

文章编号: 1006-9941(2018)02-0144-06

5,10-双(偕二硝基甲基)-呔咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪及其含能离子化合物的合成与性能

邓沐聪, 张庆华, 王康才, 张文全, 马卿

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以二氨基呔咱(DAF)为原料合成了含能化合物 5,10-双(偕二硝基甲基)-呔咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(BOBTP, 七步合成总收率 10%), 通过中和反应与一系列富氮阳离子搭配制备出了相应的含能离子化合物; 采用 X-射线单晶衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、元素分析等手段对其结构进行了表征; 利用热重法(TG)-差示扫描量热法(DSC)测定了它的热分解温度; 运用 Explore5 v6.02 软件计算了其爆轰性能。结果表明, BOBTP 的二钾盐(BOBTPK)的晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=1.9913(3) \text{ \AA}$, $b=0.93491(12) \text{ \AA}$, $c=1.6807(2) \text{ \AA}$, $\beta=90.160(3)^\circ$, $V=3129.0(7) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $D_c=2.103 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M=1.752 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1976$ 。对所得的基于 BOBTP 的含能离子化合物, 25 °C 时的实测密度范围为 $1.62\sim 1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 热分解反应的 onset 温度范围为 $186\sim 232 \text{ }^\circ\text{C}$; 计算爆速大于 $7500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压大于 20 GPa; 实测撞击及摩擦感度较低, 其中 BOBTP 的二羟胺盐的撞击感度为 18 J, 摩擦感度为 240 N。

关键词: 合成; 稠环骨架; 5,10-双(偕二硝基甲基)-呔咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(BOBTP); 含能离子化合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.006

1 引言

在含能材料领域, 更高的能量水平往往意味着较差的安全性, 追求兼具高能量与低感度的新型含能材料是含能材料研制领域努力追求的目标^[1]。为了开发出符合要求新型高性能含能材料, 近年来人们围绕含能材料合成发展了不同的高能骨架构建和致爆基定性引入的策略, 主要包括: (1) 合成高含氮量的含能离子化合物^[2]; (2) 通过氮氧化的策略, 提高化合物分子的氧平衡^[3]; (3) 构建平面层状堆积的氮杂稠环分子, 利用 $\pi-\pi$ 相互作用, 获得较好的能量密度和安

全性^[4]; (4) 利用桥联的策略(如 C—C 单键、C—N 单键、N—N 单键、偶氮、亚甲基等), 将多个含能杂环进行桥联以获得综合性能的改善^[5]; (5) 构筑高张力的笼状含能分子^[6]。

基于以上策略, 近年来含能材料合成领域取得了大量显著的成果^[7], 发展了以 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)、4-氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-116)以及 5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟铵盐(TKX-50)等为代表的一系列综合性能优异的单质炸药分子。本工作以构建平面型的稠环高氮骨架——呔咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪为基本结构单元, 通过引入偕二硝基甲基致爆基团, 在实现材料高生成焓的同时, 仍能获得较高能量密度材料的目的, 并进一步与高含氮量的铵离子、羟胺阳离子和胍阳离子等结合, 合成一系列具有低感特性的含能离子化合物。采用 X-射线单晶衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(^1H NMR、 ^{13}C NMR)谱、元素分析、密度测试等手段对它们进行了结构表征和理化性质检测, 并利用 Explore5 v6.02 软件对它们的爆轰性能进行了预测。

收稿日期: 2017-09-01; 修回日期: 2017-11-16

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金面上项目(2015B0302057, 2015B0302056, 2015B0302055); 国家自然科学基金青年基金(11402237); 中国工程物理研究院化工材料研究所一般授权项目(032700118003)

作者简介: 邓沐聪(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。
e-mail: mcdeng0728@caep.cn

通信联系人: 张文全(1986-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料研究。
e-mail: zhangwq-cn@caep.cn

