

文章编号: 1006-9941(2018)04-0359-05

2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的合成及爆轰性能

程志伟, 胡炳成

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以二硝基甘肱为原料, 二苯基次膦酰羟胺(DppONH₂)为胺化试剂, 经脱氢、胺化两步反应得到一种新型高能量密度化合物2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(二氨基二硝基甘肱)。采用红外光谱(FTIR)、核磁(NMR)、质谱(MS)对目标结构进行了表征。研究了影响二氨基二硝基甘肱产率的因素, 并通过正交试验确定了各个因素对目标产物影响的大小, 确定了在DppONH₂/MeCN胺化体系下, 反应时间为48 h、温度为40 °C、DppONH₂与二硝基甘肱钠盐的摩尔比为3:1时二氨基二硝基甘肱的产率最高, 为35.07%。运用Gaussian 03程序包, 采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP/6-31++G(d,p)方法, 对其结构优化, 并基于其优化结构, 对该化合物的爆轰性能进行预测。用Monte-Carlo方法求得该化合物的理论密度为1.73 g·cm⁻³; 设计等键等电子反应得到其标准摩尔生成热为416.09 kJ·mol⁻¹; Kamlet-Jacobs公式计算得到该化合物爆速为8.90 km·s⁻¹, 爆压为34.27 GPa。理论计算结果说明该化合物密度、爆压、爆速均与RDX接近。

关键词: 高能量密度化合物; 胺化反应; 二氨基二硝基甘肱; 密度泛函理论; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.012

1 引言

含能材料是武器的重要能源, 追求高能量和低感度是永恒主题。有了性能优异的含能材料, 才能设计出先进的武器装备。新型的高能量密度化合物(HEDC)^[1], 如奥克托今(HMX)^[2]、黑索今(RDX)^[3]、八硝基立方烷(ONC)^[4]、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[5]等, 不仅能量高, 密度高, 而且以其稳定性和环境友好得到了广泛的关注^[6-7]。硝基胍类含能材料也是HEDC的典型代表。1994年Michael Kony^[8]等以硝基胍为原料, 通过缩合、成环、硝化等一系列反应, 合成了一种新型的含能化合物——二硝基甘肱。南京理工大学金兴辉^[9]等尝试了多种硝化体系对二硝基甘肱进行硝化, 发现只有在五氧化二磷/发烟硝酸的硝化体系下, 才能成功地对二硝基甘肱进行硝化, 得到化合物四硝基甘肱。但该硝化反应采用的硝化体系过于苛刻, 反应难以控制, 同时该实验具有一定的危险性。因此, 尝试在

二硝基甘肱的基础之上, 设计一条安全、简洁的实验路线, 引入氨基官能团, 得到一种新型的二硝基甘肱含能衍生物, 具有一定的研究价值。

基于此, 本研究以二硝基甘肱^[8]为原料, 二苯基次膦酰羟胺(DppONH₂)为胺化试剂, 经胺化反应得到一种新型高能量密度化合物2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(二氨基二硝基甘肱), 对其结构进行表征。探究了反应时间、反应温度、胺化试剂的用量对目标化合物产率的影响, 确定了最佳反应条件。用量子力学方法预估了目标化合物的密度与爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

药品及试剂: 氢氧化钠、盐酸羟胺、无水硫酸镁、乙酸乙酯、乙腈、二苯基次膦酰氯均为市售分析纯; 二硝基甘肱, 参考文献[8]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Thermo公司; IR-435型红外光谱仪, 分辨率4 cm⁻¹, 日本岛津; Vario EL III型元素分析仪, 德国Elementar公司。

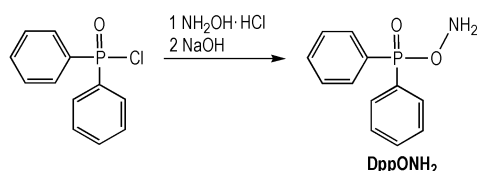
收稿日期: 2017-06-23; 修回日期: 2017-11-27

作者简介: 程志伟(1993-), 男, 硕士, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: chengzhiwei930805@163.com

