

1,3,5-三硝基-六氢化-1,3,5-三嗪-2-酮的合成与表征

周 诚, 周彦水, 霍 欢, 王伯周, 张叶高

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以尿素、甲醛和叔丁胺为原料,通过 Mannich 缩合反应制备出 5-叔丁基-1,3,5-三嗪-2-酮(TBT),再经硝酸-乙酸酐硝化合成出 1,3,5-三硝基-六氢化-1,3,5-三嗪-2-酮(Keto-RDX),用核磁、红外光谱、质谱、元素分析等对 TBT 和 Keto-RDX 的结构进行了表征。探讨了 TBT 环化反应历程,确定了制备 TBT 的最佳工艺条件为: $n(\text{尿素}):n(\text{甲醛}):n(\text{叔丁胺})=1:2:1$,尿素和甲醛的反应时间 5 min,叔丁胺的加料时间 5 min,反应温度 50℃,反应时间 8 h,最高产率为 62.0%。在 $n(\text{硝酸}):n(\text{乙酸酐})=1:1$ 的硝化体系中, $n(\text{硝酸}):n(\text{TBT})=20:1$,硝化温度为 20℃、反应时间为 2 h 时,Keto-RDX 的产率为 48.0%,纯度高达 98.8%,不含 RDX。

关键词:有机化学;1,3,5-三硝基-六氢化-1,3,5-三嗪-2-酮;Keto-RDX

中图分类号:TJ55; TQ203

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)04-0017-04

Synthesis and Characterization of 1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin-2(1H)-one

ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHANG Ye-gao
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 5-*t*-Butyl-1,3,5-triazacyclohexan-2-one(TBT) was prepared via urea, formaldehyde and *t*-butyl amine as raw materials. 1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin-2(1H)-one(Keto-RDX) was synthesized via nitration of TBT. The structures of TBT and Keto-RDX were characterized by NMR, FT-IR, MS and elemental analysis. The mechanism of cyclization reaction was discussed. The results showed that the optimal reaction conditions for preparing TBT were: the molar ratio of $n(\text{urea}):n(\text{formaldehyde}):n(\text{t-butyl amine})=1:2:1$, reaction time of urea and formaldehyde 5 min, feeding time of *t*-butyl amine 5 min, reaction temperature 50℃ and reaction time 8 h, the yield of TBT was up to 62.0%. When the molar ratio of $n(\text{nitric acid}):n(\text{acetic anhydride})=1:1$ in the mixture of nitric acid and acetic anhydride, $n(\text{nitric acid}):n(\text{TBT})=20:1$, nitration reaction temperature 20℃ and reaction time 2 h, the yield of Keto-RDX was up to 48.0%, with high purity of 98.8%, and RDX was not detected.

Key words: organic chemistry;1,3,5-trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin-2(1H)-one;Keto-RDX

引 言

1,3,5-三硝基-六氢化-1,3,5-三嗪-2-酮(Keto-RDX,代号 662 炸药)是我国自行设计的一种高能单质炸药,系环脲硝胺化合物,具有密度大、爆速高的特点,其能量输出超过 HMX^[1-2]。所以,有关 Keto-RDX 的合成得到了广泛重视。

国内报道了以乌洛托品和尿素或硝基脲为原料,在硝酸、硝酸-硫酸、硝酸-硫酸-多磷酸和硝酸-五氧化二氮等不同硝化体系中合成 Keto-RDX,但得到的产物均为 Keto-RDX 和 RDX 的混合物^[3-7]。在直接硝解法制备 RDX 的废酸中加入尿素,也可以

得到 Keto-RDX^[8]。国外报道了以尿素、甲醛和叔丁胺为原料,合成 5-叔丁基-1,3,5-三嗪-2-酮(TBT),再经硝酸-乙酸酐硝化得到 Keto-RDX,该法合成的产物中不含 RDX^[9-12]。

本实验按照文献[9]合成方法,优化了制备中间体 TBT 的工艺条件,最高产率为 62.0%(文献^[8]值为 60%)。同时优化了硝化工艺条件,Keto-RDX 的产率达到 48.0%,均略优于文献值^[10]。

1 实 验

1.1 仪器与材料

美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红

收稿日期:2010-11-30; 修回日期:2011-02-16

作者简介:周诚(1973-),男,副研究员,从事含能材料的合成研究。

外光谱仪;日本岛津 GC-MS-QP 2010 Plus 型质谱仪;瑞士 Bruker 公司 AV 500 型(500 MHz)超导核磁共振波谱仪;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪;上海精密仪器公司 WRS-1B 数字熔点仪;美国 Varian 公司 Varian 5000 型高效液相色谱仪。

