文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

2-硝基-3-酮-7-硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成和性能

张佩炜1.杨海君1.江天宇2.陈诗罗1.刘天林2

(1. 西南科技大学材料与化学学院,四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘 要: 四氮杂双环分子以其高密度和爆轰性能受到含能分子合成人员的广泛关注。为拓展四氮杂双环分子的骨架类型和探究 不同骨架间的内在关系,本研究以硝基胍、乙二醛和尿素为原料,采用两步环化反应构建出四氮杂双环骨架,再进行的硝化的方法, 获得了 2-硝基-3-酮-7-硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(4),该化合物是一种同时兼具甘脲与甘胍结构的新型四氮杂双 环分子。通过傅里叶红外光谱,核磁共振,元素分析,X-射线单晶衍射对中间体及目标化合物进行结构确认,获得骨架化合物晶体 **3·0.5H₂O**和目标化合物晶体 **4**。其中目标化合物晶体 **4**属于三斜晶系,*P*-1空间群,密度达到 1.881 g·cm⁻³(150 K),晶胞参数为 *a*=6.5172(3)Å,*b*=9.4087(4)Å,*c*=13.6334(5)Å,α=γ=90°,β=102.542(2)°。对化合物 **4**进行 TG-DSC 同步热分析测试,使用原 子化法和 EXPLO5 软件计算其生成焓和爆轰性能,BAM 方法测试其机械感度,结果显示化合物 **4**热分解温度达到 243 ℃,理论爆速 爆压分别为 8538 m·s⁻¹,30.17 GPa,撞击感度和摩擦感度分别为 10 J,120 N,具有良好的爆轰性能和热稳定性。

关键词: 合成;四氮杂双环;密度;热分解温度 中图分类号: TI55:O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2025054

0 引言

含能材料是一种能够在特定条件下迅速通过化学 反应释放能量并产生热,气体和机械功的化合物或混 合物,其在军事与民间爆破中具有广泛的应用^[1-4]。这 类材料的关键特性之一在于能量与感度之间存在着一 种特殊的平衡关系:能量水平的提升往往伴随着稳定 性的下降^[5-6]。平衡能量与感度的矛盾是含能材料研 究的核心挑战之一。材料的分子结构是影响这对矛盾 体的重要因素,通过分子设计与合成技术创新,开发兼 具高能量与低感度的新型含能分子,对提升武器弹药 的实战效能与安全性至关重要^[7-9]。

引入具有硝胺结构的官能团是提高能量和密度的 有效策略之一^[10-11],许多经典环状硝胺类炸药如环三

收稿日期: 2025-04-01; 修回日期: 2025-06-24
网络出版日期: 2025-06-25
基金项目: 国家自然科学基金(22175161)
作者简介:张佩炜(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的
合成研究。e-mail:1461730989@qq.com
通信联系人:刘天林(1986-),男,副研究员,主要从事新型含能材
料设计与合成研究。e-mail:Hollandtian@caep.cn

亚甲基三硝胺(RDX),奥克托金(HMX),六硝基六氮 杂异伍兹烷(CL-20)等都具有高能量与高密度的特 点^[12]。而从氮杂单环化合物向氮杂双环含能化合物的 发展为N-NO,提供了更多位点和骨架刚性,有希望进 一步促进密度与能量的提升[13]。甘脲结构是一种具有 氮杂双环并能大量引入硝胺的结构。脲结构本身蕴含 着高密度特性[14],环脲硝胺类化合物普遍展现出较高的 密度与能量,同时,作为富氧型分子,有利于实现良好 的氧平衡[15],因此从甘脲结构出发衍生新的硝胺化合 物可以获得较为理想的高能量。近年来,具有甘脲及 类似结构的氮杂双环含能化合物大都具有良好的爆轰 性能^[16-19],其中,四硝基甘脲^[20](Tetranitroglycoluril, 以下简称 TNGU)密度和爆速可达到 1.98 g·cm⁻³和 9200 m·s⁻¹,但水解稳定性较差^[21],在40 ℃,相对湿度 90%~95%的条件下,仅需3~4天便会发生液化,这极 大地限制了其应用发展。相比之下,二硝基甘脲[22] (1,4-dinitroglycoluril,以下简称 DINGU)具有优异的 水解稳定性,即使在沸水中也仅存在缓慢分解^[23], DINGU是甘脲结构最简单形式的衍生物,但在爆轰 能力与摩擦感度上依然有着不俗的表现,是为TATB 的廉价代用品[24]。此外,为克服水解稳定性这一问

引用本文:张佩炜,杨海君,江天宇,等,2-硝基-3-酮-7-硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成和性能[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2025054. ZHANG Pei-wei,YANG Hai-jun,JIANG Tian-yu, et al. Synthesis and properties of 2-nitro-3-keto7-nitroimino-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2025054.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