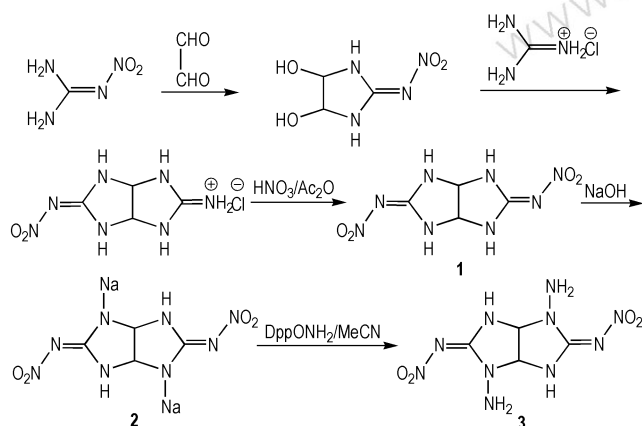
通信联系人: 胡炳成(1969-), 男, 教授, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: hubingcheng@yahoo.com

2.2 合成路线

二苯基次膦酰羟胺 (DppONH₂) 与 2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷 (二氨基二硝基甘胍, 3) 的合成路线见 Scheme 1 和 Scheme 2。



Scheme 1 Synthetic route of DppONH₂



Scheme 2 Synthetic route of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane

2.3 实验过程

2.3.1 二苯基次膦酰羟胺 (DppONH₂) 的合成

对文献[10]的方法加以改进,合成 DppONH₂: 将 7.92 g (11.40 mmol) 盐酸羟胺、17 mL 水置于 250 mL 的三口烧瓶中,快速搅拌下缓慢滴加入 13.89 mL (97.20 mmol) 已经配置好的 7 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,滴毕,加入 30 mL 的 1,4-二氧六环,冰盐浴冷却,加入溶有 10.00 g (42.20 mmol) 二苯基次膦酰氯的 1,4-二氧六环 (50 mL),继续搅拌大约 4 min,反应结束后向体系中加入 60 mL 水,抽滤,60 mL 冷水洗涤,真空干燥 5 h 得到白色粘性固体。将上述白色粘稠状固体置于 250 mL 的三口烧瓶中,冰浴条件下缓慢加入 100 mL 预冷的 0.25 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液,0 °C 下快速搅拌 1 h,反应结束后抽滤,60 mL 冰水洗涤,真空干燥,得到白色粉末固体 DppONH₂。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (m, 4H, PhH), 7.57 (m, 2H, PhH), 7.50 (m, 4H, PhH),

5.9 (br s, 2H, NH₂); ESI-MS (*m/z*): 234 [M+H]⁺; Anal. Calcd. for C₁₂H₁₂NO₂P (%): C 61.80, H 5.15, N 6.01; Found C 61.63, H 5.02, N 6.19。

2.3.2 3,7-二硝亚氨基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷钠盐 (2) 的合成

于 50 mL 的单口烧瓶中,加入 4.60 g (0.02 mol) 二硝基甘胍及 30 mL 甲醇,室温搅拌,加入 2.24 g (0.02 mol) 氢氧化钠,升温至 70 °C 回流反应 4 h,溶液由乳白色变为土黄色。反应结束后冷却至室温,抽滤,得土黄色固体二硝基甘胍钠盐,粗品在甲醇中重结晶得化合物 1 的黄色晶体 4.40 g,产率 71.9%。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.60 (s, 2H, CH), 8.17 (s, 2H, NH); ¹³C NMR (125 MHz, D₂O) δ: 78.00, 164.32; ESI-MS (*m/z*): 229 [M-H]⁻; Anal. Calcd. for C₄H₄N₈O₄Na₂ (%): C 17.52, H 1.50, N 40.88; Found C 17.21, H 1.23, N 41.06。

