

文章编号: 1006-9941(2016)04-0348-05

# 2,6-二硝基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成及性能

王长英, 胡炳成, 金兴辉

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以二硝基甘肱为原料, 乙酸酐为酰化试剂, 经酰化及硝化反应得到一种新型高能量密度化合物 2,6-二硝基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(四硝基甘肱, TNGG), 并对其结构进行了表征。研究了影响 TNGG 产率的因素, 并通过热重分析-差示扫描量热分析(TG-DSC)研究了其热分解行为, 基于密度并结合等键反应及 Kamlet-Jacobs 公式计算得到该化合物的爆轰性能。结果表明, 在反应时间为 15 min, 温度为 25 °C, 98%发烟硝酸/ $P_2O_5$ 硝化体系下, TNGG 的产率最高, 为 31.3%。该化合物热分解过程在 700 °C 内完成, 整个过程失重约为 100%, 热分解峰温为 182.6 °C, 热稳定性较好。理论计算结果表明, TNGG 水解稳定性优于四硝基甘肱(TNGU)。TNGG 的理论爆速为  $9.76 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为 44.0 GPa, 优于 RDX 和 HMX。

**关键词:** 高能量密度化合物; 硝化反应; 四硝基甘肱(TNGG); 热性能; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.006

## 1 引言

含能材料是武器装备的重要能源, 研发高能量、低感度的高能量密度化合物(HEDC)<sup>[1]</sup>是含能材料领域的永恒主题。近年来, 新型 HEDC 层出不穷, 如四硝基甘肱(TNGU)<sup>[2-3]</sup>、八硝基立方烷(ONC)<sup>[4]</sup>、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)<sup>[5]</sup>、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)<sup>[6]</sup>等, 能量高, 密度大, 具有良好的氧平衡、热稳定性和环境友好性, 得到了广泛关注<sup>[7-9]</sup>。但是, 这些化合物也存在一些缺陷, 如感度较高、水解稳定性较差、合成步骤复杂、成本较高等。如 TNGU 的爆轰性能(爆速,  $8.8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 爆压, 37.8 GPa)<sup>[10-11]</sup>接近 HMX(爆速,  $9.1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 爆压, 39.0 GPa)<sup>[12]</sup>, 但是 TNGU 分子中含有两个羰基官能团, 受其双侧强吸电性的硝基官能团的影响, 容易水解成小分子的硝基化合物, 导致该化合物在潮湿环境下极不稳定, 严重制约了其应用范围<sup>[13-14]</sup>。理论研究表明<sup>[15]</sup>, 将 TNGU 分子中的羰基置换成硝亚胺基可以改善化合

物的水解稳定性, 并提高其爆轰性能。

基于此, 本研究根据 TNGU 的结构, 设计出新型 HEDC 分子 2,6-二硝基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(四硝基甘肱, TNGG, Scheme 1), 并以二硝基甘肱、乙酸酐为原料, 经酰化及硝化反应合成得到 TNGG。通过核磁共振、红外光谱及质谱对 TNGG 及其中间体的结构进行了表征; 考察了反应时间、反应温度和不同硝化体系对目标产物产率的影响, 确定了最佳反应条件; 采用热重分析仪(TG)和差示扫描量热仪(DSC)考察了 TNGG 的热性能。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及试剂

药品及试剂: 五氧化二磷、无水硫酸镁、乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸酐、丙酮、98%的发烟硝酸, 均为市售分析纯; 二硝基甘肱, 参考文献[16]方法合成。

仪器: 500 MHz 核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪, 美国 Thermal 公司; IR-435 型红外光谱仪, 日本岛津; STA449C 型热重分析仪, 德国 NETZSCH 公司; DSC823e 差示扫描热仪, 瑞士 METTLER TOLED 公司。

### 2.2 合成路线

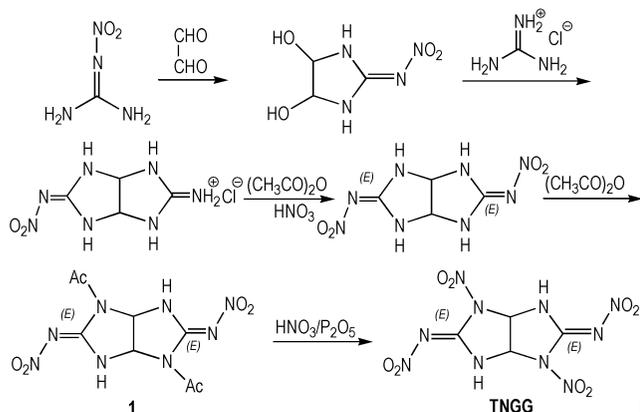
合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2015-04-28; 修回日期: 2015-08-31

