

文章编号: 1006-9941(2002)02-0069-03

应用 MDL 化学反应数据库设计 含能材料合成路线研究

李海波, 聂福德, 黄 明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 对 MDL 化学反应数据库软件及计算机辅助设计在含能材料合成路线设计中的应用进行了阐述。基于美国 SGI 图形工作站, 应用 ISIS 操作平台软件和 MDL 化学反应数据库软件辅助设计了黑索今(RDX)和一种虚拟含能材料的合成路线, 验证了将 MDL 化学反应数据库软件及辅助设计技术应用于含能材料合成路线设计的可行性和有效性。

关键词: 计算机辅助设计; 合成路线; 计算机化学; 含能材料; 虚拟合成; MDL 化学反应数据库

中图分类号: O62; TP391.72

文献标识码: A

1 引 言

新型含能材料的研制开发周期相当长, 其间不仅要耗费大量的人力物力, 而且能得到实际应用的含能材料很少。计算机辅助设计合成技术是以逻辑的方法而不是单凭经验和直觉来寻找新化合物的合成路线。计算机辅助设计合成路线包括虚拟化合物合成路线设计、已知化合物新合成路线设计和已知化合物合成条件优化等三方面的研究内容。

随着计算机软硬件技术的不断发展, 以及量子化学、分子动力学、化学反应和爆轰理论的日臻完善, 含能材料计算机化学已逐渐成为现代含能材料科学发展的一个重要研究方向。

2 计算机辅助设计含能材料合成路线原理和技术途径

MDL 化学反应数据库是一种较全面的计算机辅助设计合成路线应用软件, 具有分子查寻、反应结构查寻、化学反应查寻以及构建用户自己的化学反应数据库等功能。应用 MDL 化学反应数据库软件辅助设计含能材料合成路线的原理和技术途径如下。

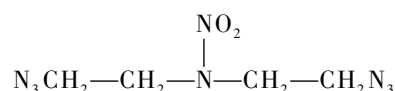
应用 MDL 化学反应数据库软件, 根据合成工作者

给定的反应物和产物的分子结构式(限定结构相似度等条件), 并利用限定条件(试剂、反应条件、作者或出版年代等)对查寻结果进行再次分类, 在 MDL 中查寻出更具代表性的反应, 使结果分析更灵活有效, 为新型含能材料的合成路线设计提供可行性和反应条件参考。也可指定反应物分子结构式中要发生反应的官能团, 在 MDL 中查寻与此官能团相对应的所有能发生的反应, 并利用限定条件优选出有参考价值的相似反应, 最后结合合成工作者的理论知识设计出新的合成路线。

3 虚拟含能材料合成路线设计

3.1 利用 MDL 化学反应数据库查寻虚拟含能材料合成相似反应

为了初步验证 MDL 化学反应数据库软件辅助设计新型含能材料合成路线的可行性和有效性, 我们设计了一种结构较为简单的虚拟含能材料, 其分子结构式如下:



为此, 我们选取双(2-羟基)乙基胺为起始反应物质:



并初步设计了以下两条合成路线:

(1) 先硝化仲胺基和羟基, 最后再叠氮化。

收稿日期: 2002-01-31; 修回日期: 2002-03-15

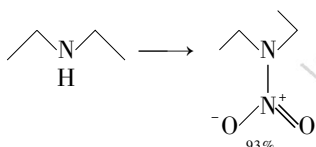
作者简介: 李海波(1974-), 男, 硕士(研实), 目前从事含能材料合成研究。

(2) 先在两个羟基位叠氮化, 最后再硝化仲胺基。

上述合成路线(2)生成的有机叠氮化合物中间体双(2-叠氮基乙基胺)与路线(1)生成的 N-硝基-N, N-双(2-硝酸酯基)乙基胺中间体相比, 化学性质不稳定, 硝化过程中更容易发生危险, 因此, 我们选取路线(1)。我们通过 MDL 化学反应数据库查寻了以下两类反应。

A. 仲胺基硝化反应:

反应 a^[1]:

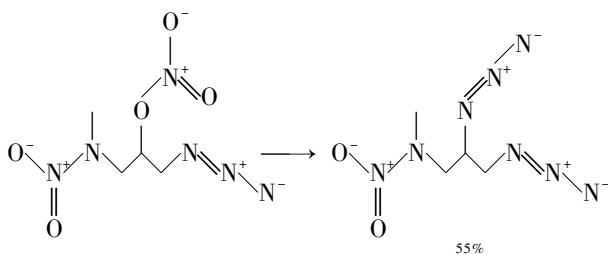


试剂: EXCESS (NO₂)₂、CH₂Cl₂

反应温度: -80 °C

B. 硝酸酯基叠氮化反应:

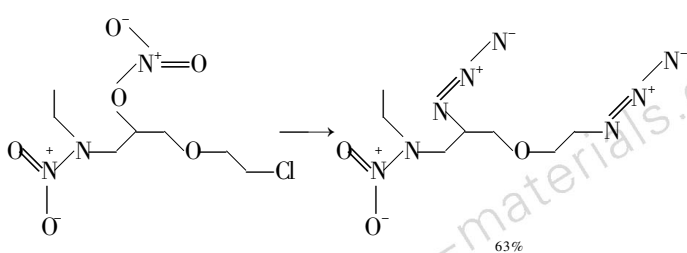
反应 b^[2]:



试剂: NaN₃、CaCl₂、DMF

反应温度: 80 ~ 85 °C

反应 c^[3]:



试剂: NaN₃、DMF

反应温度: 85 ~ 90 °C

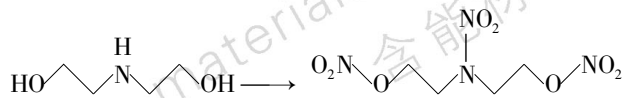
3.2 查寻结果分析以及合成路线设计

上述三个反应, 反应 a 中反应物二乙胺的结构与虚拟含能材料合成路线中选取的起始物质双(2-羟基)乙基胺的结构类似, 反应 a 为典型的仲胺基硝化反应, 反应产率较高。反应 b 和 c 中反应物的硝酸酯基很容易被叠氮基所取代, 但 N—NO₂ 很稳定, 硝基没有被叠氮基所取代, 与我们设计的合成路线要求相符, 即生成的 N-硝基-N, N-双(2-硝酸酯基)乙基胺中间体在进行叠氮反应时, 硝基能被有效保护, 保证叠氮基选择取代

硝酸酯基。

根据上述查寻结果, 我们设计合成路线为:

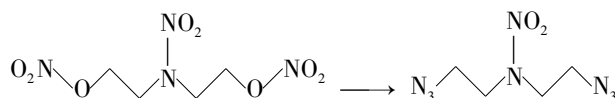
第一步:



试剂: EXCESS (NO₂)₂、CH₂Cl₂

反应温度: -80 °C

第二步:



试剂: NaN₃、CaCl₂、DMF

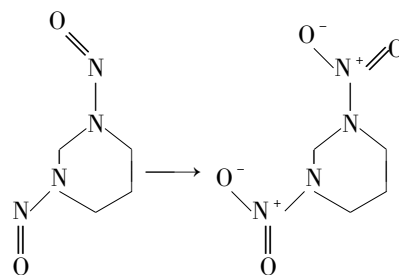
反应温度: 80 ~ 85 °C

4 黑索今(RDX)合成路线设计

4.1 利用 MDL 化学反应数据库查寻 RDX 合成(相似)反应

通过反复限定查寻条件, 我们从 MDL 化学反应数据库优选了下面两种合成 RDX 的相似反应:

反应 a^[4]:

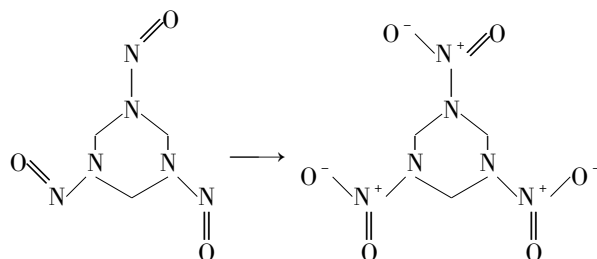


试剂: 100% HNO₃

反应温度: -35 °C

反应时间: 1.0 h

反应 b^[5]:



试剂: H₂O₂ (in HNO₃)、HNO₃、(CA 93%)

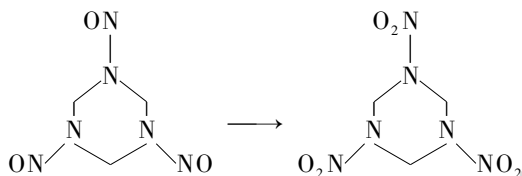
反应温度: -40 ~ -30 °C

反应时间: 0.6 h

4.2 查寻结果分析以及合成路线设计

上述两个反应, 反应物均为含有 N—NO 的氮六杂

环化合物,都是将 N—NO 进一步氧化成 N—NO₂,反应时间较短,反应温度都较低。反应都以不同浓度的硝酸为氧化剂,其中反应 b 主要产物为 RDX(74%),具有试剂较为易得和反应时间更短的优点。因此,选择反应 b 为黑索今(RDX)的合成路线:



试剂: H₂O₂(in HNO₃)、HNO₃、(CA 93%)

反应温度: -40 ~ 30 °C

反应时间: 0.6 h

5 结 论

应用 MDL 化学反应数据库软件辅助设计了黑索今(RDX)和一种虚拟含能材料的合成路线。验证了 MDL 化学反应数据库软件在辅助设计含能材料合成

路线方面的可行性和有效性。

参考文献:

- [1] White E H, Feldman W R. An alternate method for the synthesis of secondary nitramines [J]. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79: 5832.
- [2] Vinogradov D B, Bulatov P. Synthesis of N-(3-azido-2-nitroxypropyl)-, N-(2,3-diazidopropyl)-, and N-(2-azido-3-methoxypropyl)-N-alkylnitramines [J]. Russ. Chem. Bull., 1999, 48 (1): 205 - 206.
- [3] Vinogradov D B, Bulatov P. Synthesis of N-3-chloroalkoxy-2-nitroxypropyl-N-alkylnitramines and their subsequent azidation [J]. V. Izv Akad. Nauk, Ser. Khim., 1998, (4): 673 - 676.
- [4] Willer R L, Atkins R L. Synthesis of cyclic 1,3-dinitramines [J]. J. Org. Chem., 1984, 49: 5147
- [5] Brockman F J, Downing, D C, Wright G F. Synthesis of cyclic 1,3-trinitramines [J]. Can. J. Res., 1949, 27: 469.

Study on Designing Synthetical Routes of Energetic Materials Applying MDL Chemical Reaction Database

LI Hai-bo, NIE Fu-de, HUANG Ming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The basic principle and technology approach that applying MDL chemical reaction database software and computer aided design system in the synthetical routes of energetic materials are expounded. Based on the SGI graphic station, applying the ISIS operation platform software and MDL chemical reaction database software, we designed the synthetical routes of RDX and a kind of dummy energetic material. It is proved that the MDL chemical reaction database software is viable and effective in designing the synthetical routes of energetic materials.

Key words: computer aided design; synthetical route; computer chemistry; energetic material; dummy synthesis; MDL chemical reaction database