

文章编号: 1006-9941(2015)02-0125-05

杂多酸催化 TEX 的合成工艺改进

许健, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以甲酰胺与乙二醛为原料, 碱性条件下缩合制备了中间体 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP); 在杂多酸/纯硝酸体系中将 DFTHP 缩合、硝化制备了 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷 (TEX)。通过红外光谱、核磁共振光谱等对其进行了结构表征, 研究了 TEX 的最佳制备工艺, 探讨了反应机理。结果表明, $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 为最佳的杂多酸催化剂, 最佳工艺条件为: 质量比 $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea})=1:0.25$, $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 用量 1 g, 控制加料温度为 50 °C, 反应温度 65 °C, 反应时间 40 min, TEX 的产率为 44.7%。

关键词: 杂多酸; 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪; 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷; 机理

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.004

1 引言

4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷 (TEX), 是一类典型的笼型含能材料^[1-3], 在炸药压装以及浇铸等方面具有潜在应用价值。TEX 自 1979 年陈福波^[4]首次合成以来, 一直受到国内外科研人员的关注。1990 年, Ramakrishnan V T 等^[5]对 TEX 的制备工艺进行了改进, 在硝-硫混酸体系中利用三聚乙二醛和 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP) 制备了 TEX; HAJIK R M^[6]则对 Ramakrishnan V T 的工艺进行了调整, 在原料中加入一定量的尿素 (用于阻止 NO_x 副产物的产生), 显著提高了 TEX 的纯度; 徐容等^[7]等在发烟硝酸-浓硫酸体系中, 研究了中间体哌嗪 (DFTHP) 的干燥程度对 TEX 的产率以及后处理难易程度的影响; 梁林杰等^[8]也对混酸体系中应用不同类型的酸性离子液体制备 TEX 进行了相应的研究。这些传统工艺中硫酸的大量使用对反应设备以及环境等造成了严重的影响, 因而一种绿色反应体系对 TEX 的制备显得尤为重要。

杂多酸 (heteropolyacid, HPAs) 作为一种固体酸

催化剂^[9], 具有独特的“准液相”特性, 其催化反应的有效面积 ($450 \sim 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 超过其自身比表面 ($8 \sim 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的几十甚至上百倍, 接近于分子筛催化剂; 杂多酸表层的反应活性可快速扩散到体相中, 有效降低多相反应的活化能, 增强反应能力。因此杂多酸是一种催化性能好、稳定性高、对环境无污染的绿色催化剂。

本研究为避免上述传统硝-硫混酸工艺中硫酸的大量使用带来的废酸以及设备腐蚀等问题, 参考六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的绿色合成工艺^[10], 将杂多酸引入反应体系, 研究了 HPA- HNO_3 无硫体系中 TEX 的合成, 通过核磁以及红外光谱等确定了产物结构, 同时探究了 TEX 的合成反应机理。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸、硅钼酸均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲酰胺, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙二醛溶液, 质量分数 40%, 上海凌峰化学试剂有限公司; 尿素、氢氧化钠, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

Bruker Avance III 500MHz 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 赛默飞世尔 Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); SGW X-4 显微熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司); Vario EL III 型有机元素分析仪 (德国 Elementar 公司)。

收稿日期: 2014-01-18; 修回日期: 2014-03-19

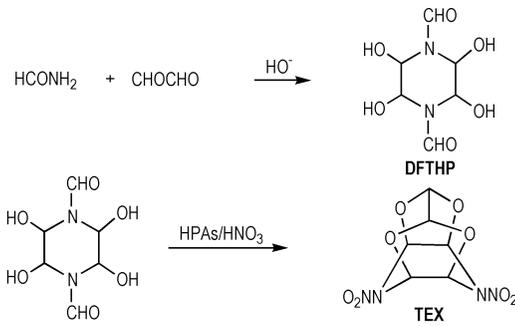
基金项目: 国家自然科学基金资助 (51374131)

作者简介: 许健 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: xj99chem@163.com

通信联系人: 陆明 (1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail: luming302@126.com

