

文章编号:1006-9941(2020)07-0657-07

# 多硝基 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成与性能

杨童童,刘洋,侯晓文,孟子晖,徐志斌

(北京理工大学化学与化工学院,北京 100081)

**摘要:** 为了探索三氟甲基对含能材料性能的影响,以偕二氨基六氟丙烷和乙二醛为原料构建了氮杂稠环类含能材料的硝化前体——3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷,通过改进的合成路线,用发烟硝酸多步硝化分别得到 2,6-二硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(**4**)、2,4,6-三硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(**5**)和 2,4,6,8-四硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(**6**)。利用核磁共振氢谱、碳谱和氮谱表征了产物结构;采用排惰性气体法测试了三种硝化产物的密度,其中**6**的密度最大,高达  $2.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;分别用落锤升降法和 BAM 法测得三种产物的撞击感度均大于 30 J、摩擦感度均大于 360 N;热重-微商热重(TG-DTG)分析发现三种产物的质量损失均大于 90%,其热稳定性随硝基的增加而下降;利用 Gaussian 09 计算包,通过 Monte-Carlo 统计学方法以及 Kamlet-Jacobs 方程和 VLW 爆轰产物状态方程等理论模型预估了产物的爆速、爆压,其中化合物**6**的爆速为  $11937 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 74.3 GPa。与四硝基甘脲(TNGU)的性能及感度对比发现,在含能材料的分子结构中引入具有更高密度和更大电负性的三氟甲基,可在维持较高密度和良好爆轰性能的同时降低感度。

**关键词:** 高能量密度化合物,含能材料,偕二氨基六氟丙烷;氮杂环;2,4,6,8-四硝基 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020003

## 1 引言

自 19 世纪首次制备出甘脲起,甘脲及其衍生物就引起了化学家们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。甘脲分子的结构独特而规整,分子中含有两个通过烷基桥连起来的杂环,环间具有刚性夹角,使其分子无构象变化。甘脲分子的两端各有一个对称的脲羰基,羰基旁有 4 个仲胺基,活泼氢的存在使分子之间容易形成氢键,增加了甘脲分子的密度和稳定性<sup>[3]</sup>。近年来,基于甘脲及其衍生物的含能化合物被相继报导,使其有望成为良好的含能材料骨架<sup>[4-8]</sup>。

然而甘脲分子的溶解性差,在常规有机溶剂和水

溶液中几乎不溶,限制了其应用<sup>[9]</sup>。作为氢原子的电子等排体,氟原子本身具有较强的氧化性和较大的密度。在传统的 CHON 类含能化合物中引入氟原子不仅可以增加密度,还可通过分子内氢键增强分子稳定性,从而降低含能材料的感度。另外含氟化合物在爆炸分解时,氟原子会以氧化剂的形式出现,其产物为 HF 气体,具有生成热高,爆轰性能好等优点<sup>[10-14]</sup>。Adolph<sup>[15]</sup>在 100% HNO<sub>3</sub> 中硝化 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环-[3.3.0]辛烷合成了四硝基取代产物,但并未对相关硝化产物的性能进行研究。其制备过程中使用的 100% HNO<sub>3</sub> 不仅制备困难,而且存在较大的安全隐患。因此,本课题组开展了 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环-[3.3.0]辛烷环在发烟硝酸的硝化研究,成功制备了不同硝基取代的产物,并研究了多硝基取代 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环-[3.3.0]辛烷的性能,为含能材料研究提供了新的思路。

收稿日期:2020-01-08;修回日期:2020-02-26

网络出版日期:2020-04-01

基金项目:国防基础科研项目

通信联系人:徐志斌(1974-),男,博士,硕士生导师,主要从事含能材料和药物的合成研究。e-mail:zbxu@bit.edu.cn

引用本文:杨童童,刘洋,侯晓文,等.多硝基 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成与性能[J].含能材料,2020,28(7):657-663.

