

文章编号: 1006-9941(2025)07-0806-09

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

张佩伟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, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=102.542(2)^\circ$ 。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 °C, 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: TJ55; 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

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—NO₂提供了更多位点和骨架刚性, 有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, 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 °C, 相对湿度90%~95%的条件下, 仅需3~4 d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, 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题, 南京理工大学的胡炳成

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: 张佩伟(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

引用本文: 张佩伟, 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, 2025, 33(7):806-814.

ZHANG Pei-wei, YANG Hai-jun, JIANG Tian-yu, et al. Synthesis and Properties of 2-nitro-3-keto-7-nitroimino-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(7):806-814.

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脲(2,5-dinitroiminoctahydroimidazo[4,5-d]imidazole, DNII)。结合以往工作的成果分析,以 DINGU 为参考引入甘脲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脲结构的二硝基化合物—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**)。通过傅里叶红外光谱、核磁共振、元素分析和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

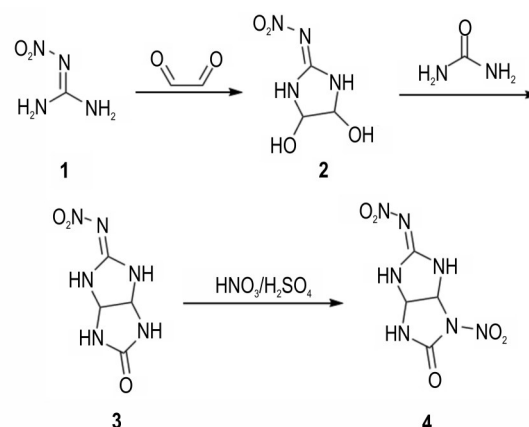
1.1 试剂与仪器

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%),发烟硝酸(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 Scheme 1 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 °C,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 °C) δ: 9.17 (s, 2H, NH), 6.51 (s, 2H, OH), 4.85 (s, 2H, CH); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO, 25 °C) 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 °C,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 °C) δ: 9.25 (s, 2H, NH), 7.53 (s, 2H, NH), 5.54 (s, 2H, CH); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO, 25 °C) 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 °C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,得到白黄色固体化合物4(0.3 g, 1.33 mmol,产率62%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO, 25 °C)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 °C)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和目标晶体化合物4。选取符合测试标准的晶体,使用X-射线单晶衍射仪,在150 K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 °C·min⁻¹,温度范围为25~400 °C。

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 °C,相对湿度不大于80%,测试化合物4的撞击感和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

分别对晶体3·0.5H₂O,化合物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,

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, α=γ=90°, β=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3·0.5H₂O的晶体数据中,N(1)—N(2)键长为1.370 Å,为N—N单键键长,C(1)—N(2),C(1)—N(3),C(1)—N(4)键长分别为1.341 Å,1.343 Å,1.326 Å,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°(图1b)。晶体3·0.5H₂O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,α=γ=90°,β=102.542(2)°。晶体化合物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

表 1 化合物 $3 \cdot 0.5H_2O$ 和 **4** 晶体结构数据

Table 1 Crystal data details for compound $3 \cdot 0.5H_2O$ and **4**

parameters	$3 \cdot 0.5H_2O$	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	$C2/c$	$P-1$
$a/\text{\AA}$	13.806(2)	6.5172(3)
$b/\text{\AA}$	8.2124(14)	9.4087(4)
$c/\text{\AA}$	13.029(2)	13.6334(5)
$\alpha/(\circ)$	90	90
$\beta/(\circ)$	95.412(5)	102.542(2)
$\gamma/(\circ)$	90	90
volume/ $\text{\AA}^3$	1470.7(4)	816.03(6)
Z	1	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.763	1.881
μ/mm^{-1}	0.153	1.534
$f(000)$	808.0	472.0
radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=1.5478$)
2θ range for data collection/ $(\circ)$	5.778 to 52.768	9.436 to 150.868
index ranges	$-17\leq h\leq 17, -10\leq k\leq 10, -14\leq l\leq 16$	$-8\leq h\leq 7, -11\leq k\leq 11, -16\leq l\leq 16$
reflections collected	5965	7016
independent reflections	1500 [$R_{\text{int}}=0.0699, R_{\text{sigma}}=0.0642$]	3110 [$R_{\text{int}}=0.0423, R_{\text{sigma}}=0.0548$]
data/restraints/parameters	1500/0/126	3110/0/361
goodness-of-fit on F^2	1.037	1.032
final R indexes [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.0611, wR_2=0.1472$	$R_1=0.0394, wR_2=0.0955$
final R indexes [all data]	$R_1=0.0937, wR_2=0.1696$	$R_1=0.0479, wR_2=0.1022$

