

文章编号:1006-9941(2020)03-0177-05

3,5-二氨基氧化吡嗪含能衍生物合成及性能

罗义芬¹,毕福强¹,胡米¹,霍欢¹,贾思媛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: 以3,5-二氯吡嗪为原料,经过取代、氧化、硝化、氨解四步反应分别合成3,5-二氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪(DADNPO)和未见文献报道的3,5-二氨基-4-硝基氧化吡嗪(DANPO),并采用红外光谱、¹H NMR、¹³C NMR及元素分析对中间体及产物结构进行了表征;探究了硝化反应条件对硝化产物及收率的影响,确定制备3,5-二甲氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪较佳条件为:硝硫混酸作为硝化试剂,反应温度50~55 °C,反应时间为15 h。利用Gaussian 09程序和Kamlet-Jacobs方程计算DADNPO和DANPO的爆速分别为8.486 km·s⁻¹和7.224 km·s⁻¹,爆压分别为30.2 GPa和23.09 GPa。采用差示扫描量热(DSC)研究了这两种化合物的热性能,结果表明,DADNPO、DANPO放热分解峰温分别为244.4°C和325.2°C,DANPO的热稳定性更好。

关键词: 含能材料;3,5-二氨基氧化吡嗪;合成;性能

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019100

1 引言

如何协调统一含能材料的能量性能和安全性能一直是含能材料研究领域的难题和重点^[1-8]。在芳香环上引入硝基,可提高化合物的能量,同时引入氨基,形成分子内氢键,能有效降低含能材料感度。另外,在含氮杂环上引入N→O配位键是提高化合物能量的有效途径之一,亦是含能材料研究的重要发展方向,配位氧的引入不仅可提高化合物的性能,同时也使化合物有更好的氧平衡^[9]。2018年,德国慕尼黑大学Thomas M. Klapotke报道了一种新型高能钝感含能材料3,5-二氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪(DADNPO)^[10],它是LLM-105的同分异构体,其密度为1.84 g·cm⁻³,爆速8.486 km·s⁻¹,爆压30.2 GPa,能量与LLM-105相当,其爆热4913 J·g⁻¹,爆温3470 K,明显优于LLM-105(4506 J·g⁻¹和3202 K)。DADNPO作为综合性能优良的新型含能化合物,在混合炸药、固体推进剂等领域具有潜在的应用前景,国外已开展其合成及性能方面的研究,国内在这方面的研究尚属空白。

本研究以3,5-二氯吡嗪为原料,经过取代、氧化、硝化、氨解四步反应合成3,5-二氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪和未见文献报道的化合物3,5-二氨基-4-硝基氧化吡嗪,并完成结构表征;研究了硝化反应条件对产物种类、收率及纯度的影响,并对反应条件进行优化;采用差示扫描量热法(DSC)研究了这两种化合物的热性能,并且运用Gaussian 09程序和Kamlet-Jacobs方程预估了这两种化合物的爆轰性能,为进一步开展应用研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:3,5-二氯吡嗪,分析纯,郑州阿尔法化工有限公司;氢氧化钾、甲醇、冰乙酸、乙腈,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;双氧水(质量分数50%)、硝酸(质量分数98%)、硫酸(质量分数98%)、氨水(质量分数27%),分析纯,树德化工有限公司。

美国Nicolet公司NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪;瑞士BRUKER公司AV 500型(500 MHz)超导核磁共振仪;德国Elementar公司Vario EL III型自动微量有机元素分析仪;上海市安亭电子仪器厂ZF-II型三用紫外仪;LC-2010A ht液相色谱仪,日本岛

收稿日期:2019-04-15;修回日期:2019-07-02

网络出版日期:2019-10-08

基金项目:国家自然科学基金(21503162)

作者简介:罗义芬(1981-),女,副研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:luoyiluoyi204@163.com