YANG Tong-tong, LIU Yang, HOU Xiao-wen, et al. Synthesis and Properties of Polynitro 3,3,7,7-Tetra(trifluoromethyl)-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0]octane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):657-663.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

六氟丙酮三水合物(麦克林);浓盐酸,发烟硝酸,醋酸酐(北京化工厂);三氯氧磷,五氧化二磷,40%乙二醛水溶液,三氟乙酸酐,乙醇,二氯甲烷,三氯甲烷,丙酮,乙腈,甲醇,乙酸乙酯,石油醚,吡啶(通广精细化工)等试剂皆为市售分析纯。

全自动真密度分析仪(美国康塔集团公司 Ultra-PYC 1200e型);精密显微熔点测定仪(北京福凯仪器有限公司 X-5型);核磁共振光谱仪(德国 Bruker Ascend 400M);差热重同步分析仪(日本岛津集团公司 SHIMADZU DTG-60A型);差示扫描量热仪(日本理学集团公司 Thermo Plus EVO DSC8230型);撞击感度仪(爱迪赛恩公司 BAM Fall Hummer BFH-10);摩擦感度测试仪(爱迪赛恩公司 BAM FKSM10)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 偕二氨基六氟丙烷的合成

氮气氛围下,将30 mL浓硫酸加入到100 mL三口瓶中,加热到90 °C后,缓慢滴加六氟丙酮三水合物(26.5 g,0.12 mol)(注意控制滴加速度,约1 mL·min<sup>-1</sup>),将产生的六氟丙酮气体通入到-25~-35 °C的吡啶溶液中(在杜瓦瓶内用干冰-乙醇冷却,上部用微型杜瓦冷凝器冷凝)。然后,以200~300 mL·min<sup>-1</sup>的流速通入氨气(约2688 mL,0.12 mol),此时,反应液呈乳白色浑浊状。将反应液移出杜瓦瓶,并升温到25 °C,换水冷凝管,将低温温度计换成0~150 °C的温度计,冷凝管上部接导气管,通入放置于-78 °C杜瓦瓶中的三口烧瓶中,烧瓶上部用微型杜瓦冷凝器冷凝(干冰-乙醇冷却)。缓慢滴加三氯氧磷(10 mL,0.12 mol)。由于滴加过程中反应液急剧升温,需控制滴加速度,使反应液温度在70 °C左右。此时可观察到回流现象(生成的2-亚胺基-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷气体通入到-78 °C冷阱,凝结成固体。)三氯氧磷滴加完毕后,在20 min内将反应液温度升到100 °C,在此温度下继续反应30 min。然后将得到的2-亚胺基-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷固体置于0 °C冰水浴中(固体融化成液体),上部用微型杜瓦冷凝器冷凝(干冰-乙醇),再通入氨气(约3920 mL)。氨气通入完毕后,将反应液在90 °C条件下微沸5 min,除去残留氨气。得到约13.9 g无色透明液体(收率62.5%)。沸点:92~93 °C。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz,CDCl<sub>3</sub>)δ:2.02(s,4H)。<sup>13</sup>C NMR(150 MHz,

CDCl<sub>3</sub>)δ:123.35(q, J=286.6 Hz),71.05(d, J=60.2,30.1 Hz)。

#### 2.2.2 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环-[3.3.0]辛烷(3)的合成

在含有20 mL H<sub>2</sub>O的50 mL三口瓶中加入自制的偕二氨基六氟丙烷(7.2 g,40 mmol)和40%乙二醛水溶液(2.8 g,19 mmol),在冰水浴冷却下滴加浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(2.0 g)。移至室温下继续搅拌反应12 h后将反应液过滤,并用大量水洗涤、干燥,得到白色粉末状固体5.4 g(产率71%)。熔点:91~92 °C。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>)δ:5.19(s,2H),2.83(s,4H);<sup>13</sup>C NMR(100 MHz,CDCl<sub>3</sub>)δ:128.19,127.67,125.30,124.83,122.42,122.01,119.53,119.17,83.04,82.75,82.44,82.14,81.85,76.29。

#### 2.2.3 2,6-二硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(4)的合成

取18 mL发烟HNO<sub>3</sub>加入到100 mL三口烧瓶中,冷却至-30~-40 °C,分批加入3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(3)(1 g,2.59 mmol),然后缓慢升至0 °C,继续反应20 min后将反应液倒入60 g冰水混合物中,有白色固体析出,过滤,大量水洗,烘干。得白色固体0.61 g(产率51%)。熔点:167 °C。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>)δ:7.45(s,2H),6.33(s,2H),<sup>13</sup>C NMR(100 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>)δ:122.93,122.84,120.06,119.93,81.92,81.58,81.24,75.70;<sup>15</sup>N NMR(75 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>,CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>为内标)δ:-40.61,-185.48,-335.91。

