544 谢智勇, 叶志文

文章编号: 1006-9941(2010)05-0544-04

N, O、硝解均三嗪衍生物制备 RDX

谢智勇,叶志文

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

化均三嗪型· 摘 要:采用绿色硝解剂五氧化二氮(N₂O₅),在有机介质中硝解三(N-酰基) 六氢化均三嗪制备出黑索今(RDX)。考察了溶剂、 N₂O₅ 用量、反应温度、反应时间对硝解产率的影响。结果表明:以乙腈为溶剂,N₂O₅ 与三(N-酰基)六氢化均三嗪摩尔比为5:1, 50 ℃下,反应 1 h,三(N-乙酰基)六氢化均三嗪和三(N-丙酰基)六氢化均三嗪的硝解产率分别可达 63.5%和 75.2%。产品通过 红外光谱、核磁共振、元素分析表征。

关键词:有机化学;五氧化二氮(N,O,);硝解;RDX

中图分类号: TJ55; O626.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.015

引言

黑索今^[1](RDX)是一种重要的环状硝胺炸药。 最早是由乌洛托品和硝酸直接硝解得到的,后来又发展 了硝酸-硝酸铵法、聚甲醛-硝酸铵-醋酸酐法、醋酐法、白 盐法等^[2]。20 世纪 70 年代 Gilbert^[3]等研究了在不同 硝酸体系下(HNO3, HNO3-TFAH, HNO3-P2O5, $\mathsf{HNO_3}\text{-PPA}$, $\mathsf{HNO_3}\text{-N}_2\mathsf{O}_5$, $\mathsf{HNO_3}\text{-SO}_3$)硝解 Ξ (N-酰基)六氢化均三嗪制备 RDX。但传统制备方法都需 使用高浓度的硝酸,反应过程中会腐蚀设备,反应后产 生大量废酸,处理难度大,环境污染严重,因此寻找一 条无酸的合成路线具有重要意义。

N₂O₅ 近年来被广泛用于含能材料的合成,并应 用于医药、燃料、农药和杀虫剂等制造行业^[4]。N,O, 作为一种绿色硝解剂[5],具有纯净、稳定、硝解能力 强、反应速度快、选择性好等优点。当硝解反应在有机 溶剂中进行时,避免了对水有敏感性硝化现象的发生, 同时不产生废酸,且产物分离简单,通常只需蒸出溶剂 即可。N₂O₅-有机溶剂体系用于芳烃的硝化^[6],已取 得了较好结果,而对于氮杂环的硝解则少有研究。 20 世纪 90 年代Golding[7] 等进行了三元、四元氮杂环 的硝解研究,发现带 N-酰基取代基(乙酰基、丁酰基或

收稿日期: 2009-09-30; 修回日期: 2010-01-12

作者简介: 谢智勇(1985-),男,硕士研究生,主要从事含能材料和有 机中间体的合成及应用研究。e-mail: xzytianping258@126.com 通讯联系人: 叶志文(1968-),男,副教授,主要从事药物中间体和含 能材料的合成及应用研究。e-mail: yezw@ mail. njust. edu. cn

氨基甲酰基)的氮杂环丁烷在 N,O,-氯代烃体系中会 发生环外取代基硝解,形成 N-硝基氮杂环丁烷,且产 率较高。而 N₂O₅-有机溶剂体系用于六元氮杂环的硝 解尚未见报道。

本实验主要研究 N₂O₅-有机溶剂体系对三(N-乙 酰基) 六氢化均三嗪和三(N-丙酰基) 六氢化均三嗪的 硝解反应,考察溶剂、硝解剂用量、反应温度、反应时间 对硝解产率的影响,以实现在无酸体系下制备 RDX。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五氧化二磷,上海凌峰化学试剂有限公司;发烟 硝酸、乙腈、四氯化碳,成都市科龙化工试剂厂;三聚 甲醛、浓硫酸、乌洛托品、氯仿,国药集团化学试剂有限 公司;以上试剂均为分析纯;丙酸酐、硝基甲烷,均为 化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

Bruker 300 MH 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; 岛津 IR-435 型红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Vario EL Ⅲ 有机元素分析仪, 德国 Elementar 公司; WRS-1B 熔点仪,上海精密科学仪器有限公司。

