

文章编号:1006-9941(2022)03-0236-06

[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮及其含能盐的合成及性能

肖悠悠,雷才金,杨红伟,程广斌

(南京理工大学化学与化工学院,江苏 南京 210094)

摘要:以3,4-二氨基呋咱和草酸为原料经酰胺缩合反应一步法直接合成了[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**),并进一步与碱反应合成了该化合物的离子盐**2~5**。通过红外、核磁共振氢谱和碳谱对化合物**1~5**进行了结构表征;并通过X-射线单晶衍射对化合物**1**和**5**的单晶结构进一步表征;利用差示扫描量热法(DSC)研究了化合物**1~5**的热行为,化合物**1~5**的热分解温度在210.5~313.5 °C之间;采用Gaussian 09程序和Explo 5(v. 6.01)评估了化合物**1~5**的爆轰性能,计算爆速在7327~8555 m·s⁻¹之间,爆压在20.5~30.6 GPa范围内;利用BAM感度测试仪进行感度测试,化合物**1**的撞击感度为27 J,摩擦感度为280 N,其胺盐、胍盐、羟胺盐的撞击感度均大于40 J,摩擦感度均为360 N,钠盐的撞击感度为7 J,摩擦感度为120 N。其中胍盐和羟胺盐有望作为新型的高能低感含能材料。

关键词: [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮;含能离子盐;合成;热稳定性;晶体结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021195

1 引言

在民用和军事的各个领域,含能材料发挥着越来越大的作用,在几十年的发展过程中,各种不同形式的含能材料如推进剂,火炸药,烟火药等层出不穷。而能同时具备高能量和低敏感性两个特点的含能化合物可以更成功地投入实际应用中,因此,追求这两者之间的平衡是目前含能材料领域急需攻克的难题^[1-4]。含能离子盐由阴离子和阳离子两部分组成,通过对两部分结构的修饰,可以达到更高的爆轰性能、更好的热稳定性和更低的感度,同时也能增加含能离子盐的种类,促进含能离子盐的发展^[2-5]。

氮杂环结构因其高密度、高生成焓、较好的热稳定性以及低敏感性在含能材料领域备受关注,其能量主

要来源于巨大的环张力和高能C—N键和N—N键的断裂^[6-9]。1,2,5-噁二唑(呋咱)的所有原子处于同一平面,平面性良好,具有较高的密度和生成焓,以其为母体进行扩展的含能化合物近年来得到了广泛的关注。其中呋咱并吡嗪类化合物是近年来发展的一类新型的呋咱化合物,有望应用于推进剂和高能低感炸药。2014年,刘宁等^[10]以3,4-二氨基呋咱为原料,经缩合、氯化、肟化、成环合成了4*H*,8*H*-双呋咱并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(DEP)。2014年,J. M. Shreeve课题组^[11]以乙二醛和盐酸羟胺为原料合成3,4-二氨基呋咱,3,4-二氨基呋咱经氧化偶联作用合成3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱,再经硝化后得到3,3'-二硝胺基-4,4'-氧化偶氮呋咱,利用该化合物和有机碱反应合成了一系列爆轰性能优于HMX,且比HMX钝感的含能盐。

鉴于含能材料中呋咱骨架的能量以及稳定性,本研究以3,4-二氨基呋咱为原料,经酰胺缩合反应合成含有呋咱骨架的化合物[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**),再与碱反应生成一系列含能离子盐**2~5**,并通过溶剂挥发法得到了[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮及其钠盐的单

收稿日期:2021-07-23;修回日期:2021-09-26

网络出版日期:2022-01-11

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21875110,22075143)

作者简介:肖悠悠(1997-),女,硕士,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:893332089@qq.com

通信联系人:程广斌(1967-),男,教授,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:gcheng@mail.njust.edu.cn

引用本文:肖悠悠,雷才金,杨红伟,等.[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮及其含能盐的合成及性能[J].含能材料,2022,30(3):236-241.

XIAO You-you, LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and Performance of [1,2,5] Oxadiazolo [3,4-b] Pyrazine-5,6-(1*H*,3*H*)-dione and its Energetic Salts [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022,30(3):236-241.

