

文章编号:1006-9941(2023)12-1198-08

1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺的合成和性能

刘静,董亚群,李渺,刘雨季,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: 为制备新型富氮杂环含能化合物,以5-氨基-1-(1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑(1)为原料,经偕胺肟化、重氮化、取代及亲电加成等步骤,合成一种以酰胺键桥联的富氮含能化合物1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺(3);利用核磁共振(NMR)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、元素分析(EA)等方法对化合物3进行了结构表征,并通过单晶X-射线衍射分析(SC-XRD)进一步确定了其结构;利用差示扫描量热(DSC)和热重(TG)方法研究了化合物3的热分解过程。结果表明,化合物3初始分解温度为265℃,爆速为8017 m·s⁻¹,爆压为23.1 GPa,撞击感度为20 J,摩擦感度为288 N。

关键词: 1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺;四唑;三唑;酰胺键;富氮杂环含能化合物

中图分类号: Tj55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023141

0 引言

含能材料作为先进军事武器实现远程打击和高效率毁伤的能量来源,是各国长期研究的重要内容^[1-5]。随着现代技术的发展,新型含能材料的研究愈发火热,其中富氮杂环因具有高生成焓、高含氮量及分解产物绿色无污染等特点,成为设计与合成新型含能材料的首选含能骨架^[6-15]。目前富氮杂环含能化合物的构建方法主要是在杂环骨架(如四唑、三唑、咪唑和四嗪等)上通过官能团转换引入致爆基团(如硝基、硝胺、二硝基甲基和三硝基甲基等)。为了进一步提高化合物的性能,研究人员将2个甚至多个杂环骨架直接相连^[16]或以—NH—^[17]、—NH—NH—^[18]、—(CH₂)_n—^[19-20]、—N=N—^[20]以及杂环^[20]等桥联基团相连,以此构建氮杂联环含能化合物。

富氮杂环中三唑与四唑具有高含氮量、较高正生成热和容易进行衍生化的位点,可引入多种取代基团对其性能进行灵活调控,并且同时具有三唑与四唑的

富氮含能化合物可兼备三唑的低感度和四唑的优良爆轰性能,因此合成含有三唑与四唑的富氮含能化合物已成为构建氮杂联环含能化合物的热门选择之一^[21-27]。含有三唑与四唑的联环化合物在生物与医药方面的研究较多^[28-29],而在含能材料领域的研究却较少,目前已报道的有:Klapötke课题组^[30]以5-氨基-3-氰基三唑为原料合成了3种爆轰性能优异的化合物5-(5-硝氨基-1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑-1-醇(NATTO)、5-(5-硝基-1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑-1-醇(NTTO)和5-(5-叠氮基-1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑-1-醇(AzTTO),且NTTO具有良好感度,撞击和摩擦感度分别为35 J和360 N,但这3种化合物的热稳定较差,分解温度最高只达152℃,在应用上具有局限性;Shreeve课题组^[31]用4-氨基-5-硝基-1,2,3-2H-三唑为原料,合成了5-氨基-N-(5-硝基-1H-1,2,3-三唑-4-基)-2H-四唑,该化合物密度为1.86 g·cm⁻³,热分解温度为308℃,并且具有优异爆轰性能,在钝感高性能炸药中有着巨大应用潜力。桥联基团的选择对这类氮杂联环含能化合物的热性能、爆轰性能有着重要影响,因此开拓四唑与三唑间的桥联基团对富氮含能化合物的研究具有重要意义^[32-33]。

本研究基于5-氨基-1-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑(1)四唑骨架,经偕胺肟化、重氮化、取代及亲电加成等设计了一种新型的、以酰胺键桥联三唑与

收稿日期:2023-07-10;修回日期:2023-07-28

网络出版日期:2023-09-13

基金项目:国家自然科学基金资助(22175093)

作者简介:刘静(1999-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:jingl99@njjust.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@njjust.edu.cn

引用本文:刘静,董亚群,李渺,等. 1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺的合成和性能[J]. 含能材料,2023,31(12):1198-1205.

LIU Jing, DONG Ya-qun, LI Miao, et al. Synthesis and Properties of 1-Hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(12):1198-1205.

四唑的富氮含能化合物1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺(**3**)。对其进行结构表征和晶体分析,同时对其性能进行测试研究,分析其热稳定性及感度性质,并预测其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

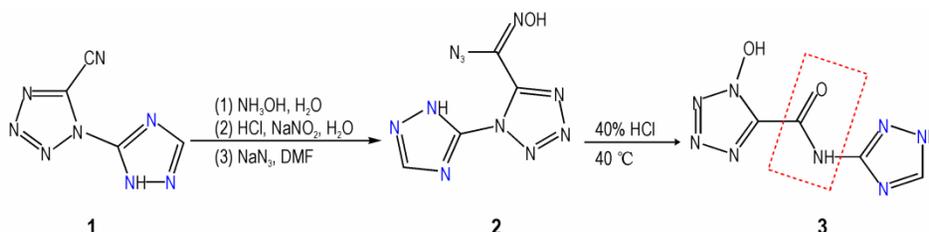
试剂:羟胺水溶液,盐酸,亚硝酸钠,叠氮化钠,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),乙酸乙酯均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司;5-氰基-1-(1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑(**1**)根据文献[34]合成;40%的盐酸为自制,制备方法为在水中通入新制的氯化氢气体即可获得40%的盐酸。

