

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-08

# C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的合成、结构与性能

刘威<sup>1</sup>, 苟晓东<sup>1</sup>, 郭晓壮<sup>2</sup>, 杨彩<sup>1</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃白银 730900)

**摘要:** 本研究采用小分子燃料1,4,7,10-四氮环十二烷与硝酸、高氯酸发生成盐反应,制备了C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O两种有望用作战时应急储备的单质炸药。通过单晶X-射线衍射、红外光谱、元素分析、差热分析、热重分析、EXPLO 5.0程序对目标产物的结构、热性能、爆轰性能进行了研究。结果表明C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>属正交晶系, *Pcc2*空间群,晶体密度为1.968 g·cm<sup>-3</sup>; C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的晶体为二水合物,属单斜晶型, *P2<sub>1</sub>/n*空间群,晶体密度为1.642 g·cm<sup>-3</sup>。C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>的热分解峰值温度及活化能分别为293.2 °C、284.1 °C和131.76 kJ·mol<sup>-1</sup>、195.18 kJ·mol<sup>-1</sup>。C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>表现出了较为优异的爆轰性能,其爆速、爆压分别可达8058 m·s<sup>-1</sup>、8680 m·s<sup>-1</sup>和24.0 GPa、36.2 GPa。此外, C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>的撞击感度分别为36 J、33 J,摩擦感度均大于360 N。

**关键词:** 弹药保供; 战时应急; 1,4,7,10-四氮环十二烷; 含能离子化合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024027

## 0 引言

炸药作为武器系统的能量来源<sup>[1]</sup>,其发展对国防科技及国民经济的进步具有十分重要的影响。现代化战争下,保证武器弹药的供应是保持部队持续作战能力以及决定战场胜负的关键<sup>[2]</sup>。

国内外对炸药的应急保供高度重视,目前研究重点主要围绕两个方面:其一是针对主战主用炸药(如黑索今、奥克托今等)建立相应的备份线;其二是将民营化工企业经过改造形成主战主用炸药的生产线<sup>[3]</sup>。此外,不同于传统的分子内炸药,将有机小分子燃料与氧化剂经过简单的化学反应转化制备为主客体炸药,是战时应急状态下保障弹药供给的另一重要途径。譬如,陈小明院士团队分别将三乙烯二胺<sup>[4-5]</sup>、哌嗪<sup>[6]</sup>、高哌嗪<sup>[7]</sup>、N-甲基哌嗪<sup>[5]</sup>等小分子燃料与ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>氧化剂及

Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>、NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>等通过化学反应,制备了具有钙钛矿结构的单质炸药,表现出了与黑索今相媲美的爆轰性能<sup>[8]</sup>。此外,张琳<sup>[9]</sup>和冯永安<sup>[10]</sup>分别以三乙烯二胺作为有机燃料,IO<sub>4</sub><sup>-</sup>作为氧化剂,与Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等通过离子键结合,形成了具有钙钛矿结构的起爆药,表现出了优异的起爆能力。以上研究均为民用化工产品转化制备战时应急炸药提供了研究基础和实验依据。

1,4,7,10-四氮环十二烷作为有机燃料被广泛应用于医药中间体及化工原材料,其结构中含有4个-NH-基团,能够与4分子HNO<sub>3</sub>或HClO<sub>4</sub>反应,有望改善炸药的氧平衡。此外,1,4,7,10-四氮环十二烷、稀硝酸(65%)和高氯酸(70%)均具有价格低廉、原料易得等优点,在制备过程中能够充分保证原材料供应。1,4,7,10-四氮环十二烷与稀硝酸或高氯酸之间的反应温和且平稳、放热量小,该方法制备工艺简单、得率高,有利于大批量生产。因此,本研究选取1,4,7,10-四氮环十二烷(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>)作为有机燃料,与氧化剂HNO<sub>3</sub>和HClO<sub>4</sub>发生酸碱成盐反应,制备了C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>两种有望用作战时应急储备的单质炸药,并采用单晶X-射线衍射、红外光谱、核磁共振、差示扫描量热仪等手段对其

收稿日期: 2024-01-20; 修回日期: 2024-04-10

网络出版日期: 2024-05-17

基金项目: 山西省青年科学基金(202103021223179)

作者简介: 刘威(1992-),男,讲师,主要从事含能材料的制备与应用研究。e-mail: 1104054142@st.nuc.edu.cn

通信联系人: 刘威(1992-),男,讲师,主要从事含能材料的制备与应用研究。e-mail: 1104054142@st.nuc.edu.cn

引用本文: 刘威, 苟晓东, 郭晓壮, 等. C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>和C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的合成、结构与性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024027.LIU Wei, GOU Xiao-dong, GUO Xiao-zhuang, et al. Synthesis, Structure, and Properties of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024027.

