

文章编号: 1006-9941(2016)07-0664-05

两种 3,6-二硝基环己烷硝酸酯类含能化合物的合成、单晶及热性能

李祥志, 李辉, 廉鹏, 来蔚鹏, 周诚, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以乙二醛(40%)和硝基甲烷为起始原料,通过缩合成环、硝化两步反应生成了两种硝酸酯类含能化合物 1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**2**)和 1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**3**),总收率分别为 7.79% 和 7.52%,采用红外光谱、核磁共振光谱及元素分析等表征了其结构。培养了化合物 **2** 的单晶,对其结构进行了测定,发现化合物 **2** 的单晶属于单斜晶体,晶体空间群为 $P2(1)/n$;采用 TG-DTG 和 DSC 研究了化合物 **2** 和 **3** 的热性能,其热分解温度分别为 241.1℃ 和 192.0℃;采用密度泛函理论的 B3LYP 方法对化合物 **2** 和 **3** 的爆速和爆压进行了预估,分别为 $9079 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 37.75 GPa , $9616 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 43.26 GPa 。

关键词: 1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-二硝基环己烷; 1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷; 合成; 单晶; 热性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.007

1 引言

硝酸酯类化合物是一种性能优越的含能材料,是固体推进剂和发射药配方中的主要组分^[1-4],如硝化甘油(NG)、硝化棉(NC)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETM)和硝基异丁基甘油三硝酸酯^[5]等。NG 是一种常用的增塑剂,在研制高能推进剂、无烟推进剂和硝胺发射药中占有重要地位^[6]。PETN 威力稍大于 RDX,但由于感度较高,主要用于装填雷管、导爆索以及小口径弹药,也可以作为传爆药柱^[7]。文献[8]合成了两种新的硝酸酯类含能化合物: 1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**2**)和 1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**3**),但未见其相关性能测试的报道,而本课题组根据文献[8]的方法,并未得到化合物 **3**,仅得到了化合物 **2**,因此,本研究以乙二醛(40%)和硝基甲烷为起始原料,经缩合生成中间体 3,6-二硝基环己烷-1,2,4,5-四醇(**1**)^[9-10],然后经硝酸-乙酐在不同温度下硝化反应分别得到化合物 **2** 和 **3**,并采用红外、核磁和元素分析等表征了其进行结构;首次培养了化合物 **2** 的单

晶,并对其结构进行了研究;采用 TG-DTG 和 DSC 等分析方法,研究了化合物 **2** 和 **3** 的热行为,预估了其爆轰性能,为其应用研究提供必要的基础数据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乙二醛(质量分数 40%),成都市科龙化工试剂厂;硝基甲烷,氢氧化钠,碳酸钠,乙酐,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;浓硝酸(98%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司。

ZF-II 型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂;NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 THERMO NICOLET 公司;AV 500 型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司;VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMENTAR 公司;GCMS-QP2010 型质谱仪,日本岛津公司;LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法),日本岛津公司;X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;TA2950 热重仪,美国 Nicolet 公司;Q-200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司。

2.2 实验过程

2.2.1 3,6-二硝基环己烷-1,2,4,5-四醇(**1**)的合成

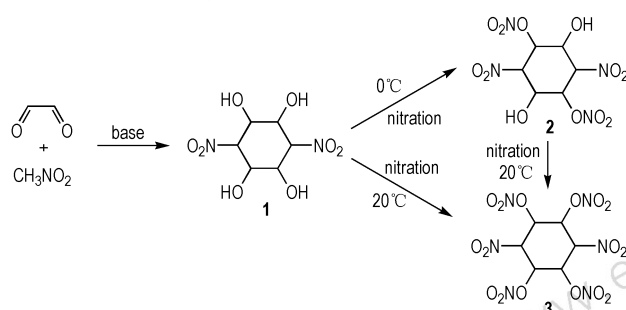
参考文献[9-10]合成化合物 **1**,收率 10.65%;¹H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 4.24 (m, $J=11.1 \text{ Hz}$, 2H), 4.36 (m, $J=20.5 \text{ Hz}$, 2H), 4.70 (m, $J=13.4 \text{ Hz}$, 2H), 5.58 (d, $J=6.85 \text{ Hz}$, 2H), 5.83 (d, $J=5.15 \text{ Hz}$, 2H);¹³C NMR (DMSO- d_6 ,

收稿日期: 2015-10-14; 修回日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(21243007)