仪器:TGA/SDTA851E热重分析仪,Bruker

Avance III 500MHz液体核磁共振波谱仪器,Bruker-SMARTAPEX II X-射线单晶衍射仪,全自动气体置换法真密度仪 ACCUPYC II 1345, Vario MICRO cube Elementar Analyser 元素分析仪, BFH 12 BAM 撞击感度仪, FSKM 10 BAM 摩擦感度仪, Thermo Nicolet AVA-TAR 370 红外光谱仪, Xevo G2-XS Qtof 超高效液相高分辨质谱联用仪。

1.2 合成路线

化合物**3**的合成路线见Scheme 1。以5-氰基-1-(1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑(**1**)为原料,参考已报道的路线^[34],合成(*Z*)-*N'*-羟基-1-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-碳酰亚胺叠氮化物(**2**),随后在水中通入新制的氯化氢气体获得40%的盐酸,在40℃下对**2**进行酸化得到目标化合物1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺(**3**)。



Scheme 1 Synthetic route of compound **3**

1.3 合成实验

1.3.1 (*Z*)-*N'*-羟基-1-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-碳酰亚胺叠氮化物(**2**)的合成

将化合物**1**(1.62 g, 10.0 mmol)投入水(20.0 mL)中,然后按照摩尔比1:1.2加入羟胺(50%水溶液, 1.0 mL),加毕,在室温下连续搅拌6小时,过滤,干燥得到白色固体;将此白色固体(0.80 g, 4.0 mmol)在0℃下溶解在盐酸溶液(7 mol·L⁻¹, 7.0 mL)中,然后按照摩尔比1:2.5缓慢滴加亚硝酸钠(0.69 g, 10 mmol)溶液(2.0 mL, 26%),加毕,在室温下搅拌8小时,过滤,用水洗涤,干燥得到白色固体;将此白色固体(0.83 g, 4.0 mmol)在0℃下溶解在DMF(8.0 mL)中,然后按照摩尔比1:2.25缓慢加入叠氮化钠(0.59 g, 9.0 mmol),加毕,搅拌4小时,待溶液清澈,倒入冷水(30.0 mL)中搅拌30分钟,过滤,用水洗涤,干燥得白色固体**2**(0.69 g, 收率为78%)。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 12.56(s, 1H, OH), 8.43(s, 1H, CH); ¹³C NMR(126 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 160.4, 155.7, 148.2, 140.4; IR(KBr, ν/cm⁻¹): 1635(vs), 1565(s), 1543(m), 1529(s), 1496(m),

1472(m), 1260(m), 1054(m), 999(m), 784(m), 687(m); Anal. calcd for C₄H₃N₁₁O: C 21.73, H 1.37, N 69.67; found C 21.46, H 1.54, N 69.80。

1.3.2 1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺(**3**)的合成

将化合物**2**(0.40 g, 2.0 mmol)悬浮于水(12.0 mL)中,含瓶称重(20.50 g);将浓硫酸(98%, 80.0 mL)滴入氯化钠固体(160.00 g)中,将产生的HCl气体持续通入上述悬浮液中,一段时间后停止通入气体,此时含瓶称重为29.20 g。将该反应液升温至40℃并搅拌16小时,然后倒入冰水中,乙酸乙酯(3×15 mL)萃取并移除有机相,将水相浓缩并抽滤,滤饼经水洗干燥后得到白色固体**3**(0.21 g, 收率为54%)。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 8.28(s, 1H, CH), 5.53(s, 1H, CONH); ¹³C NMR(126 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 153.4, 149.8, 144.7, 139.4; IR(KBr, ν/cm⁻¹): 1706(vs), 1644(m), 1280(s), 1173(m), 1062(m), 1022(m), 987(m), 922(m), 790(s), 715(s), 443(m); Anal. calcd for C₄H₄N₈O₂: C 24.50, H 2.06, N 57.13; found C 24.38, H 2.24, N 56.97; MS(ESI),

m/z : 195.0376 [M-H]⁻。

1.4 结构与性能测试

以去离子水作溶剂配制化合物 **3** 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 0.350 mm×0.050 mm×0.030 mm 的单晶,将其放置于 Bruker-SMARTAPEX II X-射线单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 MoK α ($\lambda=0.71073$ Å) 作为射线源,在 170(2) K 温度下收集单晶衍射数据。通过 OLEX 2 运用 SHELXT 以及 SHELXL 2017 程序对原子进行精修解析,对晶胞结构进行优化。

在氮气气氛下,利用热重-差示扫描量热 (TG-DSC) 同步热分析仪测定化合物 **3** 热分解行为,加热速率为 5 °C·min⁻¹,温度范围为 50~400 °C。

