

文章编号:1006-9941(2020)07-0625-07

5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO)的合成、结构及性能

刘宁^{1,2},段秉蕙¹,卢先明^{1,2},张倩¹,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: 新型高能不敏感含能材料的合成对于武器装备能量水平和安全性的提升有重要意义。以5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪为原料,经氧化反应首次合成了5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO),用核磁共振(氢谱、碳谱、氮谱)、红外光谱和元素分析对其进行了表征。以乙酸乙酯为溶剂使用缓慢蒸发法获得了DAFPO·2H₂O的单晶,利用X-射线单晶衍射和Hirshfeld表面分析完成了结构解析和分子间相互作用研究。结果表明,DAFPO·2H₂O属正交晶系,*Pna*2₁空间群,296 K下晶体密度1.806 g·cm⁻³,分子间存在较强的O···H和N···H氢键作用。使用差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG/DTG)进行热分析,结果显示其热分解峰温为131.8 °C。基于原子化反应利用Gaussian 09计算DAFPO的固相生成热为753.5 kJ·mol⁻¹,由气体膨胀置换法测得其密度1.86 g·cm⁻³,使用EXPLO5预测其理论爆速和理论爆压分别为8836 m·s⁻¹和36.0 GPa,采用BAM标准方法测得其撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N。性能研究结果表明,DAFPO是一种兼具较高能量水平和优良安全性能的新型不敏感含能材料。

关键词: 不敏感含能材料;呋咱并吡嗪衍生物;晶体结构;热性能;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019245

1 引言

随着现代军事科学技术的发展,高价值武器装备或作战平台对于武器弹药安全性和抗打击能力的要求不断提高。因此,开发兼具高能量水平与不敏感特性的新型化合物成为含能材料领域的重要发展方向^[1-3]。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种典型的不敏感含能材料^[4],其对外部刺激的响应水平极低,但较低的能量水平阻碍了TATB在高能炸药中的应用。近二十年来,各国又陆续开发了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)等多种不敏感含能材料,但安全性能较TATB还有一定差距^[5-7]。

氮杂芳环化合物的N-氧化物是设计高能低感化合物的优良的结构单元^[8]。一方面O原子的引入可有效改善氧平衡,爆轰后将增加氮氧化物含量,加剧二次反应并释放更多的能量;另一方面O原子电负性更强,更容易形成氢键或其它弱配位作用,从而降低含能化合物对外界刺激的响应敏感性。1995年,美国劳伦斯·利弗莫尔实验室在室温条件下使用三氟乙酸对2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪进行氧化,首次合成出钝感耐热含能材料2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)^[9]。LLM-105的密度(ρ)和爆速(D)分别为1.913 g·cm⁻³和8560 m·s⁻¹,撞击感度117 cm^[10]。近期,张庆华课题组^[11]以2,4,6-三氨基嘧啶为原料,经硝化、氧化两步反应合成了新型钝感化合物2,4,6-三氨基-5-硝基嘧啶-1,3-二氧化物(ICM-102),该材料实测密度1.95 g·cm⁻³,爆速可达9169 m·s⁻¹,而撞击感度则大于60 J,摩擦感度大于360 N,表现出优异的综合性能。

呋咱并吡嗪骨架是一种具有较高能量密度的氮杂稠环结构,国内外各课题组以此为结构单元设计出多

收稿日期: 2019-09-19; 修回日期: 2019-10-30

网络出版日期: 2019-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助(21703168)

作者简介: 刘宁(1984-),男,副研究员,主要从事含能材料设计、合成和改性研究。e-mail: flackliu@sina.com

引用本文: 刘宁,段秉蕙,卢先明,等. 5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO)的合成、结构及性能[J]. 含能材料,2020,28(7):625-631.

LIU Ning, DUAN Bing-hui, LU Xian-ming, et al. Synthesis, Structure and Properties of 5,6-Diaminofurazano[3,4-b]pyrazine-4,7-dioxide[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):625-631.