2.2 合成路线

TEX 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

2.3 实验过程

2.3.1 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP) 的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中加入质量分数为 40% 乙二醛溶液 (87 g, 0.6 mol), 再向溶液中缓慢加入甲酰胺溶液 (27 g, 24 mL, 0.6 mol), 搅拌均匀后, 向混合液中滴加预先配制的 10% NaOH 溶液, 直至 pH 升至 8.5 左右。反应初始 30 min 内, 反应温度由室温缓慢升至 50 °C, 此时反应液由无色透明逐渐变成黄色, 继续搅拌 2 h, 体系中有白色固体析出, 过滤, 蒸馏水洗涤, 得到白色滤饼。烘干, 然后用二甲基甲酰胺 (DMF) 与水 ($V_{\text{DMF}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 80 : 20$) 的混合溶液重结晶。得到白色固体 DFTHP 32.6 g, 产率为 52.7%, m.p. 189 ~ 193 °C; $^1\text{H NMR}$: (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 8.27 (s 2H), 6.03 (d 4H), 5.47 (d 2H), 4.99 (d 2H); IR (ν/cm^{-1}): 3055, 1707, 1580, 1284, 1178, 1129, 1008, 860, 761, 656, Anal. calc. for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$: C 34.97, H 4.91, N 13.45。

2.3.2 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷 (TEX) 的合成

在 50 mL 三口瓶中加入 20 mL 冰的纯硝酸和 1 g 杂多酸 (HPA), 搅拌溶解, 向酸溶液中分批加入 2 g (0.0097 mol) DFTHP 和 0.5 g (0.083 mol) 尿素的混合物, 水浴加热, 保持反应液的温度不超过 50 °C, 20 min 后, 使温度缓慢升至 65 °C, 保持反应 40 min, 停止加热, 待反应温度降至室温时, 将反应液倾倒入 100 mL 的冰水混合物中, 有白色固体析出, 过滤, 饱和 NaHCO_3 溶液洗涤, 水洗, 50 °C 水浴烘箱干燥。将干燥的固体粉末在丙酮中充分溶解, 滤去不溶物, 将滤液蒸发得到淡黄色的固体粉末 TEX 0.57 g, 产率为

44.7%。 $^1\text{H NMR}$: (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 5.96 (s 2H), 6.98 (s 4H); IR (ν/cm^{-1}): 3055, 1707, 1580, 1284, 1178, 1129, 1008, 860, 761, 656; Anal. calc. for $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8$: C 27.43, H 2.36, N 21.24; (found: $^1\text{H NMR}$: (DMSO- d_6), δ : 5.96 (s 2H), 6.98 (s 4H); IR (ν/cm^{-1}): 3081, 1706, 1583, 1285, 1172, 1132, 1022, 768, 708)。

3 结果与讨论

3.1 TEX 制备工艺研究

3.1.1 不同杂多酸对 TEX 产率的影响

DFTHP 的合成工艺在 20 世纪就有报道, 目前比较成熟, 产率可达 68.3%^[11]。本研究主要讨论了 HPA 对 TEX 制备工艺的影响。

为筛选出催化效果较好、适合 TEX 制备工艺的杂多酸, 选取了 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 、 $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 、 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 、 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 4 种杂多酸进行研究, 其中杂多酸含结晶水, 经 110 °C 鼓风烘箱中干燥 1 h 去除。实验条件为 100% 硝酸 20 mL, 1 g 杂多酸 (HPA), 2 g DFTHP 和 0.5 g 尿素的混合物, 加料温度 50 °C。反应温度 65 °C, 反应时间 40 min。实验结果如表 1 所示。

表 1 杂多酸种类对 TEX 产率影响

Table 1 Effects of heteropolyacid (HPA) types on the yield of TEX

nitration system	HNO_3 (mL) / HPA (g)	T / °C	t / min	yield / %
$\text{HNO}_3 / \text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	20/1	65	40	44.7%
$\text{HNO}_3 / \text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	20/1	65	40	42.3%
$\text{HNO}_3 / \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	20/1	65	40	37.5%
$\text{HNO}_3 / \text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	20/1	65	40	31.4%
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$				34% ^[12]

