

文章编号: 1006-9941(2015)09-0877-05

2,2,6,6-四硝基金刚烷的合成与表征

凌亦飞, 孙露, 罗军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以金刚烷为原料,经氧化、肟化,合成了2,6-金刚烷二肟,再使用 N_2O_5 为硝化剂,直接由2,6-金刚烷二肟一步氧化硝化制得了2,2,6,6-四硝基金刚烷,并利用核磁共振(NMR)、红外(IR)、元素分析等对产物进行了表征。研究了物料配比、溶剂、温度、时间对氧化硝化反应收率的影响,确定了最佳反应条件:溶剂为二氯甲烷,摩尔比 $n(2,6\text{-金刚烷二肟}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$,反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 30 min ,收率为 50% 。利用热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)对2,2,6,6-四硝基金刚烷的热性能进行了分析,发现其从 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,在 $298\text{ }^\circ\text{C}$ 时有尖锐放热峰,表明2,2,6,6-四硝基金刚烷具有良好的热稳定性。

关键词:2,2,6,6-四硝基金刚烷; N_2O_5 ; 氧化硝化; 热稳定性

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.008

1 引言

含能材料的能量特性与安全性能之间的矛盾影响着高能含能材料的发展,因此,高能、钝感成为当前含能材料的重要发展方向。在满足各类武器对炸药能量、爆轰等性能要求的基础上,应同时兼顾含能材料的安全性能。

多硝基金刚烷由于结构高度对称且含硝基官能团,具有能量高、密度大、热值高、感度低等优点,且通常具有较高的热稳定性,可广泛用于炸药、推进剂、烟火剂和燃料等领域中^[1-5]。自1980年 Sollott 等^[6-7]以金刚烷为原料合成出1,3,5,7-四硝基金刚烷以来,人们已相继合成了多种多硝基金刚烷,包括:2,2-二硝基金刚烷^[8],2,2,6,6-四硝基金刚烷^[8],2,2,4,4-四硝基金刚烷^[9],2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷^[10-13]和1,2,2-三硝基金刚烷^[14]。其中,2,2,6,6-四硝基金刚烷密度为 $1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点大于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($290\sim 292\text{ }^\circ\text{C}$ 升华)。计算表明,其生成热为 $-157.46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速为 $7320\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,C-J压力为 23.89 GPa ^[15],可用于钝感炸药以及推进剂的配方中。但其合成路线是将2,6-金刚烷二肟转化为相应

的2,6-金刚烷二肟,然后再采用次卤酸氧化卤化、还原和硝基取代三步反应引入偕硝基制得2,2,6,6-四硝基金刚烷。该方法步骤多,总收率只有 10.8% 。而尝试将2,6-金刚烷二肟直接与 100% 硝酸直接进行氧化硝化反应时,仅回收得到2,6-金刚烷二肟。

关于2,6-金刚烷二肟的合成,Janku^[16-17]等以双环[3.3.1]壬烷-2,6-二肟为原料,先与四氢吡咯反应生成烯胺,再与二碘甲烷反应生成烷基化的烯胺,最后经水解生成2,6-金刚烷二肟;Geluk^[18]等通过直接氧化法合成2,6-金刚烷二肟:先将金刚烷用发烟硫酸氧化成2,6-金刚烷二醇磺酸酯,再经过水解生成2,6-金刚烷二醇,最后再通过三氧化铬/硫酸体系以 $6\%\sim 7\%$ 的收率将醇氧化成2,6-金刚烷二肟。

N_2O_5 /有机溶剂体系相对于普通的硝磺混酸是一种相对温和的硝化体系,能对酸敏性或水敏性及多官能团的物质进行选择性的硝化,具有反应条件温和、速率快、选择性好、收率高、三废少等优点^[19-20]。而且研究发现^[13],在 N_2O_5/CH_2Cl_2 体系中对金刚烷肟进行氧化硝化时,氧化硝化收率较高。本研究采用反应步骤少,后处理简单的直接氧化法制备2,6-金刚烷二肟,以绿色硝化剂 N_2O_5 对2,6-金刚烷二肟直接进行氧化硝化反应,一步法得到2,2,6,6-四硝基金刚烷;研究了物料配比、溶剂、温度、时间对氧化硝化反应收率的影响,确定了最佳反应条件;并利用TG和DSC研究了其热稳定性。