种性能优良的含能化合物^[12-15]。本研究以5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪为原料,经氧化反应首次合成出一种新型化合物5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO),用X-射线单晶衍射分析测定了其二水合物的晶体结构,并基于Hirshfeld表面分析了其晶体中的主要相互作用。进一步研究了DAFPO的热分解特性、密度、机械感度和理论爆轰性能,为进一步应用研究工作提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪(DAFP)由实验室自制^[16];过氧化氢(50% aq.),三氟乙酸(TFA)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

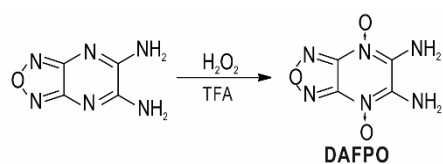
仪器:ZF-II型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂;NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV 500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;VARIO-EL-3型元素分析仪,德国EXEMETAR公司;SMART APEX II CCD面探X射线单晶衍射仪,瑞士BRUKER公司;Q-200型差示扫描量热仪,美国TA公司;TA 2950热重仪,美国Nicolet公司;AccuPyc II 1340型全自动真密度仪,美国Micromeritics公司;BFH-10型撞击感度仪,FSKM-10型摩擦感度仪,捷克OZM公司。

2.2 5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO)的合成

将5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪(1.52 g, 10 mmol)加入至三氟乙酸(7.0 mL)中,搅拌至溶解。于0℃下向其中缓慢加入过氧化氢的50%水溶液(3.0 mL),完毕后升至室温并搅拌反应24 h,析出大量固体。过滤,粗品在真空干燥箱中60℃下干燥3 h,得淡黄色固体粉末1.15 g,收率62.5%。

¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 7.96(b, 2H, NH₂), 7.67(b, 2H, NH₂); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 151.75, 144.23; ¹⁴N NMR(DMSO-*d*₆, 36 MHz)δ: -208.75, -32.96, -14.21; IR(KBr, ν/cm⁻¹): 3539, 3384, 1729, 1597, 1321, 1144, 1032, 986, 845, 828; Anal. Calcd for C₄H₄N₆O₃: C 26.09; H 2.19; N 45.65; Found C 26.45, H 2.29, N 45.27。

DAFPO的合成路线见Scheme 1。



Scheme 1

2.3 DAFPO·2H₂O的单晶培养

称取0.1 g未干燥的DAFPO样品,加入适量乙酸乙酯,充分溶解后滤去不溶物得到淡黄色溶液。将其置于干净的试管中,25℃下自然挥发3天后,得到淡黄色块状晶体,进行结构测试及分析。

3 结果与讨论

3.1 DAFPO的合成条件研究

吡嗪环在过氧化氢/三氟乙酸条件下易于发生氧化反应。在该反应中,三氟乙酸和过氧化氢分别起到酸和碱的作用,使得吡嗪环N原子上的孤对电子与过氧化氢的一个O原子形成了配位键,从而将吡嗪环上的N原子氧化。从理论上分析,提高过氧化氢的用量有助于原料的彻底氧化。但是,由于产物DAFPO在水中的溶解性较好,故过氧化氢水溶液比例过高反而会导致收率下降。因此需选择合理的三氟乙酸与过氧化氢体积比。将DAFP于室温条件下反应24 h,研究了总溶剂量为10 mL时,不同比例三氟乙酸与过氧化氢水溶液对于反应收率的影响,结果如表1所示。可以看出,DAFP在纯过氧化氢或三氟乙酸条件下无法氧化,只有二者共同存在才能使DAFP氧化。当过氧化氢水溶液和三氟乙酸体积比为3:7时,氧化收率可达62.5%。二者比例过高或过低均不利于完全氧化。