作者简介: 李祥志(1988-),工程师,从事含能材料合成与性能研究。
e-mail: 2006294032@163.com通信联系人: 王伯周(1967-),研究员,从事含能材料合成与性能研究。
e-mail: wbz600@163.com

125 MHz) δ : 65.56, 70.59, 87.36; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3522, 3296, 2994, 1668, 1542, 1384, 1129, 1085, 931, 781; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$: C 30.26, H 4.23, N 11.76; Found: C 30.56, H 4.08, N 11.98。



Scheme 1

2.2.2 1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(2)的合成

搅拌下,将 3.6 mL 乙醇滴加到 1.2 mL 浓硝酸 (28.6 mmol) 中,然后在 0℃ 下分批加入化合物 1 (0.476 g, 2 mmol),保持此温度 1.5 h,反应完毕将反应液倒入 20 g 冰水中,过滤,水洗,干燥得白色固体 0.48 g,收率 73.14%, m. p.: 241.4℃ (dec)。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 4.89 (m, $J=8.75$, 2H), 5.60 (q, $J=7$ Hz, 2H), 5.94 (q, $J=2$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 67.46, 77.10, 81.85; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3556, 3017, 1671, 1575, 1562, 1296, 1124, 1033, 862, 789 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$: C 21.96, H 2.46, N 17.07; Found: C 21.99, H 2.51, N 16.38。

2.2.3 1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(3)的合成

搅拌下,将 3.6 mL 乙醇滴加到 1.2 mL 的浓硝酸 (28.6 mmol) 中,然后在 0℃ 下分批加入化合物 1 (0.476 g, 2 mmol),加毕缓慢升温至 20℃ 反应 1.5 h,反应完毕将反应液倒入 20 g 冰水中,过滤,水洗,干燥得白色固体 0.59 g,收率 70.57%, m. p.: 192.0℃ (dec)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2996, 1703, 1676, 1574, 1384, 1295, 1055, 842, 803 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{16}$: C 17.23, H 1.45, N 20.10; Found: C 17.51, H 1.68, N 19.63。

2.3 化合物 2 单晶培养及结构测定

称取 0.1 g 化合物 2 分散于 20 mL 乙醇和正丁醇 (体积比 1:1) 的混合溶剂中,室温下,将其充分溶解,过

滤收取滤液放入培养皿中缓慢挥发,两周后得透明单晶。

选取尺寸为 0.39 mm×0.31 mm×0.15 mm 的单晶,在 Bruker Smart APEXII CCD 衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K_α ($\lambda=0.071073$ nm) 射线,以 ω - θ 方式扫描,扫描范围为 $3.21^\circ \leq \theta \leq 25.09^\circ$,在 296(2) K 下,共收集衍射点 2548 个,其中独立衍射点 987 个 ($R_{\text{int}}=0.0405$),数据经 LP 和经验吸收校正,由直接法和 Fourier 合成法求解,经全矩阵最小二乘法对 F^2 进行修正。结构分析用 SHELXL-97 软件包完成^[11-14]。化合物 2 的晶体数据见表 1,CCDC 号: 1026619。

表 1 化合物 2 的晶体数据

Table 1 Crystal data of compound 2

formula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$
formula mass	328.16
crystal system	Monoclinic
space group	$P2(1)/n$
$a/\text{\AA}$	7.094(17)
$b/\text{\AA}$	7.804(19)
$c/\text{\AA}$	10.23(3)
$\beta/^\circ$	101.83(4)
crystal size /mm ³	0.39×0.31×0.15
volume / $\text{\AA}^3$	554(2)
Z	2
$\rho_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.966
T/K	296(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
reflections collected/unique	2548/987
parameters	102
GOF on F^2	1.096
final R_1 , $wR_2/I>2\sigma(I)$	0.0417, 0.1142
final R_1 , $wR_2/\text{all data}$	0.0485, 0.1239
largest diff. peak and hole / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.273 and -0.297

2.4 差示扫描量热(DSC)实验条件

美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,压力: 0.1 MPa,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 试样量 0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘。

2.5 热重-差热分析法(TG-DTA)实验条件

美国 Nicolet 公司 TA2950 热重仪,动态氮气气氛,温度范围: 30~400℃,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 试样量 0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘。

3 结果与讨论

3.1 合成与表征

将化合物 1 在硝酸-乙醇体系中低温硝化(0℃),得到二硝酸酯化合物 1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-

