

图书分类号 TQ560

密级 非密

UDC _____

硕 士 学 位 论 文

奥克托今的合成工艺研究

李 全 良

指导教师（姓名、职称） 王 建 龙 教授

申请学位级别 硕 士

专 业 名 称 化 学 工 艺

论文提交日期 2007 年 5 月 8 日

论文答辩日期 2007 年 05 月 29 日

学位授予日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

论文评阅人 高建清

答辩委员会主席 陈树森

2007 年 5 月 8 日

奥克托今的合成工艺研究

摘要

高能含能材料的研究对于提高武器系统的性能具有十分重要的现实意义和深远影响。本文对原有醋酐法进行了工艺改进;对 DPT 合成 HMX 的工艺进行了研究;并对 DADN 法和 TAT 法合成 HMX 进行了工艺摸索和中间体合成工艺的优化,探索了合成 HMX 的可行性。

研究了在醋酐法生产 HMX 过程中,一段加料和保温时间对粗产品得率、纯度和纯品得率的影响,并对影响原因进行了分析。结果表明:加料和保温时间为 30min 时,粗品 HMX 的得率为 67.8%。

由 DPT 合成 HMX。以乌洛托品为原料,制备中间体 DPT;然后对 DPT 进行硝化合成 HMX。氧化镁,硝酸铵,硝酸为硝化体系,结果表明:硝化条件比较温和,成本较低,产品纯度达到 98.5%,产率为 60.1%。

DADN 法制备 HMX。以乌洛托品为原料,加入尿素,制备中间体 DADN,然后对 DADN 进行硝化合成 HMX。氧化镁和硝酸为硝化体系,粗品 HMX 的产率为 65%。

TAT 法制备 HMX。在合成中间体 DAPT、TAT 过程中,用水代替了催化剂,取得了相同的收率。合成 DAPT 最佳工艺条件:温度为 0℃,反应时间 1h,合成 TAT 的最佳工艺条件:温度为 110℃,反应时间为 2h,乙酸酐与 DAPT 的摩尔比为 3:1。

通过实验研究,确立了制备中间体和产物的较佳工艺条件,经 IR,单晶衍射,元素分析等方法,表征了各中间体化合物及目标产物的结构。

关键词:乌洛托品, DPT, DADN, TAT, DAPT, HMX, 中间体, 硝解

Study on the technology of synthesis of HMX

Abstract

Research on High Energy Density Material(HEDM) is meaningful and influencing for improving the performance of weapon system. In the paper, the craft of synthesis of 1,3,5,7-Tetranitro -1,3,5,7- tetraazacyclooctane(HMX) was improved on the base of the way of acetic anhydride; the craft of synthesis of HMX was studied by DPT; the craft of synthesis of HMX was studied by the way of 1,5-diacetyl-3,7-dinitro -1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DADN) and 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (TAT) , the synthesis of the intermediate was optimized and the feasibility of the synthesis of HMX was explored.

The effect of the first feeding and preservation time on the yield and purity of HMX was studied in the process of synthesis HMX by the way of acetic anhydride. The factors affected the yield and purity of HMX was discussed. The results show that, the best result could be obtained when the adding and reserved time were 30 min, the crude yield, purity and the total yield of crude HMX is 67.8%.

As for the process of HMX preparation by 2,6-dinitropentamethylenetetramine (DPT). Firstly, the intermediate DPT has been prepared by using hexamine as starting material. And then, the HMX has been synthesized by nitrifying DPT, the conclusion: $\text{MgO}, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{HNO}_3$ taking as nitrified system, acting condition mild, cost lower; purity 98.5%, procedure 60.1%;

As for the process of HMX preparation by DADN. Firstly, the intermediate DPT has been prepared by using hexamine and urea as starting material. And then, the HMX has been synthesized by nitrifying DADN, the conclusion: taking MgO, HNO_3 as nitrified system, acting condition mild, procedure 65%;

As for the process of HMX preparation by TAT. In the process of 2,6-diacetylpentamethylenetetramine (DAPT)、TAT preparation, the same production has been received taking water as catalysts instead of catalysts in the Lukasavage patent. The optimal conditions of DAPT synthesized: reaction temperature 0°C , reaction time 1h, The conditions of TAT synthesized: reaction temperature 110°C , reaction time 2h,

The conditions of TAT synthesized: reaction temperature 110℃, reaction time 2h, n(acetic anhydride) optimal:n(DAPT)=3:1;

The optimal condition of production was obtained by the production of intermediates and offsprings by the experiments, the structures of these intermediate compounds and were characterized by IR, single crystal diffraction, elemental analysis.

Keyword: hexamine, DPT, intermediate, DADN, DAPT, TAT, HMX, nitrate

缩写符号表

HEDM	高能密度材料
DAPT	二乙酰基五亚甲基四胺
DADN	1,5-二乙酰-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷
DPT	3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷
HMX	奥克托今（环四亚甲基四硝胺）
TAT	1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷
RDX	黑索今（环三亚甲基三硝胺）
DANNO	1,5-二乙酰-3-硝基-5-亚甲基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷
HBzIW	六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷
TNIW	六硝基六氮杂异伍兹烷

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 李金良 日期： 2007.5.30

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解中北大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名： 李纪 日期： 2007.5.30

导师签名： 王建龙 日期： 2007.5.30

1 绪论

1.1 火炸药在未来战争中的地位和作用

火炸药是各类武器实施发射与毁伤的重要能源,是实现“远程打击、高效毁伤”的物质基础,是国家关键性战略物质,是赢得战争胜利的重要保障^[1]。

火炸药的发展和武器系统的发展密切相关,并相互促进。现代武器系统的发展对火炸药提出了更高的要求,促进了火炸药科技的发展,而性能优良的新型火炸药又会促进现代武器系统性能的进一步提高。火炸药直接影响并决定着武器装备的性能和军队战斗力的发挥,是赢得战争胜利的保障。

现代战争与传统的战争在模式上发生了根本的转变,特别是各种反舰导弹、空空导弹、空地导弹、地空导弹、反坦克导弹技术的不断发展,对火炸药提出了更高的质量要求、更大的数量要求。在最近的伊拉克战争中,美英联军的火力运用与传统战争相比,出现了许多新的特点。其中在火炸药方面的特点是综合运用各种火力毁伤,连续不间断地实施远程精确打击,最大限度地削弱敌方的精锐力量,摧毁敌方军事实力和战争潜力。

远程精确打击在攻防能力相对平衡的前提下,对火炸药的性能要求更高。战场规模的变化,武器毁伤目标的增加和弹药消耗形式的增加必将导致未来战争中炸药消耗量剧增,远远超过精确打击水平提高所带来的负面影响。未来战争不存在前后方分界,毁伤对象包括一切军事、准军事设施、交通设施等等。此外,随着各种地地战役、战术导弹在许多国家的迅速扩散和各种反战术弹道导弹武器系统(ATBM)的不断问世,弹与弹的空中较量成为弹药消耗的新形式。今后随着武器性能的不断提高,战争中炸药的消耗量还将大幅度增加。例如,伊拉克战争中的美军主力部队第三机步师装备各型火炮 147 门(246 管),火力压制纵深可达 45 千米,全师压制火炮一次齐射的弹药约为 40 吨^[2]。

远程精确打击能力是未来战争中武器装备水平的重要标志,远程精确打击能力的提高主要靠高性能火炸药的应用^[3]。如果将远程精确打击能力分解为远程、精确和高效毁伤三个部分,更可清楚的看到火炸药的关键作用。具体的说,就是依靠高性能推进剂^[4-7]、低温感发射药和高能钝感炸药等。精确打击和首发命中不是仅凭定位、制导等手段就可以解决的,也要靠火炸药。推进剂、发射药的弹道性能和战斗部装药的能量水平同样是实现精确打击的决定因素。例如,奥克托今(HMX)用于对空导弹战斗部装药,可使杀伤半径提高 25%,杀伤面积增加 60%,相当于大幅度提高了打击精度,降低了费效比。

综上所述,火炸药特别是高性能火炸药在未来战争中将占有一席之地,是保持武器系统质量、技术优势和赢得战争胜利所不可缺少的。

1.2 选题的背景

现代炸药是合成化学发展的产物之一,随着煤焦油工业和染料工业的突起,19 世纪开始了炸药工业的起跑阶段,现今仍具有重要性的一些著名炸药都是在这个时期出现的,三大类别的单体合成炸药——C-硝基化合物(硝基芳烃和硝基脂肪烃)、N-硝基化合物(硝基胺)、O-硝基化合物(硝酸酯)——均有一批代表化合物陆续诞生了。炸药也经历了几个阶段的发展:早期,以芳香族硝基化合物(如苦味酸、梯恩梯等)为代表炸药占有重要地位。第二阶段是第二次世界大战以来而崛起的,以黑索今为代表的硝胺炸药。近期,人们则对奥克托今和 CL-20(六硝基六氮杂异伍兹)^[7~11]研究较多。

奥克托今(Octogen),其代号为 HMX,化学名称为环四亚甲基四硝酸胺。HMX 是一种多晶型的物质,具有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种晶型^[13],各种晶型具有各自的物理性质,晶型之间可以互相转化,在 115℃ 以下是 β -HMX 型的稳定区,一般列出的 HMX 的性能数据均指 β 型。HMX 在化学性质上比较稳定,是一种热安定性优良的单质炸药,因此可以用它制备耐热炸药和火药。它与大多数物质相容,并且在贮存过程中不易发生变化^[14]。同时, HMX 的毒性小于 RDX 和梯恩梯(TNT)。HMX 具有很高的爆轰能量^[15],当密度 1.89~1.90g/cm³ 时,其爆速为 9110m/s,爆压为 29.5GPa。因此可以用来制备各种高能炸药,高能固体推进剂和高能发射药,如以 HMX 为基的各种塑料粘结炸药 PBX-9404、PBX105、LX-14 均为目前性能优良的军用混合炸药,已用于核武器、各种导弹战斗部和火箭战斗部中。HMX 还可用于制备比冲达 2500N·s/kg 以上的高能固体推进剂、无烟的改性双基推进剂、少烟的复合推进剂、高能低烧蚀的固体发射药等。这些推进剂广泛应用于战略导弹和战术导弹,以及宇宙飞船的推进装置中,高能低烧蚀固体发射药已用于各类炮管的发射中(如航炮、坦克炮以及大口径炮等)。HMX 除了在尖端武器和高性能常规武器中使用外,还在民用爆破工程、深井石油开采和卫星发射中使用,获得了满意的效果。

近年来, HMX 的应用研究仍是火炸药研究领域的一个热点。报道较多的有: PBX 系列混合炸药, HMX 的晶型、分子结构与性能之间的关系, HMX 粒度对比对推进剂性能的影响等^[16,17]。由于奥克托今有着广泛的应用前景,所以各国的炸药工作者都竞相对其进行工艺改进,或研究新的合成工艺,并取得了可喜的进步和结果。

由于 HMX 制备的得率低,浪费原料,因此成本较高,这极大地妨碍了 HMX 的扩大应用,故提高 HMX 的得率乃是今后着重解决的关键问题。

1.3 国内外发展现状

HMX 是 RDX 的同系物,早在 1941 年,加拿大 W.E.贝克曼等人在醋酐法制备 RDX 中分离出 HMX^[18],其结构被 G.F.赖特等人所证实^[19]。1942 年 F.C.维特和 1943 年 W.E.贝克曼提出了制备 HMX 的研究报告^[20,21],此后其他国家也进行了一些研究。但在二十世纪 40 年代 HMX 仅作为 RDX 的无害杂质而存在,并未引起人们的足够重视。直到 50 年代才开始将 HMX 作为一种单质炸药进行研究^[22],改变了它作为 RDX 生产中副产物的地位。50 年代到 60 年代, HMX 制备工艺是在醋酐法的基础上进行的,直到 60 年代以后还在研究这种方法。该方法包括一步法、两步法、综合法,研究的主要国家有:美国,前苏联,法国,中国,日本,匈牙利,比利时等。美国对醋酐法生产工艺进行了深入的研究,取得了重大进展和效果,并完成了以下 6 项技术改进:

- (1)使用粗醋酐代替精醋酐;
- (2)减少醋酐用量;
- (3)减少硝酸用量;
- (4)取消第一段成熟期;
- (5)补加乌洛托品;
- (6)废酸循环利用。

仅采用粗醋酐和减少醋酐与硝酸铵用量可使生产成本降低 30%以上。如果继续研究改进,预期 HMX 生产成本还可以下降^[23]。

自二十世纪 60 年代起,尤其 70 年代以来,新法合成 HMX 的研究极为活跃,从合成的情况来看,主要分两大类:一是探索小分子合成,二是以乌洛托品为基的新方法合成。

小分子合成 HMX 的方法很多,据不完全统计,已有十多种。由实验的结果来看,设想的反应大都难于实现,产率低,甚至有的不反应。但相对说来,硝基脲法进展较快,如若生产率上能有较大的提高,有可能大幅度降低 HMX 的生产成本。以乌洛托品为基的新的合成方法有以下几种:综合工艺法、即 DADN 法、TAT 法和 DANNO 法,其中 DADN 法进展较快,美国进行了千克级惰性载体新工艺研究,合适的载体是庚烷和氟碳化合物,由初步结果来看,前两者比较成熟,第三步难度较大。其核心问题有二:一是选择强有力的硝化剂;二是设备材料的防腐问题。因此,研究出合适第三步的硝化剂仍是今后研究的课题。如果硝化剂问题能得到合理解决,很可能用于大规模的工业生产^[24]。

在研究合成 HMX 的过程中,出现了其它的一些工艺,主要有综合工艺法、DADN 法、TAT 法、DANNO 法及小分子合成法等。

(1) 综合工艺法^[25,26]