结构和热性能进行了分析测试,采用Explo 5.0软件理论计算了2种新型炸药的爆轰性能,为战时应急状态下单质炸药的保供提供了研究思路和实验参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:1,4,7,10-四氮环十二烷(99%,上海麦克林生化科技股份有限公司),稀硝酸(65%,国药集团化学试剂有限公司),高氯酸(70%,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:DF-101S型数显恒温水浴锅,上海力辰仪器科技有限公司;傅立叶红外光谱(FTIR),美国Thermo Scientific Nicolet iS20;X-射线粉末衍射,日本Rigaku Smartlab 3kw;X-射线单晶衍射,德国Bruker D8 VENTURE;差示扫描量热仪,美国PerkinElmer STA 6000。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的合成

$C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的合成路径如图1(a)所示,其制备过程如下:将1.73 g 1,4,7,10-四氮环十二烷(10 mmol)溶于30 mL去离子水中形成溶液。然后,在强搅拌下将5.74 g 质量分数为70%的高氯酸(40 mmol)加入上述溶液中,在室温下反应20 min。随后,将反应液进行过滤,滤液放置在小烧杯中缓慢挥发,约一周可得 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的单晶,其得率以1,4,7,10-四氮环十二烷计可达97%。IR(KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3128(s), 3001(m), 2865(m), 2024(w), 1561(s), 1481(s), 1437(s), 1303(w), 1105(s), 1041(m), 981(s), 874(s), 748(m), 630(s)。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $D_2O$ , 25 °C)  $\delta$ : 3.04(s, 4H), 3.23(s, 16H), 3.39(s, 4H);  $^{13}C$  NMR(100 MHz,  $D_2O$ , 25 °C)  $\delta$ : 43.65。

#### 1.2.2 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的合成

$C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的合成路径如图1(b)所示,其制备过程如下:将1.73 g 1,4,7,10-四氮环十二烷(10 mmol)溶于30 mL去离子水中形成溶液。然后,在强搅拌下将3.88 g 质量分数为65%的硝酸(40 mmol)加入上述溶液中,在室温下反应20 min。随后,将反应液进行过滤,滤液放置在小烧杯中缓慢挥发,约一周可得 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的单晶,其得率以1,4,7,10-四氮环十二烷计可达95%。IR(KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3447(s), 3026(m), 2795(w), 2729(w), 2666(w), 2561(w), 2431(w), 1754(w), 1634(m), 1605(m), 1485(w), 1459(w), 1384(s), 1320(s),

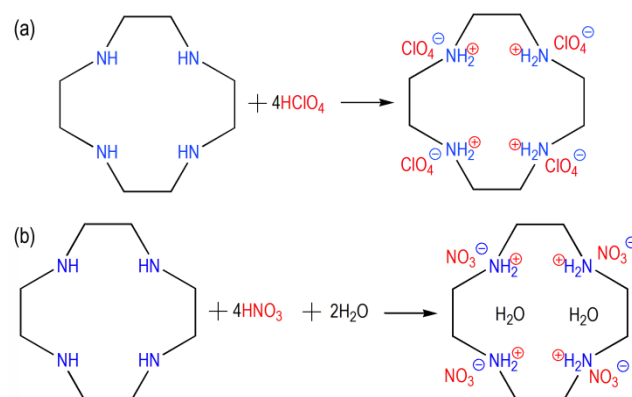


图1 (a)  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 和(b)  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的合成路径

Fig. 1 The synthesis path of (a)  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  and (b)  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

1092(w), 1045(m), 959(w), 817(m), 760(w), 722(w), 608(w)。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $D_2O$ , 25 °C)  $\delta$ : 3.06(s, 4H), 3.23(s, 16H), 3.41(s, 4H);  $^{13}C$  NMR(100 MHz,  $D_2O$ , 25 °C)  $\delta$ : 43.74。Anal. calcd for  $C_8H_{20}N_4(NO_3)_4$ : C 20.85, H 6.08, N 24.33; found C 20.78, H 6.12, N 24.42。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

