

文章编号:1006-9941(2009)01-0001-03

3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环 [5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷的硝解反应研究

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:对3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷(I)的硝解反应进行了详细研究。以硝酸-乙酸酐为硝化剂可选择性硝化I得到:4-硝基氧甲基-2,6,8,12-四乙酰基-10-硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(II)。以硝磺混酸为硝化剂直接在80℃下与I反应得到CL-20,而先低温反应再提高反应温度的两段法则得到4-硝基氧甲基-2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(III)。硝磺混酸硝化II可得到III。II和III是新型的六氮杂异伍兹烷衍生物,用元素分析、FTIR、MS和NMR等手段对其进行了结构表征。

关键词:有机化学;3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷;六氮杂异伍兹烷衍生物;选择性硝化

中图分类号:TJ55;O626

文献标识码:A

1 引言

笼型化合物的合成是高能量密度化合物合成的一个重要方向,自Nielsen^[1]首先合成出CL-20以来,更是得到了各国含能材料研究者的关注。作者所在实验室早在1994年开发成功的四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)是目前国内外制备高能量密度化合物CL-20最佳硝化前体,该工艺已为国内工厂放大试制所采用,所得CL-20产品质量高(化学纯度~99.5%),工艺安全,成本较低^[2-3]。四乙酰基六氮杂异伍兹烷是一种新的笼型分子,分子上具有活泼的仲胺基和乙酰基,研究该分子的反应性具有重要理论和实际意义。

作者发现TAIW可以与甲醛发生胺缩和反应,生成一种新的六氮杂异伍兹烷衍生物——3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷(I)^[4-5]。I的分子上含有C、N和O三种不同的硝解反应进攻点;采用不同硝化剂和反应条件可能得到不同的硝化产物。本文对I的硝解反应进行了研究,首次得到了两种新的异伍兹烷衍生物:4-硝基氧甲基-2,6,8,12-四乙酰基-10-硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(II)和4-硝基氧甲基-2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(III)。化合物III和CL-20相比既保留了具有高密度特点六氮杂异伍兹烷笼

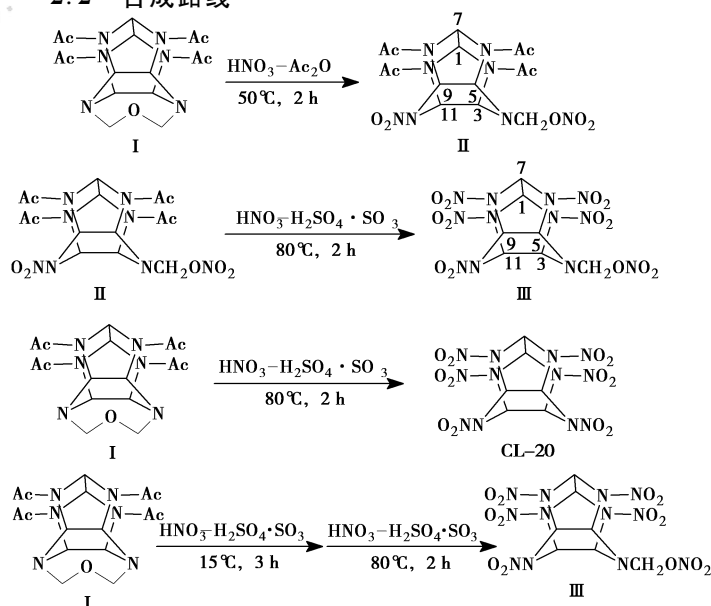
型结构,又比CL-20多含一个能量贡献比硝基更高的硝酸酯基,III可能是一种新的高威力化合物,这引起了我们极大的兴趣,关于其能量和安定性试验正在进行中。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

化合物I按照文献[4]制备,其余试剂均为市售分析纯,用前未经处理。熔点测定用XT-4显微熔点仪,温度计未经校正。元素分析、FTIR、NMR及MS分别采用CARLO ERBA-1107型元素分析仪、Nicolet Magna IR 560、Bruker ARX400和Finnigan 90及TSQ45-B型质谱仪。

2.2 合成路线



Scheme 1

收稿日期:2008-06-23;修回日期:2008-08-25

基金项目:北京理工大学校基础研究基金(20060442002)

作者简介:孙成辉(1973-),男,讲师,博士,研究方向为高能量密度化合物合成。e-mail:sunch@bit.edu.cn

2.3 化合物 I 的硝酸-乙酸酐硝化

在配有温度计和冷凝器的 100 mL 三口烧瓶中加入 20 mL 发烟硝酸,然后在冰水浴下慢慢滴加 20 mL 乙酸酐,然后缓慢加入 I 2.24 g (5.92 mmol),加完后慢慢升温至 50 °C,保持 2 h。将硝化液冷却至常温再倒入冰水中稀释,静置过夜。过滤,产物用蒸馏水洗涤。干燥后得化合物 II 2.24 g,得率 82.9%。产品用丙酮重结晶。

