

文章编号:1006-9941(2023)01-0001-07

4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱含能离子盐的合成和性能

胡李劲草,曾志伟,魏湘帅,喻儒靖,黄伟,汤永兴

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要:以多氨基稠环化合物4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱(4)为原料,分别与3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)及其它高氮类硝胺化合物构筑的富氮阴离子结合制备了一系列含能离子盐(5~11)。运用核磁共振、元素分析和红外光谱等分析方法对化合物(5~11)进行了结构表征,结合量子计算对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱盐(6)进行¹⁵N NMR谱分析,并通过X-射线单晶衍射技术对5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑的4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱盐(9)进行晶体结构解析。通过Explo5软件计算得到化合物的爆轰性能;采用BAM法测得化合物的撞击和摩擦感度。结果发现,5硝氨基四唑的4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱盐(5)具有优异的爆轰性能和较低感度,其爆速爆压分别为8816 m·s⁻¹和32.1 GPa,撞击感度和摩擦感度分别为15 J和200 N。

关键词:含能离子盐;多氨基稠环;富氮阴离子;合成;性能

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022176

0 引言

设计合成兼具能量高和安全性能好的化合物一直是含能材料合成领域追求的目标。为实现这一目标,研究人员提出了一系列调控含能化合物性能和感度的策略,包括制备含能共晶、含能离子盐和构建金属有机骨架化合物(MOFs)等^[1-9]。其中,通过酸碱中和反应制备离子盐的策略因反应相对简单高效,且离子盐的结构和性能具有可控性,近年来已发展成为含能材料基础研究的热点方法之一^[10-11]。

多氨基稠环骨架有利于形成 π - π 堆积和共轭效应,使得分子具有更好的平面性和稳定性,同时分子中的氨基官能团作为氢键供体,容易与阴离子结合形成多重氢键协同作用的三维堆积结构,从而有助于提高化合物的晶体堆积密度和分子稳定性^[12-16]。2015年,

德国慕尼黑大学Klaöptke课题组^[17]采用多氨基稠环化合物3,6,7-三氨基-[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4]三唑(TATOT)和硝酸反应,制备了一种爆轰性能优异且稳定性高的含能离子盐。其爆速为9005 m·s⁻¹,热分解温度为280 °C,撞击和摩擦感度分别为40 J和360 N,该化合物具有一定的应用前景。此外,2021年,张庆华课题组^[18]以4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱构筑稠环阳离子,分别与硝酸和高氯酸反应制备了2种高性能的含能离子盐。其理论计算爆速分别为9166 m·s⁻¹和9339 m·s⁻¹,爆压分别为37.3 GPa和42.5 GPa,爆轰性能与高能量密度炸药奥克托今(HMX)相当或更优。

然而,上述报道的以4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱稠环化合物制备的2种含能盐存在感度较高的问题,因受无机阴离子(硝酸根和高氯酸根)的影响。鉴于富氮硝胺类化合物具有高生成热、高密度、高氮含量等优势,同时具有酸性的特性,本研究以多种富氮硝胺类化合物为阴离子供体,与多氨基稠环化合物4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱(4)反应结合,制备出一系列多氨基稠环含能离子盐(5~11)。所合成的含能离子盐通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(¹H NMR、¹³C NMR)、元素分析等确定了结

收稿日期:2022-07-01;修回日期:2022-09-16

网络出版日期:2022-12-01

基金项目:国家自然科学基金资助(22175093,21905135)

作者简介:胡李劲草(1997-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:hlijc@njust.edu.cn

通信联系人:汤永兴(1987-),男,教授,主要从事新型含能化合物的合成研究。e-mail:yongxing@njust.edu.cn

引用本文:胡李劲草,曾志伟,魏湘帅,等.4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化呋咱含能离子盐的合成和性能[J].含能材料,2023,31(1):1-7.

HU Li-jingcao, ZENG Zhi-wei, WEI Xiang-shuai, et al. Synthesis and Properties of Energetic Salts Based on 4,7-Diaminopyridazino[4,5-c]furoxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):1-7.

