

文章编号: 1006-9941(2004)01-0034-02

六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化咪咱的合成

鱼志钰¹, 陈保华², 鱼江泳³, 李文杰⁴

- (1. 甘肃省膜科学技术研究院, 甘肃 兰州 730020;
2. 兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
3. 甘肃省委宣传部出版处, 甘肃 兰州 730030;
4. 西安近代化学所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以3,4-二氨基咪咱和1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪为原料,在酸介质催化下缩合反应生成六氮杂三环十四烷并双咪咱二盐酸盐一水化合物,然后硝化反应得到题称化合物——2,4,7,9,11,14-六硝基-2,4,7,9,11,14-六氮杂三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷-5,6,12,13-并双氧化咪咱(HHTTD),并分别通过元素分析、红外光谱、质谱对其结构进行了鉴定,预估其爆速可高达9.5 km/s以上。

关键词: 有机化学; 高能炸药; 合成; 咪咱; 氧化咪咱

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

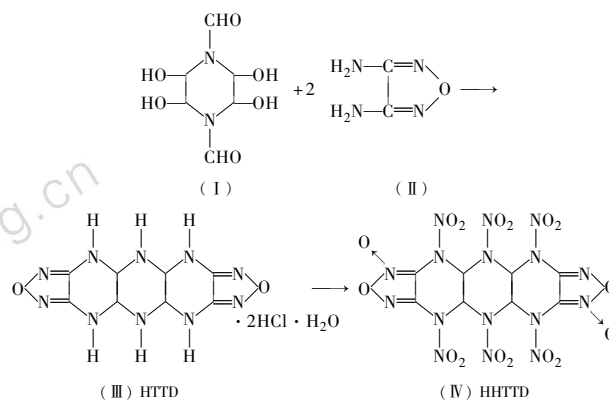
关于咪咱化合物的研究,作者早在1970年就设计并首先合成了甘咪咱及相应硝化产物^[1],当测定甘咪咱密度为1.77 g/cm³时,轰动了当时国内炸药界同仁,在全国先后掀起合成咪咱高潮。接着,作者又设计并率先合成题称HHTTD新型高能炸药。该题称化合物(IV)及母体环(III),至今未见文献报导。

高能炸药合成中,氮稠杂环硝胺是一类很重要的化合物,其中脲环硝胺炸药国内外已开展了大量的工作,已合成出具有代表性系列化合物有四硝基甘脲,六硝基六氮杂三环十二烷二酮^[2,3],通过研究发现用羰基代替环胺中次甲基,可明显提高单质炸药结晶密度,进而提高炸药爆速。而对咪咱环硝胺特别是氧化咪咱脂环硝胺的研究,国内外均有报导,同时还提出一个新观点,用氧化咪咱环代替硝基,可以使含能材料的密度和能量提高。由于咪咱二氮成环性能良好,所以我们在实验室进一步开展咪咱和氧化咪咱脂环硝胺的合成工作。

2 HHTTD的合成

在酸催化下,把1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌

嗪(I)和3,4-二氨基咪咱(II)进行缩合反应,生成六氮杂三环十四烷并双咪咱二盐酸盐一水化合物(III),然后进行硝化反应,即得预期的题称化合物HHTTD(IV),合成路线如下:



2.1 HHTD(III)的合成

在50 ml三口瓶中加入1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪(I)1.0 g(0.01 mol)和2.0 g(0.02 mol)3,4-二氨基咪咱(II)和40 ml 37% HCl在室温下搅拌反应6 h后放置一段时间,过滤,用冷的浓盐酸洗,抽干,再用丙酮洗,抽干。真空干燥得浅蓝色固体2.5 g,得率68%,熔点125 °C(de)。能溶于DMF,DMSO,不溶于醇、醚、酮、酯等。元素分析(%) C₈H₁₄N₁₀O₃Cl₂,实测值(计算值):C 26.33(26.09),H 3.76(3.80),N 37.93(38.04),Cl 18.82(19.02);IR(KBr, cm⁻¹):

收稿日期: 2003-08-12; 修回日期: 2003-10-13

作者简介: 鱼志钰(1939-),男,副研究员,从事高能炸药合成20余年。

1 600($\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \end{array}$), 2 980(C—H), 3 120 ~ 3 360(N—H · HCl · H₂O); 质谱实测给出分子峰 368(计算值 368)。

