

文章编号: 1006-9941(2015)02-0199-03

3, 3'-二硝胺基-4, 4'-偶氮呋咱二胍盐的合成、晶体结构及性能

许 诚, 毕福强, 张 敏, 葛忠学, 刘 庆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以二氨基呋咱(DAF)为原料, 经氧化、硝化、复分解反应, 合成出 3, 3'-二硝胺基-4, 4'-偶氮呋咱二胍盐(G_2 DNAAF), 总收率为 64%。采用核磁共振谱、红外光谱、元素分析和 X-射线单晶衍射分析对其结构进行了表征。结果表明: G_2 DNAAF 属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/n$, $a=5.226(2)$ Å, $b=12.686(5)$ Å, $c=11.944(5)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.896(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=790.8(5)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.698$ g·cm⁻³, $\mu=0.148$ mm⁻¹, $F(000)=416$ 。差示扫描量热分析表明 G_2 DNAAF 的热分解峰温为 259.0 °C。Gaussian 09 和 Kamlet-Jacobs 公式计算结果表明, G_2 DNAAF 的固相生成焓为 588.27 kJ·mol⁻¹, 爆速为 7.839 km·s⁻¹, 爆压为 26.81 GPa。

关键词: 3, 3'-二硝胺基-4, 4'-偶氮呋咱二胍盐(G_2 DNAAF); 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.017

1 引 言

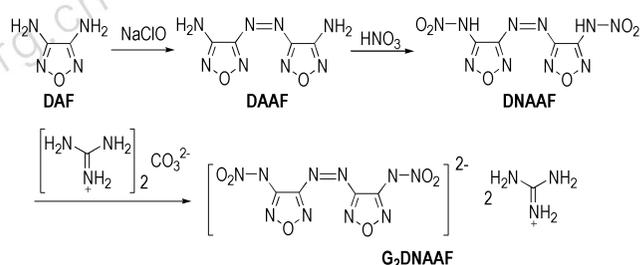
以呋咱环为结构单元, 可以构建出系列性能优异的新型含能化合物^[1]。呋咱类化合物具有能量密度高、标准生成焓高、环内存在活性氧等特点, 已成为国内外含能材料研究领域的热点之一^[2-4]。二氨基呋咱(DAF)^[5]是合成众多呋咱系含能材料的重要原料。通过氧化、硝化等反应, 将硝基、偶氮基等爆炸基团引入呋咱化合物中, 可进一步提高呋咱化合物的爆炸性能。利用单电子氧化剂对 DAF 进行氧化, 可得到偶氮桥连的二呋咱化合物——二氨基偶氮二呋咱(DAAF)。3, 3'-二硝胺基-4, 4'-偶氮呋咱(DNAAF)^[6]作为 DAAF 的硝化产物, 其密度为 1.919 g·cm⁻³, 但其热分解峰温较低, 仅为 122 ~ 123 °C^[6]。利用该分子中 H 原子的酸性, 可使其作为含能阴离子与阳离子结合, 合成出含能盐, 文献^[6]仅报道了 DNAAF 的合成和晶体结构, 其它类型含能盐的合成及性能研究还未见报道。

本研究以 DAF 为原料, 合成了 DNAAF, 进而通过复分解反应首次合成出了 3, 3'-二硝胺基-4, 4'-偶氮

呋咱二胍盐(G_2 DNAAF), 并利用 X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行了分析; 采用差示扫描量热分析(DSC)研究了 G_2 DNAAF 的热分解性能; 运用 Gaussian 09 程序对 G_2 DNAAF 的标准生成焓进行了理论计算, 并用 Kamlet-Jacobs 公式对其爆炸参数进行了预估, 为 G_2 DNAAF 的应用研究提供参考。

2 实 验

以 DAF 为原料, 参照文献^[6]制备出 DNAAF, 再通过复分解反应, 合成出 G_2 DNAAF, 路线见 Scheme 1。

Scheme 1 Synthesis of G_2 DNAAF

将 2.0 g (20 mmol) DAF、3.36 g (40 mmol) NaHCO₃ 加入烧瓶中, 加水搅拌, 在 20 °C 搅拌下滴加 50 mL 5% (有效氯含量) NaClO 溶液, 滴加完毕继续搅拌 15 min, 过滤、干燥得 DAAF 1.66 g, 收率 86%。将 10 mL 100% (质量分数) 硝酸加入到烧瓶中, 降温至 -5 ~ -2 °C, 分批加入 1.0 g (5.1 mmol) DAAF, 加料完毕, 0 ~ 5 °C 继续搅拌 1 h 后, 将反应液倒入冰水

收稿日期: 2014-05-14; 修回日期: 2014-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