题,南京理工大学的胡炳成团队^[25]对甘脲母环结构进 行了创新性修饰,将易被羟基进攻的羰基碳^[26]用硝基胍 进行替代,成功合成了能量更高、水解稳定性更佳的二 硝基甘胍(2,5-dinitroiminooctahydro imidazo[4,5-d] imidazole,以下简称 DNII)。结合以往工作的成果分 析,以 DINGU 为参考引入甘胍结构能够有效避免分 子水解不稳定的问题并提升其能量水平。

为深入探究硝基胍结构单元对甘脲类含能化合物 理化性能的影响规律,本研究合成了兼具甘脲与甘胍 结构的二硝基化合物一2-硝基-3-酮-7-硝亚胺基-2,4, 6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(4)。通过傅里叶红外光 谱、核磁共振及X射线单晶体衍射技术确定了该化合 物的结构。采用热重-差示扫描量热(TG-DSC)同步热 分析法,系统研究了化合物4的热稳定性。同时,利用 EXPLO5软件对其爆轰性能进行了预测。本研究为含 能材料领域工作者在优化甘脲母环结构及探索衍生路 径方面提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乙二醛水溶液(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,40%),硝基胍(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,98%),尿素(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,>99.5%),碳酸氢钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯AR>99.5%),浓盐酸(重庆川东化工集团有限公司,36%~38%),浓硫酸(成都市科隆化学品有限公司,98%)。

仪器:PerkinElmer Spectrum Ⅱ型傅里叶变换红 外光谱仪(铂金埃尔默公司);Avance Ⅲ 400 MHz核 磁共振波谱仪(布鲁克公司);Vario EL CUBE元素分 析仪(德国元素分析系统公司);D8 Venture X-射线单 晶衍射仪(布鲁克公司);NETZSCH STA449C型综合 热分析仪热分析仪;FSKM 10 BAM型轻型摩擦感度测 试仪;BFH 12 BAM型轻型撞击感度测试仪。

1.2 合成路线

以硝基胍(1)为原料和乙二醛进行关环得到4, 5-二羟基咪唑烷-2-酮(2),再将4,5-二羟基咪唑 烷-2-酮(2)与尿素脱水缩合生成3-硝亚胺 基-7-酮-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(3),最后 经硝硫混酸硝化得到最终产物2-硝基-3-酮-7-硝亚胺 基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(4)。合成路线 如Scheme1所示。



Scheme 1 Synthetic route of compound 4

1.3 实验过程

1.3.1 4,5-二羟基咪唑烷-2-酮(2)的合成

室温下,向 50 mL圆底烧瓶中混合 40% 乙二醛水 溶液(5.8 g, 40 mmol)和去离子水(5 mL),加入碳酸 氢钠(300 mg)调节 PH为7~8,再缓慢加入硝基胍(1) (4.16 g, 40 mmol),升温至 42 ℃,30 min 后硝基胍 全部溶解,反应 3.5 h生成大量沉淀,静置后过滤,少量 冰水洗涤,真空干燥,得白色固体 2(3.3 g, 20 mmol, 产率 50%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO, 25 ℃) δ : 9.17 (s, 2H, NH), 6.51 (s, 2H, OH), 4.85 (s, 2H, CH);¹³C NMR(100 MHz, DMSO, 25 ℃) δ : 160.98, 85.00; IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3465.7, 3392.0, 3302.6, 3208.7, 1588.1, 1553.8, 1481.0, 1418.0, 1347.3, 1268.0, 1119.0, 1061.8; Anal. calcd for C₃H₆N₄O₄: C 22.23, H 3.73, N 34.56; found C 22.57, H 3.81, N 34.20。

1.3.2 3-硝亚胺基-7-酮-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0] 辛烷(3)的合成

室温下,将尿素(1.11 g,18.5 mmol)溶于12.25 mL 水和3.75 mL浓盐酸的混合溶液中,加入4,5-二羟基 咪唑烷-2-酮(2)(3 g,18.5 mmol),升温至105 ℃, 10 min后4,5-二羟基咪唑烷-2-酮(2)完全溶解,反应 4 h后生成沉淀,静置后过滤,冰水洗涤,真空干燥,得到 白色固体3(1.2 g,6.45 mmol,产率35%)。¹H NMR (400 MHz,DMSO,25 ℃) δ : 9.25(s,2H,NH),7.53 (s,2H,NH),5.54(s,2H,CH);¹³C NMR(100 MHz, DMSO,25 ℃) δ : 161.80, 161.14, 67.31; IR(KBr, ν /cm⁻¹):3324.0,3132.4,1603.6,1560.2,1442.3, 1295.3,1136.1,1096.1,1044.8; Anal. calcd for C₄H₆N₆O₃:C 25.81,H 3.25,N 45.15; found C 26.17, H 3.08, N 45.55。

