

文章编号: 1006-9941(2004)05-0291-03

# 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征

方涛, 孙成辉, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 简便易行地合成了 CL-20 的中间体四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(TADN), 收率达 90%。TADN 属于单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群, 晶体学参数为:  $a = 1.122\ 31(8)\ \text{nm}$ ,  $b = 1.410\ 83(10)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.123\ 31(8)\ \text{nm}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1.739\ 5(2)\ \text{nm}^3$ ,  $d_c = 1.628\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\beta = 102.039(2)^\circ$ 。

**关键词:** 有机化学; 四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(TADN); 合成; 表征; X-射线衍射  
**中图分类号:** O76; TQ560.72 **文献标识码:** A

## 1 引言

四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷是制备 CL-20 的重要中间体, 它的合成和结构鉴定对了解反应历程及杂环笼型结构性性质具有重要意义。文献报道制备 TADN 有两种方法: 其一是用  $\text{NaNO}_2$  在乙酸介质中对四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)进行亚硝化,  $30\ ^\circ\text{C}$  保温 4 h, 产物用氯仿提取; 然后再用 100% 的硝酸对亚硝基产物进行氧化 5 h; 减压蒸出硝酸后, 可以得到 TADN, 粗品收率 90%<sup>[1]</sup>。另一种方法是用  $\text{N}_2\text{O}_5$  和硝酸为硝化剂,  $60\ ^\circ\text{C}$  下反应 8 h, 产物用氯仿提取, 减压除去溶剂后可得产物, 粗品收率 40%<sup>[2]</sup>。这两种制备方法或是过程繁琐, 或是收率比较低, 不切实用。作者选用硝酸和乙酸酐作为硝化剂, 简便易行高产率制备了 TADN, 而没有得到酰基硝解产物。这说明由于酰基的吸电子作用使得仲胺碱性适当降低, 易于首先实现硝化作用, 而没有发生酰基的硝解, 这与使用硝磺混酸或单用硝酸制备 CL-20 先硝化后硝解的反应历程是相同的<sup>[3]</sup>。

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

Shimadzu IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片); ARX 400 型核磁共振仪; Carlo erba 1102 型元素分析仪; Rigaku RAXIS RAPID IP 衍射仪; TAIW 为自制; 其它试剂均为市售化学纯。

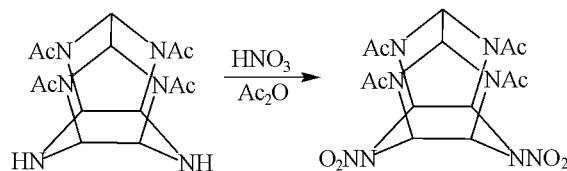
收稿日期: 2004-03-18; 修回日期: 2004-05-17

基金项目: 国防科工委国防预研基金(120604)

作者简介: 方涛(1979-), 男, 在读博士研究生, 从事高能量密度化合物的合成研究。e-mail: fangtao2001@bit.edu.cn

### 2.2 TADN 的合成

将 10 ml 98% 的硝酸缓慢滴加至冷却的 10 ml 乙酸酐中,  $15\ ^\circ\text{C}$  下搅拌硝化液, 逐份加入 5 g (14.87 mmol) TAIW, 待其完全溶解后, 升温至  $30\ ^\circ\text{C}$  反应 30 min, 冷却至  $10\ ^\circ\text{C}$ , 将反应液在搅拌下倒入 200 ml 冰水中, 静置 24 h 后过滤, 真空干燥, 得到产物 TADN 5.71 g, 收率为 90%。



元素分析 (%):  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8$  计算值: C 39.44, H 4.25, N 26.28; 实测值: C 39.60, H 3.95, N 25.98。IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1 570, 1 290 ( $\text{NO}_2$ )。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO,  $50\ ^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  2.11 (s, 4 Ac),  $\delta$  6.75 (s, 2 H),  $\delta$  7.40 (s, 4 H)。

### 2.2 单晶试样制备

将 TADN 溶于热乙酸中, 慢慢冷却至室温得到透明单晶。

### 2.3 单晶结构分析

取 TADN 单晶, 在 Rigaku RAXIS RAPID IP 衍射仪上, 使用石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ ) 射线源, 以  $\omega = 2\theta$  扫描方式收集衍射数据。在  $4.66^\circ < 2\theta < 54.96^\circ$  范围内, 收集独立衍射 3 960 个, 其中观测衍射 2 992 个。