作者简介: 许诚(1985-), 女, 工程师, 主要从事含能材料研究。

e-mail: eos_xu@163.com

通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: gzx204@sina.com

中, 过滤, 干燥得 DNAAF 1.14 g, 收率 80%。将 1.0 g (3.5 mmol) DNAAF 加入烧瓶中, 加入 5 mL 甲醇溶解, 滴加 0.32 g (3.5 mmol) 碳酸胍 (G_2CO_3) 的水溶液 2 mL, 立即有橙色固体析出, 滴加完毕, 继续搅拌 15 min, 过滤、干燥得 G_2 DNAAF 1.32 g, 收率 93%。称取适量 G_2 DNAAF 样品, 溶于水中, 制成饱和溶液, 过滤后, 置于 20 °C 的恒温箱中, 放置, 得可用于单晶衍射分析的透明橙色晶体。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): 6.9; ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): 152.5, 157.9, 160.0; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3356, 3200, 1696, 1657, 1524, 1460, 1417, 1390, 1308, 1053, 1019, 944, 815, 690; 元素分析 (%), $C_6H_{12}N_{16}O_6$: 实测值 (理论值) C17.46 (17.83), H3.07 (2.99), N54.67 (55.44)。

3 结果与讨论

3.1 G_2 DNAAF 的晶体结构

X-射线单晶衍射分析结果表明, 化合物 G_2 DNAAF 属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/n$, 晶胞参数: $a=5.226(2)$ Å, $b=12.686(5)$ Å, $c=11.944(5)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.896(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=790.8(5)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.698$ g · cm⁻³, $\mu=0.148$ mm⁻¹, $F(000)=416$ 。最终偏差因子 $R_1=0.0412$, $wR_2=0.0879$ 。 G_2 DNAAF 晶体结构及堆积图如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 可以看出, G_2 DNAAF 分子内存在大量分子内及分子间的氢键作用, 形成三维空间网络结构, 有助于提高其热稳定性。

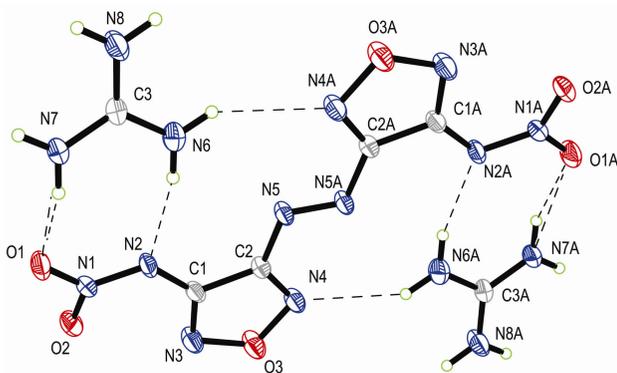


图 1 G_2 DNAAF 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of G_2 DNAAF

3.2 G_2 DNAAF 的热稳定性

采用 DSC 分析了 G_2 DNAAF 的热稳定性, 其 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 在 10 °C · min⁻¹ 的升

温条件下, G_2 DNAAF 无明显吸热峰, 在 259.0 °C 时有一个明显放热峰, 表明 G_2 DNAAF 不经过熔化过程, 在该温度下直接发生了剧烈的放热分解反应。 G_2 DNAAF 较 DNAAF^[6] 的热分解温度 (123 °C) 提高了 136 °C, 热稳定性明显的改善。