表 2 化合物 $3 \cdot 0.5H_2O$ 晶体中的化学键键长

Table 2 The chemical bond length in the crystals of the compound $3 \cdot 0.5H_2O$

bond	bond length / $\text{\AA}$	bond	bond length / $\text{\AA}$
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)

三维氢键网络,如 $N(4)-H(4)\cdots O(2):2.0455(1)\text{ \AA}$, $N(4)-H(4)\cdots O(6):2.2143(1)\text{ \AA}$, $N(5)-H(5)\cdots N(9):2.1134(1)\text{ \AA}$,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 $3 \cdot 0.5H_2O$ 有着明显提升。

表 3 化合物 $3 \cdot 0.5H_2O$ 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 $3 \cdot 0.5H_2O$

bond	D—H bond lengths / $\text{\AA}$	H $\cdots$ A bond lengths / $\text{\AA}$	D $\cdots$ A bond lengths / $\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})$ / $(\circ)$
$N(4)-H(4)\cdots O(2)$	0.8800	2.0840(2)	2.5894(3)	115.648(8)
$N(4)-H(4)\cdots O(4)$	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)
$N(5)-H(4)\cdots N(2)$	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

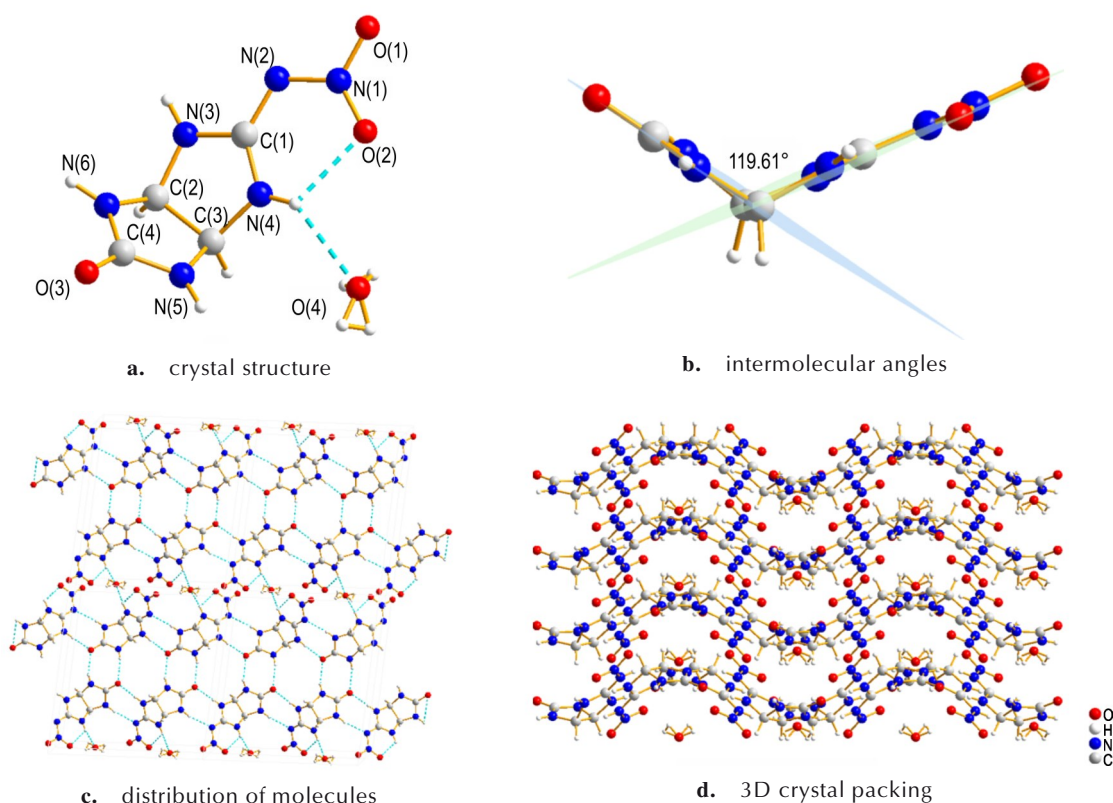


图1 化合物 $3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的单晶结构、二面角测量,平面内氢键作用及分子堆积结构图

Fig.1 Single crystal structure, dihedral angle measurement, in-plane hydrogen bonding and molecular packing structure diagram of compound $3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

表4 化合物 **4** 晶体中的化学键键长

Table 4 The chemical bond length in the crystals of the compound **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 parameter in the crystal of the compound **4**

bond	D—H bond lengths/Å	H...A bond lengths/Å	D...A bond lengths/Å	∠(DHA) / (°)
N(4)—H(4)...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)

点,图中左下角两处明亮的突起部分代表了分子间强烈的 $\text{O} \cdots \text{H}$, $\text{N} \cdots \text{H}$ 氢键作用。如图 3c 所示,化合物 **4** 晶体中 $\text{O} \cdots \text{H}$ 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, $\text{N} \cdots \text{H}$ 相互作用占比 7.5%。此外 $\text{O} \cdots \text{N}$, $\text{O} \cdots \text{O}$ 和 $\text{O} \cdots \text{C}$ 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。

通过表面静电势(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 $300.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 负电势则主要集中在硝基和羰基氧原子附近,最小值为 $-163.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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 ($IS=8 \text{ J}$, $FN=120 \text{ N}$)^[32] 相当。

