

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的合成及表征

李欢¹,周琪¹,侯天骄²,王桂香¹,罗军¹

(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9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯为原料经氧化环合、氧化、肟化、偕硝化四步反应合成了一种新型笼状含能化合物4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷。利用核磁共振、红外、元素分析对目标化合物进行了结构表征,通过X-射线单晶衍射确定了其晶体结构,采用热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)联用研究了其热稳定性,通过EXPLO5预测了其爆轰性能。结果表明,4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的晶体密度为 $1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,属单斜晶系, P_{21}/c 空间群,起始分解温度为 $190.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,爆速为 $7705\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 25.75 GPa 。

关键词:氧杂金刚烷;偕二硝基;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/CJEM2025012

0 引言

在过去数十年间,结构简单、性能优异的含能化合物的设计合成一直是含能材料领域的研究热点^[1-5]。然而,由于高能量密度与材料稳定性的固有矛盾,新型高密度材料的研发仍然面临诸多挑战^[6-8]。为了寻找具有更高能量和/或更低感度的高能量密度化合物,分子设计趋势正从一维向三维结构转变^[9-11],硝基化合物中以笼型骨架为母体的含能化合物因其母体刚性且对称的结构往往在具有高能量、高密度特点的同时也会兼备耐热、顿感的优点,代表性化合物有TEX和CL-20。但如何有效利用笼型结构的空间也一直是令人头痛的问题。金刚烷分子作为一种特殊类型的笼状结构,因其具有类似于钻石的优异稳定性和由环张力和刚性结构带来的高固有密度,以及环上十个功能位点带来的良好的分子可设计性,使其成为一种非常理想的设计新型笼型含能化合物的框架结构。通过在其骨架中引入爆炸性基团,可以使获得的化合物具备高密

度、高能量等优点,且往往具有较好的热稳定性^[12-13]。自1,3,5,7-四硝基金刚烷^[14]首次被报道以来,多硝基金刚烷在含能材料领域引起了广泛的关注。至今,已合成了包括2,2,4,4-四硝基金刚烷^[15]、2,2,6,6-四硝基金刚烷($T_d=275\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[16]、2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷($d=1.78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8443\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[17-18]、4,4,8,8-四硝基金刚烷-2,6-二硝酸酯($d=1.852\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8529\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=220\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[19]在内的多种化合物。尽管这些化合物都具有相同的高度对称且稳定的金刚烷骨架,但在尝试向骨架中引入更多硝基时遇到了困难。研究发现,金刚烷骨架中的碳原子被氮原子或氧原子取代后,均能保持笼状结构的高密度特性,但氮原子取代会显著提高能量和爆轰性能,而氧原子取代则更有利于改善分子的氧平衡。通过用硝氨基替代金刚烷骨架上的碳原子合成硝胺衍生物的代表性实例包括2,4,4,8,8,-五硝基-2-氮杂金刚烷($d=1.813\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8250\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=254\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[20]、2,4,4,6,8,8-六硝基-2,6-二氮杂金刚烷($d=1.959\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=9310\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=235\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[13]、2,9,9,10,10-五硝基-2-氮杂金刚烷-4,8-二硝酸酯($d=1.878\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8914\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=175\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[21],其中2,4,4,6,8,8-六硝基-2,6-二氮杂金刚烷因分子高度的对称性而表现出可与CL-20媲美的理化性质和爆轰性能。近期的研究表明,在基本框架上存在相同数量的硝基的情况下,用氧原子取代碳原子能够通过改

收稿日期:2025-01-02;修回日期:2025-03-03

网络出版日期:2025-03-13

基金项目:国家自然科学基金资助(22075144)

作者简介:李欢(1998-),女,博士研究生,主要从事有机合成化学研究。e-mail:1871380466@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:李欢,周琪,侯天骄,等.4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的合成及表征[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2025012.

LI Huan,ZHOU Qi,HOU Tian-jiao,et al. Synthesis and Characterization of 4,4,8,8-Tetranitro-2,6-dioxadadamantane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025012.

善分子的氧平衡来提高化合物的爆轰性能^[22-24]。例如,结构高度对称的2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二硝酸酯($d=1.652\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=6811\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=166\text{ }^\circ\text{C}$)的各项性能均优于2-氧杂金刚烷-4,8-二硝酸酯($d=1.575\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=6516\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=147\text{ }^\circ\text{C}$)。另外,通过对比2,2,6,6-四硝基金刚烷($d=1.614\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=6801\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和4,4,8,8-四硝基-2-氧杂金刚烷($d=1.553\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=6955\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)的分子结构以及各项性质可以发现,当用氧原子取代2,2,6,6-四硝基金刚烷的2-位碳原子时,分子对称性遭到破坏时,因此得到的4,4,8,8-四硝基-2-氧杂金刚烷的密度明显降低,但爆轰性能却因氧平衡得到改善而提高。综上,在构建含能骨架及对骨架进行修饰时,可以考虑利用分子对称性实现对笼型结构的空的有效利用,从而合成出性能更加优异的含能化合物。

