

文章编号:1006-9941(2023)02-0107-07

## 4,8-二(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)双呋咱并吡嗪的合成与性能

张倩<sup>1</sup>,段秉蕙<sup>1</sup>,谭博军<sup>1</sup>,卢先明<sup>1,2</sup>,王伯周<sup>1,2</sup>,刘宁<sup>1,2</sup>

(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:** 为探索兼具良好耐热性能和安全性能的新型含能材料,以1-氯-2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯和4*H*,8*H*-双呋咱并吡嗪为原料,经取代反应合成了4,8-二(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)双呋咱并吡嗪(NADFP)。采用核磁共振(氢谱、碳谱)、红外光谱、元素分析等测试方法对化合物结构进行了表征。通过溶剂挥发法培养获得NADFP与*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂合物的单晶NADFP·DMF,利用X-射线单晶衍射法进行解析。结果表明,NADFP·DMF属单斜晶系,*P*<sub>2</sub>/*c*空间群,*a*=7.854(3) Å,*b*=18.466(6) Å,*c*=11.093(3) Å, $\rho$ =1.640 g·cm<sup>-3</sup>。使用Hirshfeld表面分析法计算了分子内/分子间作用力,显示氢键占比高达53.5%。采用差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG/DTG)研究了NADFP的热分解性能,结果显示热分解峰温为337.2 °C和368.8 °C。研究了NADFP的理论爆轰性能和机械感度,密度为1.81 g·cm<sup>-3</sup>,固相生成热827.1 kJ·mol<sup>-1</sup>,理论爆速7968 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压27.5 GPa,撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N。其综合性能显著优于常用耐热炸药六硝基芪。

**关键词:** 耐热含能材料;双呋咱并吡嗪衍生物;晶体结构;热性能;爆轰性能;机械感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022248

## 0 引言

随着现代军事科学技术、深井爆破及航天事业的飞速发展,更为苛刻的使用环境和宇宙中的各种极端条件对炸药的耐热性能和能量水平提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。传统的耐热含能化合物主要以硝基苯类化合物为主,代表性材料有1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、六硝基芪(HNS)、2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)等<sup>[2]</sup>。上述耐热含能化合物虽然具有较好的耐热性能,但由于结构中存在大量碳原子,导致能量水平偏低。近年来,多种氮杂环类化合物以及含能金属有机框架(MOFs)、含能配位聚合物(ECPs)等新型耐热含能结构得到了广泛研究<sup>[3-7]</sup>。

将硝基苯类官能团与氮杂环骨架相结合,一方面

可以提高化合物的能量密度,另一方面可以保留硝基苯类官能团良好的耐热性能,是设计新型耐热含能分子的有效途径<sup>[8]</sup>。Agrawal等<sup>[9]</sup>将氨基三唑骨架引入多硝基苯中,合成了1,3-二(1,2,4-三唑-3-氨基)-2,4,6-三硝基苯(BTATNB),热分解温度达320 °C。Klapötke等<sup>[10]</sup>将噁二唑环与苦基相结合,设计合成了新型耐热含能材料5,5'-二(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-二(1,3,4-噁二唑)(TKX-55),热分解温度为335 °C。Li等<sup>[11]</sup>设计合成了一类多硝基苯取代的3,6-二硝基吡啶[4,3-*c*]并吡啶化合物,其中三硝基苯衍生物热分解温度可达407 °C,密度和爆速分别为1.85 g·cm<sup>-3</sup>和8006 m·s<sup>-1</sup>。上述含能化合物均具有较高的热分解温度,但同时机械感度也相对较高。

双呋咱并吡嗪骨架是一种高对称性氮杂稠环结构,具有较高的能量密度和良好的热稳定性,是设计耐热含能化合物的优良骨架<sup>[12-15]</sup>。本课题组前期报道了一类多硝基苯基取代的双呋咱并吡嗪化合物,其中4,8-二(2,4,6-三硝基苯基)双呋咱并吡嗪(TNBP)的热分解温度达415 °C,但机械感度相对偏高<sup>[16-17]</sup>。在前期工作基础上,本研究设想通过进一步在苯环中引入氨基,与邻位硝基形成分子内氢键,来达到降低感度

收稿日期: 2022-10-08; 修回日期: 2022-12-09

网络出版日期: 2022-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(22175139)

作者简介: 张倩(1982-),女,副研究员,主要从事耐热含能材料合成研究。e-mail: qian3545267@163.com

通信联系人: 刘宁(1984-),男,研究员,主要从事含能材料设计、合成和性能研究。e-mail: flackliu@sina.com

引用本文: 张倩,段秉蕙,谭博军,等. 4,8-二(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)双呋咱并吡嗪的合成与性能[J]. 含能材料,2023,31(2):107-113.