1.3.3 2-硝基-3-酮-7-硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环 [3.3.0]辛烷(4)的合成

0~5 ℃下,向圆底烧瓶中依次加入浓硫酸(0.6 mL), 发烟硝酸(1.2 mL),缓慢加入 3-硝亚胺基-7-酮-2,4, 6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(0.4 g,2.15 mmol),3-硝 亚胺基-7-酮-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(3)迅 速溶解,反应 40 min后将反应液倒入冰中,滤出固体,冰 水洗涤,真空干燥,得到白黄色固体 4(0.3 g,1.33 mmol, 产率 62%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO, 25 ℃) δ : 9.81 (s, 1H, NH), 9.67 (s, 1H, NH), 9.25 (s, 1H, NH), 6.26 (s, 1H, CH), 5.62 (s, 1H, CH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO, 25 ℃) δ : 162.22, 149.29, 69.39, 64.12; IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3387.6, 3157.0, 3009.2, 1773.6, 1594.2, 1572.5, 1538.8, 1474.4, 1291.0, 1263.1, 1215.0, 1094.3, 1050.4; Anal. calcd for C₄H₅N₇O₅:C 20.79, H 2.18, N 42.42; found C 20.98, H 2.51, N 42.13。

1.4 结构与性能测试

以去离子水作为溶剂分别配置化合物3和化合物4 的饱和溶液,在室温下缓慢挥发,其中化合物3未能获 得不含溶剂晶体,得到晶体3·0.5H₂O和目标晶体4。 选取符合测试标准的晶体,使用X-射线单晶衍射仪, 在150K下进行数据收集。

采用Accupyc II 1340型全自动真空密度计对干燥的化合物4进行密度实测。

利用 CrystalExplorer^[27]绘制化合物 4的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图, Multiwfn^[28]软件和 Vmd^[29]绘制表 面静电势。

使用氧化铝坩埚装载约1 mg药品,在氮气气氛下, 利用TG-DSC同步热分析仪测定化合物4的热稳定性, 设定升温速率为5 ℃·min⁻¹,温度范围为25~400 ℃。

根据化合物4的生成焓和密度,运用EXPLO5 V6.02^[30] 软件计算化合物4的爆轰性能。按照BAM测试标 准^[31],相应测试条件药量(30±1)mg、(10±1)mm³,1 kg 质量落锤、B9型号砝码,环境温度10~35℃,相对湿度 不大于80%,测试化合物4的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

分别对晶体 3.0.5H₂O, 4 其进行 X-射线单晶衍射,得到晶体数据如表1所示。

由表1可以看出,晶体3.0.5H2O属于单斜晶系,

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

C2/c空间群,不对称单元中含有1个分子(Z=1),密度 为1.763 g·cm⁻³(150 K)晶胞参数为 a=13.806(2) Å, b=8.2124(14) Å, c=13.029(2) Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta =$ 95.412°。晶体 3.0.5H2O 键长和氢键参数如表 2、表 3 所示,空间结构和晶胞堆积方式如图1所示。在化合 物 3·0.5H,O 的晶体数据中,N(1)-N(2)键长为 1.370Å, 为N—N单键键长, C(1)—N(2), C(1)—N(3), C(1)—N(4)键长分别为1.341Å,1.343Å,1.326Å, 说明N(2)的P电子和孤对电子与N(3),N(4)的孤对 电子在以C(1)为中心的三个C-N键之间形成了一个富 电子的共轭体系使得 C=N 键长小于或等于 C=N 共扼 键长 1.34~1.38 Å 的 范 围 。 同 样 的, C(4)—O(3), C(4)—N(5),C(4)—N(6)键长分别为1.243(4)Å, 1.352(4) Å, 1.348(4) Å, 存在一个富电子共轭体系 于C(4)为中心的C---O键和C---N间之间。C(2)---N(3), C(2)—N(6),C(3)—N(4),C(3)—N(5)键长分别为 1.441(4) Å,1.448(4) Å,1.456(4) Å,1.432(4) Å,趋于 C-N单键键长,说明N(3),N(4),N(5),N(6)的孤对 电子与C(2),C(3)的 sp³杂化轨道的共轭效应较弱。 从图1a可以看出分子晶体在C(2)—C(3)两侧分别为两 个不共平面的五元杂环,两个平面间的夹角为119.61°。 晶体 3.0.5H,O 中存在丰富的氢键网络,其中主要有 N(4)—H…O(2)的分子内氢键,键长2.0840(2)Å,分子 间氢键 N(3)—H····O(3), N(5)—H····N(2), 键长分 别为1.9420(3)Å,2.1536(3)Å。