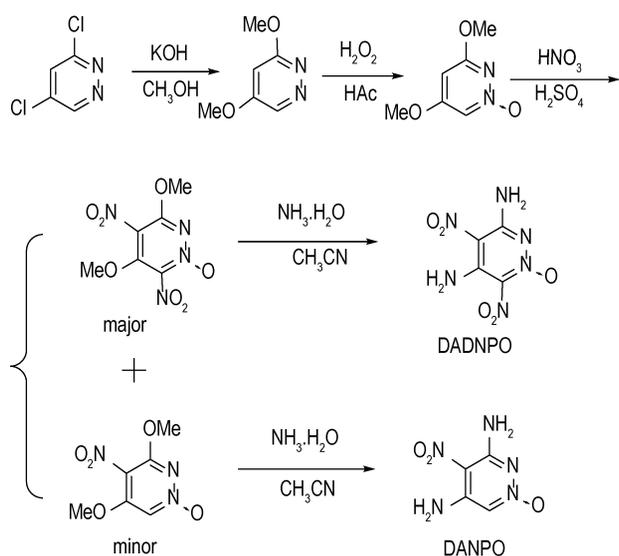
引用本文:罗义芬,毕福强,胡米,等. 3,5-二氨基氧化吡嗪含能衍生物合成及性能[J]. 含能材料,2020,28(3):177-181.

LUO Yi-fen, BI Fu-qiang, HU Mi, et al. Synthesis and Performance of 3,5-Diaminopyridazine-1-oxide Energetic Derivatives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(3):177-181.

津;德国 Netzsch 公司 DSC-204 差示扫描量热仪;德国 Netzsch 公司 STA449C 型热重-微商热重仪。

2.2 合成路线

以 3,5-二氯吡嗪为原料,经过取代、氧化、硝化、氨解四步反应合成 3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪 (DADNPO) 和未见文献报道的化合物 3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪 (DANPO), 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of 3,5-diaminopyridazine-1-oxide energetic derivatives

2.3 实验

2.3.1 3,5-二甲氧基吡嗪的合成

室温下,将氢氧化钾(1.13 g, 20.2 mmol)、分批加入到 10 mL 甲醇中,升温至 40 °C 搅拌至全溶,滴加 3,5-二氯吡嗪(1.00 g, 6.7 mmol)的甲醇溶液 10 mL,然后加热至回流 8 h,完毕冷却至室温,过滤,除去氯化钾,醇洗,将滤液进行浓缩,再往所得到的固体中加入 20 mL 水,接着再用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥、过滤、再次浓缩、干燥得到白色的 3,5-二甲氧基吡嗪固体 0.85 g, 收率 90.5%。

$^1\text{H NMR}$ (Acetone- d_6 , , 500 MHz): 8.539 (s, 1H, CH), 6.531 (s, 1H, CH), 4.024 (s, 3H, CH_3), 3.928 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (Acetone- d_6 , 125 MHz): 167.12, 160.92, 141.81, 97.16, 56.09, 54.93; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3088, 3019, 2962, 2852, 1601, 1553, 1456, 1389, 1346, 1222, 1193, 1172, 1091, 1045, 1017, 987, 861, 745, 659, 617, 570; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (%): C 51.42, H 5.75, N 19.99; Found: C 51.38, H 5.64, N 19.69。

2.3.2 3,5-二甲氧基氧化吡嗪的合成

室温下,将 3,5-二甲氧基吡嗪(1.50 g, 10.7 mmol)溶解于 5 mL 冰乙酸中,并于 10 °C~20 °C 滴加质量分数 30% 双氧水(3.00 g, 26.5 mmol),然后缓慢升温,并在 60 °C 搅拌反应 5 h,反应完毕,将反应液冲入 30 mL 的冰水中,二氯甲烷进行萃取,无水硫酸镁干燥、过滤、滤液浓缩、干燥得到白色固体 1.30g, 收率 77.8%。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_6$, δ): 7.719 (s, H, CH), 6.353 (s, 1H, CH), 3.953 (s, 3H, CH_3), 3.885 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_6$, δ): 167.898, 167.151, 121.381, 93.700, 57.691, 56.080; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3441, 3113, 3058, 2955, 1587, 1570, 1484, 1458, 1397, 1381, 1229, 1177, 1083, 1049, 929, 855, 827, 622, 571; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (%): C 46.15, H 5.16, N 17.94; Found: C 45.46, H 5.271, N 17.20。

