

# $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 体系硝解三(N-乙酰基) 六氢化均三嗪制备 RDX<sup>\*</sup>

张袁斌 陈文靖 叶志文

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用乙腈和三聚甲醛为原料、浓硫酸为催化剂合成三(N-乙酰基)六氢化均三嗪(TRAT),再以  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  为硝解剂合成黑索今(RDX)。实验表明:当摩尔比  $n(\text{N}_2\text{O}_5):n(\text{HNO}_3):n(\text{TRAT})=60:6:1$ ,硝解温度  $50^\circ\text{C}$ ,反应时间为 1h 时,RDX 的最高产率可达 87.4%。产品通过红外光谱、核磁共振进行了表征,并对副产物进行了研究,副产物通过质谱验证。

[关键词]  $\text{N}_2\text{O}_5$  RDX 硝解 炸药

[分类号] TJ55 TD235.2+1

## 引言

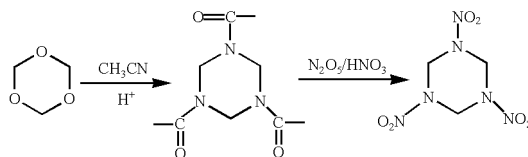
RDX(黑索今)是环状硝胺炸药中重要的一种,具有爆速高、爆轰感度好的特点,不仅被用于制造航弹、炮弹及导弹等军事领域,而且在民爆行业的雷管、导爆管、导爆索、起爆具中也有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。Herz 等<sup>[2]</sup>首先发现了 RDX 是一种有价值的炸药,Hale 等<sup>[2]</sup>首先对直接硝解法制备 RDX 进行了研究。但直接硝解法具有甲醛利用率低、产率低、废酸处理量大等缺点<sup>[3-4]</sup>。目前国内制造 RDX 基本采用直接硝解法,产率一般在 70%~80%,而国外大多采用 Bachmann 法<sup>[5]</sup>,产率约为 75%~80%。这两种方法虽都历经几十年的改进,但仍然存在纯度不高、经济性差和环境污染大等诸多问题。实验室制取 RDX 的方法还有硝酸—硝酸铵法、R—盐氧化法、直链硝铵合环法等,但产率一般也低于 80%。现有的 RDX 制备工艺已经不能满足现代化民爆领域对其更高的要求,因此寻找一条绿色合成路线具有重要意义。

$\text{N}_2\text{O}_5$  作为一种新兴的绿色硝解剂具有选择性高、硝解能力强、反应快速、产率高、产品易分离、废酸少等优点<sup>[6-7]</sup>,能够满足生产过程中对环境和经济的双重要求。本实验以乙腈和三聚甲醛为原料,高产率地合成了三(N-乙酰基)六氢化均三嗪(TRAT)<sup>[8-9]</sup>,并采用 TRAT 为底物,在  $\text{N}_2\text{O}_5$ /有机溶剂体系硝解芳烃、氮杂环<sup>[10-11]</sup>的基础上,以  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  为硝解体系,合成 RDX,具有产率高、原料利

用率高、污染少等特点。

## 1 实验部分

### 1.1 合成路线



### 1.2 试剂与仪器

发烟硝酸、五氧化二磷、乙腈,成都市科龙化工试剂厂生产;三聚甲醛、浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司生产;以上试剂均为分析纯。

WRS—1B 熔点仪,上海精密科学仪器有限公司;Bruker 300 MH 核磁共振仪,德国 Bruker 公司;MB154 S 型红外光谱仪,加拿大 Boman 公司;Finnigan Trace TSQ 型高分辨质谱仪,美国 Thermo Electron 公司。

### 1.3 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的制备

将 70 mL 发烟硝酸加入 500 mL 四口烧瓶中, $-15^\circ\text{C}$  下缓慢加入过量的五氧化二磷,不断搅拌至溶液成粘稠状态。随后慢慢蒸馏混合物,在低温的收集装置里收集白色固体  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。密闭低温保存备用。