晶体4属于三斜晶系,P-1空间群,不对称单元中 含有2个分子(Z=2),密度1.881 g·cm⁻³(150 K)不含溶 剂分子,晶胞参数为a=6.5172(3)Å,b=9.4087(4)Å, c=13.6334(5) Å, $\alpha=\gamma=90^{\circ}$, $\beta=102.542(2)^{\circ}$ 。晶体**4** 的键长和氢键参数如表4、表5所示,空间结构和晶胞 堆积方式如图2所示。在6号位的N原子上引入硝基 后,所测得的N(6)—C(4)键长与N(6)—C(2)键长分 别为1.4443(0) Å和1.4761(1) Å,相较于引入硝基前 的键长,这两者与相邻C原子的键长均有所增加,尤其 是N(6)-C(4)键长的增长更为显著,忽略空间位阻 的影响下,分析其缘由,可归结为硝基对N(6)原子电 负性的削弱作用。这一削弱导致 C-N 键间的电子云 交叉程度降低,进而使得整体的骨架结构稳定性有所 下降。化合物4保留了近似的V型骨架结构,二面角 为119.04°。晶体呈三维层状堆叠,层内分子具有四种 朝向,形成正方形和圆形两种空腔结构单元,这两种单元 在二维平面上交替排列,构成混合堆积模式,显著提升了 非平面分子的堆积效率。此外,分子间具有复杂的三维

parameters	3∙0.5H₂O	4
CCDC	2395403	2395404
empirical formula	$C_4H_7N_6O_{3.5}$	$C_4O_5N_7H_5$
formula weight	195.16	231.15
temperature/K	150.00	150.00
crystal system	monoclinic	triclinic
space group	C2/c	<i>P</i> -1
a/Å	13.806(2)	6.5172(3)
b/Å	8.2124(14)	9.4087(4)
c/Å	13.029(2)	13.6334(5)
$\alpha/(\circ)$	90	90
$\beta/(\circ)$	95.412(5)	102.542(2)
$\gamma/(\circ)$	90	90
volume/ų	1470.7(4)	816.03(6)
Ζ	1	2
$ ho_{calc}$ / g·cm ⁻³	1.763	1.881
μ/mm^{-1}	0.153	1.534
f(000)	808.0	472.0
radiation	mokα (λ=0.71073)	mokα (λ=1.5478)
2θ range for data collection/(°)	5.778 to 52.768	9.436 to 150.868
index ranges	-17≤ <i>h</i> ≤17,-10≤ <i>k</i> ≤10,-14≤ <i>l</i> ≤16	-8≤ <i>h</i> ≤7,-11≤ <i>k</i> ≤11,-16≤ <i>l</i> ≤16
reflections collected	5965	7016
independent reflections	$1500[R_{int}=0.0699, R_{sigma}=0.0642]$	$3110[R_{int}=0.0423, R_{sigma}=0.0548]$
data/restraints/parameters	1500/0/126	3110/0/361
goodness-of-fit on f^2	1.037	1.032
final <i>R</i> indexes $[I \ge 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0611$, $wR_2 = 0.1472$	$R_1 = 0.0394, \ wR_2 = 0.0955$
final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0937$, $wR_2 = 0.1696$	$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.1022$

表1 化合物3.0.5H2O和4晶体结构数据

表2 化合物 3.0.5H2O 晶体中的化学键键长

Table 2 The chemical bond length in the crystals of the compound $3.0.5H_2O$

bond	bond length / Å	bond	bond length / Å
O(3)—C(4)	1.243(4)	N(3)-C(2)	1.441(4)
N(2)—N(4)	1.370(4)	N(4)-C(3)	1.456(4)
O(2) - N(1)	1.239(4)	N(5)—C(4)	1.352(4)
N(2)-C(1)	1.341(4)	N(6)-C(4)	1.348(4)
O(1) - N(1)	1.249(3)	N(5)-C(3)	1.432(4)
N(3)-C(1)	1.343(4)	N(6)-C(2)	1.448(4)
N(4)-C(1)	1.326(4)	C(3)-C(2)	1.558(4)

氢键网络,如N(4)—H(4)…O(2):2.0455(1)Å, N(4)—H(4)…O(6):2.2143(1)Å,N(5)—H(5)…N(9): 2.1134(1)Å,进一步增强了分子间连接紧密性,提高 了空间利用率。在引入硝基后所改变的分子堆积方式 和晶体中水分子的剔除共同影响下,化合物4的晶体 密度和能量较前体3.0.5H₂O有着明显提升。

表 3 化合物 3 • 0.5 H₂O 晶体中的氢键键长键角参数 Table 3 Hydrogen bond long bond angle parameter in the crystal of the compound 3 • 0.5 H₂O