2.3.3 2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷 (二氨基二硝基甘胍, 3) 的合成

室温搅拌下,于 500 mL 三口烧瓶中加入 2.74 g (0.01 mol) 二硝基甘胍钠盐和 400 mL 乙腈,搅拌溶解后,分批次加入 6.99 g (0.03 mol) DppONH₂,加毕,反应体系升温至 40 °C 反应 48 h,反应结束后冷却至室温,抽滤,滤液旋蒸除去乙腈,水洗,乙酸乙酯萃取 (6×100 mL),合并有机相,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去溶剂得白色固体。粗品在乙酸乙酯中重结晶得化合物 2 的白色固体 1.00 g,产率 38.51%。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.85 (s, 2H, CH), 9.42 (s, 2H, NH); 9.71 (s, 4H, NH); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 69.49, 161.77; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3318, 2968, 1724, 1645, 1563, 1440, 1241, 1038, 812, 782, 583; ESI-MS (*m/z*): 259 [M-H]⁻; Anal. Calcd. for C₄H₈N₁₀O₄ (%): C 18.46, H 3.08, N 53.85; Found C 18.21, H 3.16, N 53.75。

3 计算原理和方法

运用 Gaussian 03^[11] 程序包,采用密度泛函理论 (DFT) 的 B3LYP^[12] 方法,选用基组 6-31++G(d,p)^[12],对 2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷的结构进行优化,得到其稳定的几何构型;在此优化基础上采用 Monte-Carlo 方法计算得到

理论密度^[12]；设计等键等电子反应以获得标准摩尔生成热(HOF)的计算值^[13]；基于理论密度与生成焓，运用 Kamlet-Jacobs 公式^[14]预估了其爆速、爆压和爆热等爆轰性能。优化结构无虚频，为势能面上的极小值点。该结构计算中收敛精度取程序设定的内定值。

4 结果与讨论

4.1 反应时间对二氨基二硝基甘肱产率的影响

在二硝基甘肱钠盐 1.37 g (5.00 mmol)、DppONH₂ 3.49 g (15.00 mmol)、反应温度为 40 °C 条件下，考察了反应时间对合成二氨基二硝基甘肱产率的影响，结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出，随着反应时间的增加，二氨基二硝基甘肱的产率也逐渐提高。在反应时间为 48 h 时最高。时间太短，反应不完全，产率偏低，但反应时间亦不宜太长，反应过久会导致五元氮杂环破裂反而会降低产率，故最佳反应时间为 48 h。

表 1 反应时间对二氨基二硝基甘肱产率的影响

Table 1 Effect of the reaction time on the yield of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] octane

No.	1	2	3	4	5	6
time/h	12	24	36	48	60	72
yield/%	5.23	12.47	20.92	35.07	23.28	8.49

4.2 反应温度对二氨基二硝基甘肱产率的影响

在二硝基甘肱钠盐 1.37 g (5.00 mmol)、DppONH₂ 3.49 g (15.00 mmol)、反应时间为 48 h 条件下，考察了反应温度对合成二氨基二硝基甘肱产率的影响，结果如表 2 所示。

表 2 反应温度对二氨基二硝基甘肱产率的影响

Table 2 Effect of the reaction temperature on the yield of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] octane

No.	1	2	3	4	5
temperature /°C	10	20	30	40	50
yield/%	18.52	21.07	27.60	35.07	17.43

由表 2 可以看出，随着反应温度的升高，目标化合物的产率也逐渐增加。当反应温度为 40 °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二氨基二硝基甘肱分解。

4.3 DppONH₂ 的用量对二氨基二硝基甘肱产率的影响

在二硝基甘肱钠盐 1.37 g (5.00 mmol)、反应时间为 48 h、反应温度为 40 °C 条件下，考察考察 DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比对合成二氨基二硝基甘肱产率的影响，结果如表 3 所示。