晶,并表征其结构及性能。

2 实验部分

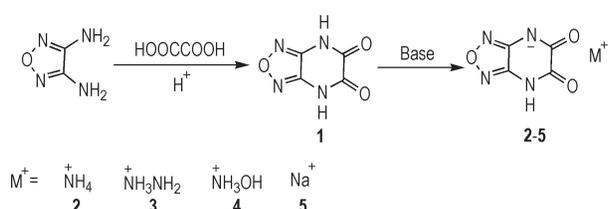
2.1 试剂与仪器

试剂:3,4-二氨基呋咱为分析纯,上海毕得医药有限公司;浓盐酸、85%水合肼、氨水、50%羟胺水溶液均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠、草酸均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司

仪器:Bruker APEXII CCD X 射线单晶衍射仪;瑞士 Mettler Toledo 公司差示扫描量热-热重联用仪(TG/DSC3+);瑞士 Bruker 公司 500MHz 核磁共振仪;FSKM 10 BAM 摩擦感度仪;BFH 12 BAM 撞击感度仪。

2.2 实验过程

以 3,4-二氨基呋咱和草酸为原料经酰胺缩合反应一步法直接合成了[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**),并进一步与碱反应合成了该化合物的离子盐**2~5**。合成路线见 scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of compounds 1-5

2.2.2 合成过程

2.2.2.1 [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**)的合成

向 50 mL 三口烧瓶中加入 15.0 mL 10% 的 HCl 水溶液,搅拌加入 10.00 g (100 mmol) 二氨基呋咱和 13.86 g (110 mmol) 二水合草酸,在 100 °C 回流三小时^[12]。反应结束后冷却,过滤,干燥得白色固体 12.60 g,产率 81.8%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 12.85; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 154.32, 144.65; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3514, 3082, 2902, 2750, 1688, 1651, 1592, 1520, 1392, 1362, 1334, 1015, 912, 881, 837, 826, 799, 749, 731, 678, 579, 568, 561。

2.2.2.2 脞盐(**2**)的合成

将 0.31 g (2 mmol) 化合物 **1** 加入 20.0 mL 甲醇中,加入 0.5 mL (4 mmol) 氨水,室温下搅拌反应 5 h,经过滤,甲醇洗,干燥得白色固体 0.27 g,产率 78.9%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.02; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 159.23, 149.35; IR (KBr,

ν/cm^{-1}): 3517, 3082, 2750, 1688, 1657, 1592, 1520, 1392, 1362, 1334, 1249, 1015, 837, 826, 799, 749, 731, 678, 602, 590, 568。

2.2.2.3 脞盐(**3**)的合成

合成路径与化合物 **2** 的合成路径类似,化合物 **1** 与水合肼的摩尔比为 1:2。得到白色固体 0.29 g,产率 77.9%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7.07, 3.16; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 159.31, 149.15; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3517, 3082, 2902, 2750, 1688, 1657, 1592, 1520, 1392, 1362, 1249, 1015, 913, 837, 799, 749, 678, 602, 579, 568。

2.2.2.4 羟胺盐(**4**)的合成

合成路径与化合物 **2** 的合成路径类似,化合物 **1** 与氢氧化钠的摩尔比为 1:2。得到白色固体 0.32 g,产率 85.5%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 4.16; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 156.67, 146.99; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3517, 3082, 2750, 1688, 1657, 1592, 1520, 1392, 1362, 1334, 1249, 1015, 837, 826, 799, 749, 678, 590, 568, 561。

2.2.2.5 钠盐(**5**)的合成

合成路径与化合物 **2** 的合成路径类似,化合物 **1** 与水合肼的摩尔比为 1:2。得到白色固体 0.25 g,产率 71.0%。¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 162.42, 151.58; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3517, 3082, 2750, 1688, 1657, 1592, 1520, 1392, 1362, 1334, 1249, 1015, 837, 826, 799, 749, 731, 678, 602, 590; 579, 561。

3 结果与讨论

3.1 晶体培养与结构分析

将[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**)及其离子盐**2~4**分别溶于甲醇溶液中,室温下缓慢挥发,两天后得到化合物**1**与化合物**5**的白色单晶。

选取合适尺寸的[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(**1**)及其钠盐(**5**)的单晶置于 X-射线单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)作为 X 射线源,以 ω 扫描方式在一定的 θ 范围收集单晶衍射数据。各化合物的结构通过 SHELX-97 程序用直接法解得,对所有非氢原子进行各向异性修正,同时运用全矩阵最小二乘法进行修正,具体参数见表 1。化合物 **1** 和化合物 **5** 的晶体结构与晶胞堆积如图 1 和图 2 所示,部分键长键角数据列与表 2 和表 3。