所收集的数据经校正后以直接法解析出结构, 全部非氢原子坐标及热参数以全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子  $R = 0.046\ 4$ ,  $R_w = 0.119\ 3$ 。

## 2.4 结果与讨论

该晶体的化学式为  $C_{14}H_{18}N_8O_8$ ,  $M = 426.36$ , 属于单斜晶系, 空间群为  $P2_1/n$ ,  $a = 1.122\ 31(8)$  nm,  $b = 1.410\ 83(10)$  nm,  $c = 1.123\ 31(8)$  nm,  $Z = 4$ ,  $V = 1.739\ 5(2)$  nm<sup>3</sup>,  $d_c = 1.628$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\beta = 102.039(2)^\circ$ 。TADN 的分子立体构型和晶胞内分子堆积见图 1 和图 2 所示。键长、键角及非氢原子坐标和各向同性热参数分别示于表 1~3。

TADN 分子中每个七元环上的两个乙酰基是顺式的, 并且相互平行, 乙酰基上的羰基氧原子由于偶极作用而呈重叠构象。由于紧凑的结构和高度的对称性, TADN 的单晶具有很高的结晶密度。分子中 C—N, C—H 及 N—O 键均可认为处于正常范围, 只是 C(5)—C(6) 桥键的键长是 0.158 6 nm, 比普通 C—C 键长 0.154 nm 稍长, 但比 CL-20 分子中相应键长 0.159 0 nm 又稍短<sup>[4]</sup>。这由于 TADN 两个五元环上的酰基吸电子作用比 CL-20 两个五元环上的硝基吸电子作用来得弱, 故对桥键键长影响也稍小些。

## 3 结论

在硝酸与乙酸酐组成的硝化体系中, 对 TAIW 进行硝化, 制得 TADN, 收率达到 90%, 与文献[1]、[2]报导的合成方法相比, 过程简单, 易于操作, 反应时间大大缩短且收率明显提高。

利用元素分析, 红外, 核磁共振等检测手段对 TADN 进行了结构表征, 并确定了其晶体结构。这将有助于了解 TAIW 分步硝化制备 CL-20 的反应机理。

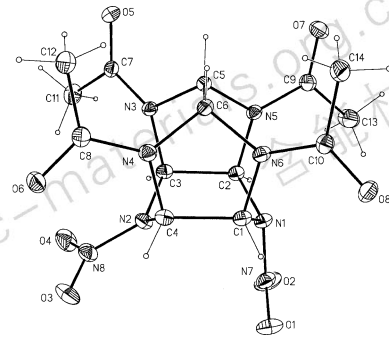


图 1 TADN 分子立体构型图

Fig. 1 Molecular structure of TADN

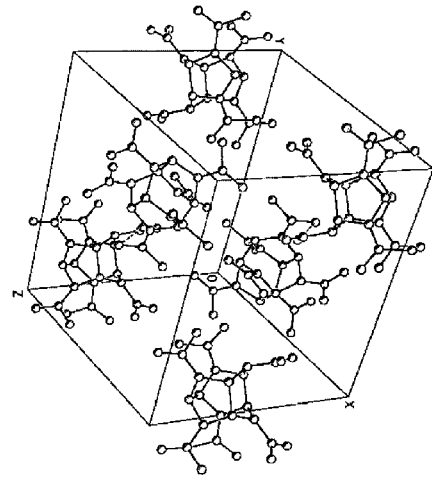


图 2 TADN 分子堆积图

Fig. 2 Packing of molecular of TADN

表 1 键长数据表

Table 1 Bond distances

bond	bond distance/Å	bond	bond distance/Å	bond	bond distance/Å
O(1)—N(7)	1.218(2)	N(2)—N(8)	1.394(2)	N(5)—C(5)	1.453(2)
O(2)—N(7)	1.216(2)	N(2)—C(3)	1.459(2)	N(6)—C(10)	1.366(2)
O(3)—N(8)	1.219(2)	N(2)—C(4)	1.462(2)	N(6)—C(1)	1.442(2)
O(4)—N(8)	1.222(2)	N(3)—C(7)	1.380(2)	N(6)—C(6)	1.451(2)
O(5)—C(7)	1.213(2)	N(3)—C(3)	1.459(2)	C(1)—C(4)	1.563(3)
O(6)—C(8)	1.220(2)	N(3)—C(5)	1.458(2)	C(2)—C(3)	1.575(2)
O(7)—C(9)	1.211(2)	N(4)—C(8)	1.366(2)	C(5)—C(6)	1.586(2)
O(8)—C(10)	1.220(2)	N(4)—C(4)	1.453(2)	C(7)—C(11)	1.479(3)
N(1)—N(7)	1.396(2)	N(4)—C(6)	1.457(2)	C(8)—C(12)	1.493(3)
N(1)—C(1)	1.471(2)	N(5)—C(9)	1.359(2)	C(9)—C(13)	1.503(3)
N(1)—C(2)	1.475(2)	N(5)—C(2)	1.439(2)	C(10)—C(14)	1.500(3)

