

文章编号: 1006-9941(2006)04-0262-03

五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱的合成和性质

梁 锐¹, 鱼志钰², 焦光联², 鱼江泳³

- (1. 甘肃省化工研究院, 甘肃 兰州 730020;
2. 甘肃省膜科学技术研究院, 甘肃 兰州 730020;
3. 甘肃省委宣传部干部处, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 以六氮杂三环十四烷并双咪咱(HTTD)[I]为原料进行硝化, 合成了五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱(PHTTD)[II]、乙酰基五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱二水合物(APHTTD)[III]和 PHTTD[IIc]及 PHTTD[II]与含氧分子(H₂O、二氧六环等)形成相应的分子配合物[IIa]、[IIb]等, 与含氧分子形成配(缔)合物是咪咱和氧化咪咱型稠环硝胺单质化合物的共性。利用元素分析、红外光谱、质谱对其结构进行了鉴定。

关键词: 有机化学; 咪咱; 氧化咪咱; 稠环硝胺; 配合物; 高能量密度材料

中图分类号: O62; TQ560.7; TJ55

文献标识码: A

1 引 言

咪咱类氮杂稠环硝胺是 20 世纪 80 年代高能量密度材料中的一支新秀, 二硝基二咪咱哌嗪^[1], 四硝基四氮杂十氢化萘并双咪咱^[2]是典型代表, 具有能量密度高、爆压大、感度较低、含氮量高、爆速高等优点。氧化咪咱环在一个五元环上有两个活性氧原子, 其含氧量与分子结晶密度更高, 它作为高能量密度材料载体, 形成相应的氧化咪咱氮杂稠环硝胺单质炸药, 则其能量密度和爆速会更高。笔者曾在文献[3]报道过六硝基六氮杂

