

文章编号:1006-9941(2023)04-0325-07

## 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的合成及表征

刘运芝<sup>1</sup>,蔡荣斌<sup>1</sup>,侯天骄<sup>2</sup>,王桂香<sup>1</sup>,罗 军<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 以1,5-环辛二烯为原料,经氧化环合、O-酰化、消除、环氧化、氨解和硝化等步骤,合成了一种新型笼状含能化合物6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯。利用X射线单晶衍射技术获得了6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的单晶结构;采用核磁、红外以及元素分析对其结构进行了表征;采用热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究了目标化合物的热稳定性;经密度泛函理论研究了目标化合物的爆轰性能。结果表明,其密度为 $1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,热分解放热峰值为 $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,爆速 $7730\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $26.07\text{ GPa}$ 。

**关键词:** 氧氮杂金刚烷;硝酸酯;含能化合物;笼状化合物;合成;热稳定性

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022264

### 0 引言

金刚烷是一种特殊的笼状结构,其衍生物广泛应用于医药<sup>[1-2]</sup>、功能材料<sup>[3-4]</sup>、理论化学<sup>[5-6]</sup>、航空航天和含能材料<sup>[7-8]</sup>领域。而氮或氧原子取代金刚烷骨架上的碳原子形成的氮或氧杂金刚烷,在医药、催化和含能材料领域应用广泛<sup>[9-11]</sup>。研究表明,氮或氧杂金刚烷可以提高金刚烷含能化合物的密度和爆轰性能<sup>[12]</sup>;另外,在金刚烷的环上引入硝基、硝酰氧基等氧化基团将赋予其更高的密度、爆速、爆压及能量<sup>[13-15]</sup>。自1971年,Theodor等<sup>[16]</sup>以1,3,5-三硝基苯(TNB)为原料通过三步反应合成了3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷以来,报道了多种含有硝基或硝酰氧基的氮杂金刚烷的合成。例如,罗军等<sup>[17]</sup>先后合成了2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯,2,4,4,8,8-五硝基-2-氮杂金刚烷<sup>[18]</sup>,2,4,9-三硝基-2,4,9-三氮杂金刚烷-7-醇硝酸酯<sup>[19]</sup>,2,4,4,6,8,8-六硝基-2,6-二氮杂金刚烷<sup>[20]</sup>,

最近还合成了2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂金刚烷衍生物<sup>[21]</sup>和4,4,8,8-四硝基-2-氧杂金刚烷<sup>[22]</sup>,实现了一氮杂金刚烷至四氮杂金刚烷衍生物以及一氧杂金刚烷衍生物的合成,其中2,4,4,6,8,8-六硝基-2,6-二氮杂金刚烷由于其高度对称的结构而具有较高的密度和较好的爆轰性能。不过在金刚烷骨架中同时引入氮和氧原子对金刚烷及其衍生物结构及性能的影响有待进一步探索。1972年,Stetter等<sup>[23]</sup>完成了氧杂和氮杂的金刚烷骨架的构建,并合成了2-氮杂-6-氧杂金刚烷;2006年,David等<sup>[24]</sup>对2-氮杂-6-氧杂金刚烷中的芳环进行修饰,合成了一种新型配体,可用作大麻素的受体探针;此外,Iwabuchi课题组<sup>[25]</sup>在2014年合成了一种新型羟基氧化催化剂oxa-AZADO,并研究其对氧化反应的催化性能。然而,氮氧杂金刚烷骨架及其硝基衍生物在含能材料领域的应用仍然未见报道。

基于氧氮杂金刚烷骨架设计了一种新型笼状含能化合物6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯,参考了2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯<sup>[17]</sup>的合成策略对其进行逆合成分析,以更短的步骤更高的收率合成了氧杂二烯。研究以1,5-环辛二烯为原料,经多步反应构建氮氧杂金刚烷骨架,并在其骨架上引入1个硝基和2个硝酰氧基,合成了目标化合物6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯。通过热重分析-差示扫描量热法(TG-DSC)研究了其热

收稿日期:2022-10-19;修回日期:2022-11-16

网络出版日期:2023-03-15

基金项目:国家自然科学基金资助(22075144)

作者简介:刘运芝(1995-),女,博士研究生,主要从事有机合成化学研究。e-mail:1500266405@qq.com

通信联系人:罗军(1975-),男,教授,主要从事有机合成化学研究。e-mail:luojun@njjust.edu.cn

引用本文:刘运芝,蔡荣斌,侯天骄,等. 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的合成及表征[J]. 含能材料,2023,31(4):325-331.