,	•	-		
	D—H	Н…А	D…A	
bond	bond	bond	bond	$\angle (DHA)$
	lengths / Å	lengths / Å	lengths / Å	(-)
$\overline{N(4)-H(4)\cdots O(2)}$	0.8800	2.0840(2)	2.5894(3)	115.648(8)
N(4)-H(4)···O(4)	0.8800	2.2367(2)	2.8195(3)	123.497(8)
$N(3) - H(4) \cdots O(3)$	0.8800	1.9420(3)	2.8217(4)	178.369(8)
N(5)- $H(4)$ ···· $N(2)$	0.8801	2.1536(3)	2.9966(5)	160.203(8)

为深入探究化合物4的分子间相互作用,采用 CrystalExplorer3.1软件对其Hirshfeld表面及2D指纹 图进行了分析。如图3a所示,Hirshfeld表面上散布的 红点区域,标志着强烈的分子间作用力,这些作用主要 聚焦于羰基氧原子、硝亚胺基氧原子以及N(3)、N(5) 附近,恰好对应于形成较强氢键的原子位置。如图3b 所示,指纹图中,每一点均代表Hirshfeld表面上的顶



图1 化合物 3·0.5H,O 的单晶结构、二面角测量,平面内氢键作用及分子堆积结构图

Fig.1 Single crystal structure, dihedral angle measurement, in-plane hydrogen bonding and molecular packing structure diagram of compound 3.0.5H₂O

表4 化合物4晶体中的化学键键长

Table 4The chemical bond length in the crystals of thecompound 4

bond	bond length / Å	bond	bond length / Å
O(5)—N(7)	1.2228(19)	N(3)—C(2)	1.432(2)
O(3) - C(4)	1.207(2)	N(4)—N(1)	1.368(2)
O(1) - N(1)	1.235(2)	N(2)—C(1)	1.341(2)
O(2) - N(1)	1.233(2)	N(4) - C(1)	1.327(2)
O(4)—N(7)	1.2186(19)	N(4) - C(3)	1.464(2)
N(6)—N(7)	1.384(2)	N(5)—C(3)	1.433(2)
N(6)-C(2)	1.475(2)	N(5) - C(4)	1.345(2)
N(6) - C(4)	1.438(2)	C(2)—C(1)	1.542(2)
N(3)-C(1)	1.349(2)		

表5 化合物4晶体中的部分氢键键长键角参数

Table 5 Partial hydrogen bond long bond angle parameterin the crystal of the compound **4**

bond	D—H bond lengths/Å	H…A bond lengths/Å	D…A bond lengths/Å	∠(DHA) /(°)
$\overline{N(4)-H(4)\cdots O(2)}$	0.8803	2.0455(1)	2.5825(1)	118.347(4)
N(4)- $H(4)$ ···O(6)	0.8757	2.2143(1)	2.8539(1)	129.654(4)
N(5) - H(5) - N(9)	0.8632	2.1134(1)	2.9459(1)	161.845(5)
N(4)- $H(4)$ ···· $N(2)$	0.8757	2.0861(1)	2.5854(1)	115.368(4)

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

点,图中左下角两处明亮的突起部分代表了分子间强 烈的O···H,N···H氢键作用。如图3c所示,化合物4 晶体中O···H相互作用占比为49.6%,是原子间弱相 互作用和氢键的主要组成部分,N···H相互作用占比 7.5%。此外O···N,O···O和O···C等π-π相互作用对 弱相互作用的贡献分别为16.7%,10.3%和15.9%,弱 于氢键相互作用。大量的氢键作用和相对少量的π-π 相互作用共同形成了紧密的层状堆积结构,提高了分 子的整体稳定性。

通过表面静电式(ESP)分析可以更深入地了解化 合物的机械感度。利用 Multiwfn 和 Vmd 对化合物 4 的静电势进行研究,结果如图 3d 所示,其中的正负电 势分别用红色和蓝色表示。通常更大的正电势数值和 正电势区域会导致撞击敏感度增加,化合物 4 的正电 势主要集中在双环骨架的亚胺基上,最大值为 300.96 kJ·mol⁻¹,负电势则主要集中在硝基和羰基氧 原子附近,最小值为-163.72 kJ·mol⁻¹,化合物 4 拥有 较小的正电势数值,但正电区域较大,整体敏感程度与 RDX(*IS*=8 J,*FN*=120 N)^[32]相当。



图2 化合物4的单晶结构、二面角测量,平面内氢键作用及分子堆积结构图

6

Fig.2 Single crystal structure, dihedral angle measurement, in-plane hydrogen bonding and molecular packing structure diagram of compound 4



c. the individual atomic contact percentage contribution

图3 化合物4的Hirshfeld表面、二维指纹图、原子间相互作用比例和分子静电势

Fig.3 Hirshfeld surface, two-dimensional fingerprint, ratio of interatomic interactions, and molecular electrostatic potential of compound 4

