

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮的构建及其四硝基衍生物的合成

祝龙,周琪,李欢,李冰,罗军

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要:以双环[3.3.1]壬-2,6-二酮为原料,经溴化、环合、还原脱溴等步骤构建了一种新型笼状骨架三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮,再通过酮羰基的肟化和偕二硝化合成了一种新型笼状含能化合物2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷。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)联用研究了目标化合物的热稳定性,通过EXPLO5预测了其爆轰性能。结果表明:2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的晶体密度为1.69 g·cm⁻³,属单斜晶系,P2/n空间群,起始分解温度为186 °C,计算爆速为7319 m·s⁻¹,爆压为21.57 GPa,显著高于金刚烷型同系物2,2,6,6-四硝基金刚烷。

关键词:三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷;含能化合物;笼状化合物;有机合成;晶体结构

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025240

0 引言

在过去数十年间,新型高能量密度材料(HEDMs)的设计与合成始终是含能材料领域的核心研究方向^[1-5]。然而,由于高能量密度与稳定性之间固有矛盾,使得新型HEDMs的研发工作仍面临诸多瓶颈^[6-8]。为了寻找性能更优异和/或感度更低的高能量密度化合物(HEDCs),含能分子的骨架设计思路已逐步从简单的一维结构(1D)向结构更复杂的二维(2D)及三维(3D)结构转变^[9-11]。相较于1D和2D含能化合物,基于笼状骨架的3D含能化合物由于其母体骨架的刚性和高对称性,通常能同时兼备高能量、高密度和高稳定性的特点,典型化合物有六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、二硝基四氧杂二氮杂异伍兹烷(TEX)和八硝基立方烷(ONC)。值得关注的是,金刚烷及其杂原子取代衍生物具有类金刚石的笼型结构,不仅具备高对称性和高稳定性,同时具有优良的结构可设计性,

是构建笼型含能化合物的理想骨架,这一结论已得到诸多前期研究的证实^[12-25]。此外,一些基于金刚烷异构体为骨架的含能化合物也被设计合成出来,如以原金刚烷、扭曲烷和高降金刚烷为母体骨架的含能化合物^[25-28]。

三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(降金刚烷)是一种具有特殊笼型结构的化合物,作为三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(金刚烷)少一个亚甲基的衍生物,其许多衍生物如金刚烷一样被广泛应用于医药领域^[29-33]和功能化学领域^[34-35]。例如2-(3-降金刚烷基氨基)-1-硫杂-3-氮杂螺[4.4]壬-2-烯-4-酮被发现对11 β -羟基类固醇脱氢酶1的活性具有抑制作用,能够作为抑制剂用于代谢综合征相关疾病的治疗^[29];Carbaplatensimycin可以作为甲基淋和万古霉素耐药细菌的抗菌剂^[30]。与金刚烷相比,三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷理论上具备更高的环张力和密度,并且当含有相同种类和数量的致爆基团时,以三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷为骨架的含能化合物能够拥有更高的氧平衡,因此,三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷也有望如金刚烷一样作为一种理想的笼型含能材料骨架。然而在含能材料领域,基于三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷骨架的含能化合物的相关报道较为匮乏。2024年,本课题组以市售的甲酸乙酯为原料,经多步反应合成了9-硝基-9-氮杂降金刚烷-3,7-二醇二硝酸酯^[36],该化合物表现出良好的爆轰性能和热稳定性($\rho=1.678\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=7363\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,

收稿日期:2025-10-29;修回日期:2026-01-12

网络出版日期:2026-02-04

基金项目:国家自然科学基金(22075144)

作者简介:祝龙(2000-),男,博士研究生,主要从事有机合成化学研究。e-mail:2443476525@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:祝龙,周琪,李欢,等.三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮的构建及其四硝基衍生物的合成[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2025240.

ZHU Long, ZHOU Qi, LI Huan, et al. Construction of Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane-2,6-dione and Synthesis of Tetranitro-derivative[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025240.