LIU Yun-zhi, CAI Rong-bin, HOU Tian-jiao, et al. Synthesis and Characterization of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diol dinitrate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):325-331.

性能, 并利用密度泛函理论计算了密度、爆速和爆压。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 1, 5-环辛二烯、对甲苯磺酰氯、DBU (1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯) 均为分析纯, 来自上海迈瑞尔公司; 甲醇、乙醇、甲酸、吡啶等溶剂均为分析纯, 来自南京晶格化学有限公司; 氨气来自南京创达气体公司。

仪器: Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo fisher 公司); Avance-III DRX 500MHz 核磁共振

仪 (德国 Bruker 公司); SDT Q600 DSC-TGA 同步热分析仪 (美国 TA 仪器公司); Bruker D8 VENTURE TXS PHOTON 100 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司); WRS-1B 数字熔点仪 (上海申光仪器仪表有限公司)。

### 1.2 逆合成路线分析

通过逆合成分析 (图 1), 目标化合物 1 可以由二醇 (2) 经硝化反应制备, 化合物 2 可以由双环氧化物 (3) 经氨解关环合成, 化合物 3 可以由氧杂双环二烯 (4) 经环氧化制备, 化合物 4 可以参考文献 [17, 26, 27] 中的方法以 1, 5-环辛二烯为原料经氧化环合、O-酰化、消除三步反应合成。

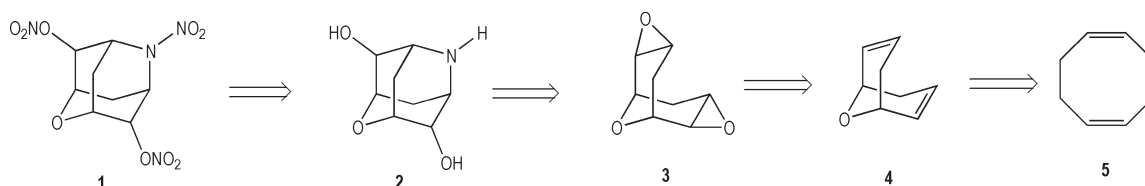


图 1 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯 (1) 的逆合成分析

Fig.1 Retrosynthetic analysis of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate (1)

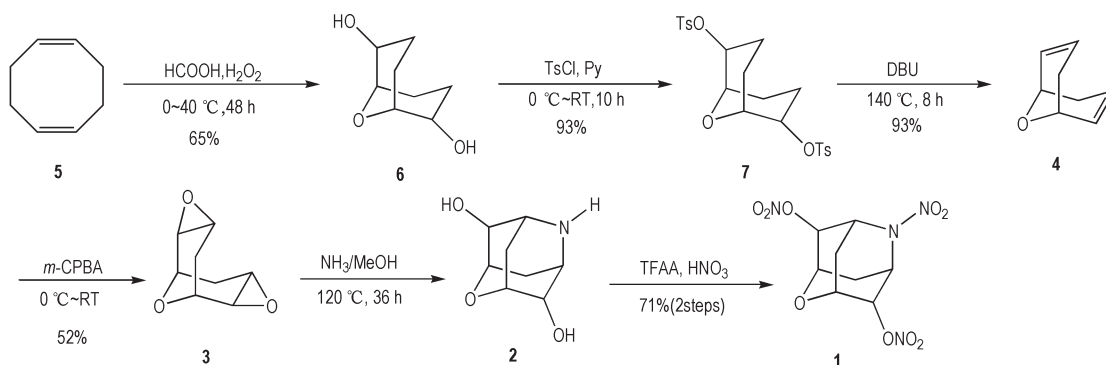
### 1.3 合成路线

合成路线见 Scheme 1。以 1, 5-环辛二烯 (5) 为原料, 首先用过氧化氢/甲酸体系进行氧化环合反应制备 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二醇 (6); 将化合物 6 的 2 个羟基进行磺酰化得到对甲苯磺酸酯 (7) 后, 再在 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU) 存在下发生消除反应合成得到 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯 (4); 用间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 进行环氧化得到 3, 8, 11-三氧杂四环[4.4.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]十一烷 (3); 将化合物 3 与氨气的饱和甲醇溶液发生氨解环合反应可得 2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇 (2); 最后用发烟硝酸-三氟乙酸酐体系进行 O-硝化和 N-硝化反应, 制备出目标化合物 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯 (1)。

### 1.4 合成实验

#### 1.4.1 9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二醇 (6) 合成<sup>[26]</sup>

将 12.2 mL (0.1 mol) 1, 5-环辛二烯和 3.7 mL (0.1 mol) 甲酸依次加入到 100 mL 的三口烧瓶中, 并置于冰水浴下搅拌, 经恒压滴液漏斗缓慢滴加 30% 过氧化氢溶液 35 mL, 滴加结束, 移至室温搅拌 30 min, 升温至 50 °C 回流反应 48 h。反应液用饱和亚硫酸氢钠溶液调至淀粉-KI 试纸不变蓝, 然后用乙酸乙酯萃取 (6×30 mL), 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 得无色粘稠状液体 10.3 g, 收率 65%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 4.16 (t, *J*=6.7 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J*=8.9, 5.2 Hz, 2H), 3.49 (t, *J*=5.3 Hz, 1H), 2.06 (q, *J*=6.7, 6.0 Hz, 1H), 1.97~1.90 (m, 1H), 1.72~1.52 (m, 4H), 1.52~1.40 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR



Scheme 1 Synthetic route of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate (1)

(126 MHz, DMSO)  $\delta$ : 80.91, 71.16, 69.82, 67.93, 29.15, 28.96, 24.37, 22.38。

#### 1.4.2 9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二醇双(对甲苯磺酸酯)(7)的合成

将 10.3 g (0.065 mol) 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二醇加入到 250 mL 单口烧瓶中,加 100 mL 吡啶,并将该体系置于冰浴中搅拌。向其中分批加入对甲苯磺酰氯 70 g (0.367 mol),移至室温反应 12 h。减压蒸馏除去溶剂,用 10% 的硫酸铜水溶液洗涤,并用二氯甲烷(3×80 mL)萃取水相,合并有机相,依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,经硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯(V:V=4:1)洗脱,得到白色固体 150 mg,收率 52%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.71~4.58 (m, 2H), 3.56 (s, 1H), 3.51 (s, 1H), 3.47 (t, *J*=5.0 Hz, 1H), 2.81 (d, *J*=3.9 Hz, 1H), 2.12 (dtd, *J*=12.6, 8.4, 4.3 Hz, 1H), 2.05~1.96 (m, 1H), 1.96~1.89 (m, 1H), 1.84 (t, *J*=11.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 76.83, 70.90, 53.78, 52.69, 51.26, 50.26, 29.98, 29.74。IR (thin film,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 2971, 2923, 1362, 1256, 1189, 1066, 1056。MS (ESI), *m/z*: 155.0703 [M+H]<sup>+</sup>。

#### 1.4.3 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯(4)的合成

称取 9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二醇双(对甲苯磺酸酯) 3.5 g (7.5 mmol) 于 25 mL 耐压管中,加入 10 mL DBU,于 120 °C 加热反应 8 h。反应结束后,用 10 mL 的去离子水稀释,并用 10% 的稀盐酸水溶液调至 pH 近中性,然后用正戊烷(3×20 mL)萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,减压蒸馏,得无色液体 853 mg,收率 93%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.04 (ddd, *J*=8.4, 5.0, 3.3 Hz, 1H), 5.80~5.68 (m, 3H), 4.64~4.57 (m, 1H), 4.42 (s, 1H), 2.49 (dd, *J*=17.2, 5.3 Hz, 1H), 2.17~2.06 (m, 2H), 1.73 (dd, *J*=17.4, 5.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.43, 129.57, 124.31, 122.49, 77.93, 66.30, 22.27, 13.82。

#### 1.4.4 3,8,11-三氧杂四环[4.4.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]十一烷(3)的合成

称取 245 mg (2.00 mmol) 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯加入到 50 mL 三口烧瓶中,加 10 mL 二氯甲烷作为溶剂,并置于冰浴中,10 min 后缓慢滴加

