

文章编号: 1006-9941(2021)04-0272-06

新型熔铸炸药 5-甲基硝酸酯-1,5-二硝基噁嗪烷: 合成、晶体结构与性能

杨凯迪¹, 张家荣¹, 薛琪¹, 霍欢¹, 毕福强^{1,2}, 王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为系统研究氮氧杂六元环含能化合物, 以硝基甲烷、叔丁胺与甲醛溶液为起始原料, 经缩合环化构建噁嗪环骨架, 硝化获得新型熔铸炸药 5-甲基硝酸酯-1,5-二硝基噁嗪烷(TNOP), 总收率为 46.2%。并采用红外光谱、¹H NMR、¹³C NMR 及元素分析等进行了结构表征, 培养了 TNOP 单晶, 晶体结构为正交晶系, 空间群为 *Pbca*, *Z*=8, 晶体密度 1.722 g·cm⁻³; 采用 DSC 与 TG-DTG 法研究了 TNOP 的热行为; 其熔点为 110.8 °C、分解点为 203.5 °C; 研究了 TNOP 的爆轰与安全性能, 其理论爆速 8112 m·s⁻¹、计算爆压 29.23 GPa、固相生成焓 -346.6 kJ·mol⁻¹、撞击感度 *I*_{TNOP} > 50 J。研究表明, TNOP 结构独特, 利用 N—NO₂、C—NO₂ 以及 —ONO₂ 等含能基团协同调控其能量, 具有合成工艺便捷、能量较高、熔点较低、不敏感的特点, 可作为潜在的熔铸炸药应用于武器装备中。

关键词: 熔铸炸药; 5-甲基硝酸酯-1,5-二硝基噁嗪烷; 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021049

1 引言

非芳香族氮杂环骨架一般具有合成成本低、可修饰位点多、结构稳定的特点, 非常适合作为含能材料母体骨架, 设计、合成新型含能材料^[1-3]。目前, 国外已合成诸多著名的非芳香族氮杂环含能化合物, 如 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)^[4-5]、RDX^[6-7]、HMX^[8]等。其中 RDX、HMX 由于综合性能优异, 目前已实现工业化, 并在混合炸药与推进剂领域得到了广泛应用。

噁嗪环作为一种典型氮氧杂六元环结构, 由于环张力小, 优势构型椅式结构自由能低, 因而具有良好的化学稳定性。基于噁嗪环, 引入不同致爆基团, 设计并合成出噁唑类新型含能化合物也是近年来各国研究人员共同关注的热点之一。近年来, 俄罗斯研究人员相继报道合成的 3,5,5-三硝基-1,3-噁嗪烷(TNTON)、

5-叠氨基-3,5-二硝基 1,3-噁嗪烷(ADTON)等^[9-10]。西安近代化学研究所也开展了此项研究工作, 并首次深入研究了它们的物化与爆轰性能^[11]。发现 TNTON 具有能量高、熔点较低的特点, 有望作为熔铸炸药的候选物^[12-13]。

本研究基于噁嗪环骨架, 自主设计、合成了 N—NO₂、C—NO₂ 以及 —ONO₂ 等协同调控的新型熔铸炸药 1,5-二硝基-5-甲基硝酸酯噁嗪烷(TNOP), 完成结构表征; 培养了 TNOP 单晶, 进行结构研究, 从分子层面揭示了氮杂六元环的微观构型; 开展了 TNOP 热性能、爆轰性能及感度等性能研究, 为进一步开展应用研究奠定基础

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲醇、乙醇、叔丁胺、硝基甲烷、氢氧化钠, 均为分析纯, 甲醛溶液, 37% 水溶液, 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、氯仿, 均为分析纯, 成都科隆化工试剂厂; 乙酸酐, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 三氟乙酸酐, 分析纯, 百灵威科技有限公司; 浓硫酸、浓硝酸, 工业品, 纯度大于 98%。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Ni-

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-03-29

网络出版日期: 2021-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(21975199)

作者简介: 杨凯迪(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: 771557002@qq.com

通信联系人: 王伯周(1967-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: wbz600@163.com