构,其中化合物 **9** 的结构通过 X-射线单晶衍射技术确认。采用密度仪、差式扫描量热仪、撞击感度仪、摩擦感度仪对合成含能离子盐的基本性能进行了测定,并结合理论计算生成热,通过 Explo5 软件预测了爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 氰乙酸, 100% 硝酸, 乙酸, 高锰酸钾, 乙腈, 乙二醛均为分析纯, 出自成都科龙化工试剂有限公司; 无水硫酸镁, 碳酸钠, 盐酸羟胺均为分析纯, 出自麦克林试剂公司; 氢氧化钠, 氨水, 5-氨基-1*H*-四唑, 三氟乙酸等均为分析纯, 出自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。4,7-二氨基咪唑并[4,5-*c*]氧化咪唑(**4**)根据文献合成^[18]; 化合物(**5~11**)对应的中性化合物分别根据文献制得^[19-24]。

仪器: Bruker Avance III 500MHz 数字化核磁共振仪, DSC-25 型差示扫描量热仪, Bruker-SMART APEX II X-射线单晶衍射仪, 全自动气体置换法真密度仪 ACCUPYC II 1345, Thermo Nicolet AVA-TAR 370 红外光谱仪, BFH 12 BAM 撞击感度仪, FSKM 10 BAM 摩擦感度仪, Vario MICRO cube Elementar

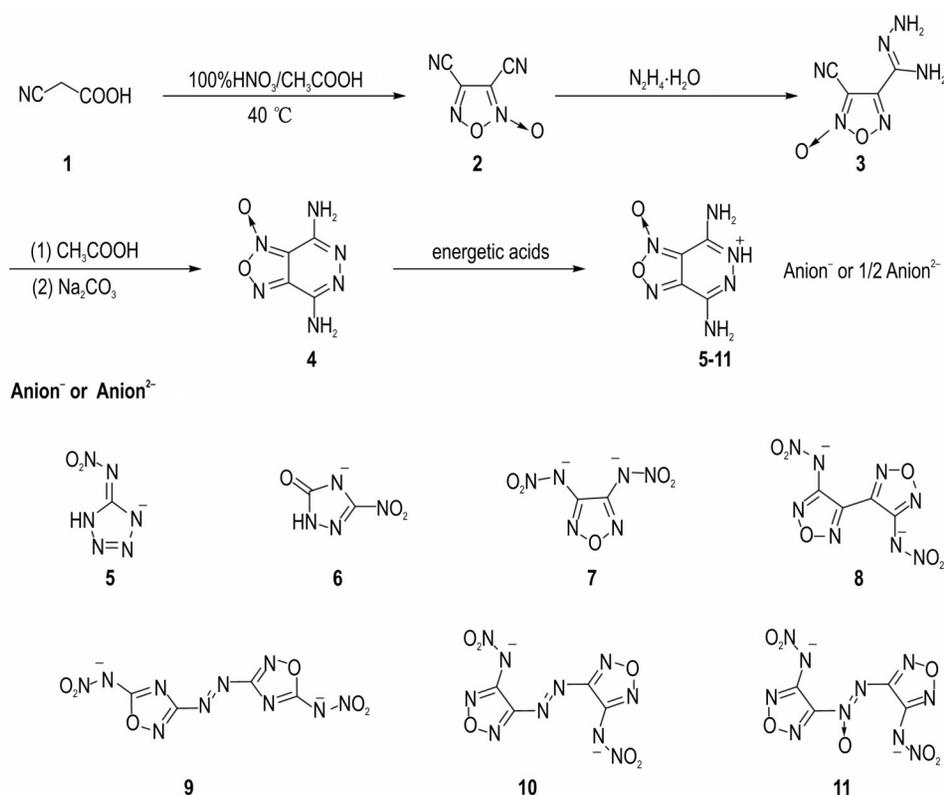
Analyser 元素分析仪。

1.2 合成研究

化合物 **5~6**: 将化合物 **4** (0.34 g, 2.0 mmol) 溶解在乙腈 (10 mL) 中, 然后按照摩尔比 1:1 缓慢加入 5-硝氨基四唑或 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮, 加毕, 升温至 50 °C 搅拌 30 min, 冷却, 抽滤, 滤饼用少量乙腈洗涤, 干燥, 得到相应的离子盐 (**5~6**)。合成步骤如 Scheme 1 所示。