2.2 热性能分析

利用 TG-DSC 对化合物 4 的热稳定性进行了测试,结果如图 4 所示。化合物 4 起始分解温度为230.2 ℃,无熔融过程,表明其直接从固相分解,热稳定性较好。DSC 放热峰值出现在 243.4 ℃,对应了 TG 曲线中质量损失最快的温度区间 234.5~249.2 ℃。化合物 4 的热稳定性与其他四氮杂双环结构的二硝基甘脲 DINGU,二硝基甘胍 DNII 相似(Scheme 2),在没有大的共轭体系情况下仍具有较高分解温度,说明四氮杂双环骨架具有良好的热稳定性,这可能是由于骨架中大量的不饱和 N—H 可以形成分子间氢键使得分子相对稳定。化合物 4 和二硝基甘脲 DINGU 分解温度较为接近,二硝基甘胍 DNII 分解温度却相对高出70 ℃,可以推测决定热分解极限的最弱部分是甘脲结构的 C=O键,而甘胍结构的 C=N键则相对更稳定。







Scheme 2 The structure and properties of several tetraazabicyclo molecules

2.3 爆轰性能及感度分析

为进一步分析化合物4的爆轰性能,通过Gaussian 软件的理论计算得出化合物4的生成焓,使用Accupyc II 1340型全自动真空密度计测量得到化合物4室 温下密度,根据生成焓和密度,利用EXPLO5软件计算 得到化合物4的爆轰性能,结果如表6所示。由表6可 知,化合物4生成焓为-39.9 kJ·mol⁻¹,室温密度达到 1.85 g·cm⁻³,爆速达到8538 m·s⁻¹。与同类型四氮杂 双环结构分子(DINGU,DNII)的数据结合发现,四氮 杂双环的骨架结构易于获得较高的分子密度。与二硝 基甘脲 DINGU 相比,化合物 4 的密度略有下降,但爆 轰性能却有一定程度的提升。这一变化归可因于羰基 被硝亚胺基取代后,使得分子整体氮含量和生成焓上 升,进而使得爆速有所上升。

通过 BAM 测试方法,对化合物 4进行机械敏感度 的测试,结果显示(表6)化合物 4的撞击感度(*IS*)和摩 擦感度(*FS*)分别为 10 J,120 N。与同类型四氮杂双 环结构分子(DINGU,DNII)相比没有显著变化。

总体而言,化合物4作为一种单质炸药,其爆轰性能与稳定性均介于传统炸药TNT与RDX之间,表现出 不俗的综合性能。

表6 化合物**4**, DINGU, TNT, RDX的理化性质

lable	0	Filysicochemical	properties	01 001	npound	4 , DING	Ο,
TNT,	RDX	(

compound	ρ	$\Delta_{\rm f} H$	$V_{\rm D}$	р	$T_{\rm d}$	IS	FS
compound	/g•cm ⁻³	/ kJ∙mol ⁻¹	/ m ⋅ s ⁻¹	/ GPa	/ ℃	/ J	/ N
4	1.85	-39.9	8538	30.2	243	10	120
DINGU ^[15]	1.87	-244.5	8244	28.2	257	8	300
DNII ^[25]	1.87	-639.2	8890	35.8	327	10	103
TNT ^[32]	1.65	-59.3	6824	19.4	300	15	353
RDX ^[32]	1.82	70.3	8801	33.6	204	8	120

Note: ρ is decomposition temperature at 296K. $\Delta_t H$ is the cal-culated molarenthalpy of formation in solid state. v_D is the calculated detonation velocity from EXPLO5/6.02. p is the calculated deto-nation pressure from EXPLO5/6.02. T_d is decomposition tempera-ture (onset). *IS* is impact sensitivity. *FS* is friction sensitivity. The detonation velocity, detonation pressure and enthalpy of formation of DINGU are calculated from the density and decomposition temperature of the literature.

3 结论

以为硝基胍,乙二醛,尿素为原料分三步合成了目标化合物4。对化合物3和目标化合物4进行了晶体结构表征,对化合物4的热稳定性和理化性质进行分析,得到如下结论:

(1)化合物 3.0.5H₂O,4 晶体,分别属于单斜,三 斜晶系和 C2/c, P-1 空间群。化合物 4 晶体密度达到 1.881 g.cm⁻³(150 K),分子内双环结构具有 119.041° 二面夹角,晶体呈三维层状堆积,主要存在 2 种分子内 氢键和 2 种分子间氢键,其中分子间氢键(O…H)对弱 相互作用贡献达到 49.6%。

(2) 通过 TG-DSC 同步热分析测得化合物 4 分解

峰值温度 243 ℃。计算生成焓-39.9 kJ·mol⁻¹,理论爆 速爆压 8538.47 m·s⁻¹,30.17 GPa,撞击感度 10 J,摩 擦感度 120 N,具有良好的爆轰性能和热稳定性。

