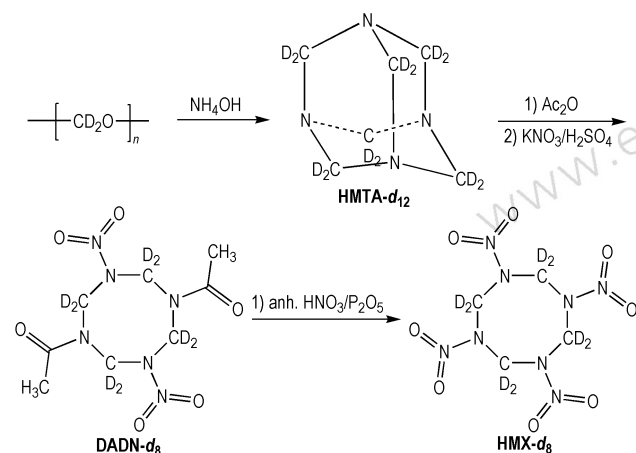
UV-1800PC 型分光光度计, 扫描范围为 200~650 nm; 美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} ; Varian 325-LC-MS 质谱仪, 美国 Agilent 公司; Ultimate3000DGLC 双三元、二维液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司, Zorbax SB-C18 柱, 美国 Agilent 公司; 瑞士

收稿日期: 2017-11-22; **修回日期:** 2018-01-19**基金项目:** 西南科技大学龙山学术人才科研支持计项目(17LZX412), 国家自然科学基金青年科学基金项目(11405152)**作者简介:** 胡刚(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 843154264@qq.com**通信联系人:** 白亮飞(1985-), 男, 副研究员, 主要从事中子散射在含能材料领域的应用研究, e-mail: 297458002@qq.com

Brucker Avance 600 型核磁共振波谱仪; 美国 TA 公司 Q200 DSC 测试仪; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪; X Pert pro X-射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司。

2.2 合成路线

以氘代多聚甲醛为原料, HMX- d_8 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of HMX- d_8

2.3 实验过程

2.3.1 氘代乌洛托品(HMTA- d_{12})的合成

将氘代多聚甲醛(1.01 g, 31.6 mmol)置于 25 mL 两口圆底烧瓶中, 加入 2.0 mL 去离子水, 缓慢滴加氨水(3.0 mL, 浓度 25%~28%), 加料过程中控温 26~35 °C。加料完毕后, 控温 40 °C 左右反应 68 h。反应完毕后, 往反应液里加入分批加入 30 mL 的叔丁醇, 在低于 40 °C 条件下, 共沸蒸馏除去溶剂水, 得到白色氘代乌洛托品(HMTA- d_{12})粉末, 产率 96.0%。

m. p. 265.1 °C (DSC); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} : 244.3 nm; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3433, 2214, 2151, 2104, 2079, 1636, 1175, 1076, 908, 727, 638; MS (APCI) m/z : 153.1 [M+H]⁺。

2.3.2 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷- d_8 (DADN- d_8)的合成

将 HMTA- d_{12} (4.70 g, 30.9 mmol) 置于 25 mL 两口圆底烧瓶中, 加入乙酸铵(1.0 g, 13.3 mmol), 混合均匀后, 缓慢滴加乙酸酐(6.0 mL, 63.5 mmol), 滴加时控温 5~10 °C。滴加完毕后, 在该温度下反应 1 h, 然后在室温下继续反应 1 h。加热, 在 30 °C 左右反应 40 h。冷却得到 3,7-二乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环(3,3,1)壬烷- d_{10} (DAPT- d_{10})溶液。该溶液可不经

纯化直接用于下步反应。

将 60 mL 浓硫酸(98%)加入 250 mL 两口圆底烧瓶中, 分批加入硝酸钾(17.0 g, 168.3 mmol), 加料完毕后, 搅拌至固体溶解, 降温至 15~16 °C。然后在剧烈搅拌下缓慢滴加上述 DAPT- d_{10} 溶液, 加料过程中控温 30~40 °C。加料完毕后, 在该温度下继续反应 1.5 h。冷却, 加入少量去离子水稀释, 置于室温下结晶, 过滤, 干燥, 即得到 DADN- d_8 产品, 产率 76.0%。

m. p. 276.5 °C (DSC); UV-vis (DMSO) λ_{max} : 282.7 nm; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.30 (CH_3O); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3436, 2950, 2850, 2279, 1681, 1529, 1447, 1382, 1334, 1262, 1205, 1158, 1134, 1061, 1029, 982, 896, 826, 705, 608, 590, 574, 501; MS (APCI) m/z : 295.9 [M-D]⁻。

2.3.3 氘代奥克托今(HMX- d_8)的合成

将 2.4 mL 无水硝酸置于 50 mL 干燥的两口圆底烧瓶中, 加入五氧化二磷(0.81 g, 5.6 mmol)。冰浴下, 缓慢加入干燥的 DADN- d_8 (0.16 g, 0.5 mmol), 加料过程中控制温度低于 20 °C。加料完毕, 缓慢加热至 60~70 °C 反应 1 h。冷却至 40 °C 以下, 倒入冰水混合物中淬灭反应, 放置过夜, 过滤析出的固体, 干燥, 得到 HMX- d_8 白色固体, 产率 80.2%。

m. p. 281.3 °C (DSC); UV-vis (acetone) λ_{max} : 330.8 nm; ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 63.20 ($-\text{CD}_2-$); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3672, 3594, 2294, 1566, 1384, 1329, 1244, 1052; MS (APCI) m/z : 301.9 [M-D]⁻。