*m*-CPBA(间氯过氧苯甲酸)(863 mg, 4.81 mmol)的二氯甲烷(5 mL)溶液,滴加结束后,移至室温继续反应 24 h。反应结束后,抽滤去除少量白色固体,滤液用 10% NaHSO<sub>3</sub>水溶液(20 mL)淬灭反应,反应液用二氯甲烷(3×20 mL)萃取,合并有机相,依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,经硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯(V:V=4:1)洗脱,得到白色固体 150 mg,收率 52%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.71~4.58 (m, 2H), 3.56 (s, 1H), 3.51 (s, 1H), 3.47 (t, *J*=5.0 Hz, 1H), 2.81 (d, *J*=3.9 Hz, 1H), 2.12 (dtd, *J*=12.6, 8.4, 4.3 Hz, 1H), 2.05~1.96 (m, 1H), 1.96~1.89 (m, 1H), 1.84 (t, *J*=11.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 76.83, 70.90, 53.78, 52.69, 51.26, 50.26, 29.98, 29.74。IR (thin film,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 2971, 2923, 1362, 1256, 1189, 1066, 1056。MS (ESI), *m/z*: 155.0703 [M+H]<sup>+</sup>。

#### 1.4.5 2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇(2)的合成

称取 3,8,11-三氧杂四环[4.4.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]十一烷 308 mg (2.00 mmol) 置于 25 mL 的耐压管中,加入 2 mL 无水甲醇使其溶解,并将耐压管提前放置在 -20 °C 低温下约 10 min,移至室温后,快速加入 5 mL 新制的饱和氨气的甲醇溶液(饱和氨气的甲醇溶液制备:在 0 °C 下,向甲醇溶液中持续通氨气 1 h),缓慢升至室温,然后加热至 120 °C 反应 36 h,反应结束后,冷却至室温,过滤,用冷乙醇(3×10 mL)洗涤,减压蒸馏得淡黄色固体 274 mg,直接用于下一步反应。

#### 1.4.6 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯(1)的合成

冰浴条件下,将 2 mL 发烟硝酸与 1 mL 三氟乙酸酐依次加入 25 mL 单口烧瓶中,搅拌 20 min,然后将其快速加入到 274 mg (1.60 mmol) 2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇中。将该体系先于冰浴条件下搅拌反应 0.5 h,然后升温至 40 °C 反应 2 h,降至室温,将反应液倒入 15 mL 冰水中,用二氯甲烷(3×10 mL)萃取,合并有机相,依次用饱和碳酸氢钠和饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏得浅黄色固体,经硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯(V:V=10:1)洗脱,得到白色固体 434 mg,收率 71%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.05 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 4.38~4.28 (m, 4H), 2.51 (dd, *J*=14.0, 5.2 Hz, 2H), 2.02 (dd, *J*=14.0, 3.8 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 75.97, 66.49, 65.18, 29.23; IR (thin film,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 2980, 1652, 1629, 1532, 1426, 1298, 1274, 1017, 884, 864, 724;

$C_8H_{10}N_4O_9$ : C, 31.36; H, 3.32; N, 18.26; O, 47.06。

### 1.5 表征方法

选取尺寸为 0.130 mm×0.120 mm×0.10 mm 的单晶, 在 Bruker D8 VENTURE TXS PHOTON 100 X 射线衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.71073$  nm) 作为衍射源, 在 193 K 下以  $\omega/2\theta$  方式扫描, 在  $4.56^\circ \leq \theta \leq 50.686^\circ$ ,  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-10 \leq k \leq 9$ ,  $-23 \leq l \leq 27$  的范围内共收集衍射点 13455 个, 其中独立衍射点 3969 个。晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELXL-97 程序以最小二乘法修正, 对  $F^2$  进行精修, 最终偏离因子收敛于  $R_1=0.0996$ ,  $wR_2=0.2547$ 。晶体结构数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 2211479。

采用热重及差示扫描量热联用仪 (DSC-TG) 对 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯进行热分析。测试条件:  $N_2$  氛围, 升温速率  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , 升温范围 50~400  $^\circ C$ 。