$T_d=120\text{ }^\circ\text{C}$),进一步对其结构进行修饰,将其中的两个硝酰氧基替换为 $C\text{-NO}_2$,合成出了热稳定性更高的 3,7,9-三硝基-9-氮杂降金刚烷 ($T_d=201\text{ }^\circ\text{C}$)^[37]。然而,这些已合成的基于三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷骨架的含能化合物均仅引入 3 个致爆基团,这在一定程度上限制了其爆轰性能的进一步提升。因此,在三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷骨架中引入更多致爆基团,对于推动三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷型含能化合物的研究与发展具有重要意义。

本研究通过 2,2,6,6-四硝基金刚烷 10-位亚甲基进行切除,设计并构建了三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮骨架,在此基础上进一步转化,成功合成了具有 4 个致爆基团的新型笼状含能化合物 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷,并采用核磁共振、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)联用研究了目标化合物的热稳定性,通过 EXPLO5 预测了其爆轰性能,同时对其作为潜在含能材料的价值进行了评估。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(4)根据文献[38]

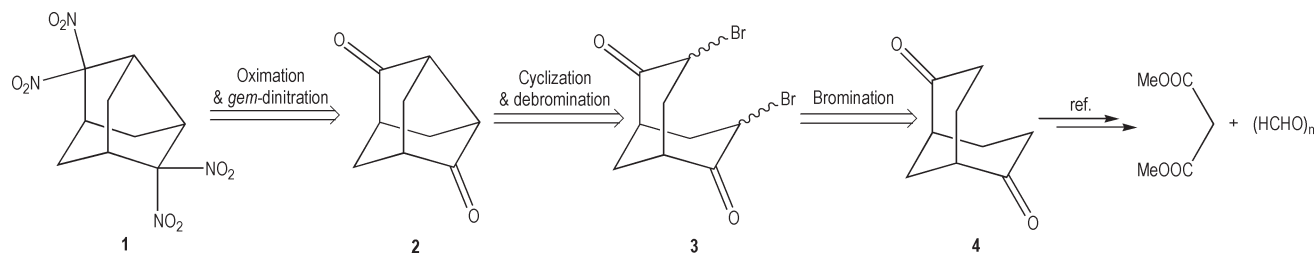
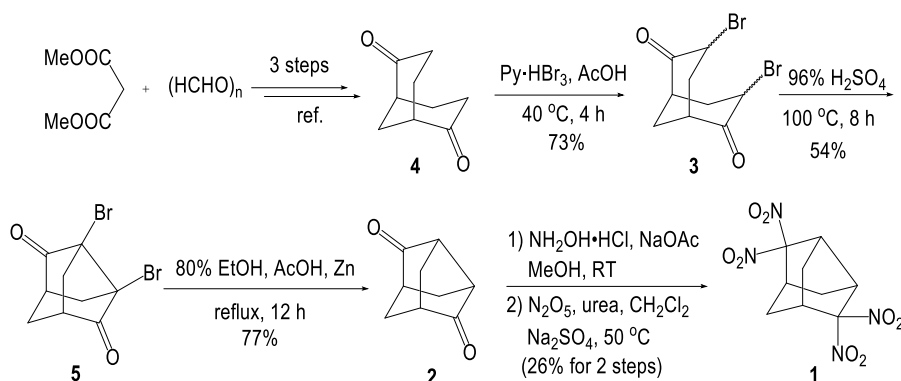


图 1 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的逆合成分析

Fig.1 Retrosynthetic analysis of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane(1)



Scheme 1 Synthetic route of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane(1)

合成;三溴化吡啶鎓盐、醋酸、盐酸羟胺、醋酸钠、尿素均为分析纯,购自上海迈瑞尔公司;浓硫酸、锌粉均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;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、无水甲醇、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 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1,图 1)的逆合成分析表明,目标化合物可以通过三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮(2)经肟化和偕二硝化得到,而二酮 2 可以由 3,7-二溴双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(3)依据参考文献[39]的方式进行环合然后还原脱溴制备,化合物 3 可以通过对二酮 4 经羰基 α 位溴代得到,而二酮 4 可以按照文献[38]报道的方法合成。

化合物 1 的合成路线如 Scheme 1 所示。初始的底物双环[3.3.1]壬-2,6-二酮根据文献[38]以市售的丙二酸二甲酯和多聚甲醛为原料经三步反应制备;随后用三溴化吡啶鎓盐在醋酸中对化合物 4 溴代得到二

溴化物 **3**, 收率为 73%; 得到化合物 **3** 后, 依照参考文献[39]的关环方法, 用 96% 硫酸在 100 °C 下处理得到关环产物 3,7-二溴三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷-2,6-二酮(**5**), 收率为 54%; 之后在醋酸存在条件下用锌粉对化合物 **5** 的两个溴原子进行还原脱除得到三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷-2,6-二酮(**2**), 收率为 77%; 最后二酮 **2** 与盐酸羟胺缩合, 再用五氧化二氮进行偕二硝化, 以两步收率 26% 得到目标产物 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(**1**)。

