

文章编号:1006-9941(2022)08-0764-07

4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱羟胺盐/胺盐及共晶的制备与表征

马英杰,慕萍,颜焱,任晓婷,燕超,何金选

(航天化学动力技术重点实验室,湖北航天化学技术研究所,湖北襄阳441003)

摘要:以3,4-二氨基呋咱为起始原料,通过硝化、环化、成盐反应合成了4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱(TODO)的羟胺盐及胺盐。采用蒸发溶剂法制备出TODO羟胺盐(HATODO)与TODO胺盐(ATODO)共晶化合物,通过单晶X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和核磁分析对该化合物的结构进行了表征。采用热重-差示扫描量热仪研究了其热稳定性,依据GJB772A-97方法测试了感度。采用Explo5V6.0对其爆轰性能进行了预测。结果表明:HATODO/ATODO共晶晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶体学参数为: $a=8.5202(3)\text{\AA}$, $b=10.3870(4)\text{\AA}$, $c=13.4481(4)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=102.0510(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1163.92(7)\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。该共晶主要依靠 $N^+-O^-\cdots H$ 型氢键作用和 $N-H$ 氢键作用形成。TODO羟胺盐的分解温度为 $147.9\text{ }^\circ\text{C}$,TODO胺盐的分解温度为 $167.4\text{ }^\circ\text{C}$,HATODO/ATODO共晶的起始分解温度为 $151.2\text{ }^\circ\text{C}$,撞击感度为92%,摩擦感度为76%,静电感度为 129.7 mJ ,计算爆速为 $8462\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,计算爆压为 32.07 GPa 。

关键词:含能共晶;晶体结构;4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱;合成

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022121

0 引言

噁二唑是一类重要的含能结构单元,噁二唑环中的所有原子都共平面,结构紧凑,因此,噁二唑类化合物均有较高的密度。噁二唑环内存在活性氧,能够提高整体结构的氧平衡,环上的氧、氮具有未成对的电子,可与 π 键形成共轭,具有类似苯环的结构,其较大的芳香性增强了噁二唑环的稳定性^[1-2]。在噁二唑类含能化合物的合成中,呋咱(1,2,5-噁二唑)这一同分异构体最受研究者青睐^[3],如3,3'-二硝胺基-4,4'-二呋咱^[4],3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮呋咱^[5],3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋咱^[6]。此外,以另一种同分异构体1,2,4-噁二唑^[7-9]为骨架,研究者也合成出不少性能优良的含能化合物,如5,5'-二硝胺基-3,3'-联1,2,4-噁二唑、5,5'-二(三硝基甲基)-3,3'-联1,2,4-噁二唑等。

4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱及其含能离

子盐是一种优性能优异的噁二唑类含能材料,有很大潜力应用于固体推进剂中。这一系列的高能量密度材料有着较高的生成焓($372.1\sim 703.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),适中的感度,密度为 $1.702\sim 1.934\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。将该类化合物作为含能组分加入丁羟四组元推进剂中,理论计算配方其作为推进剂组分的能量贡献高于HMX与CL-20^[10]。目前,已完成该类含能材料的毫克级合成,并初步的报道了其能量性能,但是其合成路线中存在的不稳定中间体3,4-二硝胺基呋咱,不利于进一步的放大合成及推进剂应用工作^[10]。为此,本研究以3,4-二氨基呋咱为起始原料,在合成过程中将中间体3,4-二硝胺基呋咱转化为其铵盐,避免了3,4-二硝胺基呋咱这一不稳定中间体对实验的干扰,使得整个实验过程更具有安全性和可控性,并通过离子交换反应得到了4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱(TODO)的羟胺盐及胺盐,用蒸发溶剂法制备出两者的共晶,并培育了该共晶的单晶,同时对其进行了结构鉴定和性能测试,分析了其热稳定性及感度性质。

收稿日期:2022-05-08;修回日期:2022-06-13

网络出版日期:2022-07-12

基金项目:国家自然科学基金项目(22005090)

作者简介:马英杰(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail:myj13062515706@163.com

通信联系人:何金选(1973-),男,研究员,研究方向为固体推进剂原材料。e-mail:hw800008@hotmail.com

引用本文:马英杰,慕萍,颜焱,等.4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱羟胺盐/胺盐及共晶的制备与表征[J].含能材料,2022,30(8):764-770.

