

文章编号: 1006-9941(2018)07-0585-05

3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的合成工艺

侯天骄, 孙露, 罗军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以间二硝基苯(DNB)为原料,经硝化、还原、Henry反应、缩合合成了3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷,总收率为21.5%。采用熔点测定、IR、NMR对中间体及目标化合物进行了结构表征。研究了硝酸与硫酸摩尔比、混酸用量、加料方式对硝化反应收率的影响。分别采用“分步法”和“一锅法”合成了中间体1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷,并通过提高反应温度缩短了Henry反应时间。研究了酸和碱对缩合反应的影响,并改进了反应工艺。利用热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究了目标化合物的热性能。结果表明,硝化反应的最佳工艺条件为 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$, $m(\text{混酸}) : m(\text{DNB}) = 23$,加料方式为先加三分之二的混酸,24 h后再补加三分之一,硝化反应收率达70.7%;提高反应温度后Henry反应的时间缩短12 h,“分步法”的总收率为61.8%,“一锅法”的总收率为83.5%;改进后的缩合反应时间缩短至3天,简化后处理方法依次为过滤、脱色、重结晶,酸和碱都会降低缩合反应的收率;3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷从225℃左右开始分解,热分解峰温为331℃,表明其热稳定性较好。

关键词: 氮杂金刚烷; 笼形化合物; 合成工艺; 热稳定性

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.006

1 引言

金刚烷具有三维笼状碳骨架,结构紧密,热稳定性好,是一类重要的有机化合物,可广泛用于药物、润滑剂、功能高分子、含能材料等领域^[1]。研究表明,若在金刚烷的环上引入一些氧化基团(如硝基、硝酰氧基等),得到的硝基和硝酰氧基金刚烷具有较高的密度、爆速、爆压及能量^[2-5]。此外,用一个或多个氮原子替换金刚烷环上碳原子还可以提高密度及其爆轰性能的目的^[6]。因此,氮杂硝基金刚烷类化合物不仅热稳定性高,而且能量密度大^[7]。3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷也是氮杂硝基金刚烷类化合物的一种,它不仅是一种潜在的耐热钝感含能材料,而且由于其类似金刚烷的结构还具有一定的生理活性,可用于合成抗肿瘤药物^[8]。目前,关于3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的合成,主要是以1,3,5-三硝基苯(TNB)或是2,4,6-三硝基苯酚为原料,通过还原反应和Henry反应生成1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷,最后再与氨水

反应生成目标产物。Theodor^[9]等以TNB为原料,硝酸铵为氮源,通过三步反应合成了3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷,总收率为15%。Kuznetsov^[10]等以2,4,6-三硝基苯酚为原料,氨水作为氮源,通过三步反应合成3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷,由于反应时间短,同时后处理采用升华的方法,导致收率较低,只有11%。2012年,Senchuk^[11]等以TNB为原料,通过三步反应合成3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷,此合成路线结合前面路线的优势,实验条件温和,但反应时间过长,工艺操作复杂,缺乏对合成工艺的讨论及优化。

为此,本研究以间二硝基苯(DNB)为原料,经硝化、还原、Henry反应和缩合反应合成了3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷,并采用红外光谱、核磁共振对中间体和目标化合物的结构进行了表征。重点研究了以DNB为原料,发烟硫酸/发烟硝酸的混酸体系进行硝化反应合成TNB时的最优反应条件。随后探讨了“分步法”和“一锅法”合成1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷的好坏,分离得到中间产物1,3,5-三硝基环己烷,并通过提高反应温度提高了Henry反应收率。而后改进了1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷与氨水的反应工艺和后处理方法,并研究了酸和碱对反应收率的影响。利用TG-DSC对3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的热稳定性进行了分析。

收稿日期: 2017-08-02; 修回日期: 2017-10-10

基金项目: 江苏省“青蓝工程”