ZHANG Qian, DUAN Bing-hui, TAN Bo-jun, et al. Synthesis and Characterization of 4,8-Di(2,4,6-trinitro-3,5-diaminophenyl)difurazanopyrazine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2):107-113.

的目的。据此合成了4,8-二(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)双咪唑并吡嗪(NADFP)并完成结构表征,培养获得了其与*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂合物的单晶NADFP·DMF并进行解析,采用理论方法分析了晶体分子间相互作用力和分子表面静电势,研究了NADFP的热性能、理论爆轰性能和机械感度。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

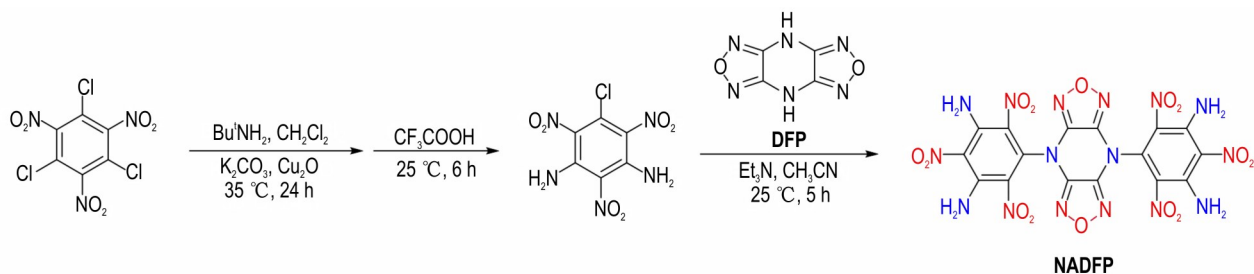
4*H*,8*H*-双咪唑并吡嗪(DFP)和1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯由实验室自制<sup>[14,18]</sup>;叔丁胺,碳酸钾,氧化亚铜,三氟乙酸,氨水(25% aq.),二氯甲烷,三乙胺,*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),二甲基亚砷均为分析纯;乙腈为色谱纯。

采用超导核磁共振仪(AV 500型,瑞士BRUKER公司)对样品的核磁共振光谱进行分析测试;采用傅立叶变换红外光谱仪(NEXUS 870型,美国热电尼高力

公司)对样品的红外光谱进行分析测试;采用元素分析仪(VARIO-EL-3型,德国ELEMENTAR公司)对样品的元素组成进行分析测试;采用X射线单晶衍射仪(SMART APEX II型,瑞士BRUKER公司)对样品的单晶结构进行分析测试;采用差示扫描量热仪(Q-200型,美国TA公司)和热重仪(TA 2950型,美国Nicolet公司)对样品的热性能进行分析测试;采用全自动气体置换法真密度仪(ACCUPYC II 1345型,美国Micromeritics公司)对样品的真密度进行分析测试;采用撞击感度仪(BFH-10型,捷克OZM公司)和摩擦感度仪(FSKM-10型,捷克OZM公司)对样品的机械感度进行分析测试。

### 1.2 合成路线

以1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯为原料,经叔丁胺氨化后脱叔丁基得到1-氯-2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯<sup>[19]</sup>,再与DFP反应得到目标化合物NADFP。合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of NADFP

### 1.3 1-氯-2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯的合成

将1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(3.165 g, 10 mmol)、碳酸钾(2.76 g, 20 mmol)和氧化亚铜(0.143 g, 1 mmol)加入至二氯甲烷(130 mL)中,于25 °C下向其中滴加含有叔丁胺(3 mL)的二氯甲烷(30 mL)溶液。加毕后于35 °C下搅拌反应24 h。过滤,向滤液中加入三氟乙酸(10 mL),室温下继续搅拌6 h后倾倒入冰水中。用氨水将pH值调至3~4,二氯甲烷萃取,经无水硫酸钠干燥后蒸除溶剂,粗品经柱层析分离后得淡黄色粉末状固体1.28 g,收率46.1%。

<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 6.98 (d, 4H, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 137.52, 135.58, 123.19, 122.50。

### 1.4 NADFP的合成

将DFP(0.83 g, 5 mmol)和1-氯-2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯(2.78 g, 10 mmol)溶解于乙腈(20 mL)中,冰浴下向其中缓慢滴加三乙胺(1.21 g,