二硝基环己烷(2),保持反应体系不变,将反应温度升高至 20 ℃反应,则得到四硝酸酯化合物 1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(3),此外,将二硝酸酯化合物 2 在硝酸-乙醚体系中 20 ℃进行二次硝化反应,同样也可以得到四硝酸酯化合物 3。

红外光谱中,3107 cm^{-1} (化合物 2),2996 cm^{-1} (化合物 3)为环己烷 C—H 伸缩振动的特征峰;由于硝酸酯基的引入,在 1671 cm^{-1} ,1296 cm^{-1} (化合物 2),1703,1676 cm^{-1} 和 1295 cm^{-1} (化合物 3)附近出现了硝酸酯的特征峰;由于化合物 2 中还存在两个羟基,所以 3556 cm^{-1} 附近仍有羟基的特征峰;化合物 3 中,3300~3600 cm^{-1} 之间的羟基特征峰消失且出现硝酸酯基的特征峰,表明四个羟基全部硝化转变为四个硝酸酯基。核磁共振光谱中,化合物 2 的 ^1H NMR 有四组信号峰,积分面积均为 1:1,分别为羟基氢(6.88),C3 和 C6 位氢(5.94),C2 和 C5 位氢(5.60),C1 和 C4 位氢(4.89);化合物 2 的 ^{13}C NMR 有三组信号峰,分别为 C3 和 C6(81.85),C2 和 C5(77.10),C1 和 C4(67.46),由于电负性硝基>硝酸酯基>羟基,所以相对应的吸电子诱导效应也越大,导致相对应的 H 和 C 的化学位移向低场移动越大。元素分析中,化合物 2 和 3 的实验值和理论值对应较好。通过红外、核磁、元素分析可以确定化合物 2 和 3 的结构。

3.2 化合物 2 晶体结构研究

化合物 2 单晶图和堆积图分别见图 1 和图 2。化合物 2 的部分键长、键角和扭转角见表 2。从图 1 可以看出,化合物 2 分子为环己烷结构,并连接着两个羟基、两个硝基、两个硝酸酯基和六个氢原子,同时分子中存在一个 C_3 对称轴。化合物 2 分子结构中环己烷为椅式构象,六个氢原子均为 a 键,两个羟基、硝基和硝酸酯基分别为 e 键,这种分子排列方式既无键长变形引起的内能升高,也减小了角张力,因此这种构象为

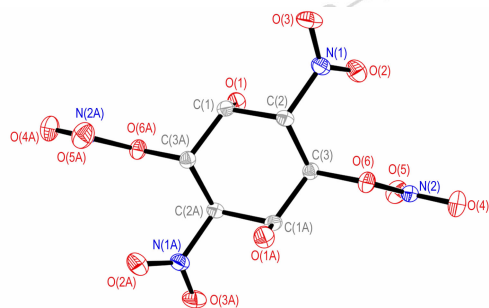


图 1 化合物 2 的单晶图

Fig.1 Crystal structure of compound 2

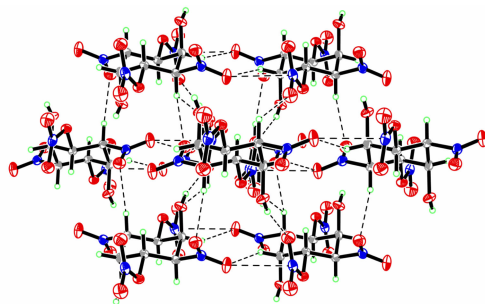


图 2 化合物 2 的分子堆积图

Fig.2 Molecular packing of the unit cell of compound 2

表 2 化合物 2 的部分键长、键角和扭转角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles/torsion angles of compound 2