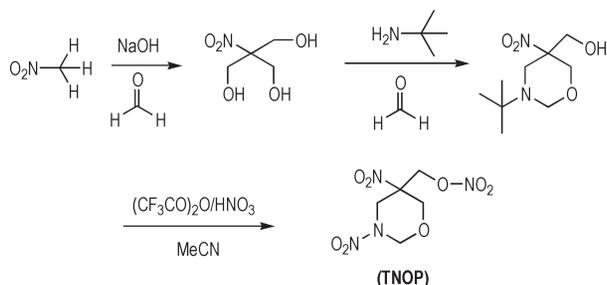
引用本文: 杨凯迪, 张家荣, 薛琪, 等. 新型熔铸炸药 5-甲基硝酸酯-1,5-二硝基噁嗪烷: 合成、晶体结构与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(4):272-277.

YANG Kai-di, ZHANG Jia-rong, XUE Qi, et al. A Novel Melt-casting Explosive 5-Methyl nitrate-1,5-dinitrooxazine: Synthesis, Crystal Structure and Properties[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4):272-277.

colet 公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司; Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪,德国 Elementar 公司; ZF-II 型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂; X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司; DSC-204 差示扫描量热仪、STA449C 型热重-微商热重仪,德国 Netzsch 公司。

2.2 合成路线

TNOP 的合成路线如下:



Scheme 1 Synthetic route of 5-methyl nitrate-1,5-dinitrooxazine (TNOP)

2.3 实验过程

2.3.1 3-(叔丁基)-5,5-硝基羟甲基-1,3-噁嗪(ABNHP)的合成

向 100 mL 烧瓶中加入 40 mL 甲醇,并向体系中加入三羟甲基硝基甲烷(10.0 g, 66.2 mmol)与氢氧化钠(3.9 g, 97.5 mmol),加毕,体系于室温下搅拌 30 min,随后向体系中分批依次加入叔丁胺(4.8 g, 65.6 mmol)与甲醛溶液(5.4 g, 65.4 mmol),随后用浓盐酸调节 pH 至 6,并反应 3 h。反应完毕,经过滤、洗涤、结晶、干燥等到白色固体 11.1 g,收率 76.9%。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.35 (m, 3H), 4.06 (dd, 2H), 3.93 (d, 1H), 3.24 (dd, 2H), 2.29 (s, 1H), 1.10 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 87.28, 81.45, 68.41, 64.70, 52.95, 49.26, 26.56; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3686, 3232, 2976, 2882, 1544, 1485, 1367, 1232, 1153, 1092, 1008, 948, 880, 837, 742, 607; 元素分析($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, %): 理论值, C 49.53, H 8.31, N 12.84; 实测值, C 49.38, H 8.45, N 12.95。

2.3.2 3,5-二硝基-1,3-噁嗪烷-5-甲基硝酸酯(TNOP)的合成

0 °C 冰浴下,在带有搅拌装置的三口烧瓶中加入 9 mL 工业硝酸,待体系冷却至 0 °C 后分批缓慢滴入三氟乙酸酐 4 mL 与无水乙腈 7 mL,体系于 0 °C 下搅拌均匀随后缓慢加入固体 ABNHP(0.5 g, 2.2 mmol)。

待反应体系稳定后,室温下反应过夜。反应完毕,将体系倒入 200 g 冰中,经过滤、洗涤、结晶得到白色固体 0.33 g,收率 59.8%。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.39 (d, 1H), 4.55 (d, 1H), 4.65 (dd, 1H), 5.15 (m, 3H), 5.4 (d, 1H), 5.84 (d, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 47.96, 68.77, 70.82, 77.33, 83.56; R (KBr, ν/cm^{-1}): 3040, 2927, 1668, 1656, 1563, 1535, 1394, 1349, 1279, 1074, 868; 元素分析($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$, %): 理论值, C 23.82, H 3.20, N 22.22; 实测值, C 23.85, H 3.26, N 21.91。

2.4 单晶制备及结构测定

室温下,称取 200 mg 样品溶解于适量丙酮-石油醚体系中,加热、搅拌至完全溶解,得到无色透明溶液,冷却至室温,过滤出不溶物,将滤液置于干净的小烧杯中,封口膜封口于 20 °C 下静置数天,溶剂缓慢挥发得到透明无色晶体。