熔点: 230 °C, $^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 2.133 ~ 2.310 (m, 4CH₃), 5.326 (s, CH₂ONO₂), 6.049 ~ 6.090 (d, H3 和 H5), 6.808 ~ 6.739 (t, H1 和 H7), 7.235 (s, H9 和 H11); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 20.835 ~ 21.675 (d, 4CH₃), 54.418 ~ 54.431 (d, CH₂ONO₂), 67.846 ~ 75.072 (m, C1, C3, C5, C7, C9, C11), 167.284 ~ 169.263 (t, C=O); FD-MS ($m/z, \%$): 543 (M + 1 + 2Ac, 6), 500 (M + 1 + Ac, 3), 410 (M-NO₂, 10), 394 (M-ONO₂, 100)。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3031.6 (笼上 CH 伸缩震动), 1696.7 (羰基伸缩震动), 1654.6 (O—NO₂ 不对称伸缩震动), 1597.8 (N—NO₂ 不对称伸缩震动), 1306.2 (O—NO₂ 和 N—NO₂ 对称伸缩震动)。

2.4 化合物 II 的硝磺混酸硝化

在配有温度计和冷凝器的 50 mL 三口烧瓶中加入 12 mL 发烟硝酸,然后在冰水浴下慢慢滴加 6 mL 发烟硫酸,0 °C 下慢慢加入化合物 II 2.24 g (4.91 mmol)。然后升温至 80 °C,保温 2 h。冷却至 10 °C 以下,过滤,产品用蒸馏水洗涤至洗液呈中性。干燥后得产品 III 1.21 g,得率 53%。产品用浓硝酸重结晶,得到白色粉末。

熔点: 210 °C 产品颜色由白变黄,逐渐分解。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 5.582 (s, 侧链 CH₂), 6.967 ~ 6.996 (t, H3、H5), 8.026 ~ 8.080 (m, H1、H7、H9、H11); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3, \delta$): 54.929 (s, CH₂ONO₂), 71.813 (s, C3、C5), 74.462 (s, C9、C11), 78.650 (s, C1、C7); CI-MS ($m/z, \%$): 330 (M-3NO₂, 3), 285 (M + 1-4NO₂, 7), 257 (M + 1-5NO₂, 7)。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3041.0, 3025.7 (笼上 CH 伸缩震动峰), 1604.9 (O—NO₂ 不对称伸缩震动), 1570.4 (N—NO₂ 不对称伸缩震动), 1304.1 (O—NO₂ 对称伸缩震动), 1265.4 (N—NO₂ 对称伸缩震动); 元素分析 (%): 实测值(理论值) C 17.60 (17.96), H 1.44 (1.72), N 35.33 (35.89)。

2.5 化合物 I 的硝磺混酸硝化

2.5.1 直接高温硝化

向配有温度计和冷凝器的 50 mL 三口烧瓶中加入 14 mL 发烟硝酸,然后搅拌下慢慢滴加 6 mL 发烟硫酸,

待混酸温度降至常温后慢慢加入 I 1.0 g (2.64 mmol)。然后直接将温度升至 80 °C,保温 2 h。将反应液冷却至 10 °C 以下,过滤,用蒸馏水洗涤产品至洗涤液呈中性。真空干燥的产品 0.72 g,得率 62.1%。

TLC 分析表明直接高温硝化产物为 CL-20。将其做红外分析,指纹区 (600 ~ 1700 cm^{-1}) 谱图见图 1。其谱图与 α -CL-20 完全吻合^[6]。

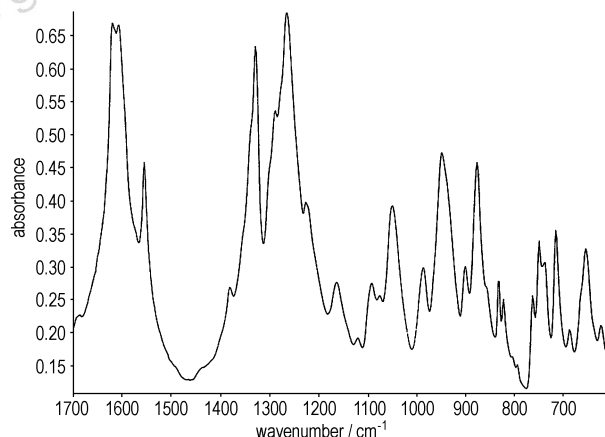


图 1 直接高温硝化产物的红外谱图 (600 ~ 1700 cm^{-1})

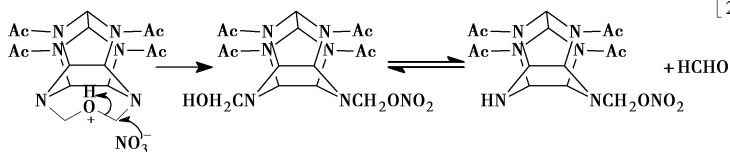
Fig. 1 FTIR spectrum of nitrification product obtained at 80 °C