作者简介: 侯天骄(1990-),男,博士研究生,主要从事有机合成化学研究。e-mail: hou_tianjiao@yeah.net

通信联系人: 罗军(1975-),男,教授,主要从事有机合成化学研究。e-mail: luojun@njust.edu.cn

2 实验部分

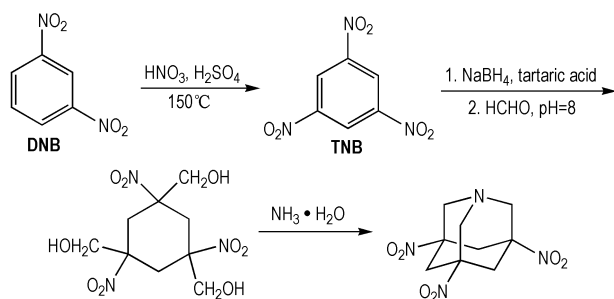
2.1 仪器与试剂

仪器: Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo-Fisher 公司); Bruker Avance-III DRX 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Vario EL-III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); WRS-1B 数字熔点仪(上海申光仪器仪表有限公司); SDT Q600 DSC-TG 同步热分析仪(美国 TA 仪器公司)。

试剂: 间二硝基苯、DL-酒石酸, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 发烟硝酸、发烟硫酸、硼氢化钠、38% 甲醛水溶液, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氨水, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

2.2 合成路线

3, 5, 7-三硝基-1-氮杂金刚烷的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane

2.3 实验过程

2.3.1 TNB 的合成

向装有温度计和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中加入 5 g (0.03 mol) DNB 和 57.5 g 的 20% 发烟硫酸, 搅拌至固体全部溶解, 冰浴条件下慢慢滴加 19.25 g 的硝酸(95%), 滴加后常温搅拌 10 min, 加热至 150 °C, 回流反应 24 h。冰浴降温后补加硝磺混酸(28.75 g 的 20% 发烟硫酸与 9.5 g 的 95% 硝酸), 重新升温至 150 °C, 薄层色谱跟踪反应, 原料全部转化为产物后停止反应。将反应液倒入 200 mL 的冰水中, 析出固体, 抽滤, 滤饼用水洗涤 2 次。将所得固体溶于 100 mL 的二氯甲烷中, 二氯甲烷相用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤两次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤减压蒸馏除溶剂得固体 4.48 g, 收率为 70.7%。m. p. 117.8 ~ 119.5 °C (文献值^[12]: 118 ~ 119 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.41 (s, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ: 149.02, 123.84。

2.3.2 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷的合成

1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷是通过先将 TNB 还原成 1,3,5-三硝基环己烷, 1,3,5-三硝基环己烷再与甲醛通过 Henry 反应合成的。此法共两步反应, 进行实验时可分两步进行, 也可以“一锅法”合成。本研究尝试了以上两种方法, 最后都成功合成了 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷。

(1) 分步法

还原反应: 冰浴条件下在 250 mL 三口烧瓶中加入 50 mL 水和 50 mL 甲醇, 再加入 3 g (79 mmol) 硼氢化钠, 搅拌至固体全部溶解, 将 4 g (19 mmol) TNB 溶于 12 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 慢慢滴加入反应瓶中, 温度控制在 0 °C, 1 h 滴加完。滴加完后将 5 g 酒石酸溶于 40 mL 水中, 加入反应瓶中, 同样温度下搅拌 30 min。用二氯甲烷(100 mL×2)萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸馏除去溶剂得到红色固体, 乙醇重结晶, 得棕黄色颗粒状晶体状产物 1, 3,5-三硝基环己烷 2.57 g, 收率为 63.6%。m. p.: 119.2 ~ 121.5 °C (文献值^[13]: 121 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.11 (t, J = 3.6 Hz, 1H), 4.92 ~ 4.78 (m, 2H), 4.53 (tt, J = 12.6, 4.0 Hz, 1H), 3.17 ~ 3.12 (m, 2H), 3.09 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 2.50 ~ 2.36 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ: 78.77, 77.89, 33.09, 32.99, 31.07; IR (ν/cm⁻¹): 2945, 2862, 2902, 1539, 1375。