#### 2.2.4 2,4,6-三硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(5)的合成

取18 mL发烟HNO<sub>3</sub>加入到100 mL三口瓶中,冷却至-30~-40 °C,加入0.1 g MgO,然后分批加入3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(3)(1.0 g,2.59 mmol),升温至-15 °C,缓慢滴加Ac<sub>2</sub>O(9 mL),然后升温至0 °C,继续反应4 h。将反应液倒入60 g冰水中,有白色固体析出,过滤大量水洗,干燥,得0.7g白色固体(产率51%)。熔点:90~92 °C。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>)δ:7.20(d,1H),6.16(s,1H),4.34(s,1H)。

#### 2.2.5 2,4,6,8-四硝基-3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(6)的合成

取20 mL发烟硝酸加入到100 mL三口瓶中,然后缓慢加入P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10 g,70.4 mmol)控制温度在0 °C,然后分批加入2,6-二硝基3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,

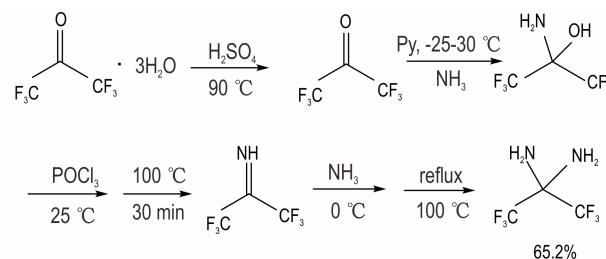
6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(4)(1 g, 2.1 mmol)在 0 °C 下反应 30 min 后升温到 25 °C, 继续反应 30 min, 再升温到 55 °C, 继续反应 30 min。将反应液倒入 100 g 冰水中。过滤, 得 0.7 g 白色固体(产率 70%)。熔点: 110~111 °C。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.20 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 125.77, 122.84, 122.57, 119.91, 119.69, 116.99, 91.37, 87.51, 85.77, 85.04, 74.25; <sup>15</sup>N NMR(75 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>为内标) δ: -52.48, -200.38。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 合成路线与结构表征

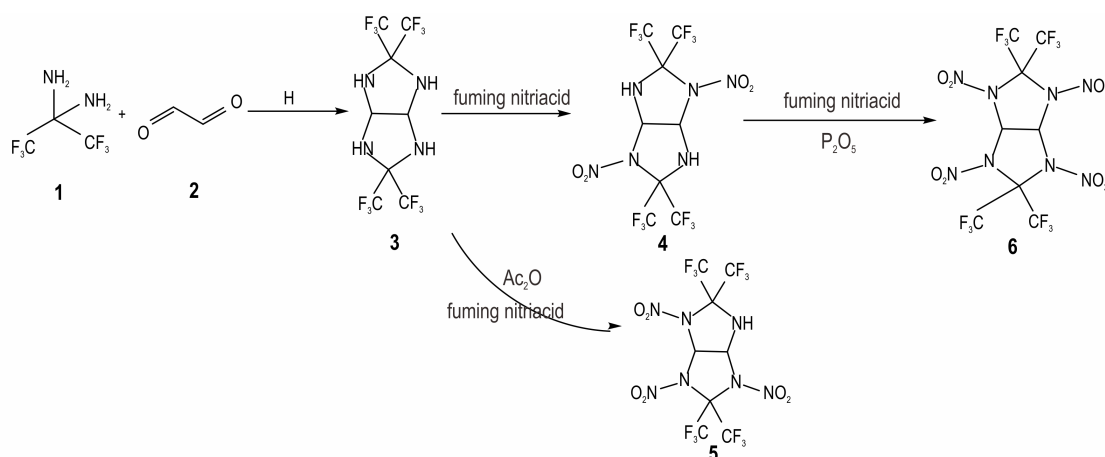
在加热的浓硫酸中将六氟丙酮三水合物脱水, 得到气态六氟丙酮, 并将其通入预冷的吡啶中与氨气反应得到 2-氨基-2-羟基六氟丙烷。进一步用三氯氧磷进行分子内脱水得到亚胺后, 再与氨气反应得到偕二

氨基六氟丙烷(Scheme 1)。由于气态六氟丙酮具有较大毒性, 反应需在通风橱内进行, 并应做好防护措施。关键中间体亚胺沸点较低, 需在低温下收集和保存。



Scheme 1 Synthetic route of 2,2-diaminohexafluoropropane

在酸性条件下, 将自制的偕二氨基六氟丙烷与乙二醛在水溶液中反应, 得到 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环-[3.3.0]辛烷(3), 然后通过分步硝化, 得到不同硝基取代的目标化合物(4~6)(Scheme 2)。