在室温氮气氛围下用气体比重计真密度法对化合物 **3** 的密度进行分析测试;运用密度泛函理论中的 B3LYP 基组对化合物 **3** 的生成焓进行理论计算;运用 Explo5 (V6.05.02) 软件对化合物 **3** 的爆速和爆压进行理论计算。

按照 BAM 测试标准^[35],在相应测试条件:药量 (30±1) mg,落锤质量 2 kg,环境温度 10~35 °C,相对湿度不大于 80%,测试化合物 **3** 的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 合成条件分析

化合物 **3** 的初始产率只有 4%,为进一步提高该化合物的产率,对其反应条件(反应温度、反应时间和盐酸浓度)进行探究,不同反应条件下化合物 **3** 的产率结果如表 1 所示。

首先对反应时间进行选择,在反应温度(25 °C)和盐酸浓度(36%)保持不变时,探究了不同反应时间(8, 12, 16 h 和 20 h)下化合物 **3** 的产率变化(entries 1~4),发现随着反应时间的延长,产率没有明显提升;随后对反应温度进行选择(entries 3 and 5~7),探究了不同反应温度(0, 25, 40 °C 和 50 °C)对化合物 **3** 的产率的影响,结果表明温度升高至 40 °C 时,其产率可达到 15%,但温度进一步升高到 50 °C,其产率略有下降;最后探究不同盐酸浓度(30%, 36%, 40% 和 44%)下化合物 **3** 的产率变化(entries 6 and 8~10),当盐酸浓度从 30% 提升至 40% 时,产率由 11% 明显提升至 54%,将盐酸浓度继续提升至 44%,此时盐酸过量,导致反应副产物增加,化合物 **3** 的产率有所降低,因此,

表 1 不同反应条件下化合物 **3** 的产率

Table 1 The yields of compound **3** under different reaction conditions

entries	temperature / °C	time / h	content of HCl / %	yield / %
1	25	8	36	3
2	25	12	36	4
3	25	16	36	8
4	25	20	36	6
5	0	16	36	2
6	40	16	36	18
7	50	16	36	15
8	40	16	30	11
9	40	16	40	54
10	40	16	44	47

化合物 **3** 的最优反应条件为:反应温度 40 °C,反应时间 16 h,盐酸浓度 40%,此时产率高达 54%。

2.2 合成机理分析

基于相关文献报道^[36-37],化合物 **3** 的可能形成机理如图 1 所示。首先化合物 **2** 在盐酸与水的作用下发生亲电环加成反应生成化合物 **I**。在高浓度盐酸(40%)与加热作用下,化合物 **I** 中间的四唑环发生开环异构化反应,形成化合物 **II**。随后 H⁺ 进攻碳氮双键发生亲电加成形成化合物 **III**,接下来 H₂O 中氧的孤对电子与化合物 **III** 中的碳正离子发生亲核加成形成化合物 **IV**, **IV** 脱去一分子 HN₃ 后形成化合物 **V**,而后失去一个质子得到目标化合物 **3**。

2.3 单晶数据分析

化合物 **3**·H₂O 的晶体结构数据见表 2,部分键长与键角见表 3,部分二面角见表 4,分子间氢键数据见表 5,晶体结构、三维晶胞结构及分子氢键作用见图 2。

由表 2 可知,化合物 **3**·H₂O 晶体属于正交晶系和 Pna2₁ 空间群,每个晶胞中含有四个分子(Z=4),在 170 K 下的单晶密度为 1.711 g·cm⁻³。从表 3 看出,四唑环上 N(3)—N(4)、N(2)—N(3) 键长分别为 1.336 Å 和 1.318 Å,均介于 N—N 单双键(1.45 Å、1.25 Å)之间,羰基中 C(2)—O(2) 键长为 1.205 Å,介于 C—O 单双键(1.43 Å、1.20 Å)之间,表明四唑环与环外羰基存在一定程度的共轭。由表 4 中可知二面角均接近于 0° 或者 180°,可以看出整个分子处于同一个平面。由图 2a 和表 5 所示,化合物 **3**·H₂O 分子间存在 3 种氢键,一是三唑环上的 H(7) 与水中的 O(3) 形成的 N(7)—H(7)⋯O(3),其键长为 1.758(15) Å;另外两种分别为水中的 H(3B) 与四唑环上的 N(3)、N(4) 形