Henry 反应: 向 100 mL 三口烧瓶中加入 2.57 g (11.7 mmol) 1,3,5-三硝基环己烷和 75 mL 乙醇, 搅拌至固体全部溶解, 将 2 g 碳酸钾溶于 10 mL 水中后加入反应瓶中, 再慢慢滴加 34 mL 的 38% 的甲醛水溶液, 滴加完后加热至 40 °C, 反应 12 h。随着反应的进行, 逐渐有固体析出。反应结束后抽滤, 滤饼用甲醇洗涤, 干燥后得粉色的粉末状固体 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷 3.51 g, 收率为 97.2%, 两步总收率为 61.8%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.73 (t, J = 5.6 Hz, 1H), 3.70 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 3.18 (d, J = 16.7 Hz, 1H), 2.10 (d, J = 16.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ: 88.33, 70.58, 32.65; IR (ν/cm⁻¹): 3265, 2959, 2880, 1548, 1394。

(2) 一锅法

冰浴条件下在 250 mL 三口烧瓶中加入 50 mL 水和 50 mL 甲醇, 再加入 3 g (79 mmol) 硼氢化钠, 搅拌至固体全部溶解, 将 4 g (19 mmol) TNB 溶于 12 mL

THF 中,慢慢滴加入反应瓶中,温度控制在 0 °C,1 h 滴加完。随后加入 5 g 酒石酸的 40 mL 水溶液,同样温度下搅拌 30 min。再加入 4.0 g 碳酸钾,pH 为 8,常温滴加 36 mL 的 38% 的甲醛水溶液,1 h 滴加完,加热至 40 °C 反应 12 h。随着反应的进行,逐渐有固体析出。反应结束后抽滤,用水和甲醇洗涤滤饼,干燥得粉色的粉末状固体 4.9 g,总收率为 83.5%。

2.3.3 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的合成

在 500 mL 烧瓶中将 2.75 g (8.9 mmol) 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷悬浮于 275 mL 冷水中,配制溶液 $V(\text{氨水}) : V(\text{水}) = 2 \text{ mL} : 3 \text{ mL}$,在 0 °C 下将其慢慢滴加入反应瓶中,4 h 滴加完,滴加完后温度升至常温,搅拌反应 3 天,反应液变成了深棕色。过滤,用水洗涤滤饼,将滤饼和滤纸一起烘干后用丙酮萃取,过滤除去不溶物,在滤液中加入 3 g 的活性炭煮沸 15 min,过滤,减压蒸馏除丙酮得棕黄色固体,二氯甲烷重结晶,得白色针状晶体 0.88 g,收率为 36.5%。
m. p. 275.2 ~ 277.9 °C (文献值^[14]: 276 ~ 278 °C);
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.41 (s, 6H), 2.99 (d, $J = 10 \text{ Hz}$, 3H), 2.87 (d, $J = 10 \text{ Hz}$, 3H);
¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ : 82.85, 56.76, 39.40;
IR (ν/cm^{-1}): 2925, 2872, 1529, 1365; Anal. calcd for C₉H₁₂N₄O₆: C 39.71, H 4.44, N 20.58; found: C 39.75, H 4.51, N 20.54。

3 结果与讨论

3.1 不同因素对硝化反应的影响

3.1.1 硝酸与硫酸摩尔比对 TNB 收率的影响

DNB 加入量为 2 g,混酸量为 48 g,反应温度为 150 °C,反应时间为 48 h 时,硝酸与硫酸摩尔比对 DNB 硝化合成 TNB 收率的影响见表 1。

表 1 硝酸与硫酸摩尔比对 TNB 收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of HNO₃ to H₂SO₄ on the yield of TNB

$n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	1 : 3	1 : 2.5	1 : 2	1 : 1.5	1 : 1
yield/%	36.5	48.8	56.3	62.8	34.5

由表 1 可知, TNB 的收率随着硝酸含量的增加呈先上升后下降的趋势,在 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$ 时, TNB 收率最大。这可能是因为当硫酸含量过高时,高温条件下,易发生磺化、炭化等副反应,使得混酸的硝化能力下降,收率较低;当硫酸含量太低时,体系

的酸度下降,生成的 NO₂⁺ 偏少,硝化能力弱导致收率较低。因此,硝酸与硫酸的最佳摩尔比是 1 : 1.5。

3.1.2 混酸量对 TNB 收率的影响

DNB 加入量为 2 g, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$,反应温度为 150 °C,反应时间为 48 h 时,混酸量对硝化反应的影响见表 2。