### 1.4 纯硝酸的制备

保持水浴温度  $10^\circ\text{C}$  以下,将 300 mL 发烟硝酸加入 500 mL 三口烧瓶中,缓缓加入 10g MgO 和 1g  $\text{KMnO}_4$ 。再水浴加热,减压蒸馏,蒸出的液体为透明时开始收集纯硝酸。所得硝酸密闭低温保存备用。

\* 收稿日期:2012-03-08

基金项目:国家大学生创新创业训练计划(njust016)

作者简介:张袁斌(1991~),男,在读本科,E-mail:670901136@qq.com

通讯作者:叶志文(1968~),男,教授,博士生导师,主要从事药物中间体和含能材料的合成及应用研究。E-mail:yezwen@mail.njust.edu.cn

## 1.5 TRAT 的制备

在 100 mL 的三口烧瓶中依次加入 10 mL 1,2-二氯乙烷、5 mL (0.09 mol) 乙腈和 0.1 mol (1.9 mmol) 浓硫酸,混合均匀后加热至 70℃,另再取 2 g (0.022 mol) 三聚甲醛溶于 10 mL 1,2-二氯乙烷,缓缓滴入烧瓶中,反应 3 h。静置至室温后过滤,用 1,2-二氯乙烷洗涤,滤液旋蒸得到白色固体,用乙酸乙酯重结晶得到 TRAT 纯品。m. p.: 70 ~ 72℃;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ )  $\delta$ : 2.12 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.22 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ); IR 光谱 (KBr 压片)  $\nu$ : 3130, 2920, 1641, 1427, 1361  $\text{cm}^{-1}$  [文献值<sup>[12]</sup>]; m. p.: 70.3 ~ 71.8℃;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 2.12 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.22 (s, 6H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ ); IR (KBr 压片)  $\nu$ : 2970, 1635  $\text{cm}^{-1}$ 。TRAT 的核磁共振和红外光谱图谱见图 1 和图 2。

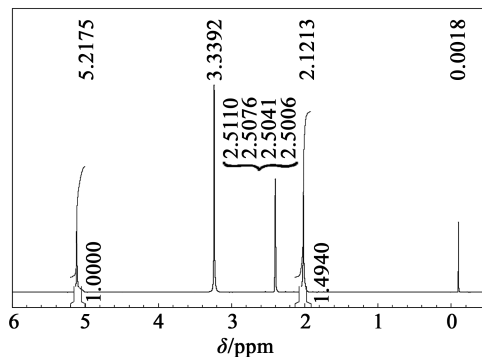


图 1 TRAT 的  $^1\text{H}$  NMR 图谱

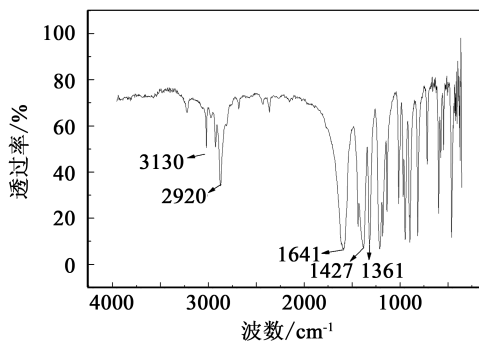


图 2 TRAT 红外光谱图谱

## 1.6 RDX 的制备

将一定量的  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  溶液加到三口烧瓶中,再缓慢加入 2 g (4.7 mmol) TRAT,迅速升温至指定温度,直到反应结束。将反应液倒入冰水中,析出白色固体。抽滤,用热水多次洗涤得到纯品 RDX。m. p.: 203 ~ 204℃ [文献值<sup>[2]</sup>]; 纯 RDX 熔点为 204.5 ~ 205.0℃,直接硝解法得到的 RDX 熔点在 202 ~ 203℃;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ )  $\delta$ : 6.10 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ); IR 光谱 (KBr 压片)  $\nu$ : 3080, 2932, 2820, 1580, 1385, 1027  $\text{cm}^{-1}$  [文献值<sup>[3]</sup>];  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ )  $\delta$ : 6.26