$C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 和 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的晶体结构参数及结构修正数据列于表1。其中, $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 属正交晶系, $Pcc2$ 空间群,每个晶胞由两分子1,4,7,10-四氮环十二烷和八分子高氯酸通过离子键作用形成,晶胞参数  $a=15.8899 \text{ \AA}$ ,  $b=16.0809 \text{ \AA}$ ,  $c=15.1626 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 属单斜晶型, $P2_1/n$ 空间群,每个晶胞由一分子1,4,7,10-四氮环十二烷、四分子硝酸和两分子结晶水组成,晶胞参数  $a=7.4086 \text{ \AA}$ ,  $b=9.0708 \text{ \AA}$ ,  $c=13.9070 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=95.0520^\circ$ 。

$C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的分子结构和晶体堆积方式分别如图2a~b所示。由图2a可知,在 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 分子中,1,4,7,10-四氮环十二烷呈椅式构型,每分子1,4,7,10-四氮环十二烷与四分子硝酸通过离子键结合,另有两分子的结晶水通过氢键作用游离于晶胞中。此外,不同的 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 分子交错排列,形成无限延伸的二维平面结构,并通过离子键及氢键的相互作用,堆积形成 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的晶体结构。另外,为了研究 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

表 1 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 和 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的晶体结构数据与精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

parameters	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
CCDC	2322215	2322214
empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>32</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub>
formula weight	1148.22	460.38
temperature/K	100	100
crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>Pcc2</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> / Å	15.8899(8)	7.4086(2)
<i>b</i> / Å	16.0809(9)	9.0708(3)
<i>c</i> / Å	15.1626(8)	13.9070(5)
$\alpha$ / (°)	90	90
$\beta$ / (°)	90	95.0520(10)
$\gamma$ / (°)	90	90
volume/Å <sup>3</sup>	3874.4(4)	930.95(5)
Z	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.968	1.642
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.706	0.155
<i>F</i> (000)	2368.0	488.0
crystal size / mm <sup>3</sup>	0.12×0.06×0.04	0.15×0.08×0.05
radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ =0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ =0.71073)
2 $\theta$ range for data collection/(°)	4.494 to 52.8	5.368 to 52.804
index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
reflections collected	27308	10492
independent reflections	7498 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.0877, <i>R</i> <sub>sigma</sub> =0.0738]	1895 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.0542, <i>R</i> <sub>sigma</sub> =0.0373]
data/restraints/parameters	7498/1/577	1895/0/136
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.067	1.031
final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0651, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1732	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0341, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0878
final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0808, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1860	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0391, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0922
largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.80/-0.78	0.32/-0.31

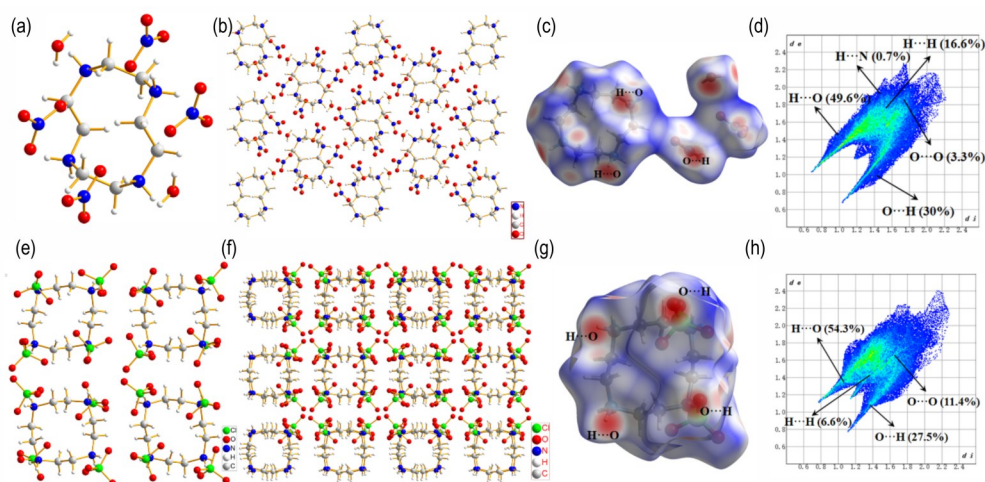


图 2 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的 (a) 分子结构图, (b) 晶胞堆积图, (c) 2D 指纹图, (d) Hirshfeld 表面图; C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的 (e) 晶体结构图, (f) 晶胞堆积图, (g) 2D 指纹图, (h) Hirshfeld 表面图