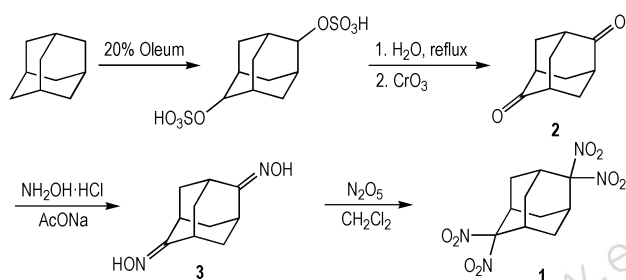
收稿日期: 2014-07-28; 修回日期: 2014-09-28

作者简介: 凌亦飞(1989-),男,博士研究生,主要从事有机合成化学研究。e-mail: ling-yi-fei@163.com

通信联系人: 罗军(1975-),男,副研究员,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 合成路线



Scheme 1

2.2 试剂与仪器

Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪(美国 ThermoFisher 公司); Bruker Avance-III DRX 500MHz 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-TGA 同步热分析仪(美国 TA 仪器公司)。

N_2O_5 采用硝酸经五氧化二磷脱水法^[21] 制得。

金刚烷(AR, 上海晶纯生化科技股份有限公司); 发烟硫酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 三氧化铬, 盐酸羟胺(AR, 成都市科龙化工试剂厂); 乙酸钠(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司); 尿素(AR, 西陇化工股份有限公司); 无水乙醇, 乙酸乙酯, 石油醚, 二氯甲烷(AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 实验过程

2.3.1 2,6-金刚烷二酮(2)的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 11 g(80.9 mmol) 金刚烷, 冰浴条件下慢慢滴加 80 mL 20% 发烟硫酸。滴加完全后, 在 20 min 内将反应体系慢慢升温至 25 °C, 并在此温度下继续反应 30 min。反应结束后, 将反应液倒入 300 mL 的冰水中, 析出大量固体, 过滤除去不溶物。水相用二氯甲烷(3×50 mL) 洗涤数次, 除去副产物 1-金刚烷醇。剩余水相继续加热回流 4 h 后, 冷却至室温。加入 300 mL 水稀释, 并缓慢加入新配制的三氧化铬(6 g, 60 mmol) 水溶液(40 mL), 70 °C 继续反应 2 h。冷却至室温, 用二氯甲烷(3×200 mL) 萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸馏得黄色固体, 硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯(V:V=10:1) 洗脱, 得 1.4 g 白色固体, 收率 11%。m. p. 320.8 ~ 321.7 °C(323 ~ 323.4 °C^[18])。¹H NMR (500 MHz,

$CDCl_3$) δ : 2.70 (s, 4H), 2.32 (t, $J=3.2$ Hz, 8H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 213.40, 45.36, 39.79; FT-IR (ν/cm^{-1}): 2937, 2863, 1453 (C—H), 1713 (C—O); Anal. calcd for $C_{10}H_{12}O_2$: C 73.15, H 7.37; found: C 73.19, H 7.42。

2.3.2 2,6-金刚烷二酮肟(3)的合成

向 100 mL 单口瓶中加入 1 g(6.1 mmol) 2,6-金刚烷二酮和 50 mL 乙醇, 搅拌至固体全部溶解, 再将 1.70 g(24.4 mmol) 盐酸羟胺和 2 g(24.4 mmol) 乙酸钠加入反应瓶中, 80 °C 回流 5 h。减压蒸馏得白色固体, 用 50 mL 水浸泡, 抽滤, 滤饼水洗, 干燥, 得 1.13 g 粗产品。粗产品用乙醇重结晶, 得 1.02 g 白色颗粒状晶体, 收率 86%。m. p. 279.6 ~ 281.4 °C(279 ~ 282 °C^[22])。

¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ : 10.15 (s, 2H), 3.50(s, 2H), 2.52(s, 2H), 1.90(s, 2H), 1.84(d, $J=2.5$ Hz, 4H), 1.78 (s, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ : 161.79, 100.64, 54.18, 38.51, 37.06, 35.71, 34.87, 33.53, 28.10, 27.17; FT-IR (ν/cm^{-1}): 3230(—OH), 2930, 2862, 1448 (C—H), 1670(C=N); Anal. calcd for $C_{10}H_{14}N_2O_2$: C 61.84, H 7.27, N 14.42; found: C 61.73, H 7.34, N 14.34。

2.3.3 2,2,6,6-四硝基金刚烷(1)的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 0.8 g(4.1 mmol) 2,6-金刚烷二酮肟和 80 mL 干燥的二氯甲烷, 搅拌至固体全部溶解, 再加入 2.5 g 无水硫酸钠和 1.48 g(24.6 mmol) 尿素, 50 °C 回流, N_2 保护下, 向体系中缓慢滴加 N_2O_5 (2.66 g, 24.6 mmol) 的二氯甲烷(15 mL) 溶液, 反应 30 min。将反应液倒入冷的饱和碳酸氢钠水溶液中, 用二氯甲烷(3×50 mL) 萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸馏得黄色油状液体, 硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯(V:V=15:1) 洗脱, 得 0.65 g 白色固体, 收率 50%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ : 3.24 (s, 4H), 2.08 (s, 8H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ : 122.15, 30.79; FT-IR (ν/cm^{-1}): 2920, 2850 (C—H), 1570, 1320 (—NO₂); Anal. calcd for $C_{10}H_{12}N_4O_8$: C 37.98, H 3.82, N 17.72; found: C 38.07, H 3.90, N 17.64。

3 结果与讨论

3.1 2,2,6,6-四硝基金刚烷(1)的合成

Archibald 等^[8] 以 2,6-金刚烷二酮肟为原料, 采用三步法合成 2,2,6,6-四硝基金刚烷, 三步总收率为 10.8%。

本研究以 N_2O_5 为硝化剂, 直接对 2,6-金刚烷二酮肟进行氧化硝化, 并研究了 N_2O_5 的用量、反应溶剂、温度和时间对氧化硝化反应收率的影响。通过一步法制得了 2,2,6,6-四硝基金刚烷, 氧化硝化收率 50%。

3.1.1 N_2O_5 用量对氧化硝化反应的影响

50 °C 下, 以二氯甲烷为溶剂, 反应时间为 30 min, 考察了化合物 **3** 和 N_2O_5 摩尔比对偕二硝基化合物收率的影响, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 当 $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 4$ 时, 收率为 40%; 而 $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$ 时, 收率达到最高 (50%); 继续增大 N_2O_5 的用量, 收率开始降低。氧化硝化反应中, 酮肟先经过 N_2O_5 硝化得到相应的绿色偕亚硝基硝基中间体, 而中间体必须再经过氧化反应才能得到偕二硝基产物。分析认为 N_2O_5 在反应中不仅作为硝化剂, 又作为氧化剂继续氧化反应过程中生成的绿色中间体^[23], 因此至少需要 4 倍当量的 N_2O_5 才能将酮肟完全转化为偕二硝基产物。同时, 由于 N_2O_5 在回流条件下发生部分分解, 因此反应体系中需加入过量的 N_2O_5 。但当 N_2O_5 的量继续增加时, 反应体系的酸性增强, 会导致生成的偕硝基产物分解成相应的酮^[8], 使反应收率降低。因此, 最佳物料比为 $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$ 。

表 1 N_2O_5 的用量对偕二硝基化合物收率的影响

Table 1 Effect of the amount of N_2O_5 on the yield of gem-dinitro compound

$n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5)$	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7	1 : 8
yield/%	40	46	50	44	38

3.1.2 反应溶剂对氧化硝化反应的影响

50 °C 下, $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$, 反应时间为 30 min, 考察了反应溶剂对氧化硝化反应收率的影响, 结果见表 2。由表 2 可以看出, 二氯甲烷为溶剂时反应收率最高 (50%), 且以氯代烃作溶剂时, 收率明显高于硝基甲烷。这是由于原料 2,6-金刚烷二酮肟在氯仿、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的溶解度更好, 使

