

文章编号:1006-9941(2024)05-0475-09

# 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

杜慧英<sup>1</sup>,屈智慧<sup>1</sup>,夏江璐<sup>1</sup>,杨雅麟<sup>1</sup>,李馨宇<sup>2</sup>,秦逸枫<sup>1</sup>,伍波<sup>1</sup>,马丛明<sup>3</sup>

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 3. 南京工业大学安全科学与工程学院, 江苏 南京 211800)

**摘要:** 以2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料,分别与叔丁胺和乙二胺反应后再经硝化,合成了2种爆轰性能优异、热稳定性良好的氮杂脂肪环含能化合物:1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC)与1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷(TNDA)。利用核磁共振谱、红外光谱、X射线单晶衍射等手段对目标化合物进行了结构表征;利用差示扫描量热-热重联用研究了其热分解行为;采用BAM测试方法测试了DNNC与TNDA的撞击感和摩擦感度;基于等键方程与EXPLO5预测了其生成焓与爆轰参数。结果表明,DNNC单晶中环己烷骨架与TNDA单晶中环庚烷骨架均为椅式构象,两种化合物都存在广泛的分子间、分子内非经典氢键;DNNC的相变温度为155.0℃,热分解温度为215.3℃,TNDA的相变温度为154.5℃,热分解温度为205.9℃;DNNC的撞击感度为25 J、摩擦感度为144 N,TNDA的撞击感度为17.5 J、摩擦感度为240 N,均比黑索今(RDX)与奥克托今(HMX)钝感;两种化合物的理论爆速分别为8772 m·s<sup>-1</sup>、7828 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压分别为34.8 GPa、25.0 GPa。

**关键词:** 含能化合物;氮杂脂肪环;偕二硝基;硝胺;晶体结构;机械感度

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023201

## 0 引言

设计合成结构简单、性能优异、安全性良好的含能化合物一直是含能材料领域研究的主要目标<sup>[1-4]</sup>。作为一类非芳香性杂环,氮杂脂肪环作为构建高能量密度材料的理想骨架备受关注<sup>[5-7]</sup>。以性能优异的三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等化合物为代表,氮杂脂肪环含能化合物在含能材料领域占据着重要地位<sup>[8-11]</sup>。

近年来,国内外研究人员对氮杂脂肪环含能化合物进行了大量研究,重点围绕氮杂四元环、六元环、八元环等偶数环展开。2018至2019年,Yan等<sup>[12-13]</sup>以

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)为原料,经环化、硝化得到了多种氮杂六元环多硝基含能化合物,其中,化合物6-(二硝基甲基)-1,3-二硝基-1,2,3,4-四氢-1,3,5-三嗪密度高达1.922 g·cm<sup>-3</sup>,具有正氧平衡,爆轰性能与HMX相当;化合物4-(二硝基甲基)-1-亚硝基-1,3,5-三嗪密度为1.873 g·cm<sup>-3</sup>,具有与RDX相当的爆轰性能与较低的撞击感度。2022年,Rykaczewski等<sup>[14]</sup>以1,4-二丁烯二醇、4,5-二氢异噁唑-3-乙酸乙酯、烯丙氧基甲基苯等为原料,通过光化学方法合成了一系列具有多个氧硝基的氮杂环丁烷低熔点含能化合物,爆轰性能均优于TNT,具有较低的摩擦感度。在上述多种氮杂脂肪环含能化合物中,C—(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[15]</sup>、C—NO<sub>2</sub>、N—NO<sub>2</sub>或O—NO<sub>2</sub>的引入有效提升了氧平衡与密度,同时得益于氮杂脂肪环固有的高生成焓与热稳定性,各化合物均表现出优异的爆轰性能与良好的稳定性。

1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC)具有与RDX类似的结构,其爆轰性能与RDX相当,且机械感度低,是一种潜在的RDX替代物;此外,DNNC自身的结构

收稿日期:2023-09-18;修回日期:2023-11-05

网络出版日期:2023-12-26

基金项目:四川省自然科学基金(2022NSFSC1205)

作者简介:杜慧英(1998-),女,硕士研究生,主要从事新型氮杂环含能化合物研究。e-mail:1506082685@qq.com

通信联系人:伍波(1988-),男,副教授,主要从事富氮含能化合物和活性金属燃料研究。e-mail:wubo@swust.edu.cn

引用本文:杜慧英,屈智慧,夏江璐,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.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

2024年 第32卷 第5期 (475-483)

与性能优势使其具有广阔的应用前景,被应用于高能氧化剂、含能增塑剂等领域。近年来,国内外研究学者围绕 DNNC 的合成工艺、结构与性能进行了大量研究<sup>[16-19]</sup>。目前, DNNC 主要是利用偕二硝基化合物与胺类化合物以及过量甲醛经 Mannich 反应形成六氢嘧啶中间体,再经硝化得到;其中偕二硝基化合物主要包括 2,2-二硝基-1,3-丙二醇、偕二硝基甲烷钾盐、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇等,胺类化合物主要包括异丙胺、叔丁胺等,且目前无可替代过量甲醛的原料。