马卿(1983-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: maq@caep.cn

2 实验部分

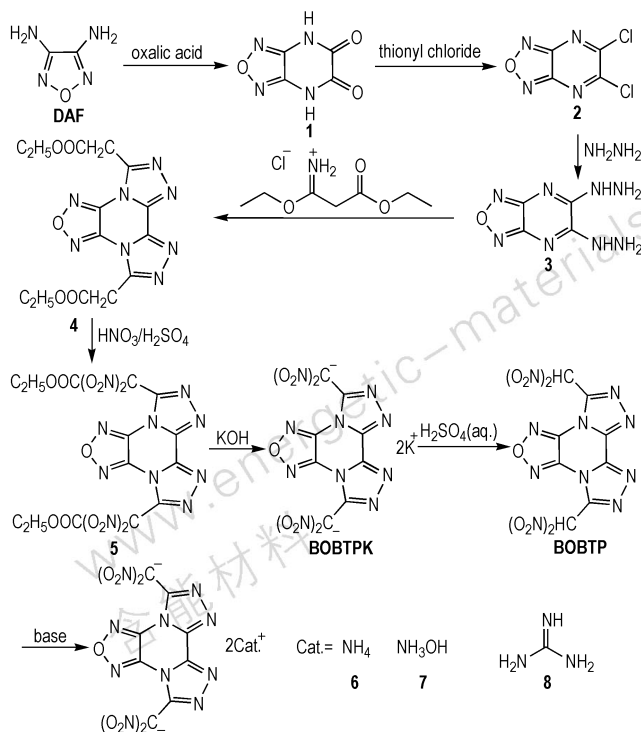
2.1 试剂与仪器

无水草酸、二氯亚砷、水合联氨(80%)、氢氧化钾、碳酸氢钠、冰乙酸、浓硫酸、浓硝酸、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、羟胺水溶液、盐酸胍、氨水等均为分析纯,购自成都科龙试剂公司。二氨基呋咱(DAF)、3-乙氧基-3-亚胺基丙酸乙酯盐酸盐为分析纯,购自麦克林试剂公司。

主要测试仪器包括:德国 Bruker D8 Venture X-射线单晶衍射仪;梅特勒-托利多 TG/DSC 热重及同步热分析仪;德国 Bruker AVANCE 600 MHz 核磁共振波谱仪;德国 elementar Vario MICRO cube 元素分析仪;PerkinElmer Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪;Micromeritics Accupyc II 1340 pycnometer (25 °C)全自动真密度仪等。

2.2 实验过程

以 DAF 为原料,通过六步反应合成了 5,10-双(偕二硝基甲基)-呋咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪二钾盐^[8](BOBTPK),并通过酸化得到 5,10-双(偕二硝基甲基)-呋咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(BOBTP),继而通过复分解反应合成其铵盐、羟胺盐和胍盐等。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of BOBTP and its salts

2.2.1 呋咱并[3,4-b]吡嗪-5,6-(4H,7H)-二酮(1)的合成

冰水浴条件下,将 6 g (60.0 mmol) 二氨基呋咱(DAF)溶于 30 mL 水中,搅拌下向其中加入 8 g (88.0 mmol) 无水草酸,然后回流反应 4 h,冷却至室温,再置于冰水浴中冷却 6 h,然后过滤,并用 20 mL 水洗涤,真空干燥后得到 7.3 g 白色固体,收率为 80%。元素分析 C₄H₂N₄O₃(%):实测值(计算值)C 31.03(31.18),H 1.29(1.31),N 36.40(36.36)。

2.2.2 5,6-二氯-呋咱并[3,4-b]吡嗪(2)的合成

取 4 g (16.0 mmol) 1 溶解于 30 mL 氯化亚砷,在 15~18 °C 条件下,边搅拌边向其中滴加 4 mL 干燥的 DMF,加料完毕后,升温至 20 °C 反应 0.5 h。之后再升温至 75 °C 反应 1 h,而后冷却至室温。将反应液慢慢倒入 200 mL 的冰水混合物中,并搅拌 0.5 h。过滤,用大量水洗涤,干燥后将固体溶于 10 mL 丙酮中,再向其中加入 40 mL 水,搅拌 0.5 h 后过滤,水洗,真空干燥后得到 2.1 g 白色固体,收率为 43%。元素分析 C₄Cl₂N₄O(%):实测值(计算值)C 25.20(25.16),N 29.31(29.34)。

2.2.3 5,6-二胍基-呋咱并[3,4-b]吡嗪(3)的合成

取 2.77 g (14.5 mmol) 2 加入到 200 mL 甲醇中,搅拌下向其中滴加溶有 4 mL 水合联氨的 80 mL 甲醇溶液,加料完毕后升温至 60 °C 反应 3 h,而后冷却至室温,过滤。分别用 20 mL 水、20 mL 甲醇和 10 mL 乙醚洗涤所得固体,真空干燥后得到 4.7 g 红色固体,收率为 93%。元素分析 C₄H₆N₈O · H₂O(%):实测值(计算值)C 26.31(26.38),H 3.29(3.32),N 61.58(61.52)。