由表 1 可见, 纯硝酸体系中, 部分杂多酸 (PW_{12} 、 PMo_{12} 、 SiW_{12}) 可提高 TEX 的产率。这是因为杂多酸的“准液相”特点, 使许多有机化合物可在其大阴离子之间的空隙里自由进出, 增大了反应物在杂多酸结构体相里的接触面积。而在硝酸混酸体系中, 采用 90% 的发烟硝酸制备 TEX, 硝化能力受到发烟硝酸浓度的影响, 限制了 TEX 产率, 可见不同的硝化体系对 TEX 产率的影响也有所差异。

由表 1 还可看出, 不同的杂多酸对生成 TEX 的促进作用不同, 其中磷钨酸的效果最佳, 然后依次为硅钨

酸、磷钨酸、硅钨酸；与 YU^[13] 报道的杂多酸的酸性顺序 $PW_{12} > SiW_{12} > PMo_{12} > SiMo_{12}$ 一致，这说明杂多酸的酸性强弱影响催化过程，尤其是在有机反应中，杂多酸作为 Brønsted 酸催化剂，在非水介质的催化活性是硫酸的 100~1000 倍，是高效的酸性催化剂^[14-15]，这使得杂多酸在较低温度或者较小使用量下发挥出较大的催化作用。可见， $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 为最佳催化剂。

3.1.2 杂多酸用量的影响

以 $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 为催化剂，考察杂多酸的用量对产物产率的影响。实验条件如 3.1.1 所述，杂多酸用量为 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 g。实验结果图 1 所示。

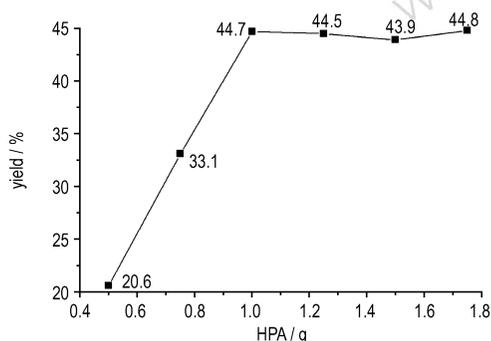


图 1 杂多酸用量对 TEX 产率影响

Fig.1 Effect of HPA dosage on the yield of TEX

由图 1 可见，TEX 的产率随着杂多酸用量的增加呈先上升后平稳的趋势。在杂多酸质量小于 1 g 时，用量不足，酸度不够，产生的硝酰阳离子浓度低，体系硝化能力弱，限制了 TEX 的产出；随杂多酸用量的增加，硝化能力增强，产率增加；当催化剂 HPA 用量大于 1 g 时，体系可充分硝化底物 DFTHP，或者达到了饱和状态，即使再继续增加 HPA，TEX 的产率基本不会提高，甚至随杂多酸增加，硝酸和杂多酸两者的氧化能力，在协同作用下，促使副产物大量生成，影响产率。

3.1.3 反应温度的影响

对于硝化反应来说，不仅要选择硝化体系，而且要从反应的合理性实验生产安全角度，研究硝化温度对产物产率的影响，为此，本研究在其他条件不变的条件下，控制反应温度 T 至 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 °C，研究反应温度对产率的影响。结果如表 2 所示。

由表 2 可见，反应温度明显影响 TEX 的产率。温度低时，体系的硝化能力弱，较难进行笼状化合物的硝化，笼状中间体硝化不完全，当温度低到一定范围，中间体的硝化反应基本不发生，低温下 (≤ 45 °C) TEX 的

收率很低，甚至得不到化合物 TEX；当温度过高时 (≥ 75 °C)，体系中会有黄棕色的气体产生，体系里有物质分解产生了 NO_x 化合物，体系的硝化能力随之而降低，TEX 的产率自然会下降，特别当体系温度高达 85 °C 时，甚至有时候会出现冒料情况。从表 2 可以看出反应的最佳温度为 65 °C。

