

文章编号:1006-9941(2020)07-0664-06

## 4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物的合成及性能

李亚南,胡建建,陈涛,王彬,常佩,王伯周

(西安近代化学研究所 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:** 以自制的5,6-二氯呋咱并[3,4-b]吡嗪(DCFP)为原料,经取代、硝化-环化、中和、*N*-氨化等反应设计合成了新型*N*-氨基化合物——4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(ATFPO),采用红外光谱、核磁共振(<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR)及元素分析等手段确定了中间体及目标物的结构;获得了关键中间体——1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物四乙基铵盐(TTFPO)的单晶并进行了结构解析,TTFPO晶体为单斜晶系,空间群为*P2(1)/c*,晶胞参数为:*a*=9.237(2) Å,*b*=22.162(5) Å,*c*=7.3506(17) Å, $\alpha=90^\circ$ , $\beta=98.378(4)^\circ$ , $\gamma=90^\circ$ ,*V*=1488.6(6) Å<sup>3</sup>,*Z*=4, $\mu=0.100$  mm<sup>-1</sup>,*F*(000)=656;采用差示扫描量热(DSC)方法研究了ATFPO的热性能,结果表明,其熔点为208.77 °C,3个热分解峰温度分别为247.13、293.68 °C和378.29 °C;采用Gaussian 09程序中CBS-4M方法和Kamlet-Jacobs爆轰方程预估了目标物的爆轰性能,其生成热为705.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速为8743 m·s<sup>-1</sup>,爆压为34.6 GPa,爆热为5970 kJ·kg<sup>-1</sup>;采用BAM落锤法测试了ATFPO机械感度,其撞击感度为35 J。研究表明,ATFPO是一种热稳定性好、钝感、爆轰性能优良的高能量密度化合物。

**关键词:** 含能材料;4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物;合成;表征;性能

**中图分类号:** TJ55;O62

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020043

## 1 引言

近年来,富氮杂环含能化合物因具有能量密度高、正生成热大、氮含量高、爆轰产物清洁、感度低等优点,成为含能材料研究者普遍关注的热点,该类化合物有望应用于高能低感炸药、低特征信号推进剂、气体发生剂等领域,关于单环、多环富氮杂环化合物设计、合成及性能研究的文献报道较多,而稠环化合物涉及较少<sup>[1-3]</sup>。呋咱并吡嗪并三唑类化合物是一类新型富氮稠环高能量密度化合物,大多具有较高的热分解温度、密度、正生成热以及适当的氧平衡,对机械刺激钝感等特点<sup>[4]</sup>,1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(TFPO)<sup>[5]</sup>是该类化合物的代表之一,该化合物密度为1.85 g·cm<sup>-3</sup>,氮含量为54.75%,理论爆速为8532 m·s<sup>-1</sup>,爆压为32.4 GPa,生成热为597 kJ·mol<sup>-1</sup>,

撞击感度为32 J,是一种综合性能优良的新型高能低感化合物,但TFPO分子结构中亚氨基活性氢存在较强的酸性,因而其长储稳定性及其与火炸药常用组分的相容性较差。利用TFPO结构的酸性特点,含能材料研究者设计合成了一系列高能低感含能离子盐化合物,并考察了化合物的热稳定性、感度及爆轰性能<sup>[5]</sup>。前期理论及实验结果表明,向氮杂芳环化合物NH位点上引入N-NH<sub>2</sub>结构单元,可使化合物形成更多分子内和分子间氢键,提高热稳定性,降低机械(撞击、摩擦)感度,增加化合物的正生成热;同时,利用氮杂芳环结构中N-NH<sub>2</sub>的反应活性,可衍生出硝胺基、三硝乙氨基、偶氮基等含能基团,从而设计合成结构多样、性能优良的系列含能衍生物<sup>[6-8]</sup>。

本研究以自制的5,6-二氯呋咱并[3,4-b]吡嗪(DCFP)<sup>[9]</sup>为原料,经取代、硝化-环化、中和、*N*-氨化等反应设计合成了一种新型*N*-氨基化合物——4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(ATFPO)<sup>[10]</sup>,完成了中间体及目标物的结构表征;培养了关键中间体——1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物四乙基铵盐(TTFPO)的单晶并进

收稿日期:2020-02-29;修回日期:2020-04-02

网络出版日期:2020-04-20

基金项目:国家自然科学基金资助(21805222)

作者简介:李亚南(1984-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail:lyn2003080094@126.com

引用本文:李亚南,胡建建,陈涛,等. 4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物的合成及性能[J]. 含能材料,2020,28(7):664-669.

LI Ya-nan, HU Jian-jian, CHEN Tao, et al. Synthesis and Properties of 4-Amino-1,2,3-triazolo[4,5-e]fuzano[3,4-b]pyrazine 6-oxide[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):664-669.

行了晶体结构解析;利用DSC方法研究了目标物的热性能;采用Gaussian 09程序<sup>[11]</sup>中的CBS-4M方法<sup>[12]</sup>和Kamlet-Jacobs爆轰方程<sup>[13]</sup>预估了目标物的爆轰性能,为其进一步应用探索研究提供支撑。

## 2 实验部分

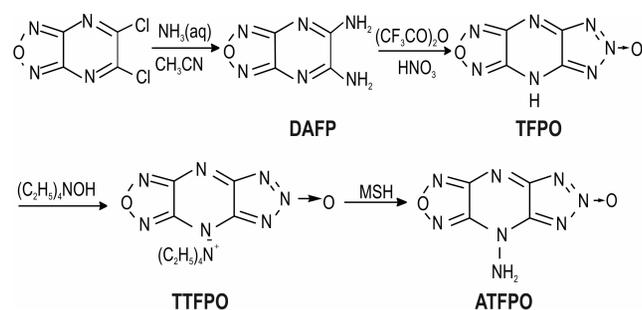
### 2.1 试剂与仪器

浓氨水(质量分数26%~28%)、四乙基羟胺的甲醇溶液(质量分数25%)、乙腈、甲醇、三氟乙酸酐等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;100%纯硝酸、5,6-二氯咪唑并[3,4-b]吡嗪(DCFP)<sup>[9]</sup>、2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH),均为实验室自制。

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Nicolet公司;AV 500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;Vario EL III型自动微量有机元素分析仪,德国Elementar公司;DSC-204差示扫描量热仪,德国Netzsch公司;SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射仪,德国Bruker公司。

### 2.2 合成路线

以5,6-二氯咪唑并[3,4-b]吡嗪(DCFP)为原料,经取代、硝化-环化、中和、*N*-氨化等反应合成了目标化合物ATFPO<sup>[10]</sup>,合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthetic route of ATFPO

### 2.3 实验过程

#### 2.3.1 5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪(DAFP)的合成

室温搅拌下,依次将12.0 mL质量分数为26%~28%的氨水溶液和2.5 mL乙腈加入到反应瓶中,体系冷却至0℃,分批加入3.82 g(20 mmol)5,6-二氯咪唑并[3,4-b]吡嗪,保持0℃继续反应2 h,有大量固体析出,过滤、水洗,产物用*N,N*-二甲基甲酰胺重结晶,干燥得1.83 g黄色固体,收率为60.2%。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)δ:7.77(s,2H,NH<sub>2</sub>), 8.27(b,2H,NH<sub>2</sub>);<sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)δ:

150.87, 150.93; IR(KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3465, 3376, 3228, 1657, 1532, 1338, 1017, 850; Anal. Calcd. for C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>6</sub>(%):C 31.58, H 2.65, N 55.25; Found C 31.50, H 2.63, N 55.30。

#### 2.3.2 1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(TFPO)的合成

室温搅拌下,依次将5.6 mL三氟乙酸酐和2.5 mL 100%硝酸加入到反应瓶中,体系冷却至-20℃,分批加入1.52 g(10 mmol)5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪(DAFP),在-20℃下继续搅拌10 min,缓慢升温至20℃继续反应1 h,将反应液冷冻过夜,快速低温过滤,经真空干燥得1.63 g黄色固体,收率为91.1%。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)δ:10.58(s,1H,NH);<sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)δ:153.34, 159.45; IR(KBr, ν/cm<sup>-1</sup>):3149,1634,1617,1516, 1068,952, 780; Anal. Calcd. for C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub>(%):C 26.83, H 0.56, N 54.75; Found C 26.79, H 0.52, N 54.81。

#### 2.3.3 1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物四乙基铵盐(TTFPO)的合成

室温搅拌下,依次将0.54 g(3 mmol)1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(TFPO)和10.0 mL甲醇加入到反应瓶中,体系冷却至0~5℃,滴加1.76 g(3 mmol)质量分数为25%四乙基羟胺的甲醇溶液,加完后升温至20~25℃继续反应1 h,过滤、甲醇洗、自然风干得0.92 g黄色固体,收率为95.2%。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)δ:1.165~1.201(t,12H,4CH<sub>3</sub>), 3.209~3.224(t,8H,4CH<sub>2</sub>);<sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)δ:7.549, 51.91, 153.39, 159.41; IR(KBr, ν/cm<sup>-1</sup>):2996, 2951, 1592, 1495, 1438, 1391, 1331, 1300, 1172, 1043, 990, 885, 873,782; Anal. Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(%):C 46.74, H 6.54, N 36.34; Found C 46.78, H 6.50, N 36.30。

#### 2.3.4 4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(ATFPO)的合成

室温搅拌下,依次将0.56 g(2.6 mmol)2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)和15.0 mL无水乙腈加入到反应瓶中,分批加入0.62 g(2 mmol)1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物四乙基铵盐(TTFPO),在20~25℃下继续反应6 h,减压蒸除有机溶剂,加入6.0 mL蒸馏水搅拌,过滤、水洗、干燥得0.3 g黄色固体,收率为77.3%。

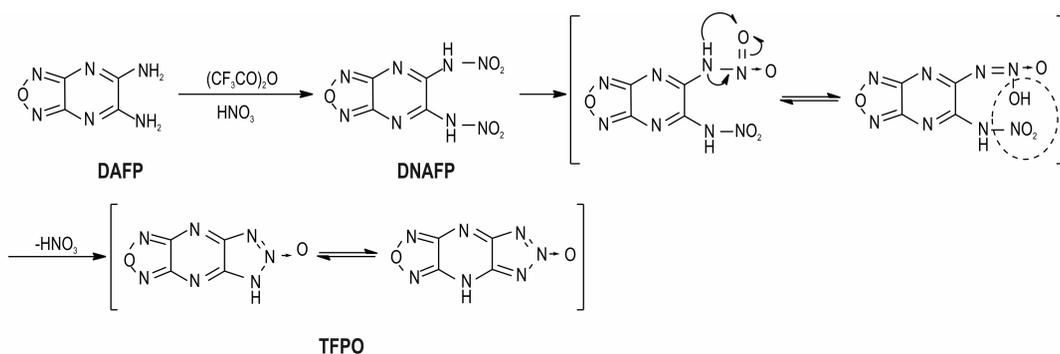
<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)δ:6.74(s, 2H, NH<sub>2</sub>);<sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)δ:130.27,

136.34; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3201, 3067, 1625, 1486, 1439, 1391, 1334, 1297, 1172, 1084, 989, 833; Anal. Calcd. for  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_2$  (%): C 24.75, H 1.04, N 57.73; Found C 24.81, H 1.08, N 57.69.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硝化-环化反应机理探讨

5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪(DAFP)与硝酸/



Scheme 2 Synthetic mechanism of TTFPO

#### 3.2 关键中间体 TTFPO 的晶体结构解析

称取 1.0 g 纯度  $\geq 99.0\%$  的 TTFPO 样品, 将其加入 4.0 mL 蒸馏水和 1.5 mL 乙醇的混合溶剂中, 加热至 40 °C 搅拌 5 min, 自然冷却至室温, 过滤未溶解的化合物样品, 滤液静置于干净的烧杯中, 在 25~30 °C 缓慢挥发 5 天后, 得到不同粒度的 TTFPO 单晶颗粒, 挑选尺寸合适的单晶进行结构测试。

选取尺寸为 0.37 mm  $\times$  0.30 mm  $\times$  0.23 mm 的单晶, 置于 Bruker SMART APE II CCD X-射线单晶衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的  $\text{MoK}_\alpha$  射线 ( $\lambda=0.071073$  nm) 为光源, 以  $\omega$ - $\theta$  扫描方式, 在室温 296(2) K,  $2.23^\circ \leq \theta \leq 24.61^\circ$  范围内共收集 7115 个衍射点, 其中 2509 [ $R(\text{int})=0.0316$ ] 个独立衍射点, 所有的计算均由 SHELXL 97 程序包解出, 非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 数据经  $L_p$  因子及经验吸收校正。晶体结构由直接法和 Fourier 合成法解出, 经全矩阵最小二乘法对  $F^2$  进行修正。最终偏差因子  $R_1=0.0592$ ,  $wR_2=0.1107$ ,  $\text{GOF}=1.031$ , 精修参数为 204 个, 最终差值在 Fourier 上的最大残余峰为  $0.196 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ , 最小残余峰为  $-0.163 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

化合物 TTFPO 属于单斜晶系, 空间群  $P2(1)/c$ , 晶胞参数:  $a=9.237(2) \text{ \AA}$ ,  $b=22.162(5) \text{ \AA}$ ,  $c=7.3506(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=98.378(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1488.6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.100 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=656$ ,

三氟乙酸酐体系发生硝化-环化反应, “一步法”合成了 1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(TFPO), 可能的机理过程为: 首先, DAFP 经硝化反应获得 5,6-二硝胺基咪唑并[3,4-b]吡嗪(DNAFP), DNAFP 分子结构中的一个硝胺基基团( $-\text{NHNO}_2$ )发生重排反应转换成羟基氧化偶氮基基团( $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{OH}$ ); 然后, 重排后的 DNAFP 脱除一分子硝酸( $\text{HNO}_3$ )生成 TFPO, 如 Scheme 2 所示。

CCDC 号 1826499。TTFPO 晶体的结构及晶胞堆积图分别如图 1 和图 2 所示, 部分键长和二面角数据列于表 1。

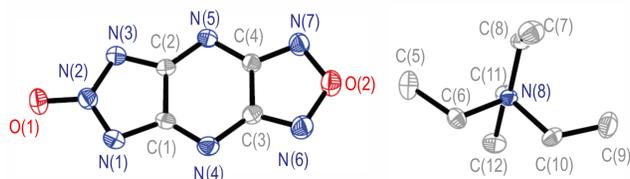


图 1 TTFPO 的单晶结构

Fig.1 Single crystal structure of TTFPO

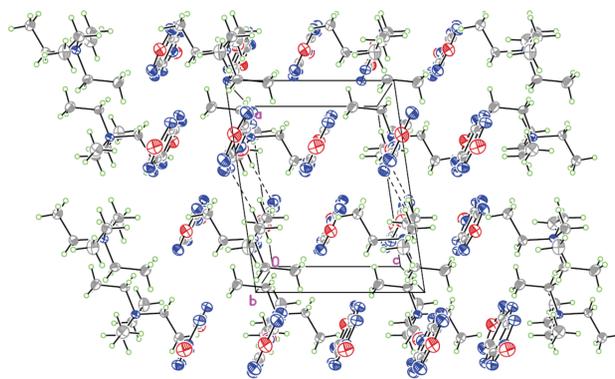


图 2 TTFPO 的晶胞堆积图

Fig.2 Packing program of TTFPO

由图 1, 图 2 和表 1 结果可知, TTFPO 晶体结构中重复单元包含一个四乙基铵阳离子( $\text{T}^+$ )和一个 1,2,

3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物阴离子(TFPO<sup>-</sup>),其中阳离子T<sup>+</sup>部分是以氮原子为中心的高度对称结构;而阴离子TFPO<sup>-</sup>部分,C(1)—C(2)、C(3)—C(4)的键长分别为1.476(2) Å和1.430(3) Å,介于C=C双键(1.32 Å)和C—C单键(1.53 Å)之间,C(1)—N(1)、C(1)—N(4)、C(3)—N(4)、C(3)—N(6)的键长分别为1.348(2) Å、1.309(2) Å、1.366(2) Å和1.308(2) Å,介于C=N双键(1.27 Å)和C—N单键(1.48 Å)之间,N(1)—N(2)、N(2)—N(3)的键长分别为1.353(2) Å和1.355(2) Å,介于N=N双键(1.25 Å)和N—N单键(1.46 Å)之间,N(2)—O(1)、N(6)—O(2)、N(7)—O(2)的键长分别为1.236(2) Å、1.393(2) Å和1.390(2) Å,介于N=O双键(1.21 Å)和N—O单键(1.43 Å)之间,所有碳碳键、碳氮键、氮氮键和氮氧键的键长均介于正常的单键和双键键长之间,表明阴离子部分所有杂环之间形成了大的离域共轭体系;同时,从表1中测试结果可以看出,阴离子(TFPO<sup>-</sup>)部分所有的二面角都接近0°或180°,表明阴离子部分的所有原子几乎都处于同一平面。

表1 TFPO的部分键长和二面角

Table 1 Selected bond lengths and torsion angles of TFPO

| bond       | bond lengths / Å | bond                | torsion angles / (°) |
|------------|------------------|---------------------|----------------------|
| N(1)—C(1)  | 1.348(2)         | C(1)—N(1)—N(2)—O(1) | -179.98(15)          |
| N(1)—N(2)  | 1.353(2)         | C(1)—N(1)—N(2)—N(3) | -0.2(2)              |
| N(2)—O(1)  | 1.236(2)         | O(1)—N(2)—N(3)—C(2) | 179.58(15)           |
| N(2)—N(3)  | 1.355(2)         | C(4)—N(7)—O(2)—N(6) | -0.04(19)            |
| N(3)—C(2)  | 1.348(2)         | C(3)—N(6)—O(2)—N(7) | -0.3(2)              |
| N(4)—C(1)  | 1.309(2)         | C(3)—N(4)—C(1)—N(1) | -179.11(16)          |
| N(4)—C(3)  | 1.366(2)         | C(3)—N(4)—C(1)—C(2) | 0.6(2)               |
| N(5)—C(2)  | 1.309(2)         | N(2)—N(1)—C(1)—N(4) | -179.76(17)          |
| N(5)—C(4)  | 1.369(2)         | C(4)—N(5)—C(2)—N(3) | -179.88(16)          |
| N(6)—C(3)  | 1.308(2)         | C(4)—N(5)—C(2)—C(1) | -0.1(2)              |
| N(6)—O(2)  | 1.393(2)         | N(2)—N(3)—C(2)—N(5) | -179.71(17)          |
| N(7)—C(4)  | 1.308(2)         | N(4)—C(1)—C(2)—N(5) | -0.2(3)              |
| N(7)—O(2)  | 1.390(2)         | N(1)—C(1)—C(2)—N(5) | 179.54(16)           |
| N(8)—C(6)  | 1.511(2)         | N(1)—C(1)—C(2)—N(3) | -0.6(2)              |
| N(8)—C(8)  | 1.515(2)         | O(2)—N(6)—C(3)—N(4) | -179.80(17)          |
| N(8)—C(10) | 1.516(2)         | C(1)—N(4)—C(3)—C(4) | -0.7(3)              |
| N(8)—C(11) | 1.516(2)         | O(2)—N(7)—C(4)—N(5) | 179.52(16)           |
| C(1)—C(2)  | 1.476(2)         | O(2)—N(7)—C(4)—C(3) | 0.3(2)               |
| C(3)—C(4)  | 1.430(3)         | C(2)—N(5)—C(4)—N(7) | -179.14(17)          |
| C(5)—C(6)  | 1.510(3)         | C(2)—N(5)—C(4)—C(3) | 0.0(2)               |
| C(7)—C(8)  | 1.509(3)         | N(6)—C(3)—C(4)—N(7) | -0.5(2)              |
| C(9)—C(10) | 1.499(3)         | N(4)—C(3)—C(4)—N(7) | 179.74(17)           |

### 3.3 ATFPO的热性能

采用差示扫描量热(DSC)方法研究了ATFPO的热稳定性(实验条件:动态氮气气氛为50 mL·min<sup>-1</sup>,压力为0.1 MPa,温度范围25~500 °C,升温速率5 °C·min<sup>-1</sup>,试样量0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘),实验结果如图3所示。从图3可以看出,ATFPO在208.77 °C存在一个吸热熔化峰,即该化合物的熔点为208.77 °C,表明该化合物的热分解首先是经历吸热熔化的相变过程,然后再发生液相分解过程。随着温度的进一步升高,ATFPO分别在247.13,293.68和378.29 °C存在3个明显的放热分解峰,表明该化合物的分解过程至少经历三个热分解的复杂阶段。因此,通过向氮杂芳环化合物分子结构中的NH位点上引入N—NH<sub>2</sub>功能基团,由于分子中本身存在较多电负性较强的N、O原子,使ATFPO分子结构中N、O原子与H原子之间可形成较多的分子内或者分子间氢键作用,从而使N-氨基化合物ATFPO保持较好的热稳定性;同时,由于N—NH<sub>2</sub>基团的引入,有效降低了氮杂芳环化合物的酸性,有望增加长储稳定性及其与火炸药常用组分的相容性。

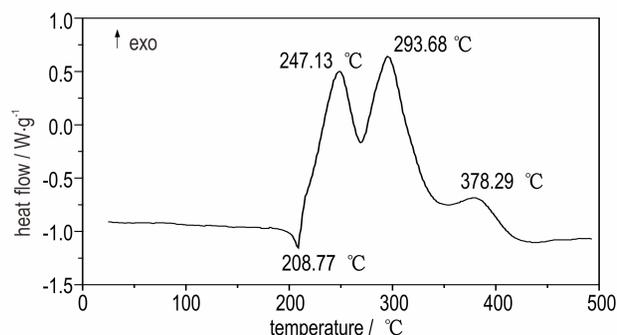


图3 ATFPO的DSC曲线

Fig.3 DSC curve of ATFPO

### 3.4 ATFPO的爆轰及感度性能

4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]呋咱并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(ATFPO)是一种黄色粉末状固体,可溶于二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙腈等。采用Gaussian 09程序<sup>[11]</sup>中的密度泛函理论(DFT),获得了B3LYP/6-31G\*\*水平下目标化合物的稳定优化构型,利用CBS-4M方法<sup>[12]</sup>计算了该化合物的固相生成热为705.4 kJ·mol<sup>-1</sup>;采用国军标772A-1997密度瓶法测试ATFPO的密度为1.82 g·cm<sup>-3</sup>。基于实测密度和理论生成热,利用Kamlet-Jacobs爆轰方程<sup>[13]</sup>预估了该化合物的爆轰性能:其理论爆速为8743 m·s<sup>-1</sup>,爆压为34.6 GPa,爆热为5970 kJ·kg<sup>-1</sup>;采用BAM落锤

法<sup>[14]</sup>(实验条件:样品量为5.0~10.0 mg,落锤为5 kg,落锤高度为0.7 m),测试ATFPO的撞击感度为35 J, ATFPO与TFPO、TNT、RDX的性能对比见表2。

从表2中的性能数据可以看出,向分子中引入N—NH<sub>2</sub>结构单元后,ATFPO的爆轰性能参数(生成热、爆速、爆压等)明显优于氮化前体化合物TFPO,撞击感度较氮化前体更为钝感;ATFPO的爆轰性能明显优于TNT,爆速和爆压等能量水平与RDX相当,而固相生成热和爆热则明显高于TNT和RDX,撞击感度测试结果表明,ATFPO是一种热稳定性好、钝感、爆轰性能优良的高能量密度化合物。

表2 ATFPO、TFPO、TNT和RDX的性能

Table 2 Properties of ATFPO, TFPO, TNT and RDX

| compounds           | $\rho$<br>/g·cm <sup>-3</sup> | $\Delta H_f(s)$<br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | $D$<br>/m·s <sup>-1</sup> | $p$<br>/GPa | $Q$<br>/kJ·kg <sup>-1</sup> | IS<br>/J |
|---------------------|-------------------------------|--|---------------------------|-------------|-----------------------------|----------|
| ATFPO               | 1.82                          | 705.4                                    | 8743                      | 34.6        | 5970                        | 35.0     |
| TFPO <sup>[5]</sup> | 1.85                          | 597.0                                    | 8532                      | 32.4        | -                           | 32.0     |
| TNT <sup>[5]</sup>  | 1.64                          | -67.0                                    | 6950                      | 19.0        | 4222                        | 15.0     |
| RDX <sup>[15]</sup> | 1.80                          | 92.6                                     | 8754                      | 34.7        | 5355                        | 7.4      |

Note:  $\rho$  is density;  $\Delta H_f(s)$  is heat of formation;  $D$  is detonation velocity;  $p$  is detonation pressure;  $Q$  is heat of detonation; IS is impact sensitivity.

## 4 结论

(1) 以自制的5,6-二氯咪唑并[3,4-b]吡嗪为原料,设计合成了新型高能量密度材料——4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物(ATFPO),表征了目标物结构;获得并解析了中间体TFPO的单晶结构,该化合物为单斜晶系,空间群P2(1)/c。

(2) 采用DSC方法研究了ATFPO的热性能,其熔点为208.77 °C,存在3个热分解峰温度依次为247.13,293.68°C和378.29 °C, ATFPO具有良好的热稳定性。

(3) 感度测试和爆轰性能预估显示,ATFPO的撞击感度为35 J,密度为1.82 g·cm<sup>-3</sup>,生成热为705.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速为8743 m·s<sup>-1</sup>,爆压为34.6 GPa,表明ATFPO是一种钝感、爆轰性能优良的新型高能量密度材料。

### 参考文献:

- [1] 肖啸,葛忠学,刘庆,等. 氮杂芳环化合物氧化偶联反应的研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 173-179.  
XIAO Xiao, GE Zhong-xue, LIU Qing, et al. Progress in oxidation-coupling reaction of nitrogen-containing heterocyclic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 173-179.
- [2] 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.
- [3] 黄晓川,郭涛,刘敏,等. 联唑类含能化合物及其含能盐研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291-301.  
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis-azoles and its energetic ion derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [4] Sheremetev A B, Yudin I L. Advances in the chemistry of furazano[3,4-b]pyrazines and their analogues [J]. *Russia Chemical Reviews*, 2003, 72(1): 87-100.
- [5] 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.
- [6] Göbel M, Klapötke T M. Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality [J]. *Advance Functional Materials*, 2009, 19(3): 347-365.
- [7] Yongxing Tang, Hongwei Yang, Bo Wu, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N<sub>11</sub> energetic salt [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(18): 4875-4877.
- [8] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: high sensitivity and superior explosive performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10299-10302.
- [9] 刘宁,王伯周,李辉,等. 4H,8H-双咪唑并[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.
- [10] 李亚南,舒远杰,王伯周,等. 4-氨基-1,2,3-三氮唑[4,5-e]咪唑并[3,4-b]吡嗪-6-氧化物: ZL 201610317757.2 [P], 2017.11.3.  
LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, WANG Bo-zhou, et al. 4-Amino-1,2,3-triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxide: ZL 201610317757.2 [P], 2017.11.3.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [12] Montgomery J A, Frisch M J, Ochterski J W, et al. A complete basis set model chemistry VII. use of the minimum population localization method [J]. *Journal of Chemistry Physical*, 2000, 112(15): 6532-6542.
- [13] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Chemistry Physical*, 1968, 48(1): 23-35.
- [14] The UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria [M], 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009.
- [15] Hao W, Zhang J, Shreeve J M. Synthesis, characterization, and energetic properties of 6-aminotetrazolo[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine-7-N-oxide: a nitrogen-rich material with high density [J]. *Chemistry—A Asian Journal*, 2015, 10(5): 1130-1132.

## Synthesis and Properties of 4-Amino-1,2,3-triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxide

LI Ya-nan, HU Jian-jian, CHEN Tao, WANG Bin, CHANG Pei, WANG Bo-zhou

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

**Abstract:** A novel *N*-amino compound—4-amino-1,2,3-triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxide (ATFPO) was designed and synthesized by the reactions of substitution, nitrification-cyclization, neutralization and *N*-amination using self-synthetic 3,6-dichlorinefurazano[3,4-b]pyrazine as starting material. The structures of intermediates and target compound were characterized by means of IR spectra,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analysis. The single crystal of key intermediate—tetraethyl ammonium 1,2,3-triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxide (TTFPO) was obtained, and the crystal structure was analyzed. The crystal of TTFPO belongs to monoclinic system, space group  $P2(1)/c$ , cell parameters:  $a=9.237(2)$  Å,  $b=22.162(5)$  Å,  $c=7.3506(17)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=98.378(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1488.6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\mu=0.100$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000)=656$ . The study on thermal stability of ATFPO by using differential scanning calorimetry (DSC) method show that its melting point is at 208.77 °C, the thermal decomposition peak temperatures of ATFPO are 247.13 °C, 293.68 °C and 378.29 °C, respectively. Based on the calculated (CBS-4M) heat of formation and the experimental density, the detonation parameters of ATFPO were computed using Gaussian 09 program and Kamlet-Jacobs equations. The heat of formation is 705.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, the detonation velocity is 8743 m·s<sup>-1</sup>, the detonation pressure is 34.6 GPa and the detonation heat is 5970 kJ·kg<sup>-1</sup>. The mechanical sensitivity was determined according to BAM Fall hammer method, and the impact sensitivity is 35 J. Results show that ATFPO is a novel high energy density material with good thermal stability, insensitivity and preferable detonation properties.

**Key words:** energetic materials; 4-amino-1,2,3-triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxide; synthesis; characterization; properties

**CLC number:** TJ55;O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020043

(责编:王艳秀)