12 mmol),加毕后室温反应5 h,析出大量固体。过滤,粗品进一步使用二甲基亚砷与水的混合溶剂重结晶后,过滤干燥得到黄色粉末状固体2.21 g,收率68.2%。

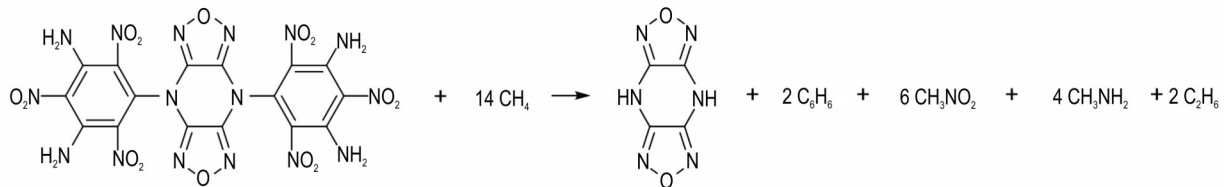
<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 8.48 (s, 8H, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 122.65, 122.88, 127.85, 143.48, 146.02; IR(KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3367(m), 3095(s), 1613(s), 1547(s), 1551(s), 1406(m), 1386(s), 1342(s), 1085(m), 941(s), 827(s); Anal. calcd for C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>16</sub>O<sub>14</sub>: C 29.64; H 1.24; N 34.57; found C 29.85, H 0.88, N 34.32。

### 1.5 NADFP·DMF的单晶培养

称取0.05 g重结晶后的NADFP样品,加入适量DMF,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,20 °C下自然挥发5 d,得到淡黄色长方体块状晶体,并对其进行结构测试及分析。

## 1.6 NADFP的热性能测试

采用差示扫描量热仪测定NADFP的热分解温度,热重分析仪测定NADFP的热失重过程。以上实验条件为:氮气气氛,温度范围50~500 °C,试样量0.6 mg,升温速率10 °C·min<sup>-1</sup>。



**Scheme 2** Isodesmic reaction used to calculate the enthalpy of formation of NADFP

## 2 结果与讨论

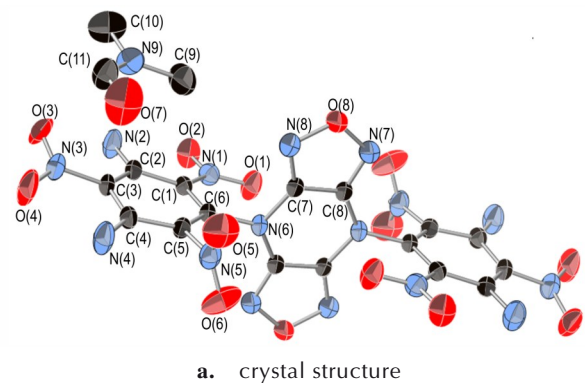
### 2.1 NADFP·DMF的单晶结构表征分析

选取尺寸0.35 mm×0.29 mm×0.16 mm的单晶,采用X-射线单晶衍射仪进行结构解析。晶体结构由程序SHELXS-97和SHELXL-97直接法解出<sup>[20-21]</sup>,经Fourier合成法获得全部非氢原子。该单晶结构收录于英国剑桥晶体学数据库中,CCDC号:2207582。图1所示为NADFP·DMF的晶体结构和晶胞堆积图。晶体结构数据及精修参数、主要键长和键角分别列于表1、2和表3中。