基于氮杂脂肪环独特的结构优势与硝基的能量特性,同时为探究环上碳数变化时含能化合物结构、理化性质与爆轰性能的变化,本研究以 2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料,开发了一种简便的 DNNC 合成方法,与现有合成方法相比,此反应收率较高,无需额外使用甲醛,避免了加料过程中接触大量甲醛的问题,提升了实验安全性。同时,合成出了一种与 DNNC 结构类似的氮杂七元脂肪环含能化合物,丰富了奇数氮杂脂肪环含能化合物的合成方法、结构与性能研究。研究通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR)、元素分析(EA)、差示扫描量热-热重联用(DSC-TG)等手段对 DNNC 与 TNDA 进行了结构表征和热分析测试,同时对所得单晶样品进行了 X 射线单晶衍射测试,表征其晶体结构,并利用 EXPLO5 预测其爆轰性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

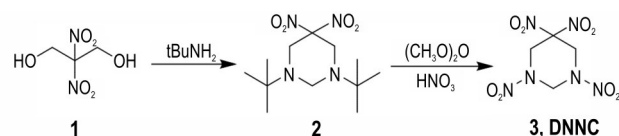
试剂:2,2-二硝基-1,3-丙二醇,根据文献报道路线合成<sup>[20]</sup>;叔丁胺,上海麦克林生化科技有限公司;乙二胺、发烟硝酸、乙酸酐、乙酸乙酯、丙酮、乙醇,均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

仪器:差示扫描量热-热重联用仪, STA449F5, 德国耐驰仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪, TENSOR II, 德国 Bruker 公司;超导核磁共振波谱仪, AVANCE 600 MHz, 德国 Bruker 公司;元素分析仪, Vario EL CUBE, 德国元素分析系统公司;撞击感度仪, BFH 12, 摩擦感度仪, FSKM 10, 美国爱迪赛恩(北京)科技有限公司;全自动固体密度计, ST-300A, 广东鹭工精密仪器有限公司。

### 1.2 合成路线

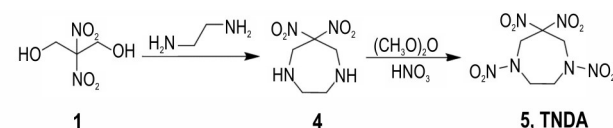
以 2,2-二硝基-1,3-丙二醇(1)和叔丁胺为原料,经一锅法反应得到中间体 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基

六氢嘧啶(2),再经发烟硝酸/乙酸酐硝化得到 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(3, DNNC),合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of DNNC

以 2,2-二硝基-1,3-丙二醇(1)和乙二胺为原料,经取代环化反应得到中间体 6,6-二硝基-1,4-二氮杂环庚烷(4),再经发烟硝酸/乙酸酐硝化得到 1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷(5, TNDA),合成路线如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthetic route of TNDA

## 1.3 实验过程

### 1.3.1 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶(2)的合成

室温下,将 2,2-二硝基-1,3-丙二醇(2 g, 12.04 mmol)溶于 30 mL 无水乙醇与 15 mL 去离子水中,完全溶解后,滴加叔丁胺(3.52 g, 48.12 mmol),室温反应 3 h。过滤、洗涤、干燥得黄色固体(2)1.68 g,产率 72.6%。

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 3.62 (s, 4H, —CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 2H, —CH<sub>2</sub>), 1.07 (s, 18H, —CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 115.66(—C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 63.20(—CH<sub>2</sub>), 54.16(—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.88(—CH<sub>2</sub>), 26.47(—CH<sub>3</sub>); IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>): 3076, 2966, 1572, 1490, 1250, 1166, 1101, 954, 745, 680; Anal. calcd for C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C 49.99, H 8.39, N 19.43; found C 50.02, H 8.45, N 19.35。

### 1.3.2 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(3, DNNC)的合成

-5 °C 冰浴冷却下,依次将 10 mL 乙酸酐、8 mL 发烟硝酸加至 100 mL 三口瓶中混合均匀,少量多次加入 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶(1 g, 3.47 mmol),低温反应 1 h 后,转移至室温继续反应 2 h。反应结束后,将反应液倒入 80 mL 冰水中,无固体析出,反应液用乙酸乙酯萃取,有机相浓缩后得到白色晶体(3)0.56 g,产率 60.2%。

DSC (10 °C · min<sup>-1</sup>): 215.3 °C (dec.); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 6.13 (s, 2H, —CH<sub>2</sub>),

5.36(s, 4H, —CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 107.08(—C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 59.54(—CH<sub>2</sub>), 49.08(—CH<sub>2</sub>); IR(ATR,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3032, 2920, 1724, 1567, 1541, 1287, 1244, 890, 600; Anal. calcd for C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C 18.05, H 2.27, N 31.58; found C 18.12, H 2.31, N 31.50。

### 1.3.3 6,6-二硝基-1,4-二氮杂环庚烷(4)的合成

室温下,将2,2-二硝基-1,3-丙二醇(7 g, 42.15 mmol)溶于90 mL乙醇与45 mL去离子水中,完全溶解后,滴加乙二胺(2.53 g, 42.15 mmol),室温反应3 h。过滤、洗涤、干燥得黄色固体(4)7.02 g,产率87.6%。

<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 5.80(s, 2H, —NH), 4.89(s, 2H, —CH<sub>2</sub>), 4.85(s, 2H, —CH<sub>2</sub>), 3.92(s, 4H, —CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 113.63(—C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 53.90(—CH<sub>2</sub>), 47.60(—CH<sub>2</sub>); IR(ATR,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3035, 2856, 1558, 1493, 1262, 1128, 950, 845; Anal. calcd for C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C 31.58, H 5.30, N 29.46; found C 31.52, H 5.27, N 29.43。