2.2 五氧化二氮的制备

500 mL 四口烧瓶中加入 70 mL 发烟硝酸,搅拌, 低温控制下缓慢加入过量的五氧化二磷,当反应液变 成粘稠状时,撤去低温装置,40 ℃下,在臭氧化的氧气 流中减压蒸馏2h,收集到白色N,O,晶体。收集到的 N₂O₅ 密闭低温保存备用。

2.3 三(N-乙酰基)六氢化均三嗪的合成

100 mL 三口烧瓶中加入 18 mL(0.34 mol) 乙腈和 0.4 mL(0.00751 mol)浓硫酸,搅拌,然后升温至 75 ℃,缓慢加入 5 g(0.056 mol)三聚甲醛,反应 3 h。反应结束后,旋蒸除去乙腈,得粘稠液体,加适量水溶解,析出白色晶体,用热水将其溶解后,重结晶,得产品 10.6 g。

m.p.: 72 ℃; ¹H NMR(CDCl₃)δ: 2.26(s,9H, CH₃),5.28(s,6H,CH₂); IR 光谱(KBr 压片,cm⁻¹), v: 2926 (s,C—H),1638(s, C—O),1356(s,C—N)。

2.4 三(N-丙酰基)六氢化均三嗪的合成

室温搅拌下,500 mL 三口烧瓶中依次加入 52 mL (0.4 mol)丙酸酐和 10 g (0.072 mol)乌洛托品。升温至 $98 \text{ \mathbb{C}}$,反应 2 h,反应完成后,将混合液冷却至 $5 \text{ \mathbb{C}}$,加入 200 mL 水,搅拌 30 min。旋蒸得黄色粘稠液体,再加入 25 mL 水,低温搅拌,析出白色沉淀,过滤,用异丙醇重结晶 [8],得产品 8.9 g。m. p., ^1H NMR,IR 数据同文献 [8-9]。

2.5 RDX 的合成

RDX 的合成路线见 Scheme 1。100 mL 四口烧瓶中依次加入 10 mL 有机溶剂和一定量 N_2O_5 ,搅拌,使之混合均匀。0 ℃下缓慢加入 2 g 三(N-酰基) 六氢化均三嗪,升到指定温度,反应一段时间。反应完成后,将混合液倾入冰水混合物中,过滤得到白色粉末,水洗,60 ℃真空干燥。旋蒸滤液回收有机溶剂。

Scheme 1

m. p.: $202 \sim 203$ °C; ¹H NMR(D_3 CCOCD $_3$) δ : 6.26(s,6H,CH $_2$); IR 光谱(KBr 压片,cm $^{-1}$), ν : 3080(s,C $_3$ H $_6$ O $_6$ N $_6$,计算值(理论值): N 37.92 (37.83),C 16.13(16.33), H 2.54(2.70)。

3 结果与讨论

3.1 溶剂对硝解反应的影响

硝解条件为: N_2O_5 与三(N-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5:1,50 ℃下,采用不同反应介质,反应 1 h。实验结果如表 1。

表 1 不同溶剂对硝解结果的影响

 Table 1
 Effects of organic solvents on nitration

organic	crude yield of RDX/%		
solvent	$R = CH_3$	$R = CH_2CH_3$	
CCI ₄	12.3	24.1	
CCI ₃	35.7	45.4	
CH_3NO_2	56.4	70.3	
CH ₃ CN	63.5	75.2	

由表 1 可以看出,溶剂对产率影响较大。 N_2O_5 在极性较大的溶剂(CH_3NO_2 , CH_3CN)中能有效地硝解三(N-酰基)六氢化均三嗪且得率较高。 N_2O_5 的离子型结构为 $NO_2^+NO_3^-$,在高介电常数的溶剂中易发生离子化而成为有效的硝解剂, N_2O_5 在硫酸中发生下列电离:

$$N_2O_5 + 2H_2SO_4 \Longrightarrow 2NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_2O$$