2.2 HHTTD(IV)的合成

将 20 ml 100% HNO₃ 加入 50 ml 三口瓶中(冰盐浴), 在搅拌下慢慢加入 1.0 g 母体环(III), 在 -15 ~ 0 °C 恒温反应 20 min 后滴加 97% 醋酐 12 ml, 反应一段时间后析出白色固体, 在此温度下恒温反应 6 h 后过滤抽干, 用氯仿、蒸馏水分别洗之抽干, 再用石油醚纯化抽干, 得 0.2 g 产品(IV), 得率 11%, 溶于酯、醚、酮, 不溶于水。熔点 165 °C, 元素分析(%), C₈H₄N₁₆O₁₆, 实测值(计算值): C 16.20(16.55), H 0.80(0.68), N 38.14(38.62); IR(KBr cm⁻¹): 1 580 1 270(—NO₂), 1 718 1 610 1 485(—ONO—), 3 998(C—H), 分子量按 C₈H₄N₁₆O₁₆ 计算值 580, 质谱实测给出(M+1)581, 差热分析: 放热峰 181.97 °C。

3 结果与讨论

当对化合物(I)成环反应考察后, 我们认为该成环反应的途径, 可能是在强酸介质中, 通过氢质子催化, 首先是哌嗪(I)上的甲酰基解离, 同时失去水, 形成碳-碳双键, 而双键很快与呔咱环(或脲)上的氮发生加成反应, 进而形成相应的缩合产物(III)或脲环^[2]。但化合物(I)可分解成 1,2-二羟基-1,2-二氨基乙烷二盐酸盐, 它是(III)的主要杂质之一, 因此研究哌嗪(I)的稳定性, 控制反应条件是提高环化产品(III)的主要途径。

在硝化反应时, 如果硝化剂强度或条件有变化容易生成副产物——五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呔咱; 从研究硝化产物得知, 这些硝化产品均与含氧分子(H₂O、HNO₃、二氧六环等)生成分子缔(络)合物^[1], 这直接影响主产品(IV)的得率, 因此严格控制反应条件、消除硝化产物中的含氧分子缔合物, 是提高主产品(IV)得率的关键。

化产品(IV)的结构中在呔咱基团上有 N→O 基, 这是在环化产品(III)硝化时, 在得到相应的硝化产物的同时获得 N→O 基, 发现用本方法比其它方法^[4,5]合成 N→O 呔咱的方法简单, 既减少一步反应, 还节省原料。这对氮稠杂环硝胺高能单质炸药的合成具有一定的独创性及其现实意义。

近年来有文献报导, 一个氧化呔咱基代替一个硝基会使密度提高 0.06 ~ 0.08 g/cm³, 爆速增加 300 m/s 左右^[4], 现将标题化合物(IV)与目前国内外爆速最高的炸药六硝基六氮杂三环十二烷二酮(HHTDD)^[2]相比较, 两者基本骨架中均有六个硝基, 但标题化合物(IV)比 HHTDD 多出两个氧化呔咱基团, 如果上述文献中的推算合理, 那么标题化合物(IV)的爆轰性能特别是爆速至少应与 HHTDD 相当甚至可能更高。但这种推测还有待于进一步用实验数据来证实。

另外, 在研究以上系列硝化产物时发现每种硝化产物均有 α, β, γ 三种晶型, 其中标题化合物(IV)的 β 晶型是结晶体, 预估结晶密度大, 相应爆速会更高。

综合上述, 到目前为止, 文献报导中标题化合物是结构最理想中的一类新型高能单质炸药。具有三个优势: 其一具有最多的氮稠杂环(五个); 其二具有最多的硝基数(相当于八个); 其三其预计爆速最高(高于 9.5 km/s)。

致谢: 本项工作先后得到老前辈张明南研究员, 于永忠教授等的热情指导和大力支持, 在此深表感谢!