2.2.4 2,2'-(呋咱并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]5,10-二基)二乙酸乙酯(4)的合成

取 1.82 g (10.0 mmol) 3 溶于 40 mL 冰乙酸中,搅拌下向其中加入 4.5 g (23.0 mmol) 3-乙氧基-3-亚胺基丙酸乙酯盐酸盐,而后升温至 55 °C 反应 0.5 h,再升温至回流反应 1 h,最后冷却至室温。过滤,将滤液浓缩至 12 mL,向其中加入 15 mL 水,再用碳酸氢钠调节溶液的 pH 至 7,接着在 0 °C 下反应 15 h,然后室温过滤,并以 8 mL 水洗涤固体,真空干燥后得到 2.1 g 深红色固体,收率为 56%。元素分析 C₁₄H₁₄N₈O₅(%):实测值(计算值)C 44.96(44.92),H 3.72(3.77),N 29.98(29.94)。

2.2.5 2,2'-(咪唑并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并[4,3-a:3',4'-c]5,10-二基)双偕二硝基乙酸乙酯(5)的合成

冰水浴下,边搅拌边将 1.0 g (2.6 mmol) **4** 加入到 12 mL 浓硫酸和 10 mL 100 % 硝酸的混酸中,加料完毕后置于 20 °C 下反应 4 h,之后将反应液倾倒在 100 g 冰上,搅拌 0.5 h,过滤,水洗,真空干燥后得到 1.0 g 黄色固体,收率为 67%。元素分析 $C_4H_8N_4O_4$ (%): 实测值(计算值) C 30.38(30.34), H 1.85(1.82), N 30.34(30.32)。

2.2.6 BOBTPK 的合成

20 °C 下将 1.0 g (1.8 mmol) **5** 加入到 20 mL 无水乙醇中,搅拌下向其中滴加 40 % 的氢氧化钾水溶液至溶液的 pH 值为 10,而后反应 0.5 h,再向其中加入冰乙酸,使得溶液的 pH 值达到 6.5,继而将混合体系放置于 5~10 °C 下反应 15 h 后,过滤,分别以无水乙醇 40 mL、乙醚 20 mL 洗涤固体,真空干燥得到 0.76 g 橙黄色固体,收率为 90%。DSC (232 °C, 50~350 °C, 10 °C·min⁻¹); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 3.44 (s, 2H, H₂O); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 121.52, 141.38, 141.51, 145.38; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3290, 1615, 1577, 1469, 1220, 1118, 996, 957, 832, 765; 元素分析 $C_8H_{12}O_9K_2 \cdot H_2O$ (%): 实测值(计算值) C 15.92(15.90), N 27.83(27.81)。

2.2.7 BOBTP 的合成

20 °C 下将 0.60 g (1.3 mmol) BOBTPK 加入到 15 mL 水中,搅拌下向其中加入 20% 的硫酸水溶液至溶液的 pH 值为 1,而后反应 0.5 h,再用乙酸乙酯 (15 mL×3) 萃取,蒸干溶剂,真空干燥得到 0.51 g 黄色固体,收率为 94%。DSC (211 °C, 50~350 °C, 10 °C·min⁻¹); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 5.3 (brs, 2H, CH(NO₂)₂); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 121.49, 141.31, 141.53, 145.42; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3128, 2833, 2312, 1623, 1565, 1473, 1215, 1123, 990, 844, 772; 元素分析 $C_8H_2N_{12}O_9$ (%): 实测值(计算值) C 23.44(23.43), H 0.49(0.49), N 40.95(40.98)。

2.2.8 BOBTP 的二铵盐四水合物(6)的合成

取 0.428 g (1.0 mmol) BOBTP 加入至 15 mL 水中,搅拌下慢慢滴加 1 mL 氨水,滴加完毕后反应 1 h,将溶剂除去,得到 0.481 g 褐色固体,收率为 93%。DSC (202 °C, 50~350 °C, 10 °C·min⁻¹); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 3.44 (s, 8H,