表1 化合物1和5的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for compounds 1 and 5

	compound 1	compound 5
CCDC	2097011	2097010
empirical formula	C ₄ H ₂ N ₄ O ₃	C ₄ HN ₄ NaO ₃
formula weight	498.32	194.09
temperature/K	170	170
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	19.258(6)	4.0443(8)
<i>b</i> /Å	5.4797(17)	9.316(2)
<i>c</i> /Å	19.454(6)	17.509(4)
α /(°)	90	90
β /(°)	112.019(9)	91.701(7)
γ /(°)	90	90
volume/Å ³	1903.3(10)	659.4(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ / g·cm ⁻³	1.739	1.955
μ / mm ⁻¹	0.155	0.226
<i>F</i> (000)	1016.0	392.0
crystal size/mm ³	0.11 × 0.06 × 0.03	0.16 × 0.11 × 0.08
2 θ range for data collection	4.228 to 50.322	4.654 to 52.866
index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
reflections collected	15878	7088
independent reflections	3378 [<i>R</i> _{int} =0.1217, <i>R</i> _o =0.1022]	1344 [<i>R</i> _{int} =0.0585, <i>R</i> _o =0.0402]
data/restraints/parameters	3378/4/332	1344/0/130
GOF on <i>F</i> ²	1.033	1.047
final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0594, <i>wR</i> ₂ = 0.1173	<i>R</i> ₁ = 0.0366, <i>wR</i> ₂ = 0.0877
final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1388, <i>wR</i> ₂ = 0.1519	<i>R</i> ₁ = 0.0485, <i>wR</i> ₂ = 0.0960

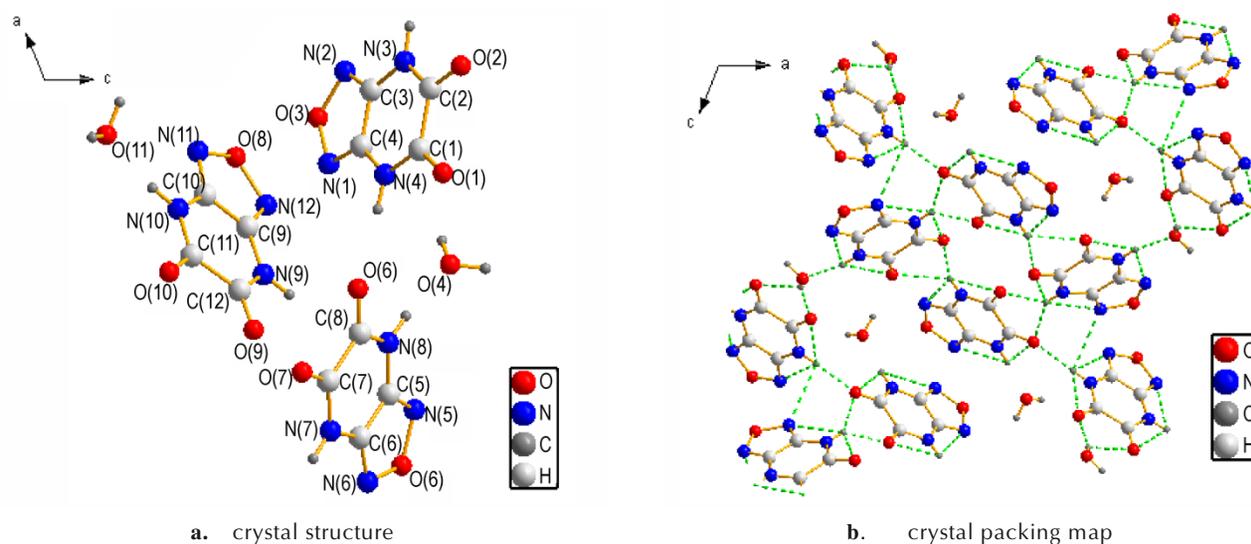


图1 化合物1的晶体结构和晶胞堆积(虚线表示分子间氢键作用力)

Fig.1 Crystal structure and packing map of compound 1 (Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interaction)