MA Ying-jie, MU Ping, YAN Yan, et al. Synthesis and Characterization of 4H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxidehydroxylamine Salts / Amine Salts and their Energetic Cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):764-770.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

发烟硝酸、甲醇、氨水、乙酸乙酯、浓硫酸、醋酸钾、

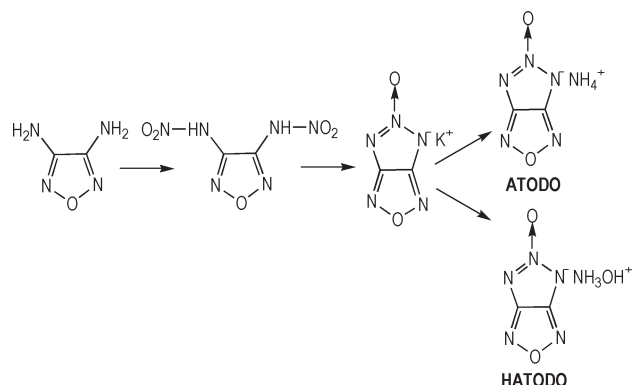
醋酸酐、硝酸银、盐酸羟胺、硫酸铵、异丙醇,以上试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。3,4-二氨基咪唑,工业级,山东淄博格林艾普化工有限公司。

EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;2695 型高效液相色谱仪,美国 waters 公司;SMART-APEX2 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪,BRUKER AXS 公司;Vario EL III 型元素分析仪,Elementar 公司;SDTQ600TG-DSC 联用仪,美国 TA 公司;WL-1 型落锤撞击感度仪、WM-1 型摩擦感度仪、WM-1 型静电感度仪,湖北航天化学技术研究所。

1.2 实验

1.2.1 合成路线

3,4-二氨基咪唑经过发烟硝酸硝化,与氨水成盐,得到了 3,4-二硝胺基咪唑铵盐,该中间体在硫酸-醋酸酐体系中成环,得到了 TODO 钾盐,TODO 钾盐通过离子交换反应得到最终产物 TODO 羟胺盐及 TODO 胺盐,具体合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of HATODO and ATODO

1.2.2 3,4-二硝胺基咪唑铵盐的合成^[11]

向 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 发烟硝酸,再分批加入 10 g(0.1 mol)3,4-二氨基咪唑,加料过程中体系温度控制在 5 °C。待 3,4-二氨基咪唑完全溶解于发烟硝酸中后,保持温度为 5 °C,反应 3 h。反应结束后将整个反应液倒入 500 mL 冰水中,搅拌 10 min,用乙酸乙酯萃取(500 mL×2),收集萃取后的有机溶剂,滴加过量氨水,有淡黄色沉淀生成,过滤,用甲醇洗涤,干燥,得到淡黄色固体 15.6 g,产率 70%。

Anal. Calcd for $C_2H_8O_8N_5$: C 10.72, H 3.6, N 49.99, Found C 10.87, H 3.80, N 49.43; 1H NMR(500 MHz, $DMSO-d_6$, 25 °C) δ : 7.19 (8H, NH_4); ^{13}C NMR(125 MHz, $DMSO-d_6$, 25 °C) δ : 154.2 (2C, CN); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1015, 1071, 1488, 1547, 1678, 1755,

1790, 2838。

1.2.3 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑钾盐的合成

冰水浴中,向 500 mL 四口烧瓶中加入 200 mL 醋酸酐,再缓慢滴加 10.5 g(0.1 mol)98% 浓硫酸。搅拌 10 min,待温度稳定在 5 °C 后,分批加入 3,4-二硝胺基咪唑铵盐 22.3 g(0.1 mol),加入过程中保持温度恒定。待固体全部溶解后,继续恒温搅拌 2 h。停止反应,将反应液倒入冰水(2000 mL)中,快速搅拌,待醋酸酐完全水解后,加入过量醋酸钾 30 g(0.3 mol),继续搅拌 30 min。然后用乙酸乙酯(2000 mL×2)萃取,收集萃取后的有机溶剂,用 1000 mL 水洗涤。合并所有水相并旋蒸,得到黄棕色固体(大部分为无机盐),用乙腈(1000 mL)多次提取黄棕色固体,旋干提取液,得到淡黄色固体,经甲醇重结晶,干燥,得到固体 2.3 g,产率 14%。