选取尺寸 0.25 mm×0.21 mm×0.14 mm 的 TNOP 单晶进行 X 射线衍射实验,用 Cu K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm),石墨单色器,在 296(2)K 温度下,以 ω - θ 扫描方式扫描,扫描范围: $2.907^\circ \leq \theta \leq 27.540^\circ$ 共收集独立衍射点 28673 个,其中独立衍射点 2243 个($R_{\text{int}}=0.1178$)。晶体结构直接由 SHELEX-97 与 SHELXL-97 直接解出。非氢原子坐标及各向异性热温度因子经全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子 $R_1=0.0603$, $wR_2=0.0925$, GOF=1.043。

2.5 性能测试

采用 DSC 法研究了 TNOP 的热稳定性。实验条件: 样品量: 0.79 mg、气氛: N_2 气氛、坩埚: 三氧化二铝坩埚、温度范围: 室温(20 °C)~300 °C、升温速率: 10 K·min $^{-1}$ 。

利用计算化学理论,研究了 TNOP 与其他已报道噁嗪含能化合物 3,5,5-三硝基-1,3-噁嗪烷(TNTON)与 5-叠氮基-3,5-二硝基-1,3-噁嗪烷(ADTON)的物化性能及能量水平。

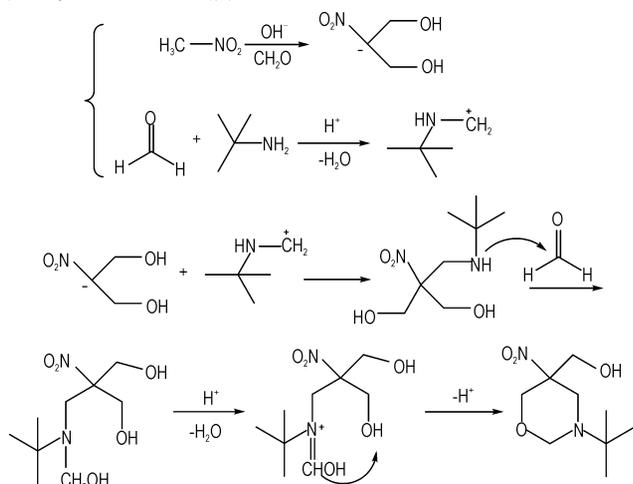
采用扫描电镜对 TNOP 形貌特征进行研究,并对该形貌样品依照标准 GJB-772A-97,对其机械感度进行测试。

3 结果与讨论

3.1 噁嗪烷环化反应机理探讨

1,3-噁嗪烷的形成是基于硝基甲烷、甲醛及叔丁胺等组分的曼尼西反应,首先是在碱作用下与 3 分子

醛反应,使得硝基烷烃脱水形成羟甲基。而叔丁胺与醛分子按 1:1 形成亚胺。最终亚胺亲核进攻羟甲基脱水环化,形成 1,3-噁嗪烷。通过加料顺序及量的控制,可以“一锅法”完成其母体环结构的构建。其反应机理如 Scheme 2 所示:



Scheme 2 Reaction mechanism of oxazine cyclization

3.2 晶体结构分析

TNOP 的晶体参数及结构修正列于表 1, 分子结构及其堆积方式见图 1a、图 1b, 晶体指纹图与 Hirshfeld 表面图见图 1c、图 1d。部分键长及二面角分别见表 2。

表 1 TNOP 的晶体结构数据

Table 1 Crystal structure data of TNOP

parameters	DNHM
molecular formula	C ₅ H ₈ N ₄ O ₈
relative molecular weight	252.15
T/K	293(2)
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /Å	12.1305(17)
<i>b</i> /Å	10.2837(16)
<i>c</i> /Å	15.591(2)
α /(°)	90
β /(°)	90
crystal size/mm	0.25×0.21×0.14
<i>V</i> /Å ³	1944.9(5)
<i>Z</i>	8
ρ /g·cm ⁻³	1.722
<i>F</i> (000)	1040
λ /Å	0.71073
GOF on <i>F</i> ₂	1.043
final <i>R</i> indexes (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.0603
final <i>R</i> indexes (all data)	<i>R</i> ₁ =0.1400