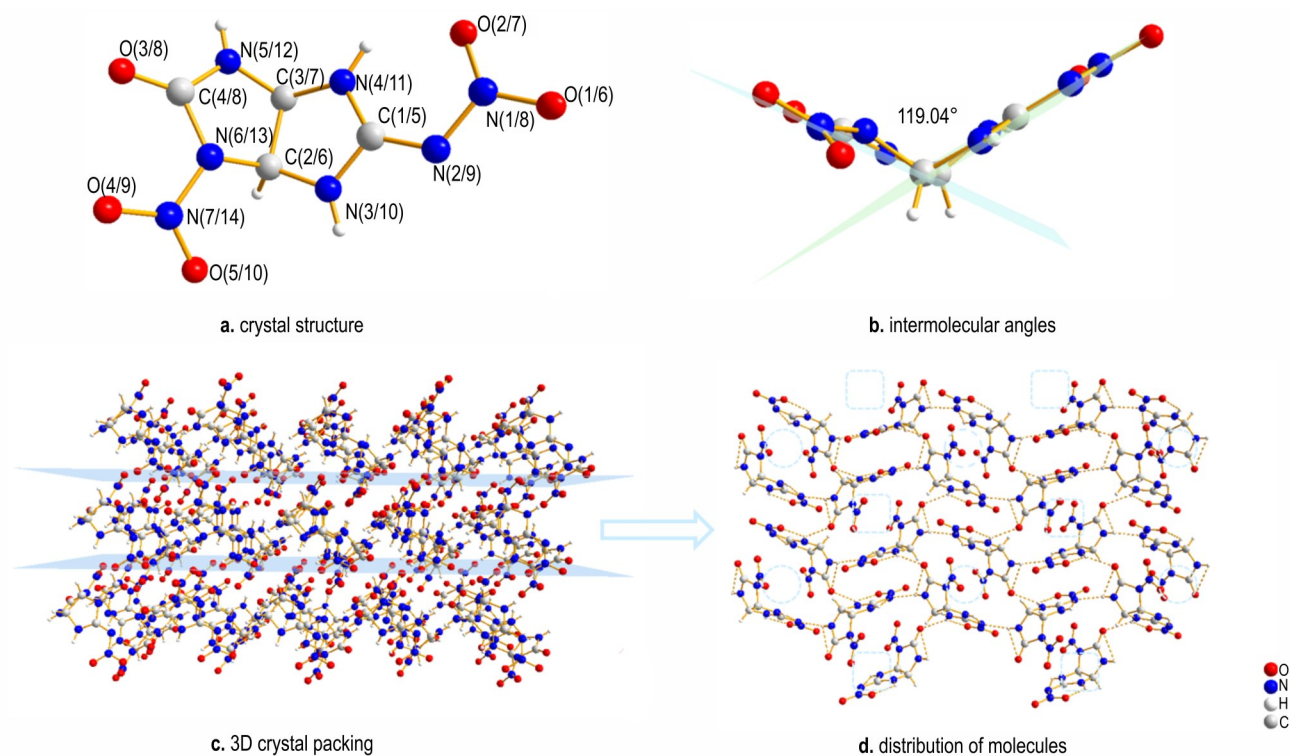


图2 化合物4的单晶结构、二面角测量,平面内氢键作用及分子堆积结构图

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

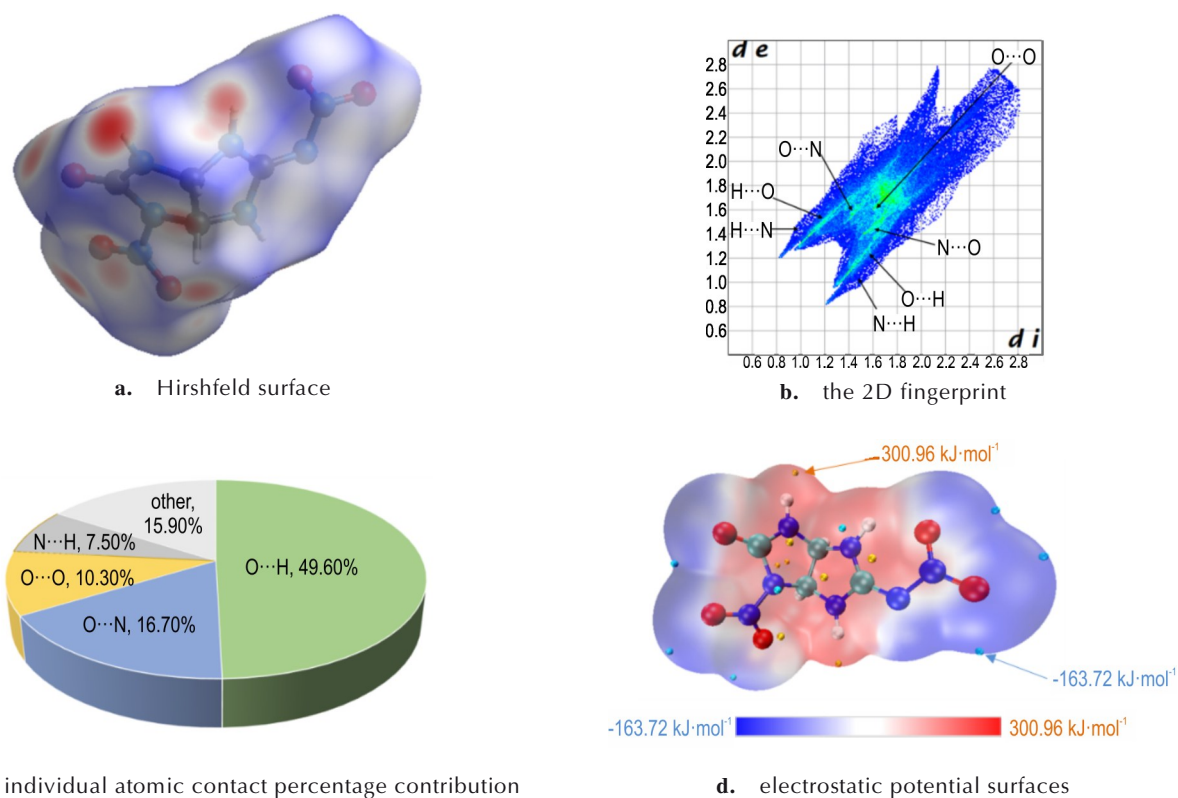


图3 化合物4的Hirshfeld表面、二维指纹图、原子间相互作用比例和分子静电势

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 °C,无熔融过程,表明其直接从固相分解,热稳定性较好。DSC放热峰出现在243.4 °C,对应了TG曲线中质量损失最快的温度区间234.5~249.2 °C。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,二硝基甘脲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,二硝基甘脲DNII分解温度却相对高出70 °C,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,而甘脲结构的C=N键则相对更稳定。

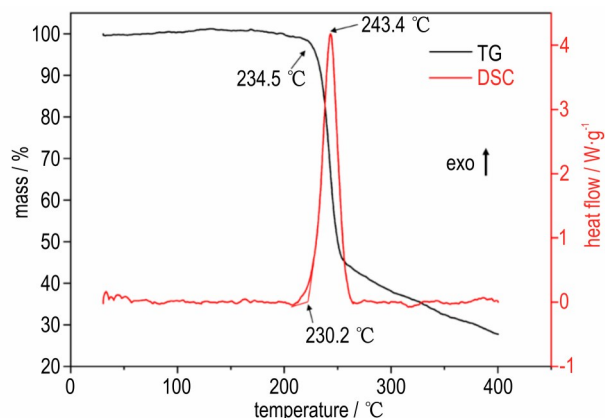
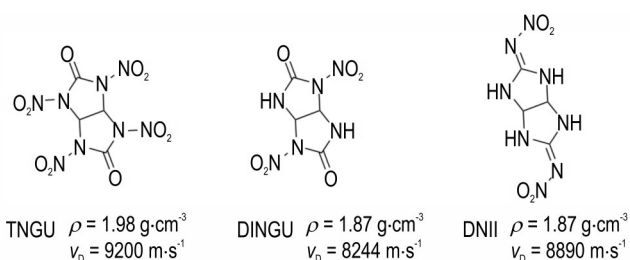


图4 5 °C·min⁻¹下化合物**4**的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of compound **4** at 5 °C·min⁻¹



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。这一变化可归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

Table 6 Physicochemical properties of compound **4**, DINGU, TNT, RDX