2.3.3 3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪和 3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪的合成

20 °C 下,将 3,5-二甲氧基氧化吡嗪(0.40 g, 2.6 mmol)加入到 10 mL 98% 硫酸中,搅拌至全溶,并在此温度下,缓慢滴加 5 mL 98% 硝酸,升温至 53 °C 反应 15 h,反应完毕,将反应液倒入 100g 冰水中,搅拌,淡黄色固体析出,过滤、冰水洗涤,干燥得到 3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪固体 0.24 g, 收率 38.1%;将滤液用乙酸乙酯进行萃取,无水硫酸镁干燥、过滤、滤液浓缩、干燥得到 3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪 0.07 g, 收率 13.6%。

3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 3.980 (s, 3H, CH_3), 3.845 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 157.309, 156.048, 144.913, 124.580, 62.567, 55.925; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3024, 2968, 2883, 1585, 1566, 1541, 1504, 1462, 1417, 1382, 1345, 1252, 1216, 1137, 1083, 983, 912, 829, 760, 712; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7$ (%): C 29.28, H 2.46, N 22.76; Found: C 28.36, H 2.781, N 22.35。

3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.476 (s, H, CH), 4.013 (s, 6H, 2 CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 161.374, 157.587, 156.768, 119.351, 59.810, 56.996; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3024, 2968, 2883, 1585, 1566, 1541, 1504, 1462, 1417, 1382, 1345, 1252, 1216, 1137, 1083, 983, 912, 829, 760, 712;

Anal. Calcd for $C_6H_7N_3O_5$ (%) : C 35.83, H 3.51, N 20.89; Found: C 35.57, H 3.619, N 21.31, HRMS (ESI) : $[M-H]^-$: 实测值 200.03062, $C_6H_6N_3O_5$ 理论值 200.03071。

2.3.4 3,5-二氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪(DADNPO)的合成

20 °C下,将1-氧代-3,5-二甲氧基-4,6-二硝基吡嗪(0.20 g, 0.8 mmol)溶解在20 mL乙腈中,然后加入质量分数27%的氨水溶液10 mL,然后缓慢升温至回流,并在此温度下搅拌24 h,浓缩,丙酮洗涤,过滤,干燥,得到橙色固体0.16 g,收率91.1%。

1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ) : 8.748 (br, 4H, 2NH₂) ; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO - d_6 , δ) : 154.037, 141.928, 133.574, 110.544; IR (KBr, ν/cm^{-1}) : 3424, 3293, 1612, 1575, 1531, 1386, 1288, 1227, 1197, 1083, 1036, 836, 776, 702; Anal. Calcd for $C_4H_4N_6O_5$ (%) : C 22.23, H 1.87, N 38.89; Found: C 22.23, H 2.135, N 39.06。

2.3.5 3,5-二氨基-4-硝基氧化吡嗪(DANPO)的合成

20 °C下,将3,5-二甲氧基-4硝基氧化吡嗪(0.20 g, 1.0 mmol)溶解在20 mL乙腈中,然后加入质量分数27%的氨水溶液5 mL,然后缓慢升温至回流,并在此温度下搅拌24 h,过滤,醇洗,干燥,得到浅黄色固体0.13 g,收率76.5%。