1.3 实验过程

1.3.1 3,7-二溴双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(**3**)的合成

在 40 °C 下, 将三溴化吡啶鎓(2.6 g, 8.2 mmol) 一次加至双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(500 mg, 3.2 mmol) 的冰醋酸(10 mL) 溶液中, 继续搅拌反应 5 min 后, 将反应液降温至 5 °C, 20 min 后大量晶体从反应液中析出, 2 h 后过滤并用 20 mL 冰醋酸洗涤滤饼, 干燥得白色固体 3,7-二溴双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(**3**)(740 mg, 收率 73%)。¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ : 5.01~4.91 (*m*, 1H), 4.64 (*dd*, *J* = 12.1, 7.0 Hz, 1H), 3.29 (*dt*, *J* = 10.6, 2.6 Hz, 1H), 3.17~2.99 (*m*, 2H), 2.98~2.92 (*m*, 1H), 2.62~2.56 (*m*, 1H), 2.33 (*ddd*, *J* = 13.4, 12.1, 4.9 Hz, 1H), 2.20 (*dt*, *J* = 14.5, 2.8 Hz, 1H), 2.10 (*ddd*, *J* = 15.5, 10.6, 2.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ : 204.05, 200.92, 49.96, 48.97, 44.58, 44.32, 41.71, 33.80, 29.48; IR (thin film, *v* / *cm*⁻¹): 3325, 2959, 1726, 1056, 1036, 1020, 1001, 804, 767, 754, 685, 652, 475, 430; Anal. Calcd for C₉H₁₀O₂Br₂: C 34.87, H 3.25, Br 51.63%; Found C 34.98, H 3.35, Br 51.66%。

1.3.2 3,7-二溴三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮(**5**)的合成

将 3,7-二溴双环[3.3.1]壬-2,6-二酮(**3**)(620 mg, 2 mmol) 加入装有 5 mL 96% 硫酸的厚壁耐压管中, 在 100 °C 下磁性搅拌, 反应 8 h 后, 将反应液冷却至室温, 然后缓慢倒入冰水中淬灭, 之后反应液用二氯甲烷(3×30 mL) 萃取, 有机相依次用水(10 mL) 和饱和食盐水(10 mL) 洗涤, 合并有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后滤液在真空中浓缩。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 **5**(330 mg, 54%), 为白色固体。¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ : 2.94 (*q*, *J* = 3.3 Hz, 2H), 2.62 ~ 2.50 (*m*, 4H), 2.24 (*s*, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ :

202.80, 65.15, 47.07, 45.74, 36.66; IR (thin film, *v* / *cm*⁻¹): 3425, 2859, 1724, 1026, 1006, 1001, 813, 737; Anal. Calcd for C₉H₈O₂Br₂: C 35.10, H 2.62, Br 51.89%; Found C 35.03, H 2.56, Br 51.83%。

1.3.3 三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮(**2**)的合成

将化合物 **5**(308 mg, 1 mmol)、乙酸(1 mL) 和锌粉(1 g, 15 mmol) 依次加入装有 30 mL 80% 乙醇的单口烧瓶中, 之后抽氮气保护, 加热至回流, 反应 8 h 后, 将反应液冷却至室温, 之后用硅藻土过滤, 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* = 7:1) 洗脱, 得到化合物 **2**(116 mg, 77%), 为白色固体。¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ : 2.76 (*d*, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.51 (*d*, *J* = 4.0 Hz, 2H), 2.27~2.18 (*m*, 2H), 2.12 (*s*, 2H), 2.03 (*d*, *J* = 12.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ : 214.68, 45.55, 44.06, 38.75, 37.34; IR (thin film, *v* / *cm*⁻¹): 3343, 2904, 2750, 1761, 1567, 1279, 1078, 1028, 879, 756, 747, 703, 684, 668; Anal. Calcd for C₈H₁₀O₂: C 71.98, H 6.71; Found C 72.09, H 6.83%。