(3)通过化合物4, DINGU, DNII的结构与性能对 比, 可以看出使用硝亚胺基团替代甘脲中的羰基部分 可以提高分子的能量水平, 而稳定性只有轻微波动, 证 明了以硝亚胺基团代替甘脲羰基的应用潜力。

参考文献:

- ZHANG Qing-hua, FERSHTAT L. Nitrogen heterocycle-based energetic materials: New opportunities and state-of-the-art[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3): 109–110.
- [2] DU Yao, QU Zhongkai, WANG Huan-chun, et al. Review on the synthesis and performance for 1,3,4-oxadiazole-based energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(6): 860–874.
- [3] CAO Wen-li, TARIQ U N, LI Zhi-min, et al. Recent advances on the nitrogen-rich 1, 2, 4-oxadiazole-azoles-based energetic materials[J]. Defence Technology, 2022, 18(3):344-367.
- [4] 刘磊,王泽涛,刘雨季,等.电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物的研究进展[J].含能材料,2024,32(6):672-682.
 LIU Lei, WANG Ze-tao, LIU Yu-ji, et al. Research progress in electrochemical synthesis of azo bridged nitrogen-containing heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Hanneng Cailiao), 2024, 32(6): 672-682.
- [5] ZHAO Xu, ZHANG Menghua, QIAN W, et al. Interfacial engineering endowing energetic co-particles with high density and reduced sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387(1): 124209.
- [6] XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHANG Jun-lin, et al. A family of energetic materials based on 1, 2, 4-oxadiazole and 1, 2, 5-oxadiazole backbones withlow insensitivity and good detonation performance[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 7: 942.
- [7] ZENG Zhi-xiong, LIU Yu-ji, YIN Zhao-yang, et al. Unexpected reactions of 7-amino-8-nitrotetrazolo[1,5-c]pyrimidine[J].
 Energetic Materials Frontiers, 2021, 2(4): 287–291.
- [8] 石峻豪,张文全,张庆华.基于呋咱结构的多环含能化合物合成研究进展[J].含能材料,2023,31(4):374-410.
 SHI Jun-hao, ZHANG Wen-quan, ZHANG Qing-hua. Synthetic progress of furazan based polycyclic energetic compounds
 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2023, 31(4): 374-410.
- [9] 黄辉,王泽山,黄享建,李金山.新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4):9-13.
 HUANG Hui, Wang Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propel-lants*, 2005, 28(4):9-13.
- [10] YANG Jun-qing, WANG Gui-xiang, GONG Xue-dong, et al. High-energy nitramine explosives: A design strategy from linear to cyclic to caged molecules[J]. Acs Omega, 2018, 3(8): 9739–9745.
- [11] HUANG Hai-feng, SHI Ya-meng, YANG Jun, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1):66–72.
- [12] SONG Si-wei, TIAN Xiao-lan, WANG Yi, et al. Theoretical

insight into density and stability differences of RDX, HMX and CL-20[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24: 1537–1545.

- [13] QIU Lin, GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Theoretical studies on thermolysis mechanism and stability of trans-1,4,5,8tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin isomers[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(12): 2165–2172.
- [14] LOBANOVA A A, Sataev R R, Popov N I, et al. Chemistry of urea nitro derivatives: i. synthesis of N,N'-dinitrourea.[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2000, 36(2): 164–167.
- [15] 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.
- [16] 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 polynitro3,3,7,7-tetra(trifluoromethyl)-2,4, 6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):657-663.
- [17] PAGORIA P F, MITEHELL A R, EHMIDT R D. New nitration and nitrolysis procedures in the synthesis of energetic materials[J]. ACS. Symposium Series, 1996, 623(14): 151–164.
- [18] SIKDER A K, BHOKARE G M, SARWADE D B, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dione(TNPDU) and one of its methylene analogues[J]. Propellants, Explos, Pyrotech, 2001, 26(2): 63-68.
- [19] CAO Xiao-feng, LI Bin-dong, WANG Min. An efficient method to synthesize TNAD by the nitration of 1,4,5,8-tetraazabi-cyclo-[4,4,0]-decane with N₂O₅ and acidic ionic liquids[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(3): 423-426.
- [20] MAXIMILIAN B, MARTIN A C H, THOMAS M K, et al. Investigation on the sodium and potassium tetrasalts of 1,1,2,2-tetranitraminoethane [J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 2016, 642(24): 1412–1418.
- [21] 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+624.
 ZHENG Zhi-hua, WANG Jian-long, MA Wen-bin. Research progress on glycoura and its derivatives [J]. *Huaxue Shiji*, 2017,39(6):613-619+624.
- [22] ZHARKOV M N, KUCHUROV L V, FFMENKOV L V, et al. Nitration of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide [J]. Mendeleev Communications, 2015, 25(1): 15–16.
- [23] 马丛明,刘祖亮,姚其正.环脲硝胺类含能化合物的合成及性能研究进展[J].含能材料,2014,22(2):263-269.
 MA Cong-ming, LIU Zu-liang, YAO Qi-zheng. Progress in synthesis and performance of cyclourea nitro-amine energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2):263-269.
- [24] 方银高.高能安全的二硝基甘脲[J].火炸药学报,1987(03): 36-43.
 GAO Yin-fang. High energy and safety dinitroglycoura[J]. Chinese Journal of Explosives & Propel-lants, 1987(03): 36-43.
- [25] JING Xing-hui, XIAO Meng-hui, WANG Chang-ying, et al. Synthesis and properties of energetic materials based on 1, 3-