化合物 **7~11**: 将化合物 **4** (0.34 g, 2.0 mmol) 溶解在乙腈 ((10 mL)) 中, 然后按照摩尔比 2:1 缓慢加入相应的硝氨中性化合物, 加毕, 升温至 50 °C 搅拌 30 min, 冷却, 抽滤, 滤饼用少量乙腈洗涤, 干燥, 得到相应的离子盐 (**7~11**)。合成步骤如 Scheme 1 所示。

化合物 **5**: (0.49 g, 棕色固体, 收率: 82%)。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 8.60 (s, 1H), 8.23 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 157.7, 144.5, 143.5, 142.3, 104.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3428, 356, 1686, 1645, 1544, 1445, 1376, 1340, 1293, 1219, 1149, 1113, 1061, 1017, 879, 802, 741, 685, 663, 630, 584; Anal. Calcd. For C₅H₆N₁₂O₄ (%): C 20.14, H 2.03, N 56.37; Found: C 19.95, H 2.13, N 55.83。



Scheme 1 Synthetic route of compounds **5-11**

化合物**6**:(0.51 g,棕色固体,收率:81%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ :7.35(br); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 157.0, 150.9, 144.5, 142.9, 141.2, 103.8; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3650, 3399, 3151, 1697, 1664, 1631, 1547, 1458, 1401, 1381, 1307, 1125, 1078, 1061, 1016, 974, 843, 804, 779; Anal. Calcd. For $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_6$ (%): C 22.79, H 2.55, N 44.30; Found: C 22.86, H 2.63, N 44.85。

化合物**7**:(0.48 g,棕色固体,收率:88%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 8.62(s, 1H), 8.22(s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 151.7, 144.4, 143.3, 141.9, 104.4; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3475, 3362, 1664, 1630, 1560, 1483, 1369, 1290, 1259, 1106, 1065, 1016, 843, 796, 729, 625, 564; Anal. Calcd. For $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_{10}$ (%): C 22.07, H 2.22, N 46.32; Found: C 21.79, H 2.37, N 45.68。

化合物**8**:(0.53 g,橙色固体,收率:89%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 8.62(s, 1H), 8.21(s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 157.8, 144.4, 143.5, 142.3, 141.7, 104.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3354, 3296, 3168, 1653, 1621, 1567, 1509, 1440, 1386, 1311, 1099, 1060, 1011, 986, 918, 817, 801; Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{20}\text{O}_{10}$ (%): C 24.25, H 1.70, N 47.13; Found: C 24.70, H 1.92, N 47.21。

化合物**9**:(0.60 g,橙色固体,收率:91%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 8.57(s, 1H), 8.19(s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 175.7, 175.1, 144.4, 143.5, 142.2, 104.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3611, 3327, 1653, 1546, 1497, 1451, 1388, 1282, 1197, 1092, 1031, 985, 962, 807, 770, 725, 711, 662, 624, 597, 571; Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{22}\text{O}_{12}$ (%): C 21.89, H 2.14, N 46.80; Found: C 21.84, H 2.15, N 47.41。

化合物**10**:(0.54 g,橙黄色固体,收率:87%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 8.62(s, 1H), 8.22(s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 160.0, 152.7, 144.4, 143.3, 141.9, 104.5; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3438, 3296, 1679, 1644, 1564, 1528, 1461, 1422, 1395, 1275, 1112, 1047, 1020, 1008, 977, 937, 879, 797, 774, 689, 622, 591; Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{22}\text{O}_{10}$ (%): C 23.16, H 1.62, N 49.51; Found: C 22.89, H 1.70, N 48.88。

化合物**11**:(0.57 g,橙红色固体,收率:89%)。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 8.63(s, 1H), 8.22(s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$) δ : 155.1, 155.0, 153.9, 151.2, 144.4, 143.4, 142.0, 104.5; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3560, 3298, 1654, 1622, 1558, 1525, 1468, 1445, 1399, 1305, 1111, 1044, 1011, 947, 800, 717, 626, 563; Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{22}\text{O}_{11}$ (%): C 22.58, H 1.58, N 48.27; Found: C 22.43, H 1.65, N 47.98。