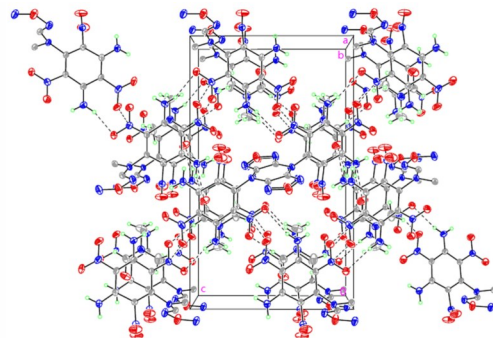
晶体结构分析表明,NADFP·DMF为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,每个晶胞内含有10个NADFP分子和4个DMF分子,晶体密度1.640 g·cm<sup>-3</sup>。从表2中看出,苯环与氨基相连接的N(2)—C(2)键长为1.324(3) Å,介于碳氮单键(1.45 Å)与双键(1.25 Å)键长之间,表明氨基同苯环存在一定程度的共轭。与苯环相连的3个硝基,其碳氮N(1)—C(1),N(3)—C(3)和N(5)—C(5)的键长分别为1.423(2),1.441(2) Å和1.475(2) Å,说明C(1)位所连接的硝基最为稳定。呋咱环中的N(8)—O(8)键长为1.402(2) Å,略长于文献[22]报道的单呋咱环化合物(1.35~1.37 Å),说明双呋咱并吡嗪环的形成会导致呋咱环自身芳香性的降低。由表3可以看出,C(8)—N(7)—O(8)—N(8)与C(7)—N(6)—C(8)—N(7)的扭转角分别为0.0(2)°和-178.4(2)°,说明双呋咱并吡嗪环整体处于一个平面上。由于苯环两侧硝基产生的空间位阻效应,导致苯环与双呋咱并吡嗪环之间的角度趋近于垂直,表现为C(7)—N(6)—C(6)—C(1)的扭转角为71.2(2)°。此外,苯环上的3个取代硝基与母体环的夹角各不相同。O(1)—N(1)—C(1)—C(6)和O(3)—N(3)—C(3)—C(2)

### 1.7 NADFP的性能计算

基于设计的等键反应(Scheme 2),在B3LYP/6-311+G\*\*水平下计算了NADFP的固相生成热。采用气体膨胀置换法测试了25 °C下NADFP的密度。使用Explo5 v6.02软件对NADFP的爆速和爆压进行计算。



**a.** crystal structure



**b.** molecular packing diagram

**图1** NADFP·DMF的晶体结构图与晶胞堆积图(虚线表示分子间氢键作用)

**Fig.1** Crystal structure and packing diagram of NADFP·DMF (Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interactions)

的扭转角分别为-2.8(3)°和-15.8(3)°,表明C(1)位和C(3)位的硝基与苯环共面或接近共面;而O(5)—N(5)—C(5)—C(6)的扭转角则为104.3(2)°,表明C(5)位的硝基与苯环趋近于垂直。结合上文分析可知,C(5)位硝基的碳氮键相对最长,且硝基同苯环的共轭性最差。因此根据化学键理论,N(5)—C(5)键能相对较低,稳定性较差。

表1 NADFP·DMF的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for NADFP·DMF

parameters	results
empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub>
formula weight	397.29
T/K	296 (2)
λ/nm	0.071073
crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	7.854 (3)
b/Å	18.466 (6)
c/Å	11.093 (3)
α/(°)	90
β/(°)	90.725 (5)
γ/(°)	90
V/nm <sup>3</sup>	1.6086 (8)
Z	4
D <sub>c</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.640
μ/mm <sup>-1</sup>	0.142
F(000)	816
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
final R indices (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0429, wR <sub>2</sub> = 0.1192
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0519, wR <sub>2</sub> = 0.1265
largest diff. peak and hole/e.nm <sup>-3</sup>	326 and -332

表2 NADFP·DMF的主要键长

Table 2 Selected bond lengths for NADFP·DMF

bond	length/Å	bond	length/Å
N(1)—O(1)	1.234(2)	N(8)—C(7)	1.293(3)
N(1)—O(2)	1.244(2)	N(8)—O(8)	1.402(2)
N(1)—C(1)	1.423(2)	C(1)—C(6)	1.423(3)
N(3)—C(3)	1.441(2)	C(7)—C(8)	1.428(3)
N(5)—C(5)	1.475(2)	N(9)—C(11)	1.305(3)
N(2)—C(2)	1.324(3)	N(9)—C(10)	1.459(3)
N(6)—C(7)	1.398(2)	O(7)—C(11)	1.212(3)
N(6)—C(6)	1.440(2)	N(2)—H(2A)	0.860

表3 NADFP·DMF的主要键角和扭转角

Table 3 Selected bond angles and torsion angles for NADFP·DMF

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(1)—N(1)—O(2)	119.10(16)	C(8)—N(7)—O(8)—N(8)	0.0(2)
O(1)—N(1)—C(1)	120.63(16)	C(7)—N(6)—C(8)—N(7)	-178.4(2)
N(2)—C(2)—C(1)	120.96(17)	O(1)—N(1)—C(1)—C(6)	-2.8(3)
C(1)—C(6)—N(6)	123.06(16)	N(1)—C(1)—C(2)—N(2)	-2.2(3)
C(8)—N(7)—O(8)	104.51(15)	C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-3.8(3)
N(8)—O(8)—N(7)	111.07(14)	O(5)—N(5)—C(5)—C(6)	104.3(2)
N(6)—C(7)—C(8)	123.32(17)	O(3)—N(3)—C(3)—C(2)	-15.8(3)
C(6)—C(1)—C(2)	119.18(16)	C(7)—N(6)—C(6)—C(1)	71.2(2)