表 2 溶剂对偕二硝基化合物收率的影响

Table 2 Effect of solvent on the yield of gem-dinitro compound

solvent	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$ClCH_2CH_2Cl$	CH_3NO_2
yield/%	41	50	45	25

得原料浓度更高, 因此有利于反应进行。另外后处理时反应液需加入冰水中淬灭, 而硝基甲烷与水互溶, 造成产物分离更困难, 损失较大。因此最佳溶剂为二氯甲烷。

3.1.3 反应温度对氧化硝化反应的影响

以二氯甲烷为溶剂, $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$, 反应时间为 30 min, 考察了反应温度对偕二硝基化合物收率的影响, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 随着反应温度的增加, 收率先增大后减小。当反应温度为 50 °C 时, 氧化硝化反应的收率达到最高 (50%)。这是由于随着反应温度的升高, 底物的反应活性提高, 反应收率也随着提高。但温度接着升高, N_2O_5 来不及反应就快速分解, 从而降低反应收率。因此最佳反应温度为 50 °C。

表 3 反应温度对偕二硝基化合物收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of gem-dinitro compound

temperature/°C	35	40	45	50	55
yield/%	28	33	41	50	34

3.1.4 反应时间对氧化硝化反应的影响

50 °C 下, 以二氯甲烷为溶剂, 物料配比 $n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5) = 1 : 6$, 考察反应时间对偕二硝基化合物收率的影响, 结果见表 4。由表 4 可以看出随着反应时间的延长, 收率增大, 30 min 时收率达到最大, 再延长反应时间, 收率降低。这可能是由于随着反应时间的延长, 原料先逐渐转化, 继续延长反应时间, 偕硝基产物在酸性条件下分解为相应的酮^[8] 导致反应收率下降。因此, 最终选定反应时间为 30 min。

表 4 反应时间对偕二硝基化合物收率的影响

Table 4 Effect of reaction time on the yield of gem-dinitro compound

time/min	15	25	30	35	40
yield/%	32	41	50	38	35

3.1.5 正交实验

综合上述单因素试验, 以二氯甲烷为溶剂, 选取物料配比 $A [n(\mathbf{3}) : n(N_2O_5)]$ 、反应温度 B 、反应时间 C 三因素, 每个因素各取三水平 (表 5)。采用 $L_9(3^3)$ 正交表, 结果见表 6。

由表 6 可见, 极值 $R_3 > R_1 > R_2$, 因此三个因素对收率影响的主次顺序为 $C > A > B$, 即反应时间对收率影响

最大,物料配比次之,反应温度影响最小。物料配比 A 因素列: $K_2 > K_1 > K_3$, 反应温度 B 因素列: $K_2 > K_1 > K_3$, 反应时间 C 因素列: $K_2 > K_1 > K_3$, 因此,最优水平组合为 $A_2 B_2 C_2$, 即物料配比 $n(\mathbf{3}) : n(\text{N}_2\text{O}_5) = 1 : 6$, 反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min 。

表 5 因素水平表

Table 5 Level of factor

level	A $n(\mathbf{3}) : n(\text{N}_2\text{O}_5)$	B temperature/ $^\circ\text{C}$	C time/min
1	1 : 4	45	25
2	1 : 6	50	30
3	1 : 8	55	35

表 6 正交实验方案与结果

Table 6 Experiment schemes and results of orthogonally designed tests

entry	A	B	C	yield/%
1	1 : 4	45	25	32
2	1 : 4	50	30	40
3	1 : 4	55	35	28
4	1 : 6	45	30	41
5	1 : 6	50	35	38
6	1 : 6	55	25	35
7	1 : 8	45	35	26
8	1 : 8	50	25	36
9	1 : 8	55	30	34
K_1	100	99	103	
K_2	114	114	115	
K_3	96	97	92	
k_1	33.3	33.0	34.3	
k_2	38.0	38.0	38.3	
k_3	32.0	32.3	30.7	
R	6	5.7	7.6	