(s, 6H,  $\text{CH}_2$ ); IR 光谱 (KBr 压片)  $\nu$ : 3080, 1590, 1038  $\text{cm}^{-1}$ 。RDX 的核磁共振和红外光谱图谱见图 3 和图 4。

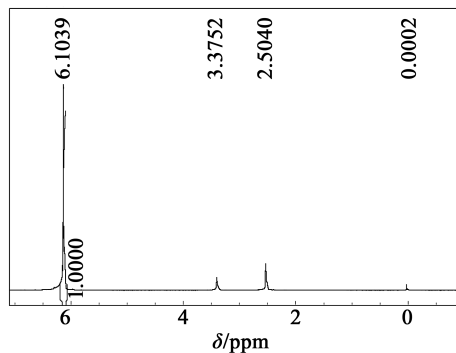


图 3 RDX 的  $^1\text{H}$  NMR 谱

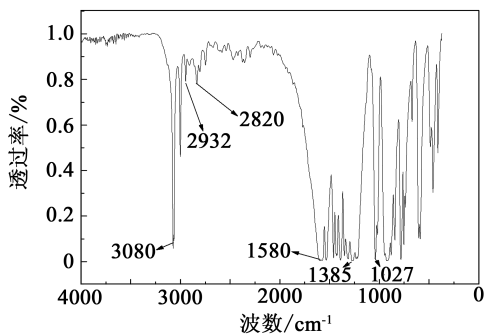
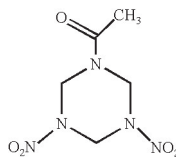


图 4 RDX 红外光谱图谱

## 1.7 副产物 TAX 的研究

据 Gilbert<sup>[13]</sup> 报道,由 TRAT 制备 RDX 常会有稳定的副产物 TAX 存在,其结构如下所示。



将反应结束的溶液倒入冰水中,过滤收集滤液。用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节至中性,用乙酸乙酯萃取,分离出有机层。旋蒸得到微量白色粉末,放在烘箱中干燥至恒重后用质谱仪检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物的摩尔比对产率的影响

固定 TRAT 用量为 2 g,控制反应温度为 50℃,改变  $\text{N}_2\text{O}_5$  和  $\text{HNO}_3$  的配比和用量,反应 1 h。其对 RDX 产率的影响如表 1 所示。

由表 1 可知,  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度对 RDX 产率的影响较大。当  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度较低时,  $\text{NO}_2^+$  含量较少,硝解能力弱。随着  $\text{N}_2\text{O}_5$  用量的增加, RDX 的产率迅速增加;当  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度达到 TRAT 的 6 倍时, RDX 的产率达到最大;当  $\text{N}_2\text{O}_5$  含量过高时,产率降低。这可能是因为  $\text{N}_2\text{O}_5$  过多时不仅不能完全溶解,而且

表 1 摩尔比对产率的影响

序号	$n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{TRAT})$	收率/%
1	50 : 4 : 1	44.3
2	50 : 6 : 1	80.2
3	50 : 8 : 1	72.8
4	30 : 6 : 1	71.2
5	40 : 6 : 1	79.1
6	60 : 6 : 1	87.4
7	70 : 6 : 1	81.2
8	80 : 6 : 1	68.5

因为浓度过高,使氮杂环破裂增加而导致副反应。与  $\text{N}_2\text{O}_5$  相比,  $\text{HNO}_3$  的用量对结果的影响相对较小。适当增加  $\text{HNO}_3$  会使产率提高,但过多的硝酸会稀释  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,使产率降低,并且会增加后处理的难度。

2.2 反应时间对产率的影响

固定物料的摩尔比为  $n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{TRAT}) = 60 : 6 : 1$ ,控制反应温度为  $50^\circ\text{C}$ ,改变反应时间。结果如表 2 所示。