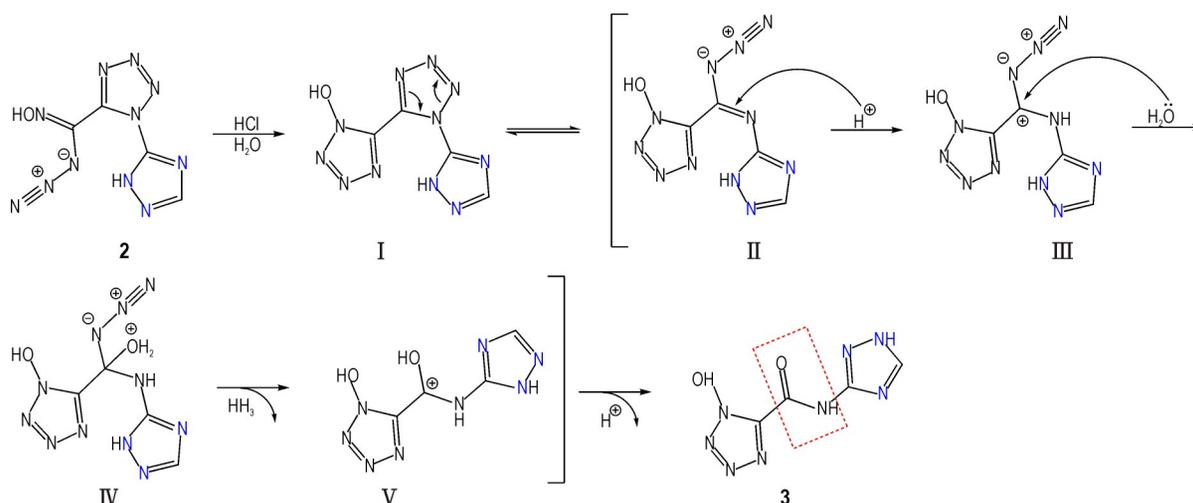


图1 化合物3的可能形成机理

Fig.1 Proposed mechanism for the formation of compound 3

表2 化合物3·H₂O的晶体结构数据和参数Table 2 Crystal data and structure parameters for 3·H₂O

parameter	3·H ₂ O
empirical formula	C ₄ H ₆ N ₈ O ₃
formula weight	214.17
temperature / K	170(2)
wavelength / Å	0.71073
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	9.5396(7)
<i>b</i> / Å	20.9104(15)
<i>c</i> / Å	4.1690(3)
α / (°)	90
β / (°)	90
γ / (°)	90
volume / Å ³	831.62(10)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1.711
<i>F</i> (000)	440.0
theta range for data collection / (°)	4.694 to 65.476
μ / mm ⁻¹	0.146
crystal size / mm ³	0.350×0.050×0.030
index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -4 ≤ <i>l</i> ≤ 6
reflections collected	10695
independent reflections	2475 [<i>R</i> _{int} = 0.0440, <i>R</i> _{sigma} = 0.0410]
data/restraints/parameters	2475 / 2 / 142
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.056
final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2sigma (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0419, <i>wR</i> ₂ = 0.1013
<i>R</i> indexes (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0588, <i>wR</i> ₂ = 0.1137
largest diff. peak/hole/e·Å ⁻³	0.38/-0.36
Flack parameter	-0.2(8)

表3 化合物3·H₂O的部分键长和键角Table 3 Selected bond lengths and angles of 3·H₂O

bond	length / Å	bond	angle / (°)
C(1)—C(2)	1.478(3)	C(1)—N(4)—N(3)	106.35(19)
C(2)—O(2)	1.205(3)	C(4)—N(7)—N(8)	111.71(17)
C(3)—N(5)	1.374(3)	N(4)—C(1)—C(2)	125.60(2)
C(4)—N(6)	1.349(3)	N(6)—C(3)—N(5)	125.37(19)
N(1)—O(1)	1.318(2)	O(1)—N(1)—N(2)	123.41(18)
N(2)—N(3)	1.318(3)	N(2)—N(1)—C(1)	109.13(17)
N(3)—N(4)	1.336(3)	N(3)—N(2)—N(1)	105.77(18)
N(7)—N(8)	1.379(3)	N(2)—N(3)—N(4)	110.98(18)

表4 化合物3·H₂O的部分二面角Table 4 Selected dihedral angles of 3·H₂O

dihedral	angle / (°)
O(1)—N(1)—N(2)—N(3)	-179.9(2)
N(3)—N(4)—C(1)—C(2)	177.3(2)
N(2)—N(1)—C(1)—C(2)	-177.1(2)
N(1)—C(1)—C(2)—N(5)	1.3(4)
N(7)—N(8)—C(3)—N(5)	-179.9(2)
C(4)—N(6)—C(3)—N(5)	179.8(2)
C(2)—N(5)—C(3)—N(6)	1.9(4)
N(8)—N(7)—C(4)—N(6)	-0.1(3)

表5 化合物3·H₂O的氢键键长和键角Table 5 Hydrogen bonds (Å) and angles (°) of 3·H₂O

D—H...A	<i>d</i> (D—H) / Å	<i>d</i> (H...A) / Å	<i>d</i> (D—A) / Å	angle / (°)
O(3)—H(3B)...N(4)	0.870(17)	1.923(3)	2.784(3)	169.75(13)
O(3)—H(3B)...N(3)	0.870(17)	3.204(3)	3.365(3)	93.05(13)
N(7)—H(7)...O(3)	0.880(17)	1.758(15)	2.633(3)	172.28(12)
N(5)—H(5)...O(1)	0.880(3)	1.941(18)	2.680(3)	140.58(13)