2.3.4 β 氘代奥克托今(β -HMX- d_8)制备

在 30~40 °C 下, 将制备得到的 HMX- d_8 粉末溶于丙酮, 挥发结晶, 即得到 β -HMX- d_8 产品。

3 结果与讨论

3.1 氘代乌洛托品(HMTA- d_{12})的合成及其结构表征

3.1.1 HMTA 合成条件优化

由于氘代多聚甲醛价格昂贵, 且不易购买, 实验中拟先以非氘多聚甲醛为原料, 对非氘代 HMTA 的合成条件进行探索研究。虽然 HMTA 已有大工业化生产, 但是实验室研究较少。由文献[15]可知, 反应温度和氨水的用量对 HMTA 的产率影响最大。本实验探究了反应温度和氨水用量对 HMTA 产率的影响, 为 HMTA- d_{12} 的合成奠定了基础。

3.1.1.1 氨水的用量对合成 HMTA 产率的影响

设定反应温度 25 °C, 反应时间 40 h, 首先探究了氨水用量(氨水实际用量与理论用量的比值为 R)对 HMTA 产率的影响, 结果见图 1。

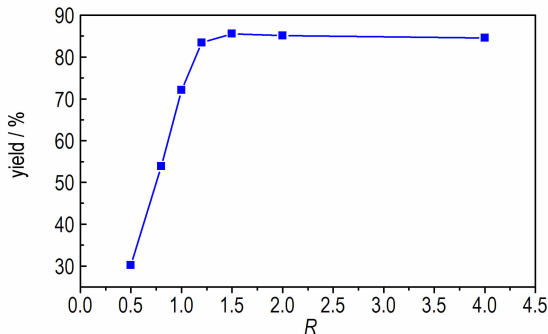


图 1 氨水用量对乌洛托品产率的影响 (R 为氨水实际用量与理论用量的比值)

Fig. 1 Effects of ammonia dosages on the yields of HMTA (R is the molar ratio of actual ammonia dosage to theoretical ammonia dosage)

由图 1 可知, 随着氨水量增加, HMTA 的产率逐步增加。当氨水实际用量与理论用量比 (R) 达 1.2:1 时, 产率变化趋于平缓。当 R 为 1.5:1 时, 产率最高, 达 85.6%。

3.1.1.2 反应温度对合成 HMTA 产率的影响

设定反应时间 40 h, 氨水实际用量与理论用量比为 1.5:1, 探索反应温度对 HMTA 产率的影响, 结果见图 2。

由图 2 可知, 随着温度升高, HMTA 的产率逐渐增加。当反应温度升到 40 °C 左右时, HMTA 的产率高达 95.3%。若继续升高反应温度, HMTA 的产率反而随之下降。原因在于, 温度过低时反应速度慢, 反应不充分, 反应产率较低; 而温度过高时, HMTA 会发生部分水解, 反应产率也较低。

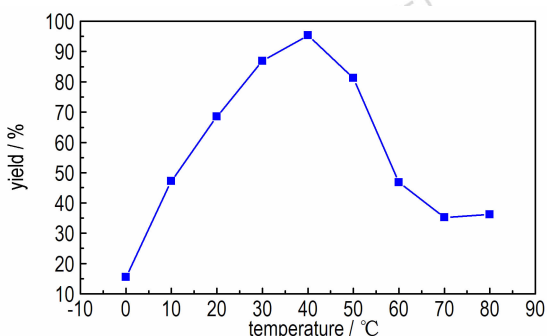


图 2 温度对合成 HMTA 产率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the yields of HMTA

3.1.1.3 带水剂对合成 HMTA 产率影响

HMTA 在水中的溶解度很大, 难以采用溶剂萃取的方法将其从水溶液中提出。实验中, 可以采用蒸馏除去水的方法来得到固体 HMTA 产品。但如果蒸馏除水的温度较高的话, 则会导致所合成 HMTA 部分水解^[16], 产率偏低。实验中, 拟通过加入带水剂的方式, 降低蒸馏温度, 从而提高反应产率。尝试加入乙醇、丙酮、甲苯、乙腈、氯仿或叔丁醇等可与水形成低沸点共沸物的有机溶剂, 研究了带水剂对合成乌洛托品产率的影响。结果表明, 叔丁醇可以大大降低蒸馏温度, 避免 HMTA 的水解, 产率高达 95.3%。

3.1.2 HMTA- d_{12} 的合成

参照 HMTA 最佳合成条件, 对 HMTA- d_{12} 的合成进行了研究, 发现氘代多聚甲醛反应生成 HMTA- d_{12} 的速度相对较慢, 需延长 HMTA- d_{12} 的合成反应时间至 60~70 h。在 40 °C 下反应, 采用氨水实际用量与理论用量比为 1.5:1, 利用叔丁醇带水的方法, 得到 HMTA- d_{12} 产率最高达 96.0%。

3.1.3 HMTA- d_{12} 结构表征

3.1.3.1 红外 (FT-IR) 光谱

采用 KBr 压片, 得到非氘代乌洛托品 (HMTA) 和氘代乌洛托品 (HMTA- d_{12}) 红外谱图 (图 3 和图 4)。图 3 中, 2953, 2920, 2871, 1457, 1370 cm^{-1} 为 HMTA 的亚甲基 C-H 伸缩振动, 1237 cm^{-1} 为 C-N 键伸缩振动。氘代后, HMTA- d_{12} 的亚甲基 C-D 伸缩振动则蓝移到 2214, 2151, 2104, 2079 cm^{-1} 处, 而 C-N 键骨架伸缩振动也受影响蓝移到 1175 cm^{-1} (图 4)。图 4 中, 未见明显的 C-H 伸缩振动, 说明合成得到了 HMTA- d_{12} 。

从图 3 和图 4 可知, C-D 的伸缩振动较 C-H 伸缩振动有所蓝移, 这是由于化学键振动波数 γ 与成键的两个原子质量存在如下关系^[17]:

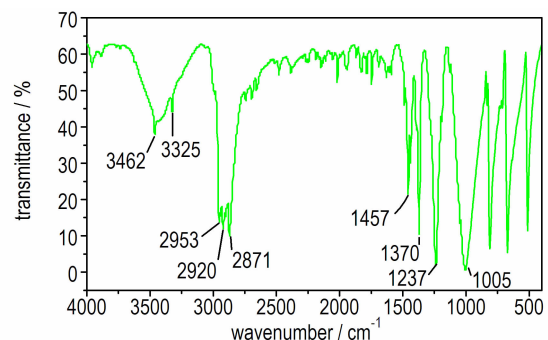
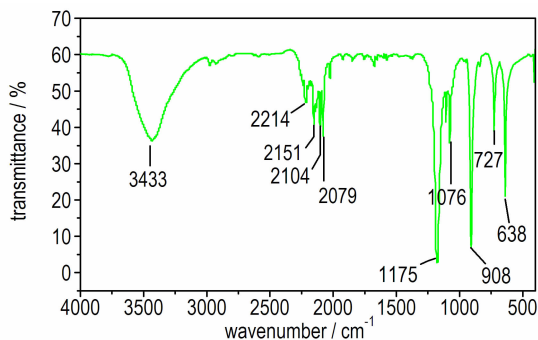


图 3 HMTA 的傅里叶变换红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of HMTA

图 4 HMTA-d₁₂ 的傅里叶变换红外谱图Fig. 4 FT-IR spectrum of HMTA-d₁₂

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} \quad (1)$$

式中, c 为光速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; k 为力常数, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; m_1 为碳原子质量, kg ; m_2 为 D 原子质量或者 H 原子质量, kg 。由于 D 的质量较 H 的质量大, 所以 C—D 化学键振动波数要小于 C—H 化学键振动波数, 在谱图上显现为蓝移。

3.1.3.2 质谱 (MS)

采用 APCI 正离子模式, 测定了 HMTA-d₁₂ 的分子量, 如图 5 所示。计算得到 HMTA-d₁₂ 的相对分子质量为 152.2, 图 5 中 $m/z = 153.1$ 为 HMTA-d₁₂ 的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 分子离子峰。

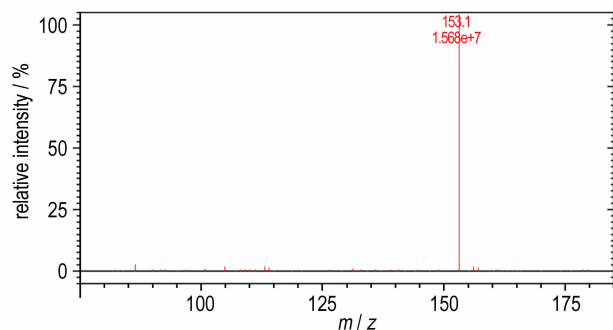


图 5 氘代乌洛托品的质谱图

Fig. 5 APCI-MS spectrum of HMTA-d₁₂

3.2 DADN-d₈ 的合成及其结构表征

3.2.1 DADN 合成条件优化

以 HMTA 为原料, 采用一锅法对 DADN 进行了合成研究^[18]。首先, HMTA 在醋酐作用下发生部分开环反应得到 DAPT 溶液^[10]。该溶液不经分离纯化而直接用于下步硝解反应。实验中, 对其硝解温度进行

了进一步探索。

3.2.1.1 不同硝解温度对 DADN 产率的影响

选取浓硫酸、硝酸钾与 HMTA 摩尔比为 16.7 : 2.7 : 1, 反应时间为 1 h, 探索了反应温度对 DADN 产率的影响, 结果见图 6。

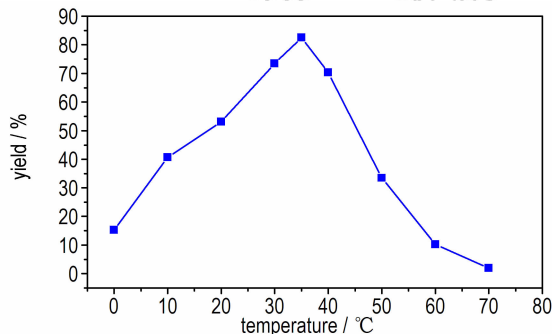


图 6 硝解温度对 DADN 的产率影响

Fig. 6 Effects of nitrolysis temperature on the yields of DADN

如图 6 所示, 随着温度升高, DADN 的产率逐渐上升。当温度升至 35 °C 左右时, 产率最高达 82.0%, 继续升高反应温度, 则副反应增加, DADN 的产率下降。

3.2.1.2 不同溶剂对合成 DADN 产率的影响

虽然 DADN 的产率最高达 82.0% (3.2.1.1), 但 DAPT 合成中涉及固液反应, 条件控制困难, 导致 DADN 产率波动性较大。为了避免 DAPT 合成中固液反应的问题, 尝试加入氯仿、乙酸、THF、乙腈或石油醚等不同有机溶剂来提高其传质和传热的效率, 达到稳定及提高产率的目的, 结果见表 1。

表 1 不同溶剂条件下的合成 DADN 产率

Table 1 The yields of DADN synthesized in different solvents

solvent	chloroform	acetic acid	tetrahydr ofuran	acetonitrile	petroleum ether	solvent-free
yield/%	5.1	0	69.7	23.1	21.2	82.0

由表 1 可知, 采用氯仿、乙酸、乙腈和石油醚作为溶剂合成 DAPT 时, DADN 的产率较低, 甚至为零。采用 THF 作为溶剂时, DADN 的产率达 69.7%, 且稳定性较好。THF 溶剂法虽然操作简单, 产率稳定, 但较无溶剂法的产率偏低, 因而实验中仍然采用无溶剂法来合成 DADN-d₈。