表 3 物料比对二氨基二硝基甘肱产率的影响

Table 3 Effect of the mole ratio on the yield of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] octane

mole ratio (DppONH ₂ : C ₄ H ₄ N ₈ O ₄ Na ₂)	m(DppONH ₂) /g	yield /%
2 : 1	2.33	33.61
3 : 1	3.50	35.07
4 : 1	4.66	32.94

从表 3 可以看出，增加 DppONH₂ 与二硝基甘肱物质的量比对二氨基二硝基甘肱产率影响不大。原因可能是二硝基甘肱钠盐和 DppONH₂ 分子结构均较复杂，具有一定的空间位阻，导致继续提高 DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比对反应产率的提高影响不大，与此同时，增大二者的摩尔比还会提高反应的成本，因此，DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的最优的摩尔比应为 3 : 1。

4.4 正交试验

为具体探究反应时间、反应温度、DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比这三个实验因素对目标产物产率的影响，对该三个影响因素进行了 L₉(3⁴) 的正交实验，实验因素及水平如表 4 所示，正交实验如表 5 所示。

由表 5 极差可知，反应时间对二氨基二硝基甘肱产率的影响最大，其次是反应温度，最后是 DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比。可确定最佳反应条件为 A3B3C2，即反应时间为 48 h、反应温度为 40 °C、DppONH₂ 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比为 3 : 1，此时，二氨基二硝基甘肱的产率最高，产率为 35.07%。

表 4 实验因素及水平

Table 4 Experimental factors

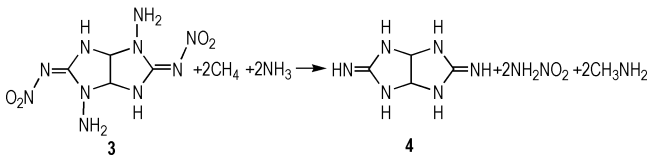
No.	A time /h	B temperature /°C	C mole ratio
1	24	20	2 : 1
2	36	30	3 : 1
3	48	40	4 : 1

表 5 正交实验表 $L_9(3^4)$ Table 5 Orthogonal experimental table $L_9(3^4)$

No.	A	B	C	yield/%
1	24	20	2 : 1	15.25
2	24	30	3 : 1	22.60
3	24	40	4 : 1	27.17
4	36	20	3 : 1	21.69
5	36	30	4 : 1	25.97
6	36	40	2 : 1	29.77
7	48	20	4 : 1	27.79
8	48	30	2 : 1	31.74
9	48	40	3 : 1	35.07
K_1	65.01	64.73	76.76	
K_2	77.43	80.31	84.75	
K_3	94.60	92.01	75.54	
k_1	21.67	21.58	25.59	
k_2	25.81	26.77	28.25	
k_3	31.53	30.67	25.18	
R	9.86	9.09	3.07	

4.5 爆轰性能

生成热和密度是鉴定含能材料性能和计算爆轰数据的两个重要参数,用于指导设计合成新型高密度化合物。在 B3LYP/6-31+G** 优化基础上,用 Monte-Carlo 法计算 2,6-二氨基-3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]的理论密度为 $1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。通过设计等键反应^[13]计算分子的生成热。等键反应设计如 Scheme 3。



Scheme 3 Isodesmic reaction designed for 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0]octane

在 298 K 下的标准生成焓可表示如下:

$$\Delta H_{298 \text{ K}} = \sum \Delta H_{i,P} - \sum \Delta H_{i,R} \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{i,P}$ 和 $\Delta H_{i,R}$ 分别表示在 298 K 时生成物和反应物的标准生成焓。等键反应中设计的 CH_4 、 NH_3 、 CH_3NH_2 和 NH_2NO_2 生成焓有详细实验值^[9,15-16],但缺少母体骨架 4 的可靠实验值,不过可以运用 G2 方法^[17]并借助于原子化反应计算其标准摩尔生成焓。反应式^[18]如下:

$$\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c \rightarrow a \text{C}(\text{g}) + b \text{H}(\text{g}) + c \text{N}(\text{g}) \quad (2)$$