Anal. Calcd for $C_2KN_5O_2$: C 14.55, H 0.00, N 42.41; found C 14.83, H 0.00, N 42.15。 ^{13}C NMR(125 MHz, $DMSO-d_6$, 25 °C) δ : 160.9 (2C, NCN); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1099, 1326, 1448, 1553。

1.2.4 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑羟胺盐(HATODO)的合成

将 1.7 g(0.01 mol)4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑钾盐溶解于 10 mL 水中,滴加 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 硝酸银溶液,直至无沉淀生成,过滤干燥,得到黄灰色固体 2.13 g,将全部固体加入 20 mL 水中,快速搅拌,加入 $1 mol \cdot L^{-1}$ 盐酸羟胺水溶液 9 mL,搅拌 5 h,过滤,旋干溶液,得到黄色固体,用甲醇重结晶,干燥,得到固体 1.41 g,产率 85%。

Anal. Calcd for $C_2H_4N_6O_3$: C 15.01, H 2.52, N 52.50; found C 14.68, H 2.63, N 50.14。 1H NMR(500.1 MHz, $DMSO-d_6$): δ =10.12 (4H, NH_4O); ^{13}C NMR(125.8 MHz, $DMSO-d_6$): δ =161 (2C, NCN); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1055, 1069, 1086, 1111, 1215, 1326, 1392, 1429, 1451, 2726, 3005。

1.2.5 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑胺盐(ATODO)的合成

将 1.7 g(0.01 mol)4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑钾盐溶解于 10 mL 水中,加入 0.61 g(0.005 mol)硫酸铵,充分搅拌后,将混合溶液倒入 100 mL 的异丙醇中,有大量的无机盐析出,过滤,收集滤液,旋蒸滤液除掉溶剂,得到黄色固体,固体溶解于 100 mL 异丙醇中,过滤掉不溶杂质,再次旋蒸滤液,得到黄色固体,干

燥,得到固体 1.3 g,产率 87%。

Anal. Calcd for $C_2H_4N_6O_2$: C 16.67, H 2.80, N 58.32; found C 16.89, H 2.20, N 57.00. 1H NMR (500.1 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta=7.14$ (br, 4H, NH_4); ^{13}C NMR (125.8 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta=160.9$ (2C, NCN); (KBr, ν/cm^{-1}): 809, 898, 1048, 1088, 1326, 1372, 1400, 1421, 1445, 2841, 2862, 3062, 3170。

1.2.6 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑羟胺盐/4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑铵盐共晶的制备

将 TODO 羟胺盐 1.62 g (0.01 mol) 与 TODO 铵盐 1.5 g (0.01 mol) 溶解于 50 mL 无水乙醇, 溶解后过滤, 取 25 mL 溶液放置于 30 °C 恒温培养箱, 缓慢挥发大约 5 天, 溶液中析出红色透明块状晶体。得到固体 1.2 g。

1H NMR (500.1 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta=7.08$ (br, 4H, NH_4)、10.05 (br. s, 4H, NH_4O); ^{13}C NMR (125.8 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta=160.9$ (2C, NCN); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 822, 889, 1067, 1178, 1326, 1392, 1400, 1421, 1450, 1626, 2854, 3058, 3121。

1.2.7 结构鉴定及性能测试

选取尺寸为 0.20 mm × 0.22 mm × 0.20 mm 的共晶单晶, 在 BRUKER AXS 公司 SMART-APEX2 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上, 在 273(2) K 温度下用石墨单色化 $MoK\alpha$ 射线 ($\lambda=0.0710730$ nm) 以 Multi-scan 方式, 在 θ 角为 2.444°~26.405° 范围内进行扫描, 共收集了 2370 个衍射点 ($-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 15$), 其中独立衍射点 2073 个 ($R_{int}=0.0358$), 所有强度数据进行 Lp 因子及经验吸收校正, 晶体结构通过直接法由 SHELXS-2014 解析得到, 并经全矩阵最小二乘法精修, 最终偏差因子 $R_1=0.0326, \omega R_2=0.0865$, 最佳拟合度 S 为 1.044。