1.3.4 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(**1**)的合成

将化合物 **2**(55 mg, 0.36 mmol) 溶解在无水甲醇(15 mL) 中, 然后依次加入盐酸羟胺(102 mg, 1.45 mmol) 和醋酸钠(200 mg, 3.6 mmol), 之后再室温下搅拌 12 h, 反应结束后, 在真空下除去溶剂得粗品, 之后加入饱和食盐水, 用 EA 萃取(3×30 ml), 之后在真空中除去溶剂。将粗产品、尿素(132 mg, 2.4 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(388 mg, 3.6 mmol) 的二氯甲烷(20 mL) 溶液, 反应液迅速由绿色转变成黄色最后变为无色, 继续将反应液再搅拌 1.5 h, 反应结束后将反应液倒入冰的饱和碳酸氢钠溶液(10 mL) 中, 之后反应液用二氯甲烷(3×13 ml) 萃取, 有机相用饱和食盐水(5 mL) 洗涤, 合并有机相用无水硫酸钠干燥, 之后过滤并在真空中除去溶剂。粗产物经硅胶柱层析, 用石油醚/乙酸乙酯(*V/V* = 15:1) 洗脱, 得到白色固体化合物 **1**(47 mg, 26%)。¹H NMR (500 MHz, Acetone-*d*₆) δ : 4.05~3.97 (*m*, 2H), 3.34 (*s*, 2H), 2.72 (*d*, *J* = 3.1 Hz, 2H), 2.04~1.97 (*m*, 2H), 1.78 (*d*, *J* = 15.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, Acetone-*d*₆) δ : 126.94, 42.89, 40.98, 32.35, 31.19; IR (thin film, *v* / *cm*⁻¹): 3245, 2910,

2846, 1659, 1594, 1379, 1048, 1008, 849, 813, 776, 676, 655; Anal. Calcd for $C_8H_{10}N_4O_8$: C 35.77, H 3.34, N 18.54; Found C 35.89, H 3.53, N 18.38.

1.4 结构与性能表征

晶体结构测试:以丙酮-正己烷混合溶剂配制 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的饱和溶液,室温下缓慢挥发溶剂后,获得适用于晶体结构测定的无色单晶。选取 0.13 mm×0.15 mm×0.11 mm 的单晶样品,置于 Bruker D8 VENTURE X 射线单晶衍射仪上,以石墨单色化 Cu K α 射线($\lambda=1.54184$ nm)为衍射源,在 296 K 下收集衍射数据,经解析得到化合物 1 的晶体结构参数及晶胞堆积特征。

热稳定性测试:通过差式扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)技术研究了 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的热稳定性情况,实验在高纯度动态氮气气氛中进行,设定流速为 50 mL·min⁻¹,压力为 0.1 MPa,升温速率为 5 K·min⁻¹,试样质量约为 0.5 mg,采用坩锅作为试样皿,测试温度范围为 50~300 °C,经过测试得到化合物 1 得热分解温度以及热稳定性情况。

借助 CrystalExplorer 21.5 软件计算生成 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的 2D 指纹图和 Hirshfeld 表面分析图。采用高斯 09 系列程序^[40]计算得到化合物 1 的部分物理化学性质;基于 B3LYP 函数^[41-42]和 6-31G*基组^[43],使用密度泛函理论(DFT)对分子结构进行优化,采用半经验公式 MO-PM3 方法^[44]计算了其生成焓;运用 EXPLO5(V6.05.02)软件^[45]计算化合物 1 的爆速和爆压。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的单晶从丙酮和正己烷的混合溶剂中缓慢挥发获得,采用 X-射线单晶衍射仪对化合物 1 的晶体结构进行分析,具体晶体结构数据见表 1。由表 1 可知,该晶体属于单斜晶系, P_2/n 空间群(CCDC:2494374),晶胞参数为 $a=13.476(2)$ Å, $b=6.4833(12)$ Å, $c=13.691(3)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95.167(6)^\circ$ 。该晶胞的晶胞体积为 1191.3(4) Å³,每个晶胞内含有 2 个分子($Z=2$),且不含任何溶剂分子,其在 296 K 温度下测得的晶体密度为 1.691 g·cm⁻³。