表 2 反应温度对 TEX 产率影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of TEX

$T/^\circ\text{C}$	35	45	55	65	75	85	95
yield / %	—	14.9	36.2	44.7	25.8	—	—

3.1.4 反应时间的影响

图 2 为反应时间对 TEX 的产率影响。

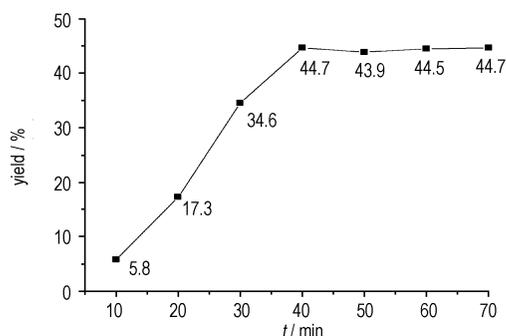


图 2 反应时间对 TEX 产率影响

Fig.2 Effect of reaction time on the yield of TEX

由图 2 可见， $10 \leq t \leq 40$ min 时，TEX 的产率随时间的延长呈现先增加后平稳的趋势，40 min 时，产率达到最大值。 $t < 40$ min 时，反应不够完全，随反应时间增加，产率也上升； $t > 40$ min 时反应基本完全，因为 TEX 在酸性溶液中有较好的稳定性 (HAJIK R M 等^[6] 用 80 °C 的硝酸纯化)，在 65 °C 下酸性条件中，延长反应时间，体系中 TEX 的含量也基本不会变化。表明 $t = 40$ min 为最佳反应时间。

3.1.5 尿素用量的影响

尿素在体系中起着吸收氮氧副产物的作用，因此，本研究在其他条件一定的情况下考察了不同质量比 (DFTHP 以 2 g 计) 的 $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea})$ 对 TEX 产率影响情况，结果如表 3 所示。

由表 3 可见，当 $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea}) < 1 : 0.25$ 时，尿素能阻止氮氧副产物的消除，对产率的提高有正促进作用；继续增加尿素的用量，当 $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea}) > 1 : 0.25$ 时，尿素充分阻止氮氧副产物的生成，但是过量的尿素在体系里却发生了化学反应，与主

反应形成竞争关系,对 TEX 的产率产生了负促进作用。因此, $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea}) = 1 : 0.25$ 为尿素用量的最佳比例。

表 3 DFTHP/Urea 比值对 TEX 产率影响

Table 3 Effect of different ratios of DFTHP/Urea on the yield of TEX

$m(\text{DFTHP})/m(\text{urea})$	$m(\text{urea})/\text{g}$	$m(\text{TEX})/\text{g}$	yield/%
1 : 0	0	0.30	23.3
1 : 0.1	0.2	0.39	30.6
1 : 0.2	0.4	0.50	39.5
1 : 0.25	0.5	0.57	44.7
1 : 0.3	0.6	0.51	40.3
1 : 0.35	0.7	0.45	35.1
1 : 0.5	1.0	0.36	28.7

3.2 TEX 合成机理探究

3.2.1 酸性条件下笼状化合物的形成

从 DFTHP 合成 TEX 的过程以及 TEX 与 DFTHP 的结构可以看出,两者除了相差两个 $-\text{NO}_2$ 外,还相差一个高度对称性的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。从 HAJIK R M 等^[6]人在硝磺混酸体系中通过 DFTHP 与三聚乙二醛反应制备了 TEX,以及关于 DFTHP 在酸性条件下能分解产生乙二醛^[16]的文献报道,本研究探讨分析 TEX 的反应机理作如下:

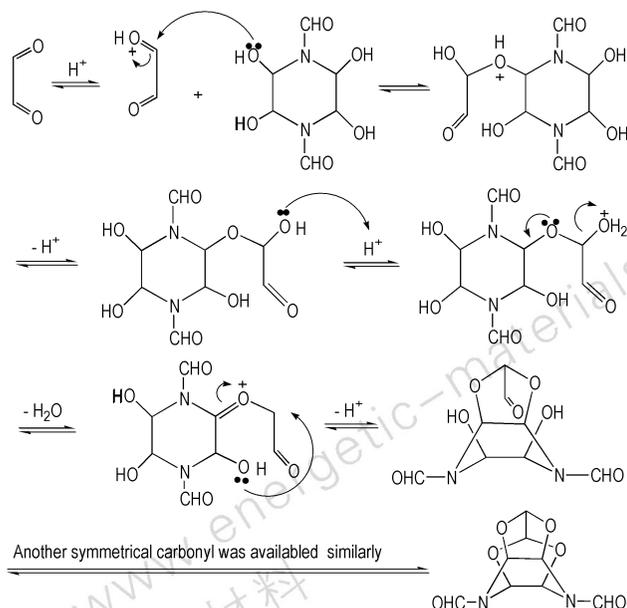


图 3 笼状化合物形成反应机理

Fig. 3 Reaction mechanism of the cage-like compound

3.2.2 杂多酸 (HPA) 催化硝化合成 TEX

杂多酸作为酸性催化剂,质子 H 是作为活性中心

催化反应的进行。杂多酸是一种比简单含氧酸酸性更强的强酸,杂多酸的组成决定了其酸性,由杂原子和中心原子控制。

杂多酸中存在 $\text{M}=\text{O}$ 和 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, $\text{X}-\text{O}-\text{M}$, $\text{X}-\text{O}$ 不同含氧键,这与其催化性能有着紧密的联系。杂多酸已经被证实是以 B 酸类型作为催化剂而不是 L 酸。由于杂多酸的阴离子的结构比较复杂,体积相对较大,具有较高的对称性,电荷密度低,因此其质子很容易离解,产生比相应无机酸还强的酸。杂多酸催化硝化的本质先催化生产硝酰阳离子 (NO_2^+) 继而产生硝酰阳离子,再参与硝化反应。

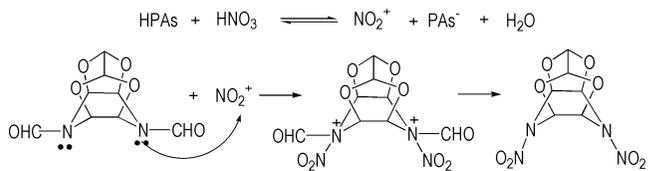


图 4 杂多酸催化硝化制备 TEX

Fig. 4 Preparation of TEX through nitration catalyzed by heteropolyacid

4 结论

(1) 将杂多酸引入到 TEX 的制备工艺,以 DFTHP 为原料,在杂多酸-纯硝酸体系中制备得 TEX,并通过核磁共振氢谱、红外光谱、元素分析对产物进行结构表征。

(2) 杂多酸的加入,相对提高了 TEX 的产率。在杂多酸参与下,制备 TEX 的最佳工艺为: 2 g DFTHP 和 0.5 g 的尿素混合物 ($m(\text{DFTHP})/m(\text{urea}) = 1 : 0.25$) 加入到 20 mL 冰的纯硝酸和 1 g 的杂多酸 (HPA) 酸性混合溶液中,加料温度不超过 50 °C,反应温度 65 °C,反应时间 40 min,TEX 的产率为 44.7%。

(3) 探究了酸性条件下中间体 DFTHP 缩合成笼状中间体的机理。认为参与反应的唯一反应物 DFTHP 利用自身环上的 $-\text{OH}$,与分解得到的乙二醛的羰基缩合成笼是可行的。

参考文献:

- [1] 雷永鹏,徐松林,阳世清,等. 高能炸药 TEX 的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 467-474.
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing, et al. Progress in high energetic explosive: TEX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 467-474.
- [2] Talwar M B, Nair J K, Palaiah R S, et al. TEX: The new insensitive high explosive[J]. *Defence Sci J*, 2002, 52: 157-163.