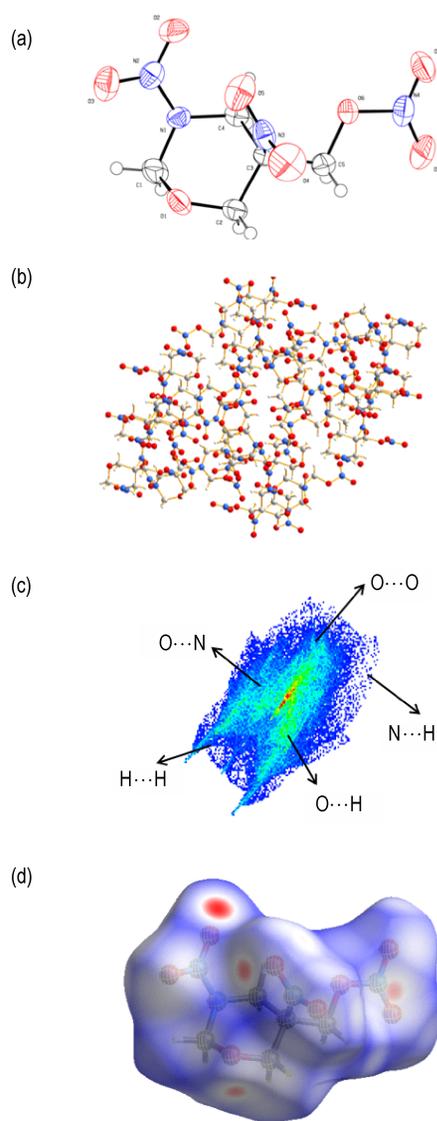


图 1 TNOP 的(a)晶体结构图,(b)晶胞堆积图,(c)2D 指纹图,(d)Hirshfeld 表面图

Fig.1 Molecular structure(a), packing view(b), 2D fingerprint plots(c), hirshfeld surface(d) of TNOP

由图 1a、图 1b 可得,与其他六元环类似,噁嗪环骨架结构呈稳定的椅式结构,噁嗪环中 C—N 键键长约为 1.440 Å,短于一般 C—N 键键长 1.47 Å。而 C—O 键键长约为 1.42 Å,也略短于标准 C—O 键键长 1.44 Å,表明噁嗪烷骨架的形成,使得各原子电子云重叠程度加深,有利于其结构的稳定。同时,C₅所连硝基与硝铵中硝基的 N—O 键键长存在较大差异。电子云环境较为简单的硝胺中,N(2)—O(2)与 N(2)—O(3)的键长相近,为 1.223 Å,而碳硝基中 N(3)—O(4)与 N(3)—O(5)键长分别为 1.209 Å 与 1.218 Å。这主要是因为耦连于同一个 C 上的硝基与甲基硝酸酯基空间距离较近,受甲基硝酸酯基影响,硝基电子云分布更为

表2 TNOP的部分键长和二面角

Table 2 Selected bond lengths and dihedral angle of TNOP

bond	bond length/Å	bond	bond angle/(°)
N(4)—O(6)	1.414(3)	N(2)—N(1)—C(4)	119.2(19)
O(6)—C(5)	1.440(3)	O(2)—N(2)—O(3)	124.3(2)
O(1)—C(1)	1.422(3)	O(5)—N(3)—C(3)	118.5(2)
N(2)—O(2)	1.223(3)	O(4)—N(3)—C(3)	117.0(2)
N(1)—N(2)	1.367(3)	O(7)—N(4)—O(6)	117.1(2)
O(5)—N(3)	1.218(3)	C(4)—C(3)—N(3)	110.5(19)
O(8)—N(4)	1.195(3)	C(5)—C(3)—C(4)	111.7(19)
O(3)—N(2)	1.224(3)	O(3)—N(2)—N(1)	118.2(2)
N(3)—C(3)	1.529(3)	O(4)—N(3)—O(5)	124.5(2)
C(2)—C(3)	1.525(3)	C(1)—N(1)—C(4)	116.3(2)
C(3)—C(4)	1.526(3)	O(2)—N(2)—N(1)	117.5(2)
C(3)—C(5)	1.521(3)	O(8)—N(4)—O(6)	111.7(2)