表 2 混酸量对 TNB 收率的影响

Table 2 Effect of mixed acid dosages on the yield of TNB

mixed acid/g	$m(\text{mixed acid}) : m(1,3\text{-dinitrobenzene})$	yield/%
42	21	52.9
44	22	59.7
46	23	65.4
48	24	62.8
50	25	58.2

由表 2 可知,随着混酸加入量的增加, TNB 的收率呈先上升后下降趋势。混酸量太低时,酸油比也低,随着反应进行生成的水会使得酸油比下降更为明显,从而导致生成的 NO₂⁺ 量减少,硝化能力弱,收率较低;混酸含量达到原料的 23 倍时, TNB 收率达最大;混酸量继续增加后,虽然硝化能力会增加,但反应的副产物也会增加, TNB 收率会下降。因此,适宜的混酸加入量为 46 g,此时, $m(\text{混酸}) : m(\text{DNB}) = 23$ 。

3.1.3 加料方式对 TNB 收率的影响

DNB 加入量为 2 g, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$,混酸总加入量为 46 g,反应温度为 150 °C,反应时间为 48 h,考察了加料方式(第一种加料方式是一次性投入所有的酸,第二种加料方式是先加三分之二的酸,24 h 后再补加剩下的三分之一酸)对 TNB 收率的影响,结果发现,一次性加料和分批加料的收率分别为 65.4% 和 68.9%,分批加料的收率略高于一次性加料,这可能是因为分批加料可减少硝化剂在高温条件下的损失,且能在一定程度上防止酸量过大造成的氧化和多硝化副反应。因此,适宜的加料方式为分批加料:先加三分之二量的酸,反应 24 h 后再补加剩下的三分之一的量。

3.1.4 “分步法”和“一锅法”合成的对比

Senchyk 等^[11]采用常温下进行 Henry 反应合成 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷,但反应时间较长需 24 h。本研究为了加快反应速率将反应温度从常温提升至 40 °C,这样可加快甲醛的释放速度,从而将反应时间缩短至 12 h。“分步法”合成 1,3,5-三羟

甲基-1,3,5-三硝基环己烷的两步总收率为 61.8%, 此法可分离得到中间产物 1,3,5-三硝基环己烷, 第一步中的杂质不会影响第二步反应的进行, 但由于第一步后处理会损失部分产物, 因此“分步法”总收率较低; “一锅法”合成 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷的总收率为 83.5%, 虽然“一锅法”中还原反应后未除掉的杂质会影响到随后 Henry 的反应进行, 但相比之下, “分步法”在提纯过程中损失的产品更多, 所以“一锅法”的反应总收率更高, 且此法无需将还原产物分离, 操作简单, 工作量少。综上, 采用“一锅法”合成 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷的工艺较优。

TNB 的还原产物 1,3,5-三硝基环己烷会出现顺式和反式两种结构, 因此进行 Henry 反应后得到的是顺式和反式 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷的混合物。由于 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷接下来要与氨水进行缩合反应形成氮杂金刚烷环, 而只有顺式结构的 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷与氨水反应才能得到目标化合物; 并且该反应是在碱性条件下进行的, 1,3,5-三硝基环己烷与甲醛的 Henry 反应为可逆反应, 碱性条件下会促进逆反应的进行。以上两点也是最后一步缩合反应收率较低的可能原因。

3.1.5 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷纯化方式

3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷提纯方式有三种: 升华、重结晶、柱层析。Senchyk 等^[11]采用的先过滤烘干后用大量热氯仿萃取, 再通过三氧化二铝短柱快速层析, 加活性炭煮沸, 过滤后减压蒸馏除去大部分溶剂, 大量晶体析出后再用丙酮重结晶。通过实验发现重结晶操作方便, 损失较低。因此本研究简化了后处理, 反应结束后过滤烘干直接用丙酮萃取, 活性炭除色后减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷重结晶得到产物。

3.1.6 酸、碱对 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷收率的影响

1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷与氨水缩合合成 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷, 这类反应文献报道^[15]可用酸或碱进行催化。由于本反应需要在水中进行的, 所以本研究中分别尝试了水溶性的质子酸(甲酸)、Lewis 酸(氯化锌)、无机碱(碳酸钾)和有机碱(DBU, 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯), 结果见表 3。