因此,本研究用氧原子取代4,4,8,8-四硝基-2-氧杂金刚烷的6-位碳原子,构建一个具有更多氧原子且更为对称的结构,从而赋予其更高的密度和更好的爆轰性能,并对产物4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的结构和性能进行了表征,评估了其作为潜在含能材料的价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯(**4**)根据文

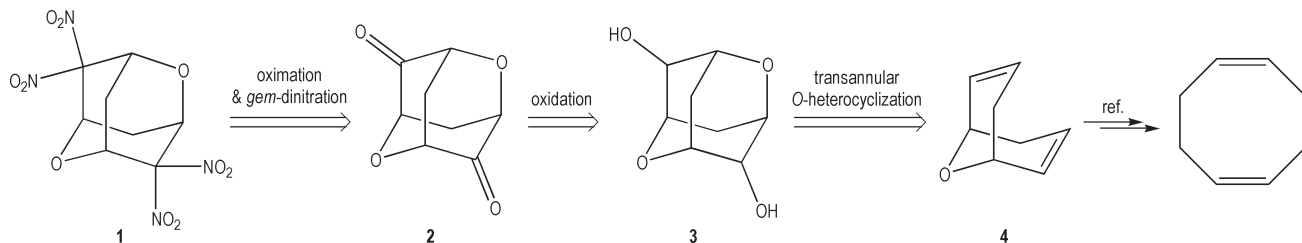
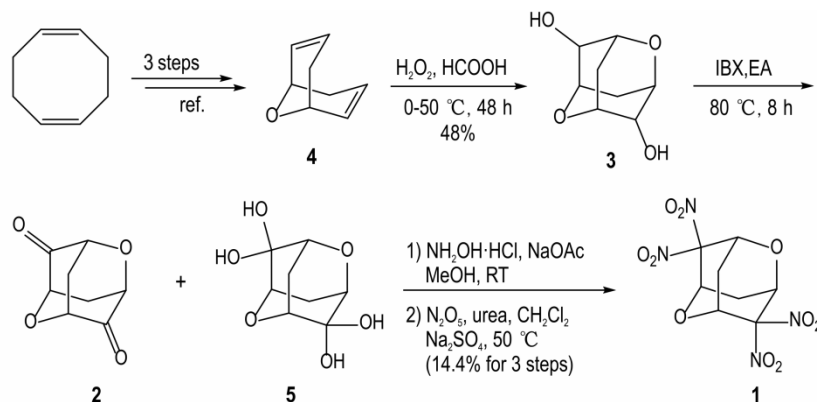


图1 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(**1**)的逆合成分析

Fig.1 Retrosynthetic analysis of 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxadamantane(**1**)



Scheme 1 Synthesis route of 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxadamantane(**1**)

献[24]合成;2-碘酰基苯甲酸、甲酸、盐酸羟胺、醋酸钠、尿素均为分析纯,购自上海迈瑞尔公司;五氧化二氮(实验室自制并储存于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 且应尽快使用);乙酸乙酯、无水乙腈、二氯甲烷、乙醇等溶剂均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司。

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);SDT Q600 DSC-TGA同步热分析仪(美国,TA仪器公司);Bruker D8 VENTURE X射线单晶衍射仪(德国,Bruker公司);Vario EL-III型元素分析仪(德国,Elementar公司)。

1.2 合成路线

对4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(**1**,图1)的逆合成分析表明,可以通过2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二醇(**3**)经氧化、肟化和偕二硝化得到目标产物,而前体**3**可以由9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯(**4**)经跨环O-杂环化反应制备,化合物**4**按照文献报道的方法合成^[24]。

化合物**1**的合成路线见Scheme 1。首先,根据文献[24]以1,5-环辛二烯为原料,经过氧化环合、O-酰化、消除三步反应制备9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯(**4**);随后用甲酸和30%过氧化氢处理化合物**4**得到2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二醇(**3**),收率为48%;两个羟基经IBX氧化后,得到相应的2,6-二氧杂金刚

烷-4,8-二酮(2),柱层析产率仅为6.2%,而其二水合物2,6-二氧杂金刚烷-4,4,8,8-四醇(5)可以83.4%的产率分离得到。说明化合物3的氧化步骤能以较高产率顺利完成,且二氧杂金刚烷骨架能稳定存在,但骨架上官能团的吸电子效应使得结构中的羰基容易与溶剂中的水发生水合作用,类似情况在前人工作中也存在^[25];由于二酮2水合严重,氧化完成后不经分离,使用粗品与羟胺缩合,再与五氧化二氮进行偕二硝化,得到目标产物4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(1),总收率为14.4%。