紧密,从而使得其键长缩短。此外,由于N—O键方向的不同,也使得同一硝基上的两个键长也存在差异。由TNOP晶体指纹图及Hirshfeld表面图(图1c、d)可以看到,分子间及分子内部存在多种氢键作用力,这些强相互作用,使得TNOP分子电荷分布更为均匀,进一步降低其感度性能,提高其安全性。

由图1结合表3可知,化合物TNOP的结构中,位于母体结构上的N—NO₂,处于直立键位置,而不是能量较低的直立键,该现象与嘧啶含能化合物骨架上取代基的现象类似。这可能是由于骨架N原子中P电子轨道上孤电子对的影响而产生的立体电子效应。此外,TNOP的堆积结构中可以看到存在少量H键结构,这也对稳定化合物性能具有较大的影响。

3.3 TNOP的热行为

在升温速率10 K·min⁻¹下,TNOP的DSC-TG曲线如图2所示。

从图2可以看到,TNOP熔点较低,当加热至90℃时,体系开始吸收热量,并在加热至110.8℃时,瞬时热流最大,达到-1.32 mW·mg⁻¹,该过程可归于TNOP的熔化过程,其吸热峰温为110.8℃。而当加热至182.0℃时,体系开始大量放热,并在加热至203.5℃时,达到瞬时放热热流最大值,为9.99 mW·mg⁻¹。该过程为TNOP的热分解过程。TNOP的分解放热峰为203.5℃,放热量为728.5 J·g⁻¹。当温度继续加热至218.2℃时,第一段分解完毕。随着温度继续升高,TNOP开始第二段分解过程,并在加热至243.7℃时,达到第二段分解的峰温。DSC曲线表明TNOP的在分解时,含能基团与骨架是基本同时分解,而在后续的

放热中,则是一些参与键的断裂,因而放热量较少。

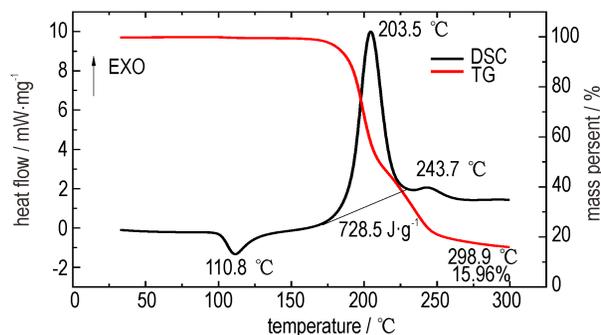


图2 化合物TNOP的DSC-TG曲线图

Fig.2 DSC and TG curves of TNOP

由图2中TG曲线可知,随着加热温度逐渐升高,TNOP的分解速率先加快,后逐步减缓。且加热过程中,其曲线变化较平稳,表明TNOP分解时较为稳定。当加热至298.9℃时,其剩余固体含量仅为15.96%,表明其分解较为彻底。

3.4 晶体感度与形貌

依照标准GJB-772A-97,对TNOP样品的感度进行了分析测试,并与其它已报道的偕二硝基与偕硝基叠氮基噁嗪烷含能化合物TNTON与ANTON的安全性进行初步比较^[11]。结果表明TNOP的撞击感度能量远大于50 J,特性落高(5 kg落锤) $H_{50} > 100$ cm,摩擦感度FS > 360 N,属于钝感炸药。这主要与其结构有关,噁嗪环本身良好的稳定性使得其骨架不易破坏,多个活性位点空间差异使得致爆基团也处于相对较为分散的位置,形成的多种类分子间氢键对分散电荷、平衡体系的电子云密度均有很大作用,使得其感度性能优异。相较于报道的 $IS_{TNTON} = 38$ J与 $IS_{ADTON} = 26$ J,该状态下TNOP感度性能也明显优于其他噁嗪烷含能化合物,这主要是因为ADTON中,叠氮基本身的稳定性较差,而在TNTON中,C-5位上的偕二硝基距离较近,也使得其较不稳定。

化合物形貌对其后续装药、安全等方面也具有一定影响,因此在TNOP合成过程中,对其进行结晶纯化,并利用扫描电镜观察结晶样品形貌,其SEM照片如图3所示。

由图3可以看出,TNOP整体呈片状结构,颗粒较大,长度约为200 μm。虽然存在较为明显棱角,但固体为层状堆积。减少在装药过程中,因棱角撞击或摩擦致爆,这也是TNOP感度性能良好的另一个重要因素。