### 1.3.4 1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷(5, TNDA)的合成

-5 °C冰浴冷却下,依次将10 mL乙酸酐、8 mL发烟硝酸加至100 mL三口瓶中混合均匀,少量多次加入6,6-二硝基-1,4-二氮杂环庚烷(1 g, 5.26 mmol),低温反应1 h后,转移至室温继续反应2 h。反应结束后,将反应液倒入80 mL冰水中,无固体析出,反应液用乙酸乙酯萃取,有机相浓缩后得到黄色固体,重结晶后得到白色晶体(5)0.96 g,产率65.5%。

DSC(10 °C·min<sup>-1</sup>): 205.9 °C(dec.); <sup>1</sup>H NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 5.41(s, 4H, —CH<sub>2</sub>), 4.41(s, 4H, —CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 114.83(—C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 53.32(—CH<sub>2</sub>), 50.24(—CH<sub>2</sub>); IR(ATR,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3020, 1580, 1530, 1269, 1008, 915, 594; Anal. calcd for C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C 21.44, H 2.88, N 30.00; found C 21.47, H 2.85, N 30.04。

### 1.4 单晶结构测试

对于DNNC与TNDA,分别选取了尺寸为0.18 mm×0.20 mm×0.22 mm、0.18 mm×0.18 mm×0.20 mm的单晶进行X射线衍射实验,晶体结构由程序SHELXS97和SHELXL97直接法解出<sup>[21-22]</sup>,经多轮Fourier合成获得全部非氢原子,全部非氢原子的坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正及收敛。

### 1.5 性能测试

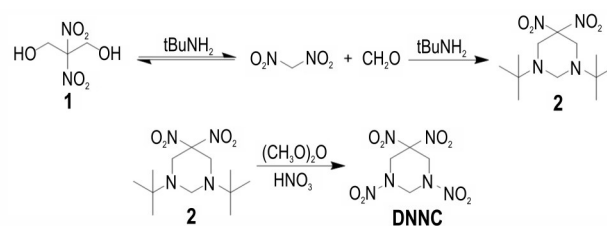
使用氧化铝坩埚装载质量约为0.6 mg的样品,在氮气气氛,升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>,温度区间为50~500 °C的条件下利用DSC-TG对DNNC、TNDA的热分解行为进行了测试。

按照BAM测试规定,在环境温度25 °C、药量约为30 mg、落锤质量5 kg、相对湿度 $\varphi \leq 80\%$  RH的测试条件下,研究了DNNC与TNDA的撞击感度和摩擦感度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成分析

本研究利用过量叔丁胺的碱性催化2,2-二硝基-1,3-丙二醇解离形成甲醛与偕二硝基甲烷<sup>[23-25]</sup>,所得偕二硝基甲烷、甲醛与叔丁胺通过一锅法反应合成了1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶中间体(2),该中间体经发烟硝酸/乙酸酐硝化,得到DNNC,合成路线如Scheme 3所示。与现有1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶的合成方法相比,本研究的反应步骤减少,无需添加额外的甲醛。



Scheme 3 Synthetic process of DNNC

### 2.2 晶体结构分析

DNNC与TNDA晶体的CCDC号分别为2294582和2294583,表1列出了两种单晶的部分晶体学数据。如表1所示,DNNC为正交晶系,*P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub>空间群,晶体堆积系数为77.5%,在295 K时晶体密度为1.80 g·cm<sup>-3</sup>;TNDA为单斜晶系,*I*<sub>2</sub>/*a*空间群,晶体堆积系数为74.8%,在295 K时晶体密度为1.71 g·cm<sup>-3</sup>。表2、表3分别列出了2种化合物的部分键长键角数据,表4、表5列出了2种化合物的氢键数据。

图1为DNNC的单晶结构、氢键作用以及晶体堆积图。如图1a所示,DNNC单晶中一个不对称单元包含2个化合物分子,在晶体堆积中呈现出不同的晶向,均为稳定性最好的椅式构象。由表2可见,DNNC环上C—C平均键长为1.53 Å,略小于正常C—C键长(1.54 Å);C—N平均键长为1.44 Å,小于正常C—N键长(1.48 Å);



形成了复杂的三维网状结构。由图 1c 可知, DNNC 晶体中两种不同晶向的单晶分子交替形成典型的混合型分子堆积结构。广泛的分子间、分子内氢键作用与混合型分子堆积结构有效提升了晶体堆积系数, 使 DNNC 具有高的晶体密度。

图 2 为 TNDA 的单晶结构、氢键作用以及晶体堆积图。如图 2a 所示, TNDA 单晶中七元氮杂环骨架为稳定的椅式构象。而根据表 3, 与 DNNC 类似, TNDA 环上 C—C 平均键长为 1.52 Å, C—N 平均键长为 1.45 Å, 略小于正常 C—C (1.54 Å)、C—N (1.48 Å) 键长; 环上键角 N(2)—C(1)—C(2)、N(6)—C(2)—C(1)、N(6)—C(3)—C(4)、N(2)—C(5)—C(4)、C(3)—C(4)—C(5) 分别为 111.53 (17)°、111.06 (17)°、112.25 (15)°、112.62 (15)°、113.88 (16)°, 平均键角为 112.46°, 与  $sp^3$