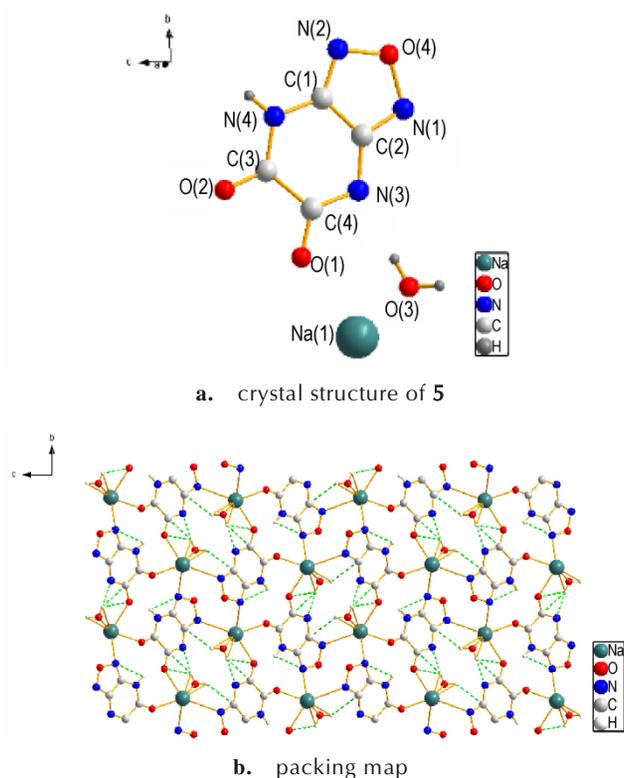


图2 化合物5的晶胞堆积(虚线表示分子间氢键作用力)

Fig.2 Crystal structure and packing map of compound 5(Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interaction)

表2 化合物1的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles of compound 1

bond	length / Å	bond	angle / (°)
O(7)—C(7)	1.218(5)	N(11)—O(8)—N(12)	111.1(3)
O(9)—C(12)	1.220(5)	N(7)—C(7)—C(8)	118.6(4)
O(10)—C(11)	1.213(5)	O(10)—C(11)—C(12)	124.0(4)
N(2)—C(3)	1.307(6)	N(10)—C(11)—C(12)	118.4(4)
N(1)—C(4)	1.297(6)	N(4)—C(4)—C(3)	121.3(4)
N(3)—C(3)	1.378(5)	N(1)—C(4)—N(4)	128.6(4)
N(4)—C(1)	1.353(5)	N(1)—C(4)—C(3)	110.1(4)
C(1)—C(2)	1.538(6)	O(5)—N(5)—C(5)	103.2(3)
C(3)—C(4)	1.414(6)	N(8)—C(5)—C(6)	121.7(4)

由图1和表2可见化合物1中N(2)—C(3)、N(1)—C(4)、N(3)—C(3)、N(4)—C(1)的键长分别为1.307(6)、1.297(6)、1.378(5)、1.353(5) Å,介于正常C=N双键(键长为1.27 Å)和C—N单键(键长为1.47 Å)之间;C(1)—C(2)、C(3)—C(4)的键长分别为1.538(6)、1.414(6),也介于正常的C—C单键(键长为1.54 Å)和C=C双键(键长为1.34 Å)之间,这说明呋咱环和吡嗪环之间形成共轭离域结构。化合物1中

的扭转角N(2)—O(3)—N(1)—C(4)、O(3)—N(1)—C(4)—C(3)均为0°,C(3)—N(3)—C(2)—O(2)和C(1)—N(4)—C(4)—C(3)分别为178.9°和-1.3°,说明化合物1分子中呋咱环和吡嗪环几乎处于同一平面。由晶胞堆积图1b和表3可知,化合物1中存在大量的氢键结构,能有效提高分子的结构稳定性并降低其感度。

由图2a和表4可知,化合物5中的C—N键均介于正常C=N双键(键长为1.27 Å)和C—N单键(键长为1.47 Å)之间;C—C键也介于正常的C—C单键(键长为1.54 Å)和C=C双键(键长为1.34 Å)之间,与化合物1一样具有共轭离域结构,提高了分子的稳定性。5中C(1)—N(4)—C(3)—O(2)、N(4)—C(1)—C(2)—N(1)

表3 化合物1的氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bond distances (nm) and bond angles for compound 1