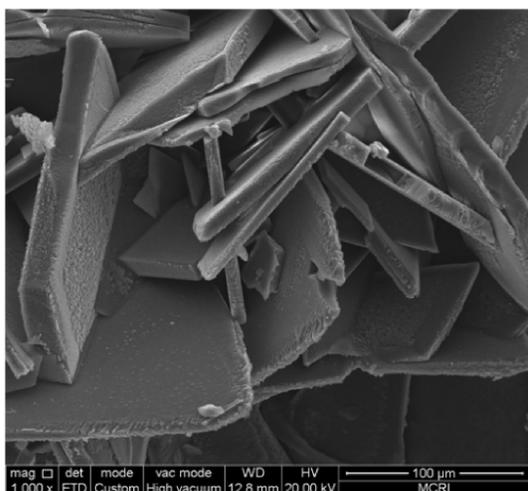


图3 TNOP样品的扫描电镜图

Fig.3 SEM photographs of TNOP

3.5 物化与爆轰性能

为研究化合物TNOP的物化及爆轰性能,利用Gaussian 09程序^[13],以密度泛函理论基组B3LYP/6-311G**^[14]对标题化合物的结构进行优化,因无虚频出现,则表明所得结构为该势能面上极小点。利用Monte-Carlo法计算其体积,从而得到其理论密度。并通过相关公式^[15]计算获得分子的固相生成焓。运用EXPLO5^[16]软件计算得到该化合物爆速、爆压,并与已报道的TNTON与ANTON能量进行比较,结果见表3。表3结果表明TNOP的密度、爆速、爆压等爆轰性能均优于偕硝基叠氮基化合物ADTON,能量水平略低于偕二硝基化合物TNTON。而基于同一母体骨架的不同含能化合物性能差异,主要是因为含能取代基团差异造成的。偕二硝基基团中易形成大 π 键,使得其堆积紧密,且多个硝基的引入,有利于提升化合物氧平衡。而氧平衡的改善对提高含能材料能量水平也有一定积极作用。偕硝基叠氮基团呈链状分布,其分子堆积不紧密,因此,其密度较低。而偕硝基甲基硝酸酯基团则兼具两种偕致爆基特点,因此其能量水平也介于两者之间。而感度方面,TNOP也明显优于ADTON与TNTON,是一种感度性能优异的新型化合

表3 TNOP及部分噁嗪含能化合物物化及爆轰性能

Table 3 Physicochemical and detonation performance of TNOP and other oxazine compounds

compound	ρ /g·cm ⁻³	T_m /°C	T_d /°C	ΔH_f /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	p /GPa	IS /J	FS /N
TNOP	1.72	110.8	203.5	-346.6	8112	29.23	>50	>360
TNTON ^[11]	1.78	89	231	-249	8322	31	38	360
ADTON ^[11]	1.56	-46	158	87	7495	22	26	320

物。此外,TNOP由于硝酸酯基的存在,其熔点降低,使得TNOP可以作为熔铸炸药液相载体与含能增塑剂的理想选择。

4 结论

(1)以硝基甲烷为起始原料,经曼尼希缩合以76.9%收率得到噁嗪烷骨架结构。自主设计、合成了硝胺基、硝酸酯基等协同调控的新型熔铸炸药TNOP,并完成其结构表征。

(2)首次培养并获得化合物TNOP单晶,其晶体属于正交晶系,空间群 $Pbca$,晶体密度 $1.722 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,一个晶胞中含有8个TNOP分子。且分子间存在多种类型H键。

(3)全面开展TNOP热性能、爆轰性能及感度性能研究。TNOP热分解峰温 $203.5 \text{ }^\circ\text{C}$;理论爆速和理论爆压分别为 $8112 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 29.23 GPa ,固相生成焓为 $-346.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;撞击感度大于 50 J ,特性落高 H_{50} 大于 50 cm 。结果表明TNOP是一种良好的熔铸炸药液相载体。

参考文献:

- [1] 阳世清,徐松林,雷永鹏.氮杂环含能化合物的研究进展[J].含能材料,2006,14(6):475-484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (6):475-484.
- [2] 于琼.氮氧杂环类高氮含能化合物的合成与性能研究[D].南京:南京理工大学,2017.
YU Qiong. Studies on the Synthesis and Properties of High Nitrogen Energetic Compounds based on Heterocyclic Rings Containing Nitrogen and Oxygen [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [3] 杨凯迪,翟连杰,张俊林,等.1,3-二硝基六氢噁嗪-5-硝酸酯的合成与性能[J].火炸药学报,2020,43(6):643-648.
YANG Kai-di, ZHAI Lian-jie, ZHANG Jun-lin, et al. Preparation and characterization of 1, 3-dinitrohexahydropyrimidin-5-yl nitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6):643-648.
- [4] 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 N-Tert-butyl-3,3-dinitroazetidinium nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2):139-142.
- [5] 张光全.1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的工业合成现状及其应用进展[J].含能材料,2002,10(4):174-177.
ZHANG Guang-quan. Technological Synthesis and Application Advance of 1, 3, 3-Trinitroazetidinium (TNAZ) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4):

- 174-177.
- [6] Olah G A, Squire D R. Chemistry of energetic materials[J]. *Virology*, 1991, 247(1): 1-6.
- [7] 周敬,杨丽侠,陈晓明,等. RDX基高能发射药的抗撞击损伤性能[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(6): 94-98.
ZHOU Jing, YANG Li-xiang, CHEN Xiao-ming, et al. Anti-impact fracture property of RDX-based high-energy gun propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(6): 94-98.
- [8] 靳承苏,肖磊,王庆华,等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对 PBX 性能的影响[J]. *含能材料*, 2017, 25(11): 43-49.
JIN Cheng-su, XIAO Lei, WANG Qing-hua, et al. Effects of nano/micrometer HMX particle gradation on PBX properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11): 43-49.
- [9] Katorov D V, Rudakov G F, Zhilin V F. Synthesis of heterocyclic geminal nitro azides [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(11): 2311-2317.
- [10] Katorov D V, Rudakov G F, Katorova I N, et al. ChemInform abstract: synthesis of 1,2,3-triazoles from heterocyclic α -nitro azides[J]. *Cheminform*, 2012, 45(3): 2114-2123.
- [11] Xue Q, Bi F, Zhai L, et al. Synthesis, characterization and performance of promising energetic materials based on 1,3-oxazinane[J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(7): 913-918.
- [12] 郑保辉,罗观,舒远杰,等. 熔铸炸药研究现状与发展趋势[J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1341-1346.
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and prospect of melt-cast explosive [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013(6): 1341-1346.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09 Revision A.1[CP]. Gaussian, Inc., Wallingford C, 2009.
- [14] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [15] Politzer P, Murray J S, Edward G M, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculation detonation properties of CHNO explosives [J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23-35.

A Novel Melt-casting Explosive 5-Methyl nitrate-1,5-dinitrooxazine: Synthesis, Crystal Structure and Properties

YANG Kai-di¹, ZHANG Jia-rong¹, XUE Qi¹, HUO Huan¹, BI Fu-qiang^{1,2}, WANG Bo-zhou^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using nitromethane, tert-butylamine and formaldehyde as raw materials, a novel melt-casting explosive 5-methyl nitrate-1,5-dinitrooxazine (TNOP) was synthesized *via* condensation and nitration reactions with the total yield of 46.2%. FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis and single-crystal testing approaches were conducted to obtain the structure of TNOP, disclosing an orthorhombic crystal structure with a space group of *Pbca* and the density of 1.722 g·cm⁻³. The melting point and thermal decomposition temperature were examined to 110.8 °C and 203.5 °C using DSC technique, respectively. Furthermore, the detonation velocity and the detonation pressure are predicted to be 8112 m·s⁻¹ and 29.23 GPa based on calculated enthalpy of solid phase formation (-346.6 kJ·mol⁻¹). In addition, an impact sensitivity of 50 J could be obtained for TNOP. By coordinating the energetic groups N—NO₂, C—NO₂ and —ONO₂ and facile synthesis process, TNOP was revealed with high energy, low melting point and low sensitivity, implying that it can be used as potential melt-casting explosive in weapons.

Key words: melt-casting explosive; 5-methyl nitrate-1,5-dinitrooxazine; synthesis; crystal structure; performances

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021049

(责编:姜梅)