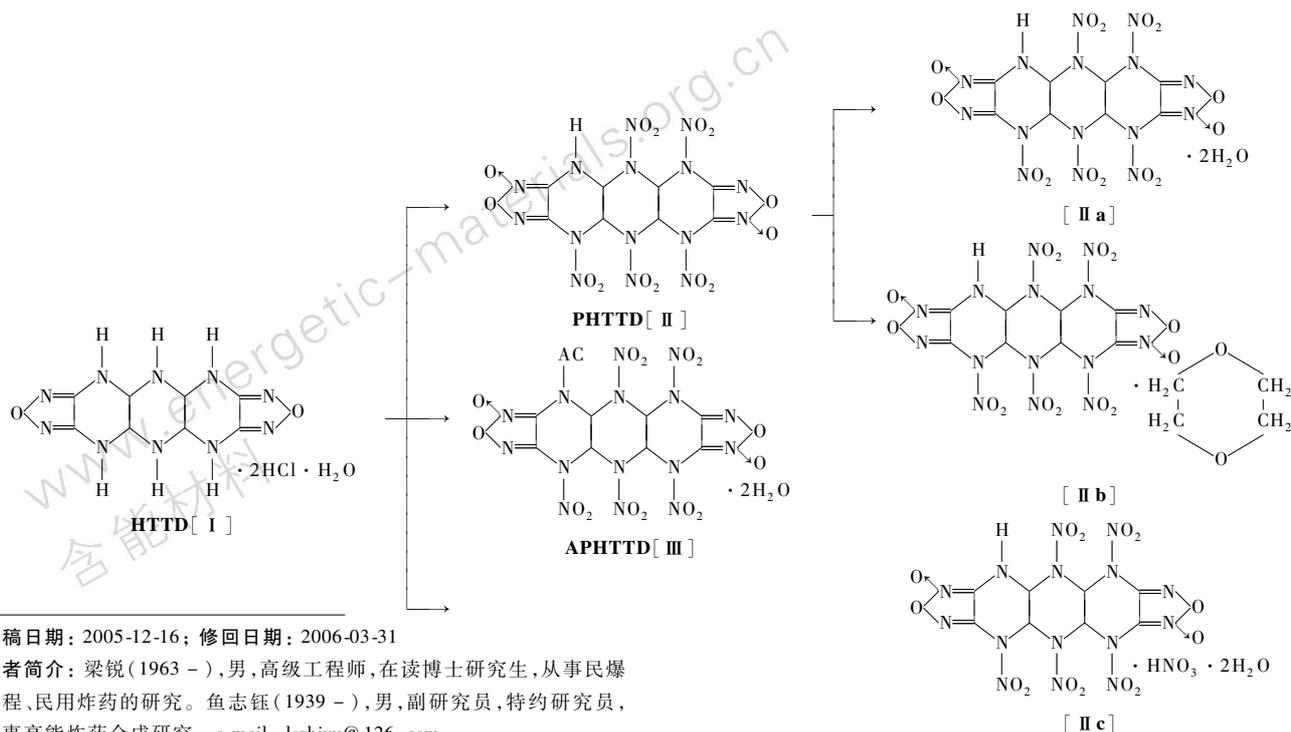
三环十四烷并双氧化咪咱(HHTTD)的合成^[3]。

本文主要研究了五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱(PHTTD)[II]及其衍生物的合成及理化性质。

2 合 成

2.1 合成反应路线

HTTD [I]的合成按文献[3]进行。五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱(PHTTD)[II]、乙酰基五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱二水合物(APHTTD)[III]及衍生物[IIa]、[IIb]、[IIc]的合成路线如下。



收稿日期: 2005-12-16; 修回日期: 2006-03-31

作者简介: 梁锐(1963 -), 男, 高级工程师, 在读博士研究生, 从事民爆工程、民用炸药的研究。鱼志钰(1939 -), 男, 副研究员, 特约研究员, 从事高能炸药合成研究。e-mail: lszhiyu@126.com

2.2 PHTTD[II]的合成

将 20 mL 工业硝酸(97%)加入 50 mL 三颈瓶中,冰盐浴冷却到 $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$,在搅拌下加入 HTTD [I] 1.0 g,20 min 加完,10 min 后滴加 97% 醋酐 12 mL,升温到 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 0.5 h,此时反应液呈草绿色并析出白色固体,继续恒温反应 8 h,过滤,用 HCl_3 清洗,再用醋酸乙酯和石油醚重结晶,抽干,真空干燥,得 0.4 g 白色固体。m. p. $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (de)。元素分析(%)按 $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_{15}\text{O}_{14}$ 计,实测值(计算值): C 18.01 (17.94), H 0.94 (0.93), N 39.30 (39.25); IR (KBr 压片 cm^{-1}), 1595 1275 ($-\text{NO}_2$), 1690 1620 ($-\text{ONO}-$), 3320 ($\text{N}-\text{H}$), 3005 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 质谱实测值给出分子峰 535 (计算值 535)。PHTTD[II] 能溶于丙酮、四氢呋喃、乙腈、乙醇、乙酸酐、浓硝酸、微溶于二氧六环、乙醚、二甲基亚砜、不溶于卤代烷、石油醚、环己烷、苯、水。

2.2.1 PHTTD[II a]二水合物的合成

将蒸馏水 20 mL,放入 50 mL 烧杯中在搅拌下加入 PHTTD[II] 1.0 g,该产品在蒸馏水中很快变为粉状白色固体,搅拌 30 min 后,过滤,用蒸馏水清洗,再用环己烷清洗,抽干,真空干燥,得 0.9 g 产品。m. p. $114\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。元素分析(%)按 $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_{15}\text{O}_{16}$ 计,实测值(计算值): C 16.78 (16.81), H 1.63 (1.58), N 36.72 (36.78); IR (KBr 压片 cm^{-1}), 1595 1275 ($-\text{NO}_2$), 1690 1620 ($-\text{ONO}-$), 3200 \sim 3500 ($\text{N}-\text{H}\cdot\text{OH}$), 3005 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), MS: 571 (M, 571)。