H₂O), 4.40 (s, 8H, NH₄⁺); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 121.48, 141.31, 141.51, 145.40; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3278, 3125, 3013, 2834, 2612, 1610, 1576, 1465, 1118, 993, 957, 823, 765; 元素分析 $C_8H_8N_{14}O_9 \cdot 4H_2O$ (%): 实测值(计算值) C 18.62(18.61), H 3.12(3.12), N 37.96(37.98)。

2.2.9 BOBTP 的二羟胺盐二水合物(7)的合成

取 0.428 g (1.0 mmol) BOBTP 加入至 15 mL 水中,搅拌下慢慢滴加 0.132 g 的 50% 浓度的羟胺水溶液,滴加完毕后反应 1 h,将溶剂除去,得到 0.477 g 橙褐色固体,收率为 96%。DSC (210 °C, 50~350 °C, 10 °C·min⁻¹); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 3.44 (s, 4H, H₂O), 10.39 (brs, 8H, NH₃OH⁺); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 121.51, 141.29, 141.49, 145.41; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3291, 3128, 3027, 2854, 1919, 1653, 1512, 1401, 1169, 1077, 991; 元素分析 $C_8H_8N_{14}O_{11} \cdot 2H_2O$ (%): 实测值(计算值) C 18.77(18.76), H 2.38(2.36), N 38.30(38.28)。

2.2.10 BOBTP 的二胍盐二水合物(8)的合成

取 0.428 g (1.0 mmol) BOBTP 加入至 15 mL 水中,搅拌下慢慢滴加 3 mL 溶有 0.191 g 盐酸胍的水溶液,滴加完毕后反应 1 h,再将溶剂除去,得到 0.599 g 橙色固体,收率为 97 %。DSC (186 °C, 50~350 °C, 10 °C·min⁻¹); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 3.44 (s, 4H, H₂O), 7.23 (brs, 12H, CN₃H₆⁺); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 121.53, 141.28, 141.52, 145.38; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3277, 3128, 3027, 2854, 2521, 1998, 1653, 1601, 1499, 1412, 1077, 980, 841; 元素分析 $C_{10}H_{12}N_{18}O_9 \cdot 2H_2O$ (%): 实测值(计算值) C 21.30(21.28), H 2.88(2.86), N 44.67(44.68)。

3 实验结果与理论预测

3.1 单晶结构

将 BOBTPK 溶于水中,室温静置,自然挥发溶剂,析出淡黄色晶体。采用单晶 X-射线衍射法对析出晶体进行晶体结构测试。具体晶体学数据如表 1 所示,结果表明该晶体属于单斜晶系, C 2/c 空间群,晶胞参数为 $a=19.913(3)$ Å, $b=9.3491(12)$ Å, $c=16.807(2)$ Å, $\beta=90.160(3)^\circ$, $Z=8$ 。

BOBTPK 的晶体结构图和堆积图分别如图 1 和

图 2 与图 3 所示。在晶体结构中存在氧原子与钾离子之间的配位作用,对结构有较好的稳定作用(图 2)。结合晶体结构图(图 1)和 BOBTPK 中部分二面角表(表 2),可知分子中由三唑环、呋咱环和吡嗪环构成的稠环结构几乎为平面构型,而偕二硝基甲基所在平面与该平面处于几乎垂直的位置。其晶体在堆积的时候,相邻的两个堆积层之间呈交叉状的波浪形堆积(图 3)。