表1 过氧化氢和三氟乙酸体积比对反应收率的影响

Table 1 The effect of volume proportion of H₂O₂ and TFA on the yield of DAFPO

V(H ₂ O ₂):V(TFA)	η(DAFPO)/%
10:0	0
0:10	0
1:9	14.9
2:8	43.7
3:7	62.5
4:6	55.6
5:5	37.7

3.2 DAFPO·2H₂O的单晶结构

选取尺寸0.34 mm×0.25 mm×0.13 mm的单晶,采用X-射线单晶衍射仪进行结构解析。晶体结构解

析和结构修正分别由程序 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成^[17-18], 经 Fourier 合成法获得全部非氢原子。图 1 和图 2 所示为 DAFPO·2H₂O 的单分子结构示意图和晶胞堆积图。晶体结构数据及精修参数、主要键长和键角分别列于表 2、表 3 和表 4 中。

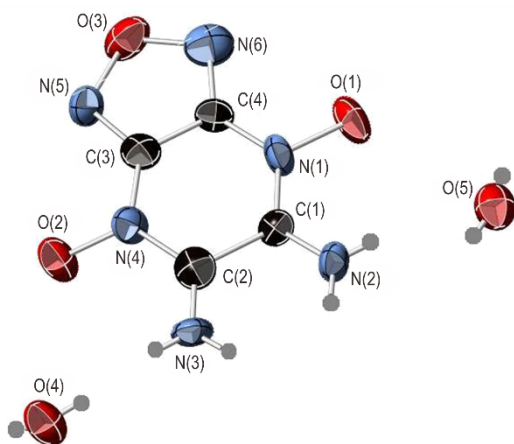


图 1 DAFPO·2H₂O 的晶体结构

Fig.1 Crystal Structure of DAFPO·2H₂O

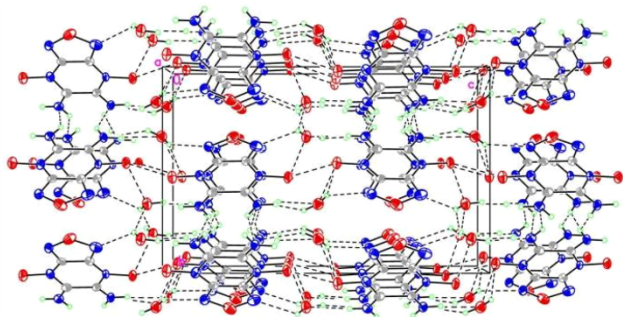


图 2 DAFPO·2H₂O 的晶胞堆积图(虚线表示分子间氢键作用)

Fig.2 Molecular packing diagram of DAFPO·2H₂O (Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interactions)

晶体结构分析表明, DAFPO·2H₂O 属于正交晶系, *Pna*2₁ 空间群, 每个晶胞内含有 4 个 DAFPO 分子和 8 个 H₂O 分子, 晶体密度 1.806 g·cm⁻³。从表 3 中看出, 吡嗪环与氨基相连接的 N(2)—C(1) 键和 N(3)—C(2) 键键长分别为 1.218(7) Å 和 1.177(8) Å, 不但远低于碳氮单键(1.45 Å)键长, 甚至略低于标准的碳氮双键键长(1.25 Å), 表明吡嗪环与氨基之间存在很强的共轭。咪唑环中的 N(5)—O(3) 键和 N(6)—O(3) 键键长分别为 1.405(6) Å 和 1.427(7) Å, 略长于文献报道的单咪唑环化合物(1.35~1.37 Å)^[19], 表明形成双咪唑并吡嗪环后, 咪唑环自身的芳香性有所降低。吡嗪环上配位氧 N(1)—O(1) 键和 N(4)—O(2) 键键长分别为 1.398(5) Å 和 1.362(7) Å, 略低于氮氧单键键