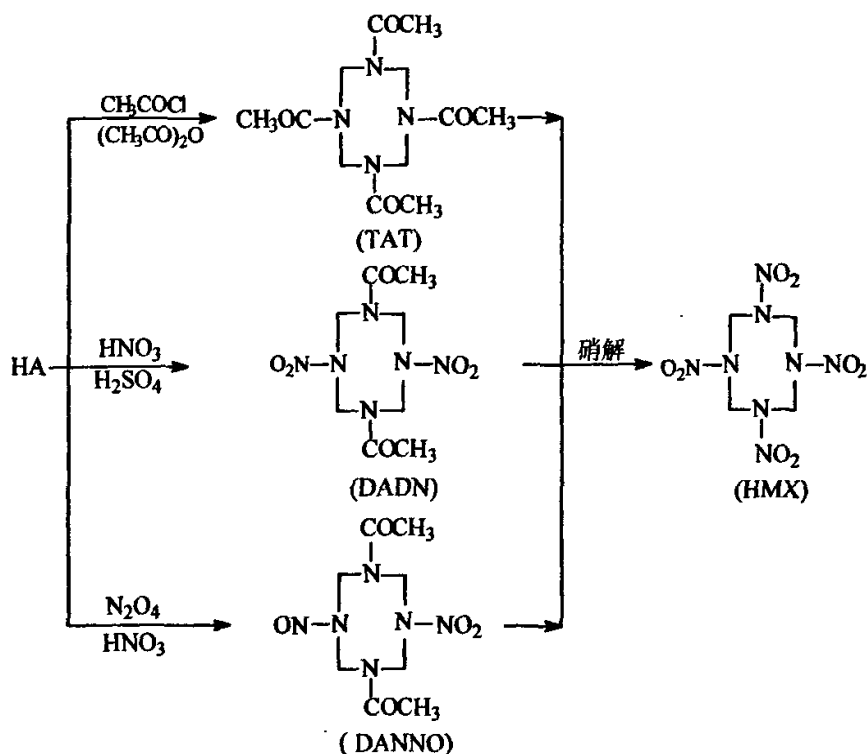
乌洛托品在不同的硝化体系可获得不同的硝解产物,即使同一种硝化体系,也因条件不同而得到不同的结果。如在以醋酸为介质、由硝酸、硝酸铵、醋酐为硝化剂的体系中,改变反应条件,乌洛托品的硝解反应的主产物可以是 RDX,也可以是 HMX。在醋酐法生产 HMX 的基础上,利用其料比小、产率高的优点,改为以制 HMX 为主的工艺,通过经济、简单的分离法将 HMX、RDX 分离,在一条生产线上生产两种高能炸药,这就是综合工艺法的基本思路。

硝化——在料比接近于 Bachmann 法的基础上,通过改变加料方式、反应温度等条件成为以制备 HMX 为主的工艺线。近年来国内也开展了多磷酸法制备 HMX/RDX 混合物的研究,通过调节硝化剂的料比及加料方式,可使混合物中 HMX/RDX 的相对量在一定范围内变化。综合工艺法中 HMX 的粗品收率可达 65%,RDX 收率达 20%。

硝酸分离法是将硝化产品溶于浓度为 85%以上的硝酸中,而后在一定的温度下加水稀释,利用 RDX 和 HMX 在大量硝酸中结晶时晶体生长速度及大小不同而进行分离的方法。该法在分离的同时完成了转晶及精制,样品回收率为 85%;HMX-DMF 络合物法利用只有 HMX 能与 DMF 生成分子络合物的特点,达到将 HMX 与 RDX 分离的目的,与此同时也完成了转晶。一次分离后,回收率可达 90%以上,纯度达 97%以上。但 DMF 成本较高,毒性大。采用综合工艺法及硝酸分离法,HMX 精品产率为 58%,RDX 产率为 20%。初步估算,比目前实验室醋酐法制 HMX 的成本约降低 40%。综合工艺法所得产品可不经分离,直接用于混合炸药配方,其性能与纯 HMX 相当。法国已采用 HMX-RDX 的混合物与 TNT 作为注装炸药使用。HMX 含量为 65%~70%的 HMX-RDX 混合物可以代替纯 HMX。不仅节省了分离工序,而且生产成本将进一步下降,预计比用该法生产的纯 HMX 可降低生产成本近 20%。

(2) DADN 法、TAT 法和 DANNO 法^[27~31]

这三种方法都是以乌洛托品为起始物质,乌洛托品与醋酸酐反应生成 DAPT,其反应历程如下。反应式中几种物质为 DAPT: 3,7-二乙酰基-1,3,5,7-四氮杂双环(3,3,1)壬烷;TAT: 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷;DADN: 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷;DANNO: 1,5-二乙酰基-3-硝基-7-亚硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷。



1) DADN 法包括以下反应:

第一步: 在醋酸铵和水存在下, 乌洛托品与醋酐反应, 生成 DAPT、甲醛和醋酸;

第二步: DAPT 与硫酸/硝酸介质反应, 生成 DADN、甲醛和水;

第三步: DADN 与多聚磷酸/硝酸反应, 生成醋酸和 HMX。实验证明, DADN 法三步制造 HMX 采用惰性载体工艺是非常理想的。合适的载体是庚烷和氟碳化合物, 该工艺处于公斤级的中间试验阶段。由初步结果看, 前两步比较成熟, 第三步难度较大。核心问题是缺乏强有力的硝化剂和设备材料的防腐问题。据资料报道, LOS Alamos 科学实验室用电化学隔膜氧化法从 N_2O_4 - HNO_3 溶液制备 N_2O_5 - HNO_3 溶液用于硝化 DADN 可得 HMX, 产率 90% 以上, 产品纯度较高。如能实现最佳工艺, 粗制产率可由普通工艺条件下预计的 76.5% 提高到 105%, 精制产率可由 75.5% 提高到 104%; 月产 907 t 的生产成本可由普通工艺条件下预计的 1455 美元/吨降到 1282 美元/吨, 生产成本可比目前的醋酐法降低 40% 以上。同时, 设备费、总的年度费用等, 都比目前的醋酐法生产工艺低。

2) TAT 法

在美国 TAT 法先于 DADN 法在实验室研究成功, 但现仍处于实验室研究阶段。该

法首先将乌洛托品制成 DAPT 反应液,而后通过蒸发溶剂得固体 DAPT。再将其与乙酰氯、醋酸钠、醋酐作用生成 TAT。TAT 硝解为 HMX 的方法类似于 DADN 法,采用五氧化二磷及硝酸作硝化剂。TAT 法中由乌洛托品制 HMX 的总产率为 62%。国内直接利用 DAPT 反应液制 TAT,省掉了蒸馏溶剂这一步。还用氯化氢和醋酐作用制得乙酰氯母液后进行反应,可以避免使用价格昂贵的乙酰氯。反应结束后,溶剂醋酸和未反应的醋酐可通过蒸馏回收。醋酐的实际消耗量可降低到乌洛托品:醋酐(包括制备乙酰氯所需的醋酐)=1:7(摩尔比)。国内采用 $\text{SO}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 体硝解 TAT,同样可以直接得到 β -HMX。由乌洛托品制 HMX 的总产率达 86%。

3) DANNO 法

此法的合成路线是将 DAPT 反应液与红色的发烟硝酸反应制得 DANNO,而后再将它用多聚磷酸、硝酸分段硝化为 HMX。研究此法的目的主要是针对 DADN 法存在的问题,避免使用硫酸。据报道,由乌洛托品制 DANNO 的产率为 85%~88%,由 DANNO 硝解为 HMX 的产率只有 73%。因而, HMX 的总产率只有 64%,且纯度不高,经济价值不大。

总的来看, DADN 法和 TAT 法都具有 HMX 产率高、纯度高、醋酐用量少的优点,克服了醋酐法中对反应条件敏感的特点。但也有美中不足之处,整个工艺过程比醋酐法操作复杂,从经济角度考虑,国内外对 DADN 惰性载体工艺流程的经济评估仍有异议。另外还存在一些其他的工艺问题,有待研究解决。而 DANNO 引起产率低,故没有使用价值。

(3) 小分子合成法^[32]

小分子合成法是先合成 HMX 中间体,再硝解成 HMX。国外在 70 年代就用小分子合成多硝基四氮杂环辛烷、1,3,5,7-四甲基酸酯基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷及 TAT 等,但产率较低。国内自 70 年代也开始探索小分子缩合制 HMX 的方法,主要有三种制备 HMX 的方法。

1) 硝酸二段法首先将乌洛托品与硝酸、硝酸铵反应,经氨水中和后得 DPT,产率为 50%左右。DPT 再用硝酸、硝酸铵硝解为 HMX,产率为 54%左右,熔点 270℃。由乌洛托品制 HMX 的总产率约 25%。

2) 硝基脲法利用硝基脲在水解过程中产生的硝基胺与过量的甲醛,氨水缩合为 DPT,产率达 50%(以硝基脲计)。但由该法制得的 DPT 硝解为 HMX 产率偏低,只有 32%

左右。因而由硝基脲制 HMX 的产率只有 16%。

3) 662 法利用 662 先水解得二羟甲基硝胺, 再与氨水缩合得 DPT, 产率为 69%。采用硝酸-硝酸铵作硝化剂, 在反应结束后, 将硝化液与一定量的水同时平行滴加到反应器中, 可直接得 β -HMX, 产率为 44%。上述三种制备 HMX 的方法特点是不用醋酐所用原材料价格都比较便宜, 反应比较平稳, 易控制。但工艺步骤太多, 产率太低, 产品纯度不 DADN、TAT 法。另外, 如硝酸二段法中的副产硝酸铵, 硝基脲法、662 法中的副产物乌洛托品以回收处理。

1.4 选题的意义

综上所述, 目前生产 HMX 的几种方法醋酐法、DADN 法、TAT 法和 DANNO 法, 存在着几个方面的问题: 合成过程中消耗的醋酐较多, 产率不高, 产品纯度不高等多种因素, 所以进行工艺改进势在必行。合成 HMX 仍然是各国沿用的成熟的方法。其工艺简单, 便于与合成时的控制和操作。但其缺陷是浪费原料, 产率低, 成本高。所以, 人们仍要在原工艺的基础上对其加以改进, 以期解决这些不足。

在过去的几十年内, 人们研发了许多新的工艺, 例如, 综合工艺法、DADN 法、TAT 法、DADNN 法、小分子合成法等, 希望能够降低 HMX 的合成成本, 提高其产率。但是这些工艺大多还处于刚起步的阶段, 许多关键的技术参数还没有突破。

1.5 本论文的主要研究任务

- (1) 一段反应时间对 HMX 制备的影响;
- (2) 由中间体 DPT 合成 HMX 的工艺研究;
- (3) TAT 法制备 HMX 的工艺研究;
- (4) DADN 法制备 HMX 的工艺研究;
- (5) 合成 HMX 的过程中的一些中间体的制备。

2 硝化理论

2.1 常见的硝化剂

在火炸药合成中,硝化是制备火炸药的重要一步,由于被硝化物的物理和化学性质上的区别,所以应根据不同的物质选择不同的硝化剂,常见的硝化剂有以下几种:

(1) 硝硫混酸

在炸药制造中,硝硫混酸是最常用的硝化酸之一。用拉曼光谱测定硝硫混酸的定性组成和 NO_2^+ 浓度,测定结果发现,当硝酸在大约 25% 时, NO_2^+ 浓度最大,达到 3.66% 克离子/升,体系中含有 NO_2^+ , HSO_4^- , H_2SO_4 等,说明该酸的 NO_2^+ 浓度较高,酸度函数也较大,因而该酸适合于一般芳烃的硝化,但对胺类的硝化局限性很大,只适合于制备一些不易质子化的硝胺化合物。

(2) 硝酸-醋酐

硝酸与醋酐硝化酸是仅次于硝硫混酸的常用硝化酸。其特点是反应较缓和,硝化能力中等,但酸度小,质子化能力差。故广泛用于胺类化合物的硝化。

硝酸与醋酐混合比例不同,形成的活化硝化剂也不同,当硝酸含量在 50% 摩尔以下时,主要生成乙酰硝酸酯;当硝酸含量大于 50% 摩尔时,开始有硝酰阳离子生成,硝酸含量达到 85%~90% 摩尔浓度时,形成的 NO_2^+ 含量最大,硝化能力最强。但该体系中 NO_2^+ 的最大浓度与硝硫混酸体系相比还是要低得多,但由于其酸度函数小,质子化脱硝基的能力很小,所以对胺类来讲仍是一个良好的硝化剂,但对芳烃来讲却不是合适的硝化剂。

(3) 硝酸与发烟硫酸

硝酸与发烟硫酸所组成的硝化酸是一种很强的硝化酸。用拉曼光谱测定了硝酸与 45% 发烟硫酸(即 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) 所组成的硝化酸的定性组成和 NO_2^+ 浓度。由测定结果可知,该体系中 NO_2^+ 浓度大于其它硝化剂中的 NO_2^+ 浓度,所以其硝化能力很强;同时,当硝酸含量在 25%~30% 时, NO_2^+ 浓度最大,而恰在此范围 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 分子峰消失,体系中只出现硝酸与硫酸的分子峰,酸度函数大约与硝硫混酸体系相当,但 NO_2^+ 浓度却增加一倍多,因此该硝化酸对芳烃,特别是对难硝化的芳烃是一种良好的硝化剂,而且对某些胺类也是合适的硝化剂。

(4) 硝酸-三氧化硫

用莱曼光谱测定 $\text{HNO}_3\text{-SO}_3$ 硝化酸的定性组成和 NO^+_2 浓度。由测定可知, 该硝化酸是一种硝化能力强且酸度函数较小的硝化剂。根据作图外推, 当 SO_3 达到 55% 左右时, NO^+_2 浓度可达到大约 9.0 克离子/升, 大于硝酸-发烟硫酸体系中的最大浓度, 而该体系的酸度函数又低于硝酸, 所以它不仅适合于芳烃的硝化, 更适合于胺类的硝化, 特别是对于难硝化的胺类更为有效。

(5) 硝酸-五氧化磷

国内外一些专家曾认为 P_2O_5 在硝化酸中只起到脱水作用, 但通过研究发现 P_2O_5 不仅是一个脱水剂, 它也是一个硝化促进剂。用莱曼光谱研究 P_2O_5 含量小于 20% 的 $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 硝化酸, 发现在该体系中, HNO_3 大于 80% 时, 表现出较小的酸度函数, 但其 NO^+_2 浓度却较大, 比硝硫混酸的最大浓度还要大, 所以该硝化剂不仅适合于芳烃的硝化, 更适合于胺类的硝化, 即使是很难硝化的胺类, 有时采用此硝化剂也能获得满意的结果。

2.2 胺类的硝化^[33~39]

胺的氮原子具有未共用电子对, 显示出给电子性, 容易与正离子结合, 因而胺类的反应活性大, 容易硝化, 也容易氧化和水解, 并且硝化表现为可逆反应, 因而对不同类型的胺需要不同的硝化剂和不同的硝化条件。

脂肪族仲胺的硝化相对比较容易, 并且在合成新型高炸药中应用也不多。而环状多硝胺性质稳定, 密度大, 能量高, 是高能单质炸药的发展方向之一, 因此本文重点讨论环状仲胺的硝化。

(1) 不含吸电子基团的仲环胺的硝化。此类化合物碱性比较大, 容易硝化, 同时也容易氧化, 在强酸中稳定性较差, 因而在低温下或先成盐再硝化, 硝化剂多用硝酸或硝酸-醋酐硝化酸。例如 1,4-二氮杂环己烷的硝化, 需先将其酸化成盐酸盐, 然后才能硝化成 1,4-硝基-1,4-二氮杂环己烷。