表 2 键角数据表  
Table 2 Bond angles

bond	bond angle/(°)	bond	bond angle/(°)	bond	bond angle/(°)
N(7)—N(1)—C(1)	114.52(14)	O(2)—N(7)—O(1)	125.71(17)	N(5)—C(5)—N(3)	101.42(14)
N(7)—N(1)—C(2)	115.91(14)	O(2)—N(7)—N(1)	116.62(16)	N(5)—C(5)—C(6)	110.75(14)
C(1)—N(1)—C(2)	115.08(14)	O(1)—N(7)—N(1)	117.52(16)	N(3)—C(5)—C(6)	111.02(14)
N(8)—N(2)—C(3)	119.24(15)	O(3)—N(8)—O(4)	126.14(18)	N(6)—C(6)—N(4)	100.59(13)
N(8)—N(2)—C(4)	117.96(15)	O(3)—N(8)—N(2)	116.42(17)	N(6)—C(6)—C(5)	110.01(14)
C(3)—N(2)—C(4)	116.65(14)	O(4)—N(8)—N(2)	117.31(17)	N(4)—C(6)—C(5)	110.72(14)
C(7)—N(3)—C(3)	126.23(15)	N(6)—C(1)—N(1)	110.90(15)	O(5)—C(7)—N(3)	119.90(17)
C(7)—N(3)—C(5)	119.88(14)	N(6)—C(1)—C(4)	103.49(14)	O(5)—C(7)—C(11)	121.46(17)
C(3)—N(3)—C(5)	107.84(13)	N(1)—C(1)—C(4)	110.68(14)	N(3)—C(7)—C(11)	118.63(17)
C(8)—N(4)—C(4)	121.76(16)	N(5)—C(2)—N(1)	108.27(14)	O(6)—C(8)—N(4)	119.28(18)
C(8)—N(4)—C(6)	128.93(15)	N(5)—C(2)—C(3)	103.15(14)	O(6)—C(8)—C(12)	122.92(18)
C(4)—N(4)—C(6)	108.19(14)	N(1)—C(2)—C(3)	111.63(14)	N(4)—C(8)—C(12)	117.78(17)
C(9)—N(5)—C(2)	127.17(15)	N(3)—C(3)—N(2)	113.08(15)	O(7)—C(9)—N(5)	120.59(18)
C(9)—N(5)—C(5)	123.32(15)	N(3)—C(3)—C(2)	103.88(14)	O(7)—C(9)—C(13)	124.12(19)
C(2)—N(5)—C(5)	109.51(14)	N(2)—C(3)—C(2)	106.14(14)	N(5)—C(9)—C(13)	115.26(18)
C(10)—N(6)—C(1)	122.08(15)	N(4)—C(4)—N(2)	113.68(14)	O(8)—C(10)—N(6)	119.75(18)
C(10)—N(6)—C(6)	128.74(15)	N(4)—C(4)—C(1)	103.42(14)	O(8)—C(10)—C(14)	123.18(17)
C(1)—N(6)—C(6)	108.95(14)	N(2)—C(4)—C(1)	107.63(15)	N(6)—C(10)—C(14)	117.07(16)

表 3 非氢原子坐标和各向同性热参数

Table 3 Atomic coordinates(  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters (  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  )