- [3] Braithwait P C, Edwards W W. TEX: A promising new insensitive high explosive [C] // 28th International Annual Conference of ICT, 1997.
- [4] 陈福波, 段宝如, 于永忠. 兵器工业部第二一四研究所研究报告汇编(1978~1980) [R]. 西安: 兵器工业部第二一四研究所, 1983: 29-33.
CHEN Fu-bo, DUAN Bao-ru, YU Yong-zhong. The 214 institute of weapon industrial department research report (1978~1980) [R]. Xi'an: The 214 Institute of Weapon Industrial Department, 1983: 29-33. (in Chinese)
- [5] Ramekrishnan V T, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,4,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane[J]. *Heterocycles*, 1990, 31(3): 478-480.
- [6] HAJIK R M. Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,4,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane: WO 0009509[P], 2000.
- [7] 徐容, 周小青, 曾贵玉, 等. TEX 的合成研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 26-28.
XU Rong, ZHONG Xiao-qing, ZENG Gui-yu, et al. Study on the synthesis of TEX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 26-28.
- [8] 梁林杰. 笼型化合物的设计与制备[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
LIANG Lin-jie. Design and preparation of cage compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [9] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. Keggin 杂多阴离子基型 Brønsted 酸性盐催化甲苯的硝酸硝化[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 13-17.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, LV Chun-xu. Toluene nitration catalyzed by keggins heteropolyacid anionic brønsted acid salt [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 13-17.
- [10] Yadollah Bayat, Javad Mokhtari, Nafiseh Farhadian, et al. Heteropolyacids: an efficient catalyst for synthesis of CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30:124-134.
- [11] 崔可建, 徐志斌, 石玉辉, 等. 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]十二烷的合成[J]. 北京理工大学学报, 2013, 33(4): 413-415.
CUI Ke-jian, XU Zhi-bin, SHI Yu-hui, et al. Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2013, 33(4): 413-415.
- [12] Highsmith Thomas K, Edwards Wayne W, Wardle Robert B. Synthesis of 4,10-dinitro-2,4,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane: WO 9504062[P], 1995.
- [13] Yu S T, Liu F S. Solid Acid and Fine Chemicals[M]. Chemical Industry Press, Beijing: 2005.
- [14] Schwegler Ma, Vanbekkum H. Heteropolyacids as catalyst for the production of phthalate diesters [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 74(2): 191-204.
- [15] Dalessandro Oriana, Angel G S, Palermo Valeria, et al. Doped keggins heteropolyacids as catalyst in the solvent-free, multicomponent synthesis of substituted 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones[J]. *Current Organic Chemistry*, 2012, 16(23): 2763-2769.
- [16] 徐容, 曾贵玉, 周小青. TEX 的合成及性能[R]. 中国工程物理研究院科技年报, 2003: 371-372.
XU Rong, ZENG Gui-yu, ZHOU Xiao-qing. Synthesis and Properties of TEX[R]. China Academy of Engineering Physics Science and Technology Report, 2003: 371-372.

Synthesis Improvement of TEX Catalyzed with Heteropolyacid

XU Jian, LU Ming

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

Abstract: The intermediate 1,4-formaldehyde-2,3,5,6-tetrahydroxy-piperazine (DFTHP) was prepared by the reaction of formamide and glyoxal condensed in alkaline condition, then it was condensed and nitrified in the system of heteropolyacid/pure nitric acid to obtain 4,10-dinitro-2,4,6,8,12-tetraoxa-4,10-diaza-tetracyclo dodecane (TEX). TEX was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy, and the mechanism of the reaction was also discussed. $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ was proved to be the favorable heteropolyacid catalyst, the optimum processing conditions were determined as: mass ratio $m(\text{DFTHP})/m(\text{urea})=1:0.25$, the dosage of $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 1 g, adding the reactants at 50 °C, reaction temperature 65 °C and reaction time 40 min, with the yield of TEX 44.7%.

Key words: heteropolyacid, 1,4-formaldehyde-2,3,5,6-tetrahydroxy-piperazine; 4,10-dinitro-2,4,6,8,12-tetraoxa-4,10-diaza-tetracyclo dodecane; mechanism

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.004