NADFP·DMF的分子间氢键数据列于表4。从表4可以看出,相邻的NADFP和DMF分子之间存在2种氢键:一是DMF酰基上的氢与NADFP的C(1)位硝基上的氧形成的氢键(C(11)—H(11)···O(2)),其键长为2.576 Å;二是DMF甲基上的氢与NADFP的C(3)位硝基上的氧形成的氢键(C(10)—H(10C)···O(4)),其键长为2.720 Å。以上氢键作用将NADFP和DMF分子紧密结合起来,形成对称的叠层堆积结构。此外NADFP分子之间也存在一定的弱氢键作用(N(2)—H(2B)···O(6)和N(2)—H(2A)···O(2)),提高了晶体结构的稳定性。

表4 NADFP·DMF的氢键键长和键角

Table 4 Bond lengths and bond angles of hydrogen bond for NADFP·DMF

D—H—A	d(D—H) /Å	d(H—A) /Å	∠DHA /(°)	d(D—A) /Å
C(11)—H(11)···O(2)	0.93	2.576	159.37	3.462
C(10)—H(10C)···O(4)	0.96	2.720	132.08	3.438
N(2)—H(2B)···O(6)	0.86	2.855	143.48	3.583
N(2)—H(2A)···O(2)	0.86	2.963	124.19	3.519

## 2.2 Hirshfeld表面分析和静电势分析

使用CrystalExplorer17.5软件,采用Hirshfeld表面分析及二维指纹图<sup>[23]</sup>对NADFP·DMF晶体中NADFP的分子内/分子间作用力进行了研究,结果见图2。如图2a所示,Hirshfeld表面的蓝色和红色区域分别代表较低的接触占比和较高的接触占比。由图2b可看出,其二维指纹图两侧边缘有一对突出的尖翼状区域,表明分子间存在强烈的O···H相互作用;指纹图中间的黄绿色区域显示分子间存在一定的O···O和O···N相互作用,这是由于分子中存在较多含氧的硝基和咪唑官能团;指纹图两侧的蓝色区域代表N···C和N···H相互作用。通过对图3c中的单个原子间作用力的占比分析,氢键作用力(O···H和N···H相互作用)明显占主导地位,占比高达53.5%。强烈的分子内/分子间氢键对于分子稳定性的提高起到了极大地促进作用。

采用B3LYP/6-311G(d, p)方法优化分子结构并绘制了NADFP的分子表面静电势(ESP)图。如图3所示,重要的表面最大正静电势和最小负静电势的位点分别由橙色和青色点表示。可以明显看出,NADFP分子的正静电势主要集中在苯环上的2个氨基所在区域以及吡嗪环区域,此处有强烈的接受电子倾向,其中氨基上方的最大静电势为192.21 kJ·mol<sup>-1</sup>;负静电势主

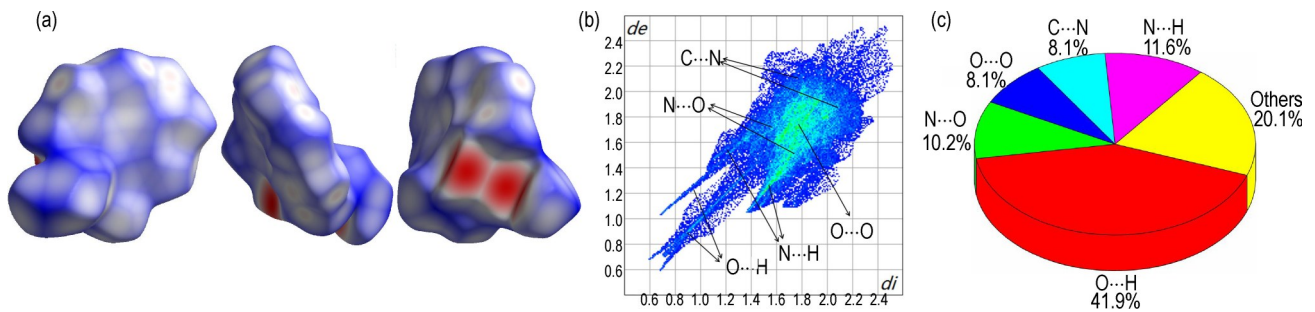


图2 (a)NADFP的Hirshfeld表面分析;(b)NADFP的二维指纹图;(c)单原子接触百分比

Fig.2 (a)Hirshfeld surface analysis of NADFP;(b)2D fingerprint plots of NADFP;(c)The pie graph of percentage contribution for individual atomic contacts