Fig. 2 Molecular structure (a), packing view (b), 2D finger-print plots (c), Hirshfeld surface (d) of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Molecular structure (e), packing view (f), 2D finger-print plots (g), Hirshfeld surface (h) of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

的分子间相互作用力, 还通过 Crystal Explorer 21.5 软件计算得到了二维指纹图和 Hirshfeld 表面分析图 (图 2c~d), 不难发现  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  分子间及分子内部存在多种氢键作用力, 这些相互作用使得其分子电荷分布更为均匀, 有利于降低其感度和提高安全性。  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的分子结构、晶体堆积方式、二维指纹图、Hirshfeld 表面分别如图 2e~h 所示。由图 2e 可知,  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  分子中的 1, 4, 7, 10-四氮环十二烷呈船式构型, 每分子 1, 4, 7, 10-四氮环十二烷与四分子高氯酸通过离子键相结合。不同的  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  分子整齐排列, 形成无限延伸的二维平面结构, 并通过离子键及氢键的相互作用, 进而堆积形成  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的晶体结构。此外,  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  分子间及分子内部也存在多种氢键作用力, 这些相互作用使得其分子电荷分布更为均匀。

除了测试  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的单晶 X-射线衍射外, 还对两种化合物的粉末 X-射线衍射进行了表征, 其 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的粉末 XRD 谱图与其单晶 CIF 文件通过 Mercury 软件<sup>[11]</sup> 模拟出的 XRD 谱图衍射峰位置可以很好地匹配, 这说明粉

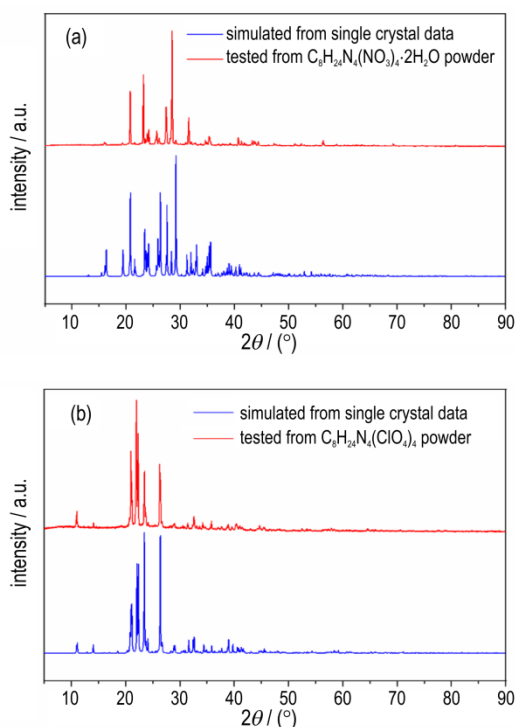


图 3 (a)  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和 (b)  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的测试及模拟的粉末 XRD 谱图

Fig.3 The tested and simulated powder XRD spectra of (a)  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  and (b)  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$

末 XRD 的测试结果与单晶 X-射线衍射的结果相吻合。

## 2.2 热性能表征

为了表征  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的热稳定性, 在升温速率  $10 K \cdot min^{-1}$ 、氮气流量  $30 mL \cdot min^{-1}$  的条件下, 采用 DSC-TG 对制备样品的热性能进行了测试, 其结果如图 4 所示。由图 4a 可知,  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的 DSC 曲线在  $238.7^\circ C$  附近出现一个小的吸热峰, 但对应温度下的 TG 曲线并未出现热失重, 这可能是由于  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  发生融化或晶型转化所致。此外,  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的 DSC 曲线在  $284.1^\circ C$  出现一个明显的放热峰, 且对应温度下 TG 曲线中出现明显的热失重, 这是由于  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的热分解导致。图 4b 展示了  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  的 DSC-TG 曲线, 不难发现  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  的 DSC 曲线在  $115.6$ 、 $154.6$  和  $171.8^\circ C$  时出现三个明显的吸热峰, 对应温度下的 TG 曲线中出现明显的热失重。其中, 位于  $115.6^\circ C$  处的吸热峰可能是由于  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  失去结晶水所致。此外,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  的 DSC 曲线在  $293.2^\circ C$  出现一个明显的放热峰, 且对应温度下的 TG 曲线中出现明显的热失重, 这是由于  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  的热分解导致。另外, 与目前应用最为广泛的单质炸药黑索今 (RDX) 和奥克托今 (HMX) 相比,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的热稳定性要明显优于 RDX ( $210^\circ C$ )<sup>[12]</sup>, 与 HMX ( $287^\circ C$ )<sup>[13]</sup> 的热稳定性相当。