1.3 实验过程

1.3.1 2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二醇(3)的合成

将9-氧杂双环[3.3.1]辛-2,6-二烯(4)(2.44 g, 0.02 mol)和无水甲酸(1 mL, 26.50 mmol)依次加入到50 mL三颈烧瓶中,在冰浴条件下,将30%的过氧化氢水溶液(20 mL)缓慢滴加到反应混合物中,加入完成后,将反应混合物加热至室温,反应30 min,然后将温度升高到50 °C,回流反应48 h。反应完成后,溶液体系变为均相,在冰浴下向反应混合物中缓慢滴加硫代硫酸钠的饱和溶液(20 mL)淬灭反应体系中残余的过氧化氢直至淀粉/KI试纸不变蓝,然后用乙酸乙酯(6×30 mL)萃取,合并有机相用无水硫酸钠干燥,过滤后在真空中浓缩得到淡黄色粘稠状液体。粗产物经硅胶柱层析,用石油醚/乙酸乙酯(V/V=1:1)洗脱,得到化合物3(1.65 g, 48%),为白色固体。¹H NMR(500 MHz, Methanol-*d*₄) δ: 3.96~3.82 (m, 4H), 3.76~3.66 (m, 2H), 2.54 (ddd, *J*=13.43, 5.19, 1.48 Hz, 2H), 1.75~1.66 (m, 2H); ¹³C NMR(126 MHz, Methanol-*d*₄) δ: 71.9, 70.1, 68.3, 29.1; IR (thin film, *ν*/cm⁻¹): 3345, 2929, 1076, 1056, 1036, 1020, 1001, 804, 767, 754, 685, 652, 475, 430; Anal. Calcd for C₈H₁₂O₄: C 55.81, H 7.03; Found C 55.98, H 7.05。

1.3.2 2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二酮(2)和2,6-二氧杂金刚烷-4,4,8,8-四醇(5)的合成

将2-碘酰基苯甲酸(2.24 g, 8 mmol)加入二醇3(344 mg, 2 mmol)的乙酸乙酯(20 mL)溶液中,在80 °C下磁性搅拌,反应8 h后,悬浮液用硅藻土过滤,用乙酸乙酯(20 mL)洗涤,滤液在真空中浓缩。粗产物经硅胶柱层析,用石油醚/乙酸乙酯(V/V=4:1)洗脱,得到化合物2(21 mg, 6.2%)为白色固体。¹H NMR(500 MHz, Chloroform-*d*) δ: 4.64 (d, *J*=2.89 Hz, 2H), 4.14 (d, *J*=3.05 Hz, 2H), 2.88 (d, *J*=2.70 Hz, 4H); ¹³C NMR(126 MHz, Chloroform-*d*) δ: 203.27, 76.68, 73.21,

42.55; IR (thin film, *ν*/cm⁻¹): 2923, 1737, 1057, 1037, 1015, 979, 906, 818, 736。

由于化合物2的柱层析收率仅为6.2%,但原料已经反应完全,考虑到2,6-二氧杂金刚烷-4,8-二酮分子中存在较多吸电子基团,推测导致目标产物分离效率低的原因可能是骨架中的羰基与溶剂中的水发生了水合作用生成了极性增大的2,6-二氧杂金刚烷-4,4,8,8-四醇(5)。继续用石油醚/乙酸乙酯(V/V=1:2)洗脱,可得到化合物5(340 mg, 83.4%)为白色固体。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.63 (s, 4H), 3.50 (d, *J*=3.19 Hz, 4H), 2.12 (d, *J*=3.19 Hz, 4H); ¹³C NMR(126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 87.99, 71.82, 28.58; IR (thin film, *ν*/cm⁻¹): 3399, 3217, 2961, 1126, 1083, 1064, 1035, 1018, 961, 931, 820, 736, 666; Anal. Calcd for C₈H₁₂O₆: C 47.06, H 5.92; Found C 47.21, H 5.93; MS(EI), *m/z*: 168.02[M-2H₂O]⁺。

1.3.3 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(1)的合成

将2-碘酰基苯甲酸(1.14 g, 8 mmol)加入二醇3(172 mg, 1 mmol)的乙酸乙酯(20 mL)溶液中,在80 °C下磁性搅拌,反应8 h后,悬浮液用硅藻土过滤,用乙酸乙酯(20 mL)洗涤,滤液在真空中浓缩得粗品113 mg。将粗品溶解在无水乙腈(15 mL)中,然后加入盐酸羟胺(278 mg, 8 mmol)和醋酸钠(492 mg, 12 mmol),室温下搅拌12 h,过滤,在真空下除去溶剂的粗品。将粗产品、尿素(360 mg, 12 mmol)、硫酸钠(5 g)和二氯甲烷(20 mL)依次加入100 mL三口瓶中,加热至50 °C,并在5 min内向体系中滴加五氧化二氮(645 mg, 12 mmol)的二氯甲烷(20 mL)溶液,其间体系最初出现绿色,伴随着更多的五氧化二氮的加入溶液逐渐退至无色,将反应混合物再搅拌1.5 h,然后倒入冰的饱和碳酸氢钠溶液(10 mL)中,有机层用盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,然后过滤,在真空下除去溶剂。粗产物经硅胶柱层析,用石油醚/乙酸乙酯(V/V=20:1)洗脱,得到化合物1(46 mg, 14.4%)为白色固体。¹H NMR(500 MHz, Acetone-*d*₆) δ: 5.53~5.45 (m, 4H), 2.54 (d, *J*=3.13 Hz, 4H); ¹³C NMR(126 MHz, Acetone-*d*₆) δ: 116.11, 70.60, 34.79; IR (thin film, *ν*/cm⁻¹): 2920, 2850, 1661, 1590, 1279, 1078, 1038, 829, 804, 786, 749, 713, 686, 658; Anal. Calcd for C₈H₈N₄O₁₀: C 30.01, H 2.52, N 17.50; Found C 30.09, H 2.53, N 17.48。