(2) 环脲仲胺的硝化。由于羰基的吸电子作用, 在这类化合物中羰基旁的氨基电子云密度大大降低, 所以它们在酸中的安定性增加, 环中羰基数目越多, 环在酸中安定性越好, 但硝化也越困难。例如在异氰尿酸中, 由于每个氨基的两旁都有羰基, 两边羰基吸电子的结果, 使氨基失去碱性而变成酸性, 因而到目前为止国内外还没有人找到合适的硝化剂和硝化方法使之硝化。另外, 随着硝化进行, 环上硝基数目逐渐增加, 也同样可使环的安定性变好, 同时使硝化反应也越来越困难, 这样就需要采用更强的硝化剂和

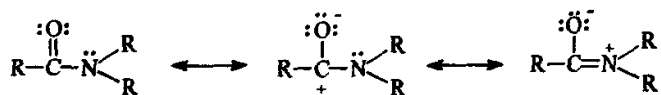
更强的硝化条件使之得到最终硝化产物。此类化合物的硝化, 国外研究甚少, 因而环脲仲胺的硝化研究具有中国的特点。

(5) 脂环族叔胺的硝解。硝解反应是一个重要的反应, 通过硝解可以制得许多重要的炸药。例如目前最常用的 RDX 炸药和目前综合性能最好的 HMX 炸药都是通过乌洛托品的硝解得到的。

除大分子硝解以外, N 上带有 -CHO, $\text{CH}_3\text{CO}-$, $-\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NO}$ 等取代基均能通过硝解反应, 用 NO_2 取代生成硝胺。但取代基不同则需选用不同的硝解剂。例如 TAT 用 $\text{HNO}_3\text{-SO}_3$ 可以硝解成 HMX, 用 $\text{HNO}_3\text{-SO}_3$ 硝解 DADN 也能获得 HMX, 但改用 HNO_3 -发烟硫酸硝解时却得不到产品, 而向该体系中加入 NH_4NO_3 之后, 不仅又得到了 HMX, 而且收率可达到 80% 以上。

2.3 酰胺的水解硝化机理分析

在酰胺分子中, 氮原子上的电子对与羰基成 $n-\pi$ 共轭, 这一电子离域化作用通常用共振结构式表示:



由如上共振结构可以看出, 酰胺^[41]的水解可以在酸、碱的催化作用下进行。

由于酰胺中羰基碳上带有部分正电荷, 在碱性介质中易受到 Y^- (亲核基团) 的进攻, 经四面体中间体生成相应的胺; 在酸性介质中, 质子首先进攻带有孤对电子的羰基氧原子, 增加羰基碳的正电性, 有利于 Y^- 的进攻, 进而经四面体生成相应的胺。

四面体的形成必须在立体电子控制下发生, 此时亲核基团 Y^- 必须沿着几乎垂直于酰胺共轭体系平面的方向 (即成一大约 109° 的角) 趋近底物。



酰胺在酸、碱中生成的四面体的断裂形式不仅要受到立体电子效应包括初级电子效应和次级电子效应的控制, 四面体中间体的离子状态也是重要影响因素。

2.4 水解硝化的理论依据

传统硝化理论认为^[42,43],胺(包括酰胺的硝化)的硝化条件取决于胺的碱性。胺的碱性越强,硝化所需酸的强度越低;胺的碱性越弱,硝化所需酸的强度越高。通过酰胺制备炸药时,需要在同一分子内硝解多个酰基,随着分子内硝基数目的增加,胺的碱性进一步降低,需要强度更高的酸。在很多情况下,最后一个酰基的硝解十分困难,不完全硝解的产物成为产品杂质的主要组成。在有些情况下,酰胺的硝解由于找不到酸性足够强的酸而不能得到相应的硝胺,例如六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷的硝解。但所有酰胺均能在中性或酸性、碱性介质条件下发生水解。酰胺水解之后,生成相应的二级胺,二级胺的碱性要高的多,在强度较低的酸中就可能发生硝化反应。

从理论上讲,水解硝化适用于所有酰胺,尤其适用于碱性很弱的酰胺。碱性很弱的酰胺很难找到足够强的酸作为硝化剂,但在浓度较低的酸中就可以发生水解,水解后生成的二级胺在浓度较低的酸中就可以发生硝化。

水解硝化的关键应在于二级胺的生成。即要求介质体系同时具有水解反应必需的亲核基团和硝解反应必需的亲电基团。

任何浓度硝酸几乎都含有一定量水并具有相应的硝化、亚硝化能力^[44, 45]。当硝酸浓度不低于70%时,硝酸中含有一定量的硝酰阳离子 NO_2^+ 。当硝酸浓度低于70%时,则因硝酸中含有亚硝酸或氧化氮而存在亚硝酰阳离子 NO^+ 。因此,几乎所有浓度的硝酸都具有水解硝化能力。

3 醋酐法制备 HMX 的工艺改进

3.1 醋酐法合成 HMX 的研究概况

目前,国内生产 HMX 主要以醋酐法为主,此方法包括一步法、两步法、三步法,我国生产 HMX 采用的是一步合成法,反应的产率以乌洛托品计为 54%左右,与国外比较产率相对较低。但是一步法合成 HMX 有许多优点,比如工艺相对比较简单,反应条件容易控制等,但是其不足是产率较低,浪费原料,污染严重。由于醋酐法是目前世界各国生产 HMX 的主要方法,所以许多国家都加大了对其工艺改进的力度^[46]。其中,关于 HMX 改进的主要有以下几个方面:(1)使用粗醋酐代替精醋酐;(2)减少醋酐用量;(3)减少硝酸用量;(4)取消第一段成熟期;(5)补加乌洛托品;(6)废酸循环利用。我们主要对醋酐法生产 HMX 中的一段加料和保温时间进行了研究,考察其对产率及纯度的影响,从而确定最佳的工艺条件。

3.2 实验过程

(1)溶液配制:乌洛托品(10g)溶于冰醋酸中,配成乌洛托品醋酸溶液。将硝酸铵溶于硝酸中,得到硝铵硝酸溶液(简称硝铵溶液)

(2)在五口烧瓶中先加入冰醋酸和少量的醋酐作底液,一段保温期和加料时间内加入约 40%的硝铵溶液,40%的醋酐和全部的乌洛托品醋酸溶液,温度保持在 $(44\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。然后进行二段加料,将剩余的物料加入,温度保持在 44°C ,加料时间 15min,保温反应 60min 后,加入 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的水,升温至 105°C 以上回流 30min,冷却,过滤出固体沉淀物,水洗三次,烘干,得粗品 HMX。

(3)精制:取 10 克干燥的 HMX 粗品,加入到 20mlDMF 中,加热使其溶解,然后冷却,析出晶体,过滤,将晶体投入 50ml 的水中,加热至沸腾,趁热过滤,烘干,得 HMX 纯品,熔点为 283°C 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 HMX 的红外谱图解析

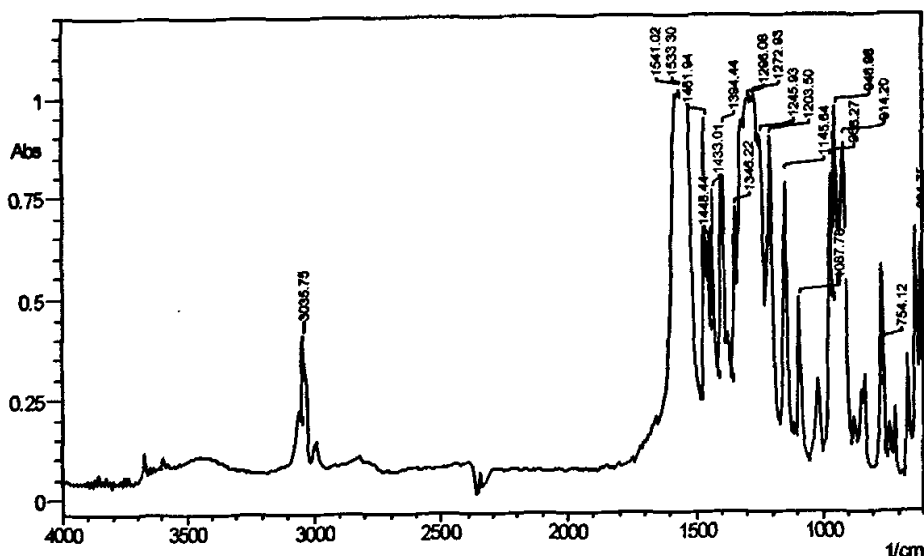


图 3.1 HMX 的红外光谱图

由图 3.1 可以看出:

-NO₂ 出现在 1541 cm⁻¹、1296 cm⁻¹;

C-N 的峰出现在 1203 cm⁻¹、1145 cm⁻¹、1087 cm⁻¹。

3.3.2 粗 HMX 的得率与加料和保温时间的关系

由图 3.2 清楚地反映出, 随着保温期和加料时间的增加, HMX 粗产品的得率先增加后减少。因为在加料时间短时, 由于反应液中硝酸浓度大, 乌洛托品二硝酸盐的生成量较大, 导致生成的副产物环三亚甲基三硝胺 (RDX) 较多; 一段反应时间延长时, 生成的中间体 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷 (DPT) 分解量增多。当加料和保温时间为 30min 时, HMX 粗产品的得率达到最大, 为 67.8%。

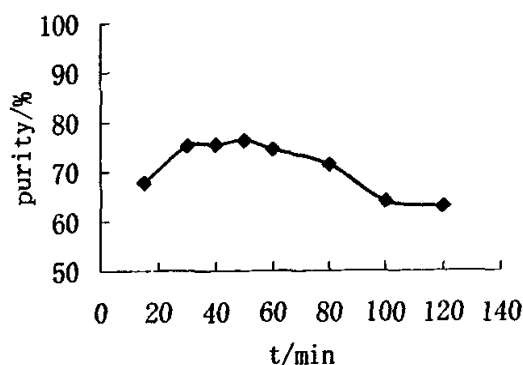


图 3.2 粗 HMX 的得率与加料和保温时间的关系

在乌洛托品硝化生成 HMX 的过程中, 一分子乌洛托品与一分子硝酸反应生成一分子乌洛托品一硝酸盐, 经过降解、硝解, 生成 DPT, 然后 DPT 进一步硝化生成 HMX。但 DPT 是一个不稳定的中间体, 其生成的同时也有分解, 并且也能被硝化为 RDX, 所以 DPT 处于一个动态的变化环境中, 因此 DPT 被有效硝化的量决定着 HMX 生成的量。

3.3.3 加料和保温时间对 HMX 纯度的影响

由图 3.3 可知, 粗产品中 HMX 是随保温时间的增加先增大, 后减小。而副产物 RDX 却相反。加料和保温在 30~50min 的时间段内, HMX 的纯度较高。并且最高纯度的峰值比文献^[6]报道的高 10% 左右。

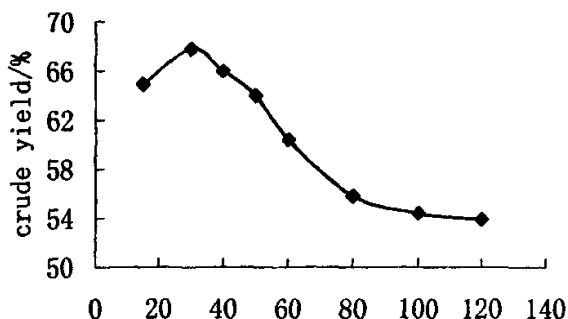


图 3.3 加料和保温时间对 HMX 纯度的影响

乌洛托品的硝解有两个竞争反应, 影响着 HMX 的产量, 其一是生成环硝铵和开链硝胺, 其二是生成八圆环 HMX 和六圆环 RDX, 并且以生成 RDX 为主要的副产物。RDX 是由乌洛托品二硝酸盐转化而来的, 在加料和保温时间较短的情况下, 硝酸的浓度较大, 所以生成的二硝酸盐相对较多。随着加料和保温时间的延长, 中间体 DPT 分解增多, 致使 HMX 的生成量减少, 所以副产物 RDX 的量相对增加。

3.3.4 加料和保温时间对纯品 HMX 总得率影响

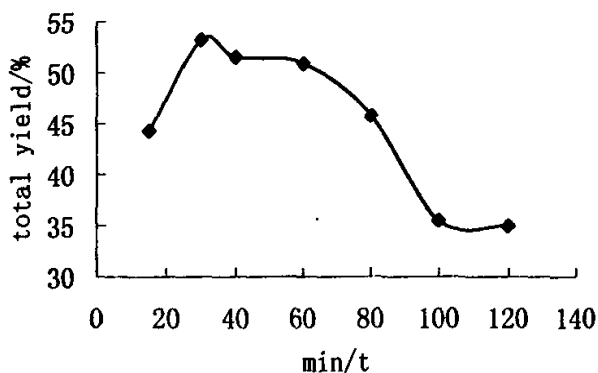


图 3.4 加料和保温时间对 HMX 总得率影响

对 HMX 粗品进行精制后,不同加料和保温时间下 HMX 成品总得率如图 3.4 所示。由图 3.4 可以看出, HMX 总得率随时间的变化先增大后减小的,在 30min 左右取得最佳收率 53.2%,比文献报道的 48.2%^[47]高 5%。

3.4 结论

在 HMX 的制备生产中,加料和保温时间会影响其得率和纯度,加料和保温时间过短或过长都将降低 HMX 粗产品的纯度和得率,该时间段控制在 30min 左右为宜,粗产品的纯度和得率分别比文献值提高 10%和 5%左右。

4 两步法合成 HMX 的工艺改进研究

4.1 DPT 制备的研究概况

DPT 是制备奥克托今的中间体,它有多种合成途径。1949 年, Wright G F 等人做过用二羟基硝胺、甲醛和氨反应合成 DPT 的研究;七十年代张熙和及其同事们首先研究出以硝基脲为原料制备 DPT,后来, Strecker R.A. 等人也获得了一项由硝基脲制备 DPT 的美国专利; Chufe W.J. 等人曾经用乌洛托品二硝酸盐经醋酸酐或浓硫酸作脱水剂制备出了 DPT; 吴家榕等人研究了用多聚甲醛、硝酸铵、乌洛托品、醋酸、醋酸酐为原料制备出了 DPT。

目前,硝化 DPT 所用的硝解剂有硝酸法、硝酸一硝酸铵法^[48]、多磷酸法^[49]等,在这些方法中,不是硝化效果不理想就是硝化成本高,所以,由 DPT 为基合成 HMX 的工艺难以实现。本章节是以氧化镁、硝酸铵、硝酸为硝解体系,硝解 DPT 以合成 HMX,试图探索硝化 DPT 制备 HMX 的反应工艺条件。

4.2 DPT 的制备

(1) 溶液配制: 将 33.5g 乌洛托品溶于 55ml 醋酸中,配成乌洛托品醋酸溶液。将 31.5g 硝酸溶于 65g 乙酸酐中,得到硝酸一乙酸酐溶液。

(2) 在四口烧瓶中,加入 10mL 醋酸和 3g 聚甲醛,然后平行滴加已配制好的乌洛托品醋酸溶液和硝酸一乙酸酐溶液,加料温度为 25~30℃,加料时间 30min,滴加完毕后将混合液在 30℃保温 30min。加入 65℃热水 130mL,过滤,用冷水洗涤,得粗产品。