2.5.2 先低温再高温硝化

向配有温度计和冷凝器的 50 mL 三口烧瓶中加入 14 mL 发烟硝酸,搅拌下慢慢滴加 6 mL 发烟硫酸,待混酸温度降至常温后慢慢加入 I 1.0 g (2.64 mmol)。然后恒温 15 ~ 20 °C 反应 3 h。再升温至 80 °C 反应 2 h。后处理同直接高温硝化。得产品 0.80 g,产率 64.5%。对上述产品进行 TLC 及红外分析均证明其为化合物 III。

3 结果与讨论

化合物 I 中醚链上的 C—O 键和 C—N 键相对于分子中的其它键最不稳定,因而最易断裂,反应最先发生在这一部位。在相对较弱的硝化条件下,硝酸-乙酸酐硝化剂或硝磺混酸在较低温度下,醚链部分发生断裂反应,而笼上的四个乙酰基并未被硝解。推测在此条件下,反应途径可能如图所示。醚链上的氧鎓键断裂,生成笼底一侧链为硝酸酯,一侧链为羟甲基的笼型中间体。由于羟甲基氮存在着与胺和甲醛的平衡体系^[7],因此反应体系中存在笼底一侧为硝酸酯,一侧为仲胺基的笼型中间体。我们已研究过 TAIW 分子中笼底的两个仲胺基具有适当的碱性,很容易被硝化^[8]。由此推断,一侧为仲胺基的笼型中间体也很容易硝化为化合物 II。



而当直接以很强的硝化条件硝化化合物 I 时,硝化活性物质直接进攻笼底醚链两端的 N 原子,醚链被硝解掉。这样当四个乙酰基也被硝解后就得到了 CL-20。

4 结 论

用硝酸-乙酸酐硝化化合物 I 可实现选择性硝化,硝化产品-4-硝基氧甲基-2,6,8,12-四乙酰基-10-硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(II)笼上的四个乙酰基没有被硝解。此化合物继续用更强的硝化条件则得到类似 CL-20 结构的新化合物-4-硝基氧甲基-2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(III)。直接用硝硫混酸在高温下硝化化合物 I,得到 α -CL-20; 而采用两段硝化法,即用硝硫混酸先在低温下硝化再升温硝化,则生成化合物 III。

对于新型含能材料-4-硝基氧甲基-2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷的性能研究正在进行当中。

参考文献:

[1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapoly-cyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793 - 11812.

[2] 杨宗云. 高能密度化合物的合成及表征[D]. 北京: 北京理工大学化工与材料学院, 1995.
YANG Zong-yun. Synthesis and characterization of high energy density compound[D]. Beijing: School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, 1995.

[3] 赵信岐, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报, 2004, 25(3): 354 - 358.
ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(3): 389 - 394.

[4] 孙成辉, 白军红, 方涛, 等. 一种新的六氮杂异伍兹烷衍生物的合成与表征[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(3): 270 - 271.
SUN Cheng-hui, BAI Jun-hong, FANG Tao, et al. Synthesis and characterization of a new derivative of hexaaza isowurtz itane[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004, 24(3): 270 - 271.

[5] SUN Cheng-Hui, ZHAO Xin-Qi. Syntheses and crystal structure of 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentacyclo[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]pentadecane[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2006, 36(4): 255 - 258.

[6] M Frances Foltz. Thermal stability of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane in an estane formulation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 63 - 69.

[7] 王道正. 曼尼希反应和曼尼希碱化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 25 - 28.

[8] 方涛. 笼型多硝胺化合物的反应机理及工艺放大研究[D]. 北京: 北京理工大学材料科学与工程学院, 2005.
FANG Tao. Studies on the reaction mechanism and scale-up of caged polynitramine synthesis[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, 2005.

Nitrolysis of 3,5,9,11-Tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentacyclo[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]pentadecane

SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to develop a new energetic materials, nitrolysis of 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentacyclo[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]pentadecane (I) was studied in detail. I was nitrolyzed selectively to 4-nitratomethyl-2,6,8,12-tetraacetyl-10-nitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (II) with HNO₃/Ac₂O. While with mixture of nitric and sulfuric acids as nitration reagent, at 80 °C directly or at 15 °C 2 h firstly then 80 °C I was nitrolyzed to CL-20 or 4-nitratomethyl-2,6,8,10,12-pentanitrohexaazaisowurtzitane (III) respectively. II can also be nitrated to III. The structures of two new hexaazaisowurtzitane derivatives (II and III) were confirmed by MS, IR, ¹H NMR and ¹³C NMR.

Key words: organic chemistry; 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentacyclo[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]pentadecane; hexaazaisowurtzitane derivative; selective nitration