1.4 结构与性能表征

以丙酮和乙醇为混合溶剂,将4,4,8,8-四硝

基-2,6-二氧杂金刚烷(1)配置成饱和溶液,然后在室温条件下让溶剂缓慢挥发进行单晶培育,3 d后获得了适用于晶体结构测定的无色单晶。选取尺寸为0.15 mm×0.14 mm×0.12 mm的单晶,将其放置在Bruker D8 VENTURE X射线单晶衍射仪上,采用石墨单色化的Cu K α 射线($\lambda=1.54184$ nm)作为衍射源,在298 K下收集单晶衍射数据。通过OLEX 2运用SHELXT结构求解程序对化合物的结构进行解析,并使用SHELXL细化包对晶胞结构进行优化^[26-28]。

在氮气氛围下,利用TG-DSC同步热分析仪对化合物1的热稳定性进行测试,温度测试范围为50~350 °C,升温速率为5 °C·min⁻¹。

利用CrystalExplorer 21.5软件计算化合物1的2D指纹图和Hirshfeld表面分析图。利用高斯09系列程序^[29]计算化合物1的部分物理化学性质,通过密度泛函理论(DFT)基于B3LYP函数^[30-31]和6-31G*基组^[32]对分子结构进行优化;采用Kamlet-Jacobs公式^[33]计算化合物1的生成焓;运用EXPLO5(V6.05.02)软件^[34]计算化合物1的爆速和爆压。

2 结果与讨论

2.1 中间体的NMR和IR表征分析

化合物3经过氧化生成二酮2,随后通过脞化和偕二硝化反应制备了4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(1)。整个过程的总产率只有14.4%,这主要是因为化合物2中的氧原子具有吸电子效应,导致羰基碳的正电性增加,从而增强了其接受亲核试剂的能力,并容易形成稳定的水合物5。为了验证化合物2的羰基是否发生了水合,通过核磁共振、红外光谱、质谱等手段对化合物5的结构进行了确认。化合物5的¹H NMR结果显示存在3种不同化学环境的氢,其化学位移以及积分分别为5.63(s, 4H), 3.50(d, $J=3.19$ Hz, 4H), 2.12(d, $J=3.19$ Hz, 4H),这些数据与二酮2相比增加了一种新的信号,且积分为4,表明5.63处的信号对应的是偕二醇中羟基的氢;此外,化合物5的¹³C NMR数据未显示出任何羰基碳的存在,而是含有3种不同化学环境的碳,其化学位移分别为87.99、71.82和28.58,其中87.99对应的是水合酮的碳原子;同时,化合物5的红外吸收光谱中也未显出现—C=O的特征吸收峰,而是清晰地观察到了羟基的伸缩振动峰(3399, 3217 cm⁻¹);通过GC-EIMS联用色谱技术获得的质谱数据表明,化合物5的质荷比(m/z)为168.02

的峰,这是失去2分子H₂O后的离子峰(理论值为 $m/z=168.15$)。以上结果可综合证明二酮2的羰基确实发生了水合。

2.2 结构表征

4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(1)的晶体从丙酮和乙醇的混合溶剂中获得,晶体的结构数据存于英国剑桥晶体数据中心,CCDC号为2410897,具体晶体数据见表1。晶体分析结果表明,该晶体属于单斜晶系, P_{21}/c 空间群,晶胞参数为 $a=22.0582(11)$ Å, $b=9.3244(5)$ Å, $c=11.8194(6)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=99.856(3)^\circ$ 。该晶胞的晶胞体积为2395.1(2) Å³,每个晶胞内含有8个分子($Z=8$),其晶体密度为1.776 g·cm⁻³(298.15 K),且不含任何溶剂分子。

图2展示了化合物1的晶体结构图、分子间氢键相互作用图以及其在晶胞内沿 b 轴的晶体堆积图。由

表1 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷(1)的晶体结构数据
Table 1 Crystal structure data of 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxadamantane(1)