1.3 结构与性能测试

使用 $\text{DMSO}-d_6$ 作为氘代试剂,对化合物(**5~11**)进行了核磁测试。以去离子水作溶剂配制化合物**9**的饱和溶液,在室温下缓慢挥发得到符合测试标准的单晶。选取 0.241 mm \times 0.142 mm \times 0.030 mm 的单晶于 Bruker-SMART APEX II X-射线单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 MoK_α 射线($\lambda=0.71073$ Å)作为射线源,在 150(2)K 温度下收集单晶衍射数据。晶体结构用全矩阵最小二乘法修正。

利用 DSC-25 型差示扫描量热仪测定中性化合物(**4**)及其含能盐(**5~11**)的初始热分解温度,在氮气气氛下,50~400 $^\circ\text{C}$ 温度范围内,设定升温速率为 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

按照 BAM 测试标准^[25],相应测试条件:药量(30 \pm 1) mg,落锤质量 2 kg,环境温度 10~35 $^\circ\text{C}$,相对湿度不大于 80%,测试化合物(**4~11**)的撞击感度和摩擦感度。

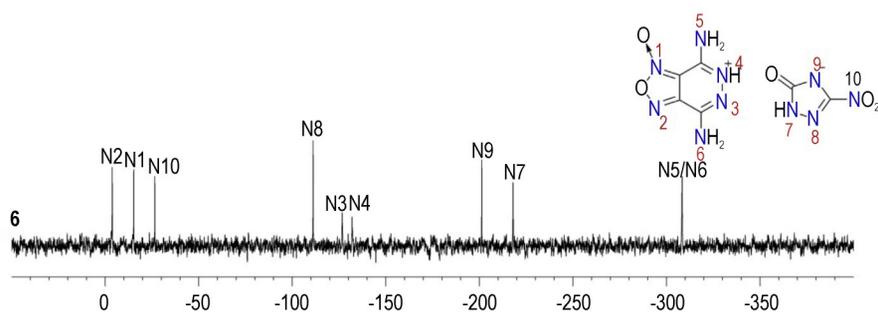
2 结果与讨论

2.1 ^{15}N 核磁谱图分析

化合物**6**分子由一个二咪唑并氧化咪唑的稠环阳离子和一个带有硝基的三唑阴离子组成,其 ^{15}N NMR 谱图如图 1 所示,采用计算化学方法对化合物**6**的 ^{15}N 信号进行位置归属。图 1 可以观察到化合物**6**出现 9 个信号峰,其中稠环阳离子上 N3 和 N4 的峰信号,其化学位移分别是 -126.7 和 -132.0。另外,阳离子上 N1, N2, N5/N6 的化学位移分别归属于 -15.4, -3.9 及 -308.4,也可以观察到阴离子 NTO 中 N7, N8, N9 和 N10 的 4 个信号,其位移分别是 -218.0, -111.1, -201.3 和 -26.6。

2.2 晶体结构分析

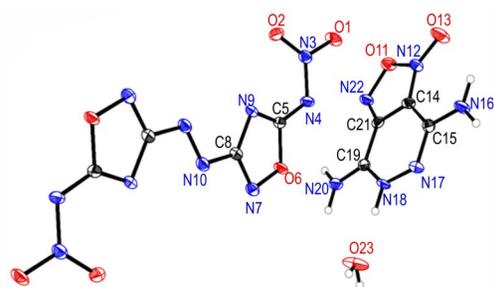
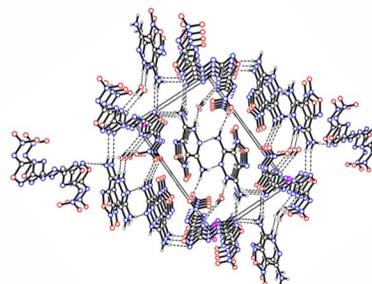
化合物**9**的晶体学数据详见表 1。化合物**9**的晶体中含有两分子水,属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,每个晶胞中含有一个分子($Z=1$),晶胞参数为 $a=5.7576(6)$ Å,