1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ) : 8.319 (br, 2H, NH₂) , 8.054 (s, 2H, NH₂) , 7.384 (s, H, CH) ; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO - d_6 , δ) : 155.583, 149.508, 113.508, 110.642; IR (KBr, ν/cm^{-1}) : 3448, 3374, 3337, 3215, 3094, 1615, 1576, 1537, 1466, 1394, 1293, 1239, 1173, 1149, 1090, 971, 821, 71, 681, 652, 518; Anal. Calcd for $C_4H_5N_5O_3$ (%) : C 28.08, H 2.95, N 40.93; Found: C 28.22, H 3.118, N 40.72; HRMS (ESI) : $[M-H]^-$: 实测值 170.03185, $C_4H_5N_5O_3$ 理论值 170.03138。

3 结果与讨论

3.1 硝化反应条件优化

文献[10]所述的反应条件:3,5-二甲氧基氧化吡嗪在20%~25%的发烟硫酸与100%硝酸的混合溶液中,45~50 °C反应20 h,得到3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪的收率较低,仅为28%。所以,本研究考

察了硝化条件、反应时间及温度对产品纯度、收率的影响,结果见表1。

表1 反应条件对产物纯度和收率的影响

Table 1 Effect of reaction conditions on product purity and yield

reaction condition	T/°C	t/h	purity /%	yield /%	yield /%
25% oleum / 100% HNO ₃ ^[10]	45-50	20	98.5	-	28.0
25% oleum / 100% HNO ₃	50-55	20	98.5	-	28.1
25% oleum / 100% HNO ₃	50-55	15	98.4	-	26.8
98% HNO ₃ / 98% H ₂ SO ₄	50-55	8	98.0	-	20.0
98% HNO ₃ / 98% H ₂ SO ₄	50-55	15	98.3	13.6	38.1
98% HNO ₃ / 98% H ₂ SO ₄	50-55	20	98.1	-	37.9
65% HNO ₃ / 98% H ₂ SO ₄	50-55	15	97.8	-	15.0
65% HNO ₃ / 98% H ₂ SO ₄	80-85	15	-	0	0

从表1可以看出,反应温度是影响3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪的关键因素,而非硝酸与硫酸的浓度:①选择65%硝酸与98%硫酸作为硝化剂,反应温度50~55 °C,同样可以获得3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪,但是收率只有15%,若升高温度至80~85 °C,3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪与3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪均没有得到,可能氧化吡嗪环耐不住高温,在强酸性介质中发生骨架裂解;②选择98%硝酸与98%硫酸作为硝化剂,反应温度50~55 °C,随着反应时间的延长,收率增加,当反应时间为15 h时,收率达到38.1%,而当继续延长反应时间为20 h时,并不能有效地增加主产物的收率。因此,选择的硝化体系为98%硝酸与98%硫酸,反应温度50~55 °C,反应时间15 h。

3.2 DADNPO和DANPO的物化爆轰性能计算

为了研究DADNPO和DANPO的爆轰性能,利用Gaussian 09程序^[11],以密度泛函理论的B3LYP方法^[12]在6-31G**基组水平上对这两种衍生物的结构进行了全优化,经振动分析发现无虚频,表明优化结构为势能面上的极小点。采用Monte-Carlo法计算了它们的理论体积,进而求得理论密度。采用原子化方案^[13],利用完全基组方法^[14](CBS-4M)计算了分子的气相生成焓,对它们的静电势参数进行统计计算,采用Politzer等^[15]提出的公式计算了分子的升华焓,并获得固相生成焓。运用Kamlet-Jacobs公式^[16]计算得它们的爆速,爆压;运用与静电势参数有关的经验公

式^[17]计算IS。结果见表2。由表2可见,相较于常规的耐热主炸药TATB和LLM-105,DADNPO还没有达到任何之一的能量水平;DADNPO虽优于TATB,但是也没有达到LLM-105的能量水平。