杂化碳原子成键的键角 (109.5°) 相差 2.96°; 受 N—NO<sub>2</sub> 影响, 环上键角 C(1)—N(2)—C(5)、C(2)—N(6)—C(3) 分别为 120.92 (17)°、120.84 (16)°, 说明 TNDA 中七元环的环张力略大于 DNNC 中六元环的环张力。但图 2b 与表 5 显示, 广泛的分子内、分子间非经典 C—H...O 氢键连接 TNDA 单晶分子构成了复杂的三维网络结构 (如 C(1)—H(1A)...O(1)、C(3)—H(3B)...O(5)、C(1)—H(1A)...O(4A)、C(5)—H(5B)...O(4)、C(1)—H(1A)...O(4A)、C(5)—H(5A)...O(7) 等), 有利于克服环张力的影响, 使 TNDA 分子保持良好的热稳定性与机械感度。由图 2c 可知, TNDA 晶体为典型的面-面分子堆积结构, 每两组分子层之间存在空腔, 分子自由体积大, 导致其具有较低的晶体堆积系数与晶体密度。

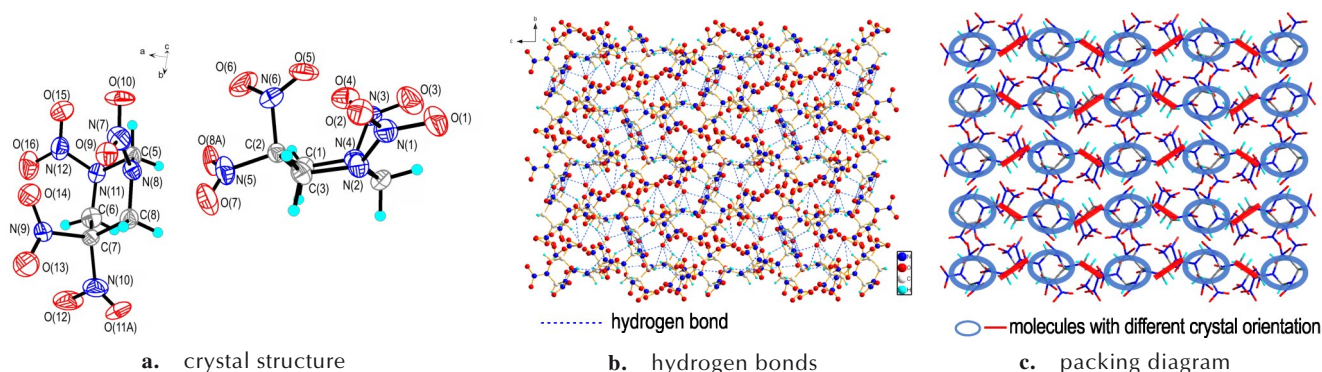


图 1 DNNC 的单晶结构、氢键作用图和分子堆积结构图

Fig.1 Crystal structure, hydrogen bonds and packing diagram of DNNC

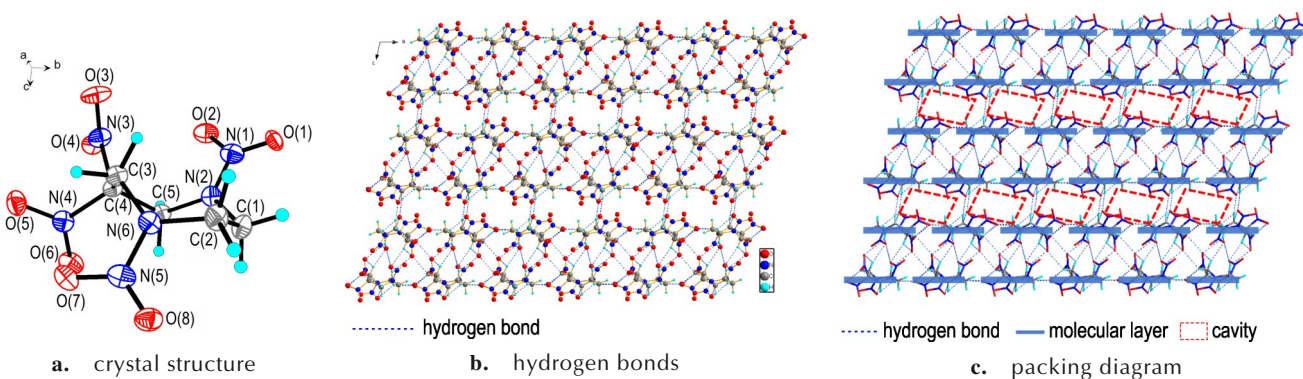


图 2 TNDA 的单晶结构、氢键作用图和分子堆积结构图

Fig.2 Crystal structure, hydrogen bonds and packing diagram of TNDA

Hirshfeld 是一种可以快速描述分子间相互作用的直观工具, 能够区分不同类型的分子间相互作用, 包括氢键、范德华 (vdW) 近接触与远接触和  $\pi$ - $\pi$  堆积<sup>[26]</sup>。研究使用 Crystal Explorer 17.5 软件<sup>[27]</sup> 计算得到了两种化合物的 Hirshfeld 表面与二维指纹图谱 (图 3), 预测了 DNNC、TNDA 两种晶体的分子间相互作用的强度与方向。