图1 化合物6的¹⁵N谱图(DMSO-*d*₆)Fig.1 ¹⁵N NMR spectrum of 6 in DMSO-*d*₆表1 化合物9·2H₂O的晶体结构数据和精修参数Table 1 Crystal data and structure refinement details for compound 9·2H₂O

parameters	9·2H ₂ O
empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ N ₂₂ O ₁₂
formula weight	658.45
temperature	150(2)K
wavelength	0.71073 Å
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	5.7576(6)
<i>b</i> /Å	8.3281(9)
<i>c</i> /Å	12.7882(14)
α /(°)	91.749(4)
β /(°)	99.353(4)
γ /(°)	96.281(4)
volume/Å ³	600.68(11)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _c /g·cm ⁻³	1.820
<i>F</i> (000)	336
theta range for data collection/(°)	2.463 to 26.357
μ /mm ⁻¹	0.161
index ranges	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
reflections collected	5363
independent reflections	2422 [<i>R</i> _{int} = 0.0362]
data / restraints / parameters	2422/3/214
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.018
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0464, <i>wR</i> ₂ = 0.1002
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0769, <i>wR</i> ₂ = 0.1119
largest diff. peak and hole/e·Å ⁻³	0.333/-0.297

$b=8.3281(9)$ Å, $c=12.7882(14)$ Å, $\alpha=91.749(4)^\circ$, $\beta=99.353(4)^\circ$, $\gamma=96.281(4)^\circ$, 在 150 K 下的晶体密度为 $1.820 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

化合物9的分子结构如图2a所示,2个氨基与稠环相连的N16—C15和N20—C19键的键长分别为 $1.342(3)$ Å 和 $1.325(3)$ Å, 比常规的 N—C 单键

a. molecular structure of 9·2H₂Ob. packing diagram of 9·2H₂O图2 化合物9·2H₂O的晶体结构与晶体堆积图Fig.2 Molecular structure and packing diagram of 9·2H₂O

($1.34\sim 1.38$ Å)^[26]更短或相当,说明化合物9具有很强的共轭效应。此外,其不对称单元中包含一个质子化的4,7-二氨基吡嗪并[4,5-*c*]氧化咪唑阳离子(4)和半个5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑阴离子。阳离子骨架上的所有非氢原子均处于同一平面,且质子化的氢原子附着在吡嗪环上的氮原子上。稠环阳离子和阴离子的键长、键角及扭转角等晶体学数据均与相应的中性化合物相近^[18]。化合物9·2H₂O的晶体堆积方式如图2b所示(虚线表示氢键),晶体表现为层状堆积,且阴阳离子之间通过氢键相互连接。

化合物4的静电势(ESP)表面如图3a所示,通过计算得到化合物4分子中N8原子核处的ESP为 $-48.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 而N7原子核处的ESP为 $-48.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。显然,N8原子核上的静电势具有较大的负值,则静电