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金(11076017)和国防预研重大专项基金(J-KY-2012-1317)

作者简介: 王长英(1989-), 女, 硕士, 主要从事含能材料合成及其性能研究。e-mail: wangchangying2437@163.com

通信联系人: 胡炳成(1969-), 男, 教授, 主要从事含能材料合成及其性能研究。e-mail: hubingcheng@yahoo.com



Scheme 1 Synthetic route of TNGG

### 2.3 实验步骤

#### 2.3.1 2,6-二乙酰基-3,7-二硝亚氨基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(1)的合成

称取 2.30 g (0.01 mol) 二硝基甘肼置于装有温度计和磁力搅拌器的三口烧瓶中,加入 30 mL DMF 并逐渐升温至 100 °C,待原料完全溶解后向反应体系中缓慢加入 10 倍当量的乙酸酐,此时溶液由乳白色变为黑褐色,反应 4 h。反应完毕后冷却至室温,将反应液倒入过量的冰水中。乙酸乙酯萃取(6×100 mL),合并有机相,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去溶剂,粗品在乙酸乙酯/丙酮混合溶剂中重结晶得化合物 1 的白色晶体 2.01 g,产率 65.5%。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 2.48 (s, 6H), 6.14 (s, 2H), 9.94 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 26.11, 67.97, 156.67, 170.08; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 3246, 2141, 1728, 1701, 1581, 1512, 1454, 1362, 1212, 1029, 950, 890, 777, 721, 658, 573; ESI-MS ( $m/z$ ): 313  $[\text{M-H}]^-$ 。

#### 2.3.2 TNGG 的合成

取 10 mL 98% 的发烟硝酸于装有温度计和磁力搅拌器的三口烧瓶中,并将其置于  $-10 \sim -15$  °C 盐浴中。剧烈搅拌下将适量  $\text{P}_2\text{O}_5$  分批加入三口烧瓶中并搅拌至糊状。然后将 3.14 g (0.01 mol) 化合物 1 分批加入上述  $\text{HNO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  硝化体系中。加毕,撤去盐浴,室温反应 15 min。反应完毕,将反应液倒入过量的冰水中。乙酸乙酯萃取(6×100 mL),合并有机相,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去溶剂得淡黄色固体。粗品在乙酸乙酯中重结晶得化合物 TNGG 的白色固体 1.0 g,产率 31.3%。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 6.41 (s, 2H), 10.09 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

$\delta$ : 67.68, 162.68; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3396, 1817, 1588, 1536, 1469, 1273, 1134, 1056, 962, 887, 759, 700; ESI-MS ( $m/z$ ): 319  $[\text{M-H}]^-$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应时间对 TNGG 产率的影响

在 98% 发烟硝酸/ $\text{P}_2\text{O}_5$  硝化体系,室温下,考察反应时间对 TNGG 产率的影响。结果如图 1 所示。从图 1 可知,随着反应时间的增加,TNGG 的产率先增加后减少,当反应时间为 15 min 时,产率最高,为 31.3%。随着时间的延长,产率下降,这可能是因为五元氮杂环破裂,副产物产生。

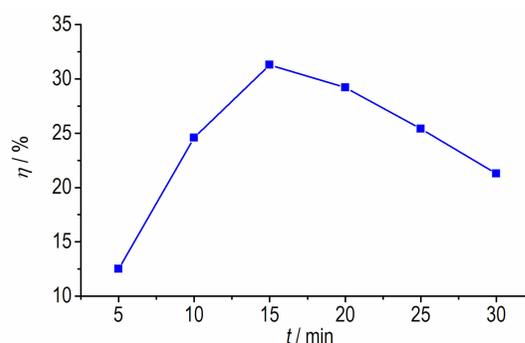


图 1 反应时间对 TNGG 产率的影响

Fig. 1 Effect of the reaction time on the yield of TNGG

### 3.2 反应温度对 TNGG 产率的影响

在反应时间为 15 min,98% 的发烟硝酸/ $\text{P}_2\text{O}_5$  硝化体系下,考察反应温度对 TNGG 产率的影响。结果如图 2 所示。从图 2 可知,随着反应温度的增加,目标化合物的产率也逐渐增加。当反应温度为室温(25 °C)时,目标化合物的产率最大,温度持续升高,产率下降,这可能是因为温度过高导致 TNGG 分解。