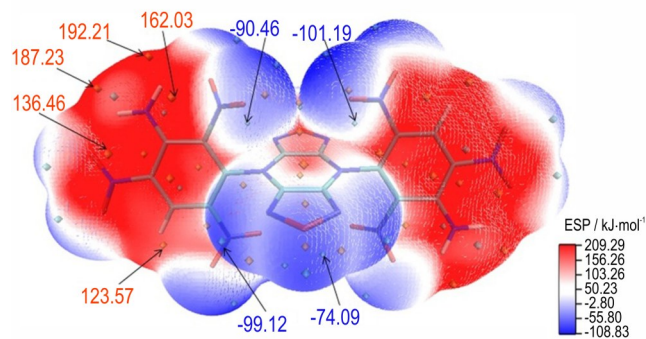


图3 NADFP的表面静电势图

Fig.3 ESP-mapped surface for NADFP

要集中在苯环上3个硝基所在区域以及呋咱环区域,此处的电负性更强,其中硝基侧方的最小静电势为 $-101.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。硝基与氨基之间的区域呈白色,表明此处的静电势呈中性,意味着二者之间存在很强的分子间氢键作用。

### 2.3 热分解性能

NADFP的DSC和TG-DTG曲线如图4和图5所示。由图4可以看出,NADFP的分解过程较长,在 $337.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $368.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在2个重叠的放热峰,放热量累计 $1776 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在图4中未观察到吸热峰,说明NADFP未达到熔点即开始分解。通过基线与放热峰拐点处作切线得到的相交点判定其热分解起始温度为 $319.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图5可以看出,在程序升温过程中( $50\sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ),当温度低于 $292 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重很少,累积不超过3%;继续升温时出现连续的3个失重过程,其最大失重峰分别为 $334, 366 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $388 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,至 $405 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时累积失重64.2%。对比DSC和TG-DTG分析结果,DTG的前2个峰温略低于DSC的2个放热峰温,这是由于通常情况下化合物的分解会在放热之前被观察到。DTG的第三个放热峰由于失重速率极快、放热量较小而未在图4中显示。当升温超过 $405 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,样品仍会发生

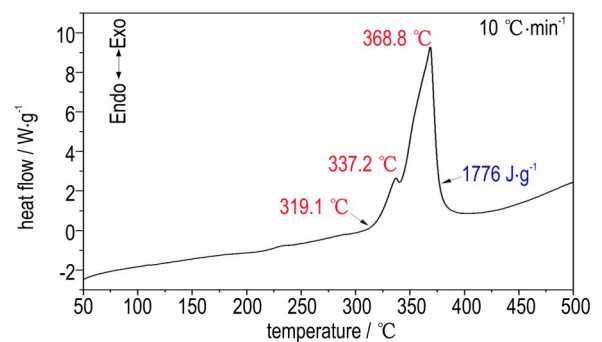


图4 NADFP的DSC曲线

Fig.4 DSC curve of NADFP

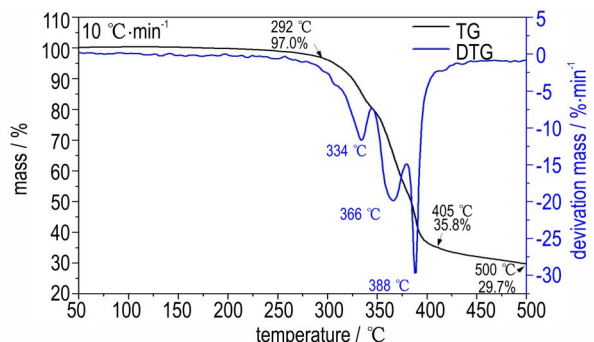


图5 NADFP的TG-DTG曲线

Fig.5 TG-DTG curves of NADFP

缓慢失重并有微弱放热。

### 2.4 爆轰性能和感度

从表5中可以看出,NADFP的固相生成热为 $827.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,实测密度 $1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,据此计算得到的爆速和爆压分别为 $7968 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 及 $27.5 \text{ GPa}$ ,以上性能均高于常规耐热炸药HNS( $D=7170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $p=21.8 \text{ GPa}$ )和PYX( $D=7448 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $p=24.2 \text{ GPa}$ )<sup>[1]</sup>。NADFP的热分解起始温度( $319.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )介于HNS( $316 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )和PYX( $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )之间,表明NADFP耐热性能良好,可作为潜在的高能耐热含能材料得到应用。采用BAM测试方