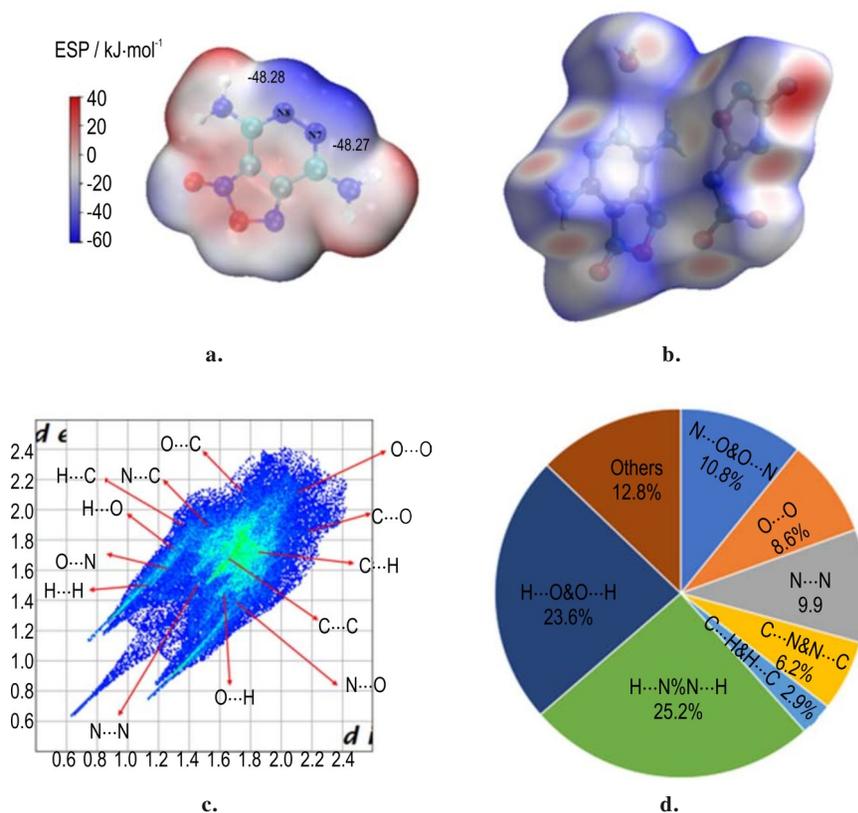


图3 (a) 化合物4分子表面静电势; (b) 化合物9的Hirshfeld表面; (c) 二维指纹图; (d) 原子间相互作用的比例

Fig.3 (a) Molecular surface electrostatic potential of 4; (b) Hirshfeld surfaces of 9; (c) 2D fingerprint plot in crystal stacking of 9; (d) Pie chart for individual atomic contact percentage of 9

势的吸引作用越强,更容易与质子结合,因此N8处质子化形成阳离子。

为研究化合物9的分子间相互作用力,通过Crystal Explorer 17.5软件^[27]计算,得到化合物9的Hirshfeld表面分析图(图3b)。Hirshfeld表面上的红色区域表示分子间强相互作用力,蓝色区域表示分子间弱相互作用力。如图3b所示,化合物9的Hirshfeld表面呈现出凹面状结构,红色区域主要分布在结构边缘,表明化合物9中阳离子与阴离子间存在较强的氢键作用。在化合物9的二维指纹图(图3c)和原子间相互作用的比例图(图3d)中,H—O&O—H和H—N&N—H相互作用的占比为48.8%,说明氢键对化合物9的稳定性有着重要作用。另外,N—N相互作用占比为9.9%,表明分子间存在弱相互作用。

2.3 密度、稳定性及爆轰性能

密度、热分解温度、生成焓和感度是含能材料重要的物化性能参数,化合物(4~11)的DSC曲线如图4所示。由图4可以看出,化合物5的初始热分解温度为181℃,高于硝胺呋喃类离子盐7(157℃)和8

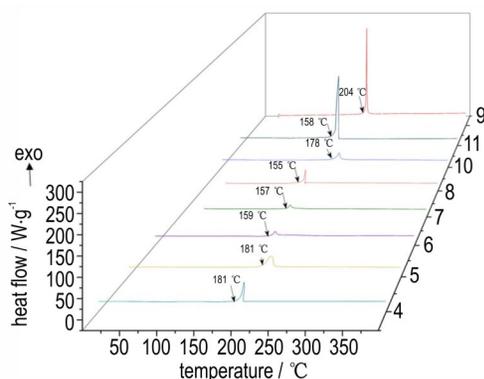


图4 化合物4~11的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of compounds 4-11

(155℃)的初始分解温度。由于硝胺噁二唑阴离子的引入能够与阳离子形成大量的分子内和分子间氢键,因此化合物9的初始分解温度(204℃)远高于中性化合物4(181℃)。

化合物(4~11)以及黑索今(RDX)的性能数据见表2。由表2可以看出,化合物(4~11)的密度(25℃)在1.730~1.830 g·cm⁻³的范围内,其中化合物5和11的密度较高,分别为1.811 g·cm⁻³和1.823 g·cm⁻³,均

表2 化合物(4~11)和RDX的物化参数和性能数据

Table 2 Physicochemical and energetic properties for compounds 4-11 and RDX.