D—H...A	D(D—H) / nm	D(D...H) / nm	D(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
N(3)—H(3)...N(11)	0.8800	2.1000	2.974(5)	169.00
N(4)—H(4)...O(6)	0.8800	2.0400	2.919(5)	176.00
O(4)—H(4A)...O(1)	0.89(5)	1.90(6)	2.735(5)	157(5)
O(4)—H(4B)...O(10)	0.88(5)	1.93(5)	2.789(4)	165(7)
N(7)—H(7)...O(9)	0.8800	2.0800	2.889(4)	153.00
N(7)—H(7)...O(10)	0.8800	2.4200	3.069(5)	131.00
N(8)—H(8)...O(4)	0.8800	1.7700	2.646(5)	170.00
N(9)—H(9)...O(6)	0.8800	2.3700	3.100(5)	140.00
N(9)—H(9)...O(7)	0.8800	2.0100	2.738(5)	139.00
N(10)—H(10)...O(11)	0.8800	1.8800	2.753(5)	170.00
O(11)—H(11A)...O(2)	0.8800	1.97(3)	2.835(4)	170(5)
O(1)—H(11B)...O(1)	0.87(3)	2.04(4)	2.863(5)	156(5)
O(11)—H(11B)...O(2)	0.88(4)	2.60(5)	3.259(5)	133(5)

表4 化合物5的部分键长和键角

Table 4 Selected bond lengths and angles of compound 5

bond	length / Å	bond	angle / (°)
Na(1)—Na(1 ¹)	4.0443(8)	Na(1 ¹)—Na(1)—Na(1 ²)	180.0
Na(1)—Na(1 ²)	4.0443(8)	O(1 ³)—Na(1)—N(1 ⁵)	141.82(5)
Na(1)—N(1 ⁵)	2.8513(19)	O(2)—Na(1)—O(3)	103.86(6)
N(1)—C(2)	1.305(2)	N(1)—O(4)—N(2)	111.00(12)
N(2)—C(1)	1.293(2)	C(3)—O(2)—Na(1)	138.09(12)
N(3)—C(4)	1.336(2)	C(3)—N(4)—C(1)	118.73(15)
N(4)—C(1)	1.375(2)	C(1)—N(2)—O(4)	104.09(14)
C(1)—C(2 ⁴)	1.425(2)	C(2)—N(1)—Na(1 ⁶)	121.16(13)
O(4)—N(2)	1.406(2)	O(2)—C(3)—C(4)	118.94(16)
O(4)—N(1)	1.396(2)	N(3)—C(2)—C(1)	125.47(16)

的扭转角分别为 179.90° 和 -179.66° , 说明其阴离子几乎为平面结构, 具有较高的稳定性。由图 2b 晶胞堆积图和表 5 可知, 化合物 5 中存在着大量的氢键作用, 这使得 5 的晶体呈层状排布, 丰富的氢键网络结构以及层与层的堆积方式有助于提高晶体的热稳定性并降低化合物的感度。

表 5 化合物 5 的氢键的键长和键角

Table 5 Hydrogen bond distances (nm) and bond angles for compound 5

D—H...A	D(D—H) /nm	D(D...H) /nm	D(D...A) /nm	$\angle(\text{DHA})$ / $^\circ$
O(3)—H(3A)...N(3)	0.81(3)	2.25(3)	3.031(2)	161(3)
O(3)—H(3B)...N(3)	0.80(3)	2.09(3)	2.884(2)	170(2)
N(4)—H(4)...O(1)	0.86(3)	2.02(2)	2.799(2)	152(3)
N(4)—H(4)...O(2)	0.86(3)	2.41(3)	3.067(2)	134(2)

3.2 热力学分析

采用差示扫描量热法(DSC)对合成的[1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮及一系列离子盐的热行为进行了研究, 采用的实验条件为: N_2 氛围中, 测试温度范围 $30\sim 400^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。如图 3 所示, [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮的起始分解温度为 289°C , 而含能盐 2~5 分别在 $302, 218, 293, 317^\circ\text{C}$ 开始分解。分解温度均高于 200°C , 热稳定性优良。其中化合物 5 的热分解温度最高, 为 317°C 。除化合物 3 之外, 其他离子盐的分解温度均高于化合物 1, 说明生成含能离子盐后热稳定性得到了一定程度的提升。