Molecular formula	C ₈ H ₆ N ₄ O ₁₀
CCDC number	2410897
formula weight	320.18
temperature/K	298.15
crystal system	monoclinic
Space group	P_{21}/c
$a/\text{Å}$	22.0582(11)
$b/\text{Å}$	9.3244(5)
$c/\text{Å}$	11.8194(6)
$\alpha/(\text{°})$	90
$\beta/(\text{°})$	99.856(3)
$\gamma/(\text{°})$	90
Volume/Å ³	2395.1(2)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.776
μ/mm^{-1}	1.489
$F(000)$	1312.0
Crystal size/mm ³	0.15×0.14×0.12
Radiation	CuK α ($\lambda=1.54184$)
2θ range for data collection/(°)	10.324 to 133.2
Index ranges	$-26\leq h\leq 26$, $-11\leq k\leq 11$, $-14\leq l\leq 14$
Reflections collected	28921
Independent reflections	4147 [$R_{\text{int}}=0.0627$, $R_{\text{sigma}}=0.0656$]
Data/restraints/parameters	4147/1/397
Goodness-of-fit on F^2	0.999
Final R indexes [$I>=2\sigma(I)$]	$R_1=0.1109$, $wR_2=0.2188$
Final R indexes [all data]	$R_1=0.1339$, $wR_2=0.2322$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.64/-0.27

图 2a 可知,4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷分子存在高度的对称性,这对于提升化合物的密度起到了积极作用。由图 2b 可以看出,化合物 1 存在广泛的非经典 C—H...O 氢键作用,这些作用涉及氧杂金刚烷骨架中的仲碳和桥头碳原子上的氢,而硝基中的氧原子作为氢键供体。该晶体中共有 4 种分子间氢键:C(13)—H(13)...O(7) 长度为 2.5450 Å、C(4)—H(4)...O(9) 长

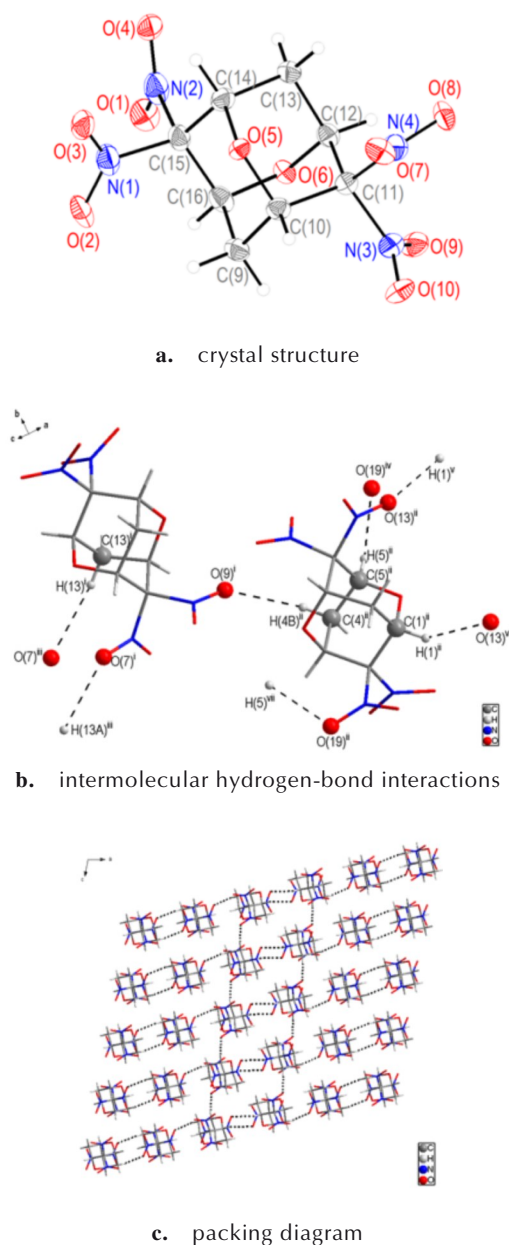


图 2 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的(a)晶体结构图、(b)分子间氢键相互作用图和(c)晶体堆积结构图

Fig.2 Crystal structure (a), intermolecular hydrogen-bond interactions (b) and packing diagram (c) of 4,4,8,8-tetraniro-2,6-dioxadadamantane

度为 2.4484 Å、C(1)—H(1)...O(13) 为长度为 2.4484 Å、C(5)—H(5)...O(19) 长度为 2.6096 Å。这些氢键使分子紧密结合,形成了典型的面-面堆积结构,层间距约为 2.4484 Å,如图 2c 所示。此外,由于单个分子并非完全的平面结构,导致分子层之间的堆积呈现错位的面对面模式,从而整体上形成一个规则的平行四边形结构。

为了更深入地研究化合物 1 的性质,利用 Crystal Explorer 21.5 软件生成了 2D 指纹图和 Hirshfeld 表面分析图,并通过不同元素计算了 Hirshfeld 表面的氢键贡献比例(图 3),从微观的角度对分子间相互作用力进行了分析。由图 3a 可见,化合物 1 的氢键主要集中在