成的 $O(3)-H(3B)\cdots N(4)$ 、 $O(3)-H(3B)\cdots N(3)$, 键长分别为 $1.923(3)$ Å、 $3.204(3)$ Å; 同时化合物 $3\cdot H_2O$ 存在 1 种分子内氢键, 是酰胺基团中的 $H(5)$ 与羟基中的 $O(1)$ 形成的 $N(5)-H(5)\cdots O(1)$, 其键长为 $1.941(18)$ Å。以上氢键的作用使得化合物 $3\cdot H_2O$ 紧密结合, 形成波浪堆积结构, 且波浪堆积的层与层间距为 2.78 Å, 如图 2b 所示。

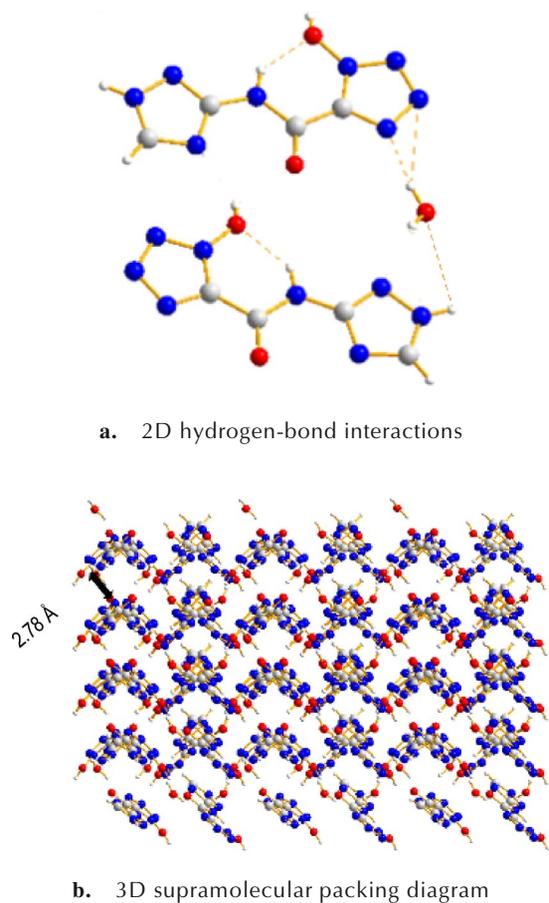


图 2 化合物 $3\cdot H_2O$ 的二维氢键网络图和三维堆积图

Fig.2 2D hydrogen-bond interactions in $3\cdot H_2O$ and 3D supramolecular packing diagram of $3\cdot H_2O$

化合物 3 的分子表面静电势 (ESP) 图如图 3 所示, 部分表面最大静电势和最小负静电势的位点分别由红色和青色点表示。一般来说, 最大 ESP 值越高, 代表正点位的红色区域越大, 往往导致感度越高^[38-39]。可以看出, 化合物 3 的正静电势主要集中在羟基周围, 此区域有接受电子倾向, 其中羟基上方的最大静电势为 340.15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 负静电势主要集中在羰基下方, 此区域的电负性较强, 羰基左侧的最小静电势为 -235.55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明羰基能够降低其感度, 导致化合物 3 具有较低的感度, 这与实验结果相符 ($IS: 20$ J, $FS: 288$ N)。

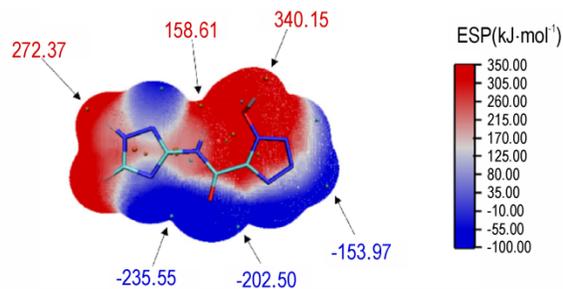


图 3 化合物 3 的分子表面静电势图

Fig.3 Molecular surface electrostatic potential of compound 3

2.4 稳定性及爆轰性能

在氮气气氛下, 加热速率为 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $50\sim 400$ $^{\circ}\text{C}$ 的条件下测试化合物 3 的 TG-DSC 曲线, 结果如图 4 所示。TG 曲线表明, 在 $258\sim 281$ $^{\circ}\text{C}$ 之间, 质量损失为 56.2% , 该过程中化合物 3 发生剧烈分解。从 DSC 图上可以看出化合物 3 存在一个尖锐的放热峰, 表现出一个快速的分解放热过程, 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 265 $^{\circ}\text{C}$, 峰值温度为 275 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可知伴随着迅速放热, 化合物 3 表现出良好的热稳定性。