密度: 依据 GB4472-2011 标准, 采用密度瓶法进行测试, 条件: 药量 (2.5±0.1) g, 介质质量 22 g, 介质密度 0.8526 $g \cdot cm^{-3}$, 测试温度 25 °C。

DSC 分析, 按照 GJB772A-1997《炸药试验方法》方法 502.1, 气氛 N_2 , 升温速度 10 °C · min⁻¹, 气体流量 40 mL · min⁻¹, 温度 10~350 °C, 试样量约 0.7 mg, 置于敞口铝坩埚中测量。

撞击感度: 依据 GJB772A-97 方法, 用落锤撞击感度仪测试, 条件: 药量 (20±0.5) mg, 落锤质量 10 kg, 落高 25 cm, 温度 22 °C, 相对湿度 46%。

摩擦感度: 依据 GJB772A-97 方法, 用摩擦感度仪测试, 条件: 药量 (20±0.5) mg, 摆锤质量 1.5 kg, 压强 4.0 MPa, 摆角 90°, 环境温度 22 °C, 相对湿度 45%。

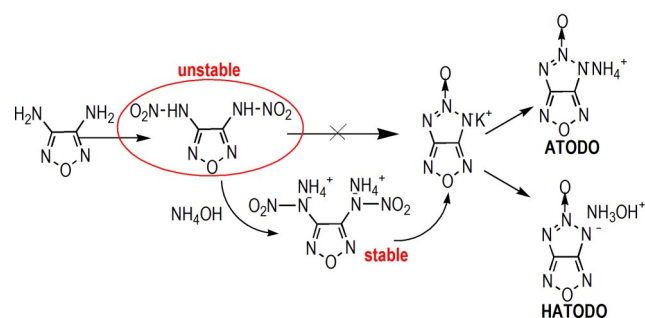
静电感度: 依据 GJB772A-97 方法, 用静电感度仪测试, 条件: 药量 (20±0.5) mg, 电容 3×3900 pF, 针距 0.5 mm。

爆轰性能采用 Explo5V6.0 进行了相应计算。

2 结果与讨论

2.1 成环反应的改进

中间体 3,4-二硝胺基咪唑是整个实验路线中最为重要的中间体, 是 3,4-二氨基咪唑经过发烟硝酸硝化得到, 但是文献报道^[11]中, 3,4-二硝胺基咪唑极不稳定, 在纯度不够的情况下, 在空气会迅速分解为氮氧化物气体。在实验过程中也发现在常温下旋蒸 3,4-二硝胺基咪唑的乙酸乙酯溶液后, 一旦接触到空气, 就会迅速分解, 放出大量气体, 甚至燃烧。这在合成储存上有着巨大的安全风险, 为了避免该化合物不稳定性对后续实验的影响, 在本研究中, 向 3,4-二硝胺基咪唑的乙酸乙酯溶液中加入氨水, 得到稳定的中间体 3,4-二硝胺基咪唑铵盐, 该铵盐结构稳定, 没有分解风险, 安全性高。将 3,4-二硝胺基咪唑铵盐作为下一步的原材料进行反应, 在反应的溶液中加入适量的酸中合铵根离子, 避免了不稳定中间体 3,4-二硝胺基咪唑的安全性难题, 优化了整个实验的反应路线。



Scheme 2 Optimized synthetic route

2.2 HATODO/ATODO 共晶的晶体结构分析

用 SHELXTL 程序解析计算 X 射线衍射数据得到 HATODO/ATODO 共晶的晶体学参数, 结果见表 1。

HATODO/ATODO 共晶晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。HATODO/ATODO 共晶单晶衍射结构见图 1a, 共晶中的 HATODO 与 ATODO 摩尔比为 1:1, 共晶的三维晶胞堆积图见图 1b, 该共晶的晶胞堆