bond	length/Å	bond	length/Å
N(1)—O(2)	1.199(3)	C(1)—C(3) #1	1.500(4)
N(1)—O(3)	1.201(4)	C(1)—C(2)	1.510(4)
N(1)—C(2)	1.481(4)	C(1)—H(1A)	0.9800
N(2)—O(5)	1.177(4)	C(2)—C(3)	1.489(4)
N(2)—O(4)	1.182(3)	C(2)—H(2)	0.9800
N(2)—O(6)	1.389(3)	C(3)—O(6)	1.431(3)
O(1)—C(1)	1.392(4)	C(3)—C(1) #1	1.500(4)
O(1)—H(1)	0.8200	C(3)—H(3)	0.9800
bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(2)—N(1)—O(3)	125.13(19)	N(1)—C(2)—C(3)	111.1(2)
O(2)—N(1)—C(2)	119.5(2)	N(1)—C(2)—C(1)	107.9(2)
O(3)—N(1)—C(2)	115.4(2)	C(3)—C(2)—C(1)	110.18(17)
O(5)—N(2)—O(4)	129.4(2)	N(1)—C(2)—H(2)	109.2
O(5)—N(2)—O(6)	118.60(17)	C(3)—C(2)—H(2)	109.2
O(4)—N(2)—O(6)	112.0(2)	C(1)—C(2)—H(2)	109.2
C(1)—O(1)—H(1)	109.5	O(6)—C(3)—C(2)	107.15(17)
O(1)—C(1)—C(3) #1	111.62(17)	O(6)—C(3)—C(1) #1	107.1(2)
O(1)—C(1)—C(2)	106.0(2)	C(2)—C(3)—C(1) #1	109.4(2)
C(3) #1—C(1)—C(2)	109.3(2)	O(6)—C(3)—H(3)	111.0
O(1)—C(1)—H(1A)	109.9	C(2)—C(3)—H(3)	111.0
C(3)—C(1)—H(1A)	109.9	C(1) #1—C(3)—H(3)	111.0
C(2)—C(1)—H(1A)	109.9	N(2)—O(6)—C(3)	115.8(2)
bond	dihedral angle/(°)		
O(2)—N(1)—C(2)—C(3)	12.6(2)		
O(3)—N(1)—C(2)—C(3)	−167.71(18)		
O(2)—N(1)—C(2)—C(1)	−108.3(2)		
O(3)—N(1)—C(2)—C(1)	71.4(3)		
O(1)—C(1)—C(2)—N(1)	60.7(2)		
C(3) #1—C(1)—C(2)—N(1)	−178.85(14)		
O(1)—C(1)—C(2)—C(3)	−60.8(2)		
C(3) #1—C(1)—C(2)—C(3)	59.7(3)		
N(1)—C(2)—C(3)—O(6)	64.9(2)		
C(1)—C(2)—C(3)—O(6)	−175.51(15)		
N(1)—C(2)—C(3)—C(1) #1	−179.28(14)		
C(1)—C(2)—C(3)—C(1) #1	−59.7(3)		
O(5)—N(2)—O(6)—C(3)	1.4(2)		
O(4)—N(2)—O(6)—C(3)	−179.06(17)		
C(2)—C(3)—O(6)—N(2)	−134.98(16)		
C(1) #1—C(3)—O(6)—N(2)	107.7(2)		

Note: Symmetry codes: #1 -x+2, -y+2, -z+1

优势构象,常温常压下,化合物**2**分子主要以这种构象形式存在。从图2可以看出,化合物**2**分子间存在氢键 $O(1)-H(1)\cdots O(5)(2x-1/2,-y+3/2,z+1/2)$,氢键的存在使化合物**2**的稳定性更为良好。

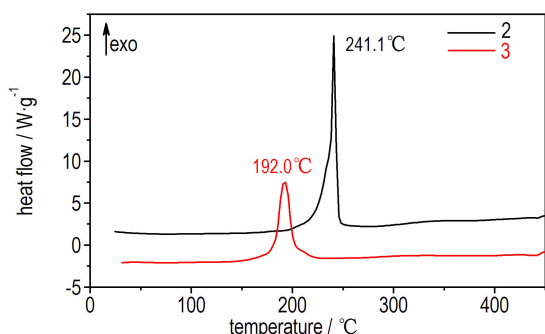
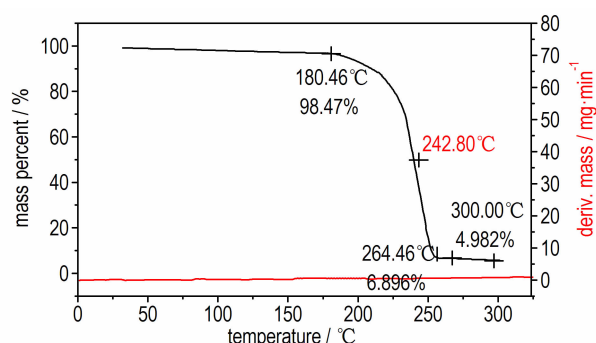
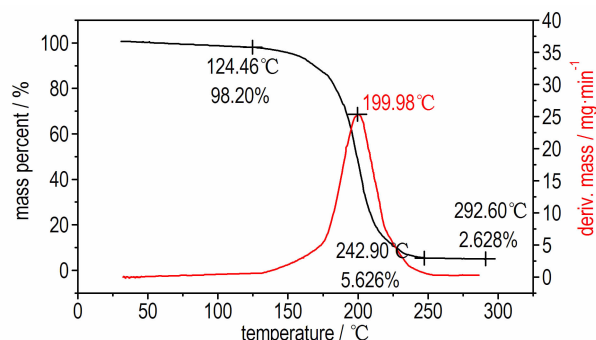
表3 化合物**2**的氢键Table 3 Hydrogen bond for compound **2**