compound	ρ / g·cm ⁻³	$\Delta_f H$ / kJ·mol ⁻¹	v_D / m·s ⁻¹	p / GPa	T_d / °C	<i>IS</i> / J	<i>FS</i> / 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. $\Delta_f H$ is the calculated molarenthalpy of formation in solid state. v_D is the calculated detonation velocity from EXPLO5/6.02. p is the calculated detonation pressure from EXPLO5/6.02. T_d is decomposition temperature (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 °C。计算生成焓 $-39.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,理论爆速 8538.47 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 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:

- [1] 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 with low 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. 基于呋喃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, 黄亨建, 等. 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 & Propellants*, 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-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin isomers[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(12): 2165–2172.
- [14] LOBANOVA A A, SATEEV 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 polynitro 3,3,7,7-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-tetraazabicyclo-[4,4,0]-decane with N_2O_5 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 für 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 & Propellants*, 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-diazocyclopentane [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019, 5: 988–994.
- [26] 彭忠吉, 王道正. 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 tetra-nitroglycoluril 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 intermolecular 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 molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [30] SUCESKA M. Explo5 (ersion 6.02) [C]. Brodarski Institute: Zagreb, Croatia. 2013.
- [31] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, 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-keto-7-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; density; thermal decomposition temperature

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025054

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175161)

(责编: 高毅)