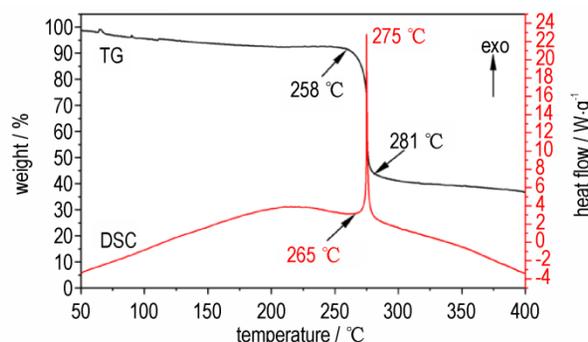


图 4 化合物 3 的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of 3

化合物 3 、NATTO、NTTO、AzTTO 和 TNT 的性能数据见表 6。由表 6 可以看出, 化合物 3 的热分解温度 ($T_d=265$ $^{\circ}\text{C}$) 明显高于 NATTO、NTTO 和 AzTTO, 说明酰胺键这种桥联基团的引入可有效改善桥联类四唑含能化合物的热稳定性。在室温氮气氛围下用气体比重计真密度法测量了化合物 3 的密度 ($\rho=1.75$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 其明显高于 TNT 的密度 ($\rho=1.65$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。运用密度泛函理论中的 B3LYP 基组计算得到化合物 3 的生成焓为 331.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据 BAM 标准测试法测定化合物 3 的撞击感度和摩擦感度 ($IS: 20$ J, $FS: 288$ N), 其与 TNT 的感度相当 ($IS: 15$ J, $FS: 358$ N)^[20]。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 3 的爆速和爆压 ($D_v=8017$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=23.1$ GPa), 其爆速

表6 化合物3、NATTO、NTTO、AzTTO和TNT的理化性质及爆轰性能

Table 6 Physiochemical properties and detonation performances of compound 3, NATTO, NTTO, AzTTO and TNT

compounds	N / %	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IS / J	FS / N	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa
3	57.1	265	1.75	331.3	20	288	8017	23.1
NATTO ^[30]	59.2	116	1.85	515.0	<1	60	8900	32.6
NTTO ^[30]	56.6	152	1.86	446.0	35	360	8813	32.1
AzTTO ^[30]	72.2	144	1.69	795.0	4	120	8137	25.4
TNT ^[20]	18.5	295	1.65	-67.0	15	358	6821	19.4

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

爆压均高于TNT($D_v=6821 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=19.4 \text{ GPa}$)^[20]。

3 结论

(1) 以5-氨基-1-(1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑为原料,合成了以酰胺键桥联的富氮含能化合物,并通过核磁氢谱、碳谱、红外光谱、元素分析、单晶衍射等确定其分子结构。

(2) 通过溶剂挥发法培养了化合物3·H₂O的单晶,通过单晶衍射,确定其晶体结构,由单晶衍射数据表明该晶体属于正交晶系和Pna2₁空间群,晶体密度为1.711 g·cm⁻³,分子间呈现波浪堆积,并且分子内与分子之间存在较多氢键连接,构成一种相对稳定的结构。

(3) 化合物3的热分解温度为265 °C,实测密度为1.75 g·cm⁻³,计算生成焓为331.3 kJ·mol⁻¹,计算爆速为8017 m·s⁻¹,计算爆压为23.1 GPa,撞击感度及摩擦感度分别为20 J和288 N,是一种潜在的新型含能化合物。

参考文献:

- [1] ROBIDOUX P Y, HAWARI J, BARDAI G, et al. TNT, RDX, and HMX decrease earthworm (*eisenia andrei*) life-cycle responses in a spiked natural forest soil[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43 (4) : 379-388.
- [2] ALTENBURG T, KLAPÖTKE T M, PENDER A, et al. Two outstanding explosives based on 1,2-dinitroguanidine: ammonium dinitroguanidine and 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2010, 636(3-4): 463-471.
- [3] TANG Jie, YANG Peng-ju, CHENG Guang-bin, et al. A simple and efficient method to synthesize high-nitrogen compounds: Incorporation of tetrazole derivatives with N₅ chains [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124027.
- [4] YE Cai-chao, AN Qi, CHENG Tao, et al. Reaction mechanism from quantum molecular dynamics for the initial thermal decomposition of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3,5-trioxide (MTO) and 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazine-1,3,5-trioxide (MTO₃N), promising green energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 12044-12050.
- [5] GAO Yi-fei, ZHANG Lei, HE Ling, et al. Insensitive energetic 5-nitroaminotetrazolate ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(67): 54527-54534.
- [6] DONALDSON D N, BARNETT N W, AGG K M, et al. Chemiluminescence detection of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (RDX) and related nitramine explosives [J]. *Talanta*, 2012, 88: 743-748.
- [7] OXLEY J, SMITH J, BUCO R, et al. A study of reduced-sensitivity RDX [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(3): 141-160.
- [8] 程广斌. 新型氮杂环类高能低感材料创制策略[J]. *含能材料*, 2021, 29(8): 689-693.
CHENG Guang-bin. Development strategy of new nitrogen heterocyclic high energy and low sensitivity materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29 (8): 689-693.
- [9] TROTT S, NISHINO S F, HAWARI J, et al. Biodegradation of the nitramine explosive CL-20 [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2003, 69(3): 1871-1874.
- [10] TANG Jie, YANG Peng-ju, Cui Yong, et al. Nitrogen-rich tricyclic-based energetic materials [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5: 7108-7118.
- [11] LIN Xin-yu, GUO Wei-ming, ZHANG Tian-he, et al. Syntheses, crystal structures and characterization of nitrogen-rich salts based on bis(1H-tetrazol-5-yl)methanone oxime [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1141: 1-5.
- [12] 韩志跃, 姚谦, 杨月楨, 等. 富氮含能化合物合成方法研究进展 [J]. *兵器装备工程学报*, 2016, 37(11): 119-123.
HAN Zhi-yue, YAO Qian, YANG Yue-zhen, et al. Progress in the synthesis of nitrogen rich energetic compounds [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2016, 37 (11) : 119-123.
- [13] CHAVEZ D E, TAPPAN B C, MASON B A, et al. Synthesis and energetic properties of bis-(triaminoguanidinium)3,3'-dinitro-5,5'-azo-1,2,4-triazolate: A new high-nitrogen material [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34 (6) : 475-479.
- [14] WU Bi-dong, YANG Li, ZHANG Tong-lai, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition, and explosive prop-