Hirshfeld 表面的蓝色区域表示分子间弱相互作用力, 主要代表  $\pi$ - $\pi$  堆积, 蓝色区域越平坦则表示分子堆积模式越接近平面堆积, 红色圆点表示分子间强相互作用力, 主要代表分子间氢键作用。如图 3a 所示, DNNC 晶体 Hirshfeld 表面的红色圆点颜色较深且大部分分布在蓝色块状侧面, 说明 DNNC 晶体分子间氢键作用主要沿分子平面方向。由图 3b 可知, DNNC 二

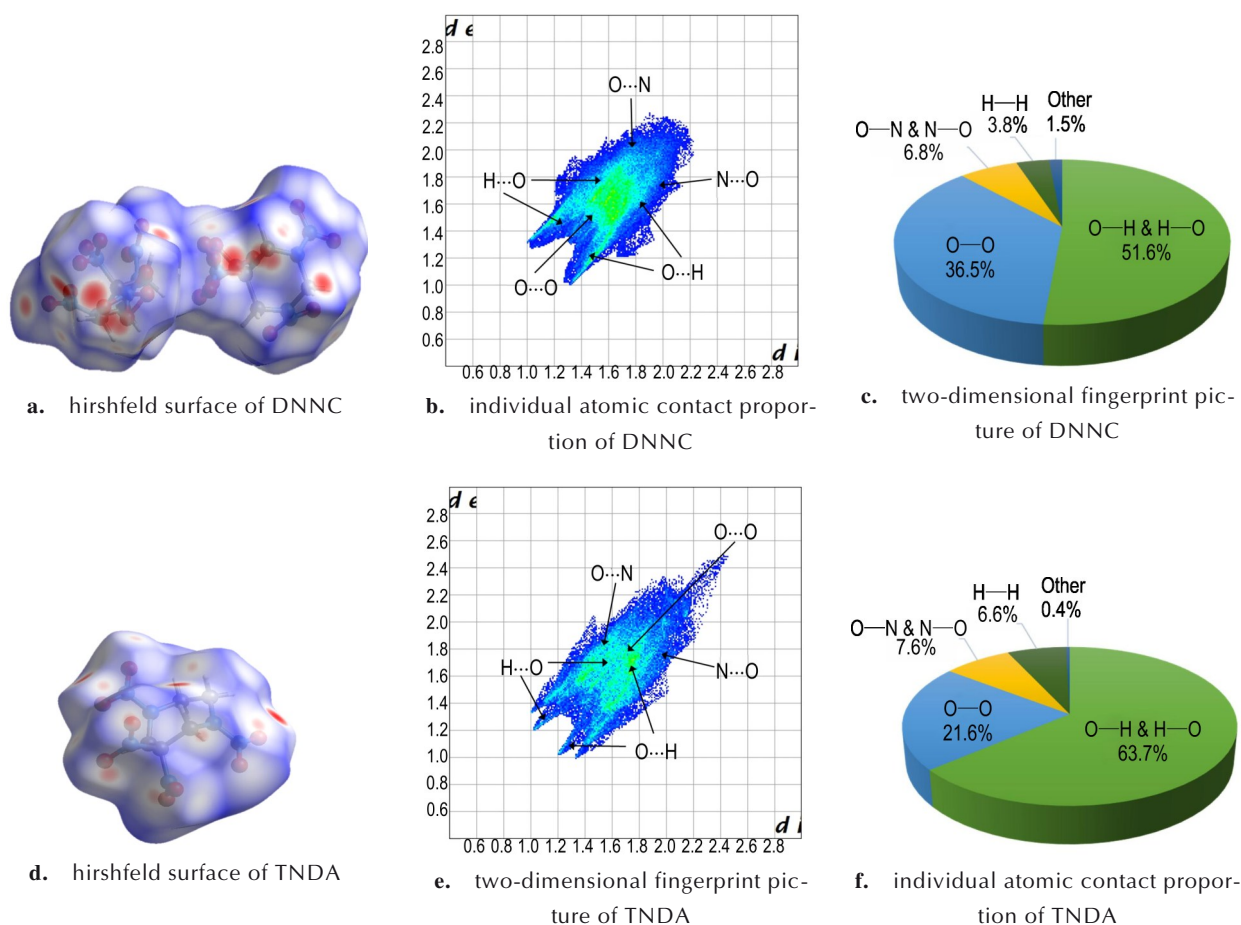


图3 DNNC和TNDA的二维指纹图、Hirshfeld表面和单原子接触百分比

Fig.3 Two-dimensional fingerprint pictures, hirshfeld surfaces, and individual atomic contact proportion of DNNC and TNDA

维指纹图左下角两峰较钝,代表硝基氧原子与亚甲基氢原子之间的非经典氢键作用 $O\cdots H\&H\cdots O$ ,占比为51.6%(图3c),占据主导地位,沿分子平面方向的非经典氢键作用使得DNNC具有良好的机械感度。此外,DNNC分子中存在大量硝基,其 $O\cdots O$ 相互作用占比为36.5%,主要归属混合型分子堆积。