硝酸,工业品(质量分数 98%),陕西兴平化肥厂;尿素,分析纯(质量分数 98%),天津百世化工有限公司;甲醛,分析纯(质量分数 37.0~40.0%),湖北大学化工厂;叔丁胺,分析纯(质量分数 99%),成都市科龙化工试剂厂;醋酐,分析纯(质量分数 98.5%),陕西西安化工厂;丙酮,分析纯(质量分数 98.5%),天津化学试剂有限公司;实验用水为蒸馏水。

1.2 TBT 的合成

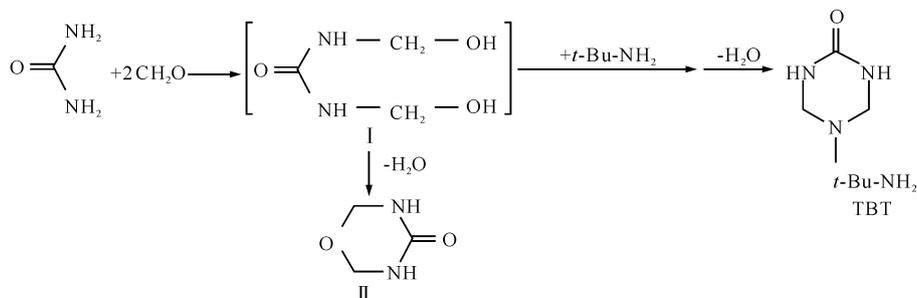
向 100 mL 三口烧瓶中加入 40 mL (0.50 mol) 甲醛,升温至 30~35℃,搅拌下分批加入 15 g (0.25 mol) 尿素,加完后继续反应 5 min,升温至 50℃,5 min 内滴加 26 mL (0.25 mol) 叔丁胺,保温反应 8 h,降温至 10℃ 以下过滤,冰水洗涤,丙酮、无水乙醇淋洗,60℃ 下烘干,得到白色固体 24.3 g,产率 62.0%,m. p. 198~200℃(文献^[11]值 198℃)。

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 1.12 (t-butyl), 4.09~4.10 (4H, d, 2×CH₂), 6.22 (2H, bs, NH);

FT-IR(KBr), ν(cm⁻¹): 3226(N-H), 3060(C-H), 2982, 1667(C=O), 1533, 1423, 1364, 1305, 1106, 1026, 804, 774;

EI-MS(m/z, %): 157(M⁺);

元素分析 (C₇H₁₅N₃O, %): 计算值, C 53.50, H 9.55, N 26.75; 实测值, C 53.22, H 9.51, N 26.95。



2.2 尿素和甲醛的反应时间对 TBT 产率的影响

在 $n(\text{尿素}):n(\text{甲醛}):n(\text{叔丁胺}) = 1:2:1$ 、反应温度为 30℃ 的情况下,研究了尿素和甲醛的反应时间对 TBT 产率的影响,结果见表 1。

从表 1 可以看出,反应时间在 5 min 以内时, TBT 的产率、纯度都较高,而随着反应时间的延长,

1.3 Keto-RDX 的合成

向 100 mL 三口烧瓶中加入 25 mL (0.60 mol) 硝酸,冰盐浴降温至 25℃ 以下,滴加 55 mL (0.60 mol) 醋酐,将温度控制在 5~10℃,分批加入 4.7 g (0.03 mol) TBT,然后升温至 20℃ 反应 2 h,降温至 0℃ 过滤,用水洗涤至中性,60℃ 下烘干,得到白色固体 3.4 g,产率 48.0%,m. p. 182~184℃(文献^[11]值 181~182℃)。

¹H NMR (Acetone, 500 MHz), δ: 6.329 (4H, s, 2×CH₂)。

¹³C NMR (Acetone, 500 MHz), δ: 143.551, 63.110;

FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3056 (CH), 2992, 1765 (C=O), 1605 (NNO₂), 1458, 1281 (NNO₂), 1222, 1075, 874;

EI-MS(m/z, %): 236(M⁺);

元素分析 (C₃H₄N₆O₇, %): 计算值, C 15.25, H 1.70, N 35.39; 实测值, C 15.45, H 1.69, N 35.55。

2 结果与讨论

2.1 环化反应历程

5-叔丁基-1,3,5-三嗪-2-酮(TBT)的合成是一个 Mannich 缩合反应。甲醛的活性极强,其羰基先和脲中的氨基发生亲核加成反应,生成产物 I, I 和叔丁胺的伯胺基分子间脱水,发生环化反应,得到产物 TBT。由于脲的 C 原子上也有一个羰基,同时还有两个氨基,故 I 很不稳定,极易发生分子内脱水,生成 II。推测其反应历程如下:

TBT 的产率下降幅度较大,纯度也降低。这主要是因为 I 可以发生分子内脱水生成化合物 II 的反应,特别是在酸性条件下,只能得到化合物 II,而不能得到 TBT。加入叔丁胺后,才能由 I 得到 TBT。因此,尿素和甲醛的反应时间越长,越不利于化合物 TBT 的生成。尿素和甲醛的反应时间以 5 min 内为宜。

表 1 尿素和甲醛的反应时间对 TBT 产率的影响

Table 1 Effect of reaction time of urea and formaldehyde on the yield of TBT

<i>t</i> /min	产率/%	纯度/%
1	55	96.8
5	58	97.2
15	26	90.6
30	9	80.2

2.3 叔丁胺加料时间对 TBT 产率的影响

在 $n(\text{尿素}):n(\text{甲醛}):n(\text{叔丁胺}) = 1:2:1$ 、尿素和甲醛的反应温度为 30°C 、尿素和甲醛的反应时间为 5 min 的条件下,研究了叔丁胺加料时间对 TBT 产率的影响,结果见表 2。

表 2 叔丁胺加料时间对 TBT 产率的影响

Table 2 Effect of feeding time of *t*-butyl amine on the yield of TBT

<i>t</i> /min	产率/%	纯度/%
1	56	97.0
5	60	98.8
10	23	94.6
30	9	91.2

当滴加叔丁胺的速度较快时, TBT 的产率较高,即使是快速加入,仍能获得较高的产率。当加料时间超过 10 min 时,产率明显下降,这主要是存在着生成化合物 II 的竞争反应。加料时间的增加不利于 TBT 产率提高,所以在尿素和甲醛反应完毕后,应快速加入叔丁胺,这是影响 TBT 产率的一个重要因素。

2.4 反应温度对 TBT 产率的影响

在 $n(\text{尿素}):n(\text{甲醛}):n(\text{叔丁胺}) = 1:2:1$ 、尿素和甲醛的反应时间为 5 min、叔丁胺加料时间为 5 min 的条件下,研究了反应温度对 TBT 产率的影响,结果见表 3。

表 3 反应温度对 TBT 产率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of TBT

<i>t</i> / $^\circ\text{C}$	产率/%	纯度/%
30	22	89.2
40	51	96.8
50	60	98.6
60	49	83.2

由表 3 可看出,当反应温度为 50°C 时 TBT 的产率达到 60%。这是由于 Mannich 缩合反应是一个吸热平衡反应,较高的温度有利于反应的进行,所以当温度较低(30°C)时,反应速率较慢,达到平衡时的转化率也较低,导致 TBT 产率低。随着温

度的升高, TBT 的产率和纯度都明显提高,在反应温度为 50°C 时最高,继续升高反应温度到 60°C , TBT 的产率和纯度均下降,这是因为较高的温度也加快了生成化合物 II 的反应速率,转化率提高,化合物 II 的产率增加, TBT 的产率和纯度均下降。所以适合的反应温度为 50°C 。

2.5 硝化温度对 Keto-RDX 产率的影响

在 $n(\text{硝酸}):n(\text{乙酸酐}) = 1:1$ 、 $n(\text{硝酸}):n(\text{TBT}) = 20:1$ 、反应时间 2 h 时,研究了硝化温度对 Keto-RDX 产率的影响,结果见表 4。

表 4 硝化温度对 Keto-RDX 产率的影响

Table 4 Effect of nitration temperature on the yield of Keto-RDX

<i>t</i> / $^\circ\text{C}$	产率/%	纯度/%
-10	12.2	90.2
0	39.1	94.8
10	41.9	98.3
20	48.0	98.8
30	33.7	96.9

TBT 是环脲化合物,由于羰基的吸电子作用,使得羰基旁的氨基电子云密度下降,在酸中的安定性增加,硝化的难度也加大。但硝酸-乙酸酐硝化体系摩尔比为 1:1 或 1:2,大部分环脲化合物硝化成环脲硝胺^[13],因为该硝化体系具有反应缓和、酸度函数小、质子化能力弱、硝化能力中等的特点。

硝化温度较低时, Keto-RDX 的产率也较低,表明在低温下硝化体系的硝化能力减弱,反应速率慢,转化率降低,导致产率低。随着温度的升高,硝化能力增强,产率逐渐提高,当硝化温度达 20°C 后,产率反而下降,这说明硝化体系的硝解能力过强,可能发生了脱硝和水解反应,影响了产率。

此外,硝酸-乙酸酐的配制温度对产率有较大影响。当配制温度不大于 -10°C 时, Keto-RDX 的产率极低,当配制温度在 25°C 左右时, Keto-RDX 的产率较高。这是因为低温下配制的混酸,是硝酸溶解在乙酸酐-乙酸溶液中,硝化能力较弱,而在高温下时,硝酸与乙酸酐生成了乙酰硝酸酯,硝化能力较强^[8]。