(3) 在三口烧瓶中加入 10mL 硝酸, 2g 氧化镁, 2g 硝酸铵,温度保持在 5℃,再加入 1g 的 DPT,升温到 25℃,保温 30min,将反应液倾入冰水中,过滤,得 HMX,熔点为 283~284℃,经薄层色谱法分析,为纯净物。

4.3 结果与讨论

4.3.1 对反应产物纯度的分析

薄层色谱分析

薄层色谱是一种微量、快速而简单的色谱分析方法^[50]。对未知样品进行分析,测得其 R_f (比移值)值,并与标准试剂物质相对照,以判断未知样品是否是所要合成的物质。

$$R_f = \frac{\text{溶剂移动速率}}{\text{展开剂移动速率}} = \frac{\text{各物质斑点中心离开原点的距离}}{\text{溶剂渗透前沿离开原点的距离}}$$

实验结果可知：未知样品的 $R_f=4.12/11.60=0.355$ ，标准的 HMX 样的 $R_f=4.11/11.60=0.354$ 。二者基本相同，由此可以证明所合成的产品是 HMX，且纯度较好。

4.3.2 反应温度对 HMX 得率的影响

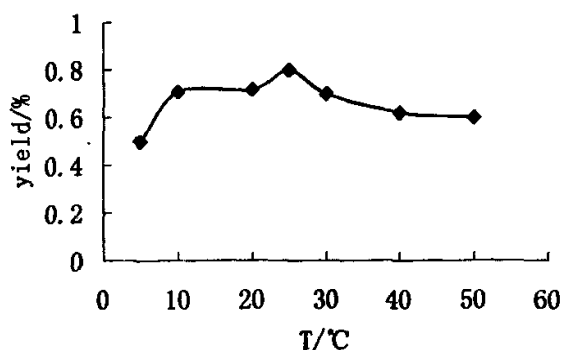


图 4.1 反应温度对 HMX 得率的影响

由图 4.1 可以看出，HMX 的得率随反应温度的增加，先增大后减少。当温度为 25℃ 是，得率最大，为 60.1%。当温度低时，在 DPT 硝解产物中，存在的开链硝基化合物较多，所以造成开始时的 HMX 的产率较低。当温度升高时，DPT 的有效硝化量逐渐增加，所以生成的 HMX 的量逐渐增大。当温度进一步升高时，由于 DPT 是一个不稳定的中间体，它被硝解的同时，也存在分解，并且温度越高分解越快，所以 HMX 的得率反而开始下降。

4.3.3 氧化镁用量对 HMX 得率的影响

表 4.1 氧化镁对 HMX 得率的影响

氧化镁/g	硝酸/98%/ml	硝酸铵/g	得率/%
0	10	2	45
1.0	10	2	47.5
1.5	10	2	53.8
2.0	10	2	60.1

在反应液中加入氧化镁后，氧化镁与硝酸反应生成硝酸镁，硝酸镁能和溶液中的水结合形成 $Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 。由于结合了水，使得反应液中的水的浓度降低，所以在反应过程中，作为硝化成分的硝酸的浓度不会因为水的生成而被稀释。结晶水的个数随温度而变化，从 0~90℃ 的范围内， $Mg(NO_3)_2$ 结合结晶水不同的。在这个方面，最佳反应

温度应该是 60℃左右，但是在此温度下，硝解液和 DPT 都不稳定，容易分解。

4.3.4 硝酸铵在硝化过程中对 HMX 的影响

表 4.2 硝酸铵的用量对 HMX 的影响

硝酸铵/g	氧化镁/g	硝酸/98%	得率/%
0	2	10mL	22.3
1	2	10 mL	31.5
2	2	10 mL	60.1

在醋酐法合成 HMX 的过程中，反应液的酸度越低，生成的八元化物越多，反之，则生成的六元化物较多。所以在反应液中，加入硝酸铵在反应中降低了反应的酸度，使反应有利于生成八元环 HMX 的方向生成；由表 2 可知，随着硝酸铵加入量的增加，HMX 的得率逐渐增大，当加入量为 2g 时，得到 60.1% 的产率，如果再增大其用量，会使反应液过于粘稠，不利于反应。

4.4 结论

(1) 以氧化镁，硝酸铵，硝酸为硝化体系，硝化条件比较温和，相对成本较低，所得产品纯度达到 98.5%，产率为 60.1%。

(2) 反应后的废酸容易处理，可以通过减压蒸发回收硝酸降低生产成本，减少废酸的污染。

(3) 通过 TLC 分析，所合成的产物 HMX 的纯度较高。

5 DADN 法制备 HMX 的工艺研究

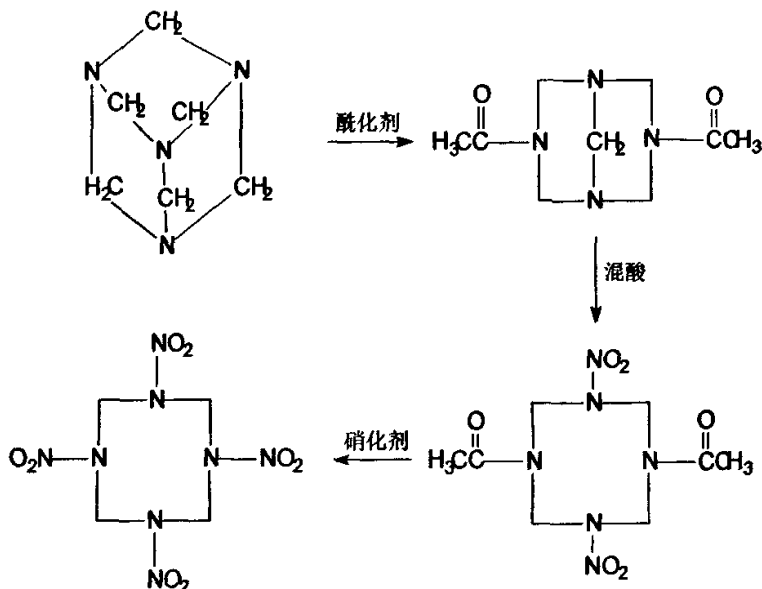
5.1 DADN 法制备 HMX 的工艺研究概况

DADN 法是合成 HMX 的一种新方法, 该方法是以乌洛托品为起始原料。在已知的 DADN 合成中, 乌洛托品首先与乙酸酐反应生成 DAPT, 然后再将含有 DAPT 的反应液滴加到已配制好的硝硫混酸中, 硝化生成 DADN。DADN 是一个较难硝解的物质, 用普通的硝解剂难以将其硝解。在已知能硝解 DADN 的硝解剂中有多磷酸-硝酸、 N_2O_5 -硝酸等, 均能以高产率、高纯度得到 HMX。但是这两种硝解剂美中不足之处是硝解成本高, 并且对硝解釜的防腐要求较高, 这些因素严重的影响了 DADN 法的工业化应用。

5.2 实验路线的设计

以多磷酸-硝酸、 N_2O_5 -硝酸为硝解剂对 DADN 进行硝解, 所需要的成本较高, 并且对反应的设备的防腐性能要求也较高。本方案是以氧化镁和硝酸作为硝解体系对 DADN

进行硝解, 探索一个相对比较廉价的硝化剂, 根据反应设计如下的反应路线: 乌洛托品→DAPT→DADN→HMX



5.3 实验过程

5.3.1 DAPT 的制备

7g (0.05mol) 乌洛托品、3.1g 乙酸铵及 3.5g 水 (水温 5~10℃) 加入到 50mL 圆底

烧瓶中, 搅拌成浆状, 将体系温度控制在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 之间, 在良好的搅拌状态下, 于 30min 内缓慢滴入 15.0g 乙酸酐, 加完后, 温度控制在 10°C 下, 继续搅拌 30min, 使反应更完全。得到透亮的无色溶液, 放置供下一步使用。

5.3.2 DADN 的制备

(1) 混酸硝化 DAPT 溶液制备 DADN

硝硫混酸的配制: 在冰水浴条件下, 将 31.5g 的 98% 硝酸缓慢的加入到 65g 的 98% 浓硫酸中, 同时进行激烈的搅拌, 得到硝硫混酸溶液。

(2) DAPT 硝解制备 DADN

将反应制得的 DAPT 的溶液, 在良好搅拌条件下缓慢地加入到配制好的硝硫混酸中, 加料温度为 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$, 加料时间为 40min。加完料液后, 在 20°C 时成熟反应 20min。然后将无色、带气泡的反应液倾倒在 500g 冰上, 此时产物并不立即析出, 然后再用 750g 水进行稀释后, 便有产物析出, 过滤后, 用水洗三次, 在烘箱内干燥, 得产物, 熔点 $264\sim 267^{\circ}\text{C}$, 以乌洛托品计, DADN 得率为 93%。

5.3.3 改进混酸硝化法制备 DADN

(1) 制备 DAPT 溶液的方法同前述, 向 DAPT 的反应液中, 加入适量的尿素, 然后缓慢的滴加硝硫混酸, 温度控制在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ 左右, 同时进行激烈的搅拌。加料完毕后, 成熟反应 30min, 将反应液倒入 500g 的冰上, 再用 750g 的水稀释, 有白色沉淀析出, 过滤, 有水洗涤 2~3 次, 烘干, 得产品 19.8g。熔点为 $265\sim 267^{\circ}\text{C}$, 与文献值吻合。

(2) 硝酸铵和硝酸体系硝化 DADN

室温下, 在反应器中加入 10mL 98% 的硝酸, 在搅拌条件加入 2g 的硝酸铵, 然后再加入 1g 的 DADN, 升温到 50°C , 反应 5h。反应过程中, 由于硝解液的分解, 有大量的硝烟放出, 应用洗耳球将生成的硝烟从反应液中吹出, 减少硝烟对反应物的氧化作用。反应后将反应液倒入冰水中, 有白色沉淀生成, 熔点 $230\sim 283^{\circ}\text{C}$, 经 TLC 分析为混合物。

5.3.4 以氧化镁和硝酸为硝化剂硝解 DADN 制备 HMX

在圆底烧瓶中加入 10mL 99% 的浓硝酸, 用冰水浴冷却至 5°C 以下, 缓慢地加入 2g 氧化镁, 然后再加入 1g 的 DADN, 升温到 55°C , 在此条件下反应 1h。将反应液倾入 20mL 的冰水中, 有白色沉淀生成, 过滤, 水洗至中性, 得到产物 0.65g。TLC 分析该物质为混合物。

5.3.5 将 DADN 水解为 1,3,5,7-四氮杂环辛烷,然后再硝化成 HMX

将 1g 的 DADN 投入到 10mL 水中,加入 8 倍量的氢氧化钾,升温到 90℃,反应 4h,反应后将反应液中的沉淀,分离出来,通过薄层色谱分析为原料,滤液用盐酸中和后,薄层色谱分析,没有产物。

5.4 结果与讨论

5.4.1 影响 DAPT 收率的因素

(1) 反应温度

据文献报道,用本实验方法制备 DAPT 时,反应温度应控制在 5~10℃之间。在相同料比(质量比: $\text{HA}:\text{NH}_4\text{Ac}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ac}_2\text{O}=7:3.08:3.01:15$)及反应时间基本不变的情况下,只改变反应温度,制备 DAPT 所得结果见表 5.1。

表 5.1 不同反应温度下制备 DAPT 的实验结果

实验号	反应温度/℃	反应时间/h	产品质量/g	DAPT 得率/%	产品熔点/℃
1	0	66	11.57	109.29	195~196
2	4~5	68	10.66	100.72	197~198
3	7~10	70	9.87	93.23	195~198
4	13~15	65	7.55	71.31	196~199

从表 5.1 中的实验结果可以看出,反应温度为 0℃,反应时间为 66min, DAPT 的收率为 109.19%。对于该反应,温度越高, DAPT 收率越低。这是因为该反应是一个放热反应,而且 DAPT 在 20~120℃的范围内能迅速分解。如果反应热没有及时移出, DAPT 会快速分解成 NH_3 、甲醛等,所以反应温度越高, DAPT 得率越低。由此可以看出,如果能把反应温度降到更低(0℃以下), DAPT 的收率还会更高。但这样做会使成本更高,从节能及经济方面考虑, 0℃为宜。

(2) 醋酐用量

在 0℃,相同的反应时间内,加料比: $\text{HA}:\text{NH}_4\text{Ac}:\text{H}_2\text{O}=7:3.08:3.01$ 不变,只改变醋酐用量,可以得出如下实验结果:

表 5.2 不同投料比下制备 DAPT 的实验结果

实验号	Ac ₂ O 用量/g	反应时间/h	产品质量/g	DAPT 得率/%	产品熔点/℃
1	13	69	10.45	98.69	196~197
2	14	67	10.75	101.53	197~198
3	15	66	11.57	109.29	195~196
4	17	68	11.56	109.25	196~197
5	19	70	11.50	108.64	195~197
6	21	71	11.55	109.11	197~198

从表 5.2 可以看到醋酐用量 15.5g 左右就达到收率的较高值，如果在过量也不会提高 DAPT 得率，反而会造成不必要的原料浪费。

(3) 反应时间

在最佳料加料比（质量比：HA:NH₄Ac:H₂O:Ac₂O=7:3.08:3.01:15），及最佳反应温度 0℃下，制备 DAPT 时，不同反应时间得实验结果，如下表所示：

表 5.3 不同反应时间内制备 DAPT 的实验结果

实验号	反应时间/h	产品质量/g	DAPT 得率/%	产品熔点/℃
1	45	4.37	41.30	196~197
2	53	6.48	61.25	195~197
3	59	9.29	87.73	196~198
4	60	10.34	97.68	196~197
5	66	11.57	109.29	195~196
6	75	11.37	107.4	197~198
7	81	10.84	102.45	196~198
8	86	10.73	101.37	195~198
9	100	10.17	96.05	196
10	116	9.59	90.59	196~197
11	141	6.54	61.76	198~199