采用 Gaussian 09 软件包, 选用密度泛函理论的 B3LYP 方法<sup>[28-29]</sup>, 在 6-31G\* 水平上对 2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯进行结构优化, 得到几何构型和总能量。选用 PM6 方法<sup>[30]</sup> 计算出物质的生成热, 同时研究热力学函数随温度的变化曲线; 另外计算物质的氧平衡值并且通过 Kamlet-Jacobs (K-J) 方程<sup>[31]</sup> 预测出物质的爆速、爆压和爆热, 为实验结果提供理论指导, 所有计算在 Pentium IV 计算机上完成, 振动无虚频。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成分析

本研究采用先引入氧原子再引入氮原子的策略, 经 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯环氧化、氨解关环来构建氮氧杂金刚烷骨架, 步骤短。此外, 结合文献<sup>[17,26-27]</sup>, 对 9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯的合成工艺进行了改进, 避免了使用反应釜和过高的反应温度, 同时又得到了较高的收率。

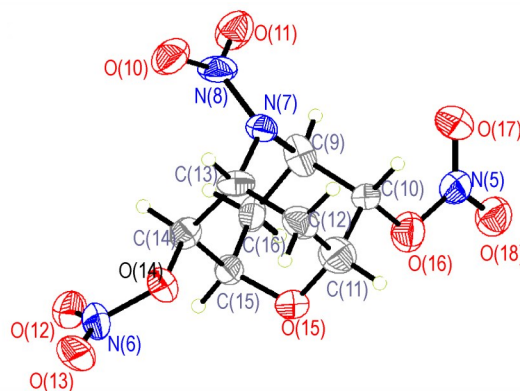
金刚烷骨架中引入硝基和硝酸酯常用的方法是对氮原子进行乙酰化保护, 再进行硝化反应。而本研究采用一步法同时完成羟基的硝解和 *N*-硝化反应, 大大提高反应效率, 以 20.7% 总收率合成了目标产物。

### 2.2 单晶数据分析

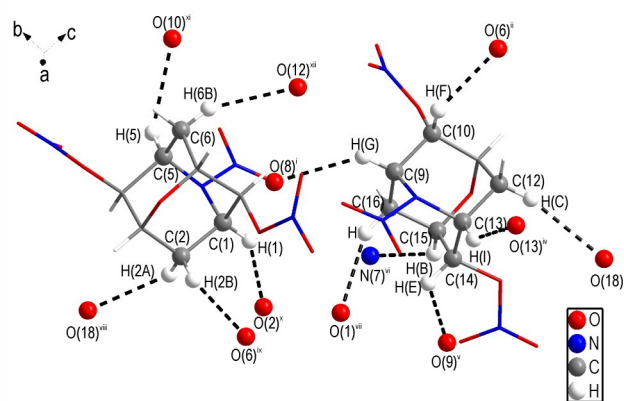
6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的晶胞结构, 分子间氢键图, 分子在晶胞中的 *b* 轴堆积

图见图 2。晶体分析结果表明, 该晶体为正斜晶系, 属  $Pca2_1$  空间群, 具体晶体数据见表 1。

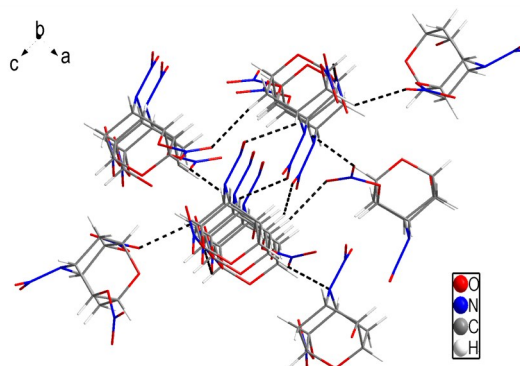
分子间的作用力主要是氢键, 相互作用比较复杂。其中金刚烷环上的仲碳和桥头碳上的氢参与氢键



a. crystal structure of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate



b. hydrogen bond diagram of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate



c. unit cell stacking diagram of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate

图 2 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的晶体结构与晶胞堆积图

Fig.2 Crystal structure and unit cell stacking diagram of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate

表 1 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯(1)的晶体数据及结构优化

Table 1 Crystallographic data and structure refinement of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate (1)

molecular formula	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
CCDC number	2211479
formula weight	306.20
temperature/K	193.00
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /nm	11.479(2)
<i>b</i> /nm	8.9329(19)
<i>c</i> /nm	22.435(4)
$\alpha$ /(°)	90
$\beta$ /(°)	90
$\gamma$ /(°)	90
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	2300.5(8)
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>c</sub></i> /g·cm <sup>-3</sup>	1.768
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.163
<i>F</i> (000)	1264.0
radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ =0.71073)
2 $\theta$ range/(°)	4.56 to 50.686
index ranges	-13 $\leq h \leq$ 13, -10 $\leq k \leq$ 9, -23 $\leq l \leq$ 27
reflections collected	13455
data/restraints/parameters	3969/1/379
final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0996, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.2332
final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.1226, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.2547
largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.91/-0.46

的作用,硝酰氧基中的氧和金刚烷环上的氮原子作为氢键供体。分子间氢键,C(15)—H(B)⋯N(7)为2.739 Å,C(5)—H(5)⋯O(10)为2.672 Å,C(9)—H(HG)⋯O(8)为2.595 Å,C(10)—H(F)⋯O(6)为2.378 Å,可以看出氮原子形成的氢键比氧原子形成的氢键长,且O(6)上的氢键相比其它氧上的氢键更短(图2b)。

从图2c可以看出,晶体整体结构呈层状堆积,层与层之间主要是通过氢键作用,形成晶体空间结构,由于单个分子不是完全平面结构,使得分子层与层之间的堆积是错位面对面堆积,分子内氢键与层间分子间氢键构成一个规整的平行四边形。

### 2.3 热稳定性分析

测试了6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的TG-DSC曲线,结果如图3所示。TG曲线表明,自172 °C样品开始质量损失,当温度达到320 °C时,失重77.3%,该过程中化合物发生了剧烈分解,由

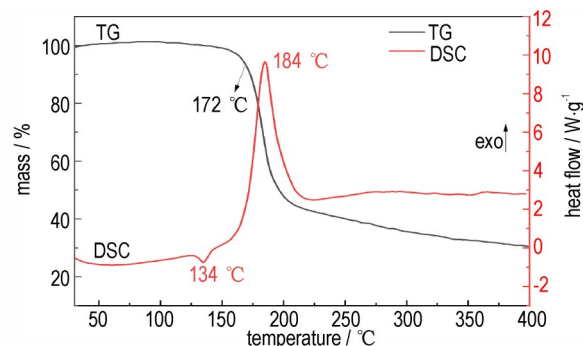


图 3 6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯(1)的TG-DSC曲线

Fig.3 TG-DSC curves of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diyl dinitrate (1)

于是负氧平衡,因此会有单质碳生成。当温度继续升高时,失重继续缓慢增加,这可能是单质碳与二氧化碳反应生成了一氧化碳。DSC曲线表明,该化合物有1个吸热峰和1个放热峰。其中在134 °C有1个吸热峰,与熔点(134.2 °C)相近,表明此处发生了吸热相变;在184 °C有1个尖锐的放热峰,伴随着迅速失重,表明6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯在该温度下发生了剧烈的放热分解反应。可见6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯具有良好的热稳定性。

### 2.4 爆轰性能预估

采用密度泛函的B3LYP基组计算了6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的密度、爆速和爆压,结果见表2。类似物2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯(8)的文献结果也列于表2,以便比较。

由表2可见,6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的计算密度爆速、爆压均比2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯(8)高,说明在金刚烷骨架

表 2 化合物1及其类似物8的密度及爆轰性能

Table 2 Density and detonation properties of compound 1 and its analogue 8

compounds	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	<i>D</i> /m·s <sup>-1</sup>	<i>p</i> /GPa	$\Omega_{co}$ /%
1 (this work)	1.75 (1.768)	7730	26.1	-20.9
8 <sup>[17]</sup>	1.71	5780	11.0	-36.8

Note:  $\rho$  is calculated density. *D* is detonation velocity. *p* is detonation pressure.  $\Omega_{co}$  is oxygen balance assuming the formation of CO. For compound 1, the data in bracket is the single crystal density.