综合以上实验结果,最佳硝化条件是:在 25°C 左右配制硝酸-乙酸酐混酸, 20°C 进行硝化反应, Keto-RDX 的产率较高,纯度最高达到 98.8%,用高压液相色谱法分析样品,没有检测出 RDX。

3 结 论

(1) 以尿素、甲醛和叔丁胺为原料,合成出

TBT,经硝化制备出 Keto-RDX,用核磁、红外光谱、质谱、元素分析表征结果为 TBT 和 Keto-RDX。

(2)环化反应合成 TBT 的最佳工艺条件为: n (尿素): n (甲醛): n (叔丁胺)=1:2:1,尿素和甲醛的反应时间 5 min,叔丁胺的加料时间 5 min,反应温度为 50℃,反应时间 8 h,最高产率为 62.0%。

(3)在 n (硝酸): n (乙酸酐)=1:1 硝化体系中,硝化反应的最佳工艺条件为: n (硝酸): n (TBT)=20:1,在 25℃左右配制硝酸-乙酸酐混酸,硝化温度为 20℃,反应时间 2 h 时,Keto-RDX 的产率为 48.0%,纯度高达 98.8%,产物中不含有 RDX。

参考文献:

- [1] 施明达. 高能密度材料研究进展及展望[J]. 火炸药学报(原火炸药),1993,16(4):34-40.
SHI Ming-da. Research progress of high energy density materials[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,1993,16(4):34-40.
- [2] 肖鹤鸣,邓娅,陈里. 环脲硝胺化合物的性能和电子结构之间的关系 I. 碳基伸缩频率和键级、双原子作用能的近似线性相关[J]. 物理化学学报,1987,3(4):418-423.
XIAO He-ming,DENG Ya,CHEN Li. A relationships between properties and electronic structure of cyclourea nitro-amine compounds I. Approximate linear relations of ν_{CO} and MCO, ECO and ErCO[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,1987,3(4):418-423.
- [3] 张跃军. 2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮的合成 I. 以乌洛托品为原料的合成[J]. 火炸药学报,1999,22(4):1-4.
ZHANG Yue-jun. Synthesis of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyclohexanone(Keto-RDX) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,1999,22(4):1-4.
- [4] 张跃军. 2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮的合成 II. 以 DPT 或 PHX 为原料的合成[J]. 火炸药学报,2001,24(1):1-4.
ZHANG Yue-jun. Synthesis of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyclohexanone(Keto-RDX) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2001,24(1):1-4.
- [5] 张跃军. 几种硝化剂中脲和硝基脲的反应形式[J]. 火炸药学报,2001,24(2):6-8.
ZHANG Yue-jun. Study on the reaction form of urea and nitrourea in nitrating agents[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2001,24(2):6-8.
- [6] 曹端林,曹明保,李永祥. 绿色硝解技术合成 RDX 酮[J]. 火炸药学报,2004,27(1):12-15.
CAO Duan-lin, CAO Ming-bao, LI Yong-xiang. Synthesis of Keto-RDX using dinitrogen pentoxide as nitrating agent [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2004,27(1):12-15.
- [7] 奚美珏,姚其正. 多磷酸法合成 2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮[J]. 南京理工大学学报,1999,23(6):550-553.
XI Mei-hong, YAO Qi-zheng. The synthesis of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyclohexanone using polyphosphoric acid [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology,1999,23(6):550-553.
- [8] 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.
- [9] Mitchell A R, Pagoria P F, Coon C L, et al. Nitroureas 1. Synthesis, scale-up and characterization of K-6 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19: 232-239.
- [10] Östmark H, Bergman H, Ekvall K, et al. A study of sensitivity and decomposition of 1,3,5-trinitro-2-oxo-1,3,5-triazacyclohexane [J]. Thermochimica Acta, 1995,260:201-216.
- [11] Sikder N, Bulakh N R, Sikder A K, et al. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane(Keto-RDX or K-6) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, A96: 109-119.
- [12] Golovina N I, Goncharov T K, Dubikhin V V, et al. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of keto-RDX [J]. Russian Journal of Physical Chemistry (B), 2009, 3(6):896-900.
- [13] 鲁鸣久,刘鸿,丁黎. 氮杂环胺类的硝化剂及硝化反应的研究[J]. 火炸药学报,1999,22(3):4-7.
LU Ming-jiu, LUI Hong, DING Li. Research on the nitrating agents and nitration of the azacycloamines [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,1999,22(3):4-7.