此外, 为了研究  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的热分解动力学规律, 还测试了升温速率为  $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20 K \cdot min^{-1}$  时  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的 DSC 曲线 (图 4c~f), 并通过 Kissinger 法<sup>[14]</sup> 计算了样品的活化能, 其计算方法如下式所示:

$$\ln \frac{b_i}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}$$

式中,  $\beta$  为升温速率,  $K \cdot min^{-1}$ ;  $E_a$  为表观活化能,  $kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $T_p$  代表热分解峰值温度,  $K$ ;  $R$  代表理想气体常数 ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );  $A$  为指前因子。采用  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作线性拟合, 由拟合曲线的斜率即可求得相应的  $E_a$ 。

由图 4c~d 可知, 4 个升温速率下  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  的热分解峰值温度分别为  $278.6$ 、 $284.1$ 、 $287.6$ 、 $293.4^\circ C$ , 经线性拟合可得其活化能为  $195.18 kJ \cdot mol^{-1}$ 。此外, 从图 4e~f 可以看出, 升温速率分别为  $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、

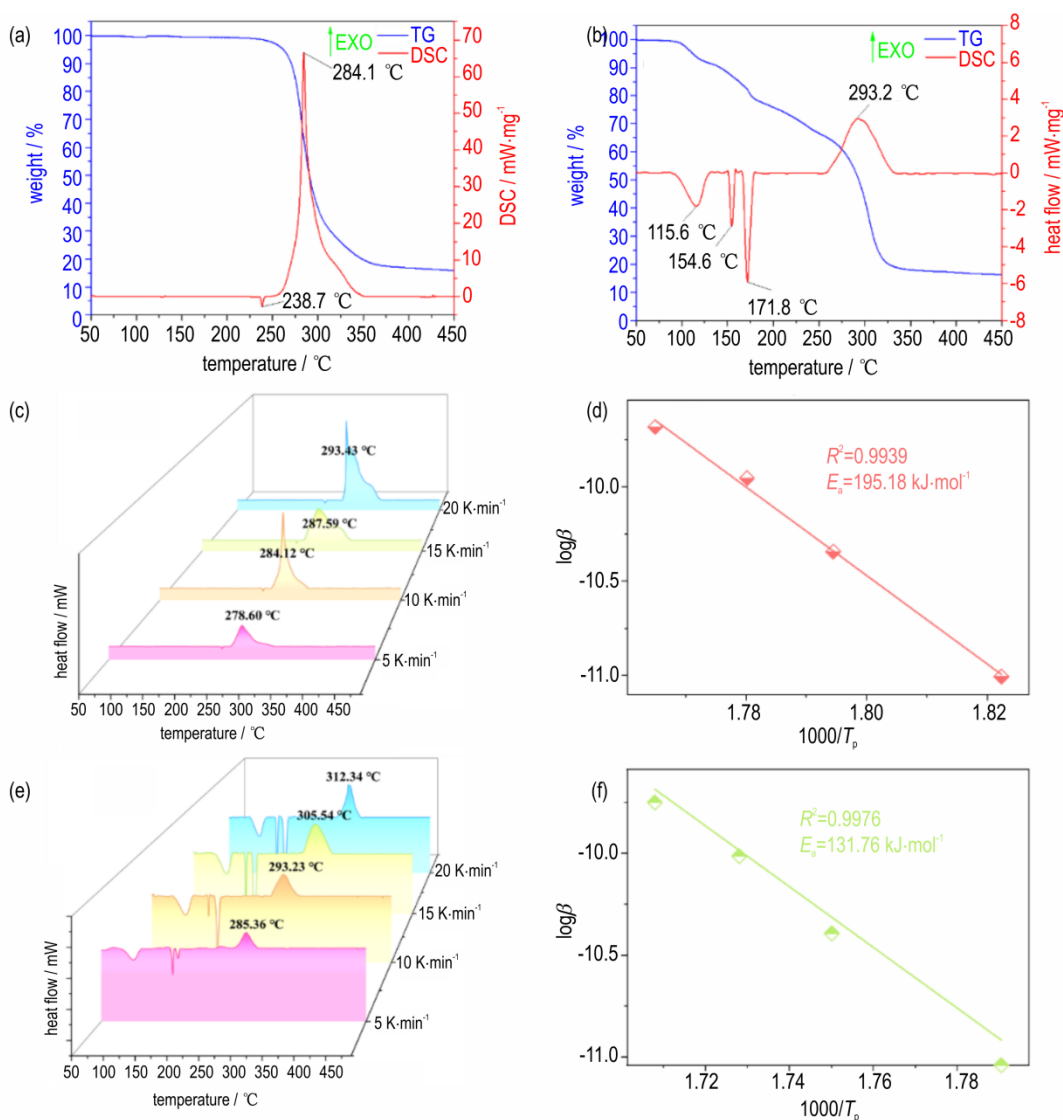


图 4 (a) C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 和 (b) C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的 DSC-TG 曲线, (c~d) 不同升温速率下 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的 DSC 曲线以及  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  的相关性曲线, (e~f) 不同升温速率下 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的 DSC 曲线以及  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  的相关性曲线。

Fig.4 The DSC and TG curves of (a) C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (b) C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, (c) and (d) represent the DSC curves and dependence of  $\ln(\beta/T_p^2)$  on  $1/T_p$  of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, (e) and (f) represent the DSC curves and dependence of  $\ln(\beta/T_p^2)$  on  $1/T_p$  of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

20 K·min<sup>-1</sup>时 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的热分解峰值温度分别为 285.4、293.2、305.5、312.3 °C, 采用 Kissinger 法线性拟合可得其活化能为 131.76 kJ·mol<sup>-1</sup>。