因此, N_2O_5 在硫酸中硝化接近于理论得率。而在有机溶剂中则存在下列平衡:

$$NO_2^+NO_3^- \longrightarrow NO_2^+ + NO_3^-$$

故反应介质的极性越大越有利于 N_2O_5 的解离,硝解产率越高。

从实验结果中还可以发现,在相同条件下三(N-丙酰基)六氢化均三嗪比三(N-乙酰基)六氢化均三嗪硝解产率高。理论上,由于丙酰胺的碱性较大,应使氮杂化不稳定,易破裂,产率收率低。但丙酰胺基比乙酰胺基更容易受到亲电的 NO₂⁺ 的进攻,且丙酰胺基易离去,使得 RDX 的得率有所提高。

3.2 N₂O₅ 用量对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂,改变硝解剂用量,50 ℃下,反应 1 h,硝解结果见表 2。

表 2 五氧化二氮用量对硝解结果的影响

Table 2 Effects of dosage of dinitrogen pentoxide on nitration

molar ratio of N2O5 and	crude yield of RDX/%	
1,3,5-triacylhexahydro-s-triazines	R—CH ₃	$R = CH_2CH_3$
3:1	41.3	50.6
4:1	60.8	70.1
5 : 1	63.5	75.2
6:1	61.7	64.5
7:1	60.4	59.9

由表 2 可见,硝解剂用量对产率有一定影响。当 N_2O_5 的浓度相对较低时,不能有效的硝解三(N-酰基)六氢化均三嗪。而五氧化二氮浓度过高时,可能会发生氮杂环上 C-N 键的断裂,生成开环副产物,导致 RDX 得率降低。对比实验结果,还可看出 N_3O_5 的

546 谢智勇,叶志文

浓度对三(N-丙酰基)六氢化均三嗪的影响更大些,这可能是由于在 N_2O_5 浓度过高的情况下,带丙酰基的氮杂环更不稳定,易开环所致。所以 N_2O_5 与三(N- 酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5:1 较合适。

3.3 温度对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂, N_2O_5 与三(N-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5:1,改变反应温度,反应 1~h。硝解结果见表 3。

表 3 反应温度对硝解结果的影响

Table 3 Effects of reaction temperature on nitration

		617	
reaction	crude yield of RDX/%		
temperature/ $^{\circ}$ C	R=CH ₃	R=CH ₂ CH ₃	
20	3.7	3.9	
30	18.5	20.9	
40	46.7	65.8	
50	63.5	75.2	
60	60.9	70.7	
70	45.9	50.8	

由表 3 可知,产率随温度的增加呈现先增加后减少的趋势。温度过低,反应缓慢且不完全,随着反应温度的增加,反应物的初始能量增加,易于分子碰撞和解离,有利于反应的正向进行。但温度过高时,会导致 N_2O_5 大量分解,不能起到有效的硝解作用,同时也会加速氮杂环上 C-N 键的断裂,使副反应加快。所以,合适的温度为 50 ∞ 。

3.4 时间对硝解反应的影响

采用乙腈为溶剂, N_2O_5 与三(N-酰基)六氢化均三嗪的摩尔比为 5:1,50 ℃下,反应一定时间。硝解结果如图 1 所示。

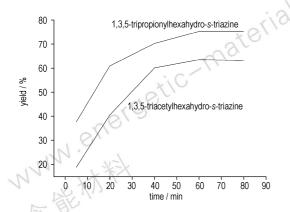


图 1 反应时间对硝解结果的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on nitration

实验结果表明, N_2O_5 作为硝解剂,具有反应速度快的优点,硝解反应在 $60 \sim 80$ min 内基本结束。从图 1 中可以看出,反应时间对两种不同取代基氮杂环硝解的影响有所不同,三(N-丙酰基) 六氢化均三嗪的反应速度明显快些,20 min 内即可得到较高得率,再次说明丙酰胺基比乙酰胺基更容易受到亲电的 NO_2^+ 的进攻,且易离去。