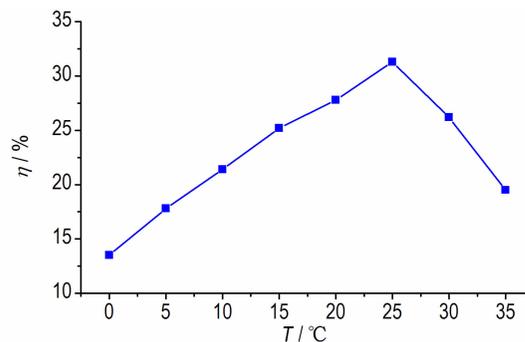


图 2 反应温度对 TNGG 产率的影响

Fig. 2 Effect of the reaction temperature on the yield of TNGG

### 3.3 不同硝化体系对硝化反应的影响

在反应时间 15 min, 室温条件下, 采用不同的硝化体系对 2,6-二乙酰基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷进行了硝化, 结果见表 1。由表 1 可知, 采用 98% 发烟硝酸/ $P_2O_5$  作为硝化体系效果最好, 这可能是因为该硝化体系既保证了足够的硝化能力, 又能在  $P_2O_5$  的作用下及时除去反应过程生成的水, 使反应朝着有利于产物的方向进行。100% 硝酸硝化结果不好, 可能是因为纯硝酸硝化能力较弱; 98% 发烟硝酸/100% 纯硝酸体系下得到粘稠状固体, 难以分离检测; 98% 发烟硝酸/发烟硫酸混酸硝化能力大、酸度太强, 可能导致五元氮杂环的破裂, 因此, 硝化效果也不好。

表 1 不同硝化体系对硝化反应的影响

Table 1 Effect of different nitrification system on nitration reaction

nitrification system	product
fuming nitric acid	raw materials and little product
100% $HNO_3$	raw materials and little product
98% $HNO_3$ /oleum	viscous solid
98% fuming nitric acid/ $P_2O_5$	target compound, white powder

### 3.4 热性能

为了考察 TNGG 的热分解性能, 采用 TG 和 DSC 对其热分解进行了测试 (样品 2.00 mg, 升温速率  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度范围  $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , 高纯氮气  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )。结果如图 3 所示。

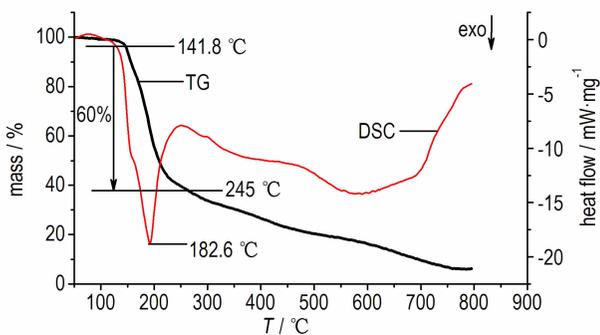


图 3 TNGG 的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of TNGG

由图 3 可知, TNGG 两个失重阶段: 第一阶段的失重起始温度为  $141.8\text{ }^\circ\text{C}$ , 失重约为 60% 且失重较为迅速; 第二失重阶段的温度范围比较宽泛 ( $245\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ), 整个过程失重约为 100%, 化合物完全分解。DSC 曲线表明, 该化合物不存在熔融峰, 只在

$182.6\text{ }^\circ\text{C}$  附近存在一个尖锐的放热峰, 曲线积分计算得其放热量为  $2820.0\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 3.5 爆压、爆速和爆热

采用 Kamlet-Jacobs 公式<sup>[17]</sup> 计算目标化合物爆速、爆压和爆热。

$$D=1.01(N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1+1.3\rho)$$

$$\rho=1.558\rho^2NM^{1/2}Q^{1/2}$$

式中,  $D$  为爆速,  $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\rho$  为爆压, GPa;  $N$  为每克炸药爆轰生成气体的摩尔数,  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\bar{M}$  为气体产物的平均摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $Q$  为每克炸药的爆轰化学能,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\rho$  为理论密度,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