图 2 呈现了 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷

表 1 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷(1)的晶体结构数据
Table 1 Crystal data of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane(1)

parameter	$C_8H_{10}N_4O_8$
CCDC number	2494374
formula weight	302.20
temperature / K	296
crystal system	monoclinic
space group	$P2/n$
a / Å	13.476(2)
b / Å	6.4833(12)
c / Å	13.691(3)
α / (°)	90
β / (°)	95.167(6)
γ / (°)	90
volume / Å ³	1191.3(4)
Z	2
ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.691
μ / mm ⁻¹	1.489
$F(000)$	628
crystal size / mm ³	0.15 × 0.14 × 0.12
radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2θ range for data collection / (°)	2.031 to 27.510
index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -8 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 17$
reflections collected	10537
independent reflections	2735 [$R_{\text{int}} = 0.0543$]
data/restraints/parameters	2735/0/192
goodness-of-fit on F^2	0.902
final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0450, wR_2=0.1404$
final R indexes [all data]	$R_1=0.0558, wR_2=0.1521$
largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.321/-0.237

的晶体结构、分子间氢键相互作用情况及其在晶胞内沿 b 轴的堆积情况,化合物 1 的氢键的键长键角如表 2 所示。由图 2a 可以看出,单个的 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷分子具有较为良好的对称性,这有利于提升化合物的密度;由图 2b 可知,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的分子间存在较为丰富的非经典 C—H \cdots O 氢键作用,这些氢键相互作用主要有 4 种,分别为桥头碳 C(3)上的 H(3A)与相邻分子的 O(7)形成的 C(3)—H(3A) \cdots O(7);键长为 2.440 Å、桥头碳 C(9)上的 H(9)与相邻分子的 O(2)形成的 C(9)—H(9) \cdots O(2);键长为 2.512 Å、仲碳 C(5)上的 H(3A)与相邻分子的 O(4)形成的 C(5)—H(3A) \cdots O(4)(键长 2.550 Å)以及仲碳 C(6)上的 H(6B)与相邻分子的 O(1)形成的 C(6)—H(6B) \cdots O(1)(键长 2.495 Å),这些非

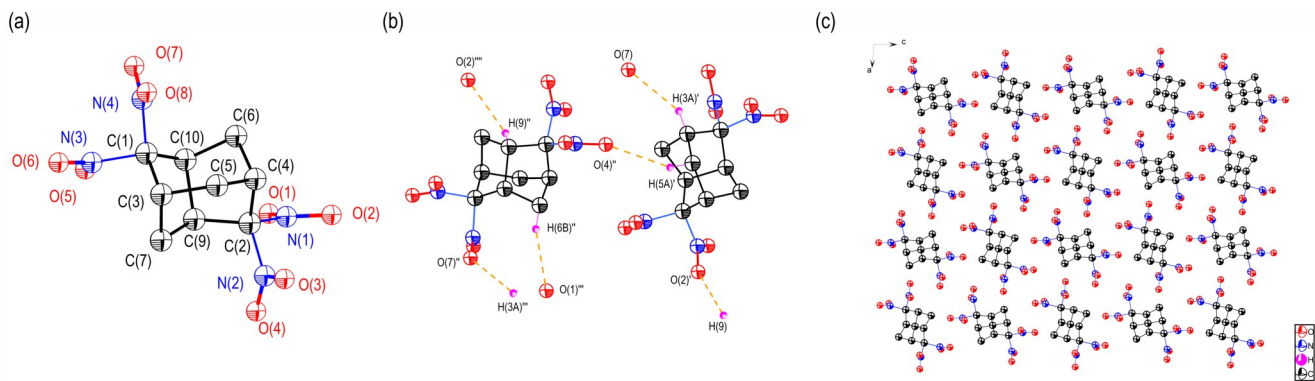


图2 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的分子结构图(a),分子间氢键相互作用(b)和晶体堆积形式(c)

Fig.2 Molecular structure (a), intermolecular hydrogen bond interactions (b) and crystal packing diagram (c) of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane

表2 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的氢键键长和键角
Table 2 Hydrogen bond lengths and angles of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane

D—H...A	<i>d</i> (D—H) / Å	<i>d</i> (H...A) / Å	<i>d</i> (D—A) / Å	bond angle / (°)
C(3)—H(3A)...O(7)	0.980	2.440	3.295	145.558
C(5)—H(5A)...O(4)	0.970	2.550	3.372	142.539
C(6)—H(6B)...O(1)	0.970	2.495	3.431	161.954
C(9)—H(9)...O(2)	0.980	2.512	3.290	136.126

经典氢键相互作用中对提升化合物的热稳定性具有极大作用。由图2c可知,整个晶胞的分子堆积状态较为紧密,经计算其堆积系数为70.9%,这与晶体密度的高低密切相关;此外,晶胞中单层分子层内分子呈两两交替排列,形成类似于波浪状的分子层结构,而分子层间的堆积则表现为错位面对面的排列模式。