atom	$X \times 10^4$	$Y \times 10^4$	$Z \times 10^4$	$U(\text{eq}) \times 10^5 / \text{nm}^2$	atom	$X \times 10^4$	$Y \times 10^4$	$Z \times 10^4$	$U(\text{eq}) \times 10^5 / \text{nm}^2$
O(1)	9126(2)	-2980(1)	5267(1)	37(1)	N(8)	6968(2)	-783(1)	3511(2)	31(1)
O(2)	8061(2)	-3679(1)	3679(1)	42(1)	C(1)	10073(2)	-1753(1)	3983(2)	21(1)
O(3)	7115(2)	-416(1)	4514(2)	40(1)	C(2)	8777(2)	-2481(1)	2146(2)	20(1)
O(4)	6003(1)	-857(1)	2777(2)	40(1)	C(3)	7901(2)	-1598(1)	1996(2)	20(1)
O(5)	8294(1)	-178(1)	-564(1)	30(1)	C(4)	9191(2)	-884(1)	3847(2)	22(1)
O(6)	8648(1)	1006(1)	3609(1)	30(1)	C(5)	9677(2)	-1206(1)	1294(2)	18(1)
O(7)	11081(2)	-2522(1)	359(2)	41(1)	C(6)	10496(2)	-733(1)	2464(2)	19(1)
O(8)	12431(1)	-2397(1)	4427(1)	30(1)	C(7)	7753(2)	-546(1)	144(2)	21(1)
N(1)	9432(1)	-2602(1)	3419(1)	21(1)	C(8)	9388(2)	718(1)	3038(2)	23(1)
N(2)	7988(1)	-1210(1)	3215(1)	23(1)	C(9)	10356(2)	-2829(1)	924(2)	27(1)
N(3)	8396(1)	-965(1)	1192(1)	19(1)	C(10)	12166(2)	-1790(1)	3643(2)	22(1)
N(4)	9747(1)	-209(1)	3151(1)	21(1)	C(11)	6407(2)	-545(2)	-79(2)	33(1)
N(5)	9650(1)	-2230(1)	1426(1)	19(1)	C(12)	9953(2)	1341(2)	2234(2)	35(1)
N(6)	10998(1)	-1459(1)	3341(1)	20(1)	C(13)	10185(3)	-3865(2)	1153(2)	42(1)
N(7)	8815(2)	-3108(1)	4173(2)	27(1)	C(14)	13064(2)	-1382(2)	2966(2)	31(1)

参考文献:

- [1] Kodama T, Tojo M, Ikeda M. Hexaazaisowurtzitane derivatives and process for producing the same [P]. WO 96/23792.
- [2] Kawabe S, Miya H, Kodama T, et al. Process for the preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitane [P]. U. S. Patent 6297373, 2001. 10.
- [3] 赵信岐, 马鹏常. 硝酸法制备六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 兵工学报, 2002, 23(1): 27-29.
- ZHAO Xin-qi, MA Peng-chang. A novel method for pre-

paring HNIW with concentrated nitric acid [J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(1): 27-29.

- [4] 赵信岐, 施倪承.  $\epsilon$ -六硝基六氮杂异伍兹烷分子和晶体结构 [J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158-2160.
- ZHAO Xin-qi, SHI Ni-cheng. Crystal structure of  $\epsilon$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(23): 2158-2160.

(下转 296 页)

## Thermal Decomposition of Emulsion Explosives

MA Zhi-gang, WANG Jin

(Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** The initial temperature and the maximum peak temperature of the exothermic decomposition reaction of grade two and three coal mine permissible emulsion explosives at different heating rates are tested by differential scanning calorimetry (DSC). The kinetics parameters of the reaction for emulsion explosives are calculated by Kissinger's method. With the help of these parameters, the rate constants of the reaction at 120 °C, 150 °C, 250 °C are obtained, indicating that with increasing the amount of KCl and NaCl in emulsion explosives, the thermal stability of emulsion explosives increases. Some potential danger in the process are analyzed and some problems on safety in the process of emulsion explosives are presented.

**Key words:** physical chemistry; emulsion explosive; decomposition kinetics; process safety

(上接 293 页)

## Synthesis and Characterization of Tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane

FANG Tao, SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane (TADN), an intermediate in the preparation of CL-20, has been synthesized readily *via* the nitration of tetraacetylhexaazaisowurtzitane with HNO<sub>3</sub>/AC<sub>2</sub>O mixture. The TADN's structure was determined by X-ray diffraction technique. Its crystal belongs to monoclinic, system and has space group  $P2_1/n$  with parameters:  $a = 1.12231(8)$  nm,  $b = 1.41083(10)$  nm,  $c = 1.12331(8)$  nm,  $Z = 4$ ,  $V = 1.7395(2)$  nm<sup>3</sup>,  $d_c = 1.628$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\beta = 102.039(2)^\circ$ . The length of C(5)—C(6) bond is 0.1586 nm, a bit longer than that of normal  $sp^3$  C—C bond and shorter than the corresponding bond in CL-20. This is due to the fact that, in comparison with CL-20, the electron withdrawing effects of acetyl groups positioned in the two five-membered rings of TADN are weaker.

**Key words:** organic chemistry; tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane (TADN); synthesis; characterization; X-ray diffraction