### 2.3 爆轰性能与物化性能

为了研究化合物 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的爆轰性能, 采用 Gaussian 09 程序包<sup>[15]</sup>以密度泛函理论在 B3LYP/6-311G\*\*基组<sup>[16]</sup>下对化合物的标准摩尔生成焓进行了计算, 采用以下公式将 100 K 下 X-射线单晶衍射测试所得晶体密度( $\rho_{100K}$ )换算为室温下的晶体密度( $\rho_{298K}$ ), 并在此基础上运用 EXPLO 5.0(6.02 版)软件<sup>[17]</sup>计算得到了 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

和 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的爆速、爆压等爆轰性能, 并与常见单质炸药的爆轰性能进行了对比, 其计算结果列于表 2。

$$\rho_{298K} = \frac{\rho_T}{1 + \alpha_V(298 - T_0)}$$

式中,  $\alpha_V = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。

由表 2 可知, C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的标准摩尔生成焓分别为 -931.77 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 489.98 kJ·mol<sup>-1</sup>。通过 EXPLO 5.0 软件计算可得 C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的爆速和爆压分别为 8058 m·s<sup>-1</sup>、24.0 GPa, 优于 TNT 的爆轰性能(7178 m·s<sup>-1</sup>、20.5 GPa),

表2  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 和 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的爆轰性能与常规炸药的性能对比Table 2 Comparison of detonation performance of  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$  and  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  with conventional explosives

compound	$\rho^{1)}$ /g·cm <sup>-3</sup>	$T_d^{2)}$ /°C	$\Delta H_f^{3)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$D^{4)}$ /m·s <sup>-1</sup>	$P^{5)}$ /GPa	$IS^{6)}$ /J	$FS^{7)}$ /N
$C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	1.595	293.2	-931.77	8058	24.0	36	>360
$C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$	1.911	284.1	489.98	8680	36.2	33	>360
TNT <sup>[18]</sup>	1.654	244.0	-67.00	7178	20.50	15	353
RDX <sup>[19]</sup>	1.800	210.0	93.00	8795	34.9	7.4	120
HMX <sup>[19]</sup>	1.900	287.0	105.00	9320	39.5	7	120

Note: 1)  $\rho$  is the crystal density at 298 K. 2)  $T_d$  is the decomposition temperature from DSC (onset temperature at a heating rate of 10 K·min<sup>-1</sup>). 3)  $\Delta H_f$  is the calculated molar enthalpy of formation in solid state. 4)  $D$  is the calculated detonation velocity. 5)  $P$  is the calculated detonation pressure. 6)  $IS$  is the impact sensitivity. 7)  $FS$  is the friction sensitivity.