长。由表 4 可以看出, 咪唑并吡嗪环中所有化学键键角均接近 120°, O(3)—N(5)—C(3)—N(4) 和 O(1)—N(1)—C(1)—N(2) 的扭转角分别为 -179.3(5)° 和 -10.0(9)°, 说明咪唑并吡嗪环整体处于一个平面上, 且吡嗪环所连氨基及配位氧与母体环也基本处于同一平面。高度的共面性形成了一个完整的共轭体系, 大大提高了 DAFPO 分子结构的稳定性。

表 2 DAFPO·2H₂O 的晶体结构数据及精修参数

Table 2 Crystal data and structure refinement parameters for DAFPO·2H₂O

item	parameters
empirical formula	C ₄ H ₈ N ₆ O ₅
formula mass	220.1
<i>T</i> /K	296(2)
λ /nm	0.071073
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	5.1112(12)
<i>b</i> /Å	9.986(2)
<i>c</i> /Å	15.896(4)
<i>V</i> /nm ³	0.8113(3)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> /g·cm ⁻³	1.806
μ /mm ⁻¹	0.127
<i>F</i> (000)	352
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.093
final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.0589, <i>wR</i> ₂ =0.1759
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0634, <i>wR</i> ₂ =0.1849
largest diff. peak and hole/e·nm ⁻³	467 and -594

表 3 DAFPO·2H₂O 的键长

Table 3 The bond lengths for DAFPO·2H₂O

bond	length/Å
N(1)—C(1)	1.338(7)
N(1)—C(4)	1.365(8)
N(1)—O(1)	1.398(5)
N(2)—C(1)	1.218(7)
N(3)—C(2)	1.177(8)
N(4)—O(2)	1.362(7)
N(4)—C(3)	1.381(8)
N(4)—C(2)	1.400(8)
N(5)—C(3)	1.289(8)
N(5)—O(3)	1.405(6)
N(6)—C(4)	1.311(8)
N(6)—O(3)	1.427(7)
C(1)—C(2)	1.551(4)
C(3)—C(4)	1.404(4)

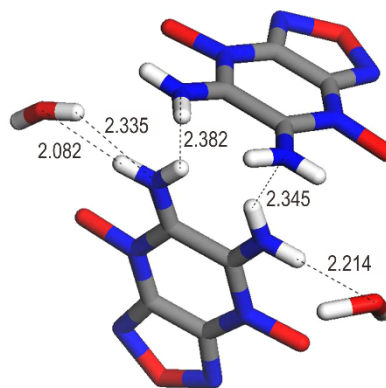
表4 DAFPO·2H₂O的主要键角和扭转角Table 4 Selected bond angles and torsion angles for DAFPO·2H₂O

bond	angle/(°)
C(1)—N(1)—C(4)	123.4(4)
C(1)—N(1)—O(1)	119.5(4)
C(4)—N(1)—O(1)	116.6(4)
C(3)—N(5)—O(3)	103.7(4)
N(5)—O(3)—N(6)	111.8(2)
N(2)—C(1)—N(1)	122.7(5)
N(2)—C(1)—C(2)	119.2(7)
N(5)—C(3)—N(4)	125.7(5)
O(3)—N(5)—C(3)—N(4)	-179.3(5)
C(4)—N(1)—C(1)—N(2)	178.3(5)
O(1)—N(1)—C(1)—N(2)	-10.0(9)
C(4)—N(1)—C(1)—C(2)	1.3(10)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	173.0(5)
N(1)—C(1)—C(2)—N(3)	179.8(4)
O(1)—N(1)—C(4)—N(6)	6.6(10)
C(2)—N(4)—C(3)—N(5)	-179.0(6)