Compound	ρ /g·cm ⁻³	D_v /m·s ⁻¹	P /GPa	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹ /kJ·g ⁻¹	T_d /°C	IS /J	FS /N
4	1.738	8171	25.6	386/2.30	181	>40	>360
5	1.811	8816	32.1	744/2.50	181	15	200
6	1.713	8006	25.2	143/0.45	159	40	>360
7	1.736	8500	29.9	1088/2.00	157	36	>360
8	1.753	8489	30.2	1499/2.52	155	20	360
9	1.762	8501	30.1	1117/1.70	204	40	>360
10	1.805	8771	33.0	1736/2.79	178	20	360
11	1.823	8893	34.5	1776/2.78	158	18	360
RDX ^[28]	1.800	8801	33.6	70.3/0.32	204	7.5	120

Note: ρ is density measured by a gas pycnometer at 25 °C. D_v is calculated detonation velocity. P is detonation pressure. ΔH_f is enthalpy of formation in solid state. T_d is decomposition temperature (onset). IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

高于传统高能炸药RDX的密度(1.800 g·cm⁻³),且化合物(4~11)的感度均低于RDX(IS :7.5 J; FS : 120 N)。

为了研究化合物(4~11)的爆轰性能,通过设计等键反应,运用密度泛函理论中的B3LYP方法,采用6-311+G(d,p)基组对化合物(4~11)的结构进行优化后,计算得到各化合物的生成焓。由于氮含量相对较高,化合物(4~11)的生成焓均高于RDX。其中,化合物11具有最高的生成焓(1776 kJ·mol⁻¹)。再根据生成焓和实测密度,运用Explo5(V6.05.02)软件计算得到化合物(4~11)的爆轰性能。化合物5具有优异的爆轰性能,其爆速爆压分别为8816 m·s⁻¹和32.1 GPa,与高能炸药RDX的爆轰性能(8795 m·s⁻¹, 34.9 GPa)相当,但其(IS : 15 J; FS : 200 N)撞击感度和摩擦感度均优于RDX(IS : 7.5 J; FS : 120 N),具有一定的应用前景。

3 结论

(1)以4,7-二氨基咪唑并[4,5- c]氧化呋咱(4)与NTO和其它富氮类硝胺化合物反应,得到含能离子盐5~11,操作步骤简单,且收率较高。

(2)化合物9的晶体属于 $P-1$ 空间群,晶体呈现出层状堆积方式,阴阳离子间通过氢键相互连接,稠环阳离子骨架上的所有非氢原子均处于同一平面,使得其结构稳定且感度较低。

(3)以富氮稠环阳离子和高氮类阴离子结合制备得到了一系列的离子盐,丰富了含能离子盐的种类。

其中化合物5具有较高的密度(1.811 g·cm⁻³)和优异的爆轰性能(D_v : 8816 m·s⁻¹; P : 32.1 GPa),且撞击和摩擦感度较低(IS : 15 J; FS : 200 N),具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] CHAVEZ D E, BOTTARO J C, PETRIE M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1, 2, 3, 4-tetrazine ring system [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 12973-12975.
- [2] HUYNH M H, HISKEY M A, HARTLINE E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1, 3, 5-triazine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [3] ZHOU Y, GAO H, SHREEVE J M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 2-15.
- [4] Gao H, Zhang Q, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019)[J] *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, (8): 4193-4216.
- [5] 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.
- [6] ZHANG Q, SHREEVE J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [7] QI C, LI S, LI Y, et al. Synthesis and promising properties of new family of high-nitrogen compounds: Polyazido- and polyamino-substituted N, N-azo-1, 2, 4-triazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(51): 16562-16570.
- [8] 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.
- [9] TIAN M, CHI W, LI Q, et al. Theoretical design of highly energetic poly-nitro cage compounds [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(53): 47607-47615.
- [10] ZHANG J, MITCHELL L A, PARRISH D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532-10535.
- [11] ZHENG Y, ZHAO X, QI X, et al. Synthesis of 5-(1H-pyrazol-1-yl)-2H-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 83-89.
- [12] 张计传, 王振元, 王滨燊, 等. 富氮稠环含能化合物: 平衡能量与稳定性的新一代含能材料 [J]. *含能材料*, 2018, 26(11): 983-990.
ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, et al. Fused-ring nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*