3.2.2 DADN-d₈ 合成

在非氘代 DADN 的合成研究基础上, 以氘代乌洛托品为原料, 经乙酰化、硝解后合成得到 DADN-d₈, 产

率达 76.0%。

3.2.3 DADN- d_8 结构表征

3.2.3.1 红外 (FT-IR) 光谱

采用 KBr 压片, 得到 DADN- d_8 的红外谱图 (图 7)。图 7 中, 2950, 2850 cm^{-1} 为 DADN- d_8 中甲基 C—H 伸缩振动, 1382 cm^{-1} 为甲基 C—H 弯曲伸缩振动, 2279 cm^{-1} 为 DADN- d_8 中亚甲基 C—D 伸缩振动, 1681 cm^{-1} 为乙酰基 C=O 伸缩振动, 1205, 1158, 1134 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动, 1519, 1262 cm^{-1} 为一-NO₂ 伸缩振动峰。从红外来看, 乙酰化和硝解反应成功引入了乙酰基和硝基。

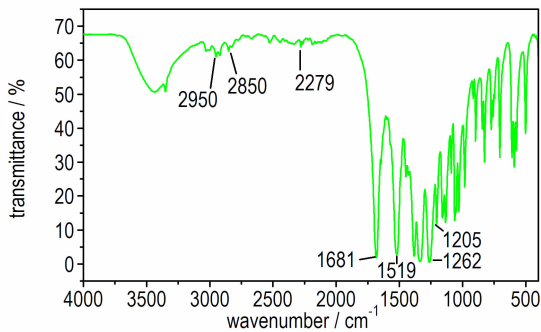


图 7 DADN- d_8 的傅里叶变换红外谱图

Fig. 7 FT-IR spectrum of DADN- d_8

3.2.3.2 质谱 (MS)

采用 APCI 负离子模式, 测定了 DADN- d_8 的分子量 (图 8)。计算 DADN- d_8 的分子量为 298.2, 图 8 中 295.9 为 DADN- d_8 的 $[\text{M}-\text{D}]^-$ 分子离子峰, 297.1 为 DADN- d_8 的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 分子离子峰。从质谱数据来看, 所合成化合物的分子量正确。

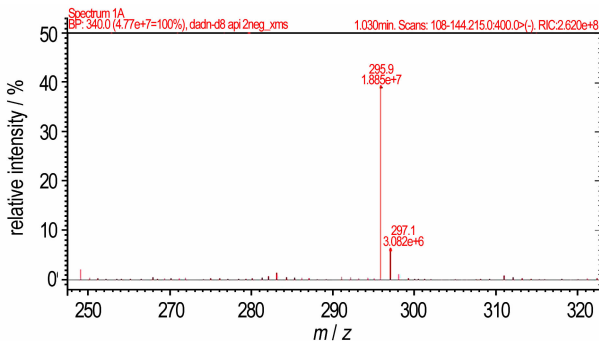


图 8 DADN- d_8 质谱图

Fig. 8 APCI-MS spectrum of DADN- d_8

3.2.3.3 核磁共振氢谱表征 (^1H NMR)

以 DMSO- d_6 为溶剂, BRUKER 600 核磁仪检测,

得到所合成 DADN- d_8 的 ^1H NMR 图谱 (图 9)。图 9 中, 2.54 处为 DMSO- d_6 溶剂峰, 3.38 处为水峰, 2.30 处为 DADN- d_8 的 CH_3CO -质子信号峰。由于亚甲基的氢已被氘代, 因此核磁图中并未见到 DADN- d_8 中亚甲基的质子信号。 ^1H NMR 图谱中, 除了溶剂和水峰以外, 只有 DADN- d_8 的样品峰, 说明合成 DADN- d_8 的纯度较高。

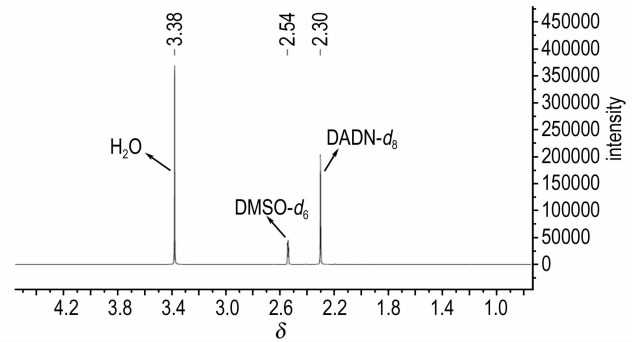


图 9 DADN- d_8 核磁共振氢谱

Fig. 9 ^1H NMR spectrum of DADN- d_8

3.2.3.4 热分析 (TG-DSC)

在 N_2 气氛下, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 对 DADN- d_8 进行 TG 和 DSC 测试 (图 10 和图 11)。图 10 中, 276.5 $^\circ\text{C}$ 处为 DADN- d_8 的熔融吸热峰, 279.3 $^\circ\text{C}$ 为其分解放热峰。从 TG-DTG 来看, DADN- d_8 只有一个失重阶段 (250 ~ 350 $^\circ\text{C}$), 失重率为 94.8%, 在 295.1 $^\circ\text{C}$ 处达到最大分解速率 (图 11)。

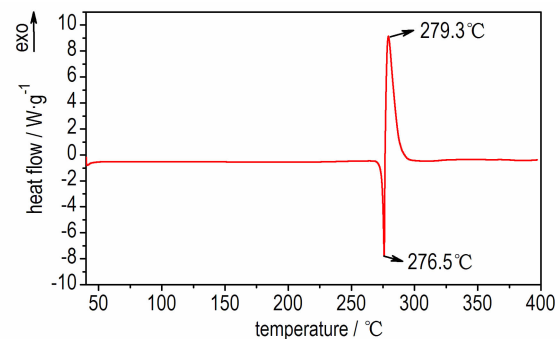


图 10 DADN- d_8 的 DSC 曲线 ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛)