参考文献:

- [1] 鱼志钰. 关于 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化蔡-2,3,6,7-并双呔咱及含氧分子络合物的研究[A]. 甘肃省化学学会年会论文汇编[C], 1988.
- [2] 鲁鸣久. 一种新颖的高能炸药: 六硝基六氮杂三环十二烷二酮[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 23-24.
LU Ming-jiu. A novel high explosive: Hexanitrohexaazatricyclododecanedione[J]. HUOZHAYAOXUEBAO, 2000, 23(1): 23-24.
- [3] Murugappa Vedachalam, Vayalakkavoor T. Ramakrishnan, Joseph H. Boyer, et al. Facile synthesis and nitration of cis-syn-cis-2, 6-dioxodecahydro-1H, 5H-diimidazo [4, 5-b; 4', 5'-e] pyrazine [J]. J. Org. Chem., 1991, 56: 3413.
- [4] 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. 2-苦氨基-6-(2,4-二硝基苯并氧化呔咱基)-氨基-3,5-二硝基吡啶的合成[J]. 应用化学, 1993, 10(3): 94-96.
- [5] Churakov A M. The first synthesis of 1,2,3,4-tetrazine-1,3-di-N-Oxides[J]. Mendeleev Commun, 1991, 1(3): 101.

(下转 42 页)

4 讨论

研究发现,在 211.7 ~ 317.5 μm 的粒径范围内,RDX 粒径越小,其压力指数越大,压力输出时间越短。对于燃气发生器等快速作用的装置,可以采用粒径较小的炸药装药。另外,粒径影响其燃烧过程:对大于一定粒径(> 120 目)的 RDX,在燃烧初期,小粒径 RDX 比表面较大,吸热较多,压力较低;在两相燃烧过程中,小粒径 RDX 燃烧相对表面积变化较大,压力变化率曲线较陡;对小于一定粒径(≤ 120 目)的 RDX,其燃烧过程中吸热融化效应的影响较小,因而其压力变化从一开始便比较陡峭。对于需要抑制压力波的装药,可以采用粒径较大的装药。

参考文献:

- [1] 黄人骏,宋洪昌. 火药设计基础[M],北京:北京理工大学出版社,1997.
- [2] 刘继华. 火药物理化学性能[M],北京:北京理工大学出版社,1997.
- [3] 涂永珍,王朝珍,徐浩星. 硝胺推进剂燃烧性能的实验研究[J]. 含能材料,1996,4(1): 18-22.
TU Yong-zhen, WANG Chao-zhen, XU Hao-xing. Experimental investigation of nitramine propellant combustion behavior[J]. *Hanneng Cailiao*, 1996, 4(1): 18-22.
- [4] 张江居. 硝胺发射药燃速曲线研究[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 97-100.
ZHANG Jiang-ju. Study on burn rate curves of some nitramine propellants[J]. *Hanneng Cailiao*, 1996, 4(3): 97-100.

Study on the Combustion Characteristics of RDX with Different Particle Sizes

ZHU Ming-shui, LONG Xin-ping, JIANG Xiao-hua

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

Abstract: The $p \sim t$ curves of 100 meshes and 80 meshes RDX are measured with the closed bomb test. The results show that reducing the particle size may enhance the pressure exponent. Furthermore, the two phase combustion process of RDX is analyzed, it can be seen that the particle size has an effect on the $dp/dt \sim t$ relations of combustion.

Key words: explosion mechanics; particle size; combustion characteristics; RDX; closed bomb vessel

(上接 35 页)

Synthesis of Hexanitrohexaazatricyclo-tetradecanedifuroxan

YU Zhi-yu¹, CHEN Bao-hua², YU Jiang-yong³, LI Wen-jie⁴

(1. *The Academy of Membrane Science and Technology, Lanzhou 730020, China;*

2. *National Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou university, Lanzhou 730020, China;*

3. *Propoganda Department Of CPC. Gansu Province Comitee, Lanzhou 730020, China;*

4. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)*

Abstract: 2,4,7,9,11,14-hexanitro-2,4,7,9,11,14-hexaaza-tricyclo [8.4.0.0^{3,8}] tetradecane-5,6,12,13-difuroxan (HHTTD) was synthesized from nitration of HTTD (III) that was the acid-promoted condensation product of 3,4-diaminofurazan and diformyltetrahydroxypiperazine. Their structures were characterized by elemental analysis, IR and MS spectra. The detonation velocity of HHTTD maybe up to 9.5 km/s.

Key words: organic chemistry; high energy explosive; synthesis; furazan; furoxan