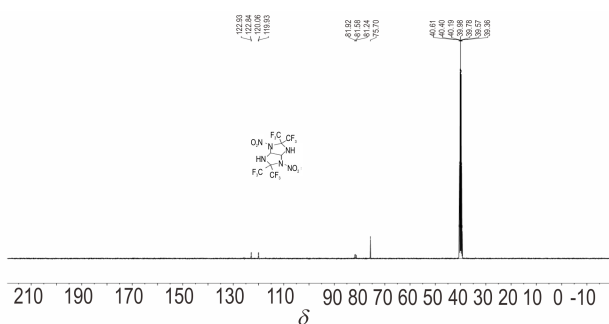


Scheme 2 Synthetic route of 2,4,6,8-Tetranitro 3,3,7,7-tetrakis(trifluoromethyl)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] Alkane

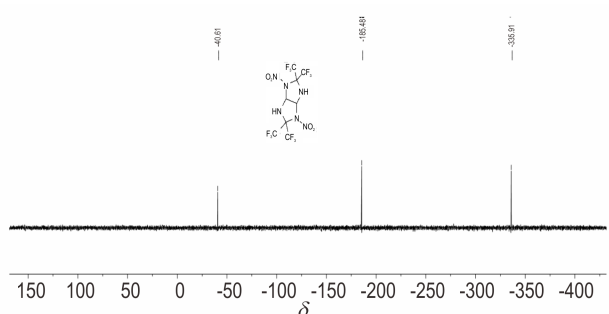
首先将 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(3)在发烟硝酸中直接硝化得到 2,6-二硝基取代产物 4。尝试在发烟硝酸/醋酐体系中硝化化合物 3 只得到少量的三硝基取代化合物 5, 而采用发烟硝酸/五氧化二磷体系硝化则得到三种产物的混合物, 不易分离纯化。通过向发烟硝酸/醋酐体系中加入氧化镁适当提高硝化试剂的硝化能力, 成功制备了三硝基取代化合物 5。化合物 4 在发烟硝酸中进一步硝化也可得到少量三硝基取代化合物 5。三硝基取代化合物 5 稳定性最差, 在进行碳谱和氮谱测试的过程中很快分解。推测是三硝基取代造成结构的对称性较差所致。在发烟硝酸/五氧化二磷体系中将二硝基取

代化合物 4 进一步硝化, 成功得到四硝基取代化合物 6。

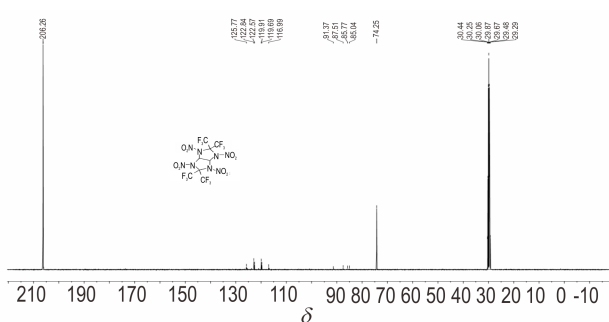
在核磁共振碳谱中, 化合物 4 和化合物 6 的三氟甲基信号分别出现在  $\delta=128\sim 119$  和  $\delta=122\sim 116$ , 均受到 F 原子的偶合而裂分为四重峰, 与三氟甲基直接相连的碳原子也受到 F 的偶合而裂分。在核磁共振氮谱中, 化合物 4 存在三种氮的共振信号峰, 分别在  $\delta=-40.61$ ,  $\delta=-185.48$  和  $\delta=-335.91$ , 分别对应结构中的硝基氮、环上取代的氮和环上未取代的氮。而四硝基取代的化合物 6 由于结构的对称性只有两种氮的共振信号, 即  $\delta=-52.48$  和  $\delta=-200.38$ , 分别对应结构中的硝基氮和环上氮(图 1)。



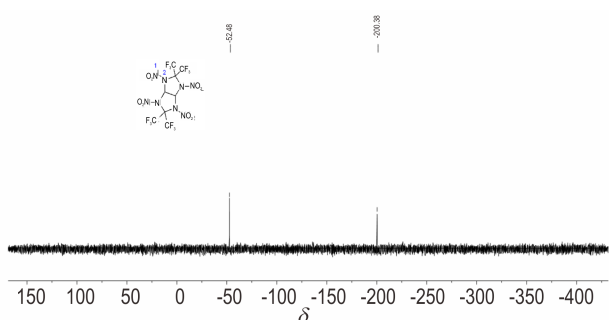
a.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **4**  
(100MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , RT)



b.  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of compound **4**  
(75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , RT,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  as internal standard)



c.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **6**  
(100MHz,  $\text{Acetone}-d_6$ , RT)



d.  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of compound **6**  
(75 MHz,  $\text{Acetone}-d_6$ , RT,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  as internal standard)