Fig. 10 DSC curve of DADN- d_8 ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 atmosphere)

3.3 HMX- d_8 的合成及结构表征

3.3.1 HMX 合成条件优化

采用 N_2O_5 或无水硝酸来硝化 DADN, 通常可以高产率地合成 HMX^[19-21]。本实验拟选用无水硝酸/

P₂O₅ 来硝化 DADN 合成 HMX。实验中,研究了硝化温度对该反应的影响(图 12)。图 12 表明,采用无水硝酸/P₂O₅ 为硝化试剂,最佳硝化温度为 60~70 °C,产率达 89.6%。

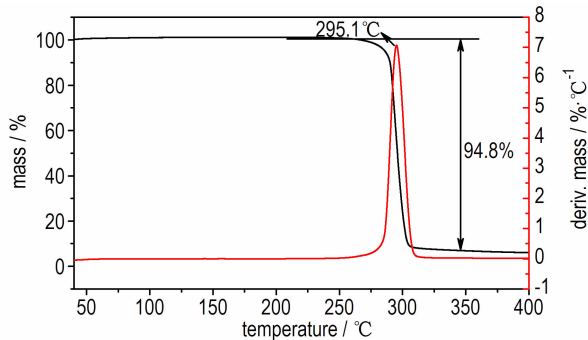


图 11 DADN-d₈ 的 TG-DTG 曲线(10 K·min⁻¹, N₂ 气氛)
Fig. 11 TG-DTG curve of DADN-d₈ at 10 K·min⁻¹ and N₂ atmosphere

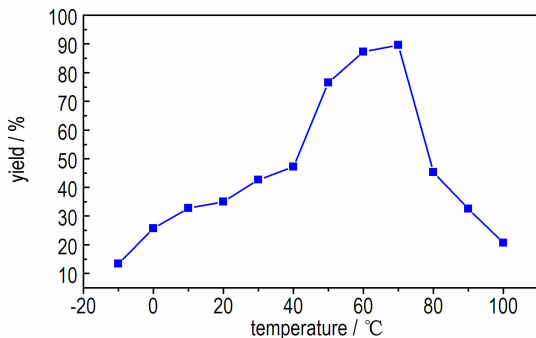


图 12 硝化温度对 HMX 产率的影响
Fig. 12 Effects of nitration temperatures on the yields of HMX

3.3.3.2 合成 HMX-d₈

采用无水硝酸/P₂O₅ 为硝化试剂,在 60~70 °C 条件下硝化 DADN-d₈ 即可合成得到 HMX-d₈,产率达 80.2%。

3.3.3 结构表征及分析

3.3.3.1 红外 (FT-IR)

采用 KBr 压片,得到 HMX 和 HMX-d₈ 红外谱图(图 13 和图 14)。图 13 中,3036 cm⁻¹ 和 2981 cm⁻¹ 为 HMX 的亚甲基 C—H 伸缩振动峰,1564 cm⁻¹ 和 1286 cm⁻¹ 为—NO₂ 的伸缩振动和弯曲振动峰;图 14 中,氘代后 HMX 的亚甲基 C—D 伸缩振动峰位于 2294,1566 cm⁻¹ 和 1244 cm⁻¹ 为 HMX-d₈ 中—NO₂ 的伸缩振动和弯曲振动峰,1172, 1150, 1137 cm⁻¹ 和 1052 cm⁻¹ 为 HMX-d₈ 中 C—N 的伸缩振动。HMX-d₈ 的红外谱图中,未见明显的 C—H 伸缩振动

峰,说明 HMX 中亚甲基 H 几乎被全部氘代(图 14)。

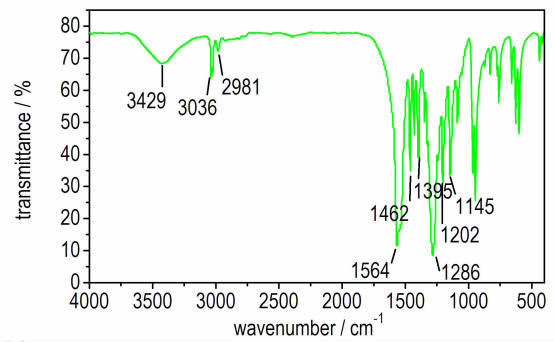


图 13 HMX 的傅里叶变换红外谱图

Fig. 13 FT-IR spectrum of HMX

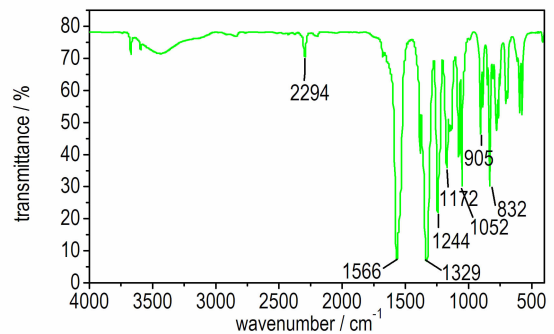


图 14 HMX-d₈ 的傅里叶变换红外谱图

Fig. 14 FT-IR spectrum of HMX-d₈

3.3.3.2 质谱 (MS)

采用 APCI 负离子模式,测定了 HMX-d₈ 的分子量(图 15)。计算 HMX-d₈ 的分子量为 304.1,图 15 中 301.9 为 HMX-d₈ 的[M-D]⁻分子离子峰。从质谱数据可以确定所合成的 HMX-d₈ 分子量正确。