2.2.2 PHTTD[II b]-二氧六环配合物的合成

PHTTD[II] 0.5 g,放入 4 mL 二氧六环的烧杯中,加热溶解后过滤,将其溶液放入烧杯中,缓慢加热,控制条件,析出白色固体,过滤,再将该固体加入 4 mL 二氧六环中,在搅拌下加热至沸,此时仍不溶解,过滤,真空干燥,再用醋酸乙酯和石油醚重结晶,得 0.3 g 产品, m. p. $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (de)。元素分析(%)按 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_{15}\text{O}_{16}$ 计,实测值(计算值): C 33.23 (33.18), H 2.91 (2.99), N 40.28 (40.39); IR (KBr 压片 cm^{-1}), 1600 1275 ($-\text{NO}_2$), 1692 1605 ($-\text{ONO}-$), 3320 ($\text{N}-\text{H}$), 3002 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2680 \sim 2960 ($\text{CH}_2\cdot$ 二氧六环)。

2.2.3 PHTTD[II c]-硝酸二水配合物的合成

将工业硝酸(97%)20 mL 加入 50 mL 三颈瓶中,冰盐浴冷却至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,在搅拌下加入 HTTD [I] 1.0 g,15 min 后滴加 97% 醋酐 10 mL,反应 20 min 后,

反应液呈绿色,并不断析出固体,继续反应 5 h 后,过滤,抽干,用已冷却好的 HCl_3 清洗,再用二甲基亚砜纯化,抽干,得浅绿色固体 0.4 g。m. p. $104\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (熔化分解)。元素分析(%)按 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_{19}$ 计,实测值(计算值): C 15.12 (15.14), H 1.62 (1.58), N 35.46 (35.33); IR (KBr 压片 cm^{-1}), 1600 1275 ($-\text{NO}_2$), 1690 1620 ($-\text{ONO}-$), 1380 ($-\text{NO}_3^-$), 3280 \sim 3540 ($\text{N}-\text{H}\cdot\text{OH}$), 3005 ($\equiv\text{C}-\text{H}$); MS: 634 (M, 634)。

2.3 APHTTD[III]二水合物的合成

取工业硝酸(97%)10 mL 加入 50 mL 三颈瓶中,冰盐浴冷却至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,在搅拌下加入 HTTD [I] 1.0 g,接着加入 97% 醋酐 10 mL,半小时加完,反应液呈无色透明,半小时后变混浊,析出固体,反应 5 h 后,过滤,再用醋酸乙酯纯化,抽干,用蒸馏水洗至中性,抽干,真空干燥,得白色固体 0.4 g。m. p. $90\sim 91\text{ }^{\circ}\text{C}$ (熔化分解)。元素分析(%)按 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_{15}\text{O}_{17}$ 计,实测值(计算值): C 19.64 (19.58), H 1.72 (1.79), N 35.28 (35.33); IR (KBr 压片 cm^{-1}), 1600 1275 ($-\text{NO}_2$), 1690 1620 ($-\text{ONO}-$), 1815 (AC), 3275 \sim 3535 ($\text{N}-\text{H}\cdot\text{OH}$), 3005 ($\equiv\text{C}-\text{H}$); MS: 613 (M, 613)。

3 结果与讨论

从考查 HTTD [I] 硝化条件可知,硝化剂强弱或条件发生变化时,可生成六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱^[3]、五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱、乙酰基五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱二水配合物(也称络合物)^[4]等多种硝化产品。从实验得知,PHTTD[II] 溶解性良好、这样有助于研究本产品的理化性质。

对硝化产物 PHTTD[II]、APHTTD $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [III] 的实验结果及相应的理化性质研究后得知,无论是 PHTTD[II] 与水或二氧六环生成相应的配合物 [II a]、[II b],还是 PHTTD [II] 在原 HTTD [I] 的硝化液中直接生成配合物 [II c],该硝化产物均与含氧分子(H_2O 、 HNO_3 、二氧六环...)生成配合物。本产品这种性质与 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,6,7) 并双呋咱含氧分子配合物^[3,4]的特性是一致的。因此认为:呋咱和氧化呋咱型氮杂稠环多硝胺(NO_2 数 = 4 \sim 6 个)化合物与含氧分子形成分子配合物是呋咱和氧化呋咱型氮杂稠环多硝胺化合物的共