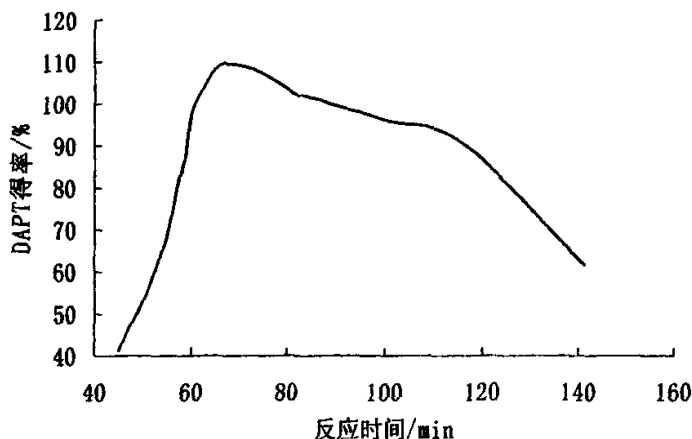


图 5.1 反应时间-DAPT 得率曲线

由图 5.1 可以看出, 反应时间在 66min 左右时, DAPT 的收率为 106.26%。由图 5.1 可知, 反应时间过短和过长对提高 DAPT 收率都不利。反应时间过短, 反应不充分, 既浪费原料, 产率又不高。反应时间过长, DAPT 会开环分解, 生成 NH_3 和甲醛等。反应时间在 66min 以后, 随着反应时间的延长, DAPT 的收率逐渐降低, 所以反应时间过短过长都不可取。

5.4.2 DADN 的红外谱图解析

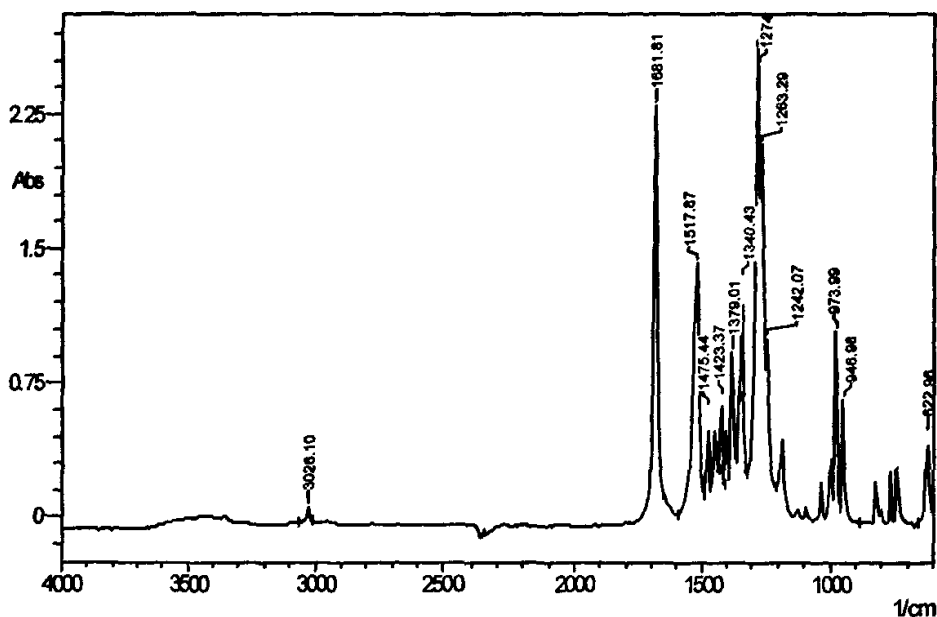


图 5.2 DADN 的红外谱图

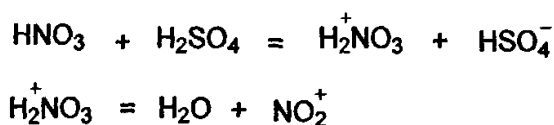
由图 5.2 可以看出:

C=O 基的特征吸收峰: 1681 cm^{-1} 附近

-NO₂ 特征吸收: 1517 cm^{-1} 、 1274 cm^{-1} 附近

5.4.3 硝硫混酸对制备 DADN 的影响

硝硫混酸是一个较强的硝化剂, 能用于一般的芳香族化合物和胺类化合物的硝化。在硝硫混酸中, NO₂⁺硝化主要的进攻离子, 其形成过程如下:



在强硝化剂中, 起到硝化作用的粒子主要是 NO₂⁺, 它是一个较强的亲核基团, 在亲核过程中, 其氧—氮—氧的键角发生变化。

由于硝硫混酸在硝化 DAPT 的过程中, 释放出了甲醛, 以及在 DAPT 溶液中还存在着一部分水, 所以造成硫酸吸水放热和硝酸氧化甲醛放热。在硝化过程中有大量的热放出, 致使反应液不稳定, 容易造成局部过热而沸腾。其次如果反应温度过高, 使反应物分解, 降低了 DADN 的得率。所以在反应过程中, 应剧烈搅拌, 将反应生成的热转移出去, 使反应温度维持在 18~20℃为佳。

5.4.4 尿素的加入量对制备 DADN 的影响

表 5.4 尿素的加入对制备 DADN 的影响

尿素	产率/%	熔点/℃	TLC 分析
0	91	264~267	一个点
2	95	265~267	一个点

由表 5.4 可以看出当向 DAPT 的反应液中加入一定量的尿素后, DADN 的收率较原工艺提高 4%, 并且产物的纯度不变。

硝硫混酸硝化 DAPT 的过程是一个放热过程, 放热的原因有两个: 一, 在 DAPT 的反应液中存在有水分, 在滴加硝硫混酸的过程中, 硝硫混酸的硫酸吸水生成了大量的热; 其二, 在硝硫混酸硝化 DAPT 的过程中, NO₂⁺进攻 DAPT 的亚甲基桥键, 生成了产物 DADN 和副产物甲醛, 由于甲醛能够被硝酸氧化, 并且在氧化过程中有大量的热放出。加入尿素之后, 尿素和甲醛发生了加成脱水反应, 生成稳定的希夫碱, 从而有效的吸收了反应中生成的甲醛, 减少了其氧化的量, 增强了反应的稳定性, 提高了反应的收率。

5.4.5 硝酸和不同的硝酸盐组成的硝化剂对 DADN 硝化的影响

表 5.5 硝酸和不同的硝酸盐组成的硝化剂对 DADN 硝化的影响

编号	催化剂	硝酸	产率
1	K ₂ SO ₄	15mL	21%
2	NaSO ₄	15mL	21%
3	NH ₄ NO ₃	15mL	17%
4	MgO	15mL	65%
5		15mL	0%

由表 5.5 可以看出, 加入 K₂SO₄, NaNO₃, NH₄NO₃ 等盐时, 所得的硝化产物的收率在 20% 左右, 比较接近。如果以 98.5% 硝酸作为硝化体系, 反应后, 没有得到预期的产物。在硝酸中加入 MgO 后, 形成的以硝酸镁—硝酸为硝化体系, 粗产品 HMX 的收率明显提高, 达到 65%。生成的硝酸镁不但起到了催化剂的作用, 而且硝酸镁能结合反应生成的水, 所以硝酸的浓度变化不大, 从而提高了硝化的效率。

在硝酸中加入一定量的盐, 如 K₂SO₄, NaNO₃, NH₄NO₃ 等, 这些盐起到了降低硝酸的酸度, 降低了硝酸的氧化性, 同时还起到了催化剂的作用。以硝酸作为硝化体系时, 由于其具有较强的氧化性, 所以在对胺类的硝化过程中, 很容易将反应物氧化成小分子而造成其分解。当以硝酸镁—硝酸为硝化体系时, 由于硝酸镁能够和水形成结晶水, 所以能够使硝酸的浓度相对提高, 并且硝酸镁的存在, 降低了硝酸的酸度和氧化性, 同时硝酸镁还能起到催化剂的作用, 提高了 HMX 的收率。

5.4.6 硝化温度对粗品 HMX 的影响

表 5.6 硝化温度对粗品 HMX 的影响

编号	硝化温度/℃	产率/%	TLC
1	40	100	一个点
2	45	95.5	三个点
3	50	75.3	两个点
4	55	55.4	两个点
5	60	0	

由表 5.6 可以看出, 随着温度的升高, 产率逐渐下降。但是由 TLC 分析可知, 当温度为 40℃ 时, 产物为一纯物质, 与原料点相比可知为开始加入的原料, 即在该条件下,

DADN 没有反应。随着温度的进一步升高,产物经 TLC 分析为三个点,经分析为原料点、DADN 的一硝化产物、二硝化产物(HMX),但是其中的原料和 DADN 的一硝化产物较多。再升高温度时,原料点消失,产物以 DADN 的一硝化产物、二硝化产物(HMX)为主。但是随着温度的升高,硝酸的氧化能力显著增强,致使中间产物氧化分解,收率降低。所以在 50℃的条件下,反应的收率和产物的纯度相对较好,粗品收率达 75%,产物的纯度为 70%。

5.4.7 水解 DADN 的分析

DADN 在氢氧化钾溶液中水解没有成功,因为 DADN 为一八圆杂环,在 DADN N-COCH₃ 的键为 N-C σ 键,此键较为牢固。在八圆环中氮原子上连接的有乙酰基和硝基,它们为较强的吸电子基,致使相连氮原子碱性降低,使水解难以进行。

5.5 小结

(1) 对制备 DAPT 的温度,料比,反应时间等诸影响因素进行了研究,确定了最佳的工艺条件,该工艺比原工艺的产率提高了 10%左右,并且对反应后的反应废液进行了回收处理,减少了污染,降低了成本。

(2) 以各种盐作和硝酸作为硝化体系,可以将 DADN 硝化,但是产品纯度及产率不高,仍需要进一步改进和提高。

(3) 以氧化镁和硝酸作为硝解体系,可以得到较好的收率,但是纯度不高,以后仍需要进一步的研究。

(4) 水解 DADN 没有取得成功,原因可能是 DADN 的八圆环在水解时发生断裂,该工艺条件仍需要进一步的探索。

6 TAT 法制备 HMX 的工艺研究

6.1 TAT 的合成研究概况

TAT (1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷) 是合成 HMX 的重要中间体之一, 它也可以用于溶液的悬浮剂、稳定剂等。选择合适的硝化剂将其硝化, 可以得到高产率高纯度的 HMX。从七十年代以来, 许多科研单位开始对它的合成方法进行了研究, 以及原有工艺进行改进, 取得一定的成果, 为 TAT 法的运用注入了新的活力。到目前为止, 制备 TAT 的主要有以下几种方法:

1972 年, 美国的科研人员将乌洛托品, 乙酸酐, 水和醋酸铵, 在 0~20℃ 的范围内反应生成 DAPT 溶液, 然后向 DAPT 溶液依次加入乙酸酐, 醋酸钠和乙酰氯, 成熟反应后, 减压蒸馏, 用丙酮重结晶, 得到白色的 TAT 固体, 该工艺的得率约为 89% 左右。虽然对此反应还缺乏深刻的了解, 但认为在醋酸钠存在下, DAPT 与乙酸酐和乙酰氯反应机理基本上分三步进行, 第一步, 打开 DAPT 的桥甲撑基与加入的乙酰氯形成 1,3,5-三乙酰基-7-亚甲基四氮杂环辛烷, 第二步, 1,3,5-三乙酰基-7-亚甲基四氮杂环辛烷与醋酸钠反应, 生成 1,3,5-三乙酰基-7-乙酰氧甲基四氮杂环辛烷, 第三步, 1,3,5-三乙酰基-7-乙酰氧甲基四氮杂环辛烷经酯解生成 TAT, 实验过程中应注意以下问题:

(1) 加料次序

除了乙酰氯应当在醋酸钠和 DAPT 混合后加入外, 其它反应物可以任何次序混合。因此, 在加入醋酸钠以前将乙酰氯加入到 DAPT 时, TAT 得率较低(30%), 反应最好在水无情况下进行, 但如果 DAPT、乙酰氯和醋酸钠混合后再加入水, 对得率没有什么影响。然而, 当醋酸钠的水溶液加入到 DAPT 和乙酰氯的混合物时, 无 TAT 生成。很明显, 在这样的条件下, 水优先与 1,3,5-三乙酰基-7-氯甲基四氮杂环辛烷反应, 阻止后者与醋酸钠反应形成 1,3,5-三乙酰基-7-乙酰氧甲基四氮杂环辛烷。

(2) 料比

反应物的用量可在很宽的范围内变化。根据反应方程式, 生成一摩尔 TAT 在理论上需乙酰氯、醋酐和醋酸钠各 1mol, 但一般采用远超过(如 50~200%)理论上所需的摩尔数。

(3) 反应温度

该反应能在室温(约 20℃)下非常迅速地进行。若采用较低的温度(如 0~10℃或更低), 则需要低温下操作所需的昂贵的冷冻设备。若在高于室温(如 50℃)下进行, 则大大

加速了高温下不希望的副反应，其结果降低了 TAT 的收率。

1976 年，Siele V.L 用 10mol 的醋酸酐在 110℃ 下，酰解 1mol 的 DAPT，经过 3h 的反应，然后再减压蒸馏，用丙酮重结晶，可以得到 74% TAT 白色固体。

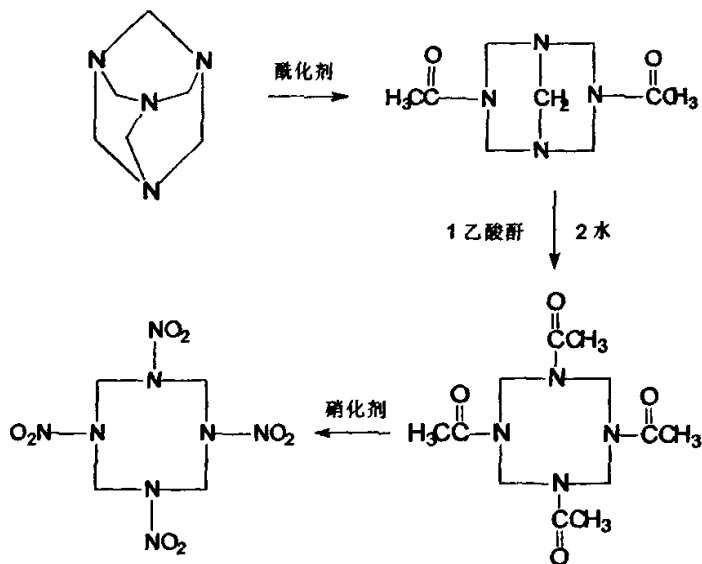
2001 年，Lukasavage, William J. 等人用乌洛托品，乙酸酐和水反应，成熟一段反应后，减压蒸馏，得 DAPT 固体。将 DAPT 加入到 2~3 倍(摩尔比)的醋酸酐中，搅拌，升温到 110℃，保温 2h，然后降温到 30℃，加入铜和铁（或其氧化物），反应 1.5h 后，进行减压蒸馏。所得淡黄色固体产物用沸腾的丙酮进行重结晶，制得产物 TAT，熔点为 165~166℃，得率为 81%。

以上几种制备方法中，方法一消耗乙酸酐和乙酰氯过大，并且反应过程较难控制，方法二消耗的乙酸酐过大，方法三需要加入固体催化剂，并且需要过滤。由于这些客观因素的存在，使得这些方法缺少了应用的前景。