表 2 反应时间对产率的影响

序号	反应时间/min	收率/%
1	20	43.6
2	60	87.4
3	100	84.2
4	140	60.9
5	180	46.3

由实验结果可知,  $\text{N}_2\text{O}_5$  具有硝解快速的特点,当反应时间为 1 h 时,RDX 的产率最高,当反应时间小于 1 h 时,由于反应不完全,RDX 的产率较低。当反应时间超过 1 h 后,随着时间增加,副反应占据更有利地位,导致杂质增加,产率降低。因此,进行硝化反应的时间应控制在 1 h,此时产率为 87.4%。

2.3 反应温度对产率的影响

固定物料比为  $n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{TRAT}) = 60 : 6 : 1$ ,改变反应温度,反应时间控制为 1 h。结果如表 3 所示。

表 3 反应温度对产率的影响

序号	反应温度/ $^\circ\text{C}$	收率/%
1	30	—
2	40	57.1
3	50	87.4
4	60	73.3
5	70	68.4

温度是影响硝解过程的重要因素。如果温度过低,低于  $40^\circ\text{C}$ ,反应物分子不能有效碰撞,RDX 产率很低。温度升高,一方面有利于硝解反应的进行,但  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解也会随之加剧,同时副产物增多,因此反应温度不宜过高。由表 3 可知,当温度低于  $50^\circ\text{C}$ ,随着温度升高,产率相应增加。当温度为  $50^\circ\text{C}$  时产率最高,为 87.4%,此后产率随温度升高而降低。

2.4 副产物 TAX 的检测

将得到的干燥副产物粉末进行质谱检测,质谱图见图 5。由分子离子峰  $m/z = 220[\text{M} + \text{H}^+]$  可发现有分子量 219 存在,初步推断有副产物 TAX 存在。以上只是质谱对副产物 TAX 进行表征,由于未得到纯品,所以没有进行核磁表征,有待进一步考证。

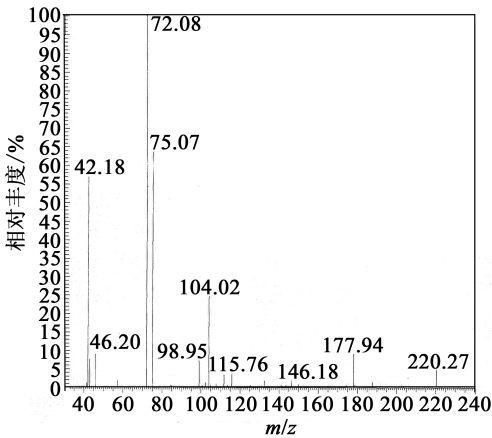


图 5 TAX 质谱图

3 结论

1) 对 RDX 的制备工艺条件进行了优化,实验结果表明,当摩尔比  $n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{HNO}_3) : n(\text{TRAT}) = 60 : 6 : 1$ ,反应温度  $50^\circ\text{C}$ ,反应时间 1h, RDX 的产率最高,为 87.4%。

2) 以乙腈和三聚甲醛等小分子为原料合成 RDX,其原子利用率为 100%,符合绿色化学经济性原则。

3) 用  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  体系硝解 TRAT 制备 RDX,具有产率高、成本低、废酸少等优点,解决了传统制备方法产率低、成本高、废酸处理量大等缺点。整个合成路线中,原料廉价,装置简单,反应条件温和, RDX 的产率可达 87.4%,与传统方法相比有较大提高,有望应用于 RDX 的工业化生产。

4) 用  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  体系硝解 TRAT 制备 RDX 可能会有微量的副产物 TAX 存在。

## Tracing Source Technology for Shock-conducting Tube

DUAN Hongzhen<sup>①②</sup>, QIAN Hua<sup>①③</sup>, WAN Fang<sup>①</sup>, PAN Feng<sup>①③</sup>, YANG Zuyi<sup>④</sup>, LIU Dabin<sup>①</sup>