D—H...A	<i>d</i> (D—H) /Å	<i>d</i> (H...A) /Å	<i>d</i> (D...A) /Å	∠(DHA) /(°)
O(1)—H(1)···O(5)#2	0.820	2.144	2.950	167.68

Note: Symmetry codes: #2 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$.

3.3 热性能研究

化合物**2**和**3**的DSC分析图谱如图3所示,由图3可以看出在未达到分解温度以前,两种化合物都比较稳定。化合物**2**和**3**的放热峰位分别位于241.1℃和192.0℃,放热峰型尖锐,温度跨度较小,表明发生了剧烈的放热分解。化合物**2**的TG-DTG分析图谱如图4所示,从图4中可以看出,在180.46℃前该物质比较稳定,最大质量损失峰出现在242.80℃,当温度到达264.46℃时,物质累计分解深度为93.10%,随着温度的升高,物质进一步分解,温度升高到300.00℃时,物质基本分解完全,只剩余4.982%的“残渣”。化合物**3**的TG-DTG分析图谱如图5所示,从图5中可以看出,在124.46℃前化合物**3**比较稳定,最大质量损失峰出现在199.98℃,当温度到达242.90℃时,物质累计分解深度为94.37%,随着温度的升高,物质进一步分解,温度升高到292.60℃时,物质基本分解完全,只剩余2.628%的“残渣”。对比DSC和TG-DTG分析结果,发现两种化合物都没有发生融化过程,均为直接分解,放热峰型尖锐,温度跨度小,具有较好的热稳定性。但由于化合物**2**分子间存在氢键,且硝酸酯基团较少,因此,其热稳定性比化合物**3**好。

图3 化合物**2**和**3**的DSC曲线Fig. 3 DSC curves of compound **2** and **3**图4 化合物**2**的TG-DTG曲线Fig. 4 TG-DTG curve of compound **2**图5 化合物**3**的TG-DTG曲线Fig. 5 TG-DTG curves of compound **3**

3.4 性能预估

采用密度泛函理论的B3LYP方法,在6-31G(d, p)基组水平上预估了两种化合物的密度、生成焓等,并利用K-J公式对两种化合物的爆速、爆压和爆热进行了预估(化合物**2**的数据基于单晶密度计算),结果见表4。由表4可知,化合物**2**和**3**的密度、爆速和爆热均高于PETN;化合物**2**的生成焓远低于PETN,化合物**3**与PETN相当;化合物**3**的氧平衡高于PETN。

4 结论

(1) 以乙二醛(40%)和硝基甲烷为起始原料合成了两种硝酸酯类含能化合物1,4-二羟基-2,5-二硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**2**)和1,2,4,5-四硝酸酯-3,6-二硝基环己烷(**3**),总收率分别为7.79%和7.52%,并对其结构等进行了表征。

(2) 培养了化合物**2**的单晶,发现化合物**2**的单晶属于单斜晶体,晶体空间群为 $P2(1)/n$ 且化合物**2**的分子呈椅式构象且存在分子间氢键。

(3) 化合物**2**和**3**的放热峰分别为241.1℃和192.0℃,热失重分别为95.02%和97.37%,两种化

表4 化合物2和3的计算性能

Table 4 Calculated performance of compound 2 and 3

compound	OB ²⁾ /%	$\rho^3)$ /g · cm ⁻³	$\Delta_f H^{4)}$ /kJ · mol ⁻¹	$D^{5)}$ /m · s ⁻¹	$p^6)$ /GPa	$Q^{7)}$ /kJ · kg ⁻¹
2	-19.51	1.966 ¹⁾	-356.41	9079	37.75	6669
3	1.91	1.97	-111.87	9616	43.26	7123
PETN ^[7]	-10.1	1.77	-122.00	8600	-	6404

Note: 1) density of single crystal; 2) oxygen balance; 3) density; 4) enthalpy of formation; 5) detonation velocity; 6) detonation pressure; 7) heat of explosion.