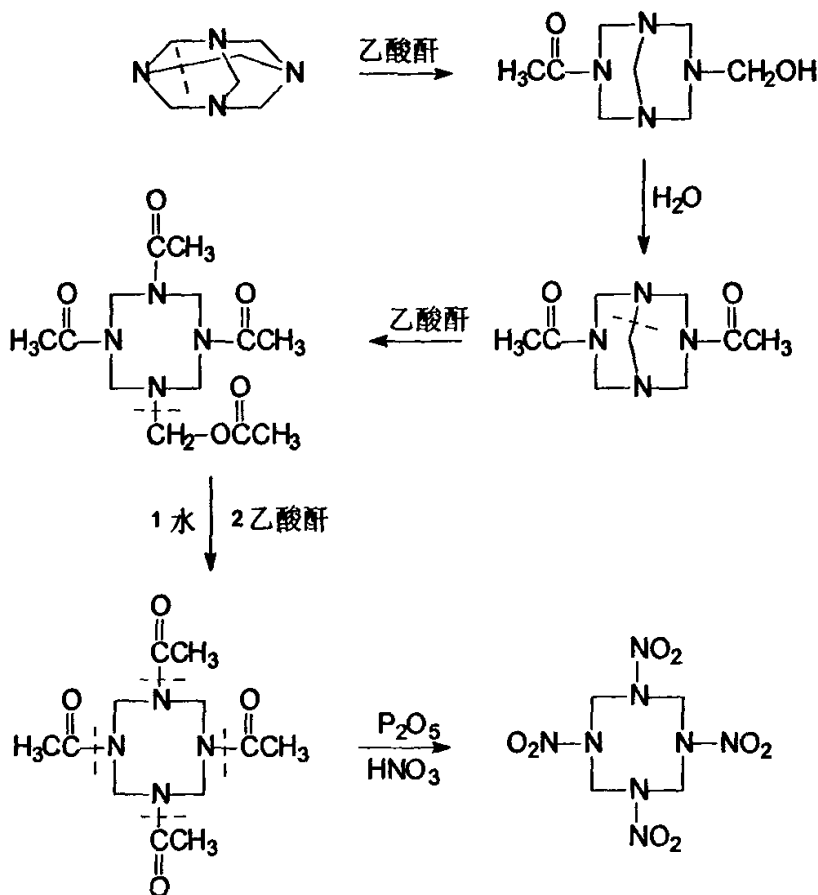
6.2 实验方案的确立

本工艺是在 Lukasavage 专利基础上进行的，通过用绿色、廉价的水代替该专利中的催化剂成分。并对反应物的摩尔比、反应时间、反应温度等因素对 TAT 得率的影响进行了研究，寻找较优的制备工艺条件。

合成路线如下所示



该反应机理的分析



6.3 实验过程

6.3.1 制备 DAPT

7g (0.05mol) DAPT、3.1g 乙酸铵及 3.5g 水 (水温 5~10℃) 加入到 50mL 圆底烧瓶中, 搅拌成浆状, 将体系温度控制在 5~10℃之间, 在良好的搅拌状态下, 于 30min 内缓慢滴入 15.0g 乙酸酐, 加完后, 温度控制在 10℃下, 继续搅拌 30min, 使反应更完全。然后将反应液在 120℃下, 减压蒸馏, 得到白色固体, 加入 20mL 丙酮, 加热沸腾, 进行重结晶, 得白色晶体 10.6g, 收率为 100%(以加入的 DAPT 计)。

6.3.2 由 DAPT 乙酰化制备 TAT

将 5.0g 的 DAPT 和 9.6g 的乙酸酐加入到 50mL 反应器中, 磁力搅拌, 升温到 110℃, 反应 2h。然后降温到 30℃, 加入 1mL 水, 反应 1.5h 后, 进行减压蒸馏。所得淡黄色固体产物用沸腾的丙酮进行重结晶, 制得产物 TAT, 熔点为 165~166℃, 该步的得率为 80.5%。

6.3.3 TAT 硝化制备 HMX

(1) 用 85% 的硝酸和盐硝化制备 HMX

将 10mL 98% 的硝酸在冰水浴条件, 配制成质量分数为 85% 的硝酸, 然后加入 2g 的硝酸铵和 1g 的 TAT, 然后缓慢升温至 50℃, 保温 4h, 反应后将反应液倒入冰水中, 无沉淀生成。

(2) 用 $P_2O_5 \sim HNO_3$ 硝化体系硝解 TAT 制备 HMX

取 10mL 的浓硝酸, 倒入 50mL 的圆底烧瓶中, 缓慢地加入 6g 五氧化二磷, 温度控制在 5℃ 左右, 然后再加入 1g 的 TAT, 升温到 60℃, 保温 1h, 反应后将反应液倒入到 20g 的冰水中, 有白色沉淀生成。过滤沉淀, 水洗三次, 烘干, 测其熔点为 282~283℃, 产率为 93%。

6.3.4 TAT 在碱性条件下水解合成 1,3,5,7-四氮杂环辛烷

将 1g 的 TAT 投入反应器中, 加入 20mL 水和 2g 的氢氧化钾, 升温到 90℃, 反应 4h, 反应后减压蒸发, 得到固体, 然后加入三氯甲烷进行重结晶, 得到无色晶体, 熔点是 165℃, 经薄层色谱分析为原料。

6.3.5 TAT 在酸性条件下水解合成 1,3,5,7-四氮杂环辛烷

将 1g 的 TAT 投入反应器中, 加入 5% 的盐酸溶液 20mL, 升温到 90℃, 反应 4h, 反应后减压蒸发, 得到固体, 熔点是 165℃, 经薄层色谱分析为原料。

6.4 结果与讨论

6.4.1 DAPT 的红外谱图和元素分析

表 6.1 DAPT 的元素分析

元素分析	C 元素	N 元素	H 元素
计算值	50.93%	7.60%	26.40%
实测值	50.58%	7.94%	26.76%

由表 6.1 的 DAPT 元素分析可知, 其 C、N、H 实测值和计算值的百分含量相近, 即所合成产物和理论产物的元素含量的百分比一致, 可大致认为是所要合成之物。

6.4.2 DAPT 的红外谱图

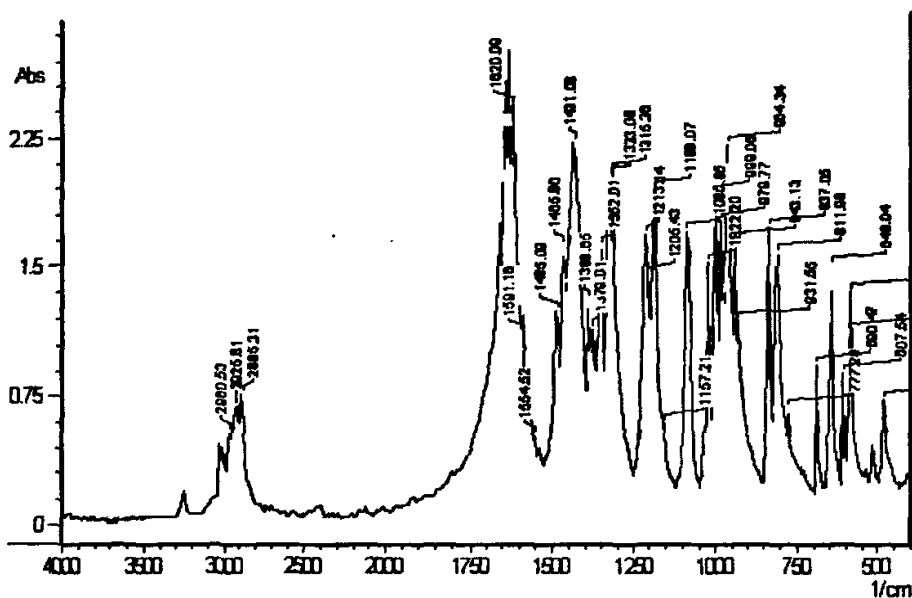


图 6.1 DAPT 的红外谱图

由图 6.1 红外谱图可以看出:

—CH₂—、—CH₃ 的特征峰: 2960 cm⁻¹、2926 cm⁻¹、2885 cm⁻¹。

羰基的特征峰: 1620 cm⁻¹。

C-N 的特征峰: 1213 cm⁻¹、1206 cm⁻¹、1083 cm⁻¹。

6.4.3 减压蒸馏的温度对 DAPT 的收率的影响

由乌洛托品合成 DAPT, 在 DADN 法合成 HMX 中已经做了部分的讨论, 由于 DAPT 在溶液中对热不稳定, 所以要想得到高产率的 DAPT, 必须尽快的将反应后的乙酸、乙酸酐从溶液中分离出来。

表 6.2 乙酸和乙酸酐的沸点

物质	沸点/℃
乙酸	108
乙酸酐	138

由表 6.2 可知, 乙酸酐的沸点比乙酸的高, 所以在减压蒸馏过程中, 乙酸先被蒸出。由于乙酸酐的沸点较乙酸高, 所以, 要想蒸出乙酸酐, 必须要进一步提高温度。DAPT 对热不稳定, 在升高温度的过程中, 促使了 DAPT 的加速分解, 从而降低了产率。所以在减压蒸馏以前, 首先加入一定量的水, 使未反应的乙酸酐水解, 减少减压蒸馏的时间, 降低减压蒸发的温度, 提高了 DAPT 的收率。

6.4.4 TAT 的红外谱图和元素分析

表 6.3 TAT 的元素分析

元素分析	C 元素	N 元素	N 元素
计算值	50.69%	7.09%	19.71%
实测值	50.32%	7.26%	19.97%

由表 6.3 元素分析可知, 其 C、N、H 的百分含量相近, 即所合成产物和理论产物的元素含量的百分比一致, 可认为是所要合成之物。

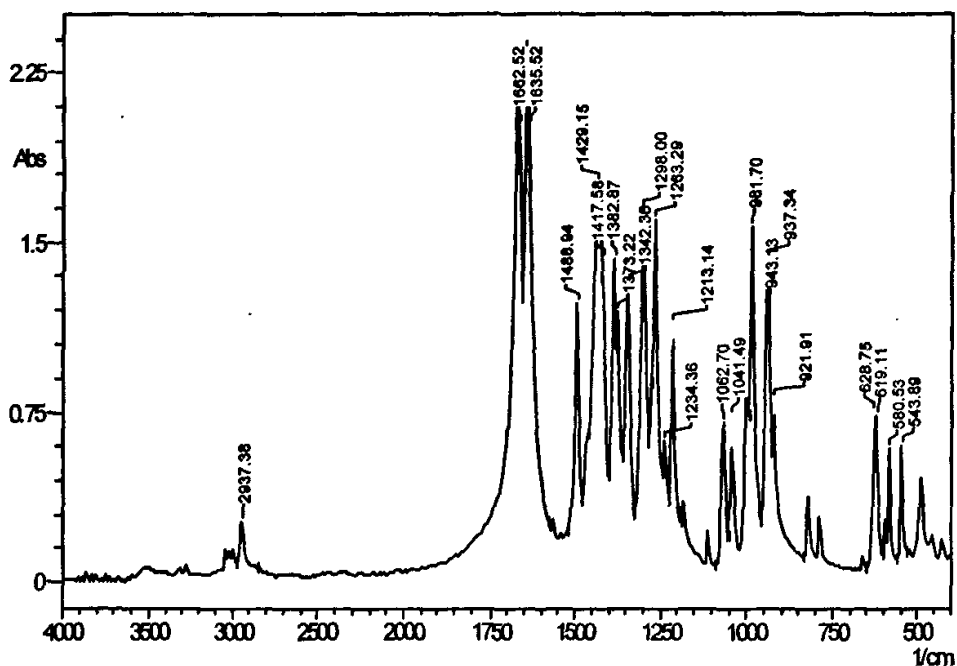


图 TAT 的红外谱图

由图 6.2 可以看出:

$-\text{CH}_2-$: 2937 cm^{-1} ;

羰基的特征峰: 1662 cm^{-1} 、 1635 cm^{-1} ;

C-N 的特征峰: 1298 cm^{-1} 、 1263 cm^{-1}

6.4.5 TAT 的结构解析、修正和描述

晶体结构由直接法解出, 非氢原子的坐标是在经多轮 Fourier 合成确定, 全部的非氢原子坐标及各向异性热参数用 SHELXS-97 程序以全矩阵最小二乘法修正。最终的偏离因子为 $R=0.0480$, $wR=0.1256$, $w=1/[s^2(F_o^2)+(0.0800P)^2+0.0000P]$, $P=(F_o^2+$

$2F_c^2/3$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.000$. 差值电子密度最高和最低峰为 2.62×10^2 和 $-2.98\times 10^2\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$.
MCDNP 的分子立体构型和晶胞堆积见图 4.26, 图 4.27, 有关参数见表 4.1 和表 4.2

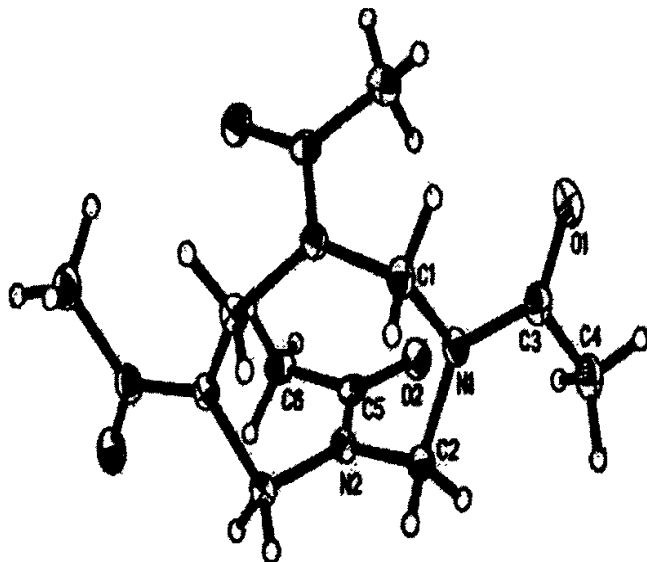


图 6.3 分子立体构型图

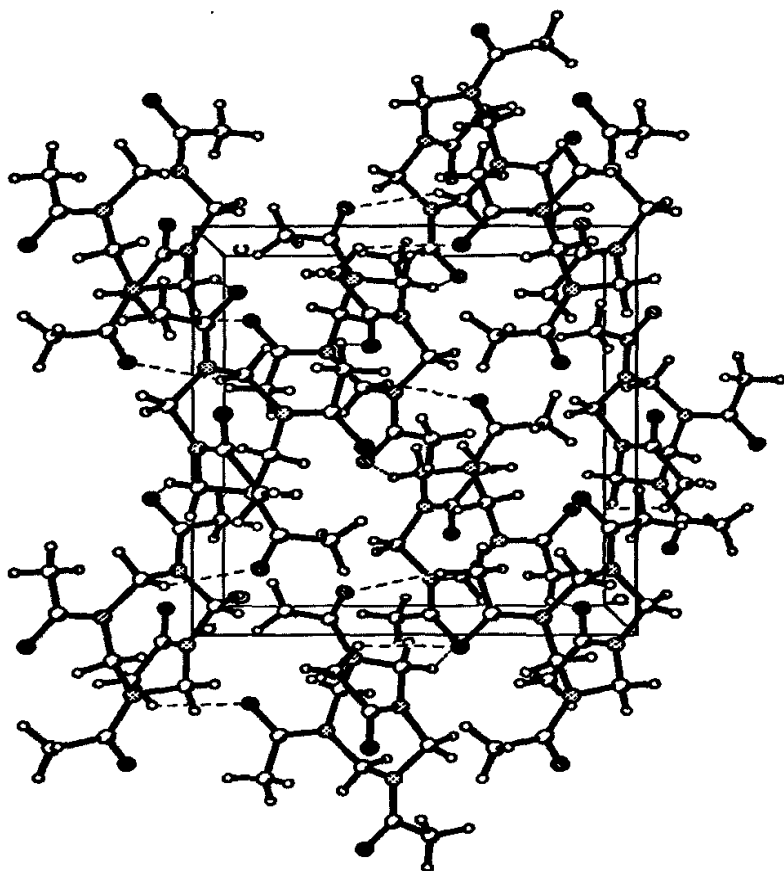


图 6.4 晶胞堆积图

表 6.4 TAT 的主要键长和键角(°)