采用比重瓶<sup>[18]</sup>法, 测得 TNGG 密度为  $1.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。通过设计等键反应<sup>[19]</sup> 计算获得的标准生成焓为  $733.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。基于密度得到的 TNGG 的爆速为  $9.76\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ , 爆压为  $44.0\text{ GPa}$ , 其爆轰性能明显优于 HMX (密度,  $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 爆速,  $9.1\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 爆压,  $39.0\text{ GPa}$ )<sup>[12]</sup>, 符合高能量密度化合物的特性。

### 3.6 水解稳定性

TNGG 的结构与 TNGU 的结构非常相似, 且密度和爆轰性能均超过 TNGU (密度,  $2.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 爆速,  $8.8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 爆压,  $37.8\text{ GPa}$ )<sup>[10-11]</sup>。采用 Gaussian 03<sup>[20]</sup> 程序包, 在 B3LYP/6-31G ( $d, p$ ) 水平下分别计算了 TNGU 和 TNGG 两种化合物中端位 C 原子的正电荷分布情况 (如图 4 所示)。由图 4 可见, TNGU 分子中端位 C 原子的正电荷数为 0.830, TNGG 分子中端位 C 原子的正电荷数为 0.628, 说明 TNGG 分子端位 C 原子缺电子性较 TNGU 有所降低, 因此, TNGG 与水等亲核试剂反应的活性低于 TNGU; 另一方面, TNGG 分子中  $-\text{C}=\text{N}-\text{NO}_2$  官能团的体积大于 TNGU 分子中  $-\text{C}=\text{O}$  官能团, 从空间效应来看有效阻止了水分子的“进攻”。综合上述两方面的原因, TNGG 具有比 TNGU 更好的水解稳定性。

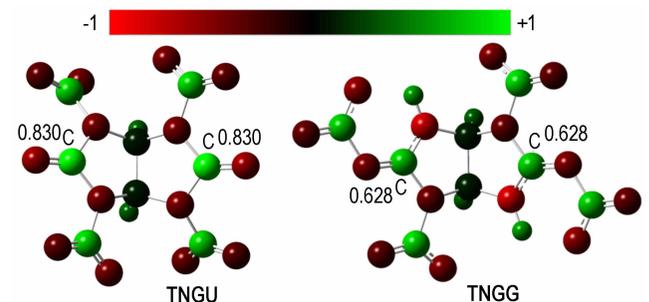


图 4 TNGU 和 TNGG 分子的端位 C 原子电荷

Fig. 4 The charges of top carbon atoms of TNGU and TNGG

## 4 结 论

(1) 以二硝基甘肱为原料,乙酸酐为酰化试剂,经酰化及硝化反应合成一种新型化合物: TNGG,最佳工艺条件: 反应时间为 15 min,反应温度为 25 °C,98% 发烟硝酸/ $P_2O_5$ 的硝化体系。该化合物合成步骤简单且原料易得,有望得到广泛应用。

(2) TNGG 的热分解过程在 700 °C 内完成,整个过程失重约为 100%,182.6 °C 附近存在一个尖锐的放热峰,表明其具有较好的热稳定性。

(3) 理论计算结果表明,TNGG 水解稳定性优于 TNGU。TNGG 的生成焓  $733.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,理论爆速为  $9.76 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压为 44.0 GPa,优于 RDX 和 HMX,是一种性能优良的高能量密度化合物。