但低于RDX(8795 m·s<sup>-1</sup>, 34.9 GPa)和HMX(9320 m·s<sup>-1</sup>, 39.5 GPa)的爆轰性能。 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的爆速和爆压分别为8680 m·s<sup>-1</sup>, 36.2 GPa, 优于TNT的爆轰性能, 但较RDX和HMX的爆轰性能差。此外, 与TNT、RDX和HMX相比,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 表现出更好的热稳定性和更低的感度, 表明 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 在单质炸药领域具有潜在的应用前景。

### 3 结论

(1) 以1,4,7,10-四氮环十二烷作为有机小燃料, HNO<sub>3</sub>和HClO<sub>4</sub>作为氧化剂, 通过简单的酸碱反应制备了 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 两种有望用作战时应急储备的单质炸药, 并对其结构与性能进行了表征。

(2) 测试并获得了 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的晶体结构数据。 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 属正交晶系,  $Pcc2$ 空间群, 晶体密度为1.968 g·cm<sup>-3</sup>;  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的晶体为二水合物, 属单斜晶型,  $P2_1/n$ 空间群, 晶体密度为1.642 g·cm<sup>-3</sup>。此外, 还采用Hirshfeld表面分析方法研究了两种晶体中分子间的作用力及表面静电势分布, 发现 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 分子间及分子内部存在多种氢键作用力。

(3) 对两种目标产物的热分解过程及动力学规律进行了研究,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的热分解峰值温度分别为293.2 °C和284.1 °C, 热分解活化能分别为131.76 kJ·mol<sup>-1</sup>和195.18 kJ·mol<sup>-1</sup>。

(4)  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的标准摩尔生成焓分别为-931.77 kJ·mol<sup>-1</sup>, 489.98 kJ·mol<sup>-1</sup>。运用EXPLO 5.0软件计算得到 $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的

爆速、爆压分别为8058 m·s<sup>-1</sup>, 24.0 GPa,  $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的爆速、爆压分别为8680 m·s<sup>-1</sup>, 36.2 GPa。此外,  $C_8H_{24}N_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_8H_{24}N_4(ClO_4)_4$ 的撞击感度分别为36 J, 33 J, 摩擦感度均大于360 N, 在单质炸药领域表现出潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 郝志坚, 王琪, 杜世云. 炸药理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 1-8.  
HAO Zhi-jian, WANG Qi, DU Shi-yun. Explosive theory[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015: 1-8.
- [2] 蔡振华, 高军, 杨桦. 陆军集团军弹药应急供应保障系统设计[J]. 兵工自动化, 2007, 26(7):98-100.  
CAI Zhen-hua, GAO Jun, YANG Hua. Design of the emergency supply support system for ammunition in the army group army[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2007, 26(7):98-100.
- [3] OAKS D M. Should the U.S. Army adopt new policies and procedures for responding to emergency ammunition demands [D]. Santa Monica: the RAND graduate school, 1996.
- [4] CHEN S L, YANG Z R, WANG B J, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1123-1128.
- [5] SHANG Y, HUANG R K, CHEN S L, et al. Metal-free molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20:1891-1897.
- [6] CHEN S L, SHANG Y, HE C T, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the A site cations in molecular perovskite high-energetic materials [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(46): 7458-7463.
- [7] ZHANG W X, CHEN S L, SHANG Y, et al. Molecular perovskites as a new platform for designing advanced multi-component energetic crystals [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 123-135.
- [8] 邓鹏, 陈劭力. 分子钙钛矿含能材料新进展[J]. 火炸药学报, 2023, 46(3):178-180.  
DENG Peng, CHEN Shao-li. New progress in molecular perovskite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(3):178-180.
- [9] CHEN S, YI Z, JIA C, et al. Periodate-based perovskite energetic materials: a strategy for high-energy primary explosives [J]. *Small*, 2023, 19(42):2302631.
- [10] FENG Y, ZHANG J, CAO W, et al. A promising perovskite