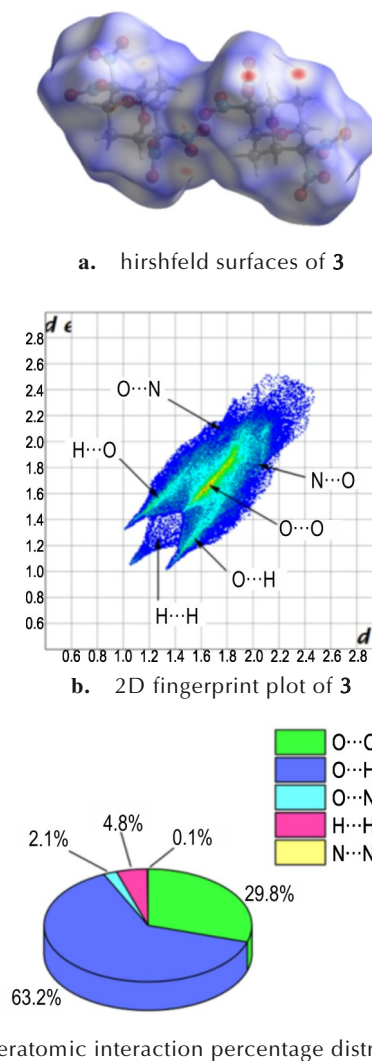


图 3 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的(a)Hirshfeld 表面、(b)二维指纹图和(c)原子间相互作用比例分布

Fig.3 Hirshfeld surfaces (a), 2D fingerprint plots (b) and interatomic interaction percentage distributions (c) of 4,4,8,8-tetraniro-2,6-dioxadadamantane

在金刚烷的偕二硝基附近。图 3b 展示了化合物 1 的 2D 指纹图,其中左下角显示了一对明显的尖峰,代表硝基氧原子与骨架上氢原子之间的非经典氢键作用 ($\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{O}\cdots\text{H}$),其占比之和为 63.2%(图 3c),这表明氢键在分子间的相互作用中占据主导地位。此外,由于化合物 1 的分子骨架中有两个碳原子被氧原子取代,并且含有多个硝基,导致 $\text{O}\cdots\text{O}$ 相互作用的比例居于其次,为 29.8%。综合以上分析,可以看出化合物 1 具有丰富的氢键相互作用,这对提升其热稳定性,即较高的起始分解温度,起到了积极作用。

2.3 热稳定性分析

采用 TG-DSC 同步热分析仪对化合物 1 的热分解性能进行了测定,利用 TG 失重曲线的基线和拐点切线的交点来确定起始分解温度 (onset),如图 4 所示。从 TG 曲线可以看出,化合物 1 在 197.6 °C 开始分解。DSC 曲线中存在两个放热峰,峰温分别为 180.5 °C 和 231.1 °C。第一个峰较为平缓,可能是由仪器波动造成;而第二个分解峰则更尖锐,这显示了化合物 1 在此温度附近快速分解并释放大量热量。此外,化合物 1 仅观察到一个失重过程,表明该化合物的分解过程是连续的,没有出现明显的中断,且在达到熔点之前就已经开始分解。

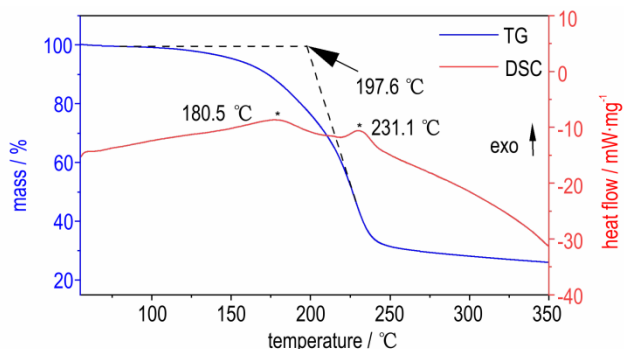


图 4 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of 4,4,8,8-tetrinitro-2,6-dioxadantane

2.4 物化性能

为进一步研究化合物 1 的爆轰参数,利用密度泛函理论中的 B3LYP 函数和 6-31G* 基组计算了化合物 1 的生成焓,再根据生成焓和单晶密度,运用 EXPLO5 (V6.05.02) 软件计算得到化合物 1 的爆速和爆压,结果如表 2 所示。从表 2 可知,化合物 1 的密度和爆轰性能 ($d=1.776 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=7705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=25.75 \text{ GPa}$) 明显高于优于结构类似的化合物 1 和 2。图 5 展示了化合物 3 及其类似物 1 和 2 的分子结构以便于比较。通

表 2 化合物 1 及其类似物的爆轰性能对比

Table 2 Comparison of detonation performances of compound 1 and its analogues

compound	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	$\Omega_{\text{CO}} / \%$
1	1.776	-275.44	7705	25.75	-9.99
6	1.533	-166.3	6955	20.22	-25.16
7	1.614	-157.46	6801	17.62	-40.51
TNT ^[35]	1.65	-67.0	6821	19.4	-24.66

Note: d is the crystal density at 298 K. ΔH_f is the calculated heat of formation. D is the calculated detonation velocity. p is the calculated detonation pressure. Ω_{CO} is oxygen balance assuming the formation of CO.