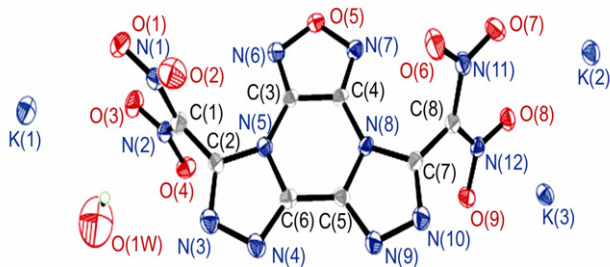


图 1 BOBTPK 的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of BOBTPK

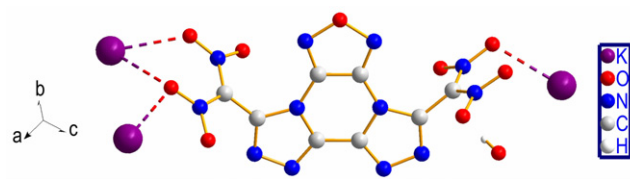


图 2 BOBTPK 晶体中钾原子的配位作用

Fig.2 The coordination of potassium atoms in the crystal of BOBTPK

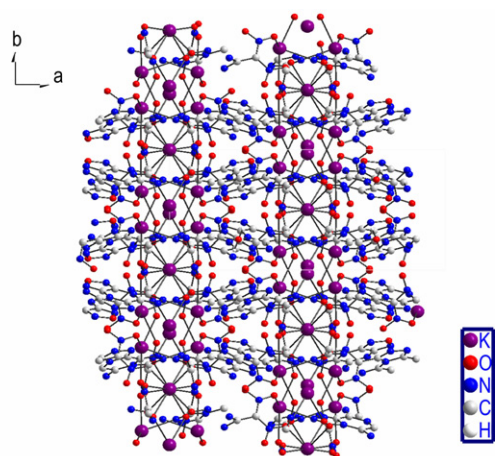


图 3 沿 c 轴方向 BOBTPK 晶体的堆积图

Fig.3 Packing diagram of BOBTPK crystal viewed along c axis

表 1 BOBTPK 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for BOBTPK

| | |
|---|-------------------------|
| formula | $C_8H_2K_2N_{12}O_{10}$ |
| formula mass | 504.41 |
| CCDC number | 1558328 |
| crystal system | monoclinic |
| space group | $C2/c$ |
| $a/\text{\AA}$ | 19.913(3) |
| $b/\text{\AA}$ | 9.3491(12) |
| $c/\text{\AA}$ | 16.807(2) |
| $\beta/(\text{^\circ})$ | 90.160(3) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 3129.0(7) |
| Z | 8 |
| $D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 2.103 |
| T/K | 170 |
| M/mm^{-1} | 1.752 |
| $F(000)$ | 1976 |
| data/restraints/parameters | 3562/7/290 |
| $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0470 |
| $wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.1274 |
| R_1 (all data) | 0.0731 |
| wR_2 (all data) | 0.1509 |
| largest diff. peak and hole / $e\cdot\text{\AA}^{-3}$ | 0.45/-0.77 |

表 2 BOBTPK 的部分二面角数据

Table 2 Selected dihedral angle of BOBTPK

| bond | angle/($^\circ$) |
|---------------------|--------------------|
| O(5)—N(6)—C(3)—N(5) | 179.63 |
| N(7)—C(4)—C(3)—N(5) | 178.93 |
| N(3)—N(4)—C(6)—C(5) | 179.73 |
| C(7)—N(8)—C(4)—N(7) | 0.06 |
| N(3)—N(2)—C(1)—N(1) | 91.14 |

3.2 物化和爆轰性能

利用 TG/DSC 分析对化合物 BOBTP、BOBTPK 和化合物 6~8 的热分解温度进行考察,方法为 $50\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,其中羟胺盐 7 具有较高的热分解温度($210\text{ }^\circ\text{C}$)。基于 Born-Haber 能量循环机理^[9],利用 Gaussian 03 软件^[10-13],计算了所合成化合物 BOBTP、BOBTPK 和化合物 6~8 的生成焓。基于化合物的生成焓和密度,利用 Explore5 v6.02 计算出它们的爆轰性能,化合物 7 的爆速达到 $8104\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压达到 26.73 GPa ,高于 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)。按照 BAM 测试规定:药量(30 ± 1) mg,落锤质量 2 kg,环境温度 $10\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度不大于 80%,分别测定得到以上化合物的撞击感和摩擦感度,其中羟胺盐 7 表现出较低的机械感度水平,撞击感度为 18 J,摩擦感度为 240 N,优于 TNT。以上测试和计算结果见表 3。

表 3 基于 BOBTP 的一系列含能离子化合物的物理化学性质和爆轰参数

Table 1 Physiochemical properties and detonation parameters of a series of energetic ion compounds based on BOBTP