- erties of a novel energetic compound $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_2]_n$: a new high-nitrogen material (N=65.60%) [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2011, 30(3): 431-437.
- [15] MI Zhen-hao, BI Yan-gang, FENG Yong-an, et al. Synthesis, structure, and characterization of 3,4'-bis-1*H*-1,2,4-triazolium picrate salt: A new high energy density material [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2016, 642(4): 317-322.
- [16] LIAO Si-cheng, LIU Tian-lin, ZHOU Zhi-yu, et al. Energetic isomers of bridged oxadiazole nitramines: The effect of asymmetric heterocyclics on stability and energetic properties [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(38): 13286-13293.
- [17] 周治宇, 廖思丞, 刘天林, 等. 亚氨基桥联的富氮杂环化合物研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(11): 1177-1186.
ZHOU Zhi-yu, LIAO Si-cheng, LIU Tian-lin, et al. Research progress of nitrogen rich heterocyclic compound bridged by imino [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11): 1177-1186.
- [18] HUYNH M V, 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.
- [19] YADAV A K, GHULE V D, DHARAVATH S. Dianionic nitrogen-rich triazole and tetrazole-based energetic salts: synthesis and detonation performance [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(24): 8352-8360.
- [20] SINGH J, STAPLES R J, SHREEVE J M. Engineering bistetrazoles: (*E*)-5,5'-(ethene-1,2-diyl) bis(1*H*-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material [J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062-6068.
- [21] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, STIERSTORFER J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9451-9455.
- [22] CIEZAK J A. The high-pressure characterization of energetic materials: 2-methyl-5-nitramino-2*H*-tetrazole [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 373-378.
- [23] KLAPÖTKE T M, SABATÉ C M. Nitrogen-rich tetrazolium azo-tetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1750-1763.
- [24] GRUHNE M S, LENZ T, KLAPÖTKE T M, et al. Nitroethyl-5*H*-tetrazoles: improving the oxygen balance through application of organic nitrates in energetic coordination compounds [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(31): 10811-10825.
- [25] 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.
- [26] ZHANG Jia-rong, BI Fu-qiang, YANG Zhi, et al. 5-Nitrotetrazole and 1,2,4-oxadiazole methylene-bridged energetic compounds: Synthesis, crystal structures and performances [J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 7072.
- [27] FENG Yong-an, ZHAO Wen-yuan, ZHANG Tong-lai, et al. Anionic metal-organic frameworks lead the way to eco-friendly high-energy-density materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(20): 7596-7600.
- [28] WUJEC M, KOSIKOWSKA U, PANETH P, et al. Reaction of hydrazide of (tetrazol-5-yl) acetic acid with isothiocyanates and antimicrobial investigations of newly-obtained compounds [J]. *Heterocycles*, 2007, 71(12): 2617-2626.
- [29] ZVIAGIN E, SARAIEV V, SYSOIEV D, et al. Synthesis of 1-(3-(1-substituted-1,2,3-triazol-4-yl)-1,2,4-triazol-5-yl)-tetrazoles by sequential assembly of azole fragments [J]. *Chemistryselect*, 2021, 6(45): 12890-12894.
- [30] DIPPOLO A A, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M. A study of 5-(1,2,4-triazol-*C*-yl) tetrazol-1-ols: combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(36): 12042-12051.
- [31] FENG Shang-biao, YIN Ping, SHREEVE J M, et al. Tunable dimroth rearrangement of versatile 1,2,3-triazoles towards high-performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 12291-12298.
- [32] FENG Yong-an, QIU Hao, YANG Sa-sha, et al. Carbonyl-bridged energetic materials: Biomimetic synthesis, organic catalytic synthesis, and energetic performances [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(43): 17117-17122.
- [33] 李柯佳, 汤永兴, 黄伟. 亚胺基桥连的平面型富氮含能化合物的合成与性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(8): 721-725.
LI Ke-jia, TANG Yong-xing, HUANG Wei, et al. Synthesis and properties of planar nitrogen rich energetic compounds bridged by imine groups [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 721-725.
- [34] DONG Ya-qun, LIU Yu-ji, HUANG Wei, et al. Assembling high nitrogen isomeric energetic molecules via a lithium-mediated concerted [2+3] reaction of two diazo compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136596.
- [35] Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79-127.
- [36] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的合成及理论研究 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 22-25+36.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Synthesis and theoretical study of 1,1'-dihydroxy-5,5'-tetrazole [J]. *Journal of Propellants and Explosives*, 2013, 36(4): 22-25+36.
- [37] 耿勇亮, 王鹏程, 林秋汉, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑合成机理的理论计算 [J]. 火炸药学报, 2019, 42(2): 120-124+140.
GENG Yong-liang, WANG Peng-cheng, LIN Qiu-han, et al. Theoretical calculation of the synthesis mechanism of 1,1'-dihydroxy-5,5'-tetrazole [J]. *Journal of Propellants and Explosives*, 2019, 42(2): 120-124+140.
- [38] ZHANG Jia-heng, 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.
- [39] HUANG Wei, TANG Yong-xing, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo[1,5-*b*]pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(7): 3652-3657.