- iao), 2018, 26(11): 983–990.
- [13] BIAN C, DONG X, ZHANG X, et al. The unique synthesis and energetic properties of a novel fused heterocycle: 7-nitro-4-oxo-4,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[5,1-d][1,2,3,5]tetrazine 2-oxide and its energetic salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3594–3601.
- [14] ZHAO B, WANG P, FU W, et al. High density of a new fused heterocycle: 7,8-dinitro-4-oxo-4,6-dihydropyrazolo [5,1-d][1,2,3,5] tetrazine 2-oxide and its energetic salts[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(17): 4797–4803.
- [15] ZENG Z, LIU Y, HUANG W, et al. Radical-mediated C-N bond activation in 3,5-diamino-4-nitro-1H-pyrazole towards high-energy and insensitive energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(15): 8268–8272.
- [16] 杨航, 于佳, 蒿银伟, 等. 氮杂环类含能离子盐和离子液体的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2021, 19(4): 1–10.
YANG Hang, YU Jia, HAO Yin-wei, et al. Research progress of nitrogen heterocyclic type energetic ionic salts and ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2021, 19(4): 1–10.
- [17] KLAPÖTKE T M, SCHMID P C, SCHNELL S, et al. 3,6,7-triamino-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4]triazole: A non-toxic, high-performance energetic building block with excellent stability [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(25): 9219–9228.
- [18] ZHENG Y, QI X, CHEN S, et al. Self-assembly of nitrogen-rich heterocyclic compounds with oxidants for the development of high-energy materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28390–28397.
- [19] LEE K Y, CHAPMAN L B, COBURA M D. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27–33.
- [20] KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J, WEBER B. New energetic materials: Synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362(7): 2311–2320.
- [21] ZHANG J, SHREEVE J M., Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical and energetic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 12887–12895.
- [22] TANG Y, ZHANG J, MITCHELL L A, et al. Taming of 3,4-di(nitramino)furazan [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 15984–15987.
- [23] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M. Bis(nitroamino-1,2,4-triazolates): N-bridging strategy toward insensitive energetic materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12889–12892.
- [24] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, REUMANN M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [25] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. *Manual of tests and criteria*, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [26] ALLEN F H, KENNARD O, WATSON D G, et al. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. bond lengths in organic compounds [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions.2* 1987, 2(12): S1–S19.
- [27] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(11): 19–32.
- [28] TANG Y, HUANG W, IMLER G H, et al. Enforced planar FOX-7-like molecules: A strategy for thermally stable and insensitive π -conjugated energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153–7160.

Synthesis and Properties of Energetic Salts Based on 4,7-Diaminopyridazino[4,5-c]furoxan

HU Li-jingcao, ZENG Zhi-wei, WEI Xiang-shuai, YU Ru-jing, Huang Wei, TANG Yong-xing*

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

Abstract: A series of energetic salts (**5–11**) were synthesized by reacting polyamino-fused heterocyclic 4,7-diaminopyridazino [4,5-c]furoxan (**4**) with nitrogen-rich energetic acids including NTO or some other high-nitrogen nitroamino derivatives. The structures of **5–11** were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, elemental analysis and infrared spectroscopy. In addition, the ^{15}N NMR spectrum of **6** was measured and assigned based on the quantum calculations. The crystal structure of **9** was also confirmed by single crystal X-ray diffraction. The detonation properties of these compounds (**5–11**) were calculated by Explo5 (version 6.05.02) software, and the impact and friction sensitivities were also measured. Among them, compound **5** exhibits good detonation performances (D_v : 8816 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, P : 32.1 GPa) and low sensitivities (IS : 15 J, FS : 200 N).

Key words: energetic salts; polyamino-fused heterocycles; nitrogen-rich anion; synthesis; properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022176

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22175093, 21905135)

(责编:姜梅)