而对于TNDA来说,图3d显示TNDA晶体Hirshfeld表面蓝色区域相对DNNC晶体较为平坦,红色圆点数量多但是较为分散,且几乎分布在蓝色区域表面,说明TNDA分子间氢键作用主要沿垂直于分子平面的方向。在图3e的二维指纹图中,TNDA非经典氢键作用 $O\cdots H\&H\cdots O$ 占比较高,为63.7%(图3f),但是其沿分子平面方向较弱,使得TNDA难以进行层间滑移,从而导致TNDA可能具有较高的机械感度;在TNDA分子中, $O\cdots O$ 相互作用权重排名第二,为21.6%,为其面-面堆积提供助益。

### 2.3 热性能分析

为进一步研究DNNC与TNDA的热分解性能,在

氮气气氛、升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度区间为50~500 $^\circ\text{C}$ 的条件下对DNNC与TNDA进行DSC-TG测试,结果如图4与图5所示。

由图4的DSC曲线可知,DNNC在155.0 $^\circ\text{C}$ 有一吸热峰,对应其相变过程,在215.3 $^\circ\text{C}$ 有一放热峰,峰型尖锐,对应其分解过程;TNDA在154.5 $^\circ\text{C}$ 有一吸热峰,对应其相变过程,在205.9 $^\circ\text{C}$ 处有一放热峰,此放热峰峰型尖锐,温度跨度小,说明TNDA的分解速度

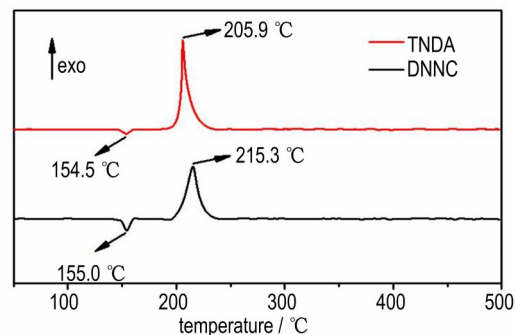


图4 DNNC和TNDA的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of DNNC and TNDA

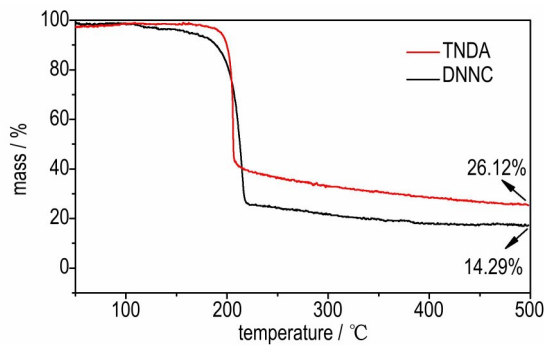


图5 DNNC和TNDA的TG曲线

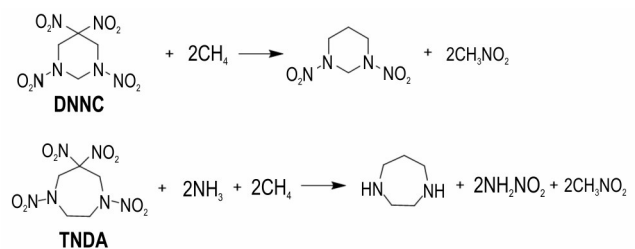
Fig.5 TG curves of DNNC and TNDA

快,放热量大且放热集中。由图5的TG曲线可知, DNNC样品在500 °C时残重比为14.29%,说明DNNC分解较为完全; TNDA的残重比较高,为26.12%。综合可知, TNDA的相变温度与DNNC接近,但其热分解温度比DNNC低9.4 °C。这可能是因为在TNDA与DNNC的晶体结构中,七元环骨架的环张力略大于六元环的环张力,导致TNDA热稳定性低于DNNC,但是TNDA中复杂的三维氢键网络结构能够克服环张力的影响保持良好的热稳定性,因此TNDA具有与DNNC相近的热分解温度。

#### 2.4 感度及爆轰性能

对DNNC与TNDA开展了BAM测试,研究其撞击感度与摩擦感度。利用Gaussian 09程序<sup>[28]</sup>和等键

方程(Scheme 4),并基于Born-Haber能量循环机理<sup>[29]</sup>,计算得到DNNC与TNDA的生成焓,进一步依据理论模拟所得的生成焓和化合物的实测密度,利用EXPLO5<sup>[30]</sup>预测了其爆轰性能,结果列于表6。由表6可见, DNNC和TNDA这2种化合物的撞击感度分别为25 J、17.5 J,均比TNT、RDX、HMX钝感,摩擦感度分别为144 N、240 N,略高于TNT;生成焓分别为177.8 kJ·mol<sup>-1</sup>和-285.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。同时, DNNC实测密度为1.78 g·cm<sup>-3</sup>,略低于RDX,其生成焓大于RDX,因而具有与RDX相当的爆轰性能(爆速8772 m·s<sup>-1</sup>,爆压34.8 GPa)。TNDA的实测密度为1.70 g·cm<sup>-3</sup>,爆轰性能(爆速7828 m·s<sup>-1</sup>,爆压25.0 GPa)优于TNT<sup>[9]</sup>。综上, DNNC与TNDA是两种综合性能优异的氮杂脂肪环含能化合物。此外, TNDA的氧平衡为-34.27%,略差于DNNC(-18.04%),这也是TG图(图5)中TNDA的残重比高于DNNC的原因。