图1 化合物**4**和**6**的核磁共振碳谱和氮谱

Fig.1  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of compound **4** and **6**

## 3.2 化合物性能表征

### 3.2.1 密度

利用排惰性气体法,在室温下采用 ULTRAPYIC 1200e型全自动真密度分析仪测试了化合物**4**、**5**、**6**的密度。选用 10 mL 的样品池,填充气体为高纯  $\text{N}_2$ ,平衡压力为 0.3 MPa,分辨率为  $0.0001 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,精确度 0.03%。所有测试前样品均在室温下用油泵抽真空干燥过夜。为保证数据的准确性,样品平行测试三次,取平均值为测试结果。

化合物**4**~**6**的密度分别为  $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $1.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $2.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,均大于  $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。对于杂环类硝胺类含能化合物来说,其密度随着环数和硝基数目的增加而增大,所以化合物**6**具有较高的密度。与文献<sup>[16-17]</sup>报道四硝基甘脲(TNGU)(密度  $1.98 \sim 2.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )相比,四硝基取代的化合物**6**的密度有小幅增加,这可能是两个三氟甲基取代基无法共平面,导致晶体堆积密度不高所致。

### 3.2.2 感度

按照 GB/T 21567-2008 危险品、爆炸品撞击感度试验规定的方法,用落锤仪按升降法测试样品的撞击感度,仪器型号为 BAM Fall Hammer BFH-10 撞击感度仪。依据 GBT 21566-2008 危险品、爆炸品摩擦感度试验方法所规定的 BAM 法,仪器为 FKSM 10 BAM 摩擦敏感度测试仪。感度测试条件:环境温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,环境湿度 60%,试样量为  $(10 \pm 1) \text{ mg}$ ,其中撞击载荷为 5 kg。为了对比感度的差异,同时将 TNGU、RDX 和 HMX 的文献结果列于表 1。

表 1 化合物**4**~**6**及 TNGU、RDX 和 HMX 的感度结果

Table 1 Sensitivity test of compound **4**~**6** and TNGU, RDX, HMX

compd.	IS/J	FS/N
<b>4</b>	>40	>360
<b>5</b>	35	>360
<b>6</b>	37.5	>360
TNGU <sup>[17]</sup>	1.86	68.6
RDX <sup>[18]</sup>	7.4	120
HMX <sup>[18]</sup>	7.4	120

由表 1 可知,化合物**4**~**6**的撞击感度均大于 30 J,摩擦感度均大于 360 N,明显低于与之具有相同骨架的 TNGU,更远远优于 RDX 和 HMX,这表明它们具有较低的感度性能。也进一步证明引入三氟甲基可以降低含能化合物的感度。其中化合物**5**的撞击感度略

高,可能是由于三硝基的不对称取代造成的。

### 3.2.3 热稳定性

通过热重分析(TG)和微商热重法(DTG)测定了化合物 4~6 的热稳定性。测试条件为:样品置于铝质坩埚中,空坩埚作为参比物,样品质量约 1 mg,温度区间 25~500 °C, N<sub>2</sub> 氛围,流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>,升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>,结果如图 2 所示。