- primary explosive[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7765.
- [11] 李冰, 倪刚. Mercury软件在配位化学教学中的应用[J]. *化学教育*, 2020, 41(24):98-101.
- LI Bin, NI Gang. Application of mercury software in teaching of coordination chemistry[J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2020, 41(24):98-101.
- [12] LIU Q, JIN B, ZHANG Q, et al. Nitrogen-rich energetic metal-organic framework: Synthesis, structure, properties, and thermal behaviors of Pb (II) complex based on N, N-bis (1 H-tetrazole-5-yl)-amine[J]. *Materials*, 2016, 9(8): 681.
- [13] ZHANG J, DU Y, DONG K, et al. Taming dinitramide anions within an energetic metal-organic framework: A new strategy for synthesis and tunable properties of high energy materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1472-1480.
- [14] ZHOU Q, JIN B, CHU S, et al. Farrow-derived layered porous carbon aerogel for AP catalytic thermal decomposition [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(11): 2798-2808.
- [15] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. GAUSSIAN 09 revision A.1 [CP]. *Gaussian, Inc.*, Wallingford C, 2009.
- [16] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98 (7): 5648-5652.
- [17] KAMLET M J, Jacobs S J. chemistry of detonation I. a simple method for calculation detonation properties of CHNO explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
- [18] SHEN C, XU Y, LU M. A series of high-energy coordination polymers with 3,6-bis (4-nitroamino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,4,2,5-dioxadiazine, a ligand with multi-coordination sites, high oxygen content and detonation performance: syntheses, structures, and performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(35): 18854-18861.
- [19] LIU Y, ZHAO G, TANG Y, et al. Multipurpose [1,2,4] triazolo [4,3-b][1,2,4,5] tetrazine-based energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7875-7884.

## Synthesis, Structure, and Properties of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

LIU Wei<sup>1</sup>, GOU Xiao-dong<sup>1</sup>, GUO Xiao-zhuang<sup>2</sup>, YANG Cai<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Gansu Yinguang Chemistry Corporation, Norinco Group, Baiyin, 730900, China)

**Abstract:** Two new explosives, C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, were prepared from 1,4,7,10-tetranitrocyclododecane by salt formation with nitric acid and perchloric acid respectively, which are expected to be used as emergency reserve materials of weapons in emergency wartime. The structures, thermal properties, and detonation performances of the target products were studied through single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, and EXPLO 5.0 program. The results indicate that C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> crystallizes in the orthogonal crystal system, *Pcc2* space group with a crystal density 1.968 g·cm<sup>-3</sup>. The crystal of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O is a dihydrate with a crystal density of 1.642 g·cm<sup>-3</sup>, which belongs to the monoclinic crystal system *P2<sub>1</sub>/n* space group. The thermal decomposition peak temperatures of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> are 293.2 °C and 284.1 °C, and activation energies are 131.76 kJ·mol<sup>-1</sup> and 195.18 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. Compounds C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> exhibit excellent detonation properties, showing very promising performance values (C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, *V*=8058 m·s<sup>-1</sup>, *P*=24.0 GPa; C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, *V*=8680 m·s<sup>-1</sup>, *P*=36.2 GPa). Moreover, the impact sensitivities of C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> are 36 J and 33 J, respectively, and their friction sensitivities are higher than 360 N.

**Key words:** ammunition supply guarantee; wartime emergency; 1,4,7,10-tetranitrocyclododecane; energetic ionic compounds

**CLC number:** TJ55;O62

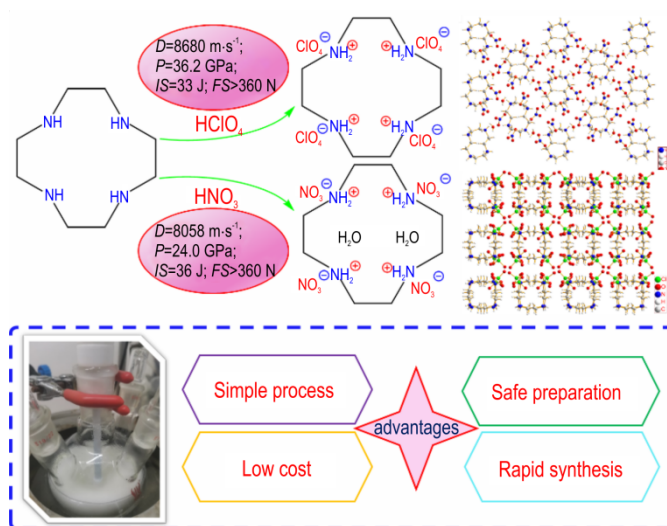
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024027

Grant support: Shanxi Provincial Youth Science Foundation (No. 202103021223179)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Two new high-performing explosives were successfully prepared from 1,4,7,10-tetraaminocyclododecane by salt formation with nitric acid and perchloric acid, respectively. With the advantages of low cost, simple process, safe and rapid synthesis, the preparation method provides an idea for the supply of explosives in emergency situations during wartime.