3.1.6 正交验证实验

根据正交实验结果,以二氯甲烷为溶剂, $n(\mathbf{3}) : n(\text{N}_2\text{O}_5) = 1 : 6$, 反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min 优化条件下,进行平行实验。结果列于表 7。

表 7 验证实验结果

Table 7 Results of verification experiments

entry	1	2	3	average
yield/%	50	48	53	50.33

由表 7 可见,正交实验优化的条件下,氧化硝化反应的平均收率达到 50.33% , 表明实验得到了较优的合成工艺条件。

3.2 2,2,6,6-四硝基金刚烷的热稳定性研究

在测试的样品质量为 0.51 mg , N_2 流速为 $30.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $20.0\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温区间为 $80 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,2,2,6,6-四硝基金刚烷的 TG-DSC 图谱见图 1。

由图 1 可知,当温度超过 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 后,2,2,6,6-四硝基金刚烷进入快速分解阶段($275 \sim 325\text{ }^\circ\text{C}$); 此时样品失重率为 96% , 分解较完全。DSC 曲线显示 2,2,6,6-四硝基金刚烷在 $298\text{ }^\circ\text{C}$ 时有尖锐的放热峰,表明 2,2,6,6-四硝基金刚烷在该温度下发生了剧烈的分解放热反应。以上结果表明,2,2,6,6-四硝基金刚烷的热稳定性较好。

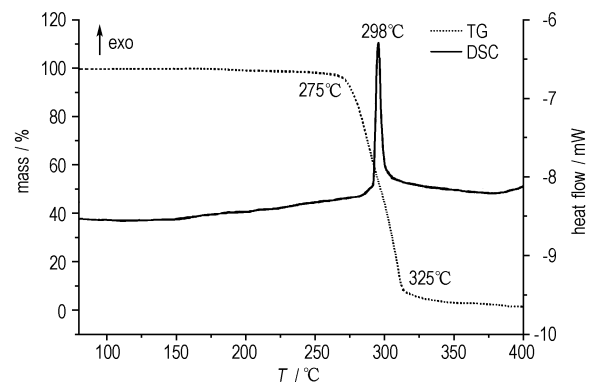


图 1 2,2,6,6-四硝基金刚烷的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of 2,2,6,6-tetranitroadamantane

4 结 论

(1) 以金刚烷为原料,经氧化、肟化、氧化硝化等步骤合成了 2,2,6,6-四硝基金刚烷,并利用核磁(NMR)、红外(IR)、元素分析等对产物进行了表征。

(2) 采用直接氧化法制备 2,6-金刚烷二酮,将磺酸酯的水解时间由 2 h 延长至 4 h 、三氧化铬氧化时间由 0.5 h 延长至 2 h ,使反应收率从 $6\% \sim 7\%$ 提高到 11% 。

(3) 使用 N_2O_5 为硝化剂进行氧化硝化反应,直接由 2,6-金刚烷二酮肟一步法以 50% 的收率制得了 2,2,6,6-四硝基金刚烷,所得收率是文献[8]的 5 倍。

(4) 利用 TG 和 DSC 对 2,2,6,6-四硝基金刚烷的热性能进行了分析。2,2,6,6-四硝基金刚烷从 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,并在 $298\text{ }^\circ\text{C}$ 时有快速放热峰,表明其具有良好的热稳定性,有望用于钝感含能材料及推进剂配方中。

参考文献:

[1] 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.
- [2] 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.
- [3] Vishnevskii E N, Kuzmin V S, Golod E L. Nitration of adamantane by nitrogen dioxide [J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1996, 32(7): 1030-1390.
- [4] Skare D, Suceska M. Polynitroadamantanes-new caged high-energetic molecules[J]. *Kemija u Industriji*, 1995, 44(12): 511-518.
- [5] 许晓娟, 肖鹤鸣, 贡雪东, 等. NO₂气相硝化金刚烷的计算研究[J]. 化学学报, 2006, 64(4): 306-312.
- XU Xiao-juan, XIAO Ming-he, GONG Xue-dong, et al. Computational studies on the nitration of adamantane with NO₂ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(4): 306-312.
- [6] Sollott G P, Gilbert E E. A facile route to 1,3,5,7-tetraaminoadamantane: synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1980, 45: 5405-5408.
- [7] 罗军, 李娅琼. 用改进的 Sollott 法合成 1,3,5,7-四硝基金刚烷[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 13-15.
- LUO Jun, LI Ya-qiong. Synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane via modified sollott's route [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(5): 13-15.
- [8] Archibald T G, Baum K. Synthesis of polynitroadamantanes: oxidations of oximinoadamantanes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53(20): 4646-4649.
- [9] Dave P R, Ferraro M. Synthesis of 2,2,4,4-tetranitroadamantane [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55: 4459-4461.
- [10] Paritosh R D. The synthesis and complete ¹H and ¹³C NMR spectral assignment of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane and its precursor nitroketones by 2D NMR spectroscopy [J]. *Tetrahedron*, 1992, 48: 5839-5846.
- [11] Dave P R, Ferraro L. Composition 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane: US, 5202508 [P], 1993.
- [12] Paritosh R D, Little F. 4,4,6,6-Tetranitroadamantane-2-one: US, 5180853 [P], 1993.
- [13] LING Yi-fei, ZHANG Ping-ping, SUN Lu, et al. Efficient synthesis of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane under mild conditions [J]. *Synthesis*, 2014, 46: 2225-2233.
- [14] Theodore A, Lida Q. Synthesis of 1,2,2-trinitroadamantane [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60: 1895-1896.
- [15] 许晓娟. 有机笼状高能量密度材料 (HEDM) 的分子设计和配方设计初探 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- XU Xiao-juan. Primary investigations on the molecular and formulation design of organic cage high energy density materials (HEDM) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [16] Janku J, Landa S. Adamantane and derivatives [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1970, 35: 375-377.
- [17] Gerlach H. Determination of the chirality sense of the enantiomeric 2,6-adamantanediols [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1985, 68: 1815-1821.
- [18] Geluk H W, Schlatmann J L M A. Hydride transfer reactions of the adamantyl cation (IV): Synthesis of 1,4- and 2,6-substituted adamantanes by oxidation with sulfuric acid [J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1971, 90: 516-520.
- [19] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today—CL-20 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B124: 153-164.
- [20] 钱华, 叶志文, 吕春绪. HZSM-5 催化下 N₂O₅ 对氯苯的选择性硝化研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(1): 56-59.
- QIAN Hua, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Investigation on HZSM-5 assisted selective nitration of chlorobenzene with N₂O₅ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 56-59.
- [21] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. N₂O₅ 硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.
- HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by green nitrolysis with dinitrogen [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [22] Glaser R, Steinberg A, Šekutor M, et al. Stereochemistry of 2,6-diaminoadamantane Salts: transannular interactions [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011(19): 3500-3506.
- [23] Grakauskas V. Polynitroalkyl ethers [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(17): 2999-3004.

Synthesis and Characterization of 2,2,6,6-Tetranitroadamantane

LING Yi-fei, SUN Lu, LUO Jun

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

Abstract: 2,2,6,6-Tetranitroadamantane was synthesized by direct oxidative nitration from adamantane-2,6-dionedioxime, which was prepared via oxidation and oximation of adamantane. The structures of the products were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR and elementary analysis. The reaction conditions of the oxidative nitration were optimized as following: *n*(adamantane-2,6-dionedioxime) : *n*(dinitrogen pentoxide) = 1 : 6, reaction solvent CH₂Cl₂, reaction temperature 50 °C and reaction time 30 min, with the yield of 50%. The thermal properties of 2,2,6,6-tetranitroadamantane were analyzed by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) measurements. Results show that its decomposition temperature is 275 °C and exothermic peak temperature is 298 °C, which indicate that 2,2,6,6-tetranitroadamantane has good thermal stability.

Key words: 2,2,6,6-tetranitroadamantane; dinitrogen pentoxide; oxidative nitration; thermal stability

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.008