4 结 论

合成了三(N-酰基)六氢化均三嗪,并以其为底物,采用绿色硝解剂 N_2O_5 ,首次在无酸体系下制备出RDX。本实验选取 N_2O_5 -有机溶剂作为硝解体系,具有反应条件温和,易控制,产物分离简单等优点。研究表明, N_2O_5 -CH₃CN 体系能较为有效地硝解三(N-酰基)六氢化均三嗪,同传统方法相比,该工艺摒弃了传统硝解剂硝酸的使用,减少了废酸处理,是一种绿色合成方法,具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 舒银光. 黑索今[M]. 火炸药丛书,1974:10-14.
- [2] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上册)[M]. 北京:国防工业出版社,1981:528-531.
- [3] Gilbert E E, Leccacorvi J R, Warman M. The preparation of RDX from 1,3,5-triacylhexahydro-s-triazines[J]. *Am Chem Soc Symp Ser*,1976,22; 327 340.
- [4] 苏敏,王庆发,张香文,等. 新型绿色硝解剂 N₂O₅ 的电化学合成 研究进展[J]. 含能材料,2006,14(1): 66-70. SU Min,WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, et al. Progress in electrochemical synthesis of a new green nitrating agent of dinitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Caillao*),2006,14(1): 66-70.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today-CL-20[J]. *J Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 153-164.
- [6] 蔡春,吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究[J]. 火炸药 学报,2000,23(1): 25-27.
 - CAI Chun, Lü Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 25 27.
- [7] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Nitration by oxides of nitrogen. Part 4: Unexpected behaviour of certain aziridines and azetidines upon reaction with dinitrogen pentoxide[J]. *Tetrahed Letts*, 1991, 32(37): 4985 4988.
- [8] Warman M, Siele V I, Gilbert E E. The reaction of alkanoic anhydrides with hexamethylenetetramine[J]. *J Het Chem*, 1973, 10: 97.
- [9] Gradsten M A, Pollock M W. A reaction of formaldehyde with nitriles[J]. *J Am Chem Soc*,1948,70: 3079.

Preparation of RDX via Nitrolysis 1,3,5-Triacylhexahydro-s-triazines with N₂O₅

XIE Zhi-yong, YE Zhi-wen

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

erials.org.ch **Abstract:** RDX was synthesized via nitrolysis of 1,3,5-triacylhexahydro-s-triazine with dinitrogen pentoxide (N_2O_5) in organic solvents (acetonitrile, nitromethane, chloroform, thtrachloromethane). The effects of organic media, dosage of N₂O₅, reaction temperature and reaction time on RDX yield have been investigated, which could be up to 63.5% and 75.2% respectively from 1,3,5-triacetylhexahydro-s-triazine and 1,3,5-tripropionyllhexahydro-s-triazine with acetonitrile as solvent, and in the following reaction conditions: molar ratio of N₂O₅ to triazine 5: 1, temperature 50 °C, and the 1 h. IR, ¹H NMR, and elemental analysis confirmed the obtained product structure.

Key words: organic chemistry; dinitrogen pentoxide(N₂O₅); nitration; RDX

CLC number: TJ55; O626.4

Document code: A

DOI: 10.3969/j. issn. 1006-9941. 2010. 05. 015

* 读者・作者・编者 * ******

新书推荐

由中国工程物理研究院化工材料研究所舒远杰研究员撰写的专著《高能硝胺炸药的热分解》一书, 于2010年6月由国防工业出版社正式出版发行。该书得到国防科技图书出版基金资助出版,是中国工程物理研 究院科技丛书。

《高能硝胺炸药的热分解》是论述高能硝胺炸药在气相、熔融态、溶液和固相中热分解行为及机理的专著, 该丛书介绍了热分解研究新方法和新手段,系统地阐述了高能硝胺炸药在溶液中的热分解行为,并介绍了量子化 学计算在热分解研究中的应用,反映了该领域实验和理论研究成果及最新进展。全书共分8章。第1章概述硝 胺类高能炸药热分解研究意义和作用。第2章介绍了目前炸药热分解研究的新技术和新手段。第3章~第7章 分别介绍了高能硝胺炸药 RDX、HMX、CL-20、TNAZ 以及模型化合物 DMN 在气相、熔融态、溶液和固相中的热分 解行为/机理的实验和理论研究结果。第8章讨论了炸药结构与主要性能的关系,是炸药热分解研究的重要内 容。《高能硝胺炸药的热分解》突出了量子化学、量子力学、分子动力学等在炸药热分解研究中的应用,显而易 见,它们是高能炸药研究的重要理论工具。

《高能硝胺炸药的热分解》可供从事火炸药合成、配方设计、热性能研究及相关领域的研究人员和工程技术 人员参考,也可作为高等院校相关专业的教材,适合大学生、研究生和教师阅读。

(西安近代化学研究所 胡荣祖研究员供稿)