Scheme 4 Isodemic reactions for computing the HOF

表6 化合物DNNC、TNDA、TNT、RDX与HMX的物理化学参数

Table 6 Physiochemical properties of DNNC, TNDA, TNT, RDX and HMX

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Omega_{\text{CO}_2} / \%$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$
DNNC	215.3	1.78	-18.04	177.8	8772	34.8	25.0	144
TNDA	205.9	1.70	-34.27	-285.7	7828	25.0	17.5	240
TNT <sup>[9]</sup>	295.0	1.65	-73.97	-59.3	7303	21.3	15.0	353
RDX <sup>[9]</sup>	210.0	1.80	-21.61	70.7	8795	34.9	7.5	120
HMX <sup>[9]</sup>	280.0	1.91	-21.61	74.8	9144	39.2	7.0	120

Note:  $T_d$  is decomposition temperature (peak);  $\rho$  is measured density at 298 K;  $\Omega_{\text{CO}_2}$  is oxygen balance assuming the formation of  $\text{CO}_2$ ;  $\Delta H_f$  is the calculated heat of formation;  $D$  is the calculated detonation velocity;  $p$  is the calculated detonation pressure;  $IS$  is impact sensitivity;  $FS$  is friction sensitivity.

### 3 结论

(1)以2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料,无需添加过量甲醛,直接与过量叔丁胺反应得到中间体1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶,中间体经硝化得到DNNC。此合成方法避免了实验过程中甲醛的接触与使用,提升了实验的安全性。以2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料,与乙二胺反应得到中间体6,6-二硝基-1,4-二氮杂环庚烷,再经硝化得到七元氮杂脂肪环含能

化合物TNDA。

(2) DNNC属于正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$ ,晶体密度为1.80 g·cm<sup>-3</sup>; TNDA属于单斜晶系,空间群为 $I2/a$ ,晶体密度为1.71 g·cm<sup>-3</sup>。DNNC与TNDA的相变温度分别为155.0 °C、154.5 °C,分解温度分别为215.3 °C、205.9 °C,其中DNNC的热分解温度最高,为215.3 °C,大于RDX热分解温度(210 °C),表现出良好的热稳定性。

(3)实测DNNC的撞击感度为25.0 J、摩擦感度为

144 N, TNDA的撞击感度为17.5 J、摩擦感度为240 N。DNNC与TNDA的理论爆速分别为 $8772 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7828 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 理论爆压分别为34.8 GPa、25.0 GPa。两种化合物均比RDX与HMX钝感, DNNC的爆轰性能与RDX相当, TNDA的爆轰性能优于TNT, 均是综合性能优异的氮杂脂肪环含能化合物。

#### 参考文献:

- [1] 周治宇, 廖思丞, 刘天林, 等. 亚氨基桥联的富氮杂环化合物研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(11): 1177-1186.  
ZHOU Zhi-yu, LIAO Si-cheng, LIU Tian-lin, et al. Review on imino-bridged nitrogen-rich heterocyclic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11): 1177-1186.
- [2] PAGORIA P. A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 452-469.
- [3] ZHANG S J, GAO Z G, LAN D, et al. Recent advances in synthesis and properties of nitrated-pyrazoles based energetic compounds [J]. *Molecules*, 2020, 25(15): 3475.
- [4] ZLOTIN S G, DALINGER I L, MAKHOVA N N, et al. Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2020, 89(1): 1-54.
- [5] 杨凯迪, 翟连杰, 张俊林, 等. 1,3-二硝基六氢嘧啶-5-硝酸酯的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 643-648.  
YANG Kai-di, HAI Lian-jie, ZHANG Jun-lin, et al. Synthesis and properties of 1, 3-dinitrohexahydropyrimidin-5-yl nitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 643-648.
- [6] 肖悠悠, 雷才金, 杨红伟, 等. [1,2,5]噁二唑[3,4-*b*]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮及其含能盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2022, 30(3): 236-241.  
XIAO You-you, LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and performance of [1,2,5] oxadiazolo [3,4-*b*] pyrazine-5,6-(1*H*,3*H*)-dione and its energetic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 236-241.
- [7] LI Y, SONG S W, CHEN S T, et al. Facile synthesis of three low-sensitivity energetic materials based on pyrimidine backbones [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(1): 16-23.
- [8] RAVI P, BADGUJAR D M, GORE G M, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [9] GAO H X, ZHANG Q H, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2020, 8(8): 4193-4216.
- [10] TANG Y X, KUMAR D, SHREEVE J M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13684-13687.
- [11] XUE Q, BI F Q, ZHAI L J, et al. Synthesis characterization and performance of promising energetic materials based on 1,3-oxazinane [J]. *Chempluschem*, 2019, 84(7): 913-918.
- [12] YAN C, YANG H W, QI X J, et al. A simple and versatile strategy for taming FOX-7 [J]. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 2018, 54(67): 9333-9336.
- [13] YAN C, QI X J, WANG K C, et al. Revisiting the reactive chemistry of FOX-7: Cyclization of FOX-7 affords the fused-ring poly-nitro compounds [J]. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 2019, 55(24): 3497-3500.
- [14] RYKACZEWSKI K A, BECKER M R, ANANTPUR M J, et al. Photochemical strategies enable the synthesis of tunable azetidene-based energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(41): 19089-19096.
- [15] 张珣, 陈鹏, 胡璐, 等. 偕二硝基含能盐的合成研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(8): 759-770.  
ZHANG Xun, CHEN Peng, HU Lu, et al. Progress in the synthesis of gem-dinitro energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 759-770.
- [16] LEVINS D A, BEDFORD C D, COON C L. 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC): US4346222[P]. 1982.
- [17] 张丽洁, 姬月萍, 陈斌, 等. 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶的高收率合成[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 441-444.  
ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, CHEN Bin, et al. Synthesis of 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine with high yield [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 441-444.
- [18] 朱元玉, 杜杨, 杜雨昕, 等. 2-甲基嘧啶-4,6-二酮制FOX-7的副产物合成1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶[J]. 含能材料, 2018, 26(4): 329-333.  
ZHU Yuan-yu, DU Yang, DU Yu-xin, et al. Synthesis of 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine with by-product of FOX-7 prepared by 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(4): 329-333.
- [19] YANG K D, BI F Q, XUE Q, et al. Synthesis and properties of azamonocyclic energetic materials with geminal explosophores [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(24): 8338-8348.
- [20] 赵建民, 李加荣, 魏筱洁, 等. 三硝基吡啶及其*N*-氧化物的合成[J]. 火炸药学报, 2006, (29)3: 73-76.  
ZHAO Jia-min, LI Jia-rong, WEI Xiao-jie, et al. Synthesis of trinitropyridine and its *N*-oxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, (29)3: 73-76.
- [21] SHELDRIK G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] SHELDRIK G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [23] 王鹏, 金韶华, 松全才, 等. 1,4,6,6-四硝基-1,4-二氮杂环庚烷的制备及性质[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 37-38.  
WANG Peng, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai, et al. The preparation and properties of 1,4,6,6-tetranitro-1,4-diazacycloheptane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(4): 37-38.
- [24] GÖBEL M, KLAPÖTKE T M. Development and testing of energetic materials: The concept of high densities based on the trinitro-ethyl functionality [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(3): 347-365.
- [25] 李清霞, 王鹏, 孟文君, 等. 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基嘧啶烷的合成机理研究[J]. 有机化学, 2010, 30(3): 409-413.  
LI Qing-xia, WANG Peng, MENG Wen-jun, et al. Reaction mechanism for the formation of 1,3-ditertbutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(3): 409-413.