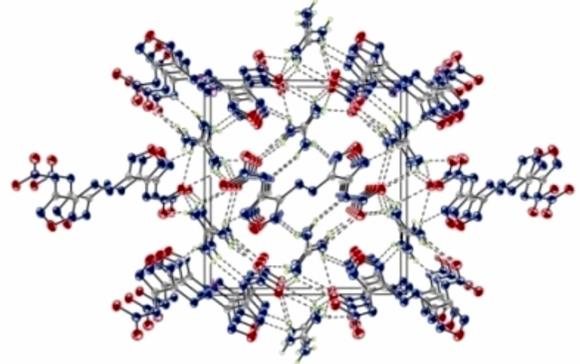


图 2 G_2 DNAAF 的堆积图

Fig.2 Molecular packing diagram of G_2 DNAAF

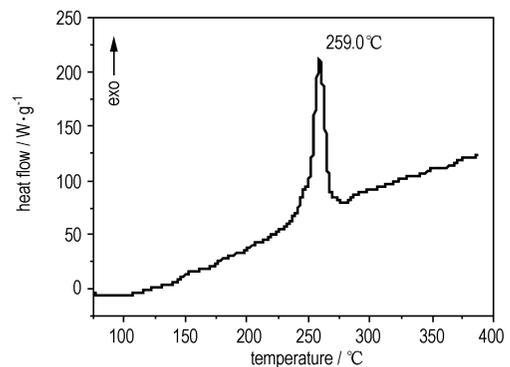


图 3 G_2 DNAAF 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of G_2 DNAAF

3.3 G_2 DNAAF 的爆轰性能

为了研究 G_2 DNAAF 的爆轰性能, 根据 Born-Haber 能量循环^[7], 运用 Gaussian 09 程序包^[8], 采用原子化方案^[9], 利用完全基组方法 (CBS-4M)^[10] 计算得到 G_2 DNAAF 的固相标准生成焓 H_f^0 (ionic salt, 298 K) = 588.27 kJ · mol⁻¹。进而根据 Kamlet-Jacobson 公式^[11] 对其爆轰性能进行计算, 结果见表 1 所示。由表 1 可见, G_2 DNAAF 的理论爆速为 7.839 km · s⁻¹, 理论爆压为 26.81 GPa。 G_2 DNAAF 的爆轰性能优于偶氮四唑胍盐 (GZT, guanidinium azotetrazolate)^[12] 和 TNT^[13]。如果与氧化剂硝酸铵 (AN, ammonium nitrate) AN 组成零氧平衡的混合炸药时, 可进一步提高其爆轰性能。

表 1 G₂DNAAF 的性能Table 1 The property of G₂DNAAF

compd.	N/%	OB/%	T _{dec} /°C	ρ/g · cm ⁻³	H _f ⁰ (ionic salt, 298K) /kJ · mol ⁻¹	D/km · s ⁻¹	p/GPa
G ₂ DNAAF	55.44	-47.49	259.0	1.698	588.27	7.839	26.81
GZT ^[12]	78.80	-78.79	260	1.538	409.6	7.100	15.5
TNT ^[13]	18.50	-74.0	295	1.65	-67.0	6.881	19.5
G ₂ DNAAF/AN	40.83	0	-	1.717	-2871.3	8.246	29.87

Note: 1) N%, the nitrogen content; 2) OB, the oxygen balance; 3) T_{dec}, the decomposition temperature; 4) ρ, density; 5) H_f⁰, the enthalpy of formation; 6) D, the detonation velocity; 7) p, the detonation pressure.

4 结 论

(1) 以 DAF 为原料, 经氧化、硝化、复分解反应, 合成出 G₂DNAAF, 总收率为 64%。

(2) 培养出 G₂DNAAF 的单晶, 晶体密度为 1.698 g · cm⁻³, 晶体内存在大量的分子内及分子间的氢键作用, 形成三维空间网络结构。

(3) G₂DNAAF 较 DNAAF 的热分解温度提高了 136 °C, 生成焓较高 (588.27 kJ · mol⁻¹), 爆速 (7.839 km · s⁻¹) 和爆压 (26.81 GPa) 均高于 GZT 和 TNT, 有望用于气体发生剂领域。

参考文献

- [1] Aleksei B S. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32(2): 371-385.
- [2] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characterisitic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [3] 李战雄. 几种呋喃含能衍生物的性能研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 90-93.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90-93.
- [4] Svatopluk Z, Radim H, Zdenfik F. The study of chemical micro-mechanism governing detonation initiation of some m-dinitro-benzopolyazaarenes [J]. *J Energ Mater*, 2002, 20(1): 53-69.
- [5] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles. II. Furazans [J]. *J Heterocycl Chem*, 1968, 5(1): 83-87.
- [6] Suponitsky K Yu, Lyssenko K A, Antipin M Yu, et al. 4, 4'-Bis (nitramino) azofurazan and its salts. Study of molecular and crystal structure based on X-ray and quantum chemical data [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2009, 58(10): 2129-2136.
- [7] Gao H, Ye C, Piekarski C, et al. computational characterization of energetic Salts [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10718-10731.
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [9] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063.
- [10] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry. extension to six or more heavy atoms [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 2598.
- [11] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
- [12] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究 [J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 377-380.
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-380.
- [13] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 11904-11905.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Diguanidinium 3, 3'-bis(nitramino)-4, 4'-azofurazanate

XU Cheng, BI Fu-qiang, ZHANG Min, GE Zhong-xue, LIU Qing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Diguanidinium 3, 3'-bis(nitramino)-4, 4'-azofurazanate (G₂DNAAF) was synthesized with total yield of 64% using 3,4-diaminofurazan (DAF) as starting materials. The structure of G₂DNAAF was characterized by NMR, IR, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction analysis. The thermal stability was analyzed by the differential scanning calorimetry (DSC) method. Furthermore, the enthalpy of formation and detonation parameters were calculated theoretically. Results show that the crystal of G₂DNAAF belongs to monoclinic system, space group P2(1)/n with a = 5.226(2) Å, b = 12.686(5) Å, c = 11.944(5) Å, α = 90°, β = 92.896(7)°, γ = 90°, V = 790.8(5) Å³, Z = 2, D_c = 1.698 g · cm⁻³, μ = 0.148 mm⁻¹, F(000) = 416. The decomposition temperature of G₂DNAAF is 259.0 °C. The enthalpy of formation is 588.27 kJ · mol⁻¹, and the detonation velocity and detonation pressure are 7.839 km · s⁻¹ and 26.81 GPa, respectively.

Key words: diguanidinium 3, 3'-bis(nitramino)-4, 4'-azofurazanate (G₂DNAAF); synthesis; crystal structure; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.017