Chinese Journal of Energetic Materials, Vol.XX, No.XX, XXXX (1-10)

含能材料

diazocyclopentane [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2019, 5: 988-994.

- [26] 彭忠吉,万道正.四硝基甘脲及其水解产物的合成研究[J]. 兵工 学报,1980,(03):23-27.
 PENG Zhong-ji, WAN Dao-zheng. The synthetic study of tetranitroglycoluril and its hydrolized produc[J]. Acta Armamentarii, 1980,(03):23-27.
- [27] MCKINNON J J, SPACKMAN M A, MITCHELL A S. Novel tools for visualizing and exploring intermol-ecular interactions in molecular crystals [J]. Acta Crystallographica Section B, Structural Science, 2004, 60(6): 627–668.
- [28] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [29] HUNPHREY, DALKE A, SCHULTEN K. VMD : visual mo- lec-

ular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14 (1): 33-38.

- [30] SUCESKA M. Explo5 (rersion 6.02) [C]. Brodarski Insti-tute: Zagreb, Croatia. 2013.
- [31] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publi cation, New York, 2015: 79–127.
- [32] 杜慧英, 屈智慧, 夏江露, 等.1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶与1,4, 6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷的合成、晶体结构及性能[J]. 含 能材料, 2024, 32(5): 475-483.
 DU Hui-ying, QU Zhi-hui, XIA Jiang-lu, et al. Synthesis, crystal structures and properties of 1,3,5,5-tetranitro hexahydropyrimidine and 1,4,6,6-tetranitro-1,4-diazepane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2024, 32 (5): 475-483.

Synthesis and properties of 2-nitro-3-keto7-nitroimino-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane

ZHANG Pei-wei¹, YANG Hai-jun¹, JIANG Tian-yu², CHEN Shi-luo¹, LIU Tian-lin²

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Tetraazabicyclo molecules have attracted extensive attention from synthetic energetic materials researchers due to their high density and detonation performance. To expand the types of skeletal structures of tetraazabicyclo molecules and explore the intrinsic relationships between different skeletal structures, in this study, nitroguanidine, glyoxal and urea were used as raw materials to construct a tetraazabicyclo framework by two-step cyclization reaction, and then nitration was carried out to obtain 2-nitro-3-keto-7-nitroimino-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane (4). This compound is a novel tetraazabicyclic molecule incorporating both glycoluril and nitroguanidine structural motifs. The structure of the intermediates and target compounds was confirmed through fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, elemental analysis, and X-ray single crystal diffraction. The intermediate crystal **3-0.5H₂O** and the target compound crystal **4** were obtained. Among them, the crystal of compound 4 belongs to the triclinic crystal system, P-1 space group, with a density of 1.881 g·cm⁻³ (150 K), and with unit cell parameters of *a*=6.5172(3) Å, *b*=9.4087(4) Å, c=13.6334(5) Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 102.542(2)^{\circ}$. Compound **4** was tested by TG-DSC simultaneous thermal analysis, and its enthalpy of formation and detonation properties were calculated using atomization method and EXPLO5 software, and its mechanical sensitivity was tested by BAM method. The results showed that the thermal decomposition temperature of compound 4 reached 243 °C, the theoretical detonation velocity and detonation pressure were 8538 m·s⁻¹, 30.17 GPa, and the impact sensitivity and friction sensitivity were 10 J and 120 N, respectively. It has good detonation performance and thermal stability.

Key words: synthesis; tetraazabicyclo; densi	ty;thermal decomposition temperature	
CLC number: TJ55;O64	Document code: A	DOI: 10.11943/CJEM2025054
Grant support: National Natural Science Fo	undation of China(No. 22175161)	

(责编:高毅)

图文摘要:



The high energy density compound 2-nitro-3-keto-7-nitroimino-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3.3.0] octane was synthesized from nitroguanidine, glyoxal and urea through cyclization and nitration. It exhibits high density and good heat resistance.