另一方面, $\Delta H_{298 \text{ K}}$ 还可以按照如下公式进行计算:

$$\Delta H_{298 \text{ K}} = \Delta E_{298 \text{ K}} + \Delta(\rho V) = \Delta E_0 + \Delta ZPE + \Delta H_T + \Delta nRT \quad (3)$$

式中, $\Delta E_{298 \text{ K}}$ 和 ΔE_0 是在 0 K 时生成物和反应物总能量之差; ΔZPE 是在 0 K 时生成物和反应物零点能之差; ΔH_T 是 0~298 K 的温度校正项。在理想气体反应中, $\Delta(\rho V) \approx \Delta nRT$ 。对于所设计的等键反应, $\Delta n = 0$, 因此 $\Delta(\rho V) = 0$ 。

通过上述两式,计算得到二氨基二硝基甘肱的生成热为 $416.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

直接运用原子化方法^[18],计算二氨基二硝基甘肱的生成热为 $426.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。运用原子化的方法计算得到的生成热略高于等键方程。两者误差较小,在进行下一步计算的时候生成热的值取 $416.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Kamlet-Jacobs 公式^[14]计算 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 类 HEDC 爆速、爆压和爆热。该计算公式如下:

$$\bar{M} = 1.01 (\bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.3\rho) \quad (4)$$

$$\rho = 1.558 \rho^2 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2} \quad (5)$$

由于该化合物满足 $2a + b/2 > c \geq b/2$, 因此有

$$N = (b + 2c + 2d) / 4M \quad (6)$$

$$\bar{M} = (56d + 88c - 8b) / (b + 2c + 2d) \quad (7)$$

$$Q = [28.9b + 94.05(c/2 - b/4) + 0.239\Delta H_{f,m}] / M \quad (8)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ 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, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ 为采用 Monte-Carlo 方法计算的理论密度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\Delta H_{f,m}$ 为炸药的标准摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

一般情况下,性能估算中可以使用理论密度代替装药密度。基于理论密度计算得到的该化合物的爆速为 $8.90 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 34.27 GPa , 爆热为 $1270.87 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由计算结果可知,该化合物主要爆轰性能与 RDX(爆速 $8.75 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$; 爆压 33.80 GPa)^[19] 的性能相当。

5 结论

(1) 以二硝基甘肱为原料, DppONH_2 为胺化试剂,经胺化反应得到一种新型的含能材料——二氨基二硝基甘肱,并利用红外光谱、核磁共振、质谱对其结构进行表征。该反应步骤简洁,安全易操作,具有一定的应用价值。

(2) 研究了反应时间、反应温度、 DppONH_2 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比对合成二氨基二硝基甘肱的产率影响,并通过正交试验确认反应时间对二氨基二硝基甘肱产率的影响是最大的,其次是反应温度,最后是 DppONH_2 与二硝基甘肱钠盐的摩尔比。可确定最佳

反应条件为 A3B3C2, 即反应时间为 48 h、反应温度为 40 °C、DppONH₂ 与二硝基甘肼钠盐的摩尔比为 3 : 1 时, 二氨基二硝基甘肼的产率最高, 为 35.07%。

(3) 用密度泛函理论的 B3LYP 方法优化了二氨基二硝基甘肼的结构; 并采用 Monte-Carlo 方法和 Kamlet-Jacobs 公式计算二氨基二硝基甘肼的理论密度为 1.73 g · cm⁻³, 爆速为 8.90 km · s⁻¹, 生成热为 416.09 kJ · mol⁻¹, 爆压为 34.27 GPa。