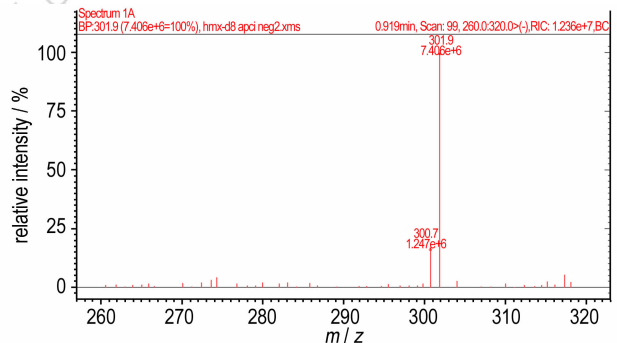


图 15 氘代奥克托今(HMX-d₈)质谱图

Fig. 15 APCI-MS spectrum of HMX-d₈

3.3.3.3 核磁共振碳谱 (¹³C NMR)

以 DMSO-d₆ 为溶剂,BRUKER 600 核磁仪检测,得到所合成 HMX-d₈ 的¹³C NMR 图谱(图 16)。由于 C—D 的耦合作用,HMX-d₈ 的核磁碳谱中产生了一

个五重峰的碳信号($\delta=63.20$), 并且其化学位移与非氘代 HMX 的化学位移一致^[22]。图 16 中未见 RDX 等副产物的碳信号。

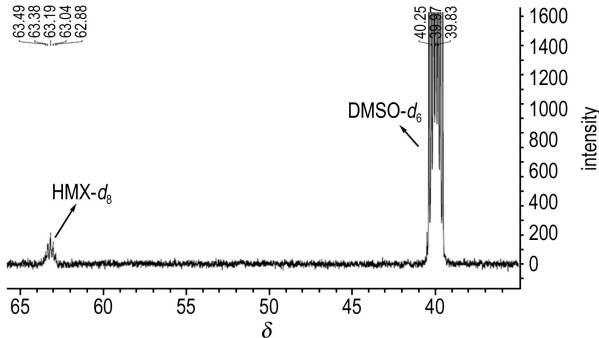


图 16 氘代奥克托今(HMX- d_8)核磁共振碳谱

Fig. 16 ^{13}C NMR spectrum of HMX- d_8

3.3.3.4 热分析

在 N_2 气氛下, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 对 HMX- d_8 进行了 TG 和 DSC 测试(图 17 和图 18)。图 17 中, 281.3°C 处为 HMX- d_8 的熔融吸热峰, 286.0°C 处为其放热分解峰。从 TG-DTG 来看, HMX- d_8 只有一个失重阶段($232\sim 336^\circ\text{C}$), 失重率为 95.3%, 在 279.3°C 处达到最大分解速率(图 18)。

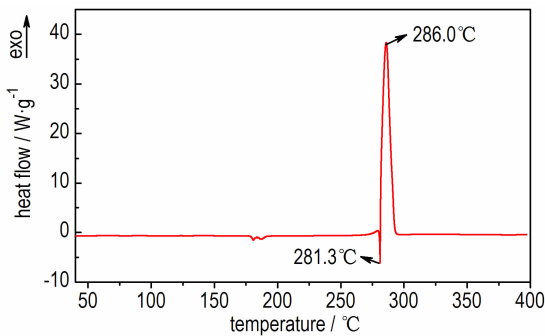


图 17 HMX- d_8 的 DSC 曲线($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛)

Fig. 17 DSC curve of HMX- d_8 at $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ and N_2 atmosphere

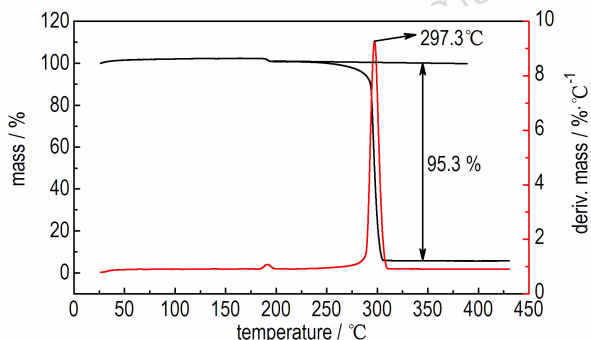


图 18 HMX- d_8 的 TG-DTG 曲线($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛)

Fig. 18 TG-DTG curve of HMX- d_8 at $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ and N_2 atmosphere

3.3.3.5 HMX- d_8 纯度检测

参考文献方法^[23-24], 选取流动相甲醇: 水=55: 45 (体积比), 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长 230 nm , 进样量 $10 \mu\text{L}$, C18 液相色谱柱 ($4.6 \mu\text{L}$, $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 对 HMX- d_8 进行了 HPLC 测试(图 19)。从图 19 来看, 所合成的 HMX- d_8 中没有 RDX 等副产物, 面积归一法计算得到 HMX- d_8 的纯度为 99.27%。

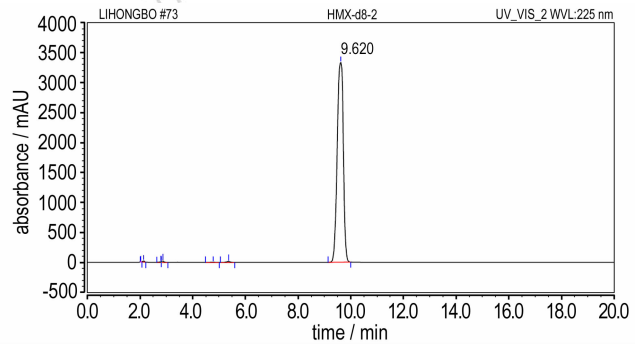


图 19 HMX- d_8 高效液相色谱图

Fig. 19 HPLC spectrum of HMX- d_8

3.3.4 氘代率测定

以马来酸酐为内标, 采用核磁法, 对 HMX- d_8 的氘代率进行了测定。精确称量 HMX- d_8 (20.49 mg) 和马来酸酐 (2.04 mg), 溶于 $\text{DMSO-}d_6$, 测试所得 ^1H NMR 图谱见图 20。图 20 中, 5.98 处为 HMX- d_8 分子中未氘代的氢质子信号, 7.44 处为马来酸酐的氢质子信号, 而 6.23 处为马来酸的氢质子信号。