Synthesis and Properties of 1-Hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide

LIU Jing, DONG Ya-qun, LI Miao, LIU Yu-ji, HUANG Wei, TANG Yong-xing

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

Abstract: In order to explore novel nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds, an amide bridged energetic compound 1-hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide was synthesized from 5-cyano-1-(1H-1,2,4-triazol-5-yl)-1H-tetrazole through several steps involving amidoximation, diazotization, substitution and electrophilic addition. Its structure was fully characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis (EA). X-ray diffraction analysis (SC-XRD) was adopted to further confirm its structure; its thermal decomposition process was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The compound has a high onset decomposition temperature of 265 °C and shows good properties with detonation velocity of 8017 m·s⁻¹, and detonation pressure of 23.1 GPa, impact sensitivity of 20 J, and friction sensitivity of 288 N.

Key words: 1-hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide; tetrazole; triazole; amide bond; nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023141

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22175093)

(责编:姜梅)



向审稿人致谢

2023年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2022年12月1日~2023年11月30日为本刊审阅稿件的各位审稿人致谢!(以汉语拼音为序)

安崇伟 霸书红 白志玲 毕福强 蔡水洲 曹威 曹卫国 曹一林 曾庆轩 陈丽珍 陈清畴 陈荣 陈苏杭 陈小伟
 陈智群 成尚元 程广斌 程扬帆 池旭辉 褚恩义 邓剑如 邓琼 丁亚军 董奇 段晓惠 段卓平 范春华 方文军
 冯晓军 付秋菠 付一政 高海翔 高红旭 高毅 贡雪东 郭广平 郭效德 韩克华 韩勇 韩志伟 何春林 何璇
 胡春波 胡海波 胡宏伟 胡璐 黄亨建 黄伟 黄寅生 黄正祥 黄志萍 姜梅 姜炜 蒋建伟 蒋榕培 焦清介
 焦纬洲 解立峰 金波 晋苗苗 居学海 雷鸣 李高春 李洪珍 李江 李金山 李明 李群 李诗纯 李世鹏
 李伟 李伟兵 李霄羽 李志敏 梁导伦 蔺向阳 刘波 刘大斌 刘建 刘建忠 刘龙 刘宁 刘佩进 刘睿
 刘卫 刘英哲 刘渝 刘玉存 卢先明 卢学敏 卢永刚 芦艾 罗庆平 罗胜年 罗运军 吕珂臻 马海霞 马宏昊
 门建兵 孟子晖 穆杨 南宝江 南风强 倪培君 聂福德 聂洪奇 聂建新 庞维强 裴重华 强洪夫 乔相信 秦风
 屈延阳 任慧 任炜 任晓宁 尚福林 沈瑞琪 沈兆武 宋锦泉 宋浦 宋思维 孙呈郭 孙杰 索志荣 谈梦婷
 汤成龙 汤永兴 唐承志 唐根 唐维 田先清 涂小珍 万代红 汪斌 王伯周 王桂吉 王海洋 王宁飞 王鹏程
 王乾有 王伟力 王晓峰 王馨逸 王焯军 王玄玉 王哲君 温茂萍 文尚刚 文玉史 吴立志 吴文辉 吴艳青 吴耀国
 伍波 武碧栋 武双章 肖伟芳 肖忠良 徐抗震 徐培渝 徐森 许进升 许元刚 闫石 严彪 严楠 严启龙
 杨光成 杨贵丽 杨红伟 杨宏 杨俊清 杨昆 杨毅 杨玉林 杨志剑 姚维尚 叶迎华 尹华模 尹建平 尹平
 于谦 余永刚 鱼银虎 岳中文 张阿漫 张朝阳 张国防 张建国 张健 张江波 张俊林 张蕾 张龙 张蒙正
 张明安 张奇 张祺 张庆华 张树海 张伟 张文超 张文全 张先锋 张兴高 张延强 张遵真 赵凤起 郑保辉
 智小琦 周集义 周霖 周水平 周伟良 周星 周阳 周遵宁 朱朝阳 朱朋 朱顺官 朱卫华 朱艳丽 朱正旺

《含能材料》编辑部

二〇二三年十二月