O(1)-C(3)	1.2315(16)	N(1)-C(1)-H(1A)	108.6
O(2)-C(5)	1.2279(15)	N(2)#1-C(1)-H(1B)	108.6
N(1)-C(3)	1.3768(16)	N(1)-C(1)-H(1B)	108.6
N(1)-C(2)	1.4603(15)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.6
N(1)-C(1)	1.4653(16)	N(1)-C(2)-N(2)	113.27(10)
N(2)-C(5)	1.3724(16)	N(1)-C(2)-H(2A)	108.9
N(2)-C(1)#1	1.4592(15)	N(2)-C(2)-H(2A)	108.9
N(2)-C(2)	1.4630(15)	N(1)-C(2)-H(2B)	108.9
C(1)-N(2)#1	1.4592(15)	N(2)-C(2)-H(2B)	108.9
C(1)-H(1A)	0.9700	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
C(1)-H(1B)	0.9700	O(1)-C(3)-N(1)	121.25(12)
C(2)-H(2A)	0.9700	O(1)-C(3)-C(4)	120.26(12)
C(2)-H(2B)	0.9700	N(1)-C(3)-C(4)	118.49(11)
C(3)-C(4)	1.5102(19)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(4)-H(4A)	0.9600	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
C(4)-H(4B)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(4)-H(4C)	0.9600	C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
C(5)-C(6)	1.5062(17)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(6)-H(6A)	0.9600	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(6)-H(6B)	0.9600	O(2)-C(5)-N(2)	120.13(11)
C(6)-H(6C)	0.9600	O(2)-C(5)-C(6)	121.67(11)
C(3)-N(1)-C(2)	124.00(11)	N(2)-C(5)-C(6)	118.13(11)
C(3)-N(1)-C(1)	119.39(10)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-N(1)-C(1)	116.05(10)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-N(2)-C(1)#1	123.14(10)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-N(2)-C(2)	117.42(10)	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
C(1)#1-N(2)-C(2)	119.42(9)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
N(2)#1-C(1)-N(1)	114.50(10)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
N(2)#1-C(1)-H(1A)	108.6		

表 6.5 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\times 10^3 \text{nm}^2$)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3377(1)	6124(1)	-795(1)	24(1)
O(2)	1083(1)	5975(1)	2125(1)	22(1)
N(1)	3583(1)	5447(1)	987(1)	16(1)
N(2)	2913(1)	5293(1)	2921(1)	15(1)
C(1)	4751(1)	6202(1)	1144(1)	16(1)
C(2)	3228(1)	4603(1)	1902(1)	16(1)
C(3)	2993(1)	5441(1)	-33(1)	18(1)
C(4)	1854(1)	4572(1)	-203(1)	22(1)
C(5)	1791(1)	5977(1)	2937(1)	17(1)
C(6)	1500(1)	6774(1)	3947(1)	20(1)

由表 6.4 可见, TAT 的环上的 N(2)-C(5)、N(1)-C(3)键长分别为 0.13724(16)、0.13768

(16) nm 是典型的 C-N(0.137nm)键, 说明在八元环中, C-N 的性质没有发生本质的变化, C(2)-N(5)和 N(1)-C(3)键长并不一样。在 TAT 的八元环中, 所有的 C-H 键长是一样的。而八元环中的 N-C (N(1)-C(2)、N(1)-C(1)、N(2)-C(1)#1、N(2)-C(2)) 是不一样的, 这说明这个八元环并不是一个平均化的结构。所以在硝化过程中, 乙酰基的取代是逐一进行的。

由晶胞堆积图可知, TAT 分子按层状排列, 分子间以氢键形式相结合, 可看出此化合物中存在分子间氢键 $C(6)-H(6A)\cdots O(1)\#$, (#所表示的等效位置为 $x-1, -y+1/2, z+1/2$)形式存在, 这种氢键使晶体中的 TAT 以分子间作用力结合在一起, 对晶胞中分子的稳定起到了重要作用。

6.4.6 乙酸酐用量对 TAT 产率的影响

表 6.6 乙酸酐用量对 TAT 产率的影响

DAPT:乙酸酐	温度/℃	产率/%	熔点/℃
1:2.5	110	65.7	160~162
1:3.0	110	74.8	161~162
1:4.0	110	76.2	160~161
1:5.0	110	76.5	161~162
1:6.0	110	75.8	162~163

由表 6.6 可以看出, 随着乙酸酐用量的增加, TAT 的收率逐渐增大。其它条件不变的情况下, 当 $n_{\text{DAPT}}:n_{\text{乙酸酐}}=1:3$ 时, 已经达到了较大值, 如果再增大乙酸酐的用量, TAT 的收率基本保持不变。

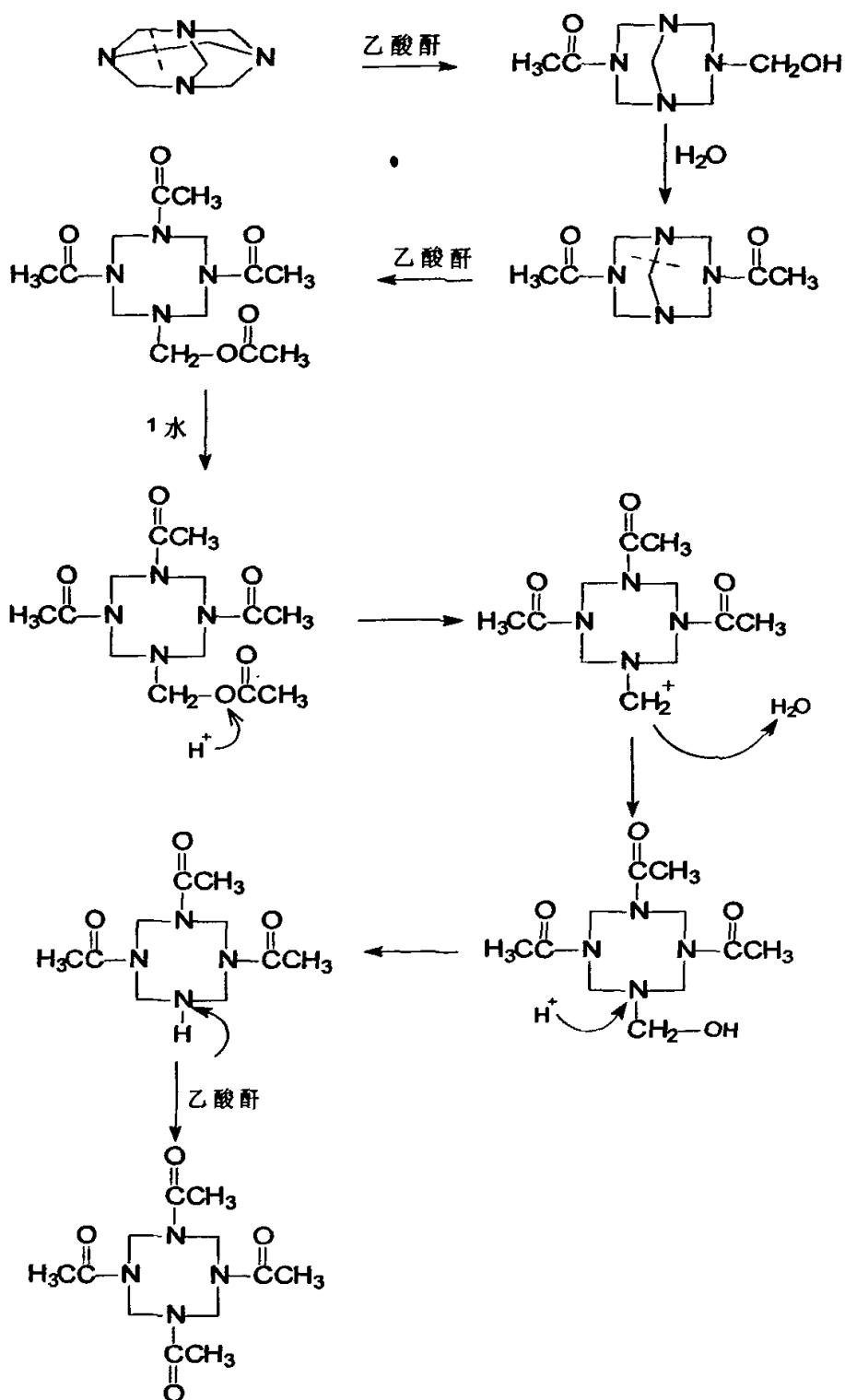
在 DAPT 的乙酰化过程中, 乙酸酐有两个作用, 其一是起到溶剂的作用, 溶解反应物之一的 DAPT, 二是作反应底物, 按反应摩尔比计算, DAPT 与乙酸酐为 1:1 已经足够了, 但是这样的反应液过于粘稠, 不利于搅拌, 并且 DAPT 反应不完全, 所以乙酸酐要有一定的过量, 所以乙酸酐用量决定着 TAT 的收率。在 DAPT 与乙酸酐地料比进一步增大时, TAT 的收率并没有较大地提高, 从降低原料的角度考虑, DAPT 与乙酸酐料比应为 1:3。在反应过程中, 乙酸酐首先进攻 DAPT 的亚甲基桥键, 生成生成 7-乙酰氧甲基-1,3,5-三乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷, 然后再与等摩尔的乙酸酐反应生成 TAT。

6.4.7 反应中加入的水对 TAT 收率的影响

表 6.7 反应中加入的水对 TAT 收率的影响

编号	所加物质	产率/%	熔点/℃
1		20	164~166
2	水	76.5	164~165
3	催化剂	76.8	164~165

由表 6.7 可以看出, 当在 110℃ 的条件下反应后, 如果不加任何物质时, TAT 的收率只有 20% 左右; 如果加入一定量的水, 收率达到 74%, 和 Lukasavage 的专利合成法的产率接近, 并且反应过程容易操作。加入水后, 使 TAT 的收率明显提高, 所以水的加入提高了 TAT 的收率, 影响了该反应的反应机理:



由生成 TAT 的反应机理可以看出, DAPT 通过乙酰化生成中间体——酯, 该酯不在

酸性条件不稳定, 容易被 H^+ 进攻, 转化为羟甲基, 然后再接受一个 H^+ 的进攻, 脱去羟甲基, 转化为仲胺, 仲胺是一个容易乙酰化的物质, 在乙酸酐存在的条件下, 很容易和乙酸酐发生乙酰化反应。进而转化为 TAT。所以在反应体系加入水后, 促进了中间体——酯的水解, 降低了乙酰化过程中的活化能, 使乙酰化反应较易进行, 所得 TAT 的收率与 Lukasavage 的专利合成法的收率比较接近, 用水代替了该专利中的催化剂, 简化了反应, 降低了成本。

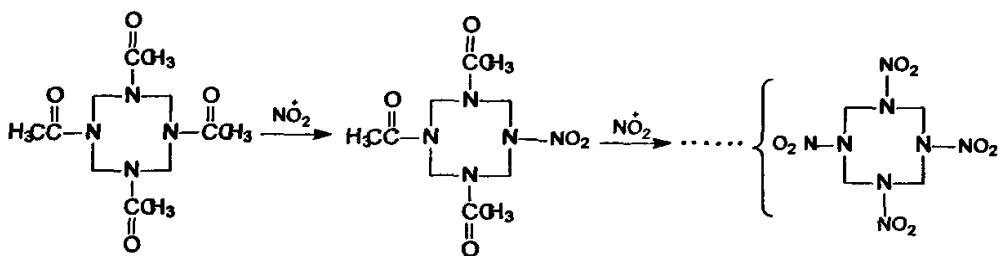
6.4.8 多磷酸法硝化 TAT 制备 HMX 的结果与讨论

(1) 反应时间对制备 HMX 产率的影响

表 6.8 反应时间对制备 HMX 产率的影响

编号	反应时间/h	产率/%	TLC 分析
1	2	79.6	三个点
2	4	82.3	两个点
3	6	83.9	两个点
4	8	86.1	两个点
5	10	89.8	一个点

由表 6.8 可以看出, 在其它条件不变的情况下, 当反应温度为 35°C , 反应 10h, 硝酸的用量为 15 mL, P_2O_5 的用量为 6g, HMX 的产率为 89.8%。经 TLC 分析, 产物纯度较高, 为一纯净物。



在许多硝化反应中, NO_2^+ 对硝化起主要作用。在 $P_2O_5-HNO_3$ 做硝化剂的硝解体系中, 由于 P_2O_5 的强脱水作用, 使部分硝酸转化为 NO_2^+ , 生成 NO_2^+ 以后, 硝化剂 NO_2^+ 进攻 TAT, 发生直接取代反应。反应机理如下:

由反应机理可以看出, NO_2^+ 取代乙酰基是逐一取代的。随着反应的进行, 硝酸逐渐被消耗, 浓度有所下降, 所以在 P_2O_5 较少的情况下, 其吸水能力有限, 造成硝酸的浓度下降, 使反应不能完全进行。

(2) P_2O_5 的用量对 HMX 产率的影响表 6.9 P_2O_5 的用量对 HMX 产率的影响

编号	P_2O_5/g	产率/%	TLC 分析
1	1	65.4	三个点
2	2	71.6	两个点
3	4	76.3	两个点
4	6	89.8	一个点
5	8	90.1	一个点

由表 6.9 可以看出, 在反应温度为 35°C , 反应时间为 10h, 硝酸为 15mL, 加入的 TAT 为 1g, 加入的 P_2O_5 依次增大, 从反应结果可以看出, 随 P_2O_5 加入量的增加, HMX 的产率逐渐增大, 并且产物纯度逐渐提高。