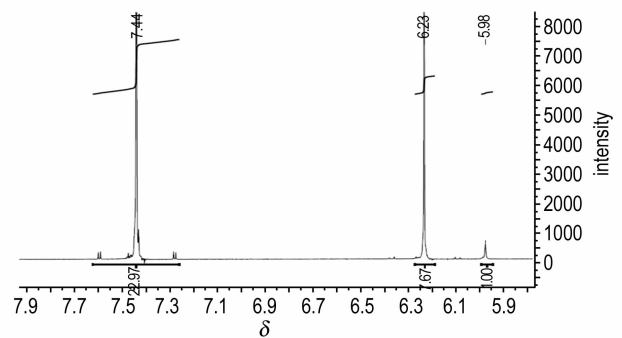


图 20 马来酸酐和 HMX- d_8 混合物核磁共振氢谱

Fig. 20 ^1H NMR spectrum of the mixture of HMX- d_8 and maleic anhydride

参考文献^[25], 采用公式(2)计算氘代率:

$$D = 1 - \frac{S_2 m_1 n_1 M_2}{S_1 M_1 m_2 n_2} \quad (2)$$

式中, D 为氘代率; S_1 为内标物质积分面积; m_1 为内

标物质质量, g; n₁ 为内标物质氢的个数; M₁ 为内标物质相对分子质量, g · mol⁻¹; S₂ 为样品物质积分面积; m₂ 为样品物质质量, g; n₂ 为样品物质氢的个数; M₂ 为样品物质相对分子质量, g · mol⁻¹。

以 HMX-d₈ 分子中的氢质子信号峰面积积分为 1.00, 得到顺丁烯二酸酐氢质子信号峰的积分面积为 22.97, 计算 HMX-d₈ 的肟代率为 99.75%, 说明了在反应中几乎没有发生 H/D 交换。

3.4 β-HMX-d₈ 晶型表征

通过丙酮转晶后, 得到 HMX-d₈ 产品的 XRD 图谱见图 21, 与标准卡 JCPDS 42-1768 一致。经与标准卡片对比, 确认所得 HMX-d₈ 产品为纯 β-晶相。

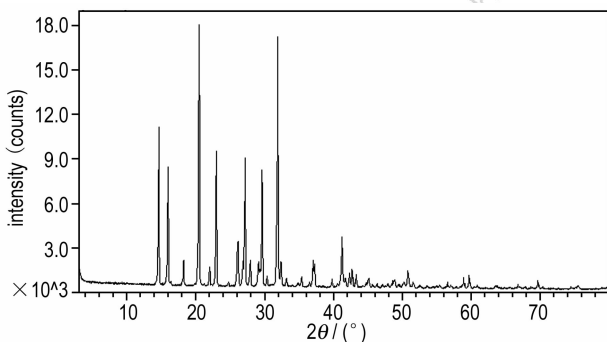


图 21 β-HMX-d₈ 的 XRD 谱图

Fig. 21 XRD pattern of β-HMX-d₈

4 结论

(1) 以肟代多聚甲醛为原料, 通过 DADN-d₈ 中间体, 成功合成得到肟代的 HMX-d₈ 产品, 总产率 58.5%, 并采用丙酮重结晶法即可得到纯 β-晶相的 HMX-d₈ 产品。

(2) 在 HMTA-d₁₂ 的合成中, 采用叔丁醇为带水剂, 可以减少 HMTA-d₁₂ 的分解, HMTA-d₁₂ 最高产率达 96.0%。

(3) DSC/TG 测定 HMX-d₈ 的分解温度为 286.0 °C, HPLC 测定 HMX-d₈ 的纯度达 99.27%, 核磁内标法测定 HMX-d₈ 的肟代率高达 99.75%。

(4) HMX-d₈ 合成中, 除肟代多聚甲醛外, 均采用非肟代溶剂和试剂, 说明在选定的合成条件下 H/D 交换反应发生几率低。

参考文献:

[1] 吕连营, 欧育湘, 王建龙. 超酸硝化法合成六硝基六氮杂异伍烷[J]. 精细化工, 2004, 21(5): 321-323.

LÜ Lian-ying, OU Yu-xiang, WANG Jian-long. Synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane by nitration with super acids [J]. *Chinese Journal of Fine Chemicals*, 2004, 21(5): 321-323.

[2] 赵信岐, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报, 2004, 25(3): 354-357.

ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(3): 354-357.

[3] 欧育湘, 刘进全, 王才. 三级胺及酰胺硝解研究进展[J]. 化学通报, 2004, 67(8): 560-565.

OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, WANG Cai. Recent development of nitrolysis of tertiary amines and amides[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 67(8): 560-565.

[4] 王才, 欧育湘, 陈博仁, 等. 2,14-二氧化-5,5,11,11-四硝基-3,7,9,13-四氧杂十五烷的合成与性能研究[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 27-28.

WANG Cai, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. Synthesis and properties of 2,14-dioxo-5,5,11,11-tetraoxo-3,7,9,13-tetraoxapentadecane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(3): 27-28.

[5] Dick J J. Stress-time profiles in low density HMX[J]. *Combustion and Flame*, 1987, 69(3): 257-262.

[6] William L. Process of making impacting-sensitive explosive alpha-HMX: US 5268469[P], 1993.

[7] Yadollah B and Mohammad M A M. Silca sulfuric acid/HNO₃ as novel Heterogeneous system for the nitrolysis of DADN to HMX under mild conditions[J]. *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(11): 3551-3553.