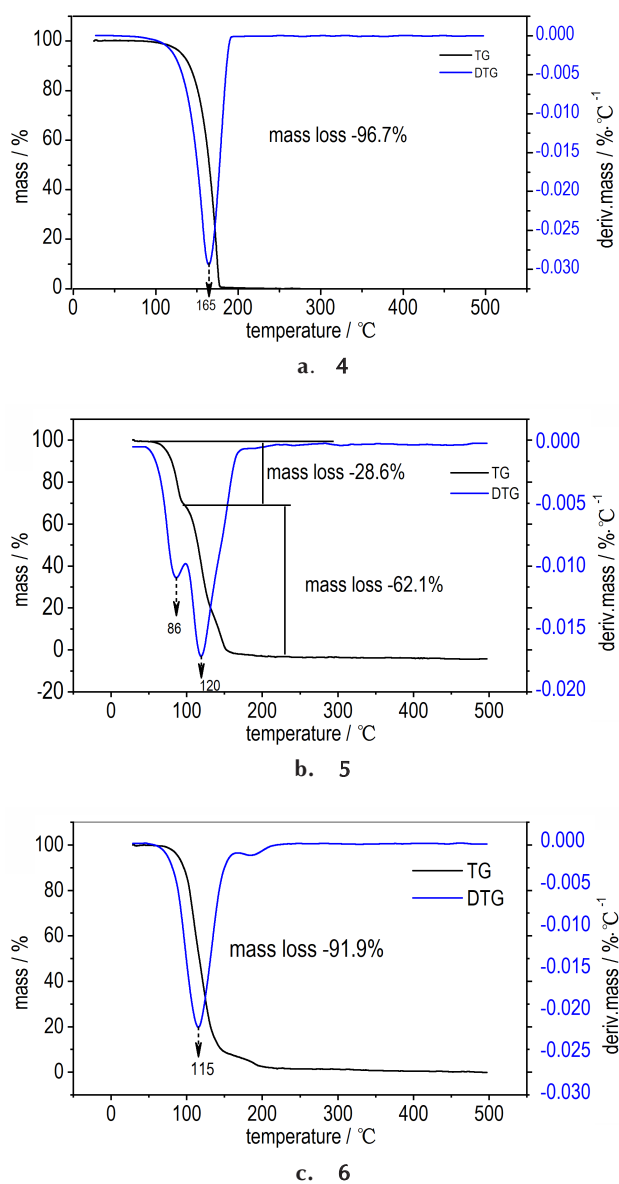


图 2 化合物 4~6 的 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of compounds 4~6

由图 2 可见,二硝基化合物 4 热分解温度为 165 °C,而三硝基取代的化合物 5 和四硝基取代的化合物 6 的热分解温度分别为 120 °C 和 115 °C,明显低于化合物 4。这可能是一 NO<sub>2</sub> 基团的增加导致分子热

稳定性降低所致。三种化合物分解过程中的质量损失均在 90% 以上,说明分解产物大部分为气体。其中化合物 5 由于含有不对称的三个硝基,热稳定性较差,在 86 °C 左右开始分解,而其分解产物在 120 °C 再次分解。

### 3.2.4 爆轰性能

利用西安近代化学研究所开发的含能化合物数据库以及 PreDeto 性能预估系统对三种含氟化合物的爆轰性能进行了预估。具体方法如下:以 Gaussian 09 为计算程序包,结果优化和频率分析采用 6-31+G\*\* 基组和 B3-LYP 方法,单点能计算采用 MP2 (full)/6-113++G\*\* 基组及方法。基于优化的分子构型,采用 Monte-Carlo 统计学方法以及 Kamlet-Jacobs<sup>[20]</sup> 方程和 VLW 爆轰产物状态方程<sup>[21]</sup> 等理论预测了化合物 4, 5, 6 的爆速和爆压,采用群加法 (group additive method) 计算生成焓<sup>[22]</sup>。为了综合比较各项性能的变化,同时将 TNGU 的文献结果列于表 2。

表 2 化合物 4~6 的理化性质、爆轰性能参数

Table 2 Performance parameters of compound 4, 5 and 6

compd.	$\rho$ <sup>1)</sup> / g·cm <sup>-3</sup>	OB <sup>2)</sup> / %	$\Delta_f H$ <sup>3)</sup> / kJ·mol <sup>-1</sup>	$D$ <sup>4)</sup> / m·s <sup>-1</sup>	$p$ <sup>5)</sup> / GPa
4	1.88	-40.3	-2521.2	9874	50.1
5	1.96	-30.7	-2405.4	11002	62.7
6	2.08	-22.6	-2285.7	11937	74.3
TNGU <sup>[[16-17]]</sup>	2.04	5	42	9205	-
RDX <sup>[19]</sup>	1.81	-21.6	80	8850	33.8
HMX <sup>[19]</sup>	1.90	-21.6	105	9100	39.0

Note: 1) Measured density. 2) Oxygen balance ( $C_aH_bO_cN_dX_e$ ,  $1600(c-a-b/2)/M_w$ ), the H required to generate HX is priority deducted. 3) Enthalpy of formation (calculated value). 4) Detonation velocity (calculated value). 5) Detonation pressure (calculated value).