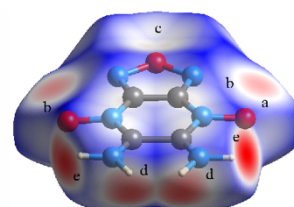
进一步对晶体中存在的氢键进行了分析, DAFPO·2H₂O的分子间氢键数据列于表5,相应示意图如图3所示。根据经典氢键理论^[20-21],氢键键长 d (H—A)应小于3.2 Å,键角应大于110°,其中键长小于2.2 Å时属于强氢键,反之则为弱氢键。从表5中可看出,相邻的DAFPO和水分子之间存在两种氢键:一是DAFPO氨基上的氢与水分子中的氧形成的氢键(N(2)—H(2A)···O(5)和N(3)—H(3A)···O(4)),其键长分别为2.082 Å和2.214 Å;二是水分子中的氢与DAFPO氨基上的氮形成的氢键(O(5)—H(5B)···N(2)),其键长为2.335 Å。此外,相邻的DAFPO分子之间也存在氢键(N(2)—H(2B)···N(2)和N(3)—H(3B)···N(3)),其键长分别为2.382 Å和2.345 Å。以上氢键作用将DAFPO和水分子紧密结合起来,形成对称的叠层堆积结构,进一步提高了晶体结构的稳定性。

表5 DAFPO·2H₂O的氢键键长和键角Table 5 The bond lengths and bond angles of hydrogen bond for DAFPO·2H₂O

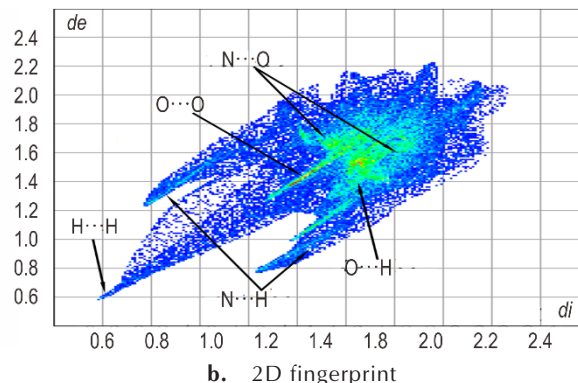
D—H	$d(D-H)$ /Å	$d(H-A)$ /Å	$\angle DHA$ /(°)	$d(D-A)$ /Å
N(2)—H(2A)···O(5)	0.86	2.082	165.37	2.923
N(3)—H(3A)···O(4)	0.86	2.214	165.28	3.055
O(5)—H(5B)···N(2)	0.83	2.335	128.59	2.923
N(2)—H(2B)···N(2)	0.86	2.382	139.42	3.087
N(3)—H(3B)···N(3)	0.86	2.345	135.43	3.018

图3 DAFPO·2H₂O的分子间氢键作用Fig. 3 The intermolecular hydrogen bond interactions of DAFPO·2H₂O

Hirshfeld面是以晶体的电荷分布为依据,球形原子电荷密度总和为0.5的等值面,可以识别特定区域晶体的分子间相互作用^[22-23]。使用由Crystal Explorer 3.1计算了DAFPO·2H₂O的Hirshfeld面,如图4所示。可以看出,指纹图两侧靠边有一对锋利的“长钉”区域,表示DAFPO·2H₂O晶体中具有很强的N···H作用,其占比达22.1%,其次是O···H作用为15%。两种氢键作用对分子间相互作用的贡献共计37.1%,居于主导地位。其它作用力还包括H···H作用力(15.8%),O···O作用力(12.8%)及O···N作用力(8.1%)等。分子间的强氢键作用可能是导致DAFPO机械感度较低的原因之一。



a. Hirshfeld surface



b. 2D fingerprint

图4 DAFPO·2H₂O的Hirshfeld面图和二维指纹图Fig. 4 Hirshfeld surface and 2D fingerprint of DAFPO·2H₂O