[8] William L. Manufacture of high-purity HMX in high yield: US 5124493[P], 1992.

[9] Chen Ju, Wang Shao-Fang. Use of NMR spectrometry for studying the acetolysis of hexamethylenetetramine. I. the reation of TAT formation form DAPT [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1984, 9(2): 58-63.

[10] 李全良. 奥克托今合成工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.

LI Quan-liang. Study on the technology of synthesis of HMX [D]. Taiyuan: North University of China, 2007.

[11] 朱家瑄, 程玉芬, 沈今川. 单晶中子衍射法确定重晶石中氧的位置[J]. 科学通报, 1965, 10(8): 738-740.

ZHU Jia-xuan, CHENG Yu-fen, SHEN Jin-chuan. Single crystal neutron diffraction method to determine the position of the oxygen in the barite[J]. *Cinese Science Bulletin*, 1965, 10(8): 738-740.

[12] 徐尧, 王虹, 李建, 等. 中子衍射法测量 TATB 基 PBX 单轴压缩的内应力研究[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 860-865.

XU Yao, WANG Hong, LI Jian, et al. Internal stress measurement during uniaxial compression for TATB base PBX by neutron diffraction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(10): 860-865.

[13] 曾贵玉, 李长智. 小角散射(SAS)技术在含能材料结构表征中的应用[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 128-131.

ZENG Gui-yu, LI Chang-zhi. Applications of small angel scattering(SAS) technique in the structure measuring of energetials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 128-131.

[14] 陈东风, 刘蕴韬, 韩松柏. 中国先进研究堆中子散射谱仪建设现状和展望[J]. 中国材料进展, 2009, 28(12): 1-5.

CHEN Dong-feng, LIU Yun-tao, HAN Song-bai. Progress of neutron scattering project on CARR[J]. *Chinese Journal of Materials*

- china, 2009, 28(12): 1-5.
- [15] 王彰九, 成志远. 乌洛托品酰化反应的热力学研究[J]. 化学通报, 1988, 35(5): 35-38.
WANG Zhang-jiu, CHENG Zhi-yuan. Thermokinetic study of urotropine acylation[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 1988, 35(5): 35-38.
- [16] 杨永惠. 乌洛托品合成方法及其探讨[J]. 中国药学杂志, 1960, 8(1): 24-26.
YANG Yong-hui. Synthetic methods and explore methenamine [J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 1960, 8(1): 24-26.
- [17] 张林, 高文德, 肖淑兴, 等. 新法氘代溴苯- d_3 的合成表征[J]. 化学世界, 2000, 41(2): 68-70.
ZHANG Lin, GAO Wen-de, XIAO Shu-xing, et al. A novel method for synthesis and characterization of deuterated bromobenzene- d_3 [J]. *Chemical World*, 2000, 41(2): 68-70.
- [18] Coburn M D and Ott D G. A convenient synthesis of nitrogen-15 and deuterium labelled octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) [J]. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 1981, 18(10): 1423-1427.
- [19] Suryanarayana B, David I W, Joseph R A, et al. Deuterium kinetic isotope effect in the thermal decomposition of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane and 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane: Its use as an experimental probe for their shock-induced chemistry [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(17): 4126-4131.
- [20] 李伟明. 酸酐法生产 HMX 工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2009.
LI Wei-ming. Study on process of HMX by acetic anhydride method[D]. Taiyuan: North University of China, 2009.
- [21] 曹宇. 基于 N_2O_5 合成 HMX 工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
CAO Yu. Study on the synthesis of HMX with N_2O_5 [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [22] Suryanarayana B, Theodore A, Joseph R A. Application of ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy to structural studies on nitramines [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1981, 16(1): 52-56.
- [23] 王秀菊, 赵文深, 任特生. 综合法生产奥克托今/黑索今新工艺产品成分的高效液相色谱分析[J]. 北京化工学院学报, 1988, 8(2): 110-116.
WANG Xiu-ju, ZHAO Wen-shen, REN Te-sheng. Composition determination of HMX/RDX mixture obtained from the new combination process by HPLC [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1988, 8(2): 110-116.
- [24] 张敏. RDX 和 HMX 的大气压电喷雾电离质谱分析[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 77-80.
ZHANG Min. Analysis of the mixture of RDX and HMX by the HPLC-ESI-MS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 77-80.
- [25] 胡睿, 熊晓玲, 阚文涛. 氘代有机物的表征技术[J]. 化学试剂, 2013, 35(4): 329-332.
HU Rui, XIONG Xiao-ling, KAN Wen-tao. Characterization techniques of deuterated organic compounds [J]. *Chemical Reagents*, 2013, 35(4): 329-332.

Synthesis of β -Phase Deuterated Octogen (β -HMX- d_8)

HU Gang¹, LEI Jian-lei¹, NING Hong-li¹, LI Hao², SUN Guang-ai², GONG Jian², BAI Liang-fei², YANG Hai-jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Based on the preparation technology of non-deuterated HMX using paraformaldehyde as raw material, deuterated octagon (β -HMX- d_8) was successfully synthesized with a total yield of 58.5% from deuterated paraformaldehyde. The β -HMX- d_8 was obtained via recrystallization method using acetone as the crystal transformation solvent. The intermediates and final products were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, 1H -nuclear magnetic resonance (1H NMR) spectroscopy, ^{13}C -nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) spectroscopy, thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG), differential scanning calorimetry (DSC), or x-ray powder diffraction (XRD). The deuterated ratio of synthesized β -HMX- d_8 is 99.75% measured by NMR method with maleic anhydride as an internal standard. The purity of HMX- d_8 is 99.27% determined by HPLC via area normalization method.

Key words: energetic materials; octagon (HMX- d_8); deuteration ratio; condition optimization

CLC number: TJ55; TQ564; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.007