为了深入探究2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的分子间相互作用关系,借助Crystal Explorer

21.5软件模拟生成了其Hirshfeld表面分析图和2D指纹图,并基于不同元素类型计算了单个原子接触对Hirshfeld表面相互作用的贡献占比(图3)。由图3a所示,Hirshfeld表面主要呈现红色与蓝色两种特征颜色,蓝色主要存在于整个分子的外围区域,表明这些位置的分子间作用力相对较弱,而红色主要处于偕二硝基集团附近,表明该区域存在强的分子间作用力。图3b为2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的2D指纹图,其中左下两对较为明显的尖峰代表强烈的H...O和O...H相互作用,其占比之和高达69.2%(图3c),这表明分子间的相互作用主要以氢键相互作用为主导,这与之前晶体分析的结果吻合。指纹图中部绿色部分对应着O...O相互作用,贡献占比为15.2%;边缘部分对应为少量的H...H相互作用,比例为14.8%。综上所述,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷分子间具有较为丰富的氢键相互作用,这类相互作用对增强该化合物的热稳定性发挥了积极效用。

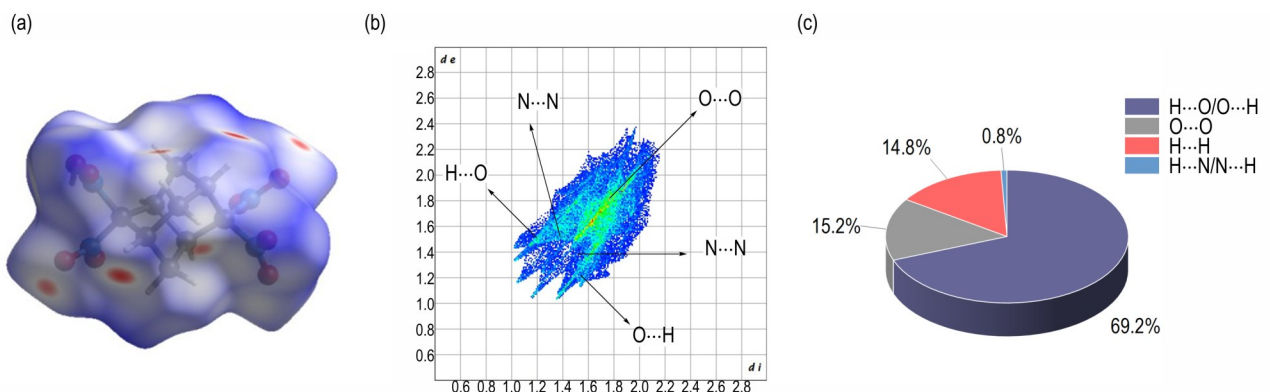


图3 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的Hirshfeld表面(a),二维指纹图(b)和原子间相互作用比例分布(c)

Fig.3 Hirshfeld surfaces(a), 2D fingerprint plots(b) and interatomic interaction percentage distributions(c) of 2,2,6,6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane

2.3 热稳定性分析

采用TG-DSC同步热分析仪对2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的热分解性能进行了测定,测试结果如图4所示。从图4中可以看出,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的热失重过程仅呈现单一分解

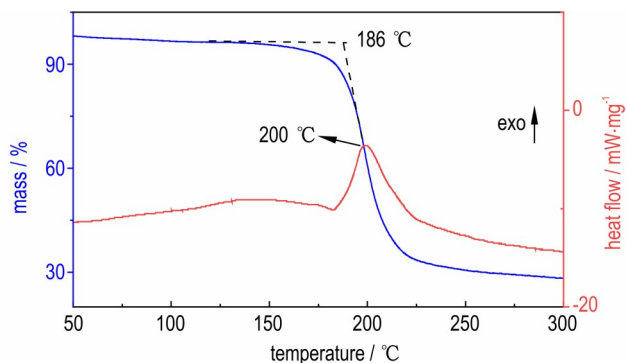


图4 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的TG-DSC曲线
Fig.4 TG-DSC curves of 2,2,6,6- tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane

表2 2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷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	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$\Omega_{\text{CO}} / \%$
1	1.691	20.25	7319	21.57	-37.08
2,2,6,6-tetranitroadamantane ^[23]	1.614	-157.46	6801	17.62	-40.51
TNT ^[46]	1.650	-67.0	6821	19.40	-24.66

Note: ρ 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.