| compound | formula | T_d^1 / °C | density / g · cm ⁻³ | ΔH_f^2 / kJ · g ⁻¹ | D^3 / m · s ⁻¹ | p^4 / GPa | IS ⁵ / J | FS ⁶ / N |
|---------------------|--|-------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------|---------------------|---------------------|
| BOBTP | C ₈ H ₂ N ₁₂ O ₉ | 211 | 1.67 ⁷⁾ | 1.37 | 8030 | 25.67 | 10 | 160 |
| BOBTPK | K ₂ C ₈ H ₂ N ₁₂ O ₁₀ | 232 ⁷⁾ | 1.75 ⁷⁾ | 0.134 | 7505 | 21.12 | 8 | 160 |
| 6 | C ₈ H ₁₆ N ₁₄ O ₁₃ | 202 | 1.62 ⁷⁾ | -0.707 | 7812 | 23.37 | 15 | 220 |
| 7 | C ₈ H ₁₂ N ₁₄ O ₁₃ | 210 | 1.65 ⁷⁾ | 0.378 | 8104 | 26.73 | 18 | 240 |
| 8 | C ₁₀ H ₁₆ N ₁₈ O ₁₁ | 186 | 1.65 ⁷⁾ | 0.081 | 7821 | 22.64 | 13 | 220 |
| TNT ^[14] | C ₇ H ₅ N ₃ O ₆ | 290 | 1.648 | -0.244 | 7459 | 23.5 | 15 | 353 |

Note: 1) thermal decomposition temperature (DSC, 10 °C · min⁻¹, onset); 2) enthalpy of formation (calculated value); 3) calculated detonation velocity via Explore5 v6.02 software; 4) calculated detonation pressure via Explore5 v6.02 software; 5) impact sensitivity; 6) friction sensitivity; 7) measured density at 25 °C.

4 结 论

以二氨基咪唑(DAF)为原料合成了含能化合物 5,10-双(偕二硝基甲基)-咪唑并[3,4-e]双([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(BOBTP, 七步合成总收率 10%),并通过中和反应与一系列富氮阳离子搭配制备出了相应的含能离子化合物。

(1) 采用 TG/DSC 研究了它们的热稳定性,热分解温度(onset)范围为 186~232 °C。其中化合物 BOBTP 的二羟胺盐的热分解温度为 210 °C,热稳定性较好。

(2) 采用 Explore5 v6.02 软件对化合物 BOBTP、BOBTPK 和 6~8 进行了爆轰性能的预测。理论爆速均大于 7500 m · s⁻¹,爆压大于 20 GPa。其中化合物 7 的爆速达到 8104 m · s⁻¹,爆压为 26.73 GPa,高于 TNT。

(3) 按照 BAM 规定测试,分别测定得到化合物 BOBTP、BOBTPK 和化合物 6~8 的撞击感和摩擦感度。其中化合物 7 的撞击感度为 18 J,摩擦感度为 240 N,比 TNT(撞击感度为 15 J,摩擦感度为 353 N)具有更低的撞击感度水平。

(4) 将基于 BOBTP 的离子化合物的感度与 BOBTP 进行对比,发现形成离子化合物后材料的撞击感度和摩擦感度都有明显的改善,可见形成含能离子化合物是降低含能分子感度的一种有效方法。

参考文献:

[1] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
[2] H. X. Gao, J. M. Shreeve. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.

[3] Klenov M S, Guskov A A, Anikin O V, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide (TTTO) [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(38): 11644-11677.
[4] Zhang J H, Zhang Q H, Thao T V, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials. *Journal of The American Chemical Society*. 2015, 137(4): 1697-1704.
[5] Klapötke T M, Schmid P C, Schnell S, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-trichloro twin [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. 3(6): 2658-2668.
[6] Kumar D, Lin C H, Mitchell L A, et al. Connecting energetic nitroproazole and aminotetrazole moieties with N, N'-ethylene bridges: A promising approach for fine tuning energetic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 9220-9228.
[7] Gottfried J L, Klapoetke T M, Witkowski T G. Estimated detonation velocities for TKX-50, MAD-X1, BDNAPM, BTNPM, TKX-55 and DAAF using the laser-induced air shock from energetic materials technique [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(4): 353-359.
[8] Korolev V L, Potemkin A A, Aleksandrova N S, et al. Oxygen-rich 1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]furan[3,4-b]pyrazines as energetic materials [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5(11): 1388-1397.
[9] Donald H, Jenkins B, Tudela D, et al. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364-2367.
[10] Dorofeeva O V, Ryzhova O N, Suntsova M A. Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory Calculations with an isodesmic reaction scheme [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(31): 6835-6845.
[11] Gordon M H, Pople J A. MP2 energy evaluation by direct methods [J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 153(6): 503-506.
[12] Martin J M. Ab initio total atomization energies of small molecules-towards the basis set limit [J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 259(5): 669-678.
[13] Zhang X L, Gong X D. Theoretical studies on the energetic salts of substituted 3,3'-amino-N, N'-azo-1,2,4-triazoles; the role of functional groups [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(10): 2869-2878.
[14] Golovina N I, Titkov A N, Raevskii A V, et al. Kinetics and mechanism of phase transitions in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(2): 229-238.