$P_2O_5-HNO_3$ 硝化体系是一个较强的硝化体系, 主要用于一些难硝化的硝化胺类化合物。该硝化体系中含有大量的 NO_2^+ 阳离子, 增强了该体系硝化能力。 P_2O_5 在反应过程中生成了磷酸, 降低了该体系的氧化能力。

6.4.9 一定浓度的硝酸硝化制备 HMX 结果分析

硝酸是常用硝化剂, 具有一定的水解硝化能力。已成功应用于 HBzIW、TAIW 的水解硝化, 在水解硝化 HBzIW、TAIW 的过程中, 笼型结构中的氮上的乙酰基在 85% 硝酸中首先水解, 生成仲胺。由于 85% 的硝酸具有一定的硝化能力, 所以能够进攻仲胺, 生成 $N-NO_2$ 化合物。基于 HBzIW、TAIW 和 TAT 分子中都含有相同的 $N-COCH_3$, 本实验拟用一定浓度的硝酸水解硝化 TAT, 探索该理论是否能用于 TAT 的硝化, 生产 HMX。

表 6.10 一定浓度的硝酸硝化制备 HMX

编号	硝酸/%	反应时间/	TLC 分析
1	65	1h	无
2	75	1h	无
3	85	1h	无
4	95	1h	无

由表 6.10 可知, 当用 65%、75%、85%、95% 来硝解 TAT 时, 没有沉淀生成, 反应后的溶液用 TLC 分析, 没有原料点。

一定浓度硝酸具有氧化性和硝化性, 在合成 HBzIW、TAIW 时, 用一定浓度的硝酸可以将六乙酰基杂异伍兹烷硝化, 由于六乙酰基杂异伍兹烷和 TAT 有相似的结构, 所

以我们用一定浓度的硝酸硝化 TAT。从上面的表来看,在用一定浓度的硝酸硝化过程中,没有 HMX 生成。原因如下:(1)在 TAT 中的氮杂环为八圆环,相比 HBzIW、TAIW 的结构而言,没有笼型(含有五圆环、六圆环)的稳定,(2)硝酸具有强氧化性,由于八圆环不稳定,在硝解过程中,将 TAT 氧化分解,而没有得到 HMX。

6.4.10 水解(酸性、碱性)试得到 1,3,5,7-四氮杂环辛烷的结果分析

通过实验,水解(酸性、碱性)试得到 1,3,5,7-四氮杂环辛烷都没有成功。在 TAT 分子内含有一个八圆杂环,并且在该分子中存在着 $\text{CH}_2\text{-N}$ 的 $\text{N-C}\sigma$ 键和 N-COCH_3 的 $\text{N-C}\sigma$ 键,此二种 σ 键较为牢固。作为该反应的宗旨是将乙酰基水解掉,转化成氢原子,但是由于四个乙酰基吸引电子的能力相同,造成氮杂环 $\text{N-C}\sigma$ 键能平均化,由于 H^+ 和 OH^- 根离子的亲核能力有限,所以很难将乙酰基水解,生成仲胺。

综上所述,我们以乌洛托品为原料,通过工艺改进,成功的合成出了 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,然后对其进行硝解,摸索出了最佳的工艺条件。试图通过水解硝化 TAT,但未能成功。水解(酸性、碱性)1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,试图得到 1,3,5,7-四氮杂环辛烷也未能取得进展,仍需要进一步的探索和研究。

6.5 本章小结

- (1) 对合成 DAPT 进行工艺研究,将得率提高了 10% 左右。
- (2) 对合成 TAT 的工艺进行了改进,用廉价的水代替了 Lukasavage 专利中催化剂,不但工艺简单,而且产率不变,降低了合成工艺的成本。
- (3) 对 TAT 的水解硝化进行了研究,发现在一定浓度的硝酸中,硝化 TAT 没有取得成功,需要进一步的研究。
- (4) 对 TAT 的酸性或碱性条件下的水解也没有成功,需要进一步的研究。
- (5) 硝解剂多磷酸-硝酸对 TAT 硝解可以取得较好的结果,产率可以达到 90.1%。但是用硝酸盐-硝酸和一定浓度的硝酸分别对 TAT 硝解没有取得成功。

7 结论

(1) 在 HMX 的制备生产中, 加料和保温时间会影响其得率和纯度, 加料和保温时间过短或过长都将降低 HMX 粗产品的纯度和得率, 该时间段控制在 30min 左右为宜, 粗产品的纯度和得率分别比文献值提高 10%和 5%左右。

(2) 以氧化镁, 硝酸铵, 硝酸为硝化体系, 硝化条件比较温和, 相对成本较低, 所得粗产品的得率为 60.1%, 并且纯度较高。

(3) 对制备 DAPT 的温度, 料比, 反应时间等诸影响因素进行了研究, 确定了最佳的工艺条件, 该工艺比原工艺的产率提高了 10%左右, 并且可以对反应液进行了回收处理, 减少了污染, 降低了成本。

(4)在 DADN 的硝化中, 以各种盐和硝酸作为硝化体系, 可以将 DADN 硝化, 但是产品纯度及产率不高, 仍需要进一步改进和提高。在氧化镁和硝酸的硝解体系中, 可以得到较好的收率, 但是纯度不高。水解 DADN 没有取得成功, 原因是 DADN 的八圆环在水解时发生断裂, 该工艺条件仍需要进一步的摸索。

(5) 对合成 TAT 的工艺进行了改进, 用廉价的水代替了 Lukasavage 专利中催化剂, 不但工艺简单, 而且产率不变, 降低了生产成本。对 TAT 的水解及水解硝化进行了研究, 均未取得成功, 需要进一步的研究。解剂多磷酸-硝酸对 TAT 硝解可以取得较好的结果, 产率可以达到 90.1%。但是用硝酸盐-硝酸和一定浓度的硝酸分别对 TAT 进行硝解, 但未取得成功。在该工艺中, 其中在乌洛托品制备 TAT 过程中, 乙酸酐的用量与传统的方法相比已经有较大幅度的降低, 如果再寻找到廉价高效的硝化剂, 该工艺线将有较高的工业应用价值, 需要以后进一步研究。

参考文献

- [1] 任务正,王泽山,杨红梅. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司编辑出版,2001,237
- [2] 潘孝先. 美国弹药储备的现状与问题[J]. 美国军事,2001
- [3] Bharat Bhushan,Annamaria Halasz,Sonia Thiboutot ect. Chemotaxis-mediated bio- degradation of cyclic nitramine explosives RDX,HMXand CL-20 by Clostridium[J].Biochemical and Biophysical Research Communications, 2004, 316: 816-821
- [4] Alexander A. Paletsky, Oleg P. Korobeinichev. Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure[C]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30: 2105 -2112
- [5] Agrawal. potential radiosensitizing agents[J]. J.Chem,1979,22(5)583~586
- [6] R.R. Sanghavi,P.J. Kamale,M.A.R. Shaikh,etc. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant[J].Journal of Hazardous Materials, 2006
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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 (8) 560~565
- [10] 王 才,欧育湘,陈博仁等. 2,14-二氧代-5,5,11,11-四硝基-3,7,9,13-四氧杂十五的合成与性能研究[J]. 火炸药学报,1998(3) 27~28
- [11] 王才. 六硝基六氮杂异伍兹烷的一锅合成[D]. 北京理工大学,2000
- [12] Fanny Monteil-Rivera, Louise Paquet. Physico-chemical measurements of CL-20 for environmental applications: Comparison with RDX and HMX[J]. Journal of Chromatography ,2004, 1025: 125-132
- [13] Shuji Ye, Kenichi Tonokura and Mitsuo Koshi, Vibron dynamics in RDX, β -HMX and Tetryl crystals[J]. Chemical Physics, 2003, 293: 1-8
- [14] Michael L. Hobbs. HMX decomposition model to characterize thermal damage

- [J].*Thermochimica Acta*, 2002, 384: 291-301
- [15] James P. Lewis. Energetics of intermolecular HONO formation in condensed-phase octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371:588-593
- [16] 施明达. 高能量密度材料研究进展及展望[J]. *火炸药*,1993,18(2): 20-22
- [17] 李桂茗. *火工品*[M]. 南京: 华东工程学院,1981.
- [18] Thomas C. Castorina, Jerome Haberman ,Andrew F. Smetana. Radiation-enhanced surface activity of an organic explosive, γ -HMX[J]. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* , 1968, 19: 495~503
- [19] H. J. Scullion , Jeffrey Lewis. Reversible complex formation in organic chemical microscopy: a simple specific test for HMX[J]. *Talanta*, 1966, 13: 1201~1202
- [20] Mae I. Fauth , George W. Roecker. Separation of hexahydro-1,3,5-trinitro-s-tetrazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-s-tetrazine (HMX) by thin layer chromatography[J]. *Journal of Chromatography*, 1965, 17:605~607
- [21] Victoria Richards Harkins, Tony Mollhagen, Caryl Heintzetc Rainwater. Aerobic Biodegradation of High Explosives, Phase I – HMX[J].*W.E.Bachmann*. 1999, 7:285~290
- [22] Leif Svensson, Jan-Olof Nyqvist , Lars Westling. Crystallization of HMX from γ -butyrolactone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1986, 13;103~108
- [23] 翟美林. 美国奥克托今醋酐法生产工艺取得重大改进[J].*国外兵器动态*, 1983, (4) 265~268
- [24] 曹欣茂. 在奥克托今硝解和重结晶中惰性载体工艺的应用[J].*国外科技资料化工类*, 1978 (78) 326~328
- [25] 张跃军.多磷酸法制备 HMX/RDX 混合物研究[J]. *兵工学报(火化工分册)*,1992, (1) 23~26
- [26] Ren Tesheng et al . Studies on HMX syntheis from paraformaldehyde and ammonium nitrate[J]. *Proc.Int Pyrotech Semin*,1991,(1)17
- [27] J. J. Dick. Stress-time profiles in low density HMX[J]. *Combustion and Flame*,1987, 69:257~262

- [28] Lukasavage William etc.Process of making impactinsensitive explosive alpha-HMX[P]. US 5,268,469, 1993
- [29] Zeman Svatopluk . 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclooctane.Czech,CS 218, 703, 1985
- [30] Lukasavage William etc.Manufacture of high-purity HMX in high yield[P].US 5, 124, 493, 1992
- [31] Dimun Milan .Preparation of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclooctane[J]. Journal of Chromatography ,CS 238,440,1987
- [32] Spear Robert J etc.Recent approaches to the synthesis of high explosive and energetic materials[J]. Journal of Chromatography , 1988, 23:83-92
- [33] 舒远杰, 李洪珍, 黄奕刚等. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成[J]. 有机化学, 2003 23(10) 1139~1141
- [34] 丁 黎, 李英勃. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成方法及性能研究[J]. 火炸药学报, 2002 49(12) 42~44
- [35] 许同利. 1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-2三氮杂环辛烷[J]. 含能材料, 1997 5(4) 184~186
- [36] 张志忠,王伯周,石尊常等. 1,7-二叠氮基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷的合成及其性能[J]. 火炸药学报, 2003 26(2) 3~7
- [37] 阎 红, 管晓培. 1,9-二叠氮基-2,2,8,8-四硝基-4,6-二氧杂壬烷的合成及性能[J]. 应用化学 , 1997 14(1)45~48
- [38] 范敏. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2003 1(4) 24~28
- [39] 蔡 春 吕春绪. 2,4,6,8-四取代-2,4,6,8-四氮杂双环[3,3,0]辛烷的合成[J]. 南京理工大学学报, 1999 23(3) 253~255
- [40] Louis Cannizzo.Development of an lternate Process for the Synthesis of CL-20[C].Proceedingsof 32th Internation Conference of ICT ,2001
- [41] 李国清, 房秀华 (译). 有机化学中的立体电子效应[M]. 北京:北京大学出版社, 1991, 2: 95~154
- [42] 周发岐. 炸药合成化学[M]. 北京:国防工业出版社, 1984, 256~257
- [43] 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

- [44] 葛忠学,李高明,洪 峰. 绿色硝化技术合成HMX的小试工艺研究[J]. 火炸药学报, 2002 (1) 45~47
- [45] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(下册)[M].北京:国防工业出版社,1981
- [46] 高天平, 赵瑞先. HMX降低消耗并提高得率可以兼得[J]. 装备与技术, 2004 (2) 27~28
- [47] 曹端林, 陈树森. 醋酐法制备HMX工艺改进研究[J]. 兵工学报, 1996(2) 63~64
- [48] 任特生主编. 硝酸铵及硝酸酯炸药化学工艺学[M]. 北京: 兵器工业部教材编写室出版, 1994.259-260
- [49] 奚美钰. 多磷酸法由DPT制备HMX研究[J]. 含能材料, 1996 ,4(2) 57~60
- [50] 炸药实验编写组. 炸药实验及波谱分析[M]. 北京: 兵器工业部教材编写室出版, 1984, 44~46

在攻读硕士学位期间发表的论文目录

1. 陈军, 李全良, 王建龙. 3,5-二甲氧基-2,6-二硝基吡啶的合成[J]. 天津化学, 安排在 2007 年第 4 期发表.
2. 陈军, 李全良, 王建龙. 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶的合成[J]. 含能材料, 2007, 34 (6): 357~359.
3. 陈军, 李全良, 王建龙. 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶的合成及晶体结构[J]. 有机化学, 在审.
4. 李全良, 陈军, 王建龙. DPT 制备 HMX 的工艺研究. 含能材料, 安排在 2007 年第 2 期发表
5. 李全良, 王建龙, 陈军. 一段反应时间对 HMX 制备的影响. 含能材料 已收录.
6. 李全良, 王建龙, 陈军. 1, 3, 5, 7-四乙酰基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷合成工艺改进. 含能材料. 已收录.

致 谢

在本论文完成之际，衷心感谢给予我关心、帮助和支持的人！

首先感谢尊敬的王建龙教授，在这两年半的读研期间，本人能得到他的谆谆教诲是十分幸运的，没有王建龙教授在学术上的悉心指导和生活上的细心关怀，本论文是无法完成的。文中凝结了他多年的心血和工作经验，他那严谨的治学态度，渊博的理论和实践知识，忘我的工作精神，富有创新的学术思想以及正直鲜明的处世态度，使本人深受影响，终身难忘！

同时还要感谢教研室其他老师，他们在本人硕士学习阶段、论文实验阶段和撰写阶段给予了大力的指导和不懈的支持，提出了许多有益的建议，在此对他们表示深深的敬意和良好的祝愿！

在本论文的完成中，同时得到了等同学的大力协助，还有师兄师姐、师弟师妹们的支持。在此，谨向他们表示诚挚的谢意！

借此机会，向研究生院的领导和老师们表示衷心的感谢！感谢他们的培养和关怀以及为此所做的大量工作！

奥克托今的合成工艺研究

作者：[李全良](#)
学位授予单位：[中北大学](#)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1102084.aspx