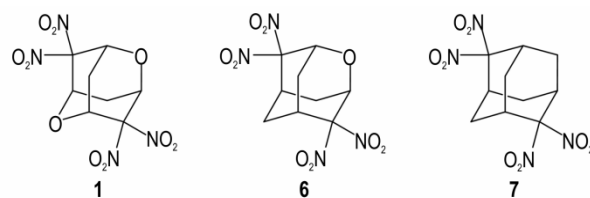


图 5 化合物 1 及其类似物的分子结构

Fig. 5 Molecular structure of compound 1 and its analogues

过图 5 对比分子结构可以看出,当化合物 3 骨架中一个亚甲基被氧原子取代时,分子的对称性遭到破坏,导致化合物 2 的密度显著降低,然而氧原子的引入却提高了化合物 2 的氧平衡,进而提升了其爆速和爆压;若将化合物 3 中的两个亚甲基对称地替换为氧原子,则能有效提升密度和氧平衡,并且爆轰性能更佳。另外,由表 2 还可以发现,化合物 1 的密度和爆轰性能均超过了传统炸药 TNT^[35]。

3 结论

(1) 以 9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯为原料,经氧化环合、氧化、肟化和偕二硝化等步骤合成了 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷,并通过核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱、元素分析以及单晶衍射对其进行表征。

(2) 通过单晶衍射确定了 4,4,8,8-四硝基-2,6-二氧杂金刚烷的晶体结构,单晶衍射数据表明该晶体属于单斜晶系和 P_{21}/c 空间群,晶体密度为 $1.776 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,晶体内部呈现出分子层交错的面-面堆叠模式,各分子间由氢键相互连接,形成了一个较为稳定的平行四边形结构;此外,利用 Hirshfeld 表面研究了晶体内的分子间作用力,结果显示分子间氢键占主导作用。

(3) 通过四步反应成功合成的多硝基氧杂金刚烷含能化合物,其高热稳定性和预测的高爆轰性能表明其在含能材料领域具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] WOZNIAK D R, PIERCEY D G. Review of the current synthesis and properties of energetic pentazolate and derivatives thereof[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 981–991.
- [2] WANG Y, SONG S, HUANG C, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(33): 19248–19257.
- [3] LANG Q, SUN Q, WANG Q, et al. Embellishing bis-1,2,4-triazole with four nitroamino groups: advanced high-energy-density materials with remarkable performance and good stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(23): 11752–11760.
- [4] SINGH J, STAPLES R J, SHREEVE J M. Pushing the limit of nitro groups on a pyrazole ring with energy-stability balance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 61357–61364.
- [5] DING N, XU X, KANG X, et al. Bucking the trend: Gathering 12 nitro groups towards an ultrahigh-energy oxidizer with superior stability[J]. *CCS Chemistry*, 2024: 1–10.
- [6] LI C, LI H, ZONG H H, et al. Strategies for achieving balance between detonation performance and crystal stability of high-energy-density materials[J]. *Iscience*, 2020, 23(3).
- [7] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778–4786.
- [8] ZHOU J, ZHANG J, WANG B, et al. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? [J]. *FirePhysChem*, 2022, 2(2): 83–139.
- [9] PAGORIA P F, LEE G S, MITCHELL A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica acta*, 2002, 384(1–2): 187–204.
- [10] SONG Q, ZHANG L, MO Z. Alleviating the stability-performance contradiction of cage-like high-energy-density materials by a backbone-collapse and branch-heterolysis competition mechanism [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(32): 19252–19262.
- [11] ZHONG K, ZHANG C. Review of the decomposition and energy release mechanisms of novel energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024: 149202.
- [12] FORT R C, SCHLEYER P R. Adamantane: consequences of the diamondoid structure[J]. *Chemical Reviews*, 1964, 64(3): 277–300.
- [13] ZHANG Jian, HOU Tian-jiao, ZHANG Lin, et al. 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.
- [14] 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(26): 5405–5408.
- [15] 孙露, 凌亦飞, 张萍萍, 等. 2,2,4,4-四硝基金刚烷的合成与表征[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 447–453.
- SUN Lu, LING Yi-fei, ZHANG Ping-ping, et al. Synthesis and Characterization of 2,2,4,4-Tetranitroadamantane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 447–453.
- [16] 凌亦飞, 孙露, 罗军. 2,2,6,6-四硝基金刚烷的合成与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 877–881.
- LING Yi-fei, SUN Lu, LUO Jun. Synthesis and characterization of 2,2,6,6-tetranitroadamantane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 877–881.
- [17] 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(16): 2225–2233.
- [18] 张萍萍, 凌亦飞, 孙露, 等. 2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷的合成、表征及晶体结构研究[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 646–653.
- ZHANG Ping-ping, LING Yi-fei, SUN Lu, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 646–653.
- [19] LING Yi-fei, REN Xiao-li, LAI Wei-peng, et al. 4,4,8,8-Tetranitroadamantane-2,6-diyl dinitrate: A high-density energetic material [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, 2015(7): 1541–1547.
- [20] HOU Tian-jiao, RUAN Hong-wei, WANG Gui-xiang, et al. 2,4,4,8,8-Pentanitro-2-azaadamantane: A high-density energetic compound [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017(46): 6957–6960.
- [21] ZHOU Qi, CAI Rong-bin, LI Huan, et al. Introduction of seven nitro groups on the 2-azaadamantane scaffold via a two-shell arrangement strategy [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(10): 2551–2555.
- [22] 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.
- [23] ZHOU Qi, ZHU Long-yi, CAI Rong-bin, et al. Synthesis of a new oxa-type cage-like energetic compound 4,4,8,8-tetranitro-2-oxaadamantane [J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(1): 11–15.
- [24] LI Huan, ZHOU Qi, ZHAO Jing-jing, et al. Construction of three novel oxygen-containing cage-like frameworks and synthesis of their energetic derivatives [J]. *Synlett*, 2024, 35: 1989–1996.
- [25] 蔡荣斌, 李冰, 周琪, 等. 4,8,9,10-四官能化的2-氮杂金刚烷及其2-氮杂原金刚烷骨架异构体的合成[J]. 有机化学, 2023, 43(6): 2217–2225.
- CAI Rong-bin, LI Bing, ZHOU Qi, et al. Synthesis of 4,8,9,10-tetrafunctionalized 2-azaadamantanes and their 2-azaprotadamantane skeleton isomers [J]. *Chin. J. Org. Chem.* 2023, 43(6): 2217–2225.
- [26] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program [J]. *Journal of applied crystallography*, 2009, 42(2): 339–341.
- [27] SHELDRICK G M. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination [J]. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 2015, 71(1): 3–8.
- [28] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*,