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Department of Chemistry, School of Science, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

③ National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials of China (Jiangsu Nanjing, 210094)

④ China Explosive Materials Trade Association (Beijing, 100089)

[ABSTRACT] Aiming at effectively tracing the source of shock-conducting tube, tracer adding method and the detection method were studied in this paper. Shock-conducting tubes with different tracers and dosages were prepared by changing tracer component and its mass. The prepared shock-conducting tubes before detonation and after detonation were tested by Inductively Coupled Plasma method. The influence of doping uniformity, shock-conducting tube sampling length and sampling location on the test result after detonation was discussed. The results illustrate that the influences of doping uniformity and sampling location are insignificant. In addition, sampling shock-conducting tube of 10 cm can ensure the validity of the test results and the half quantitative design method could effectively solve the problem of the shock-conducting tube traceability.

[KEY WORDS] plastic shock-conducting tube, tracer, trace source characteristic, Inductively Coupled Plasma (ICP)

(上接第 11 页)

### 参 考 文 献

- [1] Olah G., Squire D. Chemistry of Energetic Materials [M]. San Diego: Academic Press Inc, 1991.
- [2] 孙荣康, 任特生, 高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [3] 谢智勇, 叶志文.  $N_2O_5$  硝解均三嗪衍生物制备 RDX [J]. 含能材料, 2010, 18(5): 544-547.
- [4] 石煜. 黑索今的合成工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [5] Bachmann W. E., Sheehan J. C. A New Method of Preparing the High Explosive RDX [J]. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71(5): 1842-1845.
- [6] Talawar M. B., Sivabalan R., Polke B. G., et al. Establishment of Process Technology for the Synthesis of Most Powerful Explosive of Today-CL-20 [J]. J. Hazard. Mater., 2005, 124: 153-164.
- [7] 何志勇, 罗军, 吕春绪.  $N_2O_5$  硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-5.
- [8] Kuo G. H., Deangelis A., Emanuel S., et al. Synthesis

and Identification of [1,3,5] Triazine-pyridine Biheteroaryl as a Novel Series of Potent Cyclin-Dependent Kinase Inhibitors [J]. J. Med. Chem., 2005, 48(14): 4535-4546.

- [9] Jonas S., Kastis K., Vale M., et al. Organic Nitrates and Nitramines: Synthesis, Electrochemistry and Cytotoxicity [C]//New Trends in Research of Energetic Materials. česko: University of Pardubice, 2010, 738-745.
- [10] 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.
- [11] Gradsten M. A., Pollock M. W. A Reaction of Formaldehyde with Nitriles [J]. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70(9): 3079-3081.
- [12] 余秦伟, 杨建明, 赵锋伟, 等. 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的合成 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 50-52.
- [13] Gilbert E. E., Leccacarvi J. R., Warman M. The Preparation of RDX from 1,3,5-triacylhexahydro-s-triazines [J]. ACS Symp. Ser., 1976(22): 327-340.

## Preparation of RDX by Nitrolysis of 1,3,5-Triacetyl Hexahydro-1,3,5-Triazaine with $N_2O_5/HNO_3$

ZHANG Yuanbin, CHEN Wenjing, YE Zhiwen

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

[ABSTRACT] 1,3,5-Triacetyl hexahydro-1,3,5-triazaine (TRAT) was prepared from acetonitrile and 1,3,5-trioxane in the presence of sulfuric acid as catalyst according to a literature process, and TRAT was then nitrated with  $N_2O_5/HNO_3$  as nitrating agent to RDX. Experiment results showed that when the reaction temperature was  $50^\circ\text{C}$ , reaction time 1h and molar ratio of  $n(N_2O_5) : n(HNO_3) : n(TRAT) = 6 : 60 : 1$ , the yield of the RDX was up to 87.4%. The structure of the compound was characterized by NMR and IR. The main side product was researched and confirmed by MS.

[KEY WORDS]  $N_2O_5$ , RDX, nitration, explosive