从表2可知,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的密度(1.691 g·cm⁻³)、爆轰性能($D=7319 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $p=21.57 \text{ GPa}$)以及氧平衡均明显高于其结构类似的同系物2,2,6,6-四硝基金刚烷^[23],其密度和爆轰性能也优于传统炸药TNT^[46],这些结果表明,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷能够成为一种潜在的新型含能材料。

3 结论

(1)以双环[3.3.1]壬-2,6-二酮为原料,经溴化、环合、还原脱溴等步骤构建了一种新型笼状骨架三环[3.3.1.0^{3,7}]壬-2,6-二酮,再通过酮羰基的脲化和偕二硝化合成了一种新型笼状含能化合物2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷,五步反应总产率为7.9%。

(2)通过溶剂挥发法培养了2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的单晶,并通过单晶衍射确定了其晶体结构,单晶衍射数据表明该晶体属于单斜晶系和 P_2 /

峰,其起始分解温度为186 °C。由DSC曲线可知2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的热分解只表现出一个向上的放热峰,并未观察到相变峰,该放热峰峰温为200 °C,此时对应的TG曲线斜率较大,这表明化合物在此温度附近发生快速分解并释放大量热量。结果表明,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷具有良好的热分解稳定性,是一种热稳定性较好的含能化合物。

2.4 物化性能

为进一步研究2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的性能,使用Gaussian 09系列程序^[40]计算得到化合物1的部分物理化学性质,基于B3LYP函数^[41-42]和6-31G*基组^[43],使用密度泛函理论(DFT)对分子结构进行优化,采用半经验公式MO-PM3方法^[44]计算了其生成焓,再根据计算得到的生成焓和实测单晶密度,采用EXPLO5(V6.05.02)软件^[45]计算得到化合物1的爆速和爆压,结果如表2所示。

n 空间群,晶体密度为1.691 g·cm⁻³,晶体堆积图证实其分子结构间存在丰富的氢键作用,且通过TG-DSC测定了其起始分解温度为186 °C,表明该化合物具备良好的热稳定性。

(3)计算性能显示,2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷的密度、氧平衡及各项爆轰性能均高于其同系物2,2,6,6-四硝基金刚烷,爆轰性能也优于传统炸药TNT;其高热稳定性和预测的爆轰性能表明2,2,6,6-四硝基三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷是一种潜在的新型含能材料,也显示了三环[3.3.1.0^{3,7}]壬烷笼状骨架在构筑新型含能材料方面具有重要潜力。

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) : 100944–61364.
- [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]. *Thermochemica 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]. *China Journal of Organic Chemistry*, 2023, 43(6) : 2217–2225.
- [26] LIU Y, WANG J, YI Z, et al. An efficient synthetic method for cage-like energetic frameworks with high energy density and appropriate oxygen balance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(26) : 20562–20567.
- [27] LI H, ZHOU Q, HOU T, et al. Impact of stereochemistry in 3D energetic materials science: A case based on peripheral editing of the 2,4,10-trioxaadamantane backbone [J]. *Chemical Science*, 2025, 16(34) : 15587–15596.
- [28] LI H, ZHU L, YI Z, et al. Promising cage-like energetic compounds based on dioxadamantane and dioxaprotadamantane backbones: Facile synthesis and energetic performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(32) : 45816–45825.
- [29] JOHANSSON L, FOTSCH C, BARTBERGER M D, et al. 2-Amino-1,3-thiazol-4(5H)-ones as potent and selective