- 2015, 71(1): 3–8.
- [29] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Revision D.01, Gaussian[CP/DK].Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical review B*, 1988, 37(2): 785.
- [31] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction[J]. *The Journal of chemical physics*, 1992, 97(12): 9173–9177.
- [32] HARIHARAN P C, POPLE J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. *Theoretica chimica acta*, 1973, 28: 213–222.
- [33] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.
- [34] SUCESKA M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [35] SINGH J, STAPLES R J, JEAN'NE M S. Engineering bistetrazoles: (E)-5, 5'-(ethene-1, 2-diyl) bis(1H-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062–6068.

Synthesis and Characterization of 4,4,8,8-Tetranitro-2,6-dioxadamantane

LI Huan¹, ZHOU Qi¹, HOU Tian-jiao², WANG Gui-xiang¹, LUO Jun¹

(1. School of Chemistry and 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, 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxadamantane, was synthesized via four steps involving oxidative cyclization, oxidation, oximation and *gem*-dinitration by using 9-oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene as raw material. Its structure was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis (EA), and single crystal X-ray diffraction (SC-XRD) was adopted to further confirm its crystal structure. The thermal stability was investigated by differential scanning calorimetry-thermogravimetry (DSC-TG) analysis, and detonation parameters were predicted by EXPLO5. Results show that 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxadamantane has a crystal density of 1.75 g·cm⁻³ and belongs to monoclinic system, space groups P_{21}/c . Its thermal decomposition temperature is 190.6 °C, theoretical detonation velocity is 7705 m·s⁻¹, and detonation pressure is 25.75 GPa.

Key words: oxaadamantane; *gem*-dinitration; energetic compound; cage-like compound; synthesis; thermal stability

CLC number: TJ55;O62

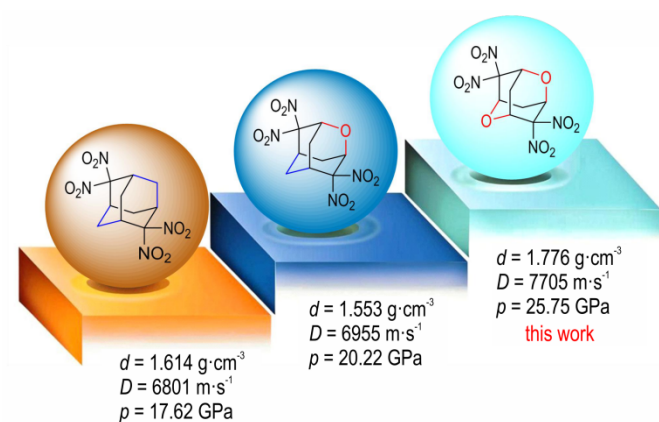
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025012

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

(责编:姜梅)

图文摘要:



A novel cage-like energetic compound 4,4,8,8-tetranitro-2,6-dioxaadmantane was synthesized *via* four steps. The calculated detonation velocity ($7705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) and pressure (25.75 GPa) are remarkably higher than its analogue 4,4,8,8-tetranitroadamantane and 4,4,8,8-tetranitro-2-oxaadmantane.