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] WEI Tao-tao, ZHANG Yu, XU Kang-zhen, et al. Catalytic action of nano Bi₂WO₆ on thermal decompositions of AP, RDX, HMX and combustion of NG/NC propellant[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(86): 70323-70328.
- [3] Haycraft J J, Stevens L L, Eckhardt C T. The elastic constants and related properties of the energetic material cyclotrimethylene trinitramine[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(2): 1-11.
- [4] ZHANG Ji, XIAO He-ming. 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] Gołofit T, Zyšk K. Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyN-IMMO[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 1-9.
- [6] Shreeve J M, Mitchell L A, Parrish D A, et al. N-Functionalized nitroxy/azido fused-ring azoles as high-performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7430-7436.
- [7] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino) tetrazole: High sensitivity and superior explosive performance[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(35): 10299-10392.
- [8] Michael K, Ian J K. Synthesis of Octahydro-2,5-bis(nitroimino)imidazo[4,5-d]imidazole[J]. *Heterocycles*, 1994, 38(3): 595-600.
- [9] 王长英. 二硝基甘肼及其衍生物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
WANG Chang-ying. Synthesis of dinitroacetyleneguanidine and their derivatives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.
- [10] Armstrong A, Baxter C A, Lamont S G, et al. Amine-promoted, organocatalytic aziridination of enones[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(2): 351-353.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian03*[CP], Pittsburgh: Gaussian Inc, Pa, 2003.
- [12] 邱玲, 肖鹤鸣. 由量子化学计算快速预测含能材料晶体密度的简易新方法——HEDM 的定量分子设计[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 158.
QIU Ling, XIAO He-ming. A new simple method for rapid predicting crystalline densities of energetic materials based on quantum chemistry-quantitative molecular design of HEDM[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 158.
- [13] WANG Fang, WANG Gui-xiang, GONG Xue-dong, et al. Theoretical studies on the heats of formation, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of energetic cyclic nitramines[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(47): 13858-13864.
- [14] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of Detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-25.
- [15] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed [M]. McGraw-Hill, New York, 1999: 82-83.
- [16] Wilcox C F, Zhang Yi-xue, Bauer S H. The thermochemistry of TNAX (1,3,3-trinitroazetidene) and related species: models for calculating heats of formation[J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 2000, 528(1-3): 95-109.
- [17] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(17): 7374-7383.
- [18] 邱丽美, 贡雪东, 郑剑, 等. 由原子化反应法求算高能化合物的生成热[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 647-651.
QIU Li-mei, GONG Xue-dong, ZHENG Jian, et al. Heat of formation for energetic compounds calculated using atomization reactions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 647-651.
- [19] HUANG Yan-gen, GAO Hai-xiang, Shreeve J M, et al. Nitroamino triazoles: Nitrogen-rich precursors of stable energetic salts[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 2008(16): 2560-2568.

Synthesis and Detonation Property of 2,6-Diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0]octane

CHENG Zhi-wei, HU Bing-cheng

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

Abstract: 2,6-Diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0] octane, a new energetic compound, was synthesized from 3,7-bis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0] octane and DppONH₂ via neutralization reaction and amination reaction. The structure of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0] octane was characterized by infrared (IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectrometer (MS). The factors effecting the yield of target compound was investigated by orthogonal experiment. Results indicates that the yield of 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0] octane is the highest (35.07%) under the conditions of reaction time 48 h, reaction temperature 40 °C and 3 : 1 as mole ratio. The stable geometry of the compound was completely optimized at the B3LYP / 6-31G++(d,p) theoretical level of density functional theory (DFT). The theoretical density of the target compound is 1.73 g · cm⁻³ by Monte-Carlo method. The heat of formation is 416.09 kJ · mol⁻¹ via isodesmic reaction. The detonation velocity and detonation pressure are 8.90 km · s⁻¹ and 34.27 GPa predicted by Kamlet-Jacobs formula. All the results show that the theoretical density, detonation velocity and detonation pressure are closed to that of RDX.

Key words: high energy density material; amination reaction; 2,6-diamino-3,7-dis(nitroimino)-2,4,6,8-tetrazabicyclo[3.3.0] octane; density functional theory; detonation property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.012