表 1 HATODO/ATODO 共晶的晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters of HATODO/ATODO cocrystal

parameters	values
empirical formula	$C_4H_8N_{12}O_5$
formula weight	304.22
stoichiometry	1:1
temperature/K	273(2)
crystal system	Monoclinic
space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	8.5202(3)
$b/\text{\AA}$	10.3870(4)
$c/\text{\AA}$	13.4481(4)
$\alpha/(\text{^\circ})$	90.0
$\beta/(\text{^\circ})$	102.0510(10)
$\gamma/(\text{^\circ})$	90.0
Volume/ \AA^3	1163.92(7)
Z	4
calculated density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.736
$F(000)$	624
final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0326$, $wR_2=0.0865$
R indices (all data)	$R_1=0.0380$, $wR_2=0.0914$

积涉及呋咱并三唑阴离子 N—O 配位键氧原子与 NH_3OH^+ 、 NH_4^+ 之间的两个独特的氢键相互作用及三唑环上 N 与 H 之间的氢键相互作用(图 1c), $^+\text{N}-\text{O}^- \cdots \text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $^+\text{N}-\text{O}^- \cdots \text{NH}_4^+$ 氢键键长分别为 1.874 Å 和 2.556 Å。化合物分子中分子间氢键相互作用力使得 HATODO 与 ATODO 形成 3D 网状结构并有序无限延伸, 最终堆积形成共晶。

2.3 HATODO, ATODO 及 HATODO/ATODO 共晶的热性能

4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱羟胺盐的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。通过分析可知, HATODO 的热分解过程中出现一个较小的吸热峰(125 °C), 为该化合物的熔点, 说明该化合物存在吸热融化的相变过程, 在 169.8 °C 存在 1 个放热分解峰, 其起始分解温度为 147.9 °C, 整个过程质量损失 82%。表明该化合物的分解温度较高, 熔点 125 °C, 整体耐热性能良好。

4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋咱胺盐的 TG-DSC 曲线如图 3 所示。通过分析可知, ATODO 的热分解过程中没有出现明显的吸热峰, 只有 1 个放热分解峰, 表明在热分解过程中 ATODO 不存在吸热融化的相变过程, 由固相开始分解。ATODO 的起始分解温度为 181.3 °C, 分解峰温为 195.6 °C, 整个过程质量损失