### 参考文献:

- [1] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社,2005: 15-19.  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High energy density compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 15-19.
- [2] 彭忠吉,万道正. 四硝基甘肱及其水解产物的合成研究[J]. 兵工学报,1980, 18(2): 23-27.  
PENG Zhong-ji, WAN Dao-zheng. The synthetic study of tetranitroglycoluril and its hydrolyzed product [J]. *Acta Armamentarii*, 1980, 18(2): 23-27.
- [3] Bioleau J, Emeury J L, Kehren J. Tetranitroglycoluril and method of preparation thereof: US4487938[P],1984-12-11.
- [4] Zhang J, Xiao H. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties and pyrolysis mechanism of octanitrocubane [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(24): 10674-10683.
- [5] Mandal A K, Pant C S, Kasar S M, et al. Process optimization for synthesis of CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2009, 27(4): 231-246.
- [6] 熊存良,贾思媛,刘愆,等. 硝解 N-叔丁基-3,3'-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐制备 TNAZ [J]. 含能材料, 2010, 18(2): 139-142.  
XIONG Cun-liang, JIA Si-yuan, LIU Qian, et al. Preparation of TNAZ from nitrolysis of N-tertbutyl [3,3'] dinitrozetidinium nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 139-142.
- [7] Jochen Kerth, Stefan Löbbecke. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT: a new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(3): 111-118.
- [8] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R. High-nitrogen energetic materials derived from azoretrazolate [J]. *J Energ Mater*, 1998, 16(2/3): 119-127.
- [9] Zhang J G, Liang Y H, Xie S H, et al. Novel high -nitrogen energetic compound based on semicarbazide-substituted tetrazine [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(6): 931-935.
- [10] Bioleau J, Emeury J L, Kehren J. Tetranitroglycoluril. Herstellungsverfahren dafür und verwendung als explosivesstoff: DE2435651 [P],1975-02-06.
- [11] Bioleau J, Emeury J L, Kehren J. Explosivstoffe auf der basis von dinitroglycoluril: DE2462330 [P]. 1976-12-02.
- [12] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 199-200.  
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 199-200.
- [13] Fang Y G, Wu G H. Synthesis and properties of 1,4-dinitro-3,6-bis(trinitroethyl) glycoluril [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(1): 9-14.
- [14] 董树安,章国贞,陈博仁,等. 四硝基半甘肱的水解及其水解产物的稳定性 [J]. 火炸药性学报,1997, 20(2): 60-61.  
DONG Shu-an, ZHANG Guo-zhen, CHEN Bo-ren, et al. Hydrolysis of tetranitro-hemi-glycoluril and stability of the product [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 1997, 20(2): 60-61.
- [15] 金兴辉,胡炳成,贾欢庆,等. 3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷结构与性能的量子化学研究 [J]. 高等学校化学学报,2013, 34(7): 1685-1690.  
JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, JIA Huan-qing, et al. Studies of quantum chemistry of structure and properties of 3,7-bis(nitroimino)-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] octane [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(7): 1685-1690.
- [16] 贾欢庆. 1,2-二硝基肱、多硝基甘肱及其衍生物的合成研究 [D]. 南京: 南京理工大学,2014.  
JIA Huan-qing. Synthesis of 1, 2-dinitroguanidine, multi-nitroacetyleneguanidine and theirs derivatives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [17] Kamlet-Jacobs M J, Jacobs S J. A sample method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1968, 48(1): 23-25.
- [18] 倪成锦. 比重瓶法测物质密度 [J]. 鞍山师范学院学报,1991, 12(3): 51-53.  
NI Cheng-jin. The material density by pycnometer method [J]. *Journal of Anshan Normal University*, 1991, 12(3): 51-53.
- [19] Wang F, Wang G X, Du H C, et al. Theoretical studies on the heats of formation, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of energetic cyclic nitramines [J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(47): 13858-13864.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 [CP]; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2003.

## Synthesis and Properties of 2,6-Dinitro-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane

WANG Chang-ying, HU Bing-cheng, JIN Xing-hui

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

**Abstract:** A novel high energetic density compound 2,6-dinitro-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane (TNGG) was synthesized using 3,7-bis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane as raw material and acetic anhydride as acylation reagent by acylation reaction and nitration reaction. Its structure was characterized. The factors affecting the yield of TNGG were investigated. Its thermal decomposition behavior was studied by thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) analysis. Based on the density, the detonation performance of TNGG were obtained by isodesmic reaction and Kamlet-Jacobs formula. Results indicate that the yield of TNGG is up to 31.3% under the optimum synthetic conditions of reaction time 15 min, reaction temperature 25 °C and 98% fuming nitric acid/phosphorus pentoxide as nitrating system. The TG-DSC curves show that the thermal decomposition of the compound is completed within 700 °C, with the mass loss about 100%. The thermal decomposition peak temperature of TNGG is 182.6 °C, indicating that it has a good thermal stability. Theoretical calculations show that the hydrolysis stability of TNGG is better than that of tetranitroglycoluril (TNGU). The theoretical detonation velocity and detonation pressure of TNGG are 9.76 km · s<sup>-1</sup> and 44.0 GPa, respectively, better than those of HMX and RDX.

**Key words:** high energetic density compound; nitration reaction; 2,6-dinitro-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane (TNGG); thermal behavior; detonation performances

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.006



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部