从预估结果可以看出,化合物 4~6 的爆速和爆压均普遍高于 RDX 与 HMX,尤其是化合物 6 (即 2,4,6,8-四硝基 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷)爆速为 11937 m·s<sup>-1</sup>,爆压为 74.3 GPa,远高于常见的 RDX 和 HMX,也优于 TNGU,爆轰性能优异,与六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) (10117 m·s<sup>-1</sup><sup>[23]</sup>) 的威力相当。

## 4 结论

(1) 以廉价易得的发烟硝酸为硝化剂,在不同的硝化体系中分步硝化成功制备了多硝基取代的 3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷

(4~6)。根据核磁确证了结构,并利用TG-DTG研究了热稳定性,化合物4、6和5的热分解温度分别为165℃、115℃和120℃,说明随着硝基的增加,硝化产物的热稳定性降低,热分解质量损失均大于90%,分解产物大部分为气体。

(2) 利用排惰性气体法实测三种硝化产物的密度均大于 $1.88\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,其中四硝基取代产物6的密度高达 $2.08\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;采用Gaussian 09计算程序包计算了三种硝化产物的理论爆速均高于 $9800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,其中6的爆速最高为 $11937\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为74.3 GPa。

(3) 感度测试结果表明,化合物4~6的摩擦感度均大于360 N,撞击感度均高于30 J,远远低于具有相同骨架的TNGU,说明引入具有更高密度和电负性的三氟甲基,可使含能化合物维持较高密度和良好的爆轰性能的同时,也具有较低感度,为含能材料研究开辟了的新思路。

#### 参考文献:

- [1] Boileau. Tetranitroglycoluril and method of preparation thereof: US 448 7938[P], 1984-12-11.
- [2] 郑志花, 王建龙, 马文兵. 甘脲及其衍生物的研究进展[J]. 化学试剂, 2017, 39(6): 613-619.  
ZHENG Zhi-hua, WANG Jianlong, MA Wen-bing. Progress of glycoluril and derivatives [J]. *Chemical Reagents*, 2017, 39(6): 613-619.
- [3] 刘爱花, 薛永强. 合成甘脲和四羟甲基甘脲工艺条件的研究[J]. 太原理工大学学报, 2012, 43(6): 665-668.  
LIU Ai-hua, XUE Yong-qiang. Process conditions for the synthesis of tetramethylol glycoluril and glycoluril [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2012, 43(6): 665-668.
- [4] 方银高. 二硝基甘脲合成方法的改进[J]. 火炸药, 1983(1): 14-17.  
FANG Yin-gao. Modified synthesis of dinitroglycol [J]. *Explosives*, 1983(1): 14-17.
- [5] 方银高, 吴国华. 1,4-二硝基-3,6-双(三硝基乙基)甘脲的合成及性能[J]. 含能材料, 1997, 5(1): 10-15.  
FANG Yin-gao, WU Guo-hua. Synthesis and properties of 1,4-dinitro-3,6-bis(trinitroethyl) glycoluril [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(1): 10-15.
- [6] Sherrill W S, Johnson E C, Paraskos A J. Synthesis and characterization of mono-, di-, and tetranitrated 7,8-disubstituted glycolurils [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 90-94.
- [7] 郑志花, 王建龙, 李永祥, 等. 四硝基甘脲的合成工艺改进及热分析[J]. 含能材料, 2015, 23(5): 438-442.  
ZHENG Zhi-hua, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, et al. Modified synthesis and thermal analysis of tetranitroglycoluril [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 438-442.
- [8] 徐玉东. 基于甘脲的含能材料的合成研究[D]. 北京理工大学, 2016.  
XU Yu-dong. Study on the Synthesis of energetic materials based on glycoluril [D]. Beijing Institute of Technology, 2016.
- [9] 夏宇正, 焦书科. 甘脲的合成与鉴定[J]. 北京化工学院学报: 自然科学版, 1990, 17(3): 73-76.  
XIA Yu-zheng, JIAO Shu-ke. Synthesis and characterization of glycoluril [J]. *Journal of Beijing Institute of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 1990, 17(3): 73-76.
- [10] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1-2): 1-15.
- [11] Srinivas D, Ghule V D. Synthesis of nitrate ester and nitramine derivatives of polyfluoro alkyl compounds for high energy materials [J]. *RSC Advance*, 2016, 6(10): 7712-7716.
- [12] Garg S, Shreeve J M. Trifluoromethyl- or pentafluorosulfanyl-substituted poly-1,2,3-triazole compounds as dense stable energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(13): 4787.
- [13] 吴敏杰, 毕福强, 周彦水, 等. 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)及其含能离子盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2017, 25(4): 315-320.  
WU Min-jie, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and characterization of 5,5'-(2-trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl bis(1H-tetrazole) and its energetic ionic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 315-320.
- [14] He P, Zhang J G, Wu L, et al. Computational design and screening of promising energetic materials: Novel azobis(tetrazoles) with ten catenated nitrogen atoms chain [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, 30(10): 1-12.
- [15] Koppes W M, Chaykovsky M, Adolph H G, et al. Synthesis and structure of some peri-substituted 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1987, 52(6): 1113-1119.
- [16] 蒋绿齐, 修健敏, 易文斌, 等. 甘脲衍生物类含能化合物合成及性能研究进展[C]. 第十六届中国科协年会第九分会场含能材料及绿色民爆产业发展论坛论文集. 爆破器材杂志编辑部, 2014: 195-199.  
JIANG Lü-qi, XIU Jian-min, YI Wen-bin, et al. Research progress development on the synthesis and performance of derivatives of glycoluril energetic compounds [C] // Energetic Materials and Green Civil Explosive Industries in the Ninth Branch of the Sixteenth Chinese Science Association Proceedings of the Development Forum. Editorial Department of Blasting Equipment Magazine, 2014: 195-199.
- [17] 王瑞, 徐志斌, 孟子晖, 等. 硝基脲类含能材料的合成及性能研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(4): 386-400.  
WANG Rui, XU Zhi-bin, MENG Zi-hui, et al. Progress in synthesis and performance of nitrourea energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(4): 386-400.
- [18] 周奕霁, 汪涛, 王秋晓, 等. 含硝胺基类含能离子盐研究进展 [J]. 含能材料, 2018, 26(11): 967-982.  
ZHOU Yi-fei, WANG Tao, WANG Qiu-xiao, et al. Research Progress in Synthesis of Energetic Salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 967-982.
- [19] 崔可建. 基于葫芦脲分子及甘脲衍生物的新型氮杂环类高密度含能材料设计、合成与性能研究[D]. 北京理工大学, 2015.