- [26] 张朝阳, 黄静, 布汝朋. 含能材料的本征结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2023: 70-82.  
ZHANG Chao-yang, HUANG Jing, BU Ru-peng. Intrinsic structures and properties of energetic materials [M]. Beijing: Science Press, 2023: 70-82.
- [27] SPACKMAN M, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis[J]. *Crystengcomm*, 2009, 11: 19-32.
- [28] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Gaussian, Inc[CP]. Wallingford: CT, 2009.
- [29] GAO H X, YE C F, PIEKARSKI C M, et al. Computational characterization of energetic salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(28): 10718-10731.
- [30] Sućeska, M. EXPLO5, ver. 6.05.02 [CP]. Brodarski institute, Zagreb, Croatia, 2019.

## Synthesis, Crystal Structures and Properties of 1,3,5,5-Tetranitro-hexahydropyrimidine and 1,4,6,6-Tetranitro-1,4-diazepane

DU Hui-ying<sup>1</sup>, QU Zhi-hui<sup>1</sup>, XIA Jiang-lu<sup>1</sup>, YANG Ya-lin<sup>1</sup>, LI Xin-yu<sup>2</sup>, QIN Yi-feng<sup>1</sup>, WU Bo<sup>1</sup>, MA Cong-ming<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of life science and engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. College of Safety Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

**Abstract:** 1,3,5,5-Tetranitro-hexahydropyrimidine (DNNC) and 1,4,6,6-tetranitro-1,4-diazepane (TNDA) were synthesized from the reaction of 2,2-dinitropropane-1,3-diol with *tert*-butylamine and ethylenediamine, respectively. Their structures were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), fourier infrared spectroscopy (FT-IR), and single crystal X-ray diffraction. Meanwhile, their thermal behaviors and mechanical sensitivities were determined by differential scanning calorimetry-thermogravimetry (DSC-TG) and the BAM methods. Furthermore, isodesmic reactions and EXPLO5 were used to predict detonation parameters. The crystal structures indicate that the cyclohexane skeleton in DNNC and the cycloheptane skeleton in TNDA are both chair conformations. Both of them have extensive intermolecular and intramolecular non-classical hydrogen bonds. The results of DSC-TG show that the phase transition temperatures of DNNC and TNDA are 155.0 °C and 154.5 °C, respectively. Furthermore, their peak decomposition temperatures are 215.3 °C and 205.9 °C. In addition, DNNC and TNDA possess good mechanical sensitivity. Their impact sensitivities are 25 J and 17.5 J, and friction sensitivities are 144 N and 240 N. Besides, their theoretical detonation velocities are 8772 m·s<sup>-1</sup> and 7828 m·s<sup>-1</sup>, and detonation pressures are 34.8 GPa and 25.0 GPa.

**Key words:** energetic compound; aza-aliphatic ring; gem-dinitro; nitramine; crystal structure; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023201

**Grant support:** Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2022NSFSC1205)

(责编: 卢学敏)