表2 DADNPO与DANPO的物化及爆轰性能

Table 2 Physicochemical and detonation performances of DADNPO and DANPO

No.	ρ / g·cm ⁻³	D / km·s ⁻¹	p / GPa	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹	IS / J
DADNPO ^[10]	1.840	8.486	30.2	110.0	18
DANPO	1.737	7.224	23.1	33.4	20
TATB ^[18]	1.930	8114	31.2	-154.2	50
LLM-105 ^[10]	1.920	8.639	31.7	11.0	20

Note: ρ is density, D is detonation velocity, p is detonation pressure, ΔH_f is heat of formation, IS is impact sensitivity

3.3 DADNPO和DANPO的热分析

DADNPO和DANPO的DSC(升温速率5℃·min⁻¹)曲线如图1所示。由图1可见,DADNPO在221.3℃时开始分解,且只有一个放热峰244.4℃,峰型尖锐,温度跨度小,出现突变现象,表明样品分解速度快,放热量大,而DANPO相较于DADNPO稳定性较好,其在325.2℃时开始分解,放热峰温达到358.4℃,两个化合物均没有经历吸热熔化的相变过程,而是固相直接进行分解。

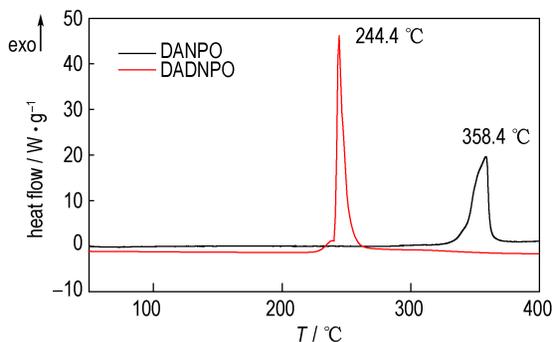


图1 DANPO和DADNPO的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of DANPO and DADNPO

DADNPO的TG-DTG(升温速率5℃·min⁻¹)曲线如图2所示。由图2可见,DADNPO的热分解只有一个阶段,质量损失峰出现在230℃,当温度达到300℃时,累计分解深度为74.66%;当温度继续升高,残渣继续分解,当温度达到500℃时,只剩下11.93%的残渣。

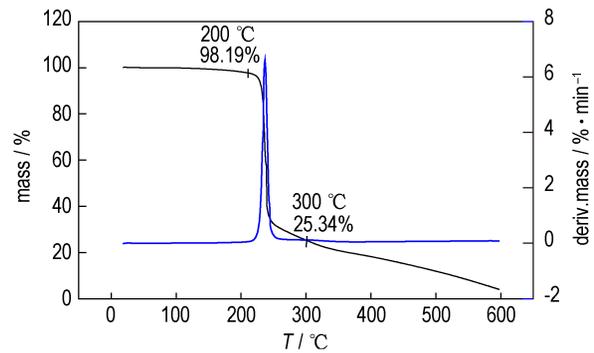


图2 DADNPO TG-DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of DADNPO

4 结论

(1) 以3,5-二氯吡嗪为原料,国内首次合成了3,5-二氨基-4,6-二硝基氧化吡嗪(DADNPO),其总收率达到24.4%;优化了硝化反应条件,确定了制备3,5-二甲氧基-4,6-二硝基氧化吡嗪较佳条件为: 硝磺混酸作为硝化试剂,反应温度53℃,反应时间为15h。

(2) 成功分离硝化副产物3,5-二甲氧基-4-硝基氧化吡嗪,并且利用其作为原料,获得了未见文献报道的新化合物3,5-二氨基-4-硝基氧化吡嗪(DANPO),采用核磁、红外、元素分析完成中间体及产物结构表征。

(3) DADNPO和DANPO的计算爆速分别为8.486 km·s⁻¹和7.224 km·s⁻¹,计算爆压分别为30.2 GPa和23.09 GPa,对比DADNPO和DANPO能量水平,DADNPO明显优于DANPO;然而DADNPO与DANPO放热峰温分别为244.4℃和358.4℃,DANPO耐热性能有大幅度提高,预计其在耐热炸药方面有较好的应用。

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] 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] 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.
- [4] Palysaeva N V, Gladyshekin A G, Vatsadze I A, et al. N-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl) azoles: Anovel assembly of diverse explosophoric building blocks for energetic compound design [J]. *Org Chem Front.*, 2019, 6(2): 249-255.
- [5] WANG Wei-xia, CHENG Guang-bin, XIONG Hua-lin, et al. Fluorodinitroethylamino functionalization derivatives based on azole: a new family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2994-3000.
- [6] XU Zhen, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei, et al. A facile and versatile synthesis of energetic furazan-functionalized 5-nitroimino-1,2,4-triazoles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5877-5881.
- [7] HUANG Shi, TIAN Jun-jun, QI Xiu-juan, et al. Synthesis of gem-dinitromethylated and fluorodinitromethylated derivatives of 5,5'-dinitro-bis-1,2,4-triazole as promising high energy density materials [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2017, 23(52): 12787-12794.
- [8] 王帆, 张文全, 王康才, 等. 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物合成及性能 [J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 820-824.
WANG Zhi, ZHANG Wen-quan, WANG Kang-cai, et al. Synthesis and property of 3,5-diamino-2,6-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 820-824.
- [9] Elif Gokcinar, Thomas M. Klapotke, Anthony J. Bellamy. Computational study on 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine and its 1-oxide and 1,4-dioxide derivatives [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2010, 953: 18-23.
- [10] Ivan Gospodinov, Thomas M Klapotke, Jorg Stierstorfer. Energetic functionalization of the pyridazine scaffold: synthesis and characterization of 3,5-diamino-4,6-dinitropyridazine-1-oxide [J]. *European Journal of Organic Chemistry*. 2018 (8): 1004-1010.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09 [CP], Gaussian, Inc., Wallingford C, 2009.
- [12] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [13] 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]. *J Chem Phys*, 1997, 106(3): 1063-1079.
- [14] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms [J]. *J Chem Phys*, 1996, 104(7): 2598-2619.
- [15] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Mol Phys*, 1997, 91(5): 923-928.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23-35.
- [17] Pospíšil M, Vavra, P, Concha M C, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds [J]. *J Mol Model*, 2010, 16: 895-901.
- [18] Ruihu Wang, Hongyan Xu, Yong Guo, 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 and Performance of 3,5-Diaminopyridazine-1-oxide Energetic Derivatives

LUO Yi-fen¹, BI Fu-qiang¹, HU Mi¹, HUO Huan¹, JIA Si-yuan¹, 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: Using 3,5-dichloropyridazine as starting material, 3,5-diamino-4,6-dinitropyridazine-1-oxide (DADNPO) and a new energetic compound 3,5-diamino-4-nitropyridazine-1-oxide (DANPO) were synthesized by substitution, oxidation, nitration and amination reactions. The structure of products and their intermediates were characterized by IR spectra, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis. The effects of nitrification conditions on the purity and yield of nitrification were studied. The results show that the best nitration reagent of synthesized 3,5-dimethoxy-4,6-dinitropyridazine-1-oxide is nitric acid and sulfuric acid, the reaction temperature is 50~55 °C, and the reaction time is 15 h. The detonation properties of DADNPO and DANPO were calculated by Gaussian 09 program and Kamlet-Jacobs formula. The results show that the detonation velocities are 8.486 km·s⁻¹ and 7.224 km·s⁻¹, and the detonation pressures are 30.2 GPa and 23.09 GPa, respectively. Meanwhile, the thermal behaviors of two compounds were studied with differential scanning calorimetry (DSC). The exothermic decomposition peak temperatures of DADNPO and DANPO are 244.4 °C and 325.2 °C respectively, indicating that DANPO has better thermal stability than DADNPO.

Key words: energetic material; 3,5-diaminopyridazine-1-oxide; synthesis; performance

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019100

(责编: 王艳秀)