3.3 无水 DAFPO 的热性能

采用 DSC 和 TG 方法研究了无水 DAFPO 的热稳定性(测试条件:动态氮气气氛,温度范围 25~350 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹,试样量 0.6 mg,试样为粉末状),获得的 DSC 和 TG-DTG 曲线如图 5 和图 6 所示。由图 5 可以看出,DAFPO 存在一个快速的放热分解过程,起始分解温度 128.1 °C,放热峰温 131.8 °C,分解峰面积为 662.96 J·g⁻¹。图 5 中未观察到吸热峰,说明 DAFPO 在开始分解之前无熔化现象。由图 6 可以看出,在程序升温过程中(50~350 °C),当温度低于 113 °C 时样品质量损失很少,累积不超过 2%;继续升温时首先出现一个快速质量损失过程,其最大质量损失峰为 130.1 °C;然后在 150~270 °C 范围内存在一个缓慢质量损失过程,至 273 °C 时累积达 87.0%。对比 DSC 和 TG-DTG 结果可知,DTG 的峰值温度与 DSC 热分解温度一致,该放热过程为 DAFPO 的固相分解过程。

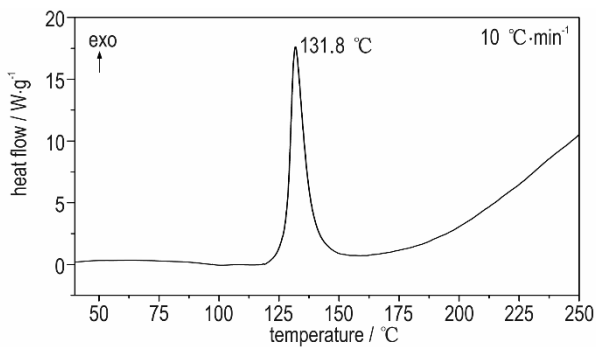


图 5 DAFPO 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of DAFPO

3.4 无水 DAFPO 的爆轰性能和安全性能

基于原子化反应,使用 Gaussian 09^[24]在 B3LYP/

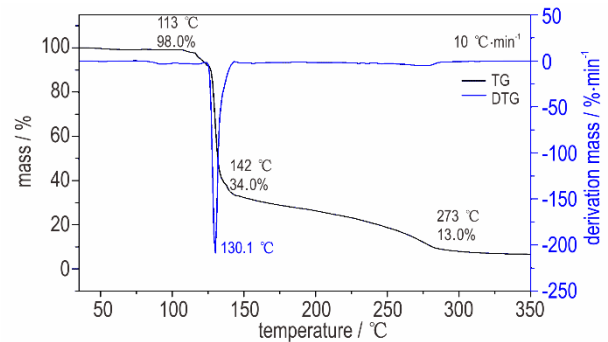


图 6 DAFPO 的 TG-DTG 曲线

Fig.6 TG-DTG curves of DAFPO

6-31++G* 和 MP2/6-311++G** 水平下^[25]计算了 DAFPO 的固相生成热^[26]。采用气体膨胀置换法测试了 25 °C 下 DAFPO 的密度。使用 EXPLO5 v6.02 软件对 DAFPO 的关键爆轰参数爆速和爆压进行计算。DAFPO 的撞击感度和摩擦感度依据 BAM 标准测试法^[27]测定:样品量 20 mg,落锤 5 kg。DAFPO 与常用不敏感炸药的性能对比结果见表 6。

可以看出,DAFPO 的固相生成热为 753.5 kJ·mol⁻¹,实测密度 1.86 g·cm⁻³,据此计算得到的爆速和爆压分别为 8836 m·s⁻¹及 36.0 GPa,说明 DAFPO 的爆轰性能远高于 TNT,与 FOX-7 相当。机械感度测试结果显示 DAFPO 极为钝感(撞击感度大于 40 J,摩擦感度大于 360 N),其撞击感度不但远低于 TNT,甚至明显低于常用的不敏感炸药 FOX-7 和 LLM-105。由表 6 还可看出,DAFPO 的爆轰参数与常用硝胺炸药 RDX 相当,而机械感度远低于 RDX。上述结果表明,DAFPO 是一种极为钝感、且爆轰性能优良的含能材料,在高能不敏感炸药领域具有潜在的应用前景。