- 11 β -Hydroxysteroid dehydrogenase type 1 inhibitors: Enzyme-ligand Co-Crystal structure and demonstration of pharmacodynamic effects in C57Bl/6 Mice[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 51(10): 2933–2943.
- [30] NICOLAUO K C, TANG Y, WANG J, et al. Total synthesis and antibacterial properties of carbaplatensimycin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(48): 14850–14851.
- [31] DUQUE M D, MA C, TORRES E, et al. Exploring the size limit of templates for inhibitors of the M2 ion channel of influenza A virus[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2011, 54(8): 2646–2657.
- [32] CAMPS P, DUQUE M D, VAZQUEZ S, et al. Synthesis and pharmacological evaluation of several ring-contracted amantadine analogs[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2008, 16(23): 9925–9936.
- [33] DAWSON M I, XIA Z, JIANG T, et al. Adamantyl-substituted retinoid-derived molecules that interact with the orphan nuclear receptor small heterodimer partner: Effects of replacing the 1-adamantyl or hydroxyl group on inhibition of cancer cell growth, induction of cancer cell apoptosis, and inhibition of SRC homology 2 domain-containing protein tyrosine phosphatase-2 activity[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 51(18): 5650–5662.
- [34] PONOMARENKO M V, SERGUCHEV Y A, PONOMARENKO B V, et al. Experimental and theoretical studies on the transannular cyclizations of 3, 7-dimethylenebicyclo [3.3.1] nonane with polyfluoroalkyl radicals [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, 127(7): 842–849.
- [35] PETROU P S, NICOLAIDES A V. Electron affinities of a homologous series of tertiary alkyl radicals and their C—H bond dissociation energies (BDEs) [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(8): 1655–1659.
- [36] ZHU L, ZHUO Q, WANG W, et al. Synthesis and characterization of a new cage-like energetic compound 3, 7-dinitratro-9-nitro-9-azanoradamantane [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2024.06.005>.
- [37] 祝龙,王正宏,李欢,等. 3,7,9-三硝基-9-氮杂降金刚烷的合成与表征[J]. *火炸药学报*, 2025, 48(9): 858–865.
- ZHU L, WANG Z H, LI H, et al. Synthesis and characterization of 3, 7, 9-trinitro-9-azanoradamantane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2025, 48(9): 858–865.
- [38] VIDAL L, CHEN P P, NICOLAS E, et al. Enantioselective intramolecular iridium-catalyzed cyclopropanation of α -carbonyl sulfoxonium ylides[J]. *Organic Letters*, 2022, 24(46): 8503–8508.
- [39] KLIMOVA T A, KRAYUSHKIN M M, SEVOST'YANOVA V V, et al. α -Bromo ketones of the bicyclo[3.3.1]nonane series. 4. Synthesis of noradamantane structure [J]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*, 1976, 5: 1096–1099.
- [40] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Revision D.01, Gaussian [CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] HARIHARAN P C, POPLA J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. *Theoretica Chimica Acta*, 1973, 28: 213–222.
- [44] 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.
- [45] SUCESKA M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [46] SINGH J, STAPLES R J, JEAN'NE M S. Engineering bistetrazoles: (*E*)-5, 5'-(ethene-1, 2-diyl) bis(1*H*-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062–6068.

Construction of Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane-2, 6-dione and Synthesis of Tetranitro-derivative

ZHU Long, ZHOU Qi, LI Huan, LI Bing, LUO Jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel cage-like compound tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane-2, 6-dione was synthesized from bicyclic[3.3.1]non-2, 6-dione through bromination, cyclization and reductive debromination. Its energetic derivative 2, 2, 6, 6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane was prepared *via* oximation and *gem*-dinitration. The structure of target compound was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), elemental analysis (EA), and single crystal X-ray diffraction (SC-XRD). The thermal stability was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG). The detonation performances were predicted by EXPLO5. Results show that 2, 2, 6, 6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane crystallizes in the monoclinic crystal system, space group *P2₁/n* with a crystal density of 1.691 g·cm⁻³. Its onset thermal decomposition temperature is 186 °C. The theoretical detonation velocity and detonation pressure are 7319 m·s⁻¹ and 21.57 GPa, respectively, which are much higher than that of its adamantane-based homologue 2, 2, 6, 6-tetranitroadamantane.

Key words: tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane; energetic compound; cage-like compound; organic synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

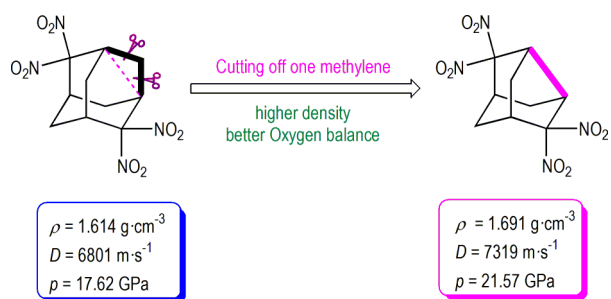
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025240

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

(责编: 姜梅)

图文摘要:



A novel cage-like energetic compound 2, 2, 6, 6-tetranitrotricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane was synthesized from easily accessible compounds via five steps with a total yield of 7.9%.