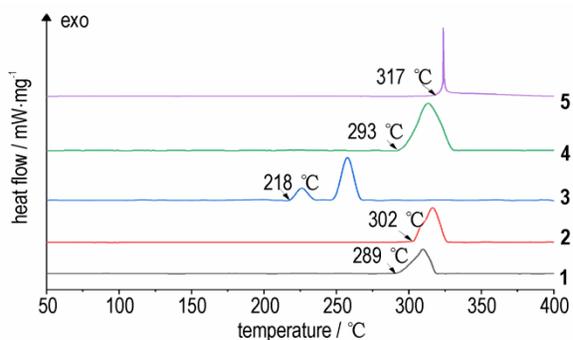


图 3 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时化合物 1~5 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of compounds 1-5 ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

3.3 能量与感度性质

运用 Gaussian09 程序^[13], 对化合物 1-5 的标准摩尔生成焓进行计算, 进一步采用 EXPLO5 (v. 6.01) 程序^[14] 对其爆轰性能进行了预测, 结果见表 6。在 25°C 的室温条件下, 利用 BAM 撞击感度仪和 BAM 摩擦感

度测试仪, 对 1~5 的撞击感度及摩擦感度进行测试, 结果见表 6。同时将 TNT 和 RDX 的相关性能列于表 6 中以供比较^[15]。

表 6 TNT、RDX 和目标化合物的物化参数及爆轰性能

Table 6 Physicochemical properties and detonation properties of TNT, RDX and compounds 1-5

compd.	$T_{\text{dec}}^{1)}$ / $^\circ\text{C}$	$\rho^{2)}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^{3)}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D^4)$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$P^5)$ / GPa	$IS^6)$ / J	$FS^7)$ / N
1	289	1.74	-28.9	7327	20.5	27	280
2	302	1.72	143.8	8015	24.7	>40	360
3	218	1.77	270.2	8555	28.5	>40	360
4	293	1.78	198.2	8475	30.0	>40	360
5	317	1.95	92.0	8465	30.6	7	120
TNT	295	1.65	-55.5	6881	19.5	15	353
RDX	204	1.81	70.3	8795	34.9	7.4	120

Note: 1) Decomposition temperature from DSC (heating rate of $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 2) Densities of Compound 1 and 5 are single crystal densities (170 K), densities of Compound 2-4 are measured powder densities 3) Enthalpy of formation. 4) Detonation pressure. 5) Detonation velocity. 6) Impact Sensitivity. 7) Friction sensitivity.

由表 6 中可以看出, 所有目标化合物的密度以及计算爆速和爆压均高于 TNT, 其中化合物 3 的爆速最高, 为 $8555\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与 RDX 相当; 化合物 5 的爆压最高, 为 30.0 GPa 。与中性化合物 1 相比, 其对应的离子盐 2~4 的爆轰性能均得到了一定幅度的提升。除化合物 5 的机械感度性质与 RDX 相当, 化合物 2~4 的撞击感度均高于 40 J , 摩擦感度均为 360 N , 机械感度低于 TNT。

4 结论

(1) 以 3,4-二氨基咪唑和草酸为原料经缩合反应合成了 [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(1), 并通过成盐反应合成了 4 种含能离子盐。通过溶剂挥发法得到了 [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1*H*,3*H*)-二酮(1) 及其钠盐(5) 的单晶, 化合物 1 为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶体密度为 $1.739\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 化合物 5 为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶体密度为 $1.955\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(2) 化合物 1 的初始分解温度为 289°C , 离子盐 2~5 的分解温度在 $218\sim 317^\circ\text{C}$ 之间。成盐后的 2,4,5 的热分解温度均高于中性化合物 1, 热稳定性得到了提升。

(3) 化合物 1 的计算爆速为 $7327\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 20.5 GPa , 其胺盐、胍盐、羟胺盐、钠盐的计算爆速在 $8015\sim 8555\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 计算爆压在 $24.7\sim 30.6\text{ GPa}$ 之间, 均优于 TNT。其中羟胺盐 4 的爆速为 $8555\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,

与RDX相当,钠盐5的爆压为30.6 GPa,是爆轰性能优良且具有应用潜力的新型含能材料。

参考文献:

- [1] YANG Feng, ZHANG Pan, ZHOU Xinli, et al. Combination of polynitropyrazole and 5-amino-1,2,4-oxadiazole derivatives: an approach to high performance energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3737-3746.
- [2] 薛钰冰, 程广斌, 杨红伟. 5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)的晶体结构及爆轰性能[J]. 含能材料, 2020, 28(7): 638-643.
XUE Yu-bing, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei. Crystal structure and detonation performance of 5,5'-diamino-4,4'-dinitroamino-3,3'-bi-1,2,4-triazole triaminoguanidinium salt (TAGAT)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 638-643.
- [3] Zhang Q H, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chemical Review*, 2014, 114 (20): 10527-10574.
- [4] Xu C, Bi F Q, Zhang M, et al. Synthesis, structural characterization and properties of bis(1,5-diamino-1H-tetraazolium) 3,3'-bis(nitramino)-4,4'-azofurazan[J]. *Chinese Journal of Structure Chemistry*, 2015, 34(9): 1341-1346.
- [5] 周奕霁, 汪涛, 王秋晓, 等. 含硝胺基类含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 967-982.
ZHOU Yi-fei, WANG Tao, WANG Qiu-xiao, et al. Research progress in synthesis of energetic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 967-982.
- [6] Wang R H, Guo Y, Zeng Z, et al. Furazan-functionalized tetrazolate-based salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15 (11): 2625-2634.
- [7] LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin. New pyrazole energetic materials and their energetic salts: Combining the dinitromethyl group with nitropyrazole [J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(5): 1660-1667.
- [8] Yu Q, Yin P, Zhang J, et al. Pushing the limits of oxygen balance in 1,3,4-oxadiazoles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (26): 8816-8819.
- [9] Zhang J, Zhang Q, Vo T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (4): 1697-1704.
- [10] 刘宁, 王伯周, 李辉, 等. 4H,8H-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪的合成及热性能[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 12-16.
- [11] Zhang J, Shreeve J. M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: An assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437-4445.
- [12] Gasco A, Ruà G, Menziani E, et al. Studies in the chemistry of 1,2,5-oxadiazole. I. synthesis of some eurazanopyrazines from 3,4-diamino-1,2,5-oxadiazole [J]. *J. Heterocyclic Chem*, 1969(6): 769-770.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian09, Revision D.01, Gaussian[CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [14] Sućeska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280-285.
- [15] Xu Z, Cheng G B, Yang H W, et al. A facile and versatile synthesis of energetic Furazan functionalized 5 nitroimino 1,2,4 triazoles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5877-5881.

Synthesis and Performance of [1,2,5] Oxadiazolo [3,4-b] Pyrazine-5,6-(1H,3H)-dione and its Energetic Salts

XIAO You-you, LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin

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

Abstract: [1,2,5] oxadiazolo [3,4-b] pyrazine-5,6-(1H,3H)-dione (**1**) was synthesized directly from 3,4-diaminofurazan and oxalic acid by one-step amide condensation reaction, and the corresponding ionic salts **2-5** were further synthesized by reaction with base. The structures of compounds **1-5** were characterized by infrared spectrum (IR), ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR). The structures of compounds **1** and **5** were further characterized by X-ray single crystal diffraction. The thermal behaviors of compounds **1-5** were investigated based on differential scanning calorimetry (DSC) measurement. The thermal decomposition temperatures of compounds **1-5** ranged from 210.5 °C to 313.5 °C. The physicochemical properties and detonation performances of compounds **1-5** were estimated by Gaussian 09 program and Explo 5 (v. 6.01). The calculated detonation velocities of compounds **1-5** ranged from 7327 m·s⁻¹ to 8555 m·s⁻¹, and the detonation pressures ranged from 20.5 GPa to 30.6 GPa. The impact and friction sensitivities were determined by using BAM technology. The impact sensitivity of compound **1** is 27 J and the friction sensitivity is 280 N. The impact sensitivities of compounds **2-4** are all greater than 40 J and the friction sensitivities of **2-4** are 360 N. The impact sensitivity of sodium salt is 7 J and the friction sensitivity is 120 N. Among them, energetic salts **3** and **4** are expected to be new energetic materials with high energy and low sensitivity.

Key words: [1,2,5] Oxadiazolo [3,4-b] pyrazine-5,6-(1H,3H)-dione; energetic salts; synthesis; thermal properties; crystal structure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021195

(责编: 高毅)