合物均为直接分解,热稳定性良好。

(4) 预估了化合物2和3的爆速和爆压,分别为9079 m · s⁻¹和37.75 GPa,9616 m · s⁻¹和43.26 GPa,表明两种化合物为性能优异的硝酸酯类含能化合物。

参考文献:

- [1] 罗运军, 刘晶如. 高能固体推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 407-410.
LUO Yun-jun, LIU Jing-ru. Research progress of high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng cailiao)*, 2007, 15(4): 407-410.
- [2] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 新一代高能固体推进剂的能量特性计算研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 94-99.
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Energetic characteristics calculation of a new generation high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng cailiao)*, 2008, 16(1): 94-99.
- [3] 李祥志, 李亚南, 周诚, 等. 6b-硝基-1,3,5-三氧环戊烷[cd]-并环戊二烯-2,4,6-三硝酸酯的合成与晶体结构[J]. 含能材料, 2015, 23(4): 405.
LI Xiang-zhi, LI Ya-nan, ZHOU Cheng, et al. Synthesis and crystal structure of 6b-nitrohexahydro-2H-1,3,5-trioxacyclopenta[cd]-pentalene-2,4,6-triyl trinitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng cailiao)*, 2015, 23(4): 405-408.
- [4] Stanislaw C, Marcin N, Artur C, Mateusz S, et al. Synthesis, structure and explosive of a new trinitrate derivative of an unexpected condensation product of nitromethane with glyoxal[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(3): 261-266.
- [5] 火炸药手册(增订本), 第一分册[M]. 第五机械工业部第二零四研究所, 1981: 112-117.
- [6] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [7] 孙荣康, 任特生, 高怀琳. 猛炸药的化学与工艺[M]. 国防工业出版社. 1981: 686-690.
- [8] Dinwoodie A H, Fort G. Nitrate Esters of Tetrahydroxy-3,6-Dinitrocyclohexane. US 3378576[P], 1968.
- [9] Lichtenthaler F W, Fischer O L. Cyclizations of dialdehydes with nitromethane. vii. preparation of neo-isosadamine-1,4[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1961, 83(8): 2005-2012.
- [10] Lichtenthaler F W. New methods of preparative of organic chemistry iv. cyclization of dialdehydes with nitromethane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1965, 3(3): 211.
- [11] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution[CP], University of Göttingen, Germany 1997.
- [12] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement[CP], University of Göttingen, Germany 1997.
- [13] Siemens, Area Detector Control and Integration Software[CP], USA 1996.
- [14] Allen F H, Kennard O, Waton D G. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. part I. bond lengths in organic compounds[J]. *Journal of Chemical Society, Perkin Translation. II*, 1987, S1.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties of Two Nitrate Esters Energetic Materials of 3,6-Dinitrocyclohexane

LI Xiang-zhi, LI Hui, LIAN Peng, LAI Wei-peng, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Two nitrate ester energetic materials 1,4-dihydroxy-2,5-dinitrato-3,6-dinitrocyclohexane (2) and 1,2,4,5-tetranitrato-3,6-dinitrocyclohexane (3) were synthesized from glyoxal and nitromethane by the process of condensation and nitration with total yields of 7.79% and 7.52%, and the structures were characterized by IR, NMR, and elemental analysis. The single crystal of compound 2 was obtained. Thermal and detonation properties of compound 2 and 3 were studied with TG-DTG, DSC and B3LYB method. Results show that the crystal of compound 2 belongs to the monoclinic system with space group of $P2_1/n$. The thermal decomposition peak temperatures of compound 2 and 3 are 241.1 °C and 192.0 °C. The detonation velocity and detonation pressure of compound 2 and 3 were 9079 m · s⁻¹, 37.75 GPa and 9616 m · s⁻¹, 43.26 GPa, respectively.

Key words: 1,4-dihydroxy-2,5-dinitrato-3,6-dinitrocyclohexane; 1,2,4,5-tetranitrato-3,6-dinitrocyclohexane; synthesis; crystal structure; thermal property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.007