表5 NADFP与常规耐热炸药性能对比

Table 5 Comparison of properties of NADFP and conventional heat-resistant explosives

compounds	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	IS / J	FS / N
NADFP	319.1	1.81	827.1	7968	27.5	> 40	> 360
HNS <sup>[1]</sup>	316	1.73	57.7	7170	21.8	5	240
PYX <sup>[1]</sup>	350	1.77	80.3	7448	24.2	9	360

Note:  $T_d$  is the decomposition temperature from DSC (onset temperature at a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $\rho$  is measured density (gas pycnometer);  $\Delta H_f$  is the calculated molar enthalpy of formation in solid state;  $D$  is the calculated detonation velocity;  $p$  is the calculated detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

法<sup>[24]</sup>研究了NADFP的机械感度。结果显示NADFP极为钝感,其撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,与TATB(IS>60 J,FS>360 N)<sup>[1]</sup>相接近,远低于常规炸药的感度。究其原因是因为其结构中含有与TATB相似的2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基官能团,相邻硝基和氨基之间强烈的氢键作用大幅提高了硝基的稳定性。以上研究结果也证实将高能氮杂稠环骨架与多氨基硝基苯相结合,是设计高耐热钝感含能分子的有效思路。

### 3 结论

(1)通过4*H*,8*H*-双呋咱并吡嗪与1-氯-2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯的取代反应,合成了4,8-二(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)双呋咱并吡嗪(NADFP)。采用核磁氢谱、碳谱、红外光谱、元素分析等测试方法对目标化合物及中间体进行了表征分析。

(2)采用溶剂挥发法培养获得了NADFP·DMF的单晶并完成解析。该晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶体密度 $1.640\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。采用Hirshfeld表面分析方法研究了该晶体中NADFP的分子内/分子间作用力,计算了NADFP分子的表面静电势分布,结果显示氢键作用占主导地位。

(3)NADFP的热分解峰温分别为 $337.2\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $368.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,存在连续的3个失重过程。其实测密度为 $1.81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,计算固相生成热 $827.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,理论爆速和爆压分别为 $7968\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 及 $27.5\text{ GPa}$ ,测试撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,是一种综合性能优良的新型耐热钝感含能材料。

#### 参考文献:

- [1] 刘宁,肖川,张倩,等.超高温耐热含能材料研究进展[J].兵器装备工程学报,2021,42(1):115-121.  
LIU Ning, XIAO Chuan, ZHANG Qian, et al. Research progress in ultra-temperature heat-resistant energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(1): 115-121.
- [2] 张俊林,周静,毕福强,等.芳香耐热含能化合物合成研究进展

- [J].含能材料,2017,25(10):873-880.  
ZHANG Jun-lin, ZHOU Jing, BI Fu-qiang, et al. Progress on synthesis of heat-resistant aromatic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(10): 873-880.
- [3] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 2263-2267.
- [4] YAN T, YANG H, YANG C, et al. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 23857-23865.
- [5] LI H, ZHANG L, PETRUTIK N, et al. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: Guidelines for architecture of "bridged" compounds[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(1): 54-75.
- [6] XIA H, ZHANG W, JIN Y, et al. Synthesis of thermally stable and insensitive energetic materials by incorporating the tetrazole functionality into a fused-ring 3,6-dinitropyrazolo-[4,3-c]pyrazole framework[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 45914-45921.
- [7] YAN Q, COHEN A, PETRUTIK N, et al. Formation of highly thermostable copper-containing energetic coordination polymers based on oxidized triaminoguanidine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 21674-21682.
- [8] AGRAWAL J P. Past, present & future of thermal stable explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(3): 273-290.
- [9] AGRAWAL J P, MEHILAL U S, SURVE R N. Synthesis of 1,3-bis(1,2,4-triazol-3-amino)-2,4,6-trinitrobenzene and its thermal and explosive behaviour [J]. *New Journal of Chemistry*, 2000, 24: 583-585.
- [10] KLAPÖTKE T M, WITKOWSKI, T G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *ChemPlusChem*, 2016, 81(4): 357-360.
- [11] LI Y, CHANG P, HU J, et al. Synthesis and properties of novel thermally stable and insensitive 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic materials [J]. *Current Organic Chemistry*, 2018, 22: 2401-2406.
- [12] STARCHENKOV I B, ANDRIANOV V G, MISHNEV A F. Chemistry of furazano[3,4-*b*]pyrazine. 1. Synthesis and thermodynamic appraisal of 4,8-dihydrodifurazano[3,4-*b*]pyrazine and its derivatives [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(2): 216-228.
- [13] 刘宁,廉鹏,来蔚鹏,等.双呋咱并吡嗪衍生物的合成、表征及

- 性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 473-477.
- LIU Ning, LIAN Peng, LAI Wei-peng, et al. Synthesis, characterization and performance of difurazanopyrazine derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 473-477.
- [14] 刘宁, 王伯周, 李辉, 等. 4H,8H-双呋咱并[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.
- LIU Ning, WANG Bo-zhou, LI Hui, et al. Synthesis and thermal performance of 4H,8H-difurazano[3,4-b:3',4'-e]pyrazine[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(1): 12-16.
- [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: 1896-1902.
- [16] LIU N, SHU Y, LI H, et al. Synthesis, characterization and properties of heat-resistant explosive materials: Polynitroaromatic substituted difurazano[3,4-b:3',4'-e]pyrazines [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 43780-43785.
- [17] LIU N, ZHANG Q, DUAN B, et al. Comparative study on thermal behavior of three highly thermostable energetic materials: z-TACOT, PYX, and TNBP [J]. *FirePhysChem*, 2021, 1: 61-69.
- [18] 侯可辉, 刘祖亮. 3,5-二氯-2,4,6-三硝基苯胺及其衍生物的合成[J]. 应用化学, 2013, 30(11): 1366-1368.
- HOU Ke-hui, LIU Zu-liang. Synthesis of 3,5-dichloro-2,4,6-trinitrobenzenamine and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(11): 1366-1368.
- [19] AGRAWAL J P, SURVE R N, MEHILAL U S. Some aromatic nitrate esters: Synthesis, structure aspects, thermal and explosive properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 77: 11-31.
- [20] SHELDRICK G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21] SHELDRICK G M. SHELXS-97, program for crystal structure refinement [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] GUO T, WANG Z, TANG W, et al. A good balance between the energy density and sensitivity from assembly of bis(dinitromethyl) and bis(fluorodinitromethyl) with a single furazan ring [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 218-230.
- [23] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11: 19-32.
- [24] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 5th Ed., United Nations Publication, New York, 2009.

## Synthesis and Characterization of 4,8-Di(2,4,6-trinitro-3,5-diaminophenyl)difurazanopyrazine

ZHANG Qian<sup>1</sup>, DUAN Bing-hui<sup>1</sup>, TAN Bo-jun<sup>1</sup>, LU Xian-ming<sup>1,2</sup>, WANG Bo-zhou<sup>1,2</sup>, LIU Ning<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to explore new energetic material with both good thermal stability and high safety performance, 4,8-di(2,4,6-trinitro-3,5-diaminophenyl)difurazanopyrazine (NADFP) was synthesized by substitution reaction using 1-chloro-2,4,6-trinitro-3,5-diaminobenzene and 4H,8H-difurazanopyrazine as raw materials. Its structure was characterized by nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectrum), infrared spectroscopy and element analysis. The single crystal of NADFP·DMF was obtained by solvent evaporation method, and the crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. Results show that NADFP·DMF belongs to monoclinic system, space group *P2<sub>1</sub>/c*, *a*=7.854(3) Å, *b*=18.466(6) Å, *c*=11.093(3) Å, *ρ*=1.640 g·cm<sup>-3</sup>. The inter-/intramolecular interactions were calculated by Hirshfeld surfaces analysis with hydrogen bond interactions accounting for 53.5%. The thermal behavior of NADFP was studied by DSC and TG/DTG methods, which show that its decomposition peaks are 337.2 °C and 368.8 °C. The theoretical detonation performances and mechanical sensitivities of NADFP were investigated. The measured density is 1.81 g·cm<sup>-3</sup>, the solid formation enthalpy is 827.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, the calculated detonation velocity and pressure are 7968 m·s<sup>-1</sup> and 36.0 GPa, respectively. The impact sensitivity is above 40 J, and the friction sensitivity is above 360 N. The overall performance of NADFP is obviously better than that of traditional heat-resistant explosive 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene.

**Key words:** heat-resistant energetic material; difurazanopyrazine derivative; crystal structure; thermal property; detonation performance; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022248

**Grand support:** National Natural Science Foundation of China(No. 22175139)

(责编:姜梅)