性。其次由于该含氧分子配合物直接影响主产品的收率,因此严格控制反应条件、消除硝化产物中的含氧分子配合物,是提高主产品收率的关键。

硝化产品 PHTTD [II]、APHTTD [III] 及衍生物 [II a]、[II b]、[II c] 等化合物结构中在呋咱基团上有 N→O 基,这是环化产品 HTTD [I] 在硝化时,在得到相应的硝化产物的同时获得的。这些实验结果证实当初设计 HHTTD^[3]、PHTTD [II] 等新产品时,选择这条合成路线是正确的;这条合成路线为呋咱型氮杂稠环系列化合物合成氧化呋咱型氮杂稠环多硝胺系列化合物开创了先例。

参考文献:

- [1] Tactical use of explosives [J]. Armada International 5/1983. 78.
- [2] Willer. 1,4,5,8-Tetranitro-1,4,5,8-tetraazadifurazano[3,4-c][3,4-h]decalin [P]. USP4,503,229,1985.
- [3] 鱼志钰,陈保华,鱼江泳,等. 六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱的合成[J]. 含能材料,2004,12(1): 34-35.
YU Zhi-yu, CHEN Bao-hua, YU Jiang-yong, et al. Synthesis of hexanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2004, 12(1): 34-35.
- [4] 鱼志钰. 关于 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,6,7)并双呋咱及含氧分子络合物的研究[A]. 甘肃化学学会年会论文集汇编[C], 1988.

Synthesis and Properties of Pentanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan

LIANG Rui¹, YU Zhi-yu², JIAO Guang-lian², YU Jiang-yong³

(1. The Academy of Chemical Industry Gansu, Lanzhou 730020, China;

2. The Academy of Membrane Science and Technology, Lanzhou 730020, China;

3. Propaganda Department of CPC Gansu Province Committee, Lanzhou 730020, China)

Abstract: 4,7,9,11,14-pentanitro-2,4,7,9,11,14-hexaazatricyclo[8·4·0·0^{3,8}]tetradecane-5,6,12,13-difuroxan (PHTTD [II] and 2-acetyl-4,7,9,11,14-pentanitro-2,4,7,9,11,14-hexaazatricyclo[8·4·0·0^{3,8}]tetradecane-5,6,12,13-difuroxan·2H₂O (APHTTD) [III] and PHTTD [II c] were synthesized from nitration of HTTD [I] ; PHTTD·2H₂O [II a] and PHTTD·dioxane [II b] were synthesized from reaction of PHTTD [II] and water (or dioxane). Nitration products forming molecular complexes with the molecules containing oxygen was general character of furazan and furoxan-fused cyclic compounds of nitramines. Their structures were characterized by elemental analysis, IR and MS spectra.

Key words: organic chemistry; furazan; furoxan; fused cyclic nitramine; coordination compound; high energy density material



关于 2007 年《推进剂研究论文专辑》的征稿启事

推进剂是战术导弹、战略火箭和航天飞行的动力能源,是军用含能材料研究中最活跃的部分,科技水平发展最快的一个学科,受到含能材料工作者密切地关注。为使有关研究成果得到更好的交流,促进推进剂技术的发展,本刊将于 2007 年组织出版《推进剂研究论文专辑》。

专辑内容包括:固体(液体)推进剂的配方、性能、工艺技术、安全特性等理论研究、实验设计,新材料在推进剂中的应用、推进剂的发展前景与发展方向。本专辑特别欢迎与高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质(HEDM,如 GAP、CL-20)推进剂、无毒或低毒绿色推进剂、金属化胶体推进剂、高密度碳氢燃料、高热型碳氢燃料等有关内容的学术论文。

请各位作者积极撰稿,来稿请注明“推进剂研究论文专辑”。