从表 3 中可以看出, 添加的酸和碱不但没提高收率, 反而降低了。其中酸对反应收率影响较小, 而碱会明显降低反应收率, 尤其是强的有机碱 DBU, 产率只有 20.6%。这可能是由于酸和碱的加入改变了体系的 pH 值, 过酸和过碱都不利于该反应的进行。

表 3 酸、碱对 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷收率的影响

Table 3 Effect of acid and base on the yield of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane

catalyst	—	HCOOH	ZnCl ₂	K ₂ CO ₃	DBU
yield/%	36.5	32.5	32.7	28.8	20.6

3.2 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的热稳定性

采用 DSC-TG 同步热分析仪, 在氮气流量 30 mL · min⁻¹, 升温速率 10 °C · min⁻¹ 条件下得到 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷热分析曲线如图 1 所示。

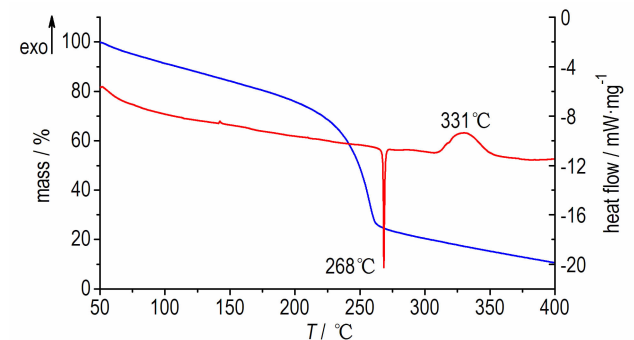


图 1 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane

从图 1 中可见, 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷在 225 °C 前没有明显的分解。当温度达到 250 °C 左右时开始进入快速分解的阶段, 刚开始还需要加热以维持分解, 最大吸热峰为 268 °C; 在 331 °C 时有明显的放热峰, 表明 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷在该温度下发生了剧烈的分解放热反应。因此, 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的主要分解阶段在 250~340 °C 之间, 失重率为 94%。以上结果表明, 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的热分解温度高于 TNT(200 °C)、RDX(220 °C) 等常规含能材料^[16], 耐热性能良好。

4 结论

(1) 以间二硝基苯为原料, 经硝化、还原、Henry 反应、缩合合成了 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷, 总收率 21.5%, 并利用 IR、NMR 对其进行了表征。

(2) 以硝硫混酸为硝化剂, 优化了硝化反应的工艺条件, 确定了适宜的反应条件: $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$, $m(\text{混酸}) : m(\text{DNB}) = 23$, 加料方式为先加三分之二的混酸, 24 h 后再补加三分之一, 硝化反应收率为 70.7%。改进了 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷与氨水反应的反应工艺和后处理方法, 反应时间缩短至 3 天, 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的收率

为 36.5%。

(3) 通过“分步法”和“一锅法”两种方法合成了 1,3,5-三羟甲基-1,3,5-三硝基环己烷 其中,“分步法”分离得到中间化合物 1,3,5-三硝基环己烷,并通过提高反应温度将 Henry 反应的时间缩短至 12 h,“分步法”的总收率为 61.8%，“一锅法”的总收率为 83.5%。

(4) 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷在 225 °C 前没有明显的分解,热分解峰温为 331 °C,热稳定性良好。

参考文献:

- [1] 刘卅, 郭建维. 金刚烷的结构、溶解性及热力学性质[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 485-490.
LIU Sa, GUO Jian-wei. Structure analysis, solubility and thermodynamics properties of adamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 485-490.
- [2] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱和热力学性质的理论研究[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 40-44.
XU Xiao-juan, XIAO He-min, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40-44.
- [3] 王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 等. 多硝基金刚烷生成热和稳定性的理论研究[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 1939-1943.
WANG Fei, XU Xiao-juan, XIAO He-ming, et al. Theoretical studies on heat of formation and stability for polynitroadamantanes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(12): 1939-1943.
- [4] Skare D, Suceška M. Polynitroadamantanes-new caged high-energetic molecules[J]. *Kemija u industriji*, 1995, 44(12): 511-518.
- [5] 杜耀, 王艳红, 李雅津, 等. 多硝基金刚烷的合成及其理论研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(2): 57-63.
DU Yao, WANG Yan-hong, LI Ya-jin, et al. Progress in synthesis and theory research of polynitroadamantanes[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(2): 57-63.
- [6] 冯增国. 多面体含能材料的爆速和爆压预估[J]. 含能材料, 1993, 1(2): 42-48.
Feng Zeng-guo. Predicting detonation velocity and pressure of polyhedron energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(2): 42-48.
- [7] 阮宏伟, 凌亦飞, 罗军, 等. 2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的合成与表征[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 544-549.
RUAN Hong-wei, LING Yi-fei, LUO Jun, et al. Synthesis and characterization of 2-nitro-2-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 544-549.
- [8] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11793-11812.
- [9] Theodor S, Dieter B, Hugo K. Synthesis of trinitroazaadamantane derivatives[J]. *Chemische Berichte*, 1971, 104(3): 950-953.
- [10] Kuznetsov A I, Beer A M. Synthesis of 1-azaadamantane and some its derivatives[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1991, 8: 1083-1085.
- [11] Senchuk G A, Lysenko A B, Boldog I, et al. 1,2,4-Triazole functionalized adamantanes: a new library of polydentate tectons for designing structures of coordination polymers[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 8675-8689.
- [12] 张晨晨. 含能多氮化合物结构与性质的理论研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
ZHANG Chen-chen. Study on the structure and properties of energetic high-nitrogen compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [13] 徐利峰. 作为抗肿瘤剂的金刚烷或类金刚烷化合物: CN2012145981[P], 2012.
- [14] Theodore A, Lida Q. Synthesis of 1,2,2-trinitroadamantane[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60: 1895-1896.
- [15] Stern A G, Diamond C J. Synthesis of 2,6,9-tri-substituted-4,8-dinitro-2,6,9-triazabicyclo[3,3,1]nona-3,7-diene intermediates toward the preparation of polyaza-adamantanes: US, 8853220[P], 2014.
- [16] 刘子如, 刘艳, 赵凤起. RDX 和 HMX 的热分解 I. 热分析特征量[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63-66.
LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi. Thermal decomposition of RDX and HMX part I: characteristic values of thermal analysis[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 63-66.

Synthesis Process of 3,5,7-Trinitro-1-azaadamantane

HOU Tian-jiao, SUN Lu, LUO Jun

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

Abstract: 3,5,7-Trinitro-1-azaadamantane was synthesized from 1,3-dinitrobenzene via nitration, reduction, Henry reaction and condensation, the overall yield was 21.5%. The structures of intermediates and target compound were characterized by IR, NMR and melting point apparatus. The effects of molar ratio of HNO_3 to H_2SO_4 , mixed acid dosages and charging ways on the nitration reaction were investigated. Intermediate product 1,3,5-trihydroxymethyl-1,3,5-trinitrocyclohexane was synthesized by “stepwise” and “one-pot” process and the reaction time of Henry reaction was shortened by increasing the reaction temperature. The effects of acids and bases on condensation of 1,3,5-trihydroxymethyl-1,3,5-trinitrocyclohexane with ammonia were studied, the reaction conditions and workup procedures were modified. The thermal stability of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane was studied by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the optimum process conditions of nitration are determined as: $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.5$, $m(\text{mixed acid}) : m(1,3\text{-dinitrobenzene}) = 23$ and the charging way is adding 2/3 mixed acid first followed by the other 1/3 after 24 h, with the yield of 70.7%. The time of Henry reaction is shortened by 12 h by increasing the reaction temperature, and the yields of “stepwise” and “one-pot” are 61.8% and 83.5%, respectively. The reaction time of improved condensation is shortened to 3 days, and the simplified workup procedures are filtration, decoloration and recrystallization successively, and both acids and bases reduce the yield of condensation. The decomposition of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane starts from about 225 °C and the exothermic peak temperature is 331 °C, which demonstrates that the target compound possesses good thermal stability.

Key words: azaadamantane; cage compound; synthesis process; thermal stability

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.006