- CUI Ke-jian. Design, synthesis and performance of a novel nitrogen heterocyclic high energy density energetic material based on cucurbita molecules and glycoluril derivatives [D]. Beijing Institute of Technology, 2015.
- [20] Zhou Yang, Long Xinping, Shu Yuanjieshu. Theoretical studies on the heats of formation, densities, and detonation properties of substituted s-tetrazine compounds[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(5):1021-1027.
- [21] Wu Xiong, Long Xinping, He Bi, et al. VLW equation of state of detonation products[J]. *Science China Chemistry*, 2009, 52(5):605-608.
- [22] Wu Xiong. Simple method for calculating detonation parameters of explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1985, 3(4):263-277.
- [23] Zhang Xiaopeng, Chen Shusen, Wu Yige, et al. A novel cocrystal composed of CL-20 and an energetic ionic salt[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(94):13268-13270.

## Synthesis and Properties of Polynitro 3,3,7,7-Tetra(trifluoromethyl)-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0]octane

YANG Tong-tong, LIU Yang, HOU Xiao-wen, MENG Zi-hui, XU Zhi-bin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of trifluoromethyl group on the performance of energetic materials, 2,6-dinitrate-3,3,7,7-tetra-trifluoromethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane (**4**), 2,4,6-trinitro-3,3,7,7-tetra-trifluoromethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane (**5**) and 2,4,6,8-tetranitrate-3,3,7,7-tetra-trifluoromethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane (**6**) were synthesized from the aza-fused ring precursor (3,3,7,7-tetra-trifluoromethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane) through improved multi-step nitration in fuming nitric acid. The precursor was obtained from condensation of diaminohexafluoropropane and glyoxal. The structure of all nitration products were characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR. The density of compound **6** is the highest (up to  $2.08\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) by testing with exhaust gas method. For all three compounds, the impact sensitivity measured by the dropping hammer lift is greater than 30 J, and the friction sensitivity based on BAM method is greater than 360 N. The TG-DTG analysis shows that the mass loss of all three products is more than 90% and their thermal stability decrease with the increase of nitro group. The detonation properties were estimated by Monte-Carlo statistical methods and theoretical models using Gaussian 09 calculation package. The detonation velocity and detonation pressure of compound **6** are  $11937\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  and 74.3 GPa, respectively. Due to the high density and greater electronegativity, the introduction of  $\text{CF}_3$  group reduces the sensitivity while maintaining higher density and good detonation performance compared with that of tetranitroglycoluril (TNGU). It also opens up new ideas for the research of energetic materials.

**Key words:** high energy density compound; energetic material; hexafluoro-2,2-propanediami; heterocyclic compounds; 2,4,6,8-tetranitro-3,3,7,7-tetra(trifluoromethyl)-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane

**CLC number:** TJ55;O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020003

(责编:王艳秀)