上引入氧原子,能够有效改善氧平衡、提高密度,从而明显提高爆速和爆压。因此在金刚烷骨架上引入氧原子对金刚烷类含能化合物的设计和应用具有重要意义。

### 3 结论

(1)以1,5-环辛二烯为原料,经氧化环合、O-酰化、消除、环氧化、氨解和硝化等步骤,最终合成得到6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯,总收率为20.7%。并利用NMR、IR、元素分析以及X-射线单晶衍射实验等对其进行表征。

(2)X-射线单晶衍射表明:6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二硝酸酯为正斜晶系: $a=11.479(2) \text{ nm}^3$ ,  $b=8.9329(19) \text{ nm}^3$ ,  $c=22.435(4) \text{ nm}^3$ ,  $V=2300.5(8) \text{ nm}^3$ ,  $Z=8$ ,  $\rho=1.768 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(3)利用TG-DSC对6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二硝酸酯的热性能进行了分析,发现其在134 °C处存在吸热相变,热分解放热峰值为184 °C,表明其热稳定性良好。

(4)采用密度泛函理论预估6-硝基-2-氧杂-6-氮杂金刚烷-4,8-二硝酸酯的密度为 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $7730 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为26.07 GPa,是一种新型含能化合物。

#### 参考文献:

- [1] STIMAC A, SEKUTOR M, MLINARIC-MAJERSKI K, et al. Adamantane in drug delivery systems and surface recognition [J]. *Molecules*, 2017, 22(2): 1–14.
- [2] WANKA L, IQBAL K, SCHREINER P R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3516–3604.
- [3] AGNEW-FRANCIS K A, WILLIAMS C M. Catalysts containing the adamantane scaffold [J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2016, 358(5): 675–700.
- [4] KAKUTA T, TAKASHIMA Y, SANO T, et al. Adhesion between semihard polymer materials containing cyclodextrin and adamantane based on host-guest interactions [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(3): 732–738.
- [5] LI Wei, CAI Xin-yi, LI Bin-bin, et al. Adamantane-substituted acridine donor for blue dual fluorescence and efficient organic light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(2): 582–586.
- [6] PHAM V H, PHAN T P D, PHAN D C, et al. Synthesis and bioactivity of thiosemicarbazones containing adamantane skeletons [J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 1–14.
- [7] KLAPOTKE T M, KRUMM B, WIDERA A. Synthesis and properties of tetranitro-substituted adamantane derivatives [J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(1): 61–69.
- [8] XU Yi-min, WANG Gui-xiang, LIU Yan, et al. Theoretical investigations on the density, detonation performance and stability of fluorinated hexanitroadamantanes [J]. *Structural Chemistry*, 2021, 32(4): 1651–1657.
- [9] DAROUT E, ROBINSON R P, MCCLURE K F, et al. Design and synthesis of diazatricyclodecane agonists of the G-protein-coupled receptor 119 [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 56(1): 301–319.
- [10] KAWAMATA T, NAGATOMO M, INOUE M. Total synthesis of zaragozic acid C: Implementation of photochemical C(sp<sup>3</sup>)–H acylation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1814–1817.
- [11] FORT R C, SCHLEYER P V R. Adamantane: Consequences of the diamondoid structure [J]. *Chemical Reviews*, 1964, 64: 277–300.
- [12] 冯增国. 多面体含能材料的爆速和爆压预估 [J]. 含能材料, 1993, 1(2): 42–48.  
FENG Zeng-guo. Predicting detonation velocity and pressure of polyhedron energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(2): 42–48.
- [13] 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-ming, 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.
- [14] 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.
- [15] 杜耀, 王艳红, 李雅津, 等. 氢硝基金刚烷的合成及其理论研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(2): 57–63.  
DU Yao, WANG Yan-hong, LI Ya-jin, et al. Progress in synthesis and theory research of polynitroadamantanes [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(2): 57–63.
- [16] SEVERIN T, BATZ D, KRAMER H. Synthesis of trinitroazaadamantane derivatives [J]. *Chemische Berichte*, 1971, 104(3): 950–953.
- [17] 阮宏伟, 凌亦飞, 王桂香, 等. 2-硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二醇二硝酸酯的合成与表征 [J]. 含能材料, 2016, 24(6): 544–549.  
RUAN Hong-wei, LING Yi-fei, WANG Gui-xiang, et al. Synthesis and characterization of 2-nitro-2-azaadamantane-4,8-diol dinitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 544–549.
- [18] HOU Tian-jiao, RUAN Hong-wei, LUO Jun. 2,4,4,8-Pentanitro-2-azaadamantane: A high-density energetic material [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017: 6957–6960.
- [19] HOU Tian-jiao, ZHANG Jian, WANG Chen-jiao. A facile method to construct a 2,4,9-triazaadamantane skeleton and synthesize nitramine derivatives [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(9): 1819–1823.
- [20] ZHANG Jian, HOU Tian-jiao. 2,4,4,6,8,8-hexanitro-2,6-diazaadamantane: A high-energy density compound with high stability [J]. *Organic Letters*, 2018, 20(22): 7172–7176.
- [21] CAI Rong-bin, ZHOU Qi. Facile construction of the all-bridge-position functionalized 2,4,6,8-tetraazaadamantane skeleton and conversion of its N-functionalities [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(14): 3684–3691.