Synthesis and Properties of 5,10-Bis(dinitromethyl)-fuzan [3,4-e] bis([1,2,4] triazolo) [4,3-a:3',4'-c] pyrazine and Its Energetic Ion Compounds

DENG Mu-cong, ZHANG Qing-hua, WANG Kang-cai, ZHANG Wen-quan, MA Qing

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: An energetic compound 5,10-bis(dinitromethyl)-fuzan [3,4-e] bis([1,2,4] triazolo) [4,3-a:3',4'-c] pyrazine (BOBTP, total yield of seven-step synthesis as 10%) was synthesized using diaminofurazan (DAF) as raw material. Its corresponding energetic ion compounds were synthesized via neutralization reaction collocated with a series of nitrogen-rich cations. Its structure was characterized by single-crystal X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR and ^{13}C NMR) and elemental analyses. Its thermal decomposition temperature was measured by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Its detonation performance were calculated with Explore 5 v6.02 software. Results show that the crystal of dipotassium salt of BOBTP belongs to monoclinic system and $C2/c$ space group with cell parameters of $a=1.9913(3)$ nm, $b=0.93491(12)$ nm, $c=1.6807(2)$ nm, $\beta=90.160(3)^\circ$, $V=3129.0(7)$ nm 3 , $Z=8$, $D_c=2.103$ g \cdot cm $^{-3}$, $M=1.752$ mm $^{-1}$, $F(000)=1976$. For energetic ion compounds obtained based on BOBTP, the measured densities at 25 $^\circ\text{C}$ are in the range of 1.62–1.75 g \cdot cm $^{-3}$ and the onset temperatures of thermal decomposition reaction are in the range of 186–232 $^\circ\text{C}$. The calculated detonation velocities and pressures are higher than 7500 m \cdot s $^{-1}$ and 20 GPa, respectively. The measured impact and friction sensitivities are relatively low. In which, the impact sensitivity of dihydroxylamine salt of BOBTP is 18 J and the friction sensitivity is 240 N.

Key words: synthesis; fused ring skeleton; 5,10-bis(dinitromethyl)-fuzan [3,4-e] bis([1,2,4] triazolo) [4,3-a:3',4'-c] pyrazine (BOBTP); energetic ion compounds

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.006

读者·作者·编者

更正

本刊 2017 年第 11 期《微/纳米 HMX 颗粒级配对 PBX 性能的影响》(作者: 靳承芬, 肖磊, 王庆华, 等)

图 1c 与图 1d 更正为:

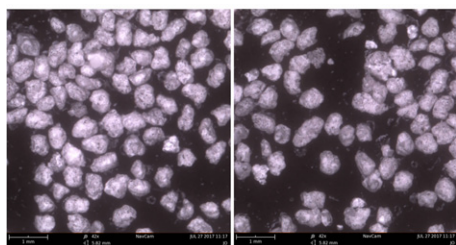
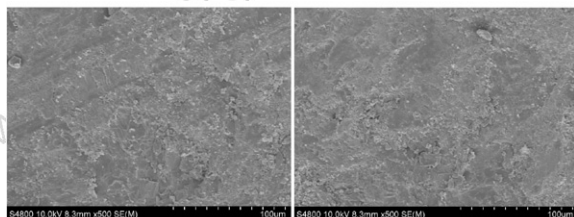
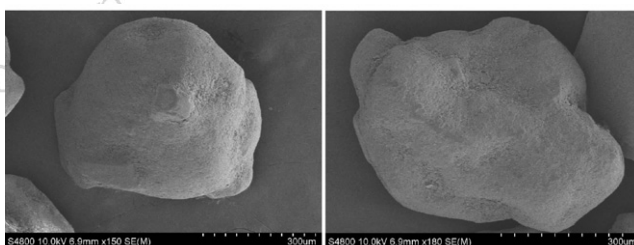


图 5c 与图 5d 更正为:



特此更正。

图 2c 与图 2d 更正为:



《含能材料》编辑部