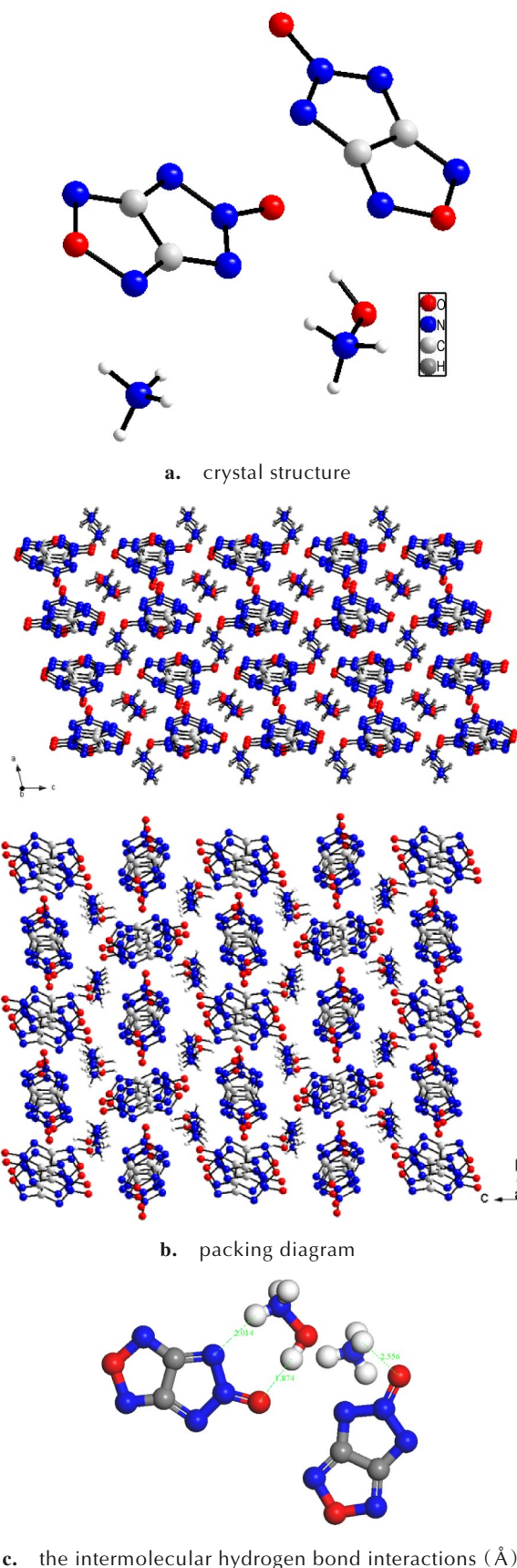


图 1 HATODO/ATODO 共晶晶体结构

Fig.1 Structure of HATODO/ATODO cocrystal

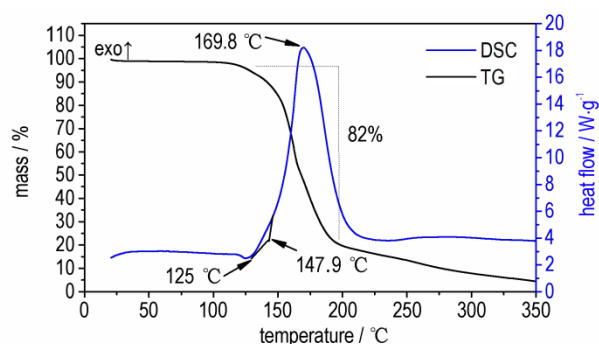


图2 HATODO的TG-DSC曲线

Fig.2 TG-DSC curves of the hydroxylamine TODO

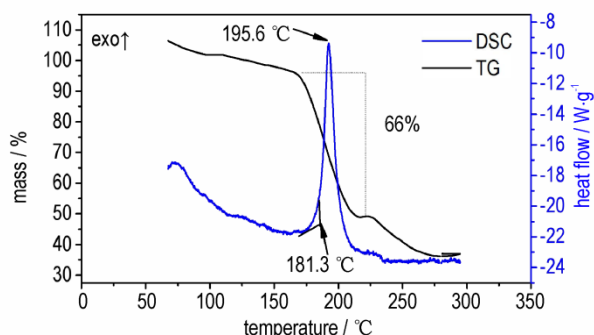


图3 ATODO的TG-DSC曲线

Fig.3 TG-DSC curves of theamin TODO

66%。表明该化合物的分解温度较高,耐热性能较好。

HATODO/ATODO 共晶的 TG-DSC 曲线(图4)存在1个吸热峰(81.2 °C)和2个放热分解峰,起始分解温度为151.2 °C,第1个分解峰温为158 °C,第2个分解峰温为180.5 °C,与HATODO、ATODO的分解峰温(169.8 °C及195.6 °C)相比,有明显的下降,整个过程质量损失69.8%。结果表明,该共晶在81.2 °C氢键断裂吸热,共晶结构解体,随后在158 °C和180.5 °C分别为HATODO、ATODO单体的热分解过程,相较于单独测量结果有明显的下降。HATODO/ATODO 共晶共晶的耐热性能低于HATODO、ATODO。

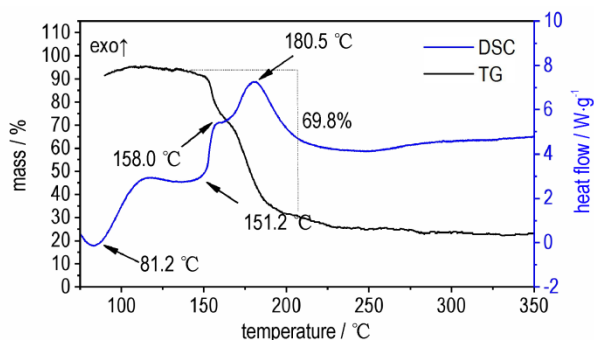


图4 HATODO/ATODO共晶的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of the HATODO/ATODO cocrystal

表2 HATODO/ATODO 共晶与HATODO、ATODO 分解温度、熔点

Table 2 Decomposition temperature and melting point of HATODO, ATODO and HATODO/ATODO cocrystal

	melting point/°C	initial decomposition temperature/°C	peak temperature /°C
HATODO	125.1	147.9	169.8
ATODO	-	181.3	195.6
HATODO/ATODO cocrystal	81.2	151.2	180.5