- [22] ZHOU Qi, ZHU Long-yi, CAI Rong-bin, et al. Synthesis of a new oxa-type cage-like energetic compound 4,4,8,8-tetraniro-2-oxadamantane [J]. *FirePhysChem*, 2022, DOI: 10.1016/j.fpc.2022.09.002.
- [23] KASHMAN Y, BENARY E. The synthesis of 2-aza-6-oxadamantane [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1972, 37(24): 3778-3781.
- [24] GOANVIC D L, TIUS M A. Oxaza adamantyl cannabinoids. A new class of cannabinoid receptor probes[J]. *The Journal of organic chemistry*, 2006, 71(20): 7800-7804.
- [25] SHIBUYA M, NAGASAWA S, OSADA Y, et al. Mechanistic insight into aerobic alcohol oxidation using NO<sub>x</sub>-nitroxide catalysis based on catalyst structure-activity relationships[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(21): 10256-10268.
- [26] COSTA M B, MARTINS M P, ARAÚJO H C, et al. Synthesis and expansion of bicyclic enol ether: A probable precursor for the synthesis of macrolide (±)-pyrenophorin[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29: 74-78.
- [27] TAKAHASHI A, ASO M, TANAKA M, et al. Synthesis of optically active 9-oxabicyclo [3.3.1] nona-2,6-diene as a cycloocta-1,5-diene equivalent and the corresponding tetrol[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(14): 1999-2006.
- [28] LEE C, YANG Wei-tao, PARR R. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [29] BECHE AD. Density-functional thermochemistry II the effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [30] JAMES J. P. STEWART. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements[J]. *Journal of Molecular modeling*, 2007, 13(12): 1173-1213.
- [31] KAMLET M J, JACOBS S A. Simple method for calculating detonation properties of C—H—O—N explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23-35.

## Synthesis and Characterization of 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diol dinitrate

LIU Yun-zhi<sup>1</sup>, CAI Rong-bin<sup>1</sup>, HOU Tian-jiao<sup>2</sup>, WANG Gui-xiang<sup>1</sup>, LUO Jun<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** A novel cage-like energetic compound, 6-nitro-2-oxa-6-azaadamantane-4,8-diol dinitrate, was synthesized from 1,5-cyclooctadiene via oxidative cyclization, *O*-acylation, elimination, epoxidation, aminolysis and nitration with an overall yield of 20.7%. The single crystal structure of 6-nitro-2-oxa-6-azadamantane-4,8-diol dinitrate was obtained by X-ray single crystal diffraction. Its structure was characterized using NMR, IR, and elemental analysis. Thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the thermal stability of the target compound. Density functional theory method was used to study the detonation properties of the target compound. Result show that it has a density of 1.75 g·cm<sup>-3</sup>, a thermal decomposition temperature of 184 °C, a detonation velocity of 7730 m·s<sup>-1</sup>, and a detonation pressure of 26.07 GPa.

**Key words:** oxazaadamantane; nitrate; energetic compound; cage-like compound; synthesis; thermal stability

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022264

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22075144)

(责编:王馨逸)