表 6 DAFPO 与常规不敏感炸药性能对比

Table 6 Comparison of properties of DAFPO and conventional insensitive explosives

compound	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
DAFPO	-	131.8	1.86	753.5	8836	36.0	>40	>360
TNT ^[10]	85	295	1.65	-67.0	6881	19.5	15	353
FOX-7 ^[9]	-	220	1.88	-118.9	8835	35.9	24.7	>360
LLM-105 ^[9]	-	342	1.91	-12.0	8560	33.4	28.7	>360
RDX ^[28]	-	204	1.80	92.6	8795	34.9	7	120

4 结论

(1) 以 5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪为原料,经氧化反应首次合成了新型含能材料 5,6-二氨基咪唑并

[3,4-b]吡嗪-4,7-二氧化物(DAFPO),获得 DAFPO·2H₂O 的单晶并利用 X-射线单晶衍射仪完成结构测定。DAFPO·2H₂O 属正交晶系,*Pna*₂空间群,296 K 下晶体密度 1.806 g·cm⁻³。DAFPO 晶体分子为共轭平面结构,分子间存在很强的 N...H 和 O...H 氢键作用,有

利于提高晶体密度和降低感度。

(2)无水 DAFPO 的热分解温度为 131.8℃,实测密度 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,固相生成热 $753.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,理论爆速 $8836 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,理论爆压 36.0 GPa,撞击感度大于 40 J,摩擦感度大于 360 N。其能量水平与 FOX-7 相当,机械感度低于 FOX-7。

参考文献:

- [1] 霍欢,轩春雷,毕福强,等.不敏感含能化合物合成最新研究进展[J].火炸药学报,2019,42(1):6-16.
HUO Huan, XUAN Chun-lei, BI Fu-qiang, et al. Recent progress in synthesis of insensitive energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(1): 6-16.
- [2] 董海山.钝感弹药的由来及重要意义[J].含能材料,2006,14(5):321-322.
DONG Hai-shan. The importance of the insensitive munitions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 321-322.
- [3] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic Chemistry of Explosives[M]. Wiley, New York, 2007.
- [4] Pagoria P A. Comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 452-469.
- [5] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38): 11525-11536.
- [6] Lee K Y. 3-Nitro-1, 2, 4-triazole-5-one, A less sensitive explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1990, 16(5): 27-33.
- [7] Fischer N, Fischer D, Klapotke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of di-hydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [8] Liu N, Shu Y J, Wang B Z, et al. Cyclization: a useful approach for the synthesis of nitrogen heterocyclic N-oxides[J]. *Current Organic Chemistry*, 2015, 19(19): 1896-1915.
- [9] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D, et al. Scale-up and experimental testing of LLM-105 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-oxide)[C]//Proc. of the Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, 1998.
- [10] 刘永刚,黄忠,余雪江.新型钝感含能材料LLM-105的研究进展[J].爆炸与冲击,2004,24(5):465-469.
LIU Yong-gang, HUANG Zhong, YU Xue-jiang. Progress of research of new insensitive energetic material LLM-105[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(5): 465-469.
- [11] Wang Y, Liu Y, Song S, et al. Accelerating the discovery of insensitive highenergy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2444.
- [12] Thottempudi V, Yin P, Zhang J, et al. 1, 2, 3-Triazolo[4, 5, -e] furazano[3, 4, -b] pyrazine 6-oxide—a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [13] 刘宁,王伯周,李辉,等.两种呋咱并[3, 4-b]四唑并[1, 2-d]吡嗪化合物的合成、晶体结构及热性能[J].含能材料,2015,23(1):13-17.
LIU Ning, WANG Bo-zhou, LI Hui, et al. Synthesis, crystal structure and thermal properties of two furazano[3, 4-b]tetrazolo[1, 2-d]pyrazines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 13-17.
- [14] 李敏霞,伍波,杨红伟,等.N,N'-二(三硝基乙基)-5, 6-二氨基呋咱并[3, 4-b]吡嗪(DNFP)的合成与性能[J].含能材料,2015,23(2):130-134.
LI Min-xia, WU Bo, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and properties of 5, 6-di(trinitroethylamino) furazano[3, 4-b]pyrazine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 130-134.
- [15] Li W, Wang K, Qi X, et al. Construction of a thermally stable and highly energetic metal-organic framework as lead-free primary explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1896-1902.
- [16] Starchenkov I B, Andrianov V G. Chemistry of furazano[3, 4-b]pyrazines 3.* method for the synthesis of 5, 6-disubstituted furazano[3, 4-b]pyrazines[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(10): 1219-1233.
- [17] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] Sheldrick G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] 马卿,卢欢唱,廖龙渝,等.N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3, 4-二氨基呋咱(LLM-208)的晶体结构及热性质[J].含能材料,2017,25(7):579-584.
MA Qing, LU Huan-chang, LIAO Long-yu, et al. Crystal structure and thermal properties of N, N'-bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-diaminofurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 579-584.
- [20] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(1):48-76.
- [21] Desiraju G R. The C—H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1996, 29(9): 441-449.
- [22] Spackman M A, Mckinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals[J]. *CrystEngComm*, 2002, 4(66): 378-392.
- [23] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis[J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 19-32.
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 Revision B. 01[CP]. Gaussian Inc, Wallingford, USA, 2009.
- [25] Shao Y, Zhu W, Xiao H. Structure-property relationships of energetic nitrogen-rich salts composed of triaminoguanidinium or ammonium cation and tetrazole-based anions[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2013, 40(1): 54-63.
- [26] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [27] The UN recommendations on the transport of dangerous goods[M]. Manual of tests and criteria, 6th ed., United Nations Publication, New York, 2015: 79-127.
- [28] Zhao G, He C, Yin P, et al. Efficient construction of energetic materials via nonmetallic catalytic carbon-carbon cleavage/oxime-release-coupling reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3560-3563.

Synthesis, Structure and Properties of 5,6-Diaminofurazano[3,4-b]pyrazine-4,7-dioxide

LIU Ning^{1,2}, DUAN Bing-hui¹, LU Xian-ming^{1,2}, ZHANG Qian¹, 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: The synthesis of novel high energy low sensitivity materials is important for improving of energy level and safety performance of weapons. 5,6-Diaminofurazano[3,4-b]pyrazine-4,7-dioxide (DAFPO) was firstly synthesized by oxidation reaction using 5,6-diaminofurazano[3,4-b]pyrazine as raw material. Its structure was characterized by nuclear magnetic resonance (¹H, ¹³C and ¹⁴N spectrum), infrared spectroscopy and element analysis. The single crystal of DAFPO·2H₂O was cultivated from ethyl acetate. Its crystal structure was determined by X-ray single-crystal diffraction, and the intermolecular interactions were investigated by Hirshfeld surface analysis. DAFPO·2H₂O belongs to orthorhombic system, space group *Pna*2₁, the crystal density is 1.806 g·cm⁻³ at 296 K. The crystal is stabilized by strong O···H and N···H hydrogen bonds interactions existed in different molecules. The thermal behavior of DAFPO was studied by DSC and TG/DTG method, giving decomposition temperature at 131.8 °C. Based on atomization reaction and Gaussian 09 software, the calculated solid heats of formation of DAFPO is 753.5 kJ·mol⁻¹. Its density is 1.86 g·cm⁻³ by gas expansion replacement method. The calculated detonation velocity and detonation pressure predicted by EXPLO5 code are 8836 m·s⁻¹ and 36.0 GPa, respectively. According to standard BAM method, the impact sensitivity is above 40 J, and the friction sensitivity is above 360 N. It is found that DAFPO is a novel low sensitivity energetic material with high energy level and good safety performance.

Key words: insensitive energetic materials; furazano[3,4-b]pyrazine derivatives; crystal structure; thermal behavior; detonation performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019245

(责编:王艳秀)