2.4 HATODO, ATODO 及 HATODO/ATODO 共晶的感度及密度

4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑羟胺盐、铵盐及二者共晶的撞击感度、摩擦感度、静电感度以及密度测试结果见表3,并与常用炸药六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、二硝酰胺铵(ADN)、黑索今(RDX)进行比较。

表3 与常用炸药的感度、密度对比

Table 3 Compared with the sensitivity and density of common explosives

explosives	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%	electrostatic spark sensitivity /mJ	density /g·cm ⁻³
HATODO	100	80	103.7	1.836
ATODO	92	72	135.8	1.700
HATODO/ATODO cocrystal	92	76	129.7	1.732
CL-20 ^[12]	100	100	142.6	2.040
ADN ^[13]	100	76	126.4	1.890
RDX ^[14]	76	64	117.6	1.806

由表3可知,HATODO的撞击感度与CL-20、ADN相当,高于RDX,摩擦感度低于CL-20但高于ADN、RDX,静电感度高于CL-20、ADN、RDX,综合分析认为,HATODO的感度水平与ADN相当。ATODO的感度与HATODO相当,其密度仅有1.700 g·cm⁻³。两者共晶后感度变化较小,但是其密度受ATODO的影响较大,为1.736 g·cm⁻³。

2.5 HATODO, ATODO 及 HATODO/ATODO 共晶的爆轰性能

根据化合物4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]咪唑含能离子盐及共晶的固相生成焓和密度,结合EXPLO 5 V6.0程序来预测其爆轰性能。按照文献[15]利用应用量子化学软件Gaussian09算得HATODO、

ATODO、HATODO/ATODO cocrystal 的生成焓分别为 $409.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $368.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $375.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据实测的密度和计算所得的生成焓,通过 EXPLO5 V6.05.02 程序^[16]计算 HATODO、ATODO、HATODO/ATODO cocrystal 的爆速和爆压。具体结果列于表 4。其中 HATODO 的爆轰性能优异,爆速高达 $9108 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 37.29 GPa,而两者共晶后的爆轰性能受 ATODO 的影响低于 HATODO 的爆轰性能,爆速为 $8462 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 32.07 GPa。

表 4 HATODO/ATODO 共晶与 HATODO、ATODO 的爆轰性能

Table 4 Detonation performances of HATODO, ATODO and HATODO/ATODO cocrystal

explosives	heat of formation / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	detonation velocity / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	detonation pressure /GPa
HATODO	409.3	9108	37.29
ATODO	368.1	8216	28.93
HATODO/ATODO cocrystal	375.1	8462	32.07

3 结论

(1)以 3,4-二氨基呋唑作为原料,通过发烟硝酸硝化,与氨水成盐,硫酸-醋酸酐体系成环,多步反应,得到了 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋唑钾盐,4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋唑钾盐通过离子交换反应得到最终产物 4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋唑羟胺盐、4H-[1,2,3]氧化三唑并[4,5-c]呋唑羟胺盐。

(2)优化了原先的实验手段,通过将 3,4-二硝胺基呋唑与氨水成盐的方式,避免了极不稳定的 3,4-二硝胺基呋唑中间体的生成,使得整体反应的安全性大大增加,为整体反应放大提供了支持。

(3)采用缓慢蒸发溶剂法制备出 HATODO 与 ATODO 共晶化合物,通过单晶衍射,确定了其晶体结构。HATODO/ATODO 共晶晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶体密度为 $1.736 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分子间通过强大的氢键网络相互作用形成稳定的结构。热稳定性测试结果表明 HATODO/ATODO 共晶的起始分解温度为 $151.2 \text{ }^\circ\text{C}$,撞击感度为 92%,摩擦感度为 76%,静电感度为 129.7 mJ。利用 EXPLO 5 V6.0 程序计算 HATODO/ATODO 共晶的爆速为 $8462 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 32.07 GPa。

参考文献:

- [1] 李云路,薛梅,王建龙,等.多硝基呋唑类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2016,36(7):1528-1538.
LI Yun-lu, XUE Mei, WANG Jianlong, et al. Advances in the synthesis of poly-nitro Furazans[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(7): 1528-1538.
- [2] 黄晓川,王子俊,郭涛,等.1,2,4-噁二唑类含能化合物研究进展[J].含能材料,2017,25(7):603-611.
HUANG Xiao-chuan, WANG Zi-jun, GUO Tao, et al. Review on energetic compounds based on 1,2,4-oxadiazoles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 603-611.
- [3] THOTTEPUDI V, YINP, ZHANGJ, et al. 1,2,3-Triazolo[4,5,-e]furazano[3,4,-b]pyrazine 6-oxide-A fused heterocycle with aroving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [4] FISCHER D, KLAPOTKE T M, REYMANN M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21):6401-6411.
- [5] SUPONITSKY K Y, LYSSENKO K A, ANTIPIN M Y, 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*, 2009, 58(10):2129-2136.
- [6] 何金选,卢艳华,雷晴,等.3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋唑的合成及性能[J].火炸药学报,2011,34(5):9-12.
HE Jin-xuan, LU Yan-hua, LEI Qin, et al. Synthesis and properties of high energetic compound 3,3'-dinitro-4,4'-azofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 9-12.
- [7] KLAPÖTKE T M, MAYR N, STIERSTORFER J, et al. Maximum compaction of ionic organic explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its derivatives [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(5): 1410-1417.
- [8] JOHNSON E C, SABATINI J J, CHAVEZ D E, et al. Bis(1,2,4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate: A high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient[J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6):736-740.
- [9] TANG Y, GAO H, MITCHELL L A, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5,5'-dinitramino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazole and its salts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3200-3203.
- [10] ALEXEY V, IVAN V F, ALEKSANDR C, et al. 4H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide and its salts: promising multipurpose energetic materials [J]. *ACS Applied. Energy Materials*, 2020, 3(9): 9401-9407.
- [11] TANG Y, MITCHELL L A, SHREEVE J M. Taming of 3,4-di(nitramino)furazan[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 15984-15987.
- [12] United Nations. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations [M]. United Nations Publications, 2009.
- [13] DAVID E G J, QUEENIE S M, VACHON M, et al. Characterization of ADN and ADN-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 140-147.

- [14] TSYSHEVSKY R, PAGORIA P, ZHANG M, et al. Comprehensive end to end design of novel high energy density materials: I. synthesis and characterization of oxadiazole based heterocycles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 23853–23864.
- [15] JENKINS H D B, TUDELA D, GLASSER L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364–2367.
- [16] SUČESKA M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.

Synthesis and Characterization of 4H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxidehydroxylamine Salts / Amine Salts and their Energetic Cocrystal

MA Ying-jie, MU Ping, YAN Yan, REN Xiao-ting, YAN Chao, HE Jin-xuan

(Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: 4H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide (TODO)hydroxylamine salts and TODO amine salts were synthesized via nitration, cyclization and salt-forming reaction using 3,4-diaminofuran. At the same time, an energetic eutectic (HATODO/ATODO cocrystal) was synthesized by TODO hydroxylamine salts ($\text{NH}_3\text{OH}^+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) and TODO amine salts ($\text{NH}_4^+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) as raw materials. Its structure was characterized by SXRD, FT-IR and NMR, and the thermal decomposition was studied by TG-DSC. The mechanical sensitivities were tested according to the GJB772A-97 method and the detonation performance was calculated. Results show that the structure of the HATODO/ATODO cocrystal belongs to the monoclinic crystal system, the $P2_1/c$ space group, $a=8.5202(3) \text{ \AA}$, $b=10.3870(4) \text{ \AA}$, $c=13.4481(4) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=102.0510(10)$, $\gamma=90^\circ$, $V=1163.92(7) \text{ \AA}^3$, $Z=4$. TODO hydroxylamine salts initial decomposition temperature is about 147.9°C , TODO amine salts initial decomposition temperature was about 181.3°C , whereas the initial decomposition temperature of energetic HATODO/ATODO cocrystal is about 151.2°C . The sensitivities of HATODO/ATODO cocrystal is comparable to ADN. The calculated detonation velocity and pressure of HATODO/ATODO cocrystal is $8462 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 32.07 GPa .

Key words: energetic cocrystal; crystal